文章编号: 1001-3555(2014)05-0466-08

污染物甲胺为电子给体可见光下 Pt/ZnIn, S4 光催化制氢

彭绍琴,丁敏,易婷,李越湘 (南昌大学化学系,江西南昌330031)

摘要:用水热法制备了 $ZnIn_2S_4$ 固溶体,并通过 XRD 和 UV-vis 漫反射光谱进行了表征。研究了一甲胺、二甲胺和三甲胺为给电子体,在 $Pt/ZnIn_2S_4$ 上的可见光光催化制氢及自身的降解反应。3 种甲胺都能显著提高光催化分解水制氢活性,同时自身得到很好的降解。电子给体的放氢活性顺序为: TMA >> DMA > MMA. 通过红外衰减全反射(ATR-IR)法检测电子给体在 $ZnIn_2S_4$ 表面的吸附行为,吸附强度大小依次为 MMA > DMA > TMA. 光催化活性与分子结构和在催化剂表面的吸附行为有关。3 种污染物浓度对放氢活性的影响都符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型。讨论了可能的化学反应机理。

关键词: 光催化; 氢气; 甲胺; $ZnIn_2S_4$

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

利用太阳能光催化分解水制氢是 21 世纪人类从根本上解决能源问题的有效途径. 但由于直接光催化分解水放氢效率低,限制了其实际应用^[1]. 大多数的光催化剂需要加入电子给体来抑制光生电子和空穴的复合以及氢和氧的逆反应,从而提高制氢效率.电子给体的加入还可以促进催化剂的结构稳定而不易失活^[2-16]. 许多有机物是很好的电子给体,能显著提高光催化分解水制氢的效率^[17-20]. 如果利用水中的有机污染物作为电子给体进行光催化分解水制氢,有机废物被氧化降解的同时促进光解水制氢,既节省制氢成本,又消除了污染. 因此,将光催化制氢与污染物降解结合起来非常具有吸引力.

目前,国内外学者对光催化制氢同时处理污染物的研究有一些报道,但用的催化剂绝大多数是 $TiO_2^{[21-26]}$. TiO_2 光催化剂虽然在利用污染物为电子给体制氢有较好的效果,但 TiO_2 只能吸收紫外光. 太阳光中紫外光只占 $3\% \sim 5\%$,而可见光约占45%. 因此,开发具有可见光响应的催化剂是很有必要的. 已有很多文献报道 $ZnIn_2S_4$ 是一种具有高活性的可见光响应的催化剂 $[^{27-28]}$. 有机污染物作电子给体在 $ZnIn_2S_4$ 光催化制氢鲜有文献报道 $[^{29-30]}$.

甲胺(一甲胺、二甲胺和三甲胺)是一种重要的有机化工原料,主要用于生产溶剂(DMF、DME)、表面活性剂、杀虫剂、水处理剂、离子交换树脂等.甲胺废水如果不经过处理就排入到水体中,会导致水体的富营养化和生态坏境的污染,甚至会对人体及生物产生毒害作用.

我们研究了污染物一甲胺(MMA)、二甲胺(DMA)和三甲胺(TMA)为给电子体在 $ZnIn_2S_4$ 上的光催化制氢及自身的降解反应,发现甲胺的加入能有效促进光催化制氢反应,同时污染物胺类能有效降解.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

一甲胺、二甲胺、三甲胺、甲醇、硫酸锌、硫酸 铟、硫代乙酰胺和对苯二甲酸等均为分析纯, 氯化 铵为优级纯, 上海国药集团有限公司生产.

多功能 X 射线衍射仪(英国 BedeD₁ 系统, Cu 靶)测定催化剂的晶型; U-3310 型紫外可见漫反射仪(日本日立公司)表征催化剂的光吸收性质; Nicolet 5700(美国 Thermo Nicolet 公司, 样品池: ZnSe, 5×50 mm)红外光谱仪检测样品原位红外吸

收稿日期: 2014-07-22; 修回日期: 2014-08-22.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21366022); 江西省教育厅科学技术研究资助项目(GJJ13065); 2012 年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201210403008).

作者简介: 彭绍琴(1962-), 女, 博士, 教授.

* 通讯联系人, Email: liyx@ ncu. edu. cn.

附光谱; F-7000 型荧光分光光度计(日本日立公司)测定催化剂的荧光强度.

1.2 ZnIn₂S₄ 催化剂的制备

催化剂用溶剂热法制备. 称取 4 mmol 的 $ZnSO_4$ · $7H_2O$ 和 $In_2(SO_4)_3$ · $6H_2O$, 20 mmol 的 TAA , 在 80 mL 甲醇和水的混合溶液(V_{pris} : V_{r} = 3 : 1) 中溶解,搅拌 30 min,然后转移至 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,160 ℃反应11 h. 待冷却至室温,抽滤,蒸馏水洗涤数次,60 ℃ 烘干 5 h,得 1. 63 g 黄色 $ZnIn_2S_4$.

1.3 光催化反应

光催化反应光源为 400 W 高压汞灯,通过循环水冷却夹套除去红外光部分,并用滤光片滤掉 420 nm 以下的紫外光. 反应在一个约 235 mL 带平面光窗口的 Pyrex 烧瓶中进行,加入 0.050 g ZnIn₂S₄ 催化剂,0.8 mL 氯铂酸(载铂量为 0.6%)和一定量的电子给体,保持反应总体积为 100 mL. 反应前用超声波振荡 5 min 分散催化剂,通高纯氮气 25 min 驱赶反应体系中的氧气,反应在室温下进行,通过磁力搅拌使催化剂保持悬浮状态. 瓶口用硅橡胶密封,反应气相产物通过硅橡间隙取样分析,用气相色谱仪分析(检测器为 TCD, 载气为 N₂,分离柱为 NaX 分子筛柱),外标法定量. 反应结束后离心除去催化剂得上层清液,反应产生的 NH₄⁺用奈氏试剂法定量检出^[31].

1.4 氨氮标准溶液和校准曲线

1.4.1 氨氮标准贮备溶液 $\rho_N = 1000 \ \mu g/mL$: 称取 3.8190 g 氯化铵(100 ~ 105 ℃干燥 2 h),溶于水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,2 ~ 5 ℃保存.

1.4.2 氨氮标准工作溶液 $ρ_N = 10 μg/mL$: 吸取 5.00 mL 氨氮标准贮备溶液于 500 mL 容量瓶,稀释至刻度. 临用前配制.

1.4.3 校准曲线 50 mL 比色管中,分别加入 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 和 10.00 mL 氨氮标准工作溶液,所对应的氨氮含量分别为 0.0、5.0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0 和 100.0 μg. 加水至标线. 加入 1.0 mL 酒石酸钾纳溶液,摇匀,再加入奈氏试剂 1.5 mL,摇匀. 放置 10 min 后,在波长 420 nm 下,以水作为参比,测量吸光度.以空白校正后的吸光度为纵坐标,以其对应的氨氮含量(μg)为横坐标,绘制校准曲线.测样品时,与校准曲线相同的步骤测量吸光度,算出其含量.

1.5 ATR-IR 样品的测定

取 0.1000 g $ZnIn_2S_4$ 加入 10 mL 蒸馏水,超声分散 30 min,取 0.5 mL 悬浮液滴加到 ZnSe 样品池表面,自然晾干成膜. 在膜上分别滴加 0.5 mL 浓度为 0.1 mol/L 的一甲胺、二甲胺和三甲胺. 扣除水的背景得到各自的吸附谱图. 所有谱图都扫描 500 次,分辨率为 4 cm⁻¹.

1.6 羟基自由基的检测

纯水溶液中羟基自由基的检测方法如下:在190 mL Pyrex 烧瓶中装有100 mL 含 0.50 mmol/L 的对苯二甲酸(TA)、2.00 mmol/L NaOH 和 0.0500 g 催化剂的溶液,通氮气 30 min 除去体系中的氧气,置于暗处电磁搅拌60 min,使 TA 溶液建立吸附-脱附平衡.可见光照射2h 取5 mL 反应液,高速离心,取上层清液.312 nm 激发波长下,测定荧光光谱.甲胺水溶液中羟基自由基的检测除在100 mL 的溶液中多含 0.10 mol/L 的甲胺外,方法与纯水的相同.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和光吸收分析

图 1 为所制备 $ZnIn_2S_4$ 的 XRD 图谱及其六方晶相标准图谱. 图中所有的衍射峰均可归属于六方晶相的 $ZnIn_2S_4$ (JCPDS Card No. 01-072-0773).

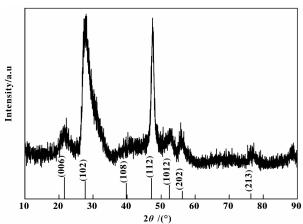


图 1 $ZnIn_2S_4$ 的 XRD 谱图 Fig. 1 XRD pattern of the prepared $ZnIn_2S_4$

图 2 是制备的 ZnIn₂S₄ 催化剂的紫外-可见漫反射图谱. 从图可以看出催化剂在可见光区有很强的吸收,吸收带边在510 nm 左右. 根据吸收带边可以计算出它的禁带宽度大约为 2.43 eV,这与文献报道的相近^[32].

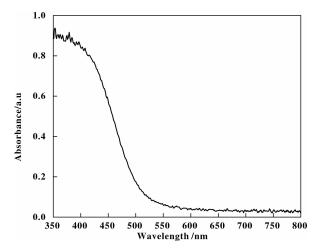
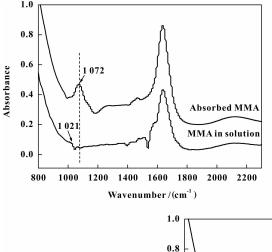


图 2 ZnIn₂S₄ 的 UV-Vis 漫反射吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectrum of ZnIn₂S₄

2.2 在 ZnIn₂S₄ 表面吸附的原位 ATR-IR 分析

为了探索 3 种电子给体在催化剂表面的吸附行为,用原位 ATR-IR 对 3 种甲胺在 ZnIn₂S₄ 表面的吸附进行了表征. 从理论上分析,如果 3 种甲胺在 ZnIn₂S₄表面有吸附,那么加催化剂与没加催化剂



bsorbance

0.6

0.4

0.2

的红外谱图相应键的吸收峰会有所移动. Collin Mui 等^[33]研究了3种气态甲胺的红外吸收峰的位置,相关数据见表1.

表 1 一甲胺、二甲胺和三甲胺的气态红外光谱(cm⁻¹)
Table 1Infrared spectra (cm⁻¹) of methylamine, dimethylamine, and trimethylamine in gas phase

Sample	NH	C-N	NH_2	CH ₃	NH	
	bend	stretch	scissors	stretch	stretch	
MMA	780, 1 419	1 044	1 623	2 820	3 361	
DMA	735, 1 455	1 022	-	2 791	3 355	
TMA	-	1 275	-	2 776	-	

由于3种甲胺在水溶液和在气态的振动吸收峰位置相差不大^[34],故可以用气态数据对液态实验所得谱图中的峰进行归属。因为甲胺分子中N原子与-CH₃相比极性更大,故电子给体主要是通过N与金属离子作用吸附在催化剂表面,本实验选择C—N键的吸收峰移动来分析。图3为3种电子给

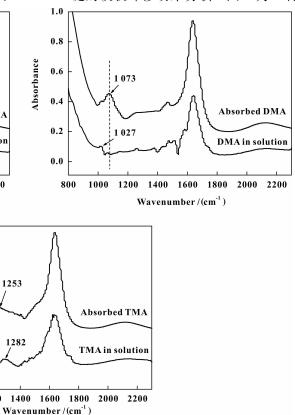


图 3 0.10 $\mathrm{mol}\ \mathrm{L}^{-1}$ 的 3 种甲胺及其相应吸附在 $\mathrm{ZnIn}_2\mathrm{S}_4$ 表面的红外光谱

1200

Fig. 3 Infrared spectra of 0.10 mol L^{-1} aqueous methylamine solution and of the adsorbed methylamine species on $ZnIn_2S_4$ from the 0.10 mol L^{-1} solution

Reference spectra are of water and of ZnIn₂S₄ film in contact with water, respectively.

体在 ZnIn₂S₄ 表面吸附的红外吸收谱图. 从图可以看出: 3 种甲胺吸附在 ZnIn₂S₄ 表面时, 红外光谱吸收峰的位置发生了移动. 表 2 列出了 C-N 键吸收峰的相关波数. A*: 为所报道的气态红外吸收峰, B*: 为测定的溶液中自由分子的红外吸收峰, C*: 为测定的吸附在 ZnIn₂S₄ 膜上的分子的红外吸收峰. 当 MMA, DMA 吸附在 ZnIn₂S₄ 表面时, v(C-N)

与其在水溶液中相比都向低波数方向移动,两者 Δv (C-N)分别为 51 和 46 cm $^{-1}$, TMA 则向高波数移动, Δv (C-N)为 29 cm $^{-1}$. MMA、DMA、TMA 随着取代基的增加波数变化减小,说明它们与 $ZnIn_2S_4$ 表面的相互作用减弱. 这可能是由于甲胺随着取代基的增加,空间位阻作用增大,从而减弱了电子给体和催化剂表面的相互作用.

表 2 MMA、DMA、TMA 在水溶液和吸附在 ZnIn₂S₄ 表面时红外吸收峰位置

 $\label{eq:main_control} Table~2~Characteristic~IR~absorption~wavenumbers~of~methylamine~(~MMA\,,~DMA~or~TMA\,)~in~aqueous~solution~and \\ of~the~corresponding~adsorbed~species~at~ZnIn_2S_4.$

C 1	MMA		DMA			TMA			
Sample	A *	B *	C *	A *	В*	C *	A *	B *	C *
$\nu(\text{ C-N})/\text{cm}^{-1}(\text{ stretch})$	1 044	1 072	1 021	1 022	1 073	1 027	1 275	1 253	1 282

2.3 反应时间曲线

图 4 为浓度 100 mmol/L 不同电子给体在可见 光照射下反应时间对放氢量的影响. 从图可以看出: 在没有加电子给体条件下, 光照 10 h 检测不到 H₂ 的产生. 当加入电子给体时, 随着光照时间增加,产 H₂ 量成线性增加. 表明这 3 种污染物能够有效地提高放氢效率. 其活性顺序为: TMA>>DMA> MMA.

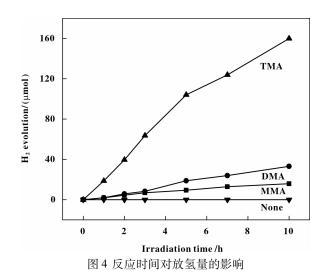


图 5 为光催化制氢过程中反应体系产生的

NH₄⁺与光照时间的关系. 从图可以看出, 3 种污染物产生的 NH₄⁺量均是随反应时间的增加而增大,且增长规律与甲胺产氢量随时间变化一致(TMA>> DMA>MMA),说明在光催化反应过程中,光解水制氢和污染物降解是同时进行的,有机污染物在促进产生氢气的同时降解为无机 NH₄⁺离子.

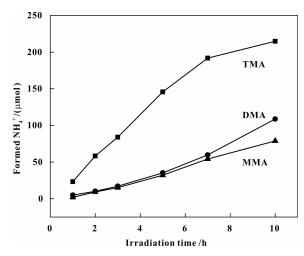


图 5 反应时间对产生氨量的影响

Fig. 5 Time courses of formed $\mathrm{NH_4}^+$ in the presence of EAs Conditions: the same as Fig. 4.

2.4 浓度影响

由于反应过程中污染物的浓度不断变化,为了确定初始反应速率,所采用反应时间应尽可能短,但同时必须使反应物或产物在此时间内有足够的变

化. 本实验中, 初始反应速率计算采用反应时间1 h.

图 6 中分别为 3 种甲胺的初始浓度对放氢速率的影响. 由图 6 可知, 在 $C_0(MMA) < 50 \text{ mmol } L^{-1}$

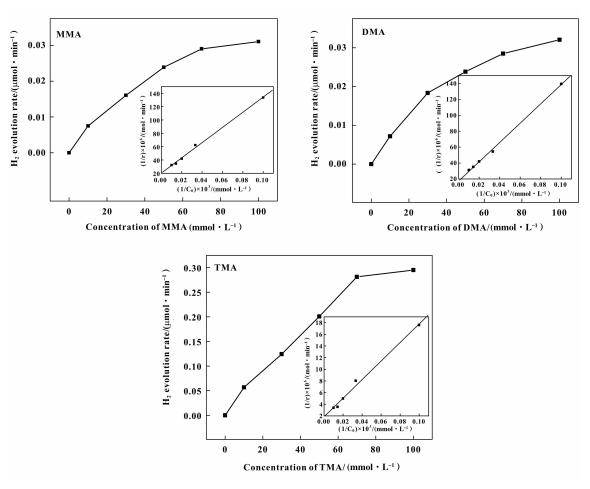


图 6 初始浓度对初始速率的影响

Fig. 6 Initial rate of hydrogen evolution as a function of initial concentration of methylamine

(insets: linear transform of the curves)

Conditions: as in Fig . 4 except 30 min irradiation

时,反应速率随浓度的增大而急剧增大,而在 $C_0(MMA)$ >70 mmol L^{-1} 时,产氢速率与浓度基本 无关. 这说明 MMA 的起始浓度对产氢的反应速率 符合 Langmuir-Hinshelwood 关系式.

$$r = dc_{H_2}/dt = kKC_0/(1 + KC_0)$$

k: 反应速率常数; K: 吸附常数; C_0 : 污染物 初始浓度.

同上,当 $C_0(DMA)$ 和 $C_0(TMA)$ 小于 70 mmol L^{-1} 时,两者的放氢速率随浓度的增大而急剧增大,当 $C_0(DMA)$ 和 $C_0(TMA)$ 大于 70 mmol L^{-1} 时,放氢速率基本不随浓度的增大而变化. 这说明 DMA 和 TMA 浓度对放氢速率的影响也符合 Langmuir

Hinshelwood 关系式. 通过线性转化可计算出 $k \setminus K$ 值, 其结果列于表 3.

表 3 线性转换后 MMA、DMA、TMA 的 k 和 K 值 Table 3 values of k and K(MMA、DMA、TMA) after linear transformation

Reaction system	$k \pmod{\cdot \min^{-1}}$	$K (L \cdot mol^{-1})$
MMA	4. 90×10 ⁻⁸	17.91
DMA	5.77×10 ⁻⁸	14. 27
TMA	5.40×10 ⁻⁷	11.61

反应速率常数按照 $k_{TMA} >> k_{DMA} > k_{MMA}$ 减小,这和制氢活性一致. 吸附常数 $K_{MMA} > K_{DMA} > K_{TMA}$,这与红外吸收光谱分析结果一致. 说明电子给体在催化剂表面吸附越强,放氢活性越低.

2.5 反应机理

由于对苯二甲酸易与催化剂表面所形成的羟基自由基发生反应,生成可以在 426 nm 附近产生荧光吸收的产物,因而可以利用对苯二甲酸作为探针物质,应用荧光技术来分析光催化反应中所产生的羟基自由基^[35].

图 7 为不同电子给体中 ZnIn₂S₄ 在对苯二甲酸溶液中·OH 捕获荧光光谱图. 由图可以看出, 经 2 h 光照后, 纯水体系的荧光要比电子给体的荧光强的多. 说明电子给体的存在能够有效地捕获·OH自由基, 从而提高光催化制氢活性. 3 种甲胺电子给体中荧光强度 MMA>DMA>TMA, 这和制氢活性次序一致, 说明·OH自由基的有效捕获是提高催化剂制氢活性的主要因素.

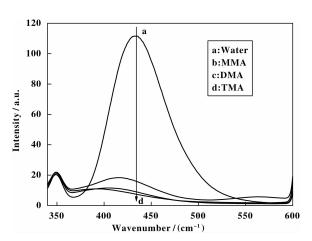


图 7 不同电子给体中 ZnIn₂S₄ 在对苯二甲酸溶液中・OH 的荧光捕获光谱图

 $\label{eq:Fig.7} \textbf{ · OH -trapping photoluminescence spectra of } ZnIn_2S_4$ in solution of terephthalic acid under different electron donor condition (ex: 312 nm; em: 426 nm)

基于以上实验结果,我们可推测反应机理如下:

可见光照射在 $ZnIn_2S_4$ 粒子,产生电子-空穴 对,价带空穴被催化剂表面的 H_2O 或 OH 捕获形成 $\cdot OH^{[30,36]}$.

$$ZnIn_2S_4 \xrightarrow{h\nu} h^+ + e_{cb}^-$$
 (1)

$$h^{+} + H_{2}O (OH^{-}) \rightarrow \cdot OH + H^{+};$$
 (2)

 H_2 PtCl₆ 被电子还原成 Pt 沉积在 $ZnIn_2S_4$ 表面,

$$4 e_{ch}^{-} + \left[PtCl_{6} \right]^{2} \rightarrow Pt + 6Cl^{-}$$
 (3)

沉积在催化剂表面的 Pt 能够捕获光生电子传递给 H^+ , 形成 H_2 .

$$H^+ + e_{cb} \rightarrow 1/2 H_2 \uparrow / \text{ on Pt}$$
 (4)

吸附在催化剂表面的 MAs (MMA、DMA、TMA)捕获・OH,降低了・OH(或光生空穴)与电子的复合,提高了放氢活性.

另一方面, ·OH可直接进攻污染物中 N 上的孤电子对^[37], 如果污染物通过很强的 M—N 键吸附在 ZnIn₂S₄ 表面,这种进攻可能会被削弱.由于3种污染物所形成的 M—N 键强度不同,所以·OH 进攻3者的能力也不同.甲胺电子给体在 ZnIn₂S₄催化剂表面的吸附强度为: MMA>DMA>TMA,所以·OH 进攻3者的能力依次增强.所以,放氢活性: TMA>>DMA>MMA.

3 结论

以 Pt/ZnIn₂S₄为催化剂,3种甲胺为电子给体能显著提高可见光分解水制氢活性,同时甲胺自身可得到降解.放氢活性顺序为:TMA>>DMA>MMA,电子给体在催化剂表面的吸附强度为:MMA>DMA>TMA.甲胺分子随着取代基的增加,空间位阻作用增大,减弱了电子给体和催化剂表面的相互作用,有利于·OH 进攻甲胺分子中 N上的孤电子对,从而提高了光催化制氢活性.污染物浓度对放氢速率的影响符合 Langmuir-Hinshelwood 动力学模型.

参考文献:

- [1] Li Y X, Xie Y Z, Peng S Q, et al. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO₂[J]. Chemosphere, 2006, **63**: 1312-1318.
- [2] Abe T, Suzuki E, Nagoshi K, et al. Electron source in photoinduced hydrogen production on Pt-supported TiO₂ particles[J]. J Phys Chem B, 1999, 103: 1119– 1123.
- [3] Peng Shao-qin(彭绍琴), Lu Xiao-yan(刘晓燕), Ding Min(丁敏), Li Yue-xiang(李越湘). Preparation of CdS-Pt/TiO₂ composite and the properties for splitting sea water into hydrogen under visible light irradiation[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 459–466.

- [4] Li Fen-fen (李芬芬), Wang Zheng (王 征), Yang Cheng(杨成), et al. Preparation of Cu /S-TiO₂ Photocatalysts and their catalytic activities under visible light [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2012, 26(2): 174-184.
- [5] Cai Li(蔡 莉), Zhang Mei(张 姝). 尿素为氮源 N-TiO₂ 的制备、表征及光催化性能[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2012, **26**(2): 184-191.
- [6] Cai Li(蔡 莉), Zhang Mei(张 姝), Yang Fei(杨 飞), et al. 树叶为模板制备网状 TiO₂ 和 Fe_x/ TiO₂ 及光催 化活性研究[J]. *J Mol Catal*(China)(分子催化), 2012, **26**(4): 347-355.
- [7] Yin Bo(因博), Long Dong-hui(龙东辉), Xu Wei(徐伟), et al. 板式纳米碳纤维负载二氧化钛光催化复合材料的制备及降解甲基橙的研究[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2012, **26**(5); 442-448.
- [8] Zhou Peng(周鹏), Zhao Cheng-jian(赵成坚), Dong Wen-ping(董文平), et al. 高分子修饰 Pt/ZnS-CdS/SiO₂ 催化剂表面官能团调变与光催化制氢活性关系的研究[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2012, **26**(3): 265-275.
- [9] He Xue-zhi(贺学智), Li Bing-jie(李炳杰), Wu Zhi-jian(吴志坚), et al. 层状双金属氢氧化物 Zn(Cu)/Al-LDHs 的制备及其光催化还原二氧化碳的研究[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(1): 70-75.
- [10] Li Xin-yu(李新玉), Fang Yan-fen(方艳芬), Xiong Shi-wei(熊世威), et al. 不同溴源制备铁掺杂 BiOBr 及其可见光光催化活性研究[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2013, 27(6): 575-584.
- [11] Sun Jing(孙 婧), Jiang Wen-jian(蒋文建), Zhang Gui-qin(张桂琴), Bi Xian-jun(毕先钧). 微波助离子 液体中锌和氮共掺杂 TiO₂ 催化剂的制备及微波强化 光催化活性[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(6): 566-574.
- [12] Zhu Li-xiao(朱力校), Zhao Zhi-huan(赵志换), Yue Xue-yong(岳学勇), et al. 一步法制备银-硫化银负载 多孔 TiO₂ 及其光催化和抗菌性能[J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2013, **27**(5): 467-473.
- [13] Feng Yu(封 煜), Liu Xin-yong(刘新勇), Jiang Zhi (江 治), et al. TiO₂ 负载 Pt 对光催化去除低浓度 NO 性能的影响[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2013, **27**(1): 76-82.
- [14] Li Bo(李 波), Lv Gong-xuan(吕功煊). 不同染料共敏化 TiO₂ 可见光分解水产氢性能研究--染料结构相似性与双重促进效应[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(2): 181-191.

- [15] Hu Jin-shan(胡金山), Wang Huan(王 欢), Liu Li(刘 利), et al. 高效 Ag@ AgBr 等离子体光催化剂的制备及可见光活性研究[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(5): 452-458.
- [16] An Wei-jia(安伟佳), Cui Wen-quan(崔文权), Liu li (刘 利), et al. 卤氧化铋光催化剂的复合改性[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(5): 483-492.
- [17] Kim J, Monllor-Satoca D, Choi W. Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO₂ photocatalyst modified with dual surface components [J]. Ener Environ Sci, 2012, 5: 7647 7656.
- [18] Williams P A, Ireland C P, King P J, et al. Atomic layer deposition of anatase TiO₂ coating on silica particles: growth, characterization and evaluation as photocatalysts for methyl orange degradation and hydrogen production [J]. J Mater Chem, 2012, 22: 20203-20209.
- [19] Li Y X, Lu G X, Li S B. Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO, [J]. Appl Catal A, 2001, 214: 179-185.
- [20] Peng S Q, Peng Y J, Li Y X, et al. Photocatalytic hydrogen generation using glucose as electron donor over Pt/Cd_xZn_{1-x}S solid solutions [J]. Res Chem Intermed, 2009, 35: 739-749.
- [21] Li Y X, Lu G X, Li S B. Photocatalytic transformation of rhodamine B and its effect on hydrogen evolution over Pt/TiO₂ in the presence of electron donors[J]. *J Photo*chem Photobiol A: Chem, 2002, 152: 219-228.
- [22] Xie Yan-zhao(谢艳招), Wu Song-hui(吴松辉), Zhao Lin(赵林), et al. Photocatalytic degradation of p-fluorobenzoic acid in sewage over Pt/TiO₂[J]. *J Mol Catal* (China) (分子催化), 2012, **26**(5): 449-455.
- [23] Li Min(李 敏), Li Yue-xiang(李越湘), Peng Shai-qin (彭绍琴), et al. Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO₂[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2008, **22** (2): 166-171.
- [24] Hu Lei(胡 蕾), Ye Zhi-xia(叶芝祥), Lu Yuan-gang (卢远刚), Xu Cheng-hua(徐成华). Preparation of Bi-VO₄/TiO₂ composite photocatalys and the photocatalytic degradation of sodium huamate [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 377-384.
- [25] Zhang Wen-zhi(张文治), Zhang Xiu-li(张秀丽), Li Li(李莉), et al. The Preparation of nano composite ZnO-TiO₂ by CATB assisted and photocatalytic degradation rhodamine B with multiple modes[J]. *J Mol Catal* (China) (分子催化), 2013, 27(5): 474-482.

- [26] Zhou M H, Li Y X, Peng S Q, et al. Effect of epimerization of D-glucose on photocatalytic hydrogen generation over Pt/TiO₂ [J]. Catal Commun, 2012, 18: 21– 25.
- [27] Shen S H, Zhao L, Guo L J. Cetyltrimethylammonium-bromide (CTAB)-assisted hydrothermal synthesis of ZnIn₂S₄ as an efficient visible-light-driven photocatalyst for hydrogen production[J]. Int J Hydro Ener, 2008, 33 (17): 4501-4510.
- [28] Xu Z D, Li Y X, Peng S Q, et al. Composition, morphology and photocatalytic activity of Zn-In-S composite synthesized by a NaCl-assisted hydrothermal method[J]. CrystEngComm, 2011, 13(14): 4770-4776.
- [29] Li Y X, Zhang K, Peng S Q, et al. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of ethanolamines over Pt/ZnIn₂S₄ under visible light irradiation [J]. J Mole Catal A: Chem, 2012, 363/364: 354-361.
- [30] Li Y X, Wang J X, Peng S Q, et al. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of glucose over ZnS-coated ZnIn₂S₄ under visible light irradiation [J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35: 7116-7126.
- [31] "Water quality-determination of ammonia nitrogen-Nessler's reagent spectrophotometry", National environmental protection standard of China: HJ 535-2009.

- [32] Shen S H, Chen J, Wang X X, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of transition-metal doped ZnIn₂S₄ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light[J]. J Power Sources, 2011, 196 (23): 10112-10119.
- [33] Mui C, Han J H, Wang G T, et al. Proton transfer reactions on semiconductor surfaces [J]. J Am Chem Soc, 2002, 124: 4027-4038.
- [34] Popove E M, Zheltova V N, KOgan G A. The vibrational spectra and force fields of methylamine, dimethylamine and trimethylamine [J]. *J Struct Chem*, 1968, **10**(6): 1002-1004.
- [35] Hirakawa T, Nosaka Y. Properties of O-2(center dot-) and OH center dot formed in TiO₂ aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H₂O₂ and some ions[J]. *Langmuir*, 2002, **18**: 3247-3254.
- [36] Kondarides D I, Daskalaki V M, Patsoura A, Verykios X E. Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions [J]. Catal Lett, 2008, 122(1/2): 26-32.
- [37] Klare M, Scheen J, Vogelsang K, et al. Degradation of short-chain alkyl-and alkanolamines by TiO₂ and Pt/ TiO₂-assisted photocatalysis [J]. Chemosphere, 2000, 41: 353-362.

Photocatalytic Hydrogen Evolution in the Presence of Pollutant Methylamines over Pt/ZnIn₂ S₄ under Visible Light Irradiation

PENG Shao-qin, DING Min, YI Ting, LI Yue-xiang (Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: $ZnIn_2S_4$ photocatalyst was prepared by a hydrothermal method, and characterized by X-ray diffraction and UV-Vis absorption spectroscope techniques. Using monomethylamine (MMA), dimethylamine (DMA) and Trimethylamine (TMA) as electron donors, the photocatalytic hydrogen evolution and decomposition of the electron donors under visible light (λ >420 nm) irradiation over $Pt/ZnIn_2S_4$ have been investigated. The three methylamines improve notably photocatalytic hydrogen evolution with their simultaneous degradation, and their activity order for hydrogen evolution is TMA>>DMA>MMA. The adsorption of these donors on $ZnIn_2S_4$ was monitored by in situ attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR). The order of their adsorption intensity is MMA>DMA>TMA. The activity order depends on their molecular structure and adsorption performance. The effect of concentration of the pollutants on the hydrogen evolution rate is consistent with a Langmuir-Hinshelwood kinetic model. A possible reaction mechanism was discussed.

Key words: photocatalysis; hydrogen evolution; methylamines; ZnIn₂S₄