



# 中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

积分球法测量悬浮液固相光催化制氢反应

Integrating sphere method for the test of  
suspension photocatalytic hydrogen production reaction

（征求意见稿）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布



目 次

前言.....II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 符号表..... 9

5 测试基本要求..... 9

6 测量平台..... 2

7 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） 实际积分球特性分析积分球法光催化制氢反应测量系统..... 9

# 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：略。  
本标准主要起草人：略。  
本标准为首次制订。

# 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的术语定义、测量基本要求、数据和计算方法，提供了光催化制氢反应的判别依据，对反应量子效率及其光谱吸收特性进行测量。

本标准适用于太阳能光催化分解水制氢反应体系产氢量子效率的准确评价。

## 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 12936-2007 太阳能热利用术语

GB/T 17683.1-1999 太阳能在地面不同接收条件下的太阳光谱辐照度标准第1部分:大气质量1.5的法向直接日射辐照度和半球向日射辐照度

GB/T 26915-2011 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

## 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。在球的内表面涂有较高反射率且无波长选择性的(均匀)漫反射性介质，使得在球内任一方向上的辐照度均相等。

### 3.2 自降解产氢效应 The 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。

### 3.3 机械催化产氢效应 The 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。

### 3.4 热催化产氢效应 The effect of hydrogen production by thermal catalysis

反应介质及光催化剂在无光照的条件下，由于温度变化而产生氢气的效应。

### 3.5 光催化反应光谱吸收特性 Spectral absorption characteristics of photocatalytic reaction

在光催化制氢反应体系中，反应介质及光催化剂在紫外可见近红外光波段（300nm~1050nm）的吸收光谱。

### 3.6 光催化制氢反应转换数 Turn over number of photocatalytic reaction

在光催化制氢反应的规定时间内，反应产生的氢原子摩尔数与加入的光催化剂摩尔数之比。

3.7 光催化反应器光谱辐照度 Spectral intensity

被光谱照射的光催化反应器受光面，单位面积上的辐射通量， $I=d\Phi/dS$ ，单位为 $W/m^2$ ； $S$ 为反应器受光面面积。

4 符号表

|             |                |             |                 |
|-------------|----------------|-------------|-----------------|
| $P$         | 入射光功率          | $I$         | 积分球内表面的辐照度      |
| $\alpha_r$  | 反应容器吸收参数       | $k_r$       | 反应器的有效接收系数      |
| $\Omega$    | 反应容器接收立体角      | $r$         | 反应容器接收半径        |
| $S$         | 积分球内表面积        | $f$         | 积分球开孔比例         |
| $\alpha_r'$ | 含催化剂时反应容器的吸收参数 | $\alpha_s'$ | 含催化剂时反应溶液的吸收参数； |
| $\alpha_c$  | 反应溶液中光催化剂的吸收参数 | $K$         | 积分球常数           |

5 测量的基本要求

5.1 光催化制氢反应判别

5.1.1 光催化制氢反应过程中可能伴随其他效应的产氢，导致所测得的光催化产氢效率偏离实际值，因此应对光催化反应进行判定。首先分别进行自降解产氢效应、机械催化产氢效应及热催化产氢效应判定。

5.1.2 光催化制氢反应判别测量顺序

5.1.2.1 自降解产氢效应测试

除光催化剂外，采用同样的测试条件，即保证反应器、光源、反应条件（介质、温压等）及测试条件一致，进行反应测试，以说明自降解产氢效应的有无或强弱。

5.1.2.2 机械催化产氢效应测试

除入射光源外，采用同样的测试条件，即保证反应器、反应条件（光催化剂、介质、温压等）及测试条件一致，进行反应测试，以说明机械催化产氢效应的有无或强弱。

5.1.2.3 热催化产氢效应测试

以光催化剂本征吸收以外及反应介质特征吸收以外的光源，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。

5.1.3 光催化制氢反应的判别

在扣除上述产氢效应后，保证反应的转换数大于 1，则可判定反应为光催化制氢反应。

5.2 积分球法光催化制氢反应测量

5.2.1 积分球法光催化制氢反应效率测量，在积分球的内表面涂有较高反射率且无波长选择性的（均匀）漫反射性介质，使得在球内任一方向上的辐照度均相等。积分球的等辐照度基本原理及相应的开孔特性，详见附录 A。

5.2.2 若将光催化反应器置于积分球内部，可完全避免入射光强的辐出损失，且可保证光催化反应器受光面光强均匀分布（详见附录 B）。积分球式光催化反应测试系统主要由积分球式光催化剂辐射通量测量及产氢测量组件两部分耦合组成；积分球式光催化剂辐射通量测量通过光源、透镜、单色仪等光路连接，微分式产氢测量组件则由贮液罐、蠕动泵、反应容器及外气路控制等管路连接，两者在积分球内耦合，其中积分球壁面开孔，内部设置反应容器，详见附录 B，图 B.1。

### 5.3 反应光谱吸收特性测量

5.3.1 反应光源特性，不稳定性小于 3%，通过光纤光谱仪检测（即不加载反应容器时测量）。

5.3.2 反应容器光谱吸收特性，入射光源不变的情况下，加载空反应器后的积分球内光谱特性。

5.3.3 反应容器光谱吸收特性，入射光源不变的情况下，加载空反应器后的积分球内光谱特性。

5.3.4 反应溶液光谱吸收特性，入射光源不变的情况下，反应器加入反应溶液后的积分球内光谱特性。

5.3.5 光催化剂光谱吸收特性，入射光源不变的情况下，反应溶液加入光催化剂后积分球内光谱特性。

### 5.4 反应产氢特性测量

按照 GB/T 26915-2011 进行。

## 6 测量平台

### 6.1 积分球

6.1.1 积分球总开孔面积应不大于其内表面积的 3%，包括反应器内部设施总体积不超过其容积的 1%。

6.1.2 积分球在每次使用前均应经过标定，以确定其积分球常数。

6.1.3 积分球内部涂层推荐使用高漫反射率的聚四氟乙烯涂层。

### 6.2 光纤光谱仪

6.2.1 用于积分球内的光谱辐照特性测量的仪器，应经过严格标定。

6.2.2 测量波长范围 300nm~1050nm，量程范围  $0.10\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ ~ $100.0\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$ ，测量精度 2.0。

### 6.3 反应器、气液分离器及联用装置

6.3.1 反应器为带长臂的中空球形反应器，容积建议为 15mL，JGS1 石英玻璃材质。

6.3.2 气液分离器，带控温以控制反应介质温度，并实现气液分离，总容积建议为 150mL。

6.3.3 与气相色谱仪联用，可通过手动积分式方法或自动微分式方法对氢气进行检测。符合 GB/T 8981 要求。

## 7 数据及计算

### 7.1 基本数据

#### 7.1.1 积分球常数

测量获得入射光功率（P）及积分球内表面的辐照度（I）后，可由附录 A，式 A.6 计算得到。

### 7.1.2 积分球测量数据

按本标准4.2，详见附录B。

### 7.2 反应容器及反应溶液的光学特性计算

根据附录 A 中公式，入射光透过反应容器再照射到积分球后：

$$P(1-\alpha_r) = \alpha_r k_r I + KI \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$\alpha_r$ ——反应容器的吸收参数，约等于零；

$k_r$ ——反应器的有效接收系数；

K——积分球常数。

入射光透过反应容器及反应溶液后再照射到积分球后：

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

由于反应容器壁较薄，认为反应容器及反应溶液的接收系数相同，式中  $\alpha_s$  为反应溶液的吸收参数。

此处， $k_r$  可以认为是积分球内壁漫反射对反应容器吸收的影响：

$$k_r = \frac{\int_{(1-f)S} \frac{\Omega}{\pi} dS}{\rho} \approx \frac{\int_{(1-f)4\pi R^2} \frac{\pi r^2}{4\pi R^2} dS}{\rho} = (1-f)\pi r^2 / \rho \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

$\Omega$ ——反应容器接收立体角；

R——反应容器接收半径；

S——积分球内表面积；

F——积分球开孔比例。

### 7.3 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积及反应溶液等介质中的光程发生了变化。入射光经吸收后产生散射再照射到积分球：

$$P(1-\alpha'_r-\alpha'_s-\alpha_c) = (\alpha'_r + \alpha'_s + \alpha_c) k_r I + KI \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

$\alpha_r'$ ——含催化剂时反应容器的吸收参数；

$\alpha_s'$ ——含催化剂时反应溶液的吸收参数；

$\alpha_c$ ——反应溶液中光催化剂的吸收参数。

反应容器采用薄壁光学石英玻璃，其吸收参数：

$$\alpha_r' \approx \alpha_r \approx 0 \quad \dots\dots\dots(5)$$

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

$$\alpha_s' = k\alpha_s \quad \dots\dots\dots(6)$$

相对光催化剂的吸收，反应容器及反应溶液对光的吸收都较弱。 $k$  值难以计算且不易测量，容易被测量误差所影响，因此实际过程可取  $k=1$ 。

#### 7.4 光催化反应吸收的有效光能计算

根据记录仪中的数据，计算其一定间隔时间太阳辐射特性的时间平均值，即平均太阳光总辐照度、分光谱辐照度、直射辐照度。需要指出的是，公式中的入射光功率  $P$  一致，但各式中积分球内表面的辐照度  $I$  却不相同，分别为  $I_0$ 、 $I_r$ 、 $I_{r+s}$ 、 $I_{r+s+c}$ 。

##### 7.4.1 反应容器的吸收

$$P_r = K(I_0 - I_r) \quad \dots\dots\dots(7)$$

##### 7.4.2 无催化剂时反应溶液的吸收

$$P_s = K(I_r - I_{r+s}) \quad \dots\dots\dots(8)$$

##### 7.4.3 光催化反应介质的有效吸收

$$P_{s+c} = P_{r+s+c} - P_r = K(I_r - I_{r+s+c}) \quad \dots\dots\dots(9)$$

##### 7.4.4 光催化剂的有效吸收

$$P_c \approx K(I_{r+s} - I_{r+s+c}) \quad \dots\dots\dots(10)$$

##### 7.4.5 不同入射波长情况

考虑实际过程，由于  $P$ 、 $K$ 、 $E$  等均是波长的函数，故

$$P_c = \int_{\lambda} P_c(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda} K(\lambda) [I_{r+s}(\lambda) - I_{r+s+c}(\lambda)] d\lambda \quad \dots\dots\dots(11)$$

半导体光催化剂吸收的有效光子数为

$$N_{pc}^a = \int_{\lambda} N_{pc}^a(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda} K(\lambda) \frac{[I_{r+s}(\lambda) - I_{r+s+c}(\lambda)]}{E_{\lambda}} d\lambda \quad \dots\dots\dots(12)$$

上述计算结果，即可获得光催化反应的实际光谱吸收特性。

## 7.5 光催化反应量子产率计算

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，按照标准GB/T 26915-2011进行计算。

## 附录 A

### （资料性附录）

### 光学积分球基本原理

#### A.1 积分球

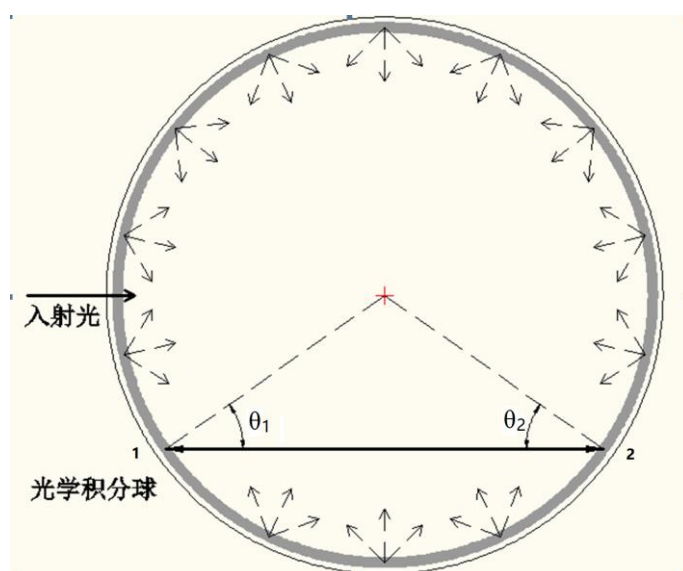
积分球（如图A.1所示）为一完整的球形腔体，其内表面为高反射率的漫反射涂层，各点漫射强度均匀，且符合朗伯余弦定律（Lambert cosine law），见式A.1，

$$L_{\theta} = L_0 \cos \theta \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

$L_{\theta}$ ——反射面元在  $\theta$ （与表面法线夹角）方向上的光辐射亮度；

$L_0$ ——反射面元在其法线方向上的光辐射亮度。



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，

$$L_1 \cos \theta_1 = L_2 \cos \theta_2 \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

如图 A.1, 对积分球内表面, 1、2 两点之间的连线与各自的法线夹角  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  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.2,

$$I = \pi L = \text{constant} \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

通常称为为光学积分球等辐照度原理。

#### A.3 积分球局部开孔后特性

通常光学积分球壁面开有入光孔、观测孔、探测器孔等，且内置挡板避免直射光的影响。此时，根据光辐射恒算，入射光功率=所有吸收的+出射的，即

$$\rho P = IS_1(1-\rho) + IS_2 = IS[(1-f)(1-\rho) + f] \dots\dots\dots(A.4)$$

式中：

$\rho$  ——积分球内表面的反射率；

$P$  ——入射光功率/W；

$I$  ——积分球内表面的辐照度/W m<sup>-2</sup>；

$S_1$ 、 $S_2$ 、 $S$  ——积分球的实际有效面积、开孔面积、内表面积，对半径为  $R$  的积分球，其内表面积为  $4\pi R^2$ /m<sup>2</sup>；

$f$  ——积分球的开孔比例。

令  $K$  为积分球常数：

$$K = S[1-\rho(1-f)]/\rho \dots\dots\dots(A.5)$$

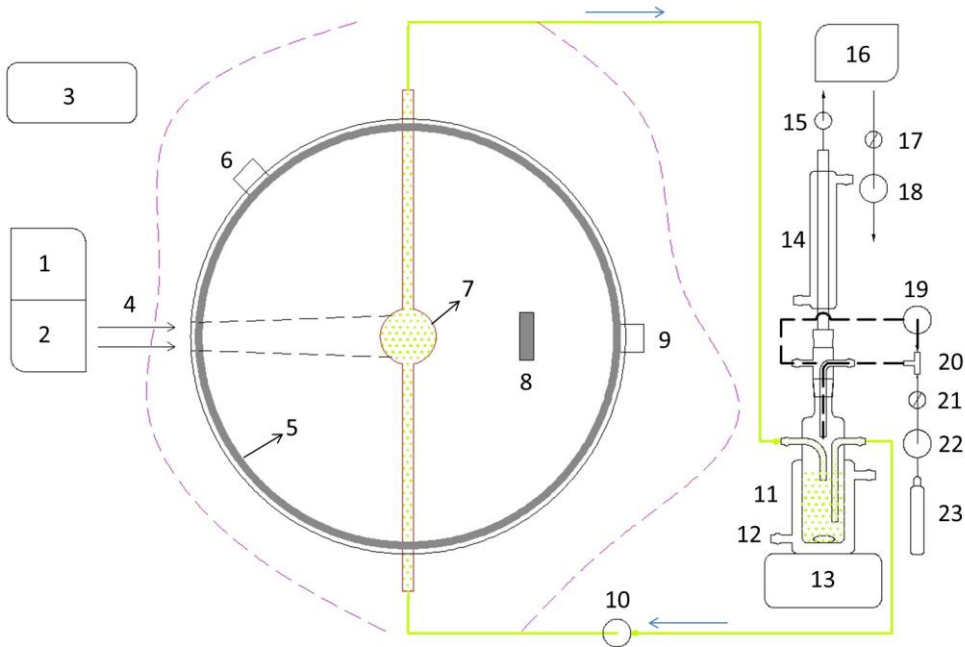
$$I = P/K \dots\dots\dots(A.6)$$

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 测量装置图

B.1.1 概述

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B1所示，以虚线分界示意，左侧为光源及环境温压监测，中间为光辐射测量积分球，含光学积分球、反应器及光探测等，右侧为光催化反应产氢测量控制组件，含反应介质循环及控温、气液分离、气压控制及气相色谱检测等。



图B.1 积分球法光催化制氢反应测量系统示意图

1.点光源 2.单色仪 3.环境温度压力监测 4.平行入射光 5.积分球 6.观测孔 7. 玻璃反应器 8.挡板 9.光强检测 10.颗粒液体循环泵 11. 气液分离器 12. 循环水浴 13. 磁力搅拌 14. 循环水浴 15. 压力传感器 16.气相色谱 17.单向阀 18. 真空泵 19.气体循环泵 20.三通 21.单向阀 22. 转子流量计 23. 载气

B 1.2 单色平行光源

如图B.1左端，一般采用点光源，其后端接单色仪可实现不同波段单色光的入射，并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 积分球光辐射分布

积分球及其开孔原理见附件A。如图B.1中部，积分球内部的光催化反应器是以玻璃管臂作为进出口的球形玻璃反应器，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反应器下端入口，通过中间的光催化反应区后，浆状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右端，中部光催化反应产生的氢气随浆状反应介质一同循环进入气液分离器。浆状反应介质在气液分离器底端由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。色谱末端连接真空泵与载气联合操作，可对整个积分球法光催化制氢反应测量系统内的气体进行置换，保证系统内无氧气的存在。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。关于气体测量部分，推荐使用微分系统测量方法，通过载气（N<sub>2</sub>）携带产物气至气相色谱仪进行连续检测，详细参见参考GB/T 26915-2011。

### B.2 测试步骤

#### B.2.1 准备

- 1) 准备反应试剂、提前预热等工作；
- 2) 将系统光学测试部分、反应测试部分，按图 B.1 所示进行对接，并将反应介质加入到气液分离器；
- 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；
- 4) 对着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 测试

通过积分式或微分式方法进行检测，本标准推荐按图 B.1 所示通过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

反应完成后，关闭相关设备，清理反应器等，分析处理测试数据。