

硫脲作硫源制备过渡金属磷硫化物 电解水析氢催化剂

孟利红, 胡洋, 李翔*, 盛强

(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:以过渡金属磷酸盐和硫脲混合物为前驱体,采用传统的程序升温还原方法制备了 Ni_2P 、 Co_2P 、 MoP 和 WP 等过渡金属磷硫化物的磷硫化物活性相。第 VIB 族的 Mo 和 W 等过渡金属的磷硫化物活性相中硫/金属比高于第 VIII 族的 Ni 和 Co 的磷硫化物活性相。硫脲是较为理想的硫源,以其作硫源制备的磷硫化物在酸性条件下 ($0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$) 催化电解水析氢 (HER) 活性高于相应不含硫的过渡金属磷硫化物,硫的引入对 Ni_2P 催化剂的 HER 活性促进作用尤为显著。第 VIB 族 Mo 和 W 的磷硫化物及磷硫化物 HER 活性都高于第 VIII 族的 Ni 和 Co 的磷硫化物和磷硫化物。

关键词:过渡金属磷硫化物;过渡金属磷硫化物;硫脲;过渡金属磷酸盐;电解水析氢

中图分类号:TQ116.2+1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0114-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.025

Preparation of transition-metal phosphosulfide with thiourea as sulfur source and its usage as catalysts for hydrogen evolution

MENG Li-hong, HU Yang, LI Xiang*, SHENG Qiang

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Phosphosulfides active phases of Ni_2P , Co_2P , MoP , and WP are prepared by means of conventional temperature-programmed reduction method with mixtures of transition-metal phosphates and thiourea as precursors. The ratios of sulfur/metal in phosphosulfides active phases based on VIB transition-metal (Mo and W) are higher than that in phosphosulfides active phases based on VIII transition-metal (Ni and Co). Thiourea is an ideal sulfur source. Transition-metal phosphosulfides obtained with thiourea as sulfur source exhibits higher activity in hydrogen evolution reaction (HER) under acidic condition ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) than the corresponding transition-metal phosphides without sulfur. The promoting effect of sulfur shows more pronounced for Ni_2P . HER activities of VIB transition-metal (Mo and W) phosphides and phosphosulfides are higher than those of VIII transition-metal (Ni and Co) phosphides and phosphosulfides.

Key words: transition-metal phosphide; transition-metal phosphosulfide; thiourea; transition-metal phosphate; hydrogen evolution reaction

氢气具有资源丰富、无污染、可再生、能量密度高等优点,是 21 世纪最具发展潜力的清洁能源载体。目前制氢的主要途径包括化石资源制氢、水分解制氢、生物技术制氢和太阳能制氢等,其中,石油、煤炭和天然气等化石资源是制氢的主要原料^[1],但是这种制氢方式不仅要消耗不可再生的化石资源,而且会产生大量的温室气体并造成环境污染,而利用风电能和水电能等清洁可再生能源以及三弃(弃水、弃风和弃光)产生的电能通过电解水制取洁净“绿氢”,则是未来制氢技术的发展方向。

电解水制氢包括了阴极析氢和阳极析氧两个反

应。析氢反应较为缓慢,特别是在工业生产中大电流密度下存在较严重的阴极极化现象,会极大降低电能到化学能的能量转化效率。而电催化析氢反应 (HER) 在催化剂的作用下,可以大幅度降低析氢过电位,具有能耗低、效率高、环境友好等优点。HER 可以在酸性、中性或碱性条件下进行。碱性条件下 HER 动力学非常慢,其活性比酸性条件下低 2~3 个数量级^[2]。酸性条件下设备和金属催化剂腐蚀比较严重,要求催化剂有良好的稳定性。贵金属 Pt 催化剂不仅起始过电位低,并且具有优异的活性和酸性条件下的稳定性,是目前性能最好的 HER 催化

收稿日期:2022-03-25;修回日期:2022-05-23

基金项目:国家自然科学基金(21673029, 22108207);天津市自然科学基金重点项目(19JCZDJC31700);重质油国家重点实验室开放基金(SKLOP202002003);重质油国家重点实验室开放课题

作者简介:孟利红(1997-),女,硕士生,研究方向为加氢精制和电催化析氢,2339110896@qq.com;李翔(1973-),男,博士,教授,研究方向为加氢、加氢精制和氢能等,通讯联系人,lixiang@tust.edu.cn。

剂^[3];但贵金属价格昂贵、储量低,难以大规模应用,亟待研制和开发高性能非贵金属 HER 催化剂。在非贵金属 HER 催化剂中,以 Ni₂P、Co₂P、MoP 和 WP 为代表的过渡金属磷化物有着较低过电位、很高的活性和酸性条件下的稳定性,构成了一类高性能 HER 催化剂^[4-5]。Cabán-Acevedo 等^[6]对 MoP 进行了硫化,发现硫化后的 MoP 表现出很高的 HER 活性和稳定性,显著优于不含硫的磷化钼(MoP)催化剂,是当时在强酸性条件下活性最高的非贵金属催化剂之一。Prins 等^[7]也发现含硫的 CoP 在酸性条件下的 HER 性能优于金属硫化物和磷化物。

目前含硫的过渡金属磷化物多是采用 H₂S 或有机含硫化合物作为硫化剂制得;H₂S 属剧毒气体,难以工业应用,其他硫化方法会增加催化剂制备成本。程序升温还原(TPR)过渡金属磷酸盐前驱体则是制备过渡金属磷化物最常用的方法^[7]。本文以 Ni、Co、Mo 和 W 等过渡金属磷酸盐与硫脲混合物作前驱体,采用常规 TPR 的方法制备了过渡金属磷硫化物催化剂。它们在酸性条件下的 HER 活性显著优于相应的磷化物催化剂,为高性能过渡金属磷化物 HER 催化剂的开发提供了新方法。

1 实验

1.1 原料

六水合硝酸镍、六水合硝酸钴、钼酸铵、钨酸铵、磷酸氢二铵(分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司,质量分数 5% Nafion 购自阿法埃莎(中国)化学有限公司,异丙醇(分析纯)购自凯马特(天津)化工科技有限公司。

1.2 催化剂及其前驱体的制备

采用共沉淀法制备 Ni₂P、Co₂P、MoP 和 WP 等过渡金属磷化物的磷酸盐前驱体,在这些前驱体中,P/Ni、P/Mo 和 P/W 摩尔比为 1,而 P/Co 摩尔比为 0.5。分别称取 5.60 g 的钨酸铵、3.90 g 的六水合硝酸镍、2.37 g 的钼酸铵和 2.70 g 的六水合硝酸钴溶于 15 mL 去离子水中,形成溶液 A;然后按照相应的磷/金属(P/M)摩尔比称取计量的磷酸氢二铵溶于 10 mL 去离子水中,形成溶液 B;室温下边搅拌边将溶液 B 逐滴滴加到 A 溶液中;滴加完毕后,继续搅拌 30 min,再快速将溶液中的大量水分蒸干;之后在烘箱中 120℃ 干燥,然后在马弗炉中 500℃ 焙烧 3 h,得到催化剂的磷酸盐前驱体。

采用常规 TPR 方法还原磷酸盐前驱体制备过渡金属磷化物。称取 0.20 g 20~40 目的磷酸盐前

驱体置于 U 型石英管反应器中还原,氢气流量为 150 mL/min。制备 Ni₂P 和 Co₂P 时,升温程序如下:以 4℃/min 的速率由室温升温至 120℃ 并保持恒温 1 h,再以 10℃/min 的速率升温至 400℃,然后以 1℃/min 的速率升至最终还原温度 500℃,并保持 2 h。制备 MoP 和 WP 的升温程序为:以 2℃/min 的速率由室温升温至 400℃,再以 1℃/min 的速率升至 650℃,并保持 2 h。制得的未添加硫脲的催化剂记为 Ni₂P、Co₂P、MoP 和 WP。

采用常规 TPR 方法还原磷酸盐前驱体与硫脲的混合物制备过渡金属磷硫化物。将磷酸盐前驱体与一定量硫脲混合后研磨 15 min,并压片破碎至 20~40 目;称取 0.20 g 的混合物置于 U 型石英管反应器中还原,氢气流量为 150 mL/min。采用与相应过渡金属磷化物相同的程序升温还原制备磷硫化物催化剂。制得的添加硫脲的催化剂记为 Ni₂P-S、Co₂P-S、MoP-S 和 WP-S。

1.3 HER 性能测试

采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 1211 型电化学工作站,在三电极酸性(0.5 mol/L H₂SO₄)体系中进行电化学性能测试。以直径为 6 mm 的抛光玻碳电极(GCE)为工作电极,银/氯化银(Ag/AgCl)作参比电极,Pt 为对比电极,0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 为电解液。首先,将制备好的 10 mg 催化剂和 10 μL 的 Nafion 溶液分散于 1 mL 的异丙醇溶液中,超声作用 20 min,制备出均匀的油墨;再将制备的催化剂油墨滴至 GCE 电极上,室温下干燥。其中,催化剂的质量负载量均为 0.56 mg/cm²。

1.4 催化剂表征

采用日本岛津 XRD-6100 型 X-射线衍射仪(XRD)对钝化后的磷化物催化剂的晶相进行表征;使用 Cu-K_α 辐射源,Ni 滤波,管电压为 40 V,电流为 40 A;扫描角度为 5°~90°,扫描速度为 5(°)/min。采用 Thermo ESCALAB 250 X-射线光电子能谱仪(XPS)测定催化剂的表面硫元素含量及其化学状态;激发源为 Al K_αX 射线(1486.6 eV),真空度大于 5×10⁻⁶ Pa,分析模式为恒定能量模式;全谱和窄区高分辨谱扫描分别采用 100 和 20 eV,采用外来污染碳(284.6 eV)为基准进行荷电校正。

2 结果与讨论

2.1 表征

图 1 为制备的催化剂 XRD 谱图。与 Ni₂P、Co₂P、MoP 和 WP 等过渡金属磷化物的标准谱图对

照发现,制备的催化剂 XRD 谱图中只观察到归属于相应磷化物的特征衍射峰;添加硫脲后制备的催化剂 XRD 衍射峰强度低于未添加硫脲制备的催化剂,特别是第 VIII 族的 $\text{Ni}_2\text{P-S}$ 和 $\text{Co}_2\text{P-S}$ 特征衍射峰强度明显低于 Ni_2P 和 Co_2P 。根据 XRD 谱图分析可知,程序升温还原磷酸盐前驱体成功制备了相应的过渡金属磷化物催化剂;添加硫脲后不利于提高磷化物的结晶度,并且这一影响对第 VIII 族过渡金属磷化物的制备尤为显著。

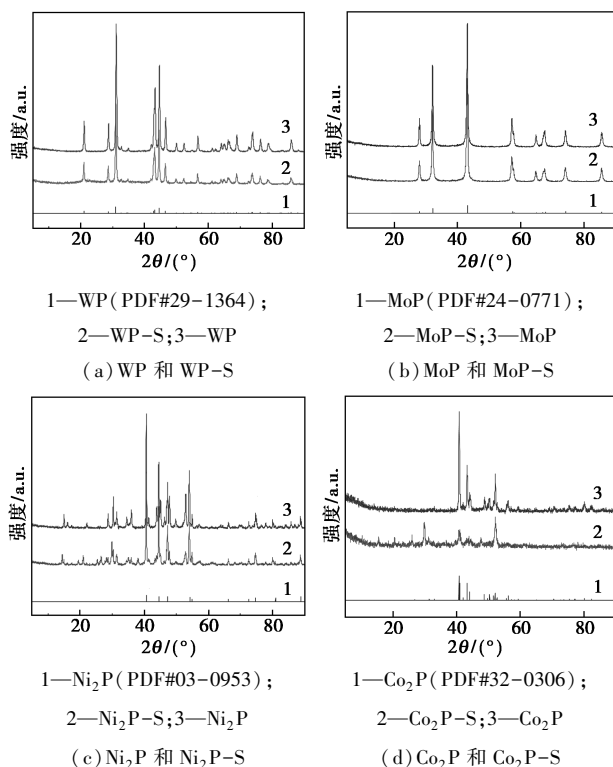


图 1 制备催化剂的 XRD 谱图

由于只在 $\text{Ni}_2\text{P-S}$ 、 $\text{Co}_2\text{P-S}$ 、 MoP-S 和 WP-S 等添加硫脲制备的磷化物中检测到硫,图 2 只显示了这些催化剂在 $\text{S } 2p$ 结合能范围的 XPS 谱图。如图 2 所示,这些催化剂表面硫物种表现为结合能在 161~162 eV 范围内的不对称宽峰;在 MoP-S 和 WP-S 等第 VI B 族的 XPS 谱图中,还在结合能 163 eV 左右观察到肩峰。这些硫物种与相应过渡金属磷硫化物活性相中 S 物种的 XPS 谱峰类似^[8-9],说明添加硫脲后在过渡金属磷化物表面都形成了磷硫化物活性相。以上结果还说明在磷硫化物中可能存在多种硫物种,并且第 VIII 族的过渡金属磷硫化物结构可能与第 VI B 族的过渡金属磷硫化物有区别,这都是有待研究的重要问题。由 XPS 确定的 $\text{Co}_2\text{P-S}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P-S}$ 、 MoP-S 和 WP-S 等催化剂表面硫/金属(S/M)摩尔比分别为 0.15、0.18、0.33 和

0.37,与前期研究结果一致^[10],第 VIII 族的过渡金属表面磷硫化物活性相中 S 含量低于第 VI B 族的过渡金属磷硫化物。

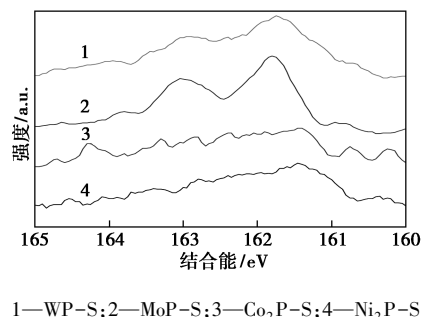
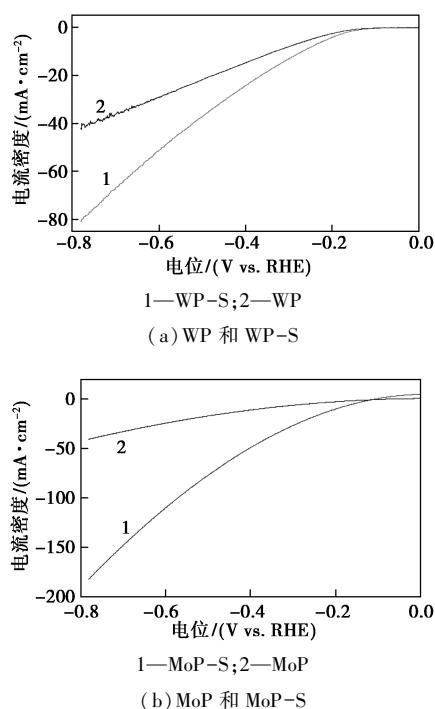


图 2 $\text{Ni}_2\text{P-S}$ 、 $\text{Co}_2\text{P-S}$ 、 MoP-S 和 WP-S 在 $\text{S } 2p$ 结合能范围的 XPS 谱图

2.2 HER 性能

在酸性条件(0.5 mol/L H_2SO_4)下测定了各催化剂催化 HER 的性能,相应的线性扫描伏安(LSV)曲线见图 3。未添加硫脲制备的催化剂活性按下列顺序递减: $\text{WP} > \text{MoP} > \text{Co}_2\text{P} > \text{Ni}_2\text{P}$, Ni_2P 的活性最低,这可能与制备 Ni_2P 时,在磷酸盐前驱体中加入过量的 P 有关。采用 TPR 方法还原具有化学计量 P/Ni 摩尔比为 0.5 的磷酸盐前驱体时,得到的是富金属的 Ni_{12}P_5 相^[11-12],因此制备 Ni_2P 时,前驱体中往往需要加入过量的 P,这些过量的 P 会抑制催化剂的活性^[12]。本文 Ni_2P 前驱体中 P/Ni 摩尔比为 1,高于化学计量的 P/Ni 摩尔比,而其他催化剂则按照化学计量的 P/M 摩尔比制备。



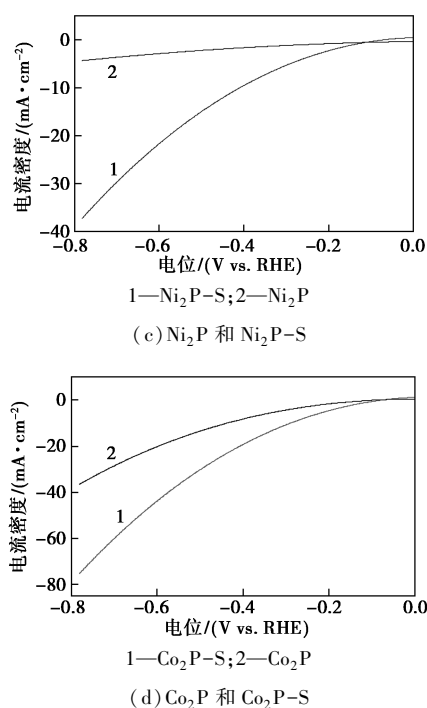


图3 不同催化剂酸性条件下催化HER的LSV图

在前驱体中加入硫脲制备的催化剂HER活性有了显著提高,说明磷硫化物活性相的HER性能显著优于磷化物。磷硫化物的活性顺序为: $\text{MoP-S} > \text{WP-S} > \text{Ni}_2\text{P-S} > \text{Co}_2\text{P-S}$ 。总的说来,第VIB族的过渡金属磷化物和磷硫化物活性高于第VIII族的磷化物和磷硫化物。S对 Ni_2P 催化剂活性的促进作用最为显著,如能按照化学计量的P/Ni摩尔比制备 Ni_2P 及 $\text{Ni}_2\text{P-S}$,则有可能进一步提高其HER活性。

以 Ni_2P 、 Co_2P 、 MoP 和 WP 等为代表的过渡金属磷化物是共价化合物,具有金属性质^[13-15]。它们是导体,有较高的硬度以及热稳定性和化学稳定性,可用于很多由金属催化的反应。Robinson等^[16]报道在喹啉的加氢脱氮(HDN)反应中, Ni_2P 催化剂的活性高于传统的 $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 硫化物催化剂。Li等^[17]采用氢气气氛下过渡金属磷酸盐前驱体程序升温还原方法制备了 MoP ,并发现其具有良好的加氢脱硫(HDS)性能和稳定性。伴随制备方法的突破,人们开始对过渡金属磷化物工业催化剂进行深入研究,早期研究主要围绕这些过渡金属磷化物HDS和HDN等性能开展,发现它们的本征反应活性高于工业硫化物催化剂,形成了一族重要的加氢精制催化剂;另外过渡金属磷化物在HDS过程中还表现出独特的催化性能,即在反应的初始阶段其活性随反应时间非但不下降反而有所增

加^[18]。能谱^[19]、光谱^[20]以及DFT计算^[21]等都表明,在HDS反应过程中,硫嵌入到过渡金属磷化物中形成了新的含硫活性相,即所谓的“磷硫化物(phosphosulfide)”相。

Liu等^[22]通过DFT计算发现, Ni_2P 的(001)面有适宜的氢结合强度并且催化剂热稳定性良好,是一种潜在的可替代Pt的HER催化剂。Popczun等^[23]用实验检验了上述理论预测,发现 Ni_2P 在酸性条件下的确表现出很高的HER活性。Cabán-Acevedo等^[6]也报道了Co的磷硫化物在酸性条件下HER性能优于金属硫化物和磷化物。可以看出,这些磷硫化物催化剂的制备和反应过程涉及到剧毒气体或硫与磷的排放,难以用于工业催化剂制备。硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)为白色固体,无刺激性气味,热分解后几乎无残留杂质。本研究结果表明,硫脲是制备过渡金属磷硫化物的理想硫源。

3 结论

以过渡金属磷酸盐和硫脲混合物作前驱体,采用TPR方法制备了 Ni_2P 、 Co_2P 、 MoP 和 WP 等过渡金属的磷硫化物活性相。这些过渡金属磷硫化物活性相中可能含有多种硫物种。 MoP 和 WP 等第VIB族的过渡金属磷硫化物结构可能与第VIII族的 Ni_2P 和 Co_2P 不同。 MoP-S 和 WP-S 的表面S/M摩尔比高于 $\text{Ni}_2\text{P-S}$ 和 $\text{Co}_2\text{P-S}$ 。酸性条件下添加硫脲后制备的磷硫化物HER活性高于不含硫的过渡金属磷化物。第VIB族Mo和W的磷化物及磷硫化物活性均高于第VIII族Ni和Co的磷化物及磷硫化物。引入S对 Ni_2P 的HER活性促进作用尤为显著。

参考文献

- [1] 邹才能,张福东,郑德温,等.人工制氢及氢工业在我国“能源自主”中的战略地位[J].天然气工业,2019,39(1):1-10.
- [2] Zheng Y, Jiao Y, Vasileff A, *et al.* The hydrogen evolution reaction in alkaline solution: From theory, single crystal models, to practical electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(26): 7568-7579.
- [3] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5148-5180.
- [4] Callejas J F, Read C G, Roske C W, *et al.* Synthesis, characterization, and properties of metal phosphide catalysts for the hydrogen-evolution reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(17): 6017-6044.
- [5] Mabayoje O, Dunning S G, Kawashima K, *et al.* Hydrogen evolution by Ni_2P catalysts derived from phosphine MOFs [J]. *ACS Applied*

- Energy Materials, 2020, 3(1): 176–183.
- [6] Cabán-Acevedo M, Stone M L, Schmidt J R, *et al.* Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyrite-type cobalt phosphosulphide [J]. Nature Materials, 2015, 14(12): 1245–1251.
- [7] Prins R, Bussell M E. Metal phosphides: Preparation, characterization and catalytic reactivity [J]. Catalysis Letters, 2012, 142(12): 1413–1436.
- [8] Tian S, Li X, Wang A, *et al.* Facile preparation of Ni₂P with a sulfur-containing surface layer by low-temperature reduction of Ni₂P₂S₆ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(12): 4030–4034.
- [9] Li X, Tian S, Wang A, *et al.* XPS study of a bulk WP hydrodesulfurization catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2017, 352(5): 57–61.
- [10] Zhou X, Li X, Prins R, *et al.* Desulfurization of 2-phenylcyclohexanethiol over transition-metal phosphides [J]. Journal of Catalysis, 2020, 383(3): 31–42.
- [11] Wang A, Ruan L, Teng Y, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2005, 229(2): 314–321.
- [12] Burns A W, Layman K A, Bale D H, *et al.* Understanding the relationship between composition and hydrodesulfurization properties for cobalt phosphide catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 343(1): 68–76.
- [13] Oyama S T, Gott T, Zhao H, *et al.* Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review [J]. Catalysis Today, 2009, 143(1): 94–107.
- [14] Stinner C, Tang Z, Haouas M, *et al.* Preparation and ³¹P NMR characterization of nickel phosphides on silica [J]. Journal of Catalysis, 2002, 208(2): 456–466.
- [15] Bekaert E, Bernardi J, Boyanov S, *et al.* Direct correlation between the ³¹P MAS NMR response and the electronic structure of some transition metal phosphides [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(51): 20481–20490.
- [16] Robinson W R A M, Van Gestel J N M, Korányi T I, *et al.* Phosphorus promotion of Ni(Co)-containing Mo-free catalysts in quinoline hydrodenitrogenation [J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(2): 539–550.
- [17] Li W, Dhandapani B, Oyama S T. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation [J]. Chemistry Letters, 1998, 27(3): 207–208.
- [18] Sawhill S J, Phillips D C, Bussell M E. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2003, 215(2): 208–219.
- [19] Oyama S T, Wang X, Lee Y K, *et al.* Effect of phosphorus content in nickel phosphide catalysts studied by XAFS and other techniques [J]. Journal of Catalysis, 2002, 210(1): 207–217.
- [20] Wu Z, Sun F, Wu W, *et al.* On the surface sites of MoP/SiO₂ catalyst under sulfiding conditions: IR spectroscopy and catalytic reactivity studies [J]. Journal of Catalysis, 2004, 222(1): 41–52.
- [21] Nelson A E, Sun M, Junaid A S M. On the structure and composition of the phosphosulfide overlayer on Ni₂P at hydrotreating conditions [J]. Journal of Catalysis, 2006, 241(1): 180–188.
- [22] Liu P, Rodriguez J A. Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni₂P(001) surface: The importance of ensemble effect [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(42): 14871–14878.
- [23] Popczun E J, Mckone J R, Read C G, *et al.* Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(25): 9267–9270. ■

(上接第 113 页)

- [9] 常秋连. 热解气氛对煤焦油渣微观结构的影响 [J]. 石油学报 (石油加工), 2021, 37(5): 1086–1095.
- [10] 张香平, 白璐, 聂毅, 等. 一种基于离子液体的煤含碳残渣萃取分离的方法: CN103059894A [P]. 2013-04-24.
- [11] 童仕唐, 董亮, 张海禄, 等. 焦油含渣率分析及超滤机脱渣效率评价研究 [J]. 炭素技术, 2004, (6): 16–19.
- [12] 秦利彬, 牟艳春, 牛玉梅, 等. 煤焦油渣溶剂抽提工艺: CN101629086B [P]. 2013-03-20.
- [13] 孙喜民, 徐君, 孙秀环, 等. 低温煤焦油沥青及焦油渣配煤炼焦实验研究 [J]. 冶金能源, 2007, (5): 37–41.
- [14] 刘亮. 焦油渣回收利用技术改进 [J]. 燃料与化工, 2017, 48(6): 61–63.
- [15] 李昌伦, 马军祥, 林雄超, 等. 煤焦油渣处置技术现状与研究展望 [J]. 现代化工, 2020, 40(11): 30–33, 38.
- [16] 刘伟. 焦油渣分离回收工艺的研究与应用 [J]. 燃料与化工, 2020, 51(2): 39–40.
- [17] 田巧巧. 焦油渣固化-干馏热解工艺研究 [D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2019.
- [18] 陶玲. 油漆渣-焦油渣工业危险废物焚烧特性的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [19] 常秋连. 煤焦油渣热解特性及动力学分析 [J]. 石油学报 (石油加工), 2021, 37(4): 924–931.
- [20] 邱朋华, 赵岩, 陈希叶, 等. 碱及碱土金属对准东煤热解特性及动力学影响分析 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(10): 1178–1189.
- [21] 陈祥. 基于热重-红外-质谱技术的煤热解产物定量分析研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [22] 杨景标, 张彦生, 蔡宁生. 煤热解动力学的单一反应模型和分布活化能模型比较 [J]. 热能动力工程, 2010, 25(3): 301–305, 358.
- [23] Liu Q R, Hu H Q, Zhou Q, *et al.* Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis [J]. Fuel, 2003, 83(6): 717–813.
- [24] 姚丛雪, 王鑫, 周一帆, 等. 水稻和玉米的热氧化分解特性及几种动力学方法结果的比较 [J]. 火灾科学, 2020, 29(2): 98–105.
- [25] 刘旭光, 李文, 李保庆. 恒温条件下 DAEM 模型新型理论分析及其应用 [J]. 燃料化学学报, 2002, 47(3): 214–217.
- [26] Miura K, Maki T. A simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model [J]. Energy & Fuels, 1998, 12(5): 864–869.
- [27] 刘建忠, 冯展管, 张保生, 等. 煤燃烧反应活化能的两种研究方法的比较 [J]. 动力工程, 2006, 51(1): 121–124.
- [28] 赵卫东, 刘建忠, 张保生, 等. 水焦浆燃烧动力学参数求解方法 [J]. 中国电机工程学报, 2008, 45(17): 55–60. ■