

化学链燃烧中铁基载氧体研究进展

魏泽华, 刘道诚, 荆洁颖, 李文英

(太原理工大学 煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地, 山西 太原 030024)

摘要:化学链燃烧是我国应对气候变化的重要技术之一。载氧体作为氧和热的载体,是实现化学链燃烧的关键因素。近年来,寻找廉价载氧体成为研究者们关注的问题。铁基载氧体由于具有价廉、资源丰富、环境友好、机械性能好等优点受到了广泛关注,但其反应活性相对较差,如何提高其反应活性是其大规模应用的关键。笔者详细论述了化学链燃烧中铁基载氧体活性改进的研究进展,针对如何提高铁基载氧体的反应性能,从铁基载氧体制备方法的优化、组分掺杂、结构调控等 3 方面进行了阐述。指出,对于载氧体制备方法,应综合载氧体反应性能、制备周期和成本等因素,对其进一步选择或改进。对于载氧体组分,惰性载体的添加、制备成复合载氧体以及碱金属掺杂均可在一定程度上提高载氧体的反应性能,但采用单一措施均存在一定的问题,如活性组分与惰性载体的相互反应、复合载氧体的烧结以及碱金属的流失等,因而需要进一步研究各种因素间的相互作用。对于不同结构的载氧体,虽具有良好的结构稳定性或热稳定性,但也存在各自的缺点,如钙钛矿结构储氧能力较低,氧释放能力较低;在长时间的循环过程中,尖晶石结构的载氧体产生晶相分离和颗粒烧结而失活的现象;为了保持壳核结构的载氧体在循环过程中的稳定性及反应活性,对壳材料需要进一步选择及优化。基于目前研究现状,笔者指出铁基载氧体反应性能的进一步提高需综合考虑各方面因素并深入探究各因素之间的相互作用。

关键词:化学链燃烧;铁基载氧体;CO₂ 捕集;反应活性

中图分类号:TQ534;TK16

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)03-0019-09

Research progress on Fe-based oxygen carrier in chemical looping combustion

WEI Zehua, LIU Daocheng, JING Jieying, LI Wenying

(Training Base of State Key Laboratory of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract:Chemical looping combustion is one of the most important technologies to deal with climate change in China. As the carrier of oxygen and heat, oxygen carrier is the key factor to realize chemical looping combustion. In recent years, how to develop cheap oxygen carriers has become a major concern. Due to its advantages of low cost, abundant resources, environmental friendliness and good mechanical properties, Fe-based oxygen carrier has attracted extensive attention, but its reactivity is relatively poor, and how to improve its reactivity is the key to its large-scale application. In this paper, the research progress on the improvement of the activity of Fe-based oxygen carrier in chemical looping combustion was reviewed. In order to improve the reactivity of Fe-based oxygen carrier, the optimization of preparation method, the doping of components and the structure regulation of Fe-based oxygen carrier were discussed. It is pointed out that the preparation method of oxygen carrier should be further improved by combing the factors such as the reaction performance, the preparation duration and cost of oxygen carrier. For the oxygen carrier components, the addition of the inert carrier, preparation of the composite oxygen carrier and alkali metal doping can improve the reactivity of the oxygen carrier to some extent. However, there are certain problems in the use of a single measure, such as the interaction of the active component with the inert carrier, the sintering of the composite oxygen carrier, and the loss of the alkali metal. Therefore, it is necessary to further study the interaction among various factors. For the oxygen carrier with different structures, it has good structural stability or thermal stability, but it also has its own disadvantages. For example, the oxygen carrier

收稿日期:2019-03-29;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.19032902

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFB0605401-01)

作者简介:魏泽华(1993—),女,山西晋城人,硕士研究生,主要从事污染物控制方面的研究。E-mail:291884975@qq.com。

通讯作者:荆洁颖(1985—),女,山西襄汾人,副教授,主要从事煤基能源资源催化转化及污染物控制方面的研究。

E-mail:jingjieying@tyut.edu.cn

引用格式:魏泽华,刘道诚,荆洁颖,等.化学链燃烧中铁基载氧体研究进展[J].洁净煤技术,2019,25(3):19-27.

WEI Zehua, LIU Daocheng, JING Jieying, et al. Research progress on Fe-based oxygen carrier in chemical looping combustion[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 19-27.



移动阅读

with perovskite structure has low oxygen storage capacity and oxygen release ability. The oxygen carrier with spinel structure may be deactivated by crystal phase separation and particle sintering during a long cycle. The oxygen carrier with core-shell structure, shell materials need to be further optimized so as to maintain its stability and reactivity in the cycle. Based on the current research status, it is pointed out that further improvement of the Fe-based oxygen carrier reactivity needs to comprehensively consider various factors and deeply explore the interaction between various factors.

Key words: chemical looping combustion; Fe-based oxygen carrier; CO₂ capture; reactivity

0 引言

近年来,全球气候变暖引起了世界各国的广泛关注,而温室气体 CO₂ 排放量巨大是导致全球气候变暖的主要原因。在世界能源消费体系中,CO₂ 主要来自煤炭消费排放,在我国以煤为主要燃料的电力行业 CO₂ 排放量占国内 CO₂ 排放总量的 50% 左右。因此,对电力行业进行 CO₂ 节能减排,提高能源的利用效率,对于减缓温室效应、改善自然环境,促进我国煤炭资源的清洁高效利用具有重要的现实意义。碳捕集与封存技术是短期内可从根本上解决电力行业 CO₂ 排放问题的唯一途径,现已成为各国应对气候变化的重要战略选择。化学链燃烧作为新型的燃烧技术,可应用于 CO₂ 捕集与封存^[1],该技术设备包括空气反应器和燃料反应器,载氧体在燃料反应器中与燃料发生还原反应,被还原的载氧体进入空气反应器,与空气进行氧化反应实现载氧体的再生。与传统燃烧技术相比,化学链燃烧技术,在燃料完全转化时,燃料反应器出口气体主要有 CO₂ 和 H₂O,通过简单冷凝即可得到高浓度的 CO₂,实现 CO₂ 的内分离,无需额外的能量消耗;化学链燃烧技术通过金属氧化物将燃料化学能转化为热能的过程有序分为 2 个阶段,实现了燃料化学能的梯级利用,减少了燃烧过程中的焓损失,提高了系统的能源利用率;同时,由于燃料与空气无直接接触,避免了燃料型 NO_x 的生成^[2-4]。

目前,有关化学链燃烧的研究主要集中在煤与载氧体的氧化反应、载氧体的制备、反应器系统的设计运行、基于化学链燃烧技术集成系统的经济性评估等。在化学链燃烧技术中,载氧体作为氧和热量的载体,其理化性质直接影响整个化学链燃烧系统的反应性能,因而研发高性能的载氧体是化学链燃烧技术研究的重点和难点。对于载氧体的开发与选择,主要集中在反应性能、载氧能力、循环稳定性、抗破碎磨损性能、抗积碳能力和成本等因素。目前化学链燃烧中主要采用 Fe₂O₃^[5-10]、NiO^[11-13]、CuO^[14-16]、MnO₂^[17-18] 等作为载氧体。而铁基载氧体由于价廉、资源丰富、环境友好、机械性能好等优

点受到了广泛关注,被认为是具有工业应用前景的载氧体。但铁基载氧体的反应活性相对较差限制了其应用,因此,国内外研究学者采取优化制备方法、组分掺杂、结构调控等方法提高铁基载氧体的反应性能。本文对铁基载氧体的研究现状进行综述,提出铁基载氧体目前存在的问题及解决办法,并对其未来的发展方向进行展望。

1 载氧体的制备方法

目前常用的载氧体制备方法有机械混合法、浸渍法、溶胶凝胶法、共沉淀法、冷冻造粒法等,不同制备方法对载氧体的物理化学特性有重要影响。表 1 为不同载氧体制备方法的优缺点。

表 1 载氧体制备方法优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of preparation methods of oxygen carrier

制备方法	优点	缺点
机械混合法	制备过程简单、易控制	分布不均匀、易团聚
浸渍法	制备工艺简单	负载量少、分布不均匀
溶胶凝胶法	均匀性好、纯度高、组分可控制	成本较高、周期长
共沉淀法	设备简单、颗粒小、活性高	组分之间配比易出现偏差
冷冻造粒法	组分混合均匀、球形度好	工艺较复杂、成本较高

刘海涛等^[19]对载氧体常用的制备方法进行了总结,指出应开发低成本、高效以及精细化控制的适用于大规模生产的制备方法。Zhao 等^[20]采用了溶胶凝胶法、共沉淀法、水热合成法、低热固态反应法、冷冻造粒法、燃烧合成法、机械混合法等 7 种方法制备了 Fe₂O₃/Al₂O₃ 载氧体,并进行化学链燃烧试验,研究了制备方法对载氧体物理化学性能(产能、破碎强度、晶相结构、孔结构、与氢的化学反应性等)的影响,研究结果表明,溶胶凝胶法和冷冻造粒法制备的载氧体产率(即载氧体的生产力)相对较高,分别为 92.99% 和 79.18%,且反应性能较好,与氢的反应速率分别为 0.025、0.04 min⁻¹。Guo 等^[21]采用

4种方法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体,并对其制备周期、与褐煤燃烧反应活性及其产率进行比较,结果表明,冷冻造粒和喷雾干燥2种制备方法更适合大规模生产。Liu等^[22]采用共沉淀法、水热法和溶胶凝胶法3种方法制备了不同负载量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体,研究表明,共沉淀法制备的载氧体具有较强的低温还原能力和较高的表面吸附氧和氧传递能力。另外,将2种制备方法有机结合,如溶胶凝胶燃烧合成法结合了溶胶凝胶法和高温燃烧合成法的特点,有机燃料与硝酸盐氧化反应释放的热量使载氧体纯度高、组分均匀、颗粒小。Wang等^[23]采用溶胶凝胶燃烧合成法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体,载氧体与 H_2 反应发现,溶胶凝胶燃烧合成法优于其他制备方法,适于化学链燃烧。王保文^[24]对溶胶凝胶燃烧合成法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体过程中的工艺参数(硝酸盐与尿素的化学计量比 ϕ_u 、加水量与硝酸盐的摩尔比 R_w 、点火温度以及烧结温度等)进行了优化,结果表明,当 $\phi_u=1$ 、 $R_w=7.5$,点火温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、最终烧结温度 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时,制备的载氧体与 H_2 的还原反应速率最大,还原性能最好。综上,对于载氧体制备方法,应综合载氧体活性、稳定性、制备周期、成本等因素,对制备方法优化改进或结合使用。

2 载氧体组分

以单一的铁氧化物作为载氧体,热稳定性较差,且由于热力学限制,在化学链燃烧系统中,其通常只能进行从 Fe_2O_3 到 Fe_3O_4 的转换^[25],载氧率低,与煤反应时,固-固反应速率较慢,通过添加惰性载体、制备成复合载氧体、掺杂碱金属等方法,可得到有效改善。

2.1 惰性载体的添加

采用惰性载体可提高金属氧化物载氧体的物理化学性能,常见的惰性载体包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 MgAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 ZrO_2 、膨润土、水泥等。惰性载体为活性组分提供支撑,可提高载氧体的孔隙率、比表面积和机械强度,使纯金属氧化物不易烧结和破碎,提高载氧体的热稳定性,延长载氧体的使用寿命。

王保文等^[26]研究了惰性载体 Al_2O_3 对 Fe_2O_3 及 CuO 载氧体的影响,研究发现,引入 Al_2O_3 后, Fe_2O_3 、 CuO 载氧体表面积增大,孔径分布更优化。陈定千等^[27]研究了水泥改性的铁矿石载氧体,发现水泥改性后载氧体比表面积和孔容积增大,反应活性提高。Guo等^[28]通过溶胶凝胶法制备了 Fe-ATP 载氧体,研究表明,采用 ATP 作为惰性载体,通过

ATP 和 Fe_2O_3 的协同作用,煤的转化率提高,改善了载氧体的孔隙结构和表面积,使其表现出高反应性。Ma等^[29]制备了 CeO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 作为载体的铁基载氧体,分析了载氧体的反应性、碳沉积、氧化还原稳定性和烧结特性,结果表明,负载在 Al_2O_3 上的载氧体表现出较差的反应性和稳定性;负载在 ZrO_2 上的载氧体虽具有较高的反应性和稳定性,但导致大量的碳沉积,降低了产气纯度;负载在 CeO_2 上的载氧体呈良好的活性和稳定性,且无碳沉积现象发生。Gao等^[30]以冶金含铁粉尘为原料制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体,在TGA上测定了载氧体的反应性能,结果表明,第1次还原反应中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体与粉煤的转化率为44.56%,与传统的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体反应性能相当,证明了以冶金含铁粉尘为原料制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体的可行性及其应用价值。

但载氧体 Fe_2O_3 与 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 等惰性载体在长期循环过程中,形成的 FeAl_2O_4 、 Fe_2TiO_4 和 FeTiO_3 、 Fe_2SiO_4 等惰性铁氧化物表现出较强的稳定性,会影响载氧体的氧储存能力和反应活性^[31]。刘自松等^[32]通过共沉淀法和水热法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体,反应后均发现含有 FeAl_2O_4 。Liu等^[33]研究了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 载氧体在化学链燃烧和化学链制氢中的特性,研究表明,金属 Fe 与还原的 TiO_{2-x} 或 TiO_2 反应生成 Fe_2TiO_4 和 FeTiO_3 ,影响了载氧体的比表面积和孔隙体积。Bhavsar等^[34]制备了 Fe@SiO_2 载氧体,由于 Fe_2SiO_4 的形成和核壳结构的部分损失使载氧体的性能降低。

由此可知,不同惰性载体对载氧体的结构有不同影响,进而影响载氧体的反应活性,惰性组分的添加可提高载氧体的机械强度及其热稳定性,但同时存在惰性组分含量少、活性组分与惰性组分反应和负载不均匀等问题,因此,需对惰性组分进行筛选或改进。

2.2 复合载氧体的制备

单种金属氧化物作为载氧体均有自身难以克服的缺点,若将单金属氧化物载氧体组合形成多组分复合载氧体,通过多种氧化物间的协同效应,可提升单金属氧化物载氧体的部分物理化学性能。对于 Ni-Fe 载氧体^[35],由于镍基载氧体存在热力学限制使燃料不能完全转化成 CO_2 和 H_2O ,而铁基载氧体可弥补该缺陷;此外, NiO 的加入可显著改善铁基载氧体的反应活性。

Jiang等^[36]采用机械混合法制备 Cu-Fe 双金属复合载氧体,研究 CuO 的添加对复合载氧体的结

构、氧化还原性的影响,结果表明,CuO的添加提高了煤的转化率,且使载氧体呈多孔结构,增强了载氧体的反应活性;但铜含量为20%时会出现团聚现象。杨伟进等^[37]通过冷冻干燥法制备了添加Cu、Co、Mn、Ni的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体,发现加入Cu、Co、Ni后,载氧体与 H_2 的反应性均提高,但添加Mn后,载氧体的反应性和载氧能力降低。Xin等^[38]研究了以赤铁矿和CuO的混合物为载氧体的反应性能,结果表明,与纯赤铁矿相比,该混合物可使燃料的转化率提高,形成的 CuFe_2O_4 通过协同作用,不仅可提高 Fe_2O_3 的反应活性,也可增强CuO在氧化还原反应中的物理稳定性。Tseng等^[39]采用溶胶凝胶法制备了复合镍铁氧化物,该载氧体具有良好的氧化还原活性,比 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{NiO}$ 的活性更好。Frick等^[40]以Cu-Fe复合氧化物为载氧体,对气体的转化和气态氧的释放进行了研究,并通过比表面积、氧转移能力、晶相组成等对载氧体颗粒进行物理和化学表征,发现Cu-Fe载氧体在具有足够高的机械强度下,与CO、 CH_4 等气态燃料具有高反应性,适用于化学链燃烧体系。Pérez-Vega等^[41]以 $(\text{Mn}_{0.77}\text{Fe}_{0.23})_2\text{O}_3$ 复合材料为载氧体,研究其在化学链燃烧中的行为,结果表明,在气态燃料的化学链燃烧氧化还原循环过程中,铁锰复合载氧体被还原为锰钨铁矿相 $[(\text{Mn}_{0.77}\text{Fe}_{0.23})\text{O}]$,表现出对 H_2 和CO的高反应活性和高氧转移能力,同时具有释放气体氧的能力和强的反应活性,在间歇式流化床反应器中,载氧体颗粒在氧化还原循环过程中均表现出良好的流体动力学行为,且无团聚现象。吴宪爽等^[42]制备了Fe-Ni复合载氧体和 NiFe_2O_4 载氧体,并应用于化学链制氢中,研究表明,2种载氧体均表现出很好的制氢性能,但在循环过程中会出现烧结现象,需要负载在惰性载体上来提高其抗烧结性能。

由此可知,开发复合金属氧化物载氧体,发挥多种金属间的协同作用,可得到反应性能更好的载氧体材料,但在长期的循环过程中,会出现复合载氧体的烧结团聚等问题,还需将其负载于惰性载体上来提高稳定性。

2.3 碱金属掺杂改性

在煤化学链燃烧过程中,由于煤气化反应限制了整个过程的反应速率,基于煤催化气化技术,学者们提出了碱金属基活性添加剂或富含碱金属的物质改性载氧体的方法。

Feng等^[43]利用密度泛函理论计算方法研究了碱金属掺杂在 Fe_2O_3 载氧体中的位置及掺杂碱金属的 Fe_2O_3 氧空位形成能,表明掺杂碱金属的 Fe_2O_3

载氧体中,掺杂剂附近表面氧的氧空位形成能明显低于未掺杂的载氧体,且碱金属Li、Na、K的掺杂均能提高 Fe_2O_3 载氧体的反应活性。欧兆伟等^[44]在流化床上研究了碱金属K-Na修饰铁矿石载氧体的反应性能,结果表明,碱金属K-Na修饰铁矿石的CO累积转化率显著高于纯铁矿石,且在循环过程中其效果保持稳定。Huang等^[45]使用 NaNO_3 和 NaCl 为前驱体改性 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体,研究表明,Na改性的铁基载氧体在50次的氧化还原循环反应中,碳捕集效率、 CO_2 摩尔分数和 CO_2 收率均有所提高。Gu等^[46]研究了以水泥/CaO修饰的铁矿石载氧体在煤化学链燃烧中的反应性能,与纯铁矿石为载氧体相比,修饰后的铁矿石可提高煤的转化率和燃料反应器内的气体转化率,从而提高 CO_2 的捕集效率。Gu等^[47]还研究了 K_2CO_3 改性铁矿石的反应性能, K_2CO_3 改性的铁矿石与 H_2 和CO的还原活性增强,对煤化学链燃烧的可行性测试发现, K_2CO_3 改性的铁矿石在连续反应器内运行稳定,颗粒间无团聚、烧结倾向,与原铁矿石相比,煤的转化率、气态产物的转化率、 CO_2 捕集效率均提高。Yu等^[48]研究了 K_2CO_3 改性铁基载氧体对活性炭在化学链燃烧中的催化还原机理,结果表明,添加 K_2CO_3 后,铁基载氧体的深度还原速率提高,并通过能谱仪分析表明,还原过程中, K_2CO_3 从载氧体上迁移到活性炭表面,进而催化还原过程的限速步骤,在载氧体还原后重返载氧体上,保证在多次循环试验中持续催化。Yu等^[48]发现,在循环试验中,载氧体的失活主要是由于钾离子的损失,需要通过补充 K_2CO_3 使载氧体得到部分恢复和改善。张思文等^[49-51]研究了以碱金属Na和碱土金属Ca修饰的铁基载氧体在煤化学链燃烧中的反应性能,低熔点的碱金属和碱土金属基活性添加剂易导致载氧体烧结或团聚,并应强化添加剂在载氧体颗粒上的附着能力。余钟亮等^[52]研究了 K_2CO_3 对铁基载氧体煤化学链燃烧的影响,结果表明,添加 K_2CO_3 的载氧体烧结现象较不添加时严重,且由于 K_2CO_3 的流失与失活,载氧体反应活性下降。

综上,碱金属的添加可通过提高煤气化速率而改善载氧体的反应活性,但在长期循环过程中,低熔点的碱金属易导致载氧体烧结或团聚,应强化添加剂在载氧体颗粒上的附着能力,减少碱金属的流失。

3 载氧体的结构

为获得性能更优的载氧体,研究人员越发关注结构对载氧体的影响,特殊结构的形成有利于载氧

体形成氧空位或提高其结构稳定性或使其具有双重功能。

3.1 钙钛矿型铁基载氧体

钙钛矿型载氧体的分子式一般表述为 ABO_3 , 其中 A 为碱土金属或稀土元素, B 为过渡金属阳离子^[53]。过渡金属 Fe^{3+} 通常用于钙钛矿型载氧体的 B 位阳离子, 由于其拥有优秀的热稳定性、抗烧结能力和氧化还原活性, 近年来备受研究者关注^[54-55]。Ksepko 等^[56] 研究了掺杂 Cu 的新型钙钛矿材料 $SrFeO_3$, 研究表明, 在化学链燃烧中, 新型 $Sr(Fe_{1-x}Cu_x)O_3$ 载氧体材料在极高的熔融温度 ($>1\ 280\ ^\circ C$) 下表现良好, 且抗碎强度 $>1\ N$ 。He 等^[57] 研究了采用燃烧法合成的 $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ 钙钛矿型氧化物为载氧体的反应性能, 无论 Sr 取代程度如何, 均能得到钙钛矿型晶体结构的纯相, Sr^{2+} 部分取代 La^{3+} 导致电子不平衡, 可通过钙钛矿晶格中 Fe^{3+} 部分氧化为 Fe^{4+} 或生成氧空位来补偿; 氧化物上存在 2 种氧 (表面吸附氧和晶格氧), 表面氧具有较高的反应活性, 利于甲烷完全氧化为 CO_2 和 H_2O , 而晶格氧易发生甲烷部分氧化生成 H_2 和 CO , 且合成的钙钛矿型氧化物具有良好的再生性能。Ding 等^[58] 在固定床上研究了反应压力、温度和流量对 $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ 载氧体氧解吸性能的影响, 结果表明, 在加压条件下, 载氧体的氧解吸能力均有明显提高, 最佳温度和重时空速分别为 $850\ ^\circ C$ 和 $176.78\ h^{-1}$ 。Lim 等^[59] 研究了 ABO_3 型钙钛矿 B 位过渡金属对甲烷氧化的影响, 其合成了 $LaBO_3$ 和 $La_{0.6}Ca_{0.4}BO_3$ (B=Fe, Mn, Co) 2 种类型的载氧体, 并在重复氧化还原条件下进行了研究, 结果表明, 铁基钙钛矿具有较高的部分氧化倾向; 虽然铁基钙钛矿在不同的 B 位钙钛矿中具有最高的晶格氧比, 但其晶格氧向表面氧空位的转移相对较低。

综上, 钙钛矿型的载氧体具有良好的热稳定性、抗烧结能力, 且会形成氧空位, 氧空位上的吸附氧活泼, 可快速向燃料提供氧, 但其晶格氧释放速度较慢, 无法及时补充不断消耗的吸附氧, 使载氧体反应活性较传统的金属氧化物差。

3.2 尖晶石型铁基载氧体

尖晶石结构载氧体的通式为 AB_2O_4 , A—O、B—O 是较强的离子键, 且静电键强度相等, 结构牢固, 故尖晶石材料硬度大、熔点高、化学性能稳定, 在高温下对各种熔体的浸蚀有较强的抵抗性, 其结构上的稳定性和良好的热稳定性受到了研究者的广泛关注^[60]。Wang 等^[61] 采用溶胶凝胶燃烧法合成了 $NiFe_2O_4$ 载氧体, 并在热重分析仪上与煤进行反应,

发现 $NiFe_2O_4$ 的晶格氧转移速率高于直接混合的 $NiO-Fe_2O_3$ 载氧体, 因此更有利于煤炭转化, 且 $NiFe_2O_4$ 的还原产物主要为 Ni 和 Fe_3O_4 , 虽然还原后的 $NiFe_2O_4$ 具有良好的再生能力, 但其副产物 Ni_3S_2 和 Ni_2SiO_4 对 $NiFe_2O_4$ 载氧体反应性有不利影响。Wang 等^[62-63] 合成了 $CoFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$ 载氧体, 通过 TGA-FTIR 分析表明, $CoFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$ 载氧体的反应活性优于单一的 Mn_3O_4 、 CoO 和 Fe_2O_3 氧化物; 且 $CoFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$ 载氧体在与煤的反应过程中生成 CoS 、 Co_3S_4 、 MnS 等硫化物以及 Co_2SiO_4 、 Fe_2SiO_4 、 Mn_2SiO_4 、 $MnSiO_3$ 等硅酸盐, 需对其进行良好的处理和分离, 以保证还原后的 $CoFe_2O_4$ 和 $MnFe_2O_4$ 完全再生。Li 等^[64] 研究发现, 与单独的镍铁载氧体相比, 溶胶凝胶法合成的 $NiFe_2O_4$ 载氧体反应活性好, 晶格氧利用率高, 但在循环过程中由于烧结, 载氧体迅速失活; 若将 $NiFe_2O_4$ 和 SiO_2 的混合物作为载氧体, 则在 20 次循环试验中, 载氧体表现出良好的抗烧结性。王磊^[65] 以 $NiFe_2O_4$ 作为载氧体, 研究了其与气体燃料和褐煤的反应活性及循环性能, 研究表明, $NiFe_2O_4$ 载氧体与气体燃料及多个氧化还原循环反应均有较好的反应活性, 且保持稳定, 无烧结现象; 在与褐煤的反应过程中, 反应后生成的煤灰会阻碍 $NiFe_2O_4$ 的氧化, 因此, 实现载氧体和煤灰的高效分离是化学链成功的关键。彭松等^[66] 采用燃烧法合成了具有尖晶石结构的 $CoFeAlO_4$ 载氧体, 并研究了载氧体的化学链燃烧反应性能和循环稳定性, 结果表明, 温度升高有利于提高 $CoFeAlO_4$ 载氧体转化还原性气体 CO 的能力, 还原反应速率加快, 但高温下“还原-氧化”会使 $CoFeAlO_4$ 载氧体相态分离, 难以保持稳定的自载体尖晶石结构是导致 $CoFeAlO_4$ 载氧体烧结和循环稳定性下降的主要原因。

综上, 尖晶石型载氧体具有较好的结构稳定性和热稳定性, 但存在晶相分离、颗粒烧结以及易与煤灰中的杂质形成硅酸盐等问题, 对载氧体的性能有一定的影响。

3.3 核壳结构铁基载氧体

针对载氧体颗粒在高温化学链循环过程中会发生烧结, 导致载氧体失活, 学者们设计了具有核壳结构的载氧体, 该结构可满足载氧体稳定性的要求, 且不同的外壳材料均可提高载氧体的氧化还原反应性能, 减少了碳沉积现象的发生。Hu 等^[67] 提出了一种新型的具有核壳结构的 $Fe_2O_3/ZrO_2@ZrO_2$ 纳米材料, 该材料是将 Fe_2O_3 纳米颗粒负载在 ZrO_2 载体上, 然后在 Fe_2O_3 上覆盖一层薄而多孔的 ZrO_2 层,

研究表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2@ \text{ZrO}_2$ 材料表现出优异的结构稳定性(稳定的孔隙结构、比表面积和核壳形态)和抗烧结能力, ZrO_2 涂层材料具有较强的热稳定性,有助于在高温环境下保持载氧体的活性。Neal等^[68]将过渡金属氧化物(作为核)与混合离子电子导电(MIEC)钙钛矿支架/外壳集成,研究表明,MIEC钙钛矿可促进 O^{2-} 和电子的逆流传导,使 O^{2-} 能轻易通过固体进行传输,与氧化还原催化剂的孔隙率无关,其合成的 $\text{MeO}_x@ \text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$, 通过改变钙钛矿壳中 La 与 Sr 的比值和核内过渡金属氧化物的类型,可调节核壳体系的活性、选择性和抗烧结性。Shafiefarhood等^[69]设计了一个 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{LSF}$)核壳材料并对该材料在 CH_4 部分氧化中的性能进行了研究,结果表明,高选择性的 LSF 壳层提高了 CH_4 的合成气产量,纳米 Fe_2O_3 提供晶格氧,提高了反应活性,具有稳定结构的壳层不影响载氧体再生,防止 Fe_2O_3 的烧结和碳沉积,同时改善氧离子和电子通量。Sarshar等^[70]研究了以 $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3.15}@ m\text{SiO}_2$ 为载氧体进行化学链燃烧的反应性和稳定性,该载氧体是在钙钛矿颗粒周围包覆一层介孔结构二氧化硅,与 $\text{LaMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3.15}$ 相比,具有核壳结构的载氧体在 10 次氧化还原循环中表现出更高的反应活性和稳定性,这可能是由于硅壳在循环过程中对颗粒烧结具有保护作用的缘故。

综上,壳核结构对载氧体的稳定性及其反应活性均有一定的积极作用,但对于壳材料还需进一步选择和优化,以保持载氧体在循环过程中具有更好的稳定性及反应活性。

4 结语与展望

目前,国内外研究人员已对铁基载氧体进行了广泛研究,并取得了大量研究成果,使铁基载氧体的反应性能得到了很大改善,但仍有待改进。

1)对于载氧体的制备方法,应综合载氧体活性、稳定性、制备周期、成本等因素,进一步选择或改进。

2)惰性载体的添加会影响载氧体的结构,进而影响载氧体的反应活性,惰性载体通常起支撑作用,提高载氧体的机械强度和热稳定性;但惰性组分含量少、负载不均以及活性组分与惰性载体相互反应等对载氧体循环稳定性有一定的影响;通过开发复合金属氧化物载氧体,发挥多种金属之间的协同作用,可有效解决单一金属氧化物的缺陷,但在长期的循环过程中,复合金属氧化物载氧体存在烧结现象,

并易与煤灰中的杂质形成硅酸盐,对载氧体的循环性能产生影响;在载氧体长期循环过程中,如何解决碱金属的流失也是需要关注的问题。

3)将载氧体制成特殊结构可提高载氧体的某些物化活性,但也存在一些问题,钙钛矿结构金属氧化物具有良好的热稳定性、抗烧结能力和氧化还原活性,但其储氧能力较传统金属氧化物低,且氧释放能力较低,还原速率较慢,从而限制了钙钛矿结构氧化物材料作为工业氧载体的应用;具有尖晶石结构的载氧体具有良好的热稳定性,但在长时间的循环过程中,由于晶相分离和颗粒烧结导致材料失活的现象严重;对于壳核结构的载氧体,为了保持其在循环过程中的稳定性及反应活性,需要对壳材料进行选择及优化,有待进一步研究。

参考文献(References):

- [1] ISHIDA M, JIN H G. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion[J]. Energy, 1994, 19(4): 415-422.
- [2] 金红光,洪慧,韩涛. 化学链燃烧的能源环境系统研究进展[J]. 科学通报, 2008, 53(24): 2994-3005.
- [3] 金红光,王宝群. 化学能梯级利用机理探讨[J]. 工程热物报, 2004, 25(2): 181-184.
JIN Hongguang, WANG Baoqun. Principle of cascading utilization of chemical[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25(2): 181-184.
- [4] LYNGFELT A, BO L, Mattisson T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO_2 separation; application of chemical-looping combustion[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(10): 3101-3113.
- [5] CABELLO A, DUESO C, GARCÍA-LABIANO F, et al. Performance of a highly reactive impregnated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier with CH_4 and H_2S in a 500 Wth CLC unit[J]. Fuel, 2014, 121(4): 117-125.
- [6] ISMAIL M, LIU W, SCOTT S A. The performance of Fe_2O_3 -CaO oxygen carriers and the interaction of iron oxides with CaO during chemical looping combustion and H_2 production[J]. Energy Procedia, 2014, 63: 87-97.
- [7] HUA X, WANG W, WANG F. Performance and kinetics of iron-based oxygen carriers reduced by carbon monoxide for chemical looping combustion[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2015, 9(6): 1130-1138.
- [8] WANG B, LI H, NING D, et al. Chemical looping combustion characteristics of coal with Fe_2O_3 oxygen carrier[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2018, 132(1): 17-27.
- [9] MAYER K, SCHANZ E, PRÖLL T, et al. Performance of an iron based oxygen carrier in a 120 kW th chemical looping combustion pilot plant[J]. Fuel, 2018, 217: 561-569.
- [10] QI B, XIA Z, HUANG G Y, et al. Study of chemical looping co-gasification (CLCG) of coal and rice husk with an iron-

- based oxygen carrier via solid-solid reactions[J]. Journal of the Energy Institute, 2017, 92(2):382-390.
- [11] QUDDUS M R, HOSSAIN M M, LASA D H I. Ni based oxygen carrier over γ - Al_2O_3 for chemical looping combustion; Effect of preparation method on metal support interaction[J]. Catalysis Today, 2013, 210:124-134.
- [12] ANTZARA A, HERACLEOUS E, SILVESTER L, et al. Activity study of NiO - based oxygen carriers in chemical looping steam methane reforming[J]. Catalysis Today, 2016, 272:32-41.
- [13] YAZDANPANAH M M, FORRET A, GAUTHIER T, et al. Modeling of CH_4 combustion with NiO/ NiAl_2O_4 in a 10 kW th CLC pilot plant[J]. Applied Energy, 2014, 113(1):1933-1944.
- [14] SKULIMOWSKA A, FELICE L D, KAMI-SKA-PIETRZAK N, et al. Chemical looping with oxygen uncoupling (CLOU) and chemical looping combustion (CLC) using copper - enriched oxygen carriers supported on fly ash[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 168:123-130.
- [15] ZHOU Z, LU H, NORDNESS O, et al. Continuous regime of chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) reactivity of CuO oxygen carriers[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 166:132-144.
- [16] MEI D, ABAD A, ZHAO H, et al. Characterization of a sol-gel derived CuO/ CuAl_2O_4 oxygen carrier for chemical looping combustion (CLC) of gaseous fuels; Relevance of gas-solid and oxygen uncoupling reactions[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 133:210-219.
- [17] ARJMAND M, LEION H, MATTISSON T, et al. Investigation of different manganese ores as oxygen carriers in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels[J]. Applied Energy, 2014, 113(1):1883-1894.
- [18] SUNDQVIST S, KHALILIAN N, LEION H, et al. Manganese ores as oxygen carriers for chemical-looping combustion (CLC) and chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU)[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(3):2552-2563.
- [19] 刘海涛, 高海潮, 高志芳. 化学链燃烧工艺中载氧体的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(5):12-19.
LIU Haitao, GAO Haichao, GAO Zhifang. Progress on oxygen carrier in chemical-looping combustion[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(5):12-19.
- [20] ZHAO H, MEI D, MA J, et al. Comparison of preparation methods for iron-alumina oxygen carrier and its reduction kinetics with hydrogen in chemical looping combustion[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2014, 9(4):610-622.
- [21] GUO L, ZHAO H B, MA J C, et al. Comparison of large-scale production methods of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. Chemical Engineering & Technology, 2014, 37(7):1211-1219.
- [22] LIU Z S, WEI Y G, LI K Z, et al. The preparation methods of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers and their chemical looping combustion performance[J]. Advanced Materials Research, 2013, 724:1145-1149.
- [23] WANG B, RONG Y, DONG H L, et al. Characterization and evaluation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier prepared by sol-gel combustion synthesis[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 1996, 91(1):105-113.
- [24] 王保文. 化学链燃烧技术中铁基氧载体的制备及其性能研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2008.
- [25] ROBERT Z, SIMONE V, SEBASTIAN B, et al. High-pressure hydrogen production with inherent sequestration of a pure carbon dioxide stream via fixed bed chemical looping[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(16):7943-7957.
- [26] 王保文, 赵海波, 郑瑛, 等. 惰性载体 Al_2O_3 对 Fe_2O_3 及 CuO 氧载体煤化学链燃烧的影响[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31(32):53-61.
WANG Baowen, ZHAO Haibo, ZHENG Ying, et al. Effect of inert support Al_2O_3 on the chemical looping combustion of coal with Fe_2O_3 and CuO-based oxygen carrier[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31(32):53-61.
- [27] 陈定千, 沈来宏, 肖军, 等. 水泥改性铁矿石载氧体的煤化学链燃烧实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(20):40-45.
CHEN Dingqian, SHEN Laihong, XIAO Jun, et al. Experiments on chemical-looping combustion of coal with cement-decorated iron ore as oxygen carrier[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(20):40-45.
- [28] GUO Q, YANG M, LIU Y, et al. Multi-cycle investigation of a sol-gel-derived $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ATP}$ oxygen carrier for coal chemical looping combustion[J]. Aiche Journal, 2016, 62(4):996-1006.
- [29] MA S, CHEN S, SOOMRO A, et al. Effects of CeO_2 , ZrO_2 and Al_2O_3 supports on iron oxygen carrier for chemical looping hydrogen generation[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(8):8001-8013.
- [30] GAO Z F, WU Z J, LIU W M. Preparation and chemical looping combustion properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ derived from metallurgy iron-bearing dust[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(2):1653-1663.
- [31] ZENG D W, XIAO R, ZENG J M, et al. Liquid foam assisted sol-gel synthesis of iron oxides for hydrogen storage via chemical looping[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(32):13923-13933.
- [32] 刘自松, 魏永刚, 李孔斋, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体用于甲烷化学链燃烧: 负载量与制备方法的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(11):1384-1392.
LIU Zisong, WEI Yonggang, LI Kongzhai, et al. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carriers for chemical looping combustion of methane; Influence of Fe_2O_3 loadings and preparation methods[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(11):1384-1392.
- [33] LIU Y C, KU Y, TSENG Y H, et al. Fabrication of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ oxygen carriers for chemical looping combustion and hydrogen generation[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2016, 16(8):2023-2032.
- [34] BHAVSAR S, NAJERA M, VESER G. Chemical looping dry reforming as novel, intensified process for CO_2 activation[J]. Chemical Engineering & Technology, 2012, 35(7):1281-1290.

- [35] D K, L H S, L M, et al. Syngas production on a Ni-enhanced $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier via chemical looping partial oxidation with dry reforming of methane [J]. *Applied Energy*, 2018, 211:174-186.
- [36] JIANG S, SHEN L, WU J, et al. The investigations of hematite-CuO oxygen carrier in chemical looping combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317:132-142.
- [37] 杨伟进, 王坤, 赵海波, 等. 过渡金属修饰 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体的 Redox 性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(5):635-640.
YANG Weijin, WANG Kun, ZHAO Haibo, et al. Investigation on redox performance of transition metal decorated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(5):635-640.
- [38] XIN N, SHEN L, JIANG S, et al. Combustion performance of sewage sludge in chemical looping combustion with bimetallic Cu-Fe oxygen carrier [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294:185-192.
- [39] TSENG Y H, MA J L, CHIN C P, et al. Preparation of composite nickel-iron oxide as highly reactive oxygen carrier for chemical-looping combustion process[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, 45(1):174-179.
- [40] FRICK V, RYDÉN M, LEION H. Investigation of Cu-Fe and Mn-Ni oxides as oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 150:30-40.
- [41] PÉREZ-VEGA R, ABAD A, GAYÁN P, et al. Development of $(\text{Mn}_{0.77}\text{Fe}_{0.23})_2\text{O}_3$ particles as an oxygen carrier for coal combustion with CO_2 capture via in-situ gasification chemical looping combustion (iG-CLC) aided by oxygen uncoupling (CLOU) [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 164:69-79.
- [42] 吴爽爽, 何方, 魏国强, 等. 生物炭模板构筑 Fe-Ni 复合氧载体及其化学链制氢反应性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(4):500-512.
WU Xianshuang, HE Fang, WEI Guoqiang, et al. Performance evaluation of Fe-Ni compound oxygen carriers derived from biochar template for chemical looping hydrogen generation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(4):500-512.
- [43] FENG Y, WANG N, GUO X. Density functional theory study on improved reactivity of alkali-doped Fe_2O_3 oxygen carriers for chemical looping hydrogen production [J]. *Fuel*, 2019, 236:1057-1064.
- [44] 欧兆伟, 肖军. 钾-钠共修饰铁矿石载氧体的反应特性试验[J]. *发电设备*, 2017, 31(6):390-396.
OU Zhaowei, XIAO Jun. Experimental study on reactivity of an iron ore oxygen carrier decorated by K-Na [J]. *Power Equipment*, 2017, 31(6):390-396.
- [45] HUANG W C, KUO Y L, SU Y M, et al. A facile method for sodium-modified $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier by an air atmospheric pressure plasma jet for chemical looping combustion process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316:15-23.
- [46] GU H, SHEN L, ZHONG Z, et al. Cement/CaO-modified iron ore as oxygen carrier for chemical looping combustion of coal[J]. *Applied Energy*, 2015, 157(4):314-322.
- [47] GU H, SHEN L, ZHONG Z, et al. Potassium-modified iron ore as oxygen carrier for coal chemical looping combustion: Continuous test in 1 kW reactor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(33):13006-13015.
- [48] YU Z, LI C, JING X, et al. Catalytic chemical looping combustion of carbon with an iron-based oxygen carrier modified by K_2CO_3 : Catalytic mechanism and multicycle tests [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 135:119-124.
- [49] 张思文, 沈来宏, 顾海明, 等. 钠修饰铁矿石载氧体的串行流化床煤化学链燃烧试验[J]. *化工学报*, 2013, 64(11):4187-4195.
ZHANG Siwen, SHEN Laihong, GU Haiming, et al. Chemical-looping combustion of coal in interconnected fluidized bed using Na-loaded iron ore as oxygen carrier [J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(11):4187-4195.
- [50] 张思文, 沈来宏, 肖军, 等. 碱土金属 Ca 对铁矿石载氧体煤化学链燃烧的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2013, 33(2):39-45.
ZHANG Siwen, SHEN Laihong, XIAO Jun, et al. Influence of alkaline earth metals of Ca loaded on iron ore in chemical-looping combustion of coal [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2013, 33(2):39-45.
- [51] ZHANG S, SHEN L, HAIMING G U, et al. Chemical-looping combustion of coal in interconnected fluidized bed using Na-loaded iron ore as oxygen carrier [J]. *Ciesc Journal*, 2013, 64(11):4187-4195.
- [52] 余钟亮, 李春玉, 景旭亮, 等. 碳酸钾催化的铁基氧载体煤催化化学链燃烧[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(7):826-831.
YU Zhongliang, LI Chunyu, JING Xuliang, et al. Catalytic chemical looping combustion of coal with iron-based oxygen carrier promoted by K_2CO_3 [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(7):826-831.
- [53] NADARAJAH A. Perovskite ceramics and recent experimental progress in reactor design for chemical looping combustion application [J]. *Chemical Papers*, 2015, 69(5):627-649.
- [54] 李新爱, 何方, 赵坤, 等. 钙钛矿型氧化物 LaFeO_3 的制备及甲烷化学链燃烧性能[J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2012, 37(6):1-6.
LI Xin'ai, HE Fang, ZHAO Kun, et al. Preparation of perovskite oxide LaFeO_3 and its performances for chemical-looping combustion of methane [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2012, 37(6):1-6.
- [55] SHEN Y, ZHAO K, HE F, et al. The structure-reactivity relationships of using three-dimensionally ordered macroporous $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ perovskites for chemical-looping steam methane reforming [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(2):239-246.
- [56] KSEPKO E. Perovskite $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_{3-\delta}$ materials for chemical looping combustion applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(20):9622-9634.
- [57] HE F, LI X, ZHAO K, et al. The use of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides as oxygen carriers in chemical-looping reforming of methane [J]. *Fuel*, 2013, 108(11):465-473.

- [58] DING H, XU Y, CONG L, et al. Oxygen desorption behavior of sol-gel derived perovskite-type oxides in a pressurized fixed bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323:340-346.
- [59] LIM H S, LEE M, KANG D, et al. Role of transition metal in perovskites for enhancing selectivity of methane to syngas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (45): 20580-20590.
- [60] 邹鲁. 尖晶石型复合金属氧化物功能材料的制备、表征及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2008.
- [61] WANG B, GAN X, SONG X, et al. Chemical looping combustion of high-sulfur coal with NiFe_2O_4 -combined oxygen carrier[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, 118(3):1593-1602.
- [62] WANG B, GAO C, WANG W, et al. TGA-FTIR investigation of chemical looping combustion by coal with CoFe_2O_4 combined oxygen carrier[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2014, 105:369-378.
- [63] WANG B, GAO C, WANG W, et al. Sulfur evolution in chemical looping combustion of coal with MnFe_2O_4 oxygen carrier[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(5):1062-1070.
- [64] LI S, HE F, HE Z, et al. Screening of NiFe_2O_4 nanoparticles as oxygen carrier in chemical looping hydrogen production[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(5):4251-4262.
- [65] 王磊. 铁酸镍复合载氧体的制备与其化学链燃烧性能研究[D]. 保定:华北电力大学, 2014.
- [66] 彭松, 曾德望, 陈超, 等. 具有自载体功能的 CoFeAlO_4 载氧体化学链燃烧反应特性[J]. *化工学报*, 2018, 69(1):515-522. PENG Song, ZENG Dewang, CHEN Chao, et al. Chemical looping combustion performance of CoFeAlO_4 oxygen carrier with self-supported function[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(1):515-522.
- [67] HU J, GALVITA V V, POELMAN H, et al. A core-shell structured $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2@ \text{ZrO}_2$ nanomaterial with enhanced redox activity and stability for CO_2 conversion[J]. *Journal of CO_2 Utilization*, 2017, 17:20-31.
- [68] NEAL L, SHAFIEFARHOOD A, LI F. Effect of core and shell compositions on $\text{MeO}_x@ \text{La}_x\text{Sr}_{1-y}\text{FeO}_3$ core-shell redox catalysts for chemical looping reforming of methane[J]. *Applied Energy*, 2015, 157:391-398.
- [69] SHAFIEFARHOOD A, GALINSKY N, HUANG A Y, et al. $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ core & ndash; Shell redox catalyst for methane partial oxidation[J]. *Chemcatchem*, 2014, 6(3):790-799.
- [70] SARSHAR Z, SUN Z, ZHAO D, et al. Development of sinter-resistant core - Shell $\text{LaMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3 @ m\text{SiO}_2$ oxygen carriers for chemical looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(5):3091-3102.