

## 基于拉曼散射光谱的正仲氢催化转化测量技术综述

刘文睿<sup>1,2</sup> 朱少龙<sup>1,2</sup> 张涵玮<sup>1,2</sup> 邱利民<sup>1,2</sup> 王凯<sup>1,2</sup>

(1 浙江大学制冷与低温研究所 杭州 310027; 2 全省制冷与低温技术重点实验室 杭州 310027)

**摘要** 正仲氢催化转化是氢液化流程中降低能耗、提高储存效率的关键工艺。掌握催化反应动力学规律并实现浓度的实时监测对于优化液氢生产至关重要,其中基于拉曼散射光谱的正仲氢浓度测量技术是一种响应迅速、准确、高效的原位测量手段。相较于传统的气相色谱仪间接测量方法,不仅能适配工艺过程动态检测需求,还能服务于反应动力学等精密测试,是一种先进的测量手段。本文综述了基于拉曼散射光谱的正仲氢浓度测量技术,系统阐述了该测量技术的原理、光学检测系统的构成。通过回顾正仲氢催化转化测量技术从早期宏观热导率测量到现代原位光谱分析的发展历程,重点对比了拉曼光谱与气相色谱、核磁共振、声速法等技术的优劣,并指出拉曼光谱技术在自标定、无损、原位、快速响应等方面的显著优势。为氢能规模化应用中的正仲氢高精度监控提供了理论依据与技术参考。

**关键词** 拉曼散射光谱;氢液化;正仲氢催化转化;原位测量技术;仲氢定量测量

中图分类号: O657.37;TQ116.2

文献标识码: A

## A Review of Measurement Techniques for Ortho-Para Hydrogen Catalytic Conversion Based on Raman Scattering Spectroscopy

Liu Wenrui<sup>1,2</sup> Zhu Shaolong<sup>1,2</sup> Zhang Hanwei<sup>1,2</sup> Qiu Limin<sup>1,2</sup> Wang Kai<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Refrigeration and Cryogenics, Hangzhou, 310027, China)

**Abstract** Ortho-para hydrogen conversion is a key process in hydrogen liquefaction that reduces energy consumption and improves storage efficiency. Understanding the catalytic reaction kinetics and achieving real-time concentration monitoring are crucial for optimizing liquid hydrogen production. Among available techniques, Raman spectroscopy enables rapid, accurate, and efficient in situ measurement of ortho-para hydrogen concentration. Compared with traditional indirect methods that use gas chromatography, this technique meets the dynamic detection needs of the process and provides precise measurements, such as reaction kinetics, making it an advanced measurement technique. This study reviews the Raman scattering spectroscopy-based ortho-para hydrogen concentration measurement technique. Accordingly, the principle and composition of the optical detection system for this measurement technique are systematically explained. This study highlights the advantages and disadvantages of Raman spectroscopy compared with the methods of gas chromatography, nuclear magnetic resonance, and sound velocity by reviewing the development and evolution of the ortho-para hydrogen conversion measurement technique from its early use for macroscopic thermal conductivity measurements to its use for modern, in situ spectroscopic analyses. Finally, the study highlights the advantages of Raman spectroscopy in terms of its self-calibration and nondestructive, in situ, and rapid response capabilities. Overall, this study provides a theoretical basis and technical reference for the high-precision monitoring of ortho-para hydrogen in large-scale applications of hydrogen energy.

**Keywords** Raman scattering spectroscopy; hydrogen liquefaction; ortho-para hydrogen catalytic conversion; in-situ measurement techniques; quantitative measurement para-hydrogen

随着氢能产业的快速发展,氢气的高效液化与规模化储运已成为实现“双碳”目标的关键环节。在氢液化流程中,正仲氢催化转化不仅是决定能耗高低的核心工艺,更是保障液氢产品储存效率的先决

条件<sup>[1]</sup>。由于正氢向仲氢的转化是一个放热过程,若未在液化阶段实现充分转化,残留的正氢将在后续储存中自发转化并释放热量,导致液氢大量蒸发损耗<sup>[2]</sup>。因此,深入掌握催化反应动力学规律,并开发

高效的连续催化转化技术,对于降低液化能耗、节约成本具有重要的工程意义。

正仲氢浓度的演变贯穿于氢能利用的全生命周期,对其浓度的精准监测需求遍布各个关键场景。在大型氢液化装置中,必须实时监控各级换热器及催化床出口的仲氢浓度,以反馈调节反应速率和入口流量<sup>[3]</sup>。在液氢的长期储存与运输环节,如车载低温压缩氢储罐或大型液氢球罐中,正仲氢的逆向转化(仲氢转正氢)或不完全转化会引起显著的热效应,直接影响储罐的保冷性能与安全性<sup>[2]</sup>。因此,实现对复杂工况下正仲氢浓度的实时、原位监测,是优化液氢生产与储运工艺的迫切需求。目前,针对正仲氢浓度的测量方法已有多种,主要包括基于热导率差异的气相色谱法(gas chromatography, GC)、基于分子自旋差异的核磁共振法(nuclear magnetic resonance, NMR)以及声速法等<sup>[4-9]</sup>。气相色谱法是目前工业界应用最广泛的手段,但其依赖于采样分析,单次测量耗时较长且会破坏流场的热力学平衡,难以捕捉瞬态反应过程<sup>[10-11]</sup>。核磁共振法虽然能直接测量自旋异构体,但设备昂贵复杂,难以在工程现场实现集成。相比之下,拉曼散射光谱技术能够直接观测氢分子的纯转动能级跃迁(S分支),被视为区分与定量正仲氢的“黄金标准”<sup>[12]</sup>。该技术具有无损、原位、全量程定量(无需标准气校准)以及响应速度极快等显著优势,能够有效克服传统方法的局限,特别适用于低温、高压及高动态变化的复杂测试环境。

本文旨在系统综述基于拉曼散射光谱的正仲氢浓度测量技术,为氢能领域的高精度监控提供理论依据与技术参考。首先,文章阐述了拉曼散射光谱区分正仲氢分子的基本原理及其光学检测系统的构成。其次,回顾了正仲氢测量技术从早期宏观热导率测量到现代原位光谱分析的发展演变历程,重点分析了拉曼技术在微观机理揭示与工程化监测中的最新应用进展。通过与气相色谱、核磁共振等现有技术的对比,深入剖析了拉曼光谱在自标定、快速响应等方面的独特优势。最后对该技术在未来氢能规模化应用中的发展方向进行了展望。

## 1 拉曼光谱测量基本原理

### 1.1 正氢与仲氢

氢分子有2种自旋异构体:正氢分子(ortho-hydrogen or o-H<sub>2</sub>)和仲氢分子(para-hydrogen or p-H<sub>2</sub>),如图1所示。氢分子中的2个氢原子核具有相同的自旋量子数,即费米子。2个氢原子核自旋状态的排列组合形成了氢分子的自旋异构体。正氢被定

义为2个氢原子的总核自旋量子数  $I = 1$  构成的氢分子。正氢有3种可能的空间取向,又称三重态(triplet state,以字母  $T$  表示),如式(1)所示。与之相对的,仲氢被定义为2个氢原子的总核自旋量子数  $I = 0$  的氢分子。仲氢仅有1种空间取向,称为单重态(singlet state,以字母  $S$  表示),如式(2)所示<sup>[13]</sup>。

$$\text{正氢} \begin{cases} |T_{+1}\rangle = |\alpha\alpha\rangle \\ |T_{-1}\rangle = |\beta\beta\rangle \\ |T_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha\beta + \beta\alpha\rangle \end{cases} \quad (1)$$

$$\text{仲氢} \quad |S_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\alpha\beta - \beta\alpha\rangle \quad (2)$$

式中: $\alpha$ 为单个氢原子自旋与外加磁场平行,对应磁量子数  $m = +\frac{1}{2}$ ;  $\beta$ 为单个氢原子自旋与外加磁场反平行,对应磁量子数  $m = -\frac{1}{2}$ ;  $T_{+1}$ 、 $T_{-1}$ 、 $T_0$ 为正氢对应的3种空间取向,其中下标1、-1、0分别对应于氢分子中2个氢原子的磁量子数之和为  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ 、 $-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$ 、和  $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ 的3种情况;  $S_0$ 为仲氢对应的唯一空间取向,对应于氢分子中2个氢原子的磁量子数之和为  $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ 这种唯一情况。

氢分子的波函数如式(3)所示,是5个维度波函数的乘积。由于泡利不相容定理,氢分子的波函数在质子坐标上是反对称的(即交换质子时波函数改变符号)。因此,正氢分子同时具有对称自旋量子数  $I = 1$  和反对称的转动量子数  $J = 1, 3, 5 \dots$ (奇数);仲氢分子则具有反对称的自旋量子数  $I = 0$  和反对称的转动量子数  $J = 0, 2, 4 \dots$ (偶数)。

$$\Psi = \psi_E \psi_V \psi_R \psi_T \psi_N \psi_S \quad (3)$$

式中: $\psi_E$ 、 $\psi_V$ 、 $\psi_R$ 、 $\psi_T$ 、 $\psi_N$ 、 $\psi_S$ 分别为分子、电子、振动、转动、平移、核和自旋波函数。上述属性是正氢和仲氢在微观尺度下最本质的区别。NMR是基于正氢和仲氢分子的自旋量子数进行测量,而拉曼散射光谱则是根据二者转动量子数进行测量。这2种方法都属于对氢气分子的直接测量方法。

根据氢分子波函数可以推导出式(4)和式(5)<sup>[13]</sup>,由此得到正氢和仲氢分子的分布函数  $x$  与温度的关系。工程中,更常使用式(6)<sup>[14]</sup>进行计算。2种方法得到的仲氢平衡浓度曲线如图2所示。由图2可知,在常温或更高温度下,氢气中正氢和仲氢的比例接近3:1,这一比例对应于正氢为自旋三重态、仲氢为自旋单重态的理论分布极限。正氢与仲氢以3:1比

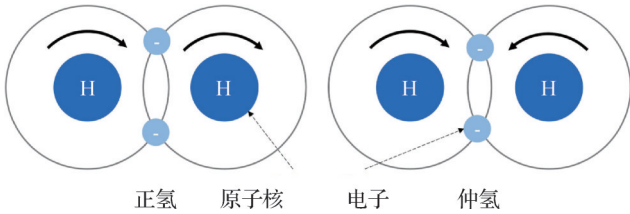


图1 正氢和仲氢分子结构示意图<sup>[10]</sup>

Fig.1 Diagram illustrating the molecular structures of ortho-hydrogen and para-hydrogen<sup>[10]</sup>

例组合的氢气被称为正常氢(normal hydrogen, n-H<sub>2</sub>)。正氢能量高于仲氢,随着温度降低,正氢逐渐转化为仲氢,当氢气中仲氢的相对浓度达到此温度下理论平衡浓度时,则称之为平衡氢(equilibrium hydrogen, e-H<sub>2</sub>)。在液氢温度下平衡氢中仲氢相对浓度可达99.82%。

$$x_{\text{para}} = \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right) \quad (4)$$

$$x_{\text{ortho}} = 3 \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right) \quad (5)$$

$$x_{\text{H}_2, \text{p}}^{\text{eq}} = 0.1 \left[ \exp\left(\frac{-5.313}{\tau}\right) + 0.1 \right]^{-1} - 2.52 \times 10^{-4} \tau^3 + 3.71 \times 10^{-3} \tau^2 - 2.04 \times 10^{-3} \tau - 0.00227 \quad (6)$$

式中: $x_{\text{para}}$ 、 $x_{\text{ortho}}$ 分别为仲氢、正氢的相对浓度; $k_B$ 为玻尔兹曼常数,  $1.380649 \times 10^{-23}$  J/K;  $B$ 为氢分子转动常量,取值为  $60.8566 \text{ cm}^{-1}$ ;  $x_{\text{H}_2, \text{p}}^{\text{eq}}$ 为热力学平衡态下仲氢的相对摩尔分数; $\tau$ 为无量纲温度,  $\tau = T/T_c$ ,  $T_c = 33.145 \text{ K}$ 为氢气的临界温度。

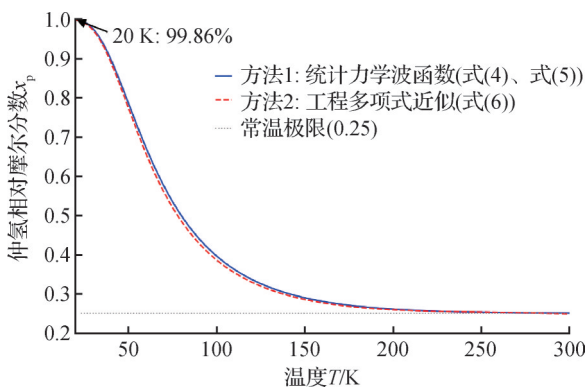


图2 仲氢平衡浓度曲线

Fig.2 Equilibrium concentration curve of parahydrogen

## 2 正仲氢测量技术的发展演变

早期的正仲氢催化转化研究主要依赖于热导率测量法(thermal conductivity detector, TCD)。实验取得了正仲氢催化转化在宏观上的物理表现,并且得到了催化床尺度下的反应动力学方程,但受制于测

量精度和采样测量,缺乏更深入的催化机理研究。自1929年K. F. Bonhoeffer等<sup>[15]</sup>发现木炭的催化作用以来,以D. H. Weitzel<sup>[16-17]</sup>和H. L. Hutchinson<sup>[18]</sup>为代表的学者利用TCD测量方法,建立了如图3、图4所示的正仲氢催化转化实验装置。通过间接采样分析,积累了氧化铁等常见催化剂在稳态下的转化速率数据,建立了宏观尺度下的反应动力学方程,并确立了空速作为衡量催化剂性能的关键指标。空速通常定义为单位时间内流过单位体积催化剂的气体体积流量,反映了反应物在反应器内的停留时间,是评价催化效率的重要工程参数。然而,基于气相色谱的热导法存在显著局限:响应速度较慢(单次采样约2 min),且必须将气体引出反应器进行测量。这种“采样-分析”模式不仅破坏了流场和热场的热力学平衡,更无法捕捉瞬态反应过程,难以满足现代氢液化工艺对微观机理探索和实时过程控制的需求。

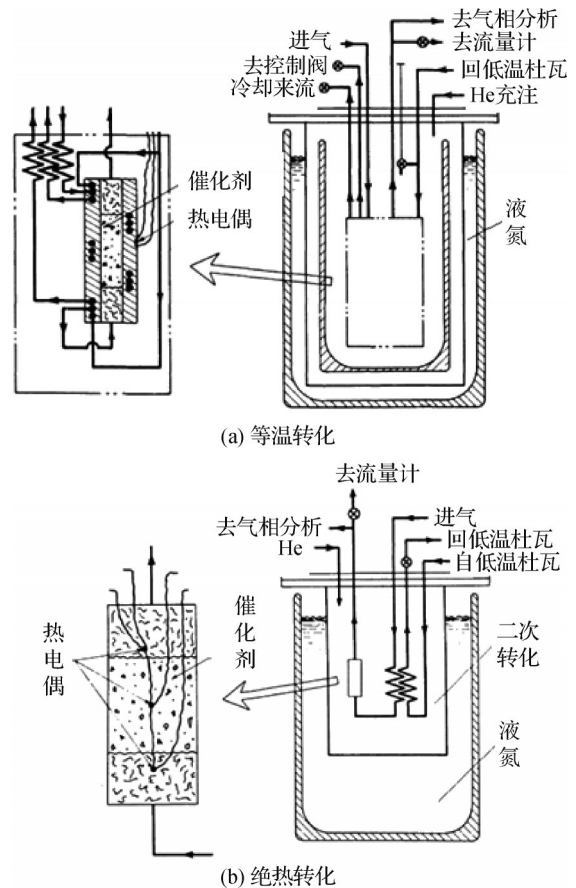


图3 D. H. Weitzel等人的正仲氢催化转化实验装置<sup>[17]</sup>

Fig.3 Experimental setup for ortho-para hydrogen catalytic conversion by D. H. Weitzel et al<sup>[17]</sup>

在国内,正仲氢催化转化测量技术尚处于起步阶段,相关研究仍以热导率测量方法为主。2024年,中国科学院理化技术研究所的Zhou Han等<sup>[10]</sup>设计建造了基于热导率测量(气相色谱仪)的高精度正仲氢

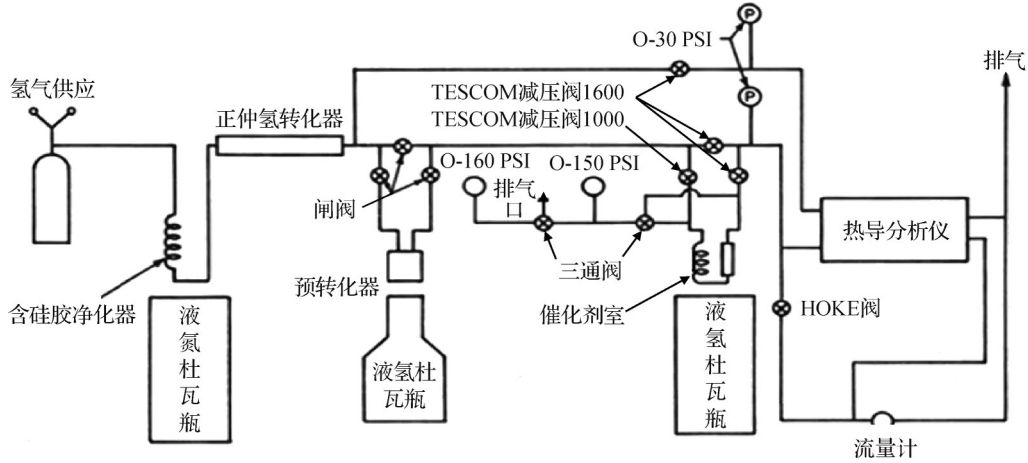


图4 H. L. Hutchinson等人的正仲氢催化转化实验装置<sup>[18]</sup>

Fig.4 Experimental setup for catalytic hydrogenation conversion by H. L. Hutchinson et al<sup>[18]</sup>

催化转化实验装置。实验测试了液氮温度下,空速为 150~800 min<sup>-1</sup>的正仲氢催化转化速率,测量精度误差小于0.35%。相比于同类测量技术手段,其测量精度有显著提升。同年,Fu Juntao等<sup>[11]</sup>也利用热导率测量技术研究了液氮温度下常见的3种金属氧化物的正仲氢催化转化速率,但其测试空速范围较窄,仅为7.7~10.2 min<sup>-1</sup>,且实验精度有限。这也从侧面反应了若无精确标定和设计,热导率测量方法可能存在一定程度的精度问题。

由于基础物理研究的实际需求<sup>[4]</sup>以及核磁共振信号增强技术(仲氢诱导极化)的发展<sup>[19-20]</sup>,正仲氢催化转化正逐渐向更深层的微观界面转化机理和极化传递过程等交叉学科方向发展。为了克服上述缺陷,声速法和核磁共振技术相继被引入。声速法虽然响应快,但受温度压力影响大且仍需采样;NMR虽然能直接测量自旋异构体,但设备昂贵复杂,难以实现工程现场的原位集成。在此背景下,拉曼散射光谱技术凭借其无损、原位、全量程定量(无需标准气校准)及毫秒级响应速度的优势,逐渐成为连接微观量子效应与宏观工程应用的“黄金标准”,为研究正仲氢催化反应微观反应原理和精密测量提供了新的机遇。

### 2.1 拉曼散射光谱

光的拉曼散射现象最早由Smekal于1923年提出,并于1928年由Raman和Krishnan首次实验观察到。拉曼散射本质是由于分子振动能级与入射单色激光之间的耦合导致部分散射光频率发生改变<sup>[21]</sup>。拉曼散射原理如图5所示,当处于基态X的分子被激光照射跃迁到B激发态时,有可能发生3种散射:瑞利散射、斯托克斯拉曼散射和反斯托克斯拉曼散射。在绝大多数情况(>99%)下,光子发生完全弹性碰撞,

没有能量损耗,散射光频率完全等同于入射光频率,这便是瑞利散射。在其它情况下,光子发生非弹性碰撞,损失部分能量,散射光频率可能低于或高于入射激光频率,这被称为拉曼散射。当拉曼散射频率低于原激光频率时被称为斯托克斯拉曼散射,反之则称为反斯托克斯拉曼散射。不同散射发生的概率又被称为散射截面。

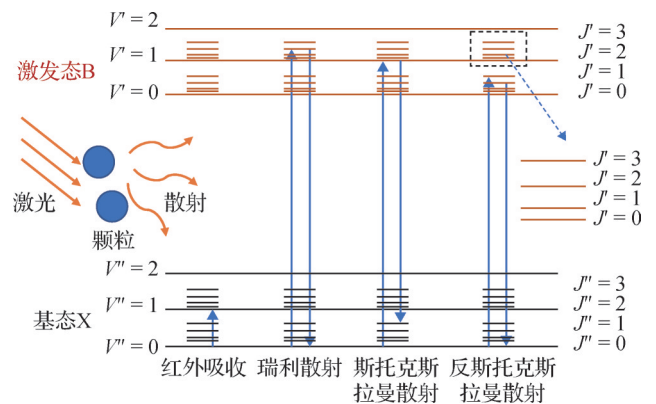


图5 拉曼散射原理

Fig.5 Principle of Raman scattering

对于通常情况下的氢分子,其初始振动能级较低( $v_i=0$ )。在此前提下考虑2类不同的跃迁过程:1) 振动量子数 $v=0$ 保持不变,转动量子数 $J$ 变化为 $J+2$ ,这又被称为氢的转动拉曼光谱分支,用字母S表示;2) 振动量子数 $v=0$ 变为 $v=1$ ;而转动量子数 $J$ 保持不变,这又被称为氢的振动拉曼光谱分支,用字母Q表示。氢分子主要的拉曼位移 $\Delta\nu$ 如表1所示,其谱图如图6所示。

### 2.2 拉曼光学系统

简单的拉曼光学测量系统如图7所示,拉曼光学系统主要由样品腔、物镜、激光器、反射镜、二向色

表1 氢分子的拉曼散射光谱<sup>[23]</sup>

Tab.1 Raman scattering spectrum of hydrogen molecule<sup>[23]</sup>

跃迁	$v_i$	$v_f$	$J_i$	$J_f$	正氢/仲氢	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
$S_0(0)$	0	0	0	2	仲氢	354.67
$S_0(1)$	0	0	1	3	正氢	587.36
$S_0(2)$	0	0	2	4	仲氢	814.87
$S_0(3)$	0	0	3	5	正氢	1 035.24
$S_0(4)$	0	0	4	6	仲氢	1 246.78
$Q_1(0)$	0	1	0	0	仲氢	4 163.31
$Q_1(1)$	0	1	1	1	正氢	4 157.39
$Q_1(2)$	0	1	2	2	仲氢	4 145.59
$Q_1(3)$	0	1	3	3	正氢	4 127.97

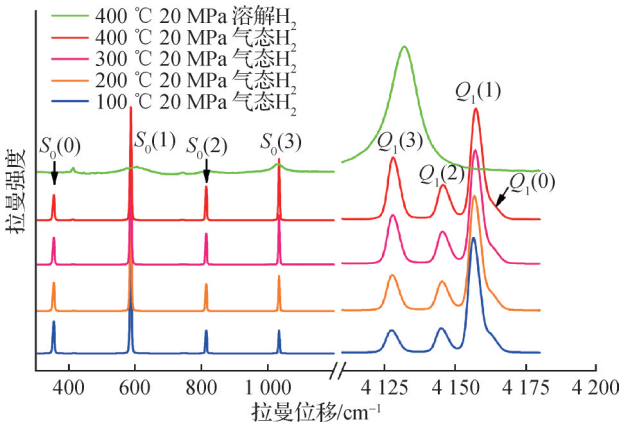


图6 不同温度下氢分子的拉曼谱图<sup>[22]</sup>

Fig.6 Schematic of Raman scattering principle<sup>[22]</sup>

镜、滤光片、CCD相机等构成。通常采用YAG激光器,激光波长为532 nm(绿光),脉冲频率为10~20 Hz,单次脉冲能量约为500 mJ。激光发出后,经过反射镜、二向色镜和物镜等最终汇聚到样品表面。样品发生拉曼散射后,在同一物镜视野范围内的拉曼散射信号被收集(这也是拉曼信号随距离快速衰减的原因之一)。散射光线透过二向色镜和滤光片,后者的主要作用是滤除瑞利散射信号或其他杂光信号,保留拉曼信号。散射光随后经过光栅分光,不同波数光被分隔开,由CCD相机(带有电荷耦合器件图像传感器的数码相机)转变为电信号。最终,这些电信号经过转化处理转变为拉曼散射图谱。

利用拉曼散射光谱进行测量既可以选取转动能级分支S分支,又可以选取振动能级分支Q分支,还可以将二者组合分析。但由于光学系统CCD相机带宽限制,通常一次只针对其中一个分支进行测量,最常见的是测量S分支。S分支中,前4个峰即 $S_0(0)\sim S_0(3)$ 强度最高,如图8所示。这4个峰采集拉曼信号的强度(如对峰面积积分或取峰高、半峰宽)是定量

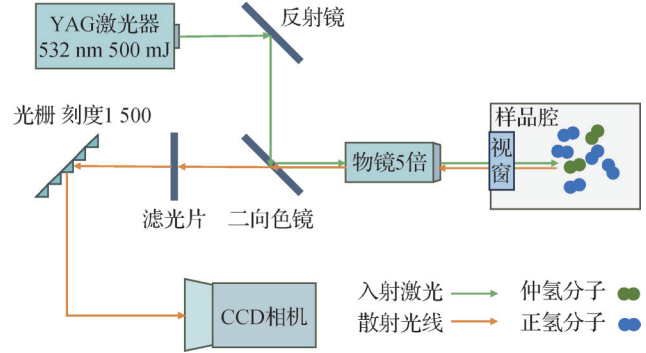


图7 拉曼光学系统原理

Fig.7 Principle of the Raman optical system

分析的依据。根据A. J. Parrott等<sup>[12]</sup>的理论,拉曼信号强度可以表示为式(7)。其中, $p_J, \gamma_J^2$ 均可以直接计算或从相关手册中查询。对于确定入射激光频率和特定散射谱线, $\omega_s$ 也是已知量。因此拉曼散射光谱强度唯一正比于转动量子数J的分子浓度 $x_J$ 。因此,仲氢浓度 $x_p$ 可以利用式(8)、式(9)通过简单的比例关系来确定。需要指出的是,环境温度和压力对系统有一定的影响(体现在 $p_J, \gamma_J$ 数值的微小差异和光学系统偏差),但这些对误差影响较小且线性度高,还可以通过引入系统性温度或压力修正系数等进行修正<sup>[23-24]</sup>。

$$I_J = \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+1)(2J+3)} x_J p_J \gamma_J^2 \omega_s^3 \quad (7)$$

$$r = \frac{3I_0 p_1 \gamma_1^2}{5I_1 p_0 \gamma_0^2} \quad (8)$$

$$x_p = \frac{r}{1+r} \quad (9)$$

式中: $x_J$ 为对应转动能级的分子所占摩尔分数; $p_J$ 为玻尔兹曼分布因子(取决于温度T,描述了在热力学平衡状态下,处于转动能级J的分子占该类异构体总分子数的比例); $\gamma_J^2$ 为对应能级的极化率各向异性平方; $\omega_s$ 为散射光的角频率。

对于希望直接测量低温环境下仲氢浓度的情

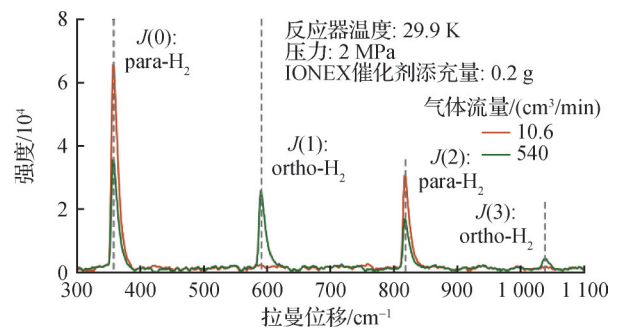


图8 定量测量氢气S分支的拉曼散射光谱图<sup>[25]</sup>

Fig.8 Quantitative measurement of the Raman scattering spectrum of the S-branch of hydrogen gas<sup>[25]</sup>

景, F. Luther等<sup>[26]</sup>建立了具有可视窗的腔体,通过实验研究给出了便捷的单点标定方法。该方法利用校准系数 $k_j$ 的温度无关性,只需在室温下使用正常氢进行1次标定,获得的校准系数 $k_j$ 即可适用于低温(如77 K甚至更低)内的全温区测量而无需在低温下进行2次校准。其具体实施过程如下:

1)引入校准系数 $k_j$ 将所有与仪器和物理性质相关的常数打包为1个系数,从而简化拉曼光谱的单峰强度表达式:

$$I_j = \frac{(J+1)(J+2)}{(2J+1)(2J+3)} x_j p_j \gamma_j^2 \omega_s^3 = \frac{1}{k_j} x_j \quad (10)$$

2)在室温下(293±1.5) K直接测量正常氢的峰面积,以峰面积 $A_j$ 表征峰的强度 $I_j$ ,且根据式(5)正氢分子理论分布函数可知各峰面积之和为定值,即有:

$$A_j k_j = x_j \quad (11)$$

$$\frac{\sum(A_j k_j)_{ortho}}{\sum(A_j k_j)_{total}} = x_{ortho} = 3 \sum_{J=1, 3, 5, \dots} (2J+1) \exp\left(-\frac{BJ(J+1)}{k_B T}\right) \quad (12)$$

而由于特定温度下正常氢各能级的氢分子含量可由玻尔兹曼分布函数计算,可得到:

$$\frac{A_j k_j}{A_{j+2} k_{j+2}} = \frac{x_j}{x_{j+2}} \quad (13)$$

定义 $k_1 = 1$ ,联立式(12)、式(13),通过回归分析可以确定最优的 $k_j$ 值,即完成单点标定。

3)在低温测量时,应用上述 $k_j$ 修正峰面积得到对应温度下的正氢浓度:

$$x_{ortho} = \frac{\sum_{J \in \text{odd}} k_j A_j}{\sum_J k_j A_j} \quad (14)$$

综上所述,拉曼测量利用氢气的转动能级差异区分正氢和仲氢。由于它们的物理散射截面与温度分布关系为已知,因此不需要在低温下进行额外标定,大幅降低了多次标定过程中引入的误差,提高了测量的精确性。实际测量中,采集S分支的前4个峰 $J=0, 1, 2, 3$ 并进行一次室温标定即可满足高精度、全温区的定量测量需求。拉曼光谱具有自标定特性,抗干扰能力强,能够实现高压、低温复杂工况下的无损高精度监控。

### 3 基于拉曼散射光谱的原位测量技术进展与应用

#### 3.1 微观机理揭示和高效催化剂筛选

拉曼光谱能够直接观测氢分子转动能级(S分

支),这为深入理解催化反应的微观机制提供了独特视角。传统的催化理论主要基于磁性转化机理,但H. Abe等<sup>[27]</sup>利用拉曼光谱构建了高精度的原位测试系统(图9),通过实时监测不同材料表面的正仲氢转化速率,突破性地发现氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )等非磁性金属氧化物也表现出显著的催化活性。该发现修正了仅依赖磁矩理论筛选催化剂的传统认知,将催化剂研究拓展至新的维度。H. Ueta等<sup>[28]</sup>利用高时间分辨率的拉曼光谱,在毫秒级尺度上捕捉到了氢分子在固体表面化学吸附过程中的快速正仲转化信号,揭示了转动弛豫通道在表面反应中的关键作用。此外,针对反应动力学模型中长期存在的参数争议,S. Wijnans等<sup>[3]</sup>利用过程拉曼技术,不仅复现了经典IONEX商用铁基催化剂的实验数据,还对多个反应速率经验关联式进行了高精度的验证与修正,为工业设计提供了更为准确的动力学参数。针对催化剂研发效率低的问题,E. B. Iverson等<sup>[29]</sup>开发了基于拉曼光谱的高通量正仲氢转化测试装置。该装置能同时并行测试多种催化剂(如水合氧化铁及其改性材料),利用拉曼探头的快速扫描特性,在77 K恒温条件下迅速获取动力学数据,极大地加速了新型高效催化剂的筛选流程。

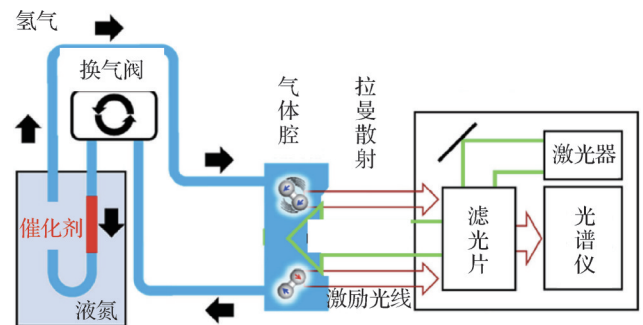


图9 利用拉曼散射光谱的正仲氢催化转化实验装置<sup>[27]</sup>

Fig.9 Experimental setup for the catalytic conversion of ortho- and para-hydrogen using Raman scattering spectroscopy<sup>[27]</sup>

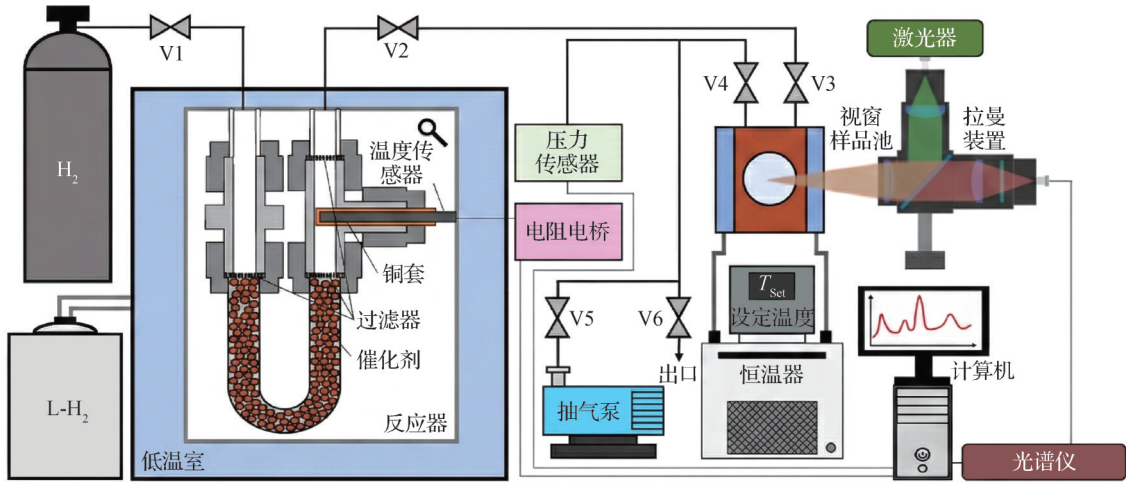
#### 3.2 宏观储运场景下的工程化监测

在实际的液氢储运工况中,高压和大容量环境对测量技术的非侵入性提出了极高要求。G. Petitpas等<sup>[2]</sup>率先展示了拉曼技术在工程尺度上的应用潜力,其在151 L的低温压缩氢储罐中部署了拉曼探头(图10)。团队成功实现了对逆向正仲氢转化过程的原位监控。该实验不仅实时获取了储罐内部的浓度分布,还将光谱数据与量热法测量结果进行了交叉验证,证明了拉曼技术在车载储氢等复杂热力学环境下的可靠性,为优化储运过程中的热管理提

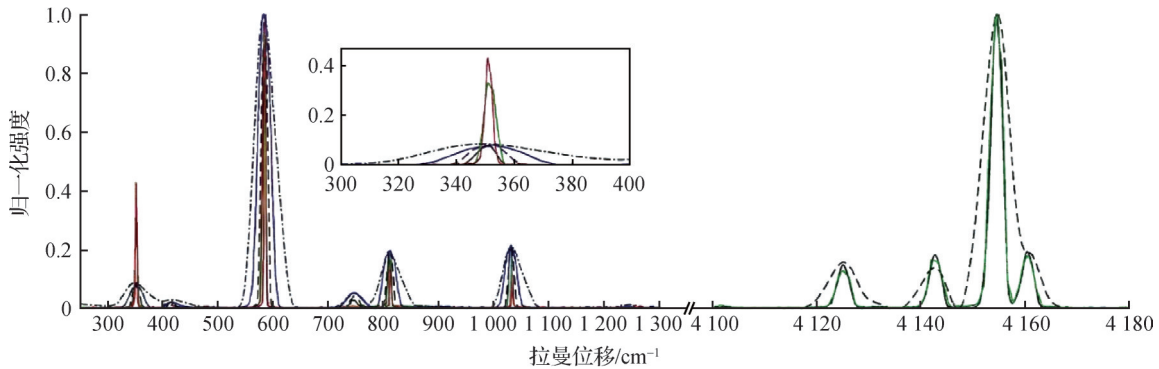


学理论分布的已知关系,只需在一个已知温度点(如液氮沸点 77 K)进行一次标定,即可利用物理模型推算出全温区的响应因子。该技术将仲氢浓度的测量

误差降低至 0.7% 以内,且无需频繁使用标准气重校,极大地简化了工业现场的运维流程。



(a) 测量装置



(b) 氢气的拉曼光谱谱图

图 12 西澳大学研究团队研发的气相拉曼测量装置<sup>[26]</sup>

Fig.12 Gas-phase Raman measurement device developed by the research team at the University of Western Australia<sup>[26]</sup>

### 3.5 拉曼散射光谱与其它仲氢浓度测量技术对比

仲氢相对浓度测量主要依赖于仲氢的热导率差异、分子自旋差异、分子振动/转动能级差异、电子非弹性碰撞差异、声速差异和正仲氢转化热等物理性质差异开展。主要测量手段包括气相色谱、核磁共振、拉曼光谱等<sup>[4-9]</sup>,如表 2 所示。

目前,气相色谱仪已在正仲氢催化转化中广泛应用,其单次采样时间约为 2 min,经过标定后,相对误差约为 3%。相较于气相色谱仪,拉曼光谱的主要技术优势在于:自标定、对温度和压力不敏感、采样频率高、可以实现原位无损检测。相较于核磁共振、拉曼光谱等依赖于电磁波信号的测量手段,声速仪直接依赖于声波,故其信号更强,且测量速度快于气相色谱仪。但声速仪无法原位测量,仅能进行采样测量,也需要标定,对温度和压力有一定要求,可以

视作气相色谱仪的替代品。激光诱导红外吸收光谱、荧光光谱与拉曼光谱在信号的产生、收集和处理过程上具有相似性。红外吸收光谱常被认为与拉曼散射光谱形成“互补”,但其出峰没有拉曼典型,标定较为困难。由于激光光源及样品性质不同,有时可能产生较强的荧光干扰信号。目前荧光产生机理还较为复杂,激光诱导荧光技术用于正仲氢浓度测量较为少见。核磁共振技术等其他技术路线未被广泛应用的主要原因是其测量装置复杂昂贵或样品制作困难。

尽管拉曼光谱用于气相样品检测已相对成熟,且测量条件要求较低,但其在正仲氢浓度测量中仍具有一定的局限性:1)气相拉曼信号微弱,且随距离快速衰减,因此,需要使用共焦拉曼并配置适合的物镜以确保能够检测到特定位置的气体分子的拉曼信号;2)低温可视窗可能产生强烈干扰信号,需要进行滤波,进一步增加了系统的复杂性;3)相较于气相色

表2 现代仲氢浓度测量方法

Table 2 Modern measurement methods for parahydrogen concentration

测量方法	工作原理	测量要求	测量精度
拉曼光谱法	利用正/仲氢不同的旋转能级产生的非弹性光散射差异	需光学视窗;需暗环境或滤光片;需高功率激光源;适合原位测量	较高(标定后约为1.1% <sup>[26]</sup> );空间分辨率较高,可达微米级,适合局部浓度场测量
气相色谱法	基于正/仲氢热导率差异,利用热导检测器测量	需采样和载气(He/Ne)驱动;无法直接原位测量	较高(标定后约为0.5% <sup>[10]</sup> );无空间分辨率
激光诱导荧光	利用激光激发分子至激发态,测量其发射的荧光信号	需真空紫外激光;需光学视窗;易受杂质猝灭干扰;系统复杂	精度类似拉曼,可以实现2D可视化流场分布
核磁共振	核自旋磁矩差异,仲氢总核自旋为0而正氢为1	需强磁场;样品通常需在样品管中;需昂贵的波谱仪;适合机理研究	较高(标定后为0.35%~0.60% <sup>[34]</sup> );利用磁共振技术可成像
声速法	基于正/仲氢声速差异,直接测量声速变化	需严格温控(波动需<0.01 K);气体需纯净;对压力敏感	极高( $\pm 0.25\%$ <sup>[35]</sup> );无空间分辨率
非弹性中子散射	中子自旋翻转引发氢分子转动跃迁( $J=0$ 至 $J=1$ )	需大型中子源设施;样品量大;不可用于普通实验室	较高(标定后为0.60%~0.70% <sup>[29]</sup> );无空间分辨率
量热法	测量正仲氢转化过程中释放的热量	需绝热环境或精确热流计;受环境热噪声影响大	较低(取决于测量系统);无空间分辨率

谱仪等仪器,拉曼散射光谱本身所需要的光学设备较为昂贵;4)静态的光学系统尚不足以进行空间成像,需要引入运动部件进行扫描,这进一步增加了系统的成本和复杂性;5)测量精度有限,尤其相较于声速仪等设备;6)在不需要空间分辨率或不需要实时监控情境下优势不显著。

除了正氢和仲氢的原位测量外,拉曼散射光谱还被应用在许多与氢密切相关的领域中。例如Fraunhofer IPM 等公司利用拉曼光谱测量天然气中氢气的组分浓度,并基于拉曼散射技术成功研发出了具有经济效益的氢气探测产品<sup>[36]</sup>。这体现了拉曼散射光谱在复杂气体混合物的鉴别和定量方面具有巨大潜力。除此以外,拉曼散射光谱还可以用于研究与正仲氢催化转化密切相关的固体表面氢的吸附以及氢燃料电池中的电极材料表面析氢反应过程<sup>[37]</sup>。综上所述,拉曼散射光谱作为一种新兴的无损、原位测量技术,对于研究氢气分子在固体表面的吸附、正仲转化和电化学反应等微观作用的机理具有重大意义。

## 4 总结与展望

本文系统梳理了基于拉曼散射光谱的正仲氢催化转化测量技术。拉曼光谱可直接观测氢分子转动能级,突破了传统热导率法响应迟缓、需要离线采样以及核磁共振装置结构复杂等局限,实现了正仲氢浓度的无损、原位、高频监测。通过对历史研究的追溯可见,测量手段正由宏观离线分析向微观原位监测跨越,这不仅提升了测量精度,更深化了对催化反应机理的认知。目前,拉曼光谱已成为大型液氢装

置、低温慢化剂系统及新型催化材料研发中不可或缺的检测手段。

展望未来,为进一步推动氢能产业的规模化发展,基于拉曼光谱的正仲氢测量技术应在以下方向寻求突破:

1)高灵敏度与硬件微型化:针对气相氢分子拉曼信号较弱的问题,未来应集成多通反射池技术或光纤增强技术,以提高高压工况下的信噪比。同时,开发小型化、模块化的工业级拉曼探头,使其能够直接嵌入液氢转化的管道与反应器中,满足工业防爆与长期运行的稳定性要求。

2)智能定量标定算法:建立融合温度、压力补偿的自适应光谱解算模型。利用机器学习方法对重叠峰进行去卷积处理,自动消除背景荧光和杂散光干扰,实现全量程、零校准的高可靠性测量。

3)多物理场耦合的原位研究:将拉曼光谱与红外光谱、中子散射等手段联用,深入研究在极低温条件下,氢分子在新型高效催化剂(如金属有机框架材料、负载型金属催化剂)表面的吸附、解离及自旋翻转过程。通过实时捕捉反应中间态,为设计低成本、高活性的磁性催化剂提供实验支撑。

4)工业全产业链覆盖:推动拉曼监测技术从液氢生产端延伸至储存、运输及应用端(如车载液氢罐的蒸发气监测),通过全流程的正仲氢浓度监控,最大限度地减少因正仲转化放热导致的氢损失,助力“双碳”目标的实现。

## 参考文献

- [1] WILHELMSSEN Ø, BERSTAD D, AASEN A, et al.

- Reducing the exergy destruction in the cryogenic heat exchangers of hydrogen liquefaction processes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(10): 5033–5047.
- [2] PETITPAS G, ACEVES S M, MATTHEWS M J, et al. Para-H<sub>2</sub> to ortho-H<sub>2</sub> conversion in a full-scale automotive cryogenic pressurized hydrogen storage up to 345 bar [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(12): 6533–6547.
- [3] WIJNANS S, ZIETARA R, PEARSON E, et al. Ortho- to para-hydrogen conversion kinetics: new experimental data and an industrial perspective [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(46): 20065–20078.
- [4] FUKUTANI K, SUGIMOTO T. Physisorption and ortho-para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces [J]. *Progress in Surface Science*, 2013, 88(4): 279–348.
- [5] HUDSON B S. Vibrational spectroscopy using inelastic neutron scattering: overview and outlook [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2006, 42(1): 25–32.
- [6] SINGH J, MULLER A. High-precision trace hydrogen sensing by multipass Raman scattering [J]. *Sensors*, 2023, 23(11): 5171–5185.
- [7] ASHFOLD M N R, WESTERN C M. Multiphoton Spectroscopy, Applications [M]//LINDON J C, TRANTER G E, KOPPENAAAL D W. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (3rd ed). Oxford: Academic Press, 2017: 954–961.
- [8] CHONG Xinyuan, KIM K J, LI Erwen, et al. Near-infrared absorption gas sensing with metal-organic framework on optical fibers [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 232: 43–51.
- [9] NEWLING B. Gas flow measurements by NMR [J]. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2008, 52(1): 31–48.
- [10] ZHOU Han, LI Zhengyu, WU Qi, et al. A high-precision experimental measurement system and method for the parahydrogen concentration and the ortho-para hydrogen catalyst's catalytic performance [J]. *Gas Science and Engineering*, 2024, 125: 205260.
- [11] FU Juntao, ZHU Jianlu, TANG Jiahao, et al. Experimental study on catalytic conversion of ortho and para hydrogen [J]. *Journal of Low Temperature Physics*, 2024, 216(3): 553–576.
- [12] PARROTT A J, DALLIN P, ANDREWS J, et al. Quantitative in situ monitoring of parahydrogen fraction using Raman spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(1): 88–97.
- [13] REIF F, RICE S A. Fundamentals of statistical and thermal physics [J]. *Physics Today*, 1967, 20(12): 85–87.
- [14] WILHELMSSEN Ø, BERSTAD D, AASEN A, et al. Reducing the exergy destruction in the cryogenic heat exchangers of hydrogen liquefaction processes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(10): 5033–5047.
- [15] BONHOEFFER K F, HARTECK P. Experimente über para-und orthowasserstoff [J]. *Naturwissenschaften*, 1929, 17(11): 182.
- [16] WEITZEL D H, LOEBENSTEIN W V, DRAPER J W, et al. Ortho-para catalysis in liquid-hydrogen production [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1958, 60(3): 221.
- [17] WEITZEL D H, VALIN C C, DRAPER J W. Design data for ortho-parahydrogen converters [M]// KITTEL P. *Advances in Cryogenic Engineering*. Boston, MA: Springer US, 1960: 73–84.
- [18] HUTCHINSON H L. Analysis of catalytic ortho-parahydrogen reaction mechanisms [J]. *Analysis of Catalytic Ortho-Parahydrogen Reaction Mechanisms*, 1966: 1–216.
- [19] MATSUMOTO M, ESPENSON J H. Kinetics of the interconversion of parahydrogen and orthohydrogen catalyzed by paramagnetic complex ions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(32): 11447–11453.
- [20] PRAVDIVTSEV A N, BARSKIY D A, HOVENER J B, et al. Symmetry constraints on spin order transfer in parahydrogen-induced polarization (PHIP) [J]. *Symmetry*, 2022, 14(3): 530.
- [21] Raman: Theory [EB/OL]. (2023-01-30) [2024-10-23]. <https://chem.libretexts.org/@go/page/1850>.
- [22] LI Lianfu, ZHANG Xin, LUAN Zhendong, et al. Raman vibrational spectral characteristics and quantitative analysis of H<sub>2</sub> up to 400 °C and 40 MPa [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, 49(10): 1722–1731.
- [23] OKLOPČIĆ A, HIRATA C M, HENG K. Raman scattering by molecular hydrogen and nitrogen in exoplanetary atmospheres [J]. *The Astrophysical Journal*, 2016, 832(1): 30.
- [24] HUANG Xiaoting, GAO Yang, YANG Tianqi, et al. Quantitative analysis of temperature dependence of Raman shift of monolayer WS<sub>2</sub> [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 32236.
- [25] JEONG K, DA SILVA FALCÃO B, SELNER G M, et al. Quantitative cryogenic orthohydrogen conversion kinetics [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 520: 166040.
- [26] LUTHER F, SELNER G M, RICHTER M, et al.

- Inherent single-point calibration for quantitative Raman analysis of ortho-para hydrogen composition [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 102: 778–789.
- [27] ABE H, MIZOGUCHI H, EGUCHI Ret al. Exploration of heterogeneous catalyst for molecular hydrogen ortho-para conversion[J]. Exploration, 2023, 4(3): 20230040.
- [28] UETA H, FUKUTANI K, YAMAKAWA K. Fast ortho-to-para conversion of molecular hydrogen in chemisorption and matrix-isolation systems [J]. Frontiers in Chemistry, 2023, 11: 1258035.
- [29] IVERSON E B, DEGRAFF B D, DENISON J J, et al. Real-time monitoring of the orthohydrogen fraction in a liquid hydrogen moderator [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2024, 547: 165176.
- [30] TIWARI V S, KALLURU R R, YUEH F Y, et al. Fiber optic Raman sensor to monitor the concentration ratio of nitrogen and oxygen in a cryogenic mixture [J]. Applied Optics, 2007, 46(16): 3345.
- [31] TATSUMOTO H, SAKAMOTO Y, HASEGAWA T, et al. Development status of the in-situ measurement system for ortho-to-parahydrogen fractions for the ESS cryogenic moderator system [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2024, 1301(1): 012073.
- [32] KLIEWER C J, EL GABALY MARQUEZ F, SMOLL E J, et al. Development of new experimental methods for correlated operando surface/gas characterization: SAND2021-11582 [R]. Sandia National Laboratories (SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), 2021.
- [33] GUO Jinjia, LUO Zhao, LIU Qingsheng, et al. High-sensitivity Raman gas probe for in situ multi-component gas detection[J]. Sensors, 2021, 21(10): 3539.
- [34] ROBINSON A D, HILL-CASEY F, DUCKETT S B, et al. Quantitative reaction monitoring using parahydrogen-enhanced benchtop NMR spectroscopy [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2024, 26 (19) : 14317–14328.
- [35] NIEMES S, BRAUN J R. Speed of sound measurement of hydrogen isotopologues containing tritium for reference gas sample verification [J]. Fusion Science and Technology, 2024, 80(3/4): 558–562.
- [36] MARCON C. How to measure hydrogen in natural gas with Raman spectroscopy [EB/OL]. (2022-04-12) [2024-10-25]. <https://endressprocessautomation.com/how-to-measure-hydrogen-in-natural-gas-with-raman-spectroscopy/>.
- [37] YOO R M S, YESUDOSS D, JOHNSON D, et al. A review on the application of *in-situ* Raman spectroelectrochemistry to understand the mechanisms of hydrogen evolution reaction [J]. ACS Catalysis, 2023, 13 (16): 10570–10601.

#### 通信作者简介

王凯,男,博士,研究员,浙江大学制冷与低温研究所,0571-87952793, E-mail: kaiwang19@zju.edu.cn。研究方向:氢液化储运与加注、低品位热能利用等。

#### About the corresponding author

Wang Kai, male, Ph. D., researcher, Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, 86-571-87952793, E-mail: kaiwang19@zju.edu.cn. Research fields: hydrogen liquefaction, storage, transportation and refueling, low-grade thermal energy utilization, etc.