

DOI: 10.19666/j.rlfed.202501001

基于模板法合成的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 改性复合 CaO 材料的储放热性能研究

曹纯玉, 闫君, 赵长颖
(上海交通大学工程热物理研究所, 上海 200240)

[摘要] 热化学储热技术具有储热密度高、可实现季节性储热和长距离运输等优点, CaCO_3/CaO 反应体系作为最有前景的热化学储热材料之一, 随着储放热循环次数的增加会出现颗粒团聚、烧结等现象, 导致材料逐渐失去活性。对此, 采用模板法合成了分别掺杂 Al_2O_3 和 CeO_2 的复合 CaO 材料, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和同步热分析仪 (STA) 等表征测试等手段, 研究了材料的微观结构和化学掺杂对复合 CaO 材料循环稳定性的影响, 分析了化学掺杂对复合 CaO 材料的放热反应温度区间的影响。结果表明: 由模板法制备的 CaO 具有中空纤维状的微观结构, 比 CaCO_3 直接分解得到的 CaO 的循环稳定性更优; 当 CaO 与 Al_2O_3 的掺杂摩尔比为 100.0:2.5 (Ca:Al 计) 时, 复合材料的循环稳定性最佳, 经过 30 次储放热循环后, 其有效转化率仅衰减了约 7.1% (从 0.70 到 0.65), 放热能量密度为 2 057 kJ/kg; 当 CaO 与 CeO_2 的掺杂摩尔比以 Ca:Ce 计为 100.0:10.0 时, 复合材料的循环稳定性优于 CaO ; 掺杂 Al_2O_3 会降低 CaCO_3/CaO 反应体系的放热反应起始温度, 而 CeO_2 会升高放热反应的起始温度。

[关键词] 热化学储热; 模板法; 材料改性; 循环稳定性; 放热反应温度区间

[引用本文格式] 曹纯玉, 闫君, 赵长颖. 基于模板法合成的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 改性复合 CaO 材料的储放热性能研究[J]. 热力发电, 2025, 54(10): 31-40. CAO Chunyu, YAN Jun, ZHAO Changying. Thermochemical energy storage performance of composite CaO materials doped with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ synthesized by the template method[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(10): 31-40.

Thermochemical energy storage performance of composite CaO materials doped with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ synthesized by the template method

CAO Chunyu, YAN Jun, ZHAO Changying

(Institute of Engineering Thermophysics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Thermochemical thermal storage has attracted wide attentions because it has high thermal density heat storage and can realize seasonal thermal storage and long-distance transportation. The CaCO_3/CaO reaction system, as one of the most promising thermochemical heat storage materials, has problems such as particle aggregation and sintering as the number of heat storage cycles increases, and the material gradually loses its activity. To solve this problem, composite CaO materials doped with Al_2O_3 or CeO_2 were synthesized by the template method. The microstructure of the materials and the effect of chemical doping on the cyclic stability of the composite CaO materials were investigated by means of characterization tests such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and synchronous thermal analyzer (STA). The effect of chemical doping on exothermic reaction temperature range of the composite CaO materials was analyzed. The results show that, the CaO prepared by the template method has a richer pore structure and a superior cycling stability than the CaO obtained by decomposition of CaCO_3 . When the doping molar ratio of CaO to Al_2O_3 is 100.0:2.5 (Ca:Al), the composite has the best cycling

收稿日期: 2025-01-13 网络首发日期: 2025-07-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB4005403); 国家自然科学基金重大项目(52090063); 上海市科技创新行动计划项目(23DZ1200900)
Supported by: National Key Research and Development Program (2023YFB4005403); Major Program of National Natural Science Foundation of China (52090063); Shanghai Science and Technology Innovation Action Plan (23DZ1200900)

第一作者简介: 曹纯玉 (1998), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为热化学储热, cchunyu@163.com.

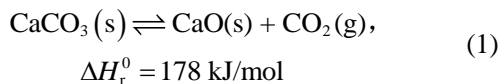
通信作者简介: 赵长颖 (1969), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为先进储能、固态储氢, changying.zhao@sjtu.edu.cn.

stability. After 30 cycles, the effective conversion rate decays by only about 7.1% from 0.70 to 0.65 and the exothermic energy density is 2 057 kJ/kg. The cyclic stability of the composite is better than that of CaO when the molar ratio of CaO to CeO₂ doping is 100.0:10.0 (Ca:Ce=100.0:10.0). It is found that doping with Al₂O₃ decreases the onset temperature of the exothermic reaction of the CaCO₃/CaO reaction system, whereas CeO₂ increases the onset temperature.

Key words: thermochemical storage; template method; material modification; cyclic stability; exothermic reaction temperature range

随着工业化进程不断加快、经济社会的快速发展,世界能源消费总量逐年提升。由于化石能源的枯竭和环境问题的加剧,世界能源正朝着低碳、可再生能源转型。然而,太阳能、风能等可再生能源具有波动性和间歇性的问题。储热技术可以弥补能源需求与供给在时间和空间的不匹配,减少弃风、弃光导致的能源浪费,提高能源系统的稳定性和灵活性。

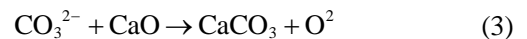
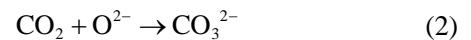
储热技术按照储热原理可分为显热储热、相变储热以及热化学储热^[1]。其中,热化学储热是基于可逆热化学反应来实现热量的储存和释放,具有高储热密度、可实现季节性储热、长距离运输等优点。CaCO₃/CaO 体系的工作温度区间为 700~1 000 °C,体积储热密度高达 3.26 GJ/m³^[2]。此外,CaCO₃/CaO 来源广泛、无毒、成本低、环境友好^[3-4],是一种非常有前景的高温热化学储热材料,其化学反应表达式为:



然而,由于 CaCO₃ 的塔曼温度较低(约 533 °C),CaCO₃/CaO 材料容易发生严重的烧结现象,导致材料储放热的循环稳定性差^[5]。目前,针对钙基材料容易失活的问题,学者们提出了很多改性方法。Hu 等人^[6]采用蒸汽水合的方法对 CaO 再活化处理,结果表明 CaO 的水合程度为 150%时,其储能密度从 943 kJ/kg 提升至 1 920 kJ/kg。通过掺杂惰性金属氧化物、非金属氧化物和金属盐类能显著提升 CaCO₃/CaO 材料的循环稳定性,如 MgO^[7]、TiO₂^[8-9]、Y₂O₃^[10]、MnO₂^[11]、MnFe₂O₄^[12]、Ca₃B₂O₆^[13]、MgCl₂^[14-15]、CaCl₂^[16]。Teng 等人^[17]制备了掺杂 Mn-Fe 氧化物的复合 CaCO₃ 材料,经过 60 次循环后,储热密度保持在 1 438 kJ/kg。Kong 等人^[18]采用密度泛函方法揭示了掺杂的 Fe 原子被 O²⁻ 氧化形成惰性结构,增强了 CaO 在高温下的抗烧结能力。Chai 等人^[19]合成了 Mn/Al 共掺杂改性的复合 CaO 材料,循环 60 次后,复合 CaO 的转化率是纯

CaO 的 5.40 倍。Li 等人^[20]提出通过木醋液浸渍和双过渡金属 Co/Mn 共掺杂改性的复合 CaO 材料,储热密度为 1 880 kJ/kg,20 次循环后下降 4.39%。均匀共掺杂的 Co 和 Mn 元素形成了 Ca₃CoMnO₆,稳定了复合 CaO 的多孔结构。

Al₂O₃ 作为一种常见的掺杂材料,能改善 CaCO₃/CaO 反应体系的循环稳定性^[21],但其对 CaCO₃/CaO 反应体系放热反应温度区间的影响尚不明晰。CaCO₃/CaO 的反应过程为式(2)—式(3)。CO₂ 的扩散和 O²⁻ 的迁移是改善碳酸化反应的关键,而氧空位有利于 CO₃²⁻ 扩散和 O²⁻ 的迁移。CeO₂ 的 O²⁻ 迁移过程在高温下会加剧,从而产生氧空位,并且 CeO₂ 的塔曼温度为 1 064 °C^[22],是一种有潜力的惰性金属掺杂材料。模板法(结构导向法)通过精确控制材料的形态和孔隙结构,为制备高性能钙基热化学储热材料提供了一种有效的途径。脱脂棉为可再生资源,制备过程无有毒副产物,符合绿色化学理念。因此,本文以脱脂棉为模板,合成分别掺杂 Al₂O₃ 和 CeO₂ 的复合 CaO 热化学储热材料,研究了复合材料的微观结构、掺杂材料的种类以及相对含量对复合 CaO 材料循环稳定性的影响,分析了化学掺杂对复合 CaO 材料的放热反应温度区间的影响。



1 研究方法

1.1 实验材料

CaCO₃ (纯度不小于 99.0%,生工生物工程(上海)股份有限公司)和 Ca(NO₃)₂·4H₂O (国药集团化学试剂有限公司)作为 CaO 的前驱体。Al(NO₃)₃·9H₂O (纯度不小于 99.0%,上海泰坦科技股份有限公司)和 Ce(NO₃)₃·6H₂O (纯度不小于 99.99%,上海泰坦科技股份有限公司)为掺杂材料的前驱体。元素分析仪专用的脱脂棉(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)为复合 CaO 材料的模板。

1.2 材料制备

本文应用模板法合成了复合 CaO 热化学储热材料,以掺杂 Al_2O_3 制备复合热化学储热材料为例,

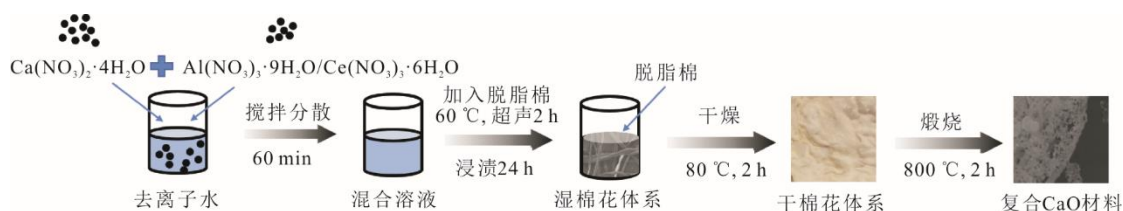


图 1 模板法制备复合 CaO 材料流程

Fig.1 Flow chart of composite CaO materials preparation by template method

为了研究掺杂材料对复合 CaO 材料储放热性能的影响,本文选取了 Al_2O_3 和 CeO_2 作为掺杂材料。 CaO 与掺杂材料元素的摩尔比分别为 100.0:2.5、100.0:5.0、100.0:10.0 以及 100.0:20.0。根据所掺杂元素类别和摩尔比,将样品记录为 C-CaO-X-Y (X=Al、Ce, Y=2.5、5.0、10.0、20.0)。

以制备样品 C-CaO-Al-2.5 为例,具体步骤为:首先,用电子天平(BCE2241-1CCN,上海良平仪器仪表有限公司,测量误差为 ± 0.1 mg)称取 2.361 5 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.093 8 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 以及 1.0 g 的脱脂棉。将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 去离子水,待其充分溶解后,形成混合溶液;然后,使用超声波纳米材料分散器(SM-1000C,南京舜玛仪器设备有限公司)对混合溶液进行搅拌 60 min,得到分散均匀的混合溶液。往前驱体溶液中加入约 1.0 g 的脱脂棉,形成湿棉花体系,置于超声波清洗器(KQ-50E,昆山市超声仪器有限公司)中,于 60 °C 下超声 2 h。随后在室温下浸渍 24 h,使得前驱体离子充分渗透到脱脂棉纤维结构中。将湿棉花体系在 80 °C 的真空干燥箱(DZF-6020,上海一恒科技有限公司)中干燥 12 h,去除水分,确保硝酸盐完全沉积在脱脂棉的表面和孔隙中,形成干棉花体系;最后,将上述得到的材料约 3.2 g 放入 800 °C 马弗炉(QSH-ABF-1700T,上海全硕电炉有限公司),在空气气氛中煅烧 2 h,去除模板并分解硝酸盐。冷却至室温,得到最终样品。按照上述流程,不掺杂任何惰性材料,所制备的样品记录为 C-CaO。

对照样品为 2 g 商用 CaCO_3 在 800 °C 的马弗炉中空气气氛下煅烧 2 h 制成,标记为 CaO 。本文制备得到样品的详情列于表 1。

制备流程如图 1 所示。其中,脱脂棉作为模板,为复合 CaO 材料提供了一个具有纤维状且孔隙发达的骨架结构。

表 1 样品名称及组成成分

Tab.1 Name and composition of the samples

样品名称	成分	Ca 与 Al/Ce 的摩尔比
CaO	CaO	
C-CaO		
C-CaO-Al-2.5		100.0:2.5
C-CaO-Al-5.0		100.0:5.0
C-CaO-Al-10.0	CaO 、 Al_2O_3	100.0:10.0
C-CaO-Al-20.0		100.0:20.0
C-CaO-Ce-2.5		100.0:2.5
C-CaO-Ce-5.0		100.0:5.0
C-CaO-Ce-10.0	CaO 、 CeO_2	100.0:10.0
C-CaO-Ce-20.0		100.0:20.0

1.3 材料表征

采用配有 Cu 靶 K_α 射线源的 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 ADVANCE Da Vinci)分析样品的物相组成,通过 Lynxeye PSD 探测器采集数据, 2θ 采集范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$,速度为 $10^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° 。采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss GeminiSEM 300)系统观察样品的形貌和微观结构,通过高真空二次电子探测器采集 SEM 图像,加速电压为 5.00 kV,工作距离为 8 mm。使用能量色散谱仪(EDS, Oxford Ultim MAX)分析样品成分和元素分布。由于样品的导电性较差,采用高真空镀膜仪在样品表面喷金 15 s,厚度约为 10 nm,便于扫描电镜检测和微区分析。

1.4 测试与计算

采用同步热分析仪(STA8000, PerkinElmer, 质量测量误差为 ± 0.1 μg)来检测样品的循环稳定性和储能密度,该仪器通过实时监测样品的质量信号和热流信号来获得热重和反应焓数据。在测试过程中,为消除传热和传质影响,每次称取约 6 mg 样品置于氧化铝坩埚中进行碳酸化和煅烧反应。在 CO_2 气氛下,样品在 750 °C 碳酸化 15 min,然后再从 750 °C 升温至 800 °C,升温速率为 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 。气

体成分切换成 N_2 ，样品在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 10 min 。在测试期间，气流固定为 50 mL/min 。重复此流程，循环 25 次或 30 次。每组实验进行 3 次独立实验，所得数据取 3 组数据的平均值。本文利用上述获得的热重数据，经式(4)和式(5)计算后进而得到有效转化率和能量密度，以此来评估不同样品的性能。

$$X_{\text{ef},N} = \frac{m_{\text{car}(N)} - m_{\text{cal}(N)}}{m_{\text{car}(N)}} \cdot \frac{M_{\text{CaO}}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (4)$$

式中： N 为储放热循环的次数； $X_{\text{ef},N}$ 为样品经过 N 次循环后的有效转化率； m_{car} 为样品经过第 N 次碳酸化后样品的质量； m_{cal} 为第 N 次煅烧后样品的质量； M_{CaO} 和 M_{CO_2} 分别为 CaO 和 CO_2 的摩尔质量。

$$Q_N = X_{\text{ef},N} \cdot \frac{1\,000\Delta H_r^0}{M_{\text{CaO}}} \quad (5)$$

式中： Q_N 为材料经过 N 次循环的能量密度； ΔH_r^0 为反应标准焓，取 178 kJ/mol 。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌对 CaO 材料储放热性能的影响

2.1.1 样品形貌特征

样品 CaO 、脱脂棉和样品 C-CaO 的 SEM 微观形貌如图 2 所示，样品均未经过粉碎研磨。图 2a) 为 CaCO_3 直接分解得到的 CaO 的微观形貌，可见 CaO 主要以颗粒的形式存在，细小的颗粒团聚成大颗粒，没有观察到明显的孔隙以及规则的结构。图 2b) 为脱脂棉的微观形貌，可见脱脂棉的微观形貌呈现出交织错落的长条纤维结构，表面光滑且平整。图 2c) 为由模板法制备的样品 C-CaO 的微观形貌，其微观形貌具有与脱脂棉类似的纤维和骨架结构。在 C-CaO 的制备过程中，前驱体离子通过长时间的浸渍均匀附着在脱脂棉纤维的表面。经过高温热处理，脱脂棉的有机纤维被氧化、烧尽，与此同时，附着在脱脂棉表面的硝酸钙分解，得到最终具有长条纤维结构的 CaO 。与脱脂棉不同的是， C-CaO 表面有丰富的孔隙结构，整体呈现出长条絮状的中空结构，这有利于 CO_2 在碳酸化过程中通过产物层的扩散，提高 CaO 对 CO_2 的吸附能力。

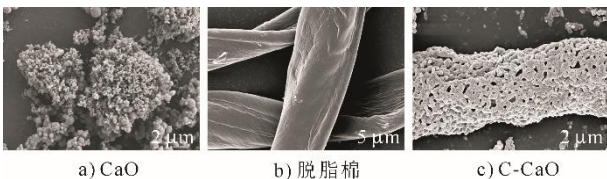


图 2 样品的微观形貌
Fig.2 Microstructure of the samples

2.1.2 循环稳定性

图 3 为样品 CaO 与 C-CaO 经过 25 次碳酸化/煅烧反应的转化率曲线。由图 3 可知，随着循环次数的增加，2 个样品的储放热性能呈现衰减的趋势。与样品 C-CaO 相比，经过 25 次循环后，由 CaCO_3 分解得到的 CaO 储放热性能随循环次数的增加衰减得更快，转化率从 0.83 到 0.52，衰减了将近 37.3%。而样品 C-CaO 的转化率由 0.74 到 0.54，衰减了 27.0%。由此可见，通过模板法制备的 C-CaO ，其循环稳定性优于由 CaCO_3 直接分解得到的 CaO 。这得益于 C-CaO 具有松散和丰富的孔隙结构，促使 CO_2 气体更容易进入通道，接触到 CaO 表面与之发生碳酸化反应。 CaCO_3 煅烧分解得到的 CaO 在初始阶段具有更高的转化效率，这是由于 CaCO_3 分解得到的 CaO 主要以颗粒的形式存在，具有更多的活性位点。经过多次碳酸化/煅烧反应， CaO 颗粒很容易在高温下烧结团聚，从而逐渐堵塞 CaO 表面的孔隙和裂缝，导致有效转化率不断下降。随着反应的不间断进行，部分 CaO 会被 CaCO_3 产物层包裹住，导致 CO_2 扩散困难，因此多次循环后 CaO 的储放热性能下降。 C-CaO 具有的纤维骨架结构为 CaO 提供了支撑，抑制 CaO 颗粒在高温下的团聚现象，减少热膨胀或收缩造成的结构破坏，从而提高材料在多次循环中的稳定性。

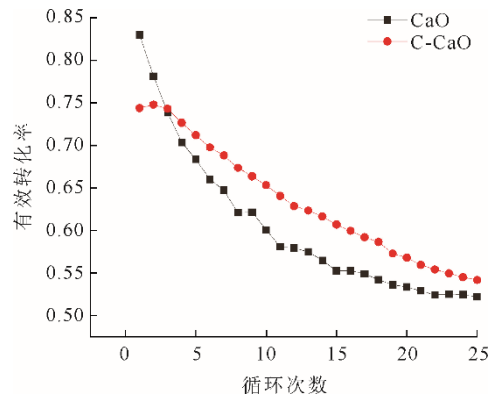


图 3 循环稳定性
Fig.3 Cycling stability

2.2 掺杂元素对复合 CaO 材料储放热性能的影响

2.2.1 复合 CaO 材料的物相分析

样品 C-CaO 、 C-CaO-Al-10.0 和 C-CaO-Ce-10.0 的 X 射线衍射图谱如图 4 所示。由图 4a) 可知，样品 C-CaO 具有明显的 CaO 衍射峰，表明样品中的主要成分是 CaO 。图 4b) 表明样品 C-CaO-Al-10.0 的物相组成为 CaO 和 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 。在样品 C-CaO-Al-10.0 的

制备过程中, 部分 CaO 与 Al_2O_3 在高温煅烧阶段会发生固相反应, 形成新化合物 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, 其会阻碍 CaO 晶体的生长和团聚, 从而提高 CaO 的高温抗烧结性能^[23]。图 4c) 显示样品 C-CaO-Ce-10.0 的物相组成为 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 CeO_2 , 没有观察到混合相, 说明 CeO_2 是一种惰性材料, 不与 CaO 反应生成复合金属氧化物。其中, 样品 C-CaO 和 C-CaO-Ce-10.0 中均含有少量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 这是由 CaO 在后期的煅烧阶段或者储存时与空气中的水分反应生成的。

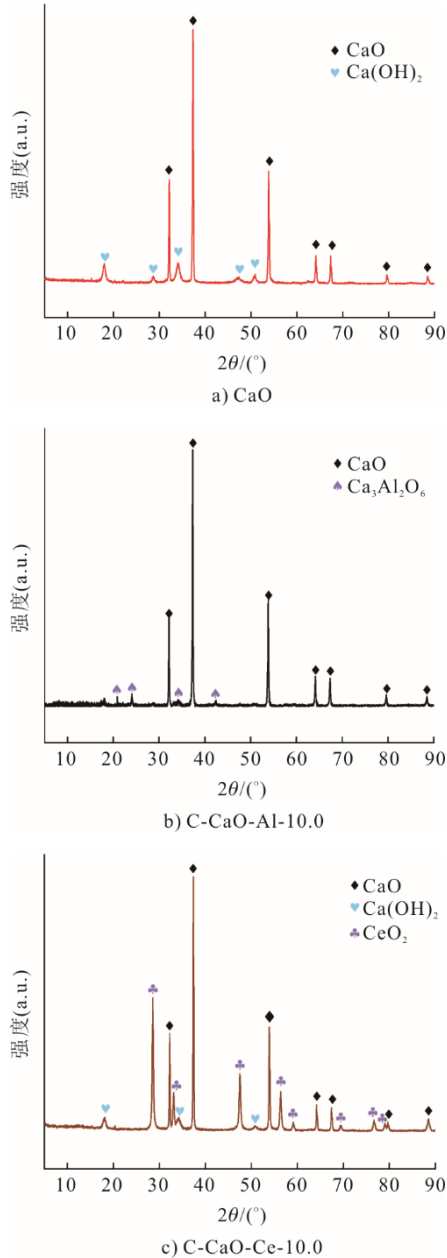


图 4 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns

2.2.2 掺杂材料在复合 CaO 材料中的分散性

样品 C-CaO-Al-10 和 C-CaO-Ce-10 的能量色散

谱图 (EDS) 如图 5 和图 6 所示。由图 5 可见, Ca 元素、 O 元素以及 Al 元素均匀分布在样品 C-CaO-Al-10.0 表面。图 6 显示 Ca 元素、 O 元素和 Ce 元素均匀分布在样品 C-CaO-Ce-10.0 表面。各元素分布均匀保证了 CaO 基复合材料中各元素的相互作用, 从而延缓 CaCO_3/CaO 反应体系在储放热过程中 CaO 颗粒的团聚和烧结。

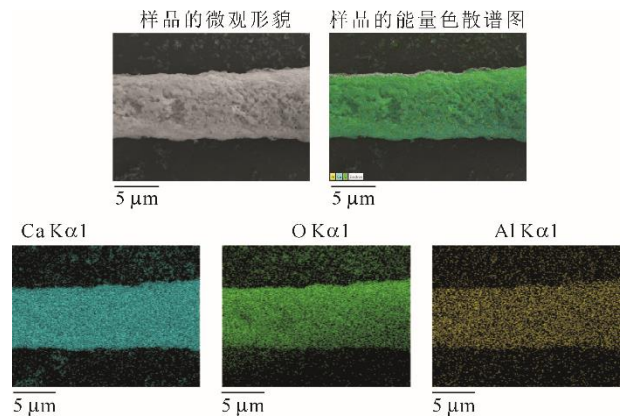


图 5 样品 C-CaO-Al-10.0 能量色散谱图 (EDS)
Fig.5 Energy dispersive spectroscopy (EDS) of sample C-CaO-Al-10.0

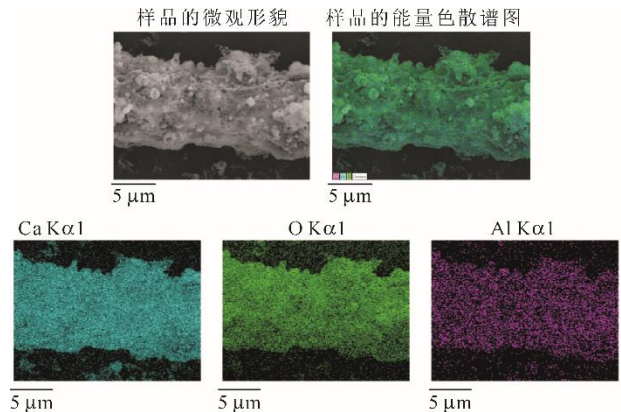


图 6 样品 C-CaO-Ce-10.0 能量色散谱图 (EDS)
Fig.6 Energy dispersive spectroscopy (EDS) of sample C-CaO-Ce-10.0

2.2.3 循环稳定性和能量密度

掺杂元素的种类以及相对含量对复合 CaO 材料循环稳定性的影响如图 7 所示, 图 7a) 和图 7b) 分别为掺杂不同比例的 Al_2O_3 和 CeO_2 的复合 CaO 材料经过 30 次储放热循环的转化率曲线。在前几次循环中, 初次碳酸化反应可能进一步打开材料内部的孔隙结构, 增加比表面积和活性位点暴露, 孔隙活化短暂提升了反应活性, 转化率有所提升。随着循环的进行, 高温煅烧过程中 CaO 晶粒因烧结逐渐粗化, 活性位点减少, 导致反应活性降低^[24]。反复

的热应力使多孔结构坍塌,阻碍 CO_2 扩散,降低有效反应界面,导致转化率不断降低。

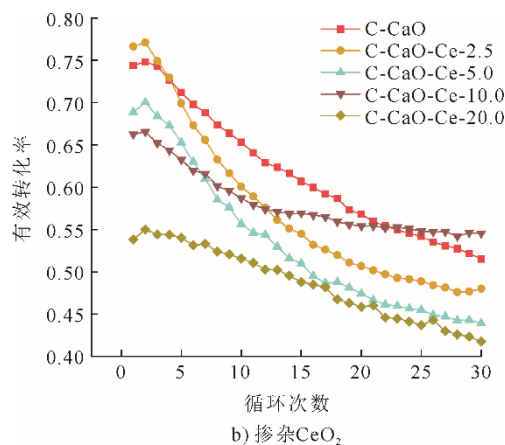
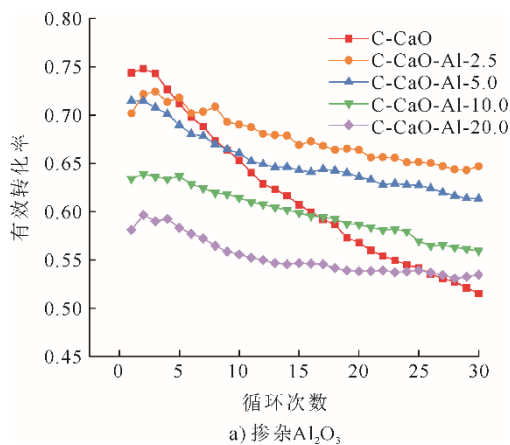


图7 复合CaO材料的循环稳定性
Fig.7 Cyclic stability of composite CaO materials

由图7a)可知,添加 Al_2O_3 的复合CaO材料的循环稳定性明显优于C-CaO,与其他研究的成果相一致^[21,25]。在前5次循环中,C-CaO的转化率明显高于所有复合材料。当 Al_2O_3 的掺杂比例为2.5%时,经过6次循环后,有效转化率随着循环次数的增加逐渐高于C-CaO。样品C-CaO-Al-2.5经过30次循环后的有效转化率约为0.65,与纯CaO(转化率约为0.52)相比,提升了将近25%。当 Al_2O_3 的掺杂比例为5.0%时,第10次循环后的转化率明显高于C-CaO,样品C-CaO-Al-5.0经过30次循环后的转化率约为0.61,比C-CaO提升了将近17.3%。当 Al_2O_3 的掺杂比例为10.0%和20.0%时,分别经过17次和26次循环后,其转化率才高于C-CaO。由此可见,随着掺杂比例的不断增大,掺杂 Al_2O_3 对有效转化率的提升随着循环次数的增加才能体现出来。其中,当 Al_2O_3 掺杂比例为2.5%时,复合材料

的循环稳定性最佳。C-CaO经过30次循环后,转化率从0.74到0.52,衰减了约29.7%。而样品C-CaO-Al-2.5的有效转化率从0.70到0.65,仅衰减了将近7.1%。CaO与 Al_2O_3 在高温煅烧阶段发生固相反应生成的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 作为惰性材料,在碳酸化过程中体积保持不变。除此之外,一部分 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 会降低CaO基复合材料在碳酸化过程中的膨胀程度,并为 CO_2 通过产物层扩散保留大量孔隙^[23]。与CaO表面O原子的电子态相比, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 表面O原子的电子态处于较低的能量范围,表明 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 表面具有较高的稳定性。 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 是通过生成稳定的O-Al键来增强CaO的抗烧结性能^[26]。因此,掺杂 Al_2O_3 能提升复合CaO材料的循环稳定性。

由图7b)可知,当掺杂 CeO_2 时,并不一定能改善复合CaO材料的循环稳定性。当 CeO_2 的掺杂比例为2.5%和5.0%时,复合材料的循环性能不如纯CaO,可能 CeO_2 颗粒容易团聚,导致材料失活^[23],并且 CeO_2 含量低,导致促进碳酸化反应的 O^{2-} 的迁移量较少。当 CeO_2 掺杂的摩尔比例为10%时,经过12次循环后,有效转化率基本上不衰减。在第22次循环后明显高于纯CaO。C-CaO-Ce-10.0经过30次循环的有效转化率从0.66到0.55,衰减了将近16.7%。随着 CeO_2 含量增加,导致促进碳酸化反应的 O^{2-} 的迁移量增加,有利于促进CaO的碳酸化反应^[27]。 CO_2 很容易吸附在 CeO_2 表面,掺杂 CeO_2 增强了CaO对 CO_2 的捕集能力^[28]。Li等人^[29]用溶胶凝胶法制备掺杂 CeO_2 的复合CaO材料,发现在第10次循环中,每gCaO吸附的 CO_2 量下降至0.466g,衰减率为28.33%。Liu等人^[30]制备了 CeO_2 掺杂摩尔比为10%的复合CaO,经过10次循环后转化率为0.52,衰减率为35.47%。与这些结果相比,用模板法制备掺杂最佳比例的 Al_2O_3 和 CeO_2 的复合CaO材料表现出优异的循环稳定性。

不同掺杂比例的复合CaO材料经过1次循环和30次循环后的能量密度的变化情况如图8所示。由图8可知,所有样品经过30次储放热循环后能量密度均呈下降趋势。图8a)显示,经过30次循环后,掺杂不同比例 Al_2O_3 的复合CaO材料的能量密度明显高于CaO,且衰减程度明显比CaO小。其中,样品C-CaO-Al-2.5经过30次循环后的能量密度仍为2057kJ/kg,是所有样品里面最高的。而掺杂 CeO_2 的复合CaO材料,仅有当掺杂比例为10%时,经过30次循环后其能量密度才高于CaO。

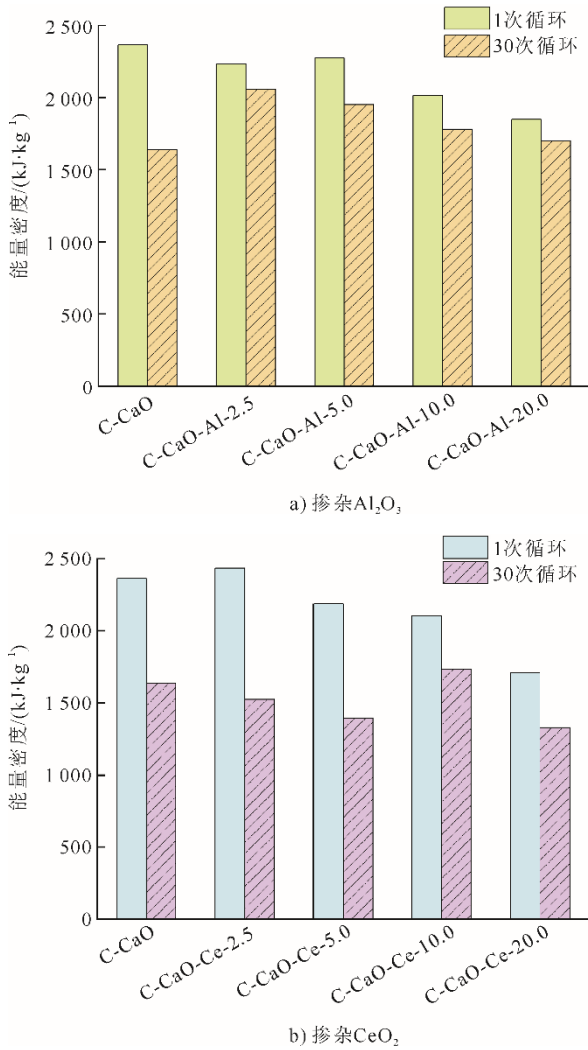


图 8 复合 CaO 材料经过 1 次和 30 次循环后的储能密度
Fig.8 The energy storage densities of composite CaO materials after 1 cycle and 30 cycles

2.2.4 储放热循环过程中材料微观形貌的演变

热化学储热材料的循环稳定性与多次碳酸化/煅烧过程中的材料形貌和微观结构的演变有关。本文分析了样品 C-CaO、C-CaO-Al-2.5 和 C-CaO-Ce-10.0 在循环前、15 次循环后以及 30 次循环后微观形貌变化如图 9 所示。图 9a)—图 9c)显示样品 C-CaO、C-CaO-Al-2.5 和 C-CaO-Ce-10.0 具有类似的纤维骨架结构。由图 9a)、图 9d)、图 9g)可见, CaO 在 15 次循环后颗粒逐渐团聚, 表面的孔隙堵塞, 经过 30 次循环后烧结现象更加显著, 导致 CaO 的循环稳定性较差。尽管由模板法制备的 CaO 具有纤维状的骨架结构, 但其骨架结构较为脆弱, 经过多次循环后, 颗粒团聚和烧结一定程度上会破坏其骨架结构, 孔隙率降低, 从而导致储放热性能下降。由图 9e)、图 9h)可见, C-CaO-Al-2.5 的孔隙结构比 C-CaO 发达, 烧结现象没有 C-CaO 严重。CaO 与 Al_2O_3 在高温阶段发生固相反应生成 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 。 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 会降低复合 CaO 材料在碳酸化过程中的膨胀程度, 并为 CO_2 通过产物层扩散保留大量的孔隙。因此, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 的存在可以提高 CaO 基复合材料的循环稳定性。图 9f)、图 9i)显示, C-CaO-Ce-10.0 的孔隙随着循环次数的增加也会逐渐堵塞, 但分散的 CeO_2 会抑制 CaO 颗粒的团聚, 烧结现象会略有改善。掺杂的惰性金属氧化物可以增强 CaO 的骨架结构, 抑制 CaO 基复合材料随着多次循环出现的孔隙塌陷和颗粒团聚现象, 从而提升 CaO 基复合材料的循环稳定性。

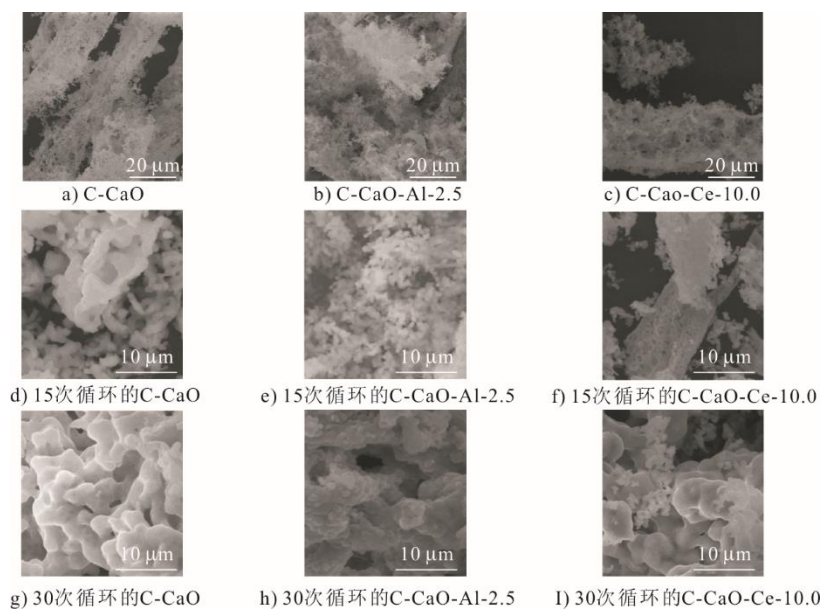


图 9 样品微观形貌的演变
Fig.9 Evolutions of microscopic morphology of the samples

2.3 掺杂元素对复合 CaO 材料放热过程应用温度区间的影响

将样品 C-CaO、C-CaO-Al-2.5、C-CaO-Al-10.0、C-CaO-Ce-2.5 和 C-CaO-Ce-10.0 在 CO_2 气氛下, 从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $910\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 所得转化率曲线如图 10、图 11 所示。所有样品的转化率均呈现先上升达到峰值后再下降的趋势。在 CO_2 气氛下, 随着温度的升高, 样品先与 CO_2 发生碳酸化反应生成 CaCO_3 。当温度升高至 $861.7\text{ }^\circ\text{C}$, 转化率开始下降, 说明由 CaO 生成的 CaCO_3 开始分解。随着温度继续升高, 样品的转化率逐渐降为 0。

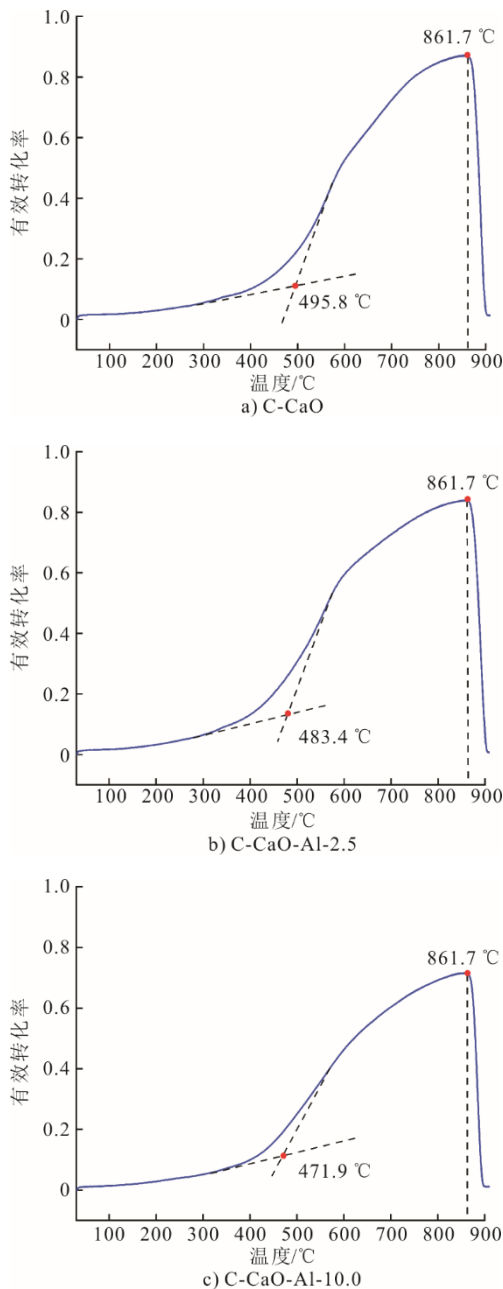


图 10 放热温度区间

Fig.10 Temperature ranges of the exothermic process

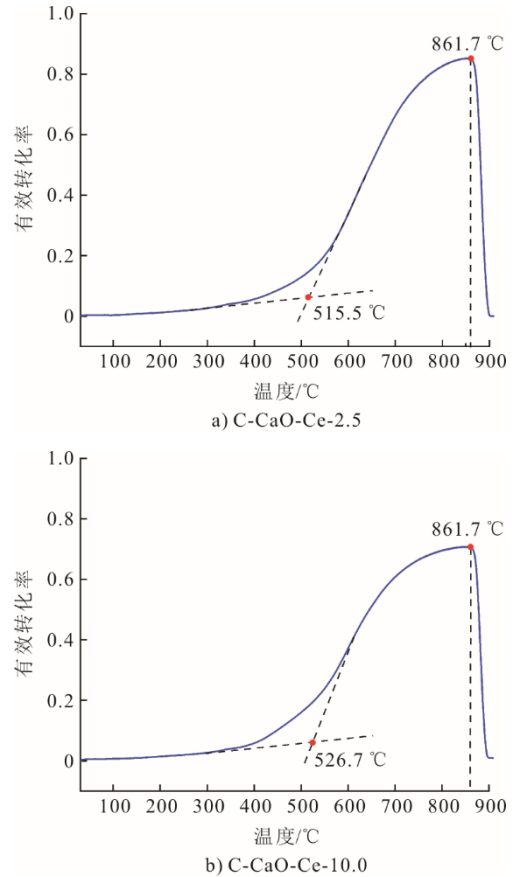


图 11 放热温度区间

Fig.11 Temperature ranges of the exothermic process

由此可见, $861.7\text{ }^\circ\text{C}$ 是放热反应的温度上限, 超过此温度, 碳酸化反应生成的 CaCO_3 会开始分解。图 10 表明, 所有样品放热反应的温度上限均为 $861.7\text{ }^\circ\text{C}$, 说明放热反应温度的上限受限于热化学平衡 (如反应的焓值、熵变化以及吉布斯自由能), 与掺杂的元素种类以及比例无关。

图 10a)~图 10c) 显示, 样品 C-CaO、C-CaO-Al-2.5 和 C-CaO-Al-10.0 的放热起始温度分别为 495.8 、 483.4 、 $471.9\text{ }^\circ\text{C}$, 即掺杂 Al_2O_3 会降低 CaCO_3/CaO 反应体系的放热反应的起始温度, 且随着掺杂比例的增加, 放热反应的起始温度越低。图 11a)、图 11b) 显示样品 C-CaO-Ce-2.5 和 C-CaO-Ce-10.0 的放热起始温度分别为 $515.5\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $526.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。即掺杂 CeO_2 会升高 CaCO_3/CaO 反应体系的放热反应的起始温度, 且随着掺杂比例的增加, 放热反应的起始温度越高。对于掺杂 Al_2O_3 的复合 CaO 材料, 在 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 的形成过程中, 会产生更多的晶格缺陷, 这些缺陷点为 CO_2 分子提供了更多的反应位点, 有助于加速反应的进行。CaO 局部表面活性增强后, 使得 CaO 可以在较低温度下开始与 CO_2 反应。由于 CeO_2 的

熔点高达 $2\ 670\ ^\circ\text{C}$ ，掺杂 CeO_2 的复合 CaO 材料的整体热稳定性得到提高。此外， CeO_2 具有良好的氧化还原特性，能够在高温下更容易形成氧空位，形成 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原对^[31]。 CeO_2 本身在高温下不容易参与碳酸化反应，但其存在可能会改变氧化钙的局部电子结构或表面性质，从而使 CaO 发生碳酸化反应时需要更高的温度才能克服这些抑制作用。

图 12 为样品 C-CaO、C-CaO-Al-2.5 和 C-CaO-Ce-2.5 在 CO_2 气氛中 $450\ ^\circ\text{C}$ 等温碳酸化 60 min 所得到转化率曲线。样品 C-CaO、C-CaO-Al-2.5 和 C-CaO-Ce-2.5 所对应的转化率分别为 0.33、0.43 以及 0.20。即在较低的放热温度下，C-CaO 的转化率低于 C-CaO-Al-2.5，高于 C-CaO-Ce-2.5。掺杂 Al_2O_3 会使复合 CaO 材料放热反应的起始温度会降低，因此在较低的温度下激活复合 CaO 材料的碳酸化反应会更容易。而掺杂 CeO_2 的复合 CaO 材料的放热反应的起始温度会升高，在较低的温度下激活复合 CaO 材料的碳酸化反应会更难，需要较长的时间。

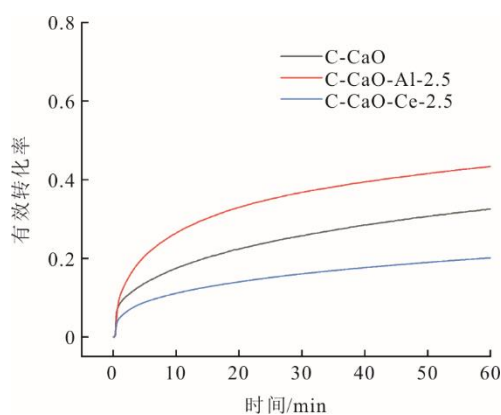


图 12 等温放热过程

Fig.12 The isothermal exothermic processes

3 结 论

本文通过模板法合成分别掺杂 Al_2O_3 和 CeO_2 的 CaO 复合材料，系统研究了样品的微观物理结构和化学掺杂对 CaCO_3/CaO 反应体系的循环稳定性、放热反应应用温度区间的影响，主要结论如下。

1) 以脱脂棉为模板制备的 CaO 具有中空纤维状结构，孔隙发达，其循环稳定性优于由 CaCO_3 直接煅烧分解得到的 CaO 。

2) 化学掺杂有助于提高 CaCO_3/CaO 反应体系的抗烧结能力，从而改善循环稳定性。其中，当 Al_2O_3 的掺杂摩尔比为 2.5%，复合 CaO 材料展现出来的循环稳定性最佳，经过 30 次循环后，其能量密

度为 $2\ 057\ \text{kJ/kg}$ 。当 CeO_2 的掺杂摩尔比例为 10%， CaO 复合材料的循环稳定性也有所提升。

3) 掺杂 Al_2O_3 会降低 CaCO_3/CaO 反应体系放热反应的起始温度，而 CeO_2 会提高放热反应的起始温度，两者随着掺杂比例的增加，对放热反应的起始温度改变的幅度逐渐增大。 CaCO_3/CaO 反应体系的放热反应的温度上限受限于化学平衡，与掺杂材料种类和比例无关。

[参 考 文 献]

- [1] MITALI J, DHINAKARAN S, MOHAMAD A A. Energy storage systems: a review[J]. Energy Storage and Saving, 2022, 1(3): 166-216.
- [2] DA Y, XUAN Y, TENG L, et al. Calcium-based composites for direct solar-thermal conversion and thermochemical energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122815.
- [3] VALVERDE J M. Ca-based synthetic materials with enhanced CO_2 capture efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2012, 1(3): 447-468.
- [4] BENITEZ-GUERRERO M, VALVERDE J M, SANCHEZ-JIMENEZ P E, et al. Multicycle activity of natural CaCO_3 minerals for thermochemical energy storage in concentrated Solar Power plants[J]. Solar Energy, 2017, 153: 188-199.
- [5] NAEEM M A, ARMUTLULU A, BRODA M, et al. The development of effective CaO -based CO_2 sorbents via a sacrificial templating technique[J]. Faraday Discussions, 2016, 192: 85-95.
- [6] HU Y, CHEN Y, FU R, et al. Steam reactivation of spent CaO/CaCO_3 for thermochemical energy storage[J]. Solar Energy, 2023, 255: 138-145.
- [7] ZHANG Y, LI Y, XU Y, et al. CaO/CaCO_3 thermochemical energy storage performance of MgO/ZnO co-doped CaO honeycomb in cycles[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 66: 107447.
- [8] XU T X, TIAN X K, KHOSA A A, et al. Reaction performance of CaCO_3/CaO thermochemical energy storage with TiO_2 dopant and experimental study in a fixed-bed reactor[J]. Energy, 2021, 236: 121451.
- [9] TIAN X K, GUO S J, LIN S C, et al. Exploring synergistic sintering factors and nanopore regeneration of calcium-based thermochemical energy storage materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 263: 112593.
- [10] ZHOU Y, ZHOU Z, LIU L, et al. Enhanced thermochemical energy storage stability of CaO -based composite pellets incorporated with a Zr-based stabilizer[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(22): 18778-18788.
- [11] DA Y, ZHOU J. Microscopic mechanisms of Mn-doped CaCO_3 heat carrier with enhanced optical absorption and accelerated decomposition kinetics for directly storing solar energy[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 250: 112103.
- [12] LI C, LI Y, FANG Y, et al. $\text{TiO}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ co-modified alkaline papermaking waste for $\text{CaO}-\text{CaCO}_3$ thermochemical energy storage[J]. Applied Energy, 2024, 362: 123052.
- [13] LI C, LI Y, ZHANG C, et al. $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{O}_6$ -modified papermaking white mud for CaCO_3/CaO thermochemical energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2023,

- 461: 142096.
- [14] TIAN X K, XU T X, YAN J, et al. Designing calcium-looping composites based on lattice energy and phase combination/separation for thermochemical energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 248: 111972.
- [15] CHOI D, ALISSA PARK A H, PARK Y. Effects of eutectic alkali chloride salts on the carbonation reaction of CaO-based composites for potential application to a thermochemical energy storage system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135481.
- [16] CHOI D, SHIN J, PARK Y. Effects of CaCl₂ on cyclic carbonation-calcination kinetics of CaO-based composite for potential application to solar thermochemical energy storage[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 230: 116207.
- [17] TENG L, XUAN Y, DA Y, et al. Modified Ca-Looping materials for directly capturing solar energy and high-temperature storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 836-845.
- [18] KONG D, JI M, CHEN Q, et al. Influence of doping Fe on performance of calcium-based doped materials for thermochemical energy storage: a DFT study[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2022, 638: 413956.
- [19] CHAI F, ZHU P, XU H, et al. Mn and Al co-modified CaO-based composites from various calcium precursors for thermochemical energy storage: high energy storage density and excellent solar absorption ability[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2024, 269: 112761.
- [20] LI Z Y, LI L R, LI S, et al. Enhanced thermochemical heat storage performance of CaO/CaCO₃ via pyrolygneous acid impregnation and Co/Mn co-doping[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 501: 157618.
- [21] WU S F, LI Q H, KIM J N, et al. Properties of a Nano CaO/Al₂O₃ CO₂ sorbent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(1): 180-184.
- [22] WANG S, FAN S, FAN L, et al. Effect of cerium oxide doping on the performance of CaO-based sorbents during calcium looping cycles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(8): 5021-5027.
- [23] JING J Y, LI T Y, ZHANG X W, et al. Enhanced CO₂ sorption performance of CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbents and its sintering-resistance mechanism[J]. *Applied Energy*, 2017, 199: 225-233.
- [24] ZHU Y, WU S, WANG X. Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 175: 512-518.
- [25] ARMUTLULU A, NAEEM M A, LIU H J, et al. Multishelled CaO microspheres stabilized by atomic layer deposition of Al₂O₃ for enhanced CO₂ capture performance[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(41): 1702896.
- [26] MA X, HUANG X, ZHANG H, et al. Effect of calcium aluminates on the structure evolution of CaO during the calcium looping process: a DFT study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139552.
- [27] GUO H, FENG J, ZHAO Y, et al. Effect of micro-structure and oxygen vacancy on the stability of (Zr-Ce)-additive CaO-based sorbent in CO₂ adsorption[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 19: 165-176.
- [28] ZHAO B, PAN Y X, LIU C J. The promotion effect of CeO₂ on CO₂ adsorption and hydrogenation over Ga₂O₃[J]. *Catalysis Today*, 2012, 194(1): 60-64.
- [29] LI Y, WU J, LIU F, et al. Promotion mechanism of rare-earth elements doping on performance of CaO/CeO₂ sorbent for high temperature CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507: 160675.
- [30] LIU D, HU Y, FENG Q, et al. Synthesis of spherical CaO pellets incorporated with Mg, Y, and Ce inert carriers for CO₂ capture[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(14): 21224-21234.
- [31] YANASE I, MAEDA T, KOBAYASHI H. The effect of addition of a large amount of CeO₂ on the CO₂ adsorption properties of CaO powder[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 548-554.

(责任编辑 邓玲惠)