



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

**“Síntesis, caracterización y evaluación de los procesos de captura de
CO₂ en el Na₂ZrO₃ y diferentes soluciones sólidas de Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ y
(Na_{2-3x}Al_x)ZrO₃”**

Tesis

Que para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

Presenta

Brenda Cecilia Alcántar Vázquez

Director de Tesis

Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

Co-director de Tesis

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Tijuana, B.C.

Febrero de 2014

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN


FOLIO No. 115

Tijuana, B. C., a 14 de Febrero de 2014

C. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez
Pasante de: Doctor en Ciencias
Presente


El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS
Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Diaz Trujillo
Quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema: "SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS PROCESOS DE
CAPTURA DE CO₂ EN EL Na₂ZrO₃ Y DIFERENTES SOLUCIONES SÓLIDAS DE
Na₂(Zr_xAl_{1-x})O₃ Y (Na_{1-x}Al_x)ZrO₃"
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I- MARCO TEÓRICO
- II- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL
- III- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- IV- CONCLUSIONES


Q. Noemi Hernández Hernández
Sub-Director


Dr. Gerardo Cesar Diaz Trujillo
Director de Tesis


Dr. Heriberto Pfeiffer Peres
Co-Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

Agradecimientos

El presente trabajo se realizó en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, y principalmente en el laboratorio L-E-101 del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, bajo la asesoría de los doctores Gerardo Cesar Díaz Trujillo y Heriberto Pfeiffer Perea. Para la realización de este trabajo se contó con apoyo del proyecto de investigación SENER-CONACYT (150358) y del proyecto PAPIIT-UNAM (IN-102313).

Además, se agradece el apoyo económico brindado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) mediante el programa de becas a estudiantes de posgrado (2010-1-2013-2) y del programa de becas mixtas nacionales 2013. También se contó con apoyo de la Secretaría de Educación Pública y el Consorcio de Universidades Mexicanas a través de la Coordinación de Investigación y Posgrado de la UABC en el marco del programa de Movilidad Internacional para Estudiantes, convocatoria 2011-1.

A la Dra. Eva Chinarro Martín por las facilidades brindadas para la realización de una estancia en el Instituto de Cerámica y Vidrio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.

A los doctores Issis C. Romero Ibarra, Gustavo Tavizón Alvarado, José Ortiz Landeros y al M.C. José Francisco Gómez García, por sus valiosas aportaciones a lo largo de este proyecto.

Finalmente, agradezco el apoyo técnico recibido por parte de la M. C. Adriana Tejeda, el Dr. Omar Novelo, la Q. Guillermina González Mancera y el I.Q. Gerardo Cedillo.

A mis padres:

María Vázquez e Ignacio Alcántar

Contenido

Resumen	1
I. MARCO TEÓRICO	3
1.1 Emisiones de CO ₂	3
1.2 Materiales para captura de CO ₂	5
1.3 Cerámicas alcalinas de litio y sodio	7
1.4 Zirconato de Sodio (Na ₂ ZrO ₃)	10
1.5 Incorporación de aluminio en soluciones sólidas de ortosilicato de litio	14
1.6 Hipótesis	17
1.7 Objetivos	17
1.7.1 Objetivo general	17
1.7.2 Objetivos particulares	17
II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
2.1 Síntesis de Na ₂ ZrO ₃ y soluciones sólidas Na ₂ (Zr _{1-x} Al _x)O ₃ por reacción de estado sólido	18
2.2 Modificación microestructural	19
2.3 Caracterización de los materiales	19
2.4 Estudios de quimisorción CO ₂ en el Na ₂ ZrO ₃ y sus soluciones sólidas tipo Na ₂ (Zr _{1-x} Al _x)O ₃	20
2.5 Conductividad iónica	21
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
3.1 Caracterización estructural del Na ₂ ZrO ₃ y las soluciones sólidas de Na ₂ (Zr _{1-x} Al _x)O ₃	23

3.2 Caracterización microestructural del Na_2ZrO_3 y las soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$	26
3.3 Caracterización térmica de las soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$	29
3.4 Estudios de quimisorción CO_2 en el Na_2ZrO_3 y sus soluciones sólidas tipo $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$	30
3.5 Efecto de la variación en la posición del aluminio en la quimisorción de CO_2 de las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$, $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$.	45
3.6 Efecto de la modificación microestructural del Na_2ZrO_3 y el $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ en la captura de CO_2	58
IV. CONCLUSIONES	73
Referencias	76
Anexo 1. <i>J. Phys. Chem. C</i> 2013, 117, 16483–16491	86

Resumen

Las emisiones mundiales de dióxido de carbono (CO_2) continúan incrementándose por lo que el desarrollo de tecnologías de captura de éste gas de efecto invernadero es el objetivo de numerosas investigaciones. En este sentido, se ha demostrado que diferentes cerámicas alcalinas, principalmente de litio y sodio, presentan excelentes propiedades de captura de CO_2 .

En el presente trabajo se muestra un estudio detallado de la síntesis, caracterización y evaluación de la cinética y eficiencia de quimisorción de CO_2 del metazirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y diferentes soluciones sólidas del tipo $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ y $(\text{Na}_{2-3x}\text{Al}_x)\text{ZrO}_3$ sintetizadas mediante reacción en estado sólido.

La caracterización estructural y microestructural de los materiales se realizó mediante las siguientes técnicas: Difracción de rayos X de polvos (DRX), resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al RMN MAS), adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis térmico gravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD). Los estudios de quimisorción de CO_2 se realizaron por métodos termogravimétricos.

Se discute el efecto de la incorporación de aluminio en la generación de defectos en la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 . La quimisorción de CO_2 en las diferentes soluciones sólidas varía en función de la cantidad, posición y, consecuentemente, de las modificaciones estructurales cristalinas, generadas por la adición del aluminio. Estas aseveraciones se fundamentan mediante la realización de un estudio termocinético del proceso de captura química de CO_2 en el zirconato de sodio y en las diferentes soluciones sólidas preparadas para este trabajo. Además, esto fue

corroborado por un estudio de conductividad iónica de las diferentes fases de sodio involucradas en el proceso de quimisorción de CO₂.

Finalmente, se evaluó el efecto de la modificación microestructural por molienda mecánica en el Na₂ZrO₃ y alguna de las soluciones sólidas (específicamente en Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95}). En esta parte del trabajo se observó un efecto de pasivación de la superficie a consecuencia de la carbonatación ambiental de los materiales. Es decir, los resultados muestran que los cambios microestructurales producidos por la molienda mecánica afectan principalmente la quimisorción superficial.

I. MARCO TEÓRICO

1.1 Emisiones de CO₂

A raíz de la Revolución Industrial se han intensificado los efectos de las actividades humanas sobre medio ambiente, con lo cual uno de los aspectos negativos que se ha visto en aumento es la acumulación de gases de efecto invernadero (GEI) como el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), los óxidos de nitrógeno (NO_x), y los compuestos clorofluorocarbonos (CFC), entre otros. La concentración atmosférica de CO₂ se ha incrementado cerca de un 35 % desde el inicio de la revolución industrial en el siglo XVIII, alcanzando un valor histórico de 383 ppm [1]. Se ha sugerido que el incremento en las emisiones de dióxido de carbono es el principal contribuyente al cambio climático global.

Las emisiones mundiales de CO₂ incrementaron un 4.6 % entre 2009 y 2010, es decir, 1.3 gigatoneladas (Gt). Casi dos terceras partes de estas emisiones son generadas por la producción de electricidad y calor (41 %), y por el transporte (22 %) (Figura 1) [1]. México también presenta esta tendencia a la alza en la concentración de CO₂ en la atmósfera, en 2010 su contribución a las emisiones mundiales fue de 1.4 %, lo cual lo ubica dentro de los primeros 15 países por su volumen de emisiones [2].

El CO₂ es el gas de efecto invernadero más importante en términos de su volumen emitido, su larga vida en la atmósfera (entre 5 y 200 años), su forzamiento radiativo (1.3-1.5 Wm⁻²) y el notable incremento de su concentración en la atmósfera. A este gas se le ha asignado un potencial de calentamiento de uno y es usado como referencia para establecer el potencial del resto de los GEI [2].

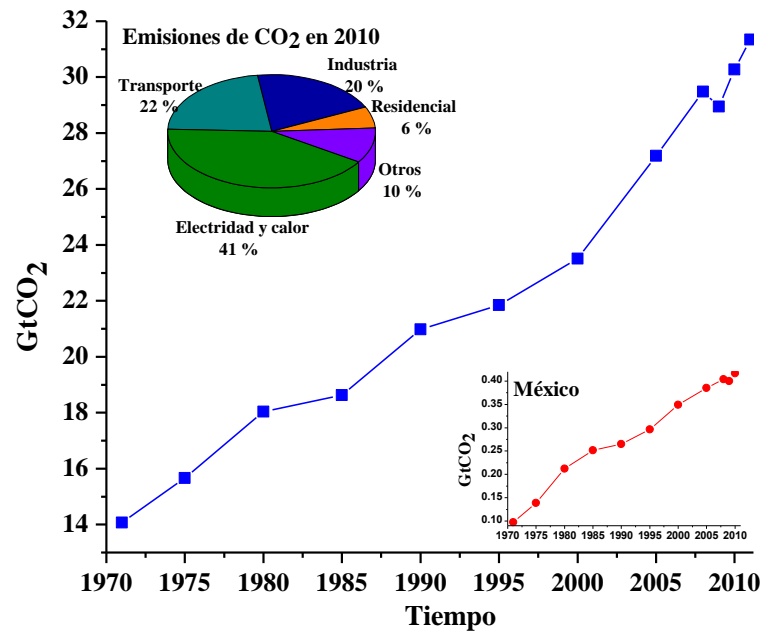


Figura 1. Emisiones mundiales de CO₂ entre 1971 y 2011. Recuadros superior e inferior: emisiones mundiales de CO₂ por sector y emisiones de CO₂ en México, respectivamente [1].

La causa principal de dicho aumento es el abuso en la producción y consumo de energía obtenida principalmente de combustibles fósiles [3-5]. Por lo tanto, controlar o reducir las emisiones de CO₂ es el objetivo de numerosas investigaciones en todo el mundo, sobre todo a partir de la entrada en vigor del protocolo de Kioto en el 2005. Se busca una solución integral que combine diversas acciones: Usar la energía de forma más eficiente; reducir la deforestación y desarrollar la tecnología necesaria para obtener energía de fuentes alternativas. No obstante, se espera que los combustibles fósiles sigan siendo el pilar de la producción energética mundial durante el presente siglo, por lo que la remoción y captura de CO₂ del flujo de gases de combustión se ha propuesto como la solución más confiable para mitigar las emisiones globales de GEI [6].

1.2 Materiales para captura de CO₂

Para reducir el aumento de las emisiones de CO₂ en la atmósfera se han sugerido algunas opciones: Reducir el consumo de energía mediante el incremento en la eficiencia energética; el cambio a combustibles menos contaminantes; y el uso de energías renovables [7]. Sin embargo, estas opciones no son suficientes para mitigar el calentamiento global en el futuro, por lo que las tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de CO₂ son una opción a mediano plazo para mitigar los impactos ambientales, ya que permite seguir utilizando los combustibles fósiles como fuente de energía hasta que las tecnologías renovables estén listas para su uso.

Actualmente existen cuatro métodos principales para la separación del CO₂: Destilación criogénica, membranas de purificación, absorción con líquidos y la captura (por medios físicos o químicos) utilizando sólidos [8, 9]. La destilación criogénica, aunque es ampliamente utilizada para otras separaciones de gases, generalmente no se considera como un método práctico para separar CO₂ de la mezcla de gases de combustión debido a los altos costos de energía implicados. El empleo de membranas para separación de gases es altamente eficiente cuando las especies están presentes en altas concentraciones; esto no ocurre en la captura de CO₂ post-combustión. Por otro lado, la absorción de CO₂ en medios líquidos ha sido estudiada extensamente. El medio líquido es frecuentemente una solución acuosa de aminas, la metanolamina (MEA) es la más empleada por su alta tasa de reacción y elevada capacidad para remover cantidades traza de CO₂. Sin embargo, este proceso presenta algunas desventajas, se captura agua dentro de la corriente de gas por lo que es necesario un proceso de secado, así, la evaporación de agua incrementa la demanda energética por lo que se elevan los costos [8, 10]. Además, industrialmente durante más de 40 años se han empleado otros líquidos como metanol o polietilenglicol, dimetil éter en el endulzado de gas natural y

en el tratamiento de gas de síntesis. La ventaja en este caso es un menor consumo de calor en la etapa de regeneración del disolvente, ya que el proceso de separación puede ser impulsado por calor o mediante una reducción en la presión [11, 12].

Finalmente, el proceso de captura de CO₂ empleando materiales sólidos ha sido también muy estudiado en los últimos años. Estos materiales pueden operar mediante procesos de fisisorción (interacciones electrostáticas débiles) o de quimisorción (interacciones que implican formación de enlaces químicos). Dentro de los materiales fisisorbentes más utilizados se encuentran las zeolitas y los carbones activados, cuya temperatura óptima oscila alrededor de los 300 K, poseen buenas propiedades de regenerabilidad y rápidas cinéticas de adsorción. Por su parte, los quimisorbentes más estudiados son los materiales basados en metales alcalinos o alcalinotérreos (CaO, MgO, Li₂ZrO₃, Na₂ZrO₃, etc.) y los hidróxidos dobles laminares (HDL, también conocidos como hidrotalcitas), para temperaturas altas y moderadas, respectivamente. En ellos la cinética de reacción depende en gran medida de la difusión de CO₂, y en el caso de los materiales cerámicos basados en metales, la regenerabilidad se ve limitada por la sinterización del material después de varios ciclos de quimisorción-desorción. (Figura 2) [8, 9, 10].

Varios factores describen la calidad o utilidad de los materiales quimisorbentes de CO₂; entre los que destacan, rápidas cinéticas de quimisorción-desorción, elevada capacidad de quimisorción, regenerabilidad y estabilidad adecuadas, elevada selectividad, y un amplio intervalo de manipulación en las condiciones de operación [8, 9, 13, 14]. La Tabla 1 resume las características de algunos de los materiales mencionados anteriormente.

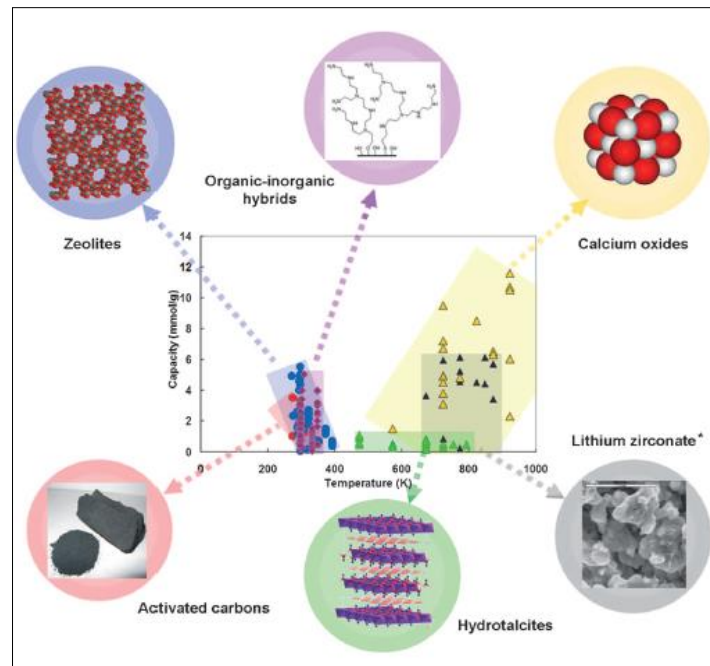


Figura 2. Materiales empleados para captura de dióxido de carbono [8].

A diferencia de los absorbentes líquidos, los compuestos sólidos se pueden utilizar en un amplio intervalo de temperatura, desde temperatura ambiente hasta 700 °C, con menor producción de residuos [14].

1.3 Cerámicas alcalinas de litio y sodio

Recientemente se ha demostrado que diferentes cerámicas alcalinas, principalmente de litio y sodio, poseen excelentes propiedades de captura de CO₂ [15-26]. Dentro de las cerámicas alcalinas más estudiadas se encuentran los zirconatos de litio (Li₂ZrO₃ y Li₆Zr₂O₇) [19, 27, 28, 29-41], los silicatos de litio (Li₈SiO₆, Li₄SiO₄ y Li₂SiO₃) [17, 19, 20, 42-60], el silicato de sodio (Na₂SiO₃) [61], el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) [19, 40, 62-67], el cuprato de litio (Li₂CuO₂) [68, 69] y los aluminatos de litio (Li₅AlO₄ y LiAlO₂) [16, 70].

Tabla 1. Capacidades de captura de CO₂ de los principales tipos de adsorbentes y quimisorbentes [14].

Tipo de adsorbente/ quimisorbente		Temperatura de trabajo (°C)	Presión de trabajo (atm)	Capacidad de captura de CO ₂ (mmol·g ⁻¹)
Adsorbentes de baja temperatura	Basados en Carbón	≤ 80	1	≤3.5
	Basados en Zeolitas	≤ 100	1	≤4.9
	Estructuras Metal-Orgánicas (MOF)	≤ 100	1	≤4.5
	Carbonatos de metales alcalinos	≤ 120	1	≤9.4
	Basados en Aminas	≤ 60	1	≤5.5
Absorbentes/ quimisorbentes de temperatura intermedia	Hidrotalcitas (LDH)	200-400	1	≤1.4
Quimisorbentes de alta temperatura	Óxidos de Calcio	600-700	1	≤11.6
	Cerámicas alcalinas	300-720	1	≤6.5

Se ha demostrado que las reacciones del CO₂ con el zirconato de litio (Li₂ZrO₃) o el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) son muy selectivas (reacciones 1 y 2). Además, estos materiales poseen la habilidad de mantener altas capacidades de quimisorción de CO₂ bajo condiciones de temperatura elevada. Estos materiales fueron reportados por su capacidad de quimisorber teóricamente hasta 28.7 y 36.6 % p/p de CO₂ (6.5 y 8.3 mmol·CO₂·g⁻¹), respectivamente; de acuerdo a las siguientes reacciones reversibles [42, 43]:



Estos materiales son considerados como quimisorbentes promisorios para la captura de CO₂ en el flujo de gas post-combustión debido a su alta capacidad de captura y su excelente estabilidad térmica a temperaturas que exceden los 500 °C. Además estos materiales son favorables en términos de la energía requerida para su regeneración [8]. El principal inconveniente del zirconato de litio, que impide su uso generalizado en las tecnologías de captura de CO₂, es su limitación cinética. Las velocidades de quimisorción de CO₂ de este tipo de quimisorbentes se consideran frecuentemente muy lentas a las utilizadas comercialmente en los procesos de captura [14, 28].

La quimisorción de CO₂ en el Li₂ZrO₃ fue mejorada con la sustitución parcial de Li⁺ por Na⁺ y/o K⁺; se prepararon soluciones sólidas de metazirconato de litio-sodio y de litio-potasio (Li_{2-x}Na_xZrO₃ y Li_{2-x}K_xZrO₃). Los análisis cinéticos indican que las soluciones sólidas de Li_{2-x}K_xZrO₃ pueden quimisorber CO₂ hasta cinco veces más rápido que el Li₂ZrO₃ en intervalos de tiempo cortos. Estos resultados se explican en términos de la difusión del CO₂ a través de la capa externa de carbonato formada; la difusión de CO₂ es más rápida en el carbonato de litio-potasio al generarse un medio líquido (fase eutéctica) que favorece la difusión eficiente de CO₂ [40, 71,72].

Además, en los metazirconatos de litio y sodio Li_{2-x}Na_xZrO₃ (0 ≤ x ≤ 2) la cantidad de H₂O y CO₂ desorbido aumenta como una función del contenido de sodio. Las soluciones sólidas de Li_{2-x}Na_xZrO₃ presentan alta quimisorción del CO₂ en intervalos de temperatura entre 400 y 600°C, pero las muestras que contienen sodio en sus fases quimisorben CO₂ en dos pasos distintos. Primero, a bajas temperaturas (~200-350 °C) ocurre la quimisorción superficial formando una capa de carbonatos alcalinos y el óxido residual correspondiente, ZrO₂ en este caso. Después, al elevar la temperatura a los 400 °C, o más, un segundo proceso de quimisorción tiene lugar. En este proceso los átomos de litio o sodio difunden del centro de las partículas hacia la superficie, incrementando

el tamaño de la capa externa de carbonato. Las soluciones sólidas de $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Zr}_2\text{O}_3$ presentan alta quimisorción de CO_2 comparado con los zirconatos alcalinos puros de Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 . Por ejemplo, el LiNaZrO_3 a 600°C mostró una eficiencia en la quimisorción de CO_2 de 75.3% y quimisorbe más rápido que otras cerámicas a tiempos cortos [40].

1.4 Zirconato de Sodio (Na_2ZrO_3)

López-Ortiz y colaboradores [62] encontraron que el Na_2ZrO_3 presenta una quimisorción de CO_2 superior al Li_2ZrO_3 debido a las modificaciones en la estructura cristalina. Como se observa en la Figura 3, el Na_2ZrO_3 tiene una estructura cristalina laminar en la cual los átomos de sodio están localizados entre las capas de ZrO_3^{2-} , por lo que los átomos de sodio presentan elevada movilidad [40, 62-64].

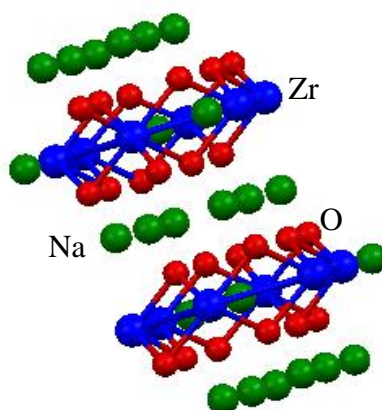
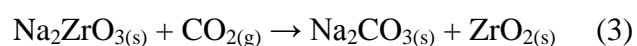


Figura 3. Estructura cristalina del zirconato de sodio (Na_2ZrO_3).

El proceso de quimisorción de CO_2 en el Na_2ZrO_3 se describe mediante la reacción 3, donde la quimisorción de CO_2 teórica máxima corresponde a un aumento de peso del 23.75 % p/p ($5.39 \text{ mmolCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$).



El mecanismo de quimisorción de CO₂ aceptado para el Na₂ZrO₃ es el siguiente. Inicialmente, a temperaturas bajas, hay un proceso de quimisorción sobre la superficie de las partículas cerámicas, el cual implica la formación de una capa externa compuesta de Na₂CO₃ y ZrO₂. La quimisorción superficial se completa cuando toda la superficie del material ha reaccionado. Después se presenta un periodo de inactividad hasta que la temperatura aumenta lo suficiente para activar los procesos de difusión y continuar la reacción en todo el volumen del material [18]. El Na₂ZrO₃ es capaz de quimisorber CO₂ incluso a temperatura ambiente, es decir a temperaturas mucho más bajas que el Li₂ZrO₃ (~400 °C), por lo que se puede decir que el Na₂ZrO₃ presenta una alta reactividad superficial.

Alcérreca-Corte y colaboradores [63] corroboraron que se presentan dos procesos de quimisorción de CO₂ en el Na₂ZrO₃. El primer proceso entre 150 y 300 °C correspondiente a una quimisorción superficial y el segundo entre 400 y 700 °C donde participan los fenómenos de difusión en la quimisorción de CO₂, la máxima quimisorción de CO₂ se observó a 600 °C (~20 % p/p), puesto que a temperaturas superiores se activa la desorción del CO₂. Además, los estudios cinéticos demostraron que la captura de CO₂ controlada por la difusión de sodio es el paso limitante del proceso total de quimisorción de CO₂ [63].

La evaluación de las modificaciones estructurales y microestructurales en el Na₂ZrO₃ confirman la formación de una capa externa compuesta por Na₂CO₃-ZrO₂ durante el proceso de quimisorción de CO₂. También se observó que las propiedades microestructurales varían como función de la temperatura (Figura 4). A $T \leq 550$ °C la capa externa alcalina posee mesoporos que favorecen la quimisorción de CO₂. Sin embargo, a $T \geq 550$ °C la capa externa de Na₂CO₃-ZrO₂ sinteriza, lo que conlleva a la

perdida de la mesoporosidad. Es decir, la quimisorción es controlada cinéticamente por los procesos de difusión intercrystalinos [65].

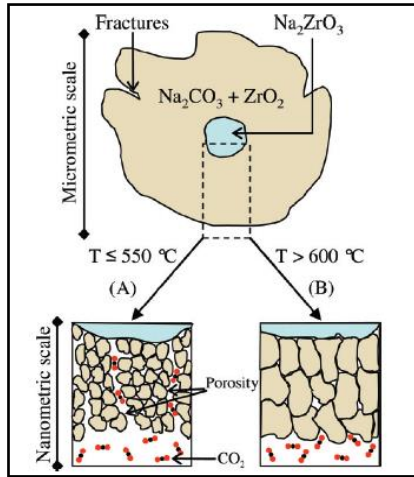


Figura 4. Esquema de la quimisorción de CO₂ en el Na₂ZrO₃ a diferentes temperaturas: (A) T ≤ 550 °C y (B) T > 600 °C [65].

Por otra parte, se evaluó el comportamiento cíclico del Na₂ZrO₃ después de 20 ciclos de quimisorción-desorción entre 500 y 800 °C. Los experimentos de quimisorción-desorción realizados entre 500 y 700 °C presentaron un comportamiento cíclico adecuado durante 20 ciclos. La máxima quimisorción de CO₂ se presentó en los experimentos realizados a 550 °C, lo cual coincide con lo expuesto anteriormente en relación a la mesoporosidad de la capa externa de Na₂CO₃-ZrO₂. Por el contrario, cuando los experimentos se llevaron a cabo a 800 °C, los primeros dos ciclos presentaron la mejor quimisorción comparado con las otras temperaturas. Sin embargo, la quimisorción de CO₂ disminuye notoriamente a partir del ciclo número tres y hasta el ciclo número veinte. Esto se asocia al proceso de desorción y a la pérdida parcial de sodio por sublimación, procesos que se presentan a T > 800 °C. En conclusión el Na₂ZrO₃ presenta muy buenas propiedades cíclicas de captura de CO₂ ya que entre 550 y 700 °C la quimisorción de CO₂ presenta valores cercanos a 19 % p/p (4.3 mmolesCO₂/g) entre el ciclo número tres y el número veinte (Figura 5) [67].

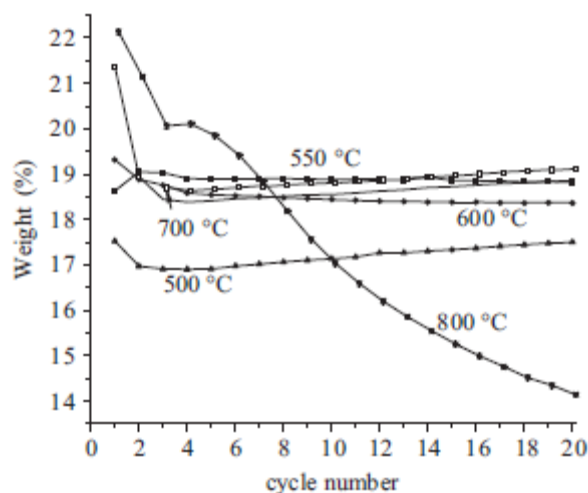
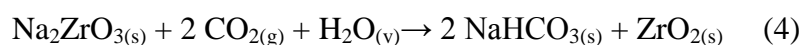


Figura 5. Máximos incrementos de peso experimentales determinados después de cada proceso de quimisorción de CO_2 en Na_2ZrO_3 durante experimentos multiciclos a diferentes temperaturas [67].

Por otra parte, se ha evaluado el comportamiento del Na_2ZrO_3 durante la captura de CO_2 en presencia de humedad. Por ejemplo, Santillán-Reyes y colaboradores [66] evaluaron la quimisorción de CO_2 en el Na_2ZrO_3 en presencia de vapor de agua a temperaturas entre 30 y 70 °C. Los resultados muestran que bajo condiciones de humedad el Na_2ZrO_3 es capaz de quimisorber más de 10.8 mmol/g de CO_2 , lo cual es dos veces mayor al CO_2 capturado en condiciones secas por el mismo cerámico. Además, demostraron que la reactividad varía como función de la temperatura y de la humedad relativa debido a un proceso de hidroxilación superficial. También se confirmó que el ZrO_2 no participa en ningún proceso de captura adicional [66]. En este caso, la presencia de vapor de agua favorece la formación de carbonato ácido de sodio (NaHCO_3 , también llamado bicarbonato de sodio), lo cual explica la alta capacidad de captura de CO_2 (reacción 4).

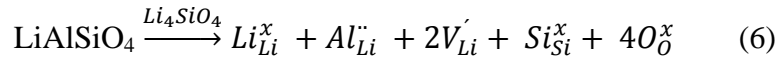
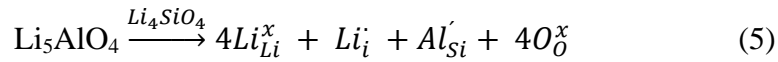


Por otro lado, con el objetivo de mejorar las propiedades de captura de CO₂ del Na₂ZrO₃ se prepararon soluciones sólidas de Na_{2-x}K_xZrO₃. Se observó que las cinéticas de quimisorción y difusión se incrementan con la incorporación de potasio debido a la formación de fases eutécticas y a la distorsión estructural del Na₂ZrO₃ debido a diferencias en los radios iónicos del sodio y potasio. La solución sólida Na_{1.6}K_{0.4}ZrO₃ presentó los mejores resultados para la captura de CO₂ [73].

1.5 Incorporación de aluminio en soluciones sólidas de ortosilicato de litio

Actualmente el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) es un material altamente estudiado para la captura de CO₂ por su elevada reactividad (puede absorber arriba del 36.6 % p/p de CO₂, 8.3 mmolCO₂/g) [26, 42, 44-59], por lo que en la búsqueda de mejorar sus propiedades de captura se han realizado diversos experimentos de dopaje. En este sentido se ha reportado que el dopaje que conduce a la generación de vacancias dentro de la estructura cristalina al parecer puede favorecer la quimisorción de CO₂.

Gauer y Heschel doparon el Li₄SiO₄ con heteroelementos (Al y Fe) con el objetivo de mejorar la movilidad de los iones [20]. La reacción del Li₄SiO₄ y el CO₂ ocurre inicialmente en la superficie del cristal. Posteriormente, para que la reacción continúe en el volumen del material es de suma importancia la difusión de Li⁺ y O²⁻ (proceso análogo al descrito en la sección 1.4 para el Na₂ZrO₃), ya que éstos reaccionan con el CO₂ para formar Li₂CO₃ [27]. Se ha demostrado que iones Al³⁺ ocupan sitios de Si⁴⁺ en la estructura cristalina de Li₄SiO₄, lo que conduce a la generación de átomos de Li¹⁺ intersticiales (ecuación 5) o se generan vacancias debido a la sustitución de Li⁺ por Al³⁺ (ecuación 6). En ambos casos, los resultados de captura de CO₂ indicaron indirectamente que se incrementó la movilidad y conductividad de Li¹⁺ en comparación al Li₄SiO₄ no modificado [74, 75].

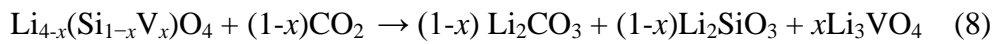
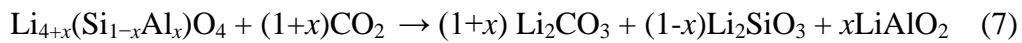


Además, se han propuesto algunas consideraciones termodinámicas en estos materiales cerámicos y sus correspondientes soluciones sólidas.

Thangadurai y Weppner propusieron la síntesis de soluciones sólidas de Li_4SiO_4 con diferentes óxidos metálicos que posean energía libre de Gibbs de formación (ΔG_f) más negativa que la del SiO_2 . Cuando se incrementa la atracción de enlace M-O (M = B, Al, Ga, C, etc.), la interacción Li-O disminuye y en consecuencia se favorece la conductividad iónica de litio [76]. De acuerdo a las consideraciones anteriores, se demostró que el dopaje del Li_4SiO_4 con heteroelementos aumenta la reactividad del material para la captura de CO_2 a temperaturas moderadas (400 °C). La elevada reactividad del $\text{Li}_{3.7}\text{Al}_{0.1}\text{SiO}_4$ comparada con la del $\text{Li}_{4.1}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_4$ confirma que el dopaje de vacancias es más favorable para la captura de CO_2 que el dopaje intersticial. Se asume que al facilitar el movimiento de O^{2-} con la introducción de vacancias dentro de la red cristalina, se tiene una mayor reactividad del material con el CO_2 . Por otra parte, utilizar hierro en lugar de aluminio en la solución $\text{Li}_{3.7}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_4$ fue favorable ya que el CO_2 se desorbió fácilmente [20].

En este mismo sentido, Ortiz Landeros y colaboradores [26] prepararon soluciones sólidas de tipo $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ y $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$. Aluminio y vanadio fueron elegidos como elementos de sustitución de silicio ya que poseen diferentes cargas atómicas a Si^{4+} ; aluminio tiene una carga más pequeña (3+), mientras que el vanadio tiene una carga mayor en condiciones oxidantes (5+). Por lo tanto, la formación de defectos puntuales como resultado de la compensación de carga promueve la

conductividad de iones litio. De acuerdo a los resultados, el proceso de quimisorción de CO₂ parece aumentar o disminuir, no solamente a causa de las modificaciones estructurales generadas por el dopaje, sino también, debido a las propiedades de las fases secundarias de litio formadas. Mientras que en la solución sólida Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O₄ la quimisorción de CO₂ disminuye considerablemente; en la muestra Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄, la captura de CO₂ mejora de forma importante. En las dos soluciones sólidas, la capa externa formada está compuesta por Li₂CO₃ y Li₂SiO₃, además de Li₃VO₄ y LiAlO₂, de acuerdo a las reacciones 7 y 8. Li₃VO₄ presenta un coeficiente de difusión menor al de Li₂CO₃, Li₂SiO₃ y LiAlO₂. Por lo que, la presencia de Li₃VO₄ en la capa externa reduce la quimisorción de CO₂ debido a la disminución en la difusión de litio, en comparación al Li₄SiO₄ que en su capa externa solamente contiene Li₂CO₃ y Li₂SiO₃.



En el caso de Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄, la presencia de LiAlO₂ a temperaturas entre 415 y 570 °C disminuye la difusión de litio, sin embargo a T ≥ 600 °C favorece los procesos difusivos, mejorando así la quimisorción de CO₂ en este intervalo de temperatura [15, 26, 77].

1.6 Hipótesis

La adición de aluminio al zirconato de sodio generará diferentes soluciones sólidas de tipo $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ y/o $(\text{Na}_{2-3x}\text{Al}_x)\text{ZrO}_3$, que generarán defectos estructurales y consecuentemente favorecerán el proceso de quimisorción de CO_2 .

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo general

Síntesis, caracterización y evaluación de los procesos de captura de CO_2 en el Na_2ZrO_3 y diferentes soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ y $(\text{Na}_{2-3x}\text{Al}_x)\text{ZrO}_3$. Se evaluará el efecto de las características estructurales y microestructurales sobre la cinética y eficiencia del proceso de quimisorción de CO_2 .

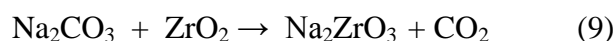
1.7.2 Objetivos particulares

1. Síntesis del metazirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ y $(\text{Na}_{2-3x}\text{Al}_x)\text{ZrO}_3$.
2. Caracterización estructural y microestructural del metazirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y las soluciones sólidas con aluminio.
3. Estudio del efecto de la incorporación de defectos estructurales puntuales en la cinética y eficiencia del proceso de quimisorción de CO_2 .
4. Estudio de la conductividad iónica en los diferentes cerámicos involucrados en el sistema de estudio.
5. Modificación microestructural del Na_2ZrO_3 y las soluciones sólidas mediante el proceso de molienda mecánica y evaluar el efecto en la quimisorción de CO_2 .

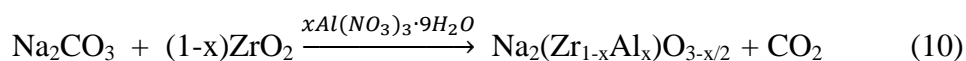
II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del Na_2ZrO_3 y de las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ por reacción de estado sólido

El zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y las diferentes soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ fueron sintetizados mediante reacción en estado sólido. El zirconato de sodio fue preparado por la mezcla estequiométrica de óxido de zirconio (ZrO_2 , Spectrum 98.0%) y carbonato de sodio (Na_2CO_3 , MCB lab) (ver ecuación 9), posteriormente, los polvos fueron calcinados a 800 y 900 °C durante 4 y 6 horas, respectivamente.



Por otra parte, la primera serie de las soluciones sólidas fueron obtenidas mediante una mezcla mecánica de las cantidades correspondientes de óxido de zirconio (ZrO_2 , Spectrum 98.0%), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , MCB lab) y nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 98.0%) con una relación molar Na/M de 2:1 ($M = \text{Zr} + \text{Al}$) (ecuación 10). Los valores de x utilizados fueron: 0.01, 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 y 0.5. Las mezclas fueron calcinadas a 800 y 900 °C durante 4 y 6 horas, respectivamente. Las soluciones sólidas fueron etiquetadas de acuerdo al contenido de aluminio. Por ejemplo, Al05, Al10, Al30 y Al50; correspondientes a las siguientes composiciones nominales, $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_3$, $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3})\text{O}_3$, y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$, respectivamente.



La segunda serie de materiales correspondiente a las soluciones sólidas de $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ también fue realizada por reacción en estado sólido colocando cantidades estequiométricas de Na_2CO_3 , ZrO_2 y

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. El tratamiento térmico aplicado en estos casos fue de 900 °C durante 6 horas.

2.2 Modificación microestructural

Los materiales Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ fueron modificados microestructuralmente mediante un proceso de molienda mecánica, utilizando un molino de agitación Spex Sample-Prep 8000 M, durante 15, 30, 60 y 90 minutos. Se utilizaron bolas de zirconio en una relación 10:1 en peso, bolas:material. Este proceso de molienda se realizó para evaluar el efecto de cambios microestructurales en el proceso de captura de CO_2 de dichos cerámicos, como se establece más adelante.

2.3 Caracterización de los materiales

El Na_2ZrO_3 y las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ fueron caracterizadas estructural y microestructuralmente por difracción de rayos X de polvos (DRX), resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al RMN MAS), adsorción-desorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis térmico gravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD).

Los patrones de DRX fueron obtenidos utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance que cuenta con una fuente rayos X con ánodo de Cu en una configuración Bragg-Brentano. Las mediciones se realizaron con un voltaje de 30 kV y una corriente de 30 mA, en un intervalo de 10 a 70 grados en 2θ . La longitud de onda $K_{\alpha 1}$ fue seleccionada con un monocromador de haz difractado de Ge, y los compuestos fueron identificados utilizando la base de datos Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS).

Los espectros de RMN fueron obtenidos a partir de un espectrómetro Bruker Advance II con intensidad de campo magnético de 7.05 T, correspondiente a la frecuencia de Larmor de ^{27}Al de 78.3 MHz. El desplazamiento químico de ^{27}Al fue expresado en ppm a partir de una solución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como estándar interno.

El análisis de área superficial se desarrolló en un equipo BEL Japan Minisorp II. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 fueron determinadas a 77 K; antes las muestras fueron desgasificadas a temperatura ambiente durante 24 horas, en vacío. Posteriormente, las áreas superficiales fueron calculadas con el modelo BET. Además, la morfología de las muestras fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio JEOL JMS-7600F.

Por otra parte se estudió el comportamiento térmico de los materiales mediante análisis termogravimétrico (ATG), y el análisis térmico diferencial (ATD) utilizando una termobalanza SETARAM Instrumentation, modelo SETSYS Evolution. Los experimentos se realizaron a una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y un flujo de N_2 de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

2.4 Estudios de quimisorción CO_2 en el Na_2ZrO_3 y sus soluciones sólidas tipo

$\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$

Diferentes experimentos, dinámicos, isotérmicos y cíclicos, de quimisorción de CO_2 se realizaron en un equipo Q500HR de TA Instruments.

- *Análisis dinámico:* Las soluciones sólidas fueron activadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de N_2 , enfriadas hasta $30\text{ }^\circ\text{C}$ y después calentadas nuevamente de forma dinámica desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en un flujo de CO_2 . Estos análisis se realizaron en atmósferas saturadas de N_2 o CO_2 , utilizando siempre un flujo de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 (grado 4.8 Praxair) o CO_2 (grado 3.0 Praxair).

- *Análisis isotérmico:* Para los análisis isotérmicos las muestras fueron calentadas inicialmente a 850 °C usando un flujo de N₂ de 60 mL·min⁻¹ (grado 4.8, Praxair) a fin de eliminar cualquier carbonatación previa. Después, cada muestra fue enfriada a su temperatura isotérmica respectiva (entre 300 y 700 °C) para realizar procesos independientes de quimisorción de CO₂ durante 180 min; cuando se alcanza la temperatura correspondiente, el flujo de gas se cambia de N₂ a CO₂. Para comprender el mecanismo de captura de Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃-CO₂ y las propiedades microestructurales correspondientes, algunos productos obtenidos de los análisis isotérmicos fueron recharacterizados por DRX y adsorción de N₂.

Los resultados experimentales fueron analizados cuantitativamente para determinar las constantes de velocidad (k) y las entalpías de activación (ΔH^\ddagger) de los diferentes procesos observados.

- *Experimentos cíclicos de quimisorción-desorción de CO₂:* Las muestras fueron inicialmente calentadas a 850 °C en flujo de N₂ para eliminar la carbonatación previa. Los experimentos de quimisorción de CO₂ fueron realizados a 550 ó 600 °C, y los procesos de desorción a 850 °C [67]. Cuando las muestras alcanzan la temperatura correspondiente el flujo de gas cambia de N₂ a CO₂ para realizar el primer proceso de quimisorción de CO₂ durante 30min. Después de la quimisorción de CO₂ el flujo de gas cambia nuevamente a N₂ y la temperatura se ajusta a 850 °C. Todos los experimentos se realizaron a una velocidad de flujo de N₂ o CO₂ de 60 mL·min⁻¹ durante 20 ciclos.

2.5 Estudios de conductividad iónica

Finalmente, para comprender mejor los resultados obtenidos en el proceso de captura de CO₂, se realizaron mediciones de conductividad iónica de las fases de sodio

involucradas en el sistema de quimisorción: Na_2ZrO_3 , $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, Na_2CO_3 y NaAlO_2 . Para estas mediciones, polvos finos de las muestras se prensaron para formar una pastilla de 1 cm de diámetro y aproximadamente 0.1 de espesor. Previo a las mediciones eléctricas, las pastillas fueron tratadas a la temperatura de sinterización de cada compuesto y las dos caras de las pastillas fueron recubiertas con oro utilizando la técnica de sputtering. Las pastillas fueron separadas en dos series de acuerdo a su resistencia: La serie 1, para muestras con alta resistencia (Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$) y la serie 2 para muestras de muy alta resistencia (NaAlO_2 y Na_2CO_3). Las mediciones se realizaron en una celda de cuarzo acoplada a un sistema de vacío (800-700 mTorr) entre 400 y 800 °C. En ambas series se utilizó la técnica de 2 puntas DC y alambres de platino como electrodos. En la serie 1 se empleó una fuente de poder (Lake Shore 120) y un multímetro (Agilent 34401A), mientras que en la serie 2 se utilizó un electrómetro (Keithley 6514).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización estructural del Na_2ZrO_3 y las soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$

El Na_2ZrO_3 y las soluciones sólidas con aluminio obtenidas por reacción en estado sólido fueron caracterizados estructural y microestructuralmente por difracción de rayos X de polvos (DRX), resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al RMN MAS), adsorción-desorción de nitrógeno, microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis térmico gravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD).

La Figura 6 muestra los difractogramas del Na_2ZrO_3 y las soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$. En todos los difractogramas se identifica la presencia de la fase Na_2ZrO_3 (tarjeta de la base de datos JCPDS No. 35-0770). La incorporación de aluminio hasta $x \leq 0.4$ no genera cambios detectables por esta técnica, es decir, no se evidencia la presencia de otras señales o cambios en la intensidad; lo cual indica la disolución de aluminio hasta $x \leq 0.4$. Sin embargo, cuando $x \geq 0.40$ se identifican otras fases, Na_5AlO_4 y NaAlO_2 , mostrando que el límite de solubilidad del aluminio en el Na_2ZrO_3 es de 0.4.

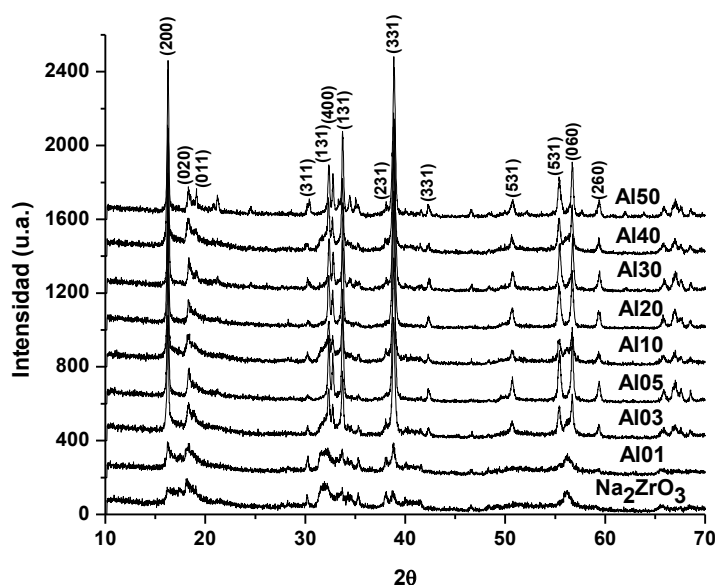


Figura 6. Patrones de DRX del Na_2ZrO_3 y las soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$.

Para corroborar los resultados obtenidos por DRX se realizaron análisis de RMN-MAS de ^{27}Al en las soluciones sólidas. La RMN MAS de aluminio es una de las más poderosas herramientas en investigación para conocer los estados de coordinación de las especies de aluminio, ya que es sensible a la coordinación y a la simetría del entorno químico local que rodea a los núcleos de aluminio. En la Figura 7 se muestra el espectro de resonancia del ^{27}Al de las muestras Al05, Al10, Al30 y Al40. Es posible observar dos señales de resonancia centradas entre 70-78 y 7-9 ppm, lo cual significa que las estructuras de las soluciones sólidas presentan dos tipos de aluminio, tetra- y hexa-coordinados, respectivamente. A bajas concentraciones de aluminio, ($x = 0.05$), la intensidad relativa de estas dos señales de resonancia es prácticamente la misma, lo cual indica la presencia de aluminio en posiciones tetraédricas y octaédricas. Sin embargo, cuando se aumenta el porcentaje de aluminio a 0.1, la intensidad de la señal de resonancia a 9 ppm se incrementa, lo cual está asociado a un incremento de aluminio

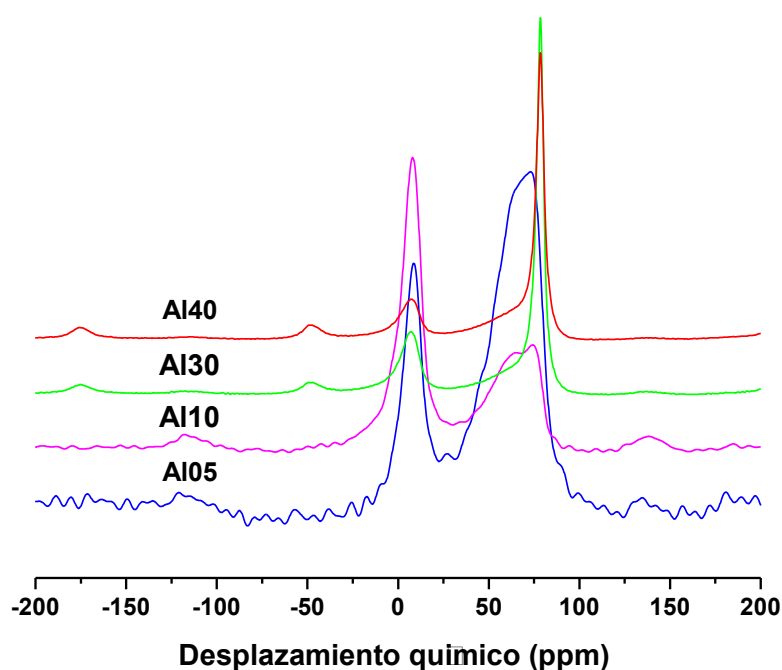


Figura 7. Espectros de ^{27}Al RMN MAS de las soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$.

en posiciones octaédricas. En contraste, cuando se continúa aumentando el porcentaje de aluminio a 0.3, se incrementa la intensidad de resonancia a 78 ppm que corresponde a aluminio tetra-coordinado, mientras que la presencia de aluminio hexa-coordinado disminuye.

La figura 8 muestra la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 . Como se puede apreciar, los átomos de sodio ocupan posiciones octaédricas entre las láminas tetraédricas de $(\text{ZrO}_4)^{2-}$. Sería de esperarse que los átomos de aluminio ocupen posiciones tetraédricas de Zr en las soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$, sin embargo, los resultados de ^{27}Al RMN MAS muestran que parte de los átomos de aluminio también se localizan en posiciones octaédricas, correspondientes a los átomos de sodio interlaminares. Entonces, la presencia de átomos de aluminio (Al^{3+}) en posiciones

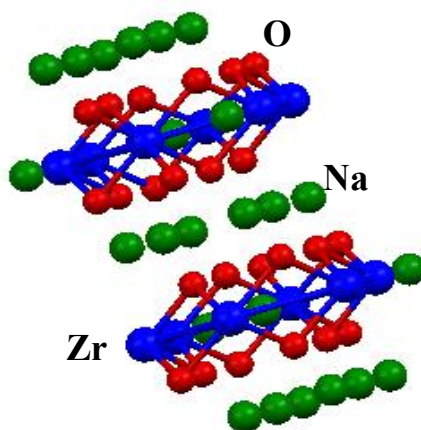
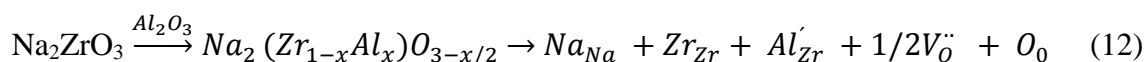
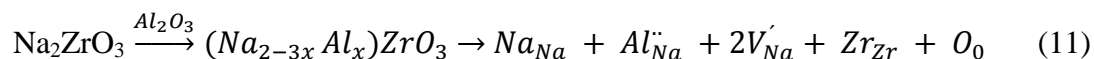


Figura 8. Esquema de la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 . Las esferas representan: átomos de zirconio (azul), oxígeno (rojo) y sodio (verde).

tetraédricas (sustituyendo a Zr^{4+}) o en posiciones octaédricas (sustituyendo a Na^+) induce la generación de distintas vacancias, debido a las variaciones de carga del catión. Para comprender estos dos escenarios se utiliza la notación de Kröger-Vink (reacciones 11 y 12):



La posibilidad de que el aluminio no se haya incorporado totalmente en la red y se haya segregado como alúmina fue descartada ya que los resultados de DRX no mostraron esta fase y además los espectros de RMN muestran que las relaciones de intensidades de las señales de RMN ^{27}Al (IV)/Al (VI) no corresponden a la relación 1/3 comúnmente observada para Al_2O_3 [78].

Por lo tanto, la presencia de átomos de aluminio en estas dos diferentes posiciones cristalinas puede modificar la quimisorción de CO_2 , ya que se debe modificar: 1) la difusión intercristalina del sodio y 2) la basicidad del material ya que con la adición de aluminio se desplaza cierta cantidad de sodio hacia las fronteras del cristal.

3.2 Caracterización microestructural del Na_2ZrO_3 y las soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$

En análisis microestructural de las muestras se realizó mediante adsorción-desorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido (MEB). La figura 9 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de Na_2ZrO_3 y de algunas soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, todas las muestras presentan isothermas de tipo II características de la adsorción en multicapas de materiales no porosos o macroporosos. Las isothermas presentan rizados estrechos de histéresis tipo H3, donde no se definen ni escalones ni límites de adsorción, indicativo de presencia de poros y morfología irregular [79, 80]. La tabla dentro del recuadro de la figura 9 muestra las áreas superficiales calculadas de acuerdo al modelo BET. Los valores de

área superficial calculados para todas las muestras oscilan entre 0.8 y 1.4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Es decir, no hay una variación significativa debido a la introducción de aluminio en los materiales. Todos los materiales presentan áreas muy pequeñas como consecuencia de emplear reacción por estado sólido como método de síntesis.

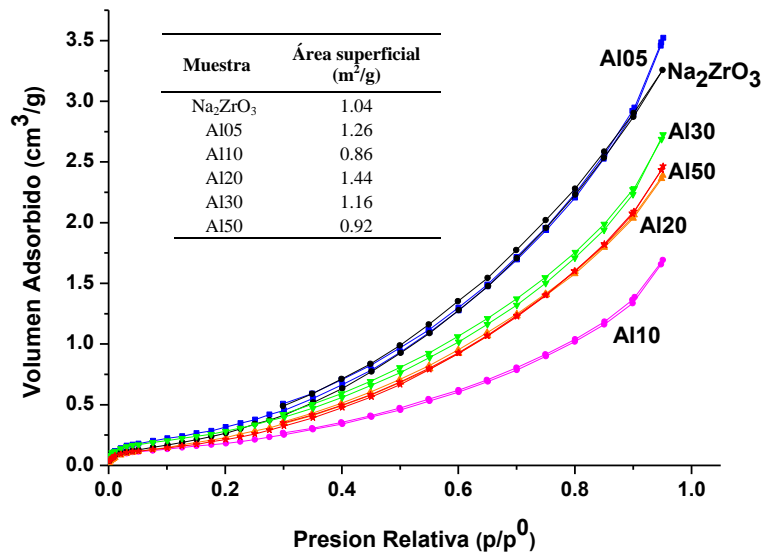


Figura 9. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 del Na_2ZrO_3 y de las soluciones sólidas ($\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$), así como las respectivas áreas superficiales calculadas por el modelo BET.

Las micrografías obtenidas por MEB del Na_2ZrO_3 y de las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$, donde $x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ y 0.50 , se presentan en la figura 10. Estas imágenes, de electrones retrodispersados, permiten identificar presencia de dos fases asociadas a Na_2ZrO_3 y Na_2CO_3 . Esta diferencia de contraste observada surge de las diferencias en el número atómico promedio, \bar{Z} de Na_2ZrO_3 ($\bar{Z} = 14.33$) y Na_2CO_3 ($\bar{Z} = 8.66$) dando lugar a una diferencia en el coeficiente de electrones retrodispersados, η , de las dos fases a través de la ecuación [81]:

$$\eta = -0.0254 + 0.016\bar{Z} - 1.86 \times 10^{-4}\bar{Z}^2 + 8.3 \times 10^{-7}\bar{Z}^3 \quad (13)$$

η disminuye de 0.1681 para Na_2ZrO_3 , la fase clara (ligera) en la figura 10 a 0.0997 para Na_2CO_3 , la fase oscura. Es decir, existe cierta carbonatación superficial, bajo condiciones ambientales, de todas las muestras (fase oscura) debido a su manipulación.

El Na_2ZrO_3 muestra aglomerados de 2-6 μm compuestos por pequeñas partículas; cuando se incorpora aluminio en bajas concentraciones ($x \leq 0.10$) se observan aglomerados de mayor tamaño, alcanzando hasta 10 μm , formados por partículas pequeñas, pero también por otras de mayor tamaño (1-2 μm). Cuando la concentración de aluminio se continua incrementando ($0.20 \leq x \leq 0.30$), se identifican partículas densas de mayor tamaño formando grandes aglomerados ligeramente sinterizados. Sin embargo, la morfología de las partículas en la solución Al50 es visiblemente distinta, se observan pequeñas formas circulares de tamaños que oscilan entre 200 nm y 1 μm ; además, es la muestra más carbonatada. Esto coincide con

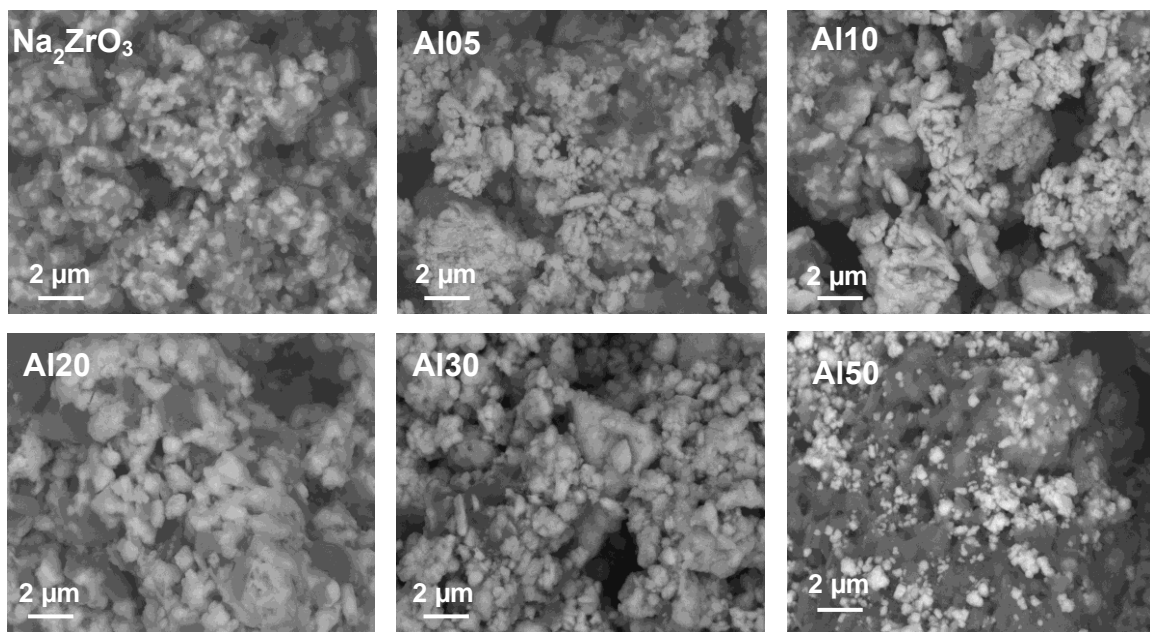


Figura 10. Micrografías de microscopía electrónica de barrido, con electrones retrodispersados, del Na_2ZrO_3 y las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$.

la presencia de otras fases identificadas por DRX para esta muestra, donde la solubilidad del aluminio ya no fue total.

3.3 Caracterización térmica de las soluciones sólidas de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$

Después de la caracterización microestructural se estudió la estabilidad térmica por termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) en flujo de N_2 . En los termogramas TG-ATD de la solución Al20 (muestra ejemplo, Figura 11-A) se observa una pérdida de peso inicial de 3% p/p a 100 °C, asociada a un proceso endotérmico. Esta pérdida de peso corresponde a la evaporación de agua adsorbida en la superficie por el material bajo condiciones ambientales. Posteriormente, se presenta un proceso de deshidroxilación hasta 380° C, donde la pérdida de peso se asocia a la remoción de especies -OH generados en la superficie de las partículas (aprox. 2% p/p) [39, 82]. Finalmente, en 851°C se presenta un tercer proceso endotérmico correspondiente a la descomposición del Na_2CO_3 , que es producto de la carbonatación de la muestra, hasta este punto la pérdida total de peso es de alrededor del 7% p/p, esto está de acuerdo a la carbonatación observada previamente por MEB. A temperaturas superiores a los 1200 °C la pérdida de peso de la muestra se atribuye a la sublimación de sodio.

Todas las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ presentan el mismo comportamiento térmico mostrado para Al20 (Figura 11-B); tres pérdidas de peso, una inicial correspondiente a la evaporación de agua adsorbida, la segunda relacionada a los procesos de deshidroxilación y finalmente la descomposición de los carbonatos de sodio formados por carbonatación ambiental. Se observa que los procesos de remoción de agua adsorbida y deshidroxilación se intensifican conforme aumenta la concentración de aluminio en las soluciones, ya que se favorece la formación de especies hidroxiladas (Na-OH), lo cual puede ser generado por el desplazamiento de los átomos de sodio por

los átomos de aluminio de las posiciones octaédricas dentro de la estructura cristalina.

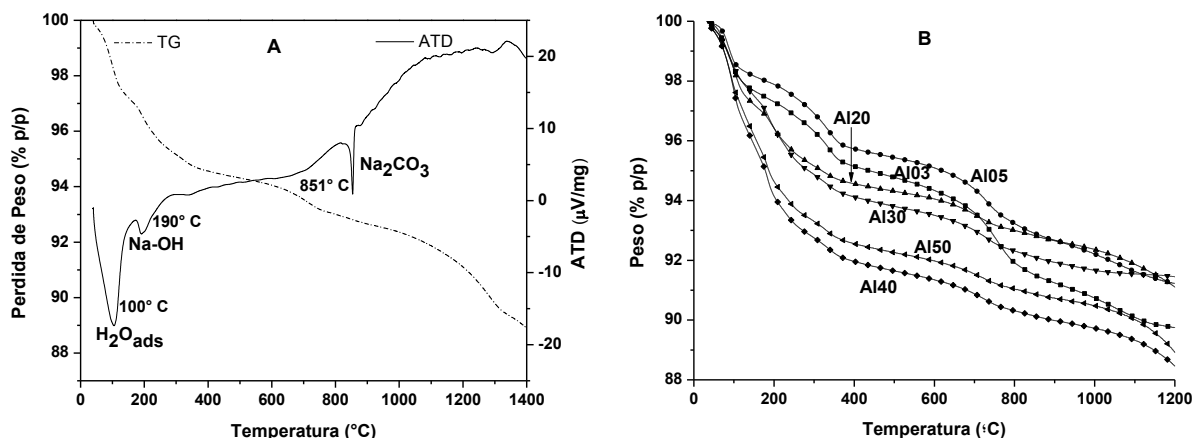


Figura 11. Curvas TG-ATD de la solución sólida Al₂₀ (A) y TG de las soluciones sólidas Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ (B).

3.4 Estudios de quimisorción CO₂ en el Na₂ZrO₃ y sus soluciones sólidas tipo Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃

La influencia de la incorporación de aluminio en las propiedades de captura de Na₂ZrO₃ fue estudiada mediante diferentes experimentos termogravimétricos. Es importante mencionar que todos los experimentos se realizaron con una activación a 850 °C debido a la carbonatación parcial, en atmósfera de N₂, observada durante la caracterización de todas las muestras. La Figura 12 presenta los termogramas dinámicos en flujo de CO₂ de Na₂ZrO₃ (con el objetivo de comparación) y Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃.

Las soluciones sólidas Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ describen el típico comportamiento de quimisorción de CO₂ observado para Na₂ZrO₃ [40, 63, 65, 66]. Primero, en el caso de Na₂ZrO₃ a bajas temperaturas (30-280 °C), hay una quimisorción inicial sobre la superficie de las partículas la cual sugiere la formación de una capa externa de Na₂CO₃ y ZrO₂. Después, entre 285 y 400 °C se presenta un pequeño proceso de desorción

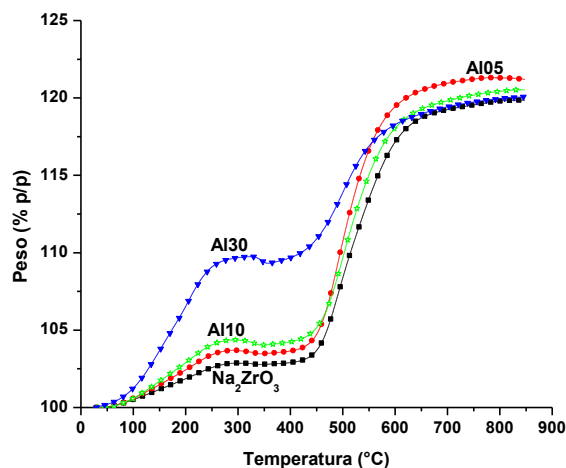


Figura 12. Análisis termogravimétricos dinámicos del Na_2ZrO_3 y de las diferentes soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ en flujo de CO_2 .

(asociado a una pérdida de peso), seguido de un periodo de inactividad en lo referente a la ganancia o pérdida de masa. Estos cambios observados en el sistema $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$ corresponden a un equilibrio dinámico de quimisorción-desorción de CO_2 . Finalmente, a $T \geq 400$ °C, se activan diferentes procesos de difusión y la quimisorción de CO_2 continua a través del volumen del material. Estos procesos de difusión involucran la difusión de sodio y oxígeno, esta última se presenta ya que parte del oxígeno presente en los cerámicos forma parte de la capa externa de carbonato [41, 63, 65].

En el caso de las soluciones sólidas, la adición de aluminio evidentemente incrementa la quimisorción superficial de CO_2 . El peso incrementa de 2.8 a 9.3 % p/p en Na_2ZrO_3 y Al30, respectivamente. Las áreas superficiales de todos los materiales proactivamente no variaron. Por lo tanto, esta tendencia confirma que la basicidad o el número de sitios básicos en la superficie de las partículas se incrementan con la adición de aluminio. Después, entre 300 y 400 °C todas las muestras perdieron alrededor de 0.3 % p/p, esto se atribuye al equilibrio de quimisorción-desorción de CO_2 . Este proceso de desorción superficial al parecer no se ve alterado por la variación en el contenido de

aluminio. Posteriormente, a temperaturas superiores a 400 °C se activa la captura de CO₂ controlada por procesos difusivos. Sin embargo, cualitativamente, la adición de aluminio no parece mejorar la cantidad final de CO₂ capturado en este intervalo de temperaturas. Por ejemplo, se puede observar que pese a que la muestra Al30 incrementa su pendiente, el peso final es más pequeño comparado con las otras soluciones. De hecho, el peso final se incrementó en el siguiente orden: 19.2, 20.5 y 18.8 % p/p en Al05, Al10 y Al30, respectivamente.

Se realizaron diferentes experimentos isotérmicos a fin de comprender mejor el comportamiento de estos materiales en la quimisorción de CO₂ [Figura 13], las isothermas de Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ se realizaron entre 200 y 700 °C de acuerdo a los resultados previos de los termogramas dinámicos. La figura 13-A muestra las isothermas de Na₂ZrO₃. A la más baja temperatura (200 °C), la isoterma muestra un comportamiento exponencial, donde después de 180 minutos no se ha alcanzado la meseta, la máxima quimisorción es de 7.3 % p/p, lo cual coincide con los reportes previos [63]. Este proceso se asocia a la quimisorción de CO₂ en la superficie de las partículas de Na₂ZrO₃, lo que produce una capa de Na₂CO₃-ZrO₂. Sin embargo, a 300 °C, la quimisorción de CO₂, después de 3h, fue solo de 1.5 % p/p, menor que la observada a 200 °C. Un comportamiento similar ha sido reportado para otras cerámicas alcalinas como Li₅AlO₄, Li₂ZrO₃ y Li₂CuO₂ [16, 39, 69]. Este comportamiento se asocia al proceso de sinterización producido durante el calentamiento de las muestras, lo que produce un decremento en el área superficial.

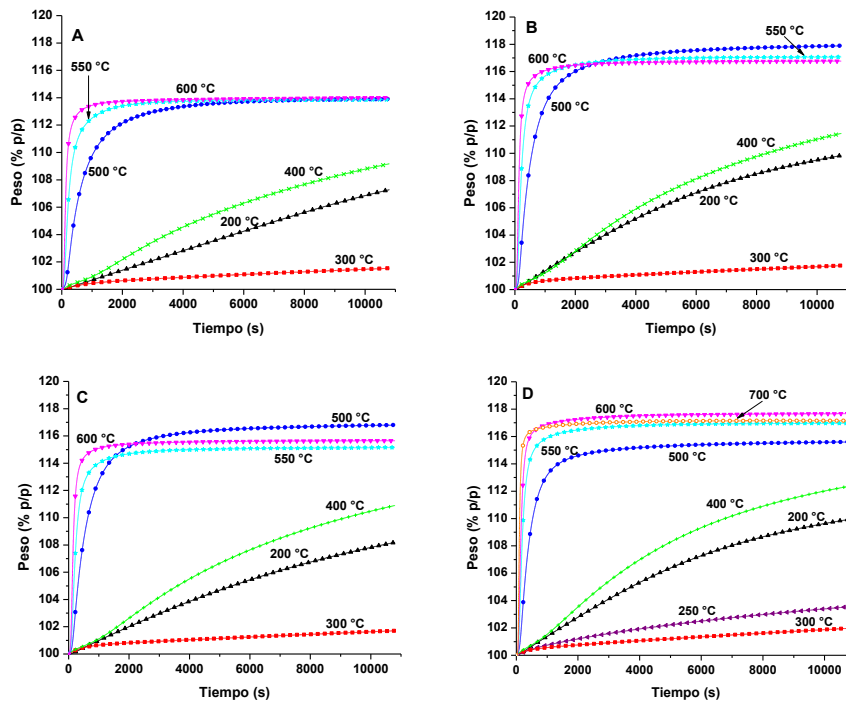


Figura 13. Análisis isotérmicos del Na_2ZrO_3 y de las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ a diferentes temperaturas en flujo de CO_2 : (A) Na_2ZrO_3 , (B) Al05, (C) Al10 y (D) Al30.

De acuerdo al termograma dinámico que se muestra en la Figura 12, la temperatura de activación de la desorción de CO_2 es de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo tanto, se reduce significativamente la quimisorción de CO_2 , porque se presenta el equilibrio quimisorción-desorción y no por el efecto de sinterización de las partículas. A $400\text{ }^\circ\text{C}$, la cantidad de CO_2 capturado incrementa nuevamente ($9.2\text{ } \%$ p/p); este incremento se asocia a la difusión de CO_2 a través de la capa externa mesoporosa de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ [65]. En los análisis isotérmicos realizados entre 500 y $600\text{ }^\circ\text{C}$, el peso final ganado fue casi el mismo, pero la reacción del CO_2 fue más rápida a mayor temperatura, como podría esperarse. Es evidente que la quimisorción de CO_2 a tiempos cortos se incrementa dramáticamente como una función de la temperatura ya que después de los primeros minutos se había capturado casi el total del peso final ganado ($14\text{ } \%$ p/p).

Estos resultados confirman que en el caso de la muestra de Na_2ZrO_3 a $T \geq 500$ °C no se mejora la captura de CO_2 , pero sí la cinética. La sinterización del material probablemente evita que se alcance la capacidad teórica máxima de quimisorción de CO_2 del Na_2ZrO_3 (23.75 % p/p, 5.39 mmol CO_2 /g).

Las isothermas de Al05 muestran un comportamiento similar al de Na_2ZrO_3 (Figura 13-B), con un ligero incremento en la quimisorción de CO_2 en todo el intervalo de temperaturas. La principal diferencia se observa entre 500 y 600 °C, donde la muestra tratada a 500 °C presenta la mayor ganancia de peso (17.8 % p/p). A mayor temperatura se presenta el proceso de sinterización descrito anteriormente y el peso final disminuye a 16.4 % p/p a 600 °C. Un efecto similar ha sido descrito anteriormente para Na_2ZrO_3 [65] y otras cerámicas alcalinas [16, 39, 69]. De hecho, para el Na_2ZrO_3 se ha reportado que la capa externa de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ sinteriza a $T \geq 550$ °C [65, 67].

Las isothermas Al10 (Figura 13-C) presentan exactamente el mismo comportamiento exponencial observado en Na_2ZrO_3 y Al05. No obstante, la solución sólida Al30 presenta algunas variaciones en sus isothermas (Figura 13-D); a bajas temperaturas (200-400 °C) el comportamiento no varía en comparación a las muestras anteriormente descritas. De hecho, un experimento isotérmico realizado a 250 °C confirma el atípico comportamiento presentado entre 200 y 300 °C. Sin embargo, a altas temperaturas se observa un comportamiento diferente con respecto a las muestras anteriores. La máxima captura de CO_2 no se produce a 500 °C, como en Al05 y Al10, sino a 600 °C (17.7 % p/p), mientras que el efecto de sinterización se detecta solo a $T \geq 600$ °C. Aparentemente, elevados contenidos de aluminio inhiben el proceso de sinterización.

Para verificar lo expuesto anteriormente y continuar comprendiendo la quimisorción de CO_2 en las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$, algunos productos de

las isoterma ($\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3\text{-CO}_2$) fueron recaracterizados por DRX. La Figura 14 muestra el difractograma por DRX del producto isotérmico Al30-CO₂ obtenido a 600 °C. En este difractograma se observa la presencia de Na_2CO_3 , principal producto obtenido durante la quimisorción de CO₂; también fueron identificadas las siguientes fases secundarias: ZrO_2 , Al_2O_3 , y NaAlO_2 . Es importante mencionar que en el difractograma se logra observar la presencia de fase amorfa, la cual simplemente corresponde al portamuestras de vidrio utilizado, ya que las cantidades de los productos isotérmicos son muy pequeñas (5-10 mg).

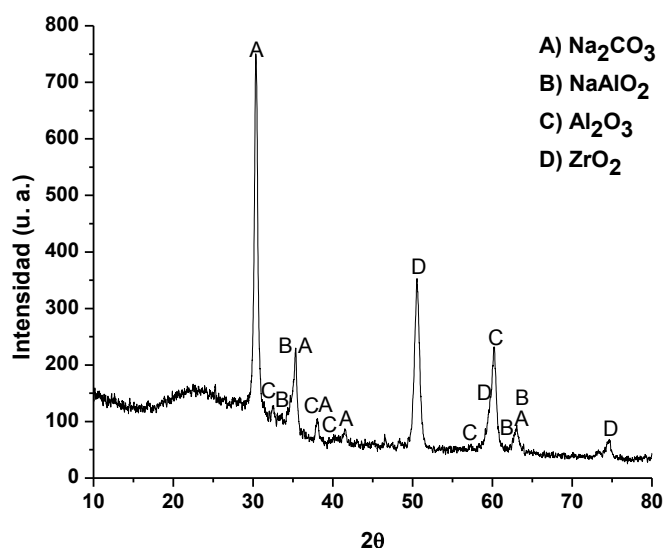


Figura 14. Patrón de DRX del producto isotérmico de Al30-CO₂ a 600 °C.

En trabajos previos se comenta que la capa externa juega un rol significativo en los procesos difusivos ya que el proceso de quimisorción de CO₂ puede incrementarse o limitarse dependiendo de los coeficientes de difusión de las fases secundarias formadas [15, 77]. Por ejemplo, se ha reportado que en el sistema Li_5AlO_4 la presencia de LiAlO_2 , como producto de la fase externa, incrementa la difusión de litio a $T > 600$ °C y consecuentemente la captura de CO₂ [15]. Además la entalpía de activación para la

difusión de litio en LiAlO_2 es 0.77 eV [83], mientras que la entalpía de activación para la difusión de sodio en $\text{NaO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es 0.17 eV [84] (ambas calculadas entre 400 y 700 °C). Es decir, la entalpía de activación para la difusión de sodio pareciera ser más pequeña que para de litio. Por lo que se podría pensar que la presencia de NaAlO_2 en la capa externa quizá incrementa la difusión de sodio a temperaturas cercanas a 600 °C (el análisis de la conductividad iónica de Na en diferentes compuestos se retoma en la sección 3.5).

Con el fin de analizar el efecto de la temperatura en las soluciones sólidas, la Figura 15 muestra los experimentos isotérmicos de las muestras $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ en función del contenido de aluminio a temperaturas específicas (400, 500, 550 y 600 °C). A 400 °C ninguna de las muestras alcanzó la meseta, la captura de CO_2 se incrementa como una función del contenido de aluminio siendo Al30 la que presenta la máxima captura, 12.4 % p/p. A temperaturas de 500°C, o mayores, se observa un comportamiento completamente diferente. Los procesos de difusión fueron activados y todas las muestras alcanzaron la meseta durante los primeros minutos del experimento. De hecho, todas las muestras que contienen aluminio quimisorbieron más CO_2 que la muestra Na_2ZrO_3 . El Na_2ZrO_3 es la muestra con la rapidez de quimisorción de CO_2 más lenta, durante los primeros 10 minutos Al05, Al10 y Al30 quimisorbieron 10.2, 9.3 y 10.8 % p/p, respectivamente, mientras que Na_2ZrO_3 solo absorbió 7 % p/p. A 550 °C se observa un comportamiento similar, después de solo 8 minutos, las muestras capturaron entre 10 y 14 % p/p de CO_2 , al final el peso ganado en Al05 y Al30 fue el mismo (17 % p/p). Sin embargo, la rapidez de quimisorción es diferente ya que después de los primeros 8 minutos Al05 alcanza el 80.6 % de su eficiencia, mientras que Al30 presenta el 85.5 % de su eficiencia final. Finalmente, las isothermas a 600 °C no presentan una

mejora en la captura en Na_2ZrO_3 y Al05, mientras que en Al10 hay una mínima mejoría comparada con lo obtenido a 550°C (3.3 y 4.1 % p/p en Al10 y Al30, respectivamente).

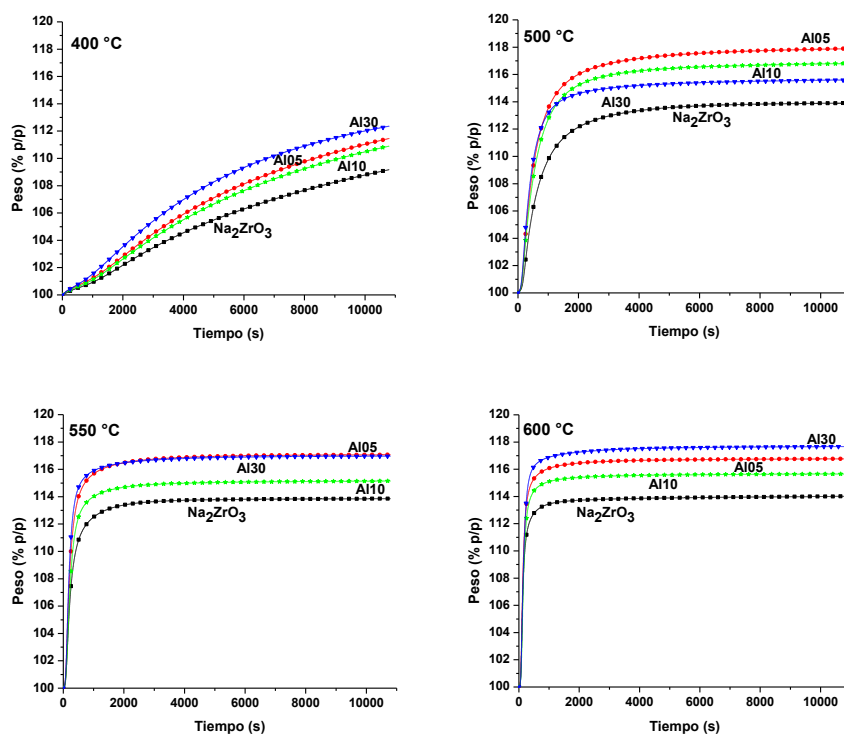


Figura 15. Isothermas cinéticas de las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ realizadas a diferentes temperaturas (400 , 500 , 550 y 600°C) en flujo de CO_2 .

Todos estos resultados se resumen en la Figura 16, donde el incremento en el peso final se presenta en milimoles de CO_2 capturados por gramo de solución sólida $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ (mmolCO_2/g) como una función de la temperatura y del contenido de aluminio. Al comparar los resultados en función del contenido de aluminio (Figura 16-B), es evidente que las soluciones sólidas quimisorben más CO_2 que Na_2ZrO_3 en todas las temperaturas de trabajo, aunque no se observa una clara tendencia entre las muestras que contienen aluminio. Además, es notoria la disminución en la quimisorción de CO_2 a 300°C debido al equilibrio quimisorción-desorción de CO_2 que se establece en la superficie de las partículas.

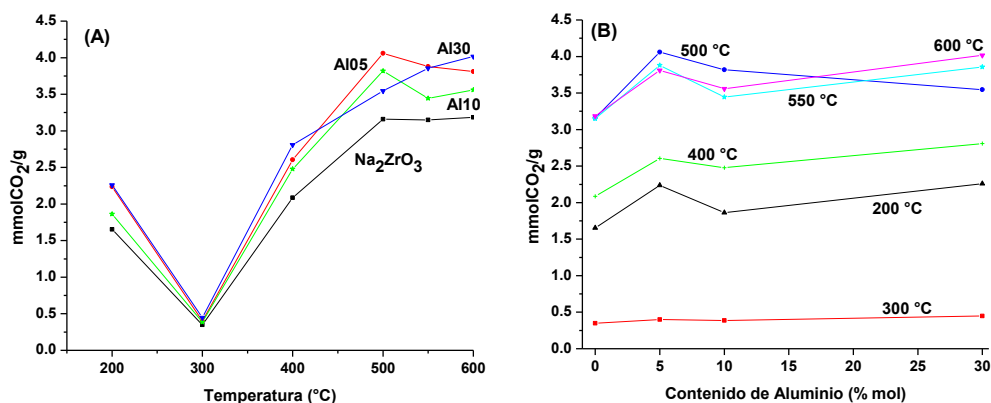


Figura 16. Comparación de la tendencia máxima de captura de CO₂ en las diferentes soluciones sólidas como una función de la temperatura (A) o del contenido de aluminio (B).

Para comprender el incremento en la captura de CO₂ observado en los materiales que contienen aluminio, se deben considerar los siguientes factores, divididos en dos diferentes intervalos de temperatura: 1) temperaturas moderadas (400-550 °C) y 2) elevadas (600-700 °C). A elevadas temperaturas, la formación de vacancias durante la síntesis debe favorecer los procesos de difusión, además, la presencia de aluminio modifica la composición de la capa externa como sigue: Na₂CO₃-ZrO₂-NaAlO₂-Al₂O₃, donde el contenido de NaAlO₂ y Al₂O₃ incrementa como función de la presencia de aluminio en las soluciones. Por lo tanto, probablemente a temperaturas cercanas a 600 °C se incrementa la difusión intercrystalina, debido a los diferentes defectos cristalinos antes descritos. Por el contrario, a temperaturas moderadas se limita la difusión de CO₂ ya que disminuye la mesoporosidad de la capa externa.

A continuación se realizó el análisis cuantitativo de las isothermas de quimisorción de CO₂ para lo cual se utilizaron los modelos de doble (ecuación 14) y

triple exponencial (ecuación 15), en función de los procesos que se llevan a cabo [16-18, 41, 58, 59, 63, 84]:

Proceso 1: Quimisorción de CO₂ sobre la superficie de las partículas de Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃, con la formación de una capa externa de composición variable.

Proceso 2: Quimisorción de CO₂ controlada cinéticamente por procesos difusivos.

Proceso 3: Desorción de CO₂ (solo en algunos casos).

Estos modelos de doble o triple exponencial están definidos por las siguientes ecuaciones:

$$y = A\exp^{-k_1t} + B\exp^{-k_2t} + C_1 \quad (14)$$

$$y = A\exp^{-k_1t} + B\exp^{-k_2t} + D\exp^{-k_3t} + C_2 \quad (15)$$

donde :

y = porcentaje en peso de CO₂ quimisorbido

k_1 = constante exponencial para el proceso de quimisorción de CO₂ sobre la superficie de las partículas de Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃

k_2 = constante exponencial del proceso de quimisorción de CO₂ controlada cinéticamente por los procesos difusivos

k_3 = constante exponencial del proceso de desorción de CO₂

A , B , y D = factores pre-exponenciales que indican el intervalo durante el cual cada proceso es preponderante en la totalidad de los procesos de quimisorción-desorción

C_1 y C_2 = constantes que indican la intercepción en y de los dos diferentes modelos

Los experimentos isotérmicos realizados a temperaturas de entre 200 y 400 °C se ajustaron al modelo de triple exponencial ya que a bajas temperaturas se observan procesos de desorción de CO₂, mientras que las isothermas entre 500 y 600 °C fueron ajustadas al modelo de doble exponencial asumiendo que en este intervalo de temperatura la desorción de CO₂ es despreciable.

Tabla 2. Parámetros cinéticos de las isotermas ajustadas a los modelos de doble o triple exponencial.

x	T (°C)	A	B	D	C	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	k_3 (s ⁻¹)	R^2
0	200	-7.08205	-6.03694	-11.71673	124.65328	3.00 x10 ⁻⁰⁵	4.00 x10 ⁻⁰⁵	3.00 x10 ⁻⁰⁵	0.99941
	300	-0.43064	-1.67051	-1.67051	103.74163	1.60 x10 ⁻⁰³	4.00 x10 ⁻⁰⁵	4.00 x10 ⁻⁰⁵	0.99992
	400	1.10250	-6.71795	-7.55411	113.31495	1.53 x10 ⁻⁰³	7.00 x10 ⁻⁰⁵	1.70 x10 ⁻⁰⁴	0.99985
	500	-12.89124	-2.76275		113.96547	1.66 x10 ⁻⁰³	3.80 x10 ⁻⁰⁴		0.99749
	550	-14.18029	-1.99773		113.84518	4.07 x10 ⁻⁰³	7.20 x10 ⁻⁰⁴		0.99392
	600	-16.37555	-0.77241		113.98617	7.13 x10 ⁻⁰³	4.70 x10 ⁻⁰⁴		0.98430
0.05	200	-2.21423	-1.68086	-9.56511	113.19098	1.20 x10 ⁻⁰⁴	1.30 x10 ⁻⁰⁴	1.30 x10 ⁻⁰⁴	0.99962
	300	-0.59111	-1.59139	-1.59139	103.75667	2.46 x10 ⁻⁰³	4.00 x10 ⁻⁰⁵	4.00 x10 ⁻⁰⁵	0.99995
	400	2.08321	-7.51704	-9.50105	115.17929	1.19 x10 ⁻⁰³	2.30 x10 ⁻⁰⁴	1.00 x10 ⁻⁰⁴	0.99989
	500	-17.33767	-2.85950		117.98974	1.94 x10 ⁻⁰³	3.10 x10 ⁻⁰⁴		0.99756
	550	-18.38409	-1.78230		117.06563	4.44 x10 ⁻⁰³	5.50 x10 ⁻⁰⁴		0.99260
	600	-19.63128	-1.00975		116.75291	7.14 x10 ⁻⁰³	5.50 x10 ⁻⁰⁴		0.98366
0.10	200	-3.01312	-2.4304	-8.54130	113.84431	8.00 x10 ⁻⁰⁵	8.00 x10 ⁻⁰⁵	8.00 x10 ⁻⁰⁵	0.99992
	300	-0.59570	-1.49978	-1.49978	103.56293	2.66 x10 ⁻⁰³	4.00 x10 ⁻⁰⁵	4.00 x10 ⁻⁰⁵	0.99971
	400	1.61976	-6.35327	-9.23090	114.17662	1.36 x10 ⁻⁰³	1.20 x10 ⁻⁰⁴	1.70 x10 ⁻⁰⁴	0.99992
	500	-16.87084	-2.04290		116.88895	1.80 x10 ⁻⁰³	2.90 x10 ⁻⁰⁴		0.99777
	550	-16.92463	-1.14745		115.14725	4.16 x10 ⁻⁰³	4.60 x10 ⁻⁰⁴		0.99061
	600	-20.97966	-0.93097		117.68543	6.64 x10 ⁻⁰³	3.90 x10 ⁻⁰⁴		0.98355
0.30	200	0.96507	-0.05717	-14.66047	113.73840	8.30 x10 ⁻⁰⁴	-2.30 x 10 ⁻⁰⁴	1.40 x 10 ⁻⁰⁴	0.99998
	250	-0.31943	-5.45487	-1.07941	106.83386	2.09 x 10 ⁻⁰³	5.00 x 10 ⁻⁰⁵	2.30 x 10 ⁻⁰⁴	0.99997
	300	-0.41268	-2.70747	-2.84316	105.98364	2.70 x 10 ⁻⁰³	3.00 x 10 ⁻⁰⁵	3.00 x 10 ⁻⁰⁵	0.99997
	400	2.64655	-7.04310	-10.60013	115.18871	1.19 x 10 ⁻⁰³	1.00 x 10 ⁻⁰⁴	2.70 x 10 ⁻⁰⁴	0.99997
	500	-16.65211	-1.42628		115.72125	2.37x 10 ⁻⁰³	2.40 x 10 ⁻⁰⁴		0.99559
	550	-19.30231	-1.23147		116.98140	4.99 x 10 ⁻⁰³	4.50 x 10 ⁻⁰⁴		0.98848
600	-20.97966	-0.93097		117.68543	6.64 x 10 ⁻⁰³	3.90 x 10 ⁻⁰⁴		0.98355	

La Tabla 2 presenta los parámetros cinéticos, constantes pre- exponenciales y valores de R^2 de todas las soluciones sólidas obtenidos en cada temperatura. Es posible observar que los valores de k_1 son uno o dos órdenes de magnitud mayores que

los obtenidos para k_2 , lo cual coincide con lo reportado anteriormente [41, 63, 65, 70, 77]. Por lo tanto, la quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos es el paso limitante del proceso de reacción completo. Además, los valores de la constante correspondiente al proceso de desorción de CO_2 (k_3) son casi siempre más pequeños que los de la quimisorción directa de CO_2 (k_1), pero similares a los de la quimisorción de CO_2 cinéticamente controlada por procesos de difusión (k_2). Estos resultados confirman la descripción cualitativa dada anteriormente acerca del equilibrio quimisorción-desorción de CO_2 observado a temperaturas moderadas.

Por otra parte, a temperaturas moderadas (200-400 °C) los valores de A son menores que los valores de B , mientras que esta tendencia se invierte a temperaturas elevadas ($T \geq 500$ °C). Este comportamiento ha sido reportado previamente durante la captura de CO_2 en otras soluciones sólidas alcalinas, por ejemplo, $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ [77]. A bajas temperaturas, $T \leq 500$ °C, la capa externa ($\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-ZrO}_2$) es mesoporosa, así que el proceso de quimisorción de CO_2 no se ve limitado por los procesos de difusión en el volumen del material. Sin embargo, a temperaturas mayores a 500 °C la capa externa sinteriza con lo que la porosidad desaparece y el CO_2 no es capaz de difundirse a través de la capa externa, por lo que la quimisorción de CO_2 debe ser controlada por los procesos de difusión intercrystalina de sodio.

El modelo de Eyring's (ecuación 16) fue utilizado para evaluar la dependencia de la temperatura y del contenido de aluminio en los diferentes procesos.

$$\ln(k/T) = -(\Delta H^\ddagger/R)(1/T) + \ln E + \Delta S^\ddagger/R \quad (16)$$

donde k es el valor de la constante de velocidad; E representa un factor pre-exponencial, el cual en el modelo de Eyring es igual a la relación entre la constante de Boltzmann y la constante de Planck; R es la constante del gas ideal; y ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son la entalpía y entropía de activación, respectivamente.

Los tres conjuntos de valores obtenidos para las constantes (k_1 , k_2 y k_3) fueron ajustados al modelo Eyring. Sin embargo, solo la quimisorción directa de CO_2 (k_1) y la quimisorción de CO_2 controlada cinéticamente por procesos de difusión (k_2) ajustaron linealmente (Figura 17). En el caso de k_3 los valores obtenidos no presentan ninguna tendencia específica. El proceso de quimisorción directa de CO_2 presenta dos tendencias lineales diferentes, una a temperaturas moderadas (200-400 °C) y otra a temperaturas elevadas (400-600 °C). Así, la ΔH^\ddagger de la quimisorción directa de CO_2 en la muestra Al30 fue igual a 22.6 y 36.6 kJ/mol para los intervalos de temperaturas moderadas y altas, respectivamente. Es decir, la quimisorción directa de CO_2 es más dependiente de la temperatura a $T \geq 400$ °C. Además, la ΔH^\ddagger de la quimisorción de CO_2 cinéticamente controlada por los procesos de difusión (400-600 °C) fue 30.6 kJ/mol; menos dependiente de la temperatura que la quimisorción directa de CO_2 en el mismo intervalo de temperaturas.

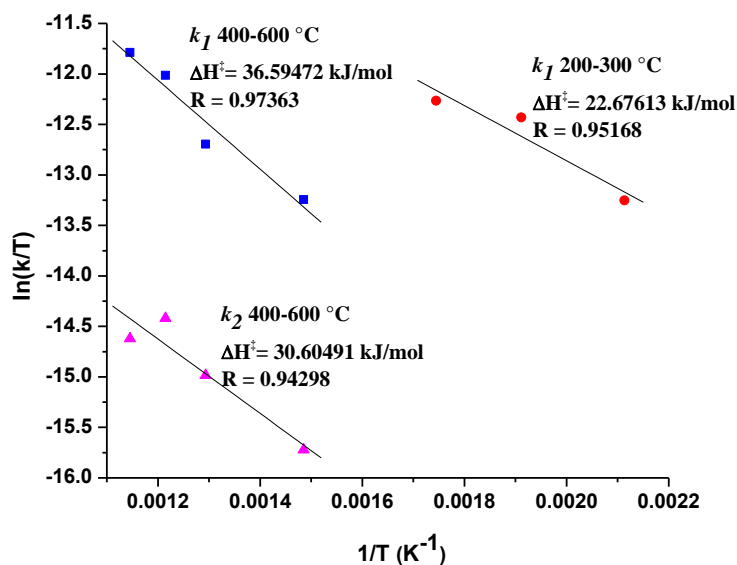


Figura 17. Entalpías de activación de Al30 para los valores de las constantes k_1 (quimisorción directa de CO_2) y k_2 (quimisorción de CO_2 cinéticamente controlada por procesos de difusión) calculadas con el modelo Eyring.

La Figura 18 muestra los valores de ΔH^\ddagger de la quimisorción directa de CO_2 y la quimisorción de CO_2 cinéticamente controlada por procesos de difusión como una función del contenido de aluminio entre 400 y 600 °C. Estos valores muestran claramente que los valores de ΔH^\ddagger obtenidos para la quimisorción de CO_2 controlada cinéticamente por procesos de difusión fueron siempre menores que los correspondientes a la quimisorción directa de CO_2 (excepto en Na_2ZrO_3). De hecho, la quimisorción de CO_2 cinéticamente controlada por procesos de difusión es menos dependiente de la temperatura que la quimisorción directa de CO_2 . Sin embargo, la quimisorción directa de CO_2 presenta un comportamiento lineal. La quimisorción de CO_2 es proporcional al contenido de aluminio (hasta $x = 0.10$). En contraste, La quimisorción de CO_2 controlada cinéticamente por procesos difusivos no presenta ninguna tendencia específica. Al parecer, la quimisorción directa de CO_2 se vuelve más dependiente de la temperatura como función del contenido de aluminio cuando $x \leq 0.10$.

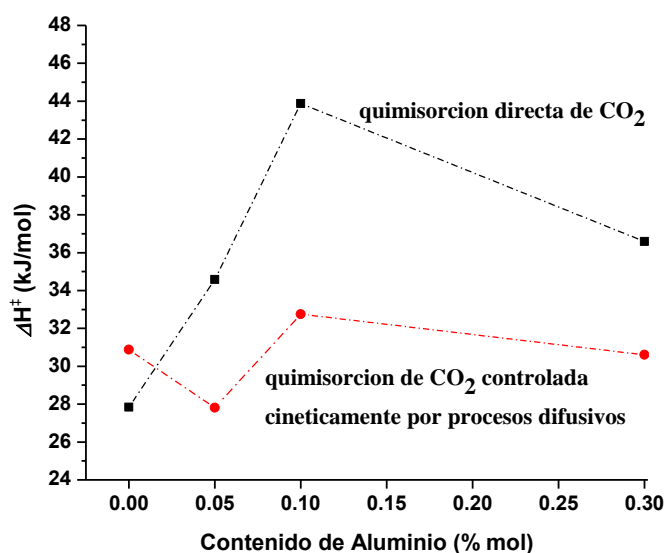


Figura 18. Valores de ΔH^\ddagger para ambos procesos (k_1 y k_2) como función del contenido de aluminio. Los datos fueron obtenidos a partir de las isotermas entre 400 y 600 °C.

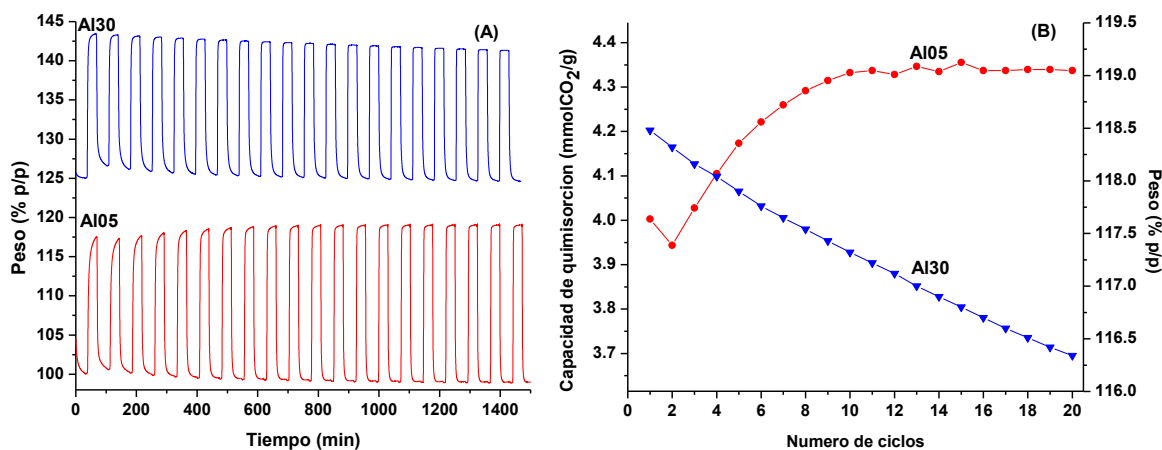


Figura 19. Rendimiento multiciclo de quimisorción/desorción de CO_2 de Al05 y Al30. Las quimisorciones se realizaron a 550 y 600 °C durante 30min, respectivamente, y las desorciones a 800 °C en flujo de N_2 (A). La estabilidad cíclica de las muestras se presenta en porcentaje en peso y milimoles de CO_2 por gramo de muestra (B).

Las muestras Al05 y Al30 fueron estudiadas en un método de multiciclos con el fin de evaluar las propiedades de regeneración y la estabilidad térmica después de algunos ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 . El comportamiento cíclico fue evaluado a las temperaturas en las que se obtuvo la mayor quimisorción de CO_2 ; 550 y 600 °C, para Al05 y Al30, respectivamente (Figura 19). Los resultados muestran que la capacidad de quimisorción de CO_2 para el Al05 alcanza ~ 17.6 % p/p durante el primer ciclo, y después de 20 ciclos la capacidad de quimisorción de CO_2 se incrementa y se estabiliza en 19.1 % p/p, un valor equivalente a 4.3 mmoles de CO_2 por gramo de material. En contraste, durante el primer ciclo del Al30 la quimisorción de CO_2 fue 18.4 % p/p. Sin embargo, después de 20 ciclos su capacidad decrece a 16.3 % p/p, es decir, 3.7 mmoles de CO_2 por gramo de material (Figura 19-B). Las muestras presentan un comportamiento distinto durante la realización de varios ciclos. De hecho, Al05 muestra una ligera caída en la quimisorción de CO_2 en el ciclo número dos pero

continúa incrementando nuevamente hasta el ciclo número 9 después del cual permanece constante. En cambio, en Al30 la quimisorción de CO₂ disminuye gradualmente después de cada ciclo, este comportamiento se puede asociar a la diferencia en la mesoporosidad en este intervalo de temperaturas o al posible reordenamiento del aluminio por segregación. Ya previamente se ha comentado que la mesoporosidad de la capa externa decrece con el contenido de aluminio, limitando la difusión de CO₂. Además, se observan pequeñas pérdidas de peso en la muestra Al30 durante todo el proceso multiciclo, probablemente ocasionada por la sublimación de Na₂O durante los procesos de desorción, lo cual puede generar una reducción en la capacidad de quimisorción de CO₂.

3.5 Efecto de la variación en la posición del aluminio en la quimisorción de CO₂ de las soluciones sólidas Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95}, Na_{2.1}Zr_{0.9}Al_{0.1}O₃ y Na_{2.3}Zr_{0.7}Al_{0.3}O₃.

Los materiales Na₂ZrO₃ y Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95} (denominado anteriormente como Al10) fueron seleccionados y sintetizados nuevamente mediante reacción en estado sólido, con el fin de analizar cambios estructurales, microestructurales y de conducción iónica.

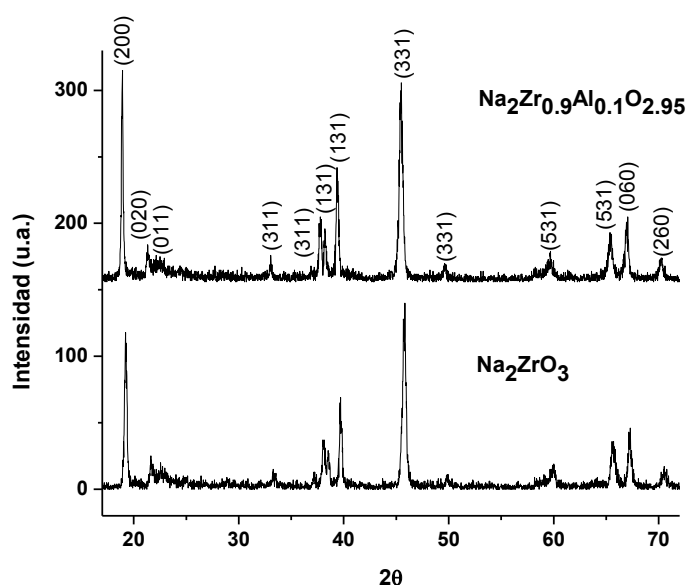


Figura 20. Patrones de DXR de Na₂ZrO₃ y Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95}

La Figura 20 muestra el análisis de DRX que confirma la presencia de zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) de acuerdo a la tarjeta de la base de datos JCPDS No. 35-0770.

Además, se determinaron las propiedades estructurales y microestructurales por adsorción-desorción de N_2 . De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, ambas muestras presentan isotermas de adsorción-desorción de N_2 tipo II, exhibiendo rizos muy estrechos de histéresis tipo H3, debido al pequeño o nulo volumen total de poros que presentan los materiales [79, 80]. Este comportamiento corresponde, nuevamente, a materiales no porosos obtenidos por síntesis en estado sólido. Al determinar el área superficial utilizando el modelo BET ambas muestras presentan valores de alrededor de $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figura 21).

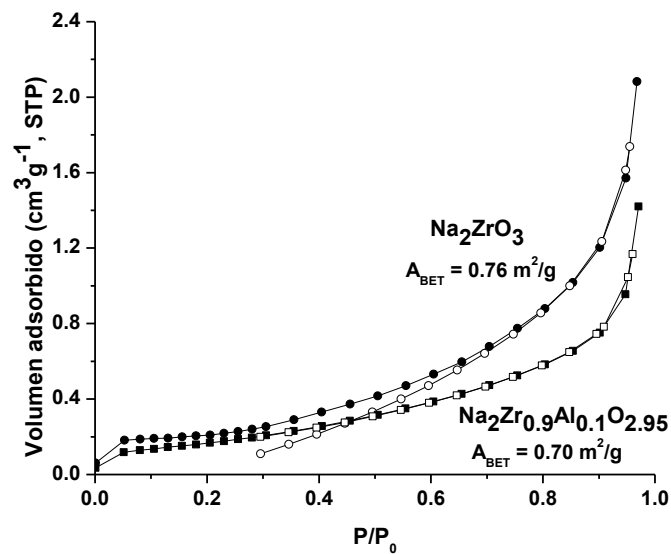


Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$, y áreas superficiales calculadas por el modelo BET.

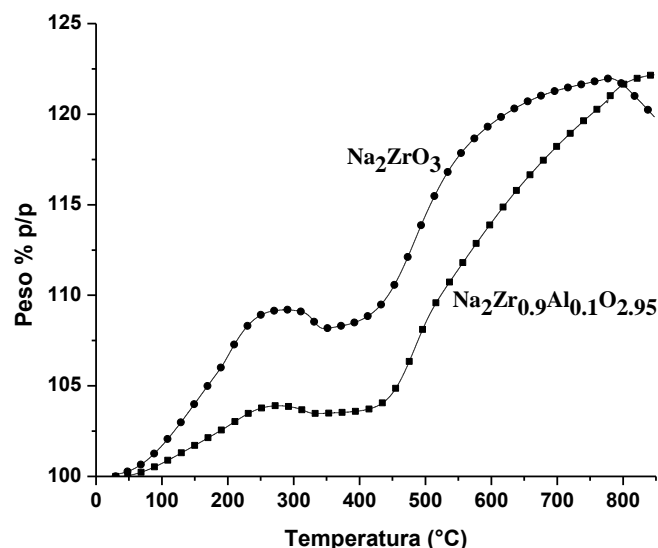


Figura 22. Análisis termogravimétricos dinámicos de Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$, en flujo de CO_2 .

Después de la caracterización estructural y microestructural de las muestras se realizaron diferentes experimentos termogravimétricos dinámicos utilizando CO_2 . Inicialmente ambas muestras describieron el comportamiento típico observado previamente para Na_2ZrO_3 [40, 63, 65, 66] con algunas modificaciones semi-cuantitativas importantes entre ellas (Figura 22). Primero, a temperaturas bajas y moderadas (30-275 °C), las muestras presentan una quimisorción de CO_2 inicial sobre la superficie de las partículas lo que conlleva a la formación de una capa externa compuesta por Na_2CO_3 , ZrO_2 , y NaAlO_2 en el caso de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$. Entre 275 y 400 °C hay un pequeño proceso de desorción (asociado a una pérdida de peso) seguido de un periodo de tiempo de inactividad. Estos cambios corresponden al equilibrio dinámico quimisorción-desorción de CO_2 . Finalmente, a $T > 400$ °C se activan los diferentes procesos de difusión y la quimisorción de CO_2 continua en el volumen del material [41, 63, 65].

A pesar de que ambas muestras presentan un comportamiento similar, hay algunas diferencias entre ellas. A $T \leq 280$ °C el incremento de peso en las muestras varía considerablemente; mientras que el Na_2ZrO_3 tiene un incremento en peso de 9.2 % p/p, la muestra $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ captura solo 3.8 % p/p de CO_2 . Además, las pendientes del incremento de peso de las curvas son significativamente diferentes, en el mismo intervalo de temperatura, 0.0468 y 0.0203 (% p/p) / °C para Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, respectivamente. Estas importantes diferencias no pueden ser explicadas en términos de las características microestructurales, ya que como fue descrito antes, ambas muestras presentan áreas superficiales muy similares. Adicionalmente, en la primera parte de este trabajo se mencionó que la introducción de aluminio en la estructura de Na_2ZrO_3 incrementa la captura de CO_2 a bajas temperaturas; lo cual, pareciera ser un resultado contradictorio. Sin embargo, en los resultados anteriores, las muestras eran estructuralmente diferentes a las que se utilizan en esta parte, ya que los átomos de aluminio estaban aleatoriamente localizados en posiciones cristalinas de sodio y zirconio, de acuerdo a las ecuaciones de la notación Kröger-Vink anteriormente presentadas (ver ecuaciones 11 y 12).

Sin embargo, en la actual solución sólida Al- Na_2ZrO_3 ($\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$) los espectros de resonancia del ^{27}Al muestran que los átomos de aluminio están localizados sólo en las posiciones cristalinas de zirconio (Figura 23). Por lo tanto, únicamente la segunda ecuación de Kröger-Vink puede ser aplicada en este caso. Esta variación estructural quizá puede haber inducido la disminución en la captura de CO_2 observada a bajas temperaturas en la muestra $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, en comparación con las muestras reportadas anteriormente. Al parecer las vacancias de sodio son muy importantes en la quimisorción de CO_2 a bajas temperaturas.

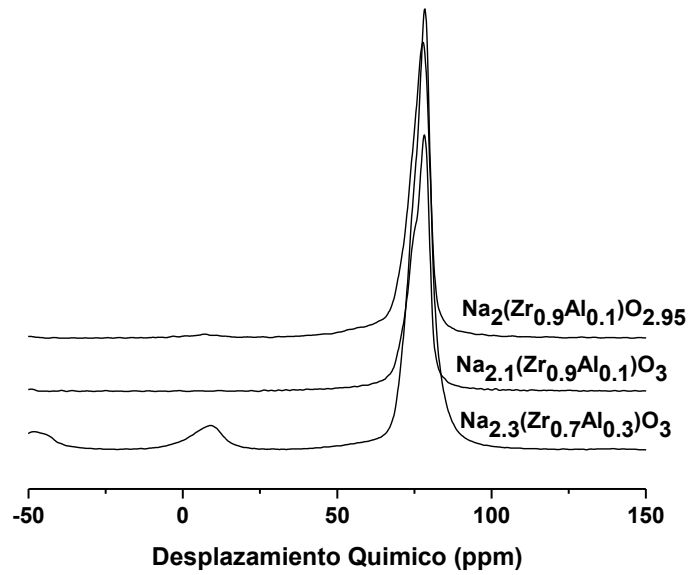
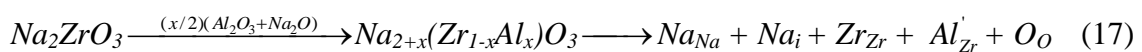


Figura 23. ^{27}Al RMN MAS de las soluciones solidas de Al- Na_2ZrO_3 .

Para corroborar esta hipótesis, se prepararon otras dos muestras: $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$, buscando disminuir la presencia de vacancias de sodio pero, al mismo tiempo, incrementado la sustitución de aluminio en las posiciones cristalinas de zirconio. La Figura 23 muestra los espectros de ^{27}Al RMN de estas muestras, es evidente que $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (solución sólida inicial) y $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ solo presentan una señal de ^{27}Al NMR alrededor de 68 ppm, la cual corresponde a la coordinación tetraédrica. Es decir, los átomos de aluminio están localizados en las posiciones cristalinas de zirconio. Sin embargo, en el caso de $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ aparece una segunda señal de ^{27}Al NMR a 5 ppm, lo que indica que algunos átomos de aluminio están localizados en las posiciones cristalinas de sodio (coordinación octaédrica). En este caso, las estructuras $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ pueden ser representadas por la siguiente notación de Kröger-Vink, donde no se considera la presencia de vacancias:



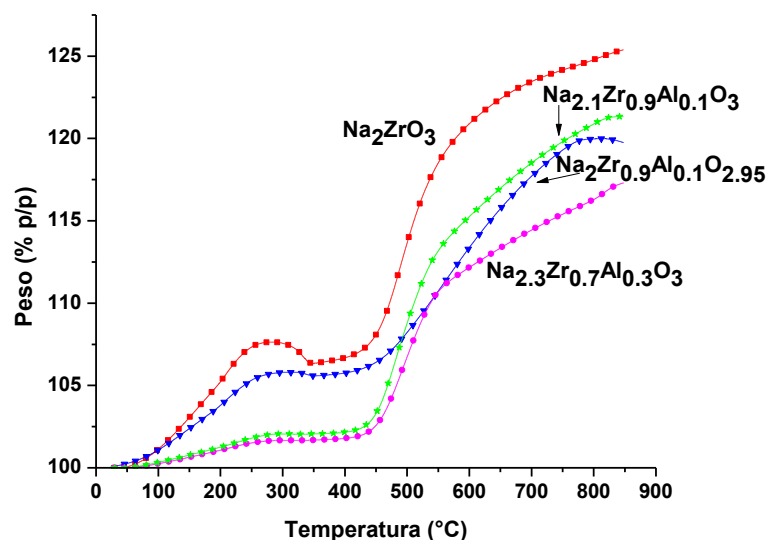
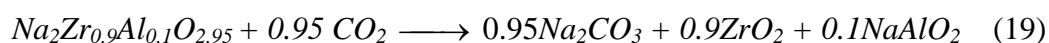
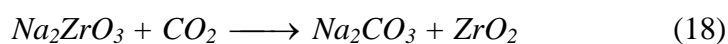


Figura 24. Termogramas dinámicos del Na_2ZrO_3 y las diferentes soluciones sólidas $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, $\text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$ y $\text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$, en flujo de CO_2 .

La Figura 24 muestra los termogramas de captura de CO_2 de las 4 muestras entre 30 y 850 °C; como era de esperarse la quimisorción a bajas temperaturas decrece en el siguiente orden: $\text{Na}_2\text{ZrO}_3 > \text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95} > \text{Na}_{2.1}\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3 > \text{Na}_{2.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$. Este comportamiento puede atribuirse a las modificaciones en la fuerza de enlace Na-O debido a las diferencias de electronegatividad entre Zr (1.4) y Al (1.5). Además, en $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, la presencia de vacancias puede generar una redistribución de carga distinta que modifica también la fuerza de enlace Na-O. Por lo tanto, la reducción de vacancias de sodio disminuye la quimisorción de CO_2 . Hay que señalar que la solución sólida correspondiente (A110), estudiada en la primera parte de este trabajo, con átomos de aluminio en posiciones tetraédricas y octaédricas, presenta la mayor quimisorción de CO_2 a bajas temperaturas. En esos casos, la presencia de átomos de aluminio octaédricamente coordinados era más importante en la muestra A130, confirmando así, la importancia de la presencia de vacancias en este intervalo de temperatura.

Regresando a la Figura 22, se presenta un pequeño proceso de desorción en el segundo intervalo de temperatura (275 – 400 °C); la pérdida de peso corresponde al equilibrio dinámico quimisorción-desorción de CO₂. Antes del proceso de desorción, el Na₂ZrO₃ ha quimisorbido más CO₂ que Na₂Zr_{0.9}Al_{0.1}O_{2.95}, y como consecuencia Na₂ZrO₃ desorbe también más CO₂. En este caso, el proceso de desorción no depende de la estructura original o de los defectos, sino que es producida por la nueva capa externa compuesta de ZrO₂, Na₂CO₃ y NaAlO₂ en el caso de Na₂Zr_{0.9}Al_{0.1}O_{2.95}.

Finalmente; se ha reportado que a T > 400 °C se activan diferentes procesos de difusión por lo que la quimisorción de CO₂ continua a través de la capa externa de Na₂CO₃-ZrO₂ y del Na₂ZrO₃ [15, 26, 29, 65, 77]. Es notorio que la pendiente de captura en Na₂ZrO₃ es muy parecida a la de Na_{2.1}Zr_{0.9}Al_{0.1}O₃ y Na_{2.3}Zr_{0.7}Al_{0.3}O₃, probablemente debido a la presencia de átomos de Na intercrystalino que pueden difundir en este intervalo de temperatura. Sin embargo, en las muestras Na₂Zr_{0.9}Al_{0.1}O_{2.95}, Na_{2.1}Zr_{0.9}Al_{0.1}O₃ y Na_{2.3}Zr_{0.7}Al_{0.3}O₃ la capa externa contiene NaAlO₂ además de Na₂CO₃ y ZrO₂ (ver reacciones 18 y 19), y probablemente esta fase secundaria modifique los procesos de difusión.



Por lo tanto, para corroborar el comportamiento de quimisorción de CO₂ se analizaron isotermicamente las muestras Na₂ZrO₃ y Na₂Zr_{0.9}Al_{0.1}O_{2.95} entre 200 y 850 °C como función del tiempo (Figura 25). Como era de esperarse, la quimisorción de CO₂ en Na₂ZrO₃ fue siempre mayor que en Na₂Zr_{0.9}Al_{0.1}O_{2.95}; entre 200 y 450 °C el comportamiento de captura fue muy similar al observado en los experimentos TG dinámicos (Figura 24), donde incluso se detecta el equilibrio quimisorción-desorción de

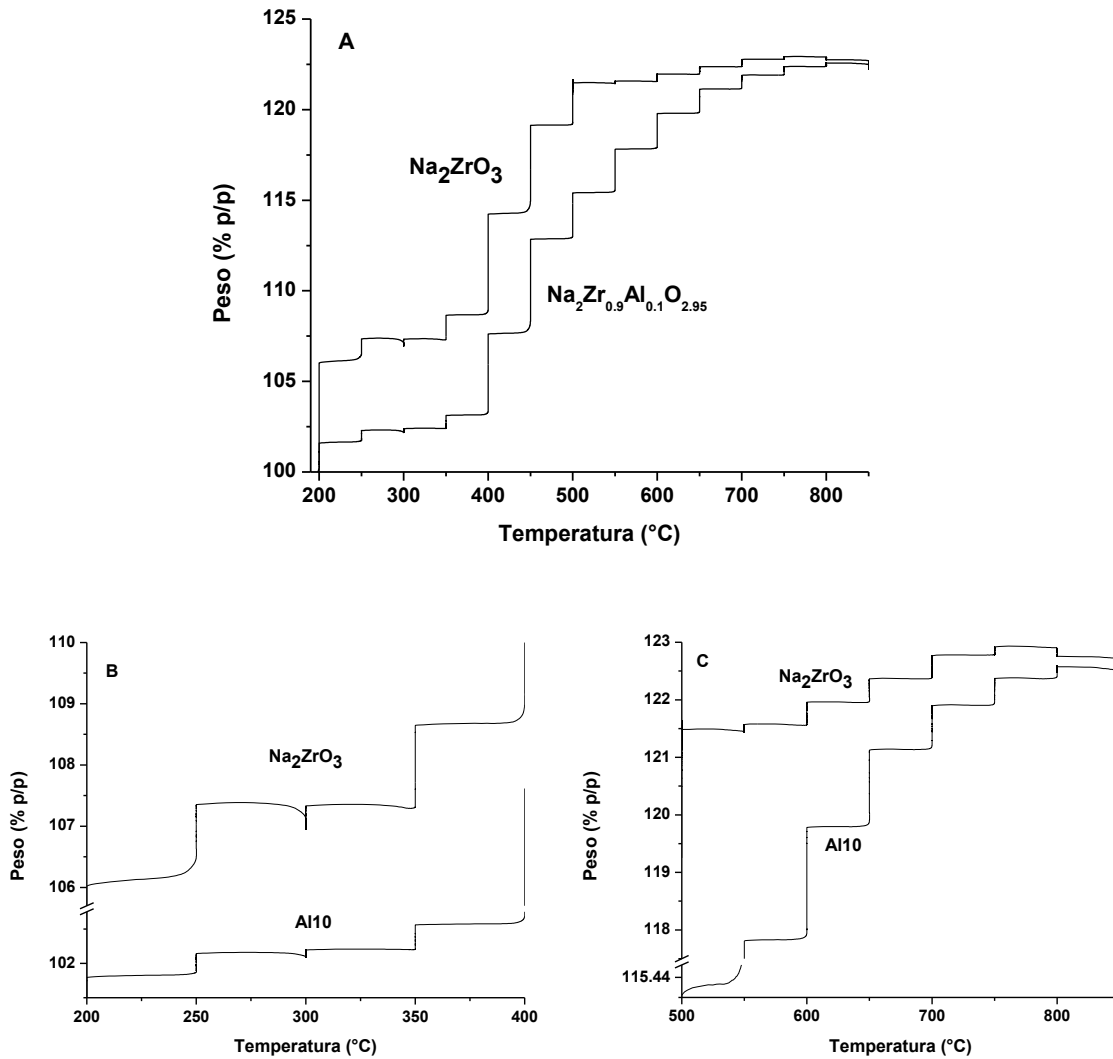


Figura 25. Experimentos isotérmicos consecutivos de Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, entre 200 y 850 °C en flujo de CO_2 (A) y acercamiento a intervalos de temperaturas entre: 200 y 400 °C (B) y 500 y 850 °C (C).

CO_2 a 300 °C (Figura 25-B). No obstante, el experimento isotérmico consecutivo de Na_2ZrO_3 presenta discontinuidad entre 550 y 600 °C, asociada a una ligera pérdida de peso; aunque su correspondiente termograma dinámico (Figura 24) presentó un ligero incremento exponencial de peso en el mismo intervalo de temperatura. Este efecto se puede asociar a los cambios microestructurales producidos en la capa externa de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ durante la quimisorción de CO_2 en Na_2ZrO_3 . Se ha reportado que la capa

externa de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ contiene mesoporos cuando se produce a $T < 500\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, si el proceso de quimisorción de CO_2 se produce a $T \geq 550\text{ }^\circ\text{C}$, la capa externa de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ sinteriza, y la mesoporidad desaparece [65]. En el presente caso, los experimentos isotérmicos consecutivos permitieron cierto grado de equilibrio en la quimisorción de CO_2 , cuando la capa externa de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ sinteriza se debe producir una desorción parcial de CO_2 . Se debe señalar que este efecto no se observa en la muestra $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$. En consecuencia, la presencia de NaAlO_2 en la capa externa probablemente genera cambios microestructurales durante la evolución térmica.

Para corroborar lo anterior, se realizó nuevamente un análisis de adsorción-desorción de N_2 al producto isotérmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ de $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (Figura 26). La muestra presenta una isoterma de adsorción-desorción de N_2 tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [79, 80].

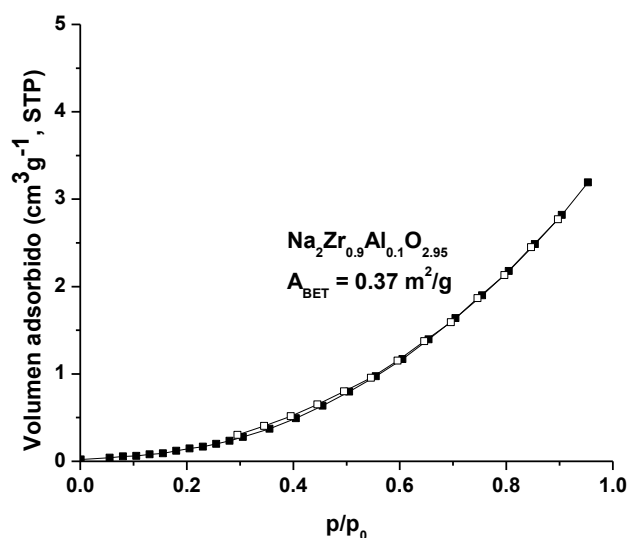


Figura 26. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del producto isotérmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$, y área superficial calculada por el modelo BET.

Como se mencionó anteriormente, las isothermas tipo II son características de materiales no porosos. El área superficial calculada de acuerdo al modelo BET fue de $0.37 \text{ m}^2/\text{g}$, 47 % menor a la inicial ($0.70 \text{ m}^2/\text{g}$). Sin embargo, se observa un aumento en el volumen adsorbido debido a la diferencia de afinidad en multicapas ya que el adsorbente ha cambiado, previo al estudio isotérmico el adsorbente era $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ y después de éste el adsorbente es una mezcla de Na_2CO_3 , ZrO_2 , NaAlO_2 y Al_2O_3 . Volviendo al experimento multi-isotérmico (Figura 25) a $T \geq 550 \text{ }^\circ\text{C}$ no se observa aumento en la quimisorción de CO_2 en Na_2ZrO_3 , ya que como se mencionó anteriormente a esta temperatura sinteriza el material. Sin embargo, en la muestra $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ este efecto no es tan notorio ya que la presencia de aluminio inhibe o posterga el proceso de sinterización.

Los resultados presentados hasta este punto han mostrado que los efectos estructurales (vacancias y arreglos atómicos cristalinos) y microestructurales son factores importantes durante la quimisorción de CO_2 . Sin embargo, se ha mencionado que varios artículos relacionados con cerámicas alcalinas muestran que la quimisorción de CO_2 puede ser modificada por procesos de difusión, donde la presencia de diferentes fases secundarias puede aumentar o disminuir la reactividad en el volumen del material [15, 26, 29, 30]. En el caso de las cerámicas de litio, la capa externa está compuesta de Li_2CO_3 y de diferentes fases secundarias de litio, donde la presencia de cada una de las fases secundarias de litio puede aumentar o disminuir la quimisorción de CO_2 , dependiendo de los coeficientes de difusión [15]. Con base en esta exposición, fue analizada la conductividad iónica de las fases de sodio involucradas en el sistema: Na_2ZrO_3 , $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, Na_2CO_3 y NaAlO_2 .

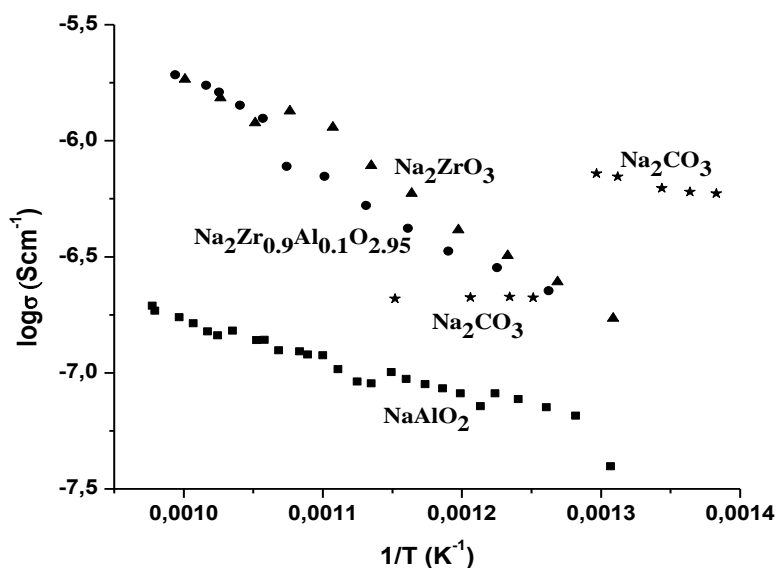


Figura 27. Conductividad iónica de las diferentes fases de sodio (Na_2ZrO_3 , $\text{Na}_2\text{Zr}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{2,95}$, Na_2CO_3 y NaAlO_2) involucradas en la quimisorción de CO_2 , a diferentes temperaturas.

La Figura 27 muestra la tendencia en conductividad iónica de las diferentes fases de sodio involucradas en la quimisorción de CO_2 . De forma general, la conductividad de todas las fases aumenta conforme aumenta la temperatura, excepto en el Na_2CO_3 , en el cual la conductividad iónica decrece entre 520 y 595 °C, intervalo de temperatura en el que permanece inalterada. La conductividad iónica disminuye en el siguiente orden: Na_2CO_3 (450-495 °C) > Na_2ZrO_3 > $\text{Na}_2\text{Zr}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_3$ > Na_2CO_3 (520-595 °C) > NaAlO_2 . Estos resultados coinciden con el comportamiento de quimisorción de CO_2 a temperaturas superiores a 400 °C, donde los procesos difusivos se han activado y la composición de la capa externa juega un papel importante. Por lo tanto, la presencia de NaAlO_2 en la capa externa disminuye los procesos difusivos en comparación con Na_2CO_3 . Esto debido a que la conductividad iónica del NaAlO_2 es menor que la del Na_2CO_3 . Por lo que la presencia de NaAlO_2 en la capa externa debe disminuir los procesos difusivos de sodio.

Además, a partir de un gráfico tipo Arrhenius ($\ln\sigma T$ vs $1/T$, Figura 28), es posible determinar, la energía de activación para el proceso de conductividad iónica (ecuación 20):

$$\ln\sigma T = -\left(\frac{E_a}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (20)$$

donde:

σ = conductividad iónica (Scm^{-1})

T = temperatura de medición (K)

E_a = energía de activación para el proceso de conductividad iónica (eV)

k_B = constante de Boltzmann ($8.617 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$)

A = constante de Arrhenius

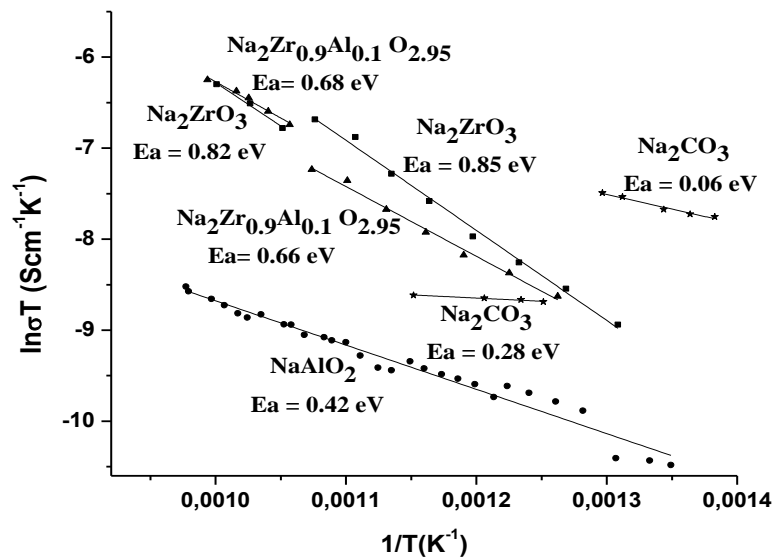


Figura 28. Energías de activación de las diferentes fases de sodio (Na_2ZrO_3 , $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, Na_2CO_3 y NaAlO_2) involucradas en la quimisorción de CO_2 , a diferentes temperaturas.

En la figura 27 observamos que el proceso de conducción es activado térmicamente; cuando se grafica $\ln\sigma T$ vs $1/T$ (Figura 28), se obtienen tendencias lineales cuya pendiente se asocia a la energía de activación necesaria para este proceso. En este caso, se presentan rectas con dos pendientes por lo que se presume la posibilidad de un cambio en el mecanismo de conducción o en los portadores de carga. La Tabla 3 muestra los valores de E_a en función de la temperatura para las diferentes fases de sodio involucradas en el proceso de quimisorción de CO_2 .

Tabla 3. Energías de activación de las diferentes fases de sodio involucradas en la quimisorción de CO_2 en el Na_2ZrO_3 y el $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$, a diferentes intervalos de temperatura.

T (°C)	Muestra	E_a (eV)	R^2
450-495	Na_2CO_3	0.06	0.96686
520-595	Na_2CO_3	0.28	0.97035
491-656	Na_2ZrO_3	0.85	0.99318
678-726	Na_2ZrO_3	0.82	0.98509
519-658	$\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$	0.66	0.99071
673-733	$\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$	0.68	0.98032
468-750	NaAlO_2	0.42	0.96864

Las energías de activación de Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ no presentan cambios significativos con respecto a la temperatura, siendo menor la E_a de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ (~0.66 eV); por su parte la E_a de NaAlO_2 se mantuvo constante entre 468-750 °C (0.42 eV).

Las mediciones de conductividad iónica y los cálculos de energía de activación muestran que a pesar de que la E_a del NaAlO_2 (0.42 eV) es menor que la del Na_2ZrO_3 y

la del $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ (0.85 y 0.66 eV, respectivamente), esta es importantemente mayor que la del Na_2CO_3 (0.06-0.28 eV); fase con la cual es comparable durante el proceso de captura. Además la conductividad del NaAlO_2 es la más baja observada dentro de todas las fases estudiadas, lo que confirma que la presencia de NaAlO_2 como fase secundaria no favorece los procesos difusivos y por ende no beneficia en la quimisorción de CO_2 .

3.6 Efecto de la modificación microestructural del Na_2ZrO_3 y el $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ en la captura de CO_2

Los materiales Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$, sintetizados en la sección 3.5 fueron modificados microestructuralmente mediante un proceso de molienda mecánica durante 15, 30, 60 y 90 minutos. Este procedimiento se realizó para observar el efecto de la molienda sobre la estructura y microestructura de los materiales. La Figura 29 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras Na_2ZrO_3 (Figura 29-A) y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ (Figura 29-B) antes y después de los procesos de modificación por molienda mecánica. Ambos materiales preservan la estructura de Na_2ZrO_3 . En las muestras molidas las señales de difracción se vuelven más amplias y menos intensas. El tamaño de los cristales fue calculado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, las muestras originales presentan cristales con un diámetro de 22 y 25 nm, en $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ y Na_2ZrO_3 , respectivamente. Después de 15 min de molienda mecánica el tamaño de los cristales se reduce a 13 y 16 nm, en $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ y Na_2ZrO_3 , respectivamente; al aumentar el tiempo de molienda no se observa mayor reducción en el tamaño de los cristales. Además, no hay evidencia de la formación de alguna otra fase secundaria.

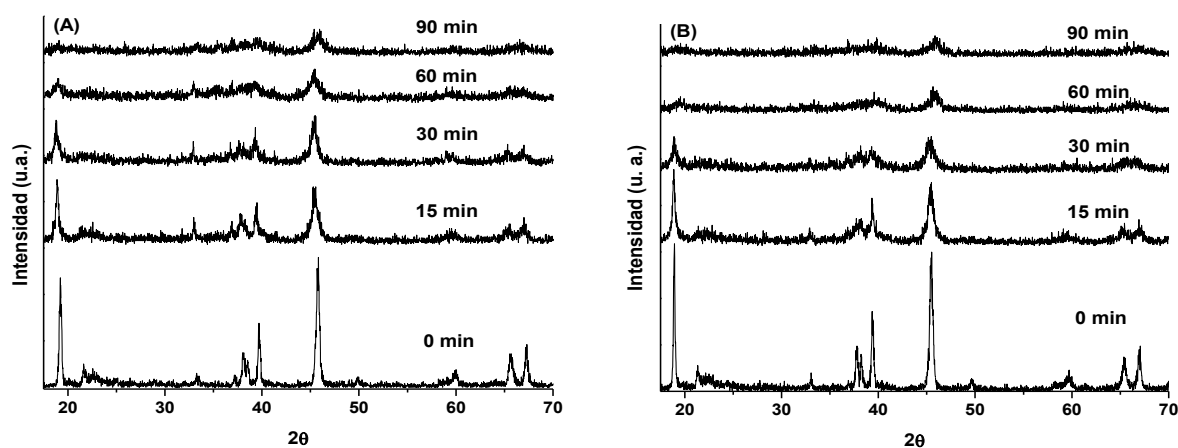


Figura 29. Patrones de DRX de Na_2ZrO_3 (A) y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ (B) antes y después de los diferentes tiempo de molienda.

Para complementar los resultados obtenidos por DRX se realizó el análisis de ^{27}Al RMN MAS a la muestra $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$, con el objetivo de elucidar si la molienda mecánica genera algún cambio en la coordinación del aluminio. La Figura 30 muestra los espectros de ^{27}Al RMN MAS de la solución sólida $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ antes y después de la modificación por molienda mecánica, donde se observa una señal intensa de resonancia centrado a 77-78 ppm y otra señal muy débil a 7-9 ppm (recuadro en la Figura 30), que corresponden a átomos de aluminio tetra- y hexa-coordinado, respectivamente. En este caso, los átomos de aluminio están casi totalmente localizados en posiciones estructurales tetra-coordinadas correspondientes a zirconio y la estructura cristalina permanece sin cambios después del proceso de molienda. Es posible que los pocos átomos de aluminio hexa-coordinados se deban a la presencia de una mayor cantidad de átomos de aluminio en la superficie del material, lo que coincide con el incremento en el área superficial BET (ver más adelante).

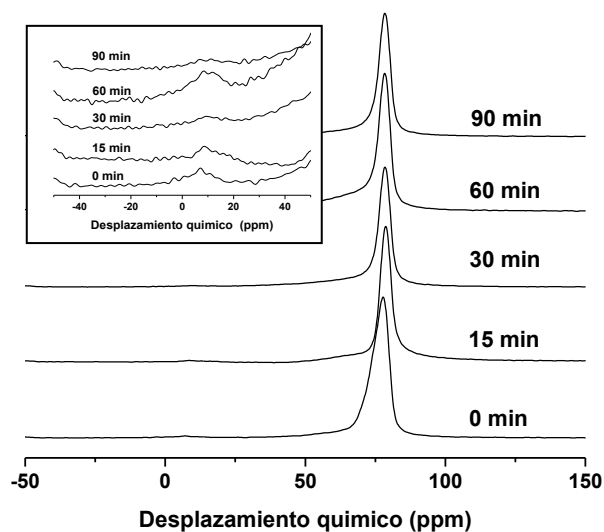


Figura 30. Espectros de ^{27}Al RMN MAS de la solución sólida $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ antes y después del proceso de modificación por molienda mecánica a diferentes tiempos.

Para continuar se realizaron análisis microestructurales por de adsorción-desorción de N_2 y MEB. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de la solución sólida $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ antes y después de 15 minutos de molienda mecánica se muestran en la Figura 31. Ambas muestras presentan isotermas tipo II con estrechos rizados de histéresis H3, de acuerdo a la IUPAC, los cuales corresponden a materiales no porosos o macroporosos [79, 80]. La muestra inicial $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ sintetizada mediante reacción en estado sólido presenta una área superficial BET de $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, después del proceso de molienda el área superficial BET es igual a $5.9 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos resultados muestran que la solución sólida $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ modificada por molienda mecánica tiene 8 veces más área superficial después de solo 15 minutos de molienda.

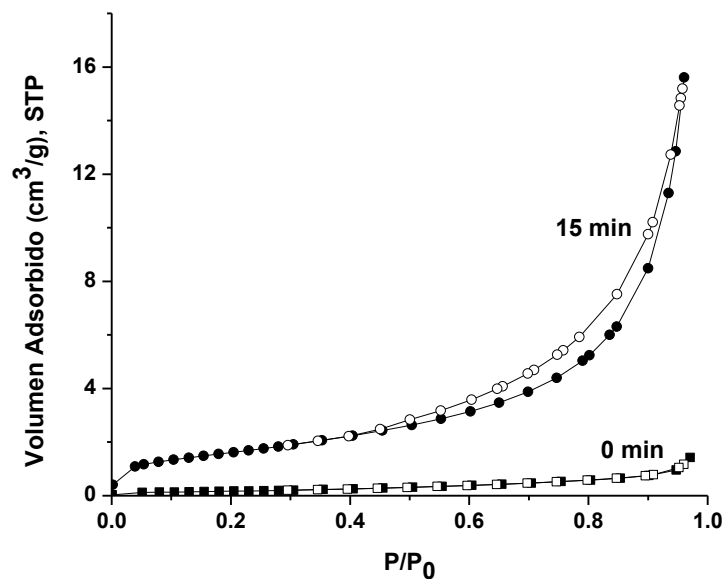


Figura 31. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de la solución sólida $Na_2(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95}$ antes y después de 15 min de molienda mecánica.

La Tabla 4 muestra los valores de área superficial obtenidos al ajustar los datos de las isotermas de N_2 de todas las muestras al modelo BET. Todas las muestras molidas presentan mayor área superficial que las muestras iniciales de Na_2ZrO_3 y $Na_2(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95}$, 0.70 y 0.76 m^2/g , respectivamente. Es decir, en el Na_2ZrO_3 , tiempos de molienda mayores a 15 min no aumentan el área superficial, mientras que en $Na_2(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95}$ se reduce el área superficial. Por lo que un incremento en el tiempo de molienda debió incrementar la temperatura dentro del sistema, sinterizando las partículas y disminuyendo el área superficial.

Tabla 4. Valores de área superficial BET de Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ antes y después del proceso de molienda mecánica.

Tiempo (min)	Área Superficial (A_{BET} , m^2/g)	
	Na_2ZrO_3	$\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$
0	0.76	0.70
15	1.52	5.91
30	1.46	1.08
60	1.36	1.05
90	1.56	1.18

Las Figuras 32 y 33 muestran las imágenes de MEB de las muestras de Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ antes y después del proceso de molienda. El Na_2ZrO_3 presenta partículas similares a placas hexagonales densas (Figura 32-A), con un tamaño promedio de partícula de 3-5 μm . Sin embargo, las muestras molidas presentan importantes cambios morfológicos; una molienda por 15 minutos produce aglomerados de 5 μm (Figura 32-B) compuestos por pequeñas partículas ($\leq 500 \text{ nm}$), después de 60 minutos de molienda (Figura 32-C) se observan los mismos aglomerados. Además, es evidente que la carbonatación superficial en las muestras se eleva conforme aumenta el tiempo de molienda, ya que como se explicó anteriormente la fase clara corresponde al Na_2ZrO_3 y la oscura a Na_2CO_3 (ver sección 3.2).

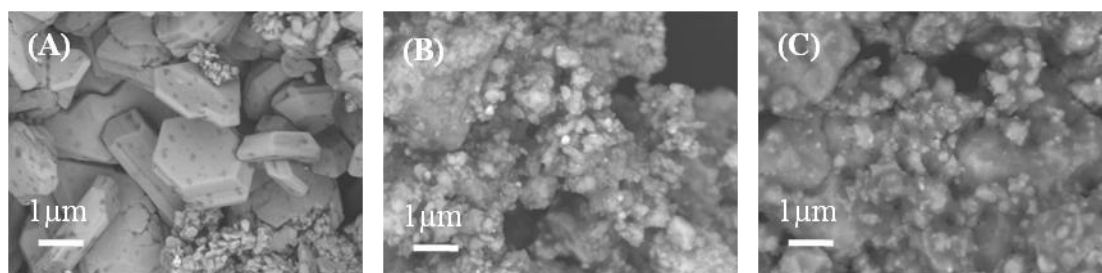


Figura 32. Imágenes de MEB de Na_2ZrO_3 preparado por reacción en estado sólido antes (A) y después de 15 min (B) y 60 min (C) de modificación por molienda mecánica.

En el mismo sentido, la morfología de la solución sólida $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ varió considerablemente después del proceso de molienda. La solución sólida inicialmente presenta partículas densas y largas de 1-2 μm (Figura 33-A), las cuales no se parecen a las partículas de Na_2ZrO_3 , ya que la presencia de aluminio induce importantes cambios en la morfología de la muestra. Después de 15 y 60 minutos del proceso de molienda (Figuras 33-B y 33-C) las partículas disminuyen su tamaño (≤ 500 nm) lo que conduce a una mayor rugosidad y a la formación de aglomerados. En las imágenes se observa claramente que ambas muestras después del proceso de molienda mecánica tienen partículas de menor tamaño y rugosidad superficial compleja. Nuevamente, como ocurrió en Na_2ZrO_3 , en la solución $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ después de 60 minutos de molienda se identifican dos fases superficiales debido al contraste de fases, lo cual corresponde al proceso de carbonatación. Todas estas características morfológicas son consistentes con los resultados de adsorción-desorción de N_2 presentados anteriormente. De hecho, investigaciones previas reportan que la modificación de ciertos materiales a través de un proceso de molienda mecánica mejora la quimisorción de CO_2 [15, 77].

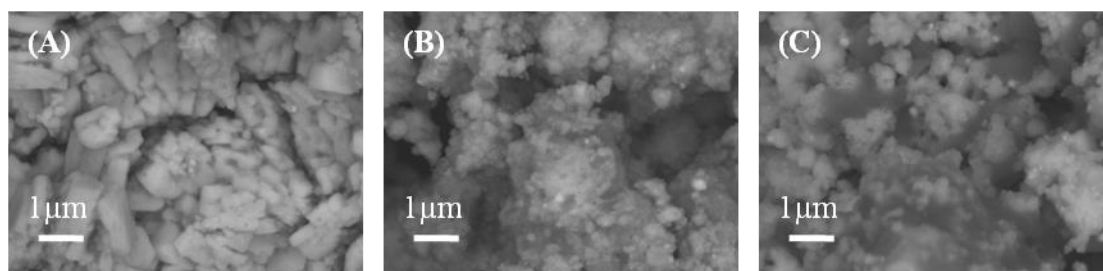


Figura 33. Imágenes de MEB de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ preparado por reacción en estado sólido antes (A) y después de 15 min (B) y 60 min (C) de modificación por molienda mecánica.

Para analizar la influencia de la modificación superficial por el proceso de molienda en las propiedades de captura de CO_2 , se realizaron diferentes experimentos termogravimétricos. La Figura 34 presenta las curvas dinámicas en flujo de CO_2 de Na_2ZrO_3 antes y después de los diferentes tiempos de molienda. Las curvas describen el comportamiento típico de quimisorción de CO_2 observado en Na_2ZrO_3 [40, 63, 65-67] sólo con algunas modificaciones. Primero, la muestra Na_2ZrO_3 (antes del proceso de molienda) presenta una quimisorción de CO_2 superficial (7.6 % p/p) a bajas temperaturas (30-280 °C), lo cual sugiere la formación de una capa externa de Na_2CO_3 y ZrO_2 . Después, entre 280 y 400 °C, se presenta un pequeño proceso de desorción (equilibrio dinámico quimisorción-desorción), seguido por un periodo de inactividad. Finalmente, a $T > 400$ °C, se activan distintos procesos de difusión y la quimisorción de CO_2 continua a través del volumen del cristal (24.8 % p/p). La quimisorción de CO_2 teórica debería corresponder a un incremento de peso igual a 23.7 % p/p [63], por lo que el aumento en la sorción de CO_2 (1.1 % p/p) quizá pudo producirse en la capa externa porosa de Na_2CO_3 - ZrO_2 .

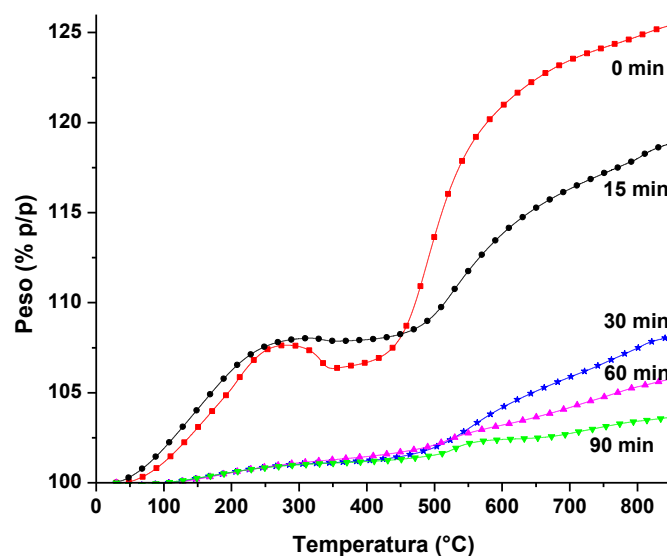


Figura 34. Gráficos dinámicos termogravimétricos en flujo de CO_2 de Na_2ZrO_3 antes y después de diferentes tiempos de molienda.

La muestra Na_2ZrO_3 molida durante 15 min presenta un comportamiento general similar. Sin embargo, al parecer entre 30 y 280 °C esta muestra quimisorbe CO_2 más rápido que la muestra sin molienda ya que el incremento de peso es siempre mayor; no obstante, el máximo peso ganado a 280 °C es muy similar en ambas muestras (~ 7.6 % p/p). Además, el proceso de desorción casi no fue evidente. Esto puede explicarse en función de los cambios microestructurales producidos después de 15 min de molienda donde el área superficial se incrementó. En consecuencia, el incremento en el área superficial pudo haber inducido un cambio en la interfase sólido-gas disminuyendo la saturación de la interfase y consecuentemente modificando el equilibrio quimisorción-desorción [25]. A temperaturas altas ($T > 400$ °C), la quimisorción de CO_2 se reduce después del proceso de molienda, de nuevo, si la interfase sólido-gas no se satura, el proceso de difusión quizá pudo haber sido modificado.

A pesar de que las muestras con 30, 60 y 90 minutos del proceso de molienda presentan valores similares de área superficial a la muestra con 15 min de molienda, estas tres muestras presentan un comportamiento diferente. La quimisorción superficial de CO₂ es muy lenta y continua hasta $T \geq 500$ °C (el peso máximo ganado en esta etapa es solo del 2 % p/p), no se observa el equilibrio quimisorción-desorción y el peso final disminuye con el tiempo de molienda, de 8.0 a 3.5 % p/p. Este comportamiento puede explicarse mediante un efecto de pasivación de la superficie debido al proceso de carbonatación observado por el análisis de MEB; en otras palabras, estas muestras ya han quimisorbido CO₂.

Por otra parte, la solución sólida Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95} (Figura 35) exhibe un comportamiento muy interesante en la quimisorción de CO₂ como función del tiempo de molienda. Primero, la muestra sin proceso de molienda presenta el comportamiento típico descrito anteriormente para Na₂ZrO₃. Sin embargo, los incrementos de peso son menores que los obtenidos en Na₂ZrO₃, solo 5.7 % p/p a temperaturas entre 30-280 °C (quimisorción superficial) y 20 % p/p a temperaturas elevadas (quimisorción controlada por procesos difusivos). En este sentido, el resultado está de acuerdo con lo descrito anteriormente donde se indicó que la adición de aluminio incrementa la quimisorción superficial (quimisorción de CO₂ a $T \leq 280$ °C) en soluciones sólidas de Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O_{2.95}, siempre y cuando los átomos de aluminio estén localizados en posiciones tetra- y hexa- coordinado. En esta sección del trabajo, los átomos de aluminio están localizados principalmente en posiciones tetraédricas lo cual probablemente reduce la reactividad superficial y con ello disminuye la quimisorción de CO₂. Además, la elevada carbonatación observada en las soluciones (imágenes de MEB, Figura 33) también reduce la quimisorción de CO₂ a diferentes temperaturas.

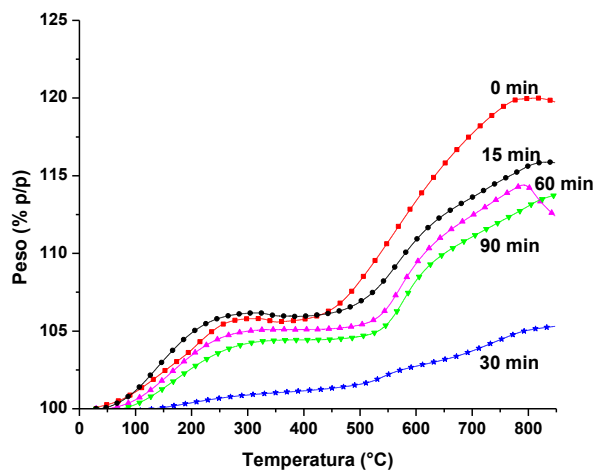


Figura 35. Gráficos dinámicos termogravimétricos en flujo de CO_2 de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ antes y después de diferentes tiempos de molienda.

Después, cuando se aplica la molienda mecánica, los cambios estructurales y microestructurales inducen un comportamiento diferente en las soluciones sólidas. A bajas temperaturas, la muestra sometida a 15 min de molienda, quimisorbe CO_2 más rápido que la muestra sin molienda, como ocurre en el caso de Na_2ZrO_3 . Esta muestra tiene la mayor área superficial ($5.9 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que incrementa la quimisorción superficial, pero no así la quimisorción final de CO_2 (15.5 % p/p). No obstante, al aumentar el tiempo de molienda no se observa una mejora en la captura de CO_2 , ya que se produce nuevamente el efecto de pasivación por carbonatación.

Para corroborar la pasivación en la superficie de las muestras, se realizaron diversos análisis termogravimétricos a la muestra $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$. La Figura 36-A muestra los análisis TG y DTG (primera derivada de la curva TG) de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ después de 15 min del proceso de molienda bajo flujo de N_2 . Inicialmente la muestra perdió 2 % p/p antes de 100°C , correspondiente a la evaporación de agua, después, se observó el proceso de deshidroxilación [82] hasta 340°C , donde la pérdida de peso fue de aproximadamente 5 % p/p. Finalmente, una tercera

pérdida de peso (7 % p/p) se produjo a temperaturas entre 500 y 710 °C, la cual corresponde al proceso de descarbonatación superficial; los carbonatos y los hidroxilos no estaban presentes en la muestra original, por lo que el CO₂ y los OH⁻ debieron quimisorberse del medio ambiente durante los procesos de manipulación o molienda, modificando los resultados de quimisorción.

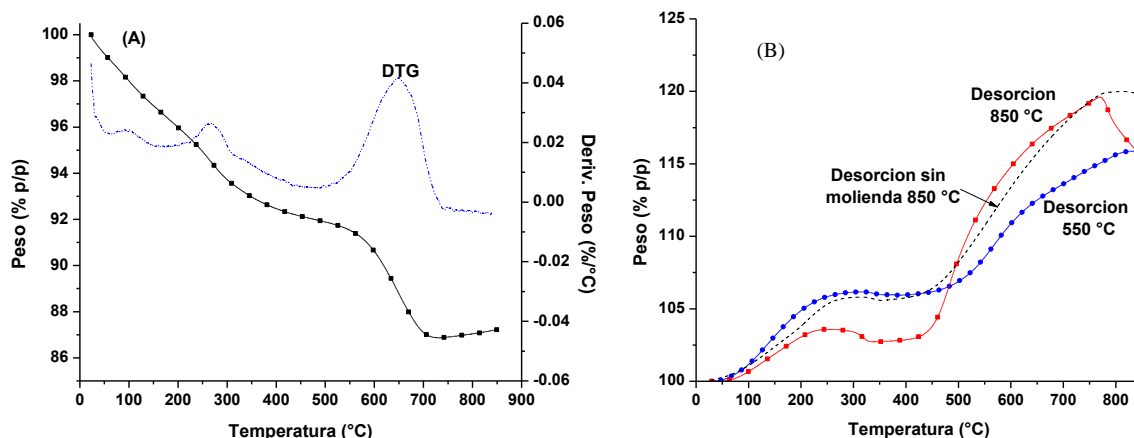


Figura 36. Gráficas de TG-DTG de Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95} después de 15 min del proceso de molienda en flujo de N₂ (A) y análisis termogravimétrico dinámico en flujo de CO₂ con desorciones a 550 y 850 °C.

La figura 36-B presenta el proceso dinámico de carbonatación de CO₂ en la muestra Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95} previamente activada, en flujo de N₂, a 550 (temperatura de activación utilizada en los resultados presentados en las figuras 34 y 35) y 850 °C. Cuando la muestra se somete a un proceso de activación de 850 °C se pierde totalmente el efecto de la molienda mecánica ya que la muestra sinteriza. Por lo tanto, la muestra fue llevada a activación a 550 °C (para evitar el efecto de sinterización), donde la quimisorción superficial de CO₂ mejoró ligeramente pero la quimisorción final de CO₂ disminuyó. Así, la activación realizada a 550 °C no es suficiente para descarbonatar la muestra, como se muestra en la Figura 36–A.

Los resultados descritos arriba muestran que los cambios microestructurales producidos por la molienda mecánica afectan principalmente la quimisorción superficial de CO_2 . Por lo que se realizaron diferentes experimentos isotérmicos de quimisorción de CO_2 , las figuras 37 y 38 muestran las curvas isotérmicas de Na_2ZrO_3 y $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ después de 15 min del proceso de molienda a temperaturas entre 100 y 450 °C. La figura 37 muestra las isoterma de Na_2ZrO_3 , en principio, a 100 °C, la muestra no presenta ningún incremento de peso, lo cual indica claramente que no ha habido quimisorción de CO_2 .

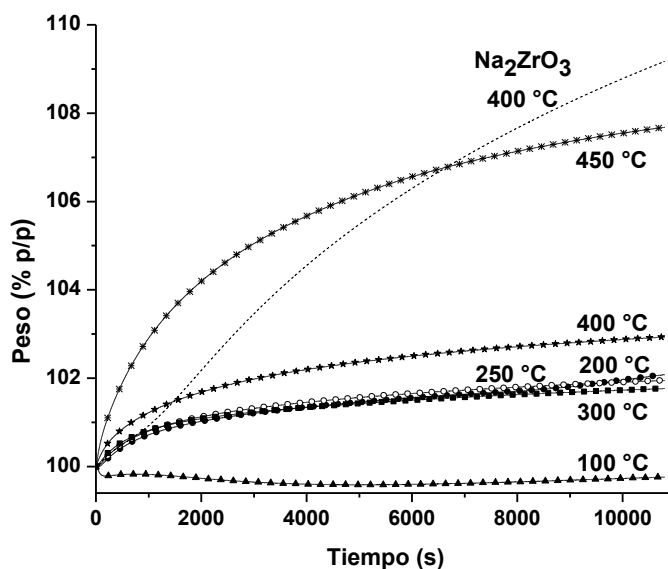


Figura 37. Análisis isotérmicos de Na_2ZrO_3 después de 15 min del proceso de molienda a diferentes temperaturas, y comparación con la isoterma a 400 °C de la muestra de Na_2ZrO_3 sin proceso de molienda; en flujo de CO_2 .

Después, si la temperatura aumenta entre 200 y 300 °C, la quimisorción de CO_2 incrementa ligeramente (1.8-2.0 % p/p), en este sentido, trabajos previos indican que, a 300 °C la quimisorción se reduce significativamente porque se presenta el equilibrio quimisorción-desorción de CO_2 . Este comportamiento no es totalmente claro debido al

cambio en la interfase sólido-gas descrito anteriormente. Sin embargo, entre 400 y 450 °C la quimisorción incrementa considerablemente alcanzando el 7.7 % p/p.

Además, se incluye la isoterma a 400 °C de la muestra original de Na_2ZrO_3 , claramente se observa que a tiempos cortos ($t \leq 1000$ s) la velocidad de captura de CO_2 , a 400 y 450 °C, es más rápida en las muestras con molienda que en la muestra de Na_2ZrO_3 original. A tiempos largos, Na_2ZrO_3 con molienda mecánica solo quimisorbe 1.8, 2.9 y 7.7 % p/p, a 300, 400 y 450 °C, respectivamente (después de 180 minutos); mientras que la muestra de Na_2ZrO_3 sin molienda a 400 °C, quimisorbe 9.1 % p/p en el mismo periodo de tiempo. Es decir, tres veces más CO_2 que la muestra con molienda a la misma temperatura. Estos resultados confirman que el proceso de molienda mejora la captura superficial de CO_2 , simplemente porque se incrementa el área superficial, pero el proceso en volumen no parece ser mejorado. La diferencia observada al final del experimento entre la muestra original y las muestras molidas debe corresponder a la carbonatación previa que ocurre en las muestras molidas, la cual decrece la quimisorción de CO_2 durante los experimentos isotérmicos.

Por otra parte, los gráficos isotérmicos de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ después de 15 minutos del proceso de molienda se muestran en la Figura 38, observándose un comportamiento similar a la muestra Na_2ZrO_3 . A 100, 200 y 250 °C, la muestra quimisorbe 0.8, 2.3 y 4.8 % p/p, respectivamente; después, a 300 °C la quimisorción disminuye a 1.7 % p/p. Como se mencionó anteriormente, el decremento observado a esta temperatura corresponde al equilibrio superficial quimisorción-desorción de CO_2 . Después, a las temperaturas de 400 y 450 °C se incrementa nuevamente a 2.3 y 9.8 % p/p, una vez que los procesos de difusión se activan térmicamente.

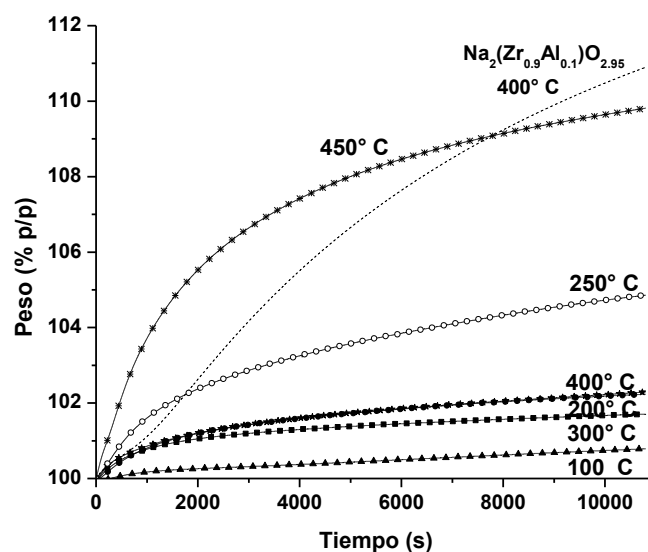


Figura 38. Análisis isotérmicos de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ después de 15 min del proceso de molienda a diferentes temperaturas, y comparación con la isoterma a 400 °C de la muestra de $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{2.95}$ sin proceso de molienda; en flujo de CO_2 .

Cuando la isoterma a 400 °C de la muestra original se compara con la isoterma de la muestra molida a la misma temperatura, es posible observar que durante los primeros 1000 segundos las curvas se ajustan muy bien entre ellas, pero inesperadamente la muestra molida detiene su quimisorción de CO_2 mientras que la muestra original continúa quimisorbiendo. Este comportamiento corresponde a la pasivación superficial producida en las muestras molidas.

Finalmente, las isotermas fueron ajustadas al modelo de la doble exponencial, previamente descrito, dado que se presentan los procesos de quimisorción de CO_2 en la superficie de las partículas y quimisorción de CO_2 controlada cinéticamente por procesos de difusión.

Tabla 5. Parametros cineticos de quimisorción de CO₂ de Na₂ZrO₃ y Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95} antes y después del proceso de molienda mecanica durante 15 min.

	T (°C)	A	B	C	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	R^2
Na₂ZrO₃	300	-0.41022	-2.71314	103.08721	1.8 x 10 ⁻³	5.0 x 10 ⁻⁵	0.99985
	400	0.99637	-13.20755	112.3598	1.6 x 10 ⁻³	1.3 x 10 ⁻⁴	0.99983
	500	-12.89124	-2.76275	113.96547	1.6 x 10 ⁻³	3.8 x 10 ⁻⁴	0.99749
Na₂ZrO₃ 15 min	300	-0.82936	-1.21063	102.04057	1.6 x 10 ⁻³	1.4 x 10 ⁻⁴	0.99987
	400	-0.93389	-2.14542	103.18822	1.6 x 10 ⁻³	1.9 x 10 ⁻⁴	0.99964
	450	-2.04033	-6.04832	108.28575	1.4 x 10 ⁻³	2.1 x 10 ⁻⁴	0.99989
Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95}	300	-0.59381	-3.33791	103.91661	2.4 x 10 ⁻³	4.0 x 10 ⁻⁵	0.99995
	400	1.56791	-15.33765	113.98338	1.4 x 10 ⁻³	1.5 x 10 ⁻⁴	0.99991
	500	-16.87084	-2.04290	116.88895	1.8 x 10 ⁻³	2.9 x 10 ⁻⁴	0.99777
Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95} 15 min	300	-0.89542	-1.17918	102.04229	1.4 x 10 ⁻³	1.1 x 10 ⁻⁴	0.99987
	400	-0.78250	-1.96981	102.81353	1.4 x 10 ⁻³	1.2 x 10 ⁻⁴	0.99959
	450	-4.10206	-6.71442	110.76921	1.0 x 10 ⁻³	1.8 x 10 ⁻⁴	0.99995

Los parámetros cinéticos, constantes pre-exponenciales y valores de R^2 obtenidos en cada temperatura se presentan en la Tabla 5. Es posible observar que en ambas muestras, con y sin proceso de molienda, los valores de k_1 son uno o dos órdenes de magnitud mayores que los obtenidos para la constante k_2 , lo cual coincide con las soluciones sólidas preparadas anteriormente y con los artículos previos [41, 63, 65, 70, 77]. En consecuencia, el proceso de quimisorción de CO₂ controlado por procesos difusivos es el paso limitante de todo el proceso de reacción. Además, a temperaturas entre 300 y 400 °C, los valores de A son más pequeños que los valores de B ; sin embargo, a temperaturas mayores ($T \geq 450$ °C) esta tendencia se invierte. Este comportamiento también se reportó anteriormente durante la captura de CO₂ en Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ (ver sección 3.4) y en otras soluciones alcalinas como Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O_{4.33} [77]. A temperaturas bajas ($T \leq 450$ °C), la capa externa es mesoporosa, y por lo tanto el proceso de quimisorción de CO₂ no se ve limitado por el

proceso de difusión en el volumen del material. Sin embargo, a temperaturas mayores a 450 °C, la capa externa probablemente sinteriza y la porosidad desaparece. En este caso, el CO₂ no es capaz de difundirse a través de la capa externa porosa. Por lo tanto, la quimisorción de CO₂ debe estar controlada por los procesos de difusión intercrystalina de sodio. En general, los parámetros cinéticos en ambas muestras son similares, es decir, el proceso de molienda no genera cambios detectables en el análisis cuantitativo.

IV. CONCLUSIONES

- Mediante reacción en estado sólido se obtuvo metazirconato de sodio (Na_2ZrO_3) y las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ y $(\text{Na}_{2-3x}\text{Al}_x)\text{ZrO}_3$. El análisis por DRX corroboró que en las soluciones sólidas donde $x \leq 0.4$ se conservó la estructura cristalina del Na_2ZrO_3 sin la formación de fases secundarias.
- La caracterización de las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ por resonancia magnética nuclear de ^{27}Al indica que los átomos de aluminio ocupan posiciones tetraédricas (sustituyendo a Zr^{4+}) o posiciones octaédricas (sustituyendo a Na^{1+}), lo cual induce la generación de distintas vacancias, debido a las variaciones de carga del catión. La presencia de átomos de aluminio en estas dos diferentes posiciones cristalinas modifica la difusión intercrystalina de sodio y la basicidad del material.
- Dentro de los resultados de MEB es posible apreciar carbonatación superficial en las muestras, bajo condiciones ambientales, atribuida al incremento de la basicidad en la superficie del material; por lo que ésta aumenta cuando el contenido de aluminio se incrementa.
- La incorporación de Al en la estructura de Na_2ZrO_3 modifica la velocidad y eficiencia del proceso de quimisorción de CO_2 en los materiales. En las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ se incrementa la quimisorción superficial de CO_2 debido al aumento de la basicidad en la superficie de las partículas. Después, entre 300 y 400 °C se presenta el equilibrio de quimisorción-desorción de CO_2 y a $T > 400$ °C se activa la captura de CO_2 controlada por procesos difusivos. Posteriormente, a temperaturas moderadas (400-550 °C) se limita la difusión de CO_2 ya que disminuye la mesoporosidad de la capa externa.

Finalmente, a temperaturas entre 600 y 700 °C, la formación de vacancias durante la síntesis favorece los procesos de difusión intercrystalina.

- La caracterización por DRX de los productos de las isoterma confirma la presencia de Na_2CO_3 como principal producto del proceso de quimisorción de CO_2 , además de la formación de NaAlO_2 como fase secundaria. El NaAlO_2 presente en la capa externa modifica los procesos de difusión.
- En el Na_2ZrO_3 y en las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$, los parámetros cinéticos indican que la quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos es el paso limitante del proceso de reacción completo. Además, en las soluciones sólidas $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$, los valores de ΔH^\ddagger indican que la quimisorción directa de CO_2 es más dependiente de la temperatura que la quimisorción de CO_2 controlada por procesos difusivos.
- Los estudios de ciclabilidad de las soluciones Al05 y Al30 muestran que los materiales presentan buenas propiedades de regeneración y estabilidad térmica después de 20 ciclos de quimisorción/desorción de CO_2 . La captura de CO_2 se estabilizó en 4.3 y 3.7 milimoles de CO_2 por gramo de material en Al05 y Al30, respectivamente. Este comportamiento se puede asociar a la disminución en la mesoporosidad de la capa externa conforme aumenta el contenido de aluminio, limitando así la difusión de CO_2 .
- Los defectos estructurales y microestructurales (vacancias y arreglos atómicos cristalinos) son factores importantes durante la quimisorción de CO_2 . En $\text{Na}_2\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.95}$, cuando los átomos de Al ocupan posiciones cristalinas de sodio y zirconio se presentan vacancias de sodio y de oxígeno, y se incrementa la quimisorción de CO_2 a bajas temperaturas. Sin embargo, cuando los átomos de Al están localizados sólo en posiciones cristalinas de zirconio, se generan

únicamente vacancias de oxígeno o átomos de Na intercrystalino. Estas variaciones estructurales provocan la disminución en la captura de CO₂ a bajas temperaturas debido a la modificación en la fuerza de enlace Na-O.

- En las soluciones solidas Al- Na₂ZrO₃, a T > 400 °C, la presencia de NaAlO₂ en la capa externa disminuye los procesos difusivos en comparación con Na₂CO₃. Esto debido a que la conductividad iónica del NaAlO₂ es menor que la del Na₂CO₃, además la energía de activación para el proceso de conductividad iónica es considerablemente mayor en NaAlO₂. Por lo que la presencia de NaAlO₂ en la capa externa debe disminuir los procesos difusivos de sodio.
- En los materiales Na₂ZrO₃ y Na₂(Zr_{0.9}Al_{0.1})O_{2.95} modificados microestructuralmente mediante un proceso de molienda mecánica se demostró que tiempos de molienda superiores a 15 minutos no aumentan el área superficial.
- Los materiales sometidos a molienda mecánica durante 15 minutos presentaron una quimisorción superficial ligeramente mayor, sin embargo, esta mejora no se observa a temperaturas mayores. Cuando se aplican mayores tiempos de molienda se presenta efecto de pasivación de la superficie debido al proceso de carbonatación que reduce significativamente la quimisorción de CO₂.
- Los parámetros cinéticos calculados para los procesos de quimisorción en las muestras modificadas microestructuralmente por molienda mecánica demuestran que el proceso de molienda no genera cambios detectables en el análisis cuantitativo.

REFERENCIAS

1. CO₂ Emissions from Fuel Combustion: Highlights. *Statistics Publication of the International Energy Agency*, 2012.
2. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de estadísticas Ambientales, Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental. *SEMARNAT*, 2012.
3. Reddy, E.; Smirniotis, P. High-Temperature Sorbents for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 7794–7800.
4. Lee, K.; Beaver, M.; Caram, H.; Sircar, S. Reversible Chemisorbents for Carbon Dioxide and Their Potential Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 8048–8062.
5. Schrag, D. Confronting the Climate-Energy Challenge. *Elements.* 2007, 3, 171–178.
6. Pfeiffer, H. Advances in CO₂ Conversion and Utilization. *ACS Symposium Series.* 2010, 1056, Capitulo 15, 233-253.
7. Hashim, H.; Douglas, P.; Elkamel, A.; Croiset, E. Optimization Model for Energy Planning with CO₂ Emission Considerations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44 (4), 879–890.
8. Choi, S.; Drese, J.; Jones, C. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *Chem. Sus. Chem.* 2009, 2, 796 – 854.
9. D’Alessandro, D.; Smit, B.; Long, J. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem. Int.*, 2010, 49, 2– 27.
10. Li, L.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. A Review of Research Progress on CO₂ Capture, Storage, and Utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel.* 2013, 108, 112-130.
11. Sircar, S. Basic Research Needs for Design of Adsorptive gas Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 5435-5448.

12. Abu-Khader, M. Recent Progress in CO₂ Capture/Sequestration: A Review. *Energ. Source Part. A.* 2006, 28(14), 1261-1279.
13. Pfeiffer, H. Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors. *ACS Symposium Series, American Chemical Society*, 2010, Vol. 1056, Chapter 15, pp 233–253.
14. Wang, Q.; Luo, J.; Zhong, Z.; Borgna, A. CO₂ Capture by Solid Adsorbents and their Applications: Current Status and New Trends. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 42–55.
15. Ortiz-Landeros, J.; Ávalos-Rendón, T.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. Analysis and Perspectives Concerning CO₂ Chemisorption on Lithium Ceramics Using Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012, 108, 647–655.
16. Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₅AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 6919–6923.
17. Mejia-Trejo, V.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. Textural, Structural, and CO₂ Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by its Doping with Sodium (Li_{4-x}Na_xSiO₄). *Chem. Mater.* 2008, 20, 7171–7176.
18. Mosqueda, H.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O). *Chem. Mater.* 2006, 18, 2307–2310.
19. Nair, B.; Burwood, R.; Goh, V.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. Lithium Based Ceramics Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation. *Prog. Mater. Sci.* 2009, 54, 511–541.
20. Gauer, C.; Heschel, W. Doped Lithium Orthosilicate for Absorption of Carbon Dioxide. *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 2405–2409.

-
21. Olivares-Marín, M.; Castro-Díaz, M.; Drage, T.; Maroto-Valer, M. Use of Small-Amplitude Oscillatory Shear Rheometry to Study the Flow Properties of Pure and Potassium-Doped Li_2ZrO_3 Sorbents During the Sorption of CO_2 at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* 2010, 73, 415–420.
 22. Pacciani, R.; Torres, J.; Solsona, P.; Coe, C.; Quinn, R.; Hufton, J.; Golden, T.; Vega, L. F. Influence of the Concentration of CO_2 and SO_2 on the Absorption of CO_2 by a Lithium Orthosilicate-Based Absorbent. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 7083–7088.
 23. Xiao, Q.; Tang, X.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. Citrate Route to Prepare K-Doped Li_2ZrO_3 Sorbents with Excellent CO_2 Capture Properties. *Chem. Eng. J.* 2011, 174, 231–235.
 24. Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. A Citrate Sol-Gel Method to Synthesize Li_2ZrO_3 Nanocrystals with Improved CO_2 Capture Properties. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 3838–3842.
 25. Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. Thermokinetic Analysis of the CO_2 Chemisorption on Li_4SiO_4 by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 4535–4541.
 26. Ortiz-Landeros, J.; Gomez-Yañez, C.; Palacios-Romero, L.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural and Thermochemical Chemisorption of CO_2 on $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ and $\text{Li}_{4-x}(\text{Si}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ Solid Solutions. *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 3163–3171.
 27. Xiong, R.; Ida, J.; Lin, Y. Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-Doped Lithium Zirconate. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 58, 4377–4385.
 28. Ida, J.; Xiong, R.; Lin, Y. S. Synthesis and CO_2 Sorption Properties of Pure and Modified Lithium Zirconate. *Sep. Purif. Technol.* 2004, 36, 41–51.
-

-
29. Ida, J.; Lin, Y. S. Mechanism of High Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 1999–2004.
 30. Pfeiffer, H.; Bosch, P. Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-Lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇). *Chem. Mater.* 2005, 17, 1704–1710.
 31. Nakagawa, K.; Ohashi, T. A Reversible Change between Lithium Zirconate and Zirconia in Molten Carbonate. *J. Electrochem. Soc.* 1999, 67, 618–621.
 32. Hwang, K. S.; Lee, Y. H.; Hwangbo, S. Preparation of Lithium Zirconate Nanopowder Prepared by Electrostatic Spraying for CO₂ Sorbent. *Mater. Sci.-Pol.* 2007, 25, 969–975.
 33. Nair, B.; Yamaguchi, T.; Kawamura, H. Nakao, S.; Nakagawa, K. Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, 87(1), 68–74.
 34. Yi, K.; Eriksen, D. Low Temperature Liquid State Synthesis of Lithium Zirconate and its Characteristics as a CO₂ Sorbent. *Sep. Sci. Technol.* 2006, 41(2), 283–296.
 35. Ochoa-Fernández, E.; Rusten, H. K.; Jakobsen, H. A.; Rønning, M.; Holmen, A.; Chen, D. Sorption Enhanced Steam Methane Reforming Using Li₂ZrO₃ as Sorbent: Sorption Kinetics and Reactor Simulation. *Catal. Today.* 2005, 106, 41–46.
 36. Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; Chen, D. Nanocrystalline Lithium Zirconate with Improved Kinetics for High Temperature CO₂ capture. *Chem. Mater.* 2006, 18(6), 1383–1385.
 37. Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Grande, T.; Chen, D. Synthesis and CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Lithium Zirconate. *Chem. Mater.* 2006, 18(25), 6037–6046.

-
38. Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Yu, X.; Grande, T.; Chen, D. Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on its CO₂ Capture Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 434–442.
 39. Iwana, A.; Stephensonb, H.; Ketchiec, W.; Lapkin, A. High Temperature Sequestration of CO₂ using Lithium Zirconates. *Chem. Eng. J.* 2009, 146, 249–258.
 40. Pfeiffer, H.; Vazquez, C.; Lara, V.; Bosch, P. Thermal Behavior and CO₂ Absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ Solid Solutions. *Chem. Mater.* 2007, 19, 922–926.
 41. Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Effect of Oxygen Addition on the Thermokinetic Properties of CO₂ Chemisorption on Li₂ZrO₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 9038–9042.
 42. Kato, M.; Yoshikawa, S.; Nakagawa, K. Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentrations. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002, 21, 485-487.
 43. Nakagawa, K.; Ohashi, T. A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 1344-1346.
 44. Venegas, M. J.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. Kinetic and Reaction Mechanism of CO₂ Sorption on Li₄SiO₄: Study of the Particle Size Effect. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 2407–2412.
 45. Okumura, T.; Enomoto, K.; Togashi, N.; Oh-Ishi, K. CO₂ Absorption Reaction of Li₄SiO₄ Studied by the Rate Theory Using Thermogravimetry. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2007, 115, 491–497.
 46. Escobedo-Bretado, M.; Guzmán-Velderrain, V.; Lardizabal-Gutierrez, D. A New Synthesis Route to Li₄SiO₄ as CO₂ Catalytic/Sorbent. *Catal. Today* 2005, 107–108, 863–867.

-
47. Essaki, K.; Nakagawa, K.; Kato, M.; Uemoto, H. CO₂ Absorption by Lithium Silicate at Room Temperature. *J. Chem. Eng. Jpn.* 2004, 37(6), 772–777.
 48. Essaki, K.; Kato, M.; Uemoto, H. Influence of Temperature and CO₂ Concentration on the CO₂ Absorption Properties of Lithium Silicate Pellets. *J. Mater. Sci.* 2005, 18, 5017–5019.
 49. Khomane, R. B.; Sharma, B.; Saha, S.; Kulkarni, B. D. Reverse Microemulsion Mediated Sol–Gel Synthesis of Lithium Silicate Nanoparticles under Ambient Conditions: Scope for CO₂ Sequestration. *Chem. Eng. Sci.* 2006, 61, 3415–3418.
 50. Kato, M.; Nakagawa, K. New Series of Lithium Containing Complex Oxides, Lithium Silicates, for Application as a High Temperature CO₂ Absorbent. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2001, 109(11), 911–914.
 51. Kato, M.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R.; Hagiwara, Y. Novel CO₂ Absorbents Using Lithium-Containing Oxide. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2005, 2, 467–475.
 52. Kato, M.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Hagiwara, Y.; Kogo, R.; Semba, K.; Hamamura, M. Pre-combustion CO₂ Capture using Ceramic Absorbent and Methane Steam Reforming. *Key Eng. Mater.* 2006, 317-318, 81–84.
 53. Tsumura, N.; Kuramoto, A.; Shimamoto, Y.; Aono, H.; Sadaoka, Y. Thermal Stability of Sodium Aluminum Silicates with Alkali Carbonates. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2005, 113, 269–274.
 54. Rodriguez, M. T.; Pfeiffer, H. Sodium Metasilicate (Na₂SiO₃): A Thermokinetic Analysis of its CO₂ Chemical Sorption. *Thermochim. Acta.* 2008, 473, 92–95.
 55. Yamaguchi, T.; Niitsuma, T.; Nair, B. N.; Nakagawa, K. Lithium Silicate Based Membranes for High Temperature CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2007, 294, 16–21.
-

-
56. Kalinkin, A. M.; Kalinkina, E. V.; Zalkind, O. A.; Makarova, T. I. Mechanochemical Interaction of Alkali Metal Metasilicates with Carbon Dioxide: 1. Absorption of CO₂ and Phase Formation. *Colloid J.* 2008, 70, 33–41.
57. Kalinkin, A. M.; Kalinkina, E. V.; Zalkind, O. A. Mechanochemical Interaction of Alkali Metal Metasilicates with Carbon Dioxide: 2. the Influence of Thermal Treatment on the Properties of Activated Samples. *Colloid J.* 2008, 70, 42–47.
58. Shan, S. Y.; Jia, Q. M.; Jiang, L. H.; Li, Q. C.; Wang, Y. M.; Peng, J. H. Novel Li₄SiO₄-Based Sorbents from Diatomite for High Temperature CO₂ Capture. *Ceram. Int.* 2013, 39, 5437–5441.
59. Qi, Z.; Daying, H.; Yang, L.; Qian, Y.; Zibin, Z. Analysis of CO₂ Sorption/Desorption Kinetic Behaviors and Reaction Mechanism on Li₄SiO₄. *AIChE J.* 2013, 59, 901–911.
60. Durán-Muñoz, F.; Romero-Ibarra, I. C.; Pfeiffer, H. Analysis of the CO₂ chemisorption Reaction Mechanism in Lithium Oxosilicate (Li₈SiO₆): A New Option for High-Temperature CO₂ Capture. *J. Mater. Chem. A.* 2013, 1, 3919-3925.
61. Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. High CO₂ Capture in Sodium Metasilicate (Na₂SiO₃) at Low Temperatures (30–60 °C) through the CO₂–H₂O Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. C.* 2013, 117, 13452–13461.
62. López-Ortiz, A.; Perez-Rivera, N. G.; Reyes, A.; Lardizabal-Gutierrez, D. Novel Carbon Dioxide Solid Acceptors using Sodium Containing Oxides. *Sep. Sci. Technol.* 2004, 39, 3559–3572.
63. Alcérreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, 6520–6525.
-

-
64. Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Chen, D. Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃. *Chem. Mater.* 2007, 19, 3294–3301.
65. Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Microstructural Thermal Evolution of the Na₂CO₃ Phase Produced during a Na₂ZrO₃–CO₂ Chemisorption Process. *J. Phys. Chem.* 2012, 116, 9675–9680.
66. Santillan-Reyes, G. G.; Pfeiffer, H. Analysis of the CO₂ Capture in Sodium Zirconate (Na₂ZrO₃). Effect of the Water Vapor Addition. *Int. J. Greenh. Gas. Con.* 2011, 5, 1624–1629.
67. Martínez-de la Cruz, L. and Pfeiffer, H. Cyclic CO₂ Chemisorption–Desorption Behavior of Na₂ZrO₃: Structural, Microstructural and Kinetic Variations Produced as a Function of Temperature. *J Solid State Chem.* 2013, 204, 298–304.
68. Palacios-Romero, L. M.; Pfeifer, H. Lithium Cuprate (Li₂CuO₂): A new Possible Ceramic Material for CO₂ Chemisorption. *Chem. Lett.* 2008, 37, 862–863.
69. Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeifer, H. Structural Analysis and CO₂ Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates (Li_{2+x}CuO_{2+x/2}). *J. Phys. Chem. A.* 2009, 113, 193–198.
70. Ávalos-Rendon, T.; Lara, V. H.; Pfeiffer, H. CO₂ Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs (α - and β -Li₅AlO₄). *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 2622–2630.
71. Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. Lithium-Sodium Metazirconate Solid Solutions, Li_{2-x}Na_xZrO₃ (0 ≤ X ≤ 2), a Hierarchical Architecture. *Chem. Mater.* 2006, 18, 2642.
72. Veliz-Enriquez, M.; Gonzalez, G.; Pfeiffer, H. Synthesis and CO₂ Capture Evaluation of Li_{2-x}K_xZrO₃ Solid Solutions and Crystal Structure of a New Lithium Potassium Zirconate Phase. *J. Solid State Chem.* 2007, 180, 2485.
-

-
73. Sandoval-Díaz, A.; Pfeiffer, H. Effects of Potassium Doping on the Composition, Structure and Carbon Dioxide Chemisorption of Na_2ZrO_3 . *Rev. Mex. Fis.* 2008, 54 (1) 65–68.
74. Stebbins, J.; Xu, Z.; Vollath, D. Cation Exchange Rate and Mobility in Aluminum-Doped Lithium Orthosilicate: High-Resolution Lithium-6 NMR Results. *Sol. State Ionics*, 1995, 78, L1-L8.
75. Jackowska, K.; West, A. Ionic Conductivity of Li_4SiO_4 Solid Solutions in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *J. Mater.Sci.* 18, 1983, 2380.
76. Thangadurai, V.; Weppner, W. Solid-State Lithium Ionic Conductors: Design Considerations by Thermodynamic Approach. *Ionics*. 2002, 8, 281–292.
77. Ortiz-Landeros, J.; Romero-Ibarra, I. C.; Gómez-Yañez, C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. $\text{Li}_{4+x}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ Solid Solution Mechano-synthesis and Kinetic Analysis of the CO_2 Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. A*. 2013, 117, 6303–6311.
78. Peeters, M.; Kentgens, A. A ^{27}Al MAS, MQMAS and off-Resonance Notation NMR Study of Aluminum Containing Silica-Based Sol-Gel Materials. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 1997, 9, 203-217.
79. Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density; Particle Technology Series; *Kluwer Academic Publishers*: London, 2004.
80. McCash, E. M. Surface Chemistry; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2002.
81. Pfeiffer, H.; Knowles, K.; Reaction Mechanisms and Kinetics of the Synthesis and Decomposition of Lithium Metazirconate through Solid-State Reaction *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004, 24, 2433–2443.
82. Boxiong, S.; Chunfei, W.; Lei, Q.; MSW Catalytic Combustion by Alkali and Alkali–Earth Salts. *Energy*. 2006, 31, 2900–2914.
-

83. Matsuo, T.; Ohno, H.; Noda, K.; Konishi, S.; Yoshida, H.; Watanabe, H. Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Lithium Diffusion in Li_2O , Li_2SiO_3 and LiAlO_2 . *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1983, 79, 1205–1216.
84. Imai, A.; Harata, M. Ionic Conduction of Impurity-Doped β -Alumina Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1972, 11, 180–185.

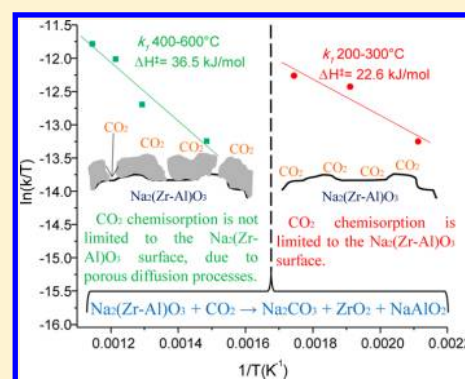
Structural and CO₂ Chemisorption Analyses on Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ Solid Solutions

Brenda Alcántar-Vázquez,^{†,‡} Cesar Diaz,[†] Issis C. Romero-Ibarra,[‡] Enrique Lima,[‡] and Heriberto Pfeiffer^{*,‡}

[†]Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Calzada Universidad #14418, Parque Industrial Internacional, Tijuana B.C. CP 22390, Mexico

[‡]Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán C.P. 04510, México DF, Mexico

ABSTRACT: Different sodium zirconate solid solutions containing aluminum (Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃) were synthesized via a solid-state reaction. Samples were characterized using X-ray diffraction and solid-state nuclear magnetic resonance. Then, samples were tested as CO₂ captors. Characterization results show that aluminum ions can occupy zirconium or sodium sites in the Na₂ZrO₃ structure. Thus, the aluminum dissolution is compensated by different structural defects. The CO₂ capture evaluation shows that the aluminum presence into the Na₂ZrO₃ structure improves the CO₂ chemisorption within certain aluminum content under specific thermal conditions. These results were corroborated with the kinetic analysis, where the activation enthalpies were determined. The CO₂ chemisorption differences were attributed to different sodium secondary phases produced in each case and their corresponding diffusion properties. Finally, cyclic performance tests indicate that Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ ceramics exhibited high and stable CO₂ capture behaviors.



INTRODUCTION

The rapid increase in Earth's population in recent decades has led to an increase in CO₂ emissions, the main greenhouse gas. The high CO₂ levels are due to an abuse in the production and consumption of energy primarily obtained from fossil fuels.¹⁻³ CO₂ removal and sequestration from flue gas has been proposed as one of the most reliable solutions to mitigate global greenhouse emissions.⁴ Various CO₂ capture options are available: recently solid sorbents were investigated as an innovative concept for CO₂ captors. The development of solid sorbents for CO₂ capture is an area of significance for both academic and industrial interest. The requirements for material performance to minimize the energy penalty of the capture process present a significant challenge for materials.⁵

Different alkaline ceramics, mainly lithium or sodium, show excellent CO₂ capture properties.⁶⁻¹⁷ Among them, zirconates have been reported as good candidates as CO₂ solid sorbents. In 2004 it was reported that Na₂ZrO₃ is able to absorb CO₂ at 600 °C. Since then, several works have reported that Na₂ZrO₃ presents much better characteristics as CO₂ captor in comparison with Li₂ZrO₃.¹⁸⁻²⁰ Na₂ZrO₃ has a lamellar structure, where sodium atoms are located among the (ZrO₃)²⁻ layers, which favors sodium diffusion.¹⁷ In general, the mechanism for CO₂ chemisorption on alkaline ceramics has already been proposed. Initially, there is CO₂ chemisorption over the ceramic surface, which implies that an external shell is formed. The external shell is composed of the corresponding alkaline carbonate (Na₂CO₃), secondary phases, or metal

oxides. Once the superficial CO₂ chemisorption is complete, the CO₂ chemisorption can be reactivated if the temperature is increased sufficiently to allow diffusion processes throughout the bulk of the material.⁹

Some structural, textural, and composition modifications have been performed in the alkaline ceramics to improve the kinetics of capture, the temperature ranges, and the selectivity.^{19,21-24} In this sense, some alkaline ceramic solid solutions were prepared to enhance capture properties. For example, Li_{2-x}K_xZr₂O₃ solid solutions presented higher CO₂ absorption capacities in comparison with pure Li₂ZrO₃. The kinetic analyses indicate that Li_{2-x}K_xZrO₃ solid solutions can absorb CO₂ up to five times faster than Li₂ZrO₃ at short times.²⁵ Moreover, Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ solid solutions were prepared to enhance lithium ion diffusion in Li₄SiO₄-based materials, at which the CO₂ chemisorption process is promoted. It was observed that the incorporation of aluminum into the Li₄SiO₄ structure highly improves the CO₂ capture properties at T ≥ 650 °C.¹⁷ Also, once these solid solutions react with CO₂, some secondary phases containing lithium are formed (LiAlO₂). It has been shown that the diffusion properties of lithium in such secondary phases may contribute to the CO₂ chemisorption.⁶

Received: May 31, 2013

Revised: July 15, 2013

Published: July 16, 2013

Therefore, the aim of the present work was to analyze both structural and microstructural characteristics of $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions prepared via a solid-state reaction. Besides, the CO_2 chemisorption capacity and the cyclability were analyzed.

EXPERIMENTAL SECTION

Various $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions were synthesized via a solid-state reaction. The solid solutions were obtained by mixing mechanically the corresponding amounts of zirconium oxide (ZrO_2 , 98.0% Spectrum), sodium carbonate (Na_2CO_3 , MCB lab), and aluminum nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.0% Aldrich) with a Na/M molar ratio of 2.1:1 ($M = \text{Zr} + \text{Al}$) and x values between 0.05 and 0.5. Powder mixtures were subsequently calcined at 800 and 900 °C for 4 and 6 h, respectively. The solid solutions were labeled according to the substitutional element (Al) content: Al05, Al10, Al30, and Al50 correspond to the following nominal compositions $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_3$, $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_3$, $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Al}_{0.3})\text{O}_3$, and $\text{Na}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$, respectively. The initial Na_2ZrO_3 sample was analyzed for comparison purposes.

$\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions were structurally characterized using powder X-ray diffraction (XRD) and solid-state nuclear magnetic resonance (MAS NMR). The XRD patterns were obtained with a D8 Bruker diffractometer coupled to a Cu anode X-ray tube in Bragg–Brentano configuration. The $K\alpha 1$ wavelength was selected with a diffracted beam Ge monochromator, and the compounds were identified conventionally using the Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS) database. The experimental error was $\pm 5\%$. NMR spectra were acquired on a Bruker Avance II spectrometer with a magnetic field strength of 7.05 T, corresponding to a ^{27}Al Larmor frequency of 78.3 MHz. Short single pulses ($\pi/12$) with a recycle time of 0.5 s were used. Samples were packed into zirconia rotors of 4 mm o.d. The ^{27}Al chemical shift was expressed as ppm from an aqueous solution of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ as external standard.

Different CO_2 chemisorption experiments were performed with Q500HR equipment from TA Instruments. The solid solutions were dynamically heated from room temperature to 800 at 5 °C/min. These analyses were carried out under a saturated CO_2 atmosphere. A CO_2 gas flow rate of 60 mL/min (Praxair, grade 3.0) was used in all experiments. For the isothermal analysis, the samples were initially heated to 850 °C using a N_2 flow of 60 mL/min (Praxair, grade 4.8). This initial thermal step was performed to eliminate any previous sample carbonation. Then, each sample was cooled to its respective isothermal temperature (between 300 and 700 °C) to perform independent CO_2 chemisorption processes. As the sample reached the corresponding temperature, the gas flow was switched from N_2 to CO_2 . The isothermal experiments were performed using a gas flow rate of 60 mL/min throughout the duration of the experiment. To elucidate the $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ – CO_2 capture mechanism and the corresponding microstructural properties, some products obtained from the isothermal analyses were recharacterized by XRD and N_2 adsorption. Finally, CO_2 cyclic chemisorption–desorption experiments were performed using the same thermobalance. Samples were initially heated to the specific experimental temperature under a N_2 flow. The CO_2 absorption experiments were performed at 550 and 600 °C, and the desorption processes was performed at 800 °C. After the sample reached the corresponding temperature, the gas flow was switched from N_2 to CO_2 to

perform the first CO_2 chemisorption process during 30 min. After the CO_2 chemisorption, the gas flow was switched to N_2 again and the temperature was fitted to 800 °C. All of the experiments were performed using a total gas flow rate of 60 mL/min of N_2 or CO_2 throughout 20 cycles.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the XRD patterns of the Na_2ZrO_3 sample and the different $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions. The

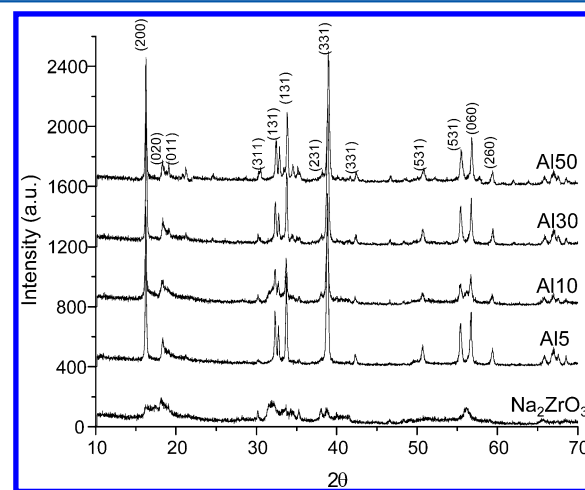


Figure 1. XRD patterns of the $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions.

$\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions were fitted to the Na_2ZrO_3 diffraction pattern (JCPDS file 35-0770), indicating a complete aluminum dissolution up to $x \leq 0.3$. In these cases, the XRD patterns did not show any evident peak shift or intensity changes. However, if the x value was increased to 0.5, other phases were found, Na_5AlO_4 and NaAlO_2 , indicating the aluminum solubility limit.

To corroborate the XRD results, we performed ^{27}Al MAS NMR analyses. ^{27}Al MAS NMR is the most powerful tool for investigation on the coordinative states of surface aluminum species, which are sensitive to the coordination and symmetry of the local chemical environment surrounding the aluminum nuclei.^{26,27} Figure 2 displays the corresponding ^{27}Al MAS NMR spectra. It can be observed that there are two resonance peaks centered at 70–78 and 7–9 ppm, which means that the

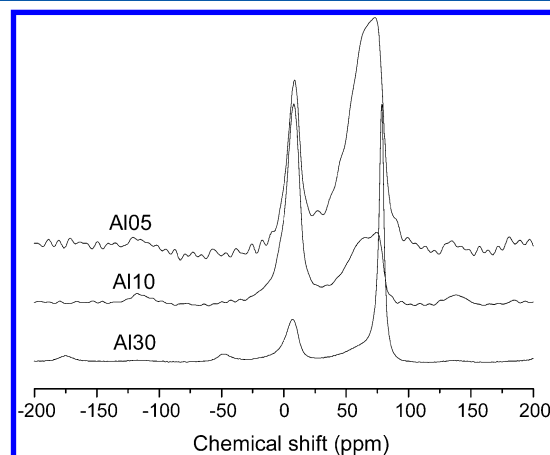


Figure 2. ^{27}Al MAS NMR of the $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions.

$\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ structures contain two types of aluminum, tetra- and hexa-coordinated, respectively. At low aluminum concentrations ($x = 0.05$), the relative intensity of these two resonances is roughly the same, indicating the presence of aluminum in tetrahedral and octahedral positions. However, an augment in the aluminum percentage at 0.1 increases the intensity of the resonance peak at 9 ppm, which is associated with an increase in aluminum octahedral positions. In contrast, when it continues increasing, the percentage of aluminum at 0.3 enhances the intensity of the resonance at 78 ppm corresponding to aluminum four-fold coordinated (Al(IV)), and the presence of aluminum six-fold coordinated (Al(VI)) decreases. Figure 3 shows the Na_2ZrO_3 crystalline structure.

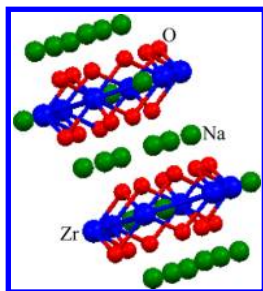
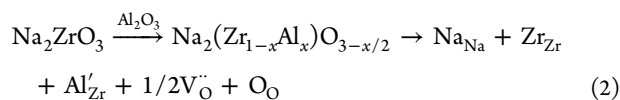
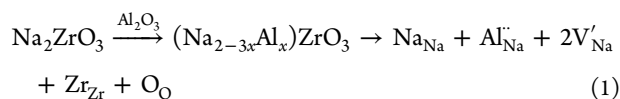


Figure 3. Scheme of the Na_2ZrO_3 crystalline structure. The spheres represent: zirconium (blue), oxygen (red), and sodium (green) atoms, respectively.

From this image, it is evident that sodium atoms occupy octahedral positions between the tetrahedral ZrO_4 layers. Initially, it could be expected that the aluminum atoms in the $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions should occupy Zr tetrahedral positions. However, ^{27}Al NMR results evidenced that aluminum atoms are also located in octahedral positions, corresponding to the sodium interlayered atoms. In any case, the presence of aluminum atoms (Al^{3+}) in the tetrahedral (substituting Zr^{4+}) or the octahedral positions (substituting Na^{1+}) induces vacancy generation due to the cation charge variations. The two options are presented in reactions 1 and 2, according to the Kröger–Vink notation.



The possibility that aluminum does not incorporate into the Na_2ZrO_3 network and segregate as alumina has to be discarded because the intensities ratio of NMR peaks Al(IV)/Al(VI) does not correspond to the usual 1/3 that is observed for Al_2O_3 .

Therefore, the presence of the aluminum atoms in these two different crystalline positions may modify the CO_2 chemisorption, as the intercrystalline sodium diffusion might be modified. This would not be the unique effect produced by the aluminum addition in the sodium zirconate phase. Another change may be related to superficial CO_2 chemisorption, as the Na_2ZrO_3 basicity can change by the aluminum addition because an amount of sodium has been displaced (see reaction 1), perhaps to the crystal borders.

To analyze the influence of the aluminum incorporation in the CO_2 capture properties of Na_2ZrO_3 , we performed different

experiments. Figure 4 presents the $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ dynamic thermograms into a CO_2 flux. The Na_2ZrO_3 sample is included for comparison purposes.

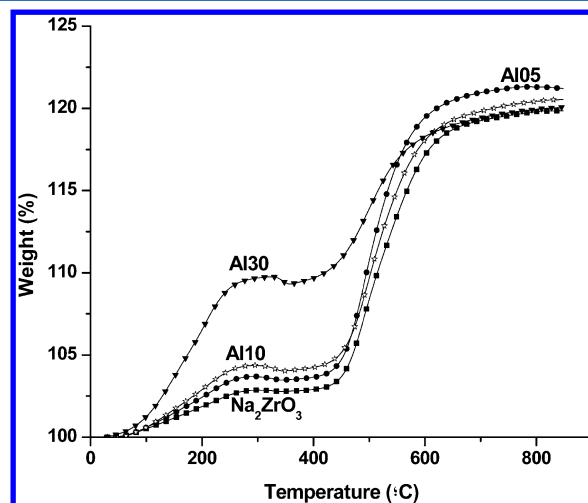


Figure 4. Thermogravimetric dynamic analyses of different $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions in a flux of CO_2 .

$\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions depicted the typical CO_2 chemisorption behavior observed for Na_2ZrO_3 .^{18,19,28,29} First, in the Na_2ZrO_3 case at low temperatures (30–280 °C), there is an initial CO_2 chemisorption over the particles surface, which suggests the formation of an external shell composed of Na_2CO_3 and ZrO_2 . Between 285 and 400 °C there is a small desorption process (associated to the weight loss), followed by a lag period of time. These changes observed in the Na_2ZrO_3 – CO_2 system correspond to a dynamic chemisorption–desorption equilibrium. Finally, at $T > 400$ °C, different diffusion processes are activated and the CO_2 chemisorption can continue through the bulk. The diffusion processes involve the sodium diffusion and oxygen diffusion. The oxygen diffusion is involved because part of the oxygen present in ceramics comes into the carbonate external shell.^{18,28,30}

In $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ cases, the aluminum addition evidently enhances the superficial CO_2 chemisorption process. The weight increases from 2.8 to 9.3 wt % for Na_2ZrO_3 and Al30, respectively. This tendency corroborates that the particle surface basicity is increased by the aluminum addition. Then, between 300 and 400 °C all samples lost around 0.3 wt %, attributed to the CO_2 chemisorption–desorption equilibrium. Therefore, the superficial desorption process does not seem to be modified by the aluminum presence. After that, the CO_2 capture controlled by diffusion processes is activated at temperatures higher than 400 °C, as in the Na_2ZrO_3 sample. However, qualitatively, the aluminum addition does not seem to improve the final amount of CO_2 captured in this temperature range. It can be visualized in the Al30 weight increase slope, which apparently seems to be shorter than the others. In fact, the final weight increases varied as follows: 19.2, 20.5, 19.2, and 18.8 wt % for Na_2ZrO_3 , Al05, Al10, and Al30, respectively.

To further and completely understand the CO_2 chemisorption on these ceramics, we performed different isothermal experiments (Figure 5). The $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ isotherms were performed between 200 and 700 °C according to the previous dynamic TG results. Figure 5A shows the Na_2ZrO_3 isotherms.

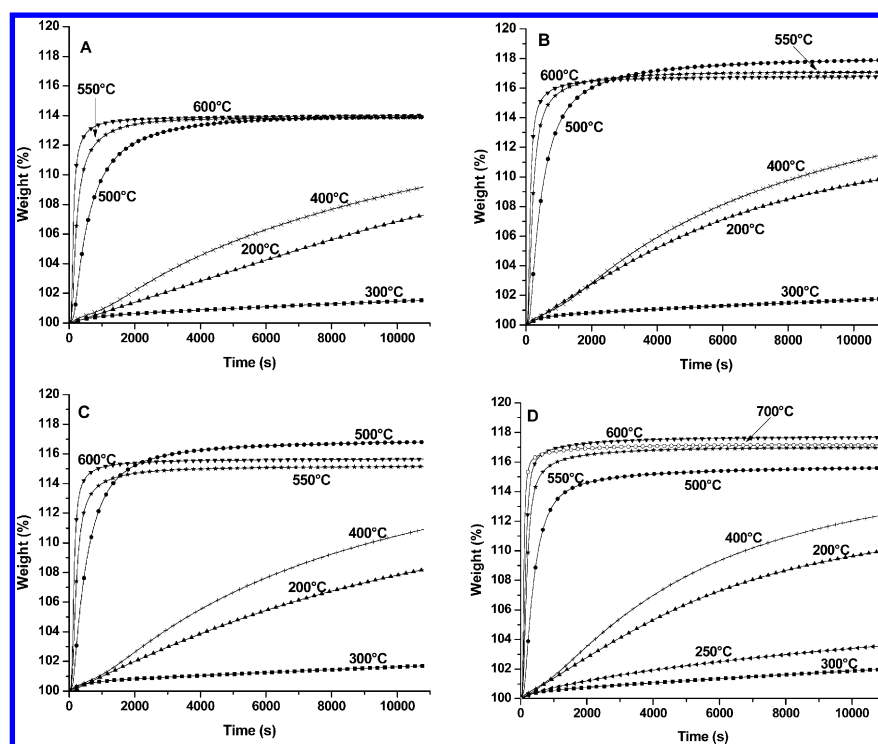


Figure 5. Isothermal analyses of the $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions at different temperatures in a flux of CO_2 : (A) Na_2ZrO_3 , (B) Al05, (C) Al10, and (D) Al30.

At the lowest temperature (200 °C), the isotherm showed an exponential behavior, which did not reach the plateau after 180 min. Na_2ZrO_3 absorbed 7.3 wt %, which is in good agreement with previous reports.¹⁸ This process has been associated with CO_2 chemisorption mainly produced on the surface of the Na_2ZrO_3 particles. At this point, a thin $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ shell should be produced over the Na_2ZrO_3 particle surfaces. However, at 300 °C, CO_2 chemisorption was more minor than that previously observed at 200 °C. At this temperature, the CO_2 chemisorption was only 1.5 wt % after 3 h. Similar atypical behaviors have been reported for the CO_2 chemisorption on other alkaline ceramics such as Li_3AlO_4 , Li_2ZrO_3 , and Li_2CuO_2 .^{7,31,32} This behavior has been associated with a sintering process produced during the heating of the samples, which produces an important decrement of the surface area. However, this phenomenon is usually observed at higher temperatures ($T \geq 500$ °C) once different diffusion processes are activated. If this temperature (300 °C) is analyzed in the dynamic thermograms (see Figure 4), it corresponds to the CO_2 desorption activation temperature. Therefore, at 300 °C, the CO_2 chemisorption is significantly reduced because there is a superficial chemisorption–desorption equilibrium and not because of a particle sintering effect. At 400 °C, the quantity of CO_2 captured increased again. Here the weight increase was 9.2 wt %. It may be associated with the CO_2 diffusion through the $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ mesoporous external shell.²⁸ In the isothermal analyses performed between 500 and 600 °C, the final weight gained was almost the same, but the CO_2 reaction was faster at higher temperatures. It is evident that CO_2 chemisorption at short times dramatically increased as a function of the temperature because after the first minutes it had captured almost the entire final weight gained (14 wt %). At those temperatures, the chemisorption was very fast; actually, the exponential curves reached their plateau in a few minutes (20

min, at 600 °C). These results confirm that $T \geq 500$ °C does not improve CO_2 capture but kinetics.

The Al05 isotherms show similar behavior as Na_2ZrO_3 (Figure 5B). Al05 shows a slightly increase in the CO_2 chemisorption at all temperatures. The main difference observed in this sample occurred between 500 and 600 °C. In this temperature range, the sample treated at 500 °C was the sample that gained more weight (17.8 wt %). At higher temperatures the final weight decreased up to 16.4 wt % at 600 °C. In this case, the sintering process described above did produce this isothermal behavior. Similar effects were already reported to Na_2ZrO_3 ²⁸ and other alkaline ceramics,^{7,31,32} where it was described for the Na_2ZrO_3 that the $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ external shell sinters at $T \geq 550$ °C.

The Al10 isotherms (Figure 5C) presented exactly the same exponential behavior as those observed in the Na_2ZrO_3 and Al05 samples. Nevertheless, Al30 solid-solution sample produced some specific variations in the isotherms (Figure 5D). At low temperatures (200–400 °C), the behavior did not vary in comparison with samples previously described. In fact, an isotherm experiment performed at 250 °C was included, which confirmed the atypical behavior presented between 200 and 300 °C. However, at high temperatures, a different behavior is observed with respect to the previous samples. The highest CO_2 capture was not produced at 500 °C, as in the Al05 and Al10 samples. In the Al30 sample, the maximum CO_2 capture was obtained at 600 °C (17.7 wt %), while the sintering effect was detected only at $T \geq 600$ °C. Apparently, high aluminum additions inhibit the sintering process.

To confirm the above and continue understanding the CO_2 chemisorption of the $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3$ solid solutions, some $\text{Na}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_3\text{-CO}_2$ isothermal products were recharacterized using XRD. The Al30- CO_2 isothermal product, obtained at 600 °C, was analyzed using XRD. As it is shown in Figure 6, the

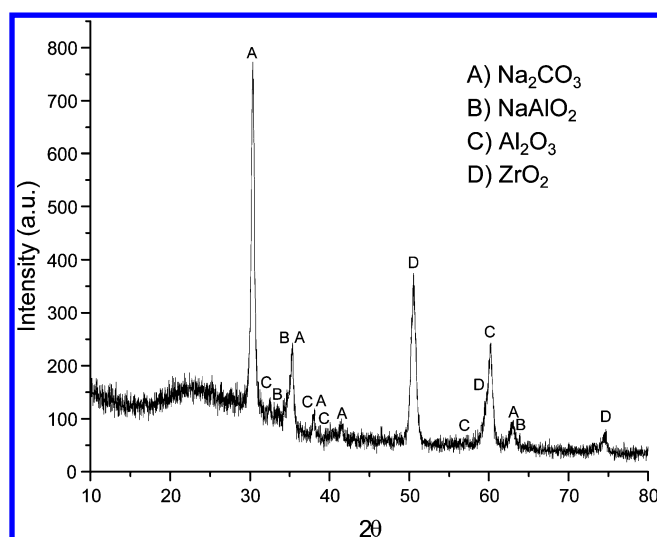


Figure 6. XRD pattern of the Al30-CO₂ sample products obtained from the isothermal experiment performed at 600 °C.

presence of Na₂CO₃ was observed in the sample, which corresponds to the main product obtained during the CO₂ chemisorption on the Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃-CO₂ solid solutions. In addition, other secondary phases were also identified; ZrO₂, Al₂O₃, and NaAlO₂. It must be mentioned that the amorphous phase detected in the diffractogram corresponds to the glass support; because the isothermal products are small quantities it was not possible to eliminate this signal. Previous reports showed that the external shell plays a significant role in the

diffusion process because the CO₂ chemisorption process can be enhanced or limited depending on the diffusion coefficients of the secondary phases.^{6,33} For example, previous work reported that LiAlO₂ presence enhances the lithium diffusion at $T > 600$ °C.⁶ The activation enthalpy for lithium diffusion in LiAlO₂ is 0.77 eV,³⁴ while the activation enthalpy for sodium diffusion in NaO₂-11Al₂O₃ is 0.17 eV (both calculated between 400 and 700 °C).³⁵ Thus, the activation enthalpy for sodium diffusion is smaller than the lithium one. So, it might be assumed that the NaAlO₂ presence in the external shell may enhance the sodium diffusion at temperatures close to 600 °C.

To compare the temperature effect in the solid-solution samples, Figure 7 shows some of the Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ isothermal experiments as a function of the aluminum content at specific temperatures (400, 500, 550, and 600 °C). At 400 °C, none of the samples reached the plateau, and the CO₂ captured increases as a function of the aluminum content. Al30 provides the maximum capture with 12.4 wt %. It means 3.2 wt % more than Na₂ZrO₃. A completely different behavior is observed at 500 °C or higher temperatures, where the diffusion processes had been activated and all samples reached the plateau during the first minutes. The samples containing aluminum chemisorbed more CO₂ than Na₂ZrO₃. In fact, Na₂ZrO₃ is the sample that chemisorbed CO₂ at a slower rate in comparison with the three solid solutions. In the first 10 min, Al05, Al10, and Al30 chemisorb 10.2, 9.3, and 10.8 wt %, respectively, while Na₂ZrO₃ just absorbed 7.0 wt %. A similar behavior was produced at 550 °C. After only 8 min, the samples captured between 10 and 14 wt % of CO₂. The final weight gained in Al05 and Al30 is the same (17 wt %). However, the

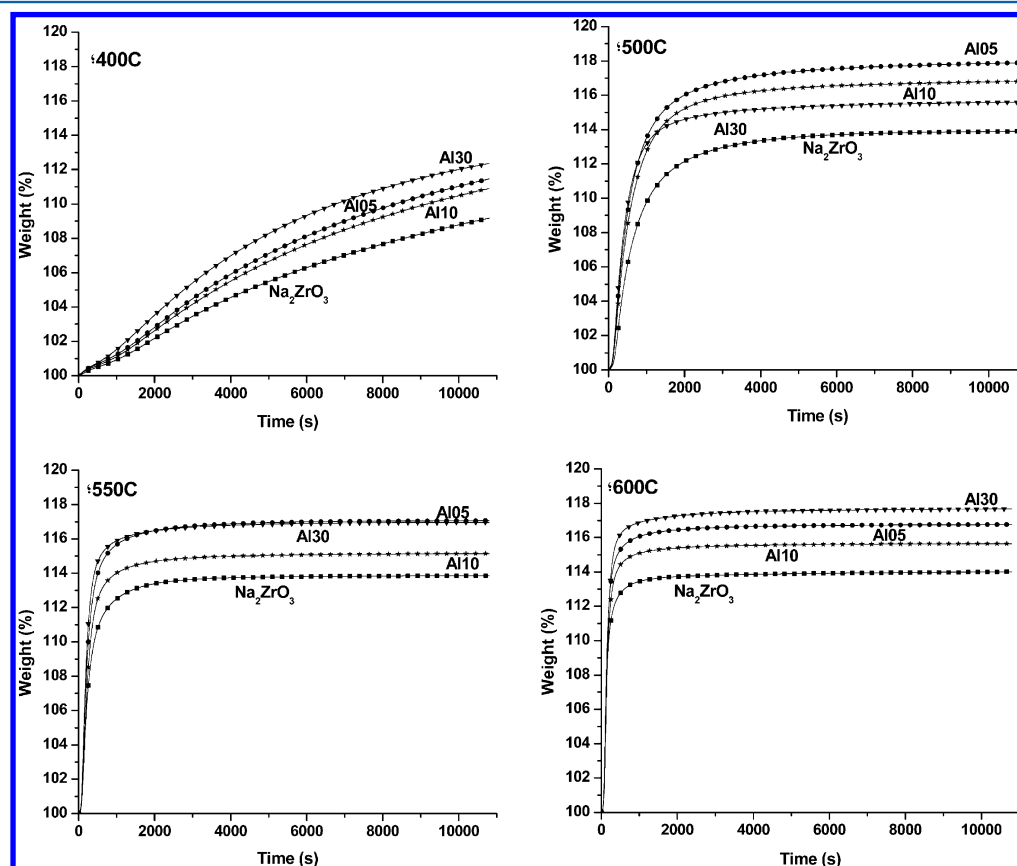


Figure 7. Kinetic isotherms performed of the Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ solid solutions at different temperatures (400, 500, 550, and 600 °C) in a flux of CO₂.

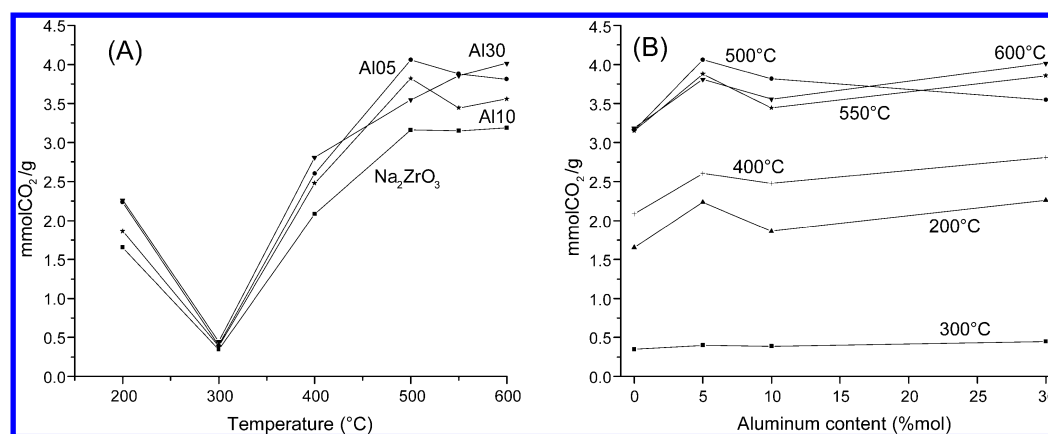


Figure 8. Comparison of the maximum CO₂ capture trends in the different Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ solid solutions as a function of temperature (A) or aluminum content (B).

Table 1. Kinetic Parameters of Al30 Isotherms Fitted to Double or Triple Exponential Models

T (°C)	A	B	D	C ₁ or C ₂	k ₁ (s ⁻¹)	k ₂ (s ⁻¹)	k ₃ (s ⁻¹)	R ²
200	-0.9650	-0.0571	-14.6604	113.73	8.30 × 10 ⁻⁰⁴	-2.30 × 10 ⁻⁰⁴	1.40 × 10 ⁻⁰⁴	0.99998
250	-0.3194	-5.4548	-1.0794	106.83	2.09 × 10 ⁻⁰³	5.00 × 10 ⁻⁰⁵	2.30 × 10 ⁻⁰⁴	0.99997
300	-0.4126	-2.7074	-2.8431	105.98	2.70 × 10 ⁻⁰³	3.00 × 10 ⁻⁰⁵	3.00 × 10 ⁻⁰⁵	0.99997
400	2.6465	-7.0431	-10.6001	115.18	1.19 × 10 ⁻⁰³	1.00 × 10 ⁻⁰⁴	2.70 × 10 ⁻⁰⁴	0.99997
500	-16.6521	-1.4262		115.72	2.37 × 10 ⁻⁰³	2.40 × 10 ⁻⁰⁴		0.99559
550	-19.3023	-1.2314		116.98	4.99 × 10 ⁻⁰³	4.50 × 10 ⁻⁰⁴		0.98848
600	-20.9796	-0.9309		117.68	6.64 × 10 ⁻⁰³	3.90 × 10 ⁻⁰⁴		0.98355

chemisorption rate seems to be different because after the first 8 min Al05 reached 80.6% of its efficiency, while Al30 presented 85.5% as its final efficiency. Finally, the isotherms at 600 °C do not improve the CO₂ capture in Na₂ZrO₃ and Al05, while in Al10 and Al30 the increase is minimal compared with that obtained at 550 °C (3.3 and 4.1 wt % in Al10 and Al30, respectively).

All of these results are summarized in Figure 8, in which the final weight increases are presented in millimoles of CO₂ captured per gram of Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ solid solution (mmol/g) as a function of the temperature or the aluminum content. Once the results are compared as a function of the aluminum content (Figure 8B), it is evident that Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ solid solutions chemisorbed more CO₂ than Na₂ZrO₃ at all temperatures, although there is not a clear tendency among the Al-containing samples. Something else must be pointed out from this curve: at 300 °C, the CO₂ chemisorption is decreased due to the CO₂ chemisorption-desorption equilibrium established in the particle surfaces.

To explain the CO₂ capture increases observed in the Al-containing samples, we must take into account the following factors, dividing the aluminum effect in two different temperature ranges: at moderate temperatures (400–550 °C) and high temperatures (600–700 °C). In the high-temperature range, the formation of vacancies during synthesis should favor some intercrystalline diffusion processes. Additionally, the presence of aluminum modifies the external shell composition as follows: Na₂CO₃–ZrO₂–NaAlO₂–Al₂O₃, where the NaAlO₂ and Al₂O₃ contents increase as a function of the aluminum present in the solid solutions. Therefore, the sodium intercrystalline diffusion probably enhances at temperatures close to 600 °C. Conversely, at moderate temperatures the external shell mesoporosity decreased with the aluminum content, limiting the CO₂ diffusion. The aluminum content

tends to reduce the sintering process, allowing a higher CO₂ chemisorption at high temperatures.

After the qualitative analysis, isotherms were fitted to double- (eq 3) or triple- (eq 4) exponential models, as there are two or three different processes taking place: CO₂ chemisorption over the Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ surface of the particles (process 1), which indicates the formation of an external shell of alkaline carbonate, the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes (process 2), and in some cases, CO₂ desorption process is presented (process 3).^{7–9,18,30,35–37} The double- and triple-exponential models were defined by the following equations:

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C_1 \quad (3)$$

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} - D \exp^{-k_3 t} + C_2 \quad (4)$$

where y represents the weight percentage of CO₂ chemisorbed, t is the time, and k_1 , k_2 , and k_3 are the exponential constants for the CO₂ chemisorption over the surface of the Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ particles, the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes, and the CO₂ desorption, respectively. Additionally, the pre-exponential factors A , B , and D indicate that the intervals during each process control the whole CO₂ chemisorption-desorption process, and the C_1 and C_2 constants indicate the y intercept of the two different models, respectively.

Isothermal experiments at temperatures between 200 and 400 °C were fitted to the triple exponential models, and the isotherms between 500 and 600 °C were fitted to double-exponential model, assuming that the CO₂ desorption is negligible in this temperature range. The kinetics parameters, pre-exponential constants, and R^2 values obtained in Al30 at each temperature are presented in Table 1. (The other samples were also fitted, but these data are not shown.) It can be seen

that k_1 values are, in general, one or two orders of magnitude higher than those obtained for the k_2 , in agreement with previous reports.^{18,28,30,33,38} Thus, the CO₂ chemisorption process controlled by diffusion processes is the limiting step of the whole reaction process. Additionally, the CO₂ desorption constant values (k_3) are always smaller than direct CO₂ chemisorption (k_1) but similar to CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes (k_2). These results confirm the qualitative description given above about the equilibrium chemisorption–desorption observed at low temperatures.

Moreover, the A values are smaller than B values at low temperatures (200–400 °C). However, at high temperatures ($T \geq 500$ °C) this trend is reversed. In other words, the B values became smaller. This behavior has already been reported during the CO₂ capture in other alkaline solid solutions, Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄.³³ At low temperatures ($T \leq 500$ °C), the external shell is mesoporous, and thus the CO₂ chemisorption process was not limited to the bulk diffusion processes. However, at temperatures higher than 500 °C, the external shell probably sinters and the porosity disappears. In this case, CO₂ is not able to diffuse through the porous external shell. Therefore, the CO₂ chemisorption must be controlled by intercrystalline sodium diffusion processes.

To analyze the temperature and the aluminum content dependence of the different processes, we used the Eyring's model (eq 5)

$$\ln(k/T) = -(\Delta H^\ddagger/R)(1/T) + \ln E + \Delta S^\ddagger/R \quad (5)$$

where k is the rate constant value; E represents a pre-exponential factor, which in Eyring's formulation is equal to the ratio of Boltzmann's constant to Planck's constant; R is the ideal gas constant; and ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger are the activation enthalpy and entropy, respectively.

Although the three sets of constant values were fitted to Eyring's model, only the CO₂ direct chemisorption (k_1) and CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes (k_2) presented a linear behavior (Figure 9). In the k_3 case, the values obtained did not present any specific trend. The CO₂ direct chemisorption process presents two different linear trends, one at moderate temperatures (200–400 °C) and the

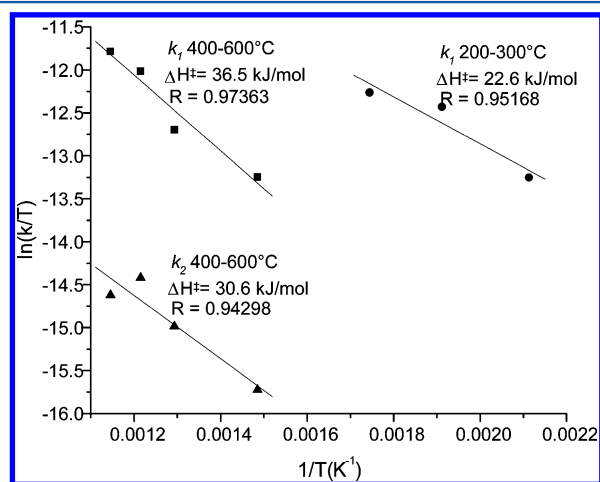


Figure 9. Eyring's plots for the k_1 (CO₂ direct chemisorption) and k_2 (CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes) constant values for Al30.

other at high temperatures (400–600 °C). Thus, the ΔH^\ddagger of CO₂ direct chemisorption determined was equal to 22.6 and 36.6 kJ/mol for low- and high-temperature ranges, respectively. These results show that CO₂ direct chemisorption is more dependent on the temperature at $T \geq 400$ °C. Also, the ΔH^\ddagger of CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes (at 400–600 °C) was 30.6 kJ/mol; less dependent on temperature than CO₂ direct chemisorptions at the same temperature range.

Figure 10 shows the ΔH^\ddagger values of CO₂ direct chemisorption and CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion

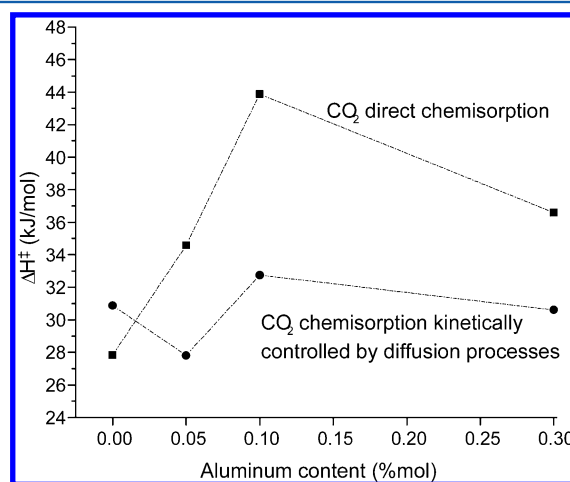


Figure 10. Plot of the ΔH^\ddagger values of both processes (k_1 and k_2) as a function of aluminum content. Data obtained using the isotherms between 400 and 600 °C.

processes as a function of aluminum content between 400 and 600 °C. These results clearly showed that the ΔH^\ddagger values obtained for CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes were always less than CO₂ direct chemisorptions (except in Na₂ZrO₃). Namely, CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes was less dependent on temperature than CO₂ direct chemisorption. Moreover, CO₂ direct chemisorption presents linear behavior; the CO₂ chemisorption is proportional to the aluminum content (until $x = 0.10$). In contrast, CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes did not present any specific trend. It appears that CO₂ direct chemisorption becomes more dependent on temperature as a function of aluminum content when $x \leq 0.10$.

To evaluate the regeneration properties and the thermal stability after several cycles of CO₂ chemisorption/desorption in the Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ solid solutions, we tested Al05 and Al30 samples using a multicycle method. The cyclic behavior was analyzed at 550 and 600 °C for Al05 and Al30, respectively, because these temperatures obtained the highest CO₂ chemisorptions, respectively. Figure 11 shows the CO₂ chemisorption/desorption multicycle performance of Al05 and Al30. The result for Al05 indicates that the CO₂ chemisorption capacity reaches ~17.6 wt % for the first cycle, and after 20 cycles, the CO₂ chemisorption capacity increases and stabilizes to 19.1 wt %. In contrast, for Al30, the CO₂ chemisorption in the first cycle was 18.4 wt %, but after 20 cycles, its capacity decreased to 16.3 wt % (Figure 11-B). The samples showed a different behavior during the performance of several cycles. In fact, Al05 shows a slight drop in the CO₂

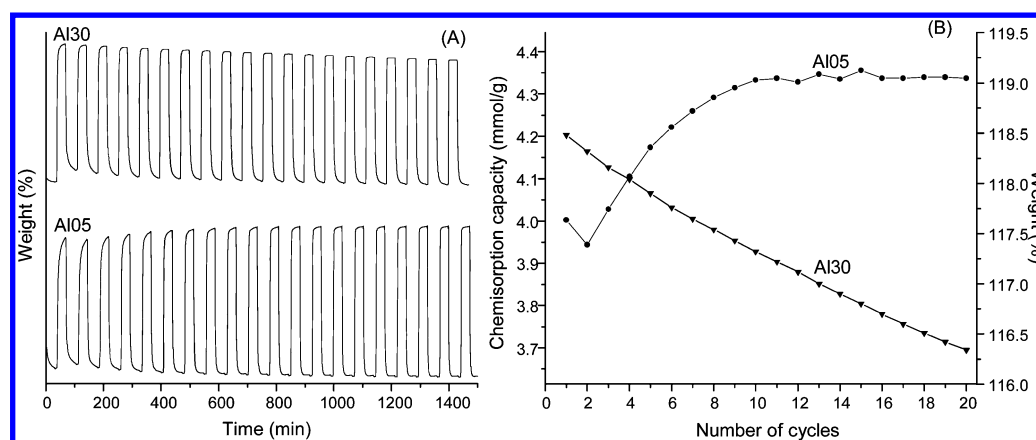


Figure 11. Multicycle performance of CO₂ chemisorption/desorption on Al₀₅ and Al₃₀, where the CO₂ absorptions were performed at 550 and 600 °C for 30 min, respectively (A). Desorption process was performed at 800 °C under a N₂ flow. Cyclic stability of the samples is presented in weight percentage and millimoles of CO₂ per gram of sample (B).

chemisorption in cycle number two but continues to rise again until the cycle number 9, after which it is kept constant. In contrast, in Al₃₀, the CO₂ chemisorption decreased gradually after each cycle. This behavior may be related to the difference in the mesoporosity of the materials in this temperature range or to aluminum rearrangements. It was previously mentioned that the external shell mesoporosity decreased with the aluminum content, limiting the CO₂ diffusion. Additionally, a small loss of weight of the Al₃₀ sample was observed during the multicycle process, perhaps by the Na₂O sublimation produced during desorption process, which may also result in a reduction in the CO₂ chemisorption capacity.

CONCLUSIONS

Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ solid solutions were synthesized via a solid-state reaction and then characterized using XRD and MAS NMR. These analyses proved that aluminum atoms are incorporated into the Na₂ZrO₃ structure, occupying zirconium and sodium atom sites. Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ were able to chemisorb CO₂ in a wide temperature range (200–700 °C), exhibiting higher CO₂ chemisorptions than Na₂ZrO₃. During the isothermal analysis, the solid solutions sintered between 200 and 300 °C, producing an important decrease in the surface area and the CO₂ chemisorption. Isotherms were fit to double or triple exponential models: (1) the CO₂ chemisorption over the surface of the Na₂(Zr_{1-x}Al_x)O₃ particles, (2) the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes, and (3) the CO₂ desorption process. The last process was detected only between 200 and 400 °C. The kinetic constant values indicated that the CO₂ chemisorption kinetically controlled by diffusion processes is the rate-limiting step for the whole process. Additionally, ΔH^\ddagger values tended to increase as a function of the aluminum content. The cyclic experiments indicate that Al₀₅ solid solution presents high and stable behaviors.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +52 (55) 5622 4627. Fax: +52 (55) 56161371. E-mail: pfeiffer@iim.unam.mx.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the projects SENER-CONACYT 150358 and PAPIIT-UNAM IN-102313. B.A.-V. thanks CONACYT for financial support. We thank Adriana Tejeda for technical help.

REFERENCES

- Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. High-Temperature Sorbents for CO₂ Made of Alkali Metals Doped on CaO Supports. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7794–7800.
- Lee, K. B.; Beaver, M. G.; Caram, H. S.; Sircar, S. Reversible Chemisorbents for Carbon Dioxide and Their Potential Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8048–8062.
- Schrag, D. P. Confronting the Climate-Energy Challenge. *Elements* **2007**, *3*, 171–178.
- Advances in CO₂ Conversion and Utilization*; Yun-Hang, H., Ed.; ACS Symposium Series 1056; American Chemical Society: Washington, DC, 2010.
- Drage, T. C.; Snape, C. E.; Stevens, L. A.; Wang, J. W.; Cooper, A. I.; Dawson, R.; Guo, X.; Satterley, C.; Irons, R. Materials Challenges for the Development of Solid Sorbents for post-Combustion Carbon Capture. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2815–2823.
- Ortiz-Landeros, J.; Ávalos-Rendón, T. L.; Gómez-Yáñez, C.; Pfeiffer, H. Analysis and Perspectives Concerning CO₂ Chemisorption on Lithium Ceramics Using Thermal Analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108*, 647–655.
- Ávalos-Rendón, T.; Casa-Madrid, J.; Pfeiffer, H. Thermochemical Capture of Carbon Dioxide on Lithium Aluminates (LiAlO₂ and Li₃AlO₄): A New Option for the CO₂ Absorption. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6919–6923.
- Mejia-Trejo, V. L.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. Textural, Structural, and CO₂ Chemisorption Effects Produced on the Lithium Orthosilicate by Its Doping with Sodium (Li_{4-x}Na_xSiO₄). *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7171–7176.
- Mosqueda, H. A.; Vazquez, C.; Bosch, P.; Pfeiffer, H. Chemical Sorption of Carbon Dioxide (CO₂) on Lithium Oxide (Li₂O). *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2307–2310.
- Nair, B. N.; Burwood, R. P.; Goh, V. J.; Nakagawa, K.; Yamaguchi, T. Lithium Based Ceramics Materials and Membranes for High Temperature CO₂ Separation. *Prog. Mater. Sci.* **2009**, *54*, 511–541.
- Gauer, C.; Heschel, W. Doped Lithium Orthosilicate for Absorption of Carbon Dioxide. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 2405–2409.
- Oliveras-Marín, M.; Castro-Díaz, M.; Drage, T. C.; Maroto-Valer, M. M. Use of Small-Amplitude Oscillatory Shear Rheometry to Study the Flow Properties of Pure and Potassium-Doped Li₂ZrO₃.

Sorbents During the Sorption of CO₂ at High Temperatures. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *73*, 415–420.

(13) Pacciani, R.; Torres, J.; Solsona, P.; Coe, C.; Quinn, R.; Hufton, J.; Golden, T.; Vega, L. F. Influence of the Concentration of CO₂ and SO₂ on the Absorption of CO₂ by a Lithium Orthosilicate-Based Absorbent. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7083–7088.

(14) Xiao, Q.; Tang, X.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. Citrate Route to Prepare K-Doped Li₂ZrO₃ Sorbents with Excellent CO₂ Capture Properties. *Chem. Eng. J.* **2011**, *174*, 231–235.

(15) Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhong, Y.; Zhu, W. A Citrate Sol-Gel Method to Synthesize Li₂ZrO₃ Nanocrystals with Improved CO₂ Capture Properties. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3838–3842.

(16) Rodríguez-Mosqueda, R.; Pfeiffer, H. Thermokinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption on Li₄SiO₄ by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4535–4541.

(17) Ortiz-Landeros, J.; Gomez-Yañez, C.; Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural and Thermochemical Chemisorption of CO₂ on Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ and Li_{4-x}(Si_{1-x}V_x)O₄ Solid Solutions. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3163–3171.

(18) Alcerreca-Corte, I.; Fregoso-Israel, E.; Pfeiffer, H. CO₂ Absorption on Na₂ZrO₃: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6520–6525.

(19) Pfeiffer, H.; Vazquez, C.; Lara, V. H.; Bosch, P. Thermal Behavior and CO₂ Absorption of Li_{2-x}Na_xZrO₃ Solid Solutions. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 922–926.

(20) Zhao, T.; Ochoa-Fernández, E.; Rønning, M.; Chen, D. Preparation and High-Temperature CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Na₂ZrO₃. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3294–3301.

(21) Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S. Alkali Promoted Lithium Orthosilicate for CO₂ Capture at High Temperature and Low Concentration. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *17*, 25–31.

(22) Pfeiffer, H.; Lima, E.; Bosch, P. Lithium-Sodium Metazirconate Solid Solutions, Li_{2-x}Na_xZrO₃ (0 ≤ x ≤ 2): A Hierarchical Architecture. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2642–2647.

(23) Nikulshina, V.; Ayesa, N.; Gálvez, M. E.; Steinfeld, A. Feasibility of Na-Based Thermochemical Cycles for the Capture of CO₂ from Air-Thermodynamic and Thermogravimetric Analyses. *Chem. Eng. J.* **2008**, *140*, 62–70.

(24) Khokhani, M.; Khomane, R. B.; Kulkarni, B. D. Sodium-Doped Lithium Zirconate Nano-Squares: Synthesis, Characterization and Applications for CO₂ Sequestration. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61*, 316–320.

(25) Veliz-Enriquez, M. Y.; Gonzalez, G.; Pfeiffer, H. Synthesis and CO₂ Capture Evaluation of Li_{2-x}K_xZrO₃ Solid Solutions and Crystal Structure of a New Lithium-Potassium Zirconate Phase. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 2485–2492.

(26) Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Klinowski, J.; Thomas, J. M.; Ramdas, S. Resolving Crystallographically Distinct Tetrahedral Sites in Silicalite and ZSM-5 by Solid-State NMR. *Nature* **1982**, *296*, 530–533.

(27) Engelhardt, G.; Michel, D. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*; Wiley: New York, 1987; p488.

(28) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Microstructural Thermal Evolution of the Na₂CO₃ Phase Produced during a Na₂ZrO₃-CO₂ Chemisorption Process. *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 9675–9680.

(29) Santillan-Reyes, G. G.; Pfeiffer, H. Analysis of the CO₂ Capture in Sodium Zirconate (Na₂ZrO₃). Effect of the Water Vapor Addition. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 1624–1629.

(30) Martínez-dlCruz, L.; Pfeiffer, H. Effect of Oxygen Addition on the Thermokinetic Properties of CO₂ Chemisorption on Li₂ZrO₃. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9038–9042.

(31) Iwana, A.; Stephenson, H.; Ketchic, C.; Lapkina, A. High Temperature Sequestration of CO₂ Using Lithium Zirconates. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 249–258.

(32) Palacios-Romero, L. M.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Structural Analysis and CO₂ Chemisorption Study on Nonstoichiometric Lithium Cuprates (Li_{2+x}CuO_{2+x/2}). *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 193–198.

(33) Ortiz-Landeros, J.; Romero-Ibarra, I. C.; Gomez-Yañez, C.; Lima, E.; Pfeiffer, H. Li_{4+x}(Si_{1-x}Al_x)O₄ Solid Solution Mechanosyn-

thesis and Kinetic Analysis of the CO₂ Chemisorption Process. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 6303–6311.

(34) Matsuo, T.; Ohno, H.; Noda, K.; Konishi, S.; Yoshida, H.; Watanabe, H. Nuclear Magnetic Resonance Investigations of Lithium Diffusion in Li₂O, Li₂SiO₃ and LiAlO₂. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1983**, *79*, 1205–1216.

(35) Imai, A.; Harata, M. Ionic Conduction of Impurity-Doped β-Alumina Ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1972**, *11*, 180–185.

(36) Shan, S. Y.; Jia, Q. M.; Jiang, L. H.; Li, Q. C.; Wang, Y. M.; Peng, J. H. Novel Li₄SiO₄-Based Sorbents from Diatomite for High Temperature CO₂ Capture. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 5437–5441.

(37) Qi, Z.; Daying, H.; Yang, L.; Qian, Y.; Zibin, Z. Analysis of CO₂ Sorption/Desorption Kinetic Behaviors and Reaction Mechanism on Li₄SiO₄. *AIChE J.* **2013**, *59*, 901–911.

(38) Ávalos-Rendon, T.; Lara, V. H.; Pfeiffer, H. CO₂ Chemisorption and Cyclability Analyses of Lithium Aluminate Polymorphs (α- and β-Li₃AlO₄). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 2622–2630.