

多孔碳负载镍纳米颗粒的制备及催化氨硼烷水解制氢

徐凤勤 胡小飞 程方益* 梁 静 陶占良 陈 军

(先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津化学化工协同创新中心, 南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 合成了蜂窝状的分级多孔碳, 并以多孔碳为载体通过浸渍-化学还原法制备碳载镍(Ni/C)作为催化氨硼烷水解制氢的催化剂。采用 XRD、BET、SEM、Raman、TEM 等手段对样品进行了表征并研究了 Ni/C 室温催化性能。结果显示, 多孔碳比表面积高达 $737 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 具有部分石墨化结构; 负载的非晶态镍纳米颗粒平均粒径约为 10 nm, 均匀分布在碳基材。碳载镍对氨硼烷水解反应具有良好的催化活性, 镍负载量为 30wt% 时催化性能最佳, 298 K 温度下放氢速率达到 $1\,304.67 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 活化能为 $29.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并且具备一定的催化稳定性, 表明 Ni/C 可作为一种廉价高效的催化剂应用于催化氨硼烷水解制氢。

关键词: 分级多孔碳; 碳载镍; 氨硼烷; 水解; 制氢

中图分类号: O614.81*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)01-0103-06

DOI: 10.11862/CJIC.2015.032

Preparation of Porous Carbon-Supported Ni Nanoparticles for Catalytic Hydrogen Generation from Ammonia Borane Hydrolysis

XU Feng-Qin HU Xiao-Fei CHENG Fang-Yi* LIANG Jing TAO Zhan-Liang CHEN Jun

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Honeycomb-like hierarchical porous carbon was prepared and employed as substrate to support nickel nanoparticles via an impregnation-chemical reduction method. The synthesized carbon-supported nickel (denoted as Ni/C) was used as catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane (AB). Results of XRD, BET, SEM, Raman, and TEM measurements showed that the synthesized carbon possessed high specific surface area of $737 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and partially graphitized structure; the supported amorphous Ni nanoparticles had an average particle size of 10 nm and were uniformly dispersed on the porous carbon substrate. The synthesized Ni/C exhibited high catalytic activity towards the hydrolysis of AB. At hydrolysis temperature of 298 K, Ni/C with 30wt% Ni loading was the most active, resulting in a high hydrogen release rate of $1\,304.67 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ and a low activation energy of $29.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. In addition, the Ni/C catalyst could be repeatedly utilized with respectable activity reservation for several times. The results indicate that Ni/C is a promising low-cost catalyst for hydrolytic dehydrogenation of AB.

Key words: hierarchical porous carbon; carbon-supported Ni; ammonia borane; hydrolysis; hydrogen generation

氢气(H_2)作为一种高能量密度、清洁的含能载体广受关注^[1-2]。然而,安全高效储氢和制氢仍然是

制约氢能应用的关键因素^[3]。开发高密度储氢材料和便捷制氢技术十分必要又具有挑战性^[4]。氨硼烷

收稿日期: 2014-07-22。收修改稿日期: 2014-10-03。

863 项目(No.2012AA051503);国家自然科学基金(No.51101089, 51371100, 51271094);973 项目(No.2011CB631301)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: fycheng@nankai.edu.cn

(NH_3BH_3 , ammonia borane 简称 AB) 具有高氢含量 (19.6wt%)^[5-7]、无毒性和良好稳定性等优点,被认为是潜在的储氢材料^[8-11]。在常温下氨硼烷较稳定,借助合适的催化剂氨硼烷能水解产生氢气,实现储氢和制氢一体化^[12-13]。目前很多贵金属催化剂例如 Pt 被应用于催化氨硼烷水解制氢,且具有很高的催化活性^[14]。然而贵金属价格昂贵、资源稀缺,促使人们积极开发价廉高效的硼氢化物水解制氢催化剂^[15]。Ni 与 Pt 为同族元素, Ni 基非贵金属催化剂成本低、环境友好,对氨硼烷水解具有较好的催化活性^[16-18]。颗粒大小、形状、孔隙度和制备方法等因素均会对 Ni 基材料的催化性能产生影响。此外,研究表明在催化过程中金属颗粒的团聚是制约其催化活性和循环利用性的重要原因^[19]。改善 Ni 的分散度、减小粒径、采用特殊形貌抑制团聚是提高其催化能力的有效途径。目前常用方法是添加表面活性剂^[20-21]和将活性组分分散在载体上^[22]。由于催化过程主要发生在金属表面,作为抑制颗粒团聚的表面活性剂的存在可能降低催化活性位点数量。因此,控制 Ni 颗粒尺寸,寻找合适的载体提高 Ni 的分散度,有利于发展高效 Ni 基催化材料。

分级多孔碳材料(包括微孔、介孔和大孔)由于具有较高比表面积、大孔隙率以及良好的物理和化学稳定性成为研究热点^[23]。分级多孔碳材料是较理想的金属催化剂载体^[24-25],其大孔可以阻碍所负载颗粒的团聚,纳米孔提供了反应溶液的输运通道,微孔促进了生成气体的扩散,大比表面积有助于催化剂和反应物的接触。因此,本文以分级多孔碳为载体,制备 Ni/C 催化剂。以酚醛树脂为碳源、正硅酸乙酯为硅源,采用一锅煮反应和碳化反应合成出 SiO_2/C 微球,再去除 SiO_2 载体,制备出蜂窝状的分级多孔碳;并以分级多孔碳为载体,在不添加表面活性剂的情况下,采用浸渍-化学还原法原位制备出 Ni/C。所制备的 Ni/C 催化剂表面积大,镍颗粒尺寸小、分布均匀,用于催化氨硼烷水解制氢展现出良好的催化活性和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

管式炉 (天津市中环实验电炉有限公司), Q-300DB 型数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司), SZCL-4B 智能磁力加热搅拌器, 循环水真空泵 (SHZ-D III, 巩义市英峪仪器厂), 高速离心机

(LG16-W, 北京京立离心机有限公司)。X 射线粉末衍射仪 (D/max-2000, Rigaku) 广角 XRD (扫描角度 2θ 范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$)。拉曼光谱仪 (DXR, Thermo Fisher Scientific), 激发光波长 530 nm。BEL SORP-Mini 比表面积测定仪 (荷兰 Ankersmid 公司)。场发射扫描电镜 (JEOL, JSM-7500F) 和场发射透射电镜 (Philips Tecnai F20)。

2123# 热塑性酚醛树脂 (天津开发区乐泰化工有限公司), 正硅酸乙酯 (天津市光复精细化工研究所), 无水乙醇 ($\geq 99.7\%$, 天津市化学试剂供销公司), 氨水 (25%~28%, 天津市化学试剂批发公司), 氢氟酸 ($\geq 40.0\%$, 天津市风船化学试剂科技有限公司), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98.0\%$, 天津市光复精细化工研究所), NaBH_4 ($\geq 98.0\%$, 天津市光复精细化工研究所), 氨硼烷 ($\geq 90.0\%$, Sigma-Aldrich)。

1.2 分级多孔碳材料的制备

分级多孔碳材料的制备参照本课题组前期工作^[26], 具体实验步骤如下: 称取 0.5 g 研磨成粉末的 2123# 热塑性酚醛树脂, 在 50°C 溶于 20 mL 无水乙醇, 然后量取 2 mL 正硅酸乙酯 (TEOS) 加入上述溶液, 磁力搅拌 15 min 至形成浅黄色透明溶液, 在持续搅拌下 ($450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 快速加入 50 mL 25% 氨水/无水乙醇的混合液 (体积比 1:4), 50°C 下反应 3 h 后, 将悬浊液 60°C 下蒸干得到黄色固体, 然后将黄色固体置于管式炉中 700°C 氩气下碳化 2 h 得到黑色产物。接着用 10% 的氢氟酸处理碳化后的产物以除去 SiO_2 模板, 再用去离子水洗涤、干燥后得到蜂窝状的多孔碳。

1.3 碳载镍 (Ni/C) 的制备及原位制氢性能研究

通过改进的浸渍-化学还原法制备 Ni/C^[18]。将 62.2 mg $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 98.0%~102.0%)、10 mL 去离子水、一定量的多孔碳混合于 25 mL 圆底烧瓶中, 超声处理 15 min 使 Ni^{2+} 充分浸透到多孔碳中。然后将混合物置于 25°C 水浴下搅拌 15 min, 加入 14.0 mg NaBH_4 , 反应 5 min 后, 加入 40.0 mg AB。利用充满水的量气管以排水集气法记录放氢速率。当没有气泡冒出时, 反应结束。将悬浊液离心、无水乙醇洗涤后, 在 60°C 下真空干燥 12 h。为了提高碳载镍样品中所负载镍颗粒的结晶性, 将干燥的样品置于管式炉中 500°C 、Ar 气氛下热处理 2.5 h。通过改变蜂窝碳的添加量 (86.7、35.7 和 15.3 mg) 分别制备了 3 种不同 Ni 负载量 (15wt%、30wt%、50wt%) 的 Ni/C 催化剂, 其它实验条件不变。

2 结果与讨论

2.1 蜂窝多孔碳的表征

制备的 SiO_2/C 复合材料和分级多孔碳的典型形貌如图 1 所示。 SiO_2/C 复合材料由直径为 500 nm 左右的均匀微球组成,微球形状规则,表面光滑。除去 SiO_2 模板后得到了典型的蜂窝状的多孔碳,大孔平均尺寸约为 500 nm,孔壁上可观察到更小的纳米孔。在去除 SiO_2 后的产物中看不到具有完整结构的小球,表明前驱体复合材料中二氧化硅并没有完全被碳前驱体包覆。可能的原因是酚醛树脂的量相对较低,包覆在外层的碳前驱体与二氧化硅结合不够牢固,在溶剂蒸发过程中有一部分损失,导致生成

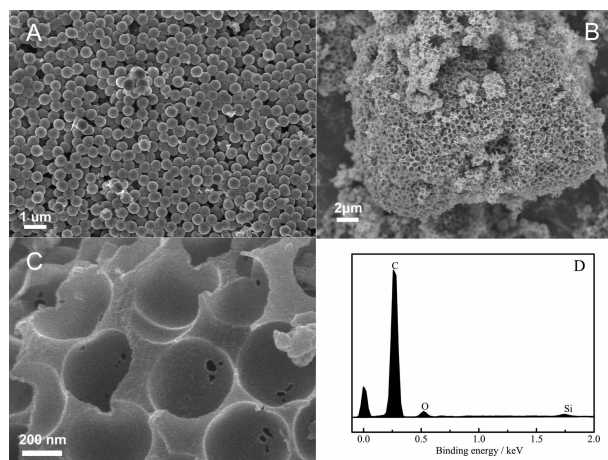


图 1 (A) SiO_2/C 和(B, C)分级多孔碳的 SEM 图; (D)多孔碳的 EDX 谱图

Fig.1 SEM images of as-prepared (A) Silica/carbon composite and (B, C) hierarchically porous carbon; (D) EDX spectrum of the porous carbons

蜂窝状产物。

采用 TEM 进一步表征了多孔碳的微观结构。图 2(A,B,C)分别是平均孔径为 300、500 和 800 nm 的样品的 TEM 图。图中清楚的显示了多孔碳相互连接的骨架结构和大孔的内部结构。在样品外层能够观测到具有相对独立结构的中空半球,这与 SEM 观察吻合。这些结果表明:在形成二氧化硅/碳前驱体复合材料过程中,酚醛树脂包覆硅球要优先于硅球的团聚。大孔孔壁透明度较高,表明孔壁很薄。图 2(D,E,F)为平均孔径 500 nm 的多孔碳在不同放大倍数下的 TEM 图。从高分辨透射电镜图(图 2F)可以看出碳壁是由蠕虫状的微细孔组成。

图 3 显示了合成的分级多孔碳的 N_2 吸附-脱

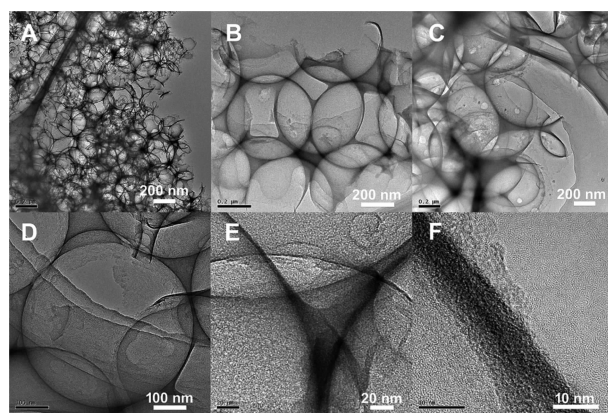


图 2 (A, B, C) 不同孔径的分级多孔碳的 TEM 图; (D, E, F) 为不同放大倍数下 B 图多孔碳的 TEM 图

Fig.2 (A, B, C) TEM images of the hierarchically porous carbons with different sphere size and (D, E, F) TEM images of sample (B) at different magnifications

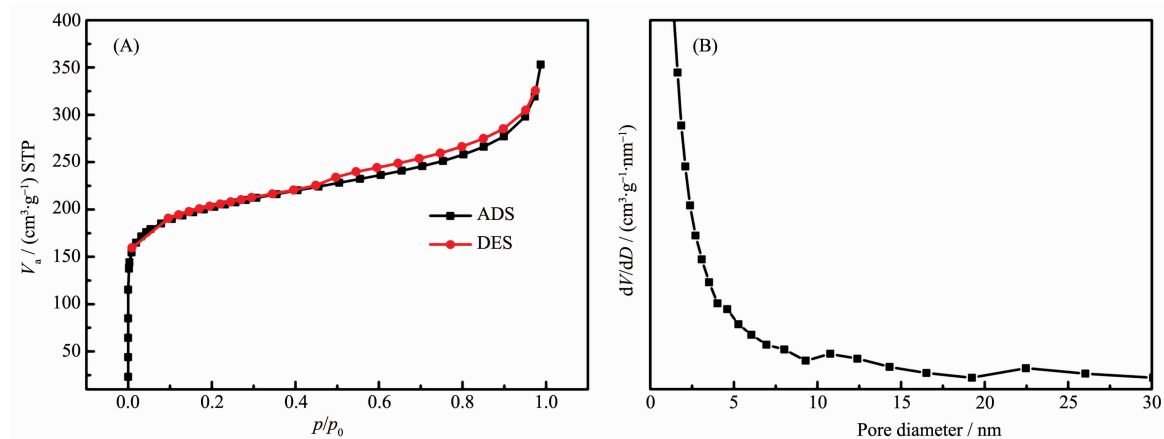


图 3 (A) 分级多孔碳的 N_2 吸附-脱附等温线和(B) 相应的 BJH 孔径分布图

Fig.3 (A) N_2 adsorption-desorption isotherms and (B) BJH pore size distribution curve of the synthesized porous carbon

附等温线和相应的 BJH 孔大小分布图。测得多孔碳比表面积为 $737 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔体积为 $0.5457 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由吸附等温线的形状可以判断出存在多种模式的孔^[27]。在相对较低的压力下曲线初始的垂直部分表明多孔碳中微孔的存在, 而在相对压力接近 1.0 时曲线急剧增加显示大孔的存在, 在相对较高的压力下的滞后回线是介孔的典型特征, 可以归为国际纯粹与应用化学联合会命名的 H4 类型滞后回线^[28], 说明在制备的碳材料中介孔分布于具有微孔的基质中。根据 BJH 方法从 N_2 吸附等温线计算出的孔大小分布数据(图 3B)显示孔大小主要分布于 10 nm 以下, 大部分孔体积来源于微孔。

图 4 展示了多孔碳的拉曼光谱, 可以看到在波数 1345 和 1592 cm^{-1} 处分别出现低强度的 D 带包峰和高强度的 G 带峰。D 带是无定形碳的特征峰, 而

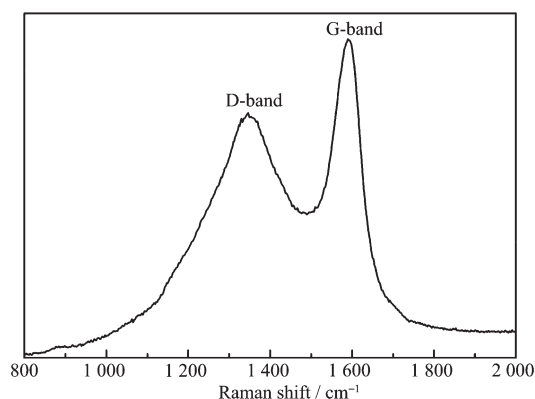


图 4 分级多孔碳的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectrum of synthesized porous carbon

G 带归属于石墨化的碳的 E_{2g} 振动特征峰^[29]。G 带与 D 带的强度比约为 1.21, 说明我们得到的多孔碳既存在无定型态, 又具有部分石墨化的结构。

2.2 碳载镍(Ni/C)的表征

首先, 我们对洗涤和真空干燥后的 Ni/C 样品进行了 XRD 表征。图 5 是制备的多孔碳及不同负载量和热处理后的 Ni/C 的 XRD 谱图。曲线 a 是多孔碳的衍射图, 在 2θ 为 23° 左右出现碳的包峰。曲线 b、c、d 分别对应负载量为 15%、30%、50% 的 Ni/C 的衍射图, 它们呈现出类似的峰形, 在 $2\theta=23^\circ$ 左右均出现碳的包峰, 在 $2\theta=44.5^\circ$ 处有一个 Ni 的宽而弱的峰, 说明负载的 Ni 为非晶态。随着负载的 Ni 增加, 44.5° 的峰也逐渐增强。曲线 e 是热处理 30% Ni/C 样品的衍射图, 晶面(111)、(200)和(220)与面心立方 Ni(JCPDS No.70-1849)的标准卡片相吻合。因此, 热处理显著提高了镍的结晶度。由于热处理是在高纯氩气氛保护下进行的, 并且 500°C 下碳自身具备一定的还原能力, 所以可避免 Ni 颗粒被氧化, 曲线 e 中无氧化镍的杂峰。图 5(B)的 EDS 图中可观察到热处理后的样品主要含有 C、Ni 和少量的 O 和 Si, 结合图 1(D)多孔碳载体的 EDS 图, 说明热处理后的样品中的杂质可能来源于多孔碳中残余的 SiO_2 模板以及吸附的含氧物种。

为了深入研究样品的微观形貌, 对样品进行了 SEM 与 TEM 测试。图 6 是负载量为 30% Ni/C 的 SEM 与 TEM 图像。由 SEM 图可以看出, 镍颗粒均匀分散于多孔碳表面。由高分辨透射电镜图看出 Ni

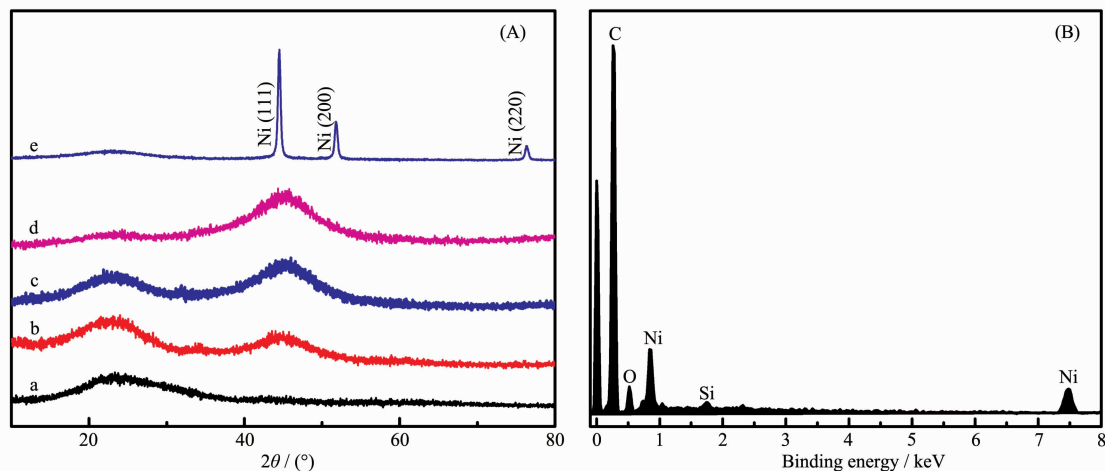


图 5 (A) 制备的多孔碳(a)及不同负载量 Ni/C (b: 15%, c: 30%, d: 50%)和热处理后的 30% Ni/C (e)的 XRD 图; (B) 热处理后的 30% Ni/C 的 EDS

Fig.5 (A) XRD patterns of (a) porous carbon, Ni/C with different loading of (b) 15%, (c) 30% and (d) 50%, and (e) 30% Ni/C after annealing; (B) EDS of 30% Ni/C after annealing

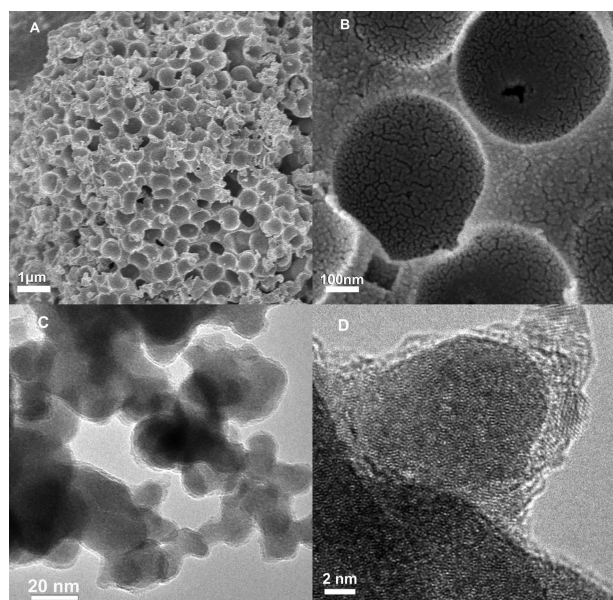


图 6 30% Ni/C 的 SEM(A, B)与 TEM(C, D)图
Fig.6 SEM images (A, B) and TEM images (C, D) of Ni/C with 30.0wt% Ni loading

颗粒平均粒径在 10 nm 左右。另外,测试了 3 种不同镍负载量的 Ni/C 样品的比表面积。镍负载量为 15wt%、30wt%和 50wt%的 Ni/C 样品的 BET 比表面积分别是 278、208 和 59 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,可以看出随着镍负载量增加,Ni/C 样品的比表面积逐渐减少。

2.3 碳载镍(Ni/C)的催化活性

研究了原位制备的 Ni/C 室温下催化氨硼烷水解的性能。图 7(A)是不同负载量的 Ni/C 催化剂催化性能。从图中可以看出,负载量为 30%时催化性能最佳,在 5 min 之内可使 AB 完全水解,在 298 K 放氢速率达到 1 304.67 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。虽然单纯的 Ni 颗粒也具有较好的催化活性^[17],但其放氢速率相对较低。镍负载量为 15wt%、30wt%和 50wt%的 Ni/C 催化 AB 放氢速率分别为 855.33、1 304.67、688.00 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。负载量 15%时,虽然比表面积较大,但是活化位点少,因此催化活性相对降低,而负载 50%时,由于颗粒团聚严重,比表面积减少,催化能力也下降。可见 Ni/C 的放氢性能受表面积和镍负载

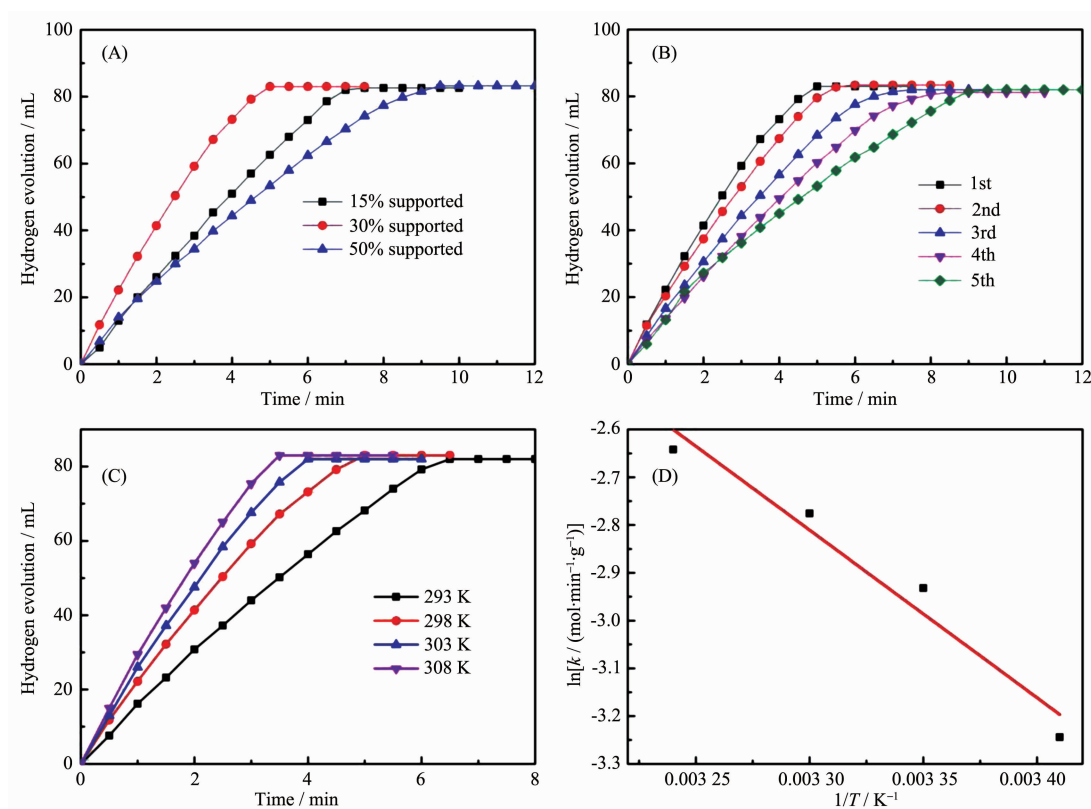


图 7 (A) 不同负载量的 Ni/C 室温(298 K)催化氨硼烷水解制氢性能; (B) 30% Ni/C 的循环使用性能; 不同温度下负载量为 30% Ni/C 放氢曲线 (C)和相应的阿伦尼乌斯曲线 (D)

Fig.7 (A) Hydrogen generation from AB solution (0.4wt%, 10 mL) catalyzed by the in situ synthesized Ni/C with different loading under ambient condition, (B) Reusability of 30.0wt% Ni/C, (C) Catalytic activity of 30.0wt% Ni/C at different temperature and (D) the corresponding Arrhenius plots of $\ln k$ versus $1/T$

量的共同影响。此外,我们研究了温度对 Ni/C 催化性能的影响。图 7(C)是不同温度下负载量为 30% Ni/C 的放氢曲线,可以看出随着温度的升高,催化速率也相应提高。更高温度下反应变得十分剧烈,实验中难以准确测量产氢速率,因此变温实验在 293~308 K 之间进行。通过不同温度下的速率数据,由阿伦尼乌斯公式进行拟合,计算得到活化能 $E_a=29.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该数值低于文献报道的镍催化材料的活化能^[18,30]。

循环稳定性是衡量催化剂性能好坏的一个重要方面,因此我们进一步研究了负载量为 30% 的 Ni/C 室温催化 AB 水解的循环使用性能。如图 7(B)所示,随着循环次数的增加,放氢反应所需时间逐渐增加,即催化活性逐渐降低,这可能是因为随着反应次数的增加,反应副产物造成溶液的酸性发生了变化,对 AB 水解有一定影响。但重复使用 5 次后,放氢速率仍然达到 $672.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,说明 Ni/C 具有一定的循环利用价值。

3 结 论

采用简单的软模板法制备了蜂窝状的分级多孔碳,然后以多孔碳为载体,在不添加表面活性剂和分散剂的情况下,通过化学还原法制备了不同负载量的碳载镍,作为催化剂用于催化氨硼烷水解制氢。负载量为 30.0wt% 的碳载镍催化剂室温下放氢速率达到 $1\,304.67 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且具有较低的活化能($29.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。结果表明,分级多孔碳负载的镍纳米颗粒可作为氨硼烷水解制氢的廉价高效催化剂。

参考文献:

- [1] Liu C, Fan Y Y, Liu M, et al. *Science*, **1999**,**286**:1127-1129
- [2] TANG Xiao-Ming(唐晓鸣), LIU Ying-Liang(刘应亮). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2001**,**17**(2):161-167
- [3] Yang L, Su J, Luo W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, **39**:3360-3370
- [4] Zhang T R, Yang X J, Yang S Q, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**,**13**:18592-18599
- [5] Yang X J, Cheng F Y, Liang J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**:8785-8791
- [6] WU Guo-Tao(吴国涛), CHEN Wei-Dong(陈维东), XIONG Zhi-Tao(熊智涛). *Chinese Journal of Nature*(自然杂志), **2011**,**33**(1):27-34
- [7] ZOU Shao-Shuang(邹少爽), TAO Zhan-Liang(陶占良), CHEN Jun(陈军). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**,**69**(18):2117-2122
- [8] TAO Zhan-Liang(陶占良), PENG Bo(彭博), LIANG Jing(梁静), et al. *Materials China*(中国材料进展), **2009**,**28**(Z1):26-40
- [9] Graham T W, Tsang C W, Chen X H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**49**:8708-8711
- [10] HUANG Ren-Zhong(黄仁忠), YANG Wen-Jing(杨文静), LIU Liu(刘柳), et al. *Journal of Shenyang Normal University: Natural Science*(沈阳师范大学学报:自然科学版), **2011**, **29**(3):395-398
- [11] Cao N, Su J, Luo W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**, **39**:426-435
- [12] Yang X J, Cheng F Y, Tao Z L, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:2785-2789
- [13] Luo W, Campbell P G, Zakharov L N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**:19326-19329
- [14] Chandra M, XU Q. *J. Power Sources*, **2007**,**168**:135-142
- [15] Zhao J Z, Ma H, Chen J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**,**30**:4711-4716
- [16] Umegaki T, Yan J M, Zhang X B, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**,**34**:3816-3822
- [17] Li P Z, Aijaz A, Xu Q. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**:6753-6756
- [18] Du J, Cheng F Y, Si M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**,**38**:5768-5774
- [19] Cao N, Luo W, Cheng G Z. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**:11964-11972
- [20] Yang X J, Cheng F Y, Liang J, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:1984-1990
- [21] Yan J M, Zhang X B, Han S, et al. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**:7389-7393
- [22] Umegaki T, Yan J M, Zhang X B, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**191**:209-216
- [23] WU Xue-Yan(吴雪艳), WANG Kai-Xue(王开学), CHEN Jie-Sheng(陈接胜). *Prog. Chem.*(化学进展), **2012**,**24**(Z1):262-274
- [24] CHENG Ji-Peng(程继鹏), ZHAN Xiao-Bin(张孝彬). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**,**22**(5):967-970
- [25] Qiu F Y, Li L, Liu G, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, **38**:3041-3049
- [26] Zhao J Z, Cheng F Y, Yi C H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**:4108-4116
- [27] Yamada H, Nakamura H, Nakahara F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:227-233
- [28] Kruk M, Jaroniec M. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**:3169-3183
- [29] Tuinstra F, Koenig J. *J. Chem. Phys.*, **1970**,**53**:1126-1130
- [30] Ozaya O, Ingerb E, Aktasc N, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:8209-8216