

方波脉冲电压提高光催化降解乙烯反应器性能

崔晓雷, 赵少杰, 叶盛英^{*}, 李利钦, 李 园

(华南农业大学食品学院, 广州 510642)

摘要: 为了解以活性炭纤维(activated carbon fiber, ACF)为载体负载 Ag 沉积 TiO₂ 的光电极膜材料((Ag+TiO₂)/ACF)在方波脉冲电压(pulsed direct current DC square-wave, PDCSW)下光催化降解冷藏环境中乙烯的效率, 该文以自行研制的乙烯反应器为研究对象, 该反应器的电压源以数字信号处理器(digital signal processor, DSP)为核心, 控制输出方波的幅值、占空比和频率等高精度参数值。试验对催化后的光电极膜材料进行 X 射线能谱分析(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)表征, 结果表明, 方波脉冲作用后对光电极破坏较小, Ag 的脱落情况不明显。试验展开直流电压源(direct-current power, DC)和方波脉冲电压源下光电催化降解乙烯效率的比较。结果表明, 方波脉冲下乙烯降解速率常数 K 值 $2.296 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 较直流下 K 值 $1.715 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 更大, 有较高的催化效率。研究了方波电压、占空比和频率对降解乙烯效率的影响, 采用二次旋转组合试验和回归拟合, 建立了乙烯降解速率常数(K)与参数关系的二次多项式数学模型, 验证了模型的有效性, 结果表明, 随着方波电压不断增大, 乙烯的降解速率呈现先增大后减小的趋势, 占空比和频率对降解乙烯的影响呈现出与电压同样的变化趋势。利用数学模型找出最优参数组合, 电压 25.5 V, 占空比 23%, 频率 310 Hz, 最优 K 值为 $0.0002783 \text{ min}^{-1}$ 。该研究为方波脉冲电压辅助光催化技术的应用和进一步的研究提供科学依据。

关键词: 乙烯; 降解; 光催化; 方波脉冲电压; 反应器

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.039

中图分类号: TS205

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-18-0289-07

崔晓雷, 赵少杰, 叶盛英, 李利钦, 李 园. 方波脉冲电压提高光催化降解乙烯反应器性能[J]. 农业工程学报, 2015, 31(18): 289—295. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.039 http://www.tcsae.org

Cui Xiaolei, Zhao Shaojie, Ye Shengying, Li Liqin, Li Yuan. Performance upgrade of reactor for ethylene photocatalytic degradation with pulsed direct current DC square-wave[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(18): 289—295. (in Chinese with English abstract)

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.18.039 http://www.tcsae.org

0 引言

采摘后的果蔬在保鲜冷藏时生命活动并没有完全停止, 仍然在进行呼吸作用, 消耗其自身的营养物质, 释放出具有植物激素催化作用的乙烯, 过多的乙烯会促进果蔬的成熟和衰老。目前脱除保鲜贮运环境中的乙烯主要有物理吸附法、氧化剂氧化法、减压处理脱除法、高温催化氧化脱除法等, 但每种方法都存在着各自的局限性, 难以达到完美的程度^[1-5]。这些方法会遇到操作困难、难回收、易污染、还原时需要额外的还原剂和易产生还原副产物等不足。因此, 选择一种绿色的环境友好的降解乙烯的方法非常重要。

纳米二氧化钛(TiO₂)光催化氧化技术作为新型降解乙烯的技术, 具有受温度、湿度影响较小、廉价易得、能量消耗低和操作简单等优点^[6-9], TiO₂ 半导体受到大于禁带宽度能量的紫外光波照射时, 价带中的电子跃迁至导带, 形成在价带中带正电的空穴和导带上带负电的电

子, 空穴具有强氧化性, 电子具有强还原性, 乙烯能够在果蔬冷藏环境条件下与光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)发生氧化还原反应得到降解。但光生电子与空穴在 TiO₂ 晶格中可以自由移动, 易发生复合而失去活性, 且复合速度非常快(10~100 ns), 量子效率太低^[10]。因此, 在 TiO₂ 光催化体系中, 通过提高光生电子和空穴的分离效率从而提高催化效率的方法成为目前研究的重要内容^[11]。本研究组前期开展了以稳压直流电源为驱动条件, TiO₂ 负载活性炭纤维(ACF, activated carbon fiber)光电催化降解乙烯的研究^[12], 在外加直流电压的驱动下将电子转移到阴极上, 空穴留在半导体表面, 外加电压能够有效提高电子与空穴的分离效率, 因此光电催化体系能够获得远高于光催化体系的乙烯降解效率^[13]。

本文在前期研究的基础上, 采用单相整流桥、绝缘栅双极型晶体管(insulated gate bipolar translator module, IGBT)模块、数字信号控制器等得到方波脉冲直流电压(PDCSW, pulsed direct current DC square-wave)驱动来取代传统的稳压直流电, 并设计与制备基于辐照改性半导体光电极的乙烯反应器。利用能谱分析仪(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)进行半导体光电极微区表面表征, 研究了 PDCSW 的电压、占空比、频率对光电催化降解乙烯体系的影响, 以期 TiO₂ 光催化技术在园艺产品贮运保鲜设备中的应用提供科学依据。

收稿日期: 2015-07-08 修订日期: 2015-08-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(31171449)

作者简介: 崔晓雷, 女, 河南郑州人, 研究方向为农产品加工与贮藏。广州华南农业大学食品学院, 510642。Email: cuixiaolei1119@163.com

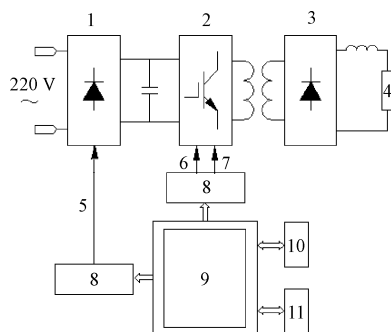
*通信作者: 叶盛英, 男, 广东东莞人, 教授, 主要从事农产品加工与贮藏新技术设备研究, 广州 华南农业大学食品学院, 510642。

Email: yesy@scau.edu.cn

1 材料与方法

1.1 方波脉冲电压源

由华南农业大学食品学院食品工程设备实验室研制了一套以数字信号处理器 (digital signal processor, DSP) 为核心的方波脉冲电压源, 其原理图如图 1 所示。由单相整流桥整流后经电容器滤波变成直流电压, 该直流电压经由 IGBT 模块组成的全桥逆变电路, 变换成各种所需不同频率方波脉冲电压, 幅值控制、逆变电路的脉宽及频率控制信号由数字信号处理器 (DSP) 产生。该方波脉冲电压装置的主要优势在于采用 DSP 高速数字运算功能和单片机系统与 DSP 系统间参数设定输入功能, 从而实现对输出的各种方波的幅值、占空比和频率等参数高精度控制的目的。该电压源性能参数在如下范围内均连续可调, 脉冲电压幅值 $U=0\sim 100\text{ V}$; 脉冲频率 $F=100\sim 450\text{ Hz}$; 占空比 $D=0\sim 80\%$ (D 为方波脉冲电压的正脉冲的持续时间 (ms) 与脉冲总周期 (ms) 之比)。



1.单相整流桥 2.绝缘栅极晶体管 (IGBT) 模块 3.整流桥 4.负载
5.幅值控制 6.脉宽控制 7.频率控制 8.驱动电路 9.数字信号控制器 (DSP) 10.设定 11.显示
1.Single phase bridge rectifier 2. Insulated gate bipolar translator module 3. Rectifier bridge 4. Load 5. Amplitude control 6. Pulse-width control 7. Frequency control 8. Drive circuit 9. Digital signal controller 10. Setting 11. Monitor

图 1 方波脉冲电压源的原理图

Fig.1 Schematic diagram of pulse DC square wave potential

1.2 光电极膜材料的制备

参考实验室前期试验的制备方法, 称取 12.5 g P25 型纳米 TiO_2 投加到 500 mL 纯净水中, 并加入 2.5 g 聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP), 磁力搅拌 60 min, 超声波 (650 W) 脱气处理 60 min, 将溶液放置在 ^{60}Co - γ 射线辐照, 辐照剂量为 20 kGy, 得到溶液①; 浓度为 $3\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 硝酸银溶液 500 mL 加入质量分数 1% 的 PVP 和 10 mL 异丙醇, 磁力搅拌 60 min, 超声波 (650 W) 脱气处理 60 min。放置在 ^{60}Co - γ 射线辐照还原, 辐照剂量为 20 kGy, 得到溶液②; 将溶液①与②按照摩尔比 $n(\text{Ag}):n(\text{TiO}_2)=1:100$ 比例进行混合, 得白色乳状液。将经过预处理的活性炭纤维 (ACF) 膜浸入配置好的乳状液中, 静置 1 min, 通过提拉机以 25 cm/min 的速度提拉镀膜, 远红外干燥箱 100℃干燥 1 h, 后用马福炉以 5℃/min 的升温速率提升至 250℃恒温焙烧处理 45 min。即制得所需的光电极膜材料, 以 $(\text{Ag}+\text{TiO}_2)/\text{ACF}$ 表示。

1.3 光电催化反应器设计

自行设计的光电催化反应器如图 2 所示。该系统主要包含 1 个固体光电极单元、2 根不产生臭氧的冷阴极紫外灯、1 台电压源 (方波脉冲电压源或直流稳压电源) 和循环系统组成。其中, 光电极单元是用 2 块 $(\text{Ag}+\text{TiO}_2)/\text{ACF}$ 通过导电双面胶 (9713, 美国 3M 公司) 粘贴在固体电解质膜 (Nafion324, 美国杜邦公司)。此反应器的新颖之处在于: 一方面利用具有一定的网状结构 ACF 作为固定纳米 TiO_2 材料, 并利用 ACF 作为吸附中心对低浓度乙烯进行有效富集、浓缩, 为 TiO_2 提供高浓度反应环境。另一方面, 将含乙烯空气通过循环风机和光电催化技术相结合, 传质效果大大增强。

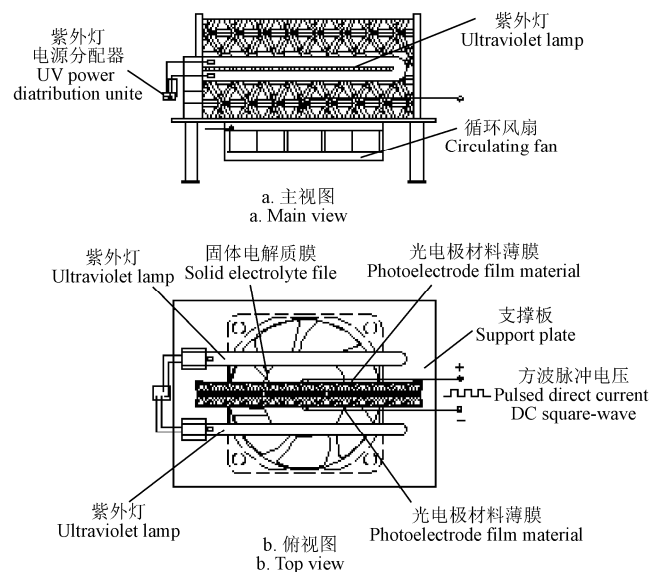


图 2 光电催化反应器组成示意图

Fig.2 Schematic display of photoelectrocatalytic reactor

本研究反应器光电极尺寸为 $50\text{ mm}\times 150\text{ mm}\times 4\text{ mm}$, 冷阴极紫外灯功率为 9 W, 循环风机流量为 $0.3\text{ mm}^3/\text{min}$ 。整个反应器放入 50 L 实验桶里, 再将实验桶放置在 10 m^3 冷藏库中, 模拟园艺产品的冷藏环境, 设置冷藏库的环境: 温度 $3^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$, 相对湿度 $85\%\pm 3\%$ [14]。本试验中, 将实验桶内乙烯的初始浓度设置为 $30\text{ mg}/\text{m}^3$, 每隔 30 min 测量乙烯浓度, 光电极两端接入驱动电压源。

1.4 样品表征

分别将直流稳压电源 (电压 20 V) 驱动、方波脉冲电压源 (电压 20 V、占空比 20%、频率 300 Hz) 驱动的持续处理 24 h 后 $(\text{Ag}+\text{TiO}_2)/\text{ACF}$ 光电极膜材料, 用 Oxford Instrument 公司生产的能谱分析仪 (EDS) 进行微区表面表征, 测量膜材料化学成分差异。

1.5 试验及分析方法

1.5.1 乙烯检测方法

在实验桶气体进样口注入乙烯, 在反应体系达到吸附平衡后 (4 h) 用气相色谱仪-火焰离子化检测器 (Gas chromatograph flame ionization detector, GC-FID, 毛细管柱、面积外标法) 检测混合气体中初始乙烯质量浓度, 并进行不同电源驱动条件下半导体光催化降解乙烯, 在

不同反应时间，测定反应体系乙烯质量浓度。气相色谱仪操作条件：柱箱温度 100℃；进样器温度 150℃；FID 检测器温度 200℃；氮气为载气，流量为 27 mL/min；空气为助燃气，流量为 150 mL/min；氢气为燃气，流量为 22 mL/min。面积外标法，定容体积 1 mL，进样体积 100 μL，停止时间 14 min 左右。

1.5.2 不同电压源驱动的催化形式对降解乙烯的性能研究

用 1.2 节方法制备得到的(Ag+TiO₂)/ACF 光电极，分成 3 组，一组用于无电压源驱动的光催化体系，一组用于直流稳压电源驱动光催化体系（U=60 V），一组用于方波脉冲电源驱动光催化体系（U=60 V；F=300 Hz，D=60%）。每隔 30 min 分别测定各个体系中乙烯浓度，考察 3 种催化体系下(Ag+TiO₂)/ACF 的催化降解乙烯的效率。

很多研究报道了 TiO₂ 光催化反应的动力学可简化为表观一级速率方程^[15-17]，即：

$$\ln(C_0/C)=K t \tag{1}$$

式中：t 为反应时间，min；C 为 t 时刻气体质量浓度，mg/m³；C₀ 为 t=0 时气体质量浓度，mg/m³；K 为表观一级速率常数，min⁻¹。

1.5.3 不同的方波脉冲参数对降解乙烯性能的影响

在前期单因素试验的基础上，采用二次旋转组合设计（central composite rotatable design，CCRD）以方波脉冲电压下紫外光催化降解乙烯的 K 值为响应值，进行脉冲电压 V、占空比 D、频率 F 3 个因素对 K 值的影响。二次旋转组合试验的因素及水平见表 1。

表 1 试验自变量因素编码及水平
Table 1 Factors code and level of experiment

水平编码 Level code	脉冲电压 Voltage U/V	占空比 Duty cycle D/%	频率 Frequency F/Hz
-1.682	3.18	3.18	215.91
-1	10	10	250
0	20	20	300
1	30	30	350
1.682	36.82	36.82	384.09

2 结果与分析

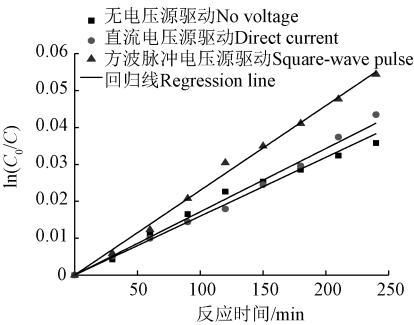
2.1 不同电压源驱动催化对降解乙烯的研究

就(Ag+TiO₂)/ACF 电极对无电压源驱动的光催化体系、直流稳压电源驱动光催化体系、方波脉冲电源驱动光催化体系的降解乙烯过程的试验数据作 t 对 ln(C₀/C)图，如图 3 所示。

本研究发现在上述不同电压源驱动条件下的光催化降解乙烯动力学过程可用式（1）进行较好的拟合，故本文以表观一级反应速率常数 K 作为不同催化条件对降解乙烯的性能评价的指标。

据图 3，可以得到不同电压源驱动形式表观一级速率常数 K 及回归分析的决定系数 R²，结果见表 2。由表 2 的 R² 可知，表观一级速率方程适用于描述(Ag+TiO₂)/ACF 电极不同电压源驱动光催化乙烯过程。由表 2 的 K 看出，

方波脉冲电压驱动光催化乙烯效率优于直流电压驱动光催化乙烯效果和无电压源光催化降解乙烯。



注：温度 3℃±1℃，相对湿度 85%±3%，乙烯初始质量浓度 30 mg/m³，C₀ 为 t=0 时气体质量浓度，C 为 t 时刻气体质量浓度，mg/m³。直流稳压电源驱动光催化体系 U=60 V；方波脉冲电源驱动光催化体系 U=60 V；F=300 Hz，D=60%。

Note: Temperature is 3℃±1℃，relative humidity is 85%±3%，initial concentration of ethylene is 30 mg/m³，C₀ is the initial concentration of ethylene，C is the concentration of ethylene at t moment. Direct current (U=60 V), and square-wave pulse (U=60 V；F=300 Hz，D=60%)。

图 3 不同电压源驱动的光催化降解乙烯动力学

Fig.3 Kinetics of photocatalytic degradation of ethylene under only UV-light, DC and PDCSW

表 2 不同电压源驱动形式表观一级速率常数及回归分析的决定系数

Table 2 Pseudo-first-order rate constant (K) and determinate coefficient of regression analysis (R²) of different voltage sources

驱动形式 Drive Style	表观一级速率常数 Rate constant K/min ⁻¹	决定系数 R ² Determinate coefficient
无电压源驱动 No voltage	1.596×10 ⁻⁴	0.993
直流电压驱动 Direct current	1.715×10 ⁻⁴	0.996
方波脉冲电压驱动 Pulsed direct current DC square-wave	2.296×10 ⁻⁴	0.998

3 种光催化形式都是基于 TiO₂ 在光子能量照射下价带电子吸收能量被激发。对光催化过程而言，光激发载流子运输到表面并与电子供体或受体发生作用才是有效的。而方波脉冲电压驱动光催化与直流电压驱动光催化的催化效果均高于无电压源驱动的光催化，原因在于外加电压源可使 TiO₂ 能带弯曲增大，减少电子和空穴的简单复合，并且外电场使表面能带发生倾斜，在原子内建立电场，有利于光生电子与空穴的分离，由量子力学中的隧道效应可知，电子穿透能垒的几率取决于位垒的高度和长度，且近似为公式^[18]（2）：

$$\text{电子穿透力} \propto E \exp\left[\frac{\pi^2}{h} (2mE_g)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{E_g}{qE}\right)\right] \tag{2}$$

式中：E 为场强，V/m；E_g 为带隙宽度，eV；qE 为能带倾斜斜率，eV/m，m 为有效质量，h 为角动量量子，可看出，场强的介入及增加使得价带电子通过隧道跃迁到导带的几率增加，从而产生了更多的电子空穴对；另外，电压在(Ag+TiO₂)/ACF 光电极内建立电场，形成电势梯度，导致空穴向相反的方向迁移到 TiO₂ 粒子的表面，抑制了光生电子-空穴对的复合，进而提高了 TiO₂ 对乙烯的催化降解效果^[19]。

而方波脉冲电压驱动光催化的降解效果相对于直

流电压驱动光催化表现出了很大的提高,这是因为半导体的导电性 σ (S/m) 与流经半导体的电流频率 ω (rad/s) 存在以下关系^[20]:

$$\sigma \propto \omega \cdot s \quad (3)$$

式中: s 为温度相关的函数,本试验温度恒定,因此温度对于半导体的导电性 σ 的影响忽略不计。从式(3)可以看出,半导体的导电性与频率成正比。对于无电压源驱动、直流电压驱动导致导电性能差,电子移动到表面阻力大。而对于方波脉冲电压驱动下,当频率 ω 增大时,导电性也随着上升,将电子推离空穴时所需的电势能下降,有效的光生电子数目增多,更容易移动到 TiO_2 的表面进行反应。

已有报道证实^[21-22],贵金属离子的光还原可以俘获光生电子,促进电荷分离,从而提高光电极对有机物的光催化氧化活性。对于 $(\text{Ag}+\text{TiO}_2)/\text{ACF}$ 电极在直流电压驱动,出现沉积 Ag 的电化学氧化形成离子状态而溶解的问题。方波脉冲电压驱动,亦即正偏压(导通)与零偏压(断开)过程交替进行,外电路导通时高电压所致的溶解贵金属离子在断开时可以被光还原单质状态而重新沉积在 TiO_2/ACF 上。

2.2 方波脉冲电压驱动参数对提高降解乙烯性能的研究

二次旋转组合设计试验结果如表 3。利用 Design expert 软件(Stat-Ease, Inc),可以得出 $(\text{Ag}+\text{TiO}_2)/\text{ACF}$ 电极在方波脉冲电压驱动下光催化降解乙烯的响应面模型为:

$$\begin{aligned} K = & 2.744 \times 10^{-4} + 2.816 \times 10^{-5} U + 2.526 \times 10^{-5} D + \\ & 4.078 \times 10^{-6} F + 1.505 \times 10^{-5} UD + 5.175 \times 10^{-6} UF + \\ & 5.125 \times 10^{-6} DF - 3.044 \times 10^{-5} U^2 - 3.472 \times 10^{-5} D^2 - \\ & 1.902 \times 10^{-5} F^2 \end{aligned} \quad (4)$$

式中: K 为速率常数, min^{-1} ; U 为电压, V; D 为占空比, %; F 为频率, Hz。

表 3 二次旋转组合试验结果

Table 3 Experimental results of quadratic rotational composite design

试验编号 Experimental NO.	电压 Voltage/V	占空比 Duty cycle/%	频率 Frequency/Hz	速率常数 Rate constant/ min^{-1}
1	10.00	10.00	250.00	0.0001498
2	30.00	10.00	250.00	0.0001767
3	10.00	30.00	250.00	0.0001664
4	30.00	30.00	250.00	0.0002139
5	10.00	10.00	350.00	0.0001604
6	30.00	10.00	350.00	0.0001684
7	10.00	30.00	350.00	0.0001579
8	30.00	30.00	350.00	0.0002657
9	3.18	20.00	300.00	0.0001415
10	36.82	20.00	300.00	0.0002571
11	20.00	3.18	300.00	0.0001288
12	20.00	36.82	300.00	0.0002456
13	20.00	20.00	215.91	0.0002286
14	20.00	20.00	384.09	0.0002346
15	20.00	20.00	300.00	0.0002712
16	20.00	20.00	300.00	0.0002688
17	20.00	20.00	300.00	0.0002529
18	20.00	20.00	300.00	0.0002871
19	20.00	20.00	300.00	0.0002862
20	20.00	20.00	300.00	0.0002763

对式(4)进行方差分析结果表明,式(4)能较好地拟合试验数据,试验具有统计学意义。方波脉冲电压驱动参数 U 、 D 、 F 的统计学 p 值小于 0.05, U^2 、 D^2 、 F^2 的统计学 p 值均小于 0.01,说明方波脉冲电压驱动的电压、占空比、频率对模型影响显著。

2.3 方波脉冲电压驱动对催化降解乙烯效果的影响

2.3.1 方波脉冲电压驱动的电压和占空比的交互作用对降解乙烯的影响

如图 4a 所示,占空比一定时,电压从 10V 增加到 30V, K 值缓慢增加,升至最高点,随电压的增大电子被激发到导带的几率增大,提高了光生电子的数量,对乙烯的降解提高。电压继续增加, K 值开始下降,空间电荷层的厚度继续增大并超过半导体催化膜的厚度时,可能会产生击穿效应,发生放电现象,破坏了脉冲交变电场的稳定性,催化剂活性降低。

2.3.2 方波脉冲电压驱动的电压和频率的交互作用对降解乙烯的影响

如图 4b 所示,电压固定时,随着频率的增大,乙烯降解速率常数 K 缓缓增加,这是因为二氧化钛的导电性不断增加,电子在催化剂内部移动阻力变小,电子更容易移动到催化剂表面实现电子空穴的有效分离。频率达到 300Hz 后继续增加, K 值开始减小,频率过大导致光生电子和空穴聚集在正反两电极表面,电极内部场强增强,使新生电子空穴符合加速,不利于催化降解乙烯。

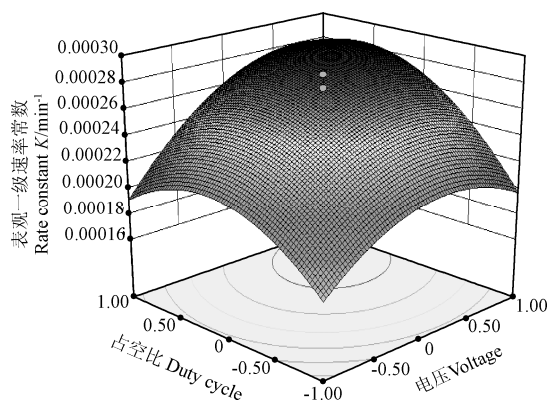
2.3.3 方波脉冲电压驱动的占空比和频率的交互作用对降解乙烯的影响

如图 4c 所示,频率一定时,占空比增加到 20%, K 值逐渐增大,此时输入的外加电源的总时间和总电能增长,驱动电子移动的电势存在的时间增长,被分离的光生电子-空穴对的数量增多,直接提升了乙烯的催化速率。占空比继续增加, K 值开始下降,主要是因为断电时,电子移动的阻力变大易于集中,聚集到氧化还原中心参与乙烯的降解,而过高的占空比会抑制这个过程而导致降解效率降低。

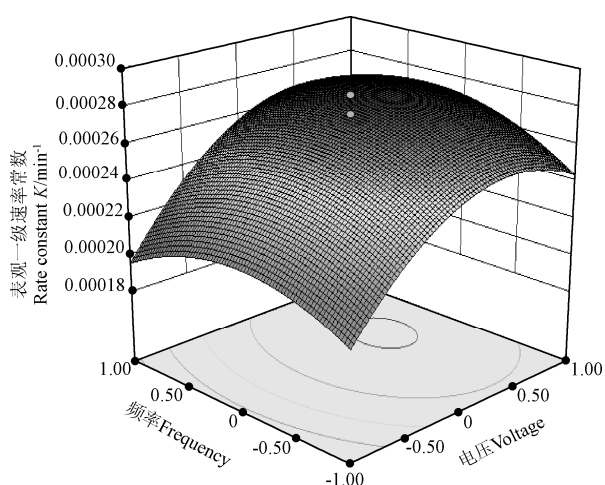
为确定最佳点的值,对式(4)进行分析,得到 $(\text{Ag}+\text{TiO}_2)/\text{ACF}$ 电极方波脉冲电压驱动光催化降解乙烯最优参数为电压 25.55V,占空比 22.64%,频率为 309.82Hz,所计算得到此时 $(\text{Ag}+\text{TiO}_2)/\text{ACF}$ 所得的最大的乙烯降解速率常数 K 值 $0.0002879 \text{ min}^{-1}$ 。根据此制备条件与客观条件的可操作性按照条件为电压 25.5 V,占空比 23%,频率 310 Hz 进行 3 次验证试验,所得到的 K 值平均值为 $0.0002783 \text{ min}^{-1}$,表明该最优参数与实际试验符合,也充分验证了所建模型的正确性。

2.4 $(\text{Ag}+\text{TiO}_2)/\text{ACF}$ 光电极膜材料的表征

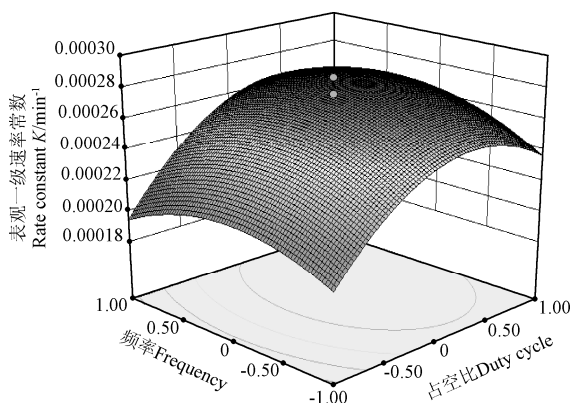
对直流稳压源、方波脉冲电压源驱动持续处理 24 h 后的 $(\text{Ag}+\text{TiO}_2)/\text{ACF}$ 光电极膜材料进行 EDS 表征。通过 EDS 图谱对制得的光电极膜材料进行了元素组成分析,结果如表 4。



a. 电压、占空比对(Ag+TiO₂)/ACF 电极降解乙烯速率常数 K 的影响
a. Influence of voltage and duty cycle on constant K ethylene degradation by (Ag+TiO₂)/ACF electrode



b. 电压、频率对(Ag+TiO₂)/ACF 电极降解乙烯速率常数 K 的影响
b. Influence of voltage and frequency on constant K ethylene degradation by(Ag+TiO₂)/ACF electrode



c. 占空比、频率对(Ag+TiO₂)/ACF 电极降解乙烯速率常数 K 的影响
c. Influence of duty cycle and frequency on constant K ethylene degradation by(Ag+TiO₂)/ACF electrode

注：图中其他因素均固定在 0 水平

Note: Other factors in the chart are fixed at 0 level

图 4 方波脉冲电压参数的交互作用对降解乙烯速率常数 K 的影响

Fig.4 Influence of interactions among the PDCSW'S parameters on constant K ethylene degradation

表 4 催化前后(Ag+TiO₂)/ACF 电极元素含量分析结果
Table 4 Element content analysis of (Ag+TiO₂)/ACF electrode of before and after catalysis

不同处理方法 Different treatment	Ag 原子 百分比 Percentage of Ag/%	Ti 原子 百分比 Percentage of Ti/%	Ag/Ti/ %
反应前样品 Original sample	0.06	5.94	1.00
直流电压驱动 24 h 后 Sample after 24 hours' DC photoelectrocatalysis	0.02	8.04	0.24
方波脉冲电压驱动 24 h 后 Sample after 24 hours' PDCSW photoelectrocatalysis	0.06	7.21	0.83

从表 4 数据知：所制备的(Ag+TiO₂)/ACF 中都含有 C、O、Ti 与 Ag 元素，反应前 Ag/Ti=1%；24h 后直流稳压源驱动下光电极的 Ag/Ti 值 0.24% 远远低于方波脉冲电压源驱动的 Ag/Ti 值 0.83%，表明(Ag+TiO₂)/ACF 电极在脉冲电压下 Ag 的脱落不明显，较直流稳压对电极的活性影响较小。方波脉冲作用后，Ag 几乎没有脱落，能够长久地保持光电极的活性，对乙烯的降解效率能保持在一个较高的水平。

3 结 论

1) 比较无电源、直流电源和方波脉冲电源分别驱动下光催化降解乙烯的影响，结果表明，电场有助于光催化降解乙烯，且方波脉冲较直流电源对降解乙烯效果更好。

2) 本研究建立了乙烯降解的速率常数 K 对方波脉冲电压、占空比和频率 3 个自变量因素的二次多项数学模型，模型方程拟合程度好，利用数学模型找出最优参数组合，电压 25.5 V，占空比 23%，频率 310 Hz，最优 K 值为 0.0002783 min⁻¹，并验证了所建模型的正确性。

3) 通过 X 射线能谱分析 EDS (energy dispersive x-ray spectroscopy) 表征，直流电压驱动较方波脉冲电压驱动作用后的(Ag+TiO₂)/ACF 光电极的 Ag 溶解比较明显，方波脉冲作用后，Ag 几乎没有脱落，能够长久地保持光电极的活性。

该研究中采用价格相对便宜的 Ag 掺杂改性 TiO₂，大大降低了生产成本，采用数字信号处理器 DSP (digital signal processor) 精确控制电压源的输出参数，保证了应用中的可操作性；光电催化成为近些年来研究热门的方向，本研究中提出一种新的光电催化形式方波脉冲电压，但研究结果距实际的工业化生产还有一定的距离，还需要继续加强研究提高降解速率常数，以更好地为工业化生产服务；本研究中的方波脉冲电场技术在光电催化降解乙烯的领域中又前进一步，为园艺产品贮运保鲜设备中的应用及进一步研究光电催化技术提供了科学依据。

[参 考 文 献]

- [1] 钱龙, 崔宽波, 孙丽娜, 等. 乙烯脱除剂处理对杏果实常温贮藏品质的影响[J]. 保鲜与加工, 2010, 10(4): 33—36.
Qian Long, Cui Kuanbo, Sun Lina, et al. Effect of the ethylene-desorption agent on storage quality of apricot fruits

- at normal temperature[J]. *Storage and Process*, 2010, 10(4): 33—36. (in Chinese with English abstract)
- [2] Vermeiren L, Devlieghere F, VanBeest M, et al. Developments in the active packaging of foods[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 1999, 10(3): 77—86.
- [3] 李利钦, 梁嘉亮, 叶盛英, 等. 正电晕放电耦合 Ag-TiO₂ 降解乙烯的动力学及参数优化[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(20): 306—312.
- Li Liqin, Liang Jialiang, Ye Shengying, et al. Dynamic modeling and parameters optimization of degrading ethylene by positive corona coupled with Ag-TiO₂[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(20): 306—312. (in Chinese with English abstract)
- [4] Michael E, Deant T, Walter A. Catalytic and Photocatalytic Oxidation of Ethylene on Titania-Based Thin-Films[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(24): 5206—5210.
- [5] Ye Shengying, Tian Qingmei, Song Xianliang, et al. Photoelectrocatalytic degradation of ethylene by a combination of TiO₂ and activated carbon felts[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 208(1): 27—35.
- [6] Senthilnathan J, Philip L. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂[J]. *Chemical engineering journal*, 2010, 161(1): 83—92.
- [7] Ahmed S, Rasul M G, Martens W N, et al. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2011, 215(1/4): 3—29.
- [8] Andronic L, Isac L, Duta A. Photochemical synthesis of copper sulphide/titanium oxide photocatalyst[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011, 221(1): 30—37.
- [9] 卢宝岩, 李跃军, 王长华. 异质结型 Er₂O₃/TiO₂ 复合纳米纤维制备及光催化性能[J]. *中国稀土学报*, 2012, 30(4): 416—421.
- Lu Baoyan, Li Yuejun, Wang Changhua. Preparation and Photocatalytic Properties of Heterojunction Er₂O₃/TiO₂ Composite Nanofibers[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2012, 30(4): 416—421. (in Chinese with English abstract)
- [10] Li H, Zhang W, Li B, et al. Diameter-dependent photocatalytic activity of electrospun TiO₂ nanofiber[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(9): 2503—2506.
- [11] Yasomanee J P, Bandara J. Multi-electron storage of photoenergy using Cu₂O-TiO₂ thin film photocatalyst[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(3): 348—352.
- [12] 林怡, 叶盛英, 宋贤良, 等. 正直流电晕放电降解果蔬冷藏环境中乙烯[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(1): 260—265.
- Lin Yi, Ye Shengying, Song Xianliang, et al. Degradation of ethylene in fruit and vegetable cold storage using positive direct current corona discharge[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2012, 28(1): 260—265. (in Chinese with English abstract)
- [13] 王升高, 徐开伟, 卢文平, 等. 介质阻挡放电协同催化对空气中苯的降解[J]. *武汉工程大学学报*, 2013, 35(1): 27—30.
- Wang Shenggao, Xu Kaiwei, Lu Wenping, et al. Synergy of dielectric barrier discharges and catalysts for removal of benzene from air[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2013, 35(1): 27—30. (in Chinese with English abstract)
- [14] 郑森鸿, 叶盛英, 黄迅, 等. 利用 ⁶⁰Co-γ 射线辐照使 TiO₂ 改性后对乙烯的催化降解效果[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(20): 286—292.
- Zheng Senhong, Ye Shengying, Huang Xun, et al. Photoelectrocatalytic degradation of ethylene with TiO₂ modified by ⁶⁰Co-γ-ray irradiation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(20): 286—292. (in Chinese with English abstract)
- [15] Xu, Yijun, Zhuang Yangbin, Fu Xianzhi. New insight for enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping carbon nanotubes: a case study on degradation of benzene and methyl orange[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(6): 2669—2676.
- [16] Yang, Lixia, Luo Shenglian, Li Yue, et al. High efficient photocatalytic degradation of p-Nitrophenol on a unique Cu₂O/TiO₂ p-n heterojunction network catalyst[J]. *Environmental science & technology* 2010, 44(19): 7641—7646.
- [17] 叶盛英, 贺明书, 岑超平, 等. TiO₂ 纳米粒子气固相光催化降解乙烯初探[J]. *农业工程学报*, 2005(5): 166—169.
- Ye Shengying, He Mingshu, Cen Chaoping, et al. Application of gas-solid heterogeneous photocatalytic reaction of nanoparticle TiO₂ to ethylene degradation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2005, 21(5): 166—169. (in Chinese with English abstract)
- [18] 王矜奉. 固体物理教程[M]. 济南: 山东大学出版社, 2013.
- [19] Su, Biquan, Ma Yongjun, Du Yongling, et al. Study of photoelectrocatalytic degradation behavior of p-nitrophenol with nano-TiO₂ modified film at a rotating ring-disk electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(6): 1154—1157.
- [20] Sabhapathi V K, Hussain O M, Uthanna S, et al. A.c. conductivity studies on Al/MoO₃/Al sandwich structures[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 1995, 32(1/2): 93—97.
- [21] Zhang Pengfei, Wu Xingke, Zhao Tianxiang, et al. Influence of alternating current electric field on the photocatalytic activity of Mo⁶⁺-doped and Ag⁰-loaded nano-TiO₂[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 587: 511—514.
- [22] 侯朋. 铁银共掺杂纳米 TiO₂ 光催化性能研究及交变电场对其性能影响[D]. 长沙: 中南大学, 2009.

Performance upgrade of reactor for ethylene photocatalytic degradation with pulsed direct current DC square-wave

Cui Xiaolei, Zhao Shaojie, Ye Shengying^{*}, Li Liqin, Li Yuan

(College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: In the research, we designed a new-style reactor that included a digital signal controller as the core of voltage source for ethylene photocatalytic degradation, which could carefully control the parameters (voltage, duty cycle and frequency). Area external standard method was used to detect the ethylene content with the gas chromatograph flame ionization detector (GC-FID) every 30 min during the whole research. The photoelectrode film material, i.e. (silver+titanium dioxide)/activated carbon fiber ((Ag+TiO₂)/ACF) was made by Ag particles adding, ultrasonication and ⁶⁰Co- γ irradiation and so on. The (Ag+TiO₂)/ACF photoelectrode under photoelectrocatalysis in the pulsed direct current square-wave (PDCSW) or direct current (DC) after 24 h were characterized by means of the energy diffraction spectrum (EDS). The characterization results showed that the Ag/Ti ratio sharply decreased from 1% to 0.24% after 24 hours' DC photoelectrocatalysis, while the ratio was 0.83% after 24 hours' PDCSW photoelectrocatalysis, and the latter exhibited higher activity than the former. The reason for the phenomenon was that the intermittent electric current could keep Ag particles close to the surface of TiO₂ for a catalytic effective distance so as to provide a carrier accept electrons. The study compared the photocatalytic degradation efficiency of ethylene under 2 different conditions of PDCSW and DC photoelectrocatalysis, and the ethylene degradation efficiency was evaluated by the *K* value as the main index. The results showed that the *K* value of PDCSW was $2.296 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, which was obviously higher than that of DC, so the application of PDCSW to ethylene degradation efficiency would be of great significance. We tried to observe the variation tendency of the *K* value by adjusting these parameters (voltage, duty cycle and frequency) of pulse electric field in the PDC reactor system, and employed response surface methodology to analyze 3 single-factor experiments to find out the optimum assembly. The research adopted the method of quadratic rotation combination experiment and regression fitting to build up the quadratic multinomial mathematical model of the *K* value and the parameters, and verified the validity of the model. The 3 single-factor experiments showed that the *K* value increased at first and then decreased, and reached the maximum when the voltage was 20 V, the duty cycle was 20% and the frequency was 300 Hz. The degradation efficiency increased with the voltage changing from 0 to 20 V and decreased from 20 to 30 V, increased with the duty cycle changing from 0 to 20% and decreased from 20% to 80%, and increased with the frequency changing from 200 to 300 Hz and decreased from 300 to 400 Hz under the condition that the 2 other factors remained unchanged. Response surface analysis showed that the optimum assembly of the *K* value would achieve the highest efficiency when the voltage was 25.5 V, the duty cycle was 23% and the frequency was 310 Hz. The research can provide a basis for the application of pulsed direct current square-wave photocatalytic technology in the degradation of ethylene of fruit and vegetable in cold storage.

Key words: ethylene; degradation; photocatalysis; reactor; pulsed direct current DC square-wave