

Na掺杂对锆酸锂吸收 CO₂ 性能的影响

王银杰^{*,1} 其 鲁² 江卫军²

(¹ 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

(² 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 北京 100871)

关键词: Na 元素; 掺杂; 锆酸锂; 吸收; CO₂

中图分类号: O614.111; O614.41+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1118-05

Effect of Na-Doping on Properties of Lithium Zirconate as CO₂-absorbent

WANG Yin-Jie^{*,1} QI Lu² JIANG Wei-Jun²

(¹ School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² Department of Applied Chemistry, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: By using Li₂CO₃, ZrO₂, and Na₂CO₃ as starting materials, sodium-doped Li_{2(1-x)}Na_{2x}ZrO₃ absorbents were prepared by high-temperature solid-state reaction. The crystal structure of the lithium zirconate material was analyzed using a X-ray powder diffractometer (XRD), the microstructure of all the samples was observed using the method of scanning electron microscopy (SEM) and the CO₂-absorption ability of the lithium zirconate material was studied using a thermogravimetric analyzer (TG). It was found that Li_{2(1-x)}Na_{2x}ZrO₃ absorbent with $x=0.02$ possesses the best performance. As much as (25 ± 0.4)% (wt) of CO₂ was absorbed by such an absorbent in an atmosphere consisting of 20% (wt) CO₂ and 80% (wt) air at 500 °C within 3 h. After 10 cycles of absorption-desorption this absorbent lost only 0.9% of its CO₂-absorption capacity. No remarkable change in particle size and pH was observed.

Key words: Na element; doping; lithium zirconate; absorption; CO₂

0 引 言

二氧化碳(CO₂)是一种主要的温室效应气体,随着其在大气中浓度的增加,地球表面的温度将持续升高。目前,CO₂主要是由于燃烧石油、煤炭、天然气等化石燃料产生的。由于从发电厂等高温炉中排放的气体温度较高,因此有针对性地研究可以在高温下直接可逆吸收 CO₂ 的性能优良的材料,从而尽量减少从高温炉中排放的 CO₂ 气体,具有重要的理论

意义和实际应用价值。从1997年开始,日本东芝公司的 Nakagawa 等已经开始了可用于高温下直接吸收 CO₂ 的锆酸锂^[1-5]和硅酸锂^[6]材料的研究。近年来,美国^[7,8]和墨西哥^[9]也开始进行了高温下直接吸收 CO₂ 材料方面的研究。本文作者^[10-14]也进行了锆酸锂和硅酸锂^[15]材料的研究。目前文献^[2]报道中需进行至少两种元素以上的复杂掺杂,才能合成出吸收性能良好的材料,且材料的合成温度较高,反应时间较长。本研究不需进行多种元素的复杂掺杂,只通过少

收稿日期:2006-01-09。收修改稿日期:2006-04-05。

中信基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wyj@bit.edu.cn; Tel: (010)86024476

第一作者: 王银杰, 女, 32岁, 讲师; 研究方向: 材料化学。

量的Na元素的掺杂修饰,即可制备出吸收较快,容量较高,而且多次使用性能较好的锆酸锂材料。并从材料的SEM形貌、XRD结构、比表面积及pH值等方面出发,详细探讨了影响锆酸锂材料吸收CO₂性能的有关因素。并根据材料循环吸收过程中SEM形貌的变化情况,建立了合理的吸收反应模型。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Li₂CO₃(工业级,99.5%)、单斜相ZrO₂(工业级,99.6%,平均粒径50 nm)、Na₂CO₃(A.R.,99.8%)、无水乙醇(A.R.),分别产自四川锂盐厂、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产Rigaku MutiFlex型衍射仪(XRD)上测得,采用Cu靶,功率50 kV × 30 mA,扫描范围10°~90°。热分析采用法国产SETARAM LABSYS型热分析仪(TG)。表面形貌使用日本产JEOL JSM-5600LV型扫描电镜(SEM)观察。比表面分析使用德国产Gemini 2360 V5.00型比表面测试仪,利用液氮吸附进行测试。高温炉为国产天津KSYM-20-12型管式炉。

1.2 锆酸锂的制备

将准确称取的Li₂CO₃放入烧杯中,加入适量的乙醇溶液(可加入少量的甲酸),在搅拌下按照物质的量比 $n(\text{Li}_2\text{CO}_3):n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{ZrO}_2)=(1-x):x:1$ 缓慢加入ZrO₂和Na₂CO₃,不断搅拌至反应物质充分混合后,加热除去溶剂,然后在空气气氛下,于750℃下煅烧6 h即可得到Li_{2(1-x)}Na_{2x}ZrO₃材料。

1.3 CO₂吸收实验

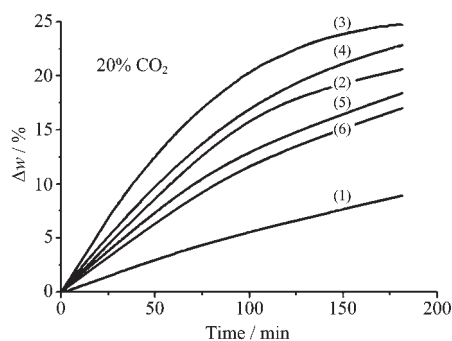
使用热重分析仪检测材料吸收CO₂的性能。准确称取一定量(通常约20 mg左右)的锆酸锂材料放入热重分析仪中,在气体流量为60 mL·min⁻¹,升温速度为10℃·min⁻¹的条件下进行升温,根据升温过程中材料样品的质量增加量来检测材料的CO₂吸收量。

2 结果与讨论

2.1 Na的掺杂对锆酸锂材料样品吸收CO₂性能的影响

使用热重分析仪来检测锆酸锂材料吸收CO₂的性能。取按前述方法制备的Li_{2(1-x)}Na_{2x}ZrO₃样品各20 mg左右,分别于20% CO₂(80%空气)气氛中在500℃下恒温保持180 min,气体流量均为60 mL·

min⁻¹,各样品的质量增加情况如图1所示。由图1可以看出,未掺杂Na元素时,样品的质量增加量仅约为9%,而掺杂了Na元素的样品(0≤x≤0.06)吸收性能均有不同程度的提高。在x<0.02时,随着x值的增大,样品的质量增加量逐渐变大,表明样品的吸收量逐渐增大,吸收能力逐渐增强。在x=0.02时,样品达吸收平衡时的质量增加量最大,约为25%,已超过目前国外文献报道水平^[9]。之后随着x值的增大,样品的质量增加量又逐渐变小,表明样品的吸收量逐渐变小,吸收性能逐渐减弱。在x=0.06时,样品的质量增加量仅约达18%。由以上可知,适量Na元素的掺杂能够明显改善锆酸锂材料吸收CO₂的性能。

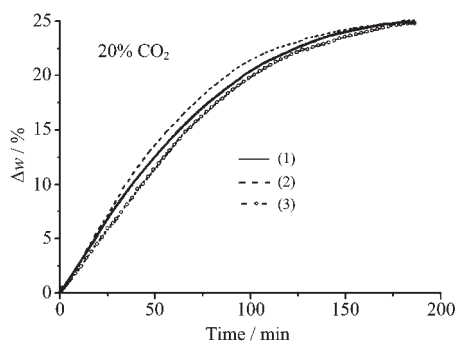


(1) $x=0$, (2) $x=0.01$, (3) $x=0.02$, (4) $x=0.025$,
(5) $x=0.04$, (6) $x=0.06$

图1 Na元素的掺杂对Li_{2(1-x)}Na_{2x}ZrO₃样品吸收CO₂性能的影响

Fig.1 Influence of Na-doping on the CO₂-absorption ability of lithium zirconate

文献^[12]报道了以四方相ZrO₂(t)为原料不经过任何元素的掺杂即可合成出吸收性能良好的锆酸锂材料。将以四方相ZrO₂(t)为原料,按照上述方法在Na₂CO₃的添加量x=0.02时合成锆酸锂材料样品,在500℃下,于20% CO₂(80%空气)气氛中恒温保持180 min(气体流量为60 mL·min⁻¹)后的测试结果与本文合成的锆酸锂材料Li_{2(1-x)}Na_{2x}ZrO₃(x=0.02)样品进行比较,结果见图2。由图2可以看出,经过180 min后,3种样品均基本上达到吸收平衡,并且3条曲线的形状差别较小。结合图1,以ZrO₂(m)为原料,未进行添加时合成的材料样品的吸收速度较慢,通过适量添加Na₂CO₃(x=0.02)才能与以ZrO₂(t)为原料未进行其他元素添加合成的材料样品的吸收性能相当。而Na₂CO₃(x=0.02)的添加对以ZrO₂(t)为原料合成的锆酸锂材料样品的CO₂吸收性能影响不大。



(1) Synthesized by $\text{ZrO}_2(\text{m})$, $x=0.02$; (2) Synthesized by $\text{ZrO}_2(\text{t})$, $x=0.02$; (3) Synthesized by $\text{ZrO}_2(\text{t})$, $x=0$

图2 锆酸锂材料的TG曲线

Fig.2 TG curves of lithium zirconate

2.2 Na 掺杂对锆酸锂材料样品结构的影响

由图3可以看出,材料的XRD图谱中主要为单斜相和四方相锆酸锂的特征衍射峰及少量的 Li_4ZrO_4 衍射峰,并没有出现 Na_2CO_3 的特征衍射峰,说明在高温煅烧的过程中 Na_2CO_3 参与了反应。

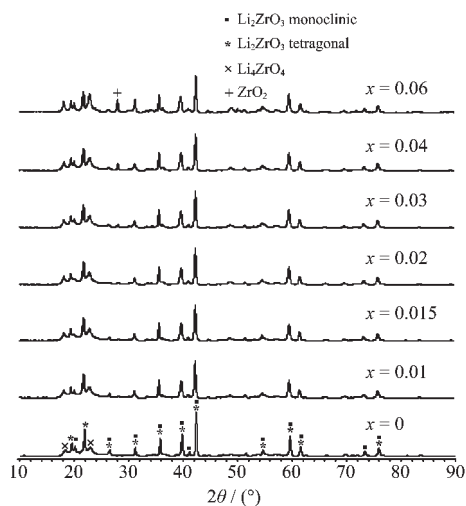


图3 $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$ 样品的XRD图

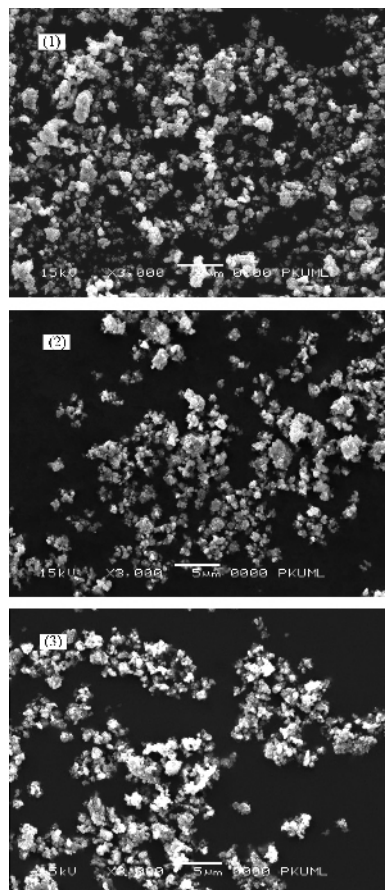
Fig.3 XRD patterns of $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$

2.3 Na 掺杂的锆酸锂材料样品的SEM图

图4为 $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$ 样品的SEM图。由图可以看出,3种样品的颗粒粒度都在几个微米以下,它们的形貌并没有因 x 值的不同而呈现明显的变化。经比表面积测试分析可知3种样品的比表面积分别为:(1) $3.03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, (2) $2.95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, (3) $2.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,随着 x 值的增大, $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$ 样品的比表面积并没有出现显著的变化。

2.4 Na 掺杂对锆酸锂材料样品pH值的影响

表1为在 Na_2CO_3 的掺杂过程中, $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$



(1) $x=0.01$, (2) $x=0.02$, (3) $x=0.03$

图4 $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$ 样品的SEM图

Fig.4 SEM photographs of $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$

样品的pH值的变化情况。由表1可以看出,6种样品的pH值变化较小,均在12~13之间。可见,在Na元素的掺杂过程中,材料的pH值对其吸收 CO_2 的性能没有太大的影响。

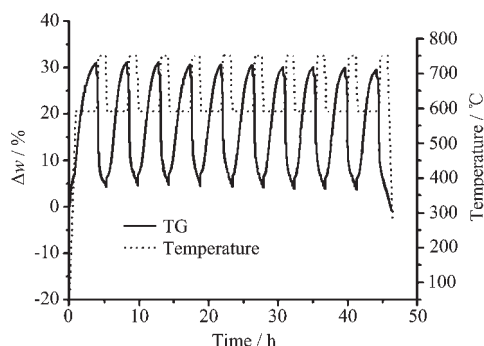
表1 $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$ 样品的pH值

Table 1 pH values of lithium zirconate

x	0.005	0.015	0.02	0.025	0.035	0.06
pH	12.70	12.50	12.43	12.37	12.43	12.51

2.5 锆酸锂材料样品循环性能的研究

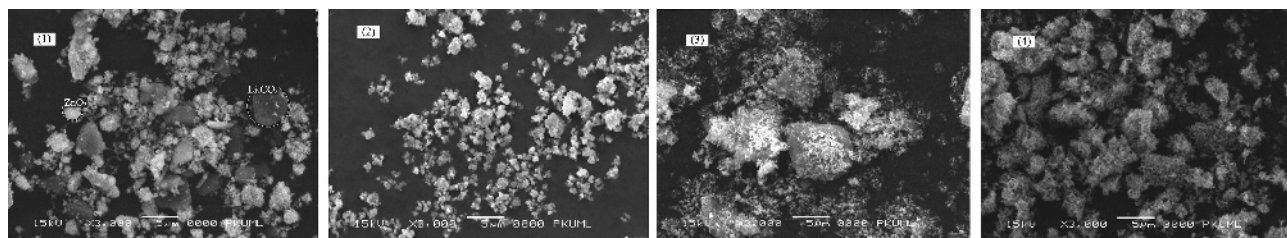
图5为 $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$ 样品($x=0.02$)的循环吸收曲线,样品质量约为20 mg。测试条件为在 500°C 、20% CO_2 (80% 空气)气氛下保持180 min进行 CO_2 的吸收,在 750°C 、空气气氛下保持1 h进行样品的解吸再生。由图中曲线可知,样品的初始吸收容量为25.2%(wt),第2次吸收循环中样品的吸收容量为23.8%(wt),第1次和第2次之间容量衰减了0.56%,而且第1次吸收曲线的峰形略宽。这是由于初始样

图 5 $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$ 样品 ($x=0.02$) 的循环吸收曲线Fig.5 Cyclic behavior of $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$ ($x=0.02$)

品的合成条件与在循环过程中解吸再生的样品的合成环境相差较大,导致解吸再生的样品的一些物理性质与初始样品略有差异,从而导致第 1 次和第 2 次之间容量衰减较大。除第 1 次的循环曲线略有差别外,其他 9 次的循环曲线基本相同。 $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}\text{ZrO}_3$ ($x=0.02$) 材料在上述条件下经过 10 次吸收-解析循环后,材料吸收量共衰减了约 0.9%。可见, $\text{Li}_{2(1-x)}\text{Na}_{2x}$

ZrO_3 ($x=0.02$) 材料是一种有效的可以重复使用的高温 CO₂ 吸收材料。

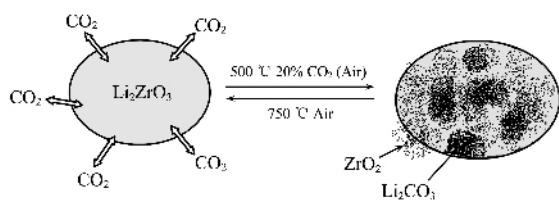
为了观察在循环吸收过程中样品的形貌变化情况,将反应物质 ZrO_2 和 Li_2CO_3 的混合物、未吸收 CO₂ 的样品及经过 20 次循环吸收和放出 CO₂ 的样品的形貌图进行比较,见图 6。由图中(3)可以看出,吸收 CO₂ 后的样品中出现两种粒径差别较大的颗粒,这与图中(1)的形貌比较相似,可进一步说明锆酸锂吸收 CO₂ 后变成了 ZrO_2 和 Li_2CO_3 ,该吸收过程是一个可逆的化学反应过程。由图中(3)还可以看出,与初始反应物相比,经过 20 次循环后形成的 ZrO_2 颗粒变的非常细小,而 Li_2CO_3 颗粒却略微变大。图中(4)为经过 20 次循环后再次形成的锆酸锂,由图可以看出,经过 20 次吸收-放出 CO₂ 后,锆酸锂变得非常疏松多孔。为了更加直观的说明材料吸收 CO₂ 的过程,根据上述循环吸收过程中材料的形貌变化情况,建立了合理的吸收反应模型,见图 7。

(1) mixture of ZrO_2 and Li_2CO_3

(2) fresh sample

(3) after 20 cycles (CO_2 -absorbed)(4) after 20 cycles (CO_2 -desorbed)图 6 吸收 CO₂ 前后的样品的 SEM 图

Fig.6 SEM photographs of the samples

图 7 锆酸锂材料吸收 CO₂ 过程的模型Fig.7 A model of the CO_2 -absorption process of lithium zirconate

3 结 论

通过适量 Na 元素的掺杂,可明显改善以纳米级单斜相 ZrO_2 为原料合成的锆酸锂材料的 CO₂ 吸收性能。当 Na 元素的掺杂量 $x=0.02$ 时,合成的锆酸锂材料的 CO₂ 吸收性能较好,在 20% CO₂(80%空气)的气氛中于 500 °C 恒温保持 180 min 即可达到吸收

平衡,吸收量可达 $(25 \pm 0.4)\%$ (wt)。而且材料的循环性能较好,经过 10 次吸收-解吸循环后,材料的吸收量仅衰减约 0.9%。

参考文献:

- [1] Nakagawa K, Ohashi T. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**,**145**:1344~1346
- [2] Essaki K, Nakagawa K, Kato M. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2001**, **109**:829~833
- [3] Nakagawa K, Ohashi T. *Proceedings-Electrochemical Society*, **1998**,**11**:370~376
- [4] Ohashi T, Nakagawa K. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1999**, **547**:249~254
- [5] Nakagawa K. *Ceram. Jpn.*, **2002**,**37**:876~879
- [6] Essaki K, Nakagawa K, Kato M, et al. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2004**,**37**:772~777

- [7] Xiong R T, Ida J I, Lin Y S. *Chem. Eng. Sci.*, **2003**,**21**:4377~4385
- [8] Ida J I, Xiong R T, Lin Y S. *Separation and Purification Technology*, **2004**,**36**:41~51
- [9] Heriberto P, Pedro B. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**:1704~1710
- [10] WANG Yin-Jie(王银杰), QI Lu(其 鲁), WANG Xiang-Yun(王祥云). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(5):531~534
- [11] WANG Yin-Jie(王银杰), QI Lu(其 鲁). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2004**,**20**(4):364~367
- [12] WANG Yin-Jie(王银杰), QI Lu(其 鲁). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**,**20**(7):770~774
- [13] WANG Yin-Jie(王银杰), LIAO Bo(廖 波), QI Lu(其 鲁). *Yunnan Daxue Xuebao(Journal of Yunnan University)*, **2005**,**27**(3A):351~354
- [14] WANG Yin-Jie(王银杰), QI Lu(其 鲁), DU Ke(杜 柯). *Beijing Daxue Xuebao(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis)*, **2005**,**41**(4):501~505
- [15] WANG Yin-Jie(王银杰), QI Lu(其 鲁), JIANG Wei-Jun(江卫军). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**,**22**(2):268~272