

A Liquid Phase Method Combined with Freeze-Drying Technique to Lithium Silicate Materials and Their Carbon Dioxide Absorption Properties at High Temperatures

Yi Tong, Xueqin Huang, Chunhui Xu, Qiang Xiao, Yijun Zhong, Weidong Zhu

Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: 824838212@qq.com

Received: May 9th, 2015; accepted: May 25th, 2015; published: May 29th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

A liquid phase method combined with the freeze-drying technique was developed to synthesize Li_4SiO_4 materials using $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , Li_2CO_3 and silica sol as the lithium and silicon sources, respectively. The weight loss behaviors of the prepared Li_4SiO_4 precursors were investigated by the thermal gravimetric analysis (TGA). The structure and morphology of the prepared Li_4SiO_4 materials were characterized by XRD and SEM, respectively. The CO_2 absorption properties of prepared Li_4SiO_4 were investigated by thermal gravimetric analysis (TGA). The results show that the Li_4SiO_4 material prepared using $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ as the lithium source presents the best CO_2 absorption property among the prepared Li_4SiO_4 materials. The CO_2 absorptions at different temperatures and different CO_2 partial pressures have been performed on the optimized Li_4SiO_4 material. The absorbed amount of CO_2 reaches 24.1 wt.% within 5 min and an equilibrium amount of 29.9 wt.% is achieved within 10 min at 550°C and a partial pressure of 0.25 bar. Additionally, after five absorption-desorption cycles, the sorbent still maintains its original properties in terms of capture rate and absorption amount.

Keywords

Lithium Silicate, Freeze-Drying, High-Temperature CO_2 , Absorption

液相法结合冷冻干燥技术制备 Li_4SiO_4 材料及其高温二氧化碳吸收性能

童 沂, 黄雪芹, 许春慧, 肖 强, 钟依均, 朱伟东

浙江师范大学, 物理化学研究所, 先进催化材料省部共建教育部重点实验室, 浙江 金华

Email: 824838212@qq.com

收稿日期: 2015年5月9日; 录用日期: 2015年5月25日; 发布日期: 2015年5月29日

摘 要

选用 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 为锂源, 硅溶胶为硅源, 采用液相法结合冷冻干燥技术制备了 Li_4SiO_4 材料, 采用热重分析(TGA)研究了 Li_4SiO_4 前躯体的失重行为, 采用X射线粉末衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对 Li_4SiO_4 材料的结构和形貌进行分析。在热重分析仪(TGA)上考察了制备材料的高温 CO_2 吸收性能, 发现以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源时, 合成材料的吸收性能最好。考察了该材料在不同温度、不同 CO_2 分压下的高温 CO_2 吸收性能, 结果表明, 在吸收温度为 550°C , CO_2 分压为 0.25 bar 时, 样品在 5 min 时吸收量为 $24.1\text{ wt}\%$, 10 min 内即可达到吸收平衡, 平衡吸收量为 $29.9\text{ wt}\%$ 。经过5次吸收-解吸后, 吸收速率、吸收量都没有出现明显下降。

关键词

硅酸锂, 冷冻干燥, 高温二氧化碳, 吸收

1. 引言

随着温室效应的日益加剧, CO_2 作为主要的温室气体, 其排放受到世界范围的广泛关注, 控制碳排放已经深入到国家政治经济活动和人类生活中[1] [2]。大量化石能源的使用是导致近几十年来大气中 CO_2 浓度不断增加的元凶[3]。火力发电厂和工业过程中产生的烟道气是 CO_2 的重要来源[4], 其特点是气体温度高、 CO_2 浓度低。发展高温 CO_2 捕集技术, 研发在低 CO_2 分压下具备较好吸收性能的高温 CO_2 捕获材料对降低碳排放具有重要意义。

Li_2ZrO_3 材料具有 CO_2 吸收容量高、再生温差小、抗水蒸气影响等优点引起了人们的广泛关注[5], 但基于气固相化学反应的 CO_2 捕集机理限制了 CO_2 在 Li_2ZrO_3 材料上的吸收速率。课题组前期工作采用多种法制备了 Li_2ZrO_3 和 $\text{K-Li}_2\text{ZrO}_3$ 纳米颗粒[6]-[8], 大幅提高了 Li_2ZrO_3 的 CO_2 吸收速率, 并将其用于吸收强化水煤气变换制氢反应中[9]。但在较低 CO_2 分压($<0.02\text{ MPa}$)时, Li_2ZrO_3 纳米颗粒对 CO_2 的吸收速率仍不够理想。

相比于 Li_2ZrO_3 , Li_4SiO_4 表现出更高的 CO_2 吸收容量和吸收速率[10], 但传统固相法制备的 Li_4SiO_4 材料存在颗粒尺寸不均匀、粒径大, CO_2 吸收性能不佳等问题[11]-[13]。虽然金属元素(Fe 和 Ce)掺杂可提高硅酸锂的 CO_2 吸收速率, 但固相法制备的样品依旧存在颗粒尺寸不均匀、粒径大等问题。本文采用液相法结合冷冻干燥技术[14]-[16], 采用不同锂源制备 Li_4SiO_4 材料。并研究了在不同 CO_2 分压和吸收温度下的 CO_2 吸收性能及其循环稳定性。

2. 实验

2.1. 实验材料

氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锂(LiNO_3)，分析纯，阿拉丁试剂(上海)有限公司。碳酸锂(Li_2CO_3)，分析纯，国药集团化学有限公司。硅溶胶(SiO_2)，分析纯，Sigma-Aldrich Co.，美国。

2.2. 材料制备

按照摩尔配比 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Li}) = 1:4$ ，准确称取硅源和锂源，置于聚四氟乙烯内衬中，加入 30 ml 去离子水，在 90°C 下水浴搅拌 4 小时，然后在冷冻干燥机内冷冻干燥，得到粉末状的前驱体，将粉末置于马弗炉中焙烧 6 h 得到样品。

2.3. 表征

X 射线粉末衍射实验是在荷兰 Philips 公司生产的 PW3040/60 型全自动 X 射线衍射仪上进行。样品形貌通过 HITACHI S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察，电压 5 kV，电流 5 mA，样品观察前对材料表面进行喷金处理以增强样品的导电性。用 NETZSCH STA 449 C 型热分析仪表征样品在 $100^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 的失重，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，空气流速：40 ml/min。

2.4. CO_2 吸收

用 NETZSCH STA 449 C 型热分析仪追踪材料吸收或解吸 CO_2 过程中的重量变化来获得材料的高温 CO_2 吸收或解吸速率曲线。吸收过程：样品在 N_2 气氛中以升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至所需的吸收温度 ($500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$)，在此温度下恒温 30 min；然后将气氛切换成 N_2 和 CO_2 混合气体，进行 CO_2 吸收，获得吸收速率曲线。解吸过程：将气氛切换回 N_2 ，以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率，升温到解吸温度 ($650^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$)，进行 CO_2 解吸。循环稳定性测试是进行多次重复吸收和解吸实验。

3. 结果与讨论

3.1. 样品前驱体的热重分析(TG)

分别以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 、 Li_2CO_3 为锂源，硅溶胶为硅源，制得 Li_4SiO_4 前驱体，其热重曲线如图 1 所示。 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 LiNO_3 为锂源制备的前驱体在 150°C 前均有明显失重，这是由样品中少量结晶水和游离水挥发引起的；三个样品在 $500^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ 间均有明显失重，对应于原料反应生成 Li_4SiO_4 ，以 Li_2CO_3 为锂源制备的前驱体最大失重速率对应的温度最高，说明其作为 Li 源制备 Li_4SiO_4 要较 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 LiNO_3 困难。众所周知，在高温下长时间煅烧会使材料发生严重的团聚，材料团聚会大大影响高温 CO_2 吸收材料的反应速率，因此我们选用 600°C 下煅烧前驱体。

3.2. X 射线粉末衍射分析(XRD)

从 XRD 图(图 2)中可以看出，以三种锂源制备的前驱体在 600°C 下焙烧均能制备出 Li_4SiO_4 材料。除了 Li_4SiO_4 外，三个样品中均出现了少量 Li_2SiO_3 的衍射峰。以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 LiNO_3 为锂源制得的样品中并未观察到明显的 LiOH 和 LiNO_3 衍射峰，而以 Li_2CO_3 为锂源制得的样品，则观察到较明显的 Li_2CO_3 衍射峰，说明在该焙烧温度下 Li_2CO_3 没有和硅源充分反应生成 Li_4SiO_4 。

3.3. 样品 SEM 谱图

从样品的 SEM 图(图 3)看出，不同锂源制备的 Li_4SiO_4 样品形貌均为颗粒聚集体，以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂

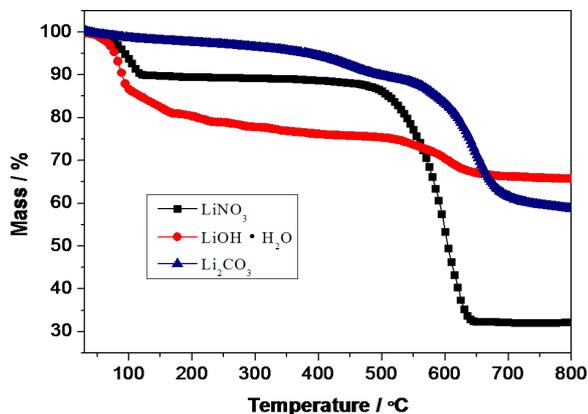


Figure 1. TG curves of precursors prepared from different lithium sources in an air flow

图 1. 不同锂源制备的前驱体样品在空气气氛中的 TG 曲线

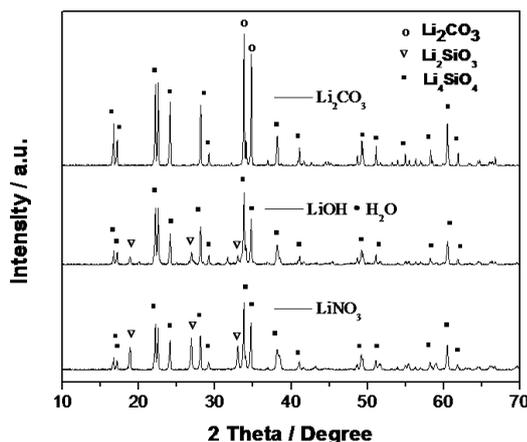
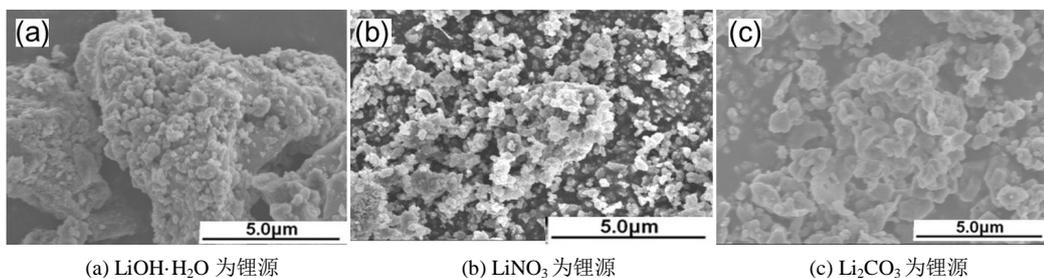


Figure 2. XRD patterns of the Li_4SiO_4 sorbents prepared from different lithium sources

图 2. 不同锂源制备 Li_4SiO_4 材料的 XRD 图



(a) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为锂源

(b) LiNO_3 为锂源

(c) Li_2CO_3 为锂源

Figure 3. SEM images of the Li_4SiO_4 sorbents synthesized from different lithium sources. (a) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) LiNO_3 ; (c) Li_2CO_3

图 3. 不同锂源制备 Li_4SiO_4 样品的 SEM。 (a) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; (b) LiNO_3 ; (c) Li_2CO_3

源制备的样品，颗粒分散较好，大小在 100 nm 左右。

3.4. CO_2 吸收性能

制得的材料在 CO_2 分压为 0.25 bar，吸收温度 550°C 下对 CO_2 进行吸收。从图 4 中可知，以 LiNO_3

为锂源制得的样品, 5 min 的吸收量可达 18.6 wt%, 15 min 左右达到吸收饱和, 饱和吸收量为 23 wt%, 其吸收速率较快, 但是总吸收量较低; 以 Li_2CO_3 为锂源制得的样品, 吸收速率较慢, 在 60 min 内, 并没有达到吸收平衡; 而以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源制备的材料, 5 min 的吸收量可达 27.89 wt%, 7.5 min 左右达到吸收饱和, 饱和吸收量为 29.8 wt%, 表现出了非常出色的高温 CO_2 吸收性能。因此我们选用 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源制备 Li_4SiO_4 材料。

3.5. 不同 CO_2 分压下的吸收性能

图 5 为以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源制备的 Li_4SiO_4 材料在 550°C , 不同 CO_2 分压下的 CO_2 吸收曲线。由图可知, 制备的 Li_4SiO_4 材料在低 CO_2 分压下仍具有良好的吸收性能。即使 CO_2 分压为 0.1 bar, 在 5 min 内 CO_2 吸收量可达到饱和平衡吸收量的 80%, 15 min 左右达到吸收平衡。随着 CO_2 分压的升高, CO_2 在 Li_4SiO_4 材料上的吸收速率越快。

3.6. 不同温度下的吸收性能

由图(图 6)可知, 在吸收温度为 500°C 时, 材料的吸收速率较低, 60 min 内仍然没有达到吸收平衡;

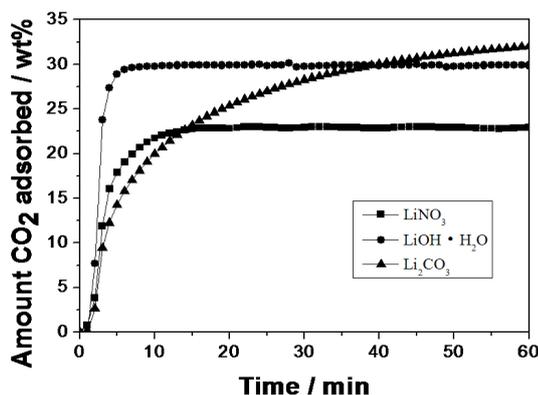


Figure 4. CO_2 uptakes of Li_4SiO_4 prepared from different lithium sources at a CO_2 partial pressure of 0.25 bar and 550°C

图 4. 不同锂源制备 Li_4SiO_4 样品的 CO_2 吸收曲线, CO_2 分压 0.25 bar, 吸收温度 550°C

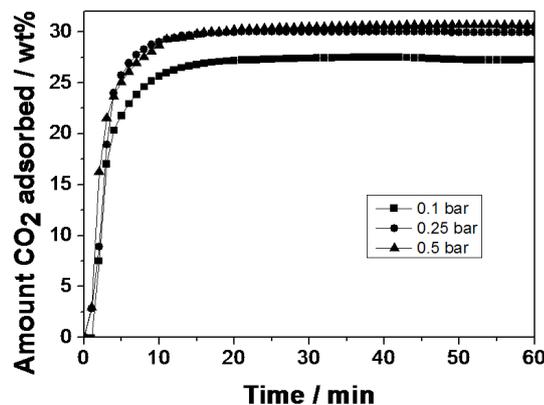


Figure 5. CO_2 uptakes of the Li_4SiO_4 at different CO_2 partial pressures and 550°C .

图 5. 550°C , 在不同 CO_2 分压下 Li_4SiO_4 材料的 CO_2 吸收曲线

升高吸收温度，材料 CO_2 吸收速率都有了很大的提高， 55°C 时，样品的 CO_2 吸收速率最快，5 min 左右，吸收量可达 27.89 wt%，且 7.5 min 内达到吸收平衡。而进一步升高温度， CO_2 吸收速率和平衡吸收量均有所下降，这可能是由于在较高的温度下， CO_2 解吸速率有了较大增加。

3.7. 材料的循环稳定性

图 7 为以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源制备的 Li_4SiO_4 材料进行 5 次吸收 - 解吸曲线。在第一个循环中，样品在 7.5 min 内可达到吸收饱和，60 min 的总吸收量为 30.0 wt%，第五个循环中样品在 7.5 min 也可达到吸收饱和，总吸收量为 29.8 wt%，吸收速率，吸收量都没有出现明显变化。从图中我们可以清楚看到样品随着循环次数的增多，吸收性能一直保持在较高的水平，表现出很高的吸收速率、吸收量，且在 5 次循环过程中的解吸阶段，吸收的 CO_2 均可完全解吸。说明通过该法制备的 Li_4SiO_4 材料在相对较低的温度下可以实现快速完全的解吸，具有很好的循环稳定性。

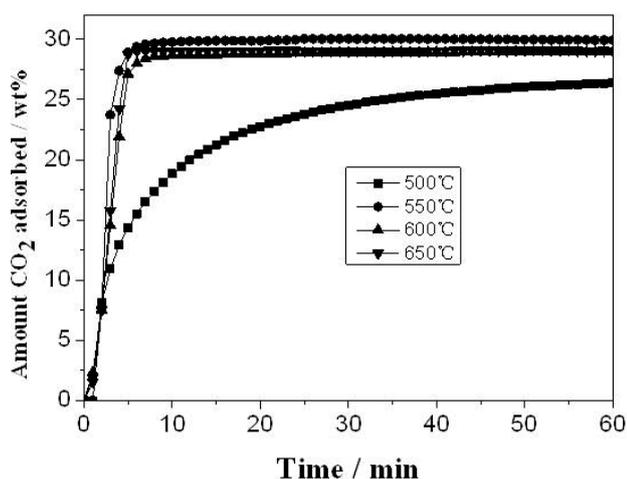


Figure 6. CO_2 uptakes of the Li_4SiO_4 at different temperatures and a CO_2 partial pressure of 0.25 bar

图 6. Li_4SiO_4 样品在不同温度下的吸收曲线, CO_2 分压为 0.25 bar

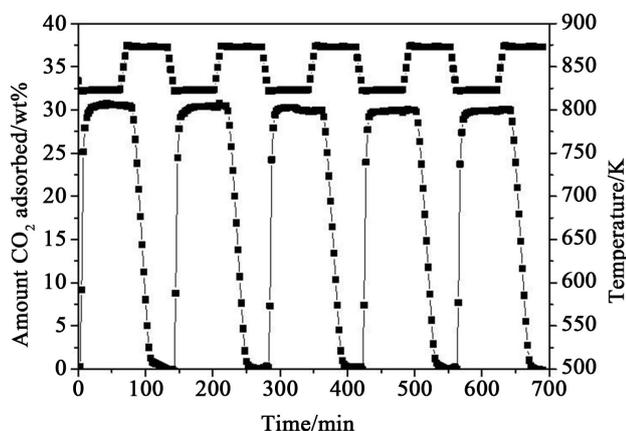


Figure 7. Five cycles of CO_2 capture-regeneration in Li_4SiO_4 sample. Absorption at 550°C and a CO_2 partial pressure of 0.25 bar and regeneration at 600°C and in a pure N_2

图 7. Li_4SiO_4 样品的 CO_2 吸收 - 解吸五次循环曲线。吸收阶段: 550°C , CO_2 分压 0.25 bar; 解吸阶段: 600°C , N_2

将原料放大 5 倍后, 合成材料, 将材料在 CO_2 分压为 0.25 bar, 吸收温度为 550°C , 解吸温度为 600°C 的条件下进行五次吸收 - 解吸, 制备的 Li_4SiO_4 样品, 经过五次吸收 - 解吸后, 还能表现出较好的吸收性能。在循环 5 次后, 吸收速率, 吸收量都没有出现明显变化。样品随着循环次数的增多, 吸收性能一直保持在较高的水平, 表现出很好的吸收性能, 且在 5 次循环中 60 min 内吸收的 CO_2 均可完全解吸, 表现出很好的再生能力。

4. 结论

本文选用不同的锂源, 采用液相法结合冷冻干燥技术合成材料, 发现以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源时, 制得的样品具有较好的高温 CO_2 吸收性能, 且得到的材料基本为纯相的 Li_4SiO_4 。考察了以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源制备的 Li_4SiO_4 材料在不同 CO_2 分压、不同温度下的吸收性能, 结果表明在较低 CO_2 分压(0.1 bar)、较宽的温度($550^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$)范围, 材料都具有很好的吸收性能。考察其吸收-再生循环稳定性能, 发现样品经多次循环再生使用, 吸收性能一直保持在较高的水平, 表现出很好的循环使用稳定性。将原料放大 5 倍后, 制得的材料仍具有很好的 CO_2 吸收性能, 说明该方法具有较好的重复性且易于放大。

参考文献 (References)

- [1] Figueroa, J.D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H. and Srivastava, R.D. (2008) Advances in CO_2 capture technology—The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, 9.
- [2] 《联合国气候变化框架公约》京都议定书. 联合国, 日本京都 (1998).
- [3] Song, C. (2006) Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO_2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, **115**, 2.
- [4] 陈长虹, 鲍仙华 (1999) 全球能源消费与 CO_2 排放量. *上海环境科学*, **2**, 62-64.
- [5] 刘叶凤, 于兹瀛, 肖强, 等 (2009) 溶胶 - 凝胶法制备 Li_2ZrO_3 纳米颗粒及其高温二氧化碳吸收性能. *现代化工*, 增刊 **1**, 62-64.
- [6] Xiao, Q., Liu, Y.F., Zhong, Y.J., et al. (2011) A citrate sol-gel method to synthesize Li_2ZrO_3 nanocrystals with improved CO_2 capture properties. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3838-3842.
- [7] Xiao, Q., Tang, X.D., Liu, Y.F., et al. (2011) Citrate route to prepare K-doped Li_2ZrO_3 sorbents with excellent CO_2 capture properties. *Chemical Engineering Journal*, **174**, 231-235.
- [8] Xiao, Q., Tang, X.D., Zhong, Y.J., et al. (2012) A facile starch-assisted sol-gel method to synthesize K-doped Li_2ZrO_3 sorbents with excellent CO_2 capture properties. *Journal of the American Ceramic Society*, **95**, 1544-1548.
- [9] 张元卓, 于兹瀛, 张富民, 等 (2012) 纳米 Li_2ZrO_3 吸收剂原位移除 CO_2 强化水煤气变换反应制氢. *催化学报*, **9**, 1572-1577.
- [10] Kudo, H., Okuno, K. and O'Hira, S. (1988) Tritium release behavior of ceramic breeder candidates for fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*, **155**, 524-528.
- [11] 王银杰, 其鲁, 江卫军 (2002) 高温下硅酸锂吸收 CO_2 的研究. *无机化学学报*, **2**, 268-272.
- [12] Essaki, K., Kato, M. and Uemoto, H. (2005) Influence of temperature and CO_2 concentration on the CO_2 absorption properties of lithium silicate pellets. *Journal of Materials Science*, **40**, 5017-5019.
- [13] 悦灵丽, 肖强, 钟依均, 朱伟东 (2014) 金属元素掺杂对硅酸锂材料二氧化碳吸收性能的影响. *现代化工*, **8**, 70-73.
- [14] Abdelwahed, W., Degobert, G., Stainmesse, S. and Fessi, H. (2006) Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **58**, 1688-1713.
- [15] Liu, H., Wang, Y., Yang, W. and Zhou, H. (2011) A large capacity of LiV_3O_8 cathode material for rechargeable Lithium-based batteries. *Electrochimica Acta*, **56**, 1392-1398.
- [16] Minaberry, Y. and Jobbagy, M. (2011) Macroporous bioglass scaffolds prepared by coupling sol-gel with freeze drying. *Chemistry of Materials*, **23**, 2327-2332.