

Effect of Doping Li Element on Properties of Lithium Zirconate as CO₂-Absorbent

Yinjie Wang, Dongmei Bao, Lei Zhang

School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081

wyj@bit.edu.cn

Abstract: With nanometer-sized monoclinic ZrO₂, lithium carbonate as starting materials, Li_{2X}ZrO₃ (0.8≤X≤1.5) absorbents were prepared by high-temperature solid-state reaction. The influence of doping potassium on the crystal structure of the prepared absorbents was studied by comparison of their XRD patterns. The microscopic morphologies of absorbents with different X were viewed by a scanning electron microscopy. Their CO₂-absorption abilities were measured with a thermogravimetric analyzer. The experimental results showed that doping potassium could significantly improve the CO₂-absorption ability of lithium zirconate. It was found that Li_{2X}ZrO₃ absorbent with X=1.1 possesses the best performance. As much as about 25.87 wt% of CO₂ was absorbed by such an absorbent from an atmosphere consisting of 20% of CO₂ plus 80% of air at 500°C within 20 h.

Keywords: lithium zirconate; absorption; CO₂; Li₂CO₃

Li 元素对锆酸锂材料吸收 CO₂ 性能的影响

王银杰*, 宝冬梅, 张雷

北京理工大学材料学院, 北京, 100081

wyj@bit.edu.cn

摘要: 以纳米级单斜相 ZrO₂ 为原料, 采用高温固相反应法制备了可在高温 450~650°C 直接吸收 CO₂ 的锆酸锂材料—Li_{2X}ZrO₃ (0.8≤X≤1.5)。采用扫描电镜 (SEM)、X-射线衍射仪 (XRD) 以及热重分析仪 (TG) 分别进行了形貌、结构以及吸收 CO₂ 性能的分析。实验结果表明, 通过适量 Li 元素的添加, 能够改善材料吸收 CO₂ 的性能, 当 Li₂CO₃ 的反应比例 X=1.1 时, 制备的锆酸锂材料具有较好的 CO₂ 吸收性能, 在 500°C、20% 的 CO₂ (80% 空气) 的气氛下保持 20 h 可达到吸收平衡, 吸收量可约达 25.87 wt %。

关键词: 锆酸锂; 吸收; CO₂; Li₂CO₃

1 引言

CO₂ 是一种公认的温室气体, 随着它在大气中含量的增加, 将使地球平均气温逐渐升高。目前人类所用的能源大部分仍以石油、煤炭、天然气等化石燃料为主, 燃烧化石燃料的过程中会释放出大量的 CO₂。因此, 如何降低大气中 CO₂ 的含量, 实现其分离回收并加以综合利用, 是 21 世纪最为重要的环境问题之一。火电厂等处多采用液体吸收及膜分离等方法吸收 CO₂, 这些方法需要先将高温炉中排放的气体温度降低至 300°C 以下才能使用。而高温吸收剂可在较高温下直接吸收 CO₂, 目前开发的高温吸碳材料从机理上主要分为物理吸附 (使用活性炭、碳分子筛等) 和化学吸收 (使用锂基材料及金属氧化物等) 两种, 考

虑反应温度、再生温度及反应速度等因素, 目前锂基吸收剂研究较多。锂基吸收剂能够在较高温下 (500~700°C) 直接快速吸收 CO₂^[1-8]。文献^[4]详细的探讨了锆酸锂材料吸收 CO₂ 的机理, 进一步证明了其吸收过程是一个可逆的化学反应过程。文献^[5]详细的报道了影响锆酸锂材料吸收 CO₂ 性能的有关因素。本文采用了不同比例的 Li₂CO₃ 来合成锆酸锂材料—Li_{2X}ZrO₃ (0.8≤X≤1.5), 从材料的结构、表面形貌等方面详细探讨了影响锆酸锂材料吸收 CO₂ 的因素。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

Li₂CO₃ (99.5%)、单斜相 ZrO₂ (99.6%, 平均粒

径 50nm)、 Li_2CO_3 (99.8%)、无水乙醇 (A. R.)，分别购置于四川锂盐厂、石家庄依地纳米材料有限公司、北京化工厂、北京化工厂。

X-射线粉末衍射图在日本 Rigaku MutiFlex 型衍射仪 (XRD) 上测得, 使用 Cu 靶, 功率为 50kVx30mA, 扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。热分析过程采用法国 SETARAM LABSYS 型热分析仪 (TG), 测试在 20% CO_2 (80%空气) 气氛中进行, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用日本 JEOL JSM-5600LV 型扫描电镜 (SEM) 进行表面形貌观察。比表面分析使用德国 Gemini 2360 V5.00 型比表面测试仪, 利用液氮吸附进行测试。高温炉采用国产天津 KSYM-20-12 型管式炉。

2.2 锆酸锂的制备

用固相反应法合成了锆酸锂材料。为了使反应物质充分混合, 首先准确称取按一定计量比的二氧化锆 (ZrO_2) 及碳酸锂 (Li_2CO_3), 在容器中用水 (或乙醇) 等液体将反应物质充分混合, 然后加热除去溶剂, 在 750°C 下高温反应 6 h, 得到锆酸锂材料。

3 结果与讨论

3.1 Li 元素对锆酸锂材料吸收 CO_2 性能的影响

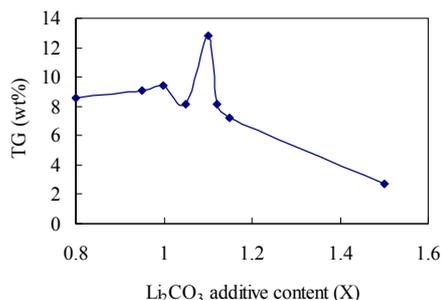


Figure 1. Li_2CO_3 impact capacity of lithium zirconate for absorption CO_2

图 1. Li_2CO_3 的含量对材料吸收 CO_2 性能的影响

使用热重分析仪来检测锆酸锂材料吸收 CO_2 的性能。将按照 $\text{ZrO}_2 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 1 : X$ (摩尔比) 的比例制备的 $\text{Li}_{2X}\text{ZrO}_3$ 材料 (所有样品的重量均为 20mg 左右), 分别于 500°C 、20% CO_2 (80%空气) 气氛中保持 3 h, 各材料的重量增加情况如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 在 $X < 1$ 的情况下, 随着 X 值的增加, 材料的吸收速度逐渐增大。在 $1 < X < 1.05$ 时, 材料的吸收速度又逐渐减小。在 $1.1 > X > 1.05$ 之间, 随着 X 值的增加,

材料的吸收速度又逐渐增大。在 $X=1.1$ 时, 材料的吸收速度达到最大值, 约为 12.81wt%, 与 $X=1$ 时相比, 材料的吸收速度有一定提高 ($X=1$ 时, 材料的吸收容量约为 9.42wt%)。在 $X > 1.1$ 时, 随着 x 值的增大, 材料的吸收速度又逐渐减弱, 在 $X=1.15$ 时, 材料的吸收量迅速减小。可见, Li 元素的过量 ($X=1.1$ 时) 能够提高材料的 CO_2 吸收速度。

3.2 Li 元素对锆酸锂材料结构的影响

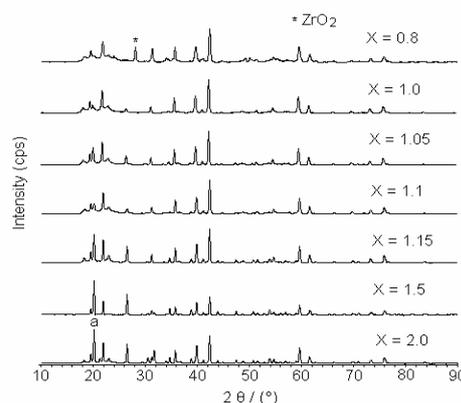


Figure 2. The XRD patterns of $\text{Li}_{2X}\text{ZrO}_3$ material

图 2. $\text{Li}_{2X}\text{ZrO}_3$ 材料的 XRD 图谱

图 2 为 $\text{Li}_{2X}\text{ZrO}_3$ 材料的 XRD 图谱。在 Li_2CO_3 和 ZrO_2 配比不同的情况下, 制备材料的结构也会有所不同。由图 2 可以看出, 总体来说, 随着 X 值的增加, XRD 图谱中峰 a 的强度逐渐增强, 而峰 a 为单斜相锆酸锂材料的衍射峰, 说明材料的结构逐渐向单斜相转变。但在 $X=1.05$ 时, 峰 a 的强度出现异常, 明显大于 $X=1.1$ 时峰 a 的强度, 说明材料结构中单斜相较多。对应图 1, $X=1.05$ 时材料吸收 CO_2 的速度明显变慢, 而 $X=1.1$ 时, 材料的吸收速度较快。可见, Li 的添加导致材料结构发生变化, 从而引起材料吸收性能的相应变化。

3.3 锆酸锂材料的 SEM 图

图 3 为按照不同比例 ($\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{ZrO}_2 = X : 1$) 在 750°C 下煅烧 5 h 后的合成的 $\text{Li}_{2X}\text{ZrO}_3$ 材料的 SEM 图。由图 3 可以看出, 随着 X 值的增大, 材料的颗粒逐渐增大。当 $X=1.5$ 时, 合成材料的形貌发生了较明显的变化。材料颗粒较大, 表面相对比较光滑。材料形貌

的变化将导致材料比表面积的变化，见图 4。

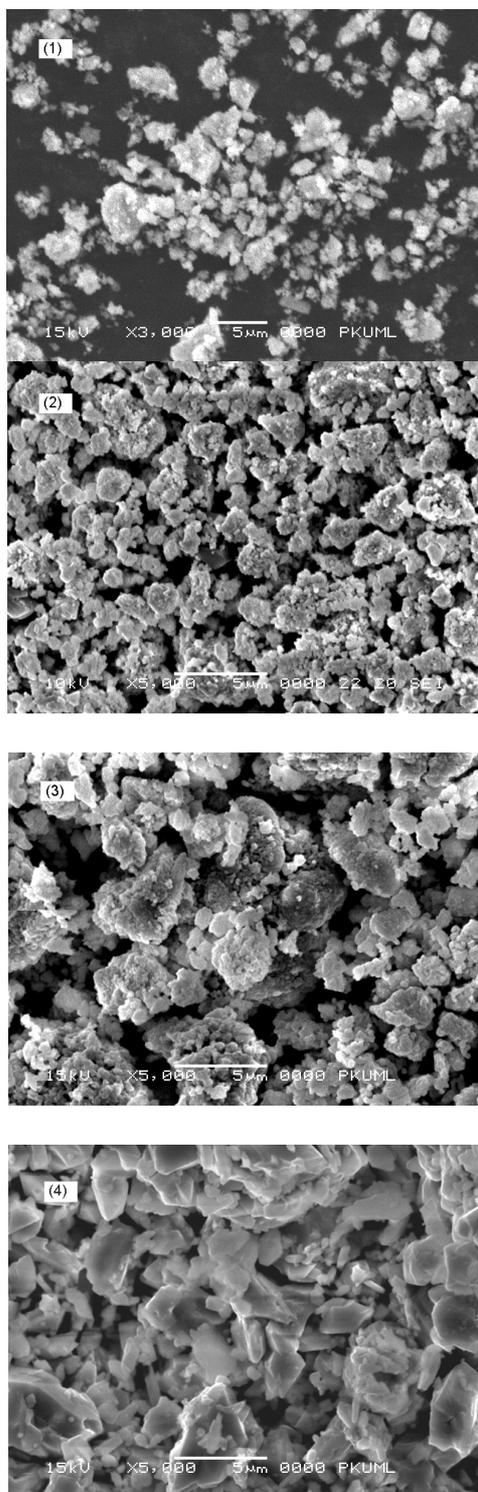


Figure 3. The SEM photographs of $\text{Li}_{2X}\text{ZrO}_3$ material
(1) $X=1.0$, (2) $X=1.05$, (3) $X=1.1$, (4) $X=1.5$
图 3. $\text{Li}_{2X}\text{ZrO}_3$ 材料的 SEM 图

3.4 锆酸锂材料的比表面积

图 4 为随着 X 值的增加，所合成材料的比表面积的变化情况。在 $X=0.8$ 时，材料的比表面积最大；但是它的吸收速度并不是最快的（见图 1），这可能是由于 Li_2CO_3 量不足导致反应不完全造成的。随着 Li_2CO_3 的增加，材料的比表面积呈减小的趋势。在 $0.8 < X \leq 1.05$ 时，材料的比表面积逐渐减小，材料的吸收速度也较低，此时合成材料大部分为单斜相的 $\text{Li}_{2X}\text{ZrO}_3$ （见图 2）。而在 $1.05 < X \leq 1.1$ 时，材料的比表面积逐渐增大，而且材料的吸收速度也逐渐增大。之后，随着 Li_2CO_3 含量的增加，材料的比表面积逐渐减小，在 $X=2$ 时，材料的比表面积达到最小值，材料基本上由单斜相构成。可见，随着 Li_2CO_3 含量的增加，材料吸收 CO_2 的速度变化曲线与所合成材料比表面积的变化曲线总体趋势基本上是一致的。

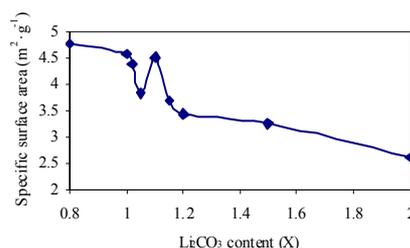


Figure 4. Li_2CO_3 impact Specific surface areas of lithium zirconate
图 4. Li_2CO_3 的含量对材料比表面积的影响

3.5 锆酸锂材料最大吸收量的确定

由图 1 可知，在 Li_2CO_3 的反应比例 $X=1.1$ 时制备的锆酸锂材料具有最快的吸收速度。为了确定材料的最大吸收容量，使用热重分析仪，将此锆酸锂材料在 500°C 、20% CO_2 (80% Air) 气氛中保持 20 h，材料的热重分析曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出，在上述条件下，材料需要保持 20 h 才能达到吸收平衡，其吸收容量约为 25.87wt%。

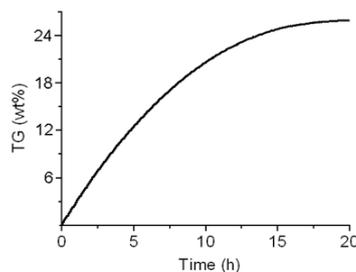


图 5 $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ (当 $X=1.1$ 时) 在 20% CO_2 (80% Air) 气氛下的 TG 曲线

Fig.5 The TG curve of $\text{Li}_{2x}\text{ZrO}_3$ ($X=1.1$) at 20% CO_2 (80% Air) atmosphere

4 结论

Li 元素的过量能够适当改善以单斜相 ZrO_2 为原料制备的锆酸锂材料的吸收性能。当 Li_2CO_3 的反应比例 $X=1.1$ 时, 制备的材料具有较快的吸收速度和较好的吸收容量, 在 500°C 、20%的 CO_2 (80%空气) 的气氛下保持 20 h 可达到吸收平衡, 吸收量可约达 25.87 wt%。

References (参考文献)

- [1] Pfeiffer H., Bosch P., Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$), *Chem., Mater.*, 2005, 17, P1704–1710.
- [2] Togashi N., Okumura T., Oh-ishi K., Synthesis and CO_2 Absorption Property of Li_4TiO_4 as a Novel CO_2 Absorbent, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2007, 115, P324–328.
- [3] Duan, Y., Sorescu, D. C., Density functional theory studies of the structural, electronic, and phonon properties of Li_2O and Li_2CO_3 : Application to CO_2 capture reaction, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 2009, 79(1), P014301-014318.
- [4] Wang Yinjie, Qili, Wangxiangyun. The Study of Li_2ZrO_3 Used for Absorption of CO_2 at High Temperature, *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2003, 19(5), P531-534.
王银杰, 其鲁, 王祥云. 高温下锆酸锂吸收二氧化碳的研究[J], *无机化学学报*, 2003, 19(5), P531-534.
- [5] Wang Yinjie, Qilu, The Influencing Factor for CO_2 Absorption of Li_2ZrO_3 at High Temperature, *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2004, 20(4), P364-367.
王银杰, 其鲁, 影响 Li_2ZrO_3 在高温下吸收 CO_2 的因素[J], *物理化学学报*, 2004, 20(4), P364-367.
- [6] Wang Yinjie, Qilu, Jiang Weijun, CO_2 Absorption of Li_4SiO_4 at High Temperature, *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2006, 22(2), P268-272.
王银杰, 其鲁, 江卫军. 高温下硅酸锂吸收 CO_2 的研究[J], *无机化学学报*, 2006, 22(2), P268-272.
- [7] Wang Yinjie, Qilu, Jiang Weijun, Effect of Na-Doping on Properties of Lithium Zirconate as CO_2 -absorbent, *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2006, 22(6), P1118-1122.
王银杰, 其鲁, 江卫军. Na掺杂对锆酸锂吸收 CO_2 性能的影响[J], *无机化学学报*, 2006, 22(6), P1118-1122.
- [8] Wang Yinjie, Qilu, Daikehua, Effect of Na-doping on CO_2 Absorption of Li_4SiO_4 , 2006, 22(7), P860-863.
王银杰, 其鲁, 代克化. Na掺杂对硅酸锂吸收 CO_2 性能的影响[J], *物理化学学报*, 2006, 22(7), P860-863.