

限域效应提升正仲氢转化催化剂性能研究

陈志强^{1,2}, 宋隆^{1,2}, 孙海云^{1,2}, 丁明伟^{1,2}, 蒋榕培^{1,2}, 方涛^{1,2*}

(1.北京航天试验技术研究所航天绿色推进剂研究与应用北京市重点实验室,北京100074;
2.北京航天试验技术研究所航天液体推进剂研究中心,北京100074)

摘要:为制备高性能正仲氢转化铁系催化剂,在二氧化硅材料的孔道内原位制备铁基氧化物,借助于二氧化硅对铁基物种的限域效应调控催化剂性质,进而制备出高性能催化剂。采用多种表征手段研究分析了限域效应对催化剂性质的影响。结果表明,利用限域效应可有效调控催化剂性质,进而提升催化剂性能。以硅源与模板剂的摩尔比为20:1制备的二氧化硅材料为载体的正仲氢转化铁系催化剂,在液氮温度(-196℃)、体积空速为600 min⁻¹的条件下,正氢转化率可达47.2%,装置出口处仲氢体积分数可达36.4%。

关键词:正仲氢转化;铁基催化剂;限域效应;二氧化硅

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)05-0206-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.036

Study on performance enhancement of orthohydrogen-parahydrogen conversion catalyst by physical confinement

CHEN Zhi-qiang^{1,2}, SONG Long^{1,2}, SUN Hai-yun^{1,2}, DING Ming-wei^{1,2},
JIANG Rong-pei^{1,2}, FANG Tao^{1,2*}

(1.Beijing Key Laboratory of Research and Application for Aerospace Green Propellants, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China; 2.Aerospace Liquid Propellant Research Center, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract:In order to prepare high performance catalyst for orthohydrogen-parahydrogen conversion, Fe-based active species are prepared in-situ in the pores of SiO₂ material. The properties of the catalyst are regulated by means of physical confinement of SiO₂ to Fe-based species, so as to improve the performance of the catalyst. The influences of physical confinement on catalyst properties are studied by means of various characterization methods, and the relationship between physical confinement and catalyst properties is analyzed. The results show that the physical confinement can be utilized to effectively regulate the properties of catalyst and improve the performance of catalyst. The catalyst that is prepared with a silicon source to template agent mole ratio of 20:1 can deliver an orthohydrogen conversion rate of 47.2% under liquid-nitrogen temperature and a volume space velocity of 600 min⁻¹. The content of parahydrogen at the outlet of the device reaches 47%.

Key words: orthohydrogen-parahydrogen conversion; Fe-based catalyst; physical confinement; silicon dioxide

室温下,氢气是由约75%的正氢和25%的仲氢组成^[1]。随着温度的降低,具有高能量基态的正氢会自发地向低能态的仲氢转化,但是该过程极其缓慢,而且正仲氢转化释放的热量容易引起氢气的挥发,进而导致氢气的流失^[2]。因此,正氢向仲氢的快速高效转化是实现液氢储存的关键步骤,而借助于催化剂进行催化转化是实现正仲氢快速转化及高效液化的必然途径^[3]。研究表明^[4],铁基催化剂活性高、安全性能较好,但密实的结构影响传统正仲氢铁系催化剂性能的高效发挥,同时,在反应进行时,

催化剂颗粒的聚集长大也会影响催化性能。

目前,制备高性能正仲氢转化铁系催化剂的方法主要包括模板合成法和溶剂热法^[5]。其中,模板合成法是在催化剂的制备过程中加入葡萄糖等模板剂,该方法可实现对产物的形貌、结构和尺寸大小进行调控,但是模板剂的引入容易给催化剂带来杂质,同时,模板剂的使用提升了对反应条件的要求^[6]。溶剂热法是在一定的温度和压力下将铁盐和碱液置于水热釜等密封装置中进行反应,从而制备出铁基催化剂的方法。该方法能够有效调控产物的微观形

收稿日期:2024-01-18;修回日期:2024-03-01

作者简介:陈志强(1990-),男,博士,工程师,研究方向为能源催化,chenzq_101@126.com;方涛(1979-),男,博士,研究员,研究方向为航天液体推进剂化学与技术,通讯联系人,fangtao7217@163.com。

貌,并且制备的铁基氧化物团聚程度低,但是,该方法对实验条件要求较高,操作相对复杂^[7]。

相对于常规开放体系,“限域”微环境提高了反应物分子的浓度,增加了反应物与催化剂活性位点的碰撞机率^[8]。另外,限域环境也提高了单位面积内催化剂活性位点的数量,进而提升了催化剂的活性^[9]。所以,自中国科学家在21世纪初提出“纳米限域催化”的概念以来,限域效应为制备高性能催化剂开辟了新的方向^[10]。

基于此,笔者通过在SiO₂材料的孔道内原位制备Fe基活性物种,借助于SiO₂材料的孔道对Fe基活性物种产生的限域效应调控催化性质,进而制备出高性能正仲氢转化铁系催化剂。利用SEM、XRD、BET和H₂-TPR等表征手段考察了限域效应对Fe基催化剂表面形貌、晶体类型以及还原性能的影响。用催化剂性能评价装置考察了限域效应与催化剂性能之间的关系。

1 实验

1.1 实验试剂

硝酸铁(99%),Admas生产;氢氧化钾,99%,Alfa生产;硅酸四乙酯(98%),Acros生产;十八烷基三甲基溴化铵(98%)、无水乙醇(99.5%),Innochem生产;戊醇(95%),Aldrich生产;环己烷,99%,Fisher生产;超纯水。

1.2 实验设备

MYP-84型四工位磁力搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司生产;DH-9240型鼓风干燥箱,扬州培英仪器有限公司生产;SXL-1008型马弗炉,上海精宏实验设备公司生产;DF-101D型水浴锅,巩义市予华仪器有限公司生产;ND-1200型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司生产;YZ-200型水热反应釜,上海岩征仪器设备有限公司生产;SJ-3F型PH计,广州瑞彬科技有限公司生产;QKC-20L/H型超纯水机,江苏权坤环保科技有限公司生产;SHZ-D3型循环水式真空泵,河南沃林仪器设备有限公司生产。

1.3 无定型二氧化硅材料的制备

将硅酸四乙酯溶于戊醇与环己烷的混合溶液中,常温下搅拌至硅酸四乙酯完全溶解,加入十八烷基三甲基溴化铵的水溶液,继续搅拌一段时间形成混合溶液。将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的水热反应釜内,并将装有混合溶液的水热反应釜转移至180℃的烘箱内保持一段时间后,将白色沉淀取

出,用乙醇与水的混合溶剂清洗。将清洗后的白色粉末转移至120℃的烘箱内干燥一段时间,将经过干燥的白色粉末转移至马弗炉,在600℃的温度下焙烧一段时间,得到二氧化硅材料。将硅酸四乙酯与十八烷基三甲基溴化铵摩尔比为15:1、20:1和25:1制备的二氧化硅材料分别命名为SiO₂-A、SiO₂-B和SiO₂-C。

1.4 正仲氢铁系催化剂的制备

将定量的二氧化硅材料浸入0.6 mol/L的硝酸铁溶液中,常温下保持一段时间。为提升铁基物种在二氧化硅孔道内的含量,用超纯水清洗浸渍硝酸铁的二氧化硅材料,用以去除表面负载的铁基浸渍液,然后,转移至90℃烘箱中干燥。重复以上步骤后3次,得到浸渍硝酸铁的二氧化硅材料。之后,将浸渍硝酸铁的二氧化硅材料浸入0.5 mol/L的氢氧化钾溶液中,常温下保持一段时间,用以在二氧化硅孔道内原位生成铁基沉淀,用超纯水清洗后转移至120℃烘箱中干燥。然后,转移至400℃的马弗炉中焙烧,焙烧结束后即可得到限域效应修饰的高性能正仲氢铁系催化剂。将SiO₂-A、SiO₂-B和SiO₂-C的二氧化硅制备的催化剂分别命名为CAT-A、CAT-B和CAT-C。

1.5 表征方法

利用TermoiCAP600型电感等离子体光谱(ICP-OES)仪对催化剂中的元素含量进行定量分析;利用JEM-2010F型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌结构,并对催化剂表面的元素分布及元素含量进行分析;利用美国Quantachrome公司生产的Autosorb-iQ型全自动比表面和孔径分布分析仪(BET)对催化剂的比表面积进行测试;利用Gigaku XRD-6000型X射线衍射仪对催化剂进行XRD表征,扫描速度为10°/min,扫描范围为10~90°;利用Micromeritics ChemiSorb2720型H₂程序升温还原仪对催化剂进行H₂-TPR测试与分析,采用热导检测器(TCD)测定,测试范围为25~900℃。

1.6 性能测试方法

催化剂性能评价装置由气路、反应气预冷盘管、正仲氢转化柱、液氮容器、温度测量装置组成。反应气预冷盘管位于正仲氢转化柱之前,测试时,将室温热平衡状态下的氢气通过气体入口并经过预冷盘管。此时,反应气含有75%的正氢和25%的仲氢。将反应气充分预冷后,通入装有正仲氢转化催化剂的转化柱,发生正仲氢转化反应。反应产物通过色谱进样口进入色谱仪,通过色谱仪测定样品中仲氢

的峰高和峰面积,并根据峰面积计算正氢转化率和装置出口处仲氢含量。

具体测试时,准确称取 10 mL 催化剂并填装于正仲氢转化柱内,根据体积空速调节氢气流量,体积空速测试范围为 $50 \sim 1\ 200\ \text{min}^{-1}$,对应的反应气 H_2 流量范围为 $0.5 \sim 1.2\ \text{L/min}$ 。

2 结果与分析

通过调控二氧化硅材料对铁基活性物种产生的限域效应,达到制备出高性能正仲氢转化铁基催化剂。通过改变硅源与模板剂的相对质量分数调控二氧化硅材料的孔道结构,进而通过调控限域效应大小,达到调控二氧化硅孔道内原位生成的铁基物种性质的目的,并最终制备出高性能的正仲氢转化铁基催化剂。

2.1 催化剂的制备

相关研究表明^[11],限域效应可有效调控活性位点的密度和结构。另外,由于二氧化硅材料具有高比表面积、高孔容、水热稳定性好等优良性能,被广泛应用于催化、药物递送等领域^[12]。以超长碳链表面活性剂十八烷基三甲基溴化铵为模板剂制备二氧化硅材料,随后,在二氧化硅的孔道结构内原位制备铁基氧化物,从而实现对铁基物种的限域,进而达到调控催化剂性质并制备出高性能催化剂的目的。在催化剂制备过程中,为防止在二氧化硅表面生成铁基物种,将浸渍硝酸铁的二氧化硅材料进行了多次清洗。

首先,利用 N_2 物理吸附-脱附测试(BET)对二氧化硅的比表面积进行了考察,结果表明, $\text{SiO}_2\text{-A}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-B}$ 和 $\text{SiO}_2\text{-C}$ 的比表面积分别为 363.8 、 $349.7\ \text{cm}^2/\text{g}$ 和 $336.2\ \text{cm}^2/\text{g}$,平均孔径分别为 25.7 、 $22.3\ \text{nm}$ 和 $18.6\ \text{nm}$ 。说明通过改变模板剂的用量可有效调控二氧化硅材料的孔道结构。其次,为了考察铁基物种的含量及分布位置,利用扫描电子显微镜结合 X 射线能量色散谱仪(SEM-EDS)和电感等离子体光谱(ICP-OES)分别考察了铁元素在催化剂表面的相对原子质量分数以及占催化剂整体的质量分数,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,在 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 样品表面铁元素的相对原子质量分数分别为 3.13% 、 3.37% 和 3.51% ,铁元素占催化剂整体的质量分数分别为 11.34% 、 11.59% 和 11.62% 。结果表明,CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 样品中铁基物种质量分数相差不大,而且主要分布于二氧化硅材料的孔道中。考虑到 $\text{SiO}_2\text{-A}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-B}$

和 $\text{SiO}_2\text{-C}$ 样品的平均孔径逐渐减小,说明在 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 样品中,二氧化硅对铁基物种的限域效应不断增加。

表 1 基于 SEM-EDS 和 ICP-OES 测得铁元素质量分数

样品	SEM-EDS 测得的原子质量分数			ICP 测得的质量分数
	Fe	Si	O	Fe
CAT-A	3.13	23.11	74.76	11.34
CAT-B	3.37	22.67	73.81	11.59
CAT-C	3.51	21.93	73.76	11.62

2.2 催化剂的形貌

研究表明^[13],利用高能电子束扫描电子显微镜(SEM)在样品表面进行扫描,可以较为直观地获得被测样品的表面形貌信息。考虑到催化剂的形貌影响反应物与催化剂活性位点的接触效果,进而影响催化剂性能,利用 SEM 对具备不同孔道结构的二氧化硅材料制备的催化剂进行表征,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,催化剂 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 均呈现出多孔状结构。但通过进一步对比 3 种催化剂的表面形貌发现,随着制备二氧化硅材料的模板剂相对质量分数的减少,催化剂表面逐渐密实。结果表明,二氧化硅材料对铁基物种限域效应的变化对催化剂表面形貌的影响较小,但二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加会提升催化剂的密实程度。

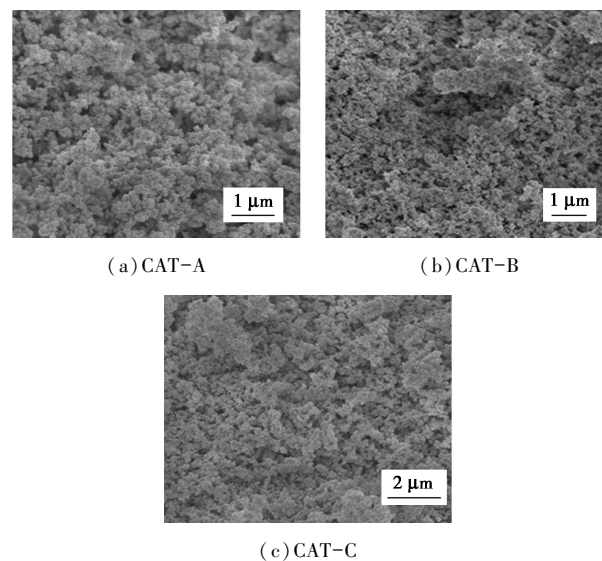


图 1 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 样品的 SEM 图

2.3 催化剂的物理性质

催化剂密实程度的变化会影响催化剂的比表面积,进而影响反应进行时原料气与活性位点的接

触^[14]。所以,利用 N₂ 物理吸附-脱附仪(BET)对催化剂的比表面积进行考察,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,催化剂 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 的比表面积分别为 257.3、239.1 cm²/g 和 198.7 cm²/g,平均孔径分别为 14.3、9.4 nm 和 4.8 nm。BET 的表征结果表明,随着二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加,催化剂的比表面积和平均孔径均不断缩小。这也与 SEM 表征结果一致,即二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加会提升催化剂的密实程度。

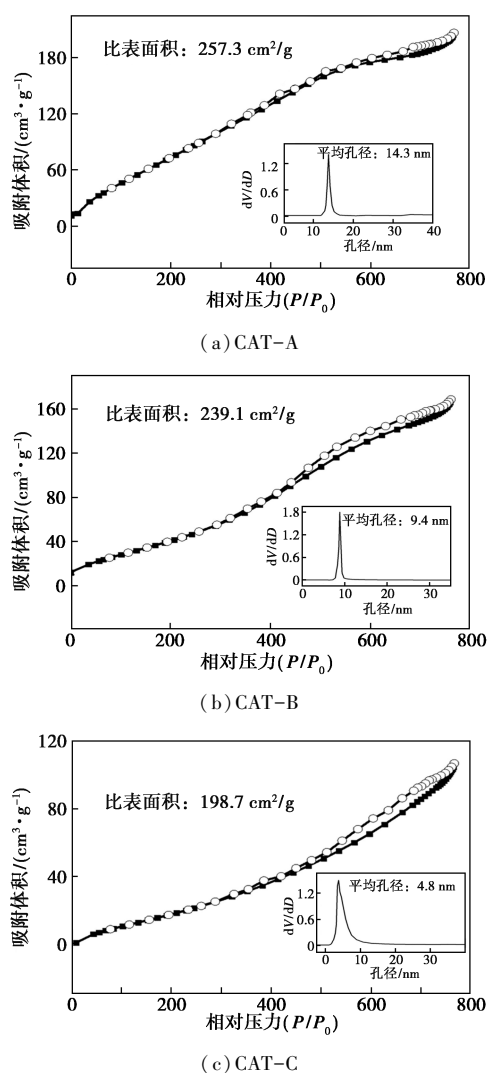


图 2 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 样品的比表面积测试结果

堆密度的大小影响单位体积内催化剂的填充量,影响催化剂的实际性能^[15]。SEM 和 BET 的表征结果均表明,二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加会提升催化剂的密实程度。由于催化剂的密实程度影响催化剂的堆密度^[16],所以,测试了催化剂的堆密度,结果如表 2 所示。从表 2 可以看出,

CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 催化剂的堆密度分别为 1.32、1.54 g/mL 和 1.76 g/mL,说明随着二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加,催化剂的堆密度也在不断增加。

表 2 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 样品的堆密度测试结果

样品	CAT-A	CAT-B	CAT-C
堆密度/(g·mL ⁻¹)	1.32	1.54	1.76

2.4 催化剂的晶体类型

正仲氢铁系催化剂的晶体类型影响催化性能^[17]。由于 X 射线衍射(XRD)可以根据每种晶体所产生的衍射信号反映出该晶体内部的原子分配规律,进而较为准确地判断出样品的晶体类型,而且 XRD 射线能穿透的深度可达几十 μm。所以,利用 XRD 分析了催化剂的晶体类型,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 催化剂均在 2θ 为 24.15、33.15、35.61、40.86、49.46、54.07、62.43° 和 64.02° 的位置存在对应于 α-Fe₂O₃ 的(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214)和(300)晶面^[18],除此之外,还在衍射峰 2θ 为 22.14° 存在对应于无定型二氧化硅的特征峰^[13]。结果表明,CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 催化剂主要由 α-Fe₂O₃ 和无定型二氧化硅组成。进一步分析发现,相对于 CAT-A 样品,CAT-B 和 CAT-C 样品的二氧化硅特征峰面积明显减小,另外,相对于 CAT-A 和 CAT-B 样品,CAT-C 样品的 α-Fe₂O₃ 的特征峰峰高较低,说明二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加,催化剂中铁基物种的晶化程度降低。总之,二氧化硅材料对铁基物种限域效应的变化对催化剂晶体类型的影响较小,但是,随着二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加,催化剂中的铁基物种的晶化程度会有一定程度的降低。

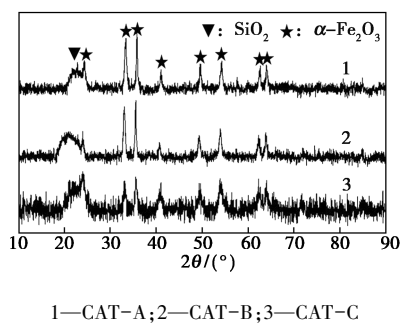


图 3 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 样品的 XRD 表征结果

2.5 催化剂的还原能力

催化剂的还原能力影响催化剂的性能,而 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)表征可较为准确地揭示催化剂的氧化还原性质^[19]。所以,利用 H_2 -TPR 考察了限域效应对催化剂还原能力的影响,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 催化剂在高温区和低温区分别呈现出 1 个耗氢峰,查阅文献[20]得知,低温区的耗氢峰归属于 α - Fe_2O_3 转化为 Fe_3O_4 的过程,高温区的耗氢峰归属于 Fe_3O_4 还原为 FeO 以及后续 FeO 还原为 α - Fe 的过程。进一步对比后发现,在低温区,CAT-A 样品的还原温度比 CAT-B 催化剂低 $45^\circ C$,CAT-B 样品的还原温度比 CAT-C 催化剂低 $47^\circ C$ 。而在高温区,CAT-A 样品的还原温度比 CAT-B 催化剂低 $22^\circ C$,CAT-B 样品的还原温度比 CAT-C 催化剂低 $61^\circ C$ 。结果表明,二氧化硅材料对铁基物种限域效应的变化影响了催化剂的还原能力,而且随着二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加,催化剂的还原温度越高。

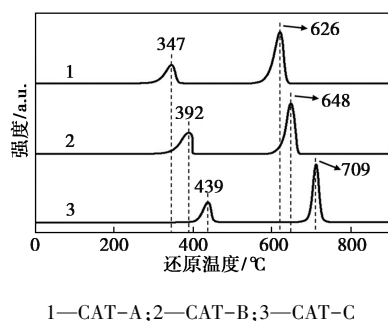
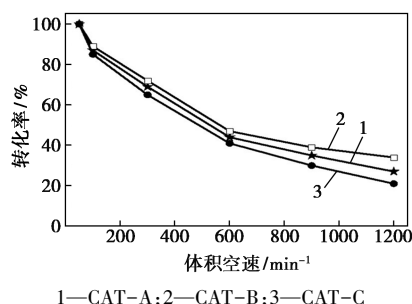


图 4 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 样品的 H_2 -TPR 表征结果

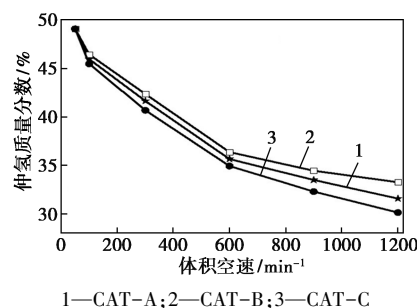
2.6 催化剂的性能

借助于二氧化硅丰富的孔道结构,可在二氧化硅材料的孔道内原位制备铁基活性氧化物,从而实现二氧化硅材料对铁基物种产生限域效应的目的^[20]。通过改变二氧化硅的孔道结构参数实现对于限域效应大小的调控,进而实现对催化剂比表面积和还原能力等性质的调控。研究表明^[8],催化剂比表面积和还原能力等性质的改变会影响催化剂的性能。基于此,对催化剂的性能进行了评价,结果如图 5 所示。从图 5 可知,CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 催化剂均具有较好的催化正仲氢反应的能力,其中,当体积空速为 600 min^{-1} 时,CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 催化剂的正氢转化率分别为 44.3%、47.2% 和 41.9%,装置出口仲氢质量分数分别为 35.7%、

36.4% 和 35.1%。对比后发现,CAT-B 催化剂的正氢转化率和装置出口仲氢质量分数比 CAT-A 催化剂分别高 2.9% 和 0.7%,说明二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加有利于催化剂性能的提升。进一步对比后发现,CAT-B 催化剂的正氢转化率和装置出口仲氢质量分数比 CAT-C 催化剂分别高 5.3% 和 1.3%,说明二氧化硅材料对铁基物种限域效应的程度过高,会影响铁基物种的晶化程度,减弱催化剂的还原能力,进而降低催化剂的性能。



(a) CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 催化剂的正氢转化率



(b) CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 催化剂的装置出口仲氢质量分数

图 5 CAT-A、CAT-B 和 CAT-C 催化剂的性能测试结果

3 结论

通过改变模板剂的相对质量分数调控二氧化硅材料的孔道结构,实现对二氧化硅孔道内原位制备的铁基物种限域效应程度的调控,达到调控铁基物种性质进而制备出高性能正仲氢铁系催化剂的目的。实验发现,随着二氧化硅材料对铁基物种限域效应的增加,催化剂的堆密度也在不断增加,催化剂的还原温度升高。但是,随着限域效应的进一步增加,铁基物种的晶化程度会有一定程度的降低。以硅酸四乙酯与十八烷基三甲基溴化铵的摩尔比为 20:1 制备的二氧化硅材料为载体的正仲氢铁系催化剂,在液氮温度及体积空速为 600 min^{-1} 时,正氢转化率和装置出口仲氢质量分数分别可达 47.2% 和 36.4%。总之,通过二氧化硅材料对其孔道内原位

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*