

# 中空笼球状 Ca 基 CO<sub>2</sub> 吸附剂的合成及其 循环吸脱附性能研究

陈秋月, 江 坤, 李 涛, 刘运权\*, 李水荣, 王兆林  
(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

**摘要:**以水热法制备的碳球为模板,经尿素水解和煅烧活化获得具有中空笼球结构的纳米 CaO,该纳米 CaO 经高温活化后能有效克服普通商业 CaO 高温下循环吸附 CO<sub>2</sub> 时易烧结失活的问题。在同步热分析仪上对其吸脱附性能进行了评估,结果表明,中空笼球结构有利于 CO<sub>2</sub> 的扩散与传质,从而增强吸附反应的进行;在 850℃ 下活化 3 h 后获得的吸附剂具有最好的热稳定性;其 CO<sub>2</sub> 最大吸附量可达 0.696 4 g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/(g 吸附剂),且在经历 50 次吸脱附循环后,仍能保持理论吸附量的 64.5%。

**关键词:**氧化钙;二氧化碳吸附;中空笼球状;吸附容量;循环稳定性

中图分类号:TQ424.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)08-0167-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.033

## Synthesis of a hollow caged spherical Ca-based adsorbent for CO<sub>2</sub> and study on its cyclic adsorption/desorption performance

CHEN Qiu-yue, JIANG Kun, LI Tao, LIU Yun-quan\*, LI Shui-rong, WANG Zhao-lin  
(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

**Abstract:** Carbon spheres prepared through hydrothermal method are used as the template, nano-CaO adsorbent with a hollow caged spherical structure is prepared via urea hydrolysis and activation at a high temperature. The prepared nano-CaO can effectively solve the problem that ordinary commercial CaO is prone to sintering and deactivation when circulating and adsorbing CO<sub>2</sub> at high temperature. Its performance in cyclic adsorption and desorption of CO<sub>2</sub> is evaluated on a synchronous thermal analyzer. The results indicate that its hollow caged spherical structure is conducive to the mass transfer and diffusion of CO<sub>2</sub>, which enhances the adsorption kinetics. The adsorbent that has been activated at 850℃ for 3 h has the best thermal stability, whose maximum adsorption capacity to CO<sub>2</sub> can reach 0.696 4 g·g<sup>-1</sup>. It can maintain 64.5% of its theoretical adsorption capacity after 50 cycles of adsorption and desorption.

**Key words:** CaO; adsorption for CO<sub>2</sub>; hollow caged ball; adsorption capacity; cyclic stability

可再生能源电解水制氢(绿氢)作为未来的制氢发展方向,因其投资相对较大、缺乏专用基础设施等限制,普遍推广仍需要一定的时间和技術突破,预计未来相当长一段时间内化石燃料重整制氢(灰氢或蓝氢)仍是制氢行业的主流<sup>[1-2]</sup>。其中,由碳基燃料制氢辅之以碳捕集封存(CCS)的蓝氢技术更具前景<sup>[3-4]</sup>,因此,CO<sub>2</sub>的吸附剂的研究与开发近年来得到较大的发展<sup>[5]</sup>,特别是能够在高温下吸附 CO<sub>2</sub> 的吸附剂由于可用于各类制氢工艺<sup>[6-8]</sup>,近年来更是受到重视。吸附强化重整技术凭借其简化的流程、较低的能耗近年来正成为研究热点。不过,CO<sub>2</sub> 吸附剂的吸附稳定性是该制氢新工艺能否获得推广应

用的关键<sup>[9]</sup>。Ca 基高温 CO<sub>2</sub> 吸附剂则克服了这些不足,具有成本低、原料易于获取、制作相对简单等优点<sup>[10]</sup>,且能在制氢过程较高的温度下(如 650℃)吸附 CO<sub>2</sub>。更重要的是,在已有的各种高温吸附剂中,Ca 基吸附剂相较于其他吸附剂具有更为低廉的价格以及较大的理论吸附量(0.785 7 g/g)<sup>[11]</sup>,因此,这种吸附剂在高温吸附强化中具有很大的应用潜力。

Ca 基吸附剂用于循环吸脱附 CO<sub>2</sub> 的原理如下:  
吸附过程:



脱附过程:



收稿日期:2021-08-19;修回日期:2022-05-30

基金项目:福建省经信委 2016 年省级企业技术创新专项资金(闽经信计财[2016]411 号)

作者简介:陈秋月(1995-),女,硕士研究生,研究方向为高温 CO<sub>2</sub> 吸附,qiuyue\_c@163.com;刘运权(1963-),男,教授,博导,研究方向为环境催化与污染治理,通讯联系人,yq\_liu@xmu.edu.cn。

可见其吸脱附原理简单,且吸脱附过程无其他副产物产生<sup>[11-12]</sup>。但天然的氧化钙中由于杂质较多,CO<sub>2</sub>的吸脱附性能相对较差,且其在 600~900℃ 高温下易烧结失活,导致商业 CaO 循环稳定性较差<sup>[13]</sup>。针对这些问题,世界各地的研究者们提出了各种解决办法<sup>[9]</sup>。

笼球状结构由于其表面多孔道、能够与物质充分接触等性质,被广泛应用于催化、吸附等方面<sup>[14]</sup>。因此,笔者以碳球为模板制备出了笼状中空球型纳米氧化钙吸附剂。该碳质微球内层为硬质碳,外层为富羟基的壳层,有利于金属离子吸附在碳模板剂表面<sup>[15]</sup>。笼状中空球型纳米氧化钙吸附剂一方面由于其独特的多孔结构,使得 CO<sub>2</sub> 易于扩散至该吸附剂的内部进行反应<sup>[16]</sup>;另一方面,由于其较小的纳米级尺寸,CO<sub>2</sub> 能与吸附剂发生充分反应,且中空笼球状的独特结构使吸附剂之间具有一定的相互支撑作用<sup>[17-18]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:可溶性淀粉[(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, AR],西陇化工生产;六水合硝酸钙[Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,质量分数≥99%],氧化钙(CaO, CP),麦克林生化科技生产;尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, AR 级),阿拉丁试剂生产;纳米碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>, 50~100 nm),先丰纳米生产;无水乙醇(AR 级),绿茵国药(沪试)生产;去离子水,实验室自制。

仪器与设备:100 mL 锥形瓶、搅拌子、油浴锅、超声波机、烘箱、带不锈钢氟内衬的反应釜、马弗炉及管式炉等。

### 1.2 中空笼球状 Ca 基吸附剂的制备

#### 1.2.1 碳球模板的制备

将淀粉溶于去离子水中,配置成质量分数为 20% 的浑浊液。随后取适量的淀粉浑浊液置于密封的带不锈钢氟内衬的反应釜中(溶液体积≤2/3 反应釜体积),并将反应釜置于 180℃ 烘箱中分别进行 7~10 h 的水热反应。随后将得到的褐色产物进行抽滤、洗涤和干燥等步骤,得到不同粒径及分散度的碳球。

#### 1.2.2 吸附剂的制备

取一定量的硝酸钙溶于去离子水中,随后加入尿素(尿素与总金属离子的摩尔比为 4:1);待溶解完全后,加入 2 g 制备好的碳球形成混合液。将混合液超声处理 10 min 后在 80℃ 的油浴锅中加热搅

拌 6 h,水解结束后用无水乙醇和去离子水交替抽滤、洗涤数次,随后置于 60℃ 烘箱中干燥过夜。将干燥好的样品再置于 500℃ 马弗炉中,在空气气氛下煅烧 2 h 以去除碳模板,得到 CaCO<sub>3</sub>@2 h。最后将 CaCO<sub>3</sub>@2 h 置于 850℃、100% N<sub>2</sub> 氛围的管式炉中分别活化 1~4 h,以获得具备吸附 CO<sub>2</sub> 能力的中空笼球状 CaO。吸附剂的命名及活化条件如表 1 所示。

表 1 不同中空笼球状吸附剂的命名及活化条件

吸附前 样品命名	烧制条件	烧制目的	烧制 时间/h	吸附后 样品命名
CaCO <sub>3</sub> @2 h	马弗炉、空气气氛	去除碳模板	2	—
CaO@1 h	管式炉、100% N <sub>2</sub>	活化	1	CaO@1 h#
CaO@2 h			2	CaO@2 h#
CaO@3 h			3	CaO@3 h#
CaO@4 h			4	CaO@4 h#

### 1.3 吸附剂的吸脱附性能

吸附剂的吸脱附性能在同步热分析仪(德国耐驰 STA449F5)上进行测试。吸附剂质量为 5 mg 左右;吸附剂吸附 CO<sub>2</sub> 的条件为:恒定温度为 650℃、20% CO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub> 平衡)、吸附时间为 40 min;脱附 CO<sub>2</sub> 的条件为:100% N<sub>2</sub> 氛围、温度为 850℃、脱附时间为 10 min。脱附完成后随即切换至吸附氛围继续进行吸附实验,循环往复直至达到实验预期的效果。CaO 吸附容量计算式为:

$$S_n = [(m_n - m_0)/m_0](g_{CO_2}/g_{吸附剂}) \quad (3)$$

式中, $S_n$  为第  $n$  次 CaO 的吸附容量; $m_0$  为碳化前吸附剂的质量; $m_n$  为第  $n$  次碳化后吸附剂的质量。

### 1.4 吸附剂的表征

以 KBr 为背景,通过红外光谱仪(Nicolet iS50)对压片后的碳球样品进行红外表征;利用日立 TM3030 场发射显微镜(3.0 kV)对碳球及其吸附剂的表面形貌及元素分布 EDS 进行表征;利用透射电镜 TEM(JEM-2100F,加速电压为 200 kV)测定了吸附剂的显微结构,证明吸附剂为中空结构。利用 Rigaku Ultima IV 衍射仪对吸附剂进行表征。通过与国际衍射数据中心粉末衍射文件(ICDD-PDF)的参考数据进行匹配,确定了晶相。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水热处理时间对碳球粒径及分散度的影响

在 180℃ 温度下通过控制水热时间,得到了不

同粒径和分散度的碳球,结果如图1所示。由图1中可以看出,当水热时间为7 h时,碳球的粒径较小,其平均粒径为1.42 μm,但碳球之间的分散性较差,不利于离子在碳球表面的沉积;而当水热时间为8 h时,得到的碳球分散度高且大小较为均匀,平均粒径大小约为1.98 μm;当水热时间为9 h时,出现碳球大小分布不均、部分粘连和堆叠团聚现象;当水热时间为10 h时,碳球之间则出现大面积粘连的现象。

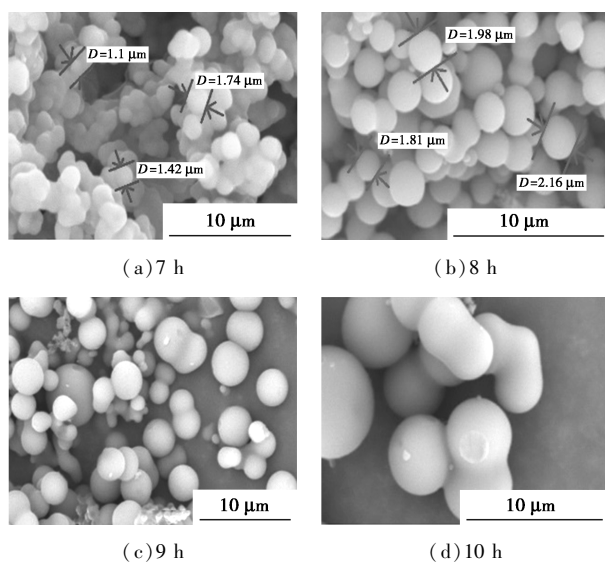


图1 不同水热时间处理得到的碳球的扫描电镜图

对经过不同水热时间处理制得的碳球进行红外光谱测定,结果如图2所示。由图2中可以看出,所制备的C球具有丰富的官能团。其中,在3 230 cm<sup>-1</sup>附近为羟基的特征峰,羟基的存在有利于下一步吸附剂的合成。碳微球的光谱显示出相似的红外波段,表明不同水热时间制备的碳球具有相似的化学性质。因此,选择180℃水热8 h的碳球作为模板进行后续研究,因其不仅具有良好的分散度,而且碳球粒径分散均匀,平均粒径为1.98 μm。

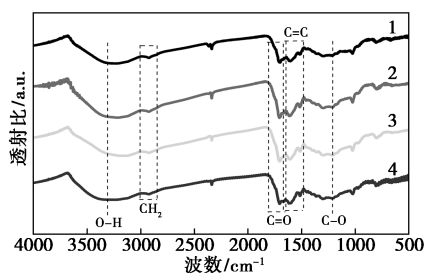


图2 不同水热时间处理得到的碳球的红外光谱图

## 2.2 吸附剂粒径大小对CO<sub>2</sub>吸附容量的影响

分别选取商业CaO与自制的纳米CaO作为CO<sub>2</sub>吸附剂的前驱体,比较不同粒径的CaO吸附剂对CO<sub>2</sub>吸附性能的影响,结果如图3所示。由图3可见,商业CaO的颗粒大小分布不均,且大颗粒较多;而自制的纳米CaO由于其前驱体纳米碳酸钙分布较为均匀,因而,获得的纳米氧化钙也较均匀。因此,选用的纳米碳酸钙的粒径为50~100 nm。

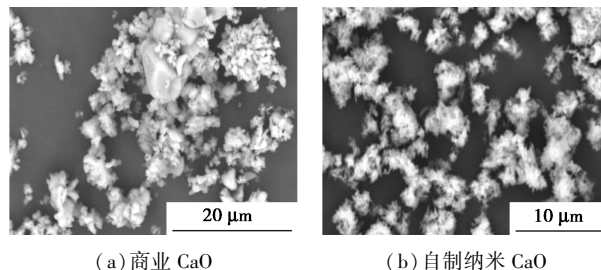


图3 商业CaO与自制纳米CaO的扫描电镜图

商业CaO与自制纳米CaO对CO<sub>2</sub>的循环吸附容量如图4所示。由图4可见,商业CaO的最大吸附量仅为0.22 g/g,而纳米CaO的最大吸附量却达0.69 g/g。研究表明,商业CaO较大的颗粒粒径阻碍了CO<sub>2</sub>进入内部反应,从而导致其较低的吸附量;且吸附过程形成的CaCO<sub>3</sub>会在CaO表面形成覆盖层,导致吸附剂孔道堵塞并迅速地烧结失活。而纳米碳酸钙在高温下分解得到的纳米氧化钙由于具有较小的粒径,使得CO<sub>2</sub>能够与其充分反应<sup>[12]</sup>,从而表现出较大的吸附容量。纳米CaO的首次吸附量接近商业CaO对CO<sub>2</sub>的吸附理论值。

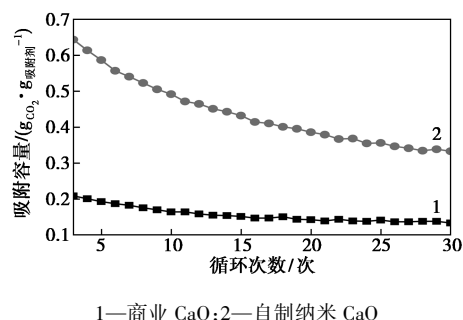


图4 商业CaO与自制纳米CaO吸附性能比较

## 2.3 高温活化对吸附剂形貌及循环吸脱附CO<sub>2</sub>性能的影响

### 2.3.1 高温活化对笼球状吸附剂形貌的影响

碳球表面富含大量的羟基,有利于Ca<sup>2+</sup>的附着。为了使CO<sub>2</sub>能够进入吸附剂笼球的内部充分反应,在吸附剂制备过程中加入了较多的碳球,使吸附剂在碳球表面形成非致密的包覆层<sup>[16]</sup>。水解并干燥

后的样品置于马弗炉中 500℃ 烧制 2 h, 得到的样品  $\text{CaCO}_3@2\text{ h}$  及其元素分布如图 5 所示。由图 5 可见, Ca、O 元素较为均匀地分散在球体上。活化前吸附剂  $\text{CaCO}_3@2\text{ h}$  的透射电镜图如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 吸附剂明显地呈中空笼球状结构, 这有利于  $\text{CO}_2$  分子进入笼球吸附剂内部, 促进传质与扩散, 从而增强吸附反应速率。

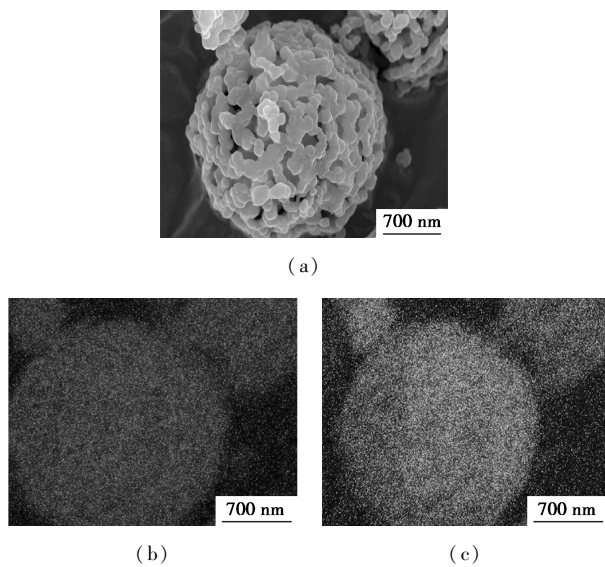


图 5 去除碳模板的吸附剂  $\text{CaCO}_3@2\text{ h}$  元素分布

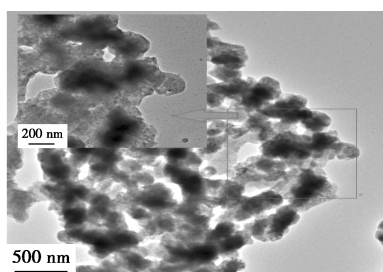


图 6 活化前的吸附剂  $\text{CaCO}_3@2\text{ h}$  的 TEM 图

活化后的 CaO 在不同阶段的 SEM 图如图 7 所示。从图 7(a)~图 7(d)中可以看出, 当活化时间分别为 1、2、3 h 时, CaO 颗粒粒径分别为 230、110、67 nm; 笼球直径分别为 2.49、1.84、1.67  $\mu\text{m}$ 。经过高温活化后, 吸附剂的中空笼球状结构略有聚拢。活化时长为 1、2、3 h 的 CaO 颗粒分布都较为均匀。从图 7(e)~图 7(h)中可以看出, 经历 50 次循环吸脱附实验后的吸附剂由于长时间处于高温状态, CaO 颗粒之间出现明显的团聚现象。较短的活化时长 (<3 h) 使得吸附剂活化不完全, 笼球结构不稳定, 在循环吸脱附  $\text{CO}_2$  的实验中达不到理想的吸附效果; 而过长的活化时长使得吸附剂颗粒粘连、团聚, 在循环吸脱附实验过程中活性迅速衰减; 只有活

化时间为 3 h 的吸附剂有着最为稳定的中空笼球结构以及较小的 CaO 颗粒粒径, 从而保证其最佳循环吸附性能。因此, 适宜的活化时间为 3 h。

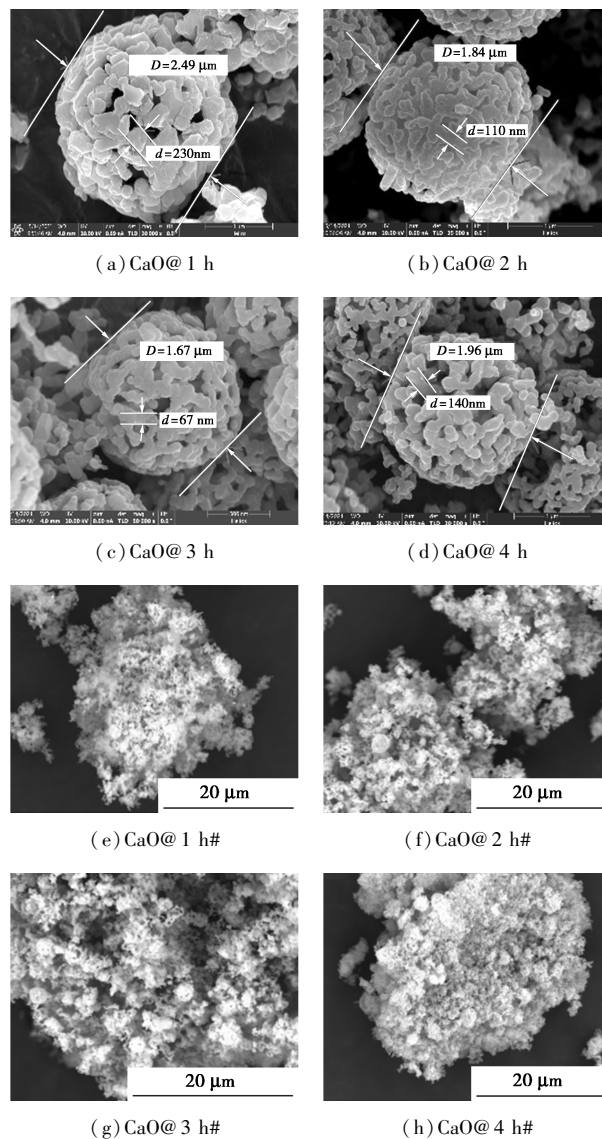
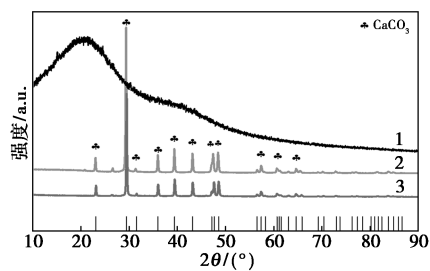


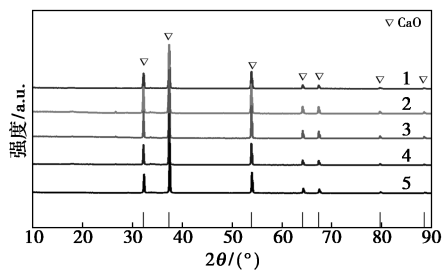
图 7 活化后的 CaO 在不同阶段的扫描电镜图 (SEM)

### 2.3.2 高温活化对吸附剂吸附性能的影响

未经活化及活化不同时间的吸附剂的 XRD 图谱如图 8 所示。由图 8(a)中可以看出, C+ $\text{Ca}^{2+}$  为沉积  $\text{Ca}^{2+}$  后的碳球,  $\text{CaCO}_3@2\text{ h}$  为 C+ $\text{Ca}^{2+}$  去除碳模板且未经活化的吸附剂。通过 XRD 谱图的对比发现,  $\text{CaCO}_3@2\text{ h}$  中未检测出碳峰位, 且其与商业纳米碳酸钙的 XRD 峰位一致, 证明碳模板已成功去除。由图 8(b)中可以看出, 经不同活化时间的吸附剂的组成相同, 主要成分都是 CaO, 这与普通商业 CaO 的 XRD 峰位也一致, 证明活化时间对吸附剂的主要成分没有明显的影响。

1—C+Ca<sup>2+</sup>; 2—CaCO<sub>3</sub>@2 h; 3—纳米CaCO<sub>3</sub>

(a) 未经活化的吸附剂

1—CaO@1 h; 2—CaO@2 h; 3—CaO@3 h; 4—CaO@4 h;  
5—商用CaO

(b) 经历不同活化时间的吸附剂

图8 未经活化及活化不同时间的吸附剂的XRD图谱

不同活化时间的吸附剂经历50次循环后的吸附容量如图9所示。由图9可见,不同活化时间的笼球状吸附剂在50个循环吸脱附实验中的吸附容量变化趋势不同,其中,CaO@3 h的吸附稳定性最佳。CaO@1 h的吸附量先下降后缓慢上升的趋势,且在50个循环过程的吸附容量偏低。相比之下,随着活化时间的加长,CaO@2 h和CaO@3 h的吸附容量都有所提高。但活化时间并不是越长越好,CaO@4 h在第6次循环过后,其吸附量呈现快速下降的趋势,这是吸附剂快速失活的表现。因此,中空笼球状CaO吸附剂的最佳活化时间为3 h,其在第13次循环中表现出其最佳吸附量0.696 4 g/g,且在第50次循环时仍能保持0.507 0 g/g的吸附能力。

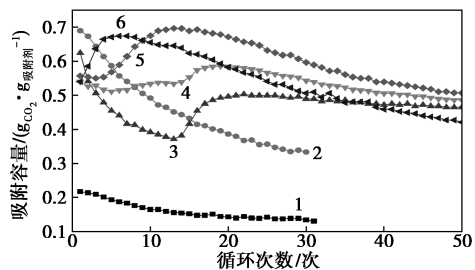
1—商业CaO; 2—纳米CaO; 3—CaO@1 h; 4—CaO@2 h;  
5—CaO@3 h; 6—CaO@4 h

图9 吸附剂吸附容量比较

### 3 结论

以180℃水热处理8 h的碳球为模板,制备出的纳米级CaO颗粒可以形成中空笼球状的结构,该中空笼球结构有利于CO<sub>2</sub>进入CaO内部的传质与扩散,从而与其发生充分反应。相比商业CaO,该中空笼球结构能使CaO颗粒在保持高分散度的同时还具有一定的相互支撑作用,从而对吸附剂在高温状态下的烧结失活具有一定的抑制效果。中空笼球状吸附剂在850℃高温下活化3 h的CaO吸附剂的吸附性能最佳,其最大吸附量能达到0.696 4 g/g;且经50次循环吸脱附后仍具有0.507 0 g/g的吸附量。

### 参考文献

- [1] 瞿国华.我国氢能产业发展和氢资源探讨[J].当代石油石化, 2020,028(4):4-9.
- [2] Yu M L, Wang K, Vredenburg H. Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(8): 21261-21273.
- [3] Boot-Handford M E, Abanades J C, Anthony E J, et al. Carbon capture and storage update [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7: 130-189.
- [4] Chu S. Carbon capture and sequestration [J]. Science, 2009, 325(5948): 1599-1599.
- [5] Wang J, Huang L, Yang R, et al. Recent advances in solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture and new development trends [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7: 3478-3518.
- [6] Mahishi M R, Goswami D Y. An experimental study of hydrogen production by gasification of biomass in the presence of a CO<sub>2</sub> sorbent [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 2803-2808.
- [7] Harrison Douglas P. Sorption-enhanced hydrogen production: A review [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(17): 6486-6501.
- [8] Nimmas T, Jamrunroj P, Wongsakulphasatch S, et al. Influence of CaO precursor on CO<sub>2</sub> capture performance and sorption-enhanced steam ethanol reforming [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(37): 20649-20662.
- [9] 王云珠, 泮子恒, 赵焱, 等. 吸附强化蒸汽重整制氢中CO<sub>2</sub>固体吸附剂的研究进展 [J]. 化工进展, 2019, 38(11): 5103-5113.
- [10] Manovic V, Anthony E J. Lime-based sorbents for high-temperature CO<sub>2</sub> capture—A review of sorbent modification methods [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010, 7(8): 3129-3140.
- [11] Hong L, Khan A, Pratsinis S E, et al. Flame-made durable doped-CaO nanosorbents for CO<sub>2</sub> capture [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(1): 1093-1100.

(下转第176页)

[100] 晶面生长的金红石型二氧化钛结构。TNR 在  $237.3\text{ cm}^{-1}$  和  $447.8\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰强度要强于 Sb-TNR, 而在  $612.0\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰强度要弱于 Sb-TNR。

(2) 采用水热法进行 Sb 掺杂 TNR 过程中, Sb 会部分取代 TNR 中 Ti 的位点, 从而形成 Sb 均匀掺杂的 Sb-TNR 晶体结构, 与元素面扫描分析中的 Sb 均匀分布在 Sb-TNR 上的结果保持一致。

(3) 掺杂 Sb 的 TNR 的光电流密度要高于未掺杂 Sb 的 TNR, 且掺杂 5% Sb 的 TNR 具有最高的光电流密度, 即具有最佳的光电响应特性; TNR 和 Sb-TNR 的光电流密度分别为  $0.99\text{ mA/cm}^2$  和  $1.78\text{ mA/cm}^2$ , 掺杂 Sb 后 Sb-TNR 的光电流密度约为掺杂前的 1.8 倍。TNR 和 Sb-TNR 都为 n 型半导体, 光电流密度都不会随着时间延长而发生明显减弱, 表明 TNR 和 Sb-TNR 都具有较好的光电流稳定性, 且 Sb 掺杂有助于提升电荷转移效率和提高光电催化效率和光电活性。

### 参考文献

- [1] 李贺希, 陈静飞, 卢聪, 等. 金属纳米团簇-二氧化钛纳米管阵列 (MNCs-TNTAs) 复合材料研究进展 [J]. 环境化学, 2020, 39 (11): 3120-3138.
- [2] 赵雪, 裴娟, 黄雪婷, 等.  $\text{TiO}_2$  纳米片阵列的表面改性及其在杂化太阳能电池中的应用 [J]. 硅酸盐学报, 2020, 48 (10): 1559-1566.
- [3] 张卫国, 雷瀚翔, 姚素薇, 等. 染料敏化太阳能电池  $\text{TiO}_2$  光阴极的研究进展 [J]. 现代化工, 2019, 39 (11): 40-43.
- [4] Tozlu C, Mutlu A, Can M, *et al.* Effect of  $\text{TiO}_2$  modification with amino-based self-assembled monolayer on inverted organic solar cell [J]. Applied Surface Science, 2017, 422 (15): 1129-1138.
- [5] 苏欣海. 氢气还原二氧化钛纳米管的制备及其光电化学性能研究 [J]. 化工技术与开发, 2019, 48 (12): 9-11.
- [6] 王培君, 左士祥, 严向玉, 等. 二氧化钛/锡掺杂二氧化锡/还原氧化石墨烯复合材料的制备及其光阴极保护性能研究 [J]. 化工新型材料, 2021, 49 (2): 135-139.
- [7] Zhao Z, Kou T, Zhang L, *et al.* Dealloying induced N-doping in spindle-like porous rutile  $\text{TiO}_2$  for enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Corrosion Science, 2018, 137 (6): 204-211.
- [8] 王剑桥, 刘冬, 周君, 等.  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列双极光催化燃料电池的应用研究 [J]. 华东师范大学学报 (自然科学版), 2020, (1): 93-102.
- [9] 魏超, 彭忠进. 纳米二氧化钛薄膜的低温制备及其光电性能研究 [J]. 能源化工, 2020, 41 (6): 25-29.
- [10] Yates H M, Nolan M G, Sheel D W, *et al.* The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin  $\text{TiO}_2$  films grown on glass by chemical vapour deposition [J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2006, 179 (1-2): 213-223.
- [11] 王立皓, 米春青, 唐乾, 等. 蓝靛果花青素对二氧化钛薄膜光电性能的影响研究 [J]. 化学研究与应用, 2021, 33 (6): 1110-1117.
- [12] Bo J, Yang X, Xin L, *et al.* Core-shell structure  $\text{CdS/TiO}_2$  for enhanced visible-light-driven photocatalytic organic pollutants degradation [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2013, 66 (3): 504-511.
- [13] Xiang S, Zhang Z, Gong C, *et al.*  $\text{LaFeO}_3$  nanoparticle-coupled  $\text{TiO}_2$  nanotube array composite with enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Materials Letters, 2017, 216 (1): 1-4.
- [14] 赵扬, 贺素姣, 何璐红. 柔性钙钛矿太阳能电池的制备及性能研究 [J]. 无机盐工业, 2020, 52 (7): 52-54.
- [15] Wang Z M, Liu B, Xie Z X, *et al.* Preparation and photocatalytic properties of  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  composite nanotube arrays [J]. Ceramics International, 2016, 42 (12): 13664-13669.
- [16] 王竹梅, 沈宗洋, 李月明, 等. Ru 负载  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列的制备及其光电催化性能 [J]. 稀有金属, 2020, 44 (6): 609-615.
- [17] Jing H X, Huang J, Li N, *et al.* Fabrication of magnetically recyclable  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  hollow core/shell photocatalysts: Improving photocatalytic efficiency under sunlight irradiation [J]. The Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36 (4): 605-612. ■
- [12] Hu Y C, Lu H Y, Li H L. Single step fabrication of spherical CaO pellets via novel agar-assisted moulding technique for high-temperature  $\text{CO}_2$  capture [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127-137.
- [13] Yoon H J, Chan H L, Lee K B. Mass transfer enhanced CaO pellets for  $\text{CO}_2$  sorption: Utilization of  $\text{CO}_2$  emitted from  $\text{CaCO}_3$  pellets during calcination [J]. Chemical Engineering Journal, 2021 (5): 145-152.
- [14] Wu Y J, Li W, Wu Q, *et al.* Preparation of carbon sphere-activated carbon composite materials from microcrystalline cellulose via hydrothermal carbonization [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015 (3): 49-54.
- [15] Ping H L, Wu S F. Preparation of cage-like nano- $\text{CaCO}_3$  hollow spheres for enhanced  $\text{CO}_2$  sorption [J]. RSC Advances, 2015, 5: 65052-65057.
- [16] Hu J, Chen M, Fang X S, *et al.* Fabrication and application of inorganic hollow spheres [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40 (11): 5472-5491.
- [17] Naeem M A, Armutlulu A, Imtiaz Q, *et al.* Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity  $\text{CO}_2$  sorbents [J]. Nature Communications, 2018, 9 (1): 2408-2419.
- [18] Feng J Q, Guo H X, Wang S P, *et al.* Fabrication of multi-shelled hollow Mg-modified  $\text{CaCO}_3$  microspheres and their improved  $\text{CO}_2$  adsorption performance [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 8 (321): 401-411. ■

(上接第 171 页)