

H₂S 제거를 위한 Li₂ZrO₃/honeycomb의 반응 특성

박주원 · 강동환 · 이봉한 · 유경선* · 이재구** · 김재호** · 한 춘[†]

광운대학교 화학공학과 · *광운대학교 환경공학과 · **한국에너지기술연구원 가스화 응용연구센터

(2005년 6월 14일 접수, 2005년 12월 29일 채택)

Reactivities of Li₂ZrO₃/honeycomb for H₂S Removal

Joo-Won Park · Dong-Hwan Kang · Bong-Han Lee · Kyung-Seun Yoo*

Jae-Ho Kim** · Jae-Gu Lee** · Choon Han[†]

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University

*Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University · **Korea Institute of Energy Research

ABSTRACT : H₂S removal reaction using Li₂ZrO₃/honeycomb has been carried out in a fixed bed reactor for the cleaning of syngas from the waste gasifier. Li₂ZrO₃ was synthesised using reagent-grade Li₂CO₃ and ZrO₂ with suitable amount of ethanol in a 1:1 ratio. And then Li₂ZrO₃ were calcined in air at 850~1000°C for 14 h. The optimum condition of H₂S removal reaction is around 20 wt% Li₂ZrO₃/honeycomb at 300 mL/min and 700°C. At this condition, removal amount of H₂S was about 0.337 g^{H₂S}/g^{sorbent}. Addition of K₂CO₃, Na₂CO₃, NaCl and LiCl in the Li₂ZrO₃ remarkably improves the H₂S removal capacity of modified Li₂ZrO₃/honeycomb up to 23%. Analyses of Li₂ZrO₃/honeycomb sorbent by SEM and XRD showed that Li₂ZrO₃ was uniformly impregnated into honeycomb up to considerable amounts. Furthermore, the physicochemical properties of the sorbent did not vary much up to 1000°C.

Key Words : H₂S Removal, Li₂ZrO₃, Adsorption, Honeycomb

요약 : 합성가스내의 H₂S를 제거하기 위하여 pure 및 modified Li₂ZrO₃를 이용하여 고정층 반응기내에서 H₂S 제거실험을 수행하였다. Li₂ZrO₃는 ZrO₂와 Li₂CO₃ 순 분말상을 1:1 볼비로 혼합, 에탄올을 첨가하여 교반한 후 850~1000°C에서 14시간 소성시켜 제조하였다. 최적 반응조건은 반응온도 700°C, Li₂ZrO₃ 담지량 20 wt%, 유량 300 mL/min으로 확인되었으며, 이 때 H₂S 제거량은 0.337 g^{H₂S}/g^{sorbent}으로 나타났다. 또한 첨가제(K₂CO₃, Na₂CO₃, NaCl, LiCl)를 이용, H₂S 제거실험을 실시한 결과 H₂S 흡착능은 최대 23%까지 향상되었다. 또한 honeycomb에 담지된 Li₂ZrO₃ 반응물에 대한 SEM 및 XRD 분석결과, 40 wt%까지 Li₂ZrO₃가 고르게 담지되고, 1000°C의 고온 열처리에도 그 성상이 크게 변하지 않음을 확인하였다.

주제어 : H₂S 제거, Li₂ZrO₃, 흡착, 허니콤

1. 서 론

산업혁명 이후 시작된 과학기술의 급진적인 발전과 많은 양의 화석연료 사용으로 인하여 대기중 온실가스 농도는 급속히 증가하였으며, 환경오염 문제와 지구 온난화를 유발 하였다. 향후 세계적으로 온실가스 감축을 위한 특별한 조취를 취하지 않는 한 21세기는 지구온난화의 피해가 극심할 것으로 예상되어 자연 생태계는 물론 인간의 건강과 사회경제적 활동의 중심인 대기질, 산업, 수산업, 거주지, 수자원 등 자연과 인간의 모든 부분에 매우 큰 영향을 미칠 것으로 전망된다. 이러한 문제점의 대안으로 에너지 절약이나 에너지원의 전환과 같은 방법을 연구하게 되었고, 적극적인 대안으로 재활용 방안이 연구되기 시작하였다.

여러 가지 처리 방법 중 폐기물 처리 공정의 관심이 날로 증가하면서 폐기물 가스화를 이용하여 에너지를 구하고자 상당한 연구가 이루어지고 있다.¹⁾ 폐기물 가스화 시스템을 저공해, 고효율로 운전하기 위해서는 합성가스에 포함된 황화합물을 고온에서 제거하는 고온건식 탈황기술의 개발이 필수적이라고 할 수 있다.¹⁾ 기존의 습식 탈황공정은 열역학적으로 효율 면이나 2차 폐수처리 문제 등을 고려할 때 비효율적인 방법이므로 이에 대한 대안으로 비교적 높은 온도 조건 하에서 복합 산화물 흡수제를 이용한 고온건식탈황 기술은 고온에서 탈황제를 이용하여 가스를 직접 처리하므로 가스냉각에 따르는 타르응축의 방지가 가능하고, 열손실이 적으며, 수증기 및 고 질량의 탄산가스가 제거되지 않고 가스터빈의 구동에 이용되므로 열효율 면에서 높은 장점을 지니고 있다.³⁾ 이러한 고온건식 탈황기술개발을 위해 zinc계 탈황제⁴⁾를 중심으로 많은 연구가 진행되어왔다. 최근 Nakagawa와 Ohashi³⁾의 연구에 따르면 lithium zirconate(Li₂ZrO₃)는 450°C에서 550°C의 온도 범위에서 CO₂ 제거율이 질량

[†] Corresponding author
E-mail: chan@dasiy.kw.ac.kr
Tel: 02-940-5175

Fax: 02-909-0667

기준으로 20% 정도로 다른 반응제들과 비교하여 높은 제거능을 보여주었다. 반면, 아직까지 Li_2ZrO_3 의 황화수소 제거 반응에 대한 영향은 평가되지 않았으며 본 연구에서는 고온 건식 탈황공정에 사용될 가능성이 있고 황제거능이 우수하다고 판단되어지는, ZrO_2 와 Li_2CO_3 를 합성한 Li_2ZrO_3 (lithium zirconate)을 사용하여 고정층 반응기내에서 H_2S 를 제거하고자 하였다. 이 때 온도와 유량, 담지량에 변화를 주어 실험하였으며, 또한 Li_2ZrO_3 에 산화물(K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , LiCl)을 첨가한 후 H_2S 제거능 비교 및 최적반응 조건을 도출하고자 하였다.

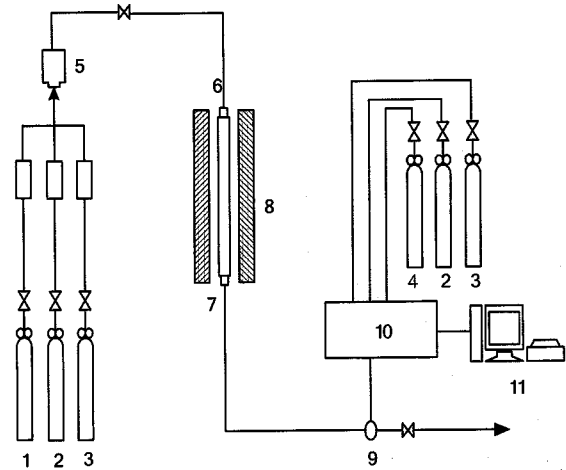
2. 실험장치 및 방법

2.1. Li_2ZrO_3 담지된 honeycomb의 제조

본 연구에서 흡착제로 사용된 복합산화물은 ZrO_2 와 Li_2CO_3 를 기본물질로 출발하여 합성된 Li_2ZrO_3 를⁵⁾ honeycomb에 코팅하여 사용하였다. Li_2ZrO_3 는 ZrO_2 와 Li_2CO_3 순 분말상을 1:1 몰비로 혼합하여 에탄올을 첨가하여 교반한 후 소성로에서 1000°C 14시간 공기로 소성하여 제조하였다. 첨가제로는 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , LiCl 을 사용하였고 초기 제법과 동일한 과정으로 제조하였다.⁶⁾ 이때 사용된 첨가제의 양은 모두 몰비로 0.1이 되도록 하였다. 사용된 첨가제의 액상존재 온도구간은 각각 K_2CO_3 의 경우 $901\sim 2,227^\circ\text{C}$, Na_2CO_3 의 경우 $850\sim 2,227^\circ\text{C}$, NaCl 의 경우 $801\sim 2,227^\circ\text{C}$, LiCl 의 경우 $616\sim 1,727^\circ\text{C}$ 으로 파악되었고 주물질인 ZrO_2 , Li_2CO_3 의 경우는 각각 $2,677\sim 4,727^\circ\text{C}$, $720\sim 1,727^\circ\text{C}$ 으로 파악되었다. 이때 염화물을 첨가제로 사용한 경우 첨가제의 비점이 낮기 때문에 이미 제조된 Li_2ZrO_3 에 각각의 염화물(LiCl , NaCl)을 첨가하였으며, LiCl 의 경우는 600°C 에서 NaCl 의 경우는 800°C 에서 추가적으로 소성시켰다. 제조된 Li_2ZrO_3 입자를 아세톤에 정량 분산시킨 후에 열처리된 honeycomb에 담지하여 Li_2ZrO_3 입자를 honeycomb 표면에 코팅 후 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 H_2S 제거 실험을 수행하였다.

2.2. 실험장치

H_2S 제거 실험장치는 Fig. 1에 보는 바와 같이, 외경 1", 길이 0.5 m의 수정관으로 구성되었다. 실험에 공급되는 가스의 유량은 질량유량계(Bronkhorst)를 이용하여 주입가스 농도가 일정하게 유지 되도록 기체유량을 조절하였다. 반응기



- 1. H_2S
- 2. Air
- 3. Ar
- 4. H_2
- 5. Mass flow controller
- 6. Mixer
- 7. Adsorption reactor
- 8. Furnace
- 9. 6 port sampling valve
- 10. Gas chromatograph (GC-8A)
- 11. (GC-8A)Computer

Fig. 1. Experimental apparatus for H_2S removal.

의 온도는 중앙에 K-type의 온도센서를 이용하여 Li_2ZrO_3 /honeycomb 고정시켜 측정하였으며, 반응온도는 비례제어형 온도조절기를 이용하여 조절하였다. 또한 배출되는 가스 농도를 측정하기 위해서 주사기를 이용하여 가스크로마토그래프(Shimadzu, GC-8A)에 시료를 주입하였으며, 검출기는 FPD를 사용하였고, Table 1에서와 같이 칼럼은 Heyseb Q를 사용하였다.

2.3. 실험방법

반응기 내부에 Li_2ZrO_3 를 10~40 wt% 담지한 honeycomb을 장착한 후, 아르곤가스를 주입하면서 중앙에 장착한 K-type의 온도센서를 이용하여 반응온도를 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 로 조정하였다. 원하는 반응온도가 유지되면 반응기내로 주입되는 아르곤가스를 반응가스인 $\text{H}_2\text{S}(0.25\sim 1\%)$ 로 변경시키고 탈황 반응을 시작하였다. H_2S 의 유량은 100~400 mL로 실험하였고, 반응 전·후의시료는 XRD와 SEM을 이용하여 성분 분석하였다. 첨가제 실험으로는 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , LiCl 을 Li_2ZrO_3 에 첨가하여 위의 실험과 동일하게 반복 수행하고 제거된 H_2S 의 양을 계산하였다.

Table 1. Operating condition for H_2S chromatography

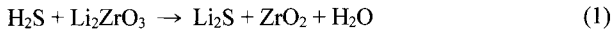
Items	Conditions
Column	Teflon tube
Column length	5 ft × 1/8 inch
Column material	Heyseb Q
Column temperature	150°C
Detector temperature	100°C
Detector type	FPD
Carrier gas	Ar

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도 변화에 따른 Li_2ZrO_3 /honeycomb의 H_2S 제거반응 특성

Fig. 2는 Li_2ZrO_3 /honeycomb를 대상으로 가스크로마토그래프를 이용하여 반응온도를 변화시키면서 시간에 따른 흡착제의 제거율을 나타낸 결과이다. 결과를 보면, 반응온도가 증가함에 따라 흡착제의 초기반응 속도가 감소함을 알 수 있

었다. 반응시간이 지날수록 H₂S의 파괴가 진행되며 반응온도가 낮은 경우, 반응시간 20분 이내에 종결되고 반응온도가 높은 경우 50분 정도가 소요되는 것으로 나타났다. 반응온도가 증가할수록 제거된 H₂S의 양은 증가하였고 식 (1)의 반응식에 의하여 H₂S의 제거반응이 진행되는 것으로 판단되었다.



낮은 반응온도에서는 Li₂ZrO₃의 격자가 분해되기 어렵기 때문에 H₂S와의 반응이 쉽게 진행되지 못하는 것으로 판단되며, 반응온도 600℃ 이상에서 반응온도 증가에 따라 H₂S와의 반응이 효과적으로 진행되는 것으로 나타났다.

개별 반응온도에서 Li₂ZrO₃에 의하여 제거된 H₂S의 양을 Li₂O를 기준한 전환율로 환산하면, 각각 0.033, 0.063, 0.148, 0.337로 나타났고 반응온도 700℃에서도 Li₂O의 전환율이 높지 않았으며 이는 H₂S와의 반응에 의하여 결정 격자구조가 변화하기 때문인 것으로 사료된다.

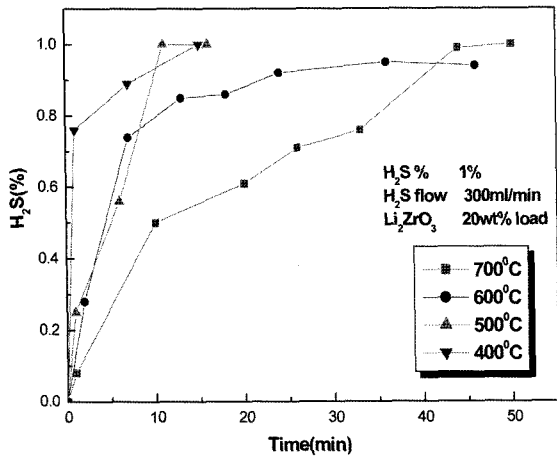


Fig. 2. Variations of temperature for H₂S removal as a function of reaction time using Li₂ZrO₃/honeycomb in 400~700℃.

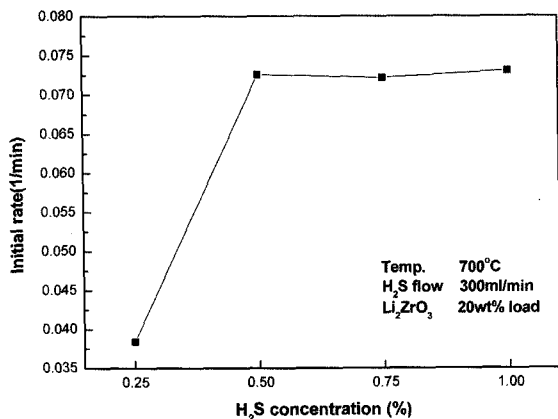


Fig. 3. Variations of initial rate as a function of H₂S concentration using Li₂ZrO₃/honeycomb.

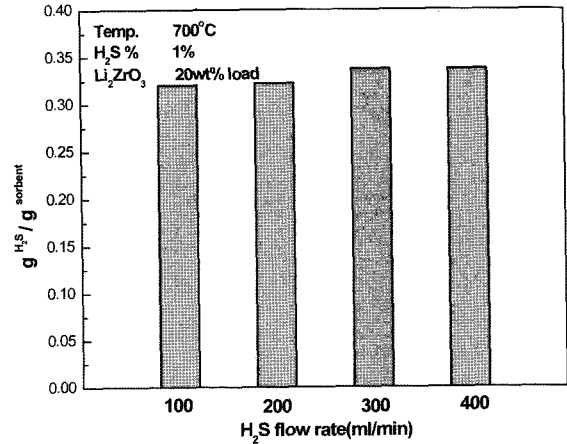


Fig. 4. Effect of flow rate on the H₂S removal capacity of Li₂ZrO₃/honeycomb.

3.2. H₂S 농도와 유량변화에 따른 Li₂ZrO₃/honeycomb 반응 특성 변화

반응온도를 700℃로 고정시키고 300 mL/min의 조건에서 Li₂ZrO₃/honeycomb를 이용하여 유량, 농도 변화에 따른 초기 반응속도 및 H₂S 제거량의 변화를 Fig. 3, 4에 도시하였다.

그림에서 보는 바와 같이 H₂S 농도가 증가할수록 Li₂ZrO₃/honeycomb의 초기반응 속도가 증가함을 확인할 수 있었고, 초기반응속도를 비교하면 H₂S농도 0.5%까지는 반응속도가 H₂S 가스농도에 대하여 1차 비례하였고 그 이상의 농도에서는 가스농도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 H₂S농도 0.25% 이하에서의 H₂S 제거반응실험은 Li₂ZrO₃/honeycomb의 반응성과 반응속도가 급격히 감소하여 최소 H₂S반응농도가 0.25%임을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 H₂S 유량변화에 따른 흡착제의 단위질량당 H₂S의 흡착량을 나타낸 것이다. 반응가스의 유량이 증가할수록 Li₂ZrO₃/honeycomb에 의한 H₂S의 초기의 반응속도는 증가하였다. 유량변화에 따라 제거된 H₂S의 양을 Li₂O를 기준하여 정리하면 크게 차이가 나지 않았으며, 이는 담지된 Li₂ZrO₃의 구조가 비교적 H₂S의 접근이 용이하여 유속증가에 의한 확산 속도의 증가가 반응성에는 크게 영향을 주지 않았기 때문으로 사료된다.

3.3. 담지량 변화에 따른 Li₂ZrO₃/honeycomb의 H₂S 제거 반응 특성

Fig. 5는 honeycomb에 Li₂ZrO₃를 10~40 wt%로 담지한 후, 반응온도 700℃, 반응 H₂S농도 1%, 반응 H₂S 유량 300 mL/min으로 H₂S 제거실험을 한 결과를 도시한 것이다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 단순히 honeycomb을 반응시킨 경우 H₂S와의 반응성은 거의 나타나지 않았음을 알 수 있었다. Li₂ZrO₃의 담지량을 증가시킬수록 제거되는 H₂S의 양은 거의 선형적으로 증가하였다. 다만 Li₂ZrO₃ 담지량이 높은 경우, honeycomb 표면에서 일부의 단락현상이 일어남을 확인하였고 이는 향후 고담지 반응제 제조에 있어서 중요한 고려인자로 사료된다.

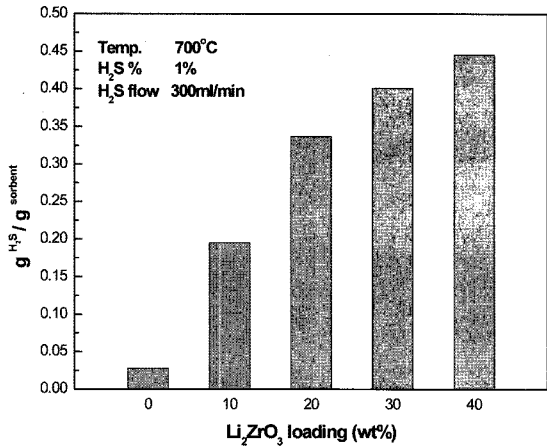


Fig. 5. Variations of Li₂ZrO₃ as a function of reaction time using Li₂ZrO₃/honeycomb in 10~40 wt%.

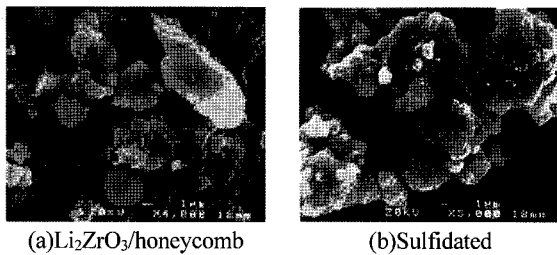


Fig. 6. SEM photographs of Li₂ZrO₃/honeycomb and sulfidated Li₂ZrO₃/honeycomb at 700 °C.

H₂S 제거반응 후의 Li₂ZrO₃/honeycomb을 SEM 사진으로 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 반응후의 시료표면에서 약간의 용융현상이 나타남을 확인하였고 이는 H₂S 제거반응 시 생성되는 Li₂S의 용점이 높지 않으며 반응에 의하여 H₂O의 발생이 증가하여 Li₂ZrO₃/honeycomb 표면에서의 Li₂S의 부분적 소결반응이 진행되는 것으로 사료된다.

3.4. 첨가제 종류에 따른 Li₂ZrO₃의 H₂S 제거반응 비교

Fig. 7은 첨가제 종류를 변화시켰을 때 복합 산화물의 첨가제 조성이 H₂S 제거능에 미치는 영향을 도시한 결과이다.

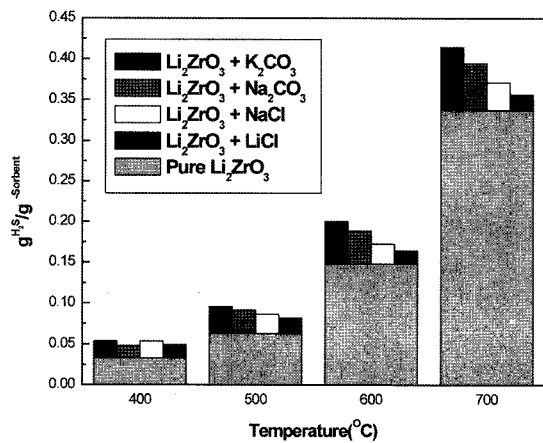


Fig. 7. H₂S sorption on pure and modified Li₂ZrO₃/honeycomb(at P_{H₂S}=1 atm).

실험은 H₂S 농도 1%, H₂S 유량 300 mL/min, Li₂ZrO₃ 담지량 20 wt%로 고정시킨 후 온도변화에 따른 H₂S 제거량을 GC로 측정하여 계산하였다. 첨가제로는 K₂CO₃, Na₂CO₃, NaCl, LiCl를 사용하였고, ⁷⁾ ZrO₂/Li₂CO₃/첨가제 = 1:1:0.1의 몰비로 혼합하여 합성하였다.

첨가제가 첨가된 Li₂ZrO₃는 순수 Li₂ZrO₃의 H₂S 제거능보다 성능이 뛰어났으며, K₂CO₃, Na₂CO₃를 첨가한 경우 고온에서의 H₂S 제거능이 급격히 증가하였다. 염화물을 첨가제로 사용한 경우 염화물 자체의 용점이 다른 탄산염과 비교하여 낮기 때문에 반응성 향상은 비교적 낮은 온도에서 발생할 것으로 사료된다. 또한 탄산염 첨가제가 고온에서 높은 H₂S 제거능을 보이는 이유는 생성된 복합산화물의 입자표면에서 반응온도 증가에 의하여 일부분이 용융되어 H₂S의 기공내 확산속도가 증가하기 때문으로 사료된다.

3.5. SEM 및 XRD 분석결과

Fig. 8은 honeycomb에 Li₂ZrO₃를 10~40 wt%로 담지후의 SEM사진을 도시한 것이다.

SEM에서 보는 바와 같이 초기의 honeycomb 표면은 작은 판상구조의 결합체로 구성되어 있음을 알 수 있다. Li₂ZrO₃ 담지량을 10 wt%에서 40 wt%로 증가시켜 SEM분석 결과를 보면 Li₂ZrO₃의 담지량이 증가할수록 honeycomb의 판상구

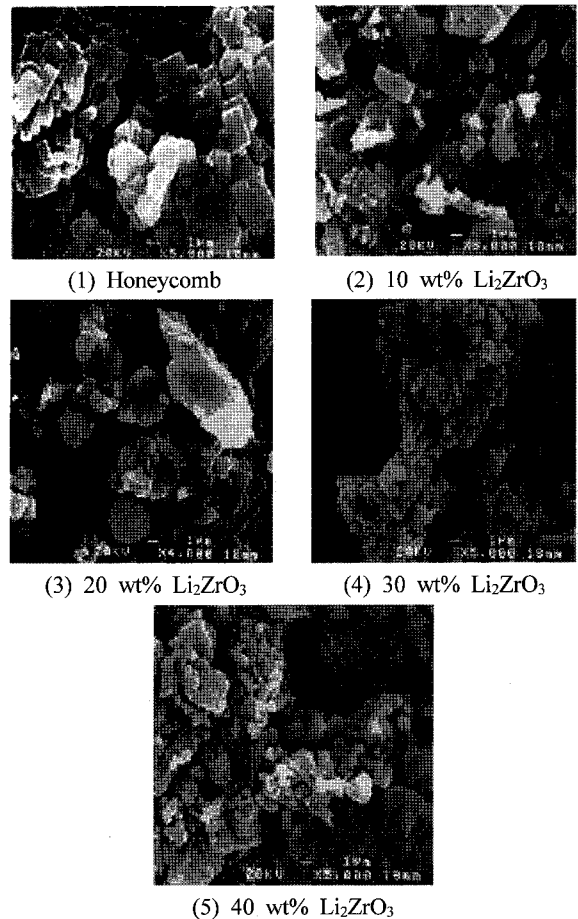


Fig. 8. SEM photographs of various Li₂ZrO₃/honeycomb.

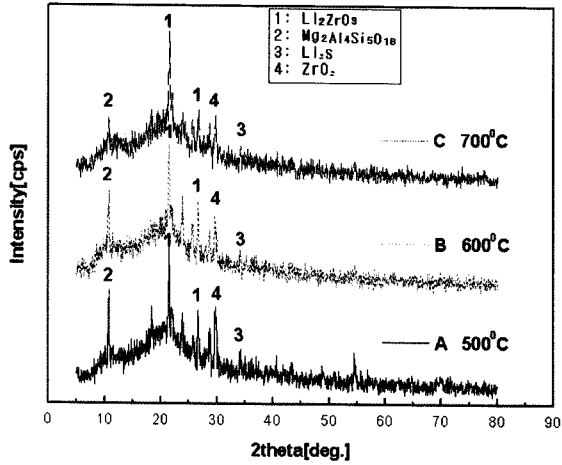


Fig. 9. XRD patterns of sulfidated Li₂ZrO₃/honeycomb.

조 표면에 Li₂ZrO₃ 결정이 생성됨을 확인할 수 있었다. 특히 Li₂ZrO₃ 담지량이 30 wt% 이상에서는 honeycomb 표면에 Li₂ZrO₃ 결정생성에 의한 표면의 기공감소 효과가 나타나는 것으로 확인됐다. 따라서 고담지 Li₂ZrO₃ 반응제 제조에 있어 40 wt% 초과와 Li₂ZrO₃ 담지시 결정의 기공감소 효과로 인한 반응 면적 감소로 H₂S 제거 효율이 감소할 것으로 사료된다.

Fig. 9는 반응온도 500, 600, 700°C에서 탈황반응을 수행한 Li₂ZrO₃/honeycomb의 XRD 분석결과를 도시한 것이다. Li₂S 생성피크는 2θ value 27, 31, 45, 53에서 나타나지만, Li₂ZrO₃, Li₂O, ZrO₂ 등의 피크가 겹쳐 명확한 Li₂S의 생성피크를 확인하기는 어려웠다.

향후 흡착제를 응용, 경제성 문제를 고려하여 H₂S, CO₂, NH₃ 동시 제거연구와 반복 탈황/재생을 하였을 때 흡착제의 성능을 평가 하기위한 재생실험에 대한 연구가 추가로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

Fig. 10은 첨가제 종류에 따른 Li₂ZrO₃의 XRD 분석결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 순수 Li₂ZrO₃의 경우 2θ가 20, 26.5, 42.5에서 주 피크를 보이며, 생성된 조성이 Li₂ZrO₃을

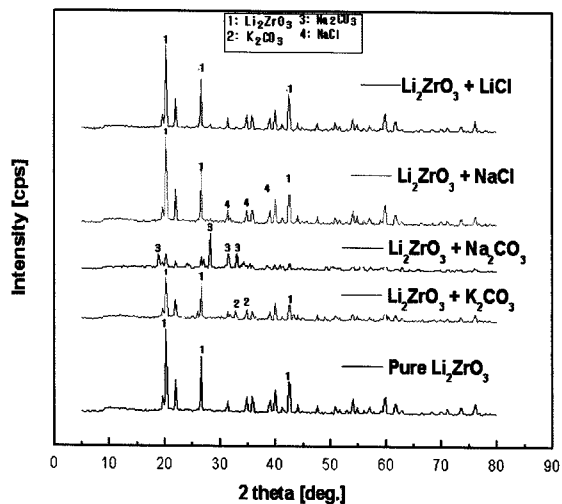


Fig. 10. XRD patterns of pure Li₂ZrO₃ and modified Li₂ZrO₃.

확인할 수 있었다. Li₂ZrO₃에 Na₂CO₃, NaCl, LiCl을 각각 첨가한 경우도 Li₂ZrO₃의 주 피크가 그대로 보여졌다. 다만 K₂CO₃를 첨가한 Li₂ZrO₃ 경우는 2θ value가 28, 31.6, 33에서 주 피크가 확인되었으며 생성물이 Li₂ZrO₃와 함께 K₂ZrO₃도 생성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 Li₂ZrO₃에 K₂CO₃를 첨가한 경우 700°C에서 가장 높은 흡착능을 보이는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 실험은 가스화로부터 발생하는 합성가스내의 H₂S의 효과적인 제거를 위해 Li₂ZrO₃를 honeycomb에 담지한 후 반응온도, H₂S의 농도와 유량, Li₂ZrO₃의 담지량 변화에 따른 H₂S 제거량을 비교 고찰하였으며 Li₂ZrO₃에 첨가제를 첨가하여 이를 이용한 H₂S 제거량을 비교 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 반응온도 변화에 따른 H₂S 제거 실험에서 600°C 이상에서 반응온도 증가에 따라 Li₂ZrO₃와 H₂S의 반응이 효과적으로 진행되는 것으로 나타났다.
- 2) H₂S농도 0.5%까지는 반응속도가 H₂S 가스농도에 대하여 1차 비례하였고, H₂S 유속증가에 의한 확산 속도의 증가는 반응성에는 크게 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.
- 3) Li₂ZrO₃에 K₂CO₃, Na₂CO₃, NaCl, LiCl을 첨가한 경우에는 순수 Li₂ZrO₃보다 H₂S 흡착능이 온도에 따라 향상되었으며 K₂CO₃를 첨가한 경우 반응온도 700°C에서 H₂S 흡착능은 순수 Li₂ZrO₃보다 23% 증가하였다.
- 4) Li₂ZrO₃/honeycomb의 탈황반응에 있어서 H₂S에 대한 honeycomb의 반응성은 미미하였음을 확인하였고, Li₂ZrO₃/honeycomb의 최적 반응조건은 반응온도 700°C, Li₂ZrO₃ 담지량 20 wt%, H₂S 유량 300 mL/min임을 확인하였다.
- 5) Li₂ZrO₃/honeycomb에서 담지된 Li₂ZrO₃의 SEM 분석결과 40 wt%까지 비교적 고르게 honeycomb에 담지됨을 확인하였고 고온의 열처리를 통하여도 반응물의 성상이 크게 변화하지 않음을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 21C 프론티어사업(자원재활용기술개발사업단)의 연구비 지원하에 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Shirai, H., "Characteristics of regeneration and H₂S removal during desulfurization -regeneration cycles using honeycomb type iron oxide sorbent in simulated hot coal gas," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**(4), 379~385 (2002).
2. Shin, B. S., Yoon, Y. I., and Kim, S. H., "A study on

- the simulation of high-temperature desulfurization process in a fixed-bed reactor," *Hwahak Konghak*, 36(5), 687~694(1998).
3. Ismagilov, Z. R., Shkrabina, R. A., Yashnik, S. A., Shikina, N. V., Andrievskaya, I. P., Khairulin, S. R., Ushakov, V. A., Mouljin, J. A., and Babich, I. V., "Supported honeycomb monolith catalysts for high-temperature ammonia decomposition and H₂S removal," *Catalysis Today*, 69, 351~356(2001).
 4. Pineda, M., Palacios, J. M., Alonso, L., Garcia, E., and Moliner, R., "Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in a fixed-bed reactor," *Fuel*, 79(8), 885~895(2000).
 5. Nakagawa, K. and Ohashi, T., "High temperature CO₂ absorption using lithium zirconate powder," *Proceedings-Electrochemical Society*, 145, 370~376(1998).
 6. Ida, J. I., Xiong, R., and Lin, Y. S., "Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate," *Separation and Purification Technology*, 1, 1~12(2003).
 7. Xiong, R., Ida, J., and Lin, Y. S., "Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate," *Chemical Engineering Science*, 58, 4377~4385(2003).
 8. Ida, J. I. and Lin, Y. S., "Mechanism of high-temperature CO₂ sorption on lithium zirconate," *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1999~2004(2003).