

用于 CO₂ 吸附分离的活性炭固载离子液体的研究

谷 行 朱佳媚* 何保潭 郭 斌

(中国矿业大学化工学院,徐州 221116)

摘 要 采用浸渍法和嫁接法将季磷类离子液体固载于活性炭载体上,并对其进行了红外光谱、热重和扫描电镜表征。研究了离子液体的固载方法及负载量等参数对孔道特征、CO₂ 吸附选择性、抗水性及循环使用性能的影响。结果表明:浸渍法制备的活性炭固载样品具有较高的固载量,高达 26.07%(wt,质量分数,下同),而嫁接法制备的固载样品能较好地保持载体发达的孔道结构。制得的硅胶负载季磷离子液体对 CO₂ 具有良好的吸附性能,在 0.1MPa 和 25℃ 下,样品 Si-P₈T/AC-Gr 对 CO₂ 的吸附量达 10.12%,显著提高了 CO₂/N₂ 的吸附选择性和抗水性能,同时具有良好的循环使用性和稳定性。

关键词 活性炭,二氧化碳,季磷离子液体,吸附

Study on activated carbon immobilized ionic liquid for CO₂ adsorption

Gu Hang Zhu Jiamei He Baotan Guo Bin

(School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology,
Xuzhou 221116)

Abstract The immobilization of phosphonium-based ionic liquid into activated carbon support were carried out with impregnation and grafting methods, and the modified particles were characterized via FT-IR, TG and SEM analysis. The effects of immobilization method and loading amount of ionic liquid on the pore structure, CO₂ adsorption selectivity, water tolerance and recycle performance were investigated. The results showed that activated carbon immobilized sample prepared by impregnation had a higher loading amount of ionic liquid about 26.07wt%, while immobilized sample with grafting method can maintain the developed pore structure of carrier. The samples exhibited the excellent performance towards carbon dioxide and CO₂. The adsorption capacity of Si-P₈T/AC-Gr was 10.12wt% at 0.1MPa and 25℃. Compared with activated carbon, the ionic liquid exhibited significantly improvement of the adsorption selectivity of CO₂/N₂, the water resistance and recyclability.

Key words activated carbon, carbon dioxide, phosphonium-based ionic liquid, adsorption

燃烧化石燃料会向大气排放大量的 CO₂, 已引起国际社会和环保组织的普遍关心。目前工业上普遍采用的 CO₂ 分离方法有吸收法、吸附法和低温蒸馏法等。在众多的分离方法中,吸附分离法具有工艺操作过程简单、能耗低、吸附剂循环性较好和设备腐蚀小等优点。然而,传统 CO₂ 吸附剂(如活性炭、硅胶等)存在吸附容量小、选择性较差等弊端,当前科学界迫切需要开发高效且环境友好型的 CO₂ 捕集材料。

近年来离子液体(IL)由于具有 CO₂ 选择性高、性质稳定和蒸汽压低等优点,作为绿色吸收剂已成为研究的热点^[1-4]。目前,研究主要集中于常规的咪唑类 IL,而与之相比,季磷类 IL 具有相当的 CO₂ 吸

收能力、更高的稳定性和更易生物降解等特性^[5-7]。然而由于 IL 存在比表面积小、黏度大等问题,阻碍了其作为 CO₂ 吸收剂的工业化应用。若将其固载到多孔材料上,即固载 IL,可有效克服 IL 和传统吸附剂在 CO₂ 捕集过程中的弊端。Zhang 等^[8]将硅胶负载双氨基 IL——3-氨丙基三丁基磷酸氨基酸盐用于 CO₂ 吸附,80min 的平衡吸附量为 1.0mol CO₂/mol IL(120min 时,纯 IL 的吸收量仅 0.2mol CO₂/mol IL)。Ren 等^[9]报道了 N-(3-氨丙基)氨乙基三丁基磷酸氨基酸盐浸渍硅胶用于 CO₂ 吸附,最高吸附量为 1.73mol CO₂/mol IL,并且在 363K 和 8.0kPa 下解吸时,96h 后负载的 IL 质量损失分别

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金(2015XKMS044);江苏省高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:谷行(1990-),男,硕士研究生,主要研究方向为碳捕集吸附材料。

联系人:朱佳媚,女,博士,教授。

为 15.0% 和 7.4%。因此,固载 IL 作为一种新型 CO_2 吸附材料有很好的应用前景。

目前已报道的研究主要采用浸渍法在无机多孔材料上附着 IL,在固载过程中如何保持载体的孔道结构,并减少 IL 损失是需要解决的关键问题。本研究分别采用浸渍法和嫁接法,将设计合成的季磷类 IL 固载在活性炭载体上,重点考察了固载方法、IL 固载量等参数对孔结构、 CO_2 吸附量、 CO_2/N_2 选择性、抗水性和循环使用性能的影响,旨在为开发新型 CO_2 吸附材料提供依据。

1 实验部分

1.1 原料

3-氯丙基三乙氧基硅烷(纯度 98%),上海晶纯试剂有限公司;三辛基磷和双(三氟甲烷磺酰亚胺)锂(LiTFSI ,分析纯),百灵威科技有限公司;椰壳活性炭(10~28 目),海南星光活性炭厂。

1.2 测试与表征

采用红外光谱仪(FT-IR, Thermo Scientific Nicolet 380 型,美国 Nicolet 公司)观察样品结构;采用同步综合热分析仪(TG, STA409C 型,德国 NETZSCH 公司)测试样品的热性能, N_2 气氛,气体流量 80 mL/min,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,测量范围为室温~ 700°C ,样品盘材料为铂;采用扫描电子显微镜(SEM, S-3000N 型)观察样品的形貌;采用吸附仪(Autosorb-1-MP 型,美国 Quantachrome 公司)测定 CO_2 (0°C) 的吸/脱附等温线,测定前样品在 100°C 高真空下脱气 3h,使用密度泛函理论(DFT)模拟确定孔结构参数;采用实验室自制吸附装置测定样品的吸附动力学和 CO_2/N_2 的选择性;吸附量由质量法测定,以单位质量样品的气体吸附率表示;采用密闭容器饱和盐溶液法测定吸湿量,测定步骤依据国标 GB 6287—1986^[10] 进行。

1.3 活性炭固载 IL 的制备

将一定质量的活性炭加入 5 mol/L 硝酸,室温下搅拌 4h,过滤,去离子水洗涤至中性, 90°C 下真空干燥 8h,放干燥器备用。

在 N_2 气氛下,将 15g (0.0625 mol) 3-氯丙基三乙氧基硅烷用 100 mL 无水甲苯溶解,加入 25 mL (0.08 mol) 三辛基磷, 110°C 下磁力搅拌 72h,旋蒸,得到中间体 A,为黄色黏稠状液体。将一定质量的中间体 A 加入到双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)中(摩尔比为 1:1.2),甲醇溶解,室温下搅拌 32h,旋蒸,用二氯甲烷溶解,洗涤,萃取,硝酸银检测溶液至无沉

淀,真空干燥 8h,得纯 IL,记为 $\text{Si-P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{TFSI}$ 。

将 1g 和 2g 的 $\text{Si-P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{TFSI}$ 分别溶解于 10 mL 无水乙醇中,然后加入 1g 活化的活性炭(AC)。室温下浸渍 24h,过滤,真空干燥得样品,记为 $\text{Si-P}_8\text{T}/\text{AC-Im-I}$ 和 $\text{Si-P}_8\text{T}/\text{AC-Im-II}$ 。

N_2 气氛下,将 2g $\text{Si-P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{TFSI}$ 溶解于 10 mL 无水乙醇中,加入 1g 活化的 AC, 80°C 下搅拌 36h,过滤,丙酮索氏提取 24h,真空干燥 8h 得样品,记为 $\text{Si-P}_8\text{T}/\text{AC-Gr}$ 。

2 结果与讨论

2.1 固载 IL 的表征

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为试样的 FT-IR 谱图。由图 1 曲线(a)可知, 2958 和 2857cm^{-1} 处归属于甲基的 C—H 伸缩振动峰, 1465 和 1410cm^{-1} 处归属于 S=O 的非对称伸缩振动峰, 1355cm^{-1} 处归属于 P—C 的伸缩振动峰, 1227 和 1194cm^{-1} 处归属于 C—F 的伸缩振动峰, 1134cm^{-1} 处归属于 Si—O 的吸收峰, 1060cm^{-1} 处是 C—N 的伸缩振动峰, 801cm^{-1} 处归属于 C—Si 的伸缩振动峰, 617cm^{-1} 处归属于 S—C 的伸缩振动峰,这说明成功制备了 $\text{Si-P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{TFSI}$ 。与图 1 曲线(b)相比,图 1 曲线(c)在 2920 和 2850cm^{-1} 处出现了 C—H 的吸收峰, 1460 和 1412cm^{-1} 处出现了 S=O 的非对称伸缩振动峰, 1349cm^{-1} 处出现了 P—C 的伸缩振动峰, 1227 和 1193cm^{-1} 处出现了 C—F 的伸缩振动峰, 1131cm^{-1} 处归属于 Si—O 的吸收峰, 1060cm^{-1} 处出现了 C—N 的伸缩振动峰, 805cm^{-1} 处归属于 C—Si 的伸缩振动峰。类似,图 1 曲线 d 分别在 2920 、 2850 、 1349 、 1084 和 801cm^{-1} 等处新增特征峰,证明成功制备了固载 IL。

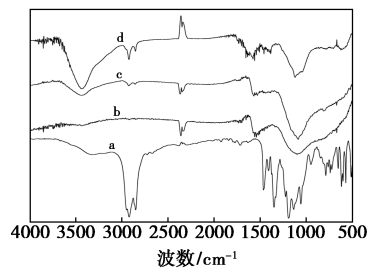


图 1 $\text{Si-P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{TFSI}$ (a)、AC(b)、 $\text{Si-P}_8\text{T}/\text{AC-Gr}$ (c)和 $\text{Si-P}_8\text{T}/\text{AC-Im-II}$ (d)的 FT-IR 谱图

2.1.2 TG 分析

$\text{Si-P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{TFSI}$ 、AC 和固载 IL 的 TG 曲线如图 2 所示。由图可见, $\text{Si-P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{TFSI}$ 的失重范围主要在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 之间,根据 ISO 法可知其分

解温度为 283℃,表现出较高的热稳定性。AC 在 200~700℃ 出现平缓的失重,这主要归因于 AC 经硝酸氧化后,其表面引入了多个不同的官能团,随着温度上升,这些官能团在表面逐渐消失^[11]。

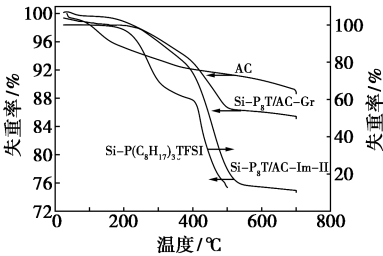


图 2 Si-P(C₈H₁₇)₃TFSI、AC、Si-P₈T/AC-Gr 和 Si-P₈T/AC-Im-II 的 TG 曲线图

由文献[12]可知,样品在 200℃ 后失去活性炭的含氧官能团和 IL。与 AC 相比,Si-P₈T/AC-Gr 和 Si-P₈T/AC-Im-II 在 200~700℃ 范围内有更明显的失重,这主要是因为活性炭上固载的 IL 分解所致。假设 200~500℃ 时其全部失去,由图 2 计算可知,Si-P₈T/AC-Gr 的负载量为 10.50%(wt,质量分数,下同),Si-P₈T/AC-Im-I 为 16.16%,Si-P₈T/AC-Im-II 为 26.07%,说明浸渍法制备的固载样品,其负载量随着 IL 用量的增加而显著提高。

2.1.3 SEM 分析

图 3 为活性炭固载 IL 的 SEM 图片。由图可知,仅经过硝酸活化处理的 AC 孔道结构十分发达,排列较为整齐。Si-P₈T/AC-Gr 的孔道有所变小,但是仍保持了较为完整的结构,这可能归因于 IL 通过化学键固载于载体表面。Si-P₈T/AC-Im-II 的孔结构不发达,几乎看不到有序排列的孔,这可能是由于浸渍的 IL 进入载体孔道,导致孔道堵塞。由此可

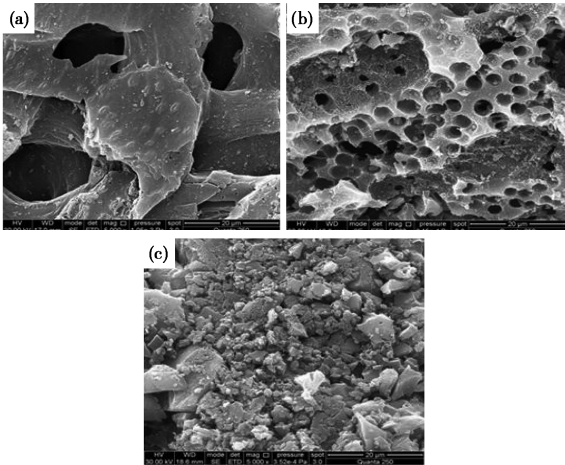


图 3 试样的 SEM 图(×5000)

[(a) AC; (b) Si-P₈T/AC-Gr; (c) Si-P₈T/AC-Im-II]

见,嫁接法制备的固载季磷 IL 能更好地保持载体的孔道结构。

2.2 固载 IL 的孔结构分析

表 1 为活性炭固载 IL 的孔结构参数。由孔径分布可以看出,固载 IL 主要为微孔结构,且在 0.4~0.6nm 范围内的孔径比例较高。与 AC 相比,固载 IL 的累积比表面积和累积孔容均有所降低,其中嫁接法制备的 Si-P8T/AC-Gr 孔结构保持较好,这与 SEM 表征结果一致。结合 TG 分析也可推测,浸渍法制备的吸附剂具有较高的负载量,过多的 IL 可能进入载体孔道,导致孔结构参数降低。采用浸渍法制备的固载 IL,随着 IL 负载量的增加,所对应的累积比表面积和孔容亦逐步降低。

表 1 CO₂ 吸附质得到的样品孔结构参数

样品	AC	Si-P ₈ T/ AC-Gr	Si-P ₈ T/ AC-Im-I	Si-P ₈ T/ AC-Im-II
孔径分布/nm				
0.2~0.4	6.727	4.033	6.981	7.094
0.4~0.6	43.423	39.100	40.545	39.801
0.6~0.8	15.075	14.157	14.780	15.768
0.8~1.0	14.783	19.923	15.495	16.335
1.0~1.2	8.420	9.693	9.384	8.887
1.2~1.4	6.728	7.619	7.452	7.047
1.4~1.6	4.844	5.475	5.363	5.006
CPV/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.2730	0.2013	0.1490	0.1408
CSA/(m ² ·g ⁻¹)	862.5	589.3	456.8	431.3

注:CPV 为累积孔容;CSA 为累积比表面积。

2.3 CO₂/N₂ 选择性和抗水性能分析

图 4 为 25℃ 和 0.1MPa 条件下样品的 CO₂ 和 N₂ 吸附动力学曲线。由图可知,Si-P₈T/AC-Gr 的 CO₂ 吸附量为 10.12%,Si-P₈T/AC-Im-I 为 8.36%,Si-P₈T/AC-Im-II 为 8.86%。本实验所制备的吸附剂呈现出较高的 CO₂ 吸附能力,优于文献报道。杨娜等^[13]研究了乙醇胺乳酸盐和 1-氨基乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 IL 分别负载于 Al₂O₃ 和 AC,其 CO₂ 吸附量分别为 1.32% 和 2.77%(25℃、0.1MPa)。杨刚胜等^[14]采用浸渍蒸发法将四甲基铵甘氨酸和四甲基铵赖氨酸分别负载于硅胶,其 CO₂ 吸附量分别为 4.1% 和 2.1%(30℃、0.1MPa)。CO₂ 的吸附量与材料的孔道特征有密切关联,结合孔径(PSD)分析也证实嫁接法制备的样品具有较发达的孔结构、较高的累积比表面积和累积孔容,更利

于提高 CO₂ 吸附量,也说明孔径分布是提高其 CO₂ 吸附量的主要影响因素。

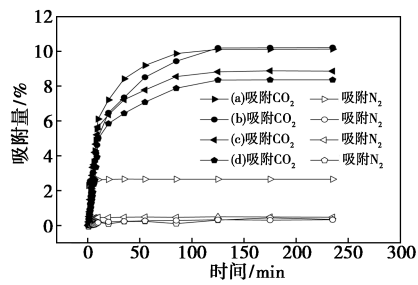


图 4 AC(a)、Si-P₈T/AC-Gr(b)、Si-P₈T/AC-Im-II(c)和 Si-P₈T/AC-Im-I(d)吸附 CO₂ 和 N₂ 的动力学曲线图

依据吸附量 $q_e(\text{CO}_2):q_e(\text{N}_2)$ 可进一步分析 CO₂/N₂ 选择性,AC 的选择性约为 3.86, Si-P₈T/AC-Gr、Si-P₈T/AC-Im-I 和 Si-P₈T/AC-Im-II 的选择性分别是 15.81、24.15 和 25.33,表明 Si-P(C₈H₁₇)₃TFSI 能有效提高 AV 载体的 CO₂/N₂ 吸附选择性,且随着 IL 负载量的增加而增加。

抗水性能是选择吸附材料的一个重要指标,如果载体内的孔道结构部分或全被水分占据,会导致其 CO₂ 吸附量大大降低,本实验进一步考察了 AC 固载样品的抗水性能。表 2 给出了固载 IL 的液膜厚度和吸湿量。由表可知,AC 的吸湿量为 16.52%,而 Si-P₈T/AC-Gr 降低为 4.25%, Si-P₈T/AC-Im-I 为 3.86%, Si-P₈T/AC-Im-II 仅为 2.04%。AC 经过 IL 改性后,其抗水性能显著增加,尤其是浸渍法处理的样品抗水效果更优,这可能与 IL 的负载量有关。固载的 IL 会在载体上形成一层薄膜,膜的厚度对水吸附量会产生显著影响。假设 AC 表面能够被 IL 均匀地覆盖,则 IL 膜厚度 $d(\text{nm})$ 可用式(1)^[15] 计算。Si-P₈T/AC-Gr 的膜厚度为 14.3nm,远低于 Si-P₈T/AC-Im-II 的膜厚度 30.2nm。这是因为 Si-P₈T/AC-Gr 是通过化学法使 IL 固载到 AC 表面,有限的官能团使得覆盖的 IL 膜相对较薄;而浸渍法则是通过物理吸附将 IL 固载到 AC 上,其表面 IL 膜较厚,具有较好的抗水性能。

表 2 IL 膜厚度和吸湿量

样品	离子液体膜厚/nm	吸湿量/%
AC	—	16.52
Si-P ₈ T/AC-Gr	14.3	4.25
Si-P ₈ T/AC-Im-I	25.9	3.86
Si-P ₈ T/AC-Im-II	30.2	2.04

由此可见,将 IL 固载于多孔载体,调控载体表

面 IL 液膜层的厚度和固载样品的孔结构分布,是协同发挥 IL 和载体优势的关键因素。

$$d=\frac{2w}{\rho(A+A')}$$

(1)

式中, w 为样品的离子液体固载量,g; A 为空白活性炭的比表面积,m²/g; A' 为固载 IL 的比表面积,m²/g;上述参数由 DFT 模型计算的孔径分布数据得出; ρ 为离子液体的密度,977.3kg/m³。

2.4 循环使用性能分析

循环使用性和稳定性是评价吸附剂优劣的两个重要因素。图 5 为 Si-P₈T/AC-Gr 和 Si-P₈T/AC-Im-II 循环使用的 CO₂ 吸附量和离子液体损失率。由图可知,经过 10 次吸附/脱附循环后, Si-P₈T/AC-Gr 的 CO₂ 吸附量仍能维持原有量,约 93%,而 Si-P₈T/AC-Im-II 大约为 90%。说明固载 IL 均具有较好地循环使用性,且嫁接法制备的样品更优。此外,样品在循环使用 10 次后产生了微小的质量损失, Si-P₈T/AC-Im-II 约减少了 7.6%, Si-P₈T/AC-Gr 约减少了 5.7%,这是由于在多次循环使用过程中,部分 IL 被气流带走而损失,且 Si-P₈T/AC-Gr 与 Si-P₈T/AC-Im 相比损失更少,这是由于通过化学键固定 IL,其结合力更强的缘故。

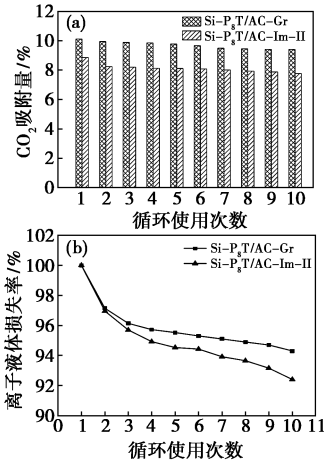


图 5 固载离子液体 10 次循环的 CO₂ 吸附量(a)和离子液体损失率(b)图

3 结论

(1)采用浸渍法和嫁接法制备了活性炭固载季磷 IL。FT-IR 分析表明 IL 已成功固载到 AC 上; SEM 分析可知,嫁接法制备的样品能基本保持载体孔道结构;TG 分析表明,固载 IL 有较好的热稳定性,且浸渍法制备的 Si-P₈T/AC-Im 固载量可达 26.07%。

(2)固载方法和 IL 的负载量对样品的孔结构参数和 CO₂ 吸附性能影响显著。嫁接法制备的 Si-P₈T/AC-Gr 比表面积和累积孔容更大,具有优良的 CO₂ 吸附性能,在 25℃、0.1MPa 时 CO₂ 吸附量可达 10.12%。

(3)与空白 AC 相比,固载季磷类 IL 能大大提高 CO₂/N₂ 的吸附选择性和抗水性能,其中 Si-P₈T/AC-Im-Ⅱ 的液体膜较厚,性能更优。样品均表现出较好的 CO₂ 循环使用性,其中 Si-P₈T/AC-Gr 的表现更稳定。

参考文献

- [1] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. Green processing using ionic liquids and CO₂[J]. *Nature*, 1999, 399(6731): 28-29.
- [2] Jacek K, Alvaro P K, Dirk T, et al. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N][J]. *J Chem Thermodyn*, 2006, 38(11): 1396-1401.
- [3] Ziobrowski Z, Krupiczka R, Rotkegel A. Carbon dioxide absorption in a packed column using imidazolium based ionic liquids and MEA solution[J]. *Int J Greenh Gas Con*, 2016, 47: 8-16.
- [4] Lv Bihong, Jing Guohua, Qian Yuhao, et al. An efficient absorbent of amine-based amino acid-functionalized ionic liquids for CO₂ capture: high capacity and regeneration ability[J]. *Chem Eng J*, 2016, 289: 212-218.
- [5] Seo S, DeSilva M A, Xia H, et al. Brennecke. Effect of cation on physical properties and CO₂ solubility for phosphonium-based ionic liquids with 2-cyanopyrrolide anions[J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119(35): 11807-11814.
- [6] Dai Weili, Zhang Ya, Tan Ying, et al. Reusable and efficient

polymer nanoparticles grafted with hydroxyl-functionalized phosphonium-based ionic liquid catalyst for cycloaddition of CO₂ with epoxides[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2016, 514: 43-50.

- [7] Rafat Aida, Atilhan Mert, Kahraman Ramazan. Corrosion behavior of carbon steel in CO₂ saturated amine and imidazolium-, ammonium-, and phosphonium-based ionic liquid solutions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 446-454.
- [8] Zhang Yanqiang, Zhang Suojiao, Lu Xingmei, et al. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for CO₂ capture[J]. *Chem A European Journal*, 2009, 15: 3003-3011.
- [9] Ren Jie, Wu Linbo, Li Bogeng. Preparation and CO₂ sorption/desorption of N-(3-Aminopropyl) aminoethyl tributylphosphonium amino acid salt ionic liquids supported into porous silica particles[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(23): 7901-7909.
- [10] 化学工业部上海化工研究院. GB/T6287—1986, 分子筛静态水吸附测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1986.
- [11] El-Hendawy A N A. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon[J]. *Carbon*, 2003, 41(4): 713-722.
- [12] Wang Qian, Baker G A, Baker S N, et al. Surface confined ionic liquid as a stationary phase for HPLC[J]. *Analyst*, 2006, 131(9): 1000-1005.
- [13] 杨娜, 王睿. 固载氨基化离子液体的制备及其对 CO₂ 的吸附性能[J]. *化工学报*, 2013, 64(S1): 128-132.
- [14] 杨刚胜, 曾淦宁, 赵强, 等. 负载型氨基酸离子液体的制备及其对二氧化碳的吸附性能[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(1): 107-112.
- [15] 陈义峰, 王昌松, 丁键, 等. 负载[apmim][Br]离子液体吸收 CO₂ 的性能[J]. *化工学报*, 2014, 565: 1716-1720.

收稿日期: 2016-09-14

(上接第 190 页)

- [8] Ma S C, Yao J J, Gao L. Experimental study on removal of NO using adsorption of activated carbon/reduction decomposition of microwave heating[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(15): 1811-1817.
- [9] Cha C Y, Kong Y. Enhancement of NO_x adsorption capacity and rate of char by microwaves[J]. *Carbon*, 1995, 33(8): 1141-1146.
- [10] Kong Y, Cha C Y. NO_x abatement with carbon adsorbents and microwave energy[J]. *Energy Fuels*, 1995, 9: 971-975.
- [11] Chang Y C, Dong S K. Microwave induced reactions of sulfur dioxide and nitrogen oxides in char and anthracite bed[J]. *Carbon*, 2001, 39(8): 1159-1166.

- [12] Zhang X L, Zhang Y, Wang S S, et al. Effect of activation agents on the surface chemical properties and desulfurization performance of activated carbon[J]. *Science China-Technological Sciences*, 2010, 53(9): 2515-2520.
- [13] 谢素超, 高广军. 薄壁结构吸能预测的多元非线性回归分析[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(3): 683-688.
- [14] 周晓华, 张树人, 唐斌, 等. 环保型多重掺杂 X7R 瓷料的多元非线性回归分析[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2010, 18(4): 714-721.
- [15] 张浩, 曹现雷, 唐刚, 等. 基于正交实验设计制备 Cu-CeTiO₂ 的多元非线性回归分析[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(7): 3368-3372.

收稿日期: 2016-09-12