

# 镍基双功能材料 CO<sub>2</sub> 捕集与原位甲烷化研究进展

魏佳琪<sup>1,2</sup>, 高艳珊<sup>1,2,\*</sup>, 王 强<sup>1,2</sup>

(1. 北京林业大学 环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京林业大学 林木资源高效生产  
全国重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 集成 CO<sub>2</sub> 捕集与甲烷化 (ICCM) 技术可为我国实现“双碳”目标提供重要的技术支持, 是前沿研究的热点。该技术将 CO<sub>2</sub> 捕集与催化转化过程耦合, 在单一反应器中实现 CO<sub>2</sub> 的捕集并原位转化为高附加值甲烷, 具有能耗低、流程短、效率高等显著优势。系统综述了镍基双功能材料 (DFMs) 在 ICCM 技术中的研究进展, 重点围绕材料设计、性能优化及实际应用挑战展开深入分析。系统阐述了不同类型吸附剂 (包括钙基、镁基和碱金属基等) 的设计策略与性能特征, 总结了助剂掺杂 (如 Ru、Zr 和 Ce 等)、操作条件 (反应温度与压力、H<sub>2</sub> 浓度、空度和杂质组分) 优化等对提升 CO<sub>2</sub> 捕集与甲烷化效率的作用; 深入探讨了 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 等真实烟气组分对 ICCM 反应的影响及失活机制。最后, 对该领域研究方向进行了展望, 未来应致力于高效 DFMs 的设计、真实气氛下失活机制的深入解析及多污染物协同控制等关键科学和工程问题的研究, 以推动 ICCM 技术从实验室向规模化应用发展。

**关键词:** 二氧化碳; 耦合捕获与利用; 镍基双功能材料; 原位甲烷化; 一体化技术  
**中图分类号:** X701                      **文献标识码:** A

## Research Progress on Integrated CO<sub>2</sub> Capture and Methanation Using Nickel-Based Dual-Function Materials

WEI Jiaqi<sup>1,2</sup>, GAO Yanshan<sup>1,2,\*</sup>, WANG Qiang<sup>1,2</sup>

(1. *College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;*  
2. *State Key Laboratory of Efficient Production of Forest Resources, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Integrated carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and methanation (ICCM) is a crucial technology for achieving carbon neutrality, as it converts waste CO<sub>2</sub> into synthetic natural gas through the utilization of dual-functional materials (DFMs). This review systematically synthesizes recent progress in nickel-based DFMs, aiming to clarify the relationships among material design, reaction mechanisms in complex flue gas environments, and engineering challenges associated with process scale-up. The discussion covers various synthesis strategies for adsorbents, including calcium-, magnesium-, and alkali metal-based systems. It critically examines the roles of promoters as well as the influence of reactor configuration and operational parameters. Emphasis is placed on multi-scale structural effects, ranging from macroscopic bed configurations to nanoscale interfacial engineering. Furthermore, deactivation mechanisms caused by realistic flue gas components such as O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, and SO<sub>2</sub> are thoroughly summarized. In terms of material optimization, while CaO-based DFMs exhibit exceptional theoretical capacities, their real-world applications are frequently hindered by sintering and

收稿日期: 2025-11-18

修回日期: 2026-01-23

接受日期: 2026-01-25

DOI: 10.20078/j.eep.20260202

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52270099, 52225003)

第一作者: 魏佳琪 (2000—), 女, 山东济南人, 博士研究生, 主要研究方向为双功能材料研发及其在碳污协同中的应用。

E-mail: [jiaqiwei@bjfu.edu.cn](mailto:jiaqiwei@bjfu.edu.cn)

\*通讯作者: 高艳珊 (1989—), 女, 北京人, 教授, 主要研究方向为大气污染物和二氧化碳复合控制。E-mail: [yanshan\\_gao@bjfu.edu.cn](mailto:yanshan_gao@bjfu.edu.cn)

thermodynamic limitations. Strategies such as the incorporation of inert supports (e.g.,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), the use of layered double hydroxide (LDH) precursors, and alkali-metal doping have proven effective in enhancing component dispersion and cyclic stability. Similarly, MgO-based materials, which often suffer from surface passivation, show significantly improved CO<sub>2</sub> uptake kinetics through the addition of alkali nitrate molten salts. Moreover, the review highlights the important roles played by transition-metal promoters (such as Ru, Zr, Ce) in facilitating low-temperature reduction, refining Ni crystallite size, and generating oxygen vacancies (O<sub>vs</sub>) or frustrated Lewis pairs (FLPs) that enhance surface activation. A critical analysis reveals that the proximity between adsorption and catalytic sites is paramount in determining overall reaction efficiency. Constructing nanoscale interfaces with buffer layers (e.g., CeO<sub>2</sub>, AlO<sub>x</sub>) or employing core-shell structures can proficiently balance mass-transfer efficiency with active site accessibility. Regarding the influence of impurities, the presence of O<sub>2</sub> leads to temporary Ni oxidation, which can assist in coke removal; however, H<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> impede the process through competitive adsorption. Notably, SO<sub>2</sub> acts as a significant poison, forming stable sulfates that occupy basic sites and kinetically inhibit the decomposition of critical formate (HCOO\*) intermediates, thus blocking hydrogenation pathways. This review also concludes that the successful industrial implementation of ICCM technology requires a shift in emphasis from laboratory-scale material screening toward integrated engineering-system design. Future research should focus on: (1) the development of highly active, stable, and anti-toxic DFMs; (2) the elucidation of deactivation mechanisms in complex atmospheres using in situ characterization techniques; (3) the design of synergistic multi-pollutant control strategies, such as integrated CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> treatment systems; and (4) the engineering of specialized reactors capable of handling the rapid thermal cycling and strongly exothermic nature of the ICCM process.

**Keywords:** Carbon dioxide; Coupled capture and utilization; Nickel-based dual-function materials; In situ methanation; Integrated technology

## 0 引 言

随着全球工业化和现代化进程的不断推进,以化石能源为主导的能源结构导致二氧化碳(CO<sub>2</sub>)排放量持续飙升,对全球气候、生态环境及人类可持续发展构成了严峻挑战<sup>[1]</sup>。CO<sub>2</sub>作为最主要的温室气体之一,是引发全球变暖、极端气候事件频发、海平面上升及海洋酸化等一系列恶性问题的关键驱动因素<sup>[2]</sup>。为应对此危机,世界主要国家将CO<sub>2</sub>减排提升至国家战略高度。我国郑重提出碳达峰与碳中和的“双碳”战略目标,并出台了一系列政策法规与技术标准,旨在构建绿色低碳的循环经济体系,推动能源结构的根本性转型。在此背景下,碳捕集、利用与封存技术(CCUS)被视为实现大规模碳减排的核心技术路径之一<sup>[3-4]</sup>。然而,传统的CCUS技术通常将捕集、运输、利用/封存视为独立单元操作,存在系统复杂、能耗大、成本高及地理局限性等固有弊端<sup>[5-6]</sup>,特别是CO<sub>2</sub>压缩运输和地质封存存在长期泄漏风

险<sup>[7]</sup>,极大地制约了该技术的实际应用<sup>[8]</sup>。

为突破传统CCUS技术的瓶颈,提高整体效率,集成式CO<sub>2</sub>捕集与利用(Integrated CO<sub>2</sub> Capture and Utilization, ICCU)技术应运而生,即将捕集与利用2个高能耗步骤耦合在一个反应单元内分段进行,避免CO<sub>2</sub>的运输和压缩过程,从而显著降低系统复杂性与总体能耗(图1)<sup>[9-11]</sup>。DUYAR等<sup>[12]</sup>在构建Ru/CaO双功能材料(DFMs)方面进行了开创性工作,证明其在集成CO<sub>2</sub>捕获与甲烷化(Integrated CO<sub>2</sub> Capture and Methanation, ICCM)中应用的可行性。该技术因其能够直接将固定源的CO<sub>2</sub>转化为易于储存、运输和利用的替代天然气(CH<sub>4</sub>),展现出巨大的应用潜力。ICCM的核心是兼具CO<sub>2</sub>吸附与催化加氢甲烷化功能的DFMs。在众多材料中,镍(Ni)基双功能材料因其优异的甲烷化催化活性以及相对低廉的成本展现出最佳的应用潜力,成为当前研究的热点与焦点。本综述聚焦镍基双功能材料,系统阐述了其设计策略及烟气中杂质组分影响,总结了该领域的最新研

究进展,并对未来面临的挑战与发展方向进行了展望,为后续研究者提供全面且深入的参考。

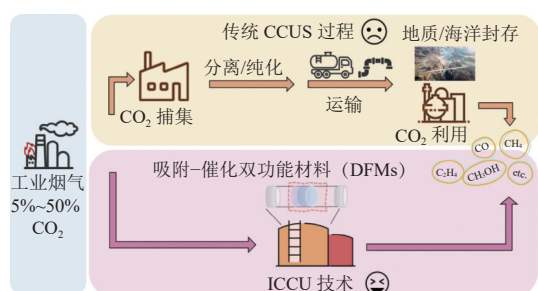


图1 传统CCUS技术与ICCU技术的区别

Fig. 1 Variation of conventional CCUS technology and ICCU technology

## 1 Ni基DFMs研究进展

ICCM技术的核心在于DFMs开发,吸附组分决定了CO<sub>2</sub>的捕获容量,从而影响CH<sub>4</sub>的产量以及ICCM的整体效能。理想的吸附组分需具备高吸附容量、合适的吸附/解吸温度窗口、优良的循环稳定性以及能与催化组分高效协同的特性。目前,吸附剂主要可分为Ni/碱土金属氧化物基DFMs、Ni/碱金属基DFMs及其他Ni基DFMs。

### 1.1 Ni/碱土金属氧化物基DFMs

碱土金属氧化物(CaO/MgO)具有低成本与高吸附容量优势,成为ICCM研究热点,其合成策略主要归纳为三类:(1)吸附剂主体策略:通过机械混合、浸渍或溶胶-凝胶法,直接以氧化物为载体负载催化组分;(2)惰性载体骨架策略:将Ca/Mg前驱体负载于高比表面积惰性载体(如 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),利用骨架效应提升分散度并抑制高温烧结;(3)前驱体衍生策略:主要适用于Mg基体系,通过共沉淀构建类水滑石(LDH)前驱体,经煅烧获得原子级分散的MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料,兼具高比表面积、丰富碱位及优异的结构稳定性。

#### 1.1.1 Ni/Ca基DFMs

CaO因其极高的理论CO<sub>2</sub>吸附容量(17.8 mmol/g)备受关注,其通过“钙循环”(Calcium Looping, CaL)技术中典型的“碳化-再生”捕获CO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>。然而,CaO碳化最佳温度(约650℃)与甲烷化反应温度(约350℃)存在显著的热力学失配,且循环稳定性差,易因烧结和颗粒团聚导致容量衰减是其在ICCM应用中面临的主要挑战<sup>[14]</sup>。

CHEN等<sup>[15]</sup>采用机械化学法制备了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载的Ni/CaO复合材料,发现10Ni/10CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

在350℃下的甲烷产量达0.389 mmol/g,但在5次循环后性能降低,归因于加氢过程中水汽引起的结构软化和团聚。LI等<sup>[16]</sup>研究了反应器设计对性能提升的作用,利用湿式浸渍法制备Ni-Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>DFMs,并在双反应器系统中进行性能评估(图2(a)),实现了连续ICCM操作。Ni(10)-Ca(30)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>DFMs在450℃下表现出46%的CO<sub>2</sub>转化率和97%的CH<sub>4</sub>选择性,且在24 h内保持性能稳定。除常规载体外,富钙羟基磷灰石(Ca-rich Hydroxyapatite, HAP)因其稳定的晶体结构和可调的钙位点分布,成为一种极具潜力的载体。BOUKHA等<sup>[17]</sup>研究表明,Ca物种在HAP载体上可实现接近理论单层分散的负载量,Ni-Ca(3)/HAPDFMs在ICCM性能上显著优于传统Ni/15CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>DFMs,证明原子级分散策略在提升活性位点利用率和抗烧结方面的优势。

尽管载体负载策略可以改善反应稳定性,直接以CaO作为载体仍因其合成路径简单、易于规模化而颇具吸引力,但该策略面临一项关键挑战:采用浸渍法负载时,Ni纳米颗粒在强碱性CaO表面极易发生迁移和烧结,导致活性位点减少和催化性能衰减。为克服该局限,研究者采用溶胶-凝胶法等原位合成方法,在分子水平上构建更稳定的Ni-CaO界面,从而抑制烧结并提升材料循环稳定性。BIN JO和WOO等<sup>[18-19]</sup>通过溶胶-凝胶法制备的10Ni/CaO在500℃时连续5次循环仍保持8.75 mmol/g的CO<sub>2</sub>捕获量和8.18 mmol/g的CH<sub>4</sub>产率,碳平衡效率达99%。ZHOU等<sup>[20]</sup>进一步优化合成条件,发现金属盐与柠檬酸摩尔比为1:1时,5Ni-CaO在525℃时进行50次循环仍保持93.5%的CH<sub>4</sub>选择性和3.30 mmol/g的甲烷产率,远优于浸渍法制备的样品(图2(b))。

浸渍法的主要缺陷在于碳化过程中CaO到CaCO<sub>3</sub>的体积膨胀易导致Ni颗粒被包裹而失活。为克服该问题,SUN等<sup>[21]</sup>采用牺牲模板法构建多孔中空CaO结构,再经浸渍得到Ni/CaO-PDFMs(图2(c))。其多孔骨架不仅促进了CO<sub>2</sub>扩散,也为碳化过程中的体积变化提供了缓冲空间,使5Ni/CaO-P在550℃下实现7.02 mmol/g的CO<sub>2</sub>吸附量和2.85 mmol/g的CH<sub>4</sub>产量,选择性达94.09%。此外,WEI等<sup>[22]</sup>首次提出运用低温氢溢流分解策略合成CaO基DFMs(图2(d)),能够显著缩短亚稳态CaO\*的存在时间,促进CaCO<sub>3</sub>更快地转化为CaO,进而让CaO基DFMs的CO<sub>2</sub>捕

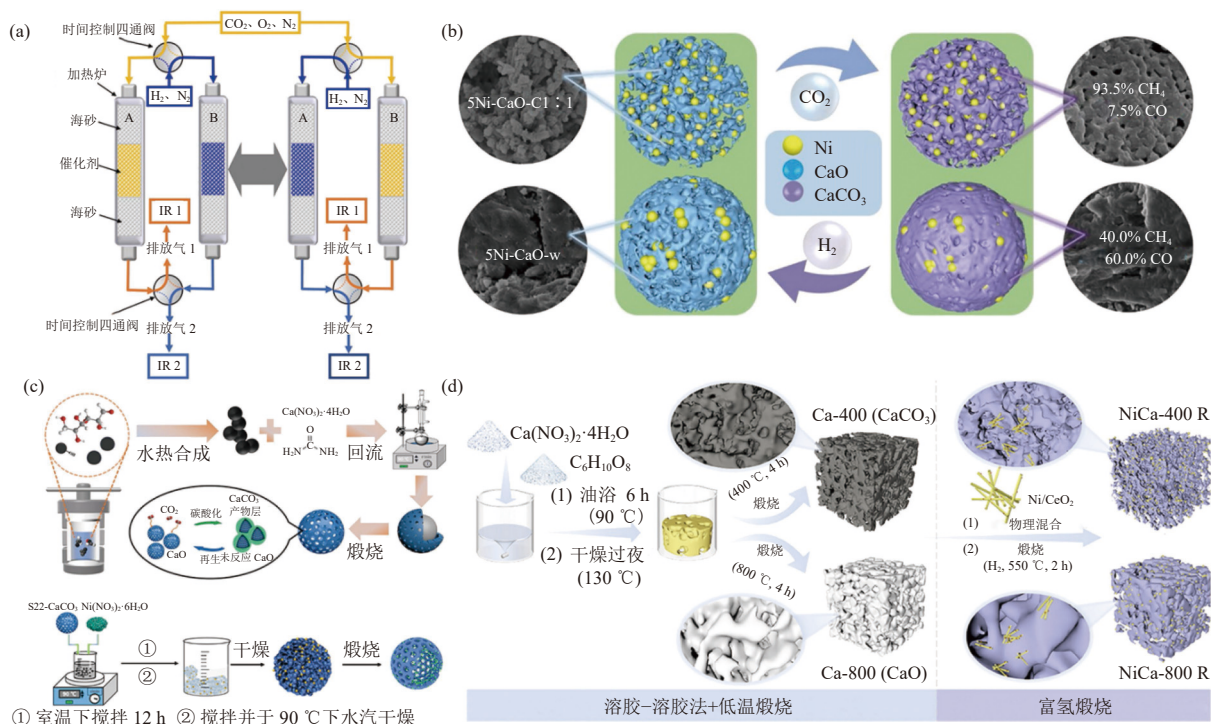


图 2 (a) 连续运行双反应器示意图<sup>[16]</sup>; (b) 不同孔结构 Ni-CaO DFMs 于 ICCM 反应的示意图<sup>[20]</sup>; (c) 多孔中空 Ni/CaO 双功能材料合成示意图<sup>[21]</sup>; (d) 低温氢溢流策略合成 NiCa DFM 示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 2 (a) Schematic of the continuous-operation double reactor system<sup>[16]</sup>. (b) Schematic of Ni-CaO DFMs with different pore structures for ICCM reaction<sup>[20]</sup>. (c) Schematic of the synthesis of porous hollow Ni/CaO DFMs<sup>[21]</sup>; (d) Schematic of NiCa DFM synthesis via low-temperature hydrogen spillover strategy<sup>[22]</sup>

集量与甲烷产量均接近理论极限, 反应温度为 550 °C 时, CO<sub>2</sub> 捕集量达 17.8 mmol/g, CH<sub>4</sub> 产率达 17.2 mmol/g, 相较于溶胶-凝胶法提升了 192%, CH<sub>4</sub> 选择性达 97%。

### 1.1.2 Ni/Mg 基 DFMs

MgO 是 ICCM 体系中一类重要的吸附剂, 其 CO<sub>2</sub> 捕获温度窗口(约 300 °C)与甲烷化反应温度高度匹配, 在热力学上具有显著优势。然而, 纯 MgO 表面易形成致密的碳酸盐钝化层, 限制了 CO<sub>2</sub> 的体相扩散<sup>[23]</sup>, 导致其实际吸附容量低于理论值。

为提升 MgO 基材料的综合性能, 研究者研究了多种技术方法。ZHOU 等<sup>[24]</sup> 采用直接共沉淀法成功制备了二维层状 Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米片, 首次实现了模拟烟气条件下的连续 ICCM 脱碳。该团队进一步优化合成方法<sup>[25]</sup>, 通过未煅烧 MgAl-LDH 上浸渍 Ni 前驱体, 经同步热分解构建了 Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFM(图 3(a))。在 300 °C 下实现 280 L·h<sup>-1</sup>·kg<sup>-1</sup> 的 CO<sub>2</sub> 捕集效率, 且 CO<sub>2</sub> 转化率与 CH<sub>4</sub> 选择性分别高达 95% 和 100%, 并在 10 次循环中未出现明显失活, 具有优越的循环稳定性。

FARIA 等<sup>[26]</sup> 系统研究了 Ni/Mg/Al 比例、Cs 助剂及还原温度对材料性能的调控机制, 发现 Cs 的引入可显著增加中强碱性位点数量, 当(Ni<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>)/Al<sup>3+</sup>摩尔比为 3 时, 材料表现出近 100% 的 CH<sub>4</sub> 选择性和最优反应动力学。此外, 进一步探讨了挤出成型工艺中 Cs 的浸渍方式(粉末浸渍与挤出物浸渍)<sup>[27]</sup>, 发现粉末浸渍样品于 350 °C 在连续运行 66 d 仍保持 0.24 mmol/g 的 CO<sub>2</sub> 捕集量及 100% 的 CO<sub>2</sub> 转化率。

在绿色合成方面, GUO 等<sup>[28]</sup> 首次开发了一种无溶剂的机械球磨-氢化新方法, 一步法制备了 Ni/MgO DFMs。该策略避免了传统湿法工艺的溶剂使用, 更具环境友好性。制备的 50Ni/MgO 在 300 °C 下经历 5 次循环后, 仍保持 0.26 mmol/g 的 CO<sub>2</sub> 吸收量和 0.18 mmol/g 的 CH<sub>4</sub> 产率, CO<sub>2</sub> 转化率为 69.2%, 且 CH<sub>4</sub> 选择性维持在 100%。

针对 MgO 表面碳酸盐层导致传质受限的核心问题, 引入碱金属盐(Alkali metal salts, AMS), 如 LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub> 和 KNO<sub>3</sub> 成为有效解决路径<sup>[29]</sup>。碱金属盐能够提取 MgO 表面晶格氧, 促进活性

O<sup>2-</sup>物种生成,阻止 MgCO<sub>3</sub> 壳层的形成,从而显著增强 CO<sub>2</sub> 的吸附与活化能力<sup>[30]</sup>。HUANG 等<sup>[31]</sup> 联合浸渍-物理混合工艺制备的(Li-Na-K)NO<sub>3</sub>-MgO-Ni/CeO<sub>2</sub>, 在 300 °C 等温测试中表现出 2.74 mmol/g 的 CO<sub>2</sub> 吸附量和 1.10 mmol/g CH<sub>4</sub> 产率。同时,通过调节另一体系 NaNO<sub>3</sub>-Ni/MgO DFMs 的还原参数进而优化 ICCM 性能<sup>[32]</sup>, 在 100% H<sub>2</sub> 和 450 °C 条件下还原的样品表现出良好性能, CO<sub>2</sub> 吸附量和 CH<sub>4</sub> 产率分别为 6.46 mmol/g 和 0.85 mmol/g。在此基础上,揭示了碱金属盐与 Ni 的负载顺序对材料微观结构和性能具有决定性影响<sup>[33]</sup>: 优先负载碱金属盐形成的 Ni-AMS-MgO 结构有利于 Ni 颗粒的均匀分散和碱金属盐向颗粒内部的渗透,表现出更优的吸附与催化性能(1.86 mmol/g CO<sub>2</sub> 和 1.37 mmol/g CH<sub>4</sub>); 而先负载 Ni 则会导致颗粒团聚并阻碍碱金属盐的嵌入,不利于 ICCM 反应。除了“一锅法”制备一体式 DFMs, LIU 等<sup>[34]</sup> 探索了吸附剂与催化剂物理分离的床层设计,采用 NaNO<sub>3</sub>-MgO 与 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分层填充反应器(图 3(b))。在 558 K 时可实现 2.50 mmol/g 的 CO<sub>2</sub> 吸附量(回收率 90%), 捕获的 CO<sub>2</sub> 在 673 K 的 H<sub>2</sub> 氛围中脱附并在下游 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 床层高效转化为 CH<sub>4</sub>, 产率达 2.70 mmol/g, CO<sub>2</sub> 转化率和 CH<sub>4</sub> 选择性分别为 90% 和 95%。该研究为 ICCM 工

艺的反应器设计与过程强化提供了新思路。

除单一碱土金属外,还可将 Ca、Mg 2 种元素整合于同一材料体系中,构建兼具双功能特性的复合材料,从而在继承单一 Mg 基与 Ca 基材料各自优势的基础上,进一步实现性能的协同与优化。SAKAI 等<sup>[35]</sup> 采用共沉淀法合成 NiMgAl-R、NiCaAl-R 及 NiCaMgAl-R 3 种材料,在 320 °C 等温循环连续测试中, Ni<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>-R 表现出较高的甲烷化活性和循环稳定性。研究表明, Mg 有助于稳定多孔结构,增强 Ni 金属分散度, Ca 则提供了有效的 CO<sub>2</sub> 吸附和存储位点。相似地, GUO 等<sup>[36]</sup> 也制备了一系列 NiMg<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub>Al-LDHs, 也证明 Mg 稳定了 LDHs 的多孔结构,而 Ca 显著调节了表面碱性。Mg 和 Ca 的共掺杂产生了协同作用,使甲烷化的效率有所提高。NiMg<sub>0.5</sub>Ca<sub>1.5</sub>Al 在 320 °C 呈现出优异的循环性能。Mg 和 Ca 共掺杂的 LDHs 为 ICCM 过程中高效双功能材料的构建提供了一种有效的路径。除共沉淀法, ZHOU 等<sup>[37]</sup> 通过凝胶溶胶法制备了 Mg 掺杂的 Ni-CaO 体系(图 3(c))。MgO 作为间隔物的掺入,能够限制 CaO 的迁移并抑制其颗粒聚集生长。在 525 °C 下, 10MgO-5Ni-CaO 在整个 50 次循环中保持 100% 的 CO<sub>2</sub> 转化率和 95.0% 的 CH<sub>4</sub> 选择性, CO<sub>2</sub> 吸附容量损失为 22.5%。

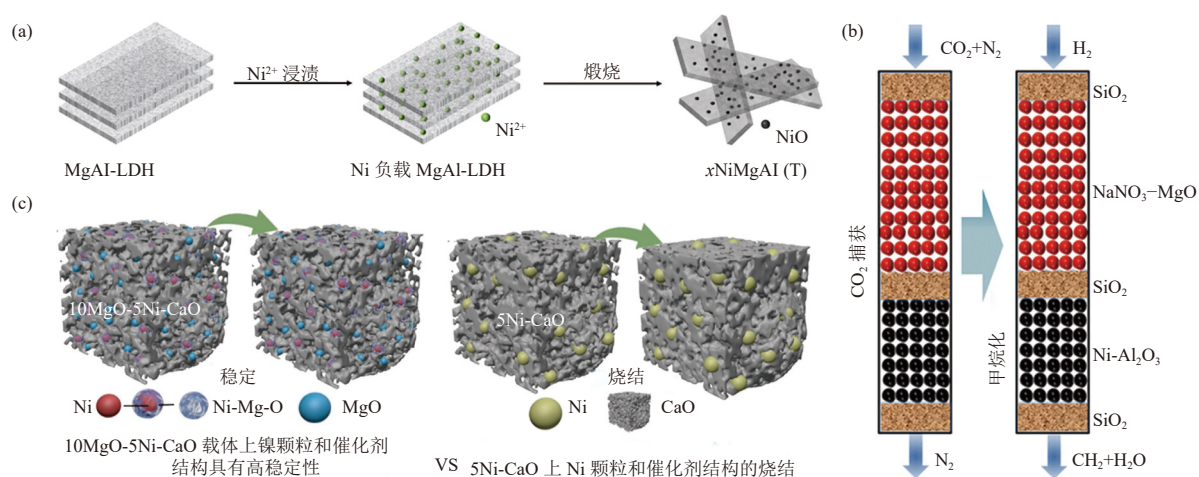


图 3 (a) NiMgAl DFM 的合成方法<sup>[25]</sup>; (b) 吸附剂/催化剂组合填充柱示意图<sup>[34]</sup>; (c) Ni-CaO DFM 和 MgO-Ni-CaO DFM 的结构示意图<sup>[37]</sup>

Fig. 3 (a) Synthesis method of NiMgAl DFMs<sup>[25]</sup>. (b) Schematic of the combined adsorbent/catalyst packed column<sup>[34]</sup>. (c) Schematic of Ni-CaO DFM and MgO-Ni-CaO DFM structures<sup>[37]</sup>

## 1.2 Ni/碱金属基 DFMs

除碱土金属外, Na、K 基化合物凭借高活性与低成本优势, 成为适用于中低温 ICCM 反应的重要吸附组分。该体系在反应条件下呈现多相

动态共存特征: 初始碳酸盐或硝酸盐经还原转化为氧化物(Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O), 并进一步水合为氢氧化物(NaOH/KOH), 上述物相均贡献 CO<sub>2</sub> 吸附位点<sup>[38-39]</sup>。为提升材料循环稳定性与分散度, 通常

将其负载于惰性载体(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )上,利用载体与活性组分间的相互作用实现吸附位点的高效锚定。

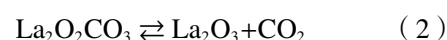
BERMEJO LÓPEZ 等<sup>[40]</sup>通过浸渍法制备得到  $10\text{Ni}/10\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  DFMs,在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  下表现出最优的 ICCM 性能,  $\text{CH}_4$  产量达到  $0.185\text{ mmol/g}$ ,该性能得益于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与 Ni 协同的低温反应活性。KOSAKA 等<sup>[41]</sup>以  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为参考催化剂,通过分别负载  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{CaO}$  引入碱性位点,系统研究了不同碱性组分对 ICCM 性能的促进作用。在  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 、进料组成为  $5\%\text{ CO}_2/\text{N}_2$  的 ICCM 测试中,  $\text{Ni}/\text{Na}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表现最佳,其  $\text{CO}_2$  捕获量与  $\text{CH}_4$  产量分别达到  $0.209\text{ mmol/g}$  和  $0.186\text{ mmol/g}$ ,同时实现了较高的  $\text{CO}_2$  转化率 ( $>96\%$ ) 和  $\text{CH}_4$  选择性 ( $>93\%$ )。相比之下,  $\text{Ni}/\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  虽具有更高的  $\text{CO}_2$  捕获量,但在加氢段生成了大量  $\text{CO}$ ,导致  $\text{CH}_4$  选择性降低至  $61\%$ 。而  $\text{Ni}/\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  时捕获性能较差,  $\text{CO}_2$  吸附量仅为  $0.073\text{ mmol/g}$ ,主要归因于  $\text{CaCO}_3$  较高的热稳定性所需的解吸温度与甲烷化的反应温度在热力学上不匹配,因此  $\text{CO}_2$  转化率较低 ( $82\%$ )。在 GARCÍA BORDEJÉ 等<sup>[42]</sup>的研究中,也对不同碱性组分 ( $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ba}$ ) 在 ICCM 体系中的促进作用进行了系统比较。结果表明,  $\text{CO}_2$  捕获与甲烷化性能强烈依赖于碱金属种类及反应温度:含  $\text{K}$  和  $\text{Na}$  的材料在  $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  较高温度区间表现出更优性能,而  $\text{Ba}$  基材料则在  $250\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  的更低温度区间具有最佳活性。其中,  $\text{K-Ni}/\text{Al}$  DFM 在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  时呈现出最高的  $\text{CH}_4$  产率 ( $0.32\text{ mmol/g}$ ) 及良好的循环稳定性,  $\text{CH}_4$  选择性超过  $80\%$ 。

尽管以  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$  为代表的碱金属吸附组分在 ICCM 技术中显示出良好的应用前景,但其对  $\text{CO}_2$  的吸附容量通常低于  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等碱土金属吸附剂,成为制约该类材料进一步发展的重要因素。

### 1.3 其他 Ni 基 DFMs

除常规碱(土)金属吸附剂外,一系列新型吸附材料在 Ni 基 DFMs 体系中也展现出重要的研究前景。其中,硅酸锂 ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) 因其优异的高温稳定性 ( $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ ) 与抗烧结能力备受关注,其通过可逆反应式(1)实现  $\text{CO}_2$  捕获<sup>[43]</sup>。LYU 等<sup>[44]</sup>提出以  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  同时作为吸附剂与载体,引入  $\text{CeO}_2$  助剂并负载 Ni,构建了新型 DFM 材料 ( $\text{Ni}_5\text{-CeLi}$ )。在  $560\text{ }^\circ\text{C}$  的等温循环测试中,该材料始终保持约  $5\text{ mmol/g}$  的  $\text{CH}_4$  产率,并在 10 次循环后仍维持

$96\%$  的  $\text{CO}_2$  转化率与  $95.5\%$  的  $\text{CH}_4$  选择性,显示出优异的高温性能稳定性。



另一类备受关注的“自衍生”型 DFMs 为钙钛矿氧化物 ( $\text{ABO}_3$ )。典型代表  $\text{LaNiO}_3$  在还原气氛中可发生原位分解,生成高分散的金属 Ni 纳米颗粒和  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,后者可通过式(2)完成  $\text{CO}_2$  捕获过程。其结构实现了吸附位与催化位在纳米尺度的紧密接触,极大促进了界面传质效率。ONRUBIA CALVO 等<sup>[45]</sup>首次系统评估了负载型  $\text{LaNiO}_3$  钙钛矿的 ICCM 性能,证实以  $\text{CeO}_2$  为载体有助于形成更小的  $\text{Ni}^0$  颗粒与更均匀的  $\text{La}_2\text{O}_3$  分布。 $30\%\text{ LaNiO}_3/\text{CeO}_2$  在  $440\text{ }^\circ\text{C}$  下每个循环可产生  $0.104\text{ mmol/g}$   $\text{CH}_4$ ,且  $\text{CH}_4$  选择性超过  $90\%$ 。特别地,借助钙钛矿材料 A、B 位离子可灵活调变的特点,可进一步优化其性能。在此背景下,该团队又以  $\text{Ca}^{2+}$  部分替代  $\text{La}^{3+}$  构建出  $20\%\text{ La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_3/\text{CeO}_2$  DFMs,凭借  $\text{Ca}$  掺杂所引入的丰富中强碱性位,显著提升了  $\text{CO}_2$  吸附与甲烷化性能,  $480\text{ }^\circ\text{C}$  下  $\text{CH}_4$  生成量达到  $0.189\text{ mmol/g}$ ,约为未掺杂样品 ( $0.097\text{ mmol/g}$ ) 的 2 倍<sup>[46]</sup>。

Ni 基 DFMs 中吸附组分的选择呈现多元化发展态势,各类材料在吸附容量、工作温度、循环稳定性与成本方面各具优劣。未来研究应更侧重于活性位点的精细设计与动态调控,如通过原子级分散、界面工程或复合结构构建,实现吸附与催化双功能在时间与空间尺度的协同优化。同时,兼顾材料成本与规模化制备可行性,是 DFMs 走向实际应用需解决的关键挑战。

### 1.4 掺杂剂对 Ni 基 DFMs 的提升机制

过渡金属掺杂是提升 Ni 基双功能材料性能的有效策略,主要通过调节材料表面酸碱性、引入氧空位、优化活性金属分散度等机制协同增强 ICCM 效率。其中,  $\text{Ru}$ 、 $\text{Zr}$  和  $\text{Ce}$  展现出显著优势。

贵金属  $\text{Ru}$  凭借其优异的低温氧化还原特性及氢解离/溢流效应,可强化  $\text{Ni-Ru}$  协同催化。BERMEJO LÓPEZ 等<sup>[47]</sup>比较了  $\text{Ru}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{La}$  等多种助剂对  $10\text{Ni}-10\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  体系性能的影响,在  $360\text{ }^\circ\text{C}$  条件下,  $\text{Ru}$  掺杂材料催化剂的  $\text{CH}_4$  产量 ( $0.266\text{ mmol/g}$ ),远超未掺杂材料 ( $0.177\text{ mmol/g}$ )。TSIOTSIS 等<sup>[48]</sup>也证实了  $\text{Ru-Ni}$  双金属体系在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  的甲烷产量 ( $0.48\text{ mmol/g}$ ) 优于单金属  $\text{Ni}$  体系 ( $0.41\text{ mmol/g}$ )。

Zr 的引入则从结构优化与稳定化角度发挥作用。JO 等<sup>[49]</sup>指出, Zr 助剂不仅可细化 Ni 晶粒、提高 Ni 分散度, 还能增强材料的大孔结构, 促进 CO<sub>2</sub> 传质并有效抑制 Ni 与 CaO 的烧结。Ni/CaZr DFMs 在 500 °C 下表现出优异的热稳定性, CO<sub>2</sub> 捕集量与 CH<sub>4</sub> 产率均达 13~14 mmol/g。MA 等<sup>[50]</sup>也发现 Ni/CaZr(O) DFMs 在 20 次循环后仍保持 90% 的初始 CO<sub>2</sub> 捕获容量, 进一步印证其循环稳定性。LYU 等<sup>[51]</sup>通过在 Ni/CaO 体系中引入 ZrO<sub>2</sub> 调控酸性位, 增强活性氢(H)吸附、降低中间体

\*COOH 生成能垒, 从而促进加氢路径(图 4(a)), 解决了 CaCO<sub>3</sub> 稳定性高导致的反应缓慢问题。此外, HUANG 等<sup>[52]</sup>通过 Al、Zr 共掺杂, 在 Ni/CaO 中构建具有受阻路易斯对(FLP)的结构(图 4(b)): Al<sup>3+</sup>诱导产生氧空位 O<sub>v</sub>(Lewis 碱), Zr<sup>4+</sup>作为强 Lewis 酸通过电荷补偿扩大 O<sub>v</sub> 浓度, 二者协同促进 CO<sub>2</sub> 的活化与质子转移, 使 Ni<sub>10</sub>Ca<sub>80</sub>Al<sub>5</sub>Zr<sub>5</sub> DFMs 在 550 °C 下实现 12.51 mmol/g 的 CO<sub>2</sub> 吸附量与 7.46 mmol/g 的 CH<sub>4</sub> 产量, 且 20 次循环后性能稳定。

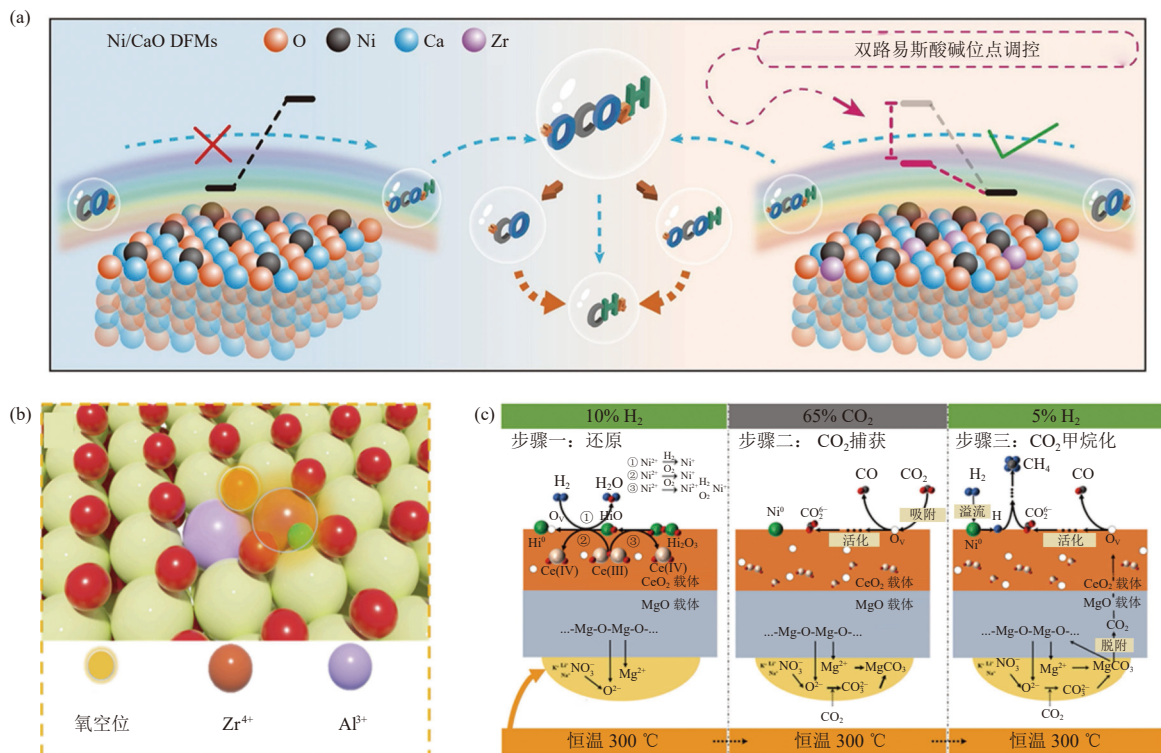


图 4 (a) Ni/(Zr)Ca DFMs 原位甲烷化的反应路径示意图<sup>[51]</sup>; (b) Ni<sub>10</sub>Ca<sub>80</sub>Al<sub>5</sub>Zr<sub>5</sub> DFMs 上的 FLP 结构<sup>[52]</sup>; (c) (Li-Na-K)NO<sub>3</sub>-MgO-Ni/CeO<sub>2</sub>-phy DFMs 还原、CO<sub>2</sub> 吸附和甲烷化的等温操作反应路径<sup>[31]</sup>

Fig. 4 (a) Schematic of the in situ methanation reaction pathway over Ni/(Zr)Ca DFMs<sup>[51]</sup>. (b) FLP structures on Ni<sub>10</sub>Ca<sub>80</sub>Al<sub>5</sub>Zr<sub>5</sub> DFMs. (c) Isothermal operation reaction pathways of reduction, CO<sub>2</sub> adsorption, and methanation over (Li-Na-K)NO<sub>3</sub>-MgO-Ni/CeO<sub>2</sub>-phy DFMs<sup>[31]</sup>

CeO<sub>2</sub> 通过强金属-载体相互作用(SMSI)及丰富的 O<sub>v</sub> 调控能力发挥作用。HUANG 等<sup>[31]</sup>研究表明, 在 Ni/CeO<sub>2</sub> 材料的合成过程中, 部分 Ni<sup>2+</sup> 可嵌入 CeO<sub>2</sub> 晶格形成 Ce<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> 固溶体结构, 该过程不仅可以增加表面 O<sub>v</sub> 浓度, 促进 CO<sub>2</sub> 的吸附与活化, 还可以通过 Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> 与 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>0</sup> 之间的氧化还原循环促进 NiO 的还原, 从而提升甲烷化反应效率(图 4(c))。ZHANG 等<sup>[53]</sup>合成的 Ni<sub>0.1</sub>/Ce<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.1</sub>Ca DFM 在 450 °C 下表现出最优性能,

CO<sub>2</sub> 转化率超过 95%, CH<sub>4</sub> 选择性接近 100%。机理研究表明, Ce 掺杂可诱导 Ni 晶体择优生长, 促进了高活性晶面 Ni(111) 的暴露, 显著提升了甲烷生成速率。这一发现从晶体学层面揭示了 CeO<sub>2</sub> 在优化反应路径与提升本征活性方面的关键作用。

综上, 助剂通过调控材料的电子结构、优化活性位点分布及增强界面协同效应, 显著改善 CO<sub>2</sub> 捕获容量、甲烷化速率及循环稳定性, 为构建高效 ICCM 体系提供了关键途径。

## 2 DFMs 结构对 ICCM 的影响

### 2.1 煅烧温度与 Ni 负载量

煅烧温度通过调控活性金属的分散状态、化学价态及表面碱性位点数量,显著影响 DFMs 的性能。BERMEJO LÓPEZ 等<sup>[47]</sup>系统研究了煅烧温度对 Ni/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFMs 体系的影响,发现 550 °C 煅烧的样品性能最优: CO<sub>2</sub> 吸附容量达 190 μmol/g, CH<sub>4</sub> 产量为 177 μmol/g, 选择性为 90%。煅烧温度过高会导致 Ni 颗粒烧结和碱性位减少,致使催化剂性能衰退。WANG 等<sup>[25]</sup>亦证实 500 °C 煅烧的样品在比表面积、金属分散度、碱性与还原性间取得最佳平衡,实现 97% 的 CO<sub>2</sub> 捕集率和 95% 的 CO<sub>2</sub> 转化率,同时拥有优越的循环稳定性。

此外, Ni 负载量同样需要精确平衡金属分散度与活性位点数量。WOO 等<sup>[19]</sup>发现 Ni/CaO 体系中 10% Ni 负载量性能最佳: 负载量过低, 活性位点数量不足, 且孔隙结构不利于 CO<sub>2</sub> 向内部 CaO 扩散; 负载量过高, 则易引发 Ni 纳米颗粒的团聚与烧结。GUO 等<sup>[28]</sup>进一步表明, 50Ni/MgO DFMs 因其适中的 Ni 含量(50 mg), 兼具高比表面积、均匀的 Ni 分布和丰富的氧空位, 在 300 °C 循环中保持 0.18 mmol/g 产率, 稳定性显著优于高 Ni 载量的 80Ni/MgO。

### 2.2 床层结构及距离效应

在 ICCU 过程中, 床层结构与吸附-催化位点间的协同作用决定了界面传质速率与整体反应效率。从宏观到介尺度再到纳米尺度的界面微环境调控(图 5), 多尺度结构特征均会显著影响性能。因此, 本节将系统阐述“床层结构和距离效应”及其所诱导的吸附剂-催化剂相互作用, 旨在为理解 ICCU 反应机理及 DFMs 的设计提供理论依据与设计思路。

#### 2.2.1 床层构型

在宏观尺度上, 反应器床层结构的设计是调控距离最直接的手段。不同活性相的空间排布方式不仅影响传质过程, 还可诱导多相界面相互作用, 从而显著促进或抑制 ICCM 的整体性能。HU 等<sup>[54]</sup>系统比较了多种床层构型(图 6(a)), 发现采用 AMS/CaMgO/Ni<sub>3</sub>Co<sub>1</sub> 的双床模式在 350 °C 条件下性能最优, CO<sub>2</sub> 转化率和 CH<sub>4</sub> 选择性分别达到 93.4% 和 87.6%。然而物理混合床层构型仅实现 57.0% 的 CO<sub>2</sub> 转化率, 且几乎无 CH<sub>4</sub> 生成。

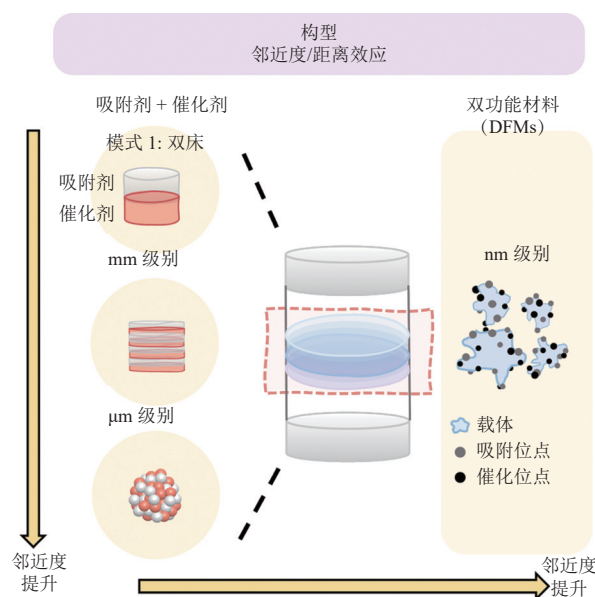


图 5 床型与材料构型示意图

Fig. 5 Schematic of bed configurations and material geometries

该体系中适当的空间距离有效缓解了碳酸盐分解导致的 CO<sub>2</sub> 逃逸, 拓宽了 H<sub>2</sub> 活化和 CH<sub>4</sub> 生成的时间窗口。相反, LYU 等<sup>[55]</sup>在 K-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 与 Ni 基催化剂的组合体系中观察到邻近效应的正面作用: K-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 与 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均匀混合床层表现最佳, 在 560 °C 下进行 10 个循环测试后仍保持 95.58% 的 CO<sub>2</sub> 转化率和 93.29% 的 CH<sub>4</sub> 选择性, 表明不同体系对活性位间距的依赖性存在差异。

#### 2.2.2 纳米界面调控

在纳米尺度层面, 界面微环境对双功能材料的性能具有决定性影响。“一锅法”合成可构建紧密的吸附-催化界面, 促进反应动力学, 但也易导致活性位被碳酸盐覆盖。引入 CeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等缓冲介质成为关键策略, 其作为间隔层可防止阻塞并保障传质。SUN 等<sup>[56]</sup>发现一锅法合成的 Ni/CaO 因催化剂与吸附剂的距离过近, 形成的 CaCO<sub>3</sub> 覆盖了 Ni 活性位。引入 CeO<sub>2</sub> 后, 1% Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO-phy DFMs 在 550 °C 下 CO<sub>2</sub> 转化率和 CH<sub>4</sub> 选择性分别升至 62% 和 84%。这归因于 CeO<sub>2</sub> 间隔物使 Ni 位点与 CaO 之间的距离更远, Ni 活性位点仍然很好地分散在 CeO<sub>2</sub> 纳米棒表面, 而不是被新形成的 CaCO<sub>3</sub> 所覆盖(图 6(b))。同样地, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲相可调节 Ni 与 CaO 的距离并优化其分布状态, 减少 CaCO<sub>3</sub> 对活性位点的遮蔽<sup>[57]</sup>。Ni/AlCaO<sub>x</sub> DFMs 在 450 °C 循环测试中实现高达 1.79 mmol/g 的 CO<sub>2</sub> 捕获量和 1.78 mmol/g 的 CH<sub>4</sub> 产量。

上述从宏观到纳米尺度的研究一致表明,通过理性设计活性中心与吸附剂之间的空间距离与界面结构,可显著优化 CO<sub>2</sub> 捕获与甲烷化过程的

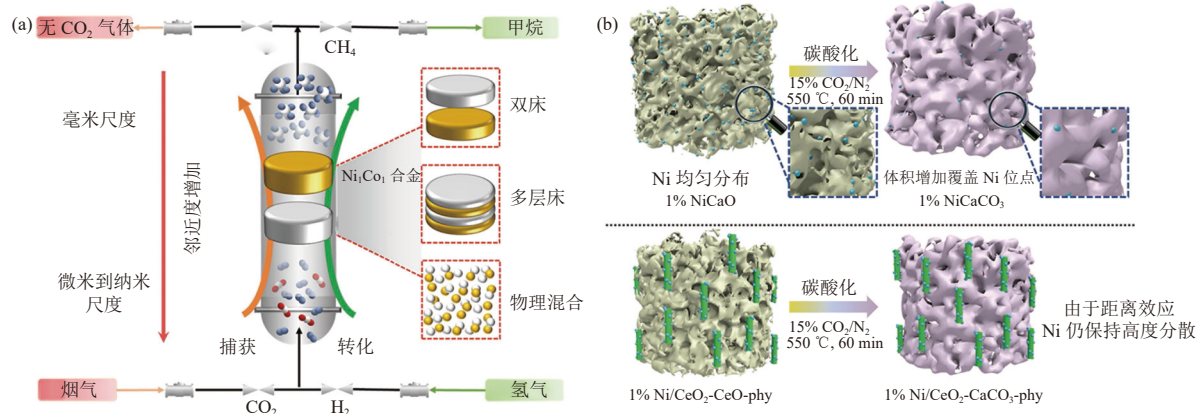


图 6 (a)不同填料构型的 DFMs, 从上到下: 双床、多层交替排列、物理混合及混合均匀<sup>[54]</sup>;

(b)1%Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO-phy DFMs 强化 ICCU 过程的机理<sup>[56]</sup>

Fig. 6 (a) DFMs packing configurations, from top to bottom: dual-bed, alternating multi-layer, physical mixing, and homogeneity<sup>[54]</sup>. (b) Mechanism of 1%Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO-phy DFMs for enhanced ICCU process<sup>[56]</sup>

### 3 反应条件对 ICCM 的影响

#### 3.1 反应温度与压力

反应温度、压力等参数的协同优化是实现高效 CO<sub>2</sub> 捕获与甲烷化的关键。反应温度需要同时兼顾 CO<sub>2</sub> 吸附能力与甲烷化反应活性,且依赖于吸附剂的热稳定性。BERMEJO LÓPEZ 等<sup>[40]</sup>对比了 CaO 基和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 基 DFMs 的温度响应行为: CaO 基样品在 200~600 °C 的宽温区内均有 CH<sub>4</sub> 生成,在 520 °C 时达到最大 CH<sub>4</sub> 产量 (0.14 mmol/g); 而因 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 热稳定性较低,钠基材料的最佳活性出现在 400 °C, CH<sub>4</sub> 产量达 0.19 mmol/g。对于高温吸附剂如 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, LYU 等<sup>[55]</sup> 研究发现,升温虽强化吸附,但加剧 CO<sub>2</sub> 脱附与逆水煤气变换,综合最佳温度为 560 °C,甲烷化速率为 2.36 mmol/min。

反应压力通过影响气相组分的分压和表面反应平衡,也会对 ICCM 反应产生显著影响。KOSAKA 等<sup>[41]</sup> 研究表明,提高压力不仅推动 CO<sub>2</sub> 在碱性位点上的化学吸附平衡向生成碳酸盐的方向移动,同时高 H<sub>2</sub> 分压也加速了表面碳酸盐中间体的加氢过程。当压力从 0.1 MPa 升高到 0.9 MPa 时, CO<sub>2</sub> 捕获量从 0.209 mmol/g 增加到 0.299 mmol/g, CH<sub>4</sub> 产量从 0.188 mmol/g 提高到 0.266 mmol/g,且 CH<sub>4</sub> 选择性也同步增加。

协同效率,为高性能 DFMs 的开发提供关键理论基础与支撑。

因此,操作条件对 ICCM 体系的性能具有决定性影响。未来研究应注重多参数协同优化机制的深入解析,以推动 ICCM 技术的高效发展。

#### 3.2 氢气浓度

在 ICCM 过程中, H<sub>2</sub> 浓度是调控反应路径、决定反应效率与经济性的关键参数之一,其水平直接关联甲烷化反应的速率与产物选择性。深入探究 H<sub>2</sub> 浓度对反应动力学、中间物种演变及最终产物分布的影响,对于优化反应条件、提升整个 ICCM 工艺的经济可行性具有重要指导意义。

SALAZAR HOYOS 等<sup>[58]</sup> 考察了甲烷化阶段不同 H<sub>2</sub> 浓度 (5%、25%、50%) 对 ICCM 整体性能的影响。研究表明,较高的 H<sub>2</sub> 浓度 (50%) 有利于促进 CO<sub>2</sub> 高效转化并提升 CH<sub>4</sub> 选择性; 而在低 H<sub>2</sub> 浓度 (5%) 条件下,部分吸附的碳物种在还原阶段以气态 CO<sub>2</sub> 脱附以及 CO 的形式释放。类似地, FAN 等<sup>[59]</sup> 研究不同 H<sub>2</sub> 浓度 (2.5%、5.0%、10.0%、20.0%) 在 Ni-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFMs 上的作用,也证实提高 H<sub>2</sub> 分压能够显著促进吸附态 CO<sub>2</sub> 的转化速率、改善反应动力学并增强 CH<sub>4</sub> 选择性。其机理可归因于 Ni 活性位点上 H<sub>2</sub> 的解离活化是 DFMs 实现原位加氢的关键步骤,该过程在高 H<sub>2</sub> 分压下得到强化; 同时, DFMs 表面可参与直接甲烷化反应的有效碱性位点数量也随 H<sub>2</sub> 浓度增加而增多。

除甲烷化反应阶段外, 预还原气氛亦至关重要。HUANG 等<sup>[32]</sup> 系统考察了不同预还原 H<sub>2</sub> 浓度(20%、60%、100%)对 NaNO<sub>3</sub>-Ni/MgO DFMs 对后续 ICCM 过程的影响。结果表明, 提高预还原阶段的 H<sub>2</sub> 浓度有助于促进氧空位的形成, 并显著提升 NiO 的还原程度。由于氧空位数量与 CO<sub>2</sub> 吸附容量呈正相关, 而金属 Ni<sup>0</sup> 位点的含量直接影响 CO<sub>2</sub> 转化效率, 因此在预处理过程中采用较高的 H<sub>2</sub> 浓度能够优化 DFMs 的初始状态, 从而提升整体 ICCM 性能。

尽管较高 H<sub>2</sub> 浓度可显著增强 ICCM 的整体反应效率, 但在实际应用中仍需兼顾 H<sub>2</sub> 利用效率与经济可行性。因此, 未来研究应在能源利用效率与反应性之间寻求平衡, 深入揭示低 H<sub>2</sub> 浓度条件下的反应机制与材料构效关系, 以在降低 H<sub>2</sub> 用量与维持高性能之间取得突破, 推动 ICCM 技术向更具经济竞争力的方向发展。

### 3.3 空速

空速主要通过调控气体与材料的接触时间、反应物通量及表面过程动力学, 直接影响 ICCM 的整体性能。LIU 等<sup>[34]</sup> 研究表明, 提高 CO<sub>2</sub> 进料空速有助于增加其与吸附剂的接触频率, 从而提升吸附剂利用率和 CO<sub>2</sub> 捕集量, 为后续甲烷化阶段提供更多反应物, 促使提高甲烷产量。另一方面, H<sub>2</sub> 空速的调控同样关键, 过低的 H<sub>2</sub> 空速会导致 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 接触不足, 限制加氢反应进程; 适度提高 H<sub>2</sub> 空速有利于维持合适的反应计量比, 促进 CO<sub>2</sub> 脱附与转化, 进而提升整体效率。FARIA 等<sup>[27]</sup> 进一步揭示了空速的边界效应。在吸附阶段, 过高的空速会导致 CO<sub>2</sub> 穿透流失, 使甲烷产量不再随空速提高而增加。在还原阶段, H<sub>2</sub> 空速过高会降低 CH<sub>4</sub> 产物纯度, 过低则导致 CO<sub>2</sub> 在未完全转化前即脱附, 降低碳利用效率。

综上, 空速对 ICCM 的吸附与还原阶段均存在非线性影响, 需在提升传质效率与避免气体过早穿透或未充分利用之间取得平衡。未来研究需协同优化两阶段的空速与停留时间, 在保证高转化率与产物纯度的同时, 降低原料浪费与能耗, 提升整体过程的经济性与可持续性。

### 3.4 杂质组分

实际工业烟气通常含有 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 等多种杂质组分。这些杂质的存在会显著影响 DFMs 的吸附-催化性能及循环稳定性, 成为制约 ICCM 技术实际应用的关键因素。本节系统综述

常见杂质组分的影响规律, 为开发抗毒化 DFMs 材料提供重要参考。

#### 3.4.1 氧气的影响

氧气(O<sub>2</sub>)是烟气中的关键组分。在 CO<sub>2</sub> 捕获阶段, O<sub>2</sub> 可引起活性镍(Ni)物种的表面氧化, 生成惰性 NiO, 导致催化剂暂时失活, 进而降低后续甲烷化效率。ARELLANO TREVIÑO 等<sup>[60]</sup> 在 320 °C 下, 含 4.5% O<sub>2</sub> 时对目标材料进行性能评估, 发现 Ni/Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFMs 完全丧失甲烷化活性。引入 Pt 和 Ru 作为助剂可有效缓解 O<sub>2</sub> 的抑制作用<sup>[61]</sup>。其中 Ru 助剂效果尤为显著, 使 NiO<sub>x</sub> 还原度提高 70%, CO<sub>2</sub> 捕获容量和 CH<sub>4</sub> 产量分别达到 0.52 mmol/g 和 0.38 mmol/g, 且在 20 次循环中保持良好稳定性。BERMEJO LÓPEZ 等<sup>[47]</sup> 研究表明, 虽然 O<sub>2</sub> 会导致 Ru-Ni 和 Ni 基 DFMs 的 CH<sub>4</sub> 产量下降, 但 Ru-Ni 体系在 O<sub>2</sub> 移除后能迅速恢复活性, 证明 Ru 可增强材料的抗氧毒化能力。

此外, O<sub>2</sub> 对 ICCM 过程具有双重作用。一方面加剧活性金属的氧化, 延缓 CH<sub>4</sub> 的生成动力学并限制最终产率; 另一方面能有效抑制积碳形成, 从而增强催化剂的长期稳定性<sup>[48]</sup>。也有研究证明, 适量 O<sub>2</sub> 的存在反而提升了反应的整体效率<sup>[62]</sup>。O<sub>2</sub> 作为生态位调节剂, 通过强化 Ni 物种的氧化态促进 CaO 吸附 CO<sub>2</sub> 的能力, 确保捕获高效进行。同时, 氧化生成的 NiO 相诱导活性位分布更均匀, 促进 H<sub>2</sub> 活化解离, 通过完全氧化-稳定捕获-高效还原-可逆循环机制链(图 7(a))实现含氧气氛下的高效稳定运行。

#### 3.4.2 水蒸气的影响

水蒸气(H<sub>2</sub>O)对 ICCM 反应具有显著抑制作用。其在材料表面形成羟基, 覆盖活性位点, 严重阻碍反应进行<sup>[44]</sup>。有趣的是, O<sub>2</sub> 可以作为“修复剂”, 通过氧化 Ni 物种(Ni<sup>0</sup>→NiO), 清除残留的羟基, 中和 H<sub>2</sub>O 毒化效应。在 8%(体积分数)O<sub>2</sub> 和 10%(体积分数)H<sub>2</sub>O 的模拟烟气中, DFMs 在 560 °C 经 10 次循环后仍保持 5.4 mmol/g 的 CO<sub>2</sub> 捕集量和 98% 的 CO<sub>2</sub> 转化率, 性能与无杂质条件相当。LI 等<sup>[63]</sup> 也进一步证实 H<sub>2</sub>O 的引入不但产生羟基, 氧化活性金属, 还会诱导材料迁移团聚, 导致 10 次循环后 CO<sub>2</sub> 捕集量和 CH<sub>4</sub> 产率下降 17%, CH<sub>4</sub> 生成速率降低约 40%。

#### 3.4.3 氮氧化物的影响

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)因具有更强的酸性, 会与 CO<sub>2</sub> 竞争吸附位点。例如 500 μmol/mol NO<sub>2</sub> 会优

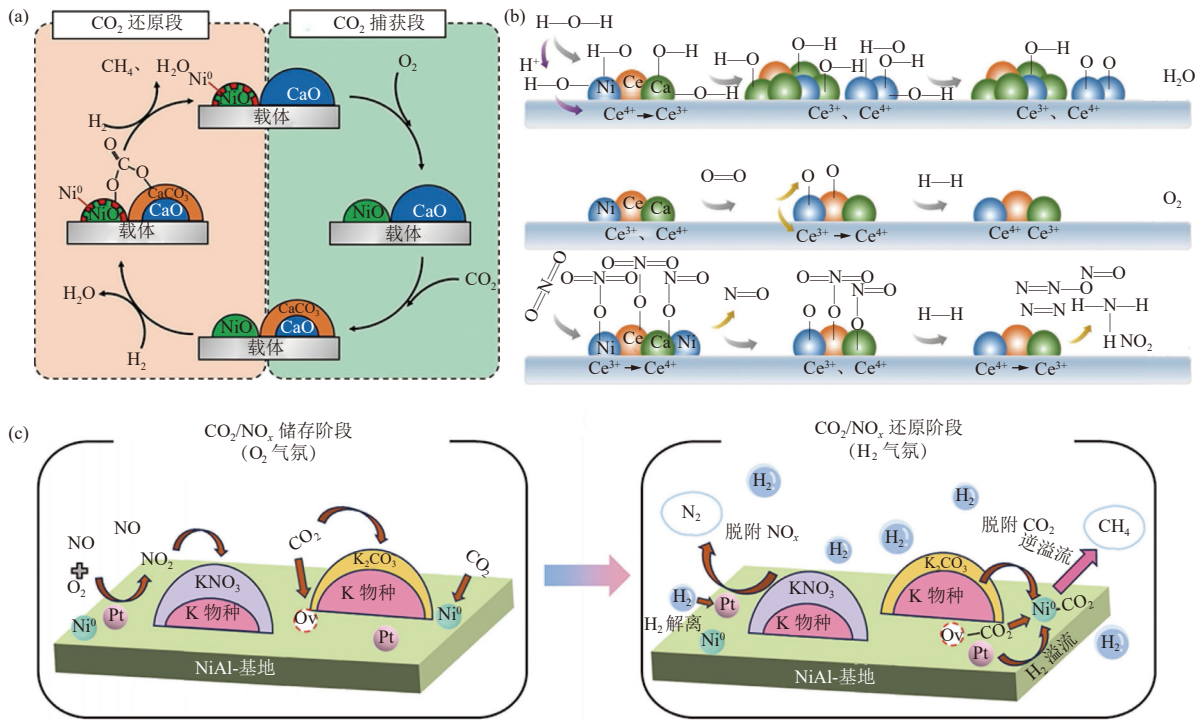


图 7 (a)Ca 基 DFM 在 CO<sub>2</sub> 捕集步骤中加入 O<sub>2</sub> 时的 ICCEM 机理<sup>[62]</sup>; (b)H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 组分对 CeNiCa DFM 影响的机理示意图<sup>[63]</sup>; (c)K-Pt/Ni<sub>3</sub>Al<sub>1</sub>O<sub>x</sub> DFM 上 CNSR 过程的反应机理<sup>[64]</sup>

Fig. 7 (a) ICCEM mechanism of Ca-based DFM with the addition of O<sub>2</sub> during the CO<sub>2</sub> capture step<sup>[62]</sup>. (b) Schematic of the effects of H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on CeNiCa DFM<sup>[63]</sup>. (c) Reaction mechanism of the CNSR process over K-Pt/Ni<sub>3</sub>Al<sub>1</sub>O<sub>x</sub><sup>[64]</sup>

先占据碱性位点形成硝酸盐/亚硝酸盐, 抑制 CO<sub>2</sub> 吸附<sup>[63]</sup>。同时, NO<sub>2</sub> 的弱氧化性也会将 Ni<sup>0</sup>、Ce<sup>3+</sup> 部分氧化成 NiO 和 Ce<sup>4+</sup>。加氢阶段吸附的 NO<sub>2</sub> 主要转化为 N<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 且无累积风险, 但因活性位点氧化, CH<sub>4</sub> 产量和生成速率略有下降。ZHANG 等<sup>[53]</sup> 发现 NO<sub>2</sub> 对 DFM 存在明显的毒害作用, NO<sub>x</sub> 不仅直接占据吸附位点, 而且抑制后续吸附过程。在氢化过程中, CO<sub>2</sub> 转化率和 CH<sub>4</sub> 生成速率急剧下降。

特别地, WEI 等<sup>[64]</sup> 发现 ICCEM 工艺与 NO<sub>x</sub> 储存还原(NSR)技术在材料选择和过程设计上高度相似, 据此提出 CO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 共储存-还原(CNSR)新概念(图 7(c)), 旨在将 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 在一个反应器内经吸附还原转化成 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>。在 350 °C 下进行 10 个循环反应, CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 转化率分别维持在 66% 和近 100%。随着高性能材料的开发, CNSR 技术有望成为多污染物协同治理的有效解决方案。

### 3.4.4 SO<sub>2</sub> 的影响

作为酸性气体, SO<sub>2</sub> 与 DFM 会相互作用形成稳定的硫酸盐和亚硫酸盐物种, 导致 DFM 中毒失活。针对 SO<sub>2</sub> 的毒化问题, GUO 等<sup>[65]</sup>

提出了一种集成 SO<sub>2</sub> 脱除、CO<sub>2</sub> 捕集与转化的 iSCCC(Integrations of SO<sub>2</sub> Removal, CO<sub>2</sub> Capture and Conversion)策略, 并设计了串联双反应器系统, 在 CO<sub>2</sub> 捕集与转化前预先进行脱硫。该体系通过优化 SO<sub>2</sub> 吸附材料(Zn-CaO 颗粒)、CO<sub>2</sub> 吸附组分(AMS-MgO)和甲烷化催化剂(Ni-La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 实现了各单元的协同运行。在模拟烟气(1 000 μmol/mol SO<sub>2</sub> 和 20% CO<sub>2</sub>)中, 该系统展现出良好的脱硫脱碳性能, 并在 400 °C 等温条件下经历 20 次循环后, CO<sub>2</sub> 转化率仍保持在 93.6%。该研究为面向碳中和的大规模碳捕集、利用与封存提供了可行的技术路径。

在 SO<sub>2</sub> 对 DFM 性能影响机制方面, XIE 等<sup>[66]</sup> 采用 NiNa/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DFM, 在 340 °C 下探究了不同 SO<sub>2</sub> 浓度(0~1 000 μmol/mol)对集成碳捕集与转化过程的影响。研究发现, 较高浓度的 SO<sub>2</sub> (1 000 μmol/mol)会严重毒化 DFM, 使其 CO<sub>2</sub> 捕集能力下降, 整体性能降低 85.7%。进一步的原位表征表明, SO<sub>2</sub> 中毒不仅源于其形成的难分解硫酸盐, 占据碱性金属位点并削弱 CO<sub>2</sub> 吸附能力, 还体现在对催化加氢路径的抑制。具体而言, SO<sub>2</sub> 会阻碍 HCOO\* 中间体的分解, 从而抑制加氢

反应的进行。

目前关于  $\text{SO}_2$  与镍基 DFMs 相互作用机制及其对 ICCM 性能影响的研究仍处于初步阶段,特别是在 ICCM 体系中针对镍基 DFMs 的抗硫改性策略尚缺乏系统性报道。未来研究应深入揭示  $\text{SO}_2$  毒化的微观机理,并在此基础上,积极探索有效的抗硫改性方法,为开发适应实际工业烟气环境的高效、高稳定镍基 DFMs 提供关键理论支持与技术方向。

#### 3.4.5 多组分耦合影响

实际烟气中多种杂质组分往往共存并产生耦合效应。LI 等<sup>[63]</sup>研究发现,虽然  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_2$  均具有氧化性,但影响机制各异(图 7(b)):  $\text{O}_2$  主要氧化活性位点,  $\text{H}_2\text{O}$  诱导材料团聚,  $\text{NO}_2$  占据吸附位点。三者同时存在时,10 次循环后碳捕集量、甲烷产率和产甲烷速率分别降低 12.6%、24.2% 和 46.67%,表明多组分耦合效应较单一组分影响更为显著。

$\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_x$  等多气态组分对 DFMs 在 ICCM 过程中的性能存在显著影响,未来研究应聚焦于 DFMs 材料的优化设计,探究多杂质组分影响机制,提高其在实际复杂气氛中的抗毒化能力和稳定性,为 ICCM 技术从实验室向工业应用转化提供有力保障。

## 4 结论与展望

集成式  $\text{CO}_2$  捕集与甲烷化(ICCM)技术因其一体化工艺在效率、经济性和节能方面的显著优势,已成为实现“双碳”战略目标中极具潜力的碳减排路径。本文聚焦于 Ni 基双功能材料(DFMs),系统总结了 DFMs 中吸附剂、掺杂组分、反应条件以及烟气中杂质组分对 ICCM 反应的影响,为该技术的进一步发展提供了系统的理论与实践参考。尽管 ICCM 已在材料开发与过程耦合方面取得诸多突破,其迈向实际应用仍面临多重挑战。未来的研究应重点关注以下方向。

(1)材料设计与多尺度结构调控。未来应致力于吸附-催化双功能位点在纳米乃至原子尺度的精细构建与动态匹配。通过多元掺杂(如 Zr、Ce、Ru)、界面工程(如构建受阻 Lewis 对)、复合结构设计(如中空多孔、核壳结构)等手段,实现  $\text{CO}_2$  吸附热力学与甲烷化反应动力学的协同优化。尤其需发展可规模化、环境友好的成型材料,推动 DFMs 从实验室向工程应用转化。

(2)循环稳定性强化与失活机制解析。材料的长期循环稳定性是 ICCM 技术实际应用的核心瓶颈。当前 DFMs 易在多次循环后出现性能衰减,主要源于活性组分的烧结、吸附剂结构坍塌以及活性位被碳酸盐覆盖等问题。未来需结合原位表征技术与理论计算,深入揭示 Ni 颗粒烧结、载体结构演变、表面碳沉积等失活机制的动态过程。通过构建热稳定性和机械强度更高的复合载体、引入结构助剂,有效抑制微观结构退化,高效实现 DFMs 在连续运行条件下的循环稳定性。

(3)真实烟气多组分耐受性及抗毒化设计。实际烟气中存在的  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  等杂质组分对 ICCM 过程具有复杂且显著的抑制作用。未来应注重发展具有高抗毒性能的 DFMs 材料。此外,应开展多组分耦合环境下材料行为与失效机制的动态研究,为面向实际烟气的 DFMs 设计提供理论依据。

(4)多污染物协同控制与系统集成创新。ICCM 技术可与  $\text{NO}_x$  储存还原(NSR)等现有污染控制策略结合,发展共储存-还原(CNSR)等新兴方向。未来应探索多种污染物( $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$  等)一体化脱除与资源化路径,实现碳氮硫协同减排。此外,需加强从材料到反应器、从单元操作到工艺系统的多尺度集成研究,优化物料与能量整合效率,推动 ICCM 技术从实验室走向工业示范与大规模应用。

(5)装备强化与过程放大。装备强化与过程放大是 ICCM 技术从实验室走向产业化应用的必经之路。优异的本征材料性能是技术基础,但其高效稳定运行最终依赖于匹配的反应装备与集成工艺。当前研究大多集中在材料层面,亟须推动视角从材料性能向“工程系统”延伸,发展“材料-反应器-工艺”一体化的协同设计范式。核心挑战在于开发适应快速循环、强放热特性和动态气氛的专用反应器(如流化床或结构化反应器),以解决放大过程中的传质、传热和压降问题;同时,必须攻克循环加氢/再生阶段的热量动态管理、系统响应控制与多单元集成等工程瓶颈,最终实现从实验室粉末性能到工业装置高效、稳定、长周期运行的关键跃迁。

Ni 基 DFMs 驱动的 ICCM 技术正处于从基础研究走向工程应用的关键阶段。通过材料-过程-系统三个层面的协同创新,深化对材料构效关系、界面反应机制与复杂工况下行为规律的理解,

将有力推动该技术成为实现工业端碳减排的可行解决方案。

#### 参考文献 (References) :

- [1] WU Chunfei, HUANG Qi, XU Zhicheng, et al. A comprehensive review of carbon capture science and technologies[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2024, 11: 100178.
- [2] SUN Shuzhuang, SUN Hongman, WILLIAMS P T, et al. Recent advances in integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization: A review[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(18): 4546–4559.
- [3] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, et al. Carbon capture and storage (CCS): The way forward[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1062–1176.
- [4] MERTENS J, BREYER C, ARNING K, et al. Carbon capture and utilization: More than hiding CO<sub>2</sub> for some time[J]. *Joule*, 2023, 7(3): 442–449.
- [5] GRIM R G, HUANG Zhe, GUARNIERI M T, et al. Transforming the carbon economy: Challenges and opportunities in the convergence of low-cost electricity and reductive CO<sub>2</sub> utilization[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(2): 472–494.
- [6] ZHANG Kexin, GUO Dongfang, WANG Xiaolong, et al. Sustainable CO<sub>2</sub> management through integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, 72: 102493.
- [7] ZHANG Zhen, ZHENG Yun, QIAN Lanting, et al. Emerging trends in sustainable CO<sub>2</sub>-management materials[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(29): e2201547.
- [8] MA Qiao, WANG Shan, FU Yan, et al. China's policy framework for carbon capture, utilization and storage: Review, analysis, and outlook[J]. *Frontiers in Energy*, 2023, 17(3): 400–411.
- [9] LU Bowen, FAN Yu, ZHI Xinyu, et al. Material design and prospect of dual-functional materials for integrated carbon dioxide capture and conversion[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2024, 12: 100207.
- [10] SUN Hongman, SUN Shuzhuang, LIU Tong, et al. Integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization: Selection, matching, and interactions between adsorption and catalytic sites[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(20): 15572–15589.
- [11] SHEN Yanmei, SUN Shuzhuang, SUN Hongman, et al. Dual functional materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization (ICCU): Design, fabrication, performances, and challenges[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 512: 162440.
- [12] DUYAR M S, TREVIÑO M A A, FARRAUTO R J. Dual function materials for CO<sub>2</sub> capture and conversion using renewable H<sub>2</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168: 370–376.
- [13] LIU Zhuozhuo, GE Zhiwei, SUN Haocheng, et al. Recent advances in dual functional calcium looping for integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion: A review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(13): 8913–8938.
- [14] MAO Jiajun, IOCOZZIA J, HUANG Jianying, et al. Graphene aerogels for efficient energy storage and conversion[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 772–799.
- [15] CHEN Hanqing, GUO Zhankuo, XIANG Shuxiang, et al. Low-temperature conversion of CaO-captured CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> over a greenly prepared Ni/CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite under static pressure conditions[J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2023, 8(10): 2632–2640.
- [16] LI Lingcong, WU Ziyang, MIYAZAKI S, et al. Continuous CO<sub>2</sub> capture and methanation over Ni-Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual functional materials[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(4): 2213–2219.
- [17] BOUKHA Z, BERMEJO LÓPEZ A, DE LA TORRE U, et al. Behavior of nickel supported on calcium-enriched hydroxyapatite samples for CCU-methanation and ICCU-methanation processes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 338: 122989.
- [18] BIN JO S, WOO J H, LEE J H, et al. A novel integrated CO<sub>2</sub> capture and direct methanation process using Ni/CaO catal-sorbents[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(9): 4679–4687.
- [19] WOO J H, JO S, KIM J E, et al. Effect of the Ni-to-CaO ratio on integrated CO<sub>2</sub> capture and direct methanation[J]. *Catalysts*, 2023, 13(8): 1174.
- [20] ZHOU Jingxun, ZHANG Wenwen, DANG Chengxiong, et al. Effect of porous structure on Ni-CaO bifunctional catalysts for the integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130833.
- [21] SUN Hongman, JIN Xiaodie, LIU Tong, et al. Porous hollow Ni/CaO dual functional materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2024, 13: 100259.
- [22] WEI Lifei, HAN Rui, HAN Gaoqi, et al. Modulating the evolution of metastable CaO\* for the near-theoretical performance breakthrough of Ni/CeO<sub>2</sub>-CaO in integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(26): 2503086.
- [23] WEBER J, STARCHENKO V, YUAN Ke, et al. Armoring of MgO by a passivation layer impedes direct air capture of CO<sub>2</sub>[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(40): 14929–14937.
- [24] ZHOU Zhongjin, SUN Nannan, WANG Baodeng, et al. 2D-layered Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets for integrated capture and methanation of CO<sub>2</sub>[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(2): 360–368.
- [25] WANG Xingbo, HU Deng, HAO Yingdong, et al. Continuous CO<sub>2</sub> abatement via integrated carbon capture and

- conversion over Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual-functional materials[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 322: 124295.
- [26] FARIA A C, TRUJILLANO R, RIVES V, et al. Cyclic operation of CO<sub>2</sub> capture and conversion into methane on Ni-hydroxalcalite based dual function materials (DFMs)[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, 72: 102476.
- [27] FARIA A C, MIGUEL C V, FERREIRA A F P, et al. CO<sub>2</sub> capture and conversion to methane with Ni-substituted hydroxalcalite dual function extrudates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146539.
- [28] GUO Zhankuo, GAO Su, XIANG Shuxiang, et al. Mechanochemical synthesis of Ni/MgO dual functional materials at room temperature for CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148599.
- [29] ZHAO Xiao, JI Guozhao, LIU Wen, et al. Mesoporous MgO promoted with NaNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>2</sub> for rapid and high-capacity CO<sub>2</sub> capture at moderate temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 216–226.
- [30] GAO Wanlin, XIAO Jiewen, WANG Qiang, et al. Unravelling the mechanism of intermediate-temperature CO<sub>2</sub> interaction with molten-NaNO<sub>3</sub>-salt-promoted MgO[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(4): e2106677.
- [31] HUANG Pu, GUO Yafei, WANG Guodong, et al. Insights into nickel-based dual function materials for CO<sub>2</sub> sorption and methanation: Effect of reduction temperature[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(24): 20185–20196.
- [32] HUANG Pu, CHU Jie, FU Jiali, et al. Influence of reduction conditions on the structure-activity relationships of NaNO<sub>3</sub>-promoted Ni/MgO dual function materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143431.
- [33] HUANG Pu, CHU Jie, ZHANG Zhouzhou, et al. Optimizing alkali metal Salt-Induced structural assembly of Ni-MgO dual function materials for enhanced CO<sub>2</sub> capture and methanation performance[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, 294: 120120.
- [34] LIU Wei, CAI Yifan, LUO Mengjie, et al. Potential application of alkaline metal nitrate-promoted magnesium-based materials in the integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(7): 2882–2893.
- [35] SAKAI M, IMAGAWA H, BABA N. Layered-double-hydroxide-based Ni catalyst for CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 647: 118904.
- [36] GUO Zhuoyu, YUAN Changkun, ZHENG Lei, et al. Dual-functional NiMg<sub>2-x</sub>Ca<sub>x</sub> Al-hydroxalcalite for integrated CO<sub>2</sub> capture and in situ methanation[J]. *Energy Technology*, 2024, 12(8): 2400235.
- [37] ZHOU Jingxun, ZHANG Wenwen, CAI Weiquan, et al. High stability for the integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation reaction over the MgO-modified Ni-CaO bifunctional catalyst[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 366: 132845.
- [38] BERMEJO LÓPEZ A, PEREDA-AYO B, ONRUBIA-CALVO J A, et al. Aging studies on dual function materials Ru/Ni-Na/Ca-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation to CH<sub>4</sub>[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107951.
- [39] BERMEJO LÓPEZ A, PEREDA-AYO B, GONZÁLEZ-MARCOS J A, et al. Mechanism of the CO<sub>2</sub> storage and in situ hydrogenation to CH<sub>4</sub>. Temperature and adsorbent loading effects over Ru-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117845.
- [40] BERMEJO LÓPEZ A, PEREDA AYO B, GONZÁLEZ MARCOS J A, et al. Ni loading effects on dual function materials for capture and in-situ conversion of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> using CaO or Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 34: 576–587.
- [41] KOSAKA F, LIU Yanyong, CHEN S Y, et al. Enhanced activity of integrated CO<sub>2</sub> capture and reduction to CH<sub>4</sub> under pressurized conditions toward atmospheric CO<sub>2</sub> utilization[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(9): 3452–3463.
- [42] GARCÍA BORDEJÉ E, BELÉN DONGIL A, CONESA J M, et al. Dual functional materials based on Ni and different alkaline metals on alumina for the cyclic stepwise CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144953.
- [43] LV Zongze, QIN Changlei, CHEN Shuzhen, et al. Efficient-and-stable CH<sub>4</sub> reforming with integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization using Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119476.
- [44] LYU Zongze, RUAN Jiaqi, TU Weifeng, et al. Integrated CO<sub>2</sub> capture and in-situ methanation by efficient dual functional Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>@Ni/CeO<sub>2</sub>[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123044.
- [45] ONRUBIA CALVO J A, BERMEJO LÓPEZ A, PÉREZ-VÁZQUEZ S, et al. Applicability of LaNiO<sub>3</sub>-derived catalysts as dual function materials for CO<sub>2</sub> capture and *in-situ* conversion to methane[J]. *Fuel*, 2022, 320: 123842.
- [46] ONRUBIA CALVO J A, BERMEJO LÓPEZ A, PEREDA AYO B, et al. Ca doping effect on the performance of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-derived dual function materials for CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation to methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 321: 122045.
- [47] BERMEJO LÓPEZ A, PEREDA AYO B, GONZÁLEZ-MARCOS J A, et al. Alternate cycles of CO<sub>2</sub> storage and in situ hydrogenation to CH<sub>4</sub> on Ni-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of promoter addition and calcination temperature[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(4): 1194–1210.

- [48] TSIOTSIAS A I, CHARISIOU N D, HUSSIEN A G S, et al. Integrating capture and methanation of CO<sub>2</sub> using physical mixtures of Na-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and mono-/ bimetallic ( Ru) Ni/Pr-CeO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 491: 151962.
- [49] JO S, WOO J H, NGUYEN T, et al. Zr-modified Ni/CaO dual function materials (DFMs) for direct methanation in an integrated CO<sub>2</sub> capture and utilization process[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(24): 19680–19694.
- [50] MA Xiaoling, LI Xinlei, CUI Hongjie, et al. Metal oxide-doped Ni/CaO dual-function materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion: Performance and mechanism[J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(1): e17520.
- [51] LYU Zongze, DENG Tao, GAO Chang, et al. Promotion of active H-assisted CaCO<sub>3</sub> conversion for integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151427.
- [52] HUANG Pu, CHU Jie, ZHANG Zhouzhou, et al. Frustrated lewis pairs boosting CO<sub>2</sub> capture and in situ methanation over Ni/CaO dual-functional materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13( 11) : 4611–4622.
- [53] ZHANG Yiran, LI Linjia, ZHAO Shu, et al. Effects of Ni loading and Ce doping on a CaO-based dual function material for integrated carbon capture and in situ methanation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2024, 14( 5) : 1255–1265.
- [54] SUN Zheyi, SHAO Bin, ZHANG Yun, et al. Integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation from the intermediate-temperature flue gas on dual functional hybrids of AMS/CaMgO||Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122680.
- [55] LYU Zongze, HAN Junqiang, DENG Tao, et al. Study on the arrangement of CO<sub>2</sub> sorbent and catalyst for integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 355: 129679.
- [56] SUN Hongman, WANG Yehong, XU Shaojun, et al. Understanding the interaction between active sites and sorbents during the integrated carbon capture and utilization process[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119308.
- [57] LI Linjia, ZHANG Yiran, FENG Jiaqi, et al. Ni-Ca-Al synergistic effect in dual-function materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(2): 925–937.
- [58] SALAZAR HOYOS L A, ANELEY PAVIOTTI M, FAROLDI B M, et al. Coupling of CO<sub>2</sub> capture and methanation processes using catalysts based on silica recovered from rice husks[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124604.
- [59] FAN Lingfeng, CHEN Liangyong, LIU Daocheng, et al. Synthetic natural gas production via pressurized integrated carbon capture and in-situ methanation of Ni-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dual function material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2025, 326: 119510.
- [60] ARELLANO TREVIÑO M A, HE Zhuoyan, LIBBY M C, et al. Catalysts and adsorbents for CO<sub>2</sub> capture and conversion with dual function materials: Limitations of Ni-containing DFMs for flue gas applications[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, 31: 143–151.
- [61] ARELLANO TREVIÑO M A, KANANI N, JEONG-POTTER C W, et al. Bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation at simulated flue gas conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121953.
- [62] MIYAZAKI S, CHEN Duotian, BAO Jiacheng, et al. In situ spectroscopic study of CO<sub>2</sub> capture and methanation over Ni-Ca based dual functional materials[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2024, 19(16): e202301003.
- [63] LI Linjia, ZHANG Yiran, FENG Jiaqi, et al. Uncovering the influence mechanisms of H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, and NO<sub>2</sub> on CeNiCa dual-function material for integrated CO<sub>2</sub> capture and in situ methanation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(37): 13972–13985.
- [64] WEI Jiaqi, GAO Yanshan, ZHANG Cheng, et al. CO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> storage and reduction (CNSR) technology—A new concept for flue gas treatment[J]. *EES Catalysis*, 2025, 3(3): 535–549.
- [65] GAO Zihao, JIANG Yongjun, SUN Zheyi, et al. Integrations of desulfurization, carbon capture, and methanation at an isothermal intermediate temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147006.
- [66] XIE Xinlin, LIU Lei, LIU Hanzi, et al. Mechanistic insights into SO<sub>2</sub>-induced deactivation of Ni-based materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and methanation[J]. *Fuel*, 2025, 382: 133755.