

空心球壳 Ni-CaO-Ca₂SiO₄ 材料制备及其强化松木锯末制氢性能研究

孟雨岑¹, 屈搏宇², 张冶水³, 秦天恒³, Anjum Tanzila¹,

Rasrendra Carolus Borromeus⁴, 姬国钊^{1,*}

(1. 大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 3. 阿伯丁大学 工程学院, 英国 阿伯丁 AB24 3UE; 4. 万隆理工学院 工业技术学院 化学工程系, 印度尼西亚 万隆 40132)

摘要: 针对生物质吸收强化蒸汽重整过程中 CaO 基材料易烧结失活、循环稳定性下降的问题, 本研究以松木锯末为原料, 采用水热碳模板去除法制备了不同 Ca₂SiO₄ 掺杂比例的空心球壳 CaO 基复合吸收剂, 并在优化样品基础上引入 10% Ni(质量分数), 构建催化吸收一体化的复合材料。系统评估了材料的结构特征、CO₂ 循环吸收性能及吸收强化制氢能力。结果表明, 空心球壳结构与 Ca₂SiO₄ 稳定骨架均有利于抑制 CaO 烧结、改善孔结构并提高循环稳定性, 其中 10% Ca₂SiO₄(质量分数)掺杂样品表现出最佳综合吸收性能。进一步引入 10% Ni 后, 所得材料的产氢性能显著提升。经 10 次“碳酸化-逆碳酸化”循环后, H₂ 产率仍保持 1.80 mmol/(g_{bm}·g_{mat}·min)(g_{bm} 为每克生物质, g_{mat} 为每克复合材料), 仅较初始值 1.88 mmol/(g_{bm}·g_{mat}·min)下降 4.32%, H₂ 纯度由 71.50% 降至 67.63%。研究表明, 基于多晶态稳定剂调控和球壳形貌设计构建的 CaO 基复合材料, 可同时提升 CO₂ 循环吸收能力与生物质吸收强化制氢稳定性, 为高效 CaO 基功能材料的结构设计及绿色制氢方式提供了参考。

关键词: 生物质废弃物; 气化; 强化吸收; 制氢; 循环稳定性

中图分类号: X505

文献标识码: A

Preparation of Hollow Spherical Ni-CaO-Ca₂SiO₄ Materials and Their Performance in Enhanced Hydrogen Production from Pine Sawdust

Meng Yucen¹, Qu Boyu², Zhang yeshui³, Qin Tianheng³, Anjum Tanzila¹,

Rasrendra Carolus Borromeus⁴, Ji Guozhao^{1,*}

(1. School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 3. School of Engineering, The University of Aberdeen, Aberdeen AB24 3UE, United Kingdom; 4. Department of Chemical Engineering, Faculty of Industrial Technology, Institut Teknologi Bandung, Bandung 40132, Indonesia)

Abstract: Biomass sorption enhanced steam reforming is a promising route for the efficient conversion of biomass into H₂-rich syngas by improving H₂ selectivity and yield. This study investigates the design and performance of CaO-based hybrid materials for sorption-enhanced steam reforming (SESR) of pine sawdust for H₂ production. The hybrid materials were synthesized by incorporating different proportions of polymorphic Ca₂SiO₄ into CaO via a hydrothermal carbon-

收稿日期: 2026-03-31

修回日期: 2026-04-22

接受日期: 2026-04-23

DOI: 10.20078/j.eep.20260411

基金项目: 国家重点研发计划政府间资助项目(2025YFE0109700); 辽宁省揭榜挂帅科技攻关专项(2023JH1/1040007)

第一作者: 孟雨岑(2001—), 男, 山东枣庄人, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废弃物资源化利用。E-mail: myc170037@mail.dlut.edu.cn

*通讯作者: 姬国钊(1986—), 男, 辽宁阜新人, 副教授, 主要研究方向为固体废弃物热化学转化。E-mail: guozhaoji@dlut.edu.cn

template removal method. A homogeneous precursor solution containing Ni, Ca, and Si species was transferred into a 50 mL autoclave and subjected to hydrothermal treatment at 200 °C for 36 h. The obtained samples were then dried and calcined in air by heating to 800 °C at a rate of 5 °C·min⁻¹, followed by a holding period of 2 h. After the removal of the carbon template, hollow spherical shell sorbents were obtained. The CO₂ sorption capacity and cyclic stability were evaluated, and 10% Ni was further introduced into the optimized sample. The results indicate that Ca₂SiO₄ loading affects the balance between CO₂ uptake and cyclic stability. Among the tested sorbents, the sample containing 10% Ca₂SiO₄ exhibited the best overall performance, achieving the highest cumulative CO₂ uptake over 10 cycles while maintaining relatively high CaO utilization. Structural characterization revealed that the stabilization effect of Ca₂SiO₄ arises not only from dilution of the active phase, but also from its role as a spatially distributed inert framework between CaO grains. Results from X-ray diffraction (XRD), Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis, and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM–EDS) consistently suggest that Ca₂SiO₄ was uniformly dispersed within the hollow shell, where it physically separated adjacent CaO particles, restricted grain growth during repeated carbonation and calcination, and helped preserve pore volume and accessible surface area. This microstructural stabilization effectively suppressed sintering and delayed the loss of fast-reaction sites. Ni incorporation further reduces the CaO crystallite size and improves the utilization of active CaO while preserving the hollow-shell morphology. Upon further doping with 10 wt.% Ni, both H₂ production and purity were significantly enhanced compared with those of the undoped sorbents. After 10 carbonation cycles, the Ni₁₀Ca₉Si₁-HS sorbent maintained a H₂ production of 1.80 mmol g_{bm}⁻¹·g_{mat}⁻¹·min⁻¹, representing only a 4.32% decrease from the initial value of 1.88 mmol g_{bm}⁻¹·g_{mat}⁻¹·min⁻¹. Meanwhile, the H₂ purity decreased slightly from 71.50% to 67.63%, demonstrating excellent cyclic stability. This study demonstrates that morphological control and the use of polymorphic stabilizers are crucial for improving the cyclic stability of catalyst-sorbent hybrid materials for sustainable H₂ production from biomass, and provides guidance for the structural design of highly efficient CaO-based hybrid materials.

Keywords: Biomass wastes; Gasification; Sorption enhancement; H₂ production; Cyclic stability

0 引 言

近年来,随着工业化进程加快和人口持续增长,全球能源消耗不断攀升。当前,化石燃料燃烧产生的 CO₂ 仍是能源领域温室气体的主要来源,约占总量的 87%^[1]。对化石能源的高度依赖不仅加剧了全球变暖和气候变化等环境问题^[2],也使常规化石燃料储量不断下降,能源供需矛盾日益突出^[3]。在此背景下,氢能因具有高密度和零碳排放的特征,被认为是未来可持续能源体系中的重要组成部分,在替代传统化石能源和降低温室气体排放方面具有广阔应用前景^[4-7]。我国大力扶持氢能产业,于 2019 年 3 月首次将氢能写入《政府工作报告》^[8],正式将其列入我国能源体系。我国的氢能产量连年上升,由 2012 年的 1 600 万吨增长至 2021 年的 3 300 万吨^[9]。

生物质制氢是绿色氢能的重要补充途径之一^[10]。蒸汽重整制氢被认为是最具发展潜力的可持续制氢路径之一^[11-12]。然而,常规蒸汽重整过程普遍存在氢气浓度低(通常低于 60%)、产率有限以及后续分离能耗高等问题^[13]。为突破该瓶颈,吸收强化蒸汽重整/气化(Sorption Enhanced Steam Reforming/Gasification, SESR/SESG)逐渐受到关注^[14]。该过程运用吸收剂原位捕集反应生成的 CO₂,在催化剂的作用下依据勒夏特列原理推动平衡向产氢方向移动,从而提高氢气纯度和产率^[15-16]。近年综述与过程分析进一步表明,原位 CO₂ 捕集在增强热力学驱动力、强化反应器过程及提高氢气纯度方面具有显著作用^[17]。

在各类 CO₂ 吸收材料中, CaO 因储量丰富、成本低廉、碳酸化/煅烧动力学较快,成为应用最广泛的吸收组分,多孔固相吸附材料及其结构调控在

CO₂ 捕集研究中不断深入, 也为高温 CaO 基吸收剂的设计提供了参考^[18]。然而, CaO 由于塔曼温度较低, 在高温下极易发生烧结, 造成孔结构塌陷, 进而导致 CO₂ 吸收容量和反应速率迅速衰减^[19-21]。针对该问题, 现有研究主要从两个方面进行改进: 一是通过引入惰性或多晶型稳定相, 如硅酸钙、铝酸钙等(例如 Ca₂SiO₄^[22]、Ca₃Al₂O₆^[23]), 作为骨架或间隔相抑制 CaO 晶粒长大和团聚^[24]; 二是通过结构调控构建空心、核壳或多级孔结构, 以缩短扩散路径、缓冲相变应力来提高抗烧结能力, 从而在循环过程中保持较高的 CO₂ 吸收性能^[19]。

在此基础上, 将金属重整活性位(如 Ni)与 CaO 基吸收位点集成于同一颗粒中, 构建催化吸收一体化复合材料, 已成为近年重要发展方向^[25]。已有研究表明, 采用 Ca₂SiO₄、CaZrO₃ 或 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 等稳定相进一步修饰的 Ni/CaO 复合材料, 在生物油模型化合物、乙醇和丙烷等体系的 SESR/SESG 过程中均可获得超过 90% 产率的氢气, 并表现出较好的循环可逆性^[26-28]。此外, 针对 CaO 表面及界面的原位表征研究表明, 材料的活化与失活行为对温度高度敏感, 进一步说明微观结构与相组成协同设计对提升循环稳定性具有重要意义^[29]。

基于上述认识, 在不同 CaO/Ca₂SiO₄ 配比条件下, 引入 Ca₂SiO₄ 作为多晶型稳定剂, 并采用水热模板法构筑一系列空心球壳 CaO-Ca₂SiO₄ 复合吸收剂, 系统考察其吸收/解吸 CO₂ 行为及循环稳定性。在此基础上, 进一步引入 Ni 作为催化组分, 测试其在松木锯末吸收强化蒸汽重整过程中的氢气纯度、氢气产率及运行稳定性。研究重点阐明: Ca₂SiO₄ 含量对材料循环稳定性的影响、空心球壳结构在抑制烧结方面的作用以及催化吸收一体化设计对产氢性能和循环寿命的提升效果^[30]。上述研究有望为可再生含碳废弃物高值制氢功能材料的设计提供依据。

1 实验材料与方法

1.1 样品制备方法

球壳结构 CaO 基吸收剂采用水热碳球模板法制备, 并通过调控 Ca₂SiO₄ 负载量获得不同组成样品^[31]。首先, 在 600 r/min 搅拌条件下, 将一定量正硅酸乙酯 (TEOS) 滴加至 5 mL 1 mmol/L HNO₃ 溶液中, 水解 40 min 后加入 10 mL 去离子水。随后依次加入 D-木糖 6 g (40 mmol) 和甘氨酸 0.495 g (6.6 mmol), 于 600 r/min 下搅拌 10 min 使其完全

溶解。再加入 4.014 6 g Ca(NO₃)₂·4H₂O (17 mmol), 继续搅拌 10 min, 随后加入 3 mL 2 mol/L 尿素溶液。将所得均匀混合液转移至 50 mL 不锈钢反应釜中, 在 200 °C 下水热反应 36 h。反应结束后自然冷却, 收集黑色固体产物, 采用去离子水与乙醇交替洗涤至滤液无色, 并于 80 °C 干燥过夜。为去除碳模板, 将干燥样品在空气气氛下以 5 °C/min 升温至 800 °C, 保温 2 h, 得到白色空心壳结构吸收剂。样品按理论 CaO 与 Ca₂SiO₄ 质量比记为 Ca_xSi_y-HS (如 Ca₉Si₁-HS 表示 CaO 与 Ca₂SiO₄ 质量比为 9 : 1)。对于含 Ni 的复合材料, 在前驱体溶液中加入计算量 Ni(NO₃)₂·6H₂O 引入 Ni 组分, 所得样品记为 Ni_xCa_ySi_z-HS, 其中 *x* 为 Ni 的质量分数。“-HS”表示样品具有球壳结构, 未标注“-HS”则表示普通结构材料。

1.2 材料表征方法

材料的物相组成和晶体结构采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行测试, 辐射源为 Cu K α 射线, 工作条件为管电压 40 kV、管电流 100 mA。扫描范围为 10°~90°, 扫描速率为 4(°)/min。以 2 θ ~37°处的 CaO(200) 晶面衍射峰为特征峰, 利用 Scherrer 方程计算 CaO 的晶粒尺寸。材料的形貌采用 FEI Nova Nano SEM 450 场发射扫描电子显微镜进行观察。由于样品导电性较差, 在测试前对其进行喷铂处理。元素组成及分布采用能谱分析 (EDS) 进行表征, 以分析材料微观结构与性能之间的关系。样品的结构性质通过 -196 °C 下 N₂ 物理吸附-脱附测试进行测定。测试前, 称取约 0.1 g 样品, 在 300 °C 真空条件下脱气 12 h, 以去除表面吸附的杂质气体和水分。比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算; 当相对压力 $P/P_0=0.99$ 时测定样品总孔容; 孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法进行分析。

1.3 CO₂ 循环吸收性能测试方法

在温和条件下, 材料的 CO₂ 吸收性能及循环稳定性采用热重分析仪 (TGA, Netzsch STA449F5) 进行评价。称取约 5 mg 样品置于坩埚中, 首先在纯 N₂ 气氛下 (流量 100 mL/min), 以 20 °C/min 的升温速率将温度升至 850 °C, 并保温 10 min, 以去除样品在储存过程中可能吸附的杂质。随后在 N₂ 气氛下将样品冷却至 650 °C, 再将气氛切换为 15% CO₂、85% N₂ (体积分数), 并在该温度下保持 30 min 进行碳酸化。碳酸化结束后, 将气氛重新切换为纯 N₂, 在 20 °C/min 的升温速率下升至 850 °C, 并

保温 10 min 进行煅烧再生, 随后进入下一循环。整个过程的升温 and 降温速率均为 20 °C/min。

$$C_i = \frac{m_{\max,i} - m_{\min,i}}{m_0} \quad (1)$$

$$X_i = \frac{C_i \times M_{\text{CaO}}}{\eta \times M_{\text{CO}_2}} \times 100\% \quad (2)$$

$$C_T = \sum_{i=1}^{10} C_i \quad (3)$$

式中: C_i 为单位质量吸收剂吸收的 CO_2 质量, $\text{g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$; X_i 为 CaO 转化率(吸收剂中 CaO 活性组分被碳酸化的比例), %; C_T 为单位质量吸收剂在 10 个循环中吸收 CO_2 的总量, $\text{g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$; $m_{\max,i}$ 为吸收剂在第 i 次循环碳酸化反应后的重量, mg ; $m_{\min,i}$ 为第 i 次循环碳酸化反应前吸收剂的重量, mg ; m_0 为吸附剂的初始质量, mg ; M_{CaO} 和 M_{CO_2} 分别为 CaO 和 CO_2 的摩尔质量, g/mol ; η 为吸收剂中 CaO 的质量分数, %。

1.4 强化生物质蒸汽重整产氢性能测试方法

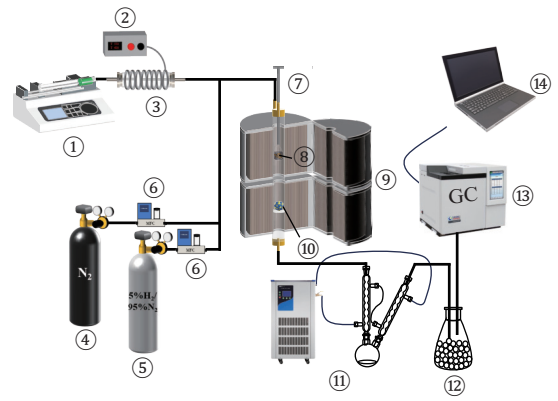
本研究所用生物质原料为市售松木锯末。实验采用图 1 所示的两段式管式炉固定床反应器。反应器下部中间位置设置多孔砂板, 装填 0.5 g CaO 基复合材料; 装有松木锯末的坩埚置于上段。供气系统、蒸汽进料系统、反应系统、冷却装置及产物收集系统自上而下依次连接。装置组装完成后, 先以 N_2 (50 mL/min) 对系统进行吹扫, 并采用肥皂水检漏法检查各连接部位, 确认系统无泄漏后进行气化实验。在 N_2 (100 mL/min) 气氛下, 将反应器下段以 20 °C/min 的速率由室温升温至 850 °C, 并保持 30 min 进行煅烧; 随后将气氛切换为 5% H_2/N_2 (100 mL/min), 在 700 °C 下还原 30 min, 之后将下段温度降至 600 °C。随后将放置松木锯末的上段加热至 600 °C。去离子水通过微量注射泵以 0.05 mL/min 的速率进入 300 °C 预热器中完全汽化后, 从反应器顶部进入。当松木锯末所在位置温度稳定后, 通过推杆将装有松木锯末的坩埚从反应器顶部的非加热区推送至炉体中心位置 (8 号位置), 启动重整反应, 反应时间为 10 min。下段反应器出口气体依次经过冷凝与干燥处理后, 收集于气袋中, 供后续分析使用。

$$x_i = \frac{C_i}{C_{\text{H}_2} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4}} \times 100\% \quad (4)$$

$$Y_i = \frac{v_{\text{N}_2} \times t_{\text{N}_2} \times C_i}{22.4 \times C_{\text{N}_2} \times m_{\text{bm}} \times m_{\text{mat}}} \quad (5)$$

式中: x_i 为合成气中某气体成分的浓度, %; i 为 4 种目标气体成分, 即 CH_4 、 CO_2 、 CO 和 H_2 ; C_i 为

气体产物中每种气体的体积浓度, %; Y_i 为单位质量的催化吸收一体化材料 (g_{mat}) 在催化单位质量生物质 (g_{bm}) 气化过程中单位时间内合成气中某组分的产率, $\text{mmol}/(\text{g}_{\text{bm}} \cdot \text{g}_{\text{mat}} \cdot \text{min})$; v_{N_2} 代表氮气吹扫的速率, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; t_{N_2} 为氮气的吹扫时间, min ; C_{N_2} 代表气体产物中 N_2 的体积浓度, %; m_{bm} 为反应的生物质的质量, g ; m_{mat} 为放入石英棉上材料的质量, g 。



注: ①微量注射泵; ②温控仪; ③弹簧加热器; ④ N_2 气瓶; ⑤5% H_2 /95% N_2 气瓶; ⑥质量流量控制器; ⑦石英管固定床反应器; ⑧活动杆平台; ⑨两段式管式炉; ⑩薄层石英棉; ⑪冷凝系统; ⑫干燥系统; ⑬气相色谱仪; ⑭计算机。

图 1 强化生物质蒸汽重整产氢实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup for sorption-enhanced steam reforming of biomass

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

吸附材料的 X 射线衍射 (XRD) 谱图如图 2 所示。所有样品均表现出明显的 CaO 特征衍射峰, 同时还可观察到强度较弱的 CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰, 这些弱峰很可能来源于样品在制备和储存过程中, CaO 与空气中的 CO_2 和 H_2O 发生了轻微的碳酸化和水化反应。对于 3 种掺硅吸收剂, 均能够检测到 Ca_2SiO_4 晶相, 但由于部分 Ca_2SiO_4 衍射峰与 CaO 峰位重叠, 因此在衍射图中并不突出。生成的 Ca_2SiO_4 具有较高的塔曼温度, 并且在碳酸化与脱碳酸化温区表现出不同晶相特征, 因此通常被认为能够有效抑制 CaO 的烧结。

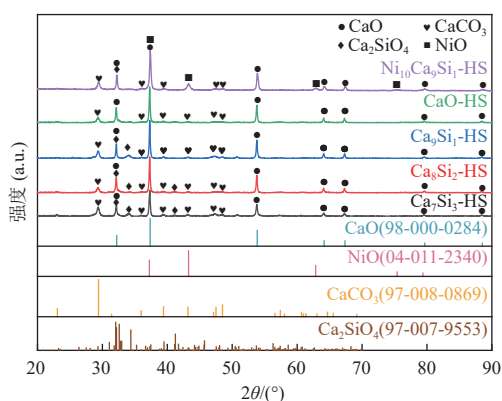


图2 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 、 CaO-HS 、 $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 、 $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS}$ 、 $\text{Ca}_7\text{Si}_3\text{-HS}$ 的 XRD 谱图以及 CaO 、 CaCO_3 、 NiO 、 Ca_2SiO_4 的标准衍射卡片

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$, CaO-HS , $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$, $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS}$, and $\text{Ca}_7\text{Si}_3\text{-HS}$, with standard patterns of CaO , CaCO_3 , NiO , and Ca_2SiO_4

以 $2\theta=37^\circ$ 处的 $\text{CaO}(200)$ 晶面衍射峰为特征峰, 采用 Scherrer 方程计算了 CaO 的晶粒尺寸, 结果列于表 1。结果表明, 掺入 Ni 后, CaO 的晶粒尺寸减小, 这可能是因为 Ni 与 Ca_2SiO_4 均匀分散在 CaO 晶粒之间, 在微观上起到了物理隔离作用, 从而抑制了 CaO 晶粒的长大和团聚。该结构特征也能够较好地解释材料具有较高的 CO_2 吸收速率, 最高可达 $1.01 \text{ g CO}_2/(\text{g}_{\text{sorbent}} \cdot \text{min})$ 。较小的 CaO 晶粒意味着更多活性位点暴露于反应界面, 从而有利于提高碳酸化反应速率和 CaO 转化程度。

表 1 不同复合材料中 CaO 的晶粒尺寸

Table 1 Crystallite size of CaO in different hybrid materials

材料	$\text{CaO}(200)$ 晶粒尺寸/nm
$\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$	29.11
CaO-HS	36.05
$\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$	44.20
$\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS}$	40.18
$\text{Ca}_7\text{Si}_3\text{-HS}$	35.19

选取上述复合材料进行 N_2 物理吸附-脱附测试, 以表征其比表面积和孔体积, 结果见表 2。可以看出, CaO-HS 的比表面积最小, 说明其表面可暴露的吸附位点最少, 不利于碳酸化反应的进行。当向 CaO 中引入 30% Ca_2SiO_4 后, 材料的比表面积和孔体积均明显增大, 其中比表面积由 $10.14 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高至 $36.20 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积由 $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 增加至 $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。与此同时, 材料在碳酸化循环

过程中的稳定性也得到明显改善, 经过 10 次循环后, CO_2 吸收性能仅下降 10.60%。这种提升通常与 Ca_2SiO_4 在 CaO 晶粒之间起到耐高温间隔骨架作用有关, Ca_2SiO_4 能够在高温煅烧过程中抑制由烧结引起的晶粒长大和团聚, 同时有助于保留材料的孔结构和可接近表面积^[32-33]。因此, $\text{Ca}_7\text{Si}_3\text{-HS}$ 表现出最好的循环耐久性。此外, 与 $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 相比, $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 的比表面积和孔体积进一步增大, 说明 Ni 的引入有利于改善材料的表面结构性质。

表 2 不同复合材料的比表面积和孔体积

Table 2 Surface area and pore volume of different hybrid materials

材料	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$	22.53	0.26
CaO-HS	10.14	0.10
$\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$	12.02	0.14
$\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS}$	21.97	0.24
$\text{Ca}_7\text{Si}_3\text{-HS}$	36.20	0.39

复合材料的扫描电子显微镜-能谱 (SEM-EDS) 结果如图 3 和图 4 所示。经热处理去除碳模板后, 所得样品均形成了目标结构, 即中空微米级球体。从图中可以看出, 不同 CaO 与 Ca_2SiO_4 质量比对材料整体形貌影响较小, 这种多孔球壳结构具有重要意义。一方面, 多孔结构能够为 CO_2 的快速通过提供通道; 另一方面, 内部空腔可为 CO_2 吸收与再生循环过程中产生的体积变化提供缓冲空间^[31]。此外, 颗粒之间较为独立的分散状态也有助于减弱晶粒迁移和团聚。成功构筑空心球壳结构也为后续引入催化组分提供了良好的结构基础。为了验证 Ca 和 Si 在材料中的分布均匀性, 进一步进行了 EDS 分析。图 3 的分布结果表明, 3 种材料中 Ca 和 Si 均较均匀地分布于颗粒表面。活性相与稳定剂在纳米尺度上的均匀混合, 对于维持材料在循环过程中的结构稳定性十分关键。惰性稳定剂的主要作用是在相邻 CaO/CaCO_3 颗粒之间形成物理隔离, 从而有效抑制颗粒团聚。EDS 结果进一步说明, 该球壳结构材料不仅可以稳定制备, 而且适合进一步与催化组分复合。

图 4 展示了 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 的 SEM-EDS 图像。引入 Ni 后, 材料仍保持较完整的球壳形貌, 同时, 各元素在壳层表面分布均匀。这说明 Ni 的加入并未破坏原有结构, 而是较好地分散在材料表面,

为后续催化吸收协同作用的实现提供了条件。

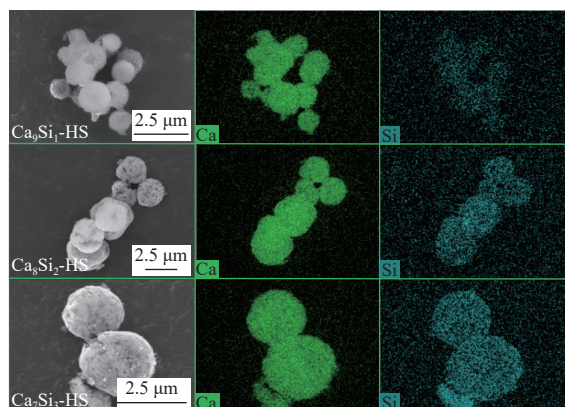


图3 CaO-Ca₂SiO₄ 材料的 SEM-EDS 图像

Fig. 3 SEM-EDS images of the CaO-Ca₂SiO₄ materials

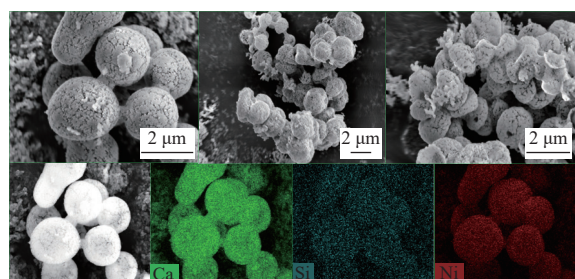


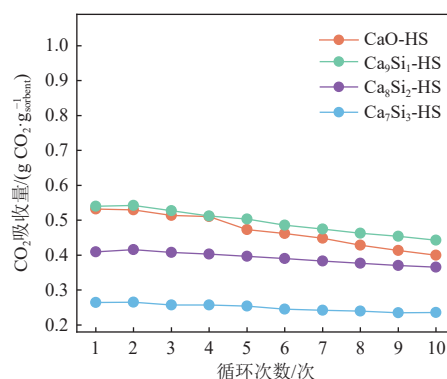
图4 Ni₁₀Ca₉Si₁-HS 的 SEM-EDS 图像

Fig. 4 SEM-EDS images of Ni₁₀Ca₉Si₁-HS

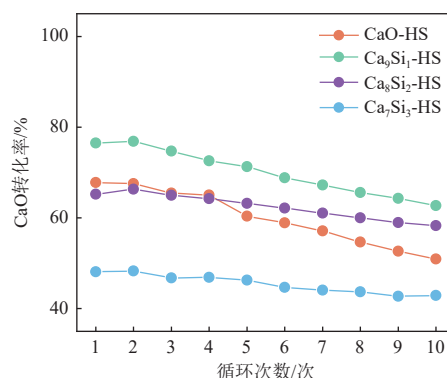
2.2 CaO 基吸收剂的 CO₂ 循环吸收性能测试

在温和条件下循环 10 次,即在 15% CO₂/85% N₂ 气氛下,于 650 °C 保持 30 min 进行 CO₂ 吸收;碳酸化完成后在 100% N₂ 气氛下,持续升温至 850 °C,保持 10 min 煅烧,考察了 Ca₂SiO₄ 质量分数对 CaO 基吸收剂循环 CO₂ 吸收性能的影响,结果如图 5 所示。4 种材料中, CaO-HS 的吸收容量衰减最为明显,10 次循环内由 0.532 CO₂/g_{sorbent} 降至 0.399 g CO₂/g_{sorbent}(图 5(a)),相应的, CaO 转化率也由 67.80% 降至 50.95%(图 5(b))。这种快速衰减主要与材料中缺乏惰性骨架有关。在反复碳酸化/逆碳酸化过程中, CaO 颗粒易发生团聚和烧结,同时孔结构逐渐塌陷,导致比表面积迅速下降、扩散阻力增大,最终抑制 CO₂ 向 CaO 表面的传递。相比之下,掺入 Ca₂SiO₄ 的样品在 10 次循环中均表现出更好的稳定性(图 5(b)),且随着 Ca₂SiO₄ 含量增加,材料的循环稳定性整体增强。Ca₉Si₁-HS 的 CO₂ 吸收容量和循环稳定性均优于 CaO-HS,这可能是由于少量惰性骨架能够在 CaO 晶粒之间起到物理隔离作用,抑制烧结,同时不会过度稀释活性 CaO。对于 Ca₈Si₂-HS(图 5(a)),其

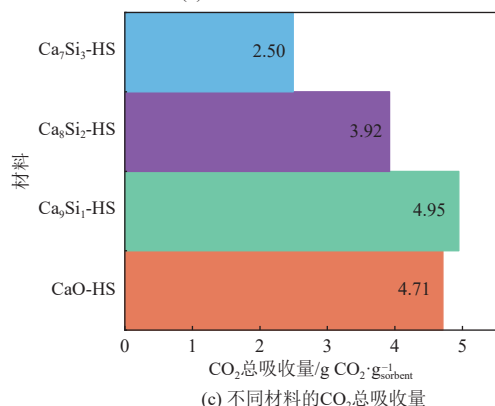
6



(a) 不同材料各循环的 CO₂ 吸收量



(b) 不同材料各循环的 CaO 转化率



(c) 不同材料的 CO₂ 总吸收量

图 5 温和条件下 CaO 基吸收剂的 CO₂ 循环吸收性能

Fig. 5 CO₂ cyclic sorption performance of CaCO-based sorbents under the mild conditions

CO₂ 吸收容量由 0.409 g CO₂/g_{sorbent} 缓慢降至 0.366 g CO₂/g_{sorbent}, 对应的 CaO 转化率则由 65.20% 降至 58.28%。需要指出的是,在前 4 次循环中, Ca₈Si₂-HS 的 CaO 转化率低于 CaO-HS(图 5(b));但从第 4 次循环之后,该差距逐渐反转,并在第 10 次循环时逐渐接近 Ca₉Si₁-HS。该现象表明,较高比例的惰性组分赋予材料更强的抗烧结能力和更稳定的孔结构,但由于活性 CaO 含量减少,材料首循环吸收容量会相应降低。如图 5(a) 所示, Ca₇Si₃-HS 的首循环吸收容量最低,仅为 0.264 g CO₂/g_{sorbent}, 经过 10 次循环后仍保持在 0.236 g

$\text{CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$, 降幅仅为 10.60%。这进一步说明, 较高比例的惰性组分有助于提高材料的抗烧结能力, 抑制 CaO 颗粒团聚。图 5(c) 展示了 10 次循环内单位质量吸收剂的累积 CO_2 吸收量, 其大小规律为 $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS} > \text{CaO-HS} > \text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS} > \text{Ca}_7\text{Si}_3\text{-HS}$ 。需要强调的是, 尽管较高含量的惰性相能够显著改善材料的抗烧结性能和循环稳定性, 但同时也会减少活性 CaO 的比例, 从而降低材料的总吸收容量。因此, $\text{Ca}_7\text{Si}_3\text{-HS}$ 的 10 次循环累计吸收量最低, 仅为 $2.50 \text{ g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$; 而 $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 的 CO_2 累计吸收量高于 CaO-HS, $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS}$ 则处于中间水平。综合分析, 不掺或少量掺入惰性组分有利于保持较高的理论 CO_2 吸收容量, 但循环稳定性相对较差。在本研究考察的 10 次循环范围内, $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 在吸收容量和循环稳定性之间表现出较好的平衡。虽然 $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS}$ 吸收容量低于 CaO-HS, 但具有更好的长期稳定性, 后续可通过延长循环次数进一步评价其应用潜力。 $\text{Ca}_7\text{Si}_3\text{-HS}$ 虽表现出最高的循环稳定性, 但由于惰性组分含量过高, 其吸收容量受到明显限制。

2.3 CaO 基吸收剂的 CO_2 吸收动力学

理想的 CaO 基吸收剂不仅具有较高的 CO_2 吸收容量和优良的循环稳定性, 还应具备较快的吸收动力学。由于 CaO 对 CO_2 的吸收主要集中在快速反应阶段, 因此对该阶段吸收速率的分析更能反映材料的实际应用潜力。图 6 展示了温和条件下 CaO-HS 及掺入不同 Ca_2SiO_4 惰性组分样品在第 1 次和第 10 次循环中的 CO_2 吸收动力学结果, 包括 CO_2 吸收量随时间变化曲线(图 6(a)) 以及快速反应阶段的吸收速率曲线(图 6(b)(c))。吸收速率由热重分析仪记录的质量-时间信号计算得到, 即以样品质量随时间的变化 $m(t)$ 为基础, 求其一阶导数 dm/dt , 从而获得材料在特定条件下的 CO_2 吸收速率。由图 6 可知, 在与上文同样的温和条件下, CaO 的碳酸化过程可分为约前 2 min 的快速反应阶段和后续的扩散控制阶段。在第 1 次和第 10 次循环中, $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 在快速反应阶段均保持了较高的 CO_2 吸收量和吸收速率, 整体表现优于其余 3 种材料。 $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS}$ 在首循环中速率峰出现时间相对滞后, 但经过 10 次循环后表现出最好的动力学稳定性。 $\text{Ca}_7\text{Si}_3\text{-HS}$ 在 10 次循环内始终表现出最低的吸收速率, 说明较高比例惰性组分可能带来了更强的传质阻力, 但其速率峰出现时间最早。José 等^[34] 研究表明, 引入含 Si 的

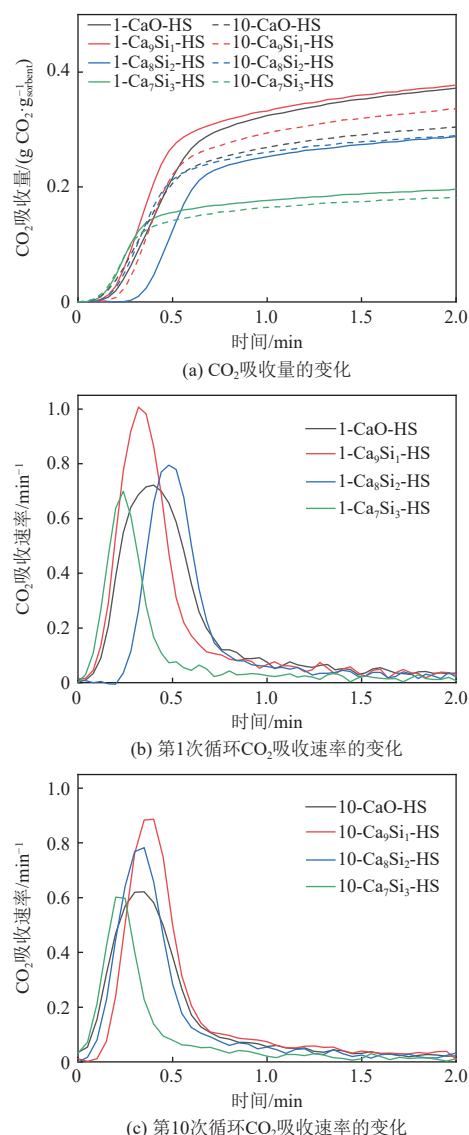


图 6 温和条件下前 2 min 内 CaO 基吸收剂第 1 次循环和第 10 次循环中的碳酸化反应动力学

Fig. 6 Carbonation kinetics of CaO-based sorbents during the 1st and 10th cycles within the first 2 min under mild conditions

惰性相有助于在快速反应阶段暴露更多小孔, 从而增加 CO_2 快速传输的有效接触面积, 并加快碳酸化反应。由此可见, 尽管过高的惰性组分含量会限制最大吸收速率, 但对初始吸收速率仍可能具有一定促进作用。此外, 与纯 CaO 相比, 掺杂样品的速率峰整体更窄, 说明其在较短时间内能够完成更多 CO_2 吸收, 该特征对于停留时间受限的实际 CO_2 捕集过程尤为重要^[35]。图 7 进一步展示了 4 种材料在第 1 次和第 10 次循环中的 CO_2 吸收速率曲线。总体分析, 所有样品在 10 次循环后速率峰值均有所下降, 这与循环过程中 CaO 晶粒团聚、孔道塌陷以及由此引起的扩散阻力增加

是一致的。值得注意的是, $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS}$ 在快速反应阶段的 CO_2 吸收速率在第 1 次与第 10 次循环之间几乎没有明显变化(图 7(e)(f)), 并且经过 10

次循环后, 其速率峰出现时间反而明显提前。

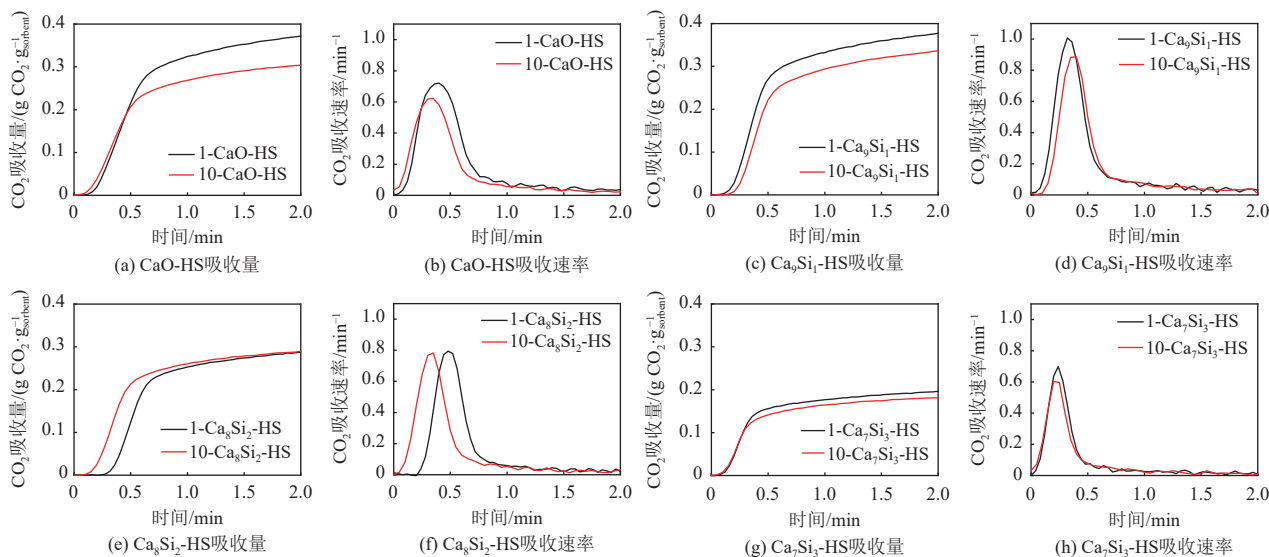


图 7 温和条件下 CaO 基吸收剂在第 1 次和第 10 次循环前 2 min 内 CO_2 吸收量与吸收速率的对比

Fig. 7 Comparison of CO_2 uptake and sorption rate of CaO-based sorbents within the first 2 min of the 1st and 10th cycles under mild conditions

造成以上现象的原因, 可能是材料在首循环时颗粒结构尚不够稳定, 传质效率未达到最佳; 而在反复碳酸化-逆碳酸化过程中, 材料经历体积膨胀与收缩, 惰性相逐渐形成更加稳定的支撑骨架, 使孔结构和颗粒框架不易塌陷。上述结果表明, $\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{-HS}$ 在长期循环运行中具有更明显的优势。综合吸收容量、吸收速率及循环稳定性分析, $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 兼具较高的 CO_2 吸收能力和较好的动力学表现, 因此选取该样品用于后续研究。

2.4 复合材料的 CO_2 循环吸收性能和吸收动力学

在前述 CaO 与 Ca_2SiO_4 质量比筛选的基础上, 选取 $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 用于后续产氢实验。在此基础上进一步引入 10% Ni, 制得用于生物质蒸汽重整的复合材料 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ ^[17, 36-37]。在气化实验前, 先将该材料在温和条件下于 TGA 中进行 10 次碳酸化-逆碳酸化循环, 并将其 CO_2 吸收量和 CaO 转化率与 CaO-HS、 $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 以及无球壳结构的 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1$ 进行比较(图 8(a))。结果表明, 掺入 Ni 后材料的 CO_2 吸收量略有下降, 这主要与活性 CaO 比例降低有关, 但其吸收容量仍保持在较高水平, 10 次循环内仅由 $0.51 \text{ g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$ 降至 $0.40 \text{ g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$ 。同时, $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 的 CaO 转化率高

于 CaO-HS 和 $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$, 说明引入 Ni 后, CaO 的利用更充分。值得注意的是, $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1$ 与 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 在循环过程中的表现存在明显差异。虽然 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1$ 在前 3 次循环中的 CO_2 吸收量和 CaO 利用率略高于 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$, 但其后续衰减较快; 第 10 次循环时, $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1$ 的 CO_2 吸收容量和 CaO 利用率均已低于其余 3 种材料。图 8(b) 和图 8(d) 对比了 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 与 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1$ 在第 1 次和第 10 次循环前 2 min 内的 CO_2 吸收量变化。可以看出, $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 在经过 10 次循环后仍保持较高的 CO_2 吸收量, 为 $0.31 \text{ g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$, 甚至高于其首循环的 $0.30 \text{ g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$ 。相比之下, $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1$ 虽然在首循环中具有较高的 CO_2 吸收量 ($0.36 \text{ g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$), 但经过 10 次循环后下降至 $0.26 \text{ g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$, 降幅达到 27.65%。图 8(c) 和图 8(e) 展示了 2 种材料在第 1 次和第 10 次循环前 2 min 内的 CO_2 吸收速率。结果表明, $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 在首循环和第 10 次循环中的吸收速率分别为 $0.67 \text{ g CO}_2/(\text{g}_{\text{sorbent}} \cdot \text{min})$ 和 $0.65 \text{ g CO}_2/(\text{g}_{\text{sorbent}} \cdot \text{min})$, 明显高于 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1$ 的 $0.34 \text{ g CO}_2/(\text{g}_{\text{sorbent}} \cdot \text{min})$ 和 $0.32 \text{ g CO}_2/(\text{g}_{\text{sorbent}} \cdot \text{min})$, 体现出球壳结构在快速吸收阶段的明显优势。另一个值得关注的现象是, $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 在第 10 次循环中的吸收量和吸收速率均高于首循环。这可能是因为在循环过程中, Ni 和 Ca_2SiO_4

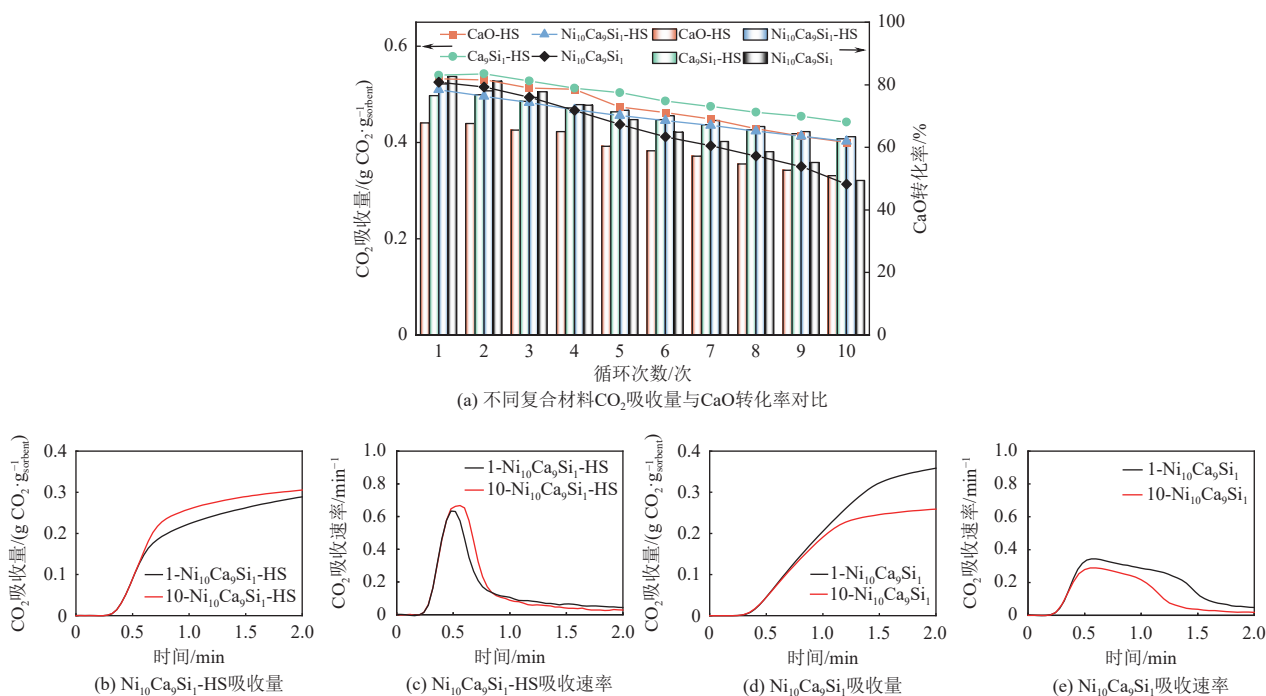


图 8 不同复合材料在各循环中 CO_2 吸存量、CaO 转化率以及第 1 次和第 10 次循环前 2 min CO_2 吸存量 and 吸收速率的对比
Fig. 8 Comparison of CO_2 uptake and CaO conversion across cycles, alongside CO_2 uptake and sorption rates within the first 2 min of the 1st and 10th cycles for different hybrid materials

共同抑制了 CaO 的烧结, 并改善了材料孔结构, 使 CO_2 更容易扩散到内部 CaO 颗粒表面参与反应。

图 9 展示了各材料在 10 次碳酸化循环前后的 SEM 对比结果。与图 3 和图 4 中新鲜样品的形貌相似, 各材料在循环前均表现出较为均一的球形结构; 而经过 10 次循环后, 所有样品均出现了不同程度的烧结现象。CaO-HS 的烧结最严重, 循环后球体表面基本看不到明显孔结构。相比之下, 掺入 Ca_2SiO_4 的样品在循环后仍保留了部分表面孔隙, 说明 Ca_2SiO_4 的引入确实有助于提高材料

在碳酸化循环中的稳定性。进一步引入 Ni 后, 材料在循环前后形貌变化并不明显。EDS 结果同样表明, 经历循环后各元素在材料中的分布仍较为均匀, 未出现明显的偏析现象。

2.5 生物质吸收强化重整制氢

图 10 展示了吸收强化生物质制氢过程在预突破阶段(约 10 min)内的 H_2 产率结果。在未加入任何材料的条件下, 所得合成气中 H_2 纯度最低, 仅为 20.55%, 对应的 H_2 产率也最低, 为 0.36 $\text{mmol}/(\text{g}_{\text{bm}} \cdot \text{g}_{\text{mat}} \cdot \text{min})$ 。这主要是因为在没有 CO_2

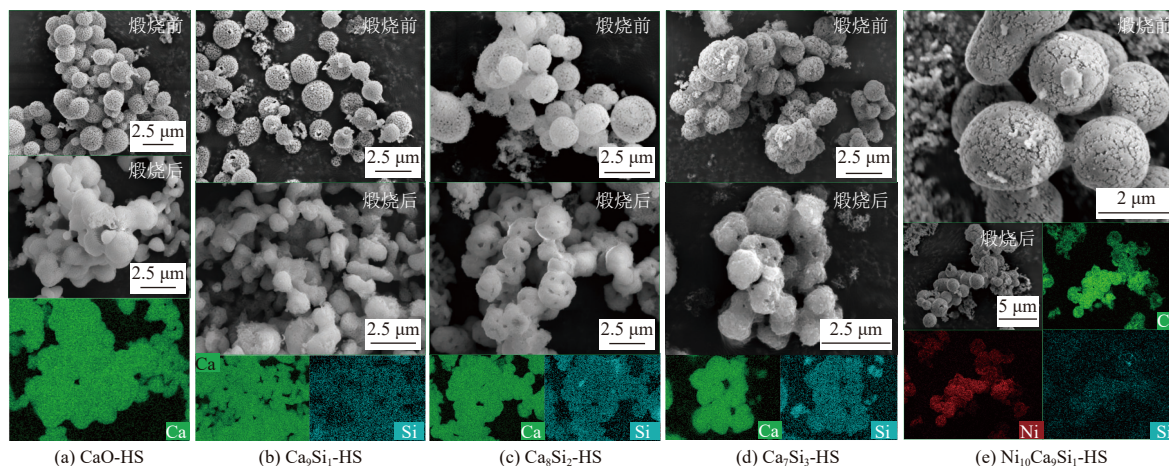


图 9 不同材料经 10 次碳酸化循环前后的 SEM 和 EDS 图像

Fig. 9 Comparison of SEM images and EDS mapping for different materials before and after 10 carbonation cycles

吸收剂参与的情况下, 甲烷重整和水煤气变换 (WGS) 反应进行不充分, 从而导致整体产氢效果较差。当引入 CaO 基吸收剂后, 体系中 CO₂ 含量明显降低, 同时 H₂ 产率和 H₂ 纯度均较单独生物质条件有所提高。该改善主要归因于 CaO 对 CO₂ 具有较强的吸收能力, 能够在单次产氢过程中原位移除反应生成的 CO₂, 从而推动 WGS 反应向产氢方向进行, 进而提高 H₂ 生成水平。然而, 在仅加入吸收剂而未引入 Ni 的情况下, 4 种材料对 H₂ 纯度和 H₂ 产率的提升幅度仍较为有限。加入 Ni 后, 合成气中的 CH₄ 含量明显降低。这是因为 Ni 被认为是裂解 C—C、C—H 和 O—H 键以及促进 WGS 反应最有效的催化剂之一, 在焦油裂解和轻烃重整方面具有较高活性, 因此能够显著降低合成气中的 CH₄ 含量, 并改善整体产氢性能。基于 4 种 CaO 基吸收剂材料的对比结果, 选取 H₂ 产率和 H₂ 纯度均最高的 Ca₉Si₁-HS 作为基础样

品, 并进一步引入 10% Ni, 制得 Ni₁₀Ca₉Si₁-HS。如图 10 所示, Ni 的引入使 H₂ 产率和 H₂ 纯度均显著提高, 分别达到 1.88 mmol/(g_{bm}·g_{mat}·min) 和 71.50%, 较 Ca₉Si₁-HS 分别提高 137% 和 32.5%。进一步地, 将经过 5 次和 10 次温和碳酸化循环后的 Ni₁₀Ca₉Si₁-HS 重新用于固定床产氢实验, 结果表明, 其 H₂ 产率和 H₂ 纯度仍保持在较高水平。经过 10 次循环后, H₂ 产率由 1.88 mmol/(g_{bm}·g_{mat}·min) 降至 1.80 mmol/(g_{bm}·g_{mat}·min), 降幅仅为 4.32%; H₂ 纯度则由 71.50% 降至 67.63%。与已有文献报道相比(表 3), 该材料表现出更好的循环产氢稳定性。这种稳定性的提高主要来源于 Ca₂SiO₄ 稳定骨架与空心球壳结构的协同作用, 二者共同减缓了碳酸化-逆碳酸化循环过程中活性位点的损失, 因而有助于维持材料长期稳定的产氢性能。上述结果表明, 稳定剂的引入和形貌调控对提高吸收强化制氢过程的循环稳定性具有积极作用。

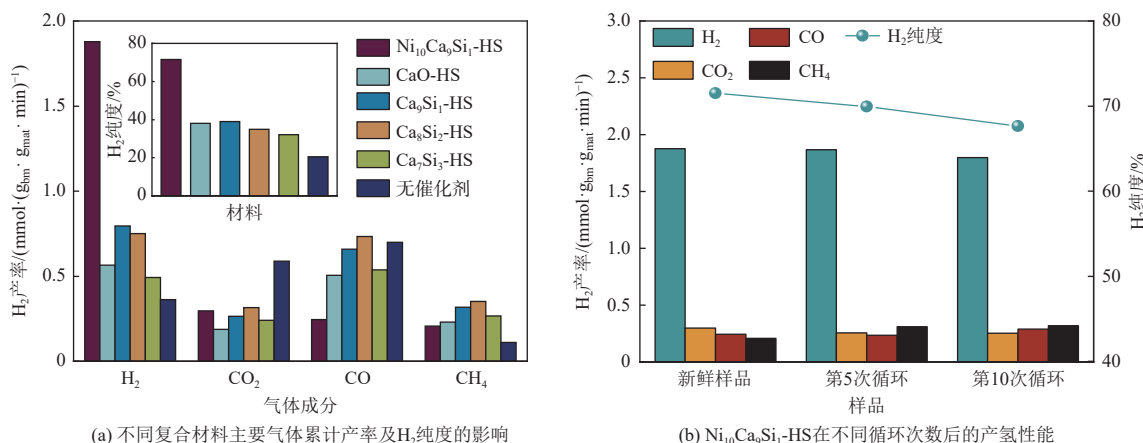


图 10 不同复合材料对主要气体累计产率及 H₂ 纯度的影响以及 Ni₁₀Ca₉Si₁-HS 的产氢循环稳定性

Fig. 10 Effects of different hybrid materials on cumulative yields and H₂ purity, alongside the cyclic stability of H₂ production for Ni₁₀Ca₉Si₁-HS

表 3 不同材料吸收强化重整制氢循环稳定性的文献对比

Table 3 Comparison of cyclic stability for sorption-enhanced steam reforming for hydrogen production with reported literature

制氢原料	材料组成	材料制备方法	材料结构	循环次数/次	每次循环H ₂ 产率下降率/%	每次循环H ₂ 纯度下降率/%	参考文献
松木锯末	Ni/CaO/Ca ₂ SiO ₄	水热模板法	空心球壳	10	0.43	0.54	本研究
乙醇	Ni/CaO	湿法浸渍	—	12	1.42	0.49	[38]
稻壳	CeO ₂ /Ni/CaO	溶胶-凝胶法	—	10	1.58	0.54	[39]
纤维素和聚乙烯	Ni/CaO/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	湿混合法	—	20	3.8	1.47	[40]
玉米芯	Al/Ni/Co/Ce/CaO	溶胶-凝胶法与石墨模具浇铸法	—	10	1.40	0.82	[41]
甘油	Ni/CaO/Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	水热法	微球	9	约1.11	约1.00	[42]

3 结 论

以 Ca_2SiO_4 为稳定剂、Ni 为催化组分, 构建了空心球壳结构 CaO 基催化吸收一体化复合材料, 并用于松木锯末吸收强化蒸汽重整制氢。得出以下结论。

(1) 空心球壳结构与 Ca_2SiO_4 稳定骨架之间存在协同作用: 前者有利于 CO_2 的快速传质, 并可在循环过程中为材料的体积膨胀与收缩提供缓冲空间; 后者能够有效抑制 CaO 晶粒长大和颗粒团聚, 从而提高材料的循环稳定性。

(2) 不同 Ca_2SiO_4 掺杂比例下, 材料性能并未随稳定剂含量增加而持续提高, 而是表现出活性 CaO 含量与抗烧结能力之间的平衡关系。其中, $\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 在 CO_2 吸收容量、吸收速率及循环稳定性之间表现出较好的综合性能, 经过 10 次循环后累计 CO_2 吸收量达到 $4.95 \text{ g CO}_2/\text{g}_{\text{sorbent}}$, 说明适量 Ca_2SiO_4 掺杂更有利于兼顾吸收能力和结构稳定性。

(3) 在优化吸收剂基础上进一步引入 10% Ni 后, 所得 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1\text{-HS}$ 的 CaO 利用率和吸收强化制氢性能均显著提高, 且其循环稳定性优于无球壳结构的 $\text{Ni}_{10}\text{Ca}_9\text{Si}_1$ 。经 10 次碳酸化循环后, 该材料的 H_2 产率仍保持在 $1.80 \text{ mmol}/(\text{g}_{\text{bm}} \cdot \text{g}_{\text{ma}} \cdot \text{min})$, 较初始值仅下降 4.32%; H_2 纯度由 71.50% 降至 67.63%。说明在空心球壳结构和稳定骨架共同作用下, Ni 掺杂双功能材料能够在循环过程中维持较高的产氢活性和气体品质。

(4) 与已有研究相比, 该材料在循环 CO_2 吸收性能和循环产氢稳定性方面表现出较好的应用优势, 表明通过结构调控与组分掺杂相结合, 可以有效改善 CaO 基材料在吸收强化制氢过程中的综合性能。

需要指出的是, Ni 与 Ca_2SiO_4 对 CaO 活性位点演化及孔结构变化的具体作用机制, 仍有待结合原位表征手段作进一步阐明。同时, 材料在更长循环周期及更复杂原料条件下的稳定性和适用性, 也仍需进一步研究。综上, 形貌调控与掺杂改性相结合能够有效提升 CaO 基材料的循环 CO_2 吸收性能和吸收强化制氢能力, 可为生物质高效制氢功能材料的开发提供参考。

参考文献 (References):

[1] Lu Zuojun, Yuan Chen, Li C, et al. H_2 production from

ethanol steam reforming using metallic nickel hollow fiber membrane reactor[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 365: 132561.

- [2] Guo Hongxia, Kou Xiaochen, Zhao Yujun, et al. Effect of synergistic interaction between Ce and Mn on the CO_2 capture of calcium-based sorbent: Textural properties, electron donation, and oxygen vacancy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 237–246.
- [3] Bamiduro F, Ji Guozhao, Brown A P, et al. Spray-dried sodium zirconate: A rapid absorption powder for CO_2 capture with enhanced cyclic stability[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(9): 2059–2067.
- [4] Zhou Hui, Chen Zixuan, López A V, et al. Engineering the Cu/ Mo_2CT_x (MXene) interface to drive CO_2 hydrogenation to methanol[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(10): 860–871.
- [5] Ji Guozhao, Yao J G, Clough P T, et al. Enhanced hydrogen production from thermochemical processes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(10): 2647–2672.
- [6] Shokrollahi Yancheshmeh M, Radfarnia H R, Iliuta M C. High temperature CO_2 sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 420–444.
- [7] Feroso J, Gil M V, Rubiera F, et al. Multifunctional Pd/Ni–Co catalyst for hydrogen production by chemical looping coupled with steam reforming of acetic acid[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(11): 3063–3077.
- [8] 中华人民共和国中央人民政府. 政府工作报告 [EB/OL]. (2019-03-30) [2026-04-07]. https://www.gov.cn/gongbao/content/2019/content_5377101.htm. State Council of the People's Republic of China. *Government Work Report*[EB/OL]. (2019-03-30) [2026-04-07]. https://www.gov.cn/gongbao/content/2019/content_5377101.htm.
- [9] 生态环境部环境与经济政策研究中心. 《中国碳达峰碳中和政策与行动(2023年)》[EB/OL]. (2024-02-07)[2026-04-07]. https://www.prcee.org/yjcg/202511/t20251104_1131408.html. Policy Research Center for Environment and Economy, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. *China's Policies and Actions on Carbon Peaking and Carbon Neutrality (2023)*[EB/OL]. (2024-02-07)[2026-04-07]. https://www.prcee.org/yjcg/202511/t20251104_1131408.html.
- [10] Ma Ting, Lutkenhaus J L. Hydrogen power gets a boost: A fuel cell gains more power from ion-conducting, porous covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2022, 378(6616): 138–139.
- [11] Zhang Zhanming, Hu Xun, Zhang Lijun, et al. Steam reforming of guaiacol over Ni/ Al_2O_3 and Ni/SBA-15: Impacts of support on catalytic behaviors of nickel and properties of coke[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 191:

- 138–151.
- [12] 尹凡, 曾德望, 邱宇, 等. 生物质热化学制氢技术研究进展[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(1): 29–41.
Yin Fan, Zeng Dewang, Qiu Yu, et al. Advances in biomass-based thermochemical hydrogen production technology[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(1): 29–41.
- [13] Liu Hongyu, Tang Yuting, Ma Xiaoqian, et al. Biomass gasification based on sorption-enhanced hydrogen production coupled with carbon utilization to produce tunable syngas for methanol synthesis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 309: 118428.
- [14] 杨建志, 陈海涛, 祝星, 等. 有机固废热解气化催化剂研究进展[J]. *能源环境保护*, 2025, 39(3): 113–123.
Yang Jianzhi, Chen Haitao, Zhu Xing, et al. Research progress on catalysts for pyrolysis and gasification of organic solid waste[J]. *Energy Environmental Protection*, 2025, 39(3): 113–123.
- [15] Guo Shifang, Zhang Yanzi, Liu Lina. Sorption enhanced steam reforming of biomass-based feedstocks: Towards sustainable hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149760.
- [16] Xu Yongqing, Lu Bowen, Luo Cong, et al. Sorption enhanced steam reforming of ethanol over Ni-based catalyst coupling with high-performance CaO pellets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126903.
- [17] Caroline Pereira Oliveira A, Bruno Lima Santos D, Gomes Moura L, et al. Sorption-enhanced steam reforming of propane using bifunctional Ni/CaO, Ni/CaO-CaZrO₃, and Ni/CaO-Ca₂SiO₄ catalysts[J]. *Fuel*, 2024, 358: 130170.
- [18] 潘鹏云, 赵博, 熊峰, 等. 多孔固相吸附材料捕集低浓度 CO₂ 研究进展[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(3): 50–63.
Pan Pengyun, Zhao Bo, Xiong Feng, et al. Research progress on low-concentration CO₂ capture by porous solid-phase adsorption materials[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(3): 50–63.
- [19] Huang Caifeng, Xu Min, Huai Xiulan, et al. Template-free synthesis of hollow CaO/Ca₂SiO₄ nanoparticle as a cyclically stable high-capacity CO₂ sorbent[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(5): 2171–2179.
- [20] Krödel M, Oing A, Negele J, et al. Yolk-shell-type CaO-based sorbents for CO₂ capture: Assessing the role of nanostructuring for the stabilization of the cyclic CO₂ uptake[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(45): 16816–16828.
- [21] Mei Yangang, Gao Songping, Li Xiaohong, et al. Synthesis of SiO₂-modified CaO from the aluminum leaching residue from coal ash for its high CO₂ absorption capacity[J]. *ACS Omega*, 2025, 10(38): 43426–43433.
- [22] Zhao Ming, Shi J, Zhong Xia, et al. A novel calcium looping absorbent incorporated with polymorphic spacers for hydrogen production and CO₂ capture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10): 3291–3295.
- [23] Ma Xingyue, Luo Shuxuan, Hua Yunhui, et al. An alumina phase induced composite transition shuttle to stabilize carbon capture cycles[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 7556.
- [24] Ji Guozhao, Xu Xiaoyin, Yang Hang, et al. Enhanced hydrogen production from sawdust decomposition using hybrid-functional Ni-CaO-Ca₂SiO₄ materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11484–11492.
- [25] 魏佳琪, 高艳珊, 王强. 镍基双功能材料 CO₂ 捕集与原位甲烷化研究进展[J/OL]. *能源环境保护*: 1–15[2026-02-05]. <https://doi.org/10.20078/j.eep.20260202>.
Wei Jiaqi, Gao Yanshan, Wang Qiang. Research Progress on Integrated CO₂ Capture and Methanation Using Nickel-Based Dual-Function Materials[J/OL]. *Energy Environmental Protection*: 1–15[2026-02-05]. <https://doi.org/10.20078/j.eep.20260202>.
- [26] Comendador P, Alvarez J, Santamaria L, et al. Thermodynamic analysis of sorption enhanced steam reforming of the volatile stream from biomass fast pyrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 93: 182–192.
- [27] Ge Zhiwei, Dou Binlin, Wang Liang, et al. Calcium-looping based energy conversion and storage for carbon neutrality—the way forward[J]. *Carbon Neutrality*, 2022, 1(1): 35.
- [28] Ortiz C, Valverde J M, Chacartegui R, et al. Scaling-up the calcium-looping process for CO₂ capture and energy storage[J]. *KONA Powder and Particle Journal*, 2021, 38: 189–208.
- [29] Wang Xun, He Yiping, Xu Tingting, et al. CO₂ sorption-enhanced steam reforming of phenol using Ni-M/CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (M = Cu, Co, and Ce) as catalytic sorbents[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124769.
- [30] Arcenegui Troya J, Sánchez Jiménez P E, Perejón A, et al. Calcium-looping performance of biomineralized CaCO₃ for CO₂ capture and thermochemical energy storage[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(29): 12924–12933.
- [31] Naeem M A, Armutlulu A, Imtiaz Q, et al. Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO₂ sorbents[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2408.
- [32] Krödel M, Landuyt A, Abdala P M, et al. Mechanistic understanding of CaO-based sorbents for high-temperature CO₂ capture: Advanced characterization and prospects[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(23): 6259–6272.
- [33] Sun Jian, Liu Wenqiang, Wang Wenyu, et al. CO₂ sorption enhancement of extruded-spheronized CaO-based pellets by sacrificial biomass templating technique[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(11): 9605–9612.
- [34] Valverde J M. Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency[J]. *Journal of Materials Chemistry*

- A, 2013, 1(3): 447–468.
- [35] Ji Guozhao, Yang Hang, Memon M Z, et al. Recent advances on kinetics of carbon dioxide capture using solid sorbents at elevated temperatures[J]. *Applied Energy*, 2020, 267: 114874.
- [36] Dang Chengxiong, Liu Liqiang, Yang Guangxing, et al. Mg-promoted Ni-CaO microsphere as bi-functional catalyst for hydrogen production from sorption-enhanced steam reforming of glycerol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123204.
- [37] Chai Yue, Gao Ningbo, Wang Meihong, et al. H₂ production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass under novel catalyst Ni-CaO-C[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122947.
- [38] Cortazar M, Sun Shuzhuang, Wu Chunfei, et al. Sorption enhanced ethanol steam reforming on a bifunctional Ni/CaO catalyst for H₂ production[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106725.
- [39] Zeng Xi, Fang Mengxiang, Lyu Tong, et al. Hydrogen-rich gas production by catalytic steam gasification of rice husk using CeO₂-modified Ni-CaO sorption bifunctional catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 136023.
- [40] Wang Yuzhuo, Li Yingjie, Yang Liguo, et al. Ca₁₂Al₁₄O₃₃ or MgO supported Ni-carbide slag bi-functional materials for H₂ production and CO₂ capture in sorption-enhanced steam gasification of cellulose/polyethylene mixture[J]. *Fuel*, 2022, 328: 125209.
- [41] Yuan Changjian, Zhu Li, Wu Shaoyong, et al. In situ separable and stable Ca-based bifunctional pellets for hydrogen-rich syngas production via sorption-enhanced steam gasification of biomass[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2026, 386: 126392.
- [42] Olivier A, Desgagnés A, Iliuta M C. Development of a bifunctional material incorporating carbon microspheres for the intensified hydrogen production by sorption-enhanced glycerol steam reforming[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2024, 200: 109790.