DOI: 10.19666/j.rlfd.202509056

$NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 载氧体及其化学链水分解制氢技术性能研究

张承欣[1,2,3]，刘铭钰[2,4]，张金芝[2,3]，武景丽[2,3]，王志奇[2,3]，王 鹏[1]，吴晋沪[2,3]
（1. 山东科技大学化学与生物工程学院，山东 青岛 266590；
2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所，山东 青岛 266101；
3. 山东能源研究院，山东 青岛 266101；
4. 中国水产科学研究院黄海水产研究所渔业环境与生物修复研究室，山东 青岛 266071）

［摘 要］【目的】提高化学链制氢用载氧体反应活性。【方法】采用溶胶凝胶法制备了 Ce 改性 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 载氧体，并应用于化学链水分解制氢反应，考察了 Ce 添加量对载氧体物理化学性质及化学链制氢性能的影响。【结果】Ce 添加量的改变对载氧体晶相组成、H_2 还原温度、化学链氢产率有明显影响。$x\geqslant0.06$ 时，载氧体中开始出现 CeO_2 的晶相。随着 x 的增加，载氧体中的 3 个 H_2 还原峰逐渐向低温度范围内移动，说明 Ce 的掺杂降低了还原反应温度，提高了载氧体反应活性，载氧体化学链产氢性能呈现先增加后降低的趋势，当 x=0.2 时，氢产率最高达 260 mL/g。随着循环次数的增加，$NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的氢产率逐渐降低，从第 1 个循环到第 5 个循环，氢产率从 260 mL/g 降至 64 mL/g。循环后的载氧体 H_2 还原峰向高温方向移动，反应前后晶相组成没有发生变化，但产生了明显的烧结。【结论】Ce 对 $NiFe_2O_4$ 载氧体改性可明显提高载氧体反应活性，为化学链制氢高反应活性载氧体的制备提供新思路。

［关 键 词］化学链；制氢；载氧体；反应活性；水分解

［引用本文格式］张承欣，刘铭钰，张金芝，等. $NiCexFe_{2-x}O_4$ 载氧体及其化学链水分解制氢技术性能研究[J]. 热力发电, 2026, 55(7): 114. Zhang C X, Liu M Y, Zhang J Z, et al. Study on $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ oxygen carrier and its hydrogen production performance during chemical looping process via water splitting[J]. Thermal Power Generation, 2026, 55(7): 114.

Study on $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ oxygen carrier and its hydrogen production performance during chemical looping process via water splitting

Zhang Chengxin[1,2,3], Liu Mingyu[2,4], Zhang Jinzhi[2,3], Wu Jingli[2,3], Wang Zhiqi[2,3], Wang Peng[1], Wu Jinhu[2,3]
（1. College of Chemistry and Bioengineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;
2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China;
3. Shandong Energy Institute, Qingdao 266101, China;
4. Fisheries Environmental and Biological Remediation Laboratory, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China）

Abstract: [Objective] This paper aims to improve the reactivity of oxygen carriers for hydrogen production by chemical looping. [Methods] The oxygen carriers modified by Ce were prepared by sol-gel method, and they were applied to hydrogen production by chemical looping process via water splitting. The effects of Ce addition on the physical and chemical properties of oxygen carriers and the hydrogen production performance by chemical looping were investigated. [Results] The results show that the change of Ce addition amount has obvious influence on the crystal phase composition of oxygen carrier, reduction temperature of H_2 and hydrogen yield. When $x\geqslant0.06$, the

收 稿 日 期：2025-09-18 修 回 日 期：2025-09-26 接 受 日 期：2025-10-15
基 金 项 目：国家重点研发计划项目（2022YFE0208300）；国家自然科学基金项目（22308366）
Supported by: National Key Research and Development Program (2022YFE0208300); National Natural Science Foundation of China (22308366)
第一作者简介：张承欣（2001），男，硕士研究生，主要研究方向为生物质化学链制氢技术，zhangcx@qibebt.ac.cn。
通信作者简介：张金芝（1987），女，博士，工程师，主要研究方向为煤、生物质、煤热化学转化技术，zhangjz@qibebt.ac.cn。
王鹏（1978），男，博士，副教授，主要研究方向为有机合成、MOFs 合成及性质，pengwang@sdust.edu.cn。

crystal phase of CeO_2 begins to appear. With the increase of *x*, the three reduction peaks of H_2 gradually move to the lower temperature range, which shows that Ce doping reduces the reduction reaction temperature and improves the activity of the oxygen carrier. With the increase of *x*, the hydrogen yield first increases and then decreases. When *x*=0.2, the maximum hydrogen yield is 260 mL/g. The hydrogen yield of $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ decreases gradually, from 260 mL/g to 64 mL/g from the first cycle to the fifth cycle. After 5 cycles, the reduction peaks of oxygen carrier H_2 move to the higher temperature region, obvious sintering is observed, and the crystal phase composition has not changed after 5 cycles. [Conclusion] Ce modification of $NiFe_2O_4$ can obviously improve the reactivity of oxygen carriers, which provides a new idea for the preparation of oxygen carrier with high reactivity for hydrogen production during chemical looping process.

Key words: chemical looping; H_2 production; oxygen carrier; reactivity; water splitting

氢能是一种潜力巨大的二次清洁能源，将难以储存的电力（尤其是绿电）转化为易于储存的化学能，在实现“碳中和”方面也发挥着重要作用[1]。当下氢气的主要来源有化石燃料制氢，电解水制氢和甲醛转化制氢等。化石燃料制氢是目前最为广泛的制氢方法，在高温、高压下化石燃料发生重整反应生成以氢气和一氧化碳为主的合成气，但是其存在能量转化率低、高碳、不可持续和成本过高等问题。在这样的研究背景下，研究人员发现了一种 CO_2 内分离、H_2 纯度高、低 NO_x 排放的化学链制氢技术[2]。

化学链制氢技术是化学链燃烧和甲烷水蒸气重整 2 种技术的结合，反应机理是在系统中放入特定的载氧体，使燃料气和水蒸气在高温下发生一系列重整反应，生成富含氢气的合成气[3]。系统包括 3 个反应器，分别为燃料反应器、水蒸气反应器和空气反应器[4]。首先，燃料在燃料反应器中与载氧体中的晶格氧发生氧化反应生成 CO_2 和 H_2O；其次，经冷凝后可得纯 CO_2，经深度还原的载氧体进入水蒸气反应器中被蒸汽氧化，释放出 H_2；最后，载氧体进入空气反应器中进行再生，完成一个化学链制氢过程。化学链制氢技术所得 H_2 纯度高，具有很好的应用前景[5]。

载氧体是化学链制氢的核心，直接影响整个制氢系统的性能。当前，国内外研究主要集中在 Ni 基载氧体、Cu 基载氧体、Fe 基载氧体和复合金属载氧体[6-14]。Fe 基载氧体因其具有抗烧结、抗积碳、廉价无毒的优点，是目前最适合化学链制氢的载氧体[15-18]。Kim[19]、Lee[20]和 Shamim[21]等人通过热力学和计算流体力学（CFD）模拟证实了化学链制氢的可行性，认为载氧体 Fe_2O_3/FeO 的各方面性能优于 WO_3/WO_2 和 $CeO_2/CeO_{1.72}$。文献[22]采用 Fe_2O_3 基核壳结构载氧体进行化学链制氢，发现添加惰性载体后载氧体制氢稳定性显著提高。文献[23]发现，用 Ce 修饰 Fe_2O_3 可提高载氧体的化学链制氢性能，当 Ce 的摩尔添加量为 20%时，氢产率最高。Aston 等人[24]发现 $NiFe_2O_4$ 和 $CoFe_2O_4$ 混合金属尖晶石比传统的 Fe_2O_3 材料还原程度更高，氢产率更高。Chen 等人[16]研究了 MFe_2O_4（M=Cu、Ba、Ni 和 Co）4 种载氧体在化学链制氢反应中的性能，结果表明，铁基复合载氧体具有良好的反应性能，其中 $NiFe_2O_4$ 和 $CoFe_2O_4$ 具有良好的选择性和反应活性。Trevisanut 等人[17]研究了 $CoFe_2O_4$、$CuFe_2O_4$、$NiFe_2O_4$ 和 Fe_3O_4 等 4 种载氧体在以乙醇为原料的化学链制氢中的反应性能，其中 $NiFe_2O_4$ 的综合性能最好，但是其多次循环后氢气产率下降。

作者在前期研究中证实 La 掺杂 $NiFe_2O_4$ 在化学链制氢实验中有良好活性和高温循环稳定性[25]，本文向 $NiFe_2O_4$ 中掺杂不同量的 Ce 离子，旨在提高载氧体的反应活性，并采用多种表征手段对反应前后载氧体的各项物理化学性质进行表征分析。

1 实验内容

1.1 实验原料

六水合硝酸镍、九水合硝酸铁及六水合硝酸铈购买自上海阿拉内丁生化科技股份有限公司，一水合柠檬酸购买自上海麦克林生化科技股份有限公司，氨水购买自国药集团化学试剂有限公司。实验主要使用 3 种气体：氩气、空气和生物质热解气（$Ar+CO+H_2$）。载气为氩气，气体流量为 48 mL/min；生物质热解气流量为 40 mL/min；空气流量为 40 mL/min。

1.2 制备载氧体

采用溶胶−凝胶法制备 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$（x = 0.01、0.02、0.06、0.10、0.20、0.40、1.00）载氧体。制备时根据化学计量比计算的质量称取硝酸铁、硝酸镍和硝酸铈，分别溶解于去离子水中并混合得到硝酸盐溶液 A。按一水合柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1.0:1.3，将一水合柠檬酸溶于去离子水，将所得

柠檬酸溶液逐滴滴入到溶液 A 中，再将氨水逐滴加入溶液，直至 pH=8。将混合物在 75 ℃下搅拌 10 h，得到载氧体前驱体的棕色凝胶，在 105 ℃下干燥 24 h，然后置于马弗炉中 950 ℃下煅烧 4 h，筛分取粒径为 250～425 μm 的颗粒。

1.3 载氧体表征

在 X 射线衍射仪上用 Cu. Ka 辐射（40 kV 和 40 mA）和 2θ=5°~80°（2°/min）分析载氧体的晶相组成。采用物理吸附仪（Microtrac MRB，ASAP2460）获得比表面积，测试前样品先在 160 ℃真空下放置 6 h 脱附处理，然后在–196 ℃下使用液氮进行物理吸附等温实验。H_2 程序升温还原（H_2-TPR）使用 Micromeritics 仪器（AutoChem II 2920）进行。样品在 200 ℃的 Ar 气氛下预处理 50 min，然后将样品置于流速为 30 mL/min 的 10%H_2（Ar）中，以 10 ℃/min 的升温速率从室温升至 900 ℃。

1.4 化学链制氢评价实验

实验采用的化学链制氢评价装置如图 1 所示。实验装置主要由配气系统、反应系统、冷凝系统和分析系统组成。在燃料反应器中，原料气为生物质热解气，流量为 40 mL/min，载氧体与之反应并被还原。在水蒸气反应器中被还原后的载氧体与水蒸气发生反应，产生 H_2。在空气反应器中，空气作为氧化气，流量为 40 mL/min，将载氧体完全氧化实现反应循环。反应系统采用立式炉，使用长度 800 mm、外径 15 mm 的石英管，在距离上端 480 mm 处加石英棉承载载氧体样品。固定床反应温度为 850 ℃，载氧体质量为 0.5 g。具体操作步骤如下：

1）打开氩气阀门，检查装置的气密性。在进行实验之前，需通过皂膜流量计校准各气体的质量流量计，确保实验的准确性。

2）将石英管中塞入石英棉，称取 0.5 g 载氧体放置其上。设置升温程序，在惰性气氛下加热，以 10 ℃/min 升温至 850 ℃。

3）达到目标温度后，通入合成气流量为 40 mL/min，进行合成气还原反应，反应时间 40 min。反应结束后关闭合成气气路，打开氩气，吹扫 30 min。

4）水蒸气先由注射泵注入，流量为 0.25 mL/min，加热到 225 ℃形成水蒸气后由氩气携带进入石英管反应器，与被还原的载氧体反应，产生氢气，水蒸气通入时间 60 min。用气袋收集反应气体并在气相色谱上进行检测。

在固定床反应器末端，所制氢气通过干燥管和冷凝装置干燥后使用气袋收集，将气袋中的气体经气相色谱仪检测，获得出口产生的各类气体的浓度。

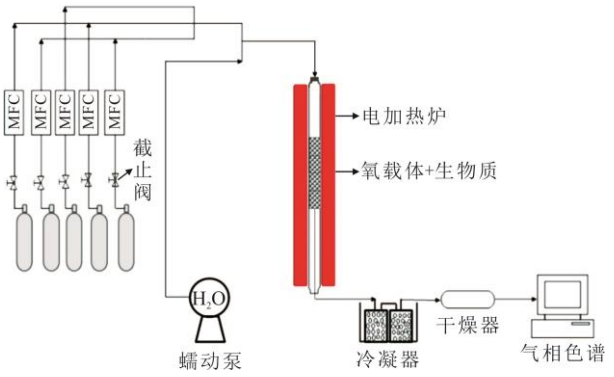


图 1 实验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

1.5 化学链制氢循环实验

循环实验的目的是探究载氧体的高温循环稳定性。与本文 1.4 节中实验步骤不同的是，在水蒸气气化阶段结束后，用氩气继续吹扫管路，时间为 30 min。吹扫结束后，将氩气阀门关闭，打开空气钢瓶的阀门，空气流量为 40 mL/min，通入时间为 30 min。反应结束后，一次氧化还原循环完成。将空气阀门关闭，同时打开氩气瓶阀门，继续用氩气吹扫一段时间后，开始下一个循环。

1.6 氢气产量计算

单位质量载氧体的产氢率是指水蒸气反应器中每单位质量载氧体与水蒸气反应所产生的氢气量，如式(1)所示：

$$\eta = tV_{\mathrm{Ar}}n_{\mathrm{H_2}} / (n_{\mathrm{Ar}}m_{\mathrm{OC}}) \tag{1}$$

式中：η 为氢气产率，mL/g；V_{Ar} 为通入蒸汽反应器中总氩气量，mL；n_{Ar}、$n_{\mathrm{H_2}}$ 为蒸汽反应器中产生的 Ar、H_2 浓度，%；t 为反应时间，min；m_{OC} 为载氧体的质量，g。

2 结果与讨论

2.1 不同 Ce 添加量对载氧体物理化学性质的影响

2.1.1 X 射线衍射（XRD）分析

载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的 XRD 谱图，如图 2 所示。硝酸铈的添加量会影响所制备载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的晶相组成，随着 Ce 添加量的增加逐渐出现 CeO_2 的晶相。当 x＜0.06 时，载氧体中仅可以观察到 $NiFe_2O_4$ 的晶相，分别在 2θ=30.3°、35.6°、43.4°、57.3°、63.0°呈现出 $NiFe_2O_4$ 的主要特征衍射峰；当

x≥0.06 时，载氧体中逐渐呈现出 CeO_2 的晶相，分别在 2θ=28.6°、33.1°、47.5°、56.3°呈现出 CeO_2 的特征衍射峰。

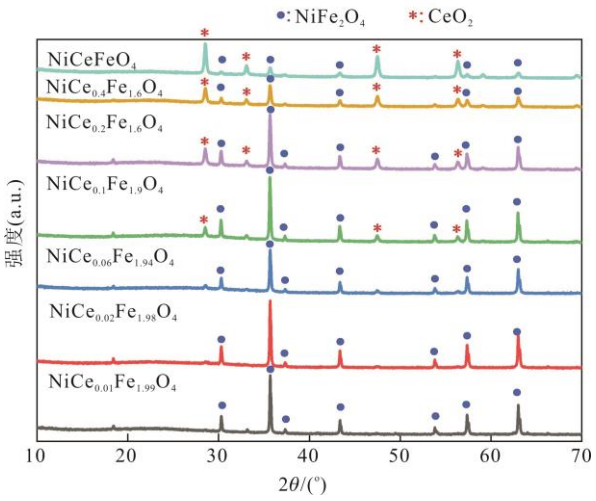


图 2 载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the oxygen carriers $NiCe_xFe_{2-x}O_4$

2.1.2 X 射线光电子能谱（XPS）分析

图 3 为不同载氧体 H_2 的 XPS O 1s 谱图。可以看出，载氧体中主要包含 3 种 O 种类：分别在 529.6 eV 附近的晶格氧（O_I）；在 530.6 eV 附近的表面吸附氧（O_{II}）；在 532.0 eV 附近的表面羟基或羧基中的氧（O_{III}）。3 种氧所占面积百分比如表 1 所示。由表 1 可以看出：除去 x=0.01 外，随着 x 增加，O_I 的比例先增加后降低，在 x=0.20 时最高，占比为 50.9%；O_{II} 和 O_{III} 的占比随 x 变化没有明显变化规律。

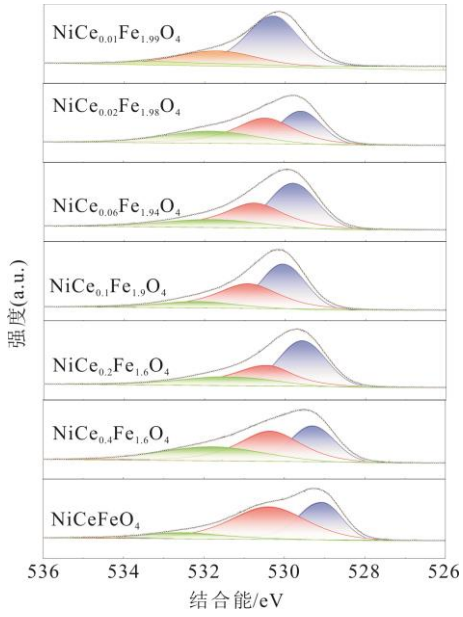


图 3 载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的 XPS O1s 谱图

Fig.3 XPS of the oxygen carriers $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ in O1s region

表 1 载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的 XPS 图谱 O1s 分峰拟合后各峰面积比例

Tab.1 XPS peak areas in O1s region for the oxygen carriers $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ after peak fit

x	O_I	O_{II}	O_{III}
0.01	64.4	30.1	5.5
0.02	34.0	40.8	25.2
0.06	48.0	37.6	14.4
0.10	48.3	41.7	10.0
0.20	50.9	32.3	16.7
0.40	32.1	40.6	27.4
1.00	36.9	54.3	8.7

2.1.3 H_2-程序升温还原（H_2-TPR）分析

图 4 为不同载氧体的 H_2-TPR 表征谱图。由图 4 可以看出，$NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 分别在 580~630 ℃、640~740 ℃和 760~840 ℃内呈现 3 个 H_2 还原峰，随着 x 的增加，3 个 H_2 还原峰向低温度范围内移动。当 x=1 时，载氧体 $NiCeFeO_4$ 的 H_2 还原峰仅剩下 2 个，且峰面积有明显减少的趋势，说明过多掺杂的 Ce 全进入了 CeO_2 中，在低于 900 ℃时，CeO_2 的还原活性很低。因此，Ce 的适量掺杂可有效降低载氧体的还原反应温度，显著提高载氧体的反应活性。

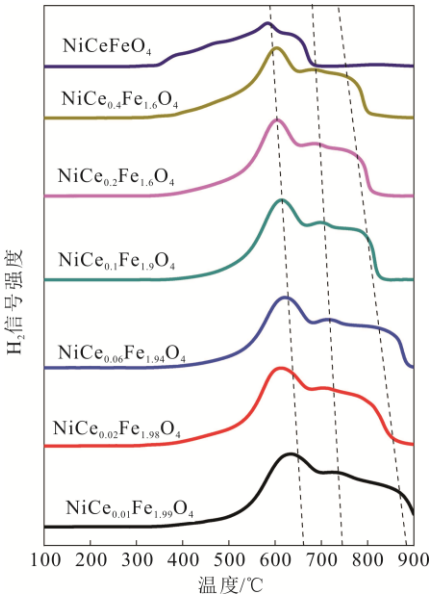


图 4 不同载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的 H_2-TPR 表征图谱

Fig.4 H_2-TPR profiles of the oxygen carriers $NiCe_xFe_{2-x}O_4$

2.1.4 比表面积和孔结构

表 2 为载氧体比表面积和孔结构表征结果。由表 2 可以看出，载氧体的比表面积在 3.0~7.0 m^2/g 内，平均孔体积为 0.03~0.05 cm^3/g。由于载氧体的制备经过高温煅烧，载氧体的比表面积和孔体积偏小，平均孔径为 11~22 nm，其中 x=0.20 的载氧体平均孔径最大。

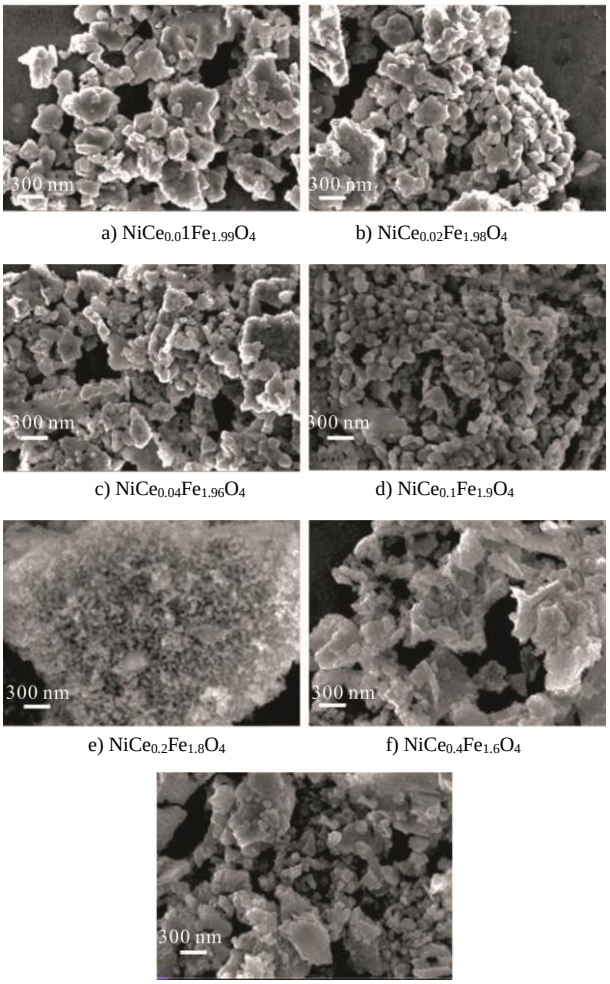
表 2 新鲜载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的比表面积和孔结构

Tab.2 Specific surface areas and pore structures of the fresh oxygen carriers $NiCe_xFe_{2-x}O_4$

x	比表面积/($m^2\ g^{-1}$)	平均孔径/nm	平均孔体积/($cm^3\ g^{-1}$)
0.01	3.3	19.0	0.03
0.02	5.6	18.5	0.05
0.06	6.2	11.8	0.04
0.10	3.8	16.2	0.03
0.20	3.7	21.6	0.04
0.40	6.6	13.3	0.04
1.00	6.8	13.5	0.05

2.1.5 扫描电子显微镜（SEM）分析

图 5 为掺杂不同量 Ce 的载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的 SEM 图。由图 5 可以看出，Ce 的引入显著改变了载氧体颗粒尺寸和微观形貌，载氧体呈现薄片状，表面堆积着很多粒径均匀的小颗粒。随着 x 的增加，载氧体的颗粒呈现先减小后增加的趋势，x=0.2 时粒径最小。可见，引入适量的 Ce 能细化颗粒，既明显提高载氧体比表面积，又能丰富载氧体的孔结构。



a) $NiCe_{0.01}Fe_{1.99}O_4$ b) $NiCe_{0.02}Fe_{1.98}O_4$

c) $NiCe_{0.04}Fe_{1.96}O_4$ d) $NiCe_{0.1}Fe_{1.9}O_4$

e) $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ f) $NiCe_{0.4}Fe_{1.6}O_4$

g) $NiCeFeO_4$

图 5 不同载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的 SEM 图

Fig.5 SEM images of the oxygen carriers $NiCe_xFe_{2-x}O_4$

2.2 不同 Ce 添加量对载氧体化学链制氢性能的影响

2.2.1 单循环

图 6 为不同载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的化学链制氢性能。由图 6 可以看出，随着 x 的增加，产氢性能呈现先增加后降低的趋势，当 x=0.20 时，氢产率最高达 260 mL/g。该实验结果中 H_2 产率随 x 的变化趋势与 H_2-TPR、平均孔径以及 XPS O1s 中 O_I 的规律一致。

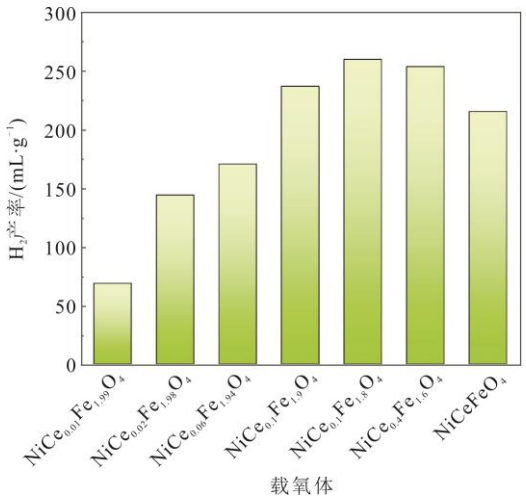


图 6 不同载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的化学链制氢性能

Fig.6 Chemical looping hydrogen production performances of the oxygen carriers $NiCe_xFe_{2-x}O_4$

2.2.2 多循环

图 7 为载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 循环产氢性能。由图 7 可以看出，随着循环次数的增加，氢产率逐渐降低，从第 1 个循环到第 5 个循环时，氢产率从 260 mL/g 降至 64 mL/g，降低了 75%。可见，虽然经 Ce 掺杂后载氧体的反应活性明显提升，但高温循环稳定性仍需进一步提高。

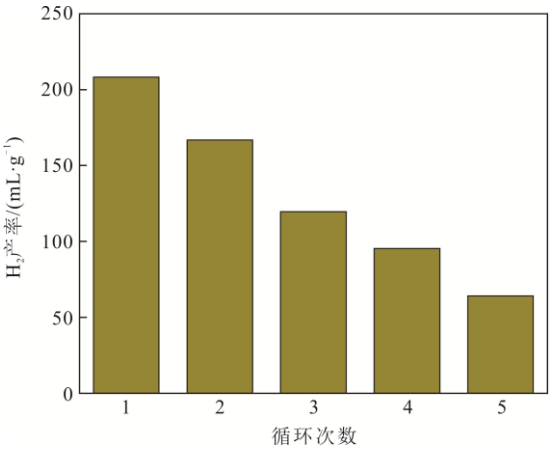


图 7 载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 循环产氢性能

Fig.7 Cyclic hydrogen production performance of oxygen carrier $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$

2.3 循环前后 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 物理化学性能变化

2.3.1 XRD 分析

图 8 为循环前后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的 XRD 谱图。可以看出，载氧体反应前后晶相组成没有发生变化，仍然仅检测到了 $NiFe_2O_4$ 和 CeO_2 的特征衍射峰。这说明该载氧体在高温循环反应中具有优异的稳定性。

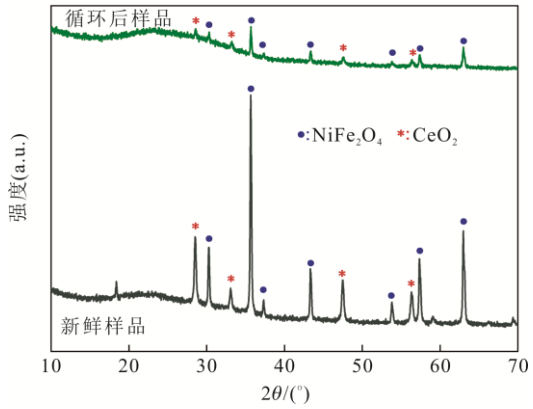


图 8 循环前后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的 XRD 谱图
Fig.8 XRD patterns of oxygen carrier $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ before and after cycles

2.3.2 XPS 分析

图 9 为循环后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的 XPS O 1s 谱图，表 3 为 O1s 谱图分峰拟合后各面积比例。可以看出，5 次循环后 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的晶格氧（O_I）含量增加，而 O_{II} 含量减少，经过 5 次高温循环后 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 晶相结构发生了变化，导致不同类型氧的分数发生变化，虽然 O_I 的百分比增加了，但实际上，晶格氧含量显示减少的趋势。这是由于在 5 次循环后载氧体中存在 $FeNi_3$、Ni 和 Fe_3O_4。载氧体中的晶格氧尚未完全恢复，这是 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 循环运行时产氢性能下降的主要原因。

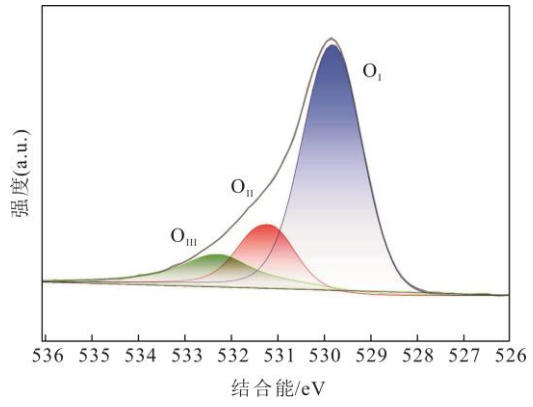


图 9 循环后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的 O1s 谱图
Fig.9 XPS of oxygen carrier $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ in O1s region after cycles

表 3 循环后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的 XPS 图谱 O1s 分峰拟合后各峰面积比例　　单位：%
Tab.3 XPS peak areas in O1s region for oxygen carrier $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ after peak fit

O_I	O_{II}	O_{III}
71.08	16.11	12.81

2.3.3 H_2-TPR 分析

图 10 为循环前后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的 H_2-TPR 结果。可以看出，循环后载氧体的还原峰向高温方向移动，在 900 ℃ H_2 吸收峰还没有进行完全，可见载氧体的还原性能发生了明显变化，载氧体还原活性明显降低。载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的高温循环稳定性仍需进一步提高。

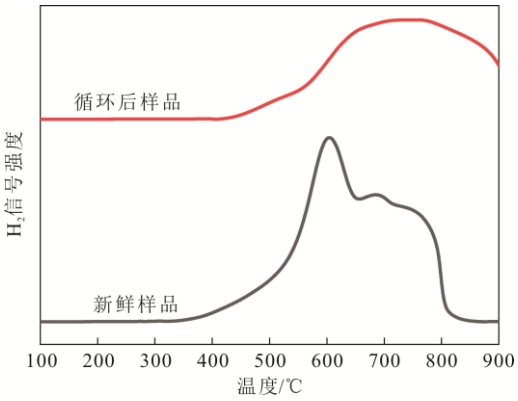


图 10 循环前后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的 H_2-TPR 结果
Fig.10 H_2-TPR profiles of oxygen carrier $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ before and after cycles

2.3.4 比表面积和孔结构

表 4 为循环前后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的比表面积和孔结构变化情况。可以看出，循环后载氧体的比表面积和孔体积都明显降低，孔径有增大的趋势。这说明经过反复高温氧化还原反应后，载氧体出现了烧结和孔减少的现象，该载氧体的抗烧结性能仍需提高。

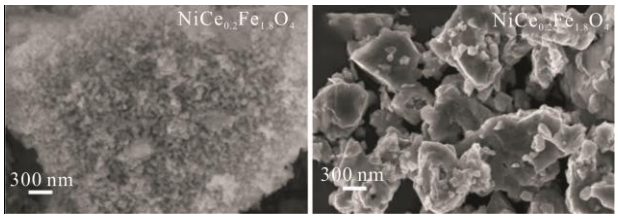
表 4 循环前后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的比表面积和孔结构
Tab.4 Specific surface area and pore structure of oxygen carrier $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ before and after cycles

项目	比表面积/($m^2\ g^{-1}$)	平均孔径/nm	平均孔体积/($cm^3\ g^{-1}$)
循环前	3.7	21.6	0.04
循环后	0.8	27.9	0.01

2.3.5 SEM 分析

图 11 为循环前后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的 SEM 照片。可以看出，与新鲜载氧体相比，经 5 次高温氧化还原循环反应后载氧体的微观形貌发生了明显变化，表面的小颗粒大幅减少，小颗粒间的多孔

结构消失，颗粒尺寸明显增大，呈现块状结构，说明载氧体产生了烧结。



a) 循环前 b) 循环后

图 11 循环前后载氧体 $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的 SEM 谱图
Fig.11 SEM images of oxygen carrier $NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ before and after cycles

3 结 论

1）溶胶凝胶法制备 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 系列载氧体时，掺杂 Ce 离子可以进入尖晶石的晶格中，形成 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 物种（$x<0.06$），$x\geqslant0.06$ 时，多余的 Ce 生成 CeO_2。

2）$NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 呈现 3 个 H_2 还原峰，随着 Ce 掺杂量的增加，3 个还原峰逐渐向低温度方向移动，Ce 的掺杂提高了载氧体反应活性。

3）Ce 的掺杂量对载氧体化学链产氢性能有明显影响，随着 Ce 掺杂量的增加，氢产率呈现先增加后降低的趋势，$NiCe_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ 的氢产率最高达 260 mL/g。

4）$NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的循环产氢性能不佳，随着循环次数的增加，氢产率逐渐降低，第 5 个循环时氢产率降低至 64 mL/g。经 5 次循环后的载氧体 $NiCe_xFe_{2-x}O_4$ 的晶相组成没有发生改变，但 H_2 还原峰变宽，明显向高温方向偏移。经 5 次高温循环后，载氧体的比表面积和孔体积大幅降低，载氧体出现了明显的烧结现象，其高温循环稳定性有待进一步提高。

[参 考 文 献]

[1] Cao J W, Zhang W Q, Li Y F, et al. Current status of hydrogen production in china[J]. Progress in Chemistry, 2021, 33(12): 2215.
[2] Sun Z S, Hao L, Yin Z Q. Research development in chemical looping process for hydrogen generation[J]. Chemical Industry and Engineering, 2015, 32(5): 71.
[3] Wang P C. Study on characteristics of modified $NiFe_2O_4$ oxygen carrier in methane chemical looping hydrogen production[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021: 3.
[4] Liu T, Yu Z L, Li G, et al. Status and prospect of chemical looping process for hydrogen generation[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(11): 2215.
[5] Zhang S X, Guo X. Co, Ni and Cu-doped $Ca_2Fe_2O_5$-based oxygen carriers for enhanced chemical looping hydrogen production[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 114: 101659.
[6] Fu T T, Yusan T, Wang Y W, et al. Performance of iron-based oxygen carriers modified by NiO in chemical looping hydrogen generation process[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2020, 26(2): 125.
[7] Zhang X, Ma B, Liang H, et al. Study on application of Fe-based oxygen carrier in chemical looping hydrogen generation[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2015, 46(7): 27.
[8] Wang L L, Shen L H. Evaluation of copper modified hematite for chemical looping hydrogen production[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2017, 38(12): 2731.
[9] Luo M, Wang S Z, Wang L F, et al. Advances in hydrogen production using chemical-looping technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(5): 1123.
[10] Hao L, Song X J, Yin Z Q, et al. Performance of Fe_2O_3/$LaFeO_3$ as oxygen carrier in chemical-looping hydrogen generation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(12): 1512.
[11] Benrabaa R, Boukhlouf H, Löfberg A, et al. Nickel ferrite spinel as catalyst precursor in the dry reforming of methane: synthesis, characterization and catalytic properties[J]. Journal of Natural Gas Chemistry 2012, 21(5): 595.
[12] Xiang H Y, Chen L Y. Evaluation of Ni, Ce, Zn and Cu modified Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carriers for methane-fueled chemical looping hydrogen generation process[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(8): 4320.
[13] Li G, Liu F, Liu T, et al. Life cycle assessment of coal direct chemical looping hydrogen generation with Fe_2O_3 oxygen carrier[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 239: 118118.
[14] Liu T, Yu Z L, Li G, et al. Performance of potassium-modified Fe_2O_3/Al_2O_3 oxygen carrier in coal-direct chemical looping hydrogen generation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(42): 19384.
[15] An Y, Yuan S J, Wu M, et al. Enhanced reaction of coal chemical looping hydrogen generation from Fe-based oxygen carrier[J]. China Powder Science and Technology, 2022, 28(1): 87.
[16] Chen J, Zhao K, Zhao Z L, et al. Identifying the roles of MFe_2O_4 (M=Cu, Ba, Ni, and Co) in the chemical looping reforming of char, pyrolysis gas and tar resulting from biomass pyrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(10): 4674.
[17] Trevisanut C, Vozniuk O, Mari M, et al. The chemical-loop reforming of alcohols on spinel-type mixed oxides: comparing Ni, Co, and Fe ferrite vs magnetite performances[J]. Topics in Catalysis, 2016, 59(17/18): 1600.
[18] Wu H D, Zhang B B, Zhang Z Y, et al. Effect of Y^{3+} doped $NiFe_2O_4$ spinel on the performanceof ethanol steam reforming[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(8): 1477.
[19] Kang K S, Kim C H, Bae K K, et al. Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(22): 12246.

[20] Lee D, Seo M W, Nguyen T D B, et al. Solid circulation characteristics of the three-reactor chemical-looping process for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(27): 14546.
[21] Khan M N, Shamim T. Thermodynamic screening of suitable oxygen carriers for a three reactor chemical looping reforming system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(24): 15745.
[22] Wang I, Liu L, Yu S, et al. Highly sintering-resistant iron oxide with a hetero-oxide shell for chemical looping water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 57: 438.
[23] Zhu X, Zhang M, Li K, et al. Chemical-looping water splitting over ceria-modified iron oxide: Performance evolution and element migration during redox cycling[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 179: 92.
[24] Aston V J, Evanko B W, Weimer A W. Investigation of novel mixed metal ferrites for pure H_2 and CO_2 production using chemical looping[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(22): 9085.
[25] Liu M, Wu H, Wang H, et al. Enhancing redox stability through metal substitution in nickel ferrite for chemical looping hydrogen production via water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 73: 221.

（责任编辑　杨嘉蕾）

（上转第 13 页）

[67] 冯梦圆, 文书礼, 时珊珊, 等. 满足新型电力系统调峰调频需求的储能优化配置及运行研究综述[J]. 上海交通大学学报, 2026, 60(1): 1.
Feng M Y, Wen S L, Shi S S, et al. A review of optimal allocation and operation of energy storage system for peak shaving and frequency regulation in new type power systems[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2026, 60(1): 1.
[68] 滕云, 刘硕, 回茜, 等. 考虑区域多能源系统集群协同优化的联合需求侧响应模型[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(22): 7282.
Teng Y, Liu S, Hui Q, et al. Integrated demand side response model considering collaborative optimization of regional multi-energy system clusters[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(22): 7282.
[69] 汪赛. 储能辅助电力系统调峰的容量需求研究[D]. 南宁: 广西大学, 2018: 1.
Wang S. Research on capacity demand of the energy storage in power system peak shaving[D]. Nanning: Guangxi University, 2018: 1.
[70] Xu G D, Cheng H Z, Fang S D, et al. Optimal configuration of battery energy storage system for peak-load regulation[C]// 2015 IEEE PES Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference, IEEE, 2015.
[71] 严干贵, 冯晓东, 李军徽, 等. 用于松弛调峰瓶颈的储能系统容量配置方法[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(28): 27.
Yan G G, Feng X D, Li J H, et al. Optimization of energy storage system capacity for relaxing peak load regulation bottlenecks[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(28): 27.

（责任编辑　邓玲惠）