

# An Evaporation Induced Self-Assembly Method to Porous $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ Materials

Xueqin Huang, Jimei Han, 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: 531316711@qq.com

Received: Apr. 20<sup>th</sup>, 2016; accepted: May 10<sup>th</sup>, 2016; published: May 13<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 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 solvent evaporation induced self-assembly (EISA) method followed by calcination was employed to prepare porous  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  materials by using  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , TEOS, deionized water, and CTAB + PAA as lithium source, silicon source, solvent, and composite template, respectively. X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were applied to characterize the structure and morphology of the as-prepared  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  materials. The pore structures of the  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  materials were investigated by the  $\text{N}_2$  adsorption-desorption analysis.  $\text{CO}_2$  uptakes and recycle stability of the prepared  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  materials were investigated on a thermogravimetry (TG) analyzer. The sample synthesized by the EISA method at  $60^\circ\text{C}$  displays  $\text{CO}_2$  uptakes up to 22.5 wt% within 5 min. Additionally, an absorption equilibrium of 28.8 wt% can be available within 10 min at  $550^\circ\text{C}$  and a  $\text{CO}_2$  partial pressure of 0.25 bar. After five absorption-desorption cycles, the  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  material keeps its original  $\text{CO}_2$  absorption properties, indicating a good cycle stability.

## Keywords

$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , Template, Self-Assembly,  $\text{CO}_2$  Absorption

# 挥发诱导自组装制备多孔 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 材料

黄雪芹, 韩继梅, 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: 531316711@qq.com

收稿日期：2016年4月20日；录用日期：2016年5月10日；发布日期：2016年5月13日

## 摘要

本文以氢氧化锂( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )为锂源、正硅酸乙酯( $\text{TEOS}$ )为硅源、去离子水为溶剂、十六烷基三甲基溴化氨( $\text{CTAB}$ ) + 聚丙烯酸( $\text{PAA}$ )为复合模板剂, 采用挥发诱导自组装法( $\text{EISA}$ )经高温焙烧制备多孔 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 材料。利用X射线粉末衍射( $\text{XRD}$ )和扫描电子显微镜( $\text{SEM}$ )对材料的结构特征与表面形貌进行表征, 用 $\text{N}_2$ -吸脱附考察材料的孔结构, 在热重分析仪( $\text{TG}$ )上研究 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 材料高温下的 $\text{CO}_2$ 吸收性能和循环稳定性。实验结果表明, 以 $\text{CTAB}$  +  $\text{PAA}$ 为复合模板剂,  $60^\circ\text{C}$ 溶剂挥发诱导自组装制备的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 材料在 $550^\circ\text{C}$ 、 $0.25\text{ bar}$ 下 $5\text{ min}$ 内吸收量可达 $22.5\text{ wt}\%$ , 且在 $10\text{ min}$ 内达到吸收平衡, 平衡吸收量为 $28.8\text{ wt}\%$ , 经5次吸收-解吸后仍保持初始吸收性能, 显示了良好的循环稳定性。

## 关键词

$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , 模板剂, 自组装,  $\text{CO}_2$ 吸收

## 1. 引言

化石能源(主要为: 煤炭、石油和天然气)是目前全球消耗的最主要能源(占总能源消耗的 85%以上), 化石能源的大量使用是导致近几十年来大气中  $\text{CO}_2$  浓度不断增加的元凶[1] [2]。其中燃煤电厂、水泥建材、钢铁冶金和石油化工等工业排放的烟道气是  $\text{CO}_2$  的集中排放源。烟道气具有温度高( $400^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ )、流量大、 $\text{CO}_2$ 分压低、杂质浓度高等特点, 发展高温  $\text{CO}_2$  捕集技术对于控制碳排放具有重要意义。

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  [3]-[7]和  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [8]-[12]是近年来出现的新型高温  $\text{CO}_2$  吸收材料, 具备优越的高温  $\text{CO}_2$  吸收能力、较好的机械强度以及循环稳定性, 不需要对高温烟道气冷却即可在高温下直接捕获  $\text{CO}_2$ , 在发展高温  $\text{CO}_2$  捕获技术方面展示了良好的应用前景[13] [14]。相比于  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  材料,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  显示出了更高的吸收容量和吸收速率[11] [15]。一般认为  $\text{CO}_2$  在  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  或  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料上的吸收过程遵循“核壳模型” [16] [17]即吸收从材料表面开始, 因此  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料的外表面积与其  $\text{CO}_2$  吸收速率密切相关。目前所报道的  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料均为无孔结构, 颗粒较大, 高温  $\text{CO}_2$  吸收速率较慢。本文探究以  $\text{CTAB}$  +  $\text{PAA}$  为复合模板剂, 采用溶剂挥发诱导自组装法( $\text{EISA}$ )制备多孔  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料[18] [19], 并考察制备的  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料的  $\text{CO}_2$  吸收性能。

## 2. 实验

### 2.1. 实验原料

氢氧化锂( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )、十六烷基三甲基溴化氨( $\text{CTAB}$ ), 分析纯, 由国药试剂有限公司提供; 正硅酸乙酯( $\text{TEOS}$ )、聚丙烯酸( $\text{PAA}$ ), 分析纯, 购自阿拉丁试剂(上海)有限公司; 去离子水由学校自制(电阻率大于  $7\text{ M}\Omega$ )。

### 2.2. 合成

将  $8.06\text{ g}$   $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  在冰浴下溶解到  $40\text{ g}$  去离子水中, 加入  $1.82\text{ g}$   $\text{CATB}$  搅拌  $1\text{ h}$  至完全溶解; 再将  $7.15\text{ g}$   $\text{PAA}$ (质量分数 35%的水溶液)加入到上述溶液中搅拌  $1\text{ h}$ ; 最后将  $10.0\text{ g}$   $\text{TEOS}$  缓慢滴加到上述溶液中室温下持续搅拌  $24\text{ h}$ , 形成均一溶液。最终反应物的摩尔比为:  $n(\text{TEOS}):n(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}):n(\text{PAA}):n(\text{CTAB}) = 1:4:0.7:0.1$ 。再将配置好的前驱体溶液倒入预先清洁过的平底表面皿(直径  $15\text{ cm}\times 15\text{ cm}$ )上, 自然铺展,

将表面皿置于 40°C、50°C、60°C、70°C、80°C 的鼓风干燥箱中，使溶剂挥发完全，且薄膜可以从表面皿上完全剥落。将所得前驱体样品在马弗炉中焙烧，条件：升温速率 3°C/min，300°C 保温 3 h 后继续升温到 600°C 保温 4 h，随炉冷却得样。

### 2.3. 表征

粉末 X 射线衍射(XRD)实验在荷兰 Philips 生产的 PW3040/60 型 X 射线衍射仪上进行。Cu 靶  $K\alpha$  射线( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ )，管电流 40 mA，管电压 40 kV，测试样品扫描范围  $0.5^\circ \sim 10^\circ$  和  $10^\circ \sim 60^\circ$ 。用日本 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌，电压 5 kV，电流 5 mA，表面进行喷金处理以增强样品导电性。N<sub>2</sub> 吸附采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 物理吸附仪，在吸附前，材料在设定温度 423 K 下真空脱气 6 h，然后在 77 K 下进行氮气吸附。热重差热分析(TG-DTA)在 NETZSCH STA 449 C 型热分析仪上进行。

### 2.4. CO<sub>2</sub> 吸收

用 NETZSCH STA 449 C 型热分析仪对材料高温 CO<sub>2</sub> 吸收性能进行表征。样品置于氧化铝坩埚中，N<sub>2</sub> 气氛中以 10°C/min 的速率升温到 600°C 预处理 1 h，然后降温吸收温度 550°C，切换成 N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 混合气体，CO<sub>2</sub> 分压分别为 0.1 bar、0.25 bar 和 0.5 bar，恒温吸收 60 min，该过程为 CO<sub>2</sub> 吸收过程。脱附过程是吸附完后切换到纯 N<sub>2</sub> 气氛，以 10°C/min 的速率升温到脱附温度 600°C，保持 60 min。循环稳定性测试进行多次重复吸收和脱附。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 前驱体

图 1 为 1、2、3 号前驱体样品的 XRD 图，分析图谱可知，样品在  $3.5^\circ$ 、 $7^\circ$  有衍射峰，说明以 LiOH·H<sub>2</sub>O 为锂源、TEOS 为硅源，CTAB+PAA 为复合模板剂，溶剂在 40°C、50°C、60°C 挥发诱导自组装所合成 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 前驱体样品存在有序的孔道结构。EISA 法制备多孔 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 材料为协同自组装机理，即在溶剂挥发过程中表面活性剂胶团和无机物种之间通过协同作用发生重排，生成表面活性剂分子—无机物种共组装体，从而最终得到具有介观结构的 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 材料前驱体。

采用 TG 对 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 前驱体(空气气氛中以 10°C/min 的升温速率从 30°C 升温到 800°C)进行热分析。其结果见图 2，在 30°C~800°C 温度范围内，前驱体样品重量减少了 53.9%。这整个过程明显可分为 4 个阶段，在 30°C~300°C 阶段，样品失重 26.4%，是由于前驱体粉末中含有少量结晶水和游离水挥发。在 300°C~550°C 的明显失重是由于表面活性剂 CTAB 热分解和有机物质(以 TEOS 作硅源)剧烈燃烧导致。在 500°C~620°C 失重是由于 SiO<sub>2</sub> 与 Li<sub>2</sub>O 发生化学反应生成 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>。在 620°C 之后，前驱体样品的质量几乎保持不变，这说明反应已完全。所以我们选择在 300°C 与 600°C 分段焙烧。

### 3.2. 温度的考察

从表 1 的 BET 结果可知 5 个前驱体样品分段焙烧后，其孔结构坍塌，比表面积很小，其中 3 号样品的值稍高。

#### 3.2.1. SEM 图

从 SEM 图(图 3)可知，制备的 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 样品形貌为颗粒堆积体，颗粒尺寸较为均一、颗粒间形成很多堆积孔。根据 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 材料的核壳吸收模型，CO<sub>2</sub> 吸收是由表面扩散到颗粒内部，有更高外表面积的 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 材料具有更快的 CO<sub>2</sub> 吸收和解吸速率。

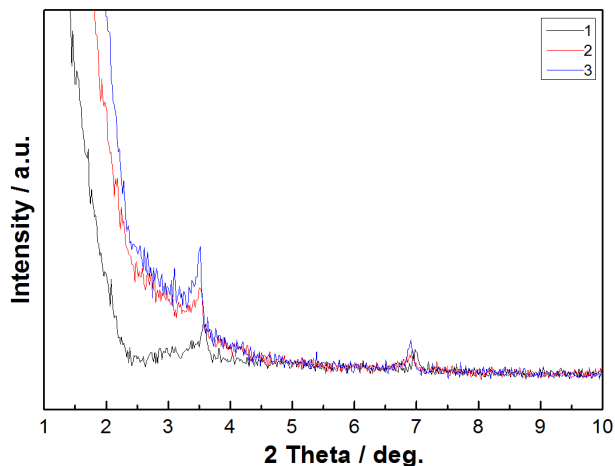


Figure 1. XRD pattern of precursor sample 1, 2, 3 (table 1)  
图 1. 1、2、3号(见表 1)前驱体样品的 XRD 图

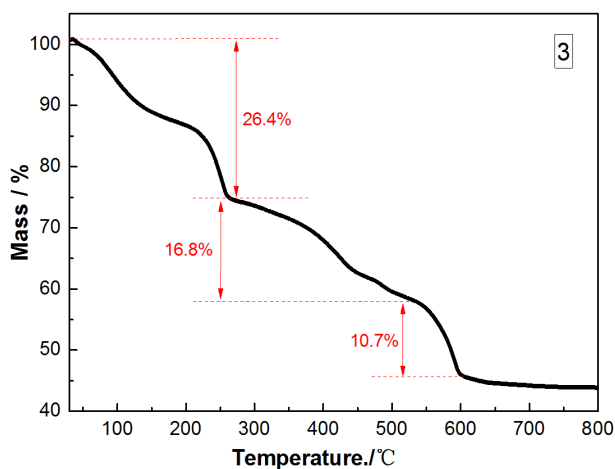
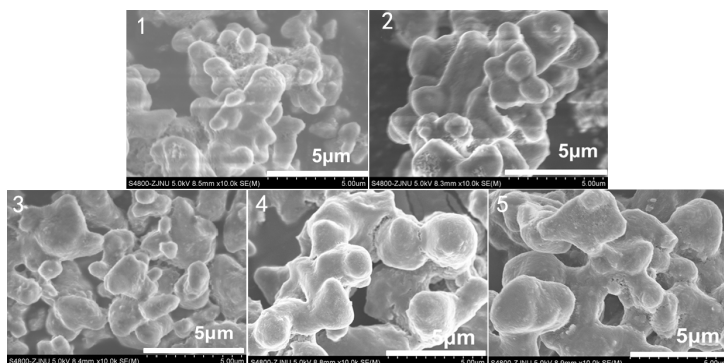


Figure 2. The precursor of Sample 3 in an air atmosphere from room temperature to 800°C TG curves  
图 2. 样品 3 的前驱体在空气气氛中由室温升高到 800°C 的 TG 曲线



注明: 1~5 分别是溶剂在 40°C、50°C、60°C、70°C、80°C 挥发诱导自组装所得前驱体焙烧后所得  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  样品

Figure 3. SEM images of the samples  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$   
图 3.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  样品的 SEM 图

### 3.2.2. XRD

图 4 为焙烧后样品的 XRD 图。由图可知, 样品基本上为  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  的衍射峰, 且峰形尖锐, 也有较弱的  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  衍射峰及极微弱的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  衍射峰存在, 其中 4 和 5 样品的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  衍射峰较前面 3 个样品有增强的趋势。且样品 3 不含有  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  衍射峰,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  衍射峰相比其它样品微弱。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  衍射峰的存在可能是由于焙烧时锂源挥发造成部分样品锂源不足所致。

### 3.2.3. $\text{CO}_2$ 吸收曲线

从图 5 可以看出, 以 CTAB + PAA 为复合模板剂采用溶剂挥发诱导自组装法制备的 5 个  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  样品中, 2、3 样品在 10 min 内达到吸收平衡, 且样品 3 的平衡吸收量为 28.8 wt% 稍高于样品 2。1、4、5 样品的  $\text{CO}_2$  吸收速率和吸收量随着溶剂挥发温度的升高出现下降趋势。因此以 CTAB+PAA 为复合模板剂合成  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料, 其溶剂挥发自组装的温度选在  $60^\circ\text{C}$  较好, 见表 2。

**Table 1.** Different temperature of the solvent evaporation induced self-assembly prepared  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  materials

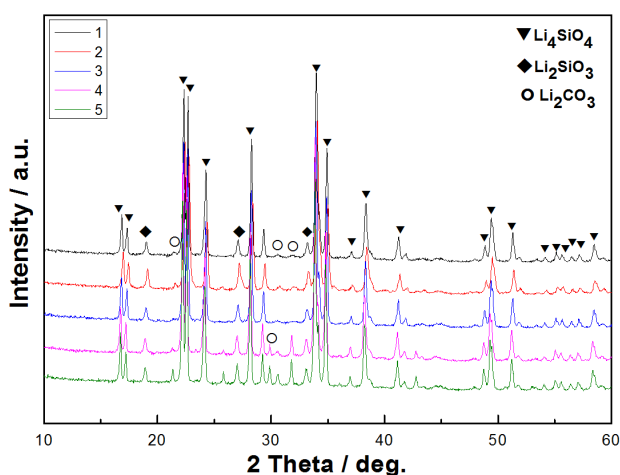
**表 1.** 不同温度下溶剂挥发诱导自组装制备  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料

Sample	Lithium source	Silicon source	Solvent	Template	Evaporation temperature	$S_{\text{BET}} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
1	LiOH.H <sub>2</sub> O	TEOS	H <sub>2</sub> O	CATB + PAA	40°C	1.14
2	LiOH.H <sub>2</sub> O	TEOS	H <sub>2</sub> O	CATB + PAA	50°C	1.79
3	LiOH.H <sub>2</sub> O	TEOS	H <sub>2</sub> O	CATB + PAA	60°C	2.46
4	LiOH.H <sub>2</sub> O	TEOS	H <sub>2</sub> O	CATB + PAA	70°C	0.83
5	LiOH.H <sub>2</sub> O	TEOS	H <sub>2</sub> O	CATB + PAA	80°C	0.39

**Table 2.** CTAB, CTAB + PAA as templates and without template prepared  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  materials contradistinction

**表 2.** 以 CTAB、CTAB + PAA 为模板剂与不加模板剂所制备  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料的对比

Sample	Lithium source	Silicon source	Solvent	Template	Evaporation temperature	$S_{\text{BET}} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
3	LiOH.H <sub>2</sub> O	TEOS	H <sub>2</sub> O	CATB+PAA	60°C	2.46
6	LiOH.H <sub>2</sub> O	TEOS	H <sub>2</sub> O	----	60°C	0.07
7	LiOH.H <sub>2</sub> O	TEOS	H <sub>2</sub> O	CATB	60°C	1.61



注明: 1~5 分别是溶剂在  $40^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$  挥发诱导自组装所得前驱体焙烧后所得  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  样品

**Figure 4.** XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  samples

**图 4.**  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  样品的 XRD 图

从图 6 可以明显看出, 这 3 个样品在前 3 min 内的吸收速率一致, 且样品 3 的  $\text{CO}_2$  吸收量最高, 样品 6 的最低。因而可知模板剂的加入显著提高了  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料的  $\text{CO}_2$  吸收量, 且 CTAB + PAA 复合模板剂的作用更显著。此外通过 BET 测试发现, 3 号样品的比表面积相对较大。

图 7 是  $\text{CO}_2$  分压为 0.25 bar、总流速为 40 ml/min 时, 样品 3 随温度变化吸收-解吸  $\text{CO}_2$  量的变化图。从图可知, 制备的  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料在  $450^\circ\text{C}$  之前吸收量很低, 从  $500^\circ\text{C}$  开始  $\text{CO}_2$  吸收量有明显提高;  $530^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}_2$  吸收速率达到最大 ( $\sim 3.3 \text{ wt.}/\text{min}$ ), 最终  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料在  $670^\circ\text{C}$  达到最大吸收量为 28.4 wt.%。当温度高于  $670^\circ\text{C}$  时  $\text{CO}_2$  开始解吸, 并在  $740^\circ\text{C}$  时解吸完全。这说明液相体系自组装法合成的  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料可以在  $450^\circ\text{C} \sim 670^\circ\text{C}$  吸收  $\text{CO}_2$  气体, 并在高于  $670^\circ\text{C}$  时解吸。

图 8 为样品 3 在  $550^\circ\text{C}$ 、不同  $\text{CO}_2$  分压下的吸收曲线。由图可知,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  材料在  $\text{CO}_2$  分压为 0.5 bar 时, 其吸收速率最快, 10 min 内几乎达到吸收平衡, 其平衡吸收量为 28.8 wt.%。随着  $\text{CO}_2$  分压的降低,  $\text{CO}_2$  吸收速率减慢。当  $\text{CO}_2$  分压为 0.1 bar 时, 在 10 min 时吸收量仍可达 22.8 wt.% 是其平衡吸收量 (27.85 wt%) 的 81.87%, 依旧显示出较好的吸收性能。

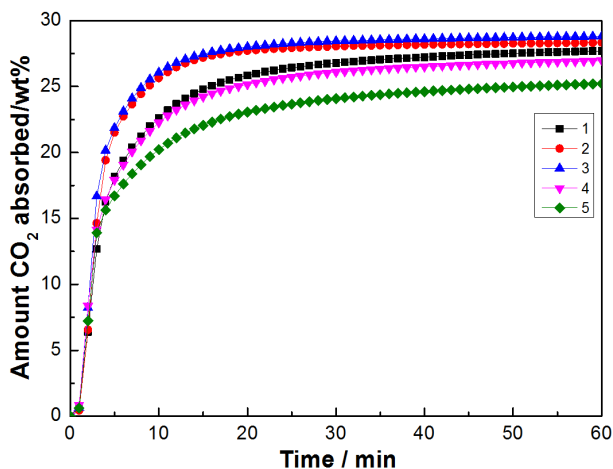


Figure 5. Uptake profiles of  $\text{CO}_2$  in the  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  at  $\text{CO}_2$  partial pressure  $\text{CO}_2$  of 0.25 bar and  $550^\circ\text{C}$

图 5.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  样品在  $550^\circ\text{C}$ , 0.25 bar 下的  $\text{CO}_2$  吸收曲线

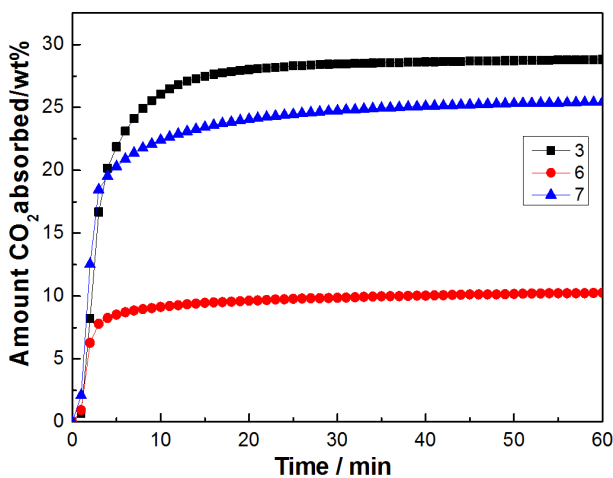
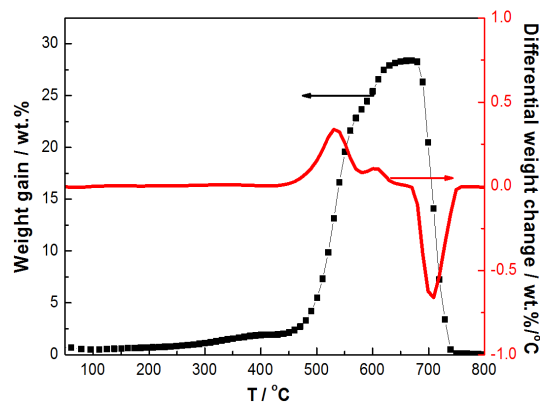


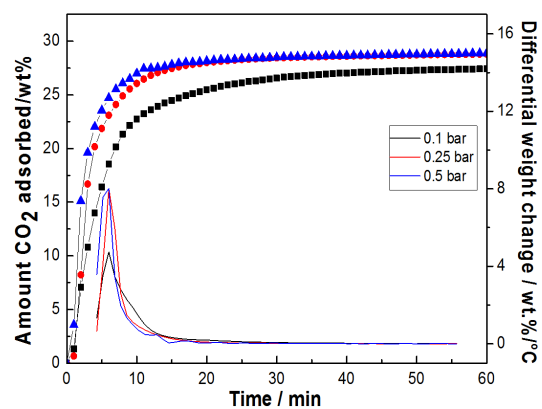
Figure 6. Uptake profiles of  $\text{CO}_2$  in the samples 3, 6, 7 at  $\text{CO}_2$  partial pressure of 0.25 bar and  $550^\circ\text{C}$

图 6. 3、6、7 号样品在  $550^\circ\text{C}$ , 0.25 bar 下  $\text{CO}_2$  的吸收曲线



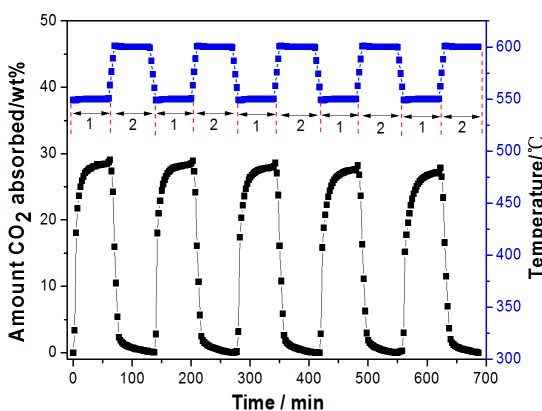
**Figure 7.** Absorption-desorption profiles of CO<sub>2</sub> in the Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> as a function of temperature in the B-3 Sample, CO<sub>2</sub> partial pressure: 0.25 bar

**图 7.** CO<sub>2</sub> 在样品 3 上的变温吸收 - 解吸曲线, CO<sub>2</sub> 分压为 0.25 bar



**Figure 8.** Uptake profiles of CO<sub>2</sub> in the Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> at different CO<sub>2</sub> partial pressure and 550°C in the B-3 Sample

**图 8.** 样品 3 在 550°C、不同 CO<sub>2</sub> 分压下的 CO<sub>2</sub> 吸收曲线



**Figure 9.** Five cycles of CO<sub>2</sub> capture-regeneration in the B-3 Sample: (1) Capture at 550°C and a CO<sub>2</sub> partial pressure of 0.25 bar; (2) Regeneration by heating (10°C/min) to 600°C in a pure N<sub>2</sub> flow of 40 mL/min

**图 9.** 样品 3 的 CO<sub>2</sub> 吸收 - 解吸五次循环曲线; 吸收阶段: 550°C, CO<sub>2</sub> 分压 0.25 bar; 解吸阶段: 600°C, N<sub>2</sub> 气氛 40 mL/min



考察了制备的样品 3 的 CO<sub>2</sub> 吸收 - 解吸循环使用性能(图 9), 由图 9 可知, 该样品具有较快的吸收和解吸速率, 600℃, N<sub>2</sub> 气氛中 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 样品能完全再生。经 5 次吸收 - 解吸循环后, 其 CO<sub>2</sub> 吸收性能没有明显改变, 表明合成的 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 材料具有良好的循环稳定性。

#### 4. 结论

采用挥发诱导自组装法合成了具有介观结构的 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 前驱体, 其在焙烧后得到纳米 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 材料, 具有良好的高温 CO<sub>2</sub> 吸收性能: 可在 450℃~670℃ 范围内可吸收 CO<sub>2</sub> 气体, 并在高于 670℃ 时解吸; 在 550℃, CO<sub>2</sub> 分压为 0.1~0.5 bar 范围内均具有很快的 CO<sub>2</sub> 吸收速率; 经过 5 次吸收 - 解吸循环后样品吸附性能基本没有下降, 具有良好的循环使用性能。这说明了前驱体的介观结构有利于 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 材料 CO<sub>2</sub> 吸收性能的提高。

#### 参考文献 (References)

- [1] 陈长虹, 鲍仙华. 全球能源消费与 CO<sub>2</sub> 排放量[J]. 上海环境科学, 1999, 18(2): 62-64.
- [2] Song, C. (2006) Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization of CO<sub>2</sub> for Sustainable Development Involving Energy, Catalysis, Adsorption and Chemical Processing. *Catalysis Today*, **115**, 2-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>
- [3] Xiao, Q., Liu, Y.F., Zhong, Y.J., et al. (2011) A Citrate Sol-Gel Method to Synthesize Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Nanocrystals with Improved CO<sub>2</sub> Capture Properties. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3838-3842. <http://dx.doi.org/10.1039/c0jm03243c>
- [4] Xiao, Q., Tang, X.D., Liu, Y.F., et al. (2011) Citrate Route to Prepare K-Doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Sorbents with Excellent CO<sub>2</sub> Capture Properties. *Chemical Engineering Journal*, **174**, 231-235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.005>
- [5] Xiao, Q., Tang, X.D., Zhong, Y.J., et al. (2012) A Facile Starch-Assisted Sol-Gel Method to Synthesize K-Doped Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> Sorbents with Excellent CO<sub>2</sub> Capture Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, **95**, 1544-1548. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05090.x>
- [6] Xiao, Q., Tang, X.D., Liu, Y.F., et al. (2013) Comparison Study on Strategies to Prepare Nanocrystalline Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>-Based Absorbents for CO<sub>2</sub> Capture at High Temperatures. *Frontiers of Chemical Science & Engineering*, **7**, 297-302. <http://dx.doi.org/10.1007/s11705-013-1346-1>
- [7] 张元卓, 于兹瀛, 张富民, 等. 纳米 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 吸收剂原位移除 CO<sub>2</sub> 强化水煤气变换反应制氢[J]. 催化学报, 2012(33): 1572-1577.
- [8] Venegas, M.J., Fregoso-Israel, E., Escamilla, R., et al. (2007) Kinetic and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the Particle Size Effect. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**, 2407-2412. <http://dx.doi.org/10.1021/ie061259e>
- [9] Shan, S.Y., Jia, Q.M. and Jiang, L.H. (2011) Effect of Different Silicon Sources on CO<sub>2</sub> Absorption Properties of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> at High Temperature. *Advanced Materials Research*, **213**, 515-518. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.213.515>
- [10] Choudhary, A. (2013) Synthesis and Characterization of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> Ceramics from Rice Husk Ash by a Solution-Combustion Method. *Fusion Science & Technology*, **65**, 273-281.
- [11] 悦灵丽, 肖强, 钟依均, 等. 金属元素掺杂对硅酸锂材料二氧化碳吸收性能的影响[J]. 现代化工, 2014(34): 70-73.
- [12] Wang, K., Yin, Z. and Zhao, P. (2015) Synthesis of Macroporous Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> via a Citric Acid-Based Sol-Gel Route Coupled with Carbon Coating and Its CO<sub>2</sub> Chemisorption Properties. *Ceramics International*, **42**, 2990-2999. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.083>
- [13] 孙婷婷, 吴正舜, 刘晓燕. Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 对 CO<sub>2</sub> 捕集性能的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(5): 636-640.
- [14] Zhang, Q., Han, D., Liu, Y., et al. (2013) Analysis of CO<sub>2</sub> Sorption/Desorption Kinetic Behaviors and Reaction Mechanisms on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. *AIChE Journal*, **59**, 901-911. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.13861>
- [15] Essaki, K. and Kato, M. (2005) Influence of Temperature and CO<sub>2</sub> Concentration on the CO<sub>2</sub> Absorption Properties of Lithium Silicate Pellets. *Journal of Materials Science*, **40**, 5017-5019. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-1812-3>
- [16] Jun-Ichi, I. and Lin, Y.S. (2003) Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate. *Environmental Science & Technology*, **37**, 1999-2004. <http://dx.doi.org/10.1021/es0259032>
- [17] Xiong, R., Ida, J. and Lin, Y.S. (2003) Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-Doped Lithium Zirconate. *Chemical Engineering Science*, **58**, 4377-4385. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00319-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00319-1)



- 
- [18] Wang, J.G., Zhou, H.J., Sun, P.C., *et al.* (2010) Hollow Carved Single-Crystal Mesoporous Silica Templated by Mesomorphous Polyelectrolyte-Surfactant Complexes. *Chemistry of Materials*, **22**, 3829-3831.  
<http://dx.doi.org/10.1021/cm101217k>
- [19] 俞义轩, 刘建, 南海明, 等. 孔径可调的介孔 SiO<sub>2</sub> 自支持薄膜的溶剂挥发诱导自组装合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2011, 31(11): 2136-2140.