

Optimización de la síntesis de zirconato de litio monoclinico ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$) vía reacción en estado sólido

Juan Pablo Yasnó, Nicolás Orsetti, Martina Gamba, Sofía Gómez,
Susana Conconi y Gustavo Suárez

Resumen

El zirconato de litio monoclinico fue sintetizado exitosamente mediante la reacción en estado sólido a partir de carbonato de litio y zirconia. Este trabajo se enfoca en la optimización de la síntesis a través de la variación de las condiciones experimentales (relación estequiométrica, tiempo de molienda, temperatura, y tiempo de reacción). Los precursores fueron caracterizados mediante espectroscopía de difracción láser, dilatometría óptica, y análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG). Luego del tratamiento térmico, los polvos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados muestran que la reacción está compuesta por etapas intermediarias que involucran la formación de dióxido de carbono, óxido de litio, zirconato de hexa-litio, y zirconato de litio tetragonal. Las condiciones óptimas encontradas para la síntesis de zirconato de litio monoclinico de alta pureza fueron 20 h de molienda seguida de un tratamiento térmico a $900^\circ\text{C}/6\text{h}$ o $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$, dependiendo de la ausencia o presencia de 5% de carbonato de litio en el precursor. El tamaño medio de partícula finalmente obtenido fue 0.75 y $0.5 \mu\text{m}$, respectivamente. En general, esta ruta optimizada puede llegar a ser una reseña de la preparación de zirconato de litio monoclinico submicrométrico vía reacción en estado sólido.

Palabras clave: Zirconato de litio monoclinico; Reacción en estado sólido; Partículas submicrométricas; Optimización.

Abstract

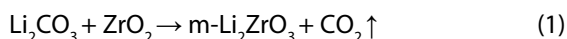
Monoclinic lithium zirconate was successfully synthesized by solid-state reaction from lithium carbonate and zirconia. This paper focuses on the optimization of the synthesis process by varying the preparation conditions (stoichiometric ratio, ball-milling time, temperature, and reaction time). Precursors were characterized by laser diffraction spectroscopy, optical dilatometry, and differential thermal analysis and thermogravimetry (DTA-TG). After heat treatment, the obtained powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the overall reaction is composed of intermediate stages that involve the formation of carbon dioxide, lithium oxide, hexa-lithium zirconate, and tetragonal lithium zirconate. The optimum conditions for the synthesis of purer monoclinic lithium zirconate were found to be 20 h of ball-milling time followed by heating at $900^\circ\text{C}/6\text{h}$ or $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ depending on whether the precursor was without or with 5% of extra lithium zirconate. Its final mean particle size was 0.75 and $0.5 \mu\text{m}$, respectively. Overall, this optimized synthesis route can become a systematic overview on the preparation of submicron monoclinic lithium zirconate by solid-state reaction.

Keywords: Monoclinic lithium zirconate; Solid-state reaction; Submicron particles; Optimization.

1. Introducción

El zirconato de litio monoclinico ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$) es el polimorfo estable del Li_2ZrO_3 , un material cerámico que exhibe propiedades de interés tecnológico: un coeficiente de difusión de litio alto, buen desempeño electroquímico, excelente liberación de tritio a temperaturas bajas (<350 °C), capacidad de adsorción de CO_2 notable, estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas, entre otras [1]–[4]. Estas cualidades convierten al $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ en un material adecuado para su uso como electrolito sólido en baterías de litio, recubrimiento de electrodos en baterías de ion-litio [1]–[3], [5]–[7], material generador de tritio en reactores nucleares de fusión [1]–[3], [7]–[9], y adsorbente sólido para la captura reversible de CO_2 a elevadas temperaturas [1]–[4], [7].

El $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ ha sido sintetizado mediante diferentes métodos tales como precipitación [10], combustión [11], [12], sol-gel [13], [14], y reacción en estado sólido [3]–[6], [15]–[26]. Sin embargo, la reacción en estado sólido entre carbonato de litio (Li_2CO_3) y óxido de zirconio (ZrO_2) es el método de síntesis más utilizado debido a su simplicidad, bajo costo y fácil aplicación industrial. Esta reacción puede ser representada por la siguiente ecuación estequiométrica:



Infortunadamente, las condiciones de preparación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ vía reacción en estado sólido, hasta ahora reportadas, muestran discrepancias significativas con respecto a los valores de los parámetros de síntesis. A su vez, en la mayoría de los casos la pureza de los productos obtenidos es cuestionable. En este contexto, es necesario un estudio sistemático de los parámetros de la síntesis en estado sólido para determinar las condiciones óptimas de preparación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ puro. Por lo tanto, el presente trabajo se enfoca en la optimización de la síntesis de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ por reacción en estado sólido a partir de Li_2CO_3 y ZrO_2 . Con este propósito, diferentes condiciones de preparación, tales como: tiempo de molienda, relación molar de reactivos, tiempo de reacción y temperatura fueron investigados. De manera adicional, el mecanismo de formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ fue también discutido.

2. Procedimiento Experimental

Los materiales de partida utilizados fueron Li_2CO_3 (99%, Cicarelli) y ZrO_2 (TZ-0, Tosoh). Estos reactivos se mezclaron en una relación molar estequiométrica (1:1) y con la presencia de 5% de exceso de Li_2CO_3 (1.05:1). Los precursores obtenidos se nombraron M0 y M1, respectivamente. Para determinar el tiempo óptimo de molienda, cada mezcla se molió con etanol comercial y bolas de ZrO_2 (5 mm de diámetro) durante diferentes tiempos entre 0 y 96 horas. Después de determinados períodos de tiempo, el material se retiró del molino y una fracción se caracterizó por difracción láser utilizando un analizador de tamaño de partículas (Malvern, Mastersizer2000) para determinar la distribución del tamaño de partículas a partir de los valores característicos: d_{10} , d_{50} , d_{90} (diámetro mínimo equivalente al 10, 50 y 90% en volumen de las partículas, respectivamente). Basados en los resultados que serán discutidos en la sección 3, se determinó que 20 horas es un tiempo óptimo de molienda. Posteriormente, las mezclas molidas se calentaron en un horno de mufla a varias temperaturas (700, 800, 900 y 1000 °C) durante diferentes tiempos (3, 6, 9 y 12 horas) en atmósfera de aire. En todos los casos, se utilizó una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

Los análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico (Rigaku, Evo2) desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire. El cambio de volumen durante la reacción en estado sólido se evaluó utilizando un microscopio de alta temperatura (Linseis, L74) en condiciones similares a los experimentos DTA/TGA. Los patrones de difracción de rayos X en polvo se registraron en un difractómetro (Philips, PW3710) con radiación Cu-K α ($\lambda = 0.154$ nm), operando a 35 kV y 40 mA, en el rango 2θ de 15-65° con un ancho de paso de 0.04°. Para el análisis semi-cuantitativo de fases cristalinas, el porcentaje de cada una de ellas se estimó utilizando la relación entre áreas integradas relativas del pico más intenso de cada fase.

Para el análisis cuantitativo de fases, se utilizó el software Fullprof para realizar refinamientos por el método de Rietveld. Además, se calcularon los parámetros de red del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ obtenido. Las observaciones morfológicas se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (FEI ESEM, Quanta200).

3. Resultados y Discusión

La *Figura 1* muestra los tamaños de partícula característicos d_{10} , d_{50} y d_{90} del precursor M0 después de diferentes tiempos de molienda. Como se puede observar, el valor de d_{90} disminuyó significativamente durante las primeras 20 horas de molienda debido a la ruptura de las partículas más grandes o de los agregados del precursor $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ debido a su colisión con las bolas de ZrO_2 . A su vez, también se observa una pequeña disminución del parámetro de tamaño medio de partícula (d_{50}) del precursor en este período de tiempo. Posteriormente, se observan cambios mínimos en el tamaño de partícula. Por lo tanto, se determinó que 20 horas es un tiempo de molienda apropiado para preparar el precursor $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$, considerando que las partículas con menor tamaño son más reactivas que las partículas más grandes debido a que presentan una mayor área superficial. La distribución del tamaño de partícula del precursor M1 con el tiempo de molienda fue muy similar al resultado que se muestra en la *Figura 1*. Por lo tanto, todas las muestras se molieron bajo esta condición.

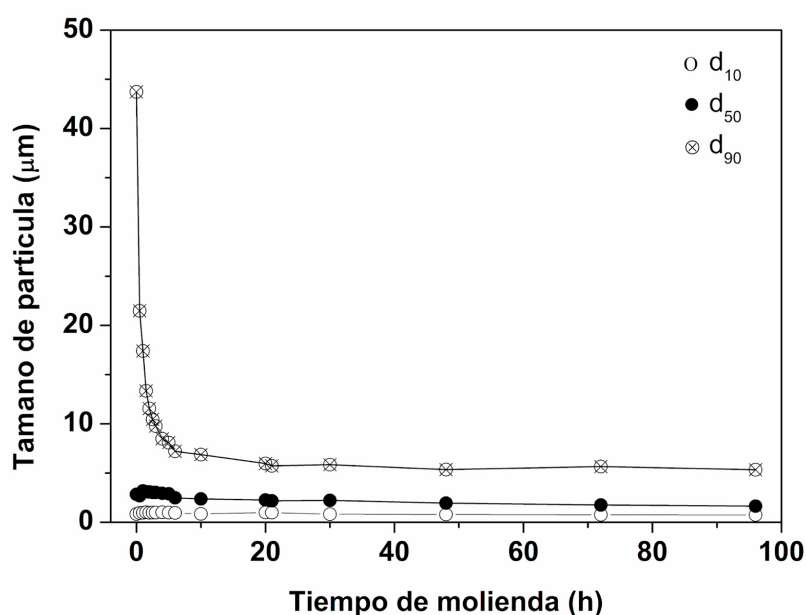


Figura 1. Efecto de la molienda en la distribución de tamaño del precursor M0.

Los precursores M0 y M1, y el Li_2CO_3 puro fueron caracterizados por ATD y TG, y los resultados obtenidos se muestran en las *Figuras 2(a)* y *(b)*, respectivamente. Las curvas térmicas del precursor M0 muestran una pérdida de masa de aproximadamente 20% entre 600 °C y 800 °C en el TG (*Fig. 2(a)*) y un pico endotérmico a aproximadamente 718 °C en el ATD (*Figura 2(b)*). Para comprender lo que sucede en este rango de temperatura, es importante considerar los siguientes aspectos. Teniendo en cuenta cada reactivo por separado, se espera que durante el proceso de calentamiento, el ZrO_2 puro se mantenga estable y sólido debido a su elevado punto de fusión (2700 °C) [4]. Por otro lado, el Li_2CO_3 puro funde aproximadamente a 727 °C, como se muestra en la *Figura 2(b)*. Este resultado es correspondiente a los valores reportados en la literatura [4], [27]–[29]. Posteriormente, la descomposición de Li_2CO_3 puro comienza inmediatamente después de la fusión (*Figura 2(a)*), y esta reacción puede ser representada por

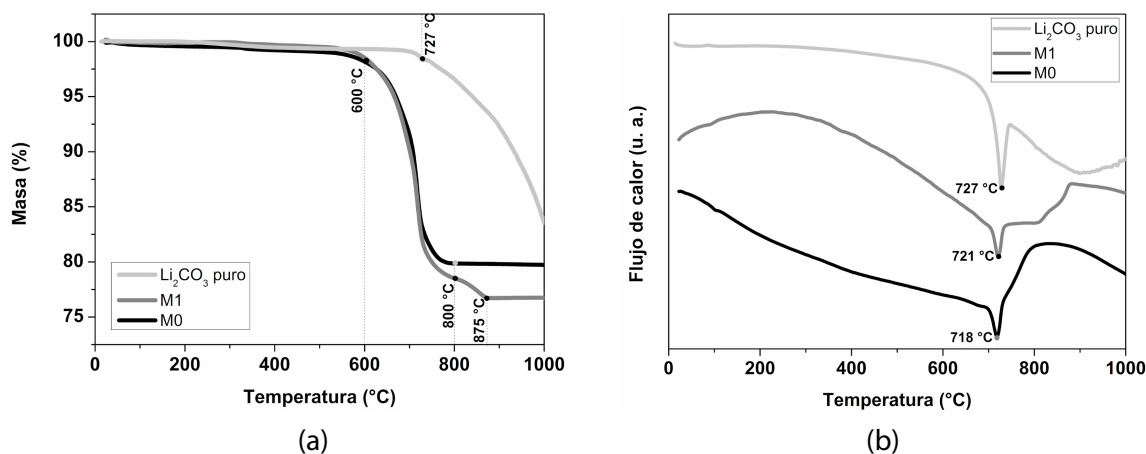


Figura 2. (a) TG y (b) ATD de los precursores M0 y M1, y del Li_2CO_3 puro.

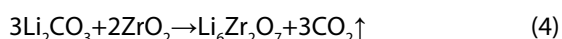
la Ecuación (2). Esto implica que el pico endotérmico situado aproximadamente a 718°C en el ATD del precursor M0 (Figura 2(b)) está relacionado con la fusión de Li_2CO_3 , y que su descomposición parcial contribuye a la pérdida de masa del precursor a temperaturas superiores a 718°C debido a la liberación de CO_2 .



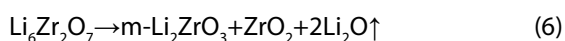
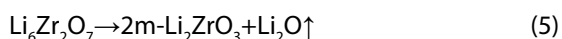
A medida que el precursor M0 comienza a perder masa a temperaturas inferiores a la temperatura de descomposición del Li_2CO_3 puro (Figura 2(a)), se cree que una porción de Li_2CO_3 reacciona directamente con ZrO_2 antes de su descomposición, de manera similar como ocurre en la reacción de estado sólido entre Li_2CO_3 y TiO_2 [29]. De este modo, el otro factor que contribuye a la pérdida de masa del precursor corresponde a la pérdida de CO_2 a través de la reacción descrita por la Ecuación (1), implicando la formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. La formación de este compuesto también puede ocurrir por la reacción entre Li_2O (producido por la descomposición de Li_2CO_3) y ZrO_2 sin reaccionar, de acuerdo con la Ecuación (3), la cual no involucra una pérdida de masa. Por lo tanto, la pérdida global de masa del precursor M0 se puede atribuir a la pérdida de CO_2 tanto por la descomposición de Li_2CO_3 como por la reacción entre Li_2CO_3 y ZrO_2 . La curva TG del precursor M0, que se muestra en la Figura 2(a), está de acuerdo con las curvas TG de polvos de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ reportados por Pfeiffer et al. [19] y Woo et al. [28].



En el caso del precursor M1, las curvas térmicas muestran un comportamiento similar al del precursor M0 en el rango de temperatura entre temperatura ambiente y 800°C , con una pérdida de masa aproximada de 22% acompañada de un pico endotérmico a 721°C . Esta pequeña diferencia en la pérdida de masa entre los precursores en este rango de temperatura puede estar asociada con la descomposición de la porción extra de Li_2CO_3 que fue agregada a la mezcla inicial y a su reacción con ZrO_2 . Sin embargo, entre 800°C y 875°C se puede observar una pérdida de masa adicional de aproximadamente 2% (Figura 2(a)). En este punto, es importante mencionar que el Li_2CO_3 adicional puede reaccionar con ZrO_2 y dar lugar a la formación de zirconato de hexa-litio ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$) [19], [30]. Esta reacción puede ser representada por la Ecuación (4).



A su vez, durante el proceso de calcinación, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ puede descomponerse a través de tres reacciones:



En este contexto, esa pérdida de masa adicional del precursor M1 puede estar relacionada con las pérdidas de CO_2 y Li_2O debido a la formación y posterior descomposición de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Es esperado que la cantidad de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ formado sea baja debido a la pequeña cantidad de Li_2CO_3 adicional. Los resultados de ATD-TG del precursor $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ con un 5% de exceso de Li_2CO_3 son resultados muy interesantes debido a que, según nuestro conocimiento, es la primera vez que se muestran.

El cambio de volumen relativo de los precursores M0 y M1 durante el proceso de calentamiento es presentado en las Figuras 3(a) y (b), respectivamente. En el caso del precursor M0, se puede observar un aumento significativo en el volumen entre 700 °C y 800 °C (Figura 3(a)) correspondiente tanto a la fusión del Li_2CO_3 sólido como a la formación de Li_2ZrO_3 . Esto puede ser explicado de la siguiente manera: alrededor de 700 °C, las partículas de Li_2CO_3 adquieren energía cinética y vibran más rápido, expandiendo un poco su estructura sólida. Luego, alrededor de 718 °C, la energía proporcionada es suficiente para superar la atracción entre estas partículas y el Li_2CO_3 funde, convirtiéndose en fase líquida. Esta transición de fase implica un aumento de volumen ya que el líquido ocupa un volumen mayor. Además, la reacción completa entre Li_2CO_3 y ZrO_2 implica un cambio de volumen teórico de aproximadamente 134% [4], [31], que es muy cercano al cambio de volumen de 137 % observado a 800 °C (Figura 3(a)), confirmando la formación de $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$. Después, el volumen permanece casi constante hasta 900 °C. Por encima de 900 °C se puede observar una ligera disminución en el volumen, que puede estar relacionado principalmente al inicio del proceso de densificación del $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, debido a la alta temperatura.

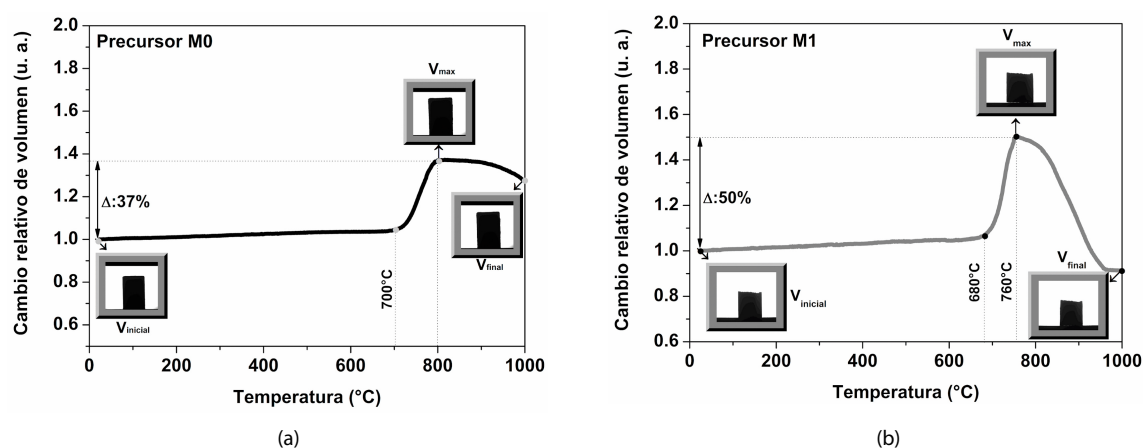


Figura 3. Cambio de volumen relativo de los precursores (a) M0 y (b) M1 durante el proceso de calentamiento.

Por otro lado, el precursor M1 muestra un aumento considerable de volumen entre 680 °C y 760 °C (Figura 3(b)) correspondiente tanto a la fusión de Li_2CO_3 sólido como a la formación de $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, en un mecanismo similar al descrito para el precursor M0 entre 700 °C y 800 °C (Figura 3(a)). No obstante, se observan dos diferencias principales: un mayor cambio de volumen (150%) y un rango de temperatura más estrecho. Esto se puede atribuir al hecho de que el precursor M1 contiene una cantidad adicional de Li_2CO_3 disponible para fundir y reaccionar con ZrO_2 en comparación con el precursor M0. Además, durante el proceso de calentamiento, es posible que una porción de ese Li_2CO_3 fundido facilite la reorganización de las partículas en el precursor, aumentando los puntos de contacto entre sus partículas y, por lo tanto, su reactividad. Esto puede estar relacionado con la disminución significativa en el volumen del precursor M1 entre 760 °C y 970 °C, como se muestra en la Figura 3(b). En temperaturas superiores a 970 °C el volumen se mantiene constante. De acuerdo a estos resultados, se eligió como el rango de estudio de la síntesis las temperaturas entre 700 °C y 1000 °C.

Los patrones de difracción de los precursores M0 y M1 obtenidos luego del tratamiento térmico a 700 °C durante diferentes horas se muestran en las Figuras 4(a) y (b), respectivamente. Para

efectos de comparación, en cada caso se incluyó el patrón de difracción del precursor a temperatura ambiente. Se puede observar en la *Figura 4(a)* que el precursor M0 a temperatura ambiente muestra los picos característicos de las materias primas, es decir, Li_2CO_3 (JCPDS 87-728) y ZrO_2 (JCPDS 83-944). Luego del tratamiento térmico a 700 °C durante 3 horas, en el difractograma no se detecta la fase Li_2CO_3 (0%), sin embargo, la intensidad de los picos de ZrO_2 disminuye significativamente (11%). A su vez, se evidenció la formación de las siguientes fases: $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (8%, JCPDS 36-122), $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ (4%, JCPDS 76-1150), y Li_2ZrO_3 tetragonal, asociada a dos cartas cristalográficas designadas como $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ (55%, JCPDS 20-647) y $t'\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ (22%, JCPDS 41-324)). Estos porcentajes de fases se estimaron utilizando sólo el análisis semi-cuantitativo, ya que la información incompleta reportada en bibliografía sobre la celda y simetría de algunas fases dificultaron la cuantificación por el método de refinamiento de Rietveld. Este resultado implica que después de 3 horas, el Li_2CO_3 se consumió principalmente en la reacción con ZrO_2 para formar zirconato de litio con la fórmula general $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$, donde X, Y y Z son números enteros positivos. Otros autores también informaron la obtención de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ a 700 °C a partir de mezclas estequiométricas de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ [17], [19].

La formación de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, que fue explicada anteriormente para el precursor con exceso de Li_2CO_3 , también puede ocurrir en el precursor sin exceso de Li_2CO_3 debido a una distribución heterogénea de Li en su estructura, como se muestra en la *Figura 4(b)*, resultando en algunas regiones del precursor localmente más ricas en litio que otras, lo que conduce a la formación de una pequeña cantidad de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ de acuerdo a la *Ecuación (4)*. La formación de una pequeña cantidad de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ indica que la reacción en estado sólido entre Li_2CO_3 y ZrO_2 ha iniciado. Sin embargo, la presencia de $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $t'\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ implica que, además de la estructura monoclinica estable, la reacción entre las materias primas puede dar lugar a la formación de una estructura tetragonal meta-estable, ya que esta forma polimórfica puede existir a temperaturas inferiores a 900 °C [32]. Además, el hecho de que la cantidad de $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ es mayor que la de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ indica que la simetría tetragonal es el polimorfo predominante de la muestra tratada térmicamente a 700 °C durante 3 horas. Incrementos adicionales en el tiempo de reacción, hasta 12 horas, no modifican significativamente el patrón de difracción con respecto al del precursor M0 sintetizado a 700 °C durante 3 horas (*Figura 4(a)*).

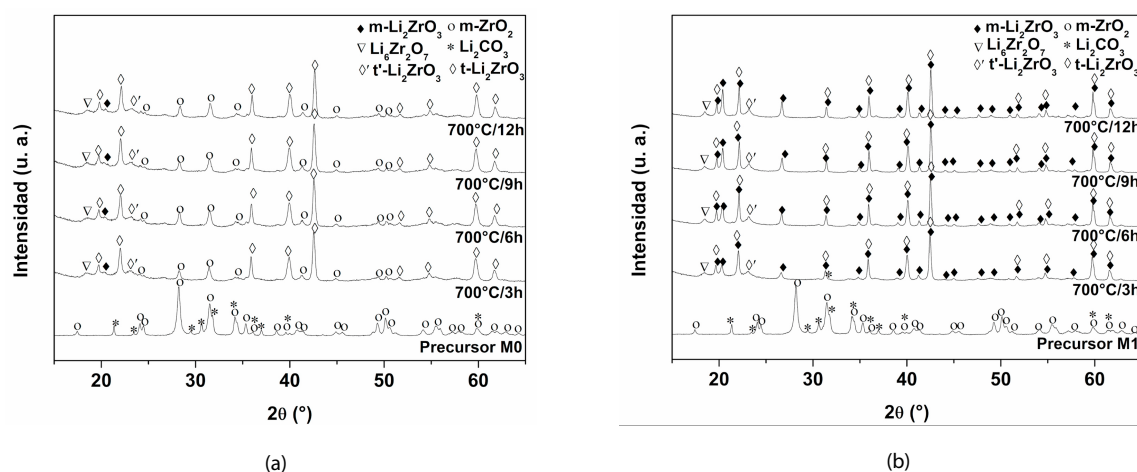


Figura 4. Patrones de DRX de los precursores (a) M0 y (b) M1 tratados térmicamente a 700 °C durante diferentes tiempos.

Por otro lado, la *Figura 4(b)* muestra que el patrón XRD del precursor M1 a temperatura ambiente es muy similar al del precursor M0 en la misma condición, ya que la diferencia en el contenido de Li_2CO_3 entre ellos es relativamente baja para modificar significativamente la intensidad de sus picos de difracción. En el difractograma del precursor M1 tratado térmicamente a 700 °C durante 3 horas no se detecta la fase ZrO_2 y la cantidad de Li_2CO_3 se reduce a trazas, mientras que se evidencia la formación de las fases $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$

y $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. Esto implica que durante la formación de compuestos del tipo $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$, el ZrO_2 se consume por completo en la reacción con gran parte del Li_2CO_3 , lo que cual favorece la formación de estos zirconatos (*Figura 4(b)*), incluyendo el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, el cual aumenta ligeramente la intensidad de sus picos de difracción, en comparación con el precursor M0 sintetizado en la misma condición (*Figura 4(a)*). Sin embargo, la simetría tetragonal sigue siendo el polimorfo predominante del Li_2ZrO_3 . En este caso, la presencia de trazas de Li_2CO_3 en el patrón de DRX está asociada con el Li_2CO_3 sin reaccionar, considerando su porción extra añadida en la mezcla inicial. El análisis cuantitativo de fases en el precursor M1 sintetizado a 700 °C durante 3 horas se vio obstaculizado por dificultades similares a las descritas anteriormente para el análisis cuantitativo del precursor M0 sintetizado en igual condición. Además, en este caso, el hecho de que el pico de difracción ubicado en $2\theta = 42.58^\circ$ no sólo está asociado con el pico más intenso del $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, correspondiente al plano cristalográfico (3 3 0), sino también con un pico correspondiente al plano cristalográfico (1 3 1) del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, lo cual también dificultó su análisis semi-cuantitativo. Por lo tanto, será omitido el análisis semi-cuantitativo y cuantitativo de las muestras que contienen simultáneamente las fases $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. Cuando el tiempo de reacción se incrementó para 6 horas, las trazas de Li_2CO_3 desaparecieron, mientras que la intensidad de los picos de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ se incrementó ligeramente, debido a la descomposición completa del Li_2CO_3 y a su reacción completa con ZrO_2 . Como se puede observar en la *Figura 4(b)*, el incremento del tiempo de reacción a 700 °C da como resultado un aumento en la intensidad de los picos de difracción de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, asociado a su formación e incremento de cristalinidad. Por lo tanto, puede ser concluido que la presencia de Li_2CO_3 adicional contribuye a la formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ cuando el precursor se calienta a 700 °C. Si bien esa formación también se ve favorecida por el incremento del tiempo de reacción, especialmente en el precursor M1, la reacción es incompleta; por lo tanto, valores más altos de temperatura de reacción pueden ser requeridos.

Con el fin de aumentar la formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, los precursores M0 y M1 se calcinaron a 800 °C durante diferentes horas, como se muestra en las *Figuras 5(a)* y *(b)*, respectivamente. Luego de 3 horas, el patrón de DRX del precursor M0 presenta las fases $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, $t'\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y trazas de ZrO_2 , lo cual implica que la reacción aún está incompleta. Puede ser observado que el $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ aparece como la fase cristalina principal. Sin embargo, en comparación con el resultado obtenido anteriormente a 700 °C durante 3 horas, esta muestra presenta un ligero aumento en la cantidad de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ formado, lo que confirma que su formación se ve favorecida al incrementar la temperatura de reacción. Los aumentos posteriores del tiempo de reacción no modifican significativamente los difractogramas.

Por otro lado, cuando el precursor M1 se calentó a 800 °C durante 3 horas, sólo se detectaron las fases $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ en su patrón de DRX (*Figura 5(b)*). En este caso, el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ aparece como la fase cristalina principal (93%), mientras que el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ aparece en una pequeña proporción (7%). Dichas fracciones fueron calculadas mediante el análisis de fases semi-cuantitativo. Este resultado implica que los reactivos Li_2CO_3 y ZrO_2 se consumieron en su totalidad durante la reacción para formar $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Además, el hecho de que no se detectó ninguna fase tetragonal de Li_2ZrO_3 indica que las fases $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $t'\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, formadas a temperaturas más bajas (*Figura 4(b)*), se transformaron completamente en $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, ya que la presencia de Li_2CO_3 adicional aumenta la reactividad del precursor, resultando en la formación de partículas finas de Li_2ZrO_3 termodinámicamente estables en fase monoclinica debido a su tamaño crítico. Otra posibilidad es que luego de la descomposición del Li_2CO_3 , el Li_2O producido actúa rápidamente como un aditivo estabilizador de la fase monoclinica. También se debe tener en cuenta que esta muestra presenta un pico de difracción ubicado a $2\theta=60.92^\circ$ (símbolo "?" en la *Figura 5(b)*), que no corresponde con ninguno de los picos de difracción del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ (JCPDS 76-1150), ni de los picos de difracción del $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ informados en la carta cristalográfica JCPDS 36-122. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta última carta solo muestra la información cristalográfica hasta $2\theta = 60^\circ$. Por lo tanto, es posible que dicho pico corresponda al $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Esta suposición puede ser respaldada por los resultados publicados por Balek et al. [13], quienes obtuvieron una muestra calentando un precursor amorfo de $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ (preparado a través de sol-gel), que después de 800 °C presentó un patrón de DRX con un pico de difracción en aproximadamente a $2\theta = 60.92^\circ$. Estos autores afirmaron que en esta

muestra sólo se detectaron las fases $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, por lo tanto, se intuye que este pico de difracción corresponde al $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Al incrementar el tiempo de reacción a 12 horas, no se encontraron diferencias significativas en el difractograma, el cual presenta una composición de 95% de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y 5% de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$.

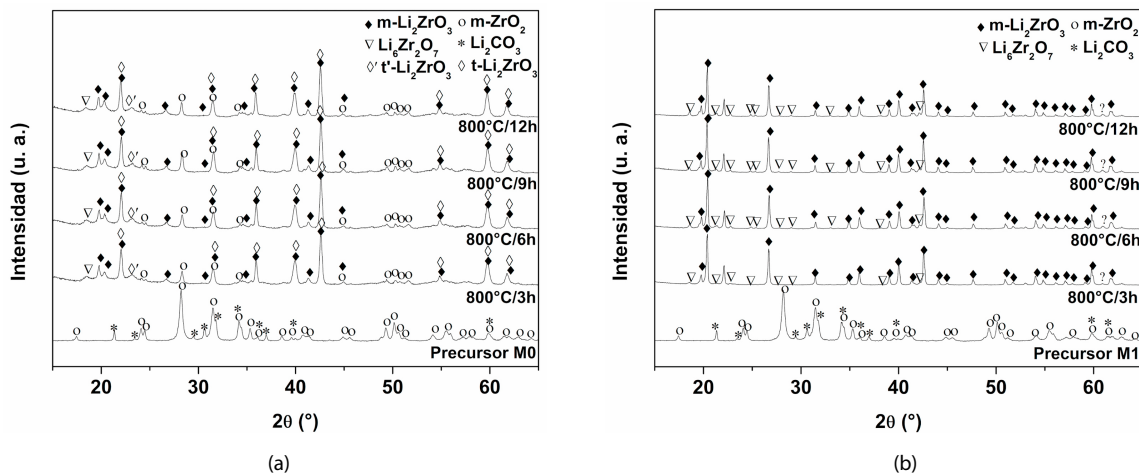


Figura 5. Patrones de DRX de los precursores (a) M0 y (b) M1 tratados térmicamente a 800 °C durante diferentes tiempos.

Cuando la temperatura de reacción se incrementó a 900 °C y se mantuvo durante 3 horas, el patrón de DRX del precursor M0 obtenido presenta un aumento notable en la formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ (Figura 6(a)) en comparación con el precursor tratado a 800 °C (Figura 5(a)), siendo en este caso la fase cristalina principal. Sin embargo, la presencia de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $t'\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ indica que se requiere un tiempo de reacción más largo tanto para la descomposición del $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ecuación (5)) como para la transformación de la fase tetragonal a monoclinica, considerando que 900 °C es una temperatura relativamente alta. De hecho, cuando el tiempo de reacción se incrementó a 6 horas, se obtuvo $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ casi puro (aproximadamente 100 %), lo cual indica que la síntesis fue exitosa. Luego de 9 horas, aunque el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ permanece como la fase cristalina principal, su cantidad disminuye de aproximadamente 100 % a 82 % (calculado por análisis semi-cuantitativo). En este caso, fue posible llevar a cabo el análisis cuantitativo, que resultó en 81.4 % de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, mostrando una estrecha correspondencia entre ambos valores. En este caso, en el difractograma no se evidencia la presencia de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristalino. No obstante, se puede observar la presencia de otros picos de difracción, correspondientes a ZrO_2 . La cantidad de ZrO_2 se calculó mediante análisis de fases semi-cuantitativo y cuantitativo, lo que resultó en 18% y 18,6%, respectivamente. La presencia de ZrO_2 puede atribuirse a la descomposición de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, según las Ecuaciones (6) y (7). Además, el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado también puede descomponerse en ZrO_2 de acuerdo con la Ecuación (8), debido a la alta temperatura [19], [33].

Luego de 12 horas a 900 °C, se puede observar que no hay diferencia significativa con la muestra obtenida por la calcinación del precursor M0 durante 9 horas. Las fracciones calculadas por análisis semi-cuantitativo (81% $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ /19% ZrO_2) fueron muy próximas a los valores obtenidos por el análisis cuantitativo (80.3% $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ /19.7% ZrO_2). En el caso del precursor M1, los patrones de DRX obtenidos luego del tratamiento térmico a 900 °C (Figura 6(b)) son similares a los del precursor M0 calcinado a 800 °C (Figura 5(b)), con respecto a la presencia de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ como fase cristalina principal, junto con una pequeña cantidad de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. En este caso, sin embargo, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ parece un poco más cristalino, debido a la temperatura más alta. A pesar de eso, la presencia de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ en la muestra sugiere que es necesario aumentar la temperatura de reacción para descomponer completamente el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$.



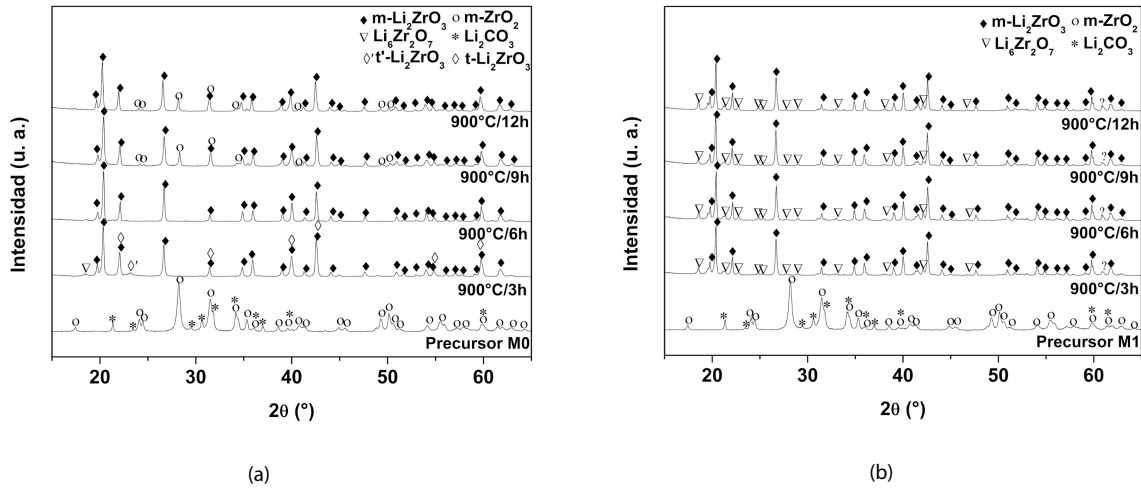


Figura 6. Patrones de DRX de los precursores (a) M0 y (b) M1 tratados térmicamente a 900 °C durante diferentes tiempos.

Los patrones de DRX de los precursores M0 y M1 calcinados a 1000 °C durante diferentes tiempos de reacción se muestran en las Figuras 7(a) y (b), respectivamente. El patrón de DRX del precursor M0 calcinado a 1000 °C durante 3 horas muestra el m-Li₂ZrO₃ como fase cristalina principal (98%), junto con una pequeña cantidad de ZrO₂ (2%). Este resultado, junto con el difractograma del precursor M0 calentado a 900 °C durante 3 horas, sugiere que la presencia de ZrO₂ está relacionada con la descomposición de Li₆Zr₂O₇ y/o m-Li₂ZrO₃, como se explicó anteriormente. Aumentos adicionales en el tiempo de reacción no modificaron significativamente el difractograma, como se puede apreciar en la Figura 7(a). Por otro lado, el patrón de DRX del precursor M1 calcinado a 1000 °C durante 3 horas presenta mayoritariamente m-Li₂ZrO₃ (86%), acompañado de Li₆Zr₂O₇ (14%), como se muestra en la Figura 7(b). No obstante, la cantidad de esta última fase disminuyó gradualmente al aumentar el tiempo de reacción, y finalmente desapareció luego de 12 horas, producto de su descomposición durante el tratamiento térmico, obteniéndose m-Li₂ZrO₃ casi puro

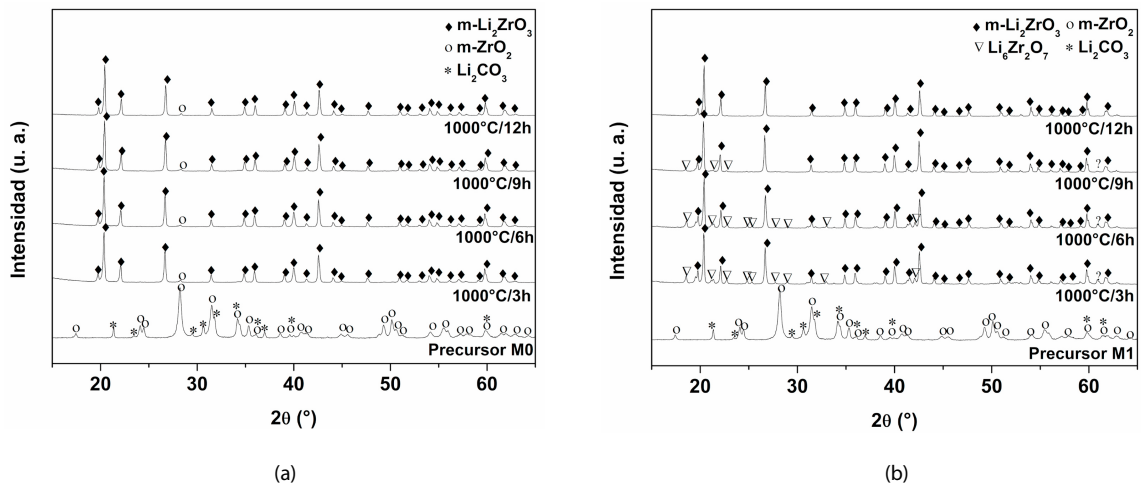


Figura 7. Patrones de DRX de los precursores (a) M0 y (b) M1 tratados térmicamente a 1000 °C durante diferentes tiempos.

Los parámetros de red del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado mediante la reacción en estado sólido se muestran en la *Tabla 1*. Su refinamiento se llevó a cabo ingresando los datos estándar de la estructura cristalina monoclinica con grupo espacial $C2/c$ ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, JCPDS 76-1150). Las muestras analizadas fueron las obtenidas a partir del precursor M0 calcinado a 900°C durante 6 horas, y del precursor M1 calcinado a 1000°C durante 12 horas. Las mismas fueron seleccionadas en base a su pureza, es decir, a su alto contenido de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. Según estos resultados, no hay un cambio significativo de los parámetros de la red entre ambas muestras sintetizadas.

Muestra; Condición de reacción	Rwp	$m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ Monoclínico $C2/c$ ($n^\circ 15$)				
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
M0; $900^\circ\text{C}/6\text{h}$	15.1	5.4233 (8)	9.0269 (1)	5.4189 (2)	112.692 (2)	244.75
M1; $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$	17.1	5.4220 (9)	9.0258 (1)	5.4182 (2)	112.692 (3)	244.63

Tabla 1. Parámetros de red del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado.

Las *Figuras 8(a)* y *(b)* muestran las imágenes MEB de las muestras de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizadas a partir del precursor M0 calcinado a 900°C durante 6 horas, y del precursor M1 calcinado a 1000°C durante 12 horas, respectivamente. La *Figura 8(a)* ilustra partículas poligonales de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ con bordes ásperos y un tamaño medio de partícula de $0,75\ \mu\text{m}$, mientras que la *Figura 8(b)* muestra partículas poligonales de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, lisas y densas, de aproximadamente $0,5\ \mu\text{m}$. La diferencia en la morfología indica que el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado como se muestra en la *Figura 8(b)* es más cristalino que el de la *Figura 8(a)* debido a que se alcanzó una temperatura más elevadas y al mayor tiempo de reacción. La diferencia en el tamaño de partícula se debe a que durante la reacción, la presencia de Li_2CO_3 adicional en el precursor M1 no sólo ayuda a compensar la pérdida de $\text{Li}_2\text{O}_{(g)}$ a altas temperaturas, sino que también facilita la reorganización de las partículas en el precursor, lo que resulta en una mejor mezcla de los materiales de partida y, por lo tanto, su reactividad para formar $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ más denso y fino. Esto es consistente con los resultados mostrados en la *Figura 3*. Al comparar este resultado con los obtenidos en estudios previos del método de reacción en estado sólido reportados en la literatura [5], [19], [20], [23], el presente protocolo optimizado redujo el tamaño de partícula del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ de escala micrométrica a sub-micrométrica, que puede ser favorable para su posterior etapa de densificación del material.

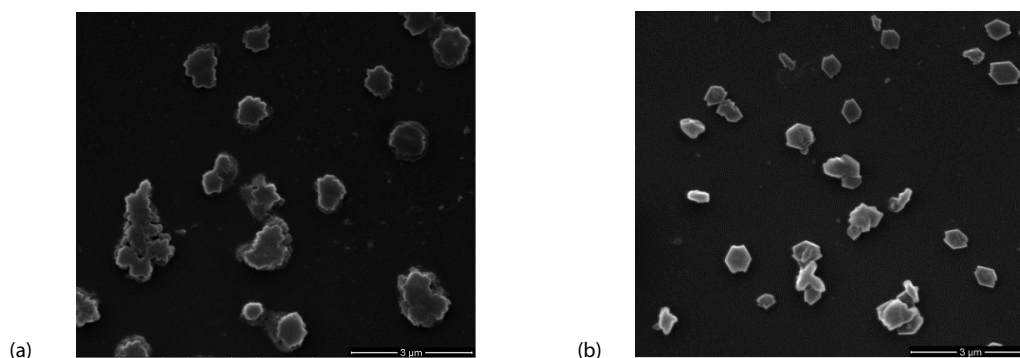


Figura 8. Imágenes MEB de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado a partir (a) del precursor M0 calcinado a 900°C durante 6 horas y (b) del precursor M1 calcinado a 1000°C durante 12 horas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo, se puede concluir que los polvos sub-micrométricos de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ pueden sintetizarse a partir de precursores de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ sin o con la adición de 5% de exceso de Li_2CO_3 , a partir de su molienda durante 20 horas y posterior tratamiento térmico a 900 °C durante 6 horas o a 1000 °C durante 12 horas, respectivamente.

Conclusiones

Polvos cerámicos de zirconato de litio monoclinico ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$) fueron sintetizados con éxito vía reacción en estado sólido, y ese proceso fue optimizado variando las siguientes condiciones de preparación: tiempo de molienda (0-96 horas), relación molar $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{: ZrO}_2$ (1:1 o 1.05:1), temperatura (700-1000 °C) y tiempo de reacción (0-12 horas). Se determinó que 20 horas es un tiempo apropiado de molienda para preparar precursores de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ en un molino de bolas, teniendo en cuenta que las partículas precursoras más pequeñas son más reactivas que las partículas grandes debido a una mayor área superficial. La reacción en estado sólido entre Li_2CO_3 y ZrO_2 consta de etapas intermedias que involucran la volatilización de $\text{CO}_{2(g)}$ y $\text{Li}_2\text{O}_{(g)}$; así como la formación de otros compuestos de Li, tales como: $\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_{7(s)}$ y la fase tetragonal meta-estable de $\text{Li}_2\text{ZrO}_{3(s)}$, que pueden transformarse en $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. Se encontró que los valores óptimos de temperatura y tiempo de reacción para la síntesis de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ puro y cristalino fue 900 °C durante 6 horas, a partir de un precursor con una relación molar 1:1; o 1000 °C durante 12 horas, para precursores preparados con una relación molar 1.05:1. Un aumento en estos valores óptimos puede dar como resultado una descomposición parcial del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ en $\text{ZrO}_{2(s)}$ y $\text{Li}_2\text{O}_{(g)}$. El tamaño medio de partícula del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado a partir de precursores con y sin la adición adicional de Li_2CO_3 fue de 0.50 y 0.75 μm , respectivamente. La presencia de Li_2CO_3 adicional no solo ayuda a compensar la pérdida de $\text{Li}_2\text{O}_{(g)}$ a altas temperaturas, sino que también facilita la reorganización de las partículas en el precursor, incrementando el mezclado entre los materiales de partida y, por lo tanto, su reactividad para formar polvos más finos de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. En general, esta vía de síntesis optimizada puede convertirse en un procedimiento comercial para obtener $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ de tamaño sub-micrométrico vía reacción en estado sólido.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT; PICT 2016-1193). El grupo de trabajo quiere agradecer al Dr. Visintin por sus valiosos aportes.

Referencias

- [1] A. Kordatos, S.-R. G. Christopoulos, N. Kelaidis, and A. Chroneos, "Defect processes in Li₂ZrO₃: insights from atomistic modelling," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 16, pp. 11789–11793, Aug. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6984-5.
- [2] D. Chattaraj, "Structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of Li₂ZrO₃: A comprehensive study using DFT formalism," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 496, pp. 286–292, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.09.040.
- [3] X. Zhan, Y.-T. Cheng, and M. Shirpour, "Nonstoichiometry and Li-ion transport in lithium zirconate: The role of oxygen vacancies," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, no. 9, pp. 4053–4065, 2018, doi: 10.1111/jace.15583.
- [4] J. Ida and Y. S. Lin, "Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no. 9, pp. 1999–2004, May 2003, doi: 10.1021/es0259032.
- [5] E. A. Sherstobitova, A. F. Gubkin, I. A. Bobrikov, A. V. Kalashnova, and M. I. Pantyukhina, "Bottle-necked ionic transport in Li₂ZrO₃: high temperature neutron diffraction and impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 209, pp. 574–581, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.05.113.
- [6] Y. Dong, Y. Zhao, H. Duan, and J. Huang, "Electrochemical performance and lithium-ion insertion/extraction mechanism studies of the novel Li₂ZrO₃ anode materials," *Electrochimica Acta*, vol. 161, pp. 219–225, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.220.
- [7] A. Chitnis, B. Chakraborty, B. M. Tripathi, A. K. Tyagi, and N. Garg, "High pressure stability of lithium metatitanate and metazirconate: Insight from experiments & ab-initio calculations," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 499, pp. 334–343, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.048.
- [8] M. Taddia, P. Modesti, and A. Albertazzi, "Determination of macro-constituents in lithium zirconate for tritium-breeding applications," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 336, no. 2–3, pp. 173–176, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.09.011.
- [9] M. Oyaidzu *et al.*, "Correlation between annihilation of irradiation defects and tritium release in neutron-irradiated lithium zirconate," *Fusion Engineering and Design*, vol. 81, no. 1–7, pp. 583–588, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.fusengdes.2005.06.361.
- [10] Y. Takahashi, T. Ohsato, and T. Terai, "Anomalous behavior in thermal properties of lithium metazirconate (Li₂ZrO₃)," *Fusion Engineering and Design*, vol. 17, pp. 25–29, Dec. 1991, doi: 10.1016/0920-3796(91)90031-K.
- [11] D. Cruz, H. Pfeiffer, and S. Bulbulian, "Synthesis of Li₂MO₃ (M=Ti or Zr) by the combustion method," *Solid State Sciences*, vol. 8, no. 5, pp. 470–475, May 2006, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2006.01.003.
- [12] B. M. Tripathi, T. Mohanty, D. Prakash, A. K. Tyagi, and P. K. Sinha, "Glycine-nitrate solution combustion synthesis of lithium zirconate: Effect of fuel-to oxidant ratio on phase, microstructure and sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, no. 1, pp. 136–144, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.09.008.
- [13] V. Balek, H. Hamerská, L. Montanaro, and A. Negro, "Thermal behaviour of amorphous Li₂ZrO₃ prepared by sol-gel technique," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 38, no. 4, pp. 567–573, Apr. 1992, doi: 10.1007/BF01979383.
- [14] B. N. Nair, T. Yamaguchi, H. Kawamura, S.-I. Nakao, and K. Nakagawa, "Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 1, pp. 68–74, Jan. 2004, doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.00068.x.
- [15] E. E. Hellstrom and W. Van Gool, "Li ion conduction in Li₂ZrO₃, Li₄ZrO₄, and LiScO₂," *Solid State Ionics*, vol. 2, no. 1, pp. 59–64, Feb. 1981, doi: 10.1016/0167-2738(81)90021-7.
- [16] J. L. Hodeau, M. Marezio, A. Santoro, and R. S. Roth, "Neutron profile refinement of the structures of Li₂SnO₃ and Li₂ZrO₃," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 45, no. 2, pp. 170–179, Nov. 1982, doi: 10.1016/0022-4596(82)90273-0.
- [17] G. P. Wyers and E. H. P. Cordfunke, "Phase relations in the system Li₂O-ZrO₂," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 168, no. 1–2, pp. 24–30, Oct. 1989, doi: 10.1016/0022-3115(89)90560-6.
- [18] J. Ida, R. Xiong, and Y. S. Lin, "Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate," *Separation and Purification Technology*, vol. 36, no. 1, pp. 41–51, Apr. 2004, doi: 10.1016/S1383-5866(03)00151-5.

- [19] H. Pfeiffer and K. M. Knowles, "Reaction mechanisms and kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 8, pp. 2433–2443, Jul. 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00630-7.
- [20] X.-S. Yin, X.-L. He, J. Peng, Q.-H. Zhang, and J.-G. Yu, "Synthesis and Characterization of $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ Compounds," *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 25, no. 7, pp. 1221–1226, 2009.
- [21] B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, and H. Pfeiffer, "CO Oxidation and Subsequent CO_2 Chemisorption on Alkaline Zirconates: Li_2ZrO_3 and Na_2ZrO_3 ," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, no. 37, pp. 9880–9886, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b02257.
- [22] A. Sree Rama Murthy, T. Gnanasekaran, and V. Jayaraman, "Preparation and characterization of some lithium – Ion conductors," *Solid State Ionics*, vol. 303, pp. 138–143, May 2017, doi: 10.1016/j.ssi.2017.03.006.
- [23] T. C. Hernández-Pérez *et al.*, "Afterglow dosimetry performance of beta particle irradiated lithium zirconate," *Applied Radiation and Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine*, vol. 138, pp. 2–5, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.apradiso.2017.10.027.
- [24] V. Natalia, F. Rahmawati, and A. Purwanto, "Crystal Structure Analysis of Lithium Zirconate Prepared from Local Sand at a various ratio of Li_2CO_3 to ZrO_2 ," *Journal of Materials and Environmental Sciences*, vol. 9, no. 4, pp. 1152–1158, 2018, doi: 10.26872/jmes.2018.9.4.126.
- [25] J. A. Mendoza-Nieto, Y. Duan, and H. Pfeiffer, "Alkaline zirconates as effective materials for hydrogen production through consecutive carbon dioxide capture and conversion in methane dry reforming," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 238, pp. 576–585, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.07.065.
- [26] N. Gómez-Garduño and H. Pfeiffer, "Thermokinetic evaluation of iron addition on lithium metazirconate ($\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$) for enhancing carbon dioxide capture at high temperatures," *Thermochimica Acta*, vol. 673, pp. 129–137, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.tca.2019.01.017.
- [27] C.-H. Lu and L. Wei-Cheng, "Reaction mechanism and kinetics analysis of lithium nickel oxide during solid-state reaction," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 6, pp. 1403–1407, 2000, doi: 10.1039/a909130k.
- [28] S.-K. Woo, S.-W. Lee, and J.-H. Yu, "Carbon Dioxide Sorption Properties and Sintering Behavior of Lithium Zirconate Prepared by Solid-State Reaction," *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 43, no. 5, pp. 309–314, May 2006, doi: 10.4191/KCERS.2006.43.5.309.
- [29] D. Mandal, "Reaction Kinetics for the Synthesis of Lithium-TITANATE (Li_2TiO_3) By Solid State Reaction," *ARPN Journal of Science and Technology*, vol. 4, no. 2, Art. no. 2, 2014.
- [30] C. Wang, B. Dou, Y. Song, H. Chen, Y. Xu, and B. Xie, "High Temperature CO_2 Sorption on Li_2ZrO_3 Based Sorbents," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 32, pp. 12744–12752, Aug. 2014, doi: 10.1021/ie502042p.
- [31] K. Nakagawa and T. Ohashi, "A Novel Method of CO_2 Capture from High Temperature Gases," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, no. 4, pp. 1344–1346, Jan. 1998, doi: 10.1149/1.1838462.
- [32] S. Wang, C. An, and Q.-H. Zhang, "Syntheses and structures of lithium zirconates for high-temperature CO_2 absorption," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 11, pp. 3540–3550, Feb. 2013, doi: 10.1039/C2TA00700B.
- [33] Y. Zou and A. Petric, "Thermodynamic stability of the lithium zirconates and lithium yttrate," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 55, no. 6, pp. 493–499, Jun. 1994, doi: 10.1016/0022-3697(94)90154-6.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Nicolás Orsetti

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
norsetti@quimica.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Licenciado en Química de la UNLP. Actualmente se encuentra realizando su doctorado sobre la síntesis, procesamiento y caracterización de láminas delgadas de zirconato de litio. Tiene experiencia en asfaltenos presentes en petróleos nacionales.

Juan Pablo Yasno

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
jpyasno@cetmic.unlp.edu.ar; jpyasno@hotmail.com
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Ingeniero Físico, Magíster y Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Actualmente es Investigador Postdoctoral en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CETMIC. Tiene experiencia en materiales cerámicos avanzados.

Susana Conconi

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
msconconi@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Lic. en Ciencias Químicas y Profesora Adjunta de Física y Química del Estado Sólido en la UNLP. Docente en numerosos cursos sobre Cristalografía y el método Rietveld. Ha participado en 50 artículos, 2 libros y 100 contribuciones a reuniones científicas.

Martina Gamba

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
martina.gamba@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Docente de la UNLP e Investigadora de CONICET. Investiga materiales para baterías de litio e integra el Grupo de Estudios en Geopolítica y Bienes Comunes de la UBA. Forma parte del Foro Interuniversitario de Especialistas en Litio de la Argentina.

Sofía Gómez

Diag. 113 y 64
La Plata 1900 - Argentina
sofia.gomez@ing.unlp.edu.ar
<http://www.inifta.unlp.edu.ar>

Ingeniera Química, Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas, y docente de la UNLP. Actualmente se desempeña como becaria postdoctoral de CONICET en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas INIFTA.

Gustavo Suárez

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
gsuarez@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Investigador independiente de CONICET y Profesor adjunto en la UNLP. Autor de más de 50 trabajos publicados en revistas internacionales. Tiene experiencia en el procesamiento de materiales basados en zirconia y compuestos de NTC.