[Note]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

Pt/TiO₂ 上苯和乙烯光催化氧化过程的磁场效应

杨俊伟 王绪绪 戴文新 李旦振 付贤智*

(福州大学光催化研究所, 福州 350002)

摘要 以 Pt/TiO₂ 为催化剂和 365 nm 紫外光为光源, 在低于 0.2 T 的磁场强度范围考察了磁场对苯和乙烯光催化氧化反应的影响. 实验发现, 当用紫外灯管作光源并靠近磁场磁极或者置于磁场磁极间隙内照射反应器时, 磁场可显著提高气相苯和乙烯的光催化转化率和矿化率; 而当光源远离磁场磁极而通过光导纤维传导照射到反应器上时, 磁场对这两个反应没有促进作用. 在前一种情况下, 紫外灯管的发光强度随磁场的增强而提高, 磁场对这两个光催化降解反应的促进作用被证实是由于磁场提高了紫外灯管的发光强度, 进而为反应提供了更多的光能和使反应温度升高所致; 在后一种光照方式下, 由于光源不受磁场影响, 磁场对这两个光催化反应不产生影响. 这一研究结果表明, 在所研究磁场强度范围, 磁场对气-固相光催化反应没有任何本征影响.

关键词: 光催化, 磁场效应, 苯, 乙烯

中图分类号: O643

Effect of Magnetic Field on the Photocatalytic Oxidation of Benzene and Ethylene over Pt/TiO₂

YANG, Jun-Wei WANG, Xu-Xu DAI, Wen-Xin LI, Dan-Zhen FU, Xian-Zhi*

(Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract The effect of magnetic field on the photocatalytic oxidation of benzene and ethylene contained in air over Pt/TiO₂ was studied under 365 nm irradiation in the range of magnetic field intensity of ≤ 0.2 T. It was found that when the UV lamp was near to or under a magnetic field, the magnetic field could enhance the photocatalytic conversion and mineralization of benzene and ethylene. However, no effect of magnetic field on the reactions was observed when the UV lamp was far away from the magnetic field and the light was transmitted onto the reactor by a focusing fiber. In the former case, the observed enhance of photocatalytic oxidation of the two reactants was a result of the increase of brightness of the UV lamp under magnetic field. This is because that high photo intensity provided high light energy for the reaction and led to increase of the reaction temperature. In the latter case, intensity of UV light wasn't disturbed by the magnetic field, applying magnetic field had no effect on the two photocatalytic reactions. The results showed that there was no any inherent effect on the gas-solid phase photocatalytic reaction.

Keywords: Photocatalysis, Magnetic field effect, Benzene, Ethylene

量子效率低是光催化技术难以大规模应用的最大障碍. 为解决这一问题, 国内外研究者进行了大量探索. 除了设计和开发新型催化剂和对 TiO₂ 半导体进行体相及表面组成和结构修饰外, 不少研究还表明, 给光催化反应体系附加其它外场(电场、微波场、

超声波场等)也可以提高光催化过程的效率^[1-3]. 作者曾报道^[4], 磁场也能提高苯气相光催化降解反应的效率, 发现用 Pt/TiO₂ 作催化剂, 在 60 mT 的磁场和 254 nm 紫外光的共同作用下, 苯的氧化转化率可由 15.5% 提高到 18.0%, 矿化率由 19.0% 提高到 52.0%.

Received: June 13, 2005; Revised: June 21, 2005. *Correspondent, E-mail: xzfu@fzu.edu.cn; Tel: 0591-83738608.

国家自然科学基金(20133010), 国家重大基础研究前期研究专项(2004CCA07100), 福建省重大基础研究(No.2003F004)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

随后, Wakasa 等^[5]研究了磁场对 TiO₂ 悬浮体系中叔丁醇光催化降解反应的影响, 发现施加 1.5 T 的磁场能使叔丁醇的氧化转化率提高大约 10%. 然而, 关于磁场影响光催化过程的原因都没能给出确切的解释. 我们^[4]曾经推断, 磁场对苯气相光催化过程的影响可能是由于磁场通过影响自由基的电子排布状态, 改变了反应的途径和加速了中间产物的转化. Wakasa 等^[5]通过比较有无磁场下反应体系吸收光谱变化认为, 磁场不是通过影响自由基而是通过阻碍光生电子和空穴的复合提高了光催化过程的效率. 基于一般光催化过程的自由基机理特征, 并综合以前的这些研究以及有关光化学反应磁场效应的研究结果, 我们推测磁场对光催化过程的影响远比想象的要复杂. 最近我们在实验中发现, 当磁场与紫外光同时施加到反应体系且彼此靠得很近时, 磁场会显著影响紫外光源的发光光强, 这在以前的相关研究中都没有提及和考察过. 因此, 要确定磁场效应及认识其本质尚需要深入细致的实验观察和分析.

本文设计了两种磁场-光催化反应装置, 以 Pt/TiO₂ 为催化剂在 365 nm 的紫外光照射下, 分别考察了磁场对苯和乙烯光催化氧化转化率和矿化情况的影响. 但这两种装置上得到结果却完全不同, 效果取决于反应装置中磁场磁极和光源的布局方式. 详细的观察和比较发现, 磁场通过影响光源的发光强度影响光催化反应; 当排除磁场对光源的影响时, 磁场对这些有机物的光催化氧化反应并不产生影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

参考文献[6]是通过改进的溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 干凝胶. 催化剂 Pt/TiO₂ 样品通过对干凝胶进行如下处理和修饰制备: 研磨并筛分出粒径 50~70 目(直径 0.2~0.3 mm)的颗粒, 按照 $n(\text{Pt}):n(\text{TiO}_2)=0.005:1$ 的比例用 H₂PtCl₆ 溶液进行浸渍处理, 烘干和焙烧后再用摩尔浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaBH₄-NaOH 混合溶液进行还原处理^[7], 最后用去离子水洗涤至 pH 为 7~8, 110 °C 烘干备用.

1.2 光催化实验装置和条件

图 1 为实验所用两种磁场-光催化反应装置的示意图, 分别用(M)和(N)表示. 在装置(M)中, 石英反应管置于反应器中部, 内装催化剂, 外围均匀置有四根主波长为 365 nm 的紫外灯; 一个自制的电磁铁的磁极置于灯管的上下间隙(磁场强度通过电压调

节, 220 V 电压下最大磁场强度为 60 mT; 反应管内催化剂床层的长度小于磁场磁极直径, 磁场方向垂直于反应管放置方向); 整个反应装置被置于一个圆柱套管内. 在反应装置(N)中, 催化剂装在一个扁平矩形形状(厚 0.3 cm×长 3 cm×宽 1.5 cm)石英反应器中, 置于磁场两磁极的中央; 光源(SHG-200, Mejiro precision Inc., 汞灯, 波长 365 nm)由液心光纤和聚焦头输出, 输出光为 1.5 cm×1.5 cm 的矩形光斑, 可完全覆盖反应器, 聚焦头距反应器表面约 7 cm, 强度为 15.89 mW·cm⁻²; 磁场也为一个电磁铁(吉林长春英普公司), 但场强可通过调节磁极间距在 0~1.5 T 范围改变, 由于反应器的宽度限制, 装置最大只能给反应器施加 0.2 T 的磁场. 两个装置中光催化反应器的温度均通过插入催化剂床层的热电偶测量. 两装置的主要差别为: 在反应装置(M)中, 磁极与紫外灯管之间的距离很近; 而在反应装置(N)中, 光源远离磁场并采用光纤引入.

反应物苯和乙烯分别由钢瓶提供, 用干净空气配置. 含苯空气中的苯浓度为 665 μL·L⁻¹, 含乙烯空气中的乙烯浓度为 640 μL·L⁻¹. 反应物气体先后通过稳压阀和稳流阀以恒定的流速(20 mL·min⁻¹)连续流入反应器, 出口处的苯浓度和 CO₂ 含量采用气相色谱(HP6890, Porapak R)在线测定. 在线测定结果是重复的. 反应体系所加磁场的磁场强度由数字磁强计(LX-H-2 型, 北京宏拓控制技术有限公司)测定, 测试时其探头紧贴反应管催化剂床层外壁. 催化剂的受光强度用紫外辐照计(Nim Sun UV Meter 型, 中国计量科学研究院)测量. 光的波长在外部用 FL/FS900 时间分辨荧光光谱仪测量.

图 1 磁场-光催化反应装置

Fig.1 Apparatus for magnetic-photocatalytic reaction

- 1) UV lamp; 2) magnetic pole; 3) quartz reactor;
4) bushing; 5) light fiber; 6) reaction gas

图2 用反应装置(M)所观测外加磁场对苯光催化转化率和 CO₂ 产量的影响

Fig.2 Effect of added magnetic field on the photocatalytic conversion of benzene and CO₂ yield on Pt/TiO₂ with the apparatus (M)

A) benzene conversion; B) CO₂ yield

2 结果与讨论

2.1 不同磁场-光催化反应装置上苯和乙烯气相光催化氧化效果比较

首先用反应装置(M)考察了磁场对 Pt/TiO₂ 光催化降解苯的影响. 苯的转化率和氧化产物 CO₂ 产量在加磁场和不加磁场时的变化见图 2. 可以看出, 在主波长为 365 nm 的紫外光作用下, 反应基本达稳态时的苯转化率为 7.70%, CO₂ 的产量为 57.13 μL · L⁻¹. 随后当施加 60 mT 的磁场并达到新的稳态时, 苯的转化率会提高到 11.69%, CO₂ 的浓度也随之增加到 83.20 μL · L⁻¹. 然后关闭磁场时, 苯的稳态转化率便恢复到以前的水平. 随后再次施加 60 mT 磁场, 苯的转化率又随之有较小幅度增加. 开始, 即未加磁场阶段苯转化率的下降以及苯转化率提高幅度在第二次施加磁场时比第一次施加磁场时的小, 可能与催化剂随反应时间的延长而逐渐失活有关. CO₂ 的浓度增加在第二次施加磁场时比第一次施加磁场高的原因将在后面讨论, 可能与表面沉积物的增多和反应温度的升高有关. 这与我们以前在 254 nm 光照

下所观察到磁场对苯光催化反应的影响相吻合^[4].

施加磁场对相同条件下乙烯光催化氧化反应也有显著的正影响(图 3). 当单纯光催化过程达稳态后也施加 60 mT 磁场, 乙烯的稳态转化率由 29.58% 上升至 68.07%. 随后关闭磁场, 乙烯转化率基本恢复到先前的水平. 接着依次施加 38 mT 磁场, 达到稳态后再提高磁场强度到 48 mT, 乙烯转化率出现阶梯式提高. 对乙烯的氧化, 催化剂的失活较小, 反应在每个阶段都可达到稳态. CO₂ 的产量也随施加磁场而提高, 从消耗乙烯的量和 CO₂ 的产量计算, 乙烯被完全矿化.

如果去掉装置(M)中的铁磁铁, 将灯管和反应管部分固定在装置(N)所用电磁铁的磁极间隙内, 在 60 mT 磁场强度下可观察到苯和乙烯的光催化转化率有类似的变化趋势, 变化值更加明显. 当试图用此装置进一步考察更强磁场对反应的影响时, 却发现紫外灯管的亮度随磁场强度的提高而增加, 且当磁场达到一定强度和紫外灯管达到一定亮度时再增大磁场, 灯管开始闪烁随后亮度逐渐减弱以致最后熄

图3 用反应装置(M)所观测磁场对乙烯光催化转化率和 CO₂ 产量的影响

Fig.3 Effect of added magnetic field on the photocatalytic conversion of ethylene and CO₂ yield on Pt/TiO₂ with the apparatus (M)

A) ethylene conversion, B) CO₂ yield

图4 用反应装置(N)所观察磁场对苯光催化转化率和 CO₂ 产量的影响

Fig.4 Effect of magnetic field on the photocatalytic conversion of benzene and CO₂ yield over Pt/TiO₂ with the apparatus (N)

A) benzene conversion; B) CO₂ yield

灭. 这使我们怀疑上面所观察到光催化磁场效应可能与磁场对光源的影响有关. 众所周知, 光催化过程的活化能来源于光能, 光强的增强对反应有利. 那么, 要揭示磁场对光催化过程的本征影响, 应该排除其对光强的影响, 于是设计了反应装置(N)并用其再一次考察了磁场对苯和乙烯光催化反应的影响. 图4和图5分别是用反应装置(N)所测定磁场对苯和乙烯在 365 nm 光照下和 Pt/TiO₂ 上的光催化降解转化率和 CO₂ 产量变化. 可以看出, 当光催化反应达稳态时施加 60 mT 磁场, 苯和乙烯的转化率并不出现图2和图3中所表现出的突跃, 施加磁场前后几乎看不出有明显的差别.

上面的实验结果表明, 排除磁场对光源的影响后, 施加 60 mT 磁场不会对光催化效应起到促进作用. 那么施加更强的磁场是否会对气相光催化过程产生影响呢?

2.2 磁场强度对苯和乙烯气相光催化氧化的影响

实验部分已经提到, 当矩形反应管放置磁极间时, 把磁极间距调到最小时只能最大获得 0.2 T 的

磁场, 但这已经比上述实验所用磁场的强度高 3 倍多. 然而, 在强度 0.2 T 磁场作用下, 苯和乙烯的光催化转化依然不受影响, 结果见图6. 显然, 光催化反应效率并不随磁场强度的增强而改变.

2.3 讨论

综合上述结果表明, 在低于 0.2 T 的磁场下, 磁场对气相光催化反应均没有本征促进作用. 至于在更高场强下是否存在磁场效应有待进一步研究. Klwl^[8]研究了磁场对 TiO₂-RuO₂-Pt 催化剂上紫外光光催化分解水的反应, 发现即使施加 0.4 T 的磁场也不导致 H₂ 释放率有任何改变, 用 CdS-RuO₂-Pt 作催化剂也得到同样的结果, 认为磁场不影响电子-空穴的复合, 不影响电子从颗粒到负载催化剂的迁移和催化剂表面附近所产生的顺磁性物种的配对反应等过程. 但 Klwl 观察到, 当给 TiO₂-RuO₂-Pt 催化体系中添加 Ru(bpy)₃²⁺和 EDTA, 或给 CdS-RuO₂-Pt 催化体系中加入 Ru(bpy)₃²⁺、EDTA 和 MV²⁺(dimethyl viologen)时, 在可见光照射下产氢量随磁场强度的提高却会明显降低, 认为这与外加物质的强磁响应

图5 用反应装置(N)所观测外加磁场对乙烯光催化转化率和 CO₂ 含量影响

Fig.5 Effect of magnetic field on the photocatalytic conversion of ethylene and CO₂ yield over Pt/TiO₂ with the apparatus (N)

A) ethylene conversion; B) CO₂ yield

图 6 用反应装置(N)所观测 0.2 T 强度磁场对苯和乙烯光催化反应的影响

Fig.6 Effect of magnetic field with 0.2 T intensity on the photocatalytic reactions of benzene and ethylene over Pt/TiO₂ by the apparatus (N)

C) benzene; D) ethylene

有关. Wakasa 等^[5]根据自由基对理论和他们的实验观察认为, 磁场既不是由于超精细耦合(HFCM)作用也不是通过 Δg 机理(ΔgM)影响叔丁醇的光催化反应, 高强度磁场对反应的加速作用可能由于磁场诱导阻碍了半导体光生电子和空穴的复合. 上述两个反应虽然不同, 但都是固-液光催化体系, 两个作者所得到的结果和对结果的解释却有明显的不同, 说明多相光催化过程磁场效应的复杂性.

通过外加磁场来提高光催化反应效率设想是基于光催化反应与光化学反应的相似性, 即它们都是自由基参与的反应, 磁场的存在可能会改变具有顺磁性自由基的状态和分布. 大量研究报道已经证明磁场效应在光化学反应中是存在的, 不过都得益于胶束体系和溶液体系. 磁场的影响取决于自由基对与磁场的相互作用, 只有当自由基物种的自旋弛豫比较慢, 外加磁场才有可能使它的自旋弛豫速度依赖于磁场^[6]. 对气固光催化反应, 有可能光催化过程的决速步为光诱导电子和空穴的分离和捕获, 一旦产生羟基自由基或超氧自由基, 次级反应会很快进行; 也有可能羟基自由基或超氧自由基的自旋弛豫太快, 次级有机自由基又转化很快, 因而磁场不会对

反应产生明显影响.

最后, 有必要对用反应装置(M)所得结果作一些说明. 对磁场影响灯管的发光强度物理学已有明确的解释^[9-10]. 灯丝发射电子使气体弧光放电进而激发汞蒸气和管壁的荧光粉产生紫外线, 外加磁场由于会对灯管内运动的电子和离子产生洛伦兹力, 依赖于磁场强度而导致发光强度增大、减弱甚至熄灭. 而灯管的发射波长则决定于荧光粉的成分和汞蒸气本身的性质^[11], 不会受磁场的影响, 这一点也由实验测定所证实(图略). 实验测定表明, 在我们所研究磁场强度范围, 灯管的发光强度随磁场增大而增强. 这样, 在其它实验条件不变的情况下, 施加磁场比不施加磁场时光催化剂床层会获得更强的光照. 由于反应所需要活化能能量来自光能, 有人在研究光催化降解三氯甲烷的反应时证实降解速率与光强的平方根成线性关系^[12]. 此外, 光强的增加会导致灯管温度升高, 进而引起反应器温度升高. 实验检测表明, 与不加磁场比较, 施加 60 mT 的磁场时反应器的温度升高近 17 °C. 早先的研究表明, 与 TiO₂ 相比, Pt/TiO₂ 催化剂上的光催化反应有十分明显的温度效应, 即升高温度光催化效率有显著提高, 其主要与

Pt/TiO₂ 热催化性能有关^[6]. 所以, 图 2 和图 3 结果可能与两种因素都有关. 关于苯磁场-光催化过程 (图 2)中第二次施加磁场时比第一次施加磁场 CO₂ 的浓度增加幅度更大, 其可从温度升高来理解. 因为随反应时间延长, 伴随着催化剂的失活, 催化剂表面的结碳增多, 当第二次施加磁场时由于光源发光强度增加而引起的反应温度升高加速了表面结碳的热催化氧化, 因而释放出更多的 CO₂.

3 结 论

当紫外灯管靠近磁场时, 外加磁场对 365 nm 紫外光照射下 Pt/TiO₂ 光催化降解空气中苯和乙烯有显著的促进作用, 但这种作用主要是磁场增强了紫外灯管的发光强度, 而发光强度的提高导致了反应温度的升高所致. 当排除磁场对光源的影响后, 磁场本身不会引起反应温度升高, 也对光催化反应不产生本征影响, 因而在低于 0.2 T 的磁场强度下, 磁场对苯和乙烯的气相光催化过程没有促进作用.

References

- 1 Vinodgopal, K.; Hotchandani, S.; Khmat, P. V. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 9040
- 2 Li, D. Z.; Fu, X. Z.; Zheng, Y. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2002**, **23**(12): 323 [李旦振, 付贤智, 郑 宜. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, **23**(12): 323]
- 3 Wang, H. H.; Yu, J. Y.; Luo, Z. Y. *Photograph. Sci. & Photochem.*, **1998**, **16**(2): 18 [王涵慧, 俞稼镛, 罗曾义. 感光科学与光化学(*Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue*), **1998**, **16**(2): 182]
- 4 Zhang, W.; Wang, X. X.; Fu, X. Z. *Chem. Commun.*, **2003**:2196
- 5 Wakasa, M.; Suda, S.; Hayashi, H.; Ishii, N.; Okano, M. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 11882
- 6 Fu, X.; Clark, L. A.; Zeltner, W. A.; Anderson, M. A. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, **1996**, **97**: 181
- 7 Sato, S. *J. Catal.*, **1985**, **92**: 11
- 8 Klwl, J. *J. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 2274
- 9 Fan, Y. P.; Lan, H. J. *J. Liuzhou Teachers College*, **2004**, **19**: 113 [樊雅平, 蓝海江. 柳州师专学报 (*Liuzhou Shizhuan Xuebao*), **2004**, **19**: 113]
- 10 Liu, C.; Zou, J.Y.; Liu, Z. L. *J. Huazhong Univ. of Sci. & Tech.*, **1999**, **27**: 81 [刘 春, 邹积岩, 刘祖黎. 华中理工大学学报(*Huazhong Ligong Daxue Xuebao*), **1999**, **27**: 81]
- 11 Yi, W. B. Basic knowledge of electronic ballast for daylight lamp. Tianjin: Tianjin People Press, 1974:4 [羿文波. 日光灯镇流器基础知识. 天津: 天津人民出版社, 1974:4]
- 12 Bahanemann, D.; Bockelmann, D.; Goslich, R. *Solar Ener. Mater.*, **1991**, **24**: 564