

过渡金属离子掺杂 TiO₂ 光催化降解汽油气的性能研究

刘洋¹, 李恩田^{2*}

(1. 盛虹炼化(连云港)有限公司厂外罐区, 江苏连云港 222000;

2. 常州大学石油与天然气工程学院, 江苏常州 213164)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了空白 TiO₂ 及过渡金属离子(Ni、Fe、Ag、Zn)改性的光催化剂, 利用 FT-IR、XRD 和 SEM 等方法对其进行表征。以汽油气为目标污染物, 考察了不同工艺条件对光催化剂降解汽油气性能的影响。结果表明, 与空白 TiO₂ 相比, 过渡金属离子改性的光催化剂晶粒尺寸明显减小, 表面分散均匀且羟基数量增加, 其中 Zn 离子改性的光催化剂对汽油气具有最佳的催化降解效果; 在 Zn/TiO₂ 摩尔比为 0.2%、煅烧温度为 550℃、汽油气初始质量浓度为 14 042.55 mg/m³、光催化剂质量为 30 g、光照强度为 36 W/m² 的最佳降解条件下, 3 h 内对汽油气的降解效率达到了 76.6%。

关键词: TiO₂; 过渡金属离子; 光催化降解; 汽油气

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)05-0200-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.035

Study on photocatalytic degradation of gasoline gas by transition metal ions doped TiO₂

LIU Yang¹, LI En-tian^{2*}

(1. Shenghong Refining and Chemical (Lianyungang) Company Limited, Lianyungang 222000, China;

2. School of Petroleum and Natural Gas Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A series of photocatalysts with blank TiO₂ and modified with transition metal ions (Ni, Fe, Ag, Zn) are prepared via the sol-gel method, and characterized by means of FTIR, XRD and SEM. Taking gasoline gas as the target pollutant, the influences of different process conditions on the photocatalytic degradation of these photocatalysts are evaluated. It is found that compared with blank TiO₂, the transition metal ion modified photocatalysts have a significantly smaller grain size, more uniformly dispersing surface, and greater number of hydroxyl groups. Among them, Zn ion modified photocatalyst shows the best catalytic degradation effect on gasoline gas. The degradation efficiency of gasoline gas reaches 76.6% within 3 hours when the molar ratio of Zn/TiO₂ is 0.2%, the calcination temperature is 550℃, the initial concentration of gasoline gas is 14 042.55 mg·m⁻³, the dosage of photocatalyst is 30 g, and the light intensity is 36 W·m⁻², which are the optimal degradation conditions.

Key words: TiO₂; transition metal ion; photocatalytic degradation; gasoline gas

近年来,挥发性有机化合物(VOCs)的过量排放是造成资源短缺和空气污染的主要因素之一^[1]。因此,有效控制和减少 VOCs 的排放以保障生态环境安全至关重要。

自 20 世纪 70 年代后,光催化技术作为一种新兴的空气净化技术,在 VOCs 降解有机污染物领域备受关注。随着光催化技术的逐渐完善和发展,半导体光催化材料成为制约该技术工业化应用的关键问题。在众多的 N 型半导体光催化材料(如 TiO₂、ZnO、CuO、Fe₂O₃ 等)中^[2-3],TiO₂ 凭借安全无毒、价格低廉、制备简单、稳定性高以及可降解各种挥发性

有机化合物等优势脱颖而出,成为光催化领域最常用的一种光催化剂。由于 TiO₂ 自身存在一定的缺陷,如具有较宽的带隙,只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光,对太阳光的利用率仅有 5%,光生电子-空穴对复合率较高和量子效率较低等,限制了在实际中的应用^[4-5]。

为改善 TiO₂ 的光催化性能,采用金属离子掺杂、非金属离子掺杂、半导体复合及贵金属沉积等方法对其改性处理,能够有效抑制光生电子-空穴对的复合,改变其能级结构,进而提高光催化性能。Komaraiah 等^[6]和 Dong 等^[7]采用金属离子对 TiO₂

收稿日期:2023-08-02;修回日期:2024-03-01

作者简介:刘洋(1994-),男,硕士,助理工程师,主要从事油气管输及油气回收处理技术研究,liuyang1@shenghongpec.com;李恩田(1977-),男,博士,教授,主要从事油气净化方面的研究,通讯联系人,lei@cczu.edu.cn。

进行改性,金属离子的掺杂拓宽了光催化剂的光谱吸收范围,提高了其催化活性。Qin 等^[8]制备了半导体 ZnO 与 TiO₂ 纳米管复合的光催化材料,发现 TiO₂-ZnO 复合光催化材料表现出较好的降解性能,在光降解过程中表现出较好的稳定性,其原因是降低了 TiO₂-ZnO 光催化剂的带隙能量,增强了表面理化性质,促进了光生电子-空穴对的快速分离。

基于此,笔者采用溶胶-凝胶法制备了空白 TiO₂ 和 Zn、Ag、Fe、Ni 离子改性的 TiO₂ 光催化剂。利用 FT-IR、XRD、SEM 等测试方法分析了样品的分子结构、物相组成以及外观形貌。以模拟汽油气为降解物进行静态光催化降解实验,系统的研究了不同工艺条件对汽油气光催化性能的影响。

1 实验材料与实验方法

1.1 试剂与仪器

钛酸四丁酯(TBOT)、无水乙醇(C₂H₅OH)、冰乙酸(CH₃COOH)、硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]、硝酸银(AgNO₃)、硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、硝酸(HNO₃)等均为分析纯;去离子水为实验室自制。

TENSOR-27 型红外光谱仪、D8 Advance 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司生产;S4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司生产;F2004N 型电子分析天平,上海科学精密仪器有限公司生产;DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器,河南予华仪器有限公司生产;OHG-905385-III 型电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司生产;KQ 5200 DE 型数控超声清洗机,昆山市超声仪器有限公司生产;BZ-10-12 型马弗炉,上海博珍仪器设备制造厂生产;紫外灯,东北 LED 照明批发生产;GC9790 气相色谱仪,常顺精细化学品有限公司生产。

1.2 光催化剂的制备

1.2.1 空白 TiO₂ 光催化剂的制备

首先将钛酸四丁酯缓慢滴加到无水乙醇和冰乙酸的混合液中,滴加完成继续搅拌 30 min 后得到 A 溶液。将无水乙醇、去离子水、少量硝酸(调节 pH 为 2~3)混合后得到 B 溶液。将 B 溶液缓慢滴加到 A 溶液中,边滴加边搅拌,待 B 溶液滴加完成后继续均匀搅拌 6 h,即得到淡黄色透明 TiO₂ 溶胶。将淡黄色透明 TiO₂ 溶胶于室温条件下陈化 24 h 后形成凝胶,放入电热恒温鼓风干燥箱中 80℃ 下干燥

36 h 得到淡黄色晶体。最后将研钵研磨后的粉体置于马弗炉中 550℃ 条件下煅烧 2 h(升温速率为 2℃/min),即可得到自制的白色 TiO₂ 光催化剂粉末。在制备过程中控制各组分的摩尔比,即 $n(\text{钛酸四丁酯}) : n(\text{无水乙醇}) : n(\text{冰乙酸}) : n(\text{去离子水}) = 1 : 7 : 0.4 : 1$ 。

1.2.2 过渡金属离子掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备

根据 1.2.1 所述方法在 B 溶液中分别加入一定量的 Zn(NO₃)₂·6H₂O、AgNO₃、Fe(NO₃)₃·9H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O,并控制其加入的掺杂成分与钛酸四丁酯的摩尔比均为 0.5%,所得到的样品分别命名为 Zn-TiO₂、Ag-TiO₂、Fe-TiO₂、Ni-TiO₂。

1.2.3 Zn 离子掺杂 TiO₂ 光催化剂的制备

在 1.2.1 制备条件的基础上,将 Zn(NO₃)₂·6H₂O 加入 B 溶液中,并控制其加入的 Zn 离子与钛酸四丁酯的摩尔比[即 $n(\text{Zn}) : n(\text{TBOT})$ 分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%]制备所需光催化剂,将其分别命名为 ZT-0.1%、ZT-0.2%、ZT-0.3%、ZT-0.4%、ZT-0.5%。

1.3 光催化剂活性评价方法

通过模拟汽油气的降解效率评价在光催化反应过程中光催化剂的性能,因此,模拟汽油气的去除率计算式为:

$$\eta(\%) = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

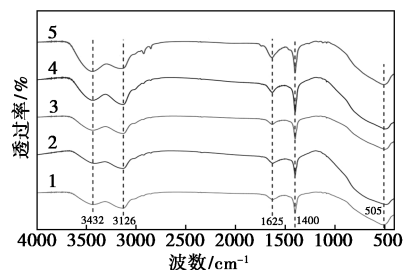
式中: η 为模拟汽油气的降解率; A_0 为气相色谱测定的模拟汽油气初始峰面积; A_t 为气相色谱测定的反应 t 时间后模拟汽油气峰面积。

2 实验结果与分析

2.1 光催化剂的表征

2.1.1 FT-IR 表征结果与分析

不同光催化剂的 FT-IR 表征结果如图 1 所示。



1—TiO₂; 2—Ni-TiO₂; 3—Fe-TiO₂; 4—Ag-TiO₂; 5—Zn-TiO₂

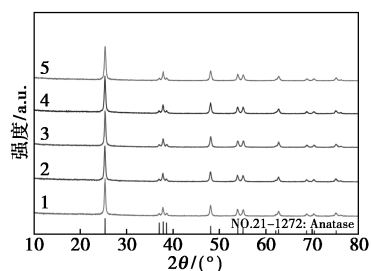
图 1 不同光催化剂的 FT-IR 表征结果

由图 1 中可以看出,不同光催化剂均出现了较为明显的特征峰,在波数 3 432 cm⁻¹和 3 126 cm⁻¹处

的特征峰为吸附水的羟基(—OH)伸缩振动峰,在波数 $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰为吸附水的羟基(—OH)弯曲振动峰,在波数 $505\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰为 Ti—O 键的振动伸缩峰^[9]。其中,在波数 $3\ 432\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰强度与空白 TiO_2 相比较依次增加,说明在 TiO_2 光催化剂表面的羟基数量有所增加,而表面羟基基团在紫外光照射下进行复杂的反应,从而产生更多的羟基自由基,能够阻碍光催化反应中光生电子-空穴对的快速复合,有助于提高光催化剂的活性。综上分析,Zn 离子掺杂 TiO_2 光催化剂的特征峰强度变化最为明显,表明 Zn- TiO_2 光催化剂在光催化反应过程中表面产生的羟基数量最多。

2.1.2 XRD 表征结果与分析

不同光催化剂在 550°C 条件下煅烧 2 h 后的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,通过与锐钛矿 TiO_2 标准卡片(JCPDS NO:21-1272)对比发现,所制备的改性光催化剂与锐钛矿相 TiO_2 衍射峰的位置完全对应,可初步判断所制备样品的晶型主要以锐钛矿相 TiO_2 存在。



1— TiO_2 ; 2—Ni- TiO_2 ; 3—Fe- TiO_2 ; 4—Ag- TiO_2 ; 5—Zn- TiO_2

图 2 不同光催化剂的 XRD 表征图

空白 TiO_2 、Ni- TiO_2 、Fe- TiO_2 、Ag- TiO_2 和 Zn- TiO_2 光催化剂对应(101)晶面衍射峰的半高宽和晶粒尺寸的大小如表 1 所示。

表 1 不同光催化剂颗粒的 XRD 特征参数

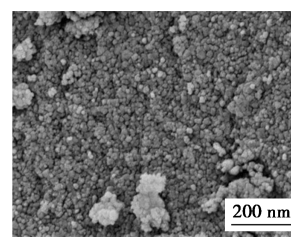
光催化剂	$2\theta/(\circ)$	β/rad	晶粒尺寸/nm
TiO_2	25.34	0.0050	28.1
Ni- TiO_2	25.32	0.0058	24.2
Fe- TiO_2	25.36	0.0059	23.8
Ag- TiO_2	25.34	0.0061	23.0
Zn- TiO_2	25.36	0.0064	21.9

从表 1 中可以看出,衍射峰的半高宽与晶粒尺寸的大小有着密不可分的联系,半高宽越宽晶粒直

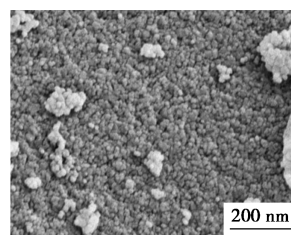
径越小,说明过渡金属离子的掺杂细化 TiO_2 颗粒的作用更明显。结合表 1 及 XRD 图谱可知,Ni- TiO_2 、Fe- TiO_2 、Ag- TiO_2 和 Zn- TiO_2 光催化剂与空白 TiO_2 相比衍射峰的半高宽均有微弱的增加,晶粒尺寸也依次变小,这是因为微量的过渡金属离子掺杂能够完全进入晶格内部,对锐钛矿晶粒的生长起到了抑制作用。综合比较,Zn- TiO_2 光催化剂具有高质量的锐钛矿晶型且晶粒尺寸较小,因此在反应体系中掺杂一定量的 Zn 离子有助于形成完整的锐钛矿晶型,对光催化反应具有促进作用。

2.1.3 SEM 表征结果与分析

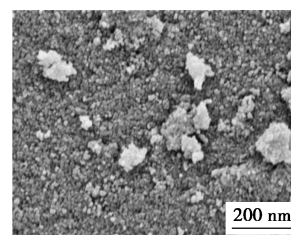
空白 TiO_2 、Ni- TiO_2 、Fe- TiO_2 、Ag- TiO_2 和 Zn- TiO_2 光催化剂的 SEM 形貌图如图 3 所示。



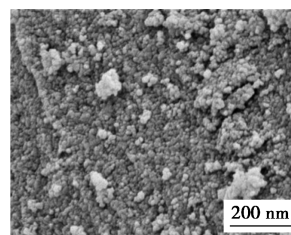
(a)空白 TiO_2



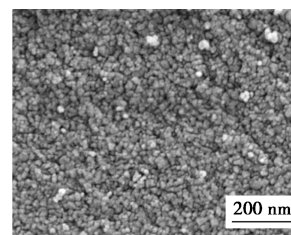
(b) Ni- TiO_2



(c) Fe- TiO_2



(d) Ag- TiO_2



(e) Zn- TiO_2

图 3 不同光催化剂的 SEM 表征图

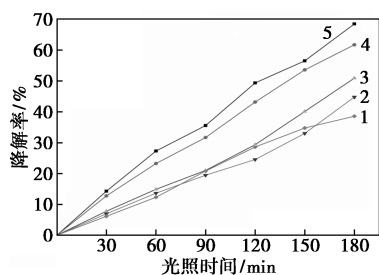
从图 3(a)中可以看出,空白 TiO_2 光催化剂颗粒表面形貌近似球形结构,表面结构不平整且存在裂痕,部分区域出现团聚现象,规则大小不一,堆积较为紧密。从图 3(e)中可以看出,样品表面形貌平滑性较好,颗粒分布均匀且粒径较小,说明掺杂的 Zn 离子对 TiO_2 晶粒尺寸产生了显著的细化效果,促使粒子的分散度提高并且避免了团聚现象的出现,从而增大了 TiO_2 光催化剂表面的接触面积,使

大量的气体分子与之充分接触,进而加快光催化反应的进行。因此,Zn 离子的掺杂更好地改善和优化了光催化剂的性能。

2.2 过渡金属离子掺杂 TiO₂ 光催化剂的优选

2.2.1 过渡金属离子种类对光催化降解效果的影响

空白 TiO₂ 和 4 种过渡金属离子改性的光催化剂对模拟汽油气光催化降解效果的影响如图 4、表 2 所示。



1—TiO₂; 2—Ni-TiO₂; 3—Fe-TiO₂; 4—Ag-TiO₂; 5—Zn-TiO₂

图 4 不同过渡金属离子制备的光催化剂对模拟汽油气降解效率的影响

表 2 不同过渡金属离子制备的光催化剂对模拟汽油气降解效率

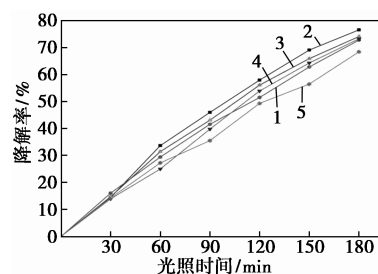
光催化剂	TiO ₂	Ni-TiO ₂	Fe-TiO ₂	Ag-TiO ₂	Zn-TiO ₂
降解率/%	38.5	44.8	50.9	61.7	68.4

由图 4、表 2 中可以看出,空白 TiO₂ 光催化剂对模拟汽油气的降解效率仅有 38.5%,当加入过渡金属离子后,光催化降解效率均有明显提高,其中 Zn-TiO₂ 光催化剂表现出最优的降解效果,经紫外光照射 3 h 降解效率达到了 68.4%,与空白 TiO₂ 光催化剂相比降解效率提高了 29.9%。分析主要原因有:①Zn、Ag、Fe 和 Ni 离子与 Ti⁴⁺ 离子的半径相差甚小,部分离子进入 TiO₂ 的晶格中并取代晶格位置上的 Ti⁴⁺,造成晶格缺陷,抑制光生电子-空穴对的复合,从而提高光催化剂的催化活性。②Zn、Ag、Fe 和 Ni 离子的掺杂缩小了 TiO₂ 的带隙,提高在可见光下光催化剂的催化性能。③过渡金属离子对 TiO₂ 改性后,增强了光催化剂表面的吸附性能,能够有效提高对模拟汽油气的吸附效率。综合考虑,Zn 离子掺杂制备的 TiO₂ 光催化剂用于光催化降解模拟汽油气最为合适。

2.2.2 Zn 离子掺杂量对光催化降解效果的影响

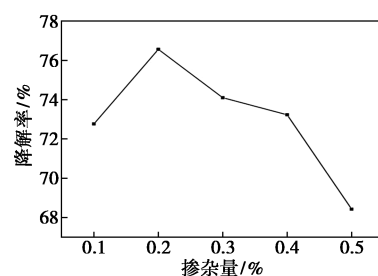
Zn 离子掺杂量在 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、

0.5%条件下制备的光催化剂对模拟汽油气光催化降解效果的影响,结果如图 5 所示。



1—ZT-0.1%; 2—ZT-0.2%; 3—ZT-0.3%; 4—ZT-0.4%; 5—ZT-0.5%

(a) 降解率随光照时间的变化情况



(b) 降解率与 Zn 离子掺杂量的关系

图 5 不同 Zn 离子掺杂量制备的光催化剂对模拟汽油气降解效率的影响

由图 5 中可以看出,随着光照时间的增加,Zn 离子改性的光催化剂对模拟汽油气的降解效率逐步提高,而随着 Zn 离子掺杂量的增加,光催化剂对模拟汽油气的降解效率先增加后降低。光催化反应进行 3 h 后,ZT-0.2% 光催化剂在 Zn 离子掺杂量为 0.2% 时降解效果最好,对模拟汽油气的降解效率达到 76.6%,继续增加 Zn 离子的掺杂量,光催化剂的降解效率明显降低。原因是 Zn 离子进入到 TiO₂ 晶格中造成晶格缺陷,同时结晶度发生改变形成光生电子-空穴对的捕获陷阱,从而增强抑制光生电子-空穴对复合的能力,促使光催化剂的催化性能提高。然而,Zn 离子的掺杂量也存在最佳值,当 Zn 掺杂量过少时,抑制光生电子-空穴对复合的能力减弱,从而降低了光催化剂的催化活性;当 Zn 离子掺杂量过多时,使光生电子和空穴对的复合率大大提高,同样使光催化活性降低。由此得出,在 Zn 离子掺杂量为 0.2% 时,对模拟汽油气的降解效率最高,此时光催化剂的催化活性最优。故选择 ZT-0.2% 光催化剂进行下一步实验。

2.2.3 煅烧温度对光催化降解效果的影响

不同温度下煅烧的 ZT-0.2% 光催化剂对模拟

汽油气光催化降解效果的影响如图 6 所示。

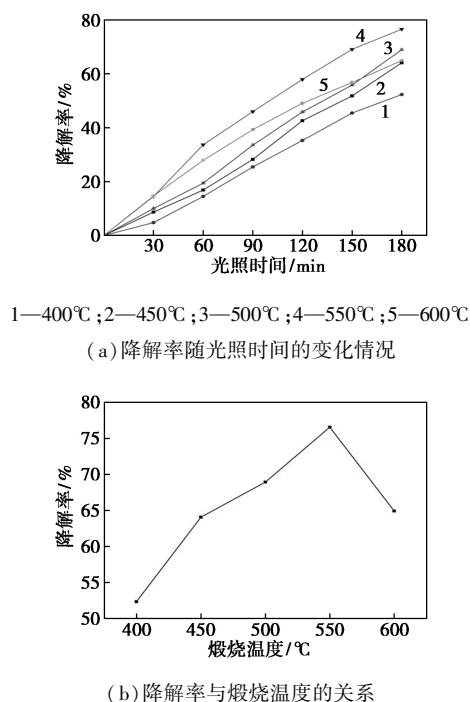


图 6 不同煅烧温度对光催化剂降解模拟汽油气的影响

由图 6 可以看出,ZT-0.2%光催化剂随着光照时间的增加对模拟汽油气降解效率逐渐升高,而随着煅烧温度的升高,模拟汽油气的降解效率呈现先增加后降低的趋势。原因是当煅烧温度为 400℃ 时,ZT-0.2%光催化剂处于由无定型结构向锐钛矿型结构转变的阶段,此时光催化剂还处于非结晶状态,不能表现出较好的催化活性,因此对模拟汽油气的降解效率较低。当煅烧温度由 400℃ 上升到 550℃ 时,处于未结晶状态的光催化剂逐渐发育,进一步向锐钛矿型转变,晶体表现出粒径大小均匀和良好的结晶度。当煅烧温度由 550℃ 升至 600℃ 时,光催化剂的晶体结构由锐钛矿型向金红石型转变,而金红石型光催化剂的催化性能低于锐钛矿型,因而导致模拟汽油气的降解效率逐渐降低。故优选 ZT-0.2% 光催化剂在 550℃ 下为最佳制备条件,并进一步考察不同反应条件对光催化剂降解模拟汽油气性能的影响。

2.3 过渡金属离子掺杂 TiO₂ 光催化汽油气降解性能

2.3.1 初始质量浓度对光催化降解效果的影响

不同初始质量浓度的模拟汽油气对光催化降解效果的影响如图 7 所示。

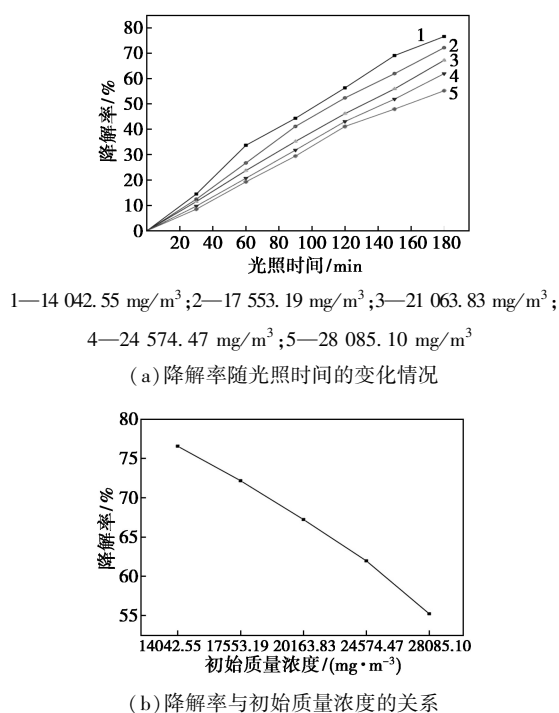
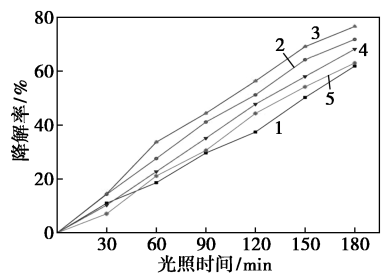


图 7 不同初始质量浓度的模拟汽油气对光催化降解效果的影响

由图 7 中可以看出,模拟汽油气的初始质量浓度随着时间的增加降解效率逐渐升高,而随着初始质量浓度的增加,降解效率逐渐降低。其中,当模拟汽油气的初始质量浓度为 14 042.55 mg/m³ 时,ZT-0.2%光催化剂表现出最高的降解效果,光催化反应 3 h 时降解效率达到了 76.6%。原因是在光催化反应体系中光催化剂表面的活性位点有限,其限制了对模拟汽油气的吸附效率^[10]:一方面,在光催化剂的投入量一定的情况下,反应容器内光催化剂的表面积也一定,随着初始质量浓度的升高,气体分子的数目也随之增加,过多的气体分子在体系内不能被及时降解,从而吸附在光催化剂的表面,导致部分活性位点被掩盖,使光催化效率降低;另一方面,当光照强度保持恒定时,单位时间内在光催化剂表面所产生的紫外光子数量一定,在光催化剂的表面产生有限的羟基自由基(—OH)数量,而光催化反应主要是由羟基自由基(—OH)来引发氧化还原反应,随着模拟汽油气初始质量浓度的增加,体系内羟基自由基(—OH)的数量逐渐减少,使得光催化反应速率减慢,导致 0.2% Zn-TiO₂ 光催化剂的降解效率下降。

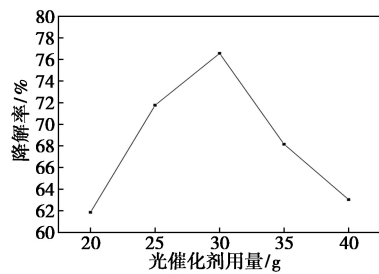
2.3.2 光催化剂质量对光催化降解效果的影响

光催化剂质量对模拟汽油气光催化降解效果的影响如图 8 所示。



1—20 g; 2—25 g; 3—30 g; 4—35 g; 5—40 g

(a) 降解率随光照时间的变化情况



(b) 降解率与光催化剂质量的关系

图8 光催化剂质量对模拟汽油气光催化降解效果的影响

由图8中可以看出,当光催化剂的质量由20 g增加到30 g时,模拟汽油气的降解效率由61.9%上升至76.6%,降解效率提高了14.7%。其中在光催化剂质量为30 g时,ZT-0.2%光催化剂对模拟汽油气的降解效果最佳,降解效率达到了76.6%,此时光催化剂的降解性能最好。随着质量的继续增加,ZT-0.2%光催化剂对模拟汽油气的降解效率逐渐降低,光催化剂表现出较差的催化活性。原因是在反应容器内所盛放光催化剂的容器表面积一定,当光催化剂质量由20 g增加到30 g时,光催化剂能够均匀地覆盖在容器表面且分散均匀,能够为光催化反应提供更多的活性位点,使气体分子与光催化剂接触的几率大大增加,进而使降解效率逐步升高。当光催化剂质量由30 g增加到40 g时,光催化剂对模拟汽油气的降解效率逐渐降低,这是由于光催化剂质量过多时,在反应容器内会出现积聚现象,并且阻碍紫外光的透光率,使光催化剂吸收到紫外光的光能减少,导致ZT-0.2%光催化剂对模拟汽油气的降解效率降低。由此得出,ZT-0.2%光催化剂最佳加入质量为30 g,此时对模拟汽油气的降解效率最高,光催化剂的催化活性最优。

2.3.3 光照强度对光催化降解效果的影响

光照强度对模拟汽油气光催化降解效果的影响如图9所示。

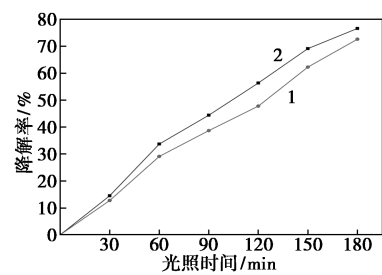
1—18 W/m²; 2—36 W/m²

图9 光照强度对模拟汽油气光催化降解效果的影响

由图9中可以看出,随着光照强度的增加,模拟汽油气的降解效率逐渐增加。光催化反应3 h后,在光照强度为18 W/m²时,ZT-0.2%光催化剂对模拟汽油气的降解效率仅有72.6%;当光照强度增加到36 W/m²时,模拟汽油气的降解效率达到76.6%,与光照强度为18 W/m²时相比降解效率提高了4%,此时ZT-0.2%催化剂表现出最好的光催化降解性能。原因是随着光照强度的增加,产生的光子数量也随之增加,光子能够激发价带上的电子发生跃迁,形成更多的光生电子-空穴对,促使一系列的光催化反应产生各种活性基团,并与气体污染物发生氧化反应,进而提高光催化剂的降解效率。

3 结论

(1)由Zn、Ag、Fe、Ni等过渡金属离子改性的TiO₂光催化剂均呈现出单一的锐钛矿相,4种过渡金属离子均成功掺杂进入TiO₂晶格内部,抑制了晶粒的生长,且分散均匀,结晶较为完整。与空白TiO₂相比,晶粒尺寸明显减小,其晶粒尺寸由大到小依次为:空白TiO₂>Ni-TiO₂>Fe-TiO₂>Ag-TiO₂>Zn-TiO₂。

(2)通过对工艺条件的优化得出最优的模拟汽油气降解工艺:当Zn离子掺杂量为0.2%、煅烧温度为550℃、模拟汽油气初始质量浓度为14 042.55 mg/m³、光催化剂质量为30 g、光照强度为36 W/m²时,ZT-0.2%光催化剂具有最好的光催化活性,3 h内对模拟汽油气的降解效率达到了76.6%,比空白TiO₂提高了38.1%。

参考文献

- [1] Zhang X S, Xiao Y, Long Y S, et al. VOCs reduction in bitumen binder with optimally designed Ca(OH)₂-incorporated zeolite[J]. Construction and Building Materials, 2021, 279: 122485.

(下转第211页)

制备的铁基活性物种的限域,有效调控了铁基物种的性质,进而提升了催化剂性能。该方法操作简单、成本较低,适用于大规模应用,但是,对于催化剂活性位点电子性质和配位结构的具体信息还需要进一步研究。

参考文献

- [1] Liu W, Wan Y M, Xiong Y L, *et al.* Green hydrogen standard in China: Standard and evaluation of low-carbon hydrogen, clean hydrogen, and renewable hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(58): 24584–24591.
- [2] Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(34): 11094–11111.
- [3] 王国平, 张珂, 胡忠军, 等. CSNS 正仲氢转化及其组分测量的研究 [J]. *工程热物理学报*, 2014, 35(8): 1475–1478.
- [4] Hartl M, Gillis R C, Daemen L, *et al.* Hydrogen adsorption on two catalysts for the ortho-to parahydrogen conversion: Cr-doped silica and ferric oxide gel [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18: 17281–17293.
- [5] Zhuzhgov A V, Krivoruchko O P, Isupova L A, *et al.* Low-temperature conversion of ortho-hydrogen into liquid parahydrogen: Process and catalysts. review [J]. *Catalysis in Industry*, 2018, 10: 9–19.
- [6] Das Taraknath, Kweon S C, Nah I W, *et al.* Spin conversion of hydrogen using supported iron catalysts at cryogenic temperature [J]. *Cryogenics*, 2015, 69: 36–43.
- [7] Xu G Y, Zhang X, Dong Z Y, *et al.* Ferric single-site catalyst confined in a zeolite framework for propane dehydrogenation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(44): e202305915.
- [8] Kamenskyh D, Tkachenko T, Tecer L H, *et al.* Influence of ratio of silicon complex and coagulant on silicon dioxide physicochemical characteristics [J]. *Applied Nanoscience*, 2023, 13: 6967–6999.
- [9] Grigoriev F V, Sulimov V B, Tikhonravov A V, *et al.* Atomistic simulation of stresses in growing silicon dioxide films [J]. *Coatings*, 2020, 10(3): 220.
- [10] Xu Z K, Yue Y Y, Bao X J, *et al.* Propane dehydrogenation over Pt clusters localized at the Sn single-site in zeolite framework [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 10(1): 818–828.
- [11] 刁希文, 滕越, 赵骞, 等. 正仲氢催化转化性能低温测试装置设计 [J]. *低温与超导*, 2022, 50(2): 84–88.
- [12] Xie L J, Chai Y C, Sun L L, *et al.* Optimizing zeolite stabilized Pt-Zn catalysts for propane dehydrogenation [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57: 92–98.
- [13] Liu Y L, Wei J J, Lei G, *et al.* Spread of hydrogen vapor cloud during continuous liquid hydrogen spills [J]. *Cryogenics*, 2019, 103: 102975.
- [14] Abidin Z, Zafaranloo A, Rafiee A, *et al.* Hydrogen as an energy vector [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 120: 109620.
- [15] 杨晓阳, 杨昌乐. 正仲氢转化催化剂性能研究 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2018, 16(3): 79–82.
- [16] 孟垂举, 张亮, 汪彬, 等. 仲-正氢转化及释冷效应利用研究进展 [J]. *低温与超导*, 2022, 50(6): 71–83.
- [17] Ye S J, Yamabe K K, Endoh T. Oxidation of silicon nanopillars [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(16): 8853–8861.
- [18] Rahpeima S, Dief E M, Giampi S, *et al.* Impermeable graphene oxide protects silicon from oxidation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(32): 38799–38807.
- [19] Wiese W L, Fuhr J R. Accurate atomic transition probabilities for hydrogen, helium, and lithium [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2009, 38(3): 565–720.
- [20] Das T, Nah I W, Choi J G, *et al.* Synthesis of iron oxide catalysts using various methods for the spin conversion of hydrogen [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, 118: 669–681. ■
- Production, 2020, 287: 125462.
- [6] Komaraiah D, Radha E, Sivakumar J, *et al.* Photoluminescence and photocatalytic activity of spin coated Ag⁺ doped anatase TiO₂ thin films [J]. *Optical Materials*, 2020, 108: 110401.
- [7] Dong Z B, Ding D Y, Li T, *et al.* Ni-doped TiO₂ nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. *Applied Surface Science: A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis and Behaviour of Materials*, 2018, 443: 321–328.
- [8] Qin R, Meng F M, Khan M W, *et al.* Fabrication and enhanced photocatalytic property of TiO₂-ZnO composite photocatalysts [J]. *Materials Letters*, 2019, 240: 84–87.
- [9] 黄献寿. 过渡金属钴改性板钛矿 TiO₂ 光催化剂的制备及其性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [10] 沈晓玲. Fe/I 共掺杂 TiO₂ 的制备及其光催化降解气相苯的研究 [D]. 北京: 中国矿业大学, 2019. ■

(上接第 205 页)

- [2] Dugosz O, Wsowicz N, Szostak K, *et al.* Photocatalytic properties of coating materials enriched with bentonite/ZnO/CuO nanocomposite-ScienceDirect [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 260: 124150.
- [3] Sw A, As A, Tb B. Experimental study of thin film Fe₂O₃/TiO₂ for photocatalytic Rhodamine B degradation [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2021, 128(8): 108585.
- [4] Sun M H, Wang X G, Chen Z Q, *et al.* Stabilized oxygen vacancies over heterojunction for highly efficient and exceptionally durable VOCs photocatalytic degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273: 119061.
- [5] Shayegan Z, Haghghat F, Lee C S. Anatase/brookite biphasic surface fluorinated Fe-TiO₂ photocatalysts to enhance photocatalytic removal of VOCs under visible and UV light [J]. *Journal of Cleaner*