金属掺杂对中高温 CO₂ 吸附剂结构及抗烧结性能 影响研究进展

李路路1,2,徐玉凤1,2,荆洁颖1,2,李文英1

(1.太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西太原 030024; 2.太原理工大学化学与化工学院,山西太原, 030024)

摘 要:随着环境污染问题日益严重,碳捕集、利用与封存(CCUS)技术成为缓解气候变化的重要手 段,固体吸附剂因其高效捕集能力得到了广泛的关注与应用。在固体吸附剂中,MgO和 CaO 基吸附剂 因来源广泛、价格低廉及理论吸附容量高等优点被广泛研究,但在吸附解吸循环过程中,随着循环次数 的增加,吸附剂颗粒发生聚集、孔隙减少以及比表面积降低,导致吸附剂活性明显发生衰减,限制了 MgO和 CaO基吸附剂在工业中的广泛应用。因此,提升 MgO和 CaO基吸附剂的抗烧结性能成为研 究热点,通过掺杂金属元素可以改善其稳定性。为了研究者可以更有目的地选择和设计掺杂元素,重 点总结了掺杂金属元素对 MgO 基吸附剂和 CaO 基吸附剂的不同作用机制以及不同金属元素掺杂后 对吸附剂结构和性能的影响,一方面,可以通过添加金属氧化物制备复合材料,掺杂具有高塔曼温度的 金属氧化物可以作为惰性组分阻碍吸附剂颗粒聚集和结构坍塌;掺杂富含氧空位的金属氧化物可以增 加吸附剂的氧空位促进 CO,分子的扩散和 O²⁻离子的迁移,氧空位的存在还可以构建固态离子传输通 道,在碳化过程中产生独特的3阶段机制(反应-耦合-扩散),从而提高吸附剂抗烧结能力及吸附性 能。另一方面,通过掺杂碱金属元素使得 MgO 基吸附剂和 CaO 基吸附剂发生晶格畸变,产生更高浓 度的晶体缺陷,从而提高离子迁移速率,基于表面反应提高 CO,的吸附动力学从而加快碳酸化反应速 率, 增强 CO2 吸附性能。上述不同作用机制可能在多种金属共同掺杂时同时存在对吸附剂产生影响, 并且不同的掺杂元素可能在不同的机制中起主导作用,通过合理选择和设计掺杂元素,可以显著提升 MgO和 CaO基吸附剂的抗烧结性能和吸附性能。今后,应重点关注掺杂金属后如何提升吸附剂的再 生效率及降低反应能耗、探究掺杂作用机制相同的金属对吸附性能的影响规律以及在工业应用条件下 对吸附剂进行性能评估,筛选出适合掺杂的金属元素为以后实验研究提供参考,有助于设计价格低廉 且性能良好的金属元素掺杂吸附剂,进而推进吸附剂在工业中大规模应用。

关键词: MgO 基吸附剂; CaO 基吸附剂; CO2 捕集; 掺杂; 金属元素

中图分类号:TQ424 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2025)04-0140-14

Research progress on the influence of metal element doping on the structure and anti-sintering performance of medium and high temperature CO₂ adsorbents

LI Lulu^{1,2}, XU Yufeng^{1,2}, JING Jieying^{1,2}, LI Wenying¹

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

收稿日期: 2024-11-03;策划编辑: 白娅娜;责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CBJ24110301
 基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFE0208400); 山西省自然科学基金资助项目(202303021221019); 中央高校基本 科研业务费专项资金资助项目(2022ZFJH004)
 作者简介: 李珞珞(1999—), 女, 河南项城人, 硕士研究生。E-mail: 2023520997@link.tyut.edu.cn

通讯作者:荆洁颖(1985—), 女, 山西襄汾人, 教授, 博士。E-mail: jingjieying@tyut.edu.cn

引用格式:李路路,徐玉凤,荆洁颖,等.金属掺杂对中高温 CO₂ 吸附剂结构及抗烧结性能影响研究进展 [J].洁净煤技术, 2025, 31(4): 140-153.

LI Lulu, XU Yufeng, JING Jieying, et al. Research progress on the influence of metal element doping on the structure and anti-sintering performance of medium and high temperature CO_2 adsorbents[J].Clean Coal Technology, 2025, 31(4): 140–153.



Abstract: With the increasing severity of environmental pollution, carbon capture, utilization, and storage technology has become a crucial means to mitigate climate change. Magnesium oxide (MgO) and calcium oxide (CaO) based adsorbents have been widely studied due to their advantages of widely available sources, low cost, and high theoretical adsorption capacity. However, as the adsorptiondesorption cycle progresses, the adsorbent particles undergo agglomeration, decreased pore volume, and reduced specific surface area, leading to a significant decrease in adsorbent activity, limiting the widespread application of MgO and CaO-based adsorbents in industry. Therefore, enhancing the anti-sintering performance of MgO and CaO-based adsorbents has become a research hotspot, which can be improved by doping metal elements. In order to enable researchers to select and design dopant elements more purposefully, this work summarized the different action mechanisms of doped metal elements on MgO-based adsorbents and CaO-based adsorbents, as well as the effects of different metal elements on the structure and performance of adsorbents. On the one hand, composite materials can be prepared by adding metal oxides, and the doped metal oxides with high Tamm temperature can act as inert components to inhibit adsorbent particle agglomeration and structural collapse. Doping metal oxides rich in oxygen vacancies can increase the number of oxygen vacancies on the adsorbent, promoting the diffusion of CO₂ molecules and the migration of O²⁻ ions. The presence of oxygen vacancies can also build solid ion transport channels, leading to a unique three-stage mechanism (reaction-coupling-diffusion) during carbonation, thereby enhancing the anti-sintering ability and adsorption performance of the adsorbent. On the other hand, doping alkali metal elements causes the crystal lattice distortion of MgO-based adsorbents and CaO-based adsorbents, resulting in the formation of higher concentrations of crystal defects, thereby enhancing ion migration rates and improving the adsorption kinetics based on surface reactions, thereby accelerating the carbonation reaction rate and enhancing CO₂ adsorption performance. The different mechanisms may simultaneously exist in the reaction. In the future, it is crucial to concentrate on enhancing the regeneration efficiency of adsorbents and minimizing energy consumption during reactions following metal doping. Additionally, investigating the influence patterns of metals with similar doping mechanisms on adsorption performance is essential. Furthermore, evaluating the performance of adsorbents under industrial application conditions will facilitate the selection of appropriate metal elements for subsequent experimental studies. This approach will aid in designing cost-effective and high-performance metal-doped adsorbents, thereby advancing their large-scale industrial application. Key words: MgO-based adsorbents; CaO-based adsorbents; CO₂ capture; doping; metal elements

0 引 言

《2023年全球碳排放报告》指出 2023年全球 碳排放量达到 374亿t,再创历史新高^[1]。CO₂是光 合作用的重要原料,有利于提高农作物的产量,但 随着人口数量的增加,工业迅猛发展,以及煤、石 油、天然气的大量燃烧等原因,导致 CO₂排放量显 著增加,未来几十年内仍需持续消耗化石燃料为工 业生产提供能源^[2]。碳捕集、利用与封存(CCUS) 技术成为缓解气候变化的重要手段,CO₂捕集是整 个技术过程中关键的一步。

CO₂固体吸附剂因具有温度工作范围广(室温 ~900 ℃)、不易腐蚀设备、循环使用过程中废弃 物较少且易处理等优点具有良好的应用前景。其 中,CO₂固体吸附剂根据其吸附温度可以分为3种 类型,低温吸附剂(低于 200 ℃),中温吸附剂 (200~400 ℃)和高温吸附剂(高于 400 ℃)^[3]。 低温吸附剂通过物理相互作用捕集 CO₂,适用于工 业烟气 CO₂处理以及合成气中 CO₂的分离和净 化,常用的低温吸附剂包括碳基材料、金属有机框 架(MOFs)、多孔聚合物和分子筛等,其具有较 高的比表面积和吸附能力,以及易调节的孔道结构 和表面结构等优点,一般在高压条件下低温固体吸 附剂吸附效果更佳,但该条件下对于气体选择性较 低,且吸附剂中部分配位键易被气流中的水分水 解,对 CO2吸附影响较大^[4]。CO2中温固体吸附剂 用于甲醇重整制氢和吸附强化水煤气变换反应中, 能够原位移除 CO₂,促使反应正向进行,具有广阔 应用前景^[5]。常用的中温固体吸附剂包括类水滑石 材料、氧化镁等。类水滑石材料具有高比表面积和 丰富的碱性位点,但其氢键堆积结构限制了其吸附 容量且工业废气中氮硫氧化物对 CO,吸附性能有着 比较复杂的影响;纯 MgO 吸附剂由于比表面积较 小,缺少基础活性位点以及固有的高晶格焓使其在 实际应用中受到限制,因此,中温吸附剂需要优先 解决其吸附能力低和循环稳定性差的问题。高温吸 附剂在高温烟气处理和吸附强化甲烷重整反应中必 不可少,作用时无需冷却,对降低能耗具有重要意 义。常用的高温吸附剂主要包括硅酸盐基吸附剂、 锆酸盐基吸附剂、CaO等,高温固体吸附剂具有较 高的 CO₂ 吸附活性和选择性,可实现高温下直接吸 附,但随着循环次数的增加,吸附剂不可避免地出 现烧结和团聚现象,在一定程度上限制了其循环稳 定性。

在实际工业应用中,中高温吸附剂与低温吸附 剂相比,不仅工作温度高使得吸附动力学和反应速 率得到提高,而且可以直接处理高温气流省去了冷却步骤,这有助于节约能源并降低成本。MgO和CaO因原料来源广泛、成本低以及理论吸附容量高(分别为~25 mmol/g和~17 mmol/g)等优点,被广泛应用于CO₂捕集^[6]。但2者存在实际吸附容量有限,循环稳定性差,易团聚烧结等问题,使其在CO₂高效捕集应用中受限。在实现"碳达峰"和"碳中和"目标的背景下,提高MgO和CaO基吸附剂不仅具有重要理论意义,也具有实际的工程应用价值。MgO和CaO吸附剂碳酸化实质是CO₂扩散、CO₃²⁻和O²⁻的迁移及碳酸盐的生成,烧结的实质是吸附剂颗粒间团聚、孔结构坍塌堵塞,造成吸附剂乳隙率和比表面积的降低。

掺杂改性可以对吸附剂的结构和性能进行 调控,是提高吸附剂抗烧结性能研究的有效方法之 一^[7]。从金属元素对吸附剂的作用机理角度来看可 分为2类:①添加金属氧化物制备复合材料。一方 面,可以利用 Zr、A1 等塔曼温度较高的金属氧化 物对吸附剂进行掺杂改性。塔曼温度是固体的离 子、原子或分子获得足够能量进行整体迁移并参与 固态反应和烧结的最低温度^[8-9]。这些金属氧化物可 以作为惰性组分起到支撑作用, 使吸附剂在高温再 生过程中保持较好的孔隙结构, 惰性组分也可在吸 附剂表层或内部产生物理阻隔作用,阻碍晶体的聚 集长大,能有效地缓解和防止吸附剂的烧结和失活 现象,明显地改善CO2的稳定性。另一方面,利 用 Ce、Mn、La 等富含氧空穴的组分对吸附剂进行 掺杂改性,促进 CO2 的扩散和 O2-的迁移,可以通 过增强吸附剂对 CO, 的吸附来提高吸附剂的吸附容 量和吸附剂稳定性^[10]。② 碱金属掺杂改性。MgO 和 CaO 掺杂碱金属后吸附剂表面的碱性吸附位点增 多且产物层缺陷浓度增加,基于表面反应提高 CO_2 的吸附动力学,从而提高吸附剂的循环稳定性^[11]。

笔者针对不同金属元素掺杂改性 MgO 和 CaO 基吸附剂的作用机理,总结了吸附剂烧结机理及影 响因素。综述并分析了不同金属元素的特点、用于 掺杂改性的优缺点,并对未来的研究方向进行展 望,期待为工业选择金属元素掺杂改性制备高抗烧 结性能的 MgO 和 CaO 基吸附剂的研究提供参考。

1 烧结机理及影响因素

1.1 MgO 基吸附剂

纯 MgO 吸附剂在实际应用中 CO₂ 吸附容量很低,一方面因为 MgO 具有高晶格焓, Mg─O 键要 解离成相互作用较弱的 [Mg²⁺...O²⁻] 离子对需要吸 收能量较高,限制了其碳酸化反应速率,如图 1a 所 示;另一方面由于在碳酸化过程 MgO 吸附 CO₂反应生成 MgCO₃,产物覆盖在未反应的 MgO 颗粒表面,阻碍了内部氧化镁与 CO₂进一步反应,如图 1b 所示。CO₂ 吸附能在很大程度上取决于 MgO 表面的 CO₂ 覆盖率,当表面覆盖率较高时静电排斥会破坏吸附的稳定性。一旦在 MgO 表面上形成致密的碳酸盐层,气体扩散会逐渐受到抑制。同时,生成的产物 MgCO₃体积膨胀又存在阻碍碱性活性位点的情况,致使吸附剂 CO₂ 吸附容量降低。因此,在吸附解吸循环过程中,MgO 吸附剂吸附容量降低可以归因于 MgO 在吸附过程中形成致密的 MgCO₃外壳阻碍 CO₂ 扩散与内部 MgO 反应,使吸附剂不能完全吸附;在煅烧过程中 MgCO₃分解不完全,如此反复导致 MgO 吸附剂烧结,CO₂ 吸附能力的衰减。



图 1 MgO 与 CO₂ 吸附反应路径 DFT 能量示意和 MgO 表面 碳酸盐致密层的形成示意^[12]

Fig. 1 Schematic diagram of DFT energy for the adsorption reaction path of MgO with CO_2 and schematic diagram of the formation of a dense carbonate layer on the MgO surface^[12]

MgO 前驱体和制备条件的不同会影响 MgO 晶 粒尺寸、比表面积和孔隙结构,进而影响其 CO₂ 吸 附性能。敖乾等^[13] 在相同温度下煅烧 3 种前驱体 (MgC₂O₄、Mg(OH)₂和 4MgCO₃·Mg(OH)₂),发 现前驱体平均分子量越大,多孔结构越发达,制得 的氧化镁孔径越大,CO₂ 吸附速率越快,吸附容量

越大, 抗烧结性能越好。TAN 等^[14] 通过在不同煅 烧气氛和温度下煅烧草酸镁制备 MgO 吸附剂并研 究了煅烧条件对其结构性能关系的影响。结果表明 与在流动的 N,和静态空气中煅烧相比,在流动的 CO, 中煅烧将使吸附剂具有最小的 MgO 晶体尺 寸,使得吸附剂在边缘和角落提供更多的 O²⁻活性 位点,以增强 CO2吸附能力。因此,在流动的 CO2 中煅烧制备的 MgO 晶体的抗烧结能力较强。 CO,吸附容量随着煅烧温度的升高呈现先增加后降 低的趋势。在 500 ℃ 下在流动的 CO2 气流中煅烧的吸 附剂表现出最高的 CO₂ 吸附能力,为 5.09 mmol/g。 这是由于在较低的煅烧温度下前驱体几乎不能完全 分解形成多孔结构,可用于 CO2吸附的基本活性位 点有限,而在较高的煅烧温度下将导致 MgO 晶体 烧结、孔隙结构堵塞和 O²⁻碱性活性位点的损失, 导致 CO₂ 吸附能力下降。除了制备条件外,吸附气 氛湿度也会造成吸附剂的性能差异。李慧赢^[15] 探究 了低温下不同烟气相对湿度对氧化镁吸附 CO,效果 影响,结果表明少量水分的存在会提高吸附速率,原 因在于 CO,与水在吸附剂表面可以形成酸性蒸汽 使 Mg²⁺和CO₃²⁻溶解在水层, CO₂微溶于水中更快 速的进入吸附剂孔隙;但水分含量过多时,会对吸 附 CO,产生不利影响,这是因为 CO,与水分子之 间会存在吸附竞争,导致氧化镁表面形成较厚液 膜,不利于 CO2 吸附。

1.2 CaO 基吸附剂

在实际应用中,随着吸附/解吸循环次数的增 加 CaO 吸附剂烧结是其反应活性降低的主要原因。 SHI 等^[16]提出了 CaCO₃ 分解和 CaO 烧结的改良的 孔颗粒模型,如图2所示,发现烧结是与煅烧同时 发生的现象,在高温下 CaCO₃分解形成 CaO 晶 粒,分解反应的分解表面会逐渐向吸附剂颗粒中心 移动;随着分解反应进行 CaO 晶粒相互接触并开始 团聚生长, CaO 烧结逐渐影响孔结构, 使得 CaO 的 多孔结构不断坍塌恶化,最终使得吸附剂的高反应 性的微孔结构转变为烧结后形成的大孔结构^[17]。 CARLOS 等^[18] 对其烧结机理进行了研究发现在任何 CaO和CO2碳酸化/煅烧循环反应中得到的CaO转 化率极限,都可以用小孔隙的孔隙率降低和大孔隙 的孔隙率增加来解释。BAZAIKIN等^[19]研究发现 CaO 烧结通过晶格扩散机制进行,相邻 CaO 颗粒之 间的颈部变厚随后形成的 CaO 晶粒网络, 使结构趋 于致密化。因此,吸附剂烧结引起 CaO 小颗粒生长 成大颗粒,相应地减少了吸附剂活性比表面积,进 而导致吸附性能衰减。

由于 CaCO₃ 的分解温度 (825 ℃) 高于其烧结温



Fig. 2 Schematic diagrams of the pore evolution model^[16]

度 (771 ℃)^[20-21],在吸附解吸循环过程中,煅烧温度 越高,加热速率越快,反应循环次数越多,CaO基 吸附剂发生烧结越严重,将引起吸附剂的微观结构 和反应活性发生改变,导致 CaO 颗粒尺寸增加和比 表面积降低,致使吸附能力降低甚至失活。TIAN 等^[22] 通过反应分子动力学模拟研究 CaO 和 CaCO3 颗粒的烧结机理。研究发现随着温度的升高,烧结 程度变得严重。这是由于在相同煅烧时间内,烧结 所引起的孔隙收缩和大孔增长幅度随温度升高而加 剧,活性比表面积随着温度的升高而减小,使内部 CaO 颗粒难以与 CO₂ 反应^[23]。CO₂ 浓度较高时, 吸 附剂颗粒会有更多机会与 CO,分子发生反应。 ZENG 等^[24] 研究了 Fe₂O₃ 掺杂 CaO 颗粒体系的烧结 和固态反应特性,结果表明与低加热速率相比,高 的加热速率增加了颗粒表面积的收缩,说明较高的 加热速率会导致烧结增强。吸附剂颗粒尺寸也会影 响吸附剂抗烧结性能。SHI 等^[16] 模拟了在相同的初 始孔状态和煅烧温度下 500 和 100 µm 两种粒径颗粒 的比表面积变化情况,结果表明颗粒大小越小,总 分解时长越短且较小粒径在分解完成后具有更丰富 的比表面积;模型预测进入烧结阶段发现颗粒尺寸 越小,比表面积衰减越快,孔隙结构崩溃得越快, 但比表面积的快速衰减在分解结束时被较小尺寸颗 粒的更丰富的比表面积状态部分抵消。因此,相同 条件下,小颗粒吸附剂抗烧结性能更好。除了煅烧 温度、加热速率、煅烧时间和颗粒尺寸外,反应器 中气氛组成也会影响吸附剂抗烧结性能。GUO 等^[25] 探究了水蒸气对 Ca-Al 混合氧化物碳化和脱碳循环 过程中 CO, 捕获性能的影响。结果表明 Ca-Al 混合 氧化物在1%蒸汽下第1次循环后CO,吸附能力为 59.1%,在220次循环后,CO2吸附能力仍保持 55.6%,表明具有出色的耐久性。这是由于适量水 蒸气的存在促进 CO2 在碳化阶段在产物层中的扩 散,加快了煅烧阶段 CaCO3 的分解速率,并有助于 吸附剂疏松和多孔结构的形成,这些均有利于 CaO 后续碳酸化反应。此外,当水蒸气体积分数增 至 1.9% 时观察到吸附剂形貌相对紧凑,表明在此浓 度下水蒸气会加速吸附剂烧结。MARZIEHOSSADAT 等^[26]研究了碳酸化/煅烧过程中添加水蒸气对 CaO 基吸附剂的影响。研究发现在碳酸化阶段引入 水蒸气能够显著提升吸附剂的反应性。而在煅烧阶 段水蒸气的存在会对吸附剂有正向或负向影响:引 入 9.5% (体积分数)的水蒸气时吸附剂在前 9 个循 环中的 CO₂ 捕获能力得到有效提高,这主要归因于 煅烧过程中水蒸气的存在导致大孔结构的形成和比 表面积的减小,较大的孔可以降低由碳酸盐层在表 面形成引起的扩散阻力,从而增加 CO₂ 吸附反应 性;较低的比表面积会导致 CaO 转化率降低。随着 烧结程度加剧,9个循环后增强 CO2 通过大孔扩散 的积极影响无法补偿减少比表面积的负面影响,导 致后续循环的中 CO2 捕获能力较低。但引入的水蒸 气体积分数降低至 2.3% 时吸附剂反应性变差,这 是因为 2.3% 水蒸气的存在不足以形成具有更大孔 隙的多孔结构,反而加速了吸附剂局部烧结来减小 表面积。因此,低体积分数水蒸气对提高吸附剂抗 烧结性能作用具有一定局限性。

2 金属氧化物作为惰性组分抑制烧结

氧化镁虽然具有较高的理论 CO2 吸附容量 (24.8 mmol/g(CO₂/MgO)),但在实际应用中, 纯 MgO 对 CO₂ 的吸附容量很低。这是由于在反应 过程中致密 MgCO3产物层阻碍内部 MgO吸附 CO2 且吸附剂不可避免的发生烧结,经多次吸-脱 附后吸附性能显著降低^[27]。CaO 也具有较高的理论 CO₂吸附容量 (17.86 mmol/g (CO₂/CaO)), 但由 于 CaCO₃ 的分解温度高于其塔曼温度(529 ℃), 随着碳酸化和煅烧反应次数的增加, CaO 基吸附剂 发生烧结,长时间的烧结将引起吸附剂的微观结构 和反应活性发生改变,导致 CaO 颗粒尺寸增加和比 表面积降低,导致吸附剂吸附能力降低甚至失活。 因此,在 MgO/MgCO3和 CaO/CaCO3中引入均匀 分散的高塔曼温度的物质,有助于阻止吸附剂晶粒 的聚集,为下一次有效碳酸化保留反应表面积。相 反,没有引入惰性载体的吸附剂在反应过程中吸附 剂晶粒生长,多孔结构消失,会更快地产生烧结现 象。选择的惰性材料通常满足以下条件:① 自身结 构稳定;②载体具有较高的塔曼温度(约为熔点的





2.1 MgO 基吸附剂

采用惰性材料掺杂会使吸附剂的形态和结构得 到有利的改变,使用不同制备方法掺杂不同金属元 素制备的 MgO 复合吸附剂的 CO₂ 吸附容量和循环 稳定性可在不同程度上得到提高^[29-32]。

Al₂O₃不仅具有较高的塔曼温度,还具有发达 的孔隙结构和较大的比表面积,掺杂 Al₂O₃后 MgO 基吸附剂将会暴露出更多 CO2 吸附位点,从 而提高吸附剂的吸附容量和循环稳定性。NIU等^[33] 以碳球为模板,通过牺牲模板法制备了 Al 掺杂的空 心 MgO 基球形吸附剂。研究发现, Al 掺杂后吸附 剂的微晶尺寸和平均粒径明显减小,平均粒径从 1.53 μm 的下降至 0.63 μm, 平均粒径减小有助于缩 短 CO, 的扩散距离并增加吸附剂与 CO, 之间的接 触面积。表明 Al 掺杂后可作为屏障阻止微晶颗粒的 生长,提高 MgO 的抗烧结能力。当 Mg/Al 摩尔比 为10时,吸附剂的CO2吸附容量7.75 mmol/g。多 壳层的空心结构可以有效抵抗在吸附/脱附过程中因 体积改变所产生的机械应力,实现吸附/脱附循环过 程的稳定^[34]。通过掺杂高塔曼温度的金属氧化物或 碳材料制备 MgO 基复合吸附剂具有比表面积大、 表面活性强的优点,但其仍受 MgO 高晶格能的限 制,阻碍了 CO₂ 实际吸附容量的提高。

为了降低 MgO 的晶格能,研究者们将惰性组 分和熔盐共掺杂来提高复合吸附剂的吸附性能^[6]。 JEON 等^[35] 制备了 Al₂O₃ 负载的共晶混合物促进的 MgO 基吸附剂并对其进行了实时 CO₂ 吸附观察, 以确定 Al₂O₃ 负载物在吸附过程中的作用。结果样 品表现出稳定的吸附再生循环性能,并在 12 次循环 后保持~13% 的容量。这归因于 Al₂O₃ 存在使 MgCO₃ 的析出过程是沿着吸附剂表面形成分离的蘑菇状分 支,在再吸收过程中也观察到相同的蘑菇状形态,

与无 Al₂O₃存在的吸附剂的表层有显著不同。 Al₂O₃的掺入改变了吸附剂表面特性,重新分布了 三相边界,并将 MgCO₃的形成引导至 MgO 活性位 点,从而避免了 MgCO3 团聚并提高吸附剂的循环 稳定性。与 Al₂O₃相比, CaCO₃塔曼温度较低,但 对提高复合吸附剂的稳定性具有其独特的作用方 式。CUI等^[36]发现可以通过添加 CaCO,来提高 Na₂CO₃ 掺杂的 MgO 基吸附剂的 CO₂ 吸附速率和稳 定性。制备的 AMS-Mg95-Ca5 表现出最高的稳定 性, 其初始 CO2 吸附容量为 0.6 g/g, 经历 30 次吸 附解吸循环后其吸附容量稳定在 12.73 mmol/g。将 一定量的 CaCO, 掺入 AMS-MgO 中得到的复合吸附剂 的 CO₂ 捕获性能大大提高,主要是由于 CaMg(CO₃)₂ 的快速形成和板状结构本身:前者使吸附速率加 快,后者使循环稳定性更好。KWAK 等^[37] 通过机 械混合法制备复合吸附剂,对添加 ZrO2提升 Na₂CO₃ 掺杂的 MgO 基吸附剂的 CO₂ 吸附性能进行 测试。结果表明 ZrO2 的掺杂使 MgO 转化率提高 50%,碳酸化速率提高350%,重复吸收和解吸循环 的耐久性提高 20%。吸附剂中的 ZrO2 含量越高, Na₂CO₃和 MgO 的分散程度就越高,并且可以接触 到的活性位点越多。ZrO,提供了一个大的表面使 得 Na₂CO₃和 MgO 广泛而均匀地分布,确保大部 分 MgO 与 Na_2CO_3 接触, 增强的 CO_2 吸附和解吸 动力学。此外,ZrO2的存在有效防止了活性组分 在 CO₂ 吸附和解吸过程中聚集现象,从而提高吸附 剂的循环稳定性。

2.2 CaO 基吸附剂

惰性载体对 CaO 基吸附剂的作用是将 CaO/ CaCO3颗粒彼此分离,以阻止 CaO/CaCO3颗粒的 聚集,从而达到延缓吸附剂烧结的目的,如图4所 示。至今,文献中报道了十几种惰性载体来提高 CaO基吸附剂的循环稳定性,如 Al₂O₃、MgO、 La2O3、MnO2、TiO2、CeO2和 ZrO2等。其载体根 据其与 CaO 的反应活性可分为 2 种类型。一类是 不与 CaO 发 生 反 应 的 惰 性 载 体 , 如 MgO^[38]、 La₂O₃^[39]等。这些载体作为介质分布在 CaO 颗粒 中,并作为原子骨架在循环过程中维持吸附剂的高 CO, 捕获能力。另一类金属氧化物掺入 CaO 基吸附 剂中,与 CaO 反应形成新的固溶体,如 Al₂O₃和 ZrO₃,相应的产物为 Ca₃Al₂O₆^[40]、Ca₁₂Al₁₄O₃₃^[41]和 CaZrO₃^[42]。与第2类惰性载体相比,第1类惰性载 体因掺入后不会降低吸附剂中活性组分 CaO 的含量 而具有优势。

MgO 在高温下不参与碳酸化反应, 仅起到支撑 吸附剂结构的作用。韩蕙宇^[44] 探究了掺杂金属

Mg对 CaO 基吸附剂的吸附性能的影响,发现掺 Mg吸附剂的表面积比纯 CaO吸附剂分别高 9.2 倍,平均孔径比纯 CaO 吸附剂小 63.7%,说明掺杂后 吸附剂平均孔径较小,大孔的数量较少,吸附剂的 孔道分布相对较均匀,从而提高吸附剂的循环稳定 性。FENG 等^[45] 通过蔗糖水热反应制备了新型多壳 层 Mg 修饰的 CaCO₃ 微球,通过调控蔗糖浓度、反 应温度、反应时间以及 Ca/Mg 摩尔比合成不同尺寸 和层数的吸附剂。三壳层空心微球结构促进了 CO2扩散,并缓冲了碳化/煅烧过程中体积变化的机 械应力。结果表明,微球尺寸越小且壳层数越多, 越有利于提高 CO2 的吸附性能, Ca/Mg 摩尔比为 16、微球尺寸为 600 µm 的三壳层吸附剂表现出良好 的高温 CO2 吸附性能和快速的吸附动力学, 经 过50次碳化/煅烧循环后,吸附量可达0.51 g/g (CO₂/ads), 仅需 3 min 即可达到初始最大吸附量 的 92.4%。MgO 的存在有效缓解孔结构坍塌和吸附 剂烧结现象,提高了 CaO 基吸附剂的循环稳定性。



Fig. 4 Schematic diagram of the mechanism of introducing inert materials^[43]

在众多惰性载体中, Al₂O₃因为具有较高的塔 曼温度、成本低以及热稳定性好等优点被广泛研 究。其作用机理主要是在制备吸附剂的过程中添加 Al₂O₃前驱体,该前驱体与 CaO 在高温下反应生成 高稳定性的 Ca-Al 混合氧化物载体骨架,氧化物骨 架使得吸附剂中的 CaO 颗粒均匀分布,有效延缓并 改善了吸附剂在多次循环吸附解吸 CO2 时的烧结现 象。高温下生成的 Ca-Al 化合物包括 Ca₃Al₂O₆^[46]、 $Ca_9Al_6O_{18}^{[47]}$ 以及 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}^{[48]}$ 等,这些化合物的 合成温度、结构稳定性以及化学性质不同,从而对 掺杂后 CaO 基吸附剂的改性作用程度也不相同。 JING 等^[49] 采用改进的溶胶凝胶法制备了金属 Al 掺 杂 CaO 基吸附剂,探究了金属掺杂对吸附剂结构及 吸附性能的影响。CaO 基吸附剂掺杂 Al 后在 800 ℃ 煅烧温度下得到的吸附剂吸附容量最高,是因为形 成了非晶态的 Al₂O₃, Al₂O₃阻碍了 CaO 颗粒的烧 结,强化了 CO2 传质。吴爽等^[50] 通过吸附剂失活数 学模型验证 CaO 吸附剂的烧结是不可逆的,掺杂 Al₂O₃可以抑制其烧结也可保持 Ca-Al 吸附剂的再 生活性。ZHOU等^[51]研究发现掺杂Al₂O₃后,其存 在形式与制备过程中使用的钙和铝的前驱体有关, 使用 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 作为前驱体时吸附剂中检测 到 Ca₉Al₆O₁₈的衍射峰,使用 AlCl₃·6H₂O 作为前 驱体时吸附剂中检测到 Ca12Al14O33 的衍射峰,发现 不同前驱体制备出的 CaO-Al₂O₃ 体系中, Ca²⁺向 Al₂O₃晶格中扩散阻力不同,就固态反应而言,首 先会形成 Ca₁₂Al₁₄O₃₃,如果 Ca²⁺可以继续扩散到 Ca12Al14O33 中,则可以产生 Ca9Al6O18。形成惰性支 撑材料的可能机制如图 5 所示, 第 3 步到第 4 步的 反应取决于前驱体的种类。TONG 等^[52] 通过不同制 备方法及前驱体制备了 Ca12Al14O33 负载的复合材 料,证实了 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 可以抑制钙基材料的烧结。 当制备温度超过1000 ℃时, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 会与 CaO 反应生成 Ca₃Al₂O₆虽然 Ca₃Al₂O₆也可以作为惰性 组分提高吸附剂的稳定性,但 Ca12Al14O33 因其合成 温度较低而具有更低的制备成本。此外,制备温度 低不易引起 CaO 的烧结,有利于复合材料获得较高 的 CO₂ 捕集性能。因此,采用 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 作为复 合材料中惰性支撑的文献报道更多。由于第2类惰 性载体掺入后会消耗部分 CaO 使活性组分含量降 低,因此在保证惰性载体均匀分散的基础上,惰性 载体的掺杂量不宜过高,否则会降低吸附剂中活性 组分含量致使吸附性能下降。

钙前驱体 $-CO_2$ $CaCO_3$ $-CO_2$ CaO+ 铝前驱体 $-H_2O$ Al_2O_3 $-CO_2$ CaO Al_2O_3 $-CO_2$ CaO Al_2O_3 CaO_4O_{18} 图 5 惰性支撑材料的形成机制^[51]

Fig. 5 Mechanism of formation of inert support materials^[51]

ZrO₂本身具有较高的塔曼温度,ZrO₂掺杂 CaO后经过高温煅烧会形成CaZrO₃,CaZrO₃也具 有高的熔点,CaZrO₃均匀分散在CaO晶粒间,构 成稳固的支撑骨架,能有效抑制吸附剂烧结,提高 吸附剂的循环稳定性。MOHAMMADI等^[53]将Ti、 Al、Cu和Zr分别掺入CaO中制备得吸附剂并对其 进行CO₂吸附解吸循环测试。结果表明Al掺杂的 CaO表现出良好的吸附性能,但经历10次循环后 Al掺杂的CaO基吸附剂的CaO转化率在经 历10次循环后仍保持在初始转化率87%左右,表 现出较Al₂O₃掺杂更优的稳定性。李清^[54]采用改进 的溶胶凝胶法制备了Zr掺杂CaO基吸附剂,当 Ca/Zr摩尔比为3时,吸附剂的吸附容量由初始的 4.33 mmol/gs经历20次吸附解吸循环后仅下降为 4.26 mmol/gs,表现出良好的稳定性。研究发现这是 由于 CaZrO₃ 不仅塔曼温度较高而且受热体积膨胀 率极小,能有效减弱 CaO 颗粒在吸附解吸循环过程 中的体积膨胀,但 ZrO₂的价格相对较高,可能会 增加吸附剂的制备成本。

3 金属元素掺杂增加氧空位提升 CO₂ 捕集 性能

金属氧化物在高温、还原处理等特定的外界环 境下会导致晶格中的氧脱离,氧脱离进而形成氧空 位,氧空位的存在对材料性能有广泛的影响,在金 属氧化物吸附剂中,氧空位可作为离子或电子的传 输通道^[55]。因此,掺杂金属元素使吸附剂中氧空位 增多有利于提升离子 O²⁻扩散和 CO₂ 迁移能力^[56], 有效提高吸附剂吸附 CO₂ 捕集性能。

3.1 MgO 基吸附剂

CeO₂、La₂O₃和 Fe₂O₃等物质掺杂 MgO 基吸附 剂时,不仅能作为惰性组分提高循环稳定性,还可 以增加 MgO 基吸附剂的氧空位,但由于 3 者电子 结构不同,其对应的增强 CO₂ 吸附机制有所不相同。

Ce具有4f电子轨道性质可以表现出+4价 或+3 价。CeO2 的氧化还原循环是指 Ce3+和 Ce4+的 可逆转变, Ce³⁺的形成促进了氧离子从本体相迁移 到表面, Ce³⁺的存在还会导致材料表面的电荷不平 衡、氧空位和不饱和化学键。CeO,的氧化还原循环 过程伴随着晶格中释放氧原子产生氧空位。在 MgO和CO₂之间的碳酸化反应中,氧空位不仅促 进了表面氧的活化和 CO2 向 CO32-的转化、还增强 了 O^{2-} 离子扩散和 CO_2 的迁移能力。YU 等^[30] 采用 尿素共沉淀法制备了一系列 CeO2 掺杂 MgO 基吸附 剂,结果表明 CeO2-MgO 吸附剂在 15 个 CO2 吸附 -解吸循环过程中均表现出比 MgO 更优的吸附容量 和循环稳定性。在掺杂 CeO2 的情况下, CO2 吸附 容量的增加可归因于结构的变化和 MgO 相碱度的 增加。HUANG^[57]采用溶胶-凝胶燃烧法合成了负载 在 Ce/Zr 载体上 MgO/熔盐复合吸附剂。结果表明 随着 CeO。负载量的增加,吸附剂从多孔泡沫状变 为壳体结构。此外, CeO2通过在其晶格中释放氧气 产生氧空位,为 CO2 扩散提供了额外的扩散途径,促 进 O^{2-} 的迁移。通过DFT计算证实,在MgO(100) 表面,少量电荷从表面转移到 CO,分子;负载金属 氧化物后,表面氧原子富集电荷量增多,当CO2吸 附在 CeO₂-MgO(100)上时, 电子从 CO₂ 中碳原 子转移到 CO₂和 MgO 的氧原子中,并从 Ce 转移 到 CO₂ 中的氧原子,这一现象意味着吸附剂表面电 子转移能力得到增强,高O²⁻迁移速率和高塔曼温

度(1064 ℃)在增强 MgO 对 CO₂ 的吸附能力和稳 定性具有很大潜力。

氧化镧和氢氧化镧等 La 物质经常被用作助剂, 以提高功能材料中的碱度和增加氧空位, JIAN 等^[38] 对 La 掺杂的 MgO 基吸附剂的物理化学特性研究发 现, CO,吸附能力的增强可归因于掺杂后具有较大 的比表面积和孔体积,提供了更多的碱性位点,露 在表面的丰富的氧空位有效地提高了吸附剂碱度强 度。La 掺杂量在 0~4% 内, 随着 La 掺杂量的增 加,吸附剂比表面积和碱性位点总数都呈现先增大 后减小的趋势,适当的 La 掺杂可以有效抑制 MgO 颗粒的团聚,同时提供更活跃更稳定的吸附位 点。未掺杂 La 时,吸附剂表面分布着许多大小不一 的孔洞且连接处壁面较薄;掺杂1%的La时吸附剂 呈现小碎块状;继续增加 La 含量吸附剂呈现片状结 构。当La含量为2%时,吸附剂具有良好的层状 结构,并且厚度相较掺杂量为3%和4%时的较薄 且比表面积较大,此时 CO2 的吸附容量达到最大值 (1.18 mmol/g),经过 16 次 CO₂ 吸附-脱附循环后 仍保持在 0.72 mmol/g,具有良好的稳定性。GUO 等^[58] 深入研究了 La-Mg 复合氧化物中 La₂O₃ 含量对 吸附剂 CO2 捕集性能的影响。结果表明氧空位浓度 随着 La 掺杂量的增加而增加, La 的掺杂量越多, 在 MgO 表面产生的结构缺陷越多^[59],使得更多的 晶格氧转化为氧空位,从而更多的氧空位能提升 O²⁻离子扩散和 CO₂ 迁移能力,但随着复合材料中 La₂O₃含量的增加, CO₂吸附能力先增大后下降。 La₂O₃的掺杂量过多时,由于La₂O₃的偏析形成, 对样品的碱度增强效果越来越小。因此,金属元素 的掺杂量过多或过少对吸附剂性能的提高的作用 不大。

Fe₂O₃ 作为分散剂和催化剂,由于其特殊的催 化特性和化学活性,可以增强 MgO 吸附剂的 CO₂ 吸附性能。GONG 等^[60]使用甲醇蒸发诱导表法 制备了 Fe₂O₃ 进一步修饰 AMS 掺杂的 MgO 基吸附 剂。结果发现掺杂 Fe 质量分数为 2% 时,复合吸附 剂表现出良好的耐久性,在 20 次吸附解吸循环后吸 附容量为初始的 50.3%。随着 Fe 的增加,未掺杂 Fe₂O₃ 时 Mg100-AMS10 的吸附容量为 9.21 mmol/g, 而掺杂 Fe 质量分数为 10% 时具有最大 CO₂ 吸附容 量高达 15.61 mmol/g,是商业 MgO (<0.24 mmol/g) 的 65 倍。随着 Fe₂O₃ 含量继续增加,复合吸附剂的 碳酸化速率和吸附容量显著下降,可能是由于过量 的 Fe₂O₃ 覆盖了 MgO 表面的碱性位点。因此,适当 的 Fe 掺杂含量可以显著提高吸附剂的碳化速率并保 持较高的碳化能力且避免经济浪费。DFT 计算结果 发现由于 Fe 原子外围的 3d 电子具有强催化能力可 以通过将 CO₂转化为高化学活性阴离子(CO₂)来 激活 CO₂。CO₂前弯曲程度略大于 CO₂,并优先与 MgO 的 O 原子键合。因此,当在 MgO 晶格中掺入 Fe 原子后,其晶格参数和表面电势场受到 Fe 原子 的活性 3d 电子影响,导致 CO₂吸附能增强且向 CO₂转移的电荷增多。

3.2 CaO 基吸附剂

不同金属的掺杂能在不同程度上改善 CaO 基吸 附剂的吸附容量和循环稳定性。常用于单掺杂 CaO 基吸附剂的元素有 Ce、Fe 和 Mn 等过渡金 属,这是由于过渡金属 d 轨道电子丰富,有多种价 态易发生电子转移。

CeO2不仅可以抑制 CaO 晶粒长大和聚集,延 缓 CaO 的烧结。而且作为镧系元素,掺杂 CeO,可 以增强吸附剂表面碱度。此外,当 CeO2 中 Ce 离子 被 Ca²⁺离子取代, CeO, 和 CaO 相互作用可以促进 O²⁻的产生,促进 CaO 的碳酸化反应^[61]。李清^[54]使 用改进的溶胶凝胶法制备了 CeO2 掺杂改性的 CaO 基吸附剂,当 Ca/Ce 摩尔比为 15 时,吸附剂 CO2吸附容量具有最大值为 12.40 mmol/g, 通过对 吸附剂进行表征分析和动力学实验发现 CeO,的掺 杂不仅可以分散 CaO 晶粒,抑制烧结;还可以降低 反应的活化能,提高反应速率,促进碳酸化反应。 PHROMPRASIT 等^[9] 通过湿混合法制备金属(Zr、 Ce和La)改性的CaO基吸附剂,Ce-CaO吸附剂初 始 CO_2 吸 附 容 量 为 5 mmol/g, 第 10 个 循 环 的 CO2吸附容量为 5.23 mmol/g, 保持稳定的 CO2捕 获活性。这是由于 CaO 基吸附剂经改性在产物层中 构建由氧空位存在产生的固态离子传输通道会使碳 酸化过程产生独特的3阶段耦合机制(反应-耦合-扩散),促使吸附剂在循环中保持较高的活性^[62]。 YAN 等^[63] 通过 DFT 计算研究了在氧空位缺陷存在 下 CaO 对 CO, 的吸附。结果表明 CaO/CeO, 吸附剂 的氧空位浓度随着 CeO2 的添加量增加而增加,氧 空位缺陷处聚集的电子会在吸附 CO, 后传递到 C 原 子上, Ca 原子向 O 原子也存在电子传递, 表明氧 空位存在时 CO2 与表面之间的强烈相互作用, 增大 发生吸附 CO, 的可能性。氧空位的存在提高了 CO2 捕集活性,还可以提高化学反应控制阶段和扩 散控制阶段的 CO2 捕集速率。

MA 等^[64] 研究了 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 对 CaO 碳化反 应对 CO₂ 捕集的影响,结果表明与纯 CaO 相比, 掺杂 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 的 CaO 基吸附剂碳酸化反应速 率分别提高了 5.5% 和 13.2%,CaO 转化率分别提高 了 3.6%、4.3%。AHMED 等^[65] 研究了 Fe 和 Ga 单 掺杂对 CaO 基吸附剂的影响,研究发现当 Fe 或 Ga的掺杂量为10%时具有最高的CO2吸附容量, 分别为 13.7 mmol/g 和 14.2 mmol/g, 并且 10 个循环 后仍能保持95%的初始循环CO2吸附容量。反应 历程如图 6 所示, Fe 或 Ga 的掺入促进了氧空位的 产生和氧迁移率的增大,加快了氧离子 O²⁻在表面 的化学反应,促进了碳酸盐的形成,从而提高了 CO2 捕获能力。YAN 等^[66] 研究了赤泥掺杂的 Ca-Al-Ce 双功能材料在吸附增强式气化制氢(SESGB) 过程中的 CO, 捕获性能。结果表明当赤泥掺杂量 为5%时,经过20次CO2捕集循环后CO2捕集能 力为 11.59 mmol/g, 比未掺杂赤泥的 Ca-Al-Ce 材料 高出 6.3%。这归因于赤泥中 Fe₂O₃ 与 CaO 反应生 成 $Ca_2Fe_2O_5$, $Ca_2Fe_2O_5$ 在循环过程中稳定存在有利 于氧空位的产生,在 Ca2Fe2O5 晶体中,Fe 与 O 呈 八面体和四面体配位,其晶体结构由交替的 Fe-O 八面体和四面体链组成, Ca 原子位于多面体之间 的空穴中。Fe原子从立方钙钛矿 ABO3 结构中的轻 微移动可以产生氧空位,氧空位浓度增大有利于提 高 CO₂ 捕获性能。掺杂赤泥后,虽然 Ce³⁺和 Ce⁴⁺的 相对比例没有变化,但增强了 CeO2 和 CaO 之间的 相互作用。CeO2可以提高材料对 CO2的吸附活 性, Ca12Al14O33 可以作为良好的惰性载体, 这均有 利于 CaO 基材料循环捕获 CO₂。



图 6 Fe、Ga 掺杂 CaO 基吸附剂捕集 CO₂ 反应示意^[65] Fig. 6 Schematic diagram of the CO₂ capture reaction by Fe,Gadoped CaO-based sorbent^[65]

GUO 等^[67]研究了 Mg 离子掺杂对 CaO 吸附 CO₂ 的影响,引入的 MgO 不仅可以作为惰性组分 起到支撑作用,更强的 Ca-O-Mg 相互作用促进了电子转移能力和氧空位的产生,对捕获 CO₂ 非常有利。通过 DFT 计算 验证了将 Mg 离子掺杂到 CaO 的晶格中会使表面 O 原子重排。进入 CaO 晶格的 Mg 离子向吸附 CO₂ 提供了更多的电子,表明 Mg 离子掺杂增强了 CO₂ 分子中的 C 原子与 CaO 中的表面 O 原子之间的相互作用。

与单金属掺杂 CaO 基吸附剂相比,部分双金属 掺杂因存在协同效应在提高 CaO 基吸附剂的吸附能 力和稳定性方面具有很大潜力。目前报道的双金属 掺杂有 Ce 和 Zr、Ce-Mn、Fe-Mn 等。GUO 等^[68] 对 掺杂 Ce-Zr 的 CaO 基吸附剂进行研究,发现掺杂 Zr 和 Ce 后,会形成分散良好的 Ce₂Zr₂O₇ 微晶颗 粒,Ce₂Zr₂O₇ 晶相中 Ce⁴⁺和 Zr⁴⁺的存在可能产生氧 空位,有利于 CO₂ 的扩散和 O²⁻的迁移;XPS 结果 表明,通过掺杂 Ce-Zr,Ca²⁺和 Zr⁴⁺的电子云密度降 低,显著增强了 O²⁻的吸附。张雷等^[69] 通过将 Ce、 Zr 元素掺杂到 CaO 基吸附剂中,研究了氧空位对 吸附剂捕集 CO₂ 性能的影响。结果表明氧空位可作 为氧供体提供 O²⁻,与 CO₂ 结合形成 CO₃²⁻,随后 CO₃²⁻分解成 CO₂,释放的 O²⁻回到原位置,使得 CO₂ 可以一层一层穿过 CaCO₃产物层。因此 CeO₂ 的在扩散控制阶段可以通过离子迁移促进 CO₂ 穿过产物层与内部 CaO 反应。

GUO 等^[70] 制备了一系列 Ce-Mn 掺杂的 CaO 基 吸附剂,并探究了 600 ℃下 CO₂ 捕获过程中掺杂金 属之间的协同相互作用。结果证实了由于 Ce 和 Mn 之间的协同效应即电子转移(Ce³⁺+Mn³⁺→ $Ce^{4+}+Mn^{2+}$),促进了氧空位产生,如图7所示。氧 空位可以减小 CaO 的最高占据分子轨道和 CO2 最 低未占据分子轨道的间隙^[71],因此,从 CaO 到 CO,的电子捐赠变得更加容易,同时又提高了 O²⁻的迁移率和 CO₂ 扩散能力;从而提高 Ce-Mn 掺 杂的 CaO 基吸附剂的吸附能力。研究还表明,掺杂 金属 Ce-Mn 后有效缓解了颗粒烧结现象,在 40 次 吸附-解吸循环后表现出良好 CO2吸附容量约为 13.86 mmol/g。这不仅归因于 CeO₂ 和 Ca₂MnO₄ 微 晶相作为 CaO 之间的屏障, 阻止了微晶的生长和团 聚。还与吸附剂良好的分散性、良好的孔隙率、用 于 CO2 吸附的优化孔径分布以及 Ce 和 Mn 之间的 协同相互作用密切相关。





GUO 等^[72] 探究可变价双金属(Fe-Mn)掺杂 CaO 对其 CO₂ 吸附性能影响,发现其最佳吸附容量 可达 13.86 mmol/g 且在 20 次吸附解吸循环后仍保 持 95% 的初始吸附容量。还测定了样品中 Fe 和 Mn的主要价态是 Fe²⁺/Fe³⁺和 Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺,表 明循环过程中,进行双电荷交换的磁性氧化物之间 的电子转移 ($Fe^{3+} \rightarrow Mn^{3+}$; $Fe^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$; $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$; $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$)可能会促进氧空位的产生, Fe 和 Mn 之间的协同相互作用促进了从 Ca 原子向 CaO 中的 O 原子提供电子的能力, 增强其对 CO₂ 的吸附以促 进 CO₂捕获。此外, Fe-Mn 掺杂后可以显著降低碳 酸化反应的活化能,增强碳酸化反应速率。GUO 等^[72] 还将 Cu 分别与 Mn、Fe 和 Ce 共掺杂 CaO 制备复 合吸附剂,结果发现(Mn-Cu)、(Fe-Cu)、 (Ce-Cu)掺杂样品的性能远低于纯 CaO,表明掺 杂 Cu 的掺杂对 CaO 基吸附剂的 CO2 捕获能力产生 不利影响。综上,掺杂的 Ce-Zr、Ce-Mn 和 Fe-Mn 双金属间的协同作用能发生电子转移,产生更多的 氧空位,在提高吸附容量和循环稳定性方面展现出 优势。这主要是受物理学中双交换作用影响^[73-76], 磁性金属氧化物中相邻具有不同 d 轨道占比的磁性 金属离子之间的电子转移,会促使氧空位的产生。 双金属掺杂能有效提高吸附剂 CO, 捕集性能, 但也 要考虑不同金属之间的相容性,不匹配的金属组合 可能会导致吸附性能下降。

4 添加碱金属增加缺陷浓度提升稳定性

近些年,碱金属熔盐掺杂改性 MgO 迅速发展,该方法是从降低 MgO 晶格能的角度出发来改善MgO 对 CO₂的捕集性能。据报道^[12,77],熔融盐 掺杂后,其可作为液体溶剂,改变了 MgO 与 CO₂ 的反应路径,熔融盐通过攫取 MgO 表面的晶格 氧,形成氧缺陷,促进 O²⁻的快速形成,从而降低 MgO 解离为 [Mg²⁺...O²⁻] 能垒,极大地提高 MgO 吸附 CO₂ 效率,进而提高吸附剂性能^[6,12]。

KIM 等^[78] 将含碱金属离子的盐掺入 MgO 吸附 剂中,结果表明在 240 ℃和1 atm 下吸附容量达到 9.27 mmol/g。可见该方案十分有效并对提高 MgO 吸附能力有所启发,在 MgO 中引入碱金属离 子或熔融盐,该方法通过增强表面缺陷和正电荷密 度来增加材料的碱性,从而增加了吸附剂表面的 CO₂ 吸附活性位点。QU 等^[79] 采用球磨法制备 NaNO₃/NaNO₂ 掺杂的 MgO 吸附剂,CO₂ 吸附容量 可达 12.5mmol/g,QIAO 等^[80]研究了 Li/Na/K 熔盐 掺杂对 MgO 吸附 CO₂性能影响,发现制得吸附剂 (Li_{0.3}Na_{0.6}K_{0.1}) NO₃ · MgO 在 1 个大气压和 300 ℃ 条件下最佳吸附量可达 16.8 mmol/g。XU 等^[81] 揭示 了 MNO₃ (Li/Na/K) 促进 MgO 碳酸化的动力学机 理,结果表明熔融 MNO₃ 的参与产生了三相边界,硝 酸盐能够溶解部分 MgO,降低 MgO 晶格的离子键 能, 熔融的碱金属硝酸盐与 MgO 相互作用下, 靠 近晶面的 Mg 和 O 原子脱离原来的位置, 导致 MgO 变形, 从而形成了间隙、空位等晶格缺陷, 可 见, 硝酸盐产生的促进作用本质上是改变 MgO 晶 体的结合能, 产生氧空位是其具体表现。张家鑫^[82] 研究碱金属元素 Li、Na、K 掺杂改性对 MgO 吸附 CO₂ 的影响,发现随着掺杂碱金属元素外层电子数 的逐层增加,吸附剂比表面积逐渐增多大,氧空位 附近的氧物种越多,结构缺陷浓度越大,提供吸附 CO₂ 的碱性位点数量也越多,从而提高 MgO 对 CO₂ 的吸附性能。

ZHAO 等^[83] 通过 DFT 构建金属元素(Li、Al、 K、Ca) 掺杂 MgO 模型,研究掺杂金属类型对 CO2吸附过程的影响。结果表明 K 掺杂的吸附能绝 对值和电荷转移程度均最大,故 K/MgO对 CO2的 吸附能力最好,还发现掺杂金属元素未吸附 CO,时,O原子位于富电子区,Mg原子位于失电 子区,呈现出从 Mg 和金属原子向 O 原子转移电子 的趋势。吸附 CO, 后, 电子从 Mg 原子和 CO, 的 C原子转移到 MgO和 CO2的 O原子中,金属原子 将电荷转移到其四周所键合的 O 原子上,促进了原 子间的电荷转移,增加了吸附剂活性位点的数量, 进而增强吸附剂的吸附能。电荷转移能力的增强意 味着在吸附过程中,金属原子 M 或 C 原子与 O 原 子的结合更加紧密, 电荷分布达到平衡且结构更加 稳定。与未掺杂结构相比,掺杂金属元素既提高了 吸附剂结构稳定性又增强了其吸附性能。

通过金属元素掺杂同样也可使 CaO 基吸附剂发 生晶格畸变,产生更高浓度的晶体缺陷,可以提升 CaCO3产物层形成后的离子迁移速率,从而使得吸 附剂碳酸化反应速率增大。碱金属掺杂 CaO 也会增 加吸附剂表面碱性位点的数量,因此,任何负载碱 金属的 CaO (除 Li) 都会改善吸附剂的吸附性能。 REDDY 等^[84] 对碱金属掺杂 CaO 进行研究,发现随 着碱金属原子半径的增大,吸附能力也呈现增加趋 势,Cs掺杂的吸附剂对CO2捕集量最高,吸附量 随掺杂量增大先增大后减小,是由于产生了 Cs₂O 结晶; Li 掺杂的吸附剂吸附性能较低, 是由于高温 下 Li 发生升华,也说明该元素不适合 CaO 基吸附 剂掺杂改性。任龙^[85] 探究了 Na⁺掺杂吸附剂的改性 机制,发现钠离子的引入导致空位缺陷堆积,引起 孔隙结构变化,显著降低了 CO2 以气体形式的自由 扩散反应时间;同时,空位缺陷浓度增加也会加速加 Ca²⁺扩散通过产物层的通过率,进一步加快碳酸化 反应速率。进一步研究结果表明、虽然空位缺陷可 以有效促进 CaCO3 产物层离子迁移,但也会增加晶 粒之间烧结,因此空位缺陷数量和烧结程度是影响 碳酸转化和维持动态平衡的关键。张宁^[86]探究了 KCl/MgO单掺杂和共掺杂时的 CaO 基吸附剂的 CO2 捕集性能,结果发现吸附容量 CaO/KCl>CaO/ MgO> CaO / KCl/ MgO。MgO 单掺杂的 CaO 基吸附 剂在经历 20 次吸附解吸循环后吸附容量约为相同条 件下 CaO 吸 附 容 量 的 9.1 倍 , 为 12.4 mmol/g。 MgO 掺杂有效提了吸附剂的抗烧结性能。KCl 单掺 杂的 CaO 基吸附剂在经历 20 次吸附解吸循环后吸 附容量为 9.71 mmol/g,与相同条件下 CaO 相比提 高了 3.66 mmol/g, 其吸附容量的提高归因于适量 的 KCl 掺杂提高了 CaCO3 产物层中缺陷浓度。当 MgO 和 KCl 共掺杂 CaO 时,吸附解吸循环反应初 期的吸附容量小于仅 MgO 掺杂的 CaO 基吸附剂, 但随循环次数增加吸附剂吸附容量逐渐高于 CaO/MgO, 经历 20 次吸附解吸循环后吸附容量为 10.26 mmol/g。MgO 掺杂可以作为惰性组分有效缓 解 CaO 颗粒烧结, KCl 掺杂可以提高吸附剂内部,但 也会增加吸附剂颗粒的烧结。而二者共同掺杂改性 的 CaO 基吸附剂可以同时具备较高的吸附容量和良 好的抗烧结性能。因此,金属元素提高 CaO 基吸附 剂吸附性能的不同作用机制可以同时存在并影响其 吸附性能, 合理平衡不同金属元素掺杂的影响有助 于制备出既具高 CO2 吸附容量又具有良好循环稳定 性的吸附剂。

5 总结与展望

MgO 和 CaO 是捕集 CO₂ 的理想材料,但循环 过程中吸附剂的烧结现象制约了其广泛应用。本文 重点总结了不同金属元素掺杂改性的研究进展,分 析并归纳了金属元素掺杂对吸附剂抗烧结性能影响 的不同作用机制。上述作用机制可能同时存在,并 且不同的掺杂元素可能在不同的机制中起主导作 用。目前,筛选促进作用显著且抗烧结性能良好的 金属元素掺杂吸附剂仍需继续研究。进一步完善金 属元素掺杂对吸附剂稳定性的研究,未来研究重点 应关注以下方面:

1)掺杂金属元素可以通过促进电子转移从而增 强吸附剂对 CO₂ 的吸附作用,进而提高吸附性能。 但是吸附作用增强意味着吸附剂再生困难,未来可 以深入探究如何提升吸附剂再生效率及降低反应能 耗,平衡 CO₂ 吸附与再生有助于减少运营成本,实 现更加可持续性的工业 CO₂ 捕获过程。

2)碱金属在化学性质上显示出明显的同系行为,可以深入探讨其掺杂后对吸附剂电子结构的调整及对捕集 CO₂ 机理影响。在选择合适的金属元素

进行掺杂改性时可提供参考。

3)掺杂的金属元素、掺杂方法、实验条件和测试条件等因素会影响这些机制的实际效果,但目前未在工业条件下进行比较筛选。考虑到成本和吸附性能的平衡,未来可以探究在相应工业制备和测试条件下不同金属元素掺杂对吸附剂性能的影响,筛选出适合掺杂金属元素,有助于设计价格低廉且性能良好的金属元素掺杂吸附剂,可以推进吸附剂更大规模地应用到工业中去。

参考文献 (References):

- [1] 王艺洁, 韩芳珍, 赵莉莉, 等. CO₂ 捕集及电催化还原制甲酸研究进展 [J]. 科学通报, 2024, 69(27): 4103-4118.
 WANG Yijie, HAN Fangzhen, ZHAO Lili, et al. CO₂ capture and electrocatalytic reduction to formate: a comprehensive revie[J].
 Chinese Science Bulletin, 2024, 69(27): 4103-4118.
- [2] CAEL B B, GOODWIN P A. Global methane pledge versus carbon dioxide emission reduction[J]. Environmental Research Letters, 2023, 18(10): 104015.
- [3] 高婉, 严格, 徐永辉, 等. 用于二氧化碳捕集的固体吸附剂研究 进展 [J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 145–155.
 GAO Wan, YAN Ge, XU Yonghui, et al. Research progress on solid adsorbents for carbon dioxide capture[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(1): 145–155.
- [4] 江涛,魏小娟, 王胜平, 等. 固体吸附剂捕集 CO₂ 的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1): 42-57.
 JIANG Tao, WEI Xiaojuan, WANG Shengping, et al. Research progress on solid sorbents for CO₂ capture[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 42-57.
- [5] JIN S, PARK Y, JO Y S, et al. Ensemble process for producing high-purity H₂ via simultaneous in situ H₂ extraction and CO₂ capture[J]. Cell Reports Physical Science, 2022, 3(8): 101003.
- [6] 荆洁颖, 屈婷, 陶威, 等. CO₂ 原位捕集强化水气变换制氢研究 进展 [J]. 煤炭学报, 2023, 48(2): 986–995.
 JING Jieying, QU Ting, TAO Wei, et al. An overview on CO₂ sorption enhanced water gas shift for hydrogen production[J].
 Journal of China Coal Society, 2023, 48(2): 986–995.
- [7] ZHU Z X, SHI X J, RAO Y F, et al. Recent progress of MgO-based materials in CO₂ adsorption and conversion: Modification methods, reaction condition, and CO₂ hydrogenation[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(5): 108954.
- [8] SALAUDEEN S A, ACHARYA B, DUTTA A. CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling[J]. Journal of CO2 Utilization, 2018, 23: 179–199.
- [9] PHROMPRASIT J, POWELL J, WONGSAKULPHASATCH S, et al. H₂ production from sorption enhanced steam reforming of biogas using multifunctional catalysts of Ni over Zr-, Ce- and Lamodified CaO sorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1415–1425.
- [10] 郭红霞,南雁,寇晓晨,等.钙基 CO2 吸附剂的惰性掺杂和形貌

150

调控研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(1): 457-466.

GUO Hongxia, NAN Yan, KOU Xiaochen, et al. Research on doping modification and morphology control of calcium-based CO₂ sorbents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(1): 457–466.

- [11] CUI H J, CHENG Z M, ZHOU Z M. Unravelling the role of alkaline earth metal carbonates in intermediate temperature CO₂ capture using alkali metal salt-promoted MgO-based sorbents[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(35): 18280–18291.
- GAO W L, XIAO J W, WANG Q, et al. Unravelling the mechanism of intermediate-temperature CO₂ interaction with molten-NaNO₃-salt-promoted MgO[J]. Advanced Materials, 2022, 34(4): 2106677.
- [13] 敖乾,李水娥,李慧赢,等.不同前驱体制备多孔氧化镁吸附剂的研究 [J].应用化工,2021,50(7):1855-1858,1862.
 AO Qian, LI Shuie, LI Huiying, et al. Study on preparation of porous magnesium oxide adsorbents with different precursor systems[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(7): 1855-1858, 1862.
- [14] TAN C, GUO Y F, SUN J, et al. Structurally improved MgO adsorbents derived from magnesium oxalate precursor for enhanced CO₂ capture[J]. Fuel, 2020, 278: 118379.
- [15] 李慧赢. 氧化镁吸附剂制备及其吸附 CO₂ 的试验研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
- [16] SHI Z W, LUO C, LAI D L, et al. A modified pore evolution particle model applied to CaCO₃ decomposition and CaO sintering during calcium looping CO₂ cycles[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 355: 129733.
- [17] NOURI S M M, EBRAHIM H A. Effect of sorbent pore volume on the carbonation reaction of lime with CO₂[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(2): 383–389.
- [18] ABANADES J C, ALVAREZ D. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(2): 308–315.
- [19] BAZAIKIN Y V, DEREVSCHIKOV V S, MALKOVICH E G, et al. Evolution of sorptive and textural properties of CaO-based sorbents during repetitive sorption/regeneration cycles: Part II. Modeling of sorbent sintering during initial cycles[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 199: 156–163.
- [20] 耿一琪, 郭彦霞, 樊飙, 等. CaO 基吸附剂捕集 CO₂ 及其抗烧结 改性研究进展 [J]. 燃料化学学报, 2021, 49(7): 998-1013.
 GENG Yiqi, GUO Yanxia, FAN Biao, et al. Research progress of calcium-based adsorbents for CO₂ capture and anti-sintering modification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(7): 998-1013.
- [21] 唐玉婷,陈晓斌,马晓茜. Zr-Mg改性吸附剂捕集热解气中 CO₂的实验研究 [J]. 华南理工大学学报, 2022, 50(7): 118-125, 143.

TANG Yuting, CHEN Xiaobin, MA Xiaoqian. Experimental study on the capture of CO₂ from pyrolysis gas by Zr-Mg modified sorbent[J]. Journal of South China University of Technology, 2022, 50(7): 118–125, 143.

[22] TIAN X K, LIN S C, YAN J, et al. Sintering mechanism of calcium oxide/calcium carbonate during thermochemical heat storage

process[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131229.

- [23] 纪杰. 基于烧结与反应动力学的钙吸收剂孔结构演变模拟 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2023.
- [24] ZENG R B, SHEN Z J, ZHANG H G, et al. Experimental and molecular dynamics multiscale study on sintering and interfacial reaction of Fe₂O₃/CaO particle system[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 496: 153911.
- [25] GUO H X, YAN S L, ZHAO Y J, et al. Influence of water vapor on cyclic CO₂ capture performance in both carbonation and decarbonation stages for Ca-Al mixed oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 542–551.
- [26] SHOKROLLAHI YANCHESHMEH M, RADFARNIA H R, ILIUTA M C. Influence of steam addition during carbonation or calcination on the CO₂ capture performance of Ca₉ Al₆ O₁₈ CaO sorbent[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 36: 1062–1069.
- [27] 桂昌青, 王雅静, 凌长见, 等. 氧化镁基二氧化碳吸附剂的制备及改性研究进展 [J]. 无机盐工业, 2023, 55(8): 77-83.
 GUI Changqing, WANG Yajing, LING Changjian, et al. Research progress of preparation and modification of MgO-based CO₂ adsorbents[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(8): 77-83.
- [28] LU H, REDDY E P, SMIRNIOTIS P G. Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(11): 3944-3949.
- [29] HIREMATH V, SHIFERRAW B T, SEO J G. MgO insertion endowed strong basicity in mesoporous alumina framework and improved CO₂ sorption capacity[J]. Journal of CO2 Utilization, 2020, 42: 101294.
- [30] YU H M, WANG X X, SHU Z, et al. Al₂O₃ and CeO₂-promoted MgO sorbents for CO₂ capture at moderate temperatures[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2018, 12(1): 83–93.
- [31] JIN S, BANG G, LIU L, et al. Synthesis of mesoporous MgO-CeO₂ composites with enhanced CO₂ capture rate via controlled combustion[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 288: 109587.
- [32] KWAK J S, KIM K Y, OH K R, et al. Performance enhancement of all-solid CO₂ absorbent based on Na₂CO₃-promoted MgO by using ZrO₂ dispersant[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 81: 38–43.
- [33] NIU X D, FENG Y Y, XU Y H, et al. Synthesis of hollow Al-doped MgO spheres via a sacrificial templating method for enhanced CO₂ adsorption[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 88: 103814.
- [34] 寇晓晨. 镁基吸附剂的制备及其 CO₂ 吸附性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2019.
- [36] CUI H J, ZHANG Q M, HU Y W, et al. Ultrafast and stable CO₂ capture using alkali metal salt-promoted MgO-CaCO₃ sorbents[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(24): 20611–20620.
- [37] KWAK J S, KIM K Y, OH K R, et al. Performance enhancement of

all-solid CO₂ absorbent based on Na₂CO₃-promoted MgO by using ZrO₂ dispersant[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 81: 38–43.

- [38] DING J, ZHANG J X, ZHANG C, et al. Effects of La-doping and preparation conditions on magnesia-based adsorption materials prepared by salicylic acid complex-combustion method for CO₂ capture[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109391.
- [39] LUO C, ZHENG Y, DING N, et al. Enhanced cyclic stability of CO₂ adsorption capacity of CaO-based sorbents using La₂O₃ or Ca₁₂Al₁₄O₃₃ as additives[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28(4): 1042–1046.
- [40] KIM S M, LIAO W C, KIERZKOWSKA A M, et al. *In situ* XRD and dynamic nuclear polarization surface enhanced NMR spectroscopy unravel the deactivation mechanism of CaO-based, Ca₃Al₂O₆-stabilized CO₂ sorbents[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(4): 1344–1352.
- [41] ZHANG C X, LI Y J, HE Z R, et al. Microtubular Fe/Mnpromoted CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ bi-functional material for H₂ production from sorption enhanced water gas shift[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 314: 121474.
- [42] HU Y C, LU H Y, LIU W Q, et al. Incorporation of CaO into inert supports for enhanced CO₂ capture: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125253.
- [43] HU Y C, LIU W Q, CHEN H Q, et al. Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO₂ capture[J]. Fuel, 2016, 181: 199–206.
- [44] 韩蕙宇,石俊飞,徐龙,等.掺杂 Mg、La 对高温 CO₂ 钙基吸附剂 循环特性的影响 [J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2018, 43(6):68-74.

HAN Huiyu, SHI Junfei, XU Long, et al. Effect of doping Mg or La on cyclic performance of CaO-based adsorbents for CO₂ capture at high temperature[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2018, 43(6): 68–74.

- [45] FENG J Q, GUO H X, WANG S P, et al. Fabrication of multishelled hollow Mg-modified CaCO 3 microspheres and their improved CO₂ adsorption performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321: 401–411.
- [46] LI Z S, CAI N S, HUANG Y Y. Effect of preparation temperature on cyclic CO₂ capture and multiple carbonation–calcination cycles for a new Ca-based CO₂ sorbent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(6): 1911–1917.
- [47] BARELLI L, BIDINI G, DI MICHELE A, et al. Synthesis and test of sorbents based on calcium aluminates for SE-SR[J]. Applied Energy, 2014, 127: 81–92.
- [48] LI Z S, CAI N S, HUANG Y Y, et al. Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(4): 1447–1452.
- [49] JING J Y, LI T Y, ZHANG X W, et al. Enhanced CO₂ sorption performance of CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbents and its sintering-resistance mechanism[J]. Applied Energy, 2017, 199: 225–233.
- [50] 吴爽, 刘瑞, 丁巍巍, 等. Al₂O₃ 掺杂 CaO 吸附剂长周期 CO₂ 捕 集性能研究 [J]. 低碳化学与化工, 2024, 49(5): 81-87.

WU Shuang, LIU Rui, DING Weiwei, et al. Study on long-term CO₂ capture performance of Al₂O₃-doped CaO adsorbents[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(5); 81–87.

- [51] ZHOU Z M, QI Y, XIE M M, et al. Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO₂ capture performance[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 74: 172–180.
- [52] TONG X L, LIU W Q, YANG Y D, et al. A semi-industrial preparation procedure of CaO-based pellets with high CO₂ uptake performance[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 193: 149–158.
- [53] MOHAMMADI M, LAHIJANI P, MOHAMED A R. Refractory dopant-incorporated CaO from waste eggshell as sustainable sorbent for CO₂ capture: Experimental and kinetic studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 243: 455–464.
- [54] 李清.高效抗烧结钙基二氧化碳吸附剂的制备及性能研究 [D]. 太原:太原理工大学, 2019.
- [55] 蒋和雁, 刘航. 一种用于高效降解有机污染物的微波辅助的富 氧 空位 Co@NC-XA 气 凝 胶 催 化 剂: CN116809106B[P]. 2024-05-28.
- [56] CAI H D, XIA C, WANG X Y, et al. Diverse functions of oxygen vacancies for oxygen ion conduction[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(9): 11122–11132.
- [57] HUANG Z, GONG F C, LU J F, et al. Experiments and mechanism of kinetics/stability of CO₂ capture by Ce/Zr carrier-loaded MgO-based adsorbents[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 353: 128110.
- [58] GUO X H, DING J, WU Y F, et al. Feasible fabrication of highly dispersed La₂O₃ promoted MgO composites for CO₂ capture at mid-temperature[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 279: 125734.
- [59] BORK A H, REKHTINA M, WILLINGER E, et al. Peering into buried interfaces with X-rays and electrons to unveil MgCO₃ formation during CO₂ capture in molten salt-promoted MgO[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2021, 118(26): e2103971118.
- [60] GONG F C, HUANG Z, WEI X L, et al. MgO promoted by Fe₂O₃ and nitrate molten salt for fast and enhanced CO₂ capture: Experimental and DFT investigation[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 307: 122766.
- [61] 詹望成,郭耘,龚学庆,等. 二氧化铈表面氧的活化及对氧化反应的催化作用 [J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(4): 433-445.
 ZHAN Wangcheng, GUO Yun, GONG Xueqing, et al. Surface oxygen activation on CeO₂ and its catalytic performances for oxidation reactions[J]. Scientia Sinica Chimica), 2012, 42(4): 433-445.
- [62] REN L, LI M C, WANG S J, et al. Effects of oxygen-vacancypromoted ion diffusion on CO₂ capture behavior of CaO-based sorbents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(16): 5527–5535.
- [63] YAN X Y, DUAN C Y, YU S H, et al. Revealing the mechanism of oxygen vacancy defect for CO₂ adsorption and diffusion on CaO: DFT and experimental study[J]. Journal of CO2 Utilization, 2024,

79: 102648.

- [64] MA Z H, LIAO H Q, WANG L, et al. Effects of iron/silicon/magnesium/aluminum on CaO carbonation of CO₂ in steel slag-based building materials during carbonation curing[J]. Construction and Building Materials, 2021, 298: 123889.
- [65] AL-MAMOORI A, LAWSON S, ROWNAGHI A A, et al. Improving adsorptive performance of CaO for high-temperature CO₂ capture through Fe and Ga doping[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(2): 1404–1413.
- [66] YAN X Y, LI Y J, SUN C Y, et al. Enhanced H₂ production from steam gasification of biomass by red mud-doped Ca-Al-Ce bifunctional material[J]. Applied Energy, 2022, 312: 118737.
- [67] GUO H X, XU Z H, JIANG T, et al. The effect of incorporation Mg ions into the crystal lattice of CaO on the high temperature CO₂ capture[J]. Journal of CO2 Utilization, 2020, 37: 335–345.
- [68] GUO H X, FENG J Q, ZHAO Y J, et al. Effect of micro-structure and oxygen vacancy on the stability of (Zr-Ce)-additive CaObased sorbent in CO₂ adsorption[J]. Journal of CO2 Utilization, 2017, 19: 165–176.
- [69] 张雷,张力,闫云飞,等. 掺杂 Ce、Zr 对 CO₂ 钙基吸附剂循环特性的影响 [J]. 化工学报, 2015, 66(2): 612–617.
 ZHANG Lei, ZHANG Li, YAN Yunfei, et al. Effect of Ce, Zr on cyclic performance of CaO-based CO₂ sorbents[J]. CIESC Journal, 2015, 66(2): 612–617.
- [70] GUO H X, KOU X C, ZHAO Y J, et al. Effect of synergistic interaction between Ce and Mn on the CO₂ capture of calcium-based sorbent: Textural properties, electron donation, and oxygen vacancy[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 237–246.
- [71] SUN Z, WANG J, DU W, et al. Density functional theory study on the thermodynamics and mechanism of carbon dioxide capture by CaO and CaO regeneration[J]. RSC Advances, 2016, 6(45): 39460–39468.
- [72] GUO H X, WANG X, WANG H, et al. Double-exchange-induced effective increased CO₂ capture of CaO by doping bimetallic oxides with variable valence state[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 134490.
- [73] YANG D X, ZHAO P, HUANG S, et al. Ferrimagnetism, resistivity, and magnetic exchange interactions in double perovskite La₂CrMnO6[J]. Results in Physics, 2019, 12: 344–348.

- [74] SOUKERAS V, CAPPUZZELLO F, CARBONE D, et al. Measurement of the double charge exchange reaction for the 20Ne + 130Te system at 306 MeV[J]. Results in Physics, 2021, 28: 104691.
- [75] LEE J, HA Y, LEE S. Hydrogen control of double exchange interaction in La_{0.67} Sr_{0.33} MnO₃ for ionic-electric-magnetic coupled applications[J]. Advanced Materials, 2021, 33(11): e2007606.
- [76] TIAN B L, SHIN H, LIU S T, et al. Double-exchange-induced in situ conductivity in nickel-based oxyhydroxides: An effective descriptor for electrocatalytic oxygen evolution[J]. Angewandte Chemie (International Ed), 2021, 60(30): 16448–16456.
- [77] 高婉琳. 熔融盐改性 MgO 中温 CO₂ 吸附效能与机制研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2021.
- [78] KIM S, JEON S G, LEE K B. High-temperature CO₂ sorption on hydrotalcite having a high Mg/Al molar ratio[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(9): 5763–5767.
- [79] QU T, ZHANG J P, SONG J B, et al. Promotional effect of NaNO₃/NaNO₂ on CO₂ adsorption performance of MgO sorbents[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 299: 120503.
- [80] QIAO Y Q, WANG J Y, ZHANG Y, et al. Alkali nitrates molten salt modified commercial MgO for intermediate-temperature CO₂ capture: Optimization of the Li/Na/K ratio[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(6): 1509–1517.
- [81] XU Y X, LIN S C, YAN J, et al. Enhanced mechanism of molten alkali nitrates on triple-phase interface during the carbonation of MgO[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 257: 112370.
- [82] 张家鑫.改性氧化镁用于二氧化碳的吸附研究 [D].包头:内蒙 古科技大学, 2023.
- [83] ZHAO W L, HUANG Z L, SHEN H, et al. Density functional theory study of CO₂ adsorption on metal (*M*=Li, Al, K, Ca) doped MgO[J]. Molecular Catalysis, 2024, 553: 113708.
- [84] REDDY E P, SMIRNIOTIS P G. High-temperature sorbents for CO₂ made of alkali metals doped on CaO supports[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(23): 7794–7800.
- [85] 任龙. 基于空位缺陷的钙基吸收剂结构调控研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2022.
- [86] 张宁. 高温抗烧结 CaO 基 CO₂ 吸附剂的制备与性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2013.