

高温 CO₂ 吸附材料硅酸锂的制备及吸附过程研究

翁端, 万杰, 冉锐

清华大学材料科学与工程系; 先进材料教育部重点实验室, 北京 100084

摘要 以硝酸锂、正硅酸乙酯等为原料, 利用溶胶-凝胶法制备了硅酸锂高温 CO₂ 吸附材料, 利用 XRD 考查了制备方法对样品物相的影响; 通过程序升温、定温吸附测试对样品的 CO₂ 吸附性能进行了表征, 并利用原位红外光谱技术初步分析了 CO₂ 在硅酸锂表面的吸附过程。结果表明, 在硝酸锂-正硅酸乙酯-乙醇共水解体系中引入添加剂柠檬酸, 可获得纯度在 90% 以上的单斜相硅酸锂。所制备的样品在 2% CO₂-He 气氛下, 450—500℃ 温度区间具有较好的吸附性能。低温下 CO₂ 吸附在碳酸锂表面, 主要以碳酸氢盐形式存在, 高温下主要以离子碳酸盐及卧式吸附碳酸盐等形式存在。

关键词 CO₂ 吸附材料; 溶胶凝胶法; 硅酸锂

中图分类号 O641.111

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.22.001

Synthesis and Adsorption Process of Lithium Taking Used as High-Temperature CO₂ Sorbents

WENG Duan, WAN Jie, RAN Rui

Key Lab for Advanced Materials of Ministry of Education; Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract One of the high-temperature CO₂ sorbents lithium orthosilicates (Li₄SiO₄) was synthesized by using sol-gel method. The structures and the adsorption properties of Li₄SiO₄ were investigated by XRD, temperature-programming tests, and isothermal tests. In-situ FTIR tests were carried out to analyze the adsorption species and procedure. The results show that high purity (more than 90%) monoclinic Li₄SiO₄ could be obtained by adding citric acid into the LiNO₃-TEOs-Ethanol co-hydrolysis system. Such a Li₄SiO₄ material shows good CO₂ adsorption performance in the atmosphere of 2% CO₂ in He within the temperature range of 450—500℃. The major adsorption species on the surfaces of the samples are bicarbonates at lower adsorption temperature, and are ion-type carbonates and horizontal-type carbonates at higher temperature.

Keywords CO₂ sorbents; sol-gel method; lithium orthosilicates

0 引言

随着现代工业的迅猛发展, CO₂ 等温室气体的排放量不断提高, 控制减少 CO₂ 的排放是减缓温室效应的关键^[1-2]。作为二氧化碳分离与捕集技术 (Carbon dioxide Capture and Storage, CCS) 的关键, CO₂ 的分离捕集新材料的研发是目前的研究重点与热点^[3-7]。由于 CO₂ 长期稳定集中的排放源是燃煤电厂烟道气, 其温度较高^[8], 传统分离捕集材料如水滑石类黏土、沸石分子筛、活性炭等材料普遍存在吸附温度区间低、高温吸附容量小、高温稳定性差等缺点^[8-11]。锆酸锂 (Li₂ZrO₃) 和

硅酸锂 (Li₄SiO₄) 两类锂盐固态高温 CO₂ 吸附捕集材料具有吸附量高、工作温度区间较高、吸附选择性好、便于运输、储存和使用等优点, 是目前研究较热的高温 CO₂ 吸附捕集材料^[12-18]。

锆酸锂和硅酸锂用于 CO₂ 吸附最早是由 Nakagawa 与 Kato 分别在 1997 年和 2002 年提出的^[14]。他们的研究发现锆酸锂在 500—700℃ 的温度范围内可以通过可逆化学反应吸附大量的 CO₂, 而相比于锆酸锂, 硅酸锂具有更大的吸附容量 (约为自身重量的 25%—30%) 和吸附速率, 对于低浓度分压的 CO₂ also 具有很好的吸附活性。之后也有一些课题组研究了

收稿日期: 2011-06-20; 修回日期: 2011-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51042011)

作者简介: 翁端, 教授, 研究方向为环境材料及工业生态学, 电子信箱: duanweng@tsinghua.edu.cn

不同制备方法及掺杂元素等对样品形貌、成分及吸附性能的影响^[15-18],结果表明,固相法可获得纯度较高、颗粒尺寸较大的硅酸锂样品,溶胶-凝胶法所得样品纯度最低,但具有更小的颗粒尺寸,而颗粒尺寸对吸附性能有着明显的影响,对硅酸锂进行适量的 K、Na 等碱金属元素掺杂可以有效地提高硅酸锂吸收 CO₂ 的性能。不过,目前国内外关于硅酸锂高温 CO₂ 吸附材料的研究还并不完善,尤其吸附性能表征手段目前基本仅限于热重分析法进行表征,难以实现复杂气氛下(如模拟实际烟气成分)的吸附性能表征,对 CO₂ 吸附过程的研究也尚未系统和深入。

因此,本研究拟通过自行搭建的“固定床程序升温反应系统”,采用程序升温测试、定温吸附测试对硅酸锂高温 CO₂ 吸附材料的 CO₂ 吸附性能进行表征。一方面建立以 CO₂ 浓度变化为基准的测定材料 CO₂ 吸附能力的方法;另一方面结合结构及原位吸附性能表征,考查材料的 CO₂ 高温吸附能力及吸附过程。

1 实验

1.1 样品制备

称取一定量的硝酸锂及柠檬酸(CA)固体(柠檬酸与 Li⁺ 物质的量比分别为 0:1, 0.5:1, 1:1, 1.5:1 和 2:1),加入适量乙醇及去离子水,常温下搅拌至形成无色透明溶液,逐滴缓慢滴加正硅酸乙酯(TEOs)液体,调节 pH=1,常温搅拌约 3h,置于 80℃恒温水浴锅中,常压蒸发除去溶剂,直至形成无色透明凝胶;凝胶于 110℃烘箱中烘干,形成棕红色块状前驱体,然后置于马弗炉中于 800℃煅烧 4h,得白色硅酸锂固体。样品编号分别标记为 S-1, S-2, S-3, S-4 和 S-5。

1.2 物相及结构表征

采用日本岛津 X6000 型 X 光衍射仪进行 XRD 物相结构分析,辐射源为 Cu-K_α(λ=0.15418nm),X 光管电压 40kV,电流 120mA,扫描速度为 4°/min,计数步长为 0.02°,测量范围 2θ=20°—60°。利用 K 值法对样品中各物相含量进行半定量估算。

1.3 吸附性能评价

利用自行搭建的“固定床程序升温反应系统”对材料的 CO₂ 吸附性能进行评价,如图 1 所示,气体分析检测系统利用

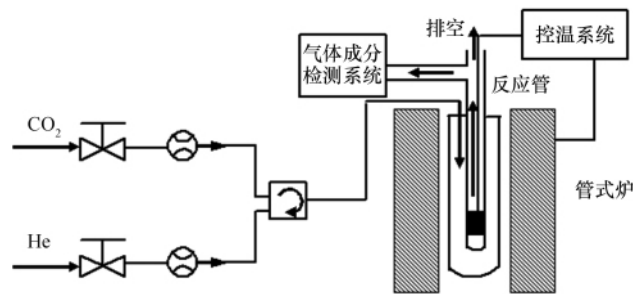


图 1 CO₂ 吸附性能评价系统示意图

Fig. 1 Scheme of CO₂ adsorption performance evaluation system

Omnistar 200 型质谱仪(Omnistar, 瑞士)对出口气流中 CO₂ 浓度进行实时监测并记录。

(1) 程序升温 CO₂ 吸脱附性能测试

50mg 样品置于石英反应管中,在纯 He 气氛中升温至 500℃并保温 0.5h 进行预处理,预处理完成后在纯 He 气氛中冷却至室温,改变气氛为 2%CO₂+He(平衡气),气体流量 50mL/min,以 10℃/min 的升温速率加热至 800℃,记录程序升温中 CO₂ 浓度的变化情况。

(2) 定温 CO₂ 吸附性能测试

50mg 样品置于石英反应管中,预处理过程同(1),测试时先于纯 He 气氛以 10℃/min 的升温速率加热至定温测试温度(400、450 和 500℃),改变气氛为 2%CO₂+1%Ar(He 平衡),气体流量 50mL/min,记录吸附曲线。当记录的出口 CO₂ 浓度不再变化时,认为吸附完成,保持气氛不变降至室温,此时再次切换到纯 He 气氛,流量仍为 50mL/min,以 10℃/min 的升温速率加热至 800℃,记录脱附曲线。

1.4 吸附过程表征

采用 Thermo Nicolet 6700 型红外光谱仪(ThermoFisher, 美国)作为终端监测装置,采用原位红外光谱技术对吸附过程进行分析。

(1) CO₂ 气氛下的原位红外

取 KBr 在 N₂ 气氛下,以 10℃/min 的速率升温,并于 50—600℃每间隔 50℃分别采集红外吸收光谱并设为背景,取 50mg 样品在 50mL/min、2%CO₂(N₂ 平衡)气氛下,以 10℃/min 速率升温,于对应温度保温 1min 并采集吸收光谱数据。该测试条件下的红外光谱可以反映吸附 CO₂ 后的硅酸锂表面结构信息。

(2) 程序升温吸附过程

取 50mg 样品在 N₂ 气氛下,以 10℃/min 的速率升温,并于 50—600℃每间隔 50℃分别采集红外吸收光谱并设为背景。降温至室温,改变气氛为 50mL/min、2%CO₂(N₂ 平衡),以 10℃/min 速率升温,于对应温度保温 1min 采集吸收光谱数据。由于扣除的背景光谱为对应温度下未吸附 CO₂ 的硅酸锂样品的表面红外谱,因此此测试条件下获得红外光谱所反映的为 CO₂ 在硅酸锂表面吸附后所形成物种的相关信息。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸用量对硅酸锂结构的影响

实验中制备了不同柠檬酸含量的硅酸锂样品,其 XRD 衍射图谱如图 2 所示,物相组成及平均晶粒尺寸计算如表 1 所示。

实验结果表明,样品主要物相为单斜相硅酸锂(Monoclinic Li₄SiO₄, JCPDS No.: 76-1085)及正交相偏硅酸锂(Orthorhombic Li₂SiO₃, JCPDS No.: 29-0829),平均晶粒尺寸在 22nm 左右。当制备过程中不加柠檬酸时,硅酸锂的产率不到 70%。加入柠檬酸后,硅酸锂的含量显著增加,均在 90%以上。柠檬酸在硅酸锂的制备过程中可能是起到了调制 TEOs 的水

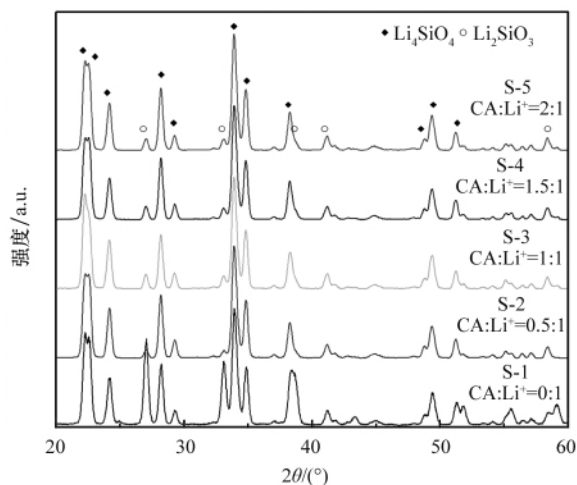


图 2 硅酸锂样品 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Li_4SiO_4 samples

表 1 不同柠檬酸添加量制备硅酸锂样品的物相及平均晶粒尺寸
Table 1 Phase and average grain size of the samples prepared with different citric acid contents

样品编号	柠檬酸与锂物质的量比	主要物相	硅酸锂含量/%	平均晶粒尺寸/nm
S-1	CA: $\text{Li}^+=0:1$	$\text{Li}_4\text{SiO}_4+\text{Li}_2\text{SiO}_3$	69.5	23
S-2	CA: $\text{Li}^+=0.5:1$	$\text{Li}_4\text{SiO}_4+\text{Li}_2\text{SiO}_3$	97.4	23
S-3	CA: $\text{Li}^+=1:1$	$\text{Li}_4\text{SiO}_4+\text{Li}_2\text{SiO}_3$	94.6	22
S-4	CA: $\text{Li}^+=1.5:1$	$\text{Li}_4\text{SiO}_4+\text{Li}_2\text{SiO}_3$	95.1	22
S-5	CA: $\text{Li}^+=2:1$	$\text{Li}_4\text{SiO}_4+\text{Li}_2\text{SiO}_3$	95.8	23

解-缩合过程的作用^[19-22]。Takahashi 等^[22]利用 NMR、FTIR 研究了 CA-TEOs-乙醇体系的室温凝胶化过程,发现柠檬酸与 TEOs 水解产物中的 Si-OH 等官能团通过氢键等相互作用,形成一种低缩合态分子(7—8 个 Si 原子)分散于柠檬酸分子中,抑制了水解产物的缩合,从而减少了因 TEOs 缩合而产生大量的杂相离子。然而,柠檬酸的用量与样品中硅酸锂的含量无明显关系。尽管样品 S-2—S-5 的柠檬酸用量有较大差异,但各样品的物相组成以及晶粒尺寸均非常近似。因此,后续的 CO_2 吸附性能研究主要针对 S-2 样品进行。

2.2 硅酸锂的二氧化碳吸附性能

2.2.1 程序升温吸附脱附过程

程序升温试验可以表征材料随着温度的变化对 CO_2 吸附脱附能力的变化,从而确定样品的吸附-脱附温度区间及吸附脱附平衡转变点等参数。硅酸锂吸附 CO_2 的主要反应如式(1)所示。利用 HSC5.0 热力学计算软件计算该反应在 0—900℃ 范围内标准物质的量反应焓变、熵变及对应的 Gibbs 自由能变,结果如表 2 所示。

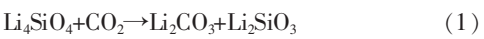


表 2 吸附反应标准摩尔反应焓变、熵变、Gibbs 自由能变计算结果
Table 2 Calculated standard ΔH , ΔS , and ΔG of the adsorption reaction

温度/℃	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J/K})$	$\Delta G/\text{kJ}$
0	-142.215	-165.525	-97.002
100.000	-140.442	-160.151	-80.682
200.000	-137.016	-152.085	-65.057
300.000	-132.120	-142.744	-50.306
400.000	-124.942	-131.242	-36.596
500.000	-117.327	-120.518	-24.148
600.000	-110.880	-112.693	-12.482
700.000	-103.118	-104.289	-1.629
800.000	-50.519	-51.538	4.790
900.000	-43.294	-45.099	9.163

计算结果表明,0—900℃ 范围内,反应焓变 $\Delta H<0$,即 Li_4SiO_4 吸附 CO_2 为放热反应,升高温度将使吸附平衡逆移。700℃ 以下反应自由能变 $\Delta G<0$,反应可自发地向正方向进行,即 Li_4SiO_4 可以自发吸收 CO_2 ;800℃ 以上, $\Delta G>0$,吸附反应停止,转而发生逆向脱附反应。由于反应为气固两相反应,当系统总压保持不变而气相中 CO_2 浓度发生改变时,会导致 CO_2 分压发生变化,从而影响吸附平衡移动,因此不同的 CO_2 浓度所对应的吸附平衡转变温度不同。根据 Van't Hoff 方程

$$\Delta G=\sum_i n_i \Delta H_i-T \sum_i n_i \Delta S_i+R T \ln \frac{p_0}{p_{\text{CO}_2}}$$

(2)

利用表 2 中的数据,可以计算不同 CO_2 分压(浓度)对应的 $\Delta G=0$ 时的平衡转变温度,计算结果如图 3 所示。总压为一个标准大气压的条件下,当 CO_2 浓度为 100% 时,对应的平衡转变温度约为 718℃;在本研究中, CO_2 浓度为 2%,那么由此可以推知其对应的平衡转变温度约为 510℃。

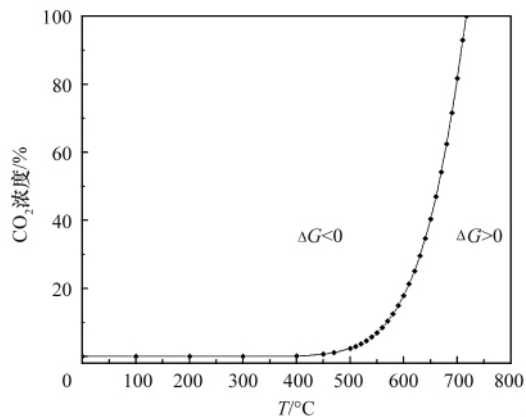


图 3 标准大气压下不同 CO_2 浓度对应的吸附平衡温度计算结果曲线
Fig. 3 Theoretical equilibrium temperature in different CO_2 concentrations at 1atm

采用自行搭建的反应装置,对样品 S-2 在 2%CO₂/He 气氛下进行了程序升温实验,其结果如图 4 所示。由图可知,在 100—350℃,CO₂ 浓度基本保持不变,表示吸附反应基本不发生或进行得极为缓慢;400℃时,吸附反应开始,随后随着温度的升高 CO₂ 浓度迅速下降,反应以较快的速率进行;随着温度进一步升高,CO₂ 浓度出现回升但仍低于初始浓度,说明吸附仍在进行,但吸附速率有所下降;当温度升高至 525℃时,CO₂ 浓度恢复至初始浓度,即达到吸附平衡温度点。继续升高温度,平衡逆移,吸附反应结束,转而发生 CO₂ 的脱附反应,CO₂ 浓度迅速增加。从图 4 可以看出,测得主要吸附温度区间约为 400—520℃,脱附温度区间为 530—600℃,对应的吸附平衡转变温度约为 525℃。该测试结果与理论计算的 510℃相差不大,且与传统的热重方法测得结果基本一致^[14-18],表明上述表征过程是适用于该材料体系上的 CO₂ 吸脱附研究的。而且,这一表征方法对于吸脱附过程变化细节表征较热重方法更为明显,也非常容易改造进行复杂气氛和可变流量下的性能表征,更加贴合这类材料的应用研究需要。而测得平衡转变温度略高于理论计算的 510℃,可能为实验中的气体总压、样品晶体结构、表面状态等与理论计算所用的标准状态差异所致。

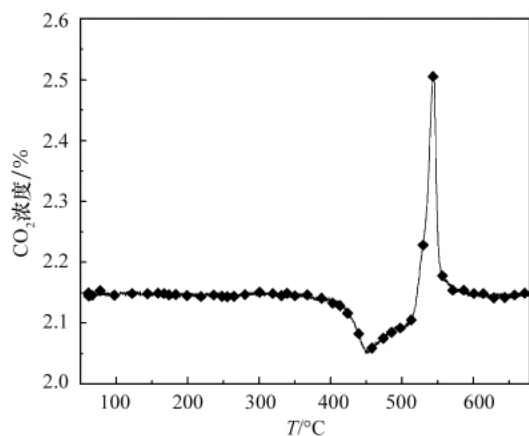


图 4 样品 S-2 在 2%CO₂/He 气氛中的程序升温实验曲线

Fig. 4 TPR pattern of sample S-2 in 2% CO₂/He

2.2.2 定温吸附性能

为进一步考查样品在不同温度下的吸附能力,根据 2.2.1 节中测得的升温吸附过程,选取了可以发生吸附反应的几个温度点(即 400,450,500℃),对样品 S-2 在 2%CO₂ 气氛下进行定温吸附测试。根据吸附过程中 CO₂ 的浓度变化及物料平衡,忽略测试过程中的反应器死体积、吸附床层压降、气体流量变化等因素,可以计算样品 S-2 在 2%CO₂ 气氛、不同测试温度下的定温吸附量随时间变化的曲线,如图 5 所示。其在对应测试温度下的最大吸附量以及后续升温脱附实验中的脱附量结果如表 3 所示。

随着测试温度的提高,吸附反应进行程度增加,吸附量增加。虽然硅酸锂的 CO₂ 吸附反应为放热反应,从热力学的

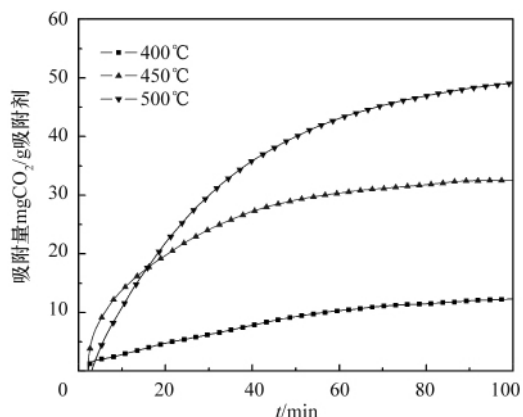


图 5 样品 S-2 在 2%CO₂ 气氛不同温度下
吸附量随时间变化曲线

Fig. 5 Adsorption capacity of sample S-2 at
different temperatures in 2% CO₂

表 3 样品 S-2 定温吸附测试结果

Table 3 Isothermal adsorption test results of sample S-2

测试温度/℃	总吸附量 /(mg·g ⁻¹)	脱附峰温度/℃	脱附量/(mg·g ⁻¹)
400	10	495	8
450	28	519	25
500	49	543	46

角度降低温度有利于平衡的正向移动,但在 400℃时温度过低尚不足以使反应物活化,反应速率过低,吸附反应受到动力学限制。不同温度吸附的样品其脱附峰对应的温度不同,随着定温测试温度的提高,脱附温度向高温移动,说明不同温度下的吸附物种不同,高温吸附物种更为稳定。此外,450 与 500℃曲线在反应初始阶段存在交点,即反应初期 450℃时吸附速率要大于 500℃时吸附速率,但随着反应进行,吸附过程发生变化,在后续吸附过程中高温条件更具有优势,吸附速率更快。从表 3 中的总吸附量结果来看,400℃时硅酸锂的总吸附量仅为 10mg/g,的确吸附能力较低。随着温度的升高总吸附量逐渐增加,500℃时的总吸附量可以达到约 49mg/g。通过程序升温脱附实验计算所得脱附量结果表明,样品所吸附 CO₂ 在更高的温度经脱附处理后均可脱附完全,从而实现材料的循环再生。

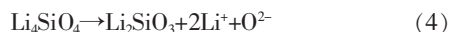
2.3 硅酸锂的二氧化碳吸附物种及吸附过程

鉴于 2.2 节中的研究发现硅酸锂材料在不同温度下吸附的物种及稳定性都有差异,本研究专门利用红外吸附试验,针对硅酸锂材料对 CO₂ 的吸附过程进行了系统研究。图 6 为样品 S-2 吸附 CO₂ 后的离位红外光谱。其中,675cm⁻¹ 对应 Li—O 的伸缩振动^[23];803,874,917 和 940cm⁻¹ 分别对应 SiO₄ 的对称伸缩振动及非对称伸缩振动^[23-24];1028cm⁻¹ 对应 Li—OH 的伸缩振动^[25];1200—1650cm⁻¹ 对应各种形式的碳酸

盐^[26]。可以看出, 50—200℃低温区谱图无明显变化; 200—350℃时, 位于 1028cm⁻¹ 的 Li—OH 特征峰减弱, 位于 1200—1650cm⁻¹ 的碳酸盐区出现双峰结构, 即在该温度段 CO₂ 可能与表面的 Li—OH 发生反应, 形成碳酸氢盐物种, 如式(3)所示:



400—450℃时, 675cm⁻¹ 处 Li—O 特征峰及 803, 940cm⁻¹ 处 Si—O 特征峰减弱, 碳酸盐区增大。这可以认为发生了 Li—O、Si—O 键的断裂, 形成 Li⁺、O²⁻, CO₂ 与 Li⁺、O²⁻ 结合形成离子碳酸锂, 如式(4)、式(5)所示:



此外, Li⁺ 还以线性吸附方式结合 CO₂ 分子形成 Li⁺—O=C=O 结构, 从而在 2910 和 2504cm⁻¹ 处出现特征峰。

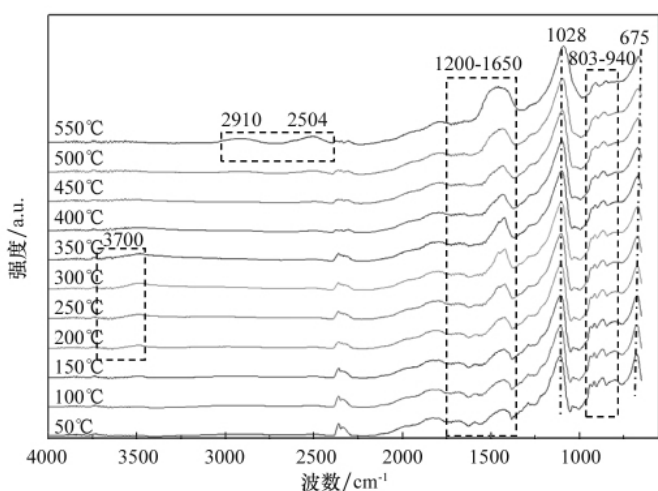
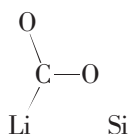


图6 样品 S-2 在 2%CO₂ 气氛 50—550℃程序升温原位红外光谱

Fig. 6 Ex-situ FTIR of sample S-2 in 2% CO₂ from 50°C to 550°C

为了更直观地观察表面的吸附物种状态及变化情况, 针对样品 S-2 也进行了 CO₂ 气氛中的原位红外光谱分析, 结果如图 7 所示。从图中可以看出 50—150℃范围内在 1500cm⁻¹ 有少量的残留及弱吸附碳酸盐峰。200—400℃开始, 碳酸盐区在 1490 和 1422cm⁻¹ 出现碳酸氢盐双峰。随着温度升高, 碳酸氢盐物种增加。当温度升高至 400℃以上, 1510cm⁻¹ 处的离子碳酸盐峰逐渐增强, 峰面积增加; 450—500℃, 碳酸盐区峰面积显著扩大, 表面碳酸盐含量大大增加, 吸附反应开始大量发生。同时在 1790, 1070, 830cm⁻¹ 出现特征峰, 结合相关文献^[26-28], 认为出现了卧式吸附物种, 即



上述位置的特征峰从高波数至低波数分别对应卧式吸附态

中的 C=O 振动、C—O 及 Si—O 振动。550℃时, 卧式吸附态含量大大增加, 同时出现线性吸附的 Li⁺—O=C=O 结构, 在 2910, 2504 cm⁻¹ 处出现特征峰。

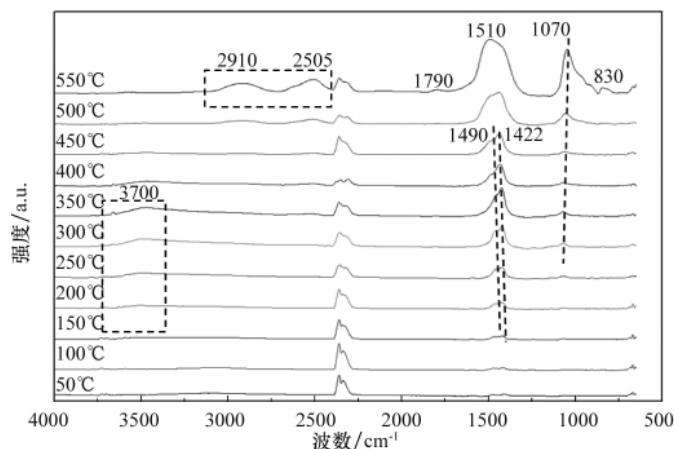


图7 样品 S-2 在 2%CO₂ 气氛 50—550℃程序升温原位红外光谱

Fig. 7 In-situ FTIR of sample S-2 in 2% CO₂ from 50°C to 550°C

综合上述结果, 推测硅酸锂吸附二氧化碳的过程如下:

(1) 当吸附温度较低 (≤400℃) 时, 硅酸锂主要利用表面存在的 Li—OH 进行 CO₂ 吸附, 即发生反应式(3), 由于表面存在的 Li—OH 基团有限, 以及反应速率过低, 导致吸附量较低。生成的碳酸氢盐物种在高温易分解脱附。

(2) 当吸附温度较高 (≥450℃) 时, 吸附过程如图 8 所示。硅酸锂表面 Li—O、Si—O 断键生成 Li⁺、O²⁻ (式(4)), 气态的 CO₂ 与 Li⁺、O²⁻ 很快发生反应生成离子碳酸盐 Li₂CO₃ (式(5))。同时另一部分 CO₂ 发生卧式吸附, 生成卧式碳酸盐物种, 在更高的温度下, 还可能出现线性吸附的 Li⁺—O=C=O 结构。

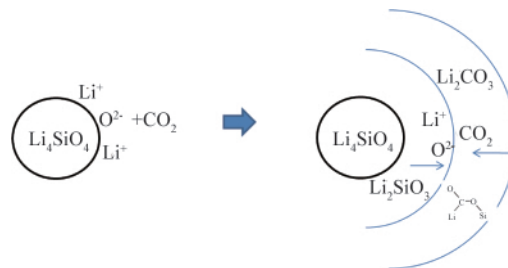


图8 硅酸锂吸附 CO₂ 过程示意图

Fig. 8 Schematic plot of CO₂ adsorption process on lithium orthosilicates

3 结论

(1) 在硝酸锂-正硅酸乙酯-乙醇共水解体系中引入不同含量的添加剂柠檬酸, 所得凝胶在 800℃煅烧均可获得纯度

在 95% 以上的单斜相硅酸锂, 但柠檬酸含量对硅酸锂物相组成及结构无明显影响。

(2) 通过自行搭建的固定床程序升温反应系统, 建立了程序升温测试硅酸锂的 CO_2 吸附性能的表征方法, 该测试方法与传统的热重方法和理论估算得到的结果基本一致, 且更适用于复杂气氛和可变流量下的性能表征。

(3) 硅酸锂在 2% CO_2 气氛下, 吸附温度区间为 450—510℃, 脱附温度区间为 530—600℃。500℃ 时, 样品表现出较好的吸附性能, 最大吸附 CO_2 量可达 49mg/g, 所吸附 CO_2 在更高温度可脱附完全, 实现材料循环再生。

(4) 低温 CO_2 在硅酸锂材料表面的吸附状态主要以碳酸氢盐形式存在, 高温下主要吸附物种为离子形态的 Li_2CO_3 及卧式吸附碳酸盐。

致谢 本工作承蒙国家自然科学基金项目 (51042011) 资助, 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室在实验过程中给予了仪器及测试方面的帮助, 在此一并表示感谢!

参考文献 (References)

- [1] 联合国政府间气候变化专门委员会. 第三次评估报告: 气候变化 2001 [R]. 瑞士日内瓦, 2001: 180—185.
IPCC. Third assessment report: Climate change 2001 [R]. Seitzerland Geneva, 2001: 180—185.
- [2] The Energy Information Administration. "International energy outlook 2010"[EB/OL]. [2010-7-27]. <http://www.eia.doe.gov>.
- [3] 钱伯章. 碳捕捉与封存-CCS 技术的发展现状与前景 [J]. 中国环保产业, 2008(12): 57—61.
Qian Bozhang. *China Environmental Protection Industry*, 2008(12): 57—61.
- [4] Murai S, Fujioka Y. Challenges to the Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) technology[J]. *IEEJ Trans*, 2008, 1(1): 37—42.
- [5] IPCC. IPCC special report on Carbon dioxide Capture and Storage[M]. New York: Cambridge University Press, 2005.
- [6] Gibbins J, Chalmers H. Carbon capture and storage [J]. *Energy Policy*, 2008, 36(12): 4317—4322.
- [7] 张树伟, 刘德顺. 碳固存技术的现状与发展[J]. 环境科学动态, 2005(4): 25—28.
Zhang Shuwei, Liu Deshun. *Environmental Science Trends*, 2005(4): 25—28.
- [8] 冉锐, 翁端. 中国钢铁生产过程的 CO_2 排放现状及减排措施 [J]. 科技导报, 2006, 24(10): 53—56.
Ran Rui, Weng Duan. *Science & Technology Review*, 2006, 24(10): 53—56.
- [9] 彭淑婧. 烟气中二氧化碳化学吸收法回收技术的研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2007.
Peng Shujing. Experiments study on the recovery of CO_2 from flue gas via chemical absorption [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2007.
- [10] Draper E L, Becker R A. Research and development needs for the sequestration of carbon dioxide as part of a carbon management strategy [C]. The National Coal Council. Washington DC, 2000.
- [11] Yong Z, Mata V, Rodrigues A E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, 26(2-3): 195—205.
- [12] Ida J, Xiong R T, Lin Y S, *et al.* Synthesis and CO_2 sorption properties of pure and modified lithium zirconate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 36(1): 41—51.
- [13] Ida J, Lin Y S. Mechanism of high-temperature CO_2 sorption on lithium zirconate [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37 (9): 1999—2004.
- [14] Kato M, Yoshikawa S, Nakagawa K. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations[J]. *Journal of Material Science Letters*, 2002, 21(6): 485—487.
- [15] Venegas M J, Fregoso-I E, Escamilla R, *et al.* Kinetic and reaction mechanism of CO_2 sorption on Li_4SiO_4 : Study of the particle size effect [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(8): 2407—2412.
- [16] 阳书文, 于洁, 吕国强, 等. 可循环利用的 Li_2SiO_4 吸收 CO_2 的实验研究[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(S): 657—660.
Yang Shuwen, Yu Jie, Lu Guoqiang, *et al.* *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2008, 26(S): 657—660.
- [17] 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): 268—272.
Wang Yinjie, Qi Lu, Jiang Weijun. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 22(2): 268—272.
- [18] Pfeier H, Bosch P, Bulbulian S. Synthesis of lithium silicates[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, 257(3): 309—317.
- [19] 林健. 催化剂对正硅酸乙酯水解聚合机理的影响 [J]. 无机材料学报, 1997, 12(3): 363—369.
Lin Jian. *Journal of Inorganic Materials*, 1997, 12(3): 363—369.
- [20] Brinker C J, Trouc E, Colomben P. Influence of the precursor and Si concentration on silica gel[J]. *Non-Crystalline Solids*, 1988, 100(1-3): 31.
- [21] Brinker C J. Sol-gel science[M]. New York: Academic Press, 1990.
- [22] Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, *et al.* High surface-area silica with controlled pore size prepared from nano-composite of silica and citric acid[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104(51): 12184—12191.
- [23] Souza F L, Bueno P R, Longo E, *et al.* Sol-gel nonhydrolytic synthesis of a hybrid organic-inorganic electrolyte for application in lithium-ion devices[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 166(1-2): 83—88.
- [24] Zaghbi K, Salah A A, Ravet N, *et al.* Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1381—1386.
- [25] Lukic S R, Petrovic D M, Dramicanin M D, *et al.* Optical and structural properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{Mn}^{2+}$ green phosphor nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol-gel method [J]. *Scripta Materialia*, 2008, 58(8): 655—658.
- [26] Martinez-dlCruz L, Pfeiffer H. Toward understanding the effect of water sorption on lithium zirconate (Li_2ZrO_3) during its carbonation process at low temperatures[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(21): 9453—9458.
- [27] Philippt R, Fujimoto K. FTIR spectroscopic study of CO_2 adsorption/desorption on MgO/CaO catalysts[J]. *J Phys Chem*, 1992, 96(22): 9035—9038.
- [28] 钟顺和, 黎汉生, 王建伟. CO_2 在 $\text{Cu-Ni/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂上的吸附与反应[J]. 分子催化, 2002, 14(1): 37—40.
Zhong Shunhe, Li Hansheng, Wang Jianwei. *Journal of Molecular Catalysis*, 2002, 14(1): 37—40.

(责任编辑 岳臣)