

文章编号: 1001-3555(2008)02-0166-06

利用甘油废水 Pt/TiO₂ 光催化制氢

李敏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: 研究了以甘油为电子给体在 Pt/TiO₂ 上光催化生成氢的反应. 结果表明甘油能显著提高光催化放氢效率, 并且其自身的降解活性也很好. 研究了反应时间、甘油起始浓度、溶液 pH 值、甘油废水中共存物对光催化放氢的影响. 甘油光催化降解最终产物是 H₂O 和 CO₂, 检测到了甘油醛、羟基乙醛、羟基乙酸、甲醛等中间产物. 探讨了可能的反应机理.

关键词: 光催化; 制氢; 甘油; 降解

中图分类号: O643. 32 **文献标识码:** A

环境和能源问题是当今世界各国迫切需要解决的两大难题. 因此, 替代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是解决能源问题最有前景的方法之一. 然而, 由于半导体中光生电子和空穴容易复合等问题导致光催化反应效率极低. 为了抑制氢和氧的逆反应及光激发半导体产生的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^[1, 2]. 废水中许多有机物是良好的电子给体, 如果把废水处理与光催化制氢结合起来, 可同时实现太阳能制氢和太阳能去污^[3~8].

甘油是重要的有机化工原料和医药原料, 广泛用于合成有机化合物及医疗用品. 因此, 甘油不可避免地存在于这类生产流程的废水中. 同时制皂、脂肪酸以及生物柴油生产过程的废水中含有大量甘油. 如这类废水未经处理就直接排放, 容易造成水的富营养化^[9], 导致水体缺氧, 致使水体生物大量死亡, 直接造成水体质量的下降. 如能以这类废水中的甘油为电子给体光催化制氢, 就能达到变废为宝的目的, 既节省制氢成本, 又能去除污染. 因此, 我们以 Pt/TiO₂ 为催化剂, 研究了以甘油为电子给体的光催化制氢反应以及甘油自身的一些降解

规律.

1 实验部分

1.1 试剂及光催化剂的制备

试剂均为分析纯. 铂负载 TiO₂ 光催化剂用光沉积法制备^[1]: 称取 1.000 g 的锐钛矿型 TiO₂ (上海彩誉纳米科技有限公司), 加入 13.34 mL 1.93 × 10⁻³ mol/L 氯铂酸、1 mL 无水乙醇、加蒸馏水稀释至 100 mL, 搅拌下以 250 W 的高压汞灯光照 2 h, 使铂沉积在 TiO₂ 表面, 悬浮液抽滤并用蒸馏水洗涤 3 次, 所得固体在 393 K 干燥 10 h, 研磨即得 0.5% 的 Pt/TiO₂ 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, 反应器为 190 mL 具有平面窗口的 pyrex 烧瓶. 甘油废水溶液为 100 mL, 加入 0.040 g 0.5% 的 Pt/TiO₂. 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, 用磁搅拌使催化剂保持悬浮. 溶液 pH 值用 pH S-3C 型酸度计测定. 分别用 0.50 mol/L 的 H₂SO₄ 和 NaOH 调节 pH. COD 值用 COD-571 型化学需氧量测定仪测定, 采用重铬酸钾法, 结果以 mg/L 计算.

收稿日期: 2007-07-31; 修回日期: 2007-10-26.

基金项目: 国家重点规划基础研究项目(973 计划 2003CB214503); 国家自然科学基金(No. 20763006);

江西省自然科学基金资助项目(2007GZH1754).

作者简介: 李敏, 女, 生于 1980 年, 硕士生.

* 通讯联系人, e-mail: liyx@ncu.edu.cn.

气相产物氢气用气相色谱分析(分离柱: 13X 分子筛柱, 载气: N₂, 检测器: TCD)。

1.3 吸附实验

20 mL 浓度为 1.00 mmol/L, pH 值分别为 3、7、11 的甘油废水溶液, 分别加入 0.100 g 催化剂, 在暗态下搅拌 30 min. 离心分离催化剂, 测吸附前后各甘油溶液的 COD 值。

1.4 液相反应产物的测定

反应后离心分离溶液中的催化剂. 反应液分别用 HPLC-MS 和电化学循环伏安法分析中间产物. 反应液中的甲醛用乙酰丙酮检测^[10]。

高效液相色谱采用 Hypersil-ODS-C₁₈ 柱(φ4.6 mm × 100 mm, 5 μm), 用三氟乙酸调 pH 为 2.2, 用乙腈 + 水混合液(1.6 + 98.4)作流动相, 流速为 0.4 mL/min, 紫外检测器(波长为 210 nm)^[11]. 质谱条件是离子源为电喷雾源, 毛细管电喷雾电压为 2.8 kV, 取样锥孔电压为 30.00 V, 萃取锥孔电压为 3.00 V, 电离源温度为 120 °C, 去溶剂温度为 350 °C, 去溶剂气流速为 250 L/h 扫描范围: m/z 50 ~ 120.

电化学循环伏安法在室温下进行, 电化学测量采用三电极电化学池, 工作电极和对电极均为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 测量前电极用去离子水超声清洗 10 min, 首先将电极置于 0.50 mol/L 的 NaOH 溶液中进行扫描, 得到一条平滑的循环伏安曲线. 监测反应液时, 取 20 mL 反应液, 并加入 20 mL 1.00 mol/L 的 NaOH 溶液, 将溶液摇匀, 将电极置于溶液中, 在电磁搅拌的条件下进行扫描, 得到稳定的循环伏安曲线。

2 结果与讨论

2.1 时间影响

由图 1 可知, 未加甘油时, 反应 5 h 后, 仍没有检测到氢的生成; 当甘油浓度为 0.75 mmol/L 时, 反应 5 h 内, 反应生成氢的量与反应时间成线性关系. 可以看出甘油的存在明显提高了制氢反应效率. 这是因为甘油在这里充当了电子给体, 及时清除了空穴, 抑制了光生电子和空穴的复合以及氢和氧的逆反应, 从而促进了氢的生成。

由图 2 可以看出, 在同等条件下, 以甘油为电子给体时, 随着反应的进行, 溶液的 COD 值逐渐减小, COD 平均去除速率为 498.8 mg / L / h. 因为体系中不含无机还原性物质, 因此化学需氧量可用

来表征有机物的相对含量. 5 h 后, 甘油废水溶液的 COD 去除率可达 46.48%, 这说明光催化放氢的

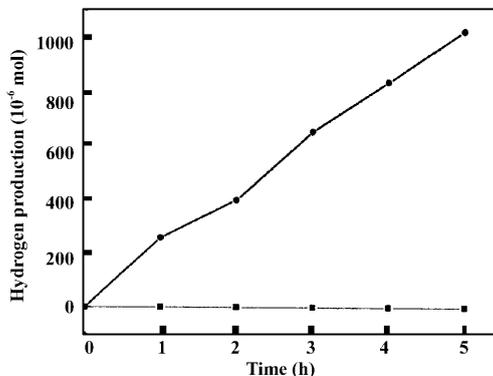


图 1 光催化生成氢的量与反应时间的关系

Fig. 1 Amount of photocatalytic H₂ generation as a function of reaction time

(solution 100 mL, C₀ = 0.75 mmol/L, natural pH)

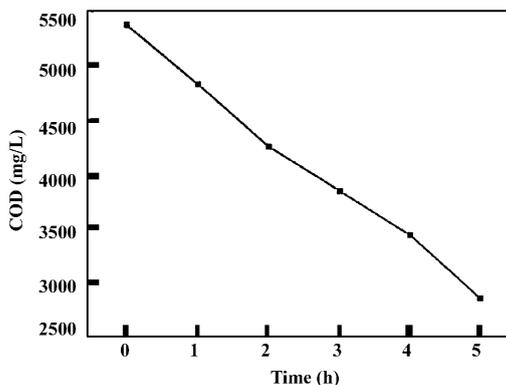


图 2 反应溶液 COD 值与反应时间的关系

Fig. 2 The COD value of solution as a function of reaction time

(solution 100 mL, C₀ = 0.75 mmol/L, natural pH)

同时, 甘油确实可得到有效的降解。

2.2 浓度效应

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, 在可检测范围之内, 反应时间应尽可能短些, 我们所采用的时间为 30 min.

由图 3 可知, C₀ (glycerol) < 0.75 mmol/L 时, 生成氢的反应速率随着甘油初始浓度的增大而急剧增大. 当 C₀ (glycerol) > 1.50 mmol/L 时, 生成氢的反应速率与甘油初始浓度无关. 这表明甘油初始浓度低时对生成氢反应速率符合 Langmuir-Hinshelwood 关系式^[12], 即: $r_1 = dC(H_2)/dt = k_1 k_2 C_0 / (1 + k_2 C_0)$. r_1 为反应速率, k_1 为反应速率常数, k_2

为吸附常数, C_0 为有机物初始浓度. 通过线性转换可计算出 $k_1 = 4.8 \times 10^{-7} \text{ mol/min}$; $k_2 = 1.4 \times 10^2 \text{ L/mol}$.

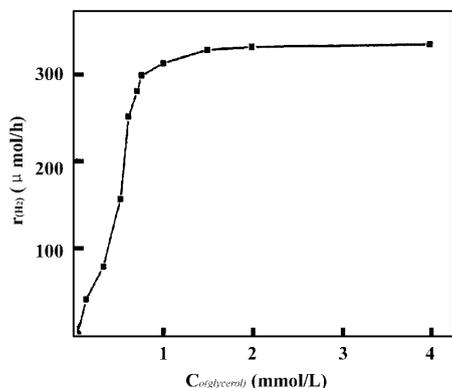


图3 生成氢速率与甘油浓度的关系
Fig. 3 Initial rate of photocatalytic H_2 generation as a function of C_0 (glycerol)
(solution 100 mL, natural pH)

在甘油浓度为 1.50 mmol/L 时, 放氢量就可达到一个最大值. 这就表明, 即使是用甘油含量较低的废水也可取得较好的放氢效果.

2.3 pH 的影响

当少量 Pt 负载于 TiO_2 表面时, 对 TiO_2 的等电点的影响很小^[13]. 由图 4 可知, 甘油为电子给体时, pH 为 6.4 左右时, 放氢量最大, 即位于等电点附近时($P25 TiO_2$ 在水溶液中的等电点为 6.25), 放氢活性最好. 这与甘油在催化剂表面的吸附有关. TiO_2 在水溶液中存在表面羟基化^[14], 在等电点附近, TiO_2 表面主要以 $TiOH$ 形式存在. TiO_2 表面羟基能与甘油羟基作用生成氢键, 发生氢键式吸附. 当 pH 位于等电点附近时, 表面羟基浓度最大, 一方面, 可产生大量羟基自由基氧化甘油; 另一方面, 甘油在催化剂上的吸附也最多. 为验证这一点,

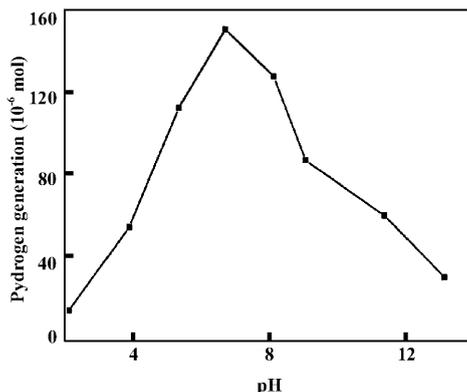


图4 生成氢的量与溶液 pH 的关系
Fig. 4 Amount of photocatalytic H_2 generation as a function of pH-value of the solution

(solution 100 mL $C_0 = 0.75 \text{ mmol/L}$ reaction time 0.5 h)

点, 通过测定不同的甘油溶液吸附前后的 COD 值来进行比较(以 COD 值估算溶液中甘油含量)吸附前甘油溶液值分别为: pH = 3: 5 553 mg/L, pH = 7: 5 559 mg/L, pH = 11: 5 562 mg/L; 吸附后甘油溶液的 COD 值分别变成: pH = 3: 4 957 mg/L, pH = 7: 4 369 mg/L, pH = 11: 4 802 mg/L. 实验结果证实了当 pH 位于等电点附近时, 甘油在催化剂表面的吸附量最大. 即放氢活性最好.

2.4 共存物的影响

由于甘油废水来源于制皂、脂肪酸以及生物柴油生产厂及生产甘油流程等的废水中, 所以甘油废水中不可避免的含有有机物、金属皂等许多其它共存物, 它们的存在可能对光催化反应造成不同的影响, 因此我们考察了甲醇、硬脂酸钠、铜离子、铁离子、亚铁离子对放氢反应速率的影响.

由表 1 可看出, 甲醇对甘油体系放氢速率有促进作用, 这是由于在甘油小于饱和吸附前(见图 3), 甲醇也能吸附在 TiO_2 表面充当电子给体, 及时

表 1 甘油废水共存物对生成氢速率的影响

Table 1 Effect of coexisting substances in the glycerol wastewater on initial rate of photocatalytic H_2 generation

Reaction substance	Time (h)	r_{H_2} (10^{-6} mol / h)
0.5 mmol/L glycerol	0.5	141.42
0.5 mmol/L glycerol + 0.5 mmol/L CH_3OH	0.5	184.99
0.5 mmol/L glycerol + 0.5 mmol/L $C_{17}H_{35}COONa$	0.5	105.37
0.5 mmol/L glycerol + 0.5 mmol/L $CuSO_4$	0.5	84.19
0.5 mmol/L glycerol + 0.25 mmol/L $Fe_2(SO_4)_3$	0.5	208.41
0.5 mmol/L glycerol + 0.5 mmol/L $FeSO_4$	0.5	194.10

solution 100 mL, natural pH

清除空穴, 抑制了光生电子和空穴的复合从而促进了氢的生成.

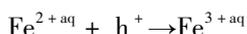
硬脂酸钠对甘油体系放氢速率有明显地抑制作用, 这主要是由于硬脂酸钠溶液显弱碱性, 加入硬脂酸钠后的甘油溶液由中性变成弱碱性 (pH 值为 9 左右), 从前面提到的 pH 的影响可知溶液由中性变成弱碱性时放氢速率明显降低. 加了硬脂酸钠的甘油溶液调为中性后放氢速率也比纯甘油溶液放氢速率略低一些, 这可能是硬脂酸钠与甘油竞争催化剂表面的同一吸附点, 硬脂酸钠为电子给体活性较低.

对于金属 M, 发生直接光催化还原反应的前提是导带电子的能量必须负于 Mⁿ⁺/M 的 E⁰[15]. TiO₂ 导带电子的能量为 -0.3v, 而金属还原电势为:

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0.153 \text{ v}; E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.337 \text{ v}; E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.771 \text{ v}; E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ v}.$$

从而可知 Cu²⁺ 或 Cu⁺ 能被 TiO₂ 导带 e⁻ 还原成 Cu⁺ 或 Cu. 加了 Cu²⁺ 的甘油溶液与 TiO₂ 光催化反应后在 TiO₂ 上出现暗红色沉积物质, 此物质为 Cu 和 Cu₂O 的混合物[16]. 在这里 Cu²⁺ 既消耗掉了电子又使催化剂中毒. 所以 Cu²⁺ 对甘油体系放氢速率有强烈地抑制作用.

Fe³⁺ 除了能被导带电子还原成 Fe²⁺ 外, Fe³⁺ 还能吸收紫外光发生以下反应[17,18]:



由于 Fe³⁺ 吸收紫外光发生的反应是均相反应, 所以该反应为主要反应. 在这反应过程中 Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 不断地相互转化产生了大量的 ·OH (能进一步氧化甘油) 及消耗掉大量的 h⁺, 有效地抑制光生电子和空穴的再结合, 促进了氢气的生成. 因此加 Fe³⁺、Fe²⁺ 后甘油体系放氢速率都增大.

2.5 液相反应产物监测结果

在测甘油降解中间产物时把甘油起始浓度提高到 0.10 mol/L. 因为这样中间产物的浓度也会相应提高, 能更好地检测到甘油降解过程的中间产物.

图 5 为甘油反应液在碱性条件下的循环伏安曲线. 曲线在 -0.4 ~ 0.8 V 得出, 扫描速度为 0.08 V/S. 由图中可看出, 无光照时正向扫描出现了 a、b 两个明显的氧化峰, 随着光照时间的增加, a 峰的峰电流值不断减小, b 峰的峰电流值却是先不断增大到光照 300 min 后又减少. a 峰是甘油的氧化峰, b 峰是甘油氧化产物的氧化峰. 在甘油的电化学氧

化中, 若 a 峰变弱, 则 b 峰也应该逐渐减弱, 但图中曲线表明, a 峰变弱的同时, b 峰却是先不断增强, 到光照 300 min 后又减弱. 这说明光催化反应

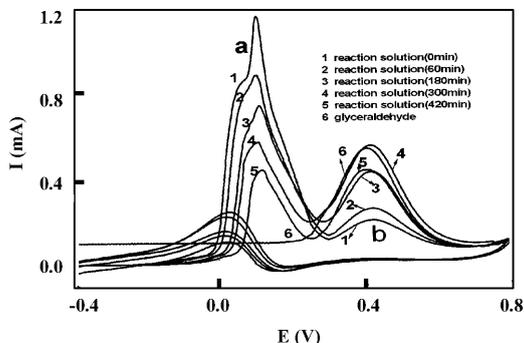


图 5 反应液在 Pt 电极上的循环伏安曲线
Fig. 5 Cyclic voltammograms of reaction solution on Pt electrodes

消耗甘油的同时, 生成了甘油电化学氧化的产物. 并且该产物在光照 300 min 后也在不断地被光催化降解.

为了进一步验证甘油电化学氧化产物, 我们对以下溶液进行电化学分析, 分析溶液: 0.10 mol/L 的甘油溶液在 H₂O₂ 和 FeSO₄ 作用下反应 30 min (氧化为甘油醛)[19], 从图 5 可看出甘油醛的氧化峰电位和甘油电化学氧化产物的氧化峰电位一样, 从这可得出甘油电氧化产物为甘油醛. 此分析结果与 L. ROQUET 等的文献相符合[20]. 证实了光催化氧化甘油的同时生成了甘油醛, 并且甘油醛在光照 300 min 后也在不断地被光催化降解.

通过 HPLC-MS 分析, 从图 6 可看到在选定的

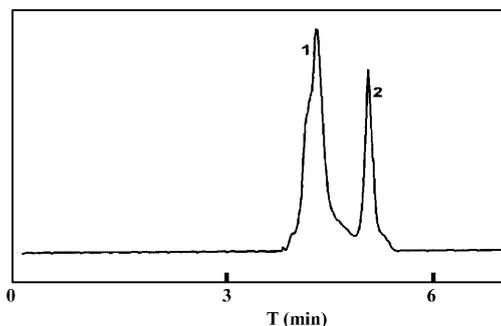


图 6 甘油光催化降解 3 h 的 HPLC 图谱
Fig. 6 HPLC chromatograms of after 3 h of glycerol photocatalysis degradation

色谱条件下, 在 HPLC 图谱中出现 2 个峰, 保留时间分别为 4.35 min, 5.04 min. 这些峰在质谱 (MS-) 上分析, 峰 1 的质谱上观察到质核比 (m/z)

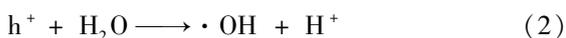
为 75 的分子离子峰, 峰 2 的质谱上观察到质核比 (m/z) 为 59 的分子离子峰. 这与羟基乙醛和羟基乙酸的分子离子峰 ($M-H$)⁻ 相符, 可定性的认为反应液中含有羟基乙醛和羟基乙酸. 在 HPLC 图谱上没有出现甘油醛峰, 这可能是该色谱条件不利于甘油醛的分离.

另外, 用乙酰丙酮法也检测出反应液中含有甲醛.

2.6 反应机理探讨

根据实验结果, 反应机理可推测如下:

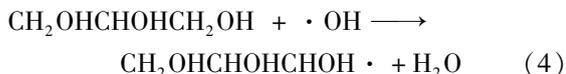
光激发 TiO_2 产生电子和空穴, 空穴被表面羟基或水捕获, 生成羟基自由基^[21]:



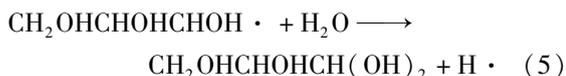
光生电子被 Pt 捕获, H^+ 在 Pt 上得到电子生成氢气^[13]:



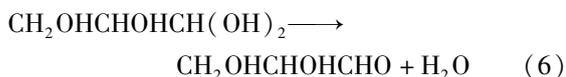
吸附在催化剂表面的甘油和羟基自由基作用:



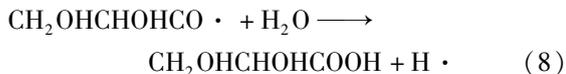
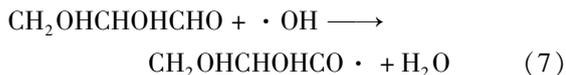
$CH_2OHCHOHCHOH \cdot$ 与水直接作用生成 $CH_2OHCHOHCH(OH)_2$ 以及 $H \cdot$, $H \cdot$ 进一步转化为氢气^[22]:



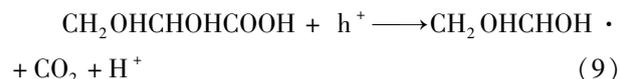
$CH_2OHCHOHCH(OH)_2$ 不稳定, 迅速转化成醛^[23]:



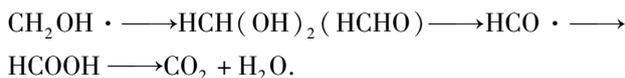
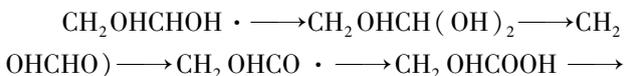
$\cdot OH$ 与醛基继续反应:



$CH_2OHCHOHCOOH$ 直接与 h^+ 作用发生脱羧反应^[21]:



生成的 $CH_2OHCHOH \cdot$ 重复 (5) (6) (7) (8) (9) 最后氧化成水和二氧化碳.



3 结 论

3.1 甘油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, 在溶液呈中性 (pH 约为 6.4 左右) 时光催化放氢效率最好.

3.2 在低浓度时, 甘油浓度对放氢反应的影响, 表观上符合 Langmuir-Hinshelwood 关系式.

3.3 甘油废水中共存物不同时, 对光催化放氢效率的影响也不同. 甲醇、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 对放氢速率有促进作用, 硬脂酸钠、 Cu^{2+} 对放氢速率有抑制作用.

3.4 甘油降解是通过氧化成甘油醛, 再氧化成甘油酸, 脱羧, 接着氧化再脱羧最后生成 CO_2 和 H_2O 的.

参考文献:

- [1] a Li Yue-xiang, Lu Gong-xuan, Li Shu-ben. *Chemosphere* [J], 2006, **63** (8): 1 312 ~ 1 318
b Wu Ying (吴 纓), Chen Hong (陈 红), Fan Chong-zheng (范崇政). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21** (2): 144 ~ 148
c Zhang Tian-yong (张天永), Hu Juan (扈 娟), Chai Yi (柴 义), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21** (2): 149 ~ 154
d Liu Yu-zhang (刘玉章), Cai Bing-xin (蔡丙新), Zhen Yong-gong (詹拥共). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21** (6): 539 ~ 544
e Liu Yin (柳 荫), Kong Ling-li (孔令丽), Zhong Shun-he (钟顺和). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21** (6): 545 ~ 549
f Zhang Jian-hong (张建宏), Guo Nan (郭 楠), Xi Hai-ling (习海玲). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21** (6): 585 ~ 589
- [2] 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
- [3] Yin Zhong-huan (尹忠环), Li Yue-xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21** (2): 154 ~ 161
- [4] Zhang Xiao-jie (张晓杰), Chu Guo-hai (储国海), Li Shu-ben (李树本), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21** (4): 362 ~ 364
- [5] Mao Li-ping (毛丽萍), Hu Xun (胡 晶), Lu Gong-xu-

- an(吕功煊). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **12**(5): 385 ~ 390
- [6] Li Qiu-ye(李秋叶), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 590 ~ 598
- [7] Zhuge Fu-yu(诸葛福瑜), Jin Zhi-liang(靳治良), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 233 ~ 238
- [8] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu Guo-hai(储国海), Li Shu-ben(李树本), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 239 ~ 244
- [9] Satoshi H, Natsuko W, Hisao H, *et al.* *New. J. Chem.* [J], 2001, **25**: 999 ~ 1 005
- [10] 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. 3 941 ~ 3 941
- [11] Lu Li-hong(卢立泓), Tao Jiang-wei(陶建伟), Lu Qing-ning(陆庆宁), *et al.* *Physical Testing And Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis(理化检验-化学分册)* [J], 2006, **42**(8): 644 ~ 648
- [12] Klare M, Scheen J, Vogelsang K, *et al.* *Chemosphere* [J], 2000, **41**: 353 ~ 362
- [13] Pichat P. *New J. Chem.* [J], 1987, **11**: 135 ~ 140
- [14] Kormann C, Bahnemann D W, Hoffmam M R. *Environ. Sci. Technol.* [J], 1991, **25** (3): 494 ~ 500
- [15] Liu Shou-xin(刘守新), Sun Cheng-lin(孙承林). *Chemistry(化学通报)* [J], 2004, **12**: 898 ~ 903
- [16] Bideau M, Claudel B, Faure L, *et al.* *Photochem. Photobiol. A: Chem.* [J], 1994, **84**: 57 ~ 64
- [17] Maria Bobu, Steven Wilson, Tyge Greibrokk, *et al.* *Chemosphere* [J], 2006, **63**: 1 718 ~ 1 727
- [18] Bamwenda G R, Kazuhiro Sayama, Hironori Arakawa. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* [J], 1999, **122**: 175 ~ 183
- [19] Xing Qi-yi(邢其毅). *Basical Organic Chemistry(基础有机化学)* [M], Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 2001. 455 ~ 455
- [20] Roquett, Belgsir E M, Lbger J M, *et al.* *Electrochimica Acta.* [J], 1994, **39**(16): 2 387 ~ 2 394
- [21] Hoffmann Michael R, Martin Scot T, Choi Wangyong, *et al.* *J. Chem. Rev.* [J], 1995, **95**: 69 ~ 96
- [22] Chemseddine A, Boehm H P. *J. Mol. Catal.* [J], 1990, **60**: 295 ~ 304
- [23] Wang Ji-tao(王积涛), Hu Qing-mei(胡青眉), Zhang Bao-zhong(张宝中). *Organic Chem. (有机化学)* [M], Tianjin(天津): Nankai University Press(南开大学出版社), 1993. 344 ~ 344

Photocatalytic Hydrogen Generation Using Glycerol Wastewater over Pt/TiO₂

LI Min¹, LI Yue-xiang¹, PENG Shao-qin¹, LU Gong-xuan², LI Shu-ben²

(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, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Using glycerol as electron donor, the photocatalytic hydrogen generation over Pt/TiO₂ has been investigated. The results show that glycerol can not only improve the efficiency of photocatalytic hydrogen generation but also be decomposed effectively. The factors which affect photocatalytic hydrogen generation, such as irradiation time, initial concentrations of the glycerol solution, pH-value of the suspensions and the coexisting substances were studied. The final products of glycerol oxidation were H₂O and CO₂. Glycolaldehyde, glycolic acid, formaldehyde were identified as the intermediate products. A possible reaction mechanism was discussed.

Key words: Photocatalysis; Hydrogen generation; Glycerol; Degradation