

甲醛光催化降解与过氧化氢生成的相关性研究^{*}

华兆哲^{**} 陈 坚¹ 白石文秀² 中迫亚² 王歆鹏²

(1 江南大学生物工程学院, 工业生物技术教育部重点实验室, 无锡, 214036;

2 日本九州工业大学生化工程与科学系, 日本福冈县饭 市, 820-8502)

摘 要 分别采用两种光催化剂 (TiO_2 与 Pd/TiO_2) 和三种紫外光源(黑光灯、杀菌灯、臭氧灯) 分解水溶液中的甲醛, 同时以酶法测定光催化降解过程中生成的低浓度过氧化氢. 发现波长较短的紫外光源生成过氧化氢的浓度较高. 当以臭氧灯为光源时, 无论是否有催化剂存在, 生成的过氧化氢浓度都在 $50\text{mmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上, 因为 185nm 以下的紫外光可以直接由水与溶解氧生成臭氧, 而后生成过氧化氢. 不管有无催化剂存在, 在臭氧灯作用下, 甲醛溶液中生成的过氧化氢浓度高于纯水中生成的过氧化氢浓度. 但是, 在以黑光灯或臭氧灯为光源时, 上述结果正好相反. 此外, 对于每种光源而言, 当采用 Pd/TiO_2 代替 TiO_2 时, 甲醛的分解和过氧化氢的生成都得到加强. 甲醛光催化分解速率与相同条件下纯水中过氧化氢的生成速率呈正比, 表明光催化降解的活性与光催化生成过氧化氢的能力近似呈正相关.

关键词 过氧化氢, 光催化反应, 甲醛, 二氧化钛.

超氧化歧化酶 (SOD) 可以催化超氧自由基形成过氧化氢, 而过氧化氢酶 (CAT) 则可以将过氧化氢催化生成氧和水. 结果表明, SOD 的加入无明显影响, 而 CAT 的加入会暂时中止光催化反应, 即有机物光催化降解过程与过氧化氢的生成有着密切的联系^[1]. 目前, 对光催化过程中过氧化氢生成的研究还很少, 原因之一可能是由于低浓度的过氧化氢难以准确测定^[2-6].

本文对各种光催化条件下过氧化氢的生成进行了研究. 选取甲醛作为代表化合物, 分别考察两种催化剂 (TiO_2 和 Pd/TiO_2) 以及三种光源 (黑光灯、杀菌灯和臭氧灯) 的光催化活性与过氧化氢生成的关系.

1 材料与方 法

1.1 试剂与材料

甲醛, 过氧化氢均为试剂级. 6W 紫外光源: 黑光灯 (BL), 波长范围: $300-380\text{nm}$ (FL6BL-B; Matsushita Electric Industrial Co., Ltd, Osaka); 杀菌灯 (GL), 波长 254nm (GL-6; Sankyo Denki Tokyo); 臭氧灯 (OL), 波长 185nm (UVL6DS; Sen Lights Co., Ltd, Osaka).

1.2 实验方法

光催化反应器为圆筒状反应器, 中心为石英玻璃保护管 ($\Phi 20\text{mm} \times 220\text{mm}$), 紫外灯置于石英管内, 固定催化剂 (制备方法参见文献 [1]和 [7]—[11]) 的耐热玻璃管置于石英管和反应器外壁之间, 反应器有效容积约为 $7.0 \times 10^{-5}\text{m}^3$. 反应器通过一个蠕动泵与一容器相连.

将一定浓度的 $5.0 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 甲醛水溶液放入容器中, 以 $1.08 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速循环. 实验起始时间以紫外灯打开起计, 按一定时间间隔取样分别测定 HCHO 和 H_2O_2 浓度.

1.3 分析方法

H_2O_2 采用商品试剂 Glucose B Test Wako (Wako Pure Chemical Industries, Ltd). 测定原理为: 溶液中过氧化氢在过氧化物酶作用下与加入的染料发生显色反应, 在 505nm 处测定其吸光度可通过计算得到过氧化氢浓度, 该方法可测定的过氧化氢最低浓度为 $2 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

HCHO 采用加入专用分析试剂 Formaldehyde Test Wako (Wako Pure Chemical Industries, Ltd) 显

2004 年 12 月 24 日收稿.

* 江苏省创新人才 (学术) 项目 (No. BK2004401). ** 通讯联系人, Tel: 0510-5881811, E-mail: huaz@sytu.edu.cn

色反应后，在 550 nm 处以分光光度法测定 (UVmini-124Q Shimadzu Tokyo).

2 结果与讨论

2.1 以黑光灯为光源时的光催化反应

图 1 为以黑光灯为光源时，以 TiO_2 和 Pd/TiO_2 为催化剂，水中过氧化氢生成浓度随时间的变化，以不用催化剂为对照。由图 1 可以看到，当不存在催化剂时，起始阶段过氧化氢生成量很少，在 180min 以后缓慢增加，实验结束时浓度为 $0.0015 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。而当催化剂存在时，过氧化氢显著生成，以 TiO_2 为催化剂，前 120min 过氧化氢浓度持续增加，最终保持在 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右，以 Pd/TiO_2 为催化剂，过氧化氢浓度在起始阶段就迅速升高，而且整个实验阶段都处于持续增加。结果表明，在以黑光灯为光源的光催化作用下，在水中确实可以生成过氧化氢，而以 Pd/TiO_2 为催化剂时生成的浓度高于以 TiO_2 为催化剂。

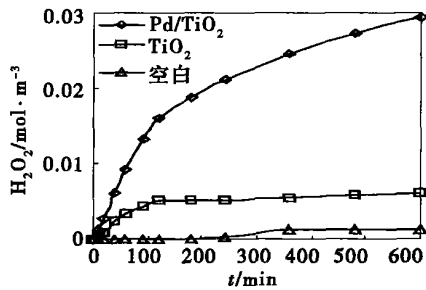


图 1 黑光灯照射下纯水中过氧化氢生成浓度随时间的变化

Fig 1 Formation of H_2O_2 from water by UV light or by photocatalyst under irradiation with UV light from a blacklight blue fluorescent lamp

图 2 为黑光灯条件下， $0.3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 甲醛溶液光催化降解过程中甲醛与过氧化氢浓度随时间的变化。即使光催化剂不存在时甲醛浓度也有所下降，表明甲醛能被紫外光分解。当光催化剂存在时，特别是在 Pd/TiO_2 条件下，甲醛的分解速度得到提高，另外，甲醛溶液中的过氧化氢的生成与纯水中的情形明显不同， TiO_2 和 Pd/TiO_2 催化剂生成的过氧化氢都低于纯水中生成的浓度（以反应 600min 计）。这一结果显示甲醛的降解会明显消耗体系中的过氧化氢。

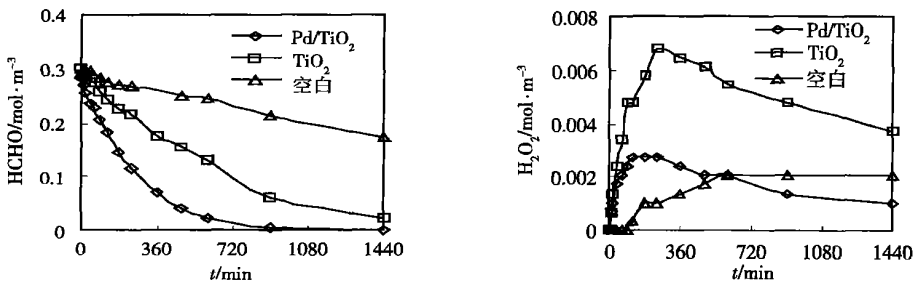


图 2 黑光灯照射下甲醛光催化降解过程及过氧化氢生成浓度随时间的变化

Fig 2 Decomposition of HCHO at an initial concentration of $0.3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ by UV light or photocatalyst irradiated with UV light from a blacklight blue fluorescent lamp

2.2 以杀菌灯为光源时的光催化反应

图 3 为以杀菌灯为光源时，分别以 TiO_2 和 Pd/TiO_2 为催化剂，水中过氧化氢生成浓度随时间的变化。可以看到，即使在没有催化剂时，也有大量的过氧化氢生成。比较 600min 时的结果可以发现，以杀菌灯为光源生成的过氧化氢浓度是黑光灯的 3—10 倍，其原因可能是由于杀菌等所发射出的紫外

光能量更高的缘故. 与黑光灯相类似的是, 以杀菌灯为光源时, 催化剂的存在可以加快过氧化氢的生成速度, 特别是 Pd/TiO₂为催化剂时提高的幅度更大.

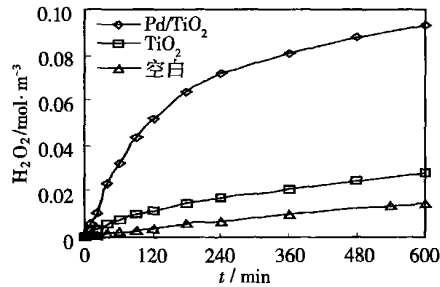


图 3 杀菌灯照射下纯水中过氧化氢生成浓度随时间的变化

Fig 3 Formation of H₂O₂ from water by UV light or by photocatalyst under irradiation with UV light from a germicidal lamp

图 4 为杀菌灯条件下 0.3 mol·m⁻³ 甲醛溶液光催化降解过程中甲醛与过氧化氢浓度随时间的变化. 结果与黑光灯条件的结果相似, 甲醛可以被杀菌灯单独分解, 但催化剂的存在可以促进降解速度, Pd/TiO₂的催化作用高于 TiO₂. 同样, 在甲醛降解过程中生成的过氧化氢浓度低于在纯水中生成的浓度 (图 4), 这再次证实了光催化生成的过氧化氢被甲醛分解所利用. 纯水中光催化生成过氧化氢浓度的条件依次为无催化剂 < TiO₂ < Pd/TiO₂, 与甲醛光催化条件的顺序相同, 表明甲醛分解速度与过氧化氢生成速度成正比关系.

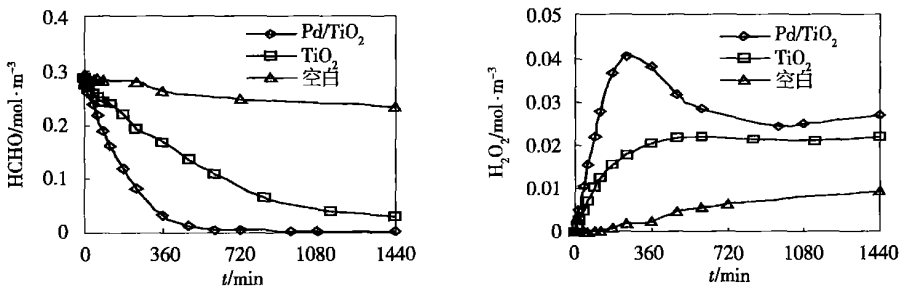


图 4 杀菌灯照射下甲醛光催化降解过程及过氧化氢生成浓度随时间的变化

Fig 4 Decomposition of HCHO at an initial concentration of 0.3 mol·m⁻³ by UV light or photocatalyst irradiated with UV light from a germicidal lamp

2.3 以臭氧灯为光源时的光催化反应

图 5 为以臭氧灯为光源时, 分别以 TiO₂和 Pd/TiO₂为催化剂, 水中过氧化氢生成浓度随时间的变化. 与黑光灯和杀菌灯为光源时不同的是, 没有光催化剂存在时, 其过氧化氢生成浓度最高, 在 60 min 时达到 0.16 mol·m⁻³. 这可能是因为臭氧灯照射下水中的氧形成臭氧后迅速地与水反应生成过氧化氢^[12]. 在光催化剂存在时, 过氧化氢浓度较低是因为过氧化氢生成以后也会被光催化分解, 也就是说, 过氧化氢的生成与分解反应是同时进行的, 因此, 最终过氧化氢浓度是生成与分解反应平衡的结果. 在本实验中, 没有光催化剂存在时, 迅速生成的过氧化氢由于催化分解作用缺失, 所以生成反应占优而达到较高浓度; 当存在催化剂时, 由于催化分解反应的存在而降低了水中的最终生成浓度. 总体比较, 在臭氧灯照射下生成的过氧化氢浓度要比黑光灯和杀菌灯高 2 倍以上.

图 6 为臭氧灯条件下, 0.3 mol·m⁻³ 甲醛溶液光催化降解过程中甲醛与过氧化氢浓度随时间的变化. 在所有催化剂条件下, 由于生成了足够的过氧化氢浓度, 甲醛几乎以同样速度被降解, 而且在 180 min 时几乎完全被降解. 与黑光灯和杀菌灯为光源时不同的是, 甲醛分解时生成的过氧化氢高于在纯水中生成的浓度, 其中以无催化剂时生成的浓度最高. 过氧化氢浓度先是升高达到一个最大值,

而当甲醛分解完成后逐渐下降，这一现象与甲醛的分解历程有关。

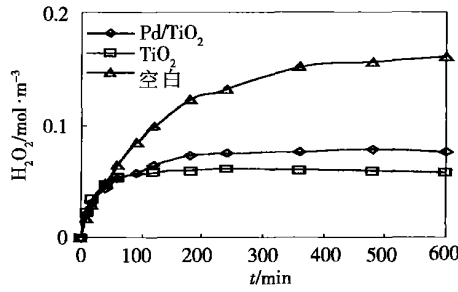


图 5 臭氧灯照射下纯水中过氧化氢生成浓度随时间的变化

Fig 5 Fomation of H₂O₂ from water by UV light or by photocatalyst under irradiation with UV light from an ozone lamp

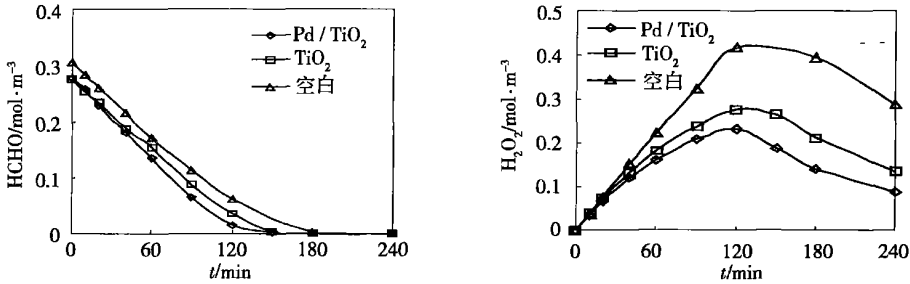


图 6 臭氧灯照射下甲醛光催化降解过程及过氧化氢生成浓度随时间的变化

Fig 6 Decmposition of HCHO at an initial concentration of 0.3 mol·m⁻³ by UV light or photocatalyst irradiated with UV light from an ozone lamp

2.4 甲醛分解速率与过氧化氢生成速率之间的相关性

根据以上结果，可以推测甲醛的降解与过氧化氢的生成之间存在着联系。但是，在甲醛光催化降解过程中，所观察到的过氧化氢浓度只是过氧化氢生成反应与被用于有机物分解的消耗反应的综合结果，难以评价此时过氧化氢生成速率与甲醛降解速率之间的关系。因此，我们将纯水中的过氧化氢生成初速度与甲醛分解初速度进行线性回归，可以得到以下方程：

$$y = 174.54x^2 + 0.3231x \quad R^2 = 0.9535$$

式中， y 为甲醛降解速率 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$)， x 为水中过氧化氢生成速率 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$)。

显然甲醛降解速率与过氧化氢生成速率之间成正比关系，表明光催化降解活性在很大程度上取决于光催化生成过氧化氢的能力。

3 结论

(1) 在 UV 或 UV 光催化剂作用下，紫外光波长愈短，从纯水生成过氧化氢的量和速率愈大，光源种类依次为：臭氧灯 > 杀菌灯 > 黑光灯。

(2) 当以杀菌灯或黑光灯为光源时，纯水体中生成的过氧化氢高于甲醛降解过程中生成的过氧化氢，表明过氧化氢被甲醛光催化降解所消耗。催化剂对过氧化氢生成速率与甲醛分解速率的影响依次为：Pd/TiO₂ > TiO₂ > 无催化剂。甲醛光催化分解速率与过氧化氢生成速率成正比，表明光催化降解活性在很大程度上取决于过氧化氢生成能力。

参 考 文 献

- [1] Wang S, Shiraishi F, Nakano K, A Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Decomposition of Formaldehyde in an Aqueous Solution [J]. *Chem. Eng. J.*, 2002, **87**: 261—271
- [2] Arslan I, Balcioglu A, Bahnenann D W, Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate Fenton/UV-A and T_D₂/UV-A Process [J]. *Dyes and Pigments*, 2000, **47**: 207—218
- [3] Fallmann H, Knutzler T, Bauer R, Makino S et al., Applicability of the Photo-Fenton Method for Treating Water Containing Pesticides [J]. *J. Catalysis Today*, 1999, **54**: 309—319
- [4] Hugu LM, Apak R, Demirci C, Modeling the Kinetics of UV/Hydrogen Peroxide Oxidation of Some Monocyclic and Trichlorophenols [J]. *J. Hazard. Mat.*, 2000, **77**: 193—208
- [5] Lunar L, Sicilia D, Rubio S et al., Degradation of Photographic Developers by Fenton Reagent: Condition Optimization and Kinetics for Methyl Oxidation [J]. *Water Res.*, 2000, **34**: 1791—1802
- [6] Nedeljkovic A, Kivijoki T, D₂ Speciation Precluding Mineralization of 4-Tertbutylpyridine Accelerated Mineralization via Fenton photo-assisted reaction [J]. *Water Res.*, 2000, **34**: 3277—3284
- [7] Matsuo K, Takeshita T, Nakano K, Formation of Thin Films by the Treatment of Amorphous Titanium with H₂O₂ [J]. *J. Crystal Growth*, 1990, **99**: 621—624
- [8] Xu JH, Shiraishi F, Photocatalytic Decomposition of Acetaldehyde in Air over Titanium Dioxide [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1999, **74**: 1096—1100
- [9] Wang S, Shiraishi F, Decompositions of Formaldehyde in Two Types of Photocatalytic Reactors—Effects of Film-Diffusional Resistance and Penetration of UV Light on Decomposition Rates [J]. *EcorEngineering*, 2002, **14**: 9
- [10] Fukunbara S, Shiraishi F, Nakano K, Characteristics of the Photocatalytic Reactor with an Annular Array of Glass Tubes Surrounding a Light Source. 1. Selection of a Light Source and Photocatalyst Support [J]. *CELSS J.*, 2001, **13**: 1—10
- [11] Fukunbara S, Shiraishi F, Characteristics of the Photocatalytic Reactor with an Annular Array of Glass Tubes Surrounding a Light Source. 2. Kinetic Analysis [J]. *CELSS J.*, 2001, **13**: 11—13
- [12] Beltran F J, Garcia-Araya J F, Acedo B, Advanced Oxidation of Atrazine in Water. II. Ozonation Combined with Ultraviolet Radiation [J]. *Water Res.*, 1994, **28**: 2165—2174

RELATIONSHIP BETWEEN PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF FORMALDEHYDE AND FORMATION OF HYDROGEN PEROXIDE

HUA Zhao-zhe¹ CHEN Jian¹ SHIRAISHI Fumihide² NAKASAKO Tsigunori² WANG Xin-peng²

(1 Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036;

2 Department of Biochemical Engineering and Science, Kyushu Institute of Technology, Kawazu, Izuka 820-8502, Japan)

ABSTRACT

To characterize the photocatalytic reaction more clearly, HCHO in water has been decomposed using T_D₂ or Pd/T_D₂ irradiated with three types of UV lamps (blacklight blue fluorescent lamp, BL, germicidal lamp, GL, and ozone lamp, OL) and the concentration of H₂O₂ formed in parallel has been studied by introducing an enzymatic method in order to accurately measure a low concentration of H₂O₂. UV light with a shorter wavelength produces a larger amount of H₂O₂ at a higher rate. Irradiation with UV light from the OL produces H₂O₂ at a concentration of more than 50 mmol·m⁻³ in both the presence and absence of the photocatalyst because the UV light with a wavelength of 185 nm can also produce H₂O₂ via the formation of ozone from water and dissolved oxygen. The H₂O₂ concentration measured in the HCHO decomposition is higher than that formed from only water by UV light or by the photocatalyst under UV-irradiation. This relation is reversed with the BL and GL. In every light source, the rates of decomposition and formation of H₂O₂ are increased by depositing Pd on T_D₂. The rate of decomposition of HCHO in the presence of the photocatalyst is directly proportional to the rate of H₂O₂ formed from only water by UV light or by the photocatalyst under UV-irradiation, indicating that the photocatalytic activity is closely related to the capability of the photocatalyst to form H₂O₂.

Keywords hydrogen peroxide, photocatalytic reaction, formaldehyde, titanium oxide