

在 Pt/TiO₂ 上光催化降解污水中的对氟苯甲酸

谢艳招, 吴松辉, 赵 林, 蔡聪育, 肖华山

(福建师范大学 闽南科技学院 生命科学与化学系, 福建 泉州 362332)

摘 要: 在 Pt/TiO₂ 存在下, 研究了光催化降解对氟苯甲酸的反应. 考察了反应时间、溶液初始 pH 值以及污染物初始浓度对光催化反应的影响. 结果表明, 溶液的紫外吸光度值随反应时间不断下降; 反应 7 h 时, 溶液的 TOC 去除率达 23.2%; 反应 0.5 ~ 2 h 内, 氟离子平均生成速率为 $3.53 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; 在反应 3 ~ 7 h 内, 氟离子平均生成速率为 $6.22 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 在溶液初始 pH 值 = 3.34 ~ 3.72 时, 氟离子生成速率最大, 在碱性范围内, 氟离子的生成速率为零. 当 $C_0(\text{p-fluorobenzoic acid}) < 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 光催化降解生成氟离子的速率随着对氟苯甲酸浓度的增大而增大; 当 $C_0(\text{p-fluorobenzoic acid}) > 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 光催化降解生成氟离子的速率不再随污染物浓度的变化而发生变化. 探讨了可能的反应机理.

关 键 词: 光催化; 降解; 对氟苯甲酸; 反应机理

中图分类号: TQ034; O643.32

文献标识码: A

随着各国工业的迅猛发展, 环境中存在的难以生物降解的有机污染物日益增多, 这已经成为环境处理特别是水处理的一个难点问题^[1-2]. 先进清洁技术的研究日益受到关注, 日本、美国、德国等发达国家每年都在环境治理技术开发领域花费巨额资金, 我国政府同样非常重视. 半导体光催化氧化技术可以将低密度的太阳能转化为高密度的化学能, 直接降解矿化水和空气中的多种污染物, 具有无毒、稳定、廉价、可以重复使用等多重优点, 该法操作条件容易控制、活性物种氧化性强且没有二次污染, 在环境净化方面拥有广阔的市场空间^[3-8].

对氟苯甲酸可用作抗菌消炎药和外科手术局部麻醉剂的中间体, 也可用于合成有机氟杀虫剂和除草剂, 随着医药及农药工业的迅速发展, 不少含对氟苯甲酸的工业废水随之产生. 对氟苯甲酸对人体眼睛、皮肤和粘膜有刺激作用, 对肝、肾也有损害作用, 且该种有机物难以生物降解, 若不经处理, 直接排放, 将造成严重的环境污染, 给人类健康带来极大危害^[9-10]. 为了解决这一难题并寻找含氟有机物的光催化降解规律, 我们以 Pt/TiO₂ 为催化剂, 开展了光催化降解水中对氟苯甲酸的研究, 并探讨了可能的反应机理.

1 实验部分

1.1 实验仪器

Zeta-电位仪 (Nanotrac, Microtrac Inc), 电化学分析仪 (CHI600b), 160 mL 具有平面窗口的 Pyrex 光反应器, 电子天平 (EL104), 超声波清洗器 (KQ5200B), 紫外光照射器 (自制), 酸度计 (pHs—3C), 磁力搅拌器 (78-1), 紫外可见分光光度计 (UV - 7200), TOC-V WP 型 TOC 分析仪 (Shimadzu).

1.2 主要实验药品

对氟苯甲酸、氯铂酸, P25 (德国) TiO₂, 氟化钠, TISAB 溶液, 硫酸、氢氧化钠. 试剂均为分析纯.

1.3 试剂及光催化剂的制备^[4]

制备 Pt/TiO₂ 催化剂时, 选用的 Pt 负载量为 0.5%^[11], 每次光反应的催化剂投入量为 0.040 g. 通过光沉积法原位载 Pt: 称取 1.000 g 的 P25 TiO₂ (Degussa, 德国), 加入 $1.93 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯铂酸 13.3 mL, 然后用蒸馏水稀释至 80.0 mL, 维持磁力搅拌状态, 选用 250 W 的高压汞灯为入射光源, 光照 10 h, 使 Pt 沉积在 TiO₂ 表面. 样品置于烘箱中, 在 100 °C 条件下干燥 10 h, 即得 Pt 负载量为 0.5% 的 Pt/TiO₂ 光催化剂.

收稿日期: 2012-07-10; 修回日期: 2012-08-20.

基金项目: 福建省教育厅科技类项目 (JB10209); 福建师范大学闽南科技学院青年骨干教师培养基金项目 (mkq201007).

作者简介: 谢艳招, 女, 生于 1980 年, 硕士, 讲师. E-mail: yanzhaoxie@sina.com.

1.4 光催化反应

选用 250 W 高压汞灯为入射光源, 反应在 25 ℃ 条件下进行. 光反应器(体积约为 160 mL)为具有平面窗口的 Pyrex 玻璃瓶. 每次光反应, 均往反应瓶中加入 100 mL 含一定浓度对氟苯甲酸的水溶液和 0.040 g 0.5% Pt/TiO₂ 催化剂. 光反应前均用超声波发生器分散催化剂 5 min. 反应过程中, 为了使催化剂保持悬浮状态, 始终维持磁力搅拌, 每次光反应均保持固定搅拌速率及固定光距.

1.5 氟离子浓度的测定

降解产生的氟离子浓度用电化学方法测定, 测定采用双电极工作池, 以氟离子选择性电极为工作电极, 以饱和甘汞电极作参比电极. 根据能斯特方程 $E = E^0 - 0.059 \lg C_F = E^0 + 0.059 \text{ pF}$ 可知电位值 E 与 pF 值成线性关系, 由此可监测反应液中光催化降解产生的氟离子浓度. 测定氟离子的标准曲线如图 1 所示, 线性回归方程为 $y = 0.048x + 0.0079 (R^2 = 0.9997)$. 选用开路电位-时间曲线法, 即可测得不同溶液对应的氟离子浓度.

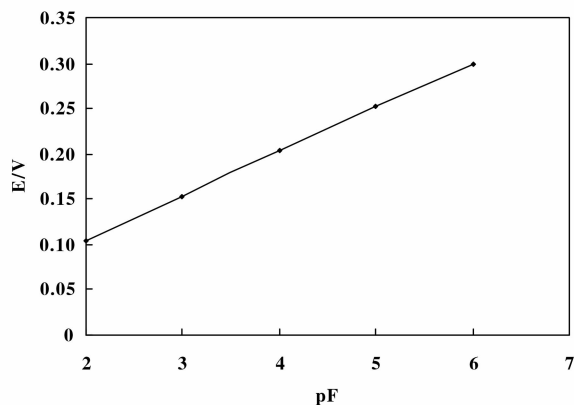


图 1 电位值与 pF 值之间的关系

Fig. 1 The potential of solution as a function of the pF of solution

1.6 催化剂等电点的测定

取 0.020 g 0.5% Pt / TiO₂ 催化剂, 加入 50 mL 蒸馏水, 用 0.01 mol · L⁻¹ 的 H₂SO₄ 和 NaOH 调节至不同的 pH 值, 用 Zeta-电位仪测定不同 pH 值条件下的 Zeta-电位值, 以 Zeta-电位值为纵坐标, pH 值为横坐标作图, Zeta-电位值为零的时候对应的 pH 值即为催化剂的等电点.

1.7 溶液吸光度及溶液 TOC 值的测定

取光照时间为 0 h、1 h、3 h、5 h、7 h 的反应液, 分别取样 40 mL, 离心 30 min, 离心 3 次, 取

上层清液. 清液各分成两份, 一份用紫外-可见分光光度计监测 200 ~ 330 nm 区间的紫外吸收曲线, 另一份用 TOC 分析仪测定总有机碳 (TOC) 含量, TOC% 表示 TOC 的去除率.

2 结果与讨论

2.1 光催化降解的时间曲线及反应机理的探讨

2.1.1 光催化降解的时间曲线 图 2 为光催化降解过程中反应液的紫外吸收图谱. 由图 2 可以看出, 随着光催化反应的进行, 对氟苯氧甲酸在各个

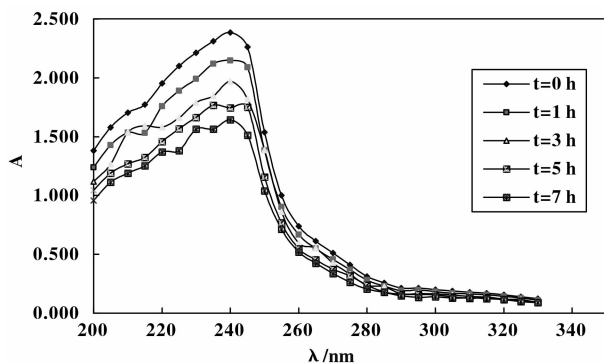


图 2 溶液的紫外吸收曲线与反应时间的关系

Fig. 2 Ultravide absorption curve of solution as a function of reation time

Solution 100 mL, $m(0.5\% \text{ Pt} / \text{TiO}_2) = 0.040 \text{ g}$

$$C_0(\text{p-fluorobenzoic acid}) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

波段的吸光度有所下降, 这说明对氟苯甲酸在我们的实验条件下能被有效降解. 而且图 2 还显示反应 0 ~ 3 h 的吸光度下降速率明显比反应 3 ~ 7 h 大, 这说明反应初期的光催化降解速率比反应后期的光催化降解速率大.

图 3 为溶液 TOC 去除率与反应时间的关系曲线. 由图 3 可以看出, 反应 7 h 时, 溶液的 TOC% 可以达到 23.2%, 且反应初期的 TOC 去除速率明显比反应后期的 TOC 去除速率大. 显然, 该组数据与图 2 数据所得结论相一致.

图 4 反映了对氟苯甲酸降解过程中溶液酸碱度的变化情况. 从图中可以看出降解过程中, 溶液的 pH 值不断下降, 表明降解矿化过程中有酸性物质产生.

在有机污染物的矿化过程中, 还可以通过监测无机离子的产生来进一步研究有机污染物自身的降解规律^[12]. 因此本文还进一步研究了无机氟离子的生成规律.

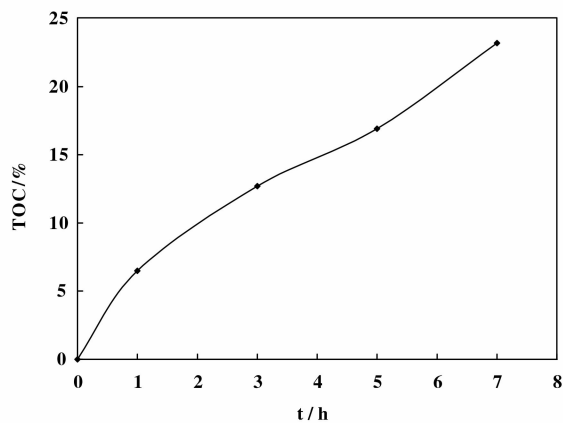


图3 溶液 TOC 去除率与反应时间的关系
Fig. 3 Effect of reaction time on TOC% of solution
Solution 100 mL, $m(0.5\% \text{ Pt} / \text{TiO}_2) = 0.040 \text{ g}$
 $C_{0(\text{p-fluorobenzoic acid})} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

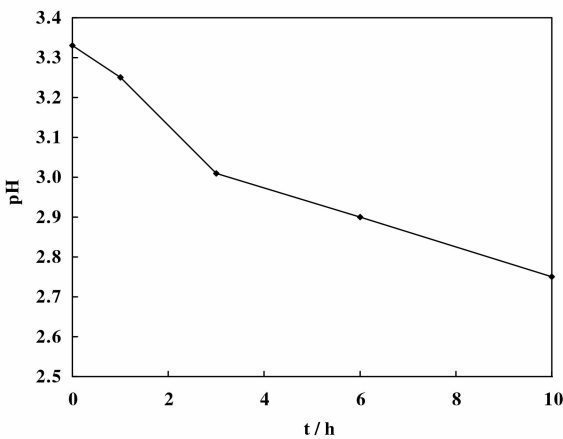


图4 溶液 pH 值与反应时间的关系
Fig. 4 The pH of solution as a function of reaction time
Solution 100 mL, $m(0.5\% \text{ Pt} / \text{TiO}_2) = 0.040 \text{ g}$
 $C_{0(\text{p-fluorobenzoic acid})} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图5 为光催化降解对氟苯甲酸生成的氟离子浓度与时间的关系曲线。从图5可知,随着反应的进行,溶液所含氟离子浓度逐渐升高,在反应0.5~2 h内,氟离子浓度与反应时间成良好线性关系,线性回归方程为 $y = 3.3543x + 2.03$ ($R^2 = 0.9964$),氟离子平均生成速率为 $3.53 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;在反应3~7 h内,氟离子浓度与反应时间成良好线性关系,线性回归方程为 $y = 6.093x - 3.1665$ ($R^2 = 0.9958$),氟离子平均生成速率为 $6.22 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。也就是说,就检测到的数据而言,反应初期的氟离子生成速率反而比反应后期小。显然,这

与图2、图3数据所得结论不相符合。

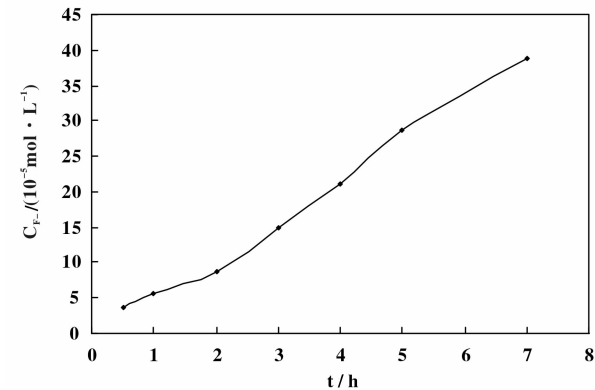


图5 光催化生成氟离子的时间曲线
Fig. 5 Amount of photocatalytic fluoride ion generation as a function of reaction time
Solution 100 mL, $m(0.5\% \text{ Pt} / \text{TiO}_2) = 0.040 \text{ g}$
 $C_{0(\text{p-fluorobenzoic acid})} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.1.2 反应机理的探讨 图2、图3数据均显示反应初期的降解速率大于反应后期,这很可能与无机氟离子的影响有关。随着光催化反应的进行,溶液中产生的氟离子很可能取代表面羟基·OH 吸附在催化剂表面^[13],从而使表面羟基·OH 脱附得以进入液相,这时,有效的光催化降解反应不仅局限在催化剂表面,体系液相中也能发生,因此氟离子的存在对光催化效率起到了一定的促进作用。然而,反应一段时间后,氟离子在催化剂表面的吸附可能达到平衡,这样,氟离子就不能再取代羟基·OH 使之脱附,这时有有效的光催化反应又只局限在催化剂表面,氟离子对光催化反应的促进作用随之减弱,因此,反应后期的降解速率随之减小。图5数据显示反应初期的氟离子生成速率低于反应后期,这很可能是因为反应初期部分氟离子取代表面羟基·OH 吸附在催化剂表面,导致电化学方法无法检出,使得氟离子检出生成速率较小。随着反应的进行,氟离子在催化剂表面的吸附很可能达到饱和状态,这时,反应中生成的氟离子全部停留在液相中得以检出,从而使得氟离子的电化学检出浓度增大,所以图5数据才显示反应初期的氟离子生成速率低于反应后期。

2.2 Pt/TiO₂ Zeta-电位与溶液的 pH 值的关系

沉积在 TiO₂ 表面的单质 Pt 在催化过程中既是电子捕获中心,也是氧的吸附中心,有利于提高光催化效率^[14]。当只有少量 Pt 负载于 TiO₂ 表面时,

对催化剂等电点的影响较小^[15]. 为了用实验证实这一点, 我们还特别测定了 Pt/TiO₂ 催化剂的等电点. 从图 6 可以看出, 催化剂的等电点与溶液的

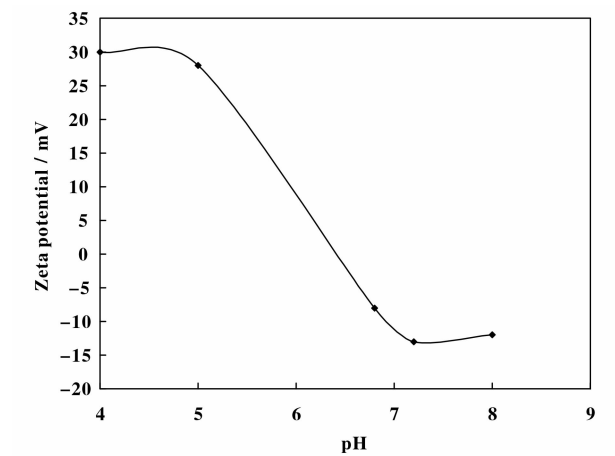


图 6 催化剂 Zeta-电位与溶液 pH 之间的关系
Fig. 6 Changes of Zeta potential of catalyst with pH
Solution 50 mL, m(0.5% pt/TiO₂) = 0.020 g

pH 值有密切关系. 根据等电点的定义, 当 Zeta - 电位值为零的时候对应的 pH 值即为 Pt/TiO₂ 的等电点, 因此实验所用 Pt/TiO₂ 催化剂的等电点约为 6.44.

2.3 溶液初始 pH 值对光催化反应的影响

表 1 呈现了溶液初始 pH 值与对氟苯甲酸降解过程中生成氟离子浓度之间的关系.

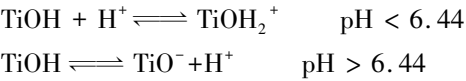
表 1 溶液初始 pH 值与光催化生成氟离子浓度之间的关系
Table 1 Effect of initial pH of solution on concentration of photocatalytic fluorine ion generation

pH	C _F /(10 ⁻⁵ mol · L ⁻¹)
2.01	5.32
3.34	8.86
3.72	8.16
5.95	4.48
8.02	Trace
10.99	0

Solution 100 mL, m(0.5% Pt / TiO₂) = 0.040 g,
C₀(p-fluorobenzoic acid) = 0.001 mol · L⁻¹, t = 2 h

在溶液初始 pH 值 = 3.34 ~ 3.72 时, 光催化生成氟离子的速率最大, 随着 pH 值的增大, 氟离

子生成速率逐渐降低, 在碱性范围内, 氟离子的生成速率为零. 这可能与对氟苯甲酸和氟离子在催化剂上的吸附有关. 催化剂 TiO₂ 表面是两性的, 在水溶液中存在表面羟基化^[16], 由图 6 可以看出, 实验所用催化剂等电点约为 6.44. 因此, 催化剂表面的酸碱平衡可以表示为:



对氟苯甲酸在水溶液中以两种形式存在: 分子和酸根阴离子. 在酸性环境中, 由于催化剂 TiO₂ 表面带正电荷, 能有效吸附阴离子, 因此有机酸根阴离子和氟离子均可有效吸附在催化剂表面, 而且无机氟离子的有效吸附很可能促进光催化反应速率的提高, 因此在酸性范围内氟离子生成速率较大. 但当 pH 值过低时, 由于同离子效应, 大大阻碍了对氟苯甲酸的电离, 溶液中的酸根阴离子浓度急剧减小, 所以反应开始的降解速率就较小, 由于氟离子浓度过低, 氟离子对光催化反应的正效应也无法充分体现. 当 pH 接近于催化剂的等电点(6.44)时, 由于静电吸引减少, 进一步阻止了对氟苯甲酸和氟离子在 TiO₂ 表面的吸附, 故光催化生成氟离子迅速减小. 而在碱性环境中, 对氟苯甲酸大部分以酸根阴离子形式存在, 这时候催化剂表面也带负电, 由于静电排斥作用, 完全阻碍了对氟苯甲酸在催化剂表面的吸附, 因此光催化降解速率几乎为零, 氟离子对光催化反应的正效应也就无法体现, 因此反应数据显示氟离子的生成速率几乎为零.

另外, 由图 6 可知, 溶液初始 pH 值能显著影响催化剂的 Zeta-电位值, 而 P25 TiO₂ 作为一种纳米光催化材料, 在溶液中形成溶胶, 溶胶体系稳定性又受到催化材料 Zeta-电位值的影响, 详见表 2.

表 2 Zate-电位与 Pt/TiO₂ 稳定性之间的关系
Table 2 Effect of Zate-potentials on the stability of Pt/TiO₂

Zeta-potentials/mV	Colloidal Stability
0 ~ ±5	rapidly condensed
±10 ~ ±30	poor stability
±30 ~ ±40	medium stability
±40 ~ ±60	good stability
>±61	admirable stability

结合图 6 和表 2 可知,溶液初始 pH 值为 3.72 时,对应的 Zeta-电位值大于 30 mV,这时催化剂稳定性较好,不容易发生团聚,催化活性较高,因此光催化产生氟离子的速率也较大;当溶液初始 pH 值为 5.95 时,对应的 Zeta-电位值为 7 mV,这时催化剂的稳定性开始降低,部分发生团聚,因此催化活性有所下降,光催化产生氟离子的速率也随之下降.这很可能是溶液初始 pH 值能够影响光催化反应速率的另一原因.

2.4 对氟苯甲酸初始浓度对光催化反应的影响

由于反应过程中有机污染物对氟苯甲酸的浓度不断变化,为了更准确地确定起始反应速率,反应时间应尽可能缩短,但又要同时兼顾分析方法的检测范围,我们所采用的反应时间为 2 h.

从图 7 可以看出,当 $C_0(\text{p-fluorobenzoic acid}) < 1.80 \times$

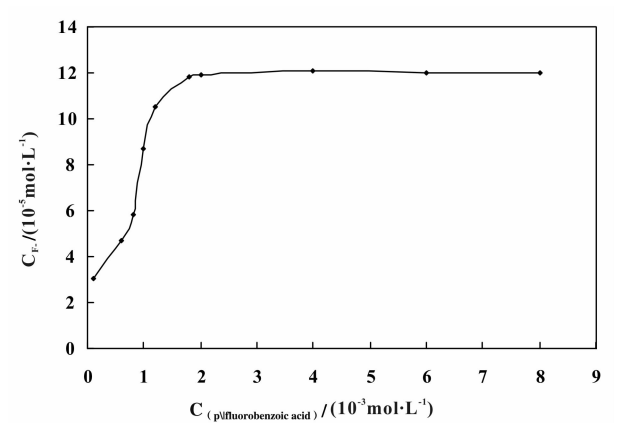


图 7 光催化生成氟离子浓度与对氟苯甲酸初始浓度的关系

Fig. 7 The concentration of photocatalytic fluoride ion generation as a function of initial concentration of p-fluorobenzoic acid
Solution 100 mL, $m(0.5\% \text{ Pt} / \text{TiO}_2) = 0.040 \text{ g}$, $t = 2 \text{ h}$

$10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,光催化降解生成氟离子的速率随着 p-fluorobenzoic acid 浓度的增大而增大.当 $C_0(\text{p-fluorobenzoic acid}) > 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,光催化降解生成氟离子的速率不再随有机污染物浓度的变化而发生改变,这很可能与催化剂能提供的活性位置有关.若要发生有效的光催化反应,p-fluorobenzoic acid 或者氟离子需预先吸附在催化剂表面的活性位置上,然而,定量的催化剂提供的活性位置是定量而有限的,在催化剂表面的活性位置吸附量未达饱和之前,增加 p-fluorobenzoic acid 的初始浓度能有效提高光催化降解速率.而在催化剂表面的活性位

置吸附量达到饱和之后,增加污染物初始浓度已不能再对光催化反应速率造成影响.

3 结 论

3.1 在实验条件下,反应液的紫外吸光度值不断下降,说明 p-fluorobenzoic acid 能够被有效降解.而且反应初期的吸光度下降速率高于反应后期.

3.2 反应 7 h 时,反应液的 TOC 去除率达到 23.2%,且反应初期的 TOC 去除率明显高于反应后期.

3.3 反应 0.5 ~ 2 h 内,氟离子平均生成速率为 $3.53 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;反应 3 ~ 7 h 内,氟离子平均生成速率为 $6.22 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.数据显示反应初期的氟离子检出生成速率低于反应后期.

3.4 在溶液初始 pH 值 = 3.34 ~ 3.72 时,光催化生成氟离子的速率最大,随着 pH 值的增大,氟离子生成速率逐渐降低,在碱性范围内,光催化生成氟离子的速率为零;

3.5 当 $C_0(\text{p-fluorobenzoic acid}) < 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,光催化反应速率随着 p-fluorobenzoic acid 浓度的增大而不断增大.当 $C_0(\text{p-fluorobenzoic acid}) > 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,光催化生成氟离子的速率不再随污染物浓度的变化而发生改变.

参考文献:

[1] a. Chen Hua(陈 华). Investigation status and progress trend of heterogeneous phase photo catalytic oxidation processes degrading organic pollutants (非均相光催化氧化法降解有机污染物的研究现状与发展趋势) [J]. *Journal of Chemical Industry & Engineering (China)* (化学工业与工程技术), 2006, **27**(5): 45-48
b. Yu Xiao-lin(于晓琳), Chen Wei(陈 威), Li Cao-long(李曹龙), *et al.* 水热预处理合成 Bi_{0.5}Y_{0.5}Vo₄ 及其光解水性能研究[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 78-83
c. Hong Yi-juan(洪益娟), Zhang Qin-hui(张饮辉), Yu Jian-guo(于建国). CuOx/TiO₂ 光催化水蒸 还原 CO₂ 反应研究[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 84-89
[2] a. Ma Hong-mei(马红梅), Zhu Zhi-liang(朱志良). Status and prospect of heterogeneous photocatalysis technology of semiconductor (半导体多相光催化技术研究现状与发展趋势) [J]. *Environmental Protection Science (China)* (环境保护科学), 2006, **32**(1): 28-30
b. Peng Shao-qin(彭绍琴), Zhang Qing-zhu(张庆祝),

- Li Yue-xiang (李越湘). 共沉淀—气固法合成 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 催化剂及可见光制氢性能[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(2): 147–151
- c. Zhang Zhi-hong (张志红), Zhao Xiu-feng (赵秀峰), Zhang Li-zhong (张立忠). $(\text{Phen})_{2.5}\text{HPW}/\text{W}_3\text{O}_3$ 复合空心微球的制备及光催化性能[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(2): 152–156
- d. Min Shi-xiong (敏世雄), Lv Gong-xuan (吕功煊). 新型二维碳材料—石墨在光催化分解水制氢中的研究进展[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(2): 166–179
- [3] a. Cary J H, Lawrence J, Tosine H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bull Environ Contam Toxicol* [J]. 1976, **16**: 697–701
- b. Yin Bo (因博), Liu Xiao-jun (刘小军), Wang Ji-tong (王际童), *et al.* 沥青基球状活性炭负载 TiO_2 制备光催化剂及其降解甲基橙的研究[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(3): 254–261
- c. Zhang Chuan-zhao (张传照), Chen Wei (陈威), Li Cao-long (李曹龙), *et al.* $\text{Pt}(\text{Cu})$ - CdS 钛酚纳未管光催化 CO_2 和 H_2O 的研究[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(6): 563–568
- [4] a. Li Yue-xiang (李越湘), Xie Yan-zhao (谢艳招), Peng Shao-qin (彭绍琴), *et al.* Photocatalytic hydrogen generation using glucose and sucrose as electron donors over Pt/TiO_2 (以葡萄糖和蔗糖为电子给体在 Pt/TiO_2 上光催化制氢) [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (China)* (高等学校化学学报), 2007, (1): 156–158
- b. Zhang Ai-ping (张爱平), Zhang Jin-zhi (张进治). Cu , Ag , Au 掺杂 BiVO_4 可见光催化剂的制备及性能研究[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2010, **24**(1): 51–56
- c. Guo Wei (郭蔚), Gong Ye (龚叶), Hu Jiang-man (胡江曼), *et al.* 微波助离子液体中 TiO_2 /聚苯乙烯得合材料的制备与光催化性能研究[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2010, **24**(1): 57–63
- [5] a. Xie Yan-zhao (谢艳招), Li Yue-xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴). Photocatalytic hydrogen generation using waste water containing glucose (利用含葡萄糖废水光催化制氢) [J]. *Journal of Nanchang University (Engineering & Technology Edition) (China)* (南昌大学学报 工科版), 2006, (3): 209–212
- b. Wu Yu-qi (吴玉琪), Jin Zhi-liang (靳治良), Li Yue-xiang (李越湘), *et al.* 半导体光催化剂研究新进展[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2010, **24**(2): 171–194
- [6] Li Yuexiang, Xie Yanzhao, Peng Shaoqing. Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO_2 [J]. *Chemosphere*, 2006, (63): 1312–1318
- [7] Li Yue-xiang (李越湘), Lv Gong-xuan (吕功煊), Li Shu-ben (李树本). Progress in applied research of photocatalytic water splitting on semiconductors (半导体光催化分解水研究进展) [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2001, **15**(1): 72–79
- [8] Li Min (李敏), Li Yue-xiang (李越湘), Peng Shao-qin (彭绍琴). Photocatalytic hydrogen generation using glycerol wastewater over Pt/TiO_2 (利用甘油废水 Pt/TiO_2 光催化制氢) [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2008, **22**(2): 166–171
- [9] Shen Wei-ren (沈伟韧), Zhao Wen-kuan (赵文宽), He Fei (贺飞), *et al.* TiO_2 based photocatalysis and its applications for waste water treatment TiO_2 (光催化反应及其在废水处理中的应用) [J]. *Progress In Chemistry (China)* (化学进展), 1998, **10**(4): 349–361
- [10] Han Zhao-hui (韩兆慧), Zhao Hua-qiao (赵化侨). Progress in applied research of the heterogeneous photocatalysis on semiconductors (半导体多相光催化应用研究进展). [J] *Progress In Chemistry (China)* (化学进展), 1999, **11**(1): 1–10
- [11] Li Yue-xiang (李越湘), Lv Gong-xuan (吕功煊), Li Shu-ben (李树本), *et al.* Photocatalytic hydrogen generation over $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ with oxalic acid as electron donor (以草酸为电子给体在 $\text{Pt}-\text{TiO}_2$ 上光催化生成氢) [J]. *Chinese Journal of Catalysis (China)* (催化学报), 2001, **22**(2): 212–214
- [12] Xia Xing-hui (夏星辉), Xu Jia-lin (许嘉琳), Lu Weideng (陆维德). Progress in solar photocatalytic degradation of organic contaminants in water bodies (利用日光能催化降解水体有机污染物研究进展) [J]. *Environmental Science (China)* (环境科学), 1999, **20**(3): 107–111
- [13] Xu Yi-ming (许宜铭). Photocatalytic degradation of environmental pollutants: the active species and reaction mechanism (环境污染物的光催化降解: 活性物种与反应机理) [J]. *Progress In Chemistry (China)* (化学进展), 2009, **21**(2/3): 524–533
- [14] Cho Ki-Chul, Hwang Kyung-Chul, Sano Taizo, *et al.* Photocatalytic performance of Pt -loaded TiO_2 in the decomposition of gaseous ozone [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **161**(2/3): 155–161

[15] Pichat P. Surface properties, activity and selectivity of bifunctional powder photocatalysts[J]. *Nouv J. chem.*, 1987, **11**(2): 135–140

[16] Kormann C, Bahnemann D W, *et al.* Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, **25**: 494–500

Photocatalytic Degradation of p-fluorobenzoic Acid in Sewage over Pt/TiO₂

XIE Yan-zhao, WU Song-hui, ZHAO Lin, CAI Cong-yu, XIAO Hua-shan

(Department of Chemistry and Life Sciences Minnan Science and Technology Institute Fujian Normal University, Quanzhou 362332, China)

Abstract: In the presence of Pt/TiO₂, the photocatalytic degradation of p-fluorobenzoic acid in sewage has been studied. Effects of reaction time, initial pH and initial concentration of pollutant on photocatalytic degradation were investigated. The experiment shows that Ultraviolet Absorbance of solution continuously decreased with the reaction time. When reaction time was 7 h, TOC removal of solution was enhanced to 23.2%. Average photocatalytic generation fluorine ion rate was $3.53 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ within 0.5 ~ 2 h. Average photocatalytic generation fluorine ion rate was $6.22 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ within 3 ~ 7 h. At initial pH value of solution = 3.34 ~ 3.72, the rate of photocatalytic fluorine ion generation is maximum, in alkaline range, the rate of photocatalytic fluorine ion generation is zero. Within $C_{0(\text{p-fluorobenzoic acid})} < 1.80 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, photocatalytic degradation generation fluorine ion rate increases with the concentration of p-fluorobenzoic acid. Within $C_{0(\text{p-fluorobenzoic acid})} > 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, photocatalytic degradation generation fluorine ion rate is almost constant. A possible reaction mechanism was discussed.

Key word: photocatalysis; degradation; p-fluorobenzoic acid; reaction mechanism

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 20.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。