



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CUPRATOS DE LITIO-POTASIO ($\text{Li}_2\text{K}_x\text{CuO}_{2+x/2}$): SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN
Y EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES DE CAPTURA DE CO_2**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

Luisa Fernanda Nivón Ramírez

MÉXICO, D.F.

AÑO 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

RESIDENTE: **Profesor:** **María Asunción Castellanos Román**

VOCAL: **Profesor:** **Margarita Chávez Martínez**

SECRETARIO: **Profesor:** **Heriberto Pfeiffer Perea**

1° SUPLENTE: **Profesor:** **Citlali Román López**

2° SUPLENTE: **Profesor:** **Alejandro Ibarra Palos**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: HERIBERTO PFEIFFER PEREA

SUSTENTANTE: LUISA FERNANDA NIVÓN RAMÍREZ

A mi hermano Raúl

Te quiero 😊



Contenido

Agradecimientos	5
Resumen.....	7
Introducción.....	8
Hipótesis.....	9
Objetivo general	9
Objetivos específicos.....	10
1. Antecedentes	11
1.1 Contaminación.....	11
1.2 Contaminantes atmosféricos primarios y secundarios.....	12
1.3 Dióxido de carbono	13
1.4 Nuevos materiales.....	16
2. Estudio experimental	20
2.1 Metodología de síntesis.....	21
2.1.1 Síntesis por coprecipitación	21
2.2 Técnicas de caracterización.....	23
2.2.1 Difracción de rayos X.....	23
2.2.2 Método de análisis de polvo por difracción de rayos X (DRX).....	25
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	25
2.2.4 Determinación de área superficial.....	27
2.3 Determinación de la capacidad de captura de CO ₂	28
2.3.1 Análisis térmico	28
2.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	28
2.4 Selección de materiales.....	29
3. Resultados y discusión	30
3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	30
3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	37
3.3 Análisis superficial por el método BET	44
3.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	44
3.4.1 Aire	44
3.4.2 CO ₂	47
3.5 Análisis termogravimétrico isotérmico.....	49
4. Conclusiones	54
Anexo I.....	56
Cuprato de Litio (Li ₂ CuO ₂)	56
Óxido de cobre (CuO)	58
Cuprato de litio (LiCu ₃ O ₃)	60

Agradecimientos

Sería demasiado egoísta de mi parte decir que este trabajo y más importante la culminación de mis estudios de licenciatura fue un logro individual, muchas personas han sido parte de esto y de antemano les ofrezco una disculpa si no puedo mencionar a todos los que me han acompañado a lo largo de mi camino.

A mi asesor Heriberto Pfeiffer, por compartir sus conocimientos, por su compromiso como investigador pero sobre todo por la gran persona que es.

A la maestra Mary Castellanos por la lectura y comentarios de este trabajo y por el gran ejemplo como docente. A la maestra Margarita Chávez, por aceptar la lectura de este proyecto, por sus comentarios que sin duda lo enriquecieron.

A todos mis compañeros del museo Universum, por enseñarme otra forma de ver la vida, especialmente a Daniel Barreto por haber sido parte de mi desempeño personal, por sus enseñanzas como jefe, pero sobre todo como amigo.

A Úrsula Ordaz y Humberto Ramírez quienes me acompañaron en mis primeros pasos por esta gran ciencia.

A mis amigos y colegas que me acompañaron estos últimos años: Bruno, Daniel, Isidro, Rosaura a quienes admiro y quiero. A Tania quien ya desde hace muchos años me ha demostrado ser una gran amiga y la mejor QFB.

A mi gran amigo Ricardo Ortiz, que desde niños hemos compartido infinidad de aventuras, por saber cómo sacarme una sonrisa cuando más lo necesito y por estar presente en buenos y malos momentos.

A todos mis tíos, primos y sobrinos por su cariño y apoyo, especialmente a mi primo Manuel quien me cuida y acompaña todos los días de mi vida.

A mi padrinito Raúl, que siempre está conmigo a pesar de vivir tan lejos, por ser un gran ejemplo de vida, él me ha enseñado una de las cosas más importantes: nunca rendirse.

A mis abuelos Raúl, Isabel, Francisca y Mauricio que conforme pasa el tiempo el cariño y el orgullo que siento por ellos sólo aumenta.

A Marisela Arizmendi, por ser parte de mi vida, darme ánimo y porque poco a poco se ha ganado mi cariño, admiración y por convertirse en una excelente amiga.

A mi hermano Raúl, por mostrarme siempre el camino, por entenderme y aguantarme, pero más importante por ser mi mayor orgullo.

A mis padres, Xóchitl y Eduardo, por su dedicación, su gran amor y por el gran ejemplo que me dan día con día.

¡Y claro! Cómo no mencionar a todos mis amigos de cuatro patas que en momentos difíciles creo que sólo ellos me aguantaban.

A todos ellos, ¡Gracias!

Luisa Fernanda Nivón Ramírez



Resumen

La síntesis del cuprato de litio-potasio ($\text{Li}_{2+x}\text{K}_x\text{CuO}_{2+x/2}$) fue realizada por el método de coprecipitación, sintetizando 12 composiciones diferentes con diferentes cantidades de potasio (0%, 1%, 3%, 5%, 10%, 30%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 90% en peso). Para realizar la síntesis se utilizó nitrato de cobre y carbonatos de litio y potasio como precursores. La caracterización de los productos obtenidos se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), determinación de área superficial (por el método BET).

Para la determinación de captura de CO_2 , se realizó un análisis termogravimétrico (ATG) de los productos obtenidos. El análisis indica que los compuestos absorben CO_2 y que el proceso ocurre en varias etapas.

Primeramente, se observa la deshidratación de las muestras y se encontró que a medida que la cantidad de potasio aumenta el material cerámico se encuentra más hidratado. Posteriormente, se realiza la absorción en la superficie del material seguida por la absorción en el volumen del material. Por último, a temperaturas mayores se lleva a cabo la desorción de CO_2 .

De acuerdo a los resultados obtenidos se observó que la capacidad total de absorción de CO_2 disminuye a medida que la concentración de potasio aumenta, sin embargo a temperaturas entre 350- 600°C la cinética de absorción aumenta.

1. Introducción

Ante la problemática ambiental de nuestro país, el desarrollo de nuevas alternativas para el control de la contaminación del aire es de vital importancia. El crecimiento rápido y la concentración de la población en áreas urbanas frecuentemente están asociados a una mayor presencia de actividades industriales, al incremento del parque vehicular y al elevado consumo de combustibles, que contribuyen, todos ellos, a agudizar el problema de la contaminación atmosférica.

Actualmente, la generación de nuevas tecnologías para el control, reducción o incluso eliminación de cualquier tipo de desechos contaminantes, es uno de los principales objetivos a nivel mundial. En el caso de la contaminación del aire, el dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales gases producidos en cualquier tipo de combustión orgánica, proceso mediante el cual se genera casi el 80% de toda la energía a nivel mundial. Por lo tanto, la generación de nuevas tecnologías para el control o reducción de la emisión de estos gases a la atmósfera, generará grandes beneficios ecológicos.

Para esto, diferentes tipos de materiales se han propuesto como captores de CO_2 , entre ellos se encuentran las zeolitas¹, perovskitas, cal sódica², membranas poliméricas y algunos óxidos.

En este sentido hay una clase específica de materiales cerámicos que presentan buenas propiedades de absorción de CO_2 : los óxidos cerámicos alcalinos. Los materiales de esta familia que han sido más estudiados son los zirconatos de litio³ (Li_2ZrO_3 y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_6$), el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3)⁴ y el ortosilicato de litio

¹ Wirawan S.K, Creser D, Microporous Mesoporous Mater 2006. 91, 196-205

² Yong Z, Rodrigues A. Energy Convers. Manage 2006, 43, 1865-1876

³ Nakagawa K, Ohashi T. J. Electrochem. Soc., 145(1998) 13344

⁴ López-Ortiz, A. Perez-Rivera, N.G; Reyes-Rojas, A. Lardizabal-Gutiérrez, D. Sep. Sci- Technol. 2004, 39, 3559

(Li_4SiO_4). Adicionalmente, hace apenas unos meses se publicó que el cuprato de litio (Li_2CuO_2)⁵ es capaz de absorber CO_2 .

Por otro lado, se ha comprobado que las soluciones sólidas de estos cerámicos presentan mejores propiedades de absorción que los materiales puros. Por ejemplo, se ha publicado que el zirconato de litio (Li_2ZrO_3) dopado con pequeñas cantidades de potasio incrementa la capacidad de captura de CO_2 ⁶.

Con base en estos resultados, este proyecto se enfocó al estudio del cuprato de litio (Li_2CuO_2) dopado con potasio como posible alternativa para la absorción de CO_2 .

Este trabajo está dividido en cuatro capítulos. En el primer capítulo se presenta el panorama mundial ante el cambio climático y las investigaciones que se han realizado de nuevos materiales captadores de CO_2 . En el segundo capítulo se muestra la metodología planteada para este proyecto, en el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos y finalmente el último capítulo presenta las conclusiones de este trabajo.

Hipótesis

Estudios previos han comprobado que el cuprato de litio (Li_2CuO_2) tiene la capacidad de capturar químicamente CO_2 ⁷. Por otro lado, se ha comprobado que las soluciones sólidas entre cerámicos alcalinos presentan mejores propiedades de absorción que los materiales puros⁸. Con base a estos resultados, el cuprato de litio dopado con potasio podría ser un material con capacidad de absorción de CO_2 .

Objetivo general

Estudiar el sistema $\text{Li}_2\text{K}_x\text{CuO}_{2+x/2}$ como posible material para la captura de CO_2 .

⁵ Palacios-Romero, Pfeiffer Heriberto, Chemistry Letters, 2008, Vol. 37, No. 8, 862

⁶ Pfeiffer, Vazquez, Lara, Bosch, Chem. Mater. 2007, 19, 922

⁷ Palacios-Romero, Pfeiffer Heriberto, Chemistry Letters, 2008, Vol. 37, No. 8, 862

⁸ Pfeiffer, Vazquez, Lara, Bosch, Chem. Mater. 2007, 19, 922

Objetivos específicos

- Síntesis de los materiales enriquecidos con potasio ($\text{Li}_2\text{K}_x\text{CuO}_{2+x/2}$) por el método de coprecipitación utilizando como precursores nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), carbonato de litio (Li_2CO_3) y carbonato de potasio (K_2CO_3)
- Caracterización de los materiales por Difracción de Rayos-X (DRX), análisis elemental, área superficial (método BET) y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Analizar la captura de CO_2 en cada uno de los materiales obtenidos por isothermas de absorción y termogramas dinámicos.

Antecedentes

1.1 Contaminación

La contaminación del aire debido a compuestos dañinos en la atmósfera es un problema antiguo, los procesos de contaminación atmosférica originados a partir de las actividades del hombre se pueden encontrar desde los principios de la civilización. A medida que la población aumenta, la contaminación se hace crítica llegando a niveles que pueden alterar la salud de los seres humanos y también de los ecosistemas. En general, conforme el hombre ha avanzado en cuanto a tecnología, la contaminación atmosférica ha aumentado.

Los contaminantes atmosféricos que causan el deterioro de la atmósfera consisten en una gran variedad de gases, vapores y partículas. Los óxidos de nitrógeno, azufre y carbono, son algunos de los contaminantes más comunes del aire, pero también se puede encontrar contaminantes orgánicos que constituyen una clase importante de contaminantes atmosféricos. Las partículas atmosféricas emitidas directamente a la atmósfera o formadas por procesos químicos atmosféricos causan importantes problemas de contaminación.

Una de las funciones de los gases atmosféricos es su capacidad de atrapar la energía del sol que llega a la superficie de la Tierra. La energía solar es absorbida por la tierra, el agua y todo lo que nos rodea, posteriormente esta energía es regresada al espacio. Sin embargo, la atmósfera evita que toda la energía se escape. El proceso de retención de calor por los gases de la atmósfera se conoce como efecto invernadero (figura 1). Si toda la energía del sol se irradiara hacia el espacio, la Tierra sería tan fría que los seres vivos no podríamos vivir en ella.



Figura 1. Esquema del efecto invernadero⁹

1.2 Contaminantes atmosféricos primarios y secundarios

Pueden distinguirse dos tipos de contaminantes: Los contaminantes primarios que son los que se emiten como resultado de un proceso de combustión (en fábricas, automotores, etc.), y los contaminantes secundarios que se producen como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y fotoquímicas que sufren los contaminantes primarios.

La principal atención está enfocada a los contaminantes primarios, ya que, obviamente, su eliminación previene la formación de los secundarios. Así, los principales contaminantes atmosféricos son: Óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, óxidos de carbono, hidrocarburos, ozono, compuestos orgánicos volátiles (COV) y partículas suspendidas.

Entre las principales causas de contaminación del aire se encuentran:

⁹ Recurso en línea www.thecarbonfunds.com acceso, Marzo 2009

- Emisiones del transporte urbano (CO, CO₂, NO, SO₂, Pb)
- Emisiones industriales gaseosas (CO, CO₂, NO, SO_x)
- Emisiones Industriales en polvo (cementos, yeso, etc.)
- Basurales (metano, COV).
- Quema de basura (CO₂ y gases tóxicos)
- Incendios forestales (CO₂)
- Fumigaciones aéreas (líquidos tóxicos en suspensión).
- Derrames de petróleo (Hidrocarburos gaseosos).

Sin embargo, de todos los gases antes mencionados, en este trabajo de tesis nos enfocaremos al dióxido de carbono.

1.3 Dióxido de carbono

La quema de combustibles fósiles en una escala gigantesca, en la época actual, ha elevado marcadamente la cantidad de contaminantes atmosféricos, especialmente el dióxido de carbono que desempeña un papel muy importante en el mantenimiento de la temperatura de la superficie.

El dióxido de carbono constituye aproximadamente el 0.037% (370 ppm) del aire, sin embargo ésta es la especie de mayor preocupación ya que es el principal responsable de la absorción de energía infrarroja y de que parte de esta energía sea irradiada de vuelta a la superficie de la Tierra. El incremento de dióxido de carbono altera el clima a través del efecto invernadero.

De acuerdo con la figura 2, las emisiones per cápita de dióxido de carbono son más altas para los países industrializados y puede esperarse que países con poblaciones elevadas, como China e India, agreguen grandes cantidades de dióxido de carbono a la atmósfera en el futuro.

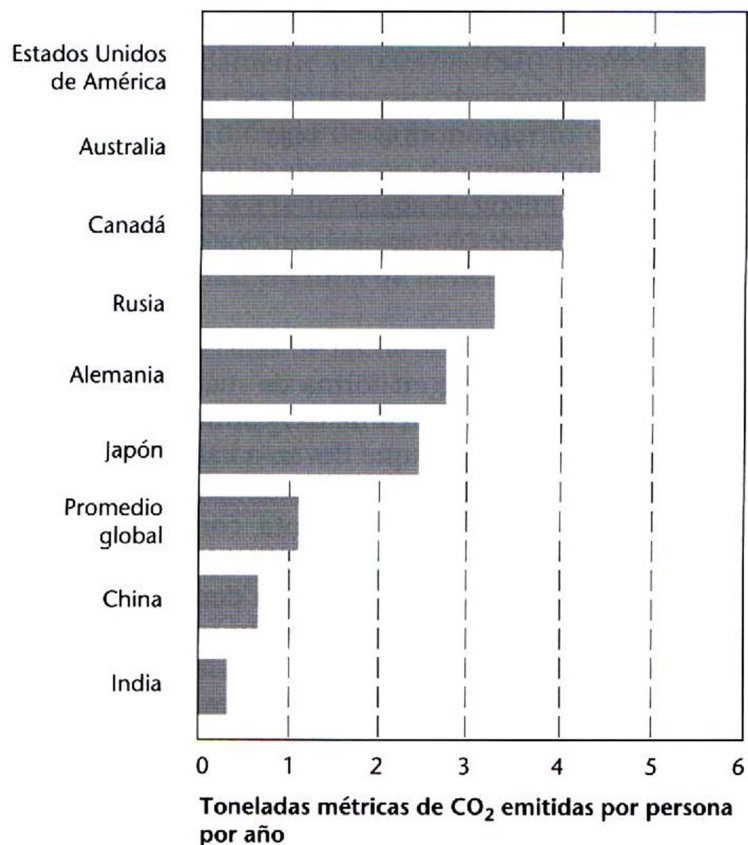


Figura 2. Emisiones per cápita de dióxido de carbono¹⁰.

Como ya se dijo el factor que contribuye en mayor cantidad al aumento de dióxido de carbono atmosférico es el consumo de combustibles fósiles. Sin embargo, otros factores que contribuyen a las emisiones de CO₂ son la biodegradación de biomasa y la producción de cemento.

En la figura 3 se puede observar la velocidad de los procesos de la producción de carbono, así como los principales procesos de producción de carbono.

¹⁰ Manahan S.E. *Introducción a la Química Ambiental*, Reverte, México, 2007

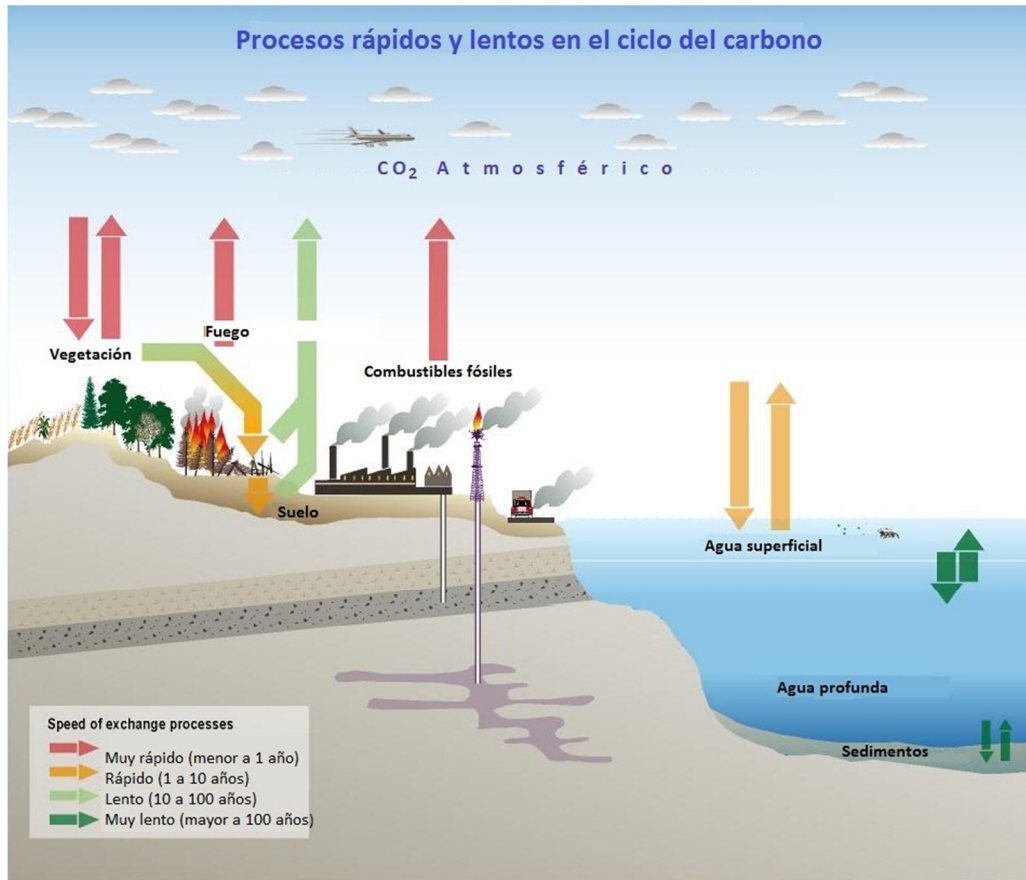


Figura 3. Procesos rápidos y lentos del ciclo del carbono¹¹

Con las tendencias actuales, es probable que los niveles de CO₂ globales se dupliquen para el 2100. Como consecuencia de esto la temperatura de la Tierra puede aumentar de 1.5 a 4.5°C y puede causar modificaciones ambientales masivas e irreversibles. En la siguiente figura se muestra una gráfica de los cambios de temperatura desde 1880 al año 2000.

¹¹Recurso en línea: Climate Change 2001 www.ipcc.ch, acceso: Marzo 2009

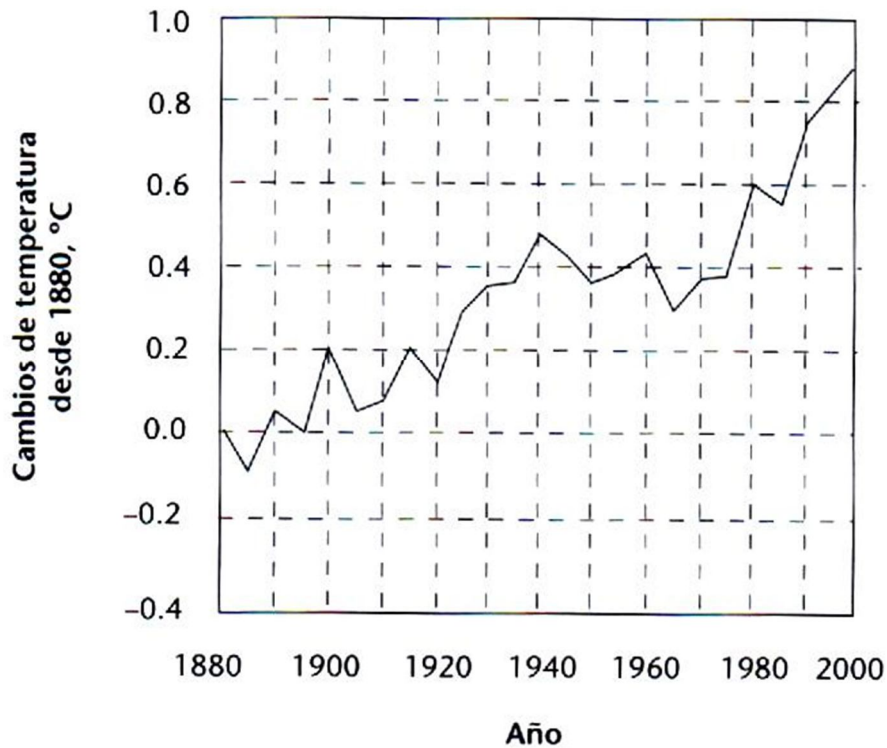


Figura 4. Tendencia de la temperatura global del planeta

La alteración del sistema climático se manifiesta en todo el mundo en forma de inundaciones, sequías y olas de calor más frecuentes, cuya severidad solo irá en aumento.

El potencial de estos gases para causar el calentamiento por efecto invernadero puede expresarse por el potencial de calentamiento global, PCG (Global Warming Potential, GWP, por sus siglas en inglés). Este parámetro fue definido originalmente por el “Intergovernmental Panel on Climate Change” (IPCC) de la Organización de las Naciones Unidas y es una función tanto de las características de absorción de radiación infrarroja, como del tiempo de vida del gas.

1.4 Nuevos materiales

De acuerdo con las presentaciones y el reporte del Taller sobre la Contaminación del Aire en México¹², celebrado en la ciudad de México el 13 de abril de 2004, la

¹² Molina, M. *Propuesta para limpiar el aire en México en 10 años*. Reporte del taller sobre la contaminación del aire en México. México. 2004.

contaminación del aire está ampliamente vinculada con daños a la salud. Específicamente en lo que respecta a problemas neurológicos, respiratorios y cardiacos principalmente, así como al desarrollo y aceleración de diferentes tipos de cáncer. Según la Organización Mundial de la Salud, la contaminación ambiental ocasiona más de 35,000 muertes prematuras cada año en Latinoamérica, en donde los grupos más afectados por la contaminación del aire son los niños y los ancianos¹³.

Actualmente, la generación de nuevas tecnologías para el control, reducción o incluso eliminación de cualquier tipo de desechos contaminantes, es uno de los principales objetivos a nivel mundial.

Para esto, diferentes tipos de materiales se han propuesto como captores de CO₂, entre ellos se encuentran las zeolitas¹⁴, perovskitas, cal sódica¹⁵, membranas poliméricas y algunos óxidos.

Sin embargo estos materiales presentan ciertas desventajas, las zeolitas, perovskitas y espinelas presentan una capacidad de absorción de CO₂ muy baja y las membranas poliméricas presentan una absorción selectiva lo cual hace que se saturen rápidamente. Por último la cal sódica presenta un rendimiento alto de captura de CO₂, sin embargo el material no es reciclable al igual que los otros materiales mencionados.

Por lo tanto las propiedades que se busca que cubran estos materiales son¹⁶:

- Alta capacidad y selectividad en la absorción de CO₂ a elevadas temperaturas.
- Alta selectividad.
- Una adecuada cinética del proceso de absorción y desorción de CO₂.
- Que el material sea reciclable en el proceso absorción-desorción.

¹³ Molina, M. *Propuesta para limpiar el aire en México en 10 años*. Reporte del taller sobre la contaminación del aire en México México. 2004

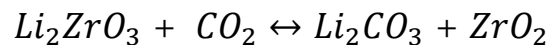
¹⁴ Wirawan S.K, Creser D, Microporous Mesoporous Mater 2006. 91, 196-205

¹⁵ Yong Z, Rodrigues A. Energy Convers. Manage 2006, 43, 1865-1876

¹⁶ Pfeiffer, Bosch, Chem Mater, 2005, 17, 1704-1710

En este sentido hay una clase específica de cerámicos que presentan buenas propiedades de absorción de CO₂: los cerámicos alcalinos.

El primer trabajo publicado fue de Nakagawa y Ohashi en 1998¹⁷. Este trabajo propuso el zirconato de litio (Li₂ZrO₃) como captor de CO₂ en un intervalo de temperaturas de 450 a 550°C. La reacción propuesta fue la siguiente:

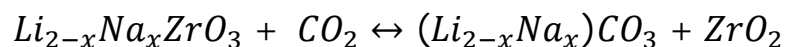


Como resultado de este trabajo se mostró que este material tiene la capacidad de absorber CO₂ además de ser reciclable.

A partir del trabajo de Nakagawa y Ohashi, se han estudiado distintos materiales para la captura de CO₂. El óxido de magnesio¹⁸ presenta esta capacidad a una temperatura de 300°C, sin embargo presenta una desventaja ya que tiene cambios morfológicos y eso afecta el rendimiento de absorción.

En el 2004 López Ortiz y colaboradores¹⁹ reportaron que el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃) absorbe CO₂ a temperaturas similares, además de que presenta una mejor absorción que el Li₂ZrO₃.

Por otro lado, se ha comprobado que las soluciones sólidas de estos cerámicos presentan mejores propiedades de absorción que los materiales puros. En el 2007 Pfeiffer²⁰ y colaboradores estudiaron la solución sólida de Li_{2-x}Na_xZrO₃. La reacción propuesta fue la siguiente:



¹⁷ Nakagawa K, Ohashi T. J. Electrochem. Soc., 145(1998) 13344

¹⁸ *Ibidem*.

¹⁹ López-Ortiz, A. Perez-Rivera, N.G; Reyes-Rojas, A. Lardizabal-Gutierras, D. Sep. Sco- Technol. 2004, 39, 3559

²⁰ Pfeiffer, Vazquez, Lara, Bosch, Chem. Mater. 2007, 19, 922.

Como resultado se obtuvo que esta solución sólida presenta una alta absorción de CO_2 comparada con los zirconatos alcalinos puros Li_2ZrO_3 y Na_2ZrO_3 en un intervalo de temperatura entre 400 a 600°C.

Posteriormente en el 2008 Palacios-Romero y Pfeiffer²¹ reportaron que el cuprato de litio (Li_2CuO_2) es una buena alternativa como material para la absorción de CO_2 , como resultado de esta investigación se encontró que el Li_2CuO_2 reacciona con el CO_2 a temperaturas bajas (120°C) en comparación de los otros cerámicos de litio estudiados previamente que están en el intervalo de temperaturas entre 400-450°C.

Con base en estos resultados, en este proyecto se propuso realizar la síntesis del cuprato de litio dopado con potasio, para analizar su capacidad de absorción y establecer si la adición de potasio mejora en alguna propiedad dicho proceso.

²¹ Palacios-Romero, Pfeiffer Heriberto, Chemistry Letters, 2008, Vol. 37, No. 8, 862

2. Estudio experimental

La primera parte de este proyecto consistió en obtener los materiales enriquecidos con potasio para posteriormente realizar la evaluación de captura de CO₂.

La síntesis del material se llevó a cabo por el método de coprecipitación, posteriormente los materiales obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), determinación de área superficial por el método BET, así como el análisis de captura de CO₂ por medio de análisis termogravimétrico.

El siguiente diagrama ilustra la metodología utilizada.

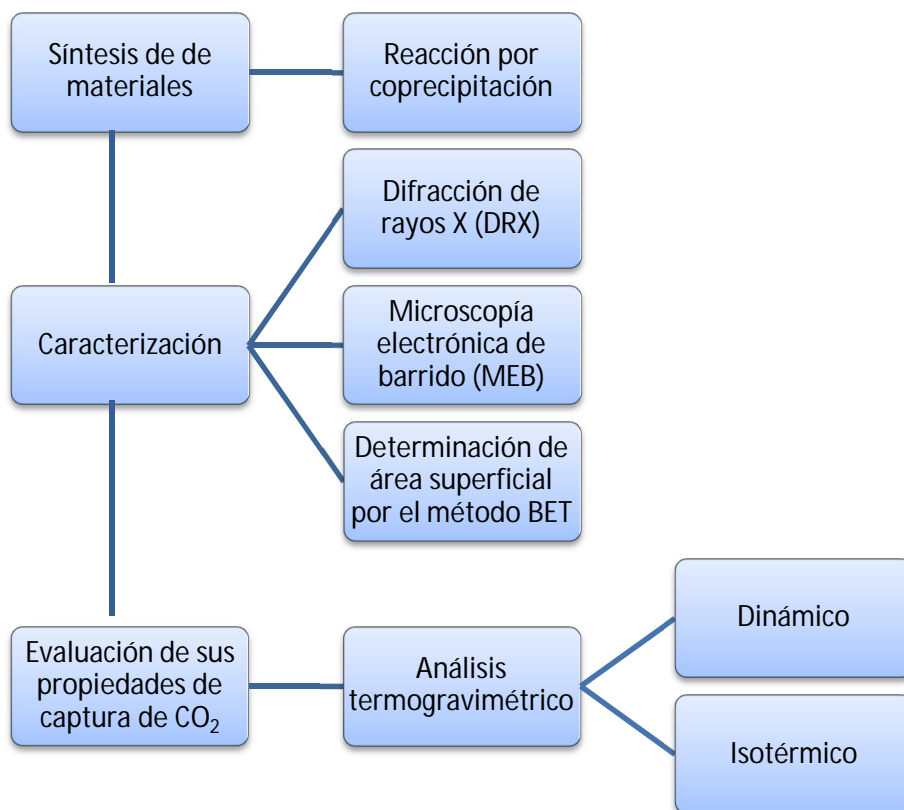


Figura 5. Metodología utilizada

2.1 Metodología de síntesis

El método de síntesis utilizado fue coprecipitación térmica, previamente se realizó una investigación para fijar las condiciones de síntesis del cuprato de litio²², con esto se decidió que la temperatura de calcinación fuera de 800°C por 6 horas.

2.1.1 Síntesis por coprecipitación

En una reacción por estado sólido, los reactivos son mezclados manual o mecánicamente y la reacción química llevada a cabo depende del tamaño de partícula de los reactivos, el grado de homogenización logrado en la mezcla y el contacto entre los granos.

En el método de coprecipitación los reactivos se encuentran inicialmente en disolución, esto permite lograr un alto grado de homogenización entre los reactivos de tal modo que la reactividad aumenta, así como la eficiencia de la misma. El procedimiento para llevar a cabo este método consiste en disolver los reactivos, posteriormente las disoluciones que contienen los reactivos son mezcladas y los disolventes evaporados. Por último el precipitado es calcinado. Dado que tiene un alto grado de homogenización este método permite que la temperatura de reacción sea relativamente baja y el tiempo de calcinación disminuye.

Síntesis por coprecipitación del Li_2CuO_2

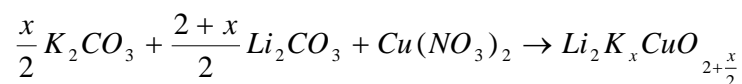
Las cantidades estequiométricas de carbonato de litio Li_2CO_3 (Sigma – Aldrich, 98%) y nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma – Aldrich, 99+%) se diluyeron en agua. Lentamente se adicionó la disolución de Li_2CO_3 a la disolución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con agitación constante y se dejó secar en un intervalo de temperaturas de entre 70-80°C, seguido de la calcinación de los polvos en el horno a 800°C por 6hr.

Una vez obtenida la fase del Li_2CuO_2 puro se sintetizó el cuprato de litio y potasio ($\text{Li}_2\text{K}_x\text{CuO}_{2+x/2}$). Fueron enriquecidas con potasio 11 porciones con diferentes porcentajes en peso (1%, 3%, 5%, 10%, 30%, 50%, 55%, 60%, 65%,

²² Palacios-Romero Luis M, Pfeiffer Heriberto, 2008, Chemistry letters, vol. 37 no.8, 862-863

70% y 90%). Para estas muestras se siguió el mismo procedimiento de coprecipitación. Como fuente de potasio se utilizó carbonato de potasio K_2CO_3 (Sigma – Aldrich, 99%) el cual se diluyó en agua y se agregó lentamente junto con la disolución de Li_2CO_3 .

Reacción esperada



Nota: A esta reacción le faltan los productos de descomposición, NO_x y CO_2

A continuación se muestra una tabla que indica las fórmulas nominales correspondiente a cada exceso de potasio añadido, estas fórmulas se utilizaran a lo largo del texto. Sin embargo, como se observará más adelante estas fórmulas podrían no corresponder a la composición real de las muestras ya que el potasio y el litio subliman y se podría tener pérdidas de estos.

Tabla 1. Formulas nominales correspondiente al exceso de potasio añadido.

Porcentaje de potasio en exceso	Fórmula nominal
0%	Li_2CuO_2
1%	$Li_2K_{0.02}CuO_{2.01}$
3%	$Li_2K_{0.6}CuO_{2.03}$
5%	$Li_2K_{0.11}CuO_{2.05}$
10%	$Li_2K_{0.2}CuO_{2.1}$
30%	$Li_2K_{0.6}CuO_{2.3}$
50%	$Li_2K_{1.1}CuO_{2.5}$
55%	$Li_2K_{1.2}CuO_{2.6}$
60%	$Li_2K_{1.3}CuO_{2.65}$
65%	$Li_2K_{1.4}CuO_{2.7}$
70%	$Li_2K_{1.5}CuO_{2.75}$
90%	$Li_2K_{1.9}CuO_{2.95}$

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es un método utilizado para explorar la estructura cristalina de un material, estos son radiaciones electromagnéticas con una longitud de onda entre 0.05 a 0.25nm (0.5 a 2.5Å). La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina.

La difracción está basada en las interferencias que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Cuando un haz de rayos X de una longitud de onda específica del mismo orden de magnitud de las distancias interatómicas del material llega a éste, los rayos X pueden difractarse en todas direcciones al atravesar un cristal, o ser dispersado por él. La mayor parte de la radiación dispersada por un átomo anula la radiación dispersada en otros átomos. Sin embargo, los rayos X que llegan a ciertos planos cristalográficos formando ángulos específicos con ellos se refuerzan, en vez de eliminarse. A este fenómeno se le llama difracción. Los rayos X se difractan, o el haz se refuerza, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg (derivada por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913):

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

En donde el ángulo θ es la mitad del ángulo que forma el haz difractado y el haz original, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar que produce refuerzo constructivo del haz (figura 6).

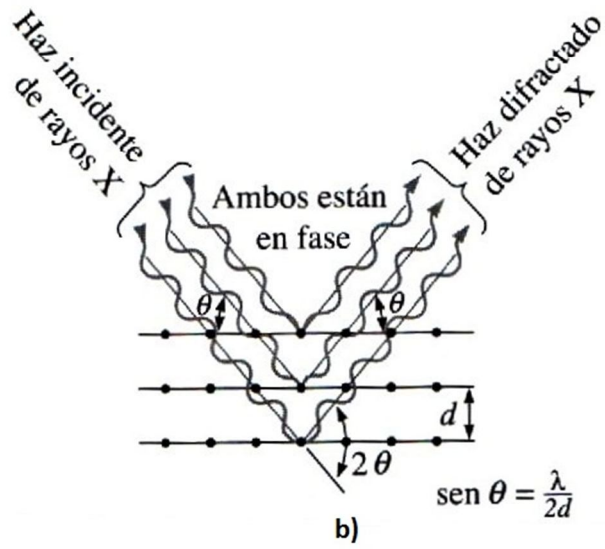
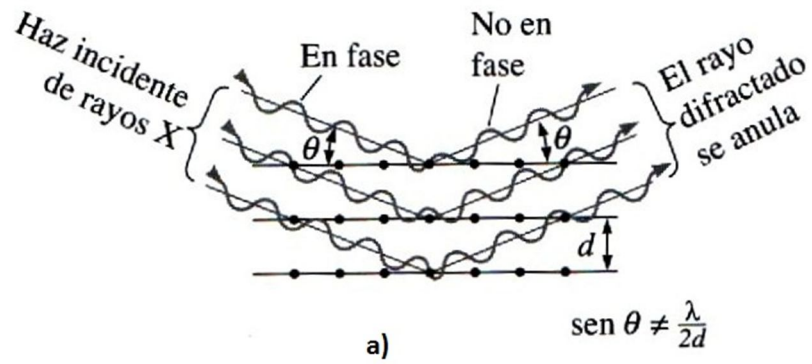


Figura 6. Interacción (a) destructiva y (b) constructiva entre rayos X y el material cristalino

2.2.2 Método de análisis de polvos por difracción de rayos X (DRX)

Dentro de la difracción de rayos X, la técnica más comúnmente utilizada es el método de polvos. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada de muchos cristales para que estén orientados al azar y asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de rayos X para que cumplan las condiciones de difracción de la ley de Bragg. Los difractómetros tienen un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras que el contador se desplaza por un goniómetro circular que está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ . De esta forma, los ángulos de los haces difractados y sus intensidades pueden ser registrados simultáneamente²³.

La técnica de difracción se utilizó para caracterizar los materiales obtenidos e identificar los cambios de composición de los materiales a medida que la concentración de potasio aumenta, con esto se realizó una selección de materiales, dado que llegando a determinada concentración de potasio la fase del cuprato de litio se pierde.

El difractómetro utilizado para este proyecto fue un Difractómetro de polvos Bruker axs D8 Advance con software Diffrac Plus Release 2000 con un ánodo de cobre. Los materiales fueron identificados con la base de datos ICDD²⁴. El intervalo de medición fue de $10-60^\circ$ en 2θ con un tiempo de medición de 0.5 segundos por paso de 0.016° .

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la ciencia de materiales el microscopio electrónico de barrido es una herramienta muy importante, ya que permite observar y medir características microscópicas como: fracturas, microestructura, contaminación de la superficie y análisis de fallas en los materiales.

²³ Smith W.F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Mc Graw-Hill, Mexico, 1998

²⁴ De sus siglas en ingles International Centre for Diffraction Data.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido consiste en dirigir un haz de electrones enfocado a un punto de la superficie de la muestra a analizar, posteriormente recoge y muestra señales electrónicas emitidas por la muestra.

Básicamente, un cañón de electrones produce un haz de electrones emitido a partir de un filamento en una columna al vacío que es dirigido y enfocado sobre un pequeño punto de la muestra. Los electrones con un ángulo pequeño de dispersión son acelerados y dirigidos hacia la muestras e interactúan con las protuberancias de la superficie y generan una dispersión de electrones secundarios que producen una señal electrónica que a su vez produce una imagen con una resolución de hasta 3 nm. La siguiente figura muestra el diseño esquemático del microscopio electrónico de barrido.

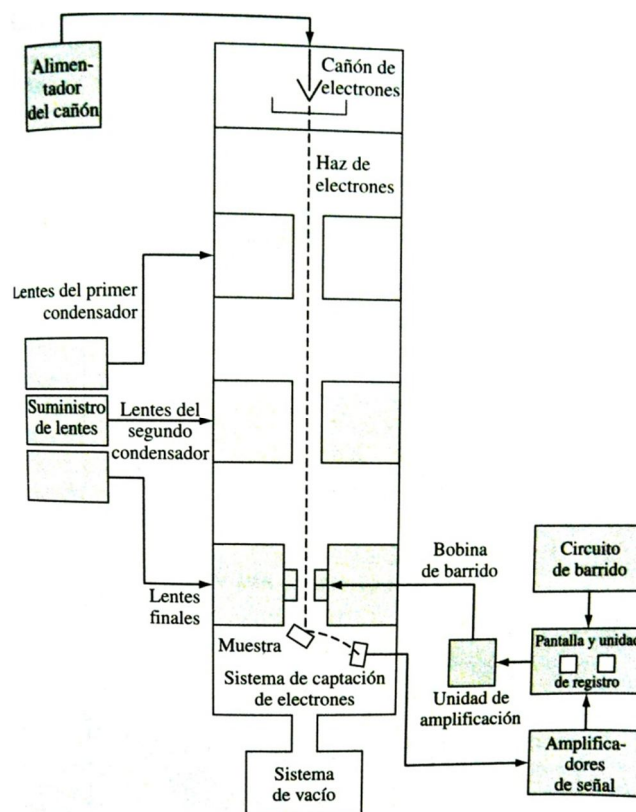


Figura 7. Diagrama esquemático del diseño básico de un BET²⁵

²⁵ Smith W.F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Mc Graw-Hill, Mexico, 1998

Las muestras que se analizan empleando el MEB suelen estar recubiertas de oro u otros metales pesados para lograr una mejor resolución y calidad de señal. Esto es de particular importancia si la muestra está compuesta por un material no conductor. También puede obtenerse información cualitativa y cuantitativa en relación con la composición de la muestra cuando el MEB está equipado con un espectrómetro de rayos X.

Para este trabajo fue utilizado un microscopio electrónico de barrido Stereoscan 440 de la marca Cambridge para verificar la morfología de los materiales seleccionados.

2.2.4 Determinación de área superficial

La determinación de área superficial se realiza mediante la adsorción de nitrógeno (N₂), según el método Brunauer, Emmett y Teller (BET)²⁶. El método consiste en medir volumétrica y gravimétricamente la cantidad de moléculas del gas que son adsorbidas por el material. La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET, está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción.

Estas fuerzas, que son de naturaleza física, hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Se incluyen en ella todos los casos en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica, es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula²⁷.

Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida.

La forma lineal de la ecuación que presenta Brunauer es:

$$V = \frac{V_m CP}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)P/P_0]}$$

²⁶ Brunauer S, Emmett P. H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309

²⁷ Martín Martínez, *Adsorción de gases y vapores*, Universidad de Alicante, España, 2009, pp.84

Para su aplicación en forma gráfica quedaría:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Donde V es el volumen de nitrógeno adsorbido, V_m (cm^3/g) es el volumen de la monocapa, p es la presión de trabajo, P_0 es la presión de saturación y C es una constante relacionada con la entalpía de adsorción (constante BET).

Al representar gráficamente $P/V(P_0 - P)$ frente a P/P_0 se obtendrá una línea a partir de la cual (pendiente y ordenada) se deducirán los valores de V_m y C.

El área superficial S_{BET} (m^2/g), se calcula con la siguiente ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_A a_m}{22414} * 10^{-20}$$

Donde N_A es el número de Avogadro y a_m (Å^2) es el área ocupada por una molécula de nitrógeno (16.2Å^2), por lo tanto el valor del área superficial incluye todos los poros desde un radio de $0.00015\mu\text{m}$.

2.3 Determinación de la capacidad de captura de CO_2

Para determinar la capacidad de captura de CO_2 se realizó un análisis termogravimétrico en un sistema dinámico y en un sistema isotérmico.

2.3.1 Análisis térmico

El análisis térmico puede ser definido como una medida de las propiedades físicas y química de una muestra en función de la temperatura. En la práctica es usado para cubrir únicamente ciertas propiedades como entalpía, capacidad calorífica, masa y coeficiente de expansión térmica

2.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA es una técnica que registra automáticamente el cambio en peso de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. Esta técnica está basada en la

medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. En principio, se trata de una técnica cuantitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio de masa²⁸.

El equipo utilizado fue Hi-Res TGA Q500, TA Instruments. Los materiales obtenidos fueron evaluados por medio de un análisis termogravimétrico dinámico con CO₂ como atmósfera en un intervalo de temperatura de 30 a 850°C y una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Este análisis se hizo por medio en una termobalanza con un flujo saturado de 60 ml/min de CO₂. Una vez realizado el análisis dinámico se realizó una selección de materiales para realizar un estudio isotérmico.

2.4 Selección de materiales

Una vez realizadas las pruebas de difracción de rayos X y el análisis termogravimétrico, se decidió realizar una selección de materiales. Las consideraciones se basaron en la pureza del material y en la capacidad de absorción de estos.

²⁸ West, A. R., *Basic solid state chemistry*, 2^o. Ed, John Wiley, 1999

3. Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados de caracterización obtenidos por las siguientes técnicas: Difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), determinación de área superficial y análisis de captura de CO₂ por análisis termogravimétrico dinámico e isotérmico.

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las siguientes figuras corresponden a los resultados de DRX de las muestras después del tratamiento térmico. En la figura 8 se puede observar el difractograma del compuesto Li₂CuO₂. Este patrón de difracción se ajustó a la tarjeta 00-084-1971 de la base de datos ICDD²⁹ que corresponde al Li₂CuO₂ (ver anexo 1).

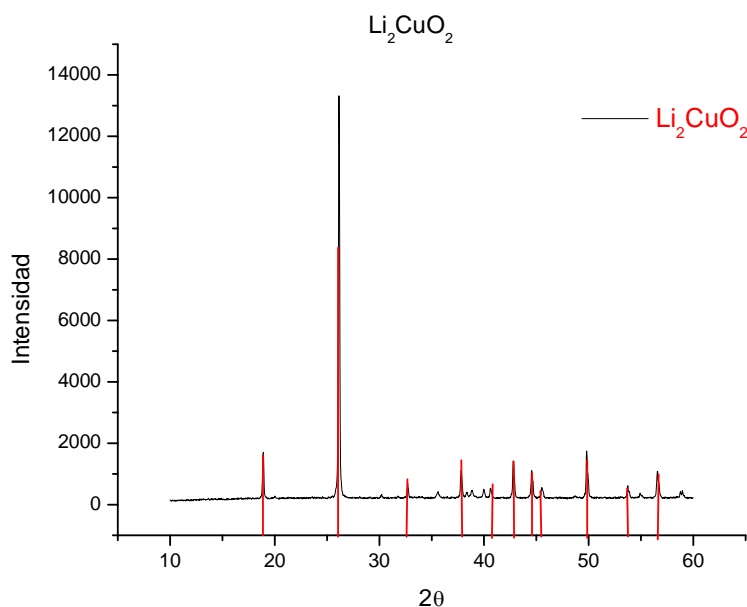


Figura 8. Difractograma del compuesto Li₂CuO₂ puro.

²⁹ International Centre for Diffraction Data

Posteriormente, las figuras 9 y 10 muestran los difractogramas de las composiciones de Li_2CuO_2 correspondientes al 1% y 3% de potasio (ver tabla 1). Se puede observar que se mantiene la fase del compuesto de Li_2CuO_2 puro.

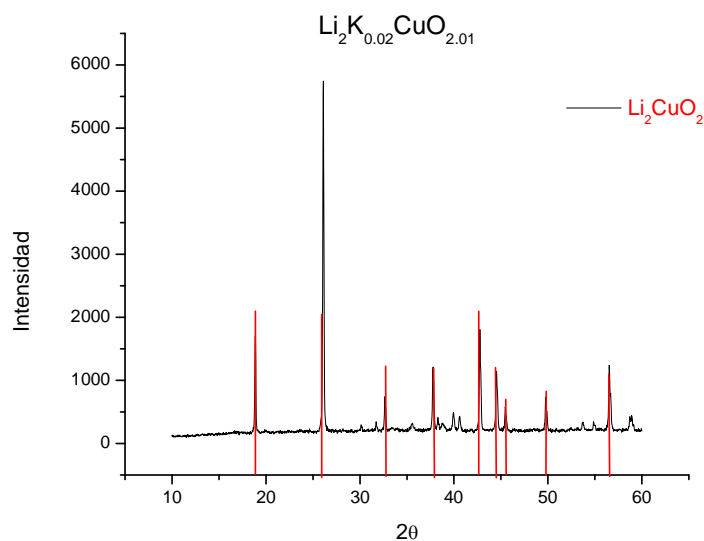


Figura 9. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.02}\text{CuO}_{2.01}$

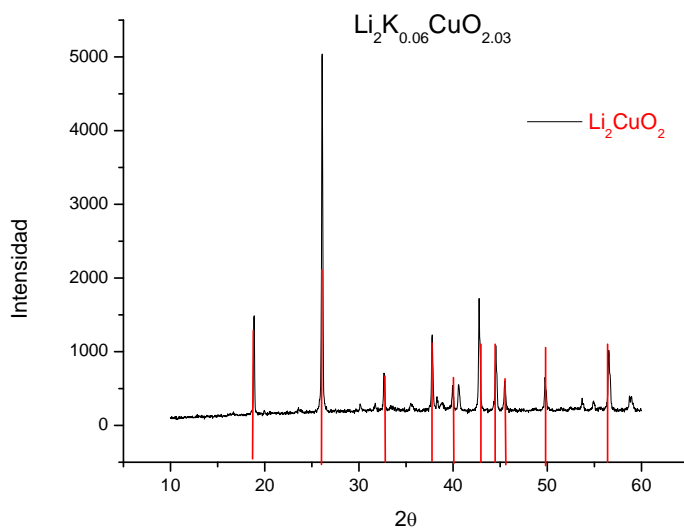


Figura 10. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.6}\text{CuO}_{2.03}$

En los siguientes difractogramas correspondientes a porcentaje de potasio de 5% y 10% (figuras 11 y 12) se muestra que la fase de Li_2CuO_2 se conserva pura. Además, se puede observar como los picos van disminuyendo de intensidad, lo que puede indicar que el potasio inhibe la cristalización del cuprato de litio.

También se puede observar la presencia de otras dos fases, que corresponden a otro cuprato de litio con formula LiCu_3O_3 (tarjeta no. 42-0476, ver anexo 1) y al óxido de cobre CuO (tarjeta no. 89-5895). Ambos compuestos muestran una deficiencia de litio, en relación a la cantidad inicial de litio. Esto sugiere que el potasio puede estar generando la sublimación, o pérdida de alguna otra forma, de litio.

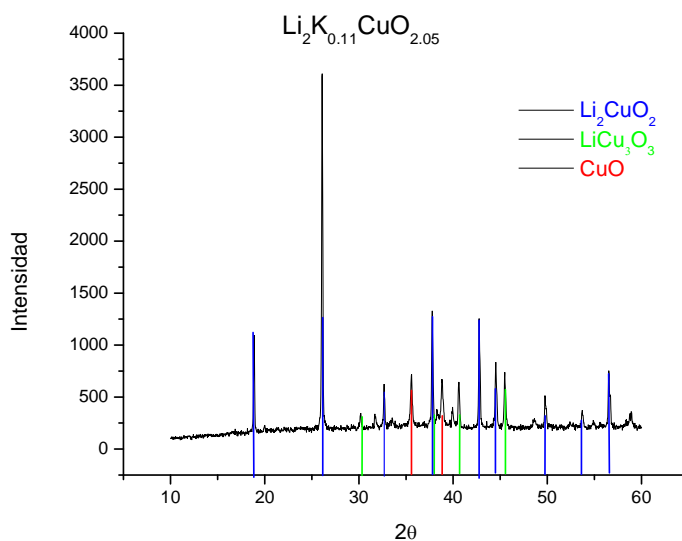


Figura 11. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.11}\text{CuO}_{2.05}$

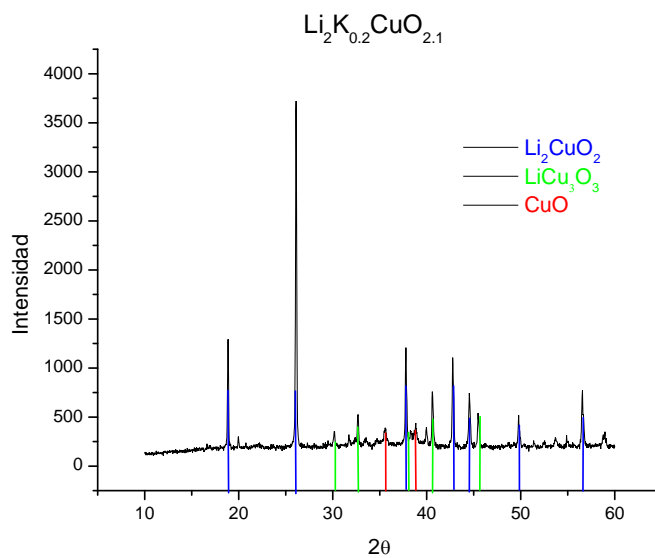


Figura 12. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.2}\text{CuO}_{2.1}$

Posteriormente en las siguientes figuras se observa que las tres fases se conservan. Sin embargo, los picos correspondientes al CuO y LiCu_3O_3 van aumentando, mientras que los picos del Li_2CuO_2 disminuyen.

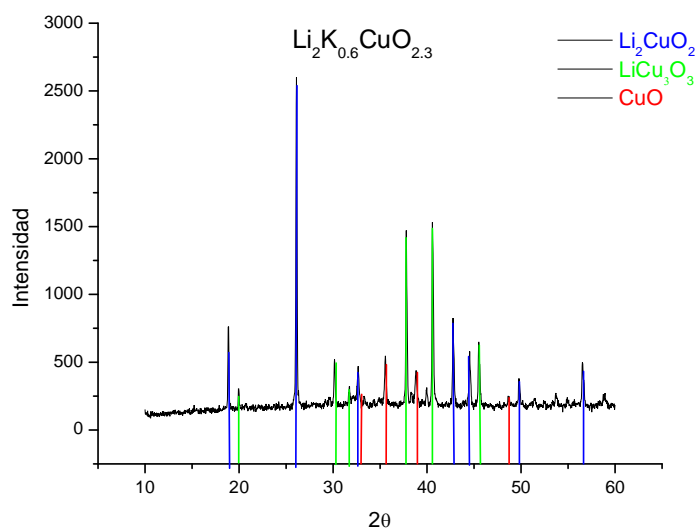


Figura 13. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.6}\text{CuO}_{2.3}$

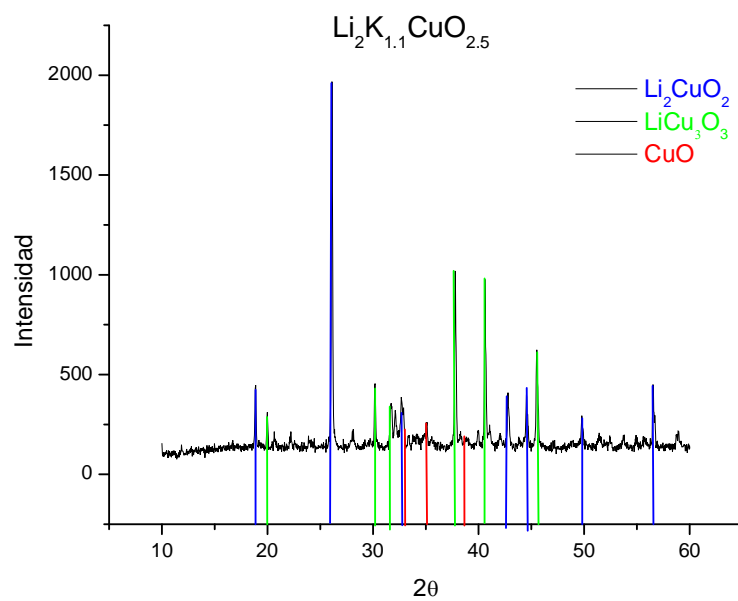


Figura 14. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{1.1}\text{CuO}_{2.5}$

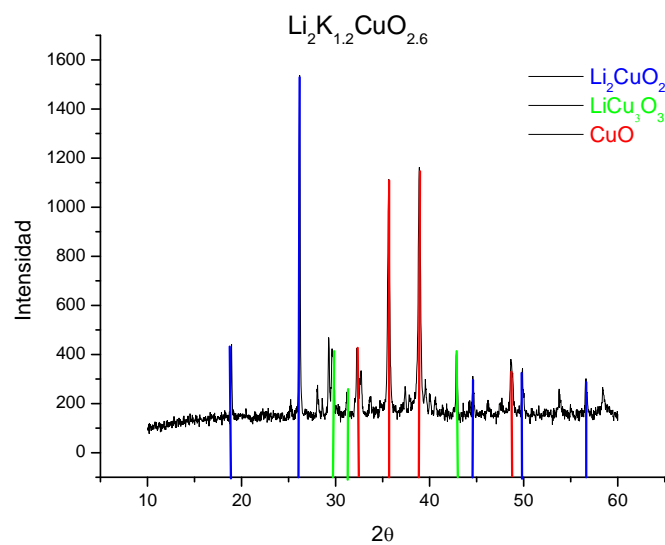


Figura 15. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{1.2}\text{CuO}_{2.6}$

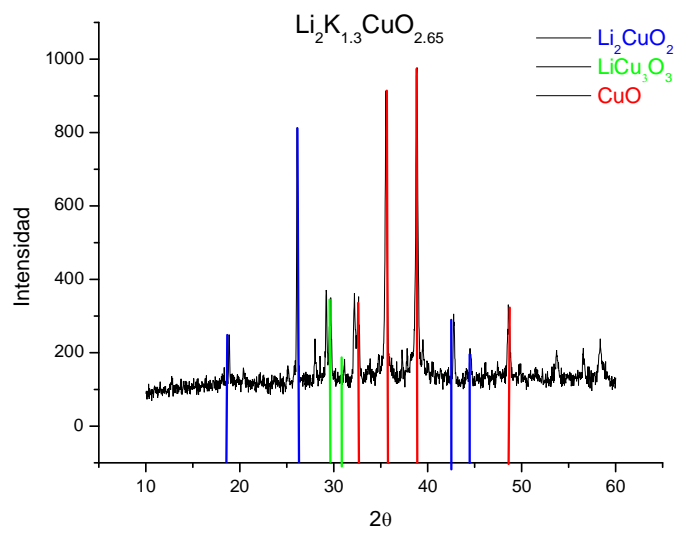


Figura 16. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{1.3}\text{CuO}_{2.65}$

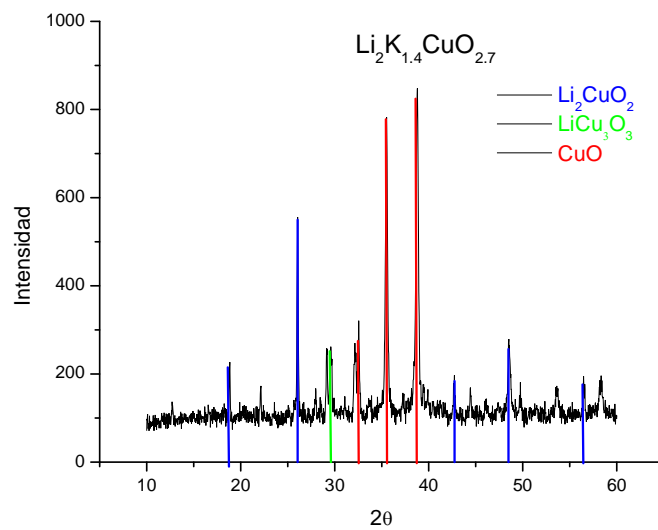


Figura 17. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{1.4}\text{CuO}_{2.7}$

La tendencia observada, en cuanto a la composición de las muestras, en los últimos difractogramas se mantiene hasta la total desaparición de la fase Li_2CuO_2 , para el caso de 70% de potasio (figura 18)

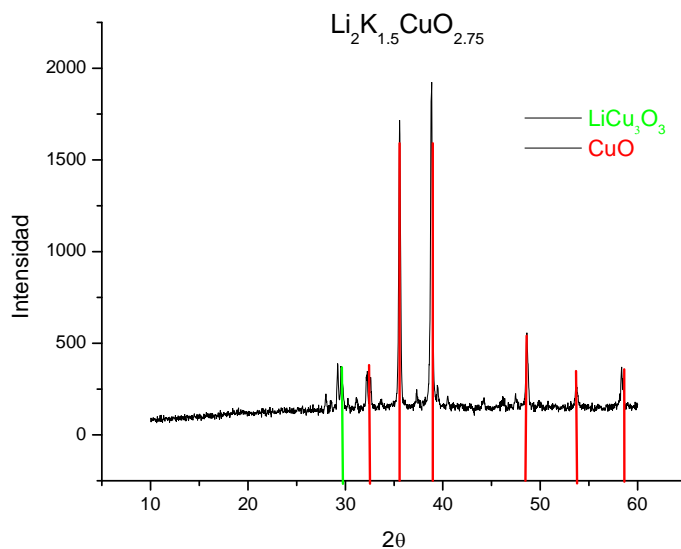


Figura 18. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{1.5}\text{CuO}_{2.75}$

Por último, en el difractograma correspondiente al material dopado con 90% de potasio (figura 19) se muestra como única fase el CuO .

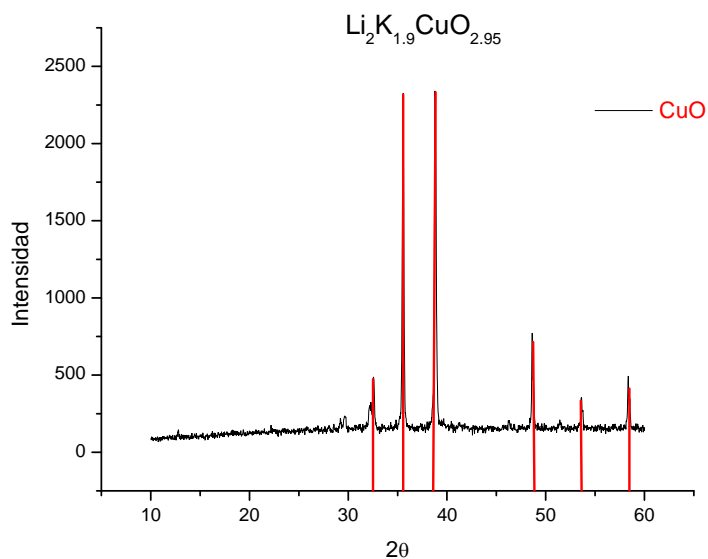


Figura 19. Difractograma de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{1.9}\text{CuO}_{2.95}$

La siguiente gráfica muestra, en forma de resumen, una relación entre las fases presentes.

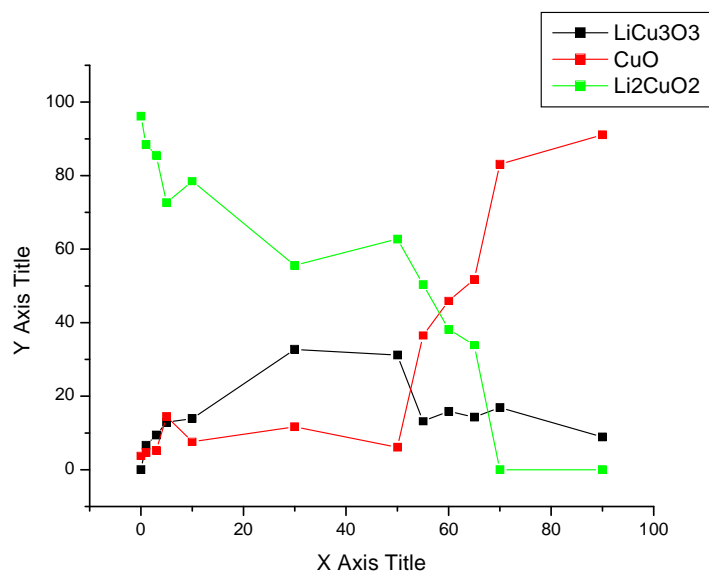


Figura 20. Gráfica indicativa de las diferentes fases encontradas a medida de la variación de potasio.

A medida que la concentración de potasio aumenta, la fase del Li_2CuO_2 va disminuyendo. Sin embargo, la concentración de CuO aumenta por lo que se puede decir que la presencia de potasio inhibe la producción de cuprato. Además, el carbonato de potasio, al tener un punto de fusión muy bajo, debe de alguna forma estarse perdiendo junto con el litio. Algunas opciones podrían ser sublimación o lixiviación.

3.2 Microscopía electrónica de barrido

Para determinar la morfología de los materiales obtenidos se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB).

La figura 21 muestra la imagen MEB del compuesto puro (Li_2CuO_2), en donde se puede observar que la morfología del material es en forma de aglomerados de

partículas de tipo alargadas de hasta 20 ó 30 μm . Además, un análisis detallado de estas partículas muestra que cada una de ellas está formada por la sinterización de partículas más pequeñas de 2 μm .

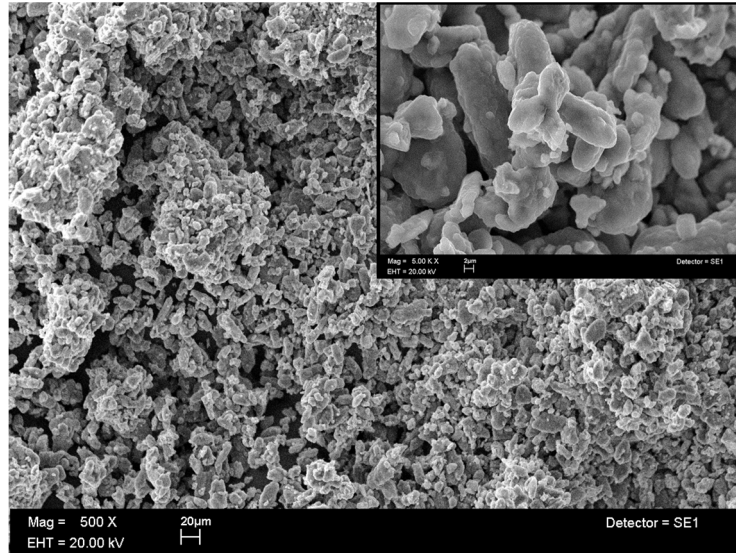


Figura 21. Imagen MEB del compuesto Li_2CuO_2 puro con una amplificación de 5K.

Posteriormente, en las siguientes imágenes se puede observar que a medida que la cantidad de potasio aumenta el material se hace más compacto, como se muestra en las siguientes figuras (22 y 23). Este comportamiento se puede atribuir a un mayor grado de sinterización causado por el potasio, el cual al fundir a bajas temperaturas promueve la sinterización de las partículas.

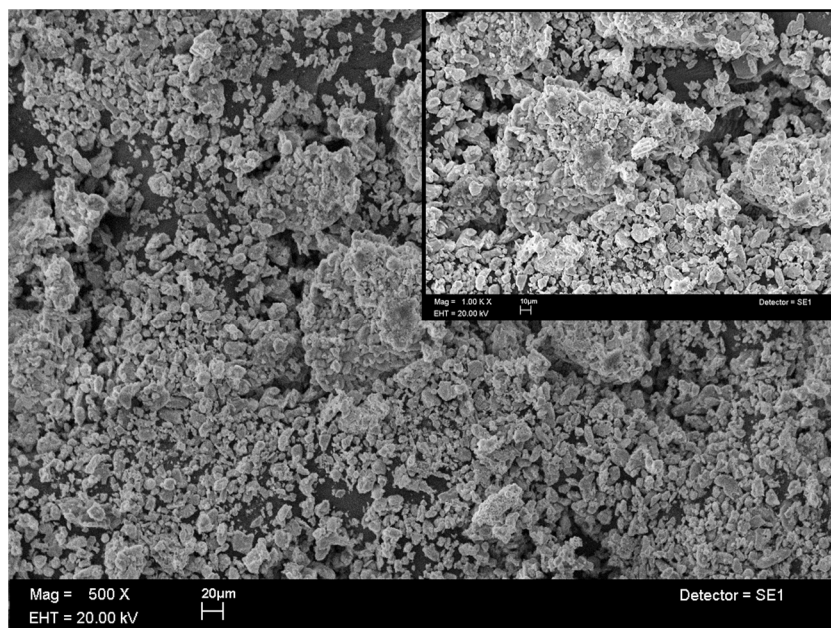


Figura 22. Imagen MEB de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.11}\text{CuO}_{2.05}$ con una amplificación de 1K.

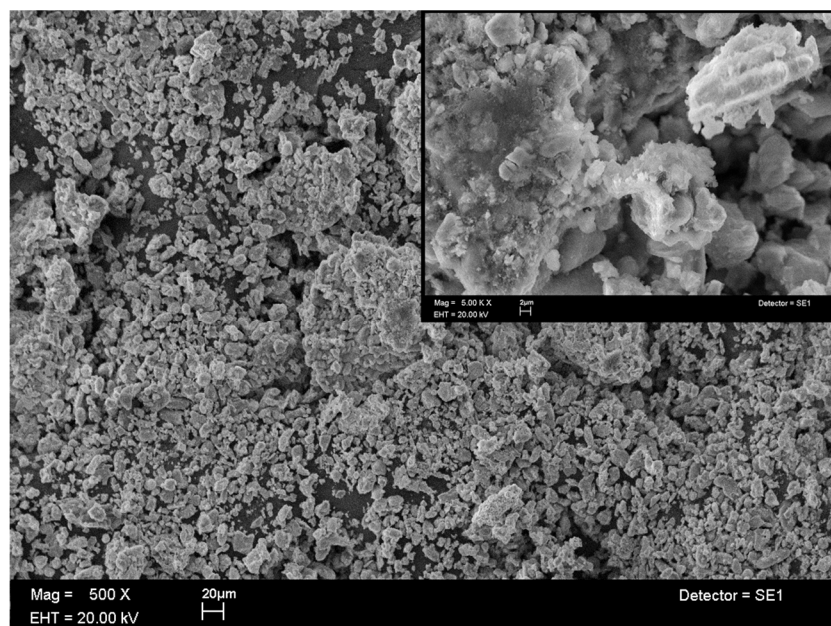


Figura 23. Imagen MEB de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.11}\text{CuO}_{2.05}$ con una amplificación de 5K.

En la composición correspondiente al 10% de potasio además de que el compuesto está más sinterizado se puede observar como la morfología del material cambia, en la figura 24 se puede ver como se forman filamentos, lo que sugiere que se está formando carbonato de potasio en la superficie. Para comprobar que se tiene carbonato de potasio se realizó un análisis elemental de diferentes zonas:

Tabla 2. Análisis elemental en la zona con filamentos.

Elemento	%Elemento Zona 1	%Elemento Zona 2	%Elemento Zona 3
O	19.8	22.22	30.2
K	37.27	37.0	31.87
Cu	42.92	40.78	37.92
Total	100	100	100

Tabla 3. Análisis elemental de la zona sin filamentos.

Elemento	%Elemento Zona 1	%Elemento Zona 2	%Elemento Zona 3
O	56.78	67.25	47.08
K	12.68	8.34	8.98
Cu	30.55	24.41	43.93
Total	100	100	100

La cantidad de carbono no se pudo determinar debido a que para realizar el análisis de microscopía se requiere una tira de carbono para fijar el material. Sin embargo, se observa que la cantidad de potasio aumenta en la zona de filamentos por lo que se confirma que esa zona es rica en potasio.

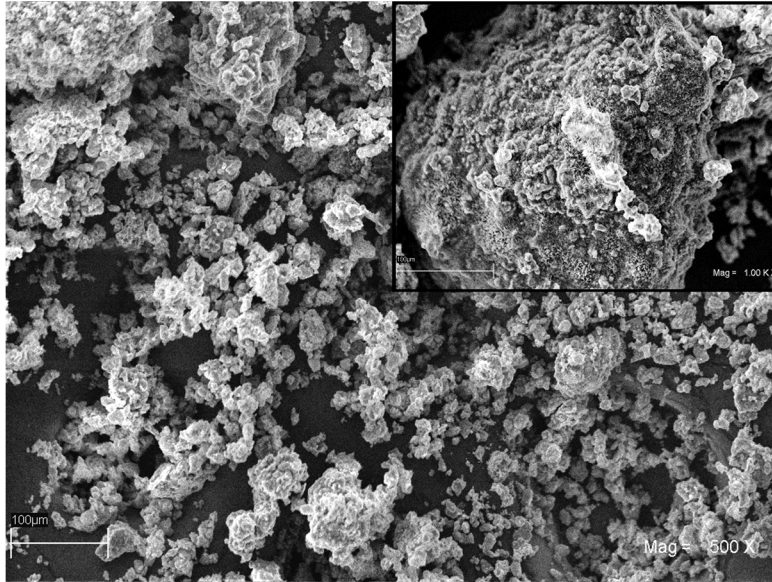


Figura 24. Imagen MEB de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.2}\text{CuO}_{2.1}$ con una amplificación de 1K.

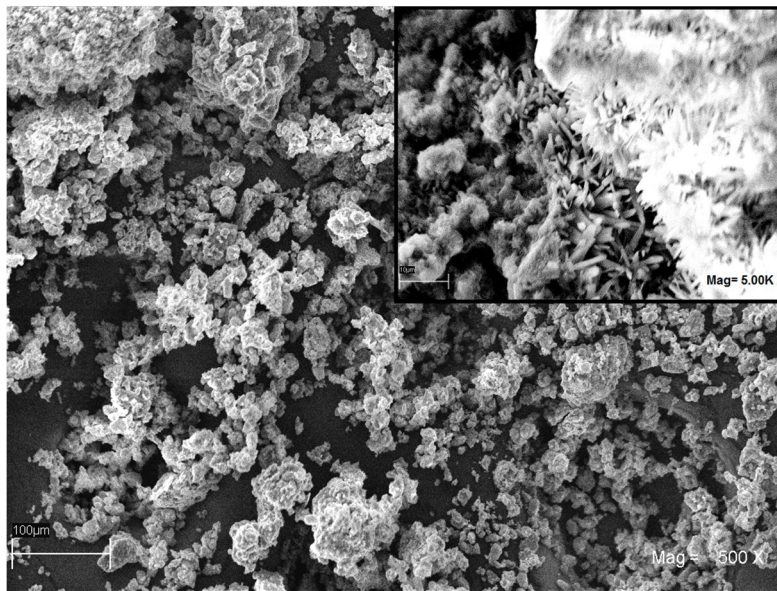


Figura 25. Imagen MEB de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.2}\text{CuO}_{2.1}$ con una amplificación de 5K.

En la figura 26 y 27 es más evidente como se va compactando el material, además de que los filamentos se pueden apreciar mejor.

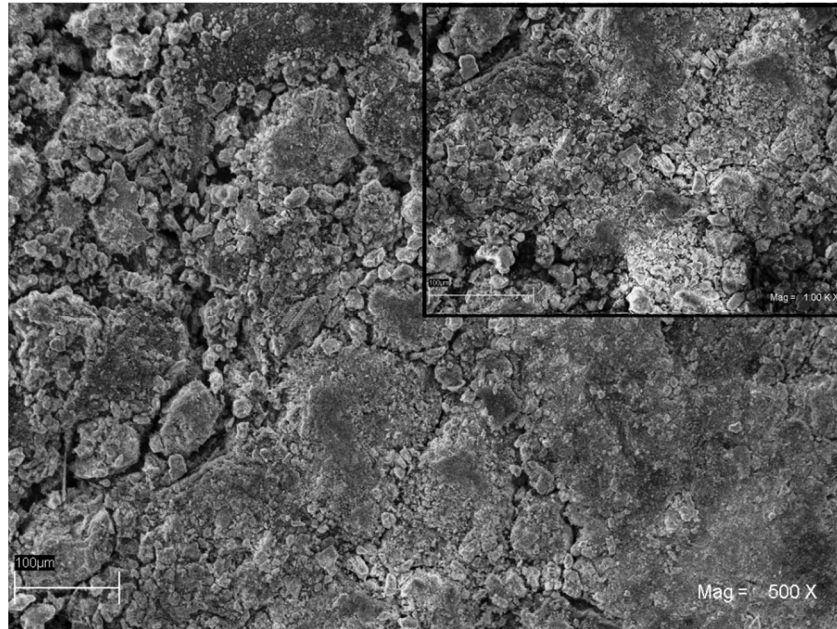


Figura 26. Imagen MEB de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.6}\text{CuO}_{2.3}$ con una amplificación de 1K.

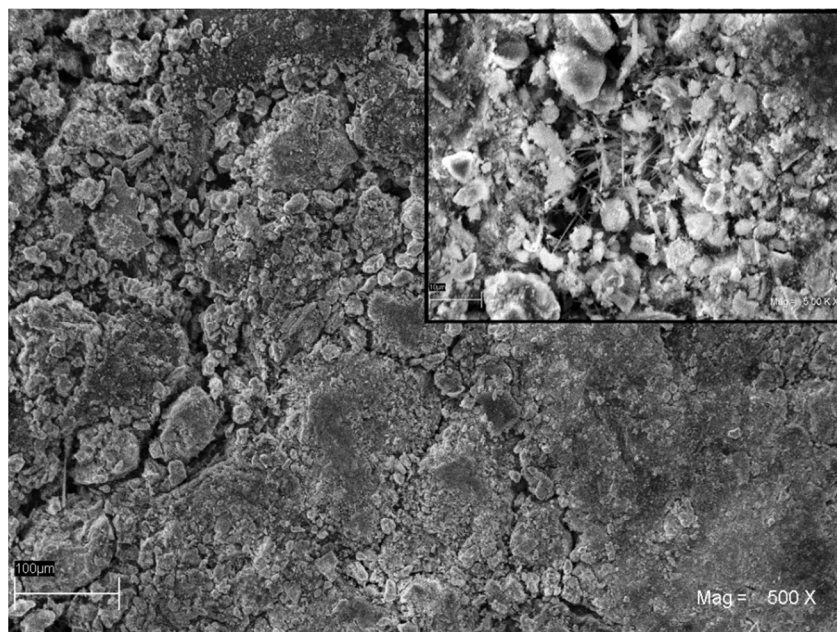


Figura 27. Imagen MEB de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{0.6}\text{CuO}_{2.3}$ con una amplificación de 5K.

En el compuesto de 50% de potasio, es totalmente evidente la formación de aglomerados en forma de agujas en el material, lo que puede sugerir que el

potasio se está quedando en la superficie del material y no está entrando a la estructura.

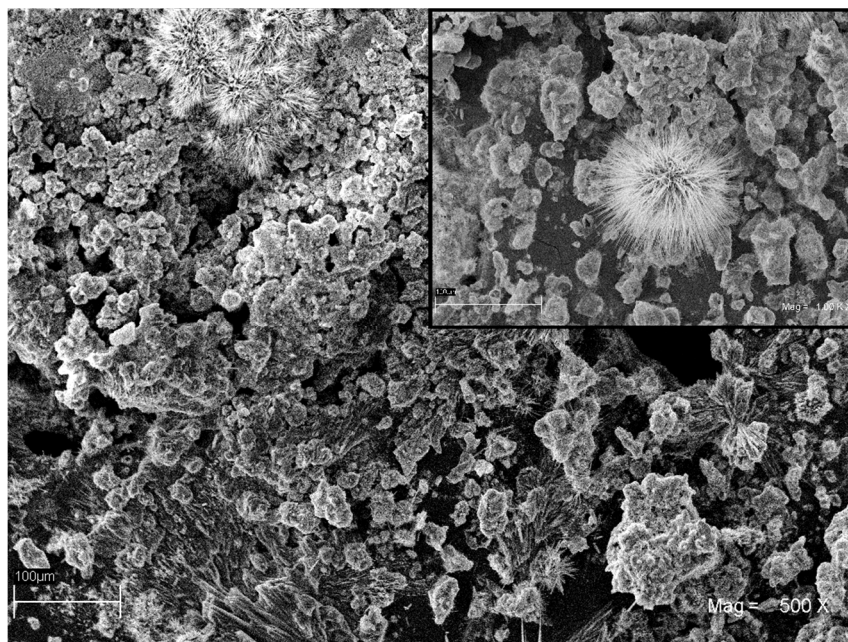


Figura 28. Imagen MEB de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{1.1}\text{CuO}_{2.5}$ con una amplificación de 1K.

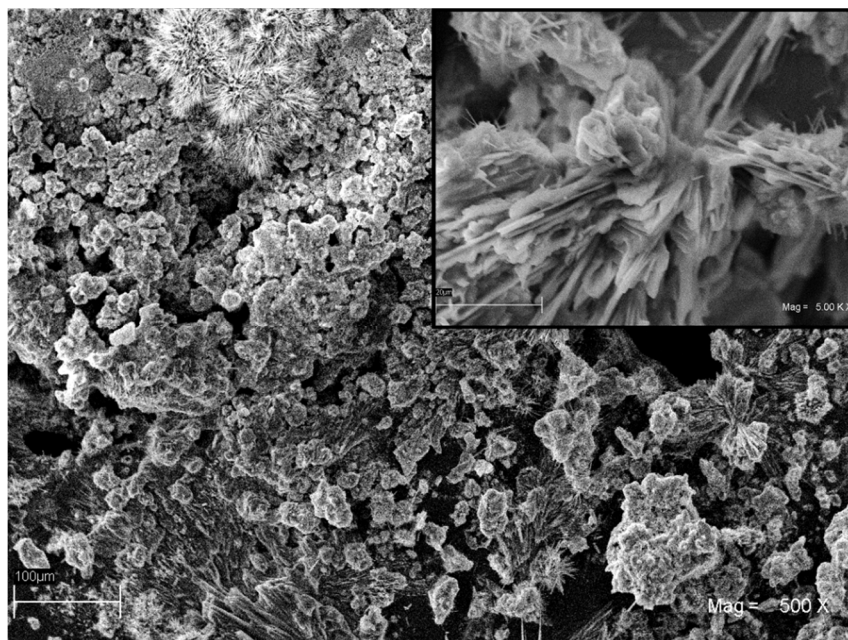


Figura 29. Imagen MEB de la composición $\text{Li}_2\text{K}_{1.1}\text{CuO}_{2.5}$ con una amplificación de 5K.

3.3 Análisis superficial por el método BET

A continuación se muestra la tabla de las diferentes áreas superficiales de los compuestos obtenidos, de acuerdo con las composiciones mencionadas en la tabla 1.

Tabla 4. Tabla de áreas superficiales de los compuestos dopados con potasio

Muestra	Área (m ² /g)
Li ₂ CuO ₂	8.463x10 ⁻¹
Li ₂ K _{0.02} CuO _{2.01}	2.155x10 ⁻¹
Li ₂ K _{0.11} CuO _{2.05}	3.391x10 ⁻¹
Li ₂ K _{0.2} CuO _{2.1}	5.492x10 ⁻²
Li ₂ K _{0.6} CuO _{2.3}	3.165x10 ⁻¹
Li ₂ K _{1.1} CuO _{2.5}	2.611x10 ⁻¹

Estos resultados indican que los compuestos poseen áreas superficiales muy pequeñas, lo que se puede comprobar en las imágenes MEB donde los compuestos se muestran muy sinterizadas, además de que esto también concuerda con el método y temperatura de síntesis realizada.

3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizaron diferentes tipos de análisis termogravimétricos, dinámicos e isotérmicos, en diferentes atmósferas. Para conocer la estabilidad térmica y reactividad de los diferentes cerámicos en estudio.

3.4.1 Aire

Inicialmente se presentan los resultados de los termogramas dinámicos realizados a las muestras en aire. Este experimento se realizó para determinar la estabilidad térmica de las muestras.

En la siguiente figura se muestra el termograma correspondiente al compuesto puro en una atmosfera de aire, la primera pérdida de peso corresponde a la deshidratación del material. La siguiente etapa en el intervalo de temperatura de

300°C a 380°C que corresponde a una pérdida en peso del 2% corresponde a la pérdida de hidróxidos, posteriormente se encuentra una pérdida de 5% correspondiente a la etapa de descarbonatación, la última pérdida se debe a la sublimación del litio y potasio.

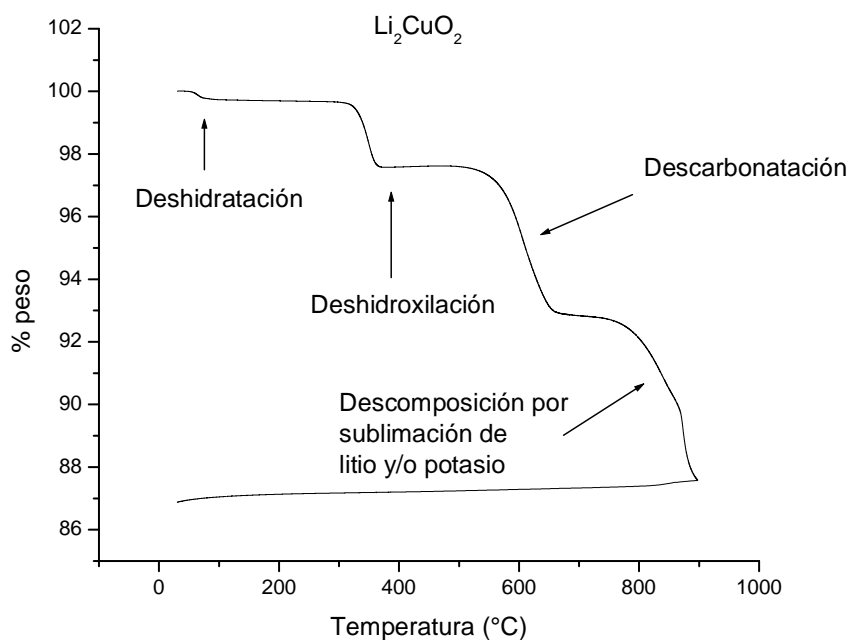


Figura 30. Termograma dinámico del Li₂CuO₂ en una atmósfera de aire.

Las siguientes figuras muestran los termogramas de los materiales dopados con potasio, estos siguen la misma descripción mencionada anteriormente.

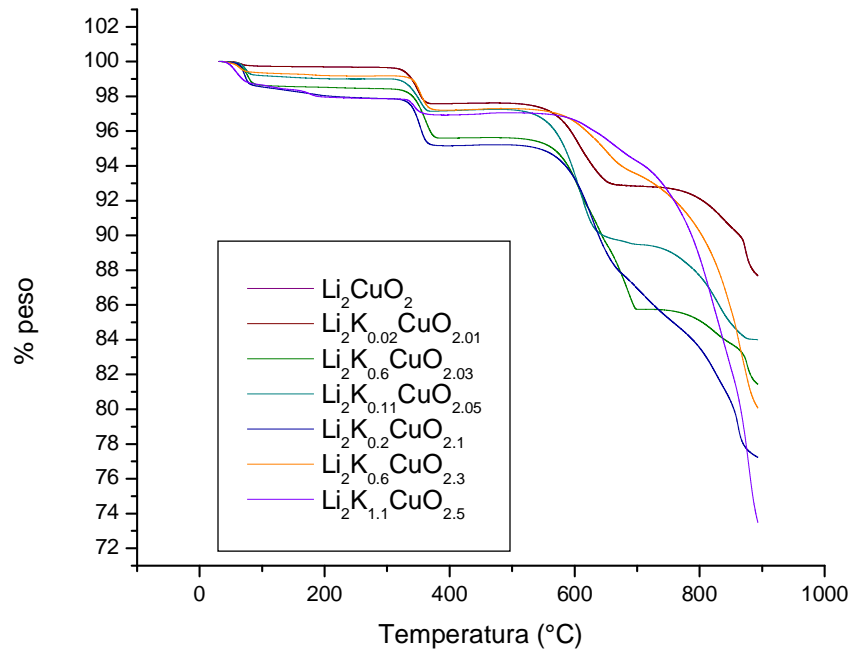


Figura 31. Termogramas dinámicos del Li_2CuO_2 dopado con potasio (0%, 1%, 3%, 5%, 10%, 30% y 50%) en un flujo de aire.

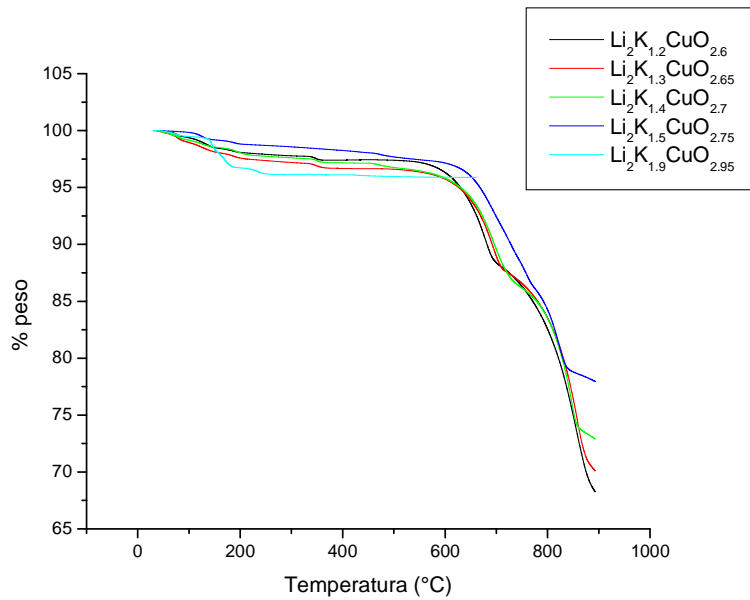


Figura 32. Termogramas dinámicos del Li_2CuO_2 dopado con potasio (55%, 60%, 65%, 70%, 90%) en un flujo de aire.

3.4.2 CO₂

Después de la caracterización de los compuestos se realizó el análisis de captura de CO₂ en cada uno de los materiales obtenidos. Este análisis se hizo por medio en una termobalanza con un flujo saturado de 60 ml/min de CO₂

A continuación se muestra la descripción termograma dinámico del Li₂CuO₂ puro, en donde se puede ver que el primer decremento de peso corresponde a la deshidratación del material, las moléculas de agua que se encuentran en la superficie se evaporan. Posteriormente en el intervalo de temperatura de 300°C-400°C corresponde a una absorción superficial de CO₂, conforme la temperatura se incrementa en el intervalo entre 600°C-800°C la absorción aumenta drásticamente, lo que corresponde a la difusión del litio a través de la estructura del material, lo que provoca la formación de carbonato de litio³⁰ después viene la etapa de desorción. Esta descripción es la misma para todos los difractogramas del material dopado con diferentes cantidades de potasio en una atmosfera de CO₂.

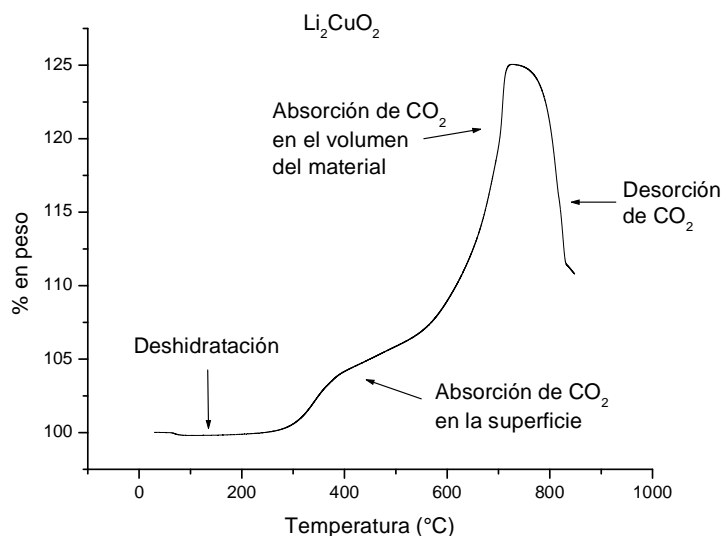


Figura 33. Termograma dinámico del Li₂CuO₂ en una atmósfera de CO₂

³⁰ Palacios-Romero, Pfeiffer Heriberto, Chemistry Letters, 2008, Vol. 37, No. 8, 862

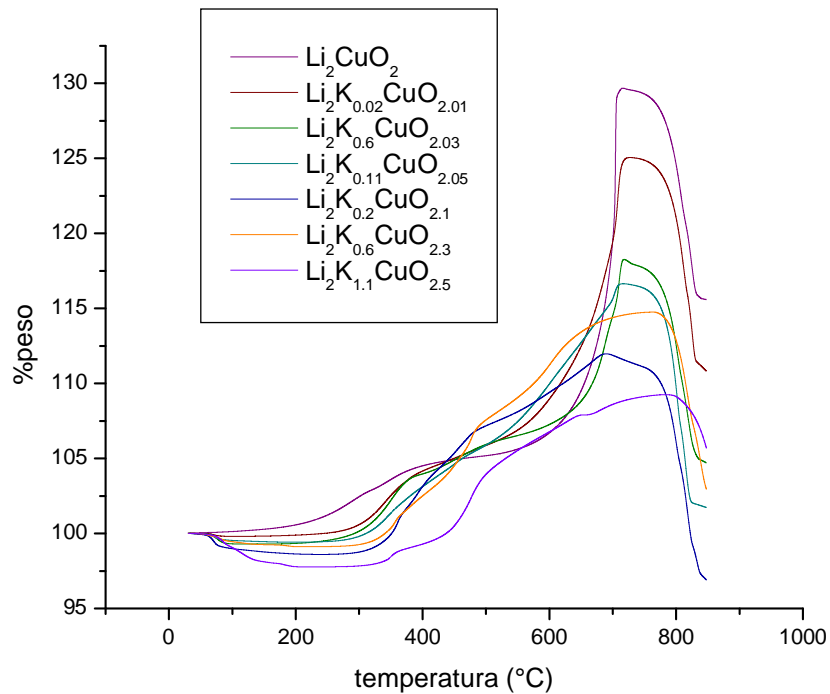


Figura 34. Termogramas dinámicos del Li_2CuO_2 dopado con potasio en un flujo de CO_2 .

Los análisis termogravimétricos de las muestras con concentraciones de potasio de 0%, 1%, 3%, 5%, 10%, 30% y 50%, indican que los compuestos absorben CO_2 , sin embargo a medida que la concentración de potasio aumenta la absorción total de CO_2 tiende a disminuir.

Los análisis termogravimétricos de las muestras con concentraciones de potasio de 0%, 1%, 3%, 5%, 10%, 30% y 50%, indican que los compuestos absorben CO_2 , sin embargo a medida que la concentración de potasio aumenta la absorción total de CO_2 tiende a disminuir. Esto puede ser debido a diferentes factores, uno de ellos sin duda es la pérdida de litio generada por la adición de potasio.

Por otro lado, a medida que la concentración de potasio aumenta, las pendientes en el intervalo de temperatura de 300°C-400°C (absorción superficial) son más grandes, esto indica que hay un aumento en la cinética de absorción a nivel de superficie, esto se puede apreciar con mayor claridad en la figura 35.

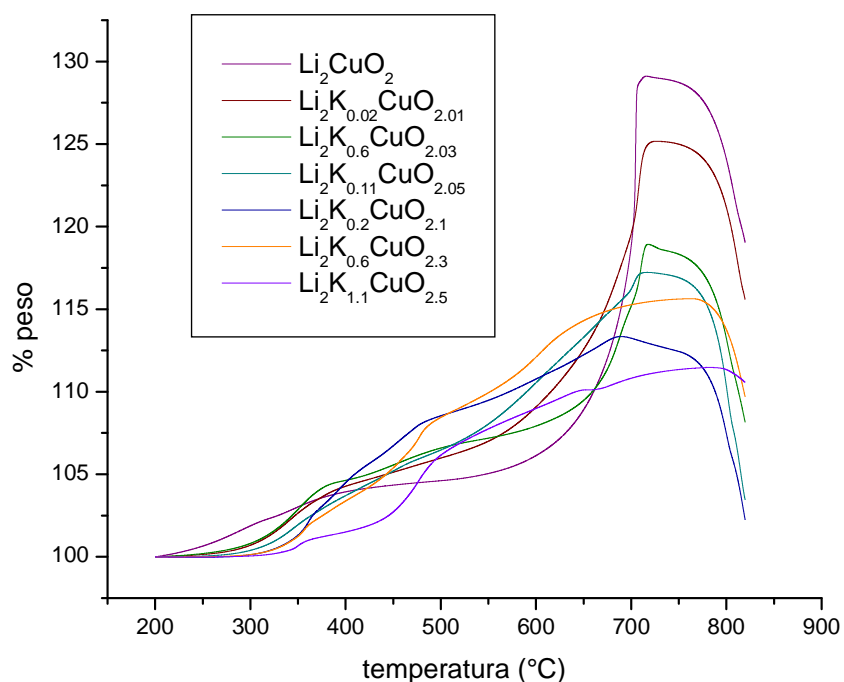


Figura 35. Termogramas dinámicos normalizados del Li_2CuO_2 dopado con potasio en un flujo de CO_2 .

3.5 Análisis termogravimétrico isotérmico

Para el análisis isotérmico se seleccionó el material puro y los materiales dopados con 5%, 30% y 50% de potasio. Además, con base en los resultados del análisis termogravimétrico dinámico se seleccionaron cuatro temperaturas: 350°C, 400°C, 500°C y 600°C.

La figura 36 muestra las isothermas obtenidas del material puro, se puede observar que el proceso se ve favorecido a las temperaturas de 350 y 400°C con un incremento en peso mayores al 5 % en ambos casos. A 500°C la absorción disminuye hasta 2.5%. Este efecto se ha observado ya anteriormente tanto en el Li_2CuO_2 , como en otros materiales cerámicos de litio. La explicación dada en esos casos corresponde a una disminución del área superficial debido al calentamiento generado antes del proceso isotérmico. En otras palabras, al calentar la muestra a temperaturas mayores (500°C en este caso), el área superficial de la muestra disminuye, reduciendo con ello la capacidad de absorción de CO_2 .

Sin embargo a temperaturas altas se activa el proceso difusivo del litio, por lo que el proceso de absorción deja de depender del área superficial. Por esta razón se observa que a 600°C tiene una mayor absorción en comparación con la de 500°C.

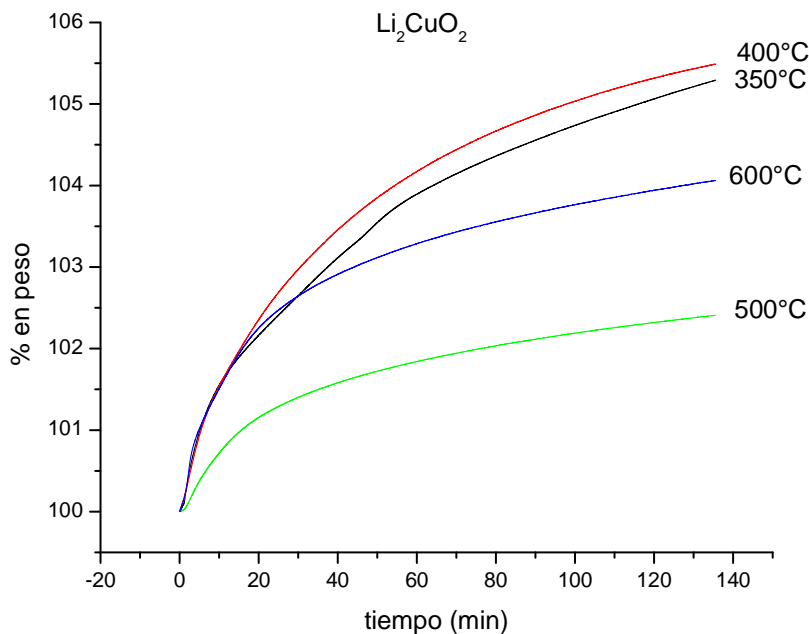


Figura 36. Isotermas de absorción correspondiente al material Li₂CuO₂ puro.

La siguiente figura muestra que en el intervalo de temperaturas de 300 a 400°C la absorción disminuye de 5.3 a 5.0 %. Esta disminución se acentuó en la isoterma realizada a 500°C, en donde la absorción disminuyó hasta 4.5%. Todo esto nuevamente se debió generar por un efecto de sinterización de la muestra. Finalmente, a 600 °C se presentó la mayor absorción, 6.5%.

Al comparar las isotermas de la muestra de Li₂CuO₂ pura con la dopada con 5% de potasio, se observan dos diferentes efectos. Primero, la adición de potasio reduce la temperatura de sinterización de 500 a 450°C. Esto se puede explicar debido a la temperatura de fusión del carbonato de potasio, el cual es menor a 400°C. Por lo tanto, al pasar la muestra, parcialmente, al estado líquido la posibilidad de sinterizado es mayor. Sin embargo, un segundo efecto es

observado a altas temperaturas, 600 °C. En esta condición térmica, la muestra con potasio, capturo más CO₂ que la muestra sin potasio. Nuevamente, al estar el potasio en estado líquido, los procesos difusivos se ven favorecidos.

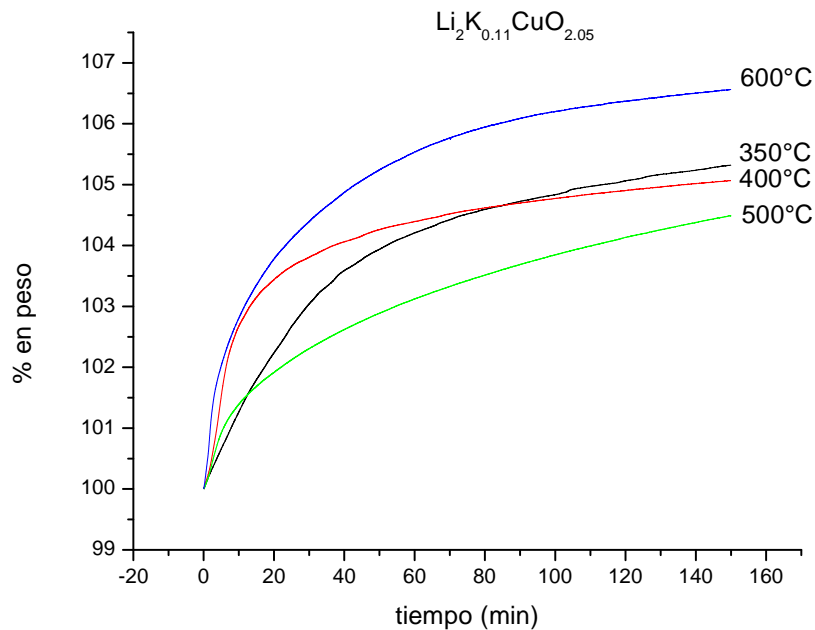


Figura 37. Isotermas de absorción correspondiente al material $\text{Li}_2\text{K}_{0.11}\text{CuO}_{2.05}$.

Para el caso de la composición dopado con 30% de potasio (figura 38), el comportamiento térmico, fue similar, cualitativamente, a la muestra con 5% de potasio. Sin embargo, en esta caso, prácticamente toda la absorción total, fue mayor se llevó a cabo en los primeros 10 minutos. Esto sugiere, que el alto contenido de potasio es el que está reaccionando con el CO₂, y además el potasio esta primordialmente localizado en la superficie de las partículas.

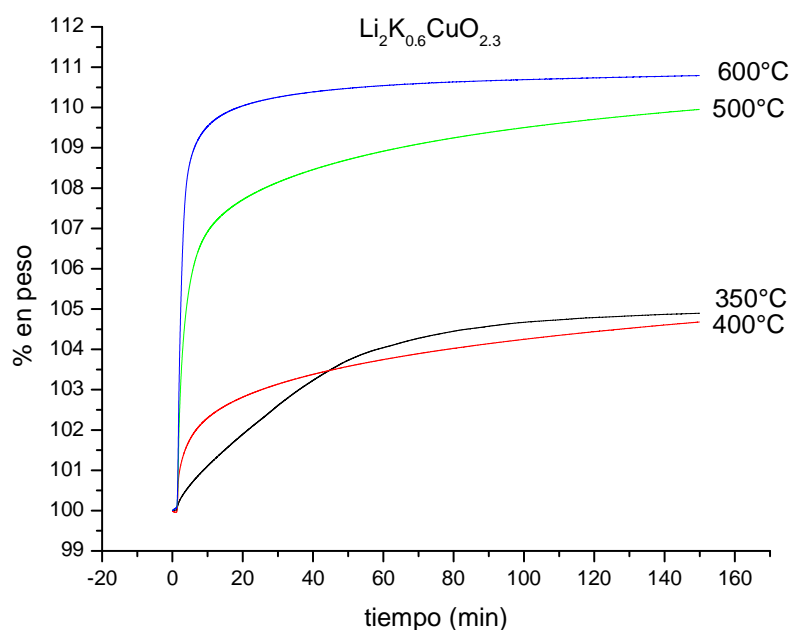


Figura 38. Isotermas de absorción correspondiente al material $\text{Li}_2\text{K}_{0.6}\text{CuO}_{2.3}$

La siguiente figura 39 muestra las isotermas de la composición dopado con 50%. Aquí se puede observar que a esta concentración de potasio, nuevamente, la absorción se lleva a cabo en los primeros minutos, indicando que el potasio es el elemento reaccionante, y que este se localiza en superficie. Además, la absorción de CO_2 total disminuye, en comparación con la muestra de 30%. Este resultado concuerda con el análisis DRX a esta concentración ya se tiene una cantidad considerada de CuO lo que puede estar inhibiendo la absorción de CO_2 .

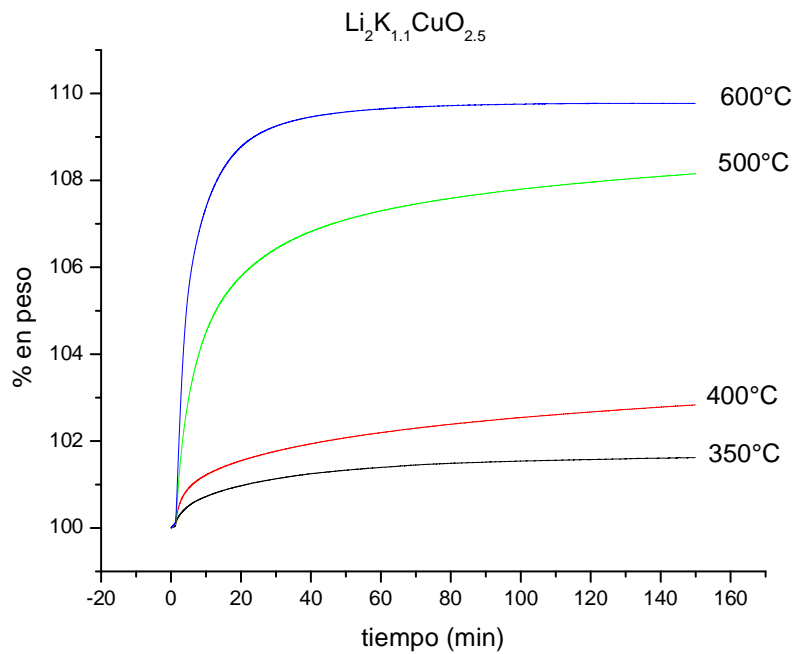


Figura 39. . Isothermas de absorción correspondiente al material $\text{Li}_2\text{K}_{1.1}\text{CuO}_{2.5}$

Al comparar las isothermas correspondientes a 350°C de los diferentes materiales se puede observar que la absorción disminuye a medida que la cantidad de potasio aumenta. Lo que confirma que el proceso, a bajas temperaturas, depende del área superficial y que este factor disminuye en función de la cantidad de potasio. Este resultado concuerda con el análisis de microscopía electrónica de barrido, en donde los materiales presentaron una mayor sinterización a medida que la concentración de potasio aumento.

4. Conclusiones

La síntesis del cuprato de litio puro (Li_2CuO_2) se llevó a cabo por el método de coprecipitación. Las concentraciones de potasio en exceso utilizadas fueron 1%, 3%, 5%, 10%, 30%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70% y 90% en peso (ver tabla 1). Los compuestos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X, y se comprobó que se tenía la fase del Li_2CuO_2 . A partir de la composición del 5% de potasio se comienza a formar la fase de óxido de cobre (CuO) y también se tiene presente la fase de otro cuprato de litio (LiCu_3O_3). Posteriormente, la fase del compuesto Li_2CuO_2 está presente hasta la muestra de 65% por lo que se puede decir que el potasio inhibe la formación del cerámico.

El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió observar la morfología de los materiales, se encontró que el material se encuentra más compactado a medida que la concentración de potasio aumenta, este comportamiento se puede atribuir a un mayor grado de sinterización causado por el potasio, el cual al fundir a bajas temperaturas promueve la sinterización de las partículas. Con el análisis BET se confirmó que los compuestos poseen áreas superficiales pequeñas.

A partir de la muestra dopada con 10% de potasio, la morfología del material tiene un cambio significativo ya que se forman filamentos, los cuales, a partir de un análisis elemental, se concluye son ricos en potasio y carbono por lo que corresponden a la formación de carbonato de potasio.

El análisis termogravimétrico dinámico permitió establecer cómo es que se comporta el material en una atmósfera de dióxido de carbono. El mecanismo de absorción de CO_2 se lleva a cabo en dos etapas, como ya se había visto en otros cerámicos alcalinos:

1. Una reacción sólo en la superficie del material dando origen a una capa de Li_2CO_3 en la superficie.

2. La activación de un proceso difusivo del litio que es claramente favorecido por la temperatura, con la subsiguiente absorción de CO_2 en el volumen del cerámico.

Permitió determinar que el intervalo de absorción de este material se encuentra en delimitado por dos intervalos de temperatura 300-400 °C (absorción superficial) y 700 -850°C (absorción en el volumen). También se encontró que a medida que la concentración de potasio aumenta, las pendientes en el intervalo de temperatura de 300°C-400°C son más grandes que corresponde a un aumento en la cinética de absorción a nivel de superficial, que se puede atribuir a que el potasio no esté entrando en la estructura del material y tan sólo se localiza en la superficie de las partículas de Li_2CuO_2 modificando la absorción de CO_2 .

Posteriormente el análisis isotérmico mostró que la absorción de CO_2 no siempre aumenta con la temperatura, puesto que a temperaturas bajas el proceso de difusión todavía no está activado y depende del área superficial del material, también se determinó que conforme aumenta la temperatura el material se encuentra más sinterizado y por lo tanto la absorción disminuye.

Anexo I

Cuprato de Litio (Li₂CuO₂): 00-084-1971

Tarjeta	00-084-1971
Fórmula	Li ₂ CuO ₂
I/lc	4.9
Grupo espacial	Immm (71)
Sistema	Ortorrómbico
Parámetros de red	a=3.654Å b=2.857Å c=9.372Å
Volumen de celda	97.84Å ³
Z	2

Líneas de difracción

2θ	d [Å]	Int.	h	k	l
18.9144	4.6860	371	0	0	2
26.1396	3.4044	999	1	0	1
32.7160	2.7328	120	0	1	1
37.8146	2.3745	82	1	0	3
38.3408	2.3430	37	0	0	4
39.9730	2.2507	70	1	1	0
42.7883	2.1083	313	0	1	3
44.5429	2.0288	217	1	1	2
49.7378	1.8270	101	2	0	0
53.6222	1.7022	35	2	0	3
54.8060	1.6678	31	1	0	5
56.4234	1.6231	214	1	1	4
58.5932	1.5672	41	0	1	5
58.8046	1.5620	42	0	0	6
60.6147	1.5188	36	2	1	1
64.2001	1.4408	15	2	0	4
64.8028	1.4285	35	0	2	0
67.2709	1.3807	106	2	1	3
68.0465	1.3664	15	0	2	2
70.8657	1.3172	59	1	2	1
72.9611	1.2832	20	1	1	6
74.6598	1.2571	38	1	0	7
76.9333	1.2241	16	1	2	3
77.2453	1.2197	9	0	2	4
77.7741	1.2123	8	0	1	7
78.1020	1.2078	21	3	0	1

79.4666	1.1895	25	2	1	5
79.6408	1.1872	26	2	0	6
80.8598	1.1715	9	0	0	8
83.8595	1.1348	6	3	0	3
84.6700	1.1254	24	2	2	0
85.0985	1.1204	6	3	1	0
87.4579	1.0942	12	2	2	2
87.8799	1.0897	17	3	1	2

Óxido de cobre (CuO): 00-089-5895

Tarjeta	00-089-5895
Fórmula	CuO
I/lc	3.76
Grupo espacial	C2/c (15)
Sistema	Monoclínico
Parámetros de red	A= 4.682Å b= 3.424Å c= 5.127Å β= 99.42°
Volumen de celda	81.08Å ³
Z	4

Líneas de difracción

2θ	d	Int	h	k	l
32.4989	2.75063	74	1	1	0
35.4320	2.52893	364	0	0	2
40.5893	2.2178	926	-1	1	1
38.6787	2.32324	999	1	1	1
38.9184	2.30943	254	2	0	0
46.2037	1.95925	19	-1	1	2
48.6942	1.86401	263	-2	0	2
51.2117	1.77736	12	1	1	2
53.2947	1.712	94	0	2	0
56.1079	1.63163	8	0	2	1
58.8319	1.56133	127	2	0	2
61.2533	1.50424	165	-1	1	3
65.2884	1.4188	125	0	2	2
65.8231	1.40829	123	-3	1	1
66.0342	1.40419	67	3	1	0
67.3730	1.3788	75	1	1	3
67.5609	1.37532	144	2	2	0
68.3374	1.36115	4	-2	2	1
71.0786	1.31369	3	-3	1	2
71.6801	1.30378	54	3	1	1
72.1883	1.29554	3	2	2	1
68.1538	1.36447	44	0	0	4
74.4101	1.26089	62	-2	2	2
78.5890	1.20123	2	0	2	3
79.0906	1.19451	14	-2	0	4
79.0906	1.19451	14	-1	1	4
81.1267	1.16812	32	-3	1	3
81.6451	1.16162	31	2	2	2

82.2031	1.15472	27	4	0	0
84.9543	1.12208	10	-4	0	2
85.0862	1.12057	2	-2	2	3
86.1466	1.10861	1	1	1	4
86.1466	1.10861	1	1	3	0
87.7285	1.09133	40	-1	3	1

Cuprato de litio (LiCu₃O₃): 00-042-0476

Tarjeta	00-042-0476
Fórmula	LiCu ₃ O ₃
Grupo espacial	--
Sistema	tetragonal
Parámetros de red	a= 2.8151Å c= 8.88Å
Volumen de celda	70.37Å ³

Líneas de difracción

2θ	d	Int.	h	k	l
9.9443	8.88406	5	0	0	1
19.9793	4.43853	6	0	0	2
30.1460	2.96006	16	0	0	3
31.7494	2.81394	22	1	0	0
33.3405	2.68298	11	1	0	1
37.7812	2.37651	100	1	0	2
40.5438	2.22019	55	0	0	4
44.2937	2.03971	9	1	0	3
45.4458	1.99035	100	1	1	0
46.6244	1.94243	2	1	1	1
50.0536	1.81611	4	1	1	2
51.2567	1.77589	6	0	0	5
52.2890	1.74289	9	1	0	4
55.3858	1.65146	11	1	1	3
62.2638	1.48177	75	1	1	4
65.8893	1.407	62	2	0	0
69.4597	1.34125	3	2	0	2
70.4173	1.32479	10	1	1	5
71.3183	1.30972	38	1	0	6
73.7746	1.27058	10	2	0	3
73.9153	1.26842	4	0	0	7
74.5806	1.25832	6	2	1	0
77.8947	1.21068	68	2	1	2
79.5623	1.18827	61	2	0	4
81.9458	1.15789	7	2	1	3
82.0714	1.15634	5	1	0	7
86.0712	1.10945	11	0	0	8
86.6791	1.10272	6	2	0	5