

• 研究简报 •

## 磁场对光催化反应羟基自由基生成速率的影响

张雯<sup>\*a</sup> 王绪绪<sup>b</sup> 林华香<sup>b</sup> 付贤智<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 福建师范大学化学与材料学院 福州 350007)

(<sup>b</sup> 福州大学化学与化工学院 光催化研究所 福州 350002)

**摘要** 以对苯二酸作为 Pt/TiO<sub>2</sub> 光催化反应所产生的羟基自由基(•OH)的捕获剂, 采用荧光技术考察外加磁场对羟基自由基(•OH)生成速率的影响, 结果表明, 与常规的光催化反应相比, 外加磁场可使样品表面羟基自由基的生成速率提高 11.7%.

**关键词** 磁场效应; 羟基自由基; Pt/TiO<sub>2</sub>; 光催化

## Influence of Magnetic Field on the Formation Rate of Hydroxyl Radical in Photocatalysis

ZHANG, Wen<sup>\*a</sup> WANG, Xu-Xu<sup>b</sup> LIN, Hua-Xiang<sup>b</sup> FU, Xian-Zhi<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

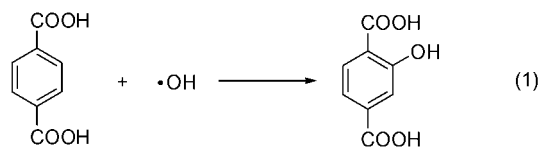
(<sup>b</sup> Research Institute of Photocatalysis, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

**Abstract** The fluorescence technology was applied to study of the magnetic field effect on the rate of hydroxyl radical •OH formation produced on the surface of Pt/TiO<sub>2</sub> film in aerated NaOH solution, using terephthalic acid as the hydroxyl radical capturer. Compared with the normal photocatalytic reaction, the results showed that in the presence of external magnetic field the formation rate of surface hydroxyl radical was increased by 11.7%.

**Keywords** magnetic field effect; hydroxyl radical; Pt/TiO<sub>2</sub>; photocatalysis

自从发现了化学反应中原子核和电子的自旋极化 (Chemically induced dynamic polarization: CIDNP, CIDEP)现象, 人们才揭示了磁场与化学反应之间的内在联系<sup>[1~5]</sup>, 从此, 磁场在自由基反应占主导地位的高分子聚合领域中的理论研究和工业应用都获得了巨大成功<sup>[6~8]</sup>. 但是, 同样涉及大量自由基和自由基离子的光催化降解反应<sup>[9]</sup>的磁场效应却没有得到应有的重视. 最近, 我们的研究表明<sup>[10,11]</sup>, 外加磁场延长了光生载流子的有效寿命, 改变了中间体的分布, 从而提高了 Pt/TiO<sub>2</sub> 光催化降解苯的反应性能. 本文采用荧光技术考察外加磁场对 Pt/TiO<sub>2</sub> 膜光催化反应中所形成的活性氧化物种——羟基自由基(•OH)生成速率的影响.

羟基自由基具有极高的活性, 因此利用常规的方法难以检测. 然而, 对苯二酸作为羟基自由基(•OH)的捕获剂(如 Eq. 1 所示)在超声化学<sup>[12~15]</sup>和辐射化学<sup>[16~20]</sup>中早已被广泛采用, 通过测定羟化产物 2-羟基对苯二酸的荧光强度, 可间接检测溶液中所形成的羟基自由基的含量.



由于在 TiO<sub>2</sub> 光催化反应所形成的活性氧化物种

\* E-mail: zhangwen513@sohu.com

Received December 28, 2004; revised March 10, 2005; accepted May 24, 2005.

国家自然科学基金(No. 20133010)、福建省自然科学基金(No. z0513010)和福建省教育厅(Nos. JB04238, JB03011)资助项目.

( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^-$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  等)中,只有 $\bullet\text{OH}$ 可与对苯二酸反应形成荧光产物,而且对苯二酸的羟化产物仅有2-羟基对苯二酸,因此,光照 $\text{TiO}_2$ 所产生的荧光产物是由于 $\bullet\text{OH}$ 与对苯二酸反应的结果<sup>[21]</sup>.所以,我们利用产物荧光强度的变化来反映光催化反应过程中羟基自由基生成量的变化.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

#### 1.1.1 $\text{TiO}_2$ 溶胶的制备

采用改进的溶胶-凝胶法<sup>[22]</sup>制备二氧化钛溶胶,其平均粒径为 19.1 nm.

#### 1.1.2 Pt 溶胶的制备<sup>[23]</sup>

将  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  的盐酸溶液与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、甲醇及水混合,然后加热回流 3 h,即可生成均匀的、棕黑色的、平均粒径为 18.0 nm 的 Pt 胶体溶液.

#### 1.1.3 Pt/ $\text{TiO}_2$ 膜的制备

首先将预处理后的载玻片浸渍在  $\text{TiO}_2$  溶胶中,以  $600 \text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$  的速度提拉,在空气中风干后,再浸渍到 Pt 溶胶中,以同样速度提拉、风干.根据要求重复镀膜的样品,经过  $300^\circ\text{C}$  焙烧 3 h,并自然冷却后,即可得到具有一定光催化活性的 Pt/ $\text{TiO}_2$  膜.

### 1.2 荧光光谱

采用荧光光谱(FL/FS 900, Edinburgh Ana. Ins. Ltd.)来考察反应过程中羟基自由基的变化.以 Xe 灯为光源,激发波长 312 nm,扫描范围为 325~575 nm.

将负载 Pt/ $\text{TiO}_2$  膜的载玻片按图 1 所示置于装有 3.5 mL 含  $0.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  对苯二酸的  $2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液的石英器皿中,该浓度的对苯二酸可以保证反应中所生成的 $\bullet\text{OH}$ 被完全捕获<sup>[21]</sup>.实验中溶液的温度

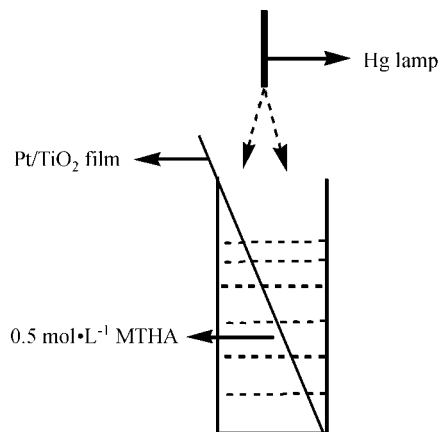


图 1 对苯二酸羟化反应装置图(截面图)

Figure 1 Schematic of terephthalic hydroxylation

为  $25^\circ\text{C}$ .紫外灯采用主波长为 365 nm 的 250 W 汞灯(Mejiro Precision Inc., SHG-200-MP),紫外光通过光导纤维照射到样品表面,照度约为  $22.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;永磁铁之间的磁场强度为 0.615 T,磁场方向垂直于截面图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光照时间对诱导荧光强度的影响

如果反应在光照空白基片或者无光照 Pt/ $\text{TiO}_2$  的条件下进行,则无法检测到荧光信号,说明只有在光照和催化剂同时存在的条件下才能产生羟基自由基.

图 2 为光照过程中的荧光发射光谱.从图中可见,荧光强度与光照时间成正比,即 Pt/ $\text{TiO}_2$  膜表面所生成的羟基自由基( $\bullet\text{OH}$ )的量与光照时间成正比.

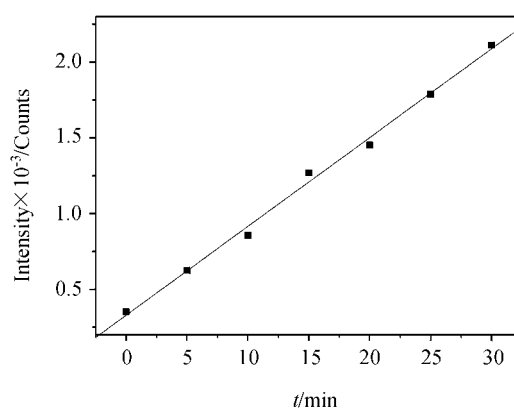


图 2 对苯二酸的诱导荧光强度(426 nm)随时间变化图

Figure 2 Plot showing the induced fluorescence intensity (426 nm) of terephthalic against light illumination time

### 2.2 外加磁场对荧光强度的影响

图 3 为外加磁场对荧光强度的影响.在不同阶段,随着光照时间的增加,426 nm 的发射荧光强度均逐渐增强.为了区分外加磁场对羟基自由基生成速率的影响,将整个反应过程分为三个区间,以波长 426 nm 的发射荧光强度对时间作图,通过计算机拟合得到不同阶段荧光强度的变化率,结果如图 4a, 4b, 4c 所示.

从图中可见,光照对苯二酸溶液中的 Pt/ $\text{TiO}_2$  膜,其产物荧光强度随着光催化反应时间的增加而增加,而产物的荧光强度是与表面羟基的浓度成正比的,因此,在各反应阶段,催化剂表面所形成的羟基自由基( $\bullet\text{OH}$ )浓度与光催化反应时间成正比,同时,反应体系中的羟基自由基( $\bullet\text{OH}$ )的生成速率也与荧光强度的变化率成正比.

在仅有光照的情况下(图 4a),直线的斜率为 0.04963,相应的 $\bullet\text{OH}$ 的生成速率为 0.04963a (a 为羟基自由基生成速率与荧光强度变化率之间的变换常数);在外加磁场情况下(图 4b),直线斜率为 0.05542,相应的

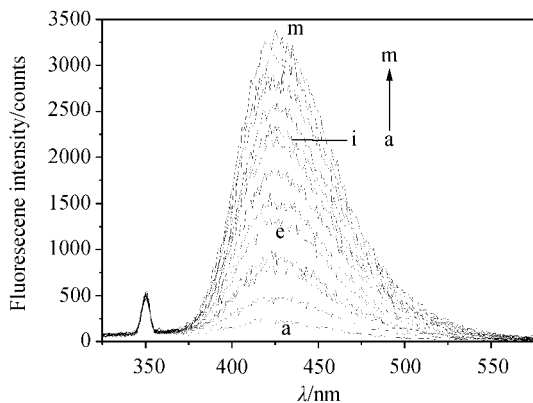


图3 光照  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  对苯二酸的  $2\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液的荧光光谱变化图

摄谱时间间隔 5 min, a~e: 只有光照; f~I: 光照+外加磁场; j~m: 只有光照

Figure 3 Fluorescence spectral changes observed during illumination of  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  terephthalic acid in  $2\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH solution (excitation at 312 nm)

Each fluorescence spectrum was recorded at 5 min interval. a~e: UV illumination; f~I: UV illumination and MF simultaneously; j~m: UV illumination

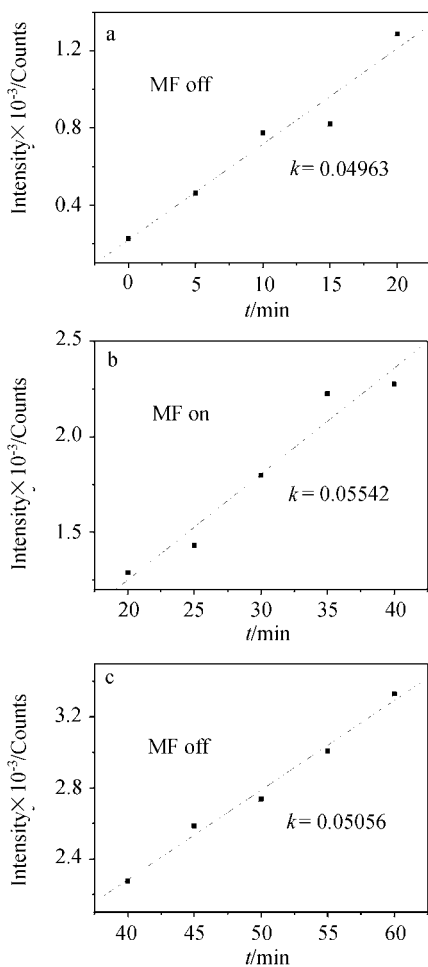
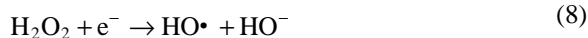
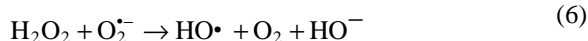
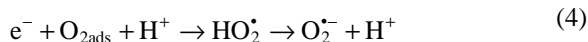
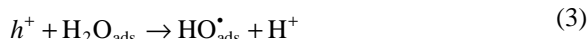


图4 诱导荧光强度(426 nm)随光照对苯二酸时间变化图  
(a)无磁场; (b)外加磁场; (c)无磁场

Figure 4 Induced fluorescence intensity (426 nm) against light illumination time for terephthalic acid

$\cdot\text{OH}$  的生成速率为  $0.05542a$ , 可见, 与无外加磁场的情况相比, 外加磁场后羟基自由基的生成速率提高了 11.7%; 撤销磁场后(图 4c), 斜率为  $0.05056$ , 相应的  $\cdot\text{OH}$  生成速率为  $0.05056a$ , 即反应速率基本恢复到未加磁场前的水平. 实验结果表明, 外加磁场加速了光催化过程羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )的形成.

在光催化降解反应过程中, 羟基自由基所具有的强氧化性(氧化还原电势为  $+2.27 \text{ V}$ , vs. SHE,  $\text{pH}=7.0$ )是使吸附在催化剂表面的有机污染物得以降解, 并最终矿化的关键因素. 羟基自由基不仅可以通过光生空穴氧化吸附在催化剂表面的羟基(式 2)或水分子(式 3)而产生<sup>[24~27]</sup>, 而且在临氧条件下, 也可通过光生电子反应生成的超氧自由基阴离子( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )的进一步转化而产生(式 4~8):



因此, 光催化降解反应的量子效率决定于反应过程中羟基自由基的生成量. 上述结果表明, 外加磁场提高了光催化剂表面羟基自由基的生成速率, 从而提高了表面羟基自由基的浓度, 有助于推动反应的深入进行, 最终提高光催化反应的性能. 也就是说, 在外加磁场的条件下, 羟基自由基生成速率的提高是  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  光催化反应活性提高<sup>[10,11]</sup>的重要影响因素之一.

## References

- Steiner, U. E.; Ulrich, T. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 51.
- Maiti, S.; Bag, D. *Indian J. Chem.* **1995**, 34A, 673.
- Brocklehurst, B. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 301.

- 4 Woodward, J. R.; Timmel, C. R.; Hore, P. J.; Mclauchlan, K. A. *Riken Rev.* **2002**, *44*, 79.
- 5 Hayashi, H.; Sakaguchi, Y.; Wakasa, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 773.
- 6 Maiti, S.; Bag, D. J. *Polym. Mater.* **1993**, *10*, 287.
- 7 Simionescu, C. I.; Chiriac, A.; Neamtu, I. *Polym. Bull.* **1991**, *27*, 31.
- 8 Imoto, M.; Nomoto, K. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, *2*, 703.
- 9 Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- 10 Zhang, W.; Wang, X.-X.; Fu, X.-Z. *Chem. Commun.* **2003**, 2196.
- 11 Zhang, W.; Wang, X.-X.; Fu, X.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 715 (in Chinese).  
(张雯, 王绪绪, 付贤智, 化学学报, **2005**, *63*, 715.)
- 12 Price, G. J.; Lenz, E. J. *Ultrasonics* **1993**, *31*, 451.
- 13 Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; Bates, D. M.; Zhao, Y. *Ultrason. Sonochem.* **1994**, *1*, S91.
- 14 Fang, X.; Mark, G.; Sonntag, C. *Ultrason. Sonochem.* **1996**, *3*, 57.
- 15 Mclean, J. R.; Mortinner, A. J. *Ultrasound Med. Biol.* **1988**, *14*, 59.
- 16 Collins, A. K.; Makrigrigios, G. M.; Svensson, G. K. *Med. Phys.* **1994**, *21*, 1741.
- 17 Khan, H. M.; Anwar, M.; Ahmad, G. J. *Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **1995**, *200*, 521.
- 18 Matthews, R. W. *Radiat. Res.* **1980**, *83*, 27.
- 19 Ashawa, S. C.; Kini, U. R.; Madlhvanath, U. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **1979**, *30*, 7.
- 20 Armstrong, W. A.; Facey, R. A.; Grant, D. W.; Humphreys, W. G. *Can. J. Chem.* **1963**, 1575.
- 21 Ishibashi, K.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 207.
- 22 Fu, X.-Z.; Clark, L. A.; Zeltner, W. A.; Anderson, M. A. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *97*, 181.
- 23 Hirai, H. *J. Macromol. Sci., Chem. A* **1979**, *13*, 633.
- 24 Damme, H. V.; Hall, W. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4373.
- 25 Schwarz, P. F.; Turro, N. J.; Bossmann, S. H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7127.
- 26 Turchi, C. S.; Ollis, D. F. *J. Catal.* **1990**, *122*, 178.
- 27 Al-Ekabi, H.; Serpone, N.; Pelizzetti, E.; Minero, C.; Fox, M. A. *Langmuir* **1989**, *5*, 250.

(A0412281 ZHAO, C. H.)