文章编号：1001-3555(2007)02-0155-07

污染物乙醇胺 Pt/TiO_2 光催化制氢

尹忠环[1]，李越湘[1*]，彭绍琴[1]，吕功煊[2]，李树本[2]
（1. 南昌大学　化学系，江西 南昌 330047；2. 中国科学院兰州化学物理研究所　羰基合成与选择氧化国家重点实验室，甘肃 兰州 730000）

摘　要：研究了以污染物乙醇胺为电子给体在 Pt/TiO_2 上光催化生成氢的反应. 结果表明，三种乙醇胺都能显著地提高光催化放氢效率，且污染物也被很好降解. 研究了反应时间、起始浓度、pH 值对光催化放氢和污染物降解的影响. 制氢和污染物降解都是在弱碱性(pH 为 8～9 左右)时活性最好. 三种乙醇胺浓度对放氢反应的影响，表观上符合 Langmuir-Hinshelwood 关系式. 乙醇胺光催化降解最终产物主要是 CO_2，H_2O 和 NH_3，检测到了中间产物一乙醇胺和甲醛. 探讨了可能的反应机理.

关　键　词：光催化；氢生成；乙醇胺；降解
中图分类号：O643.32　　**文献标识码：**A

环境和能源是当今世界迫切需要解决的两大难题，因此，新能源和高效环境清洁技术的研究备受关注. 利用半导体光催化分解水制氢是解决能源问题最有前景的方法之一. 然而，由于光生电子和空穴容易复合和氢、氧逆反应，导致了光催化制氢反应效率极低. 为了抑制氢、氧逆反应及光激发电子和空穴的再结合，可加入电子给体作为空穴清除剂，以提高放氢效率. 水中的许多有机污染物是良好的电子给体，李树本提出可以将光解水制氢和污染物降解结合起来、同时实现制氢和降解污染物的双重目标[1]；李越湘等首次系统地研究了以污染物草酸为电子给体光催化制氢反应[2]，并对其它单组分和多组分体系进行了研究[2～8]，证明了能同时实现制氢和降解污染物的双重目标；吴玉琪等也研究了污染物光催化重整制氢反应[9, 10]，证明了污染物在高浓度下也可以制氢. 然而实际污染物反应体系是复杂的，进一步研究其它有机污染物的光催化制氢规律是必要的.

乙醇胺广泛应用于农药、医药、洗涤剂、纺织等行业，是合成树脂和橡胶的增塑剂、医药和染料的中间体和化妆品的原料. 因此，乙醇胺不可避免地存在于这些生产流程的废水中. 它对人的皮肤及呼吸道都有刺激作用. 假如在水体中含量较多，还会使水质富营养化，从而使水质恶化[11, 12]. 我们以 Pt/TiO_2 为催化剂，研究了乙醇胺存在下的光催化制氢及其降解反应规律.

1 实验部分

1.1 试剂及光催化剂载铂

试剂均为分析纯. 光催化剂载铂用光沉积法制备[2, 8]：称取 2.00 g 锐钛矿型 TiO_2(上海彩誉纳米科技有限公司)，加入 26.6 mL1.93 $\times 10^{-3}$ mol/L 氯铂酸，加蒸馏水稀释至 110 mL，搅拌下以 250 W 的高压汞灯光照 11 h，使铂沉积在 TiO_2 表面，过滤悬浮液并用二次蒸馏水洗涤 5～6 次，在 393 K 干燥 10 h，研磨即得 0.5% 的 Pt/ TiO_2 粉末.

1.2 光催化反应

光源为 250 W 高压汞灯，反应在室温下进行. 在 210 mL 具有平面窗口的 Pyrex 反应器中，加入 100 mL 乙醇胺水溶液和 0.040 g 0.5% Pt/TiO_2. 反应前超声分散催化剂 5 min，并通高纯氮 30 min 以除去反应体系中的氧. 反应过程中，用电磁搅拌使催化剂保持悬浮. 反应后离心分离溶液中的催化剂，溶液中产生的 NH_3 用奈氏(Nessler)试剂定量检出[13]；NO^{3-} 离子用萘酚二磺酸法检测[13]；反应过程中的一乙醇胺用 β-萘醌法定量检出[14]；甲醛用乙酰丙酮检出[15]；乙二醇用气相色谱分析(固定

收稿日期：2006-08-07；**修回日期：**2006-10-11.
基金项目：国家重点规划基础研究项目(973 计划)(2003CB214503)，江西省自然科学基金资助项目(0620047)；江西省教育厅科技项目资助(赣教技字[2007]54 号).
作者简介：尹忠环，男，生于 1972 年，硕士生.
* 通讯联系人，E-mail：liyx@ncu.edu.cn.

相：Porapak Q，载气：H_2，检测器：TCD)；HO-CH_2CHO 用高效液相色谱分析(柱：C 十八柱，流动相：色谱纯甲醇和二次水，检测器：DAD)；气相产物氢气用气相色谱分析(分离柱：13X 分子筛柱，载气：N_2，检测器：TCD)；溶液 pH 值用 pHs-3C 型酸度计测定.

1.3 吸附实验

取一定浓度的乙醇胺溶液 10.0 mL 和 0.100 g TiO_2，室温下，将溶液和 TiO_2混合并置于暗箱中搅拌 30 min. 离心分离催化剂，溶液中的乙醇胺用乙酰氯溶液显色测定[14].

2 结果与讨论

2.1 制氢及降解时间曲线

图1为光催化生成氢气量与反应时间的关系

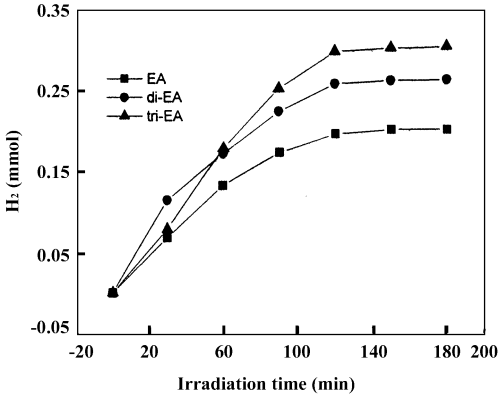


图 1 光催化生成氢量与反应时间的关系

Fig. 1 Time courses of hydrogen generation in the presence of ethanolamines

■: ethanolamine; ◆: diethanolamine; ▲: triethanolamine

(Solution 100 mL, C_0 = 1 mmol/L, natural pH)

图. 三种乙醇胺放氢活性次序为：三乙醇胺 > 二乙醇胺 > 一乙醇胺(放氢速率分别为0.11 mmol/h，0.088 mmol/h，0.067 mmol/h). 在无污染物(纯蒸馏水)条件下，5 h 光照仅产生痕量的氢，这表明三种污染物都是良好的电子给体. 三种乙醇胺分子都有氨基和羟基，都可能与 TiO_2粒子表面的羟基形成氢键. 但实验结果表明：三种乙醇胺体系在整个反应过程中均未检测到 NO^{3-}，这说明乙醇胺分子在催化剂表面是通过羟基吸附的，这和文献报道是一致的[16]. 由于三种醇胺分子所含醇羟基数目不同，因此它们每个分子与 TiO_2表面形成氢键的数目也不同. 一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺可分别形成一个、两个和三个氢键，但由于空间位阻的原因，实际形成的氢键并不是简单的数学倍数关系. 吸附实验证实它们在 TiO_2上的吸附量有下列次序：三乙醇胺 > 二乙醇胺 > 一乙醇胺(见 2.4). 电子给体在催化剂表面有大的吸附量是有利于提高放氢活性的，这可解释三种污染物放氢活性的差别. 此外，二乙醇胺和三乙醇胺降解产生较高浓度其它有机物种也是它们活性较高的另一个原因. 有趣的是，通过氨基取代氢，显著地提高了相应醇的活性：我们发现 1 mmol/L 的一乙醇胺溶液在光照 30 min 时放氢 0.068 mmol，而乙醇在同样条件下却只放出氢气 0.027 mmol. 这是因为，氨基中氮原子电负性(3.04)较大，有较强的吸电子效应，使得醇羟基上氧原子的电子云密度减小，醇羟基与 TiO_2粒子表面形成的氢键有所增强，更有利于和羟基自由基反应，从而提高了放氢反应活性.

在有机污染物降解过程中，有机物降解产生的 CO_2及各种无机离子的生成速率常常被用来表征有机物的降解速率[17]. 在本实验中，采用 NH_3生成量来表征乙醇胺的降解.

图 2 为目标物降解过程中生成氨量与反应时间

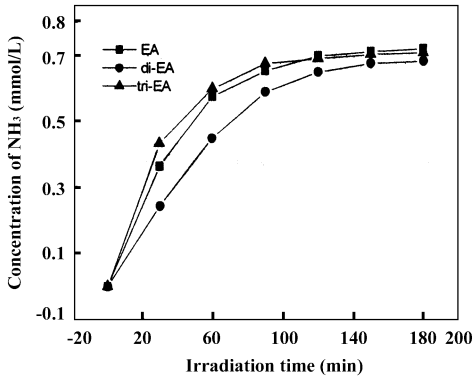


图 2 光催化生成氨量与反应时间的关系

Fig. 2 time courses of generation of NH_3 for photodegradation of ethanolamines

■: ethanolamine; ◆: diethanolamine; ▲: triethanolamine

(Solution 100 mL, C_0 = 1 mmol/L, natural pH)

的关系图. 三种溶液在较短时间内都能产生较多的 NH_3，这说明污染物能被迅速降解，可同时实现制氢和降解污染物的目标；且三乙醇胺产生的 NH_3最多，一乙醇胺次之，二乙醇胺最少.

图 1、2 数据表明放氢速率和氨生成速率都在前 90 min 比较大，此后速率明显减缓. 原因可能

是，随着反应的进行，溶液中乙醇胺浓度急剧减小，溶液的pH也急剧的下降（见图 3）. pH下降削

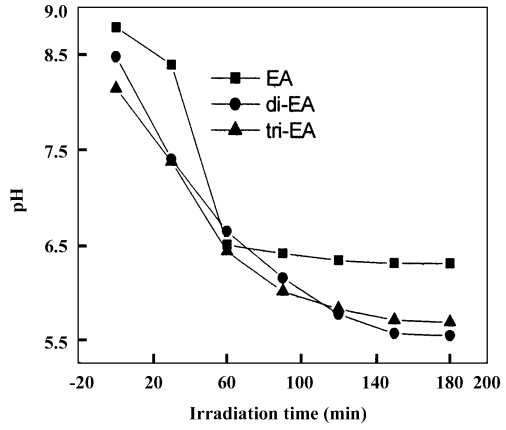


图 3 溶液 pH 值与反应时间的关系

Fig. 3 The change of pH in the photodegradation of ethanolamines

■：ethanolamine；◆：diethanolamine；▲：triethanolamine

（Solution 100 mL, C_0 = 1 mmol/L）

弱了乙醇胺在催化剂表面的吸附，影响到目标物的降解和放氢（见 2.3）. 反应 120 min 后，三种乙醇胺浓度已较低，并产生了其它物种. 正如前面指出的，由于胺基的降解，它们的降解产物的放氢活性远比原来的母体化合物低；而且，此时溶液中氨浓度已很大，可和其它反应物种竞争吸附于催化剂表面活性位上，致使催化剂活性大大降低. 这两种因素使得放氢量在 120 min 后不再发生明显的变化. 但这并不意味放氢反应的停止.

图 3 表明，随着碱性物质乙醇胺的降解和氨的生成，三者反应溶液 pH 均下降，但反应 90 min 后一乙醇胺体系不再明显降低，而二乙醇胺和三乙醇胺体系持续到 140 min. 这可能是后者能产生较多有机分子（1 摩尔二乙醇胺和三乙醇胺分别含 2 摩尔和 3 摩尔乙醇基），它们能进一步被氧化成酸性物种，使 pH 降低更多. 但二乙醇胺和三乙醇胺的 pH 降低程度相近，这可能是因为它们按不同反应机理降解所致.

2.2 放氢浓度曲线

由于反应过程中电子给体的浓度不断变化，为了确定起始反应速率，反应时间应尽可能短些，本实验反应时间采用 5 min.

从图 4 可看出，在 C_0（ethanolamines）< 0.50 mmol/L 时，反应速率随浓度的增大而急剧增大，

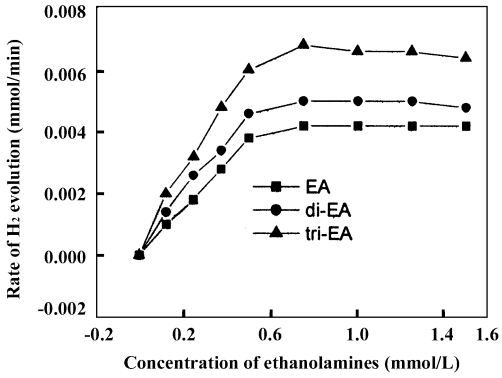


图 4 光催化氢生成速率与乙醇胺浓度的关系

Fig. 4 Initial rate of photocatalytic H_2 generation as a function of initial ethanolamine concentration

■：ethanolamine；◆：diethanolamine；▲：triethanolamine

（Solution 100 mL, natural pH）

而在 C_0（ethanolamines）> 0.75 mmol/L 时，生成氢的速率与反应浓度无关. 这表明在低浓度时，三种乙醇胺的浓度对生成氢反应速率表观符合 Langmuir-Hinshelwood 关系式.

$$r = d_{c(H_2)}/d_t = k_1 \mathbf{k}_1 c /(1 + \mathbf{k}_1 c)$$

k_1为反应速率常数，$\mathbf{k}_1$为吸附常数，c 为污染物的初始浓度.

通过线性转换可计算出：$k_1 = 2.71 \times 10^{-5}$ mol/min，$\mathbf{k}_1 = 3.03 \times 10^2$ L/mol（一乙醇胺）；$k_2 = 1.57 \times 10^{-5}$ mol/min，$\mathbf{k}_2 = 7.82 \times 10^2$ L/mol（二乙醇胺）；$k_3 = 1.48 \times 10^{-5}$ mol/min，$\mathbf{k}_3 = 1.23 \times 10^3$ L/mol（三乙醇胺）.

2.3 溶液 pH 值对光催化放氢和生成氨反应的影响

图 5、6 分别是溶液 pH 值对放氢量和生成氨量的影响图，反应时间均为 5 min. 根据两图数据，我们分别计算了反应产生的氢摩尔数 n_{H_2}与氨摩尔数 n_{NH_3}（由 $C_{NH_3} \times V_{solution}$算出）的比值：一乙醇胺体系中 n_{H_2}/n_{NH_3} 约等于 1，二乙醇胺体系中 n_{H_2}/n_{NH_3}约等于 2，而三乙醇胺体系中 $n_{H_2}/n_{NH_3} < 3$. 三种污染物的放氢活性都是在弱碱性情况下最高，其水溶液初始 pH 值分别为：一乙醇胺：9.95、二乙醇胺：9.17、三乙醇胺：8.21. 其降解活性也是在碱性条件下较高，这与 Klare 等人的研究相吻合[11]. TiO_2在水溶液中存在表面羟基化[18]，氧化物表面是两性的，表面的酸碱平衡可用下式表示.

$$TiOH + H^+ \rightleftharpoons TiOH_2^+ \quad pH < pHzpc;$$

$$TiOH \rightleftharpoons TiO^- + H^+ \quad pH > pHzpc$$

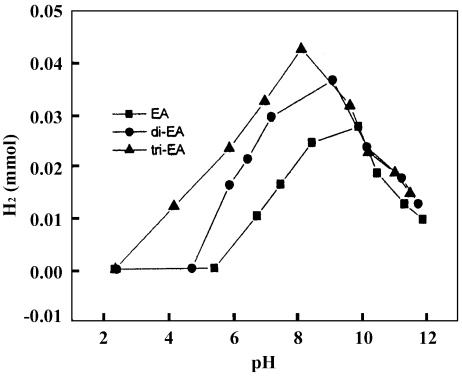


图5 溶液初始pH对放氢量的影响

Fig. 5 Effect of initial pH value on amount of H_2 generation in the presence of ethanolamines

■: ethanolamine; ◆: diethanolamine; ▲: triethanolamine

(Solution 100 mL, C_0 = 1 mmol/L)

溶液pH高于等电点(6左右), TiO_2表面带负电, 而低于等电点则带正电. 在强碱性条件下, 二氧化钛表面带较多的负电荷, 此时污染物在TiO_2表面吸附主要是通过催化剂表面的TiO^-与乙醇胺的羟基的氢形成氢键实现的, 这种氢键可能不利于光生羟基自由基氧化污染物, 放氢和污染物降解活性不太好. 但当pH值低于等电点, 二氧化钛表面带正电荷, 这时氨基会进行质子化, 乙醇胺分子也带

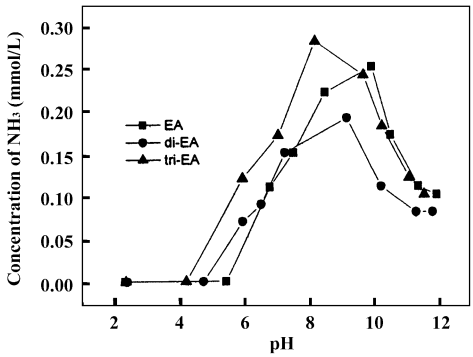


图6 溶液初始pH对生成NH_3量的影响

Fig. 6 Effect of initial pH value on amount of ethanolamines

■: ethanolamine; ◆: diethanolamine; ▲: triethanolamine

(Solution 100 mL, C_0 = 1 mmol/L)

正电荷, 由于静电排斥作用, 阻碍了乙醇胺在TiO_2表面的吸附, 故放氢量明显降低直至为零. 在适宜的pH条件下(弱碱性), 污染物质子化程度很低, TiO_2表面羟基易于和污染物形成(TiOH羟基的氢和乙醇胺的氧)大量氢键, 这种氢键吸附有利于羟基自由基氧化污染物, 从而活性达到最大. 一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺pKb分别为4.50、5.12和6.24, 三种反应物质子化能力依次降低, 故相应的最大放氢所对应的pH依次下降.

2.4 乙醇胺在TiO_2表面的吸附

由表1可知乙醇胺在催化剂表面的吸附量均随

表1 乙醇胺在TiO_2表面的吸附

Table 1 Adsorption of ethanolamines on TiO_2

Ethanolamine			Diethanolamine			Triethanolamine		
C_0(M)	C_{eqa}(M)	Moles	C_0(M)	C_{eqa}(M)	Moles	C_0(M)	C_{eqa}(M)	Moles
2.00×10^{-4}	1.78×10^{-4}	2.20×10^{-7}	2.00×10^{-4}	1.68×10^{-4}	3.20×10^{-7}	2.00×10^{-4}	1.49×10^{-4}	5.10×10^{-7}
4.00×10^{-4}	3.58×10^{-4}	4.20×10^{-7}	4.00×10^{-4}	3.43×10^{-4}	5.70×10^{-7}	4.00×10^{-4}	3.08×10^{-4}	9.20×10^{-7}
6.00×10^{-4}	5.42×10^{-4}	5.80×10^{-7}	6.00×10^{-4}	5.22×10^{-4}	7.80×10^{-7}	6.00×10^{-4}	4.90×10^{-4}	1.10×10^{-6}
8.00×10^{-4}	7.25×10^{-4}	7.50×10^{-7}	8.00×10^{-4}	7.00×10^{-4}	1.00×10^{-6}	8.00×10^{-4}	6.30×10^{-4}	1.70×10^{-6}
1.00×10^{-3}	9.07×10^{-4}	9.30×10^{-7}	1.00×10^{-3}	8.50×10^{-4}	1.50×10^{-6}	1.00×10^{-3}	7.80×10^{-4}	2.20×10^{-6}
1.00×10^{-2}	9.55×10^{-3}	4.50×10^{-6}	1.00×10^{-2}	9.37×10^{-3}	6.30×10^{-6}	1.00×10^{-4}	9.13×10^{-3}	8.70×10^{-6}
1.50×10^{-2}	1.46×10^{-2}	4.40×10^{-6}	1.50×10^{-2}	1.44×10^{-2}	6.30×10^{-6}	1.50×10^{-4}	1.41×10^{-2}	8.60×10^{-6}

Adsorption condition: 0.100 g TiO_2; 10.00 ml solution; stirring time: 30 min; room temperature; pH: natural pH; C_0(M): Initial concentration; C_{eqa}(M): equilibrium concentration; Moles: Moles on TiO_2

溶液初始浓度的增大而增大, 然后达到一个饱和值. 这符合Langmuir吸附模型. 由表中数据可计算出K_{ad}(ethanolamine) = 4.63×10^2 L/mol、K_{ad}(diethanolamine) = 8.88×10^2 L/mol、K_{ad}(triethanolamine) = 2.30×10^3 L/mol, 结果与3.3的数据基本一致.

2.5 反应机理的探讨

图7表明了三种乙醇胺体系反应消耗或产生一乙醇胺量与反应时间的关系. 一乙醇胺溶液反应120 min后基本反应完全. 二乙醇胺和三乙醇降解

过程中有一定的一乙醇胺生成，而三乙醇胺降解生成一乙醇胺量相对较低. 反应 120 min 后，在这两个体系中的一乙醇胺也基本分解. 图 8 为三种乙醇胺体系甲醛生成量与反应时间的关系图，从图可看出，三种乙醇胺溶液在较短的时间内产生甲醛，且反应 30 min 时生成甲醛的量顺序为：一乙醇胺 > 二乙醇胺 > 三乙醇胺. 但反应 120 min 后，甲醛的量顺序为三乙醇胺 > 二乙醇胺 > 一乙醇胺. 就甲醛生成情况来看，一乙醇胺和二乙醇胺体系类似，三乙醇胺体系明显不同，这表明三乙醇胺可能是按不同机理进行降解的.

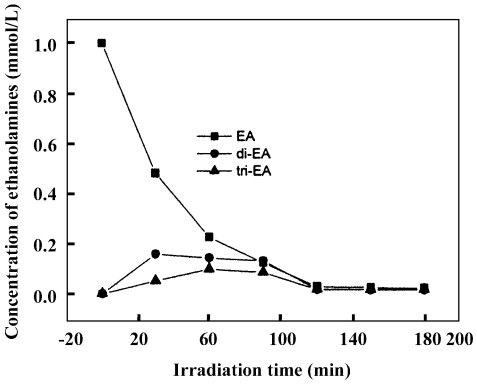


图 7 一乙醇降解或生成与时间的关系

Fig. 7 Disappearance or formation of ethanolamine as a function of reaction time during the photodegradation of ethanolamines

■：ethanolamine；◆：diethanolamine；▲：triethanolamine

(Solution 100 mL, C_0 = 1 mmol/L, natural pH)

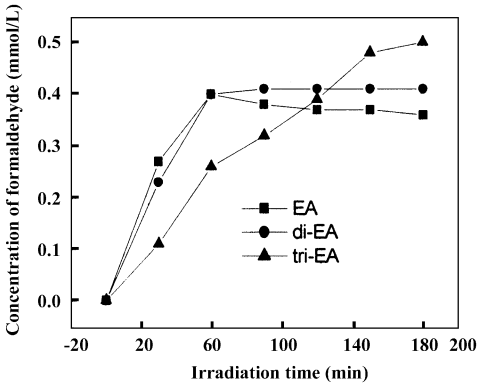


图 8 生成甲醛量与时间的关系

Fig. 8 Generation of formaldehyde as a function of reaction time during the photodegradation of ethanolamines

■：ethanolamine；◆：diethanolamine；▲：triethanolamine

(Solution 100 mL, C_0 = 1 mmol/L, natural pH)

2.5.1 一乙醇胺反应机理　　光激发 TiO_2 产生电子和空穴，空穴被表面羟基或水捕获，生成羟基自由基[19].

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(e_{cb}^- + h_{vb}^+) \quad (1)$$

$$h^+ + H_2O(\text{or } OH_{surf}^{\cdot -}) \rightarrow \cdot OH + H^+ \quad (2)$$

光生电子被 Pt 捕获，H^+ 在 Pt 上得到电子生成氢气[20].

$$e_{cb}^- + H^+ \rightarrow H\cdot \rightarrow 1/2\ H_2 \quad (3)$$

文献[17]报道胺分子中 N－C 键比 C－C 键更易断裂；本实验也表明：一乙醇胺溶液产生的 n_{H_2}/n_{NH_3} 约等于 1. 因此，一乙醇胺降解应首先发生 N－C 键断裂.

一乙醇胺分子中的 α-H 被催化剂表面的羟基自由基所夺取，形成自由基[11].

$$HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH_2 + \cdot OH \rightarrow HO\text{-}CH_2CH\cdot\text{-}NH_2 + H_2O \quad (4)$$

文献[3]报道 $HO\text{-}CH_2CH\cdot\text{-}NH_2$ 进一步生成 $HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH$. 但对光照 30 min 的一乙醇胺溶液进行气相色谱分析，却没有检测到乙二醇的存在. 此外我们对以下溶液进行高效液相色谱分析，溶液 1：1 mmol/L 的乙二醇溶液在 H_2O_2 和 $FeSO_4$ 作用下反应 15 min(主要氧化为 $HO\text{-}CH_2CHO$)[21]，溶液 2：1 mmol/L 的一乙醇胺溶液光照 30 min. 液相色谱分析结果表明 1、2 溶液在保留值为 2.075 min 处均出一强峰($HO\text{-}CH_2CHO$ 峰).

因此可以认为 $HO\text{-}CH_2CH\cdot\text{-}NH_2$ 进一步与羟基自由基作用，生成了不稳定的 $HO\text{-}CH_2CHOH\text{-}NH_2$.

$$HO\text{-}CH_2CH\cdot\text{-}NH_2 + \cdot OH \rightarrow HO\text{-}CH_2CHOH\text{-}NH_2 \quad (5)$$

$HO\text{-}CH_2CHOH\text{-}NH_2$ 分解反应为[21, 22]：

$$HO\text{-}CH_2CHOH\text{-}NH_2 \rightarrow HO\text{-}CH_2CHO + NH_3 \quad (6)$$

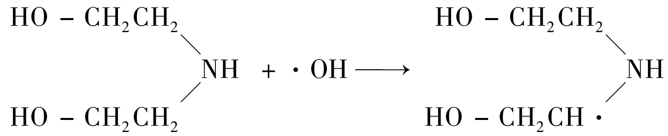
由反应(4)至反应(6)可看出，一摩尔一乙醇胺降解消耗两摩尔羟基自由基并产生一摩尔氨和一摩尔氢气，即 n_{H_2}/n_{NH_3} = 1，这与前面 2.3 中数据基本吻合.

$HO\text{-}CH_2CHO$ 进一步反应：

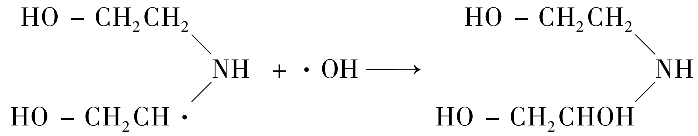
$$HO\text{-}CH_2CHO + \cdot OH \rightarrow HCOOH + HCHO \quad (7)$$

$$HCHO + \cdot OH \rightarrow HCOOH \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (8)$$

2.5.2 二乙醇胺反应机理　二乙醇胺与一乙醇胺类似，也是先发生 N－C 键断裂．机理可能如下[6]：乙醇胺分子中的 α-H 被催化剂表面的羟基自由基所夺取，形成自由基[5]．


(9)

形成的自由基进一步与羟基自由基反应．


(10)

同样反应(10)中的产物也会发生重排，生成 $HO\text{-}CH_2CHO$ 和 $HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH_2$，由反应(9)(10)可看出二乙醇胺先降解成一乙醇胺，这与图7结果相符．整个过程中，一摩尔二乙醇胺降解产生一摩尔氨和两摩尔氢，即 $n_{H_2}/n_{NH_3}=2$，这也与前面2.3中数据基本吻合．$HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH_2$ 的反应如前反应(4)~(6)进行．按反应(7)、(8)途径，所生成的 $HO\text{-}CH_2CHO$ 进一步降解为 H_2O 和 CO_2．

2.5.3 三乙醇胺反应机理　在三乙醇胺降解过程中，放氢和产氨的速度都是最快而生成的一乙醇胺很少(图5、6)，且反应初期 $n_{H_2}/n_{NH_3}<3$，这说明三乙醇胺分子中的三个 N－C 键在短时间内全部断裂．因此我们认为三乙醇胺不是沿叔胺→仲胺→伯胺的降解路线[12]，而是有着与前两者不同的反应机制．目前尚不能很好解释实验结果，进一步的研究正在进行中．

3 结　论

乙醇胺的存在能显著地提高光催化放氢效率，并且其自身的降解活性也很好，制氢和降解都是溶液呈弱碱性(pH 约为8~9)时活性最好，降解最终产物主要是 CO_2，H_2O 和 NH_3．在低浓度时，三种乙醇胺浓度对放氢反应的影响，表观上符合 Langmuir-Hinshelwood 关系式，三种乙醇胺在 TiO_2 粒子表面的吸附量次序为三乙醇胺 > 二乙醇胺 > 一乙醇胺，这与光催化制氢次序是一致的．三种醇胺降解时都是首先发生 N－C 键断裂，一乙醇胺和二乙醇胺降解反应机理相似，而三乙醇胺则按不同反应机理降解．

参考文献：

[1] Li Shu-ben(李树本). *Acta Energ. Sol. Sin.* (太阳能学报特刊)[J], 1999, **4**: 30~31

[2] Li Y, Lu G, Li S. *Appl. Catal. A: General*[J], 2001, **214**: 179~185

[3] Li Y, Lu G, Li S. *Chemosphere*[J], 2003, **52**: 843~850

[4] Li Y, Lu G, Li S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*[J], 2002, **152**: 219~228

[5] Li Y, Lu G, Li S. *Chemosphere*[J], 2006, **63**(8): 1 312~1 318

[6] Li Yue-xiang (李越湘), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本). *Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 2001, **22**(2): 212~214

[7] Li Yue-xiang (李越湘), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本), *et al*. *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报)[J], 2003, **19**(4): 329~333

[8] Li Yue-xiang (李越湘), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本), *et al*. *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化)[J], 2002, **16** (4): 241~246

[9] Wu Yu-qi (吴玉琪), Lu Gong-xuan(吕功煊), Li Shu-ben(李树本). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报)[J], 2004, **20**(7): 755~758

[10] Wu Yu-qi (吴玉琪), Lu Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化)[J], 2001, **15**(6): 467~470

[11] Klare M, Scheen J, Vogelang K. *Chemosphere*[J], 2000, **41**: 353~362

[12] Satoshi H, Natsuko W, Hisao H. *et al*. *New. J. Chem.* [J], 2001, **25**: 999~1 005

[13] Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of Elements [M], Boland, 1976, Zheng Yong-xi, *et al* (郑用熙等译). Geological Press (地质出版社), 1983, 342~338

[14] Zhang Zhi-xian(张志贤), Zhang Rui-hao (张瑞镐). Quantitative Analysis of Organic Group (有机官能团定

量分析）[M], Beijing(北京): Chemical Industrial Press (化学工业出版社), 1990, 314 ~ 324

[15] Zheng Yong-zhang(郑永章), Qin Rong-da (秦荣大). Handbook of Healthy Tested Technique(卫生检验方法手册)[M], Beijing (北京): Beijing University Press (北京大学出版社), 1990 : 3941

(16] Jaesang L, Choi W. *Environ. Sci. Technol.* [J], 2004, **38**: 4 026 ~ 4 033

[17] Xia Xing-hui (夏星辉), Xu Jia-lin (许嘉琳). *Environ. Sci.* (China) (环境化学) [J], 1999, **20**: 107 ~ 111

[18] Kormann C, Bahnemann D W, Hoffmam M R. *Environ. Sci. Technol.* [J], 1991, **25**(3): 494 ~ 500

[19] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, *et al*. *J. Chem. Rev.* [J], 1995, **95**: 69 ~ 96

[20] Pichat P, Mozzanega M N, Courbon H J. *Chem. Soc.* [J], 1987, **3**: 697 ~ 704

[21] Xing Qi-yi (刑其毅). Basical Organic Chemistry (基础有机化学) [M], Beijing (北京): Higher Educational Press (高等教育出版社), 2001, 402 ~ 455

[22] Ingold C K. Structure and Mechanism in Organic Chemistry [M], London: Second Edition, 1969, 843

Photocatalytic Hydrogen Generation in the Presence of Ethanolamines over Pt/TiO_2

YIN Zhong-huan[1], LI Yue-xiang[1], PENG Shao-qin[1], LU Gong-xuan[2], LI Shu-ben[2]

(1. *Department of Chemistry*, *Nanchang University*, *Nanchang*, 330047, *China*;
2. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation*, *Lanzhou Institute of Chemical Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, 730000, *China*)

Abstract: In the presence of ethanolamines (ethanolamine, diethanolamine and triethanolamine), the photocatalytic hydrogen evolution and decomposition of the pollutants over Pt/TiO_2 have been investigated. The pollutants enhance photocatalytic hydrogen generation activity notably with their quick degradation. The effect of irradiation time, the initial concentrations and pH-value were investigated. The rate of the hydrogen generation and that of the decomposition of the ethanolamines reach maximum at about pH 8 ~ 9. The effect of concentration of the three ethanolamines on the hydrogen generation rate follows Langmuir-Hinshelwood kinetic model. The photocatalytic oxidation of ethanolamines mainly produces CO_2, H_2O and NH_3. Formaldehyde and ethanolamine were detected as intermediate products. A possible reaction mechanism was discussed.

Key words: Photocatalysis; Hydrogen Generation; Ethanolamines; Degradation