



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Green Industrial Processes—Review

## 对化学链系统中氧载体材料发展的新认识

Zhuo Cheng<sup>a, #</sup>, Lang Qin<sup>a, #</sup>, Jonathan A. Fan<sup>b</sup>, Liang-Shih Fan<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup> William G. Lowrie Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

<sup>b</sup> Department of Electrical Engineering, Ginzton Laboratory, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 13 December 2017

Revised 20 January 2018

Accepted 7 May 2018

Available online 19 May 2018

#### 关键词

化学链

氧载体

烃类转化

离子扩散

机制

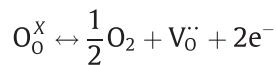
### 摘要

化学链燃烧 (CLC) 和化学链重整 (CLR) 是通过循环氧化还原反应, 清洁高效地将烃类转化为动力、燃料和化学品的创新技术。金属氧化物材料在化学链氧化还原过程中起着至关重要的作用。在还原过程中, 氧载体为烃类的转化和产物合成提供所需的氧离子量。在氧化步骤中, 耗尽的金属氧化物氧载体从空气中补充分子氧, 同时释放热量。近年来, 用于各种化学链应用的氧载体材料已经取得了较大进展。在这些金属氧化物材料中, 铁基氧载体由于其高携氧能力、显著的成本效益, 以及化学链反应在实际应用方面的多功能性而具有吸引力。它们的反应性也可以通过结构设计和改性进一步得到增强。本文综述了氧载体材料的发展及其在这些材料上的烃类转化机制的最新进展。这些进展将有助于氧载体材料的开发, 以实现更有效的化学链技术应用。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

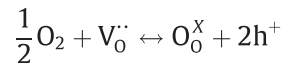
金属氧化物的循环氧化还原反应是许多能量转换系统的关键, 如光催化和化学链[1]。因此, 通过深入了解相关反应机制而使金属氧化物的氧化还原反应性得到改善, 在能量相关领域中至关重要。化学链技术已被证明是清洁能源工业中最有前途和最具应用价值的技术之一。在化学链氧解耦 (CLUO) 系统中, 通过产生氧空位 ( $V_O$ ) 释放氧分子:



式中,  $O_O^X$  表示金属氧化物  $X$  的晶格氧。

在再生步骤中, 氧空位通过分子氧 ( $O_2$ ) 的吸附、

解离和扩散被湮没:



用于 CLUO 系统应用的活性氧载体包括过渡金属氧化物, 如铜/锰基氧化物[2]和改性钙钛矿材料[3,4]。在化学链燃烧 (CLC)、化学链气化 (CLG) 或化学链重整 (CLR) 系统中, 氧载体通过在还原剂中提供晶格氧而与固体或气态燃料反应, 并通过空气在氧化剂中再生并释放热能, 从而可以实现自热操作。与 CLUO 系统不同的是, 晶格氧直接与 CLC、CLG 或 CLR 系统中的烃中间体反应, 而在还原剂中不含气态氧。根据还原剂中的碳质原料反应条件, 化学链反应可分为彻底/完全氧化和部分/选择性氧化。彻底/完全氧化的典型代表是 CLC

\* Corresponding author.

E-mail address: [fan.1@osu.edu](mailto:fan.1@osu.edu) (L.-S. Fan)

# The authors contribute equally.

技术的应用，而部分/选择性氧化的典型代表是CLG或CLR技术的应用。化学链反应也可应用于没有化石原料的系统，如太阳能或核能系统。图1展示了4个典型的化学链系统，其中铁(III)氧化物( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )作为金属氧化物，甲烷( $\text{CH}_4$ )作为碳质原料。

基于化学链概念，利用煤、甲烷和生物质等各种碳质燃料转化为一氧化碳和氢气，提高了能量利用效率[5]。然而，虽然该概念的设计和改进行具有成本效益显著、环境友好、反应性能高的优势，但由于化学链氧化还原反应中反应机制非常复杂，可循环利用的氧载体材料的开发仍然是一个具有挑战性的课题。不同学者对最优性能的氧载体材料的开发进行了广泛的研究。在早期发展阶段，这些研究集中在单组分材料上。最近，氧载体的开发改为致力于使用多种金属基复合材料来提高性能，如二元金属或双金属氧载体[6]。不同于碳质燃料在具有稳定反应结构的固体催化剂上的转化反应，无论是在氧载体的内部还是在外表面，化学链反应都伴随着离子扩散和氧空位形成，进而导致固体氧载体的形态发生巨大变化。随着先进实验技术、计算和模拟技术的发展，化学链领域在过去10年中引起了广泛的关注。在本文中，我们将重点关注基于最新的理论和实验研究的化学链系统氧载体开发的新见解。

## 2. 离子扩散与形态演化

氧载体的形态演变在化学链过程中起着重要的作用，因为它决定了反应表面积和结构稳定性。在氧化还原反应过程中，形态随着离子在固相中的扩散而演

化。因此，理解离子扩散机制对于氧载体的开发至关重要。

为了从宏观角度理解离子扩散机制，在许多氧载体材料上进行了惰性标记实验。Li等[7]研究了二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )载体在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 氧化过程中的作用，发现主导的离子转移机制由铁(Fe)离子向外扩散转变为氧(O)离子的向内扩散。天然钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )在块状晶格氧中表现出类似的向内扩散模式。Day和Frisch[8]用氯化铬作为惰性标记物研究铜(Cu)的氧化过程，发现扩散机制是Cu离子向外扩散。通常，氧载体氧化过程中的主要扩散种类是金属阳离子。一旦确定了体积增大或体积恒定反应中的离子扩散模式，就可以推断出由氧化引起的形态演化。典型的氧载体材料的摩尔体积列于表1中。涉及向外离子扩散的氧化反应通常使粒子表面上的凹面结构变得平滑[9]。另一方面，凸面通过垂直方向上较低的向外扩散通量而平滑化。在摩尔体积变化的固相中的离子扩散可以影响氧化反应过程中的有效表面积。在还原反应过程中也观察到了类似的现象。因此，在研究氧化还原反应过程中氧载体的形态演变时，应考虑这些因素。

在微观层面上研究了固态离子扩散诱导的氧载体的形态演化。Qin等[10]研究了Fe粒子在无可见晶界的随机分布孔中的氧化，发现在700 °C时氧化导致平均体积膨胀约25%，并且由Fe离子的向外扩散和O离子的向内扩散引起了多孔中心的形成。因为Fe离子的向外扩散性能高于O离子的向内扩散性能，所以从Fe粒子的核心到 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 形成的粒子表面有净Fe输出。Fe离子的向外扩散进一步得到改善，因为Fe粒子在氧化过程中的体积膨

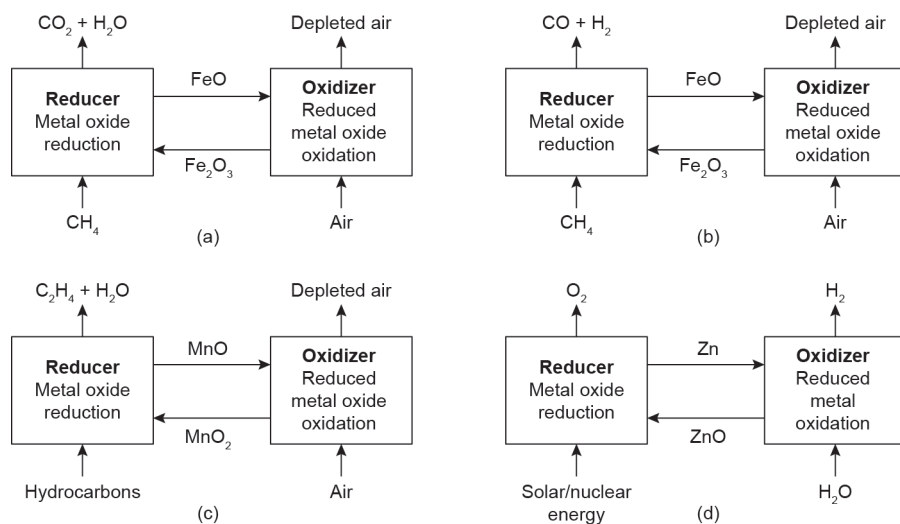


图1. 化学链系统的分类。(a) 彻底/完全氧化系统；(b) 部分氧化系统；(c) 选择性氧化系统；(d) 太阳能/核能系统。

表1 典型氧载体材料在不同氧化状态下的摩尔体积信息

Metal/metal oxide	Molar volume ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Fe	7.10
FeO	12.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.50
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	44.70
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	54.40
FeTiO <sub>3</sub>	31.70
FeTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55.30
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	46.00
Co	6.60
CoO	11.60
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.00
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	39.40
Ni	6.60
NiO	10.90
Cu	7.10
Cu <sub>2</sub> O	23.70
CuO	12.60
Mn	7.60
MnO	13.00
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.11
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	47.08
MnO <sub>2</sub>	17.30

Molar volume reported in the literature varies from study to study, based on different experimental and theoretical methods.

胀为Fe离子传输创造了更多的物理空间。由于曲率驱动的晶粒生长，扩散也伴随着纳米线和纳米孔的形成(图2)[10]。

然而，对于双金属氧载体Fe-Ti二元体系，由于钛

(Ti)离子和Fe离子的扩散行为不同，其形态演化不同于Fe微粒。在700 °C的氧化温度下，Fe和Ti被氧化成FeTiO<sub>3</sub>并形成纳米带[11]。这些纳米带的宽度为150~200 nm，宽度与厚度的比值为5~10，从FeTiO<sub>3</sub>氧载体的表面产生，主要含有Fe和O[12-14]。与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒相比，FeTiO<sub>3</sub>微粒在多次氧化还原循环后不仅表现出较高的孔隙率，而且显示出更高的稳定性，这已通过1000多次氧化还原循环的反应性研究得到证实[15]。结果表明，Ti载体的加入可以提高铁基氧载体的反应性和可循环性。

应用密度泛函理论(DFT)计算和研究氧载体在化学链过程中的离子扩散性始于20世纪后期[13,16]。该方法是基于基态能量搜索，为感兴趣的离子建立可能的扩散间隙位点，然后通过能垒计算确定最有利的扩散路径。近年来，相关研究学者首次将微结构动力学与从头算热力学相结合，研究了Fe和Ti离子在氧载体FeTiO<sub>3</sub>中的扩散路径。结果表明，Fe离子的扩散能垒远小于Ti离子的扩散能垒。因此，Fe离子的向外扩散比Ti离子更有利，这解释了氧化过程中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米带的形成机制[11]。

### 3. 氧载体的氧空位

在化学链过程的还原反应中，氧载体提供晶格氧原子，用于完全氧化、部分氧化或碳质燃料的选择性氧化，从而导致氧空位的形成。在金属氧化物氧载体的表面或表面上的氧空位可能极大地影响它们的形态、电子结构

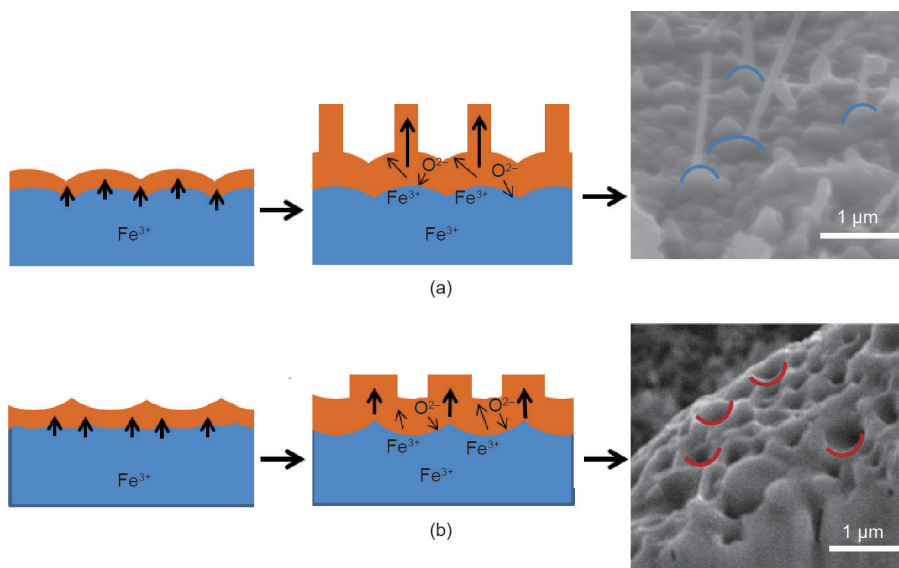


图2. (a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米线和 (b) 纳米孔的形成(复制自参考文献[10], 经英国皇家化学学会许可)。

和化学性质。有效的氧载体应该允许从体相向表面充分地输送晶格O原子。因此，有效的氧载体需要具有适当的氧空位形成能，使得所需的晶格O可以释放以用于碳质燃料的氧化。由于光谱技术的限制，已经进行了许多关于金属氧化物空位的计算研究。

二氧化铈 ( $\text{CeO}_2$ ) 具有萤石型结构，有利于晶格O原子的扩散和氧空位形成。Yang等[17]利用自旋极化的PW91泛函模型研究了 $\text{CeO}_2$ 上氧空位形成引起的结构变化，发现结构修饰遵循铈 (Ce) 原子邻近空位的迁移模式，而晶格O原子的下一个最近空位则在该区域收缩。氧化钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 是近年来广泛研究的一种被认为是 $\text{CH}_4$ 选择性氧化成甲醛 (HCHO) 的最有效氧载体[18]。Sauer和Dobler[19]利用2L团簇模型和B3LYP泛函模型研究了 $\text{V}_2\text{O}_5$ 表面上的氧空位，并报道了数值为1.17 eV的氧空位形成能。这表明由于氧空位形成能量低， $\text{V}_2\text{O}_5$ 表面上的晶格O原子易于释放。除了 $\text{CeO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5$ 之外，氧化铁是 $\text{CH}_4$  CLR的重要氧载体，通过部分氧化将 $\text{CH}_4$ 转化为合成气。在该过程中，吸附在表面上的 $\text{CH}_x$ 自由基与从氧化铁大部分转移的晶格O原子结合，导致氧空位的形成。氧化铁氧载体上的 $\text{CH}_4$ 部分氧化反应是一个复杂的过程，涉及 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 的逐步还原。Fan等[20,21]研究了Fe的多个氧化态特征并开发了一种逆流移动床反应器系统用于化学链系统，发现 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{FeO}$ 具有相近的氧密集堆积结构。因此各相之间的氧化还原转变快于 $\text{FeO}$ 和 $\text{Fe}$ 之间的氧化还原转变[22,23]。通过运用原子热力学方法和DFT计算，Cheng等[24]使用原子热力学和DFT计算研究了这些氧化态的氧空位，发现表面氧空位的形成能低于次表面氧空位的形成能（见表2和图3），这显著影响氧化铁氧载体的相变。

没有氧空位，氧化过程将导致在原始表面之外形成氧化铁产物层，因为O离子向内扩散的扩散能垒大于Fe离子向外扩散的能垒。然而，随着氧空位出现，O离子向内扩散的扩散阻挡层低于Fe离子向外扩散的阻挡层，因此，氧化铁产物层的形成发生在 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Fe界面（图4）。

Cheng等[24]还发现 $\text{TiO}_2$ 载体可以降低氧化铁中氧

空位的形成能，从而促进氧空位形成和晶格O原子的运输[11]。因此，还原过程中 $\text{FeTiO}_3$ 相的氧空位形成比 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 容易得多，这解释了Fe-Ti二元氧载体粒子在氧化铁氧载体粒子优异的再循环性[25]。

#### 4. 氧载体上的表面反应

正如前面章节所述，氧载体在化学链过程中为碳质燃料的转化提供晶格原子。然而，转化可以通过彻底氧化、部分氧化或选择性氧化进行。因此，全面了解化学链氧化还原反应机制是极其重要的。

合成气 ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) 是生产氨、甲醇和合成烃类燃料的重要中间原料，通常是由甲烷等碳燃料的部分氧化产生的[26]。目前科学家们已经研究了大量的氧载体用于化学链部分氧化应用，包括锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 和铜 (Cu) [25,27–29] 的过渡金属氧化物。氧化铁由于具有较高的氧容量，并是一种低成本的环境友好材料，因此作为化学链氧载体得到了广泛的研究和应用。此外，采用氧化铁氧载体，甲烷化部分氧化合成气的选择性可达到90%以上[30]。Jin等[31]用热重/质谱 (TGA-MS) 联用仪器分析研究了甲烷在不同反应条件下的还原氧化铁，发现流动空气不利于晶格O原子的释放。最近，Cheng等[32]用Hubbard+U校正和TGA

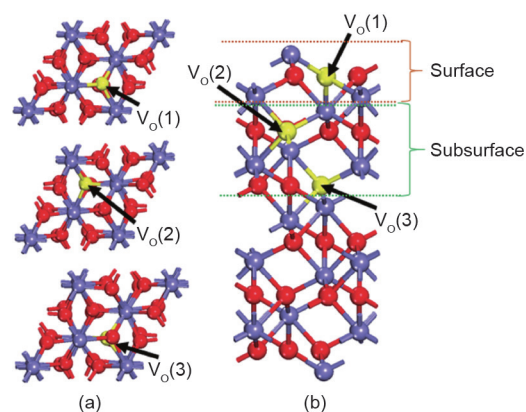


图3. (a)俯视图和(b)在顶表面和次表面上具有氧空位的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$ 表面模型的侧视图。紫色球表示Fe原子，红球表示晶格O原子，黄色球表示氧空位（该图复制自文献[24]，经PCCP业主协会许可）。

表2  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(001)$  表面氧空位 $V_o(1)$ 、 $V_o(2)$ 和 $V_o(3)$ 的形成能[24]

Oxygen vacancy	$E_f$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$d_{\min}$ (Å)	$d_{\max}$ (Å)	Relative probability at 700 °C (%)	Relative probability at 900 °C (%)
$V_o(1)$	258.56	2.03	2.03	100	100
$V_o(2)$	292.51	1.93	2.09	1.51	3.07
$V_o(3)$	342.43	1.91	2.13	$3.13 \times 10^{-5}$	$1.84 \times 10^{-4}$

$E_f$ : formation energy;  $d_{\min}$ : the minimal length of Fe–O bonds;  $d_{\max}$ : the maximal length of Fe–O bonds.

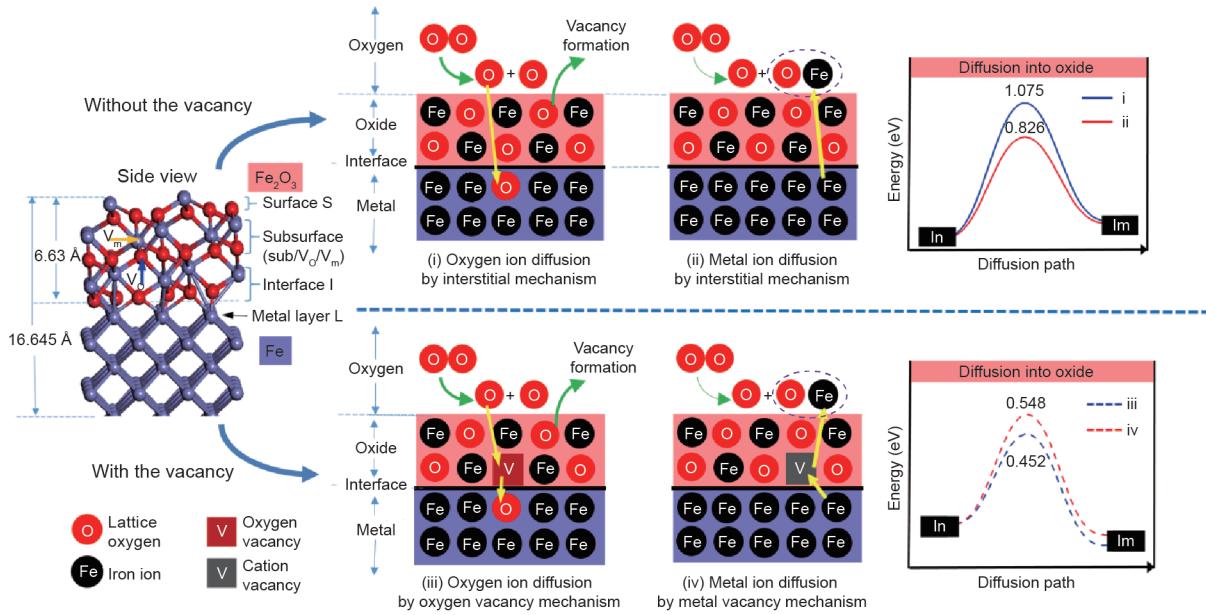


图4. 氧空位效应对扩散激活能离子扩散机制的影响由DFT计算得到。V<sub>O</sub>和V<sub>m</sub>分别代表氧空位和金属空位；In和Im分别代表初始状态和中间状态。

分析研究了氧化铁的氧空位在甲烷化学链氧化的作用。他们发现次表面中的O离子更倾向于向外扩散到表面上的空位。更重要的是，他们发现氧空位可以通过降低CH<sub>x</sub>自由基中C—H键的活化能垒来促进甲烷部分氧化。所提出的用于甲烷完全氧化和部分氧化的机制如图5所示[33]。图中，二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和水(H<sub>2</sub>O)分子在甲烷氧化的初始阶段形成，因为CH<sub>4</sub>分子更倾向于吸附在Fe位点表面上，然后当氧空位浓度很低时通过完全氧化途径进行。Monazam等[33]应用TGA研究了Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在700~825 °C范围内甲烷氧化反应，发现CH<sub>4</sub>分子在还原过程的初期完全氧化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O，然后通过部分氧化途径生成CO和H<sub>2</sub>分子。这一发现与DFT计算所预测的机制非常吻合。

氧载体用于甲烷氧化偶联(OCM)的物理化学性质也得到了广泛的研究，特别是在氧空位等结构缺陷方面。OCM氧载体材料的氧空位在促进氧离子物种的甲烷活化起着至关重要的作用[34]。研究表明，电导率与C<sub>2</sub>产量之间存在相关性。在5~6 eV的带隙内，具有p型和O离子导电性的OCM氧载体被认为是最佳的OCM材料[35]。此外，甲烷转化率和C<sub>2</sub>选择性是OCM材料选择的重要因素。许多类型的氧化物已被测试证明适合做甲烷氧化偶联(OCM)氧载体，包括但不限于铅(II)氧化物(PbO)、二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、镓(III)氧化物(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、二氧化锗(GeO<sub>2</sub>)、氧化铟(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化锌(ZnO)、氧化镉(CdO)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)以及

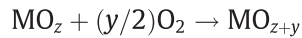
氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (表3) [36]。从材料筛选得到的一般结论是稀土金属氧化物，特别是镧系元素氧化物，具有较高的C<sub>2</sub>选择性(>70%)，而包括Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和ZSM-5分子筛的酸性氧化物具有较低的C<sub>2</sub>选择性[37,38]。

化学链OCM的一般反应机制如下所示。

氧载体还原：



氧载体氧化：



虽然OCM机制仍然存在许多模糊性，并且由于复杂的OCM反应网络[39,40]决定着OCM过程中的产量和选择性，研究人员不断尝试开发有效的方法来理解OCM过程和提高反应性。Huang等[41]提出了一种混合遗传算法来设计OCM材料。基于具有全局优化的多匝设计策略，设计了一种多组分OCM催化剂，可使C<sub>2</sub>烃类产率大于25%。Chua等[42]开发了一种钠、钨、锰负载的二氧化硅催化剂(Na-W-Mn/SiO<sub>2</sub>)，通过研究组分和组分载体对甲烷转化和C<sub>2+</sub>产出的相互作用，发现Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>和Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶相都有助于实现C<sub>2</sub>产物的高选择性。一般来说，目前OCM材料可以达到50%~70%的C<sub>2</sub>选择性和35%~55%的甲烷转化率[43]。化学链技术的继续研究将有助于OCM氧载体的开发，以实现更高的选择性和产率。

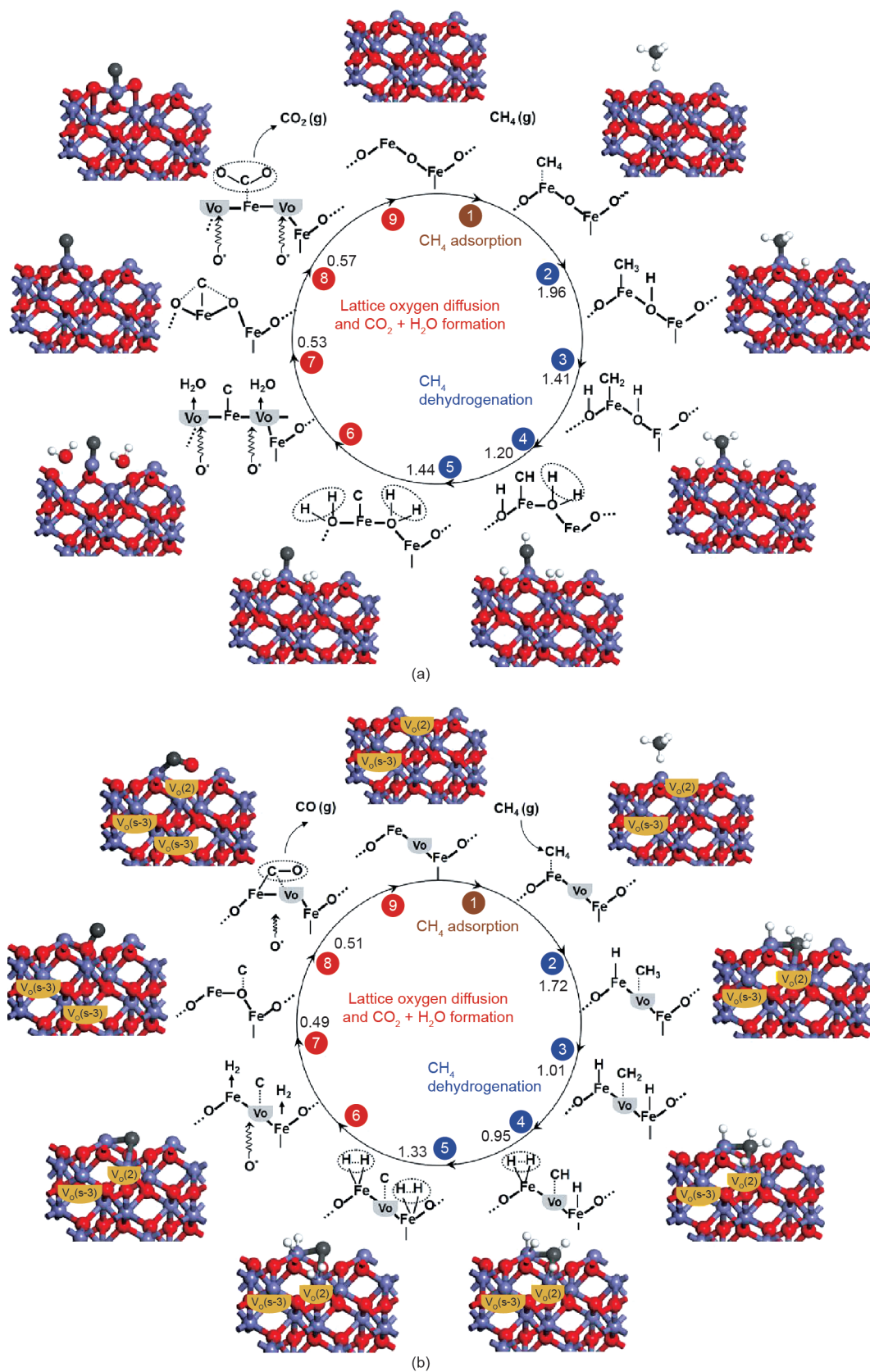


图5. (a) 甲烷在氧化铁氧载体上的完全氧化和 (b) 部分氧化机制。每个初步阶段的活化能垒单位以eV给出。V<sub>o</sub>(s-3)代表亚表面中的氧空位，V<sub>o</sub>(2)代表顶部表面的氧空位，O<sup>\*</sup>代表迁移到氧空位中的晶格氧（该图复制自文献[33]，经PCCP业主协会许可）。

表3 OCM氧载体的性能[36]

OCM oxygen carrier	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> mole ratio	Temperature (°C)	Methane feed rate (mol·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Specific activity (× 10 <sup>4</sup> mol·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )						
				H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Total C <sub>2</sub>	Total C <sup>a</sup>
5% Li/MgO	3.0	710	0.0616 <sup>a</sup>	7.7	16.1	1.3	2.50	8.00	10.50	38.4
MgO	3.0	710	0.0616 <sup>a</sup>	3.7	4.5	1.3	0.80	0.80	1.60	9.0
5% Li/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	710	0.0616 <sup>a</sup>	20.0	24.0	5.1	1.80	8.90	10.70	50.5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	710	0.0616 <sup>a</sup>	11.0	17.0	1.8	4.20	4.90	9.10	37.0
5% Li/Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	710	0.0616 <sup>a</sup>	16.0	97.0	3.9	29.00	42.00	71.00	242.9
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	710	0.0616 <sup>a</sup>	19.0	28.0	3.5	5.00	6.80	11.80	55.1
MgO	2.1	700	0.0148	—	—	—	0.02	0.06	0.08	1.4
7% Li/MgO	2.1	700	0.0185	—	—	—	3.00	3.00	6.00	16.5
20% Na/MgO	2.1	700	0.0185	—	—	—	0.21	0.43	0.64	4.2
30% K/MgO	2.1	700	0.0185	—	—	—	0	0.02	0.02	3.0
CaO	2.1	700	0.0185	—	—	—	0.05	0.54	0.59	7.9
5% Li/CaO	2.1	700	0.0185	—	—	—	2.80	3.90	6.70	16.7
15% Na/CaO	2.1	700	0.0185	—	—	—	4.90	5.50	10.40	30.8
23% K/CaO	2.1	700	0.0185	—	—	—	3.50	4.90	8.40	28.7
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.0	700	0.0122	—	—	—	0.20	0.46	0.66	1.7
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.0	700	0.0122	—	—	—	0.15	0.28	0.43	1.0
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.0	700	0.0122	—	—	—	1.10	2.30	3.40	7.3
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.0	700	0.0122	—	—	—	0.37	0.83	1.20	3.0
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.0	700	0.0122	—	—	—	0.24	1.16	1.40	3.3
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.0	700	0.0122	—	—	—	0.10	0.50	0.60	11.4
PbO	46.0	700	0.0122	—	—	—	0.20	2.30	2.50	—
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.0	700	0.0122	—	—	—	0.30	1.60	1.90	5.1
LaAlO <sub>3</sub>	1.0	710	0.1790 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	43.10	178
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	710	0.1790 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	8.70	37.8
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	710	0.1790 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	22.50	120.0
CeO <sub>2</sub>	2.0	750	0.0298	—	—	—	1.50	0.20	1.70	26.8
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	750	0.0298	—	—	—	2.20	2.20	4.40	19.7
Ce <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub>	2.0	750	0.0298	—	—	—	0	0.20	0.20	83.4
SrO	2.0	750	0.0298	—	—	—	5.60	2.00	7.60	24.4
SrCeO <sub>3</sub>	2.0	750	0.0298	—	—	—	12.50	14.70	27.20	110.0
SrCe <sub>0.9</sub> Yb <sub>0.1</sub> O <sub>2.95</sub>	2.0	750	0.0298	—	—	—	20.20	13.40	33.60	112.0

<sup>a</sup> Based on methane converted into carbon-containing product.

## 5. 氧载体反应性能的改善

由于表面化学在化学链氧化还原过程中起着关键作用，因此，许多研究者都致力于催化修饰氧载体表面以提高反应活性[44–46]。Liu和Zachariah[47]合成了碱金属掺杂的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧载体，发现掺杂摩尔分数约5%的碱金属（如Na、K和Cs），相比于普通氧载体可以使Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的反应活性稳定维持50次以上的氧化还原循环性。Wang等[48]研究了一系列掺杂Zr的Cu基氧载体，证明Zr的掺杂可以提高氧释放能力。Mohamed等[49]研究了Ce掺杂对NiO/Ce-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧载体的影响，报道了掺杂2%~10% Ce的NiO可以大大提高CO转化

率。Chen等[50]最近证实，镍改性的钨基氧载体对甲烷化学环氧化反应是有效的。结果表明，与WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相比，氧的可用性、甲烷转化率和合成气产率可显著提高。Qin等[51]最近在氧载体上进行低浓度掺杂改性以改善反应性。它们与氧化铁氧载体的总浓度（如<1%）相比，使用等量的稀土元素镧（La）作为掺杂剂，使得氧载体能够保持高氧容量而不发生相变。他们发现与纯氧化铁相比，1%的La掺杂剂可以使还原反应性增加178%，而CH<sub>4</sub>气化反应的再氧化反应性增加156%。这是因为La掺杂剂显著降低了氧载体还原过程中C—H键（CH<sub>4</sub>和CH<sub>x</sub>自由基）的活化能垒。最近，Chung等[52]报道了一种具有Al基骨架的铁基复合氧载

体, 在1000 °C下, 进行3000次 TGA氧化还原循环, 表现出较高的反应性和可循环性。图6[52]所示低磨损率条件下的中试和次中试反应器中, 该氧载体也被广泛地测试。这些发现为我们选择相对简单的制造工艺来设计高活性氧载体提供了策略。

在化学链部分氧化过程中, 甲烷氧化过程发生在装置的变径处, 通常在流化床或移动床中比较普遍。流化床具备优良的传热特性, 但由于在流化床中停留时间分布广泛, 难以保持金属氧化物氧载体在均匀氧化状态下

用于甲烷氧化。在中试规模[26]中, 移动床可以达到高 $\text{CH}_4$ 转化率 (>99.9%), 合成气纯度为91%。此外, 它可以保持高的氧载体转化率, 并因此在反应器中具有低的氧载体循环速率。然而, 在工业应用中仍然需要克服的问题包括, 例如稳定化学链过程的连续长操作, 控制氧化剂和还原剂之间的适当热平衡, 以及维持氧载体的可循环性。因此, 在高温高压下活性氧载体的氧化还原反应过程中, 对氧化剂和还原剂进行适当的设计, 也是化学链技术发展的一个研究热点。

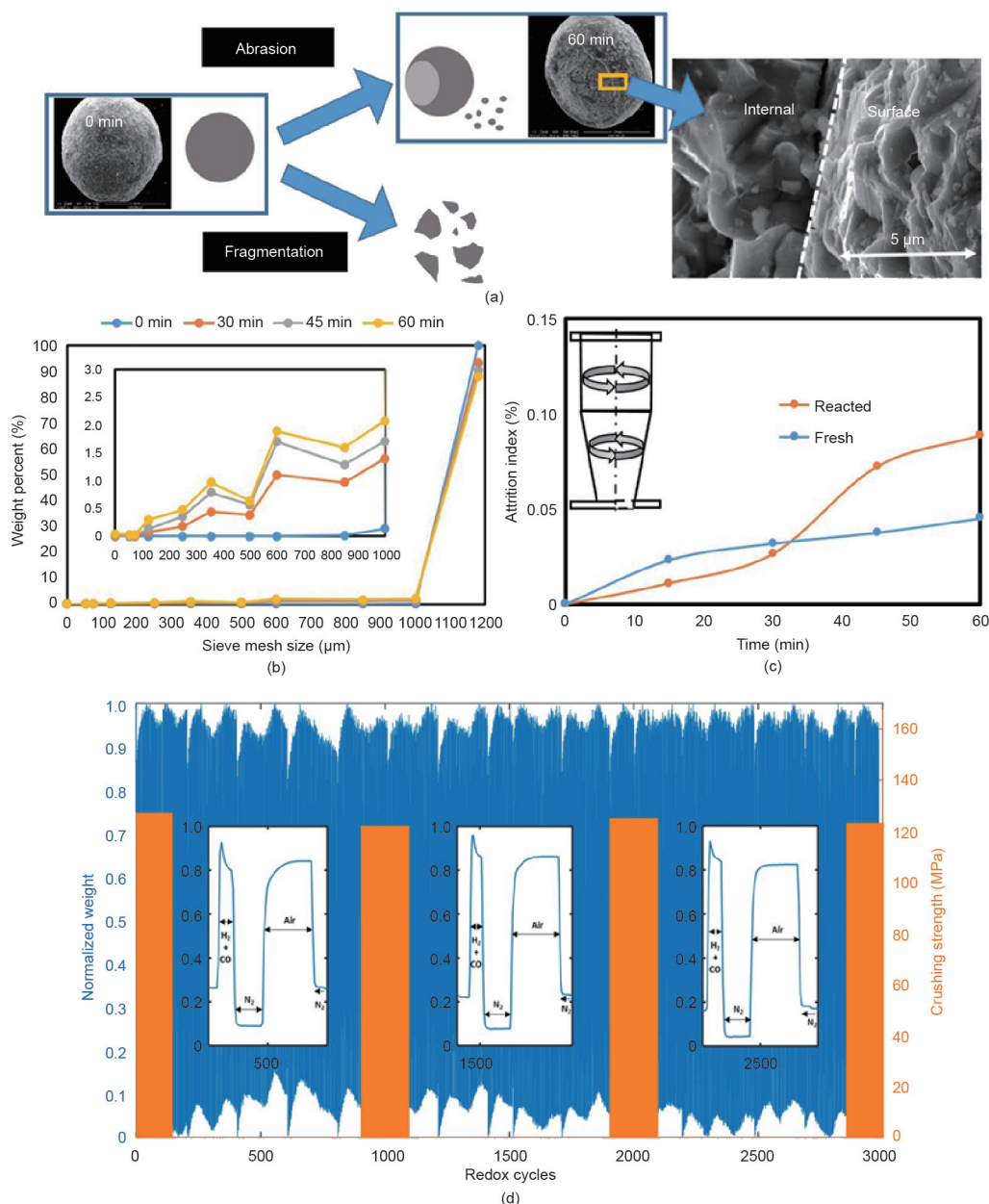


图6. (a) 喷射后新鲜的氧载体 (0 min) 和腐蚀的氧载体 (60 min) 在SEM图像下的磨损机制; (b) 喷射实验中颗粒尺寸分布的演变; (c) 先导操作中新鲜的氧载体和反应后的复合氧载体的磨损指数的比较; (d) 超过3000次氧化还原循环与抗压强度测量的归一化实时TGA数据 (该图复制自文献[52], 获得EES所有者协会的许可)。



## 6. 总结

与传统的燃料转换过程相比，化学链中的氧载体材料在实现高效率方面起着关键的作用。金属氧化物氧载体需要具有高的反应性和可循环性，同时在高化学链温度下能够进行晶格氧运输的循环氧化还原反应。因此，必须充分理解晶相中的各种化学和物理特性对离子扩散过程的影响，需要重点关注的是扩散能垒、氧空位形成能和表面反应机制。因为了解该机制后，可为制备活性氧载体材料提供理论指导，并以最小的试验和误差筛选来预测粒子的性能。值得注意的是，早期的实验标记和同位素研究证实了CaO和SO<sub>2</sub>硫酸化反应过程中的离子扩散机制[53,54]，为化学链系统中涉及的金属氧化物的氧化还原反应的电流分析提供了基本框架。金属氧化物氧载体的可循环性可以通过添加载体氧化物来降低氧空位形成能，并增加晶格氧扩散率来促进。另一方面，掺杂剂的改性可以显著改善金属氧化物氧载体（如铁氧化物基氧载体）的表面反应性。这些发现为认识化学链氧化还原反应中影响氧载体性质的因素提供了新的见解。应该注意的是，实验和计算方法相结合将促进金属氧化物氧载体的开发，使其具有更好的离子扩散、反应性、选择性和结构稳定性。

## Compliance with ethics guidelines

Zhuo Cheng, Lang Qin, Jonathan A. Fan, and Liang-Shih Fan declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Qin L, Guo M, Cheng Z, Xu M, Liu Y, Xu D, et al. Improved cyclic redox reactivity of lanthanum modified iron-based oxygen carriers in carbon monoxide chemical looping combustion. *J Mater Chem A* 2017;5(38):20153–60.
- [2] Mattisson T, Lyngfelt A, Leion H. Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels. *Int J Greenh Gas Control* 2009;3(1):11–9.
- [3] Hallberg P, Källén M, Jing D, Snijkers F, van Noyen J, Rydén M, et al. Experimental investigation of based oxygen carriers used in continuous chemical-looping combustion. *Int J Chem Eng* 2014;2014:1–9.
- [4] Bakken E, Norby T, Stølen S. Nonstoichiometry and reductive decomposition of CaMnO<sub>3-δ</sub>. *Solid State Ion* 2005;176(1–2):217–23.
- [5] Gu H, Shen L, Xiao J, Zhang S, Song T. Chemical looping combustion of biomass/coal with natural iron ore as oxygen carrier in a continuous reactor. *Energy Fuels* 2011;25(1):446–55.
- [6] Li F, Kim HR, Sridhar D, Wang F, Zeng L, Chen J, et al. Syngas chemical looping gasification process: oxygen carrier particle selection and performance. *Energy Fuels* 2009;23(8):4182–9.
- [7] Li F, Sun Z, Luo S, Fan LS. Ionic diffusion in the oxidation of iron—effect of support and its implications to chemical looping applications. *Energy Environ Sci* 2011;4(3):876–80.
- [8] Day RJ, Frisch MA. Chromium chromate as an inert marker in copper oxidation. *Surf Interface Anal* 1986;8(1):33–6.
- [9] Chiang YM, Birnie DP, Kingery WD. *Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering*. New York: John Wiley & Sons; 1996.
- [10] Qin L, Majumder A, Fan JA, Kopeček D, Fan LS. Evolution of nanoscale morphology in single and binary metal oxide microparticles during reduction and oxidation processes. *J Mater Chem A* 2014;2(41):17511–20.
- [11] Qin L, Cheng Z, Fan JA, Kopeček D, Xu D, Deshpande N, et al. Nanostructure formation mechanism and ion diffusion in iron–titanium composite materials with chemical looping redox reactions. *J Mater Chem A* 2015;3(21):11302–12.
- [12] Fu Y, Chen J, Zhang H. Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires by oxidation of iron. *Chem Phys Lett* 2001;350(5–6):491–4.
- [13] Wen X, Wang S, Ding Y, Wang ZL, Yang S. Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanobelts and nanowires. *J Phys Chem B* 2005;109(1):215–20.
- [14] Dang HY, Wang J, Fan SS. The synthesis of metal oxide nanowires by directly heating metal samples in appropriate oxygen atmospheres. *Nanotechnology* 2003;14(7):738–41.
- [15] Fan LS. *Chemical looping systems for fossil energy conversions*. Hoboken: John Wiley & Sons; 2010.
- [16] Wilson NC, Muscat J, Mkhonto D, Ngoepe PE, Harrison NM. Structure and properties of ilmenite from first principles. *Phys Rev B* 2005;71(7):075202.
- [17] Yang Z, Woo TK, Baudin M, Hermansson K. Atomic and electronic structure of unreduced and reduced CeO<sub>2</sub> surfaces: a first-principles study. *J Chem Phys* 2004;120(16):7741–9.
- [18] Chen L, Lu Y, Hong Q, Lin J, Dautzenberg FM. Catalytic partial oxidation of methane to syngas over Ca-decorated-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ni and NiB catalysts. *Appl Catal A Gen* 2005;292:295–304.
- [19] Sauer J, Dobler J. Structure and reactivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: bulk solid, nanosized clusters, species supported on silica and alumina, cluster cations and anions. *Dalton Trans* 2004;19(19):3116–21.
- [20] Thomas TJ, Fan LS, Gupta P, Velazquez-Vargas LG, inventors; The Ohio State University, assignee. Combustion looping using composite oxygen carriers. United States patent US 7767191. 2010 Aug 3.
- [21] Tong A, Zeng L, Kathe MV, Sridhar D, Fan LS. Application of the moving-bed chemical looping process for high methane conversion. *Energy Fuels* 2013;27(8):4119–28.
- [22] Pineau A, Kanari N, Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>: Part I: low temperature reduction of hematite. *Thermochim Acta* 2006;447(1):89–100.
- [23] Pineau A, Kanari N, Gaballah I. Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub>: Part II: low temperature reduction of magnetite. *Thermochim Acta* 2007;456(2):75–88.
- [24] Cheng Z, Qin L, Guo M, Fan JA, Xu D, Fan LS. Methane adsorption and dissociation on iron oxide oxygen carriers: the role of oxygen vacancies. *Phys Chem Chem Phys* 2016;18(24):16423–35.
- [25] De Diego LF, Ortiz M, Adánez J, García-Labiano F, Abad A, Gayán P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers. *Chem Eng J* 2008;144(2):289–98.
- [26] Fan LS. *Chemical looping partial oxidation: gasification, reforming, and chemical syntheses*. Cambridge: Cambridge University Press; 2017.
- [27] He F, Wei Y, Li H, Wang H. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming using Ce-based oxygen carriers modified with Fe, Cu, and Mn oxides. *Energy Fuels* 2009;23(4):2095–102.
- [28] Azimi G, Mattisson T, Leion H, Rydén M, Lyngfelt A. Comprehensive study of Mn–Fe–Al oxygen-carriers for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU). *Int J Greenh Gas Control* 2015;34:12–24.
- [29] Qin L, Cheng Z, Guo M, Fan JA, Fan LS. Morphology evolution and nanostructure of chemical looping transition metal oxide materials upon redox processes. *Acta Mater* 2017;124:568–78.
- [30] Luo S, Zeng L, Xu D, Kathe M, Chung E, Deshpande N, et al. Shale gas-to-syngas chemical looping process for stable shale gas conversion to high purity syngas with a H<sub>2</sub>:CO ratio of 2:1. *Energy Environ Sci* 2014;7(12):4104–17.
- [31] Jin Y, Sun C, Su S. Experimental and theoretical study of the oxidation of ventilation air methane over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO. *Phys Chem Chem Phys* 2015;17(25):16277–84.
- [32] Cheng Z, Qin L, Guo M, Xu M, Fan JA, Fan LS. Oxygen vacancy promoted methane partial oxidation over iron oxide oxygen carriers in the chemical looping process. *Phys Chem Chem Phys* 2016;18(47):32418–28.
- [33] Monazam ER, Breault RW, Siriwardane R, Richards G, Carpenter S. Kinetics of the reduction of hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by methane (CH<sub>4</sub>) during chemical looping combustion: a global mechanism. *Chem Eng J* 2013;232:478–87.
- [34] Liu S, Tan X, Li K, Hughes R. Methane coupling using catalytic membrane reactors. *Catal Rev* 2001;43(1–2):147–98.
- [35] Malekzadeh A, Khodadadi A, Abedini M, Amini M, Bahramian A, Dalai AK. Correlation of electrical properties and performance of OCM MO<sub>x</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Catal Commun* 2001;2(8):241–7.
- [36] Hutchings GJ, Scurrill MS, Woodhouse JR. Oxidative coupling of methane using oxide catalysts. *Chem Soc Rev* 1989;18:251–83.
- [37] Choudhary VR, Rane VH. Acidity/basicity of rare-earth oxides and their catalytic activity in oxidative coupling of methane to C<sub>2</sub>-hydrocarbons. *J Catal* 1991;130(2):411–2.
- [38] Dubois JL, Cameron CJ. Common features of oxidative coupling of methane cofed catalysts. *Appl Catal* 1990;67(1):49–71.
- [39] Greish AA, Glukhov LM, Finashina ED, Kustov LM, Sung J, Choo K, et al. Oxidative coupling of methane in the redox cyclic mode over the catalysts on the

- basis of CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Mendeleev Commun* 2010;20(1):28–30.
- [40] Sung JS, Choo KY, Kim TH, Greish A, Glukhov L, Finashina E, et al. Peculiarities of oxidative coupling of methane in redox cyclic mode over Ag-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Appl Catal A Gen* 2010;380(1–2):28–32.
- [41] Huang K, Zhan XL, Chen FQ, Lü DW. Catalyst design for methane oxidative coupling by using artificial neural network and hybrid genetic algorithm. *Chem Eng Sci* 2003;58(1):81–7.
- [42] Chua YT, Mohamed AR, Bhatia S. Oxidative coupling of methane for the production of ethylene over sodium-tungsten-manganese-supported-silica catalyst (Na-W-Mn/SiO<sub>2</sub>). *Appl Catal A Gen* 2008;343(1–2):142–8.
- [43] Sahebdehfar S, Ravanchi MT, Gharibi M, Hamidzadeh M. Rule of 100: an inherent limitation or performance measure in oxidative coupling of methane? *J Nat Gas Chem* 2012;21(3):308–13.
- [44] Cao Y, Sit SP, Pan WP. Preparation and characterization of lanthanum-promoted copper-based oxygen carriers for chemical looping combustion process. *Aerosol Air Qual Res* 2014;14(2):572–84.
- [45] Cao Y, Sit SP, Pan WP. Lanthanum-promoted copper-based oxygen carriers for chemical looping combustion process. *J Therm Anal Calorim* 2014;116(3):1257–66.
- [46] Niu T, Liu GL, Chen Y, Yang J, Wu J, Cao Y, et al. Hydrothermal synthesis of graphene-LaFeO<sub>3</sub> composite supported with Cu-Co nanocatalyst for higher alcohol synthesis from syngas. *Appl Surf Sci* 2016;364:388–99.
- [47] Liu L, Zachariah MR. Enhanced performance of alkali metal doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites as oxygen carrier material in chemical looping combustion. *Energy Fuels* 2013;27(8):4977–83.
- [48] Wang M, Liu J, Hu J, Liu F. O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> mixed gas production using a Zr-doped Cu-based oxygen carrier. *Ind Eng Chem Res* 2015;54(40):9805–12.
- [49] Mohamed SA, Quddus MR, Razzak SA, Hossain MM, de Lasa HI. NiO/Ce-γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for chemical looping combustion. *Energy Fuels* 2015;29(9):6095–103.
- [50] Chen S, Zeng L, Tian H, Li X, Gong J. Enhanced lattice oxygen reactivity over Ni-modified WO<sub>3</sub>-based redox catalysts for chemical looping partial oxidation of methane. *ACS Catal* 2017;7(5):3548–59.
- [51] Qin L, Cheng Z, Guo M, Fan JA, Fan LS. Impact of 1% lanthanum dopant on carbonaceous fuel redox reactions with an iron-based oxygen carrier in chemical looping processes. *ACS Energy Lett* 2017;2(1):70–4.
- [52] Chung C, Qin L, Shah V, Fan LS. Chemically and physically robust, commercially-viable iron-based composite oxygen carriers sustainable over 3000 redox cycles at high temperatures for chemical looping applications. *Energy Environ Sci* 2017;10:2318.
- [53] Hsia C, St Pierre GR, Raghunathan K, Fan LS. Diffusion through the CaSO<sub>4</sub> formed during the reaction of CaO with SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *AIChE J* 1993;39(4):698–700.
- [54] Hsia C, St Pierre GR, Fan LS. Isotope study on diffusion in the CaSO<sub>4</sub> formed in the sorbent-flue gas reaction. *AIChE J* 1995;41(10):2337–40.