

doi: 10.3969/j.issn.1671-7775.2023.02.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



不同载体 Pt 基整体式催化剂对氢气低温反应性能的影响

周颖, 唐爱坤, 倪强, 李冲

(江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 以 H 型分子筛-5 (hydrogen zeolite sieve molecular-5, HZSM-5) 和氧化物 (Al_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2) 涂层为载体、堇青石蜂窝陶瓷为基体、贵金属铂 (Pt) 为活性组分, 制备了 Pt/载体/堇青石整体式催化剂. 利用 XRD、SEM、TEM 和 XPS 等表征手段, 对催化剂的结构与性质进行了分析. 探讨了在氢气体积分数为 2.5% 的环境中, 不同载体、不同 Pt 负载量对氢气低温催化燃烧反应性能的影响. 研究表明: 以 HZSM-5 为载体的整体式催化剂性能最优, 这与催化剂活性层黏结性良好、Pt 在该载体上的分布良好及其粒径均匀有关; 以 SiO_2 为载体的催化剂性能最差, 测试显示这种载体上 Pt⁰ 种类含量最少, 且 Pt 负载不牢; Pt 负载量为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Pt/HZSM-5/堇青石整体式催化剂的催化活性较好; Pt 负载量为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及以上时, 整体式催化剂均能在室温下快速起燃, 并实现氢气转化率为 100%.

关键词: 整体式催化剂; 堇青石; 负载量; 铂; 氢气低温催化燃烧; H 型分子筛-5

中图分类号: TQ426 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-7775(2023)02-0207-06

引文格式: 周颖, 唐爱坤, 倪强, 等. 不同载体 Pt 基整体式催化剂对氢气低温反应性能的影响[J]. 江苏大学学报(自然科学版) 2023, 44(2): 207-212, 220.

Effect of Pt – based monolithic catalysts with different support on low temperature reaction performance of hydrogen

ZHOU Ying, TANG Aikun, NI Qiang, LI Chong

(School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: A monolithic catalyst Pt/support/cordierite was prepared with hydrogen zeolite sieve molecular-5 (HZSM-5) and oxides (Al_2O_3 , TiO_2 and SiO_2) coating as support, cordierite as matrix and Pt as active component. The structure and properties of the catalyst were characterized by XRD, SEM, TEM and XPS. The effects of carriers and Pt loads on the catalytic reaction performance of hydrogen in low temperature were investigated when the volume concentration of hydrogen is 2.5%. The results show that the monolithic catalyst supported by HZSM-5 has the best performance, which is related to the good adhesion of the active layer, the good distribution of Pt and the uniform particle size. The catalyst with SiO_2 as support shows the worst performance, because the support has the least Pt⁰ with weak Pt load. Pt/HZSM-5/cordierite monolithic catalyst shows better catalytic activity when the load of Pt is $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. With Pt load of $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and more, Pt/HZSM-5/cordierite monolithic catalyst can rapidly set

收稿日期: 2021-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51676088)

作者简介: 周颖(1994—), 女, 四川成都人, 硕士研究生(zcoquer@163.com), 主要从事低温催化燃烧研究.

唐爱坤(1981—), 男, 江苏盐城人, 教授(tycoon@ujs.edu.cn), 主要从事微尺度燃烧及微型动力系统、低温催化燃烧、新能源汽车热管理、相变储能等研究.

up even at room temperature and achieve 100% conversion.

Key words: monolithic catalyst; cordierite; load; Pt; low temperature catalysis combustion of hydrogen; HZSM-5

氢气作为全球向低碳经济转型的重要能源,具有清洁无碳、能源密度高、制备形式多样等特点,被认为是21世纪最具发展潜力的可持续能源载体。氢气是一种小分子气体,在储存、运输、使用中极易泄露,产生易燃易爆混合物,阻碍其在生产、生活中的大规模应用。氢气催化燃烧被认为是解决氢气泄露最有效的手段,因为氢气催化燃烧只发生在催化剂表面,不需点火引燃,无火焰闪回,不会产生 NO_x 等有害气体,因而更加安全、可控,在低浓度氢气转化方面也具有独特优势。目前氢气催化反应的催化剂主要有2类,一类是以单金属氧化物和复合金属氧化物为代表的非贵金属催化剂,另一类是指铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)等贵金属催化剂。非贵金属催化剂具有优异的中高温催化性能,而贵金属催化剂的低温催化性能更优。贵金属中Pt是催化效果最好、应用最广的催化氧化剂,因其独特的催化活性和选择性而被公认为氢气催化的最佳贵金属催化剂^[1]。此外,Pt的资源储备明显高于Pd和Rh,价格相对更低,成本优势巨大。 Al_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2 等氧化物是Pt基催化剂的常用载体。文献[1]制备了2%Pd/ Al_2O_3 催化剂,用于核反应堆氢气被动自催化复合器中,在干燥环境中对氢气和氧气的燃烧反应表现出良好的活性。文献[2]在蜂窝陶瓷上制备了1%Pt/ MgAl_2O_4 催化剂,在氢气低温催化方面表现出很高的活性。此外,以 Co_3O_4 - ZrO_2 、金属丝网、不锈钢网、SiC、金属泡沫为载体的催化剂也相继被开发^[3-4]。

然而,鉴于贵金属的成本较高,通过进一步优化Pt基催化剂以降低Pt用量的研究具有重要的工程意义。目前提高低含量贵金属催化剂催化性能的有效方法是采用高比表面积的先进载体材料来提高活性元素的分散度。文献[5-6]研究表明:沸石分子筛-5(zeolite sieve molecular-5 ZSM-5)具有比表面积大、吸附容量大、微孔通道连通、水热稳定性好等优点,是一种优良的催化剂载体;ZSM-5分子筛骨架可以引入各种金属原子,分子筛的孔道和孔洞中也可锚定金属或金属氧化物簇。在工业上一般会采用整体式催化剂,因为其内外扩散阻力小,有利于提高整体反应速率。其中,蜂窝状堇青石整体式催化剂具有易于成型、机械强度高、床层压降小、装卸简便和利用率高等优点,已被广泛应用于汽车尾气

净化器。

为此,笔者所在课题组以堇青石为基体,引入在甲烷催化^[7]、甲苯催化^[5]、一氯甲烷催化^[8]等方面都有优异表现的ZSM-5为载体,探讨降低氢气低温催化剂中Pt负载量(即催化剂中贵金属Pt的质量分数)的可能性,及催化剂在贵金属低负载量下的性能表现。同时对比以 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 和H型分子筛-5(hydrogen zeolite sieve molecular-5, HZSM-5)为载体的4种不同催化剂,结合XRD、SEM、TEM和XPS等表征方法,对催化剂载体成分、表观结构和性能表现之间关系进行系统了解,为后期Pt基整体式催化剂的设计与优化提供参考。

1 催化剂制备及测试方法

1.1 试验材料

400目堇青石($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$)购自凯龙蓝烽新材料科技有限公司。 H_2PtCl_6 、钛酸四丁酯、冰乙酸和无水乙醇均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。分子筛购自南开大学催化剂厂。

1.2 催化剂制备

1.2.1 涂层浆料制备

1) 铝溶胶制备。取一定量拟薄水铝石于烧杯中,按比例加入去离子水,大力搅拌1h,在此过程中缓慢加入适量稀硝酸,使pH值维持在3.5,继续搅拌反应一段时间后形成稳定的氧化铝溶胶。

2) 钛溶胶制备。将30 mL无水乙醇、10 mL钛酸四丁酯和5 mL冰醋酸混合形成溶液A,2 mL水和20 mL无水乙醇混合形成溶液B,然后将溶液B逐滴加到溶液A中,40℃机械搅拌6h,形成钛溶胶。

3) 分子筛浆料制备。将分子筛、黏合剂、增稠剂按一定比例混合,再加入适量去离子水,将混合物放入磁力搅拌器中搅拌3h。

4) 硅溶胶购自山东优索化工科技有限公司。

1.2.2 整体式催化剂制备

1) 预处理。将堇青石基体放入去离子水中,超声清洗30min;然后放入120℃干燥箱中干燥2h;最后在500℃马弗炉中煅烧2h,目的是去除杂质。

2) 涂层负载。将处理好的堇青石分别浸入铝溶

胶、硅溶胶、钛溶胶和分子筛浆料中,浸渍 1 min 后匀速提拉,用空压机吹去堇青石孔道内残余浆料;随后将样品放入 120 °C 干燥箱中干燥 2 h;最后在 500 °C 马弗炉中煅烧 4 h. 重复上述过程,直至达到所需负载量 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

3) 活性组分的负载. 采用等体积法浸渍. 将涂覆好载体的堇青石浸渍到配置好的氯铂酸溶液中,在 100 °C 温度下加热 12 h,然后 120 °C 下干燥 2 h,500 °C 下煅烧 3 h.

1.3 催化剂性能测试

氢气燃烧性能测试流程示意图如图 1 所示,实验台架包含供气系统、固定床催化燃烧器和尾气分析仪 3 个部分. 反应气为氢气-空气混合气,其中氢气体积分数为 2.5%,混合气流速为 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,空速(即单位时间、单位体积催化剂处理的总气体量)为 $3.4 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$. 燃烧器为内置直径为 25 mm 石英管的固定床燃烧器,将整体式催化剂(直径为 15 mm,长为 20 mm)包裹玻璃布,并放置于管中央.

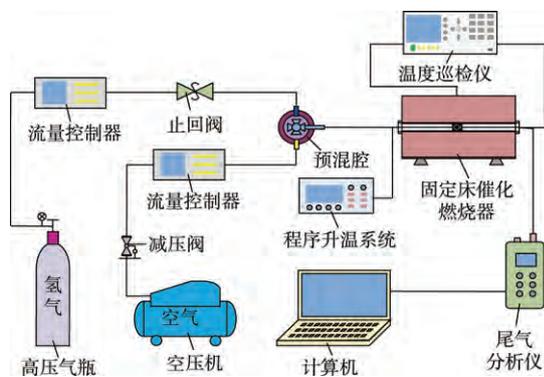


图 1 氢气燃烧性能测试流程图

采用尾气分析仪在线测试排气浓度. 在催化床层进、出口处和加热炉中设置热电偶,检测进、出气温度和炉膛温度. 为降低催化反应产生的热量对温度的影响,选取进口温度作为反应温度,并在进口处将热电偶并联到程序升温控制器上,从而实现对进口温度的控制.

通过反应前后氢气体积分数的变化来计算氢气的转化率,即

$$X = \frac{q_{in}\varphi_{in} - q_{out}\varphi_{out}}{q_{in}\varphi_{in}} \times 100\%$$

式中: X 为氢气转化率; q_{in} 和 q_{out} 分别为气体进、出口流量; φ_{in} 和 φ_{out} 分别为氢气的进、出口体积分数.

1.4 催化剂表征

利用 X 射线衍射仪(日本 Rigaku Ultima IV 型衍射仪, XRD) 测试催化剂材料的晶相结构. 试验采

用铜靶 $K\alpha$ 射线,测试电压为 40 kV,测试电流为 40 mA,扫描范围 2θ 为 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 利用扫描电子显微镜(日本日立公司 SN-3400N 型 SEM) 拍摄样品的表面形貌,在观察之前,需用离子溅射仪在样品表面喷涂 1 层金薄膜,使样品导电. 采用透射电子显微镜(型号 JEOL JEM 2100F, TEM) 测定催化剂的颗粒形貌和尺寸,仪器工作电压为 120 kV. 采用 X 射线光电子能谱仪(ThermoFisher 公司 ESCALAB250 型 XPS) 考察催化剂表面 Pt 的化合价和各价态 Pt 原子数分数,仪器的激发光源为 Al $K\alpha$ X 射线(X 射线光电子能量为 1486.6 eV),操作电压为 15 kV,电流为 10 mA.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 涂层成分分析

为了避免堇青石基体衍射峰的干扰,笔者不直接在蜂窝陶瓷载体上对涂层进行 XRD 测试,而是将涂层溶胶、涂层浆料在同样条件下干燥焙烧得到系列样品. 涂层载体 XRD 谱图如图 2 所示.

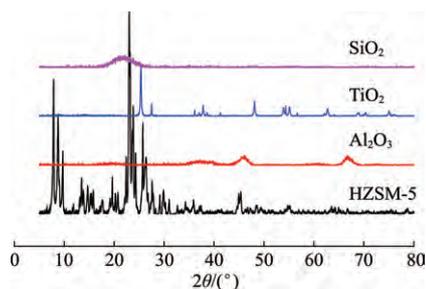


图 2 涂层载体 XRD 谱图

图 2 中, HZSM-5 曲线在 $2\theta = 23.14^\circ$ 、 23.77° 、 25.65° 处出现较强的 XRD 衍射峰,并在 45.00° 左右出现双肩峰,呈现典型的 MFI 拓扑结构^[5,7]; Al_2O_3 曲线在 $2\theta = 37.54^\circ$ 、 45.66° 、 66.60° 处有明显的 3 个衍射峰,为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰^[9],说明铝溶胶制备成功;经过 PDF 卡片对比发现, TiO_2 载体中存在结晶良好的锐钛矿相(PDF#99-0008)与金红石相(PDF#21-4276); SiO_2 曲线出现很明显的 SiO_2 弥散峰.

2.1.2 催化剂表面形貌与结构

SEM 有助于了解不同涂层载体催化剂的表面形貌差异,堇青石 SEM 形貌分析结果如图 3 所示. 由图 3 可知:空白堇青石表面粗糙,有较多小气孔,有利于载体涂层粘附,大孔较少,不利于气体扩散;

剖面图立体呈现了载体与基体结构的关系,表明 HZSM-5 薄薄地负载在堇青石壁面上;在 Pt/HZSM-5/堇青石催化剂中, HZSM-5 颗粒呈椭球状均匀地沉积在堇青石表面,颗粒之间排列松散,孔道结构发达,有利于气体分子的吸附和扩散,从而使反应物分子与活性中心充分接触,提高了反应效率;以

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 、 SiO_2 为载体的催化剂表面都存在或多或少的裂纹,其中 Pt/ TiO_2 /堇青石表面最多,这种煅烧所造成的裂纹表面利于催化剂表面立体结构的生成,增加反应气体分子与活性中心的接触,促使更多反应活性位点暴露,被认为有利于催化活性离子的吸附^[10].

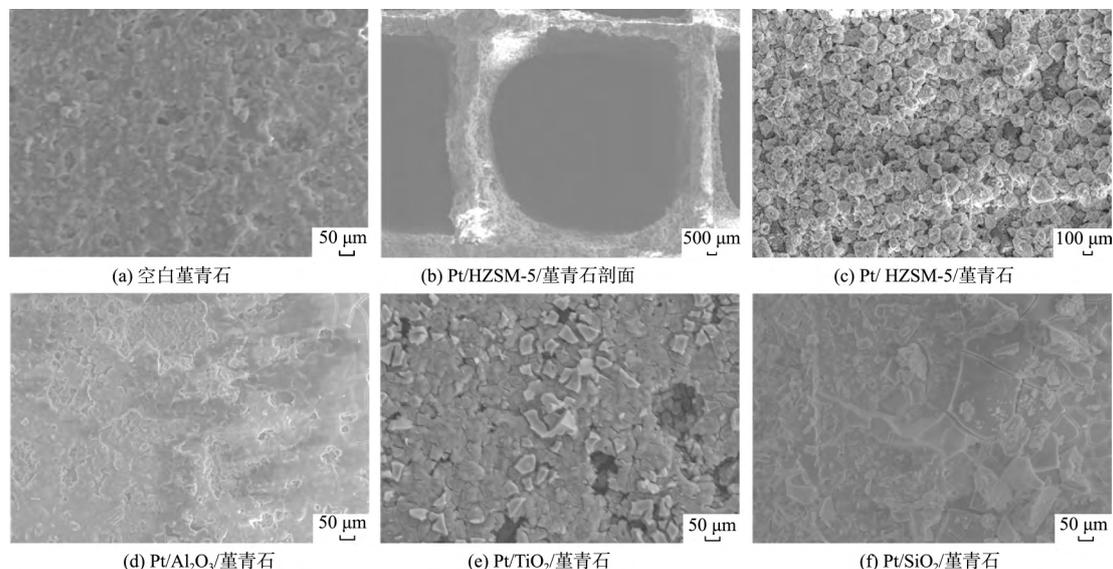


图3 堇青石 SEM 形貌图

通过 TEM 测试可获得更具体的关于制备样品形貌和组成的信息,从而了解催化活性组分 Pt 的负载情况.图 4 为 Pt/HZSM-5/堇青石上 Pt 的粒径分布情况.

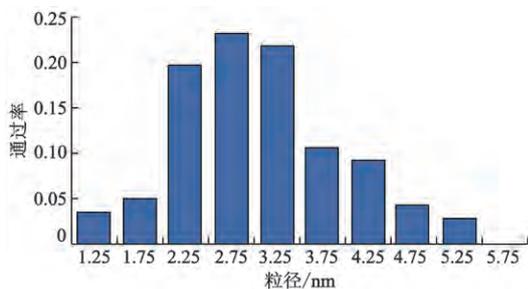


图4 Pt/HZSM-5/堇青石上 Pt 的粒径分布情况

由图 4 可知,在 Pt/HZSM-5/堇青石上, Pt 粒子形貌均匀,分布良好,平均粒径约为 3.05 nm, Pt 纳米颗粒尺寸与结构直接影响其活化氢气的能力^[4].

图 5 为 4 种整体式催化剂的 TEM 图.图 5a - c 显示 Al_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2 载体颗粒附着于堇青石基体上,图中平行条纹结构为堇青石的微观结构,上面附着的粒子是对应涂层结构.3 个样品与 Pt/HZSM-5/堇青石制样完全相同,但未捕捉 Pt 粒子.堇青石载体的暴露说明在制样的研磨、清洗过程中, Pt 与 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等载体涂层均存在大量脱落,说明这 3 种催化剂中活性组分 Pt、载体和基体之间的黏结性和整个催化体系的稳定性不如 Pt/HZSM-5/堇青石催化剂, HZSM-5 能够很好地固定活性金属.

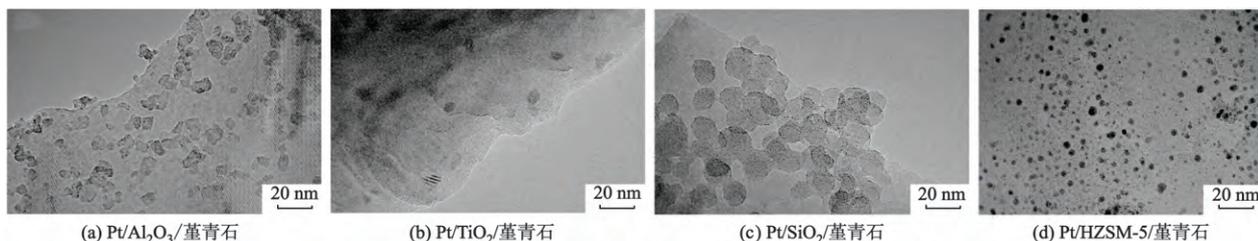


图5 4 种整体式催化剂的 TEM 图

Pt^{2+} 和 Pt^0 是 Pt 元素在 Pt 基催化剂中的 2 种存在形式. Pt^0 是催化燃烧反应的主要活性中心,在 Pt

基催化剂中 Pt^0 原子数分数越多, 催化剂活性越好^[11]. 对 4 种不同涂层载体的催化剂 Pt 4f 轨道进行 XPS 图谱分析, 结果如图 6 所示. Pt 4f 光谱由

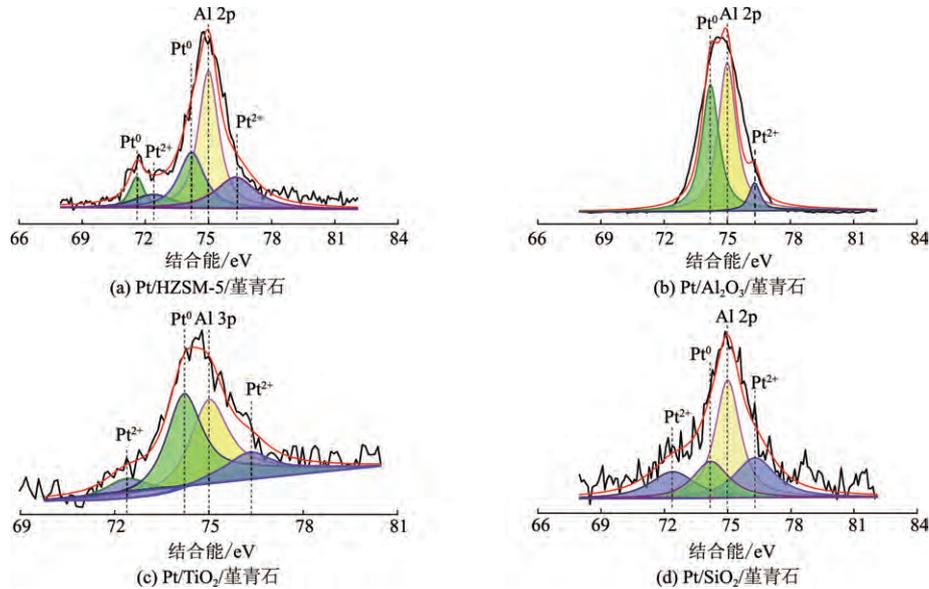


图 6 不同涂层载体的催化剂 Pt 4f 轨道 XPS 图谱

所有样品中都存在 Al 元素, 故认为结合能为 75.0 eV 的峰属于 Al^{3+} ^[12], 结合能为 71.6、74.2 eV 的峰属于 Pt^0 ^[13], 结合能为 72.4、76.3 eV 的峰属于 Pt^{2+} ^[4, 14]. 通过对 Pt 4f 的分谱积分可得出 Pt/HZSM-5/堇青石、Pt/ Al_2O_3 /堇青石、Pt/ TiO_2 /堇青石和 Pt/ SiO_2 /堇青石 4 个样品的 Pt 中 Pt^0 原子数分数分别为 51.05%、87.70%、66.37% 和 33.67%. Pt^0 原子数分数越高, 催化剂的氢气催化性能越高, 而对于 Pt/HZSM-5/堇青石催化剂而言, 其 Pt^0 不是最多, 催化性能却是最优的. 这是因为 XPS 是一种典型的表面分析手段, 其所测 Pt^0 原子数分数仅为其表面参数情况. HZSM-5 分子筛比表面积大, 相较于 Al_2O_3 、 TiO_2 等载体材料具有更多的孔隙结构, 其内部可能存在更多的 Pt^0 . 此外, 催化剂的性能除与 Pt^0 原子数分数相关, 还与催化剂的吸附氧、晶格氧、体晶格氧的数量以及催化剂是否烧结团聚等因素有关.

2.2 催化剂的活性评价

2.2.1 Pt 负载量对催化活性的影响

图 7 为不同 Pt 负载量下, 以硅铝摩尔比 (即氧化硅与氧化铝的摩尔比) 为 25 的 HZSM-5 作为载体的催化剂氢气低温催化燃烧性能曲线对比. 由图 7 可知, 通入混合气体后, Pt 负载量为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及以上的催化剂均能在室温 ($28 \text{ }^\circ\text{C}$) 下自发起燃 (未启动电炉), 燃烧放出的热量进一步促进自身燃烧, 使氢气迅速转化完全, 催化剂床层温度在 1 000 s 内

Pt 4f 7/2 和 4f 5/2 这 2 对双峰组成, 在电子的结合能为 67.0 ~ 79.0 eV 时, Al 2p 的峰值与 Pt 4f 5/2 轨道的峰值有重叠^[12].

升到 $150.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右.

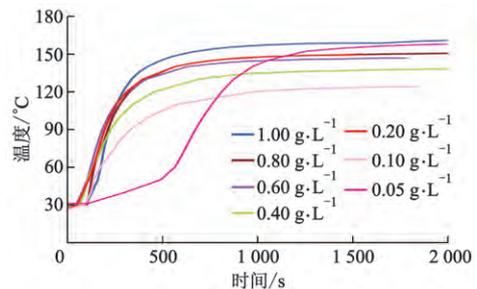


图 7 Pt 负载量对氢气低温催化燃烧性能影响的曲线对比

持续通气, 催化放热足以维持自身燃烧, 床层温度稳定, 转化率保持 100%. Pt 负载量较少, 仅为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 需要较长时间积蓄热量. 试验同时测试了 Pt 负载量为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的整体式催化剂, 在同样的室温条件下, 10 min 未能自发启动催化燃烧. 说明 Pt 负载量对催化燃烧有较大影响. Pt 负载量越高, 反应升温速度越快, 负载量达到阈值时, 对升温速率影响最明显. 根据性能测试, $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pt 负载量是 HZSM-5 分子筛催化剂可以实现室温催化的最低负载量. 后续研究中维持这一贵金属负载量, 并将 Pt 基催化剂负载于其他载体, 进一步探讨不同载体催化剂的低温催化燃烧性能.

2.2.2 不同载体涂层催化剂的性能对比

图 8 为以 HZSM-5、 Al_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2 为载体的

Pt 基整体式催化剂中氢气转化率与温度之间的关系曲线,其中温度指进口温度.所有催化剂中 Pt 的负载量均为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,HZSM-5 硅铝摩尔比为 25.

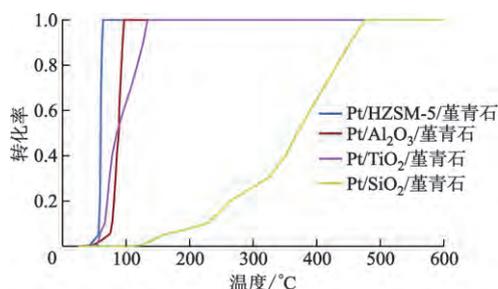


图8 不同载体的 Pt 基整体式催化剂中氢气转化率与温度之间的关系曲线

由图8可知4种催化剂氢气催化性能由强到弱依次为 Pt/HZSM-5/堇青石、Pt/Al₂O₃/堇青石、Pt/TiO₂/堇青石和 Pt/SiO₂/堇青石.结合上文结构表征发现,催化剂中 Pt 粒子的分散情况及粒径尺寸对催化性能起主要作用,堇青石上生长的 HZSM-5 结构有利于 Pt 的负载和气体扩散,对促进反应起积极作用.故 Pt/HZSM-5/堇青石在 63.7 °C 左右便可使氢气的转化率达到 100%.催化剂中 Pt⁰ 负载量最少的 Pt/SiO₂/堇青石催化性能最差,400.0 °C 左右才达到 50% 的氢气转化率.这是因为其过于致密的光滑涂层在贵金属低负载量的情况下不利于贵金属的分布和活性位点的暴露,活性组分容易进入孔道内部而被覆盖^[15].

3 结论

1) 以硅铝摩尔比为 25 的 HZSM-5 作为催化剂载体涂层时,Pt 负载量为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及以上的催化剂均可实现室温(28 °C)下起燃,并在无外热源情况下维持催化反应.

2) Pt/SiO₂/堇青石、Pt/TiO₂/堇青石、Pt/Al₂O₃/堇青石和 Pt/HZSM-5(25)/堇青石(硅铝摩尔比为 25)4 种催化剂中,Pt/HZSM-5(25)/堇青石具有最佳氢气低温催化性能,HZSM-5 分子筛涂层有利于 Pt 在催化剂表面的分散,促进氢气低温催化反应.

参考文献(References)

[1] DARIF B, OJALA S, PIRAULT-ROY L, et al. Study on the catalytic oxidation of DMDS over Pt-Cu catalysts supported on Al₂O₃, AlSi₂₀ and SiO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 24–33.

- [2] ZHANG C M, ZHANG J, MA J X. Hydrogen catalytic combustion over a Pt/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/MgAl₂O₄ mesoporous coating monolithic catalyst [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(17): 12941–12946.
- [3] DU PREEZ S P, JONES D R, WARWICK M E A, et al. Thermally stable Pt/Ti mesh catalyst for catalytic hydrogen combustion [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(33): 16851–16864.
- [4] ARZAC G M, MONTES O, FERNÁNDEZA A, et al. Pt-impregnated catalysts on powdery SiC and other commercial supports for the combustion of hydrogen under oxidant conditions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 391–399.
- [5] YANG D Y, FU S Y, HUANG S S, et al. The preparation of hierarchical Pt/ZSM-5 catalysts and their performance for toluene catalytic combustion [J]. Microporous and Mesoporous Materials, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109802.
- [6] LUO L, WANG S, FAN C, et al. Promoting effect of alkali metal cations on the catalytic performance of Pd/H-ZSM-5 in the combustion of lean methane [J]. Applied Catalysis A: General, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117678.
- [7] FAN C, YANG L, LUO L, et al. A highly active Pd/H-ZSM-5 catalyst in lean methane combustion prepared via a sol-gel method and treated by reduction-oxidation [J]. New Journal of Chemistry, doi: 10.1039/D0NJ00212G.
- [8] ZHANG R D, ZHANG B, SHI Z Y, et al. Catalytic behaviors of chloromethane combustion over the metal-modified ZSM-5 zeolites with diverse SiO₂/Al₂O₃ ratios [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, doi: 10.1016/j.molcata.2014.11.019.
- [9] WU M, WANG X Y, DAI Q G, et al. Low temperature catalytic combustion of chlorobenzene over Mn-Ce-O/γ-Al₂O₃ mixed oxides catalyst [J]. Catalysis Today, 2010, 158(3): 336–342.
- [10] HUANG H F, JIN L L, LU H F, et al. Monolithic CrV/TiO₂/cordierite catalysts prepared by in-situ precipitation and impregnation for low-temperature NH₃-SCR reactions [J]. Catalysis Communications, 2013, 34: 1–4.
- [11] GIARRATANO F, ARZAC G M, GODINHO V, et al. Nanoporous Pt-based catalysts prepared by chemical dealloying of magnetron-sputtered Pt-Cu thin films for the catalytic combustion of hydrogen [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 235: 168–176.

- ment's efficiency in cold-starts [J]. *Applied Thermal Engineering*, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2019.114702.
- [7] LAN S, SMITH A, STOBART R, et al. Feasibility study on a vehicular thermoelectric generator for both waste heat recovery and engine oil warm-up [J]. *Applied Energy*, 2019, 242: 273–284.
- [8] LI G N, ZHENG Y Q, HU J G, et al. Experiments and a simplified theoretical model for a water-cooled, stove-powered thermoelectric generator [J]. *Energy*, 2019, 185: 437–448.
- [9] WANG S X, XIE T X, XIE H X. Experimental study of the effects of the thermal contact resistance on the performance of thermoelectric generator [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 130: 847–853.
- [10] LIAO M J, HE Z, JIANG C P, et al. A three-dimensional model for thermoelectric generator and the influence of Peltier effect on the performance and heat transfer [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 133: 493–500.
- [11] FAN S F, GAO Y W. Numerical simulation on thermoelectric and mechanical performance of annular thermoelectric generator [J]. *Energy*, 2018, 150: 38–48.
- [12] KARANA D R, SAHOO R R. Influence of geometric parameter on the performance of a new asymmetrical and segmented thermoelectric generator [J]. *Energy*, 2019, 179: 90–99.
- [13] 吕霄, 陈家伟, 刘聪, 等. 半导体温差发电片的研究 [J]. *通信电源技术* 2019, 36(7): 17–18, 22.
LYU X, CHEN J W, LIU C, et al. Research on semiconductor thermal power generator [J]. *Telecom Power Technology*, 2019, 36(7): 17–18, 22. (in Chinese)

(责任编辑 赵 鸥)

—————
 (上接第 212 页)

- [12] HUANG S S, YANG D Y, TANG Q X, et al. Pt-loaded ellipsoidal nanozeolite as an active catalyst for toluene catalytic combustion [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110292.
- [13] ZHAO P P, CHEN J, YU H B, et al. Insights into propane combustion over MoO₃ promoted Pt/ZrO₂ catalysts: the generation of Pt-MoO₃ interface and its promotional role on catalytic activity [J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 391: 80–90.
- [14] LIANG Y L, DING X M, DAI J Y, et al. Active oxygen-promoted NO catalytic on monolithic Pt-based diesel oxidation catalyst modified with Ce [J]. *Catalysis Today*, 2019, 327: 64–72.
- [15] 金其奇, 谢峻林, 李凤祥, 等. 涂层组分对堇青石脱硝催化剂性能的影响 [J]. *化工进展*, 2019, 38(3): 1411–1418.
JIN Q Q, XIE J L, LI F X, et al. Performance of structured cordierite catalysts with different coatings for NH₃-SCR [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(3): 1411–1418. (in Chinese)

(责任编辑 赵 鸥)