

中华人民共和国国家标准

GB/T 39359-2020

积分球法测量悬浮式液固光催化制氢反应

Integrating sphere method for the test of liquid/solid suspended photocatalytic hydrogen production reaction

2020-11-19 发布

2021-06-01 实施

国家市场监督管理总局 国家标准化管理委员会 发布

目 次

前	言	Π
1	范围	1
2	规范性引用文件	1
3	术语和定义	1
4	符号	2
5	测试系统	2
6	测量内容	3
7	测试要求	4
8	数据及计算	4
附:	录 A (资料性附录) 光学积分球基本原理	7
附:	录 B (规范性附录) 积分球法光催化制氢反应测量系统	9
附:	录 C (资料性附录) "积分球法测量悬浮式液固光催化制氢反应效率"测试案例	11

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准由全国氢能标准化技术委员会(SAC/TC 309)提出并归口。

本标准起草单位:西安交通大学、佛山绿色发展创新研究院、中国科学院兰州化学物理研究所、上海 交通大学、中国电子工程设计院有限公司、中国标准化研究院。

本标准主要起草人:郭烈锦、敬登伟、鲍威、杨燕梅、吕功煊、上官文峰、周向荣、艾斌、刘欢、赵亮、 关详久、苏进展、刘茂昌、沈少华、陈玉彬、潘珂、刘小敏。

积分球法测量悬浮式液固光催化制氢反应

1 范围

本标准规定了积分球法测量悬浮式液固光催化制氢反应体系量子效率的测试系统、测量内容、测试 要求、数据及计算要求。

本标准适用于液固悬浮式太阳能光催化分解水制氢反应体系光谱吸收特征及产氢量子效率的准确测量。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注明日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本 文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 8981 气体中微量氢的测定 气相色谱法

GB/T 26179 光源的光谱辐射度测量

GB/T 26915 太阳能光催化分解水制氢体系的能量转化效率与量子产率计算

JC/T 185 光学石英玻璃

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

积分球 integrating sphere

光学测量用的中空球体。在球的内表面均匀涂有较高反射率且无波长选择性的漫反射性介质,球 内任一方向上的辐照度均相等。

注:光学积分球基本原理参见附录 A。

3.2

光催化反应介质 photocatalytic reaction medium

悬浮光催化反应的发生媒介,一般为纯水或水溶液。

3.3

自降解产氢效应 effect of hydrogen production by self-degradation

在光催化制氢反应过程中,未加入催化剂时,反应介质在入射光辐照下反应产生氢气的效应。

3.4

机械催化产氢效应 effect of hydrogen production by mechanical catalysis

反应介质及光催化剂在无光照的条件下,通过搅拌等机械方式产生氢气的效应。

3.5

光热催化产氢效应 effect of hydrogen production by photo-thermal catalysis

选择光催化剂本征吸收及反应介质特征吸收以外的光谱区段,在同样入射光功率及相近入射光分 布特性下照射,或采用调制入射光照射方式产生氢气的效应。

3.6

光催化制氢反应转换数 turn over number of photocatalytic reaction

制氢反应产生的氢原子数与光催化剂中的原子数的比值,用来判断该反应是否以光催化的途径进行。

4 符号

下列符号适用于本文件。

*E*_λ:特定波段下的光子能量,单位为焦耳(J)。

f:积分球开孔比例。

I:积分球内表面的辐照度,单位为瓦特每平方米(W/m²)。

I。:未加载反应器时积分球辐照度,单位为瓦特每平方米(W/m²)。

Ir:加载空反应器后的积分球辐照度,单位为瓦特每平方米(W/m²)。

 I_{r+s} :反应器加载光催化反应介质后的积分球辐照度,单位为瓦特每平方米(W/m^2)。

 $I_{r+s+\epsilon}$:反应器加载光催化剂及反应介质后的积分球辐照度,单位为瓦特每平方米(W/m^2)。

K:积分球常数,单位为平方米(m²)。

kr:反应器的有效接收系数,单位为平方米(m²)。

L₀:反射面元在其法线方向上的光辐射亮度。

 L_{θ} :反射面元在 θ 方向上的光辐射亮度。

N^a_{pc}:半导体光催化剂吸收的有效光子数。

P:光功率,单位为瓦特(W)。

P。:光催化剂的有效光吸收功率,单位为瓦特(W)。

Pr:反应容器光吸收功率,单位为瓦特(W)。

Ps:无催化剂时反应溶液光吸收功率,单位为瓦特(W)。

 $P_{s+\epsilon}$:光催化反应介质的有效光吸收功率,单位为瓦特(W)。

 $P_{r+s+\epsilon}$:加载光催化剂后的反应溶液光吸收功率,单位为瓦特每平方米(W/m²)。

R:积分球半径,单位为米(m)。

r:反应容器接收半径,单位为米(m)。

S:积分球内表面积,单位为平方米(m²)。

 S_1 :积分球的有效面积,单位为平方米(m^2)。

S2:积分球的开孔面积,单位为平方米(m²)。

α。:反应溶液中光催化剂的吸收参数。

α,:反应容器吸收参数。

α':含催化剂时反应容器的吸收参数。

α,:反应溶液的吸收参数。

α':含催化剂时反应溶液的吸收参数。

θ:入射光纤与表面法线夹角。

λ:入射光波长,单位为纳米(nm)。

 ρ :积分球内表面的反射率。

Ω:反应容器接收立体角。

5 测试系统

积分球法测量悬浮式液固光催化制氢反应的测试系统主要包括三部分:稳定可控的单色平行光源

组件、光辐射测量积分组件、光催化制氢反应测量组件,详见附录 B。

6 测量内容

6.1 光催化制氢反应判别

6.1.1 产氢效应判别顺序

按顺序进行自降解产氢效应、机械催化产氢效应及光热催化产氢效应判定,扣除上述产氢效应后, 如反应转换数计算值大于1,则可判定反应为光催化制氢反应。

6.1.2 自降解产氢效应测试

保证反应器、光源、反应条件(介质、温度、压力等)及测试条件一致,不加入光催化剂进行反应,如产 氢速率大于零,说明有自降解效应。

6.1.3 机械催化产氢效应测试

保证反应器、反应条件(光催化剂、介质、温度、压力等)及测试条件一致,关闭光源进行反应,如产氢 速率大于零,说明有机械催化产氢效应。

6.1.4 光热催化产氢效应测试

以光催化剂本征吸收及反应介质特征吸收以外的光谱区段进行照射,在同样入射光功率及相近入 射光分布特性下进行对比测试,或采用调制入射光方式进行测试,如产氢速率大于零,说明有光热催化 产氢效应。

6.2 光催化剂光谱吸收特征测量

6.2.1 反应光源稳定性

不加载反应容器时可通过光纤光谱仪测量,光源不稳定性小于3%。

6.2.2 反应容器光谱吸收特性测量

入射光源不变的情况下,对加载空反应器后的积分球内光谱特性进行测量。

6.2.3 去离子水光谱吸收特性测量

入射光源不变的情况下,对反应器内加入去离子水后的积分球内光谱特性进行测量。

6.2.4 反应溶液光谱吸收特性测量

入射光源不变的情况下,对反应器内加入反应溶液后的积分球内光谱特性进行测量。

6.2.5 光催化剂光谱吸收特性测量

入射光源不变的情况下,对反应溶液加入不同加载量的光催化剂后积分球内光谱特性进行测量。

6.3 产氢速率测试

采用气相色谱仪通过手动积分式方法或自动微分式方法测试单位时间内的产氢量,并应符合 GB/T 8981 要求。

7 测试要求

7.1 入射光源

光源应符合 GB/T 26179 的要求。宜使用 AM1.5(标准地表太阳光谱,能量取 1 000 W/m²)标准光强的平行入射光源,其后端接单色仪可实现不同波段单色光的入射,具体单色光的波长以光催化剂本身的光吸收特性为准。

7.2 积分球

7.2.1 积分球总开孔面积宜小于或等于其内表面积的 3%,积分球内部设施总体积宜不超过其容积的 1%。

7.2.2 积分球在每次使用前均应进行标定,以确定其积分球常数。

7.2.3 积分球内部涂层推荐使用高漫反射率的聚四氟乙烯涂层。

7.3 光纤光谱仪

光纤光谱仪的测量波长范围为 300 nm~1 050 nm,量程范围为 0.10 μW/(m² • nm)~100.0 μW/(m² • nm),测量精度为±2.0%。

7.4 反应测试段

7.4.1 反应测试段的结构见附录 B,反应测试段为带长臂的中空球形空腔,其材质宜符合 JC/T 185 中紫外光学石英玻璃的相关要求。

7.4.2 光催化反应器应置于积分球内部,保证光催化反应器受光面光强均匀分布,并避免入射光强辐 出损失。

7.4.3 照射到反应器上的光斑尺寸宜不小于反应器半径的 1.4 倍,同轴性偏差宜不超过反应器半径的 10%。

7.4.4 气液分离器应具备温度控制功能。

7.4.5 反应溶液的吸收参数 α, 宜不超过 0.1,且应在测试结果中标注该值。

7.4.6 加入光催化剂的浆状反应介质的透光率宜不小于相同反应条件下纯水透光率的 70%,且反应过 程中透光率的增加值宜不大于 5%。

8 数据及计算

8.1 基本数据

8.1.1 积分球常数

测量入射光功率及积分球内表面的辐照度,积分球常数的计算参见附录 A 中式(A.5)。

8.1.2 光谱吸收特征数据

测量光源、空反应容器、去离子水、反应溶液及不同光催化剂加载量下的单波段或全波段光强。

8.1.3 产氢数据

测定单位时间内的产氢量。

8.2 反应容器及反应溶液的光学特性计算

入射光透过反应容器及反应溶液后再照射到积分球后的光功率按式(2)计算:

$$P(1 - \alpha_r - \alpha_s) = (\alpha_r + \alpha_s) k_r I + KI \qquad \dots \qquad (2)$$

反应器有效接受系数按式(3)计算:

8.3 光催化剂颗粒自身光学特性计算

半导体光催化剂加入反应溶液后,除其自身的吸收及散射外,也使入射光在反应容器及反应溶液等 介质中的光程发生变化。入射光经吸收后产生散射再照射到积分球,积分球内表面的光功率按式(4) 计算:

反应容器宜采用薄壁光学石英玻璃,式(4)中 $\alpha'_r \approx \alpha_r \approx 0$,含光催化剂时,假设入射光在反应溶液中的光程变化 *k* 倍,则 $\alpha'_s = k\alpha_s$,相对光催化剂,反应溶液对光的吸收较弱,一般不超过 0.1,宜在测试结果中标明该值。*k* 值难以计算且不易测量,容易被测量误差所影响,实际处理过程可取 *k*=1。

8.4 光催化反应吸收的有效光能计算

8.4.1 反应容器光吸收功率

反应器的光吸收功率按式(5)计算:

8.4.2 无催化剂时反应溶液光吸收功率

无催化剂时反应溶液光吸收功率按式(6)计算:

8.4.3 光催化反应介质的有效光吸收功率

光催化反应介质的有效光吸收功率按式(7)计算:

$$P_{s+c} = P_{r+s+c} - P_r = K (I_r - I_{r+s+c})$$
(7)

8.4.4 光催化剂的有效光吸收功率

光催化剂的有效光吸收功率按式(8)计算:

8.4.5 宽光谱入射光下的吸收光能计算

光催化剂的有效光吸收功率按式(9)计算:

半导体光催化剂吸收的有效光子数按式(10)计算:

8.5 光催化反应量子效率计算

根据前述数据及计算要求,在测量得到光催化反应器接收的辐照强度及产氢量后,按 GB/T 26915 计算光催化反应量子效率。典型测试案例参见附录 C。

附 录 A (资料性附录) 光学积分球基本原理

A.1 积分球

如图 A.1 所示,积分球为一完整的球形腔体,其内表面为高反射率的漫反射涂层,各点漫射强度均 匀,且符合朗伯余弦定律(Lambert consine law),见式(A.1):



图 A.1 光学积分球示意图

A.2 等辐照度原理

入射到积分球的光线,经过内表面多次漫反射作用,积分球内任意两点之间的光辐射达到平衡,见式(A.2):

如图 A.1 所示,在积分球内表面任意 1、2 两点间的连线与其各自法线夹角 θ_1 、 θ_2 相等,则 $L_1 = L_2$ 。因此积分球内任一点处辐照度及辐出度相等,且为常数,见式(A.3):

A.3 局部开孔后积分球特性计算

通常光学积分球壁面开有人光孔、观测孔、探测器孔等,且内置挡板避免直射光的影响。局部开孔 后积分球内表面的光功率按式(A.4)计算:

 $\rho P = IS_1(1-\rho) + IS_2 = IS[(1-f)(1-\rho) + f] \quad \dots \dots (A.4)$ 积分球常数 K 按式(A.5)计算:

附录B

(规范性附录) 积分球法光催化制氢反应测量系统

B.1 测量系统组成

B.1.1 系统总体结构及布局

积分球法光催化制氢反应测量系统主要分为三部分:稳定可控的单色平行光源组件、光辐射测量积 分组件、光催化制氢反应测量组件。如图 B.1 所示,以虚线分界示意,左侧为光源及环境温压监测系统, 中间为光辐射测量积分球,包括:光学积分球、反应器及光强传感器等,右侧为光催化反应产氢测量控制 组件,包括:反应介质循环及控温、气液分离、气压控制及气相色谱等。



图 B.1 积分球法光催化制氢反应测量系统示意图

B.1.2 入射平行光源

如图 B.1 所示, 宜采用 AM1.5 标准光强的平行入射光源, 其后端接单色仪可实现不同波段单色光的入射, 并应确保出射光线为平行光。具体单色光的波长以光催化剂本身的光吸收特性为准。可根据 光催化剂的光吸收特性, 测定其不同波长处的光催化制氢量子效率。

B.1.3 积分球辐射分布

积分球及其开孔原理参见附录 A。如图 B.1 所示,积分球内部的光催化反应测试段是以玻璃管臂 作为进出口的球形玻璃空腔,循环泵将气液分离器内充分混合的颗粒流体反应介质输送到球形空腔下 端入口,通过中间的球形光催化反应测试段后,悬浮反应介质经玻璃球反应器上端出口再回流至气液分 离器。

B.1.4 光催化制氢反应测量

如图 B.1 所示,中部光催化反应测试段产生的氢气随悬浮反应介质一同循环进入气液分离器。气 液分离器底端磁力搅拌器充分搅拌保证液体和颗粒的充分再混合,同时产生的氢气在气液分离器上端 经循环水浴控温后进入色谱进行检测。气液分离器顶部的气体循环泵可确保生成的氢气与载体均匀混 合后进入色谱,提高测试精度。色谱末端连接真空泵与载气,可对整个测量系统内的气体进行置换,保 证系统内无氧气的存在,通过真空泵结合流速及气阻控制亦可实现装置真空或低压气体循环操作。气 体测量宜使用微分测量方法,通过载气(N₂)携带产物气至气相色谱仪进行连续检测,具体可参照 GB/T 26915。

B.2 测试步骤

B.2.1 测试准备

B.2.1.1 准备反应试剂、提前预热系统。

- B.2.1.2 将系统光学测试部分、反应测试部分按图 B.1 进行对接,并将反应介质加入到气液分离器。
- B.2.1.3 开气液分离器的搅拌、控温水,隔断入射光后,开启液固循环泵。
- B.2.1.4 对装置进行气体置换操作,通入载气吹扫直至空气完全置换,至色谱无法检测出氧气峰即可。

B.2.2 参数测试

B.2.2.1 光强测试:分别测量光源、空反应容器、去离子水、反应溶液及不同光催化剂加载量下的光强,可对应获得积分球反应器入射、散射及透射光学特性。在获得反应体系光学吸收特性后根据对应的产 氢结果即可计算得到量子效率。

B.2.2.2 产氢性能测试:通过积分式或微分式方法进行检测,推荐按图 B.1 所示以微分式方法进行自动测试,通过色谱设定所需采样周期,加载光源并开始计时,进行自动测量;若产氢过程中需补充反应溶液,则重复气体置换步骤。

B.2.3 后处理

测试完成后,关闭相关设备,清理反应器等,分析处理测试数据。

附录C

(资料性附录)

"积分球法测量悬浮式液固光催化制氢反应效率"测试案例

C.1 测量装置尺寸

积分球内径约 30 cm,内表面积约 1 413 cm²,容积 14 137 cm³。图 B.1 中反应器直径约 30 mm,长 形直管外径 4 mm~5 mm,内径约 2 mm,长度方向约 30 cm,标准给出的建议反应器总体积为 23 mL,反应溶液总容积 15 mL,其中管路部分溶液 0.83 mL。反应溶液的温度以循环水浴控制在 25 ℃。照射 到反应器上的光斑尺寸约为反应器半径的 1.4 倍,同轴性偏差不超过反应器半径的 10%。

C.2 光催化剂吸收特性测试

如图 C.1 所示,分别测量入射氙灯光源、空反应容器、去离子水、反应溶液(0.35M Na₂S/0.25M Na₂SO₃),及不同 Cd_xZn_{1-x}S 光催化剂加载量(0.000 1 g/mL~0.003 4 g/mL)情况下不同波长下的光强,计算得到积分球反应器入射、散射及透射光谱特性,进而根据对应的产氢速率计算得到量子效率。



图 C.1 不同波长 $Cd_x Zn_{1-x}S$ 光催化剂吸收特性测试结果

在反应溶液(0.35M Na₂S/0.25M Na₂SO₃),Cd_xZn_{1-x}S光催化剂用量 0.002 g/mL 时,由于入射光 强度较弱,参照 GB/T 26915 采用积分式光催化反应产氢测量方式,获得平均产氢速率。图 C.2 给出了 不同波长下光催化反应的平均产氢速率和量子产率测试结果。图 C.2b)所示为实际量子效率和表观量 子产率的比较。在短波长下,如 360 nm 处,产氢表观量子效率仅为积分球测定的实际量子效率值的一 半左右,说明表观量子效率测试过程中很大一部分入射光以散射和透射形式损失。本标准提出的积分 球法可以获得光催化剂的真实吸收,从而可准确测量并计算其实际量子效率。



a) 光催化反应的平均产氢速率

b) 表观和实际量子效率

图 C.2 不同波长下光催化反应的平均产氢速率及表观和实际量子效率