

Regeneration Methods of Deactivated Photocatalyst: A Review

Xiaoju Yan^{1*}, Lizheng Li²

¹College of Hydrology and Water Resources, Hohai University, Nanjing Jiangsu

²China CMCU Engineering Corporation, Chongqing

Email: *wshyxj@126.com

Received: Oct. 9th, 2015; accepted: Oct. 20th, 2015; published: Oct. 23rd, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The deactivation problem of photocatalyst prohibits the industrial application of photocatalysis technology. Therefore, the regeneration methods of the deactivated photocatalyst are essential. Among the domestic and foreign literatures, this article reviews the regeneration methods of the deactivated photocatalyst such as calcinations, cleaning, oxidation reduction and resin adsorption, etc. The regeneration effects and the key techniques of each regeneration methods are also studied. Moreover, the repeatability of the regeneration methods is also important, since an effective regeneration method should maintain a relative high regeneration rate after ever regeneration process. However, this character of the regeneration methods is hardly studied in recent studies.

Keywords

Photocatalyst, Regeneration Method, Repeatability

失效光催化剂的再生方法综述

严晓菊^{1*}, 李力争²

¹河海大学水文水资源学院, 江苏 南京

²中机中联工程有限公司, 重庆

Email: *wshyxj@126.com

*通讯作者。

收稿日期: 2015年10月9日; 录用日期: 2015年10月20日; 发布日期: 2015年10月23日

摘要

光催化剂失效问题是光催化技术工业化应用的一个瓶颈问题, 光催化剂失效后的再生处理则非常重要。文章综述了国内外文献中失效光催化剂的各种再生方法, 如煅烧、清洗、氧化还原、树脂吸附等, 并综述了各种再生方法的再生效果及技术关键。另外, 一种有效的再生方法应该在每次再生后都保持较高的光催化活性恢复率, 所以考察再生方法的可重复性也很重要, 但国内外文献中相关研究相对较少。

关键词

光催化剂, 再生方法, 可重复性

1. 引言

高级氧化技术能够产生活性极强的自由基, 将难降解有机物氧化分解成小分子物质, 甚至直接矿化为 C_2O 和 H_2O 。高级氧化技术主要包括 UV/ H_2O_2 、臭氧氧化、芬顿试剂法、光催化氧化、超声催化氧化法、超临界水氧化法等。在众多高级氧化技术中, 光催化技术因其具有选择性小、矿化度高、无二次污染、操作条件容易控制、尤其可以利用太阳光作为光源, 尤为引起人们的关注。

但光催化剂失效及再生问题是光催化技术实际应用中的一个主要问题, 所以针对该方面的研究很有意义。但与研究提高光催化剂催化效率、提高光催化剂可见光活性的文献相比, 研究光催化剂失效以及再生的文献却相对较少[1]。本文对国内外文献中关于失效光催化剂的再生方法划分为煅烧、清洗、氧化、树脂吸附四种方法, 针对各种再生方法的再生效果及技术关键进行了综述。

2. 再生方法

2.1. 煅烧

煅烧再生方法是一种常见的光催化剂再生方法, 可以在较高的温度下将导致光催化剂失效的吸附在光催化剂表面的反应中间产物等燃烧掉, 也经常应用于其他催化剂的再生中。煅烧再生方法的关键是选取合适的煅烧温度。Joana T. C. [2]采用 Hombikat UV100 和 H600、S450 三种光催化剂降解环己烷, 以 $400^\circ C$ 在空气中煅烧失效的光催化剂 Hombikat UV100 和 H600, 发现由于表面吸附了热稳定性很强的碳酸盐和羧酸盐, 导致煅烧再生无效, 但同样再生煅烧温度下就能够再生 S450, 发现是由于 S450 表面的污染物与其他光催化剂不同, 且该污染物热稳定性较低。所以必煅烧再生。

Cao L.等[3]针对降解甲苯后失效的光催化剂采用程序升温氧化技术(TPO)分析失效光催化剂的表面, 失效光催化剂表面有三个峰, 分别为 $280^\circ C$ 、 $360^\circ C$ 、和 $420^\circ C$, 说明有不同的碳化合物存在于失效光催化剂表面, 并且 $420^\circ C$ 能够将所有的碳化合物燃烧干净。然后对失效光催化剂采用 $350^\circ C$ 和 $420^\circ C$ 两种煅烧温度进行煅烧再生试验, 试验发现 $350^\circ C$ 的煅烧温度下只能实现光催化剂的部分再生, 而 $420^\circ C$ 的煅烧温度下能够实现光催化剂的完全再生。该试验结果与 TPO 技术分析结果一致。

Raquel P.等[4]采用 $TiO_2/M-MCM-41$ ($M=Cr$ 或 Ce) 在 UV-A 和可见光下降解 H_2S , 由于 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} , 并且硫化物沉积在光催化剂表面占领活性位导致光催化剂失效。针对失效的光催化剂 20% $TiO_2/Cr-MCM-41$ 采用 TG-MS 分析, 发现硫化物(SO 、 SO_2)在 $460^\circ C$ 具有最大值, 说明通过 $460^\circ C$ 煅烧能够将硫化物分解。

Sujaree K.等[5]采用自制的光催化剂在可见光下降解有机染料甲基橙, 失效后的光催化剂采用煅烧的方法再生。由于煅烧温度高于 250℃会影响光催化剂的可见光活性, 且煅烧高于 350℃会导致 N-甲基吡咯烷酮烧结, 使比表面积下降、颗粒尺寸增大, 所以试验采用了 200℃和 250℃进行再生, 但试验结果发现不能完全恢复光催化活性。该试验结果与 TGA 分析结果相吻合, 因为 TGA 分析发现碳化合物沉积在光催化剂表面导致光催化剂失效, 并且需要 420℃以上才能够去除沉积碳, 所以 200℃和 250℃的煅烧温度过低导致煅烧再生不能完全恢复光催化活性。

但由于过高的煅烧温度会导致光催化剂晶型从锐钛矿变为金红石, 并使纳米 TiO₂ 烧结聚集[3], 所以在一些制备光催化剂再生过程中, 会有一些研究者采用制备温度进行再生[3] [6]。如 Cao L.等[3]针对失效的 TiB 和 TiC 分别采用制备温度 350℃和 420℃在空气中煅烧 2 h 进行再生, 但发现 350℃的煅烧温度过低, 没有实现完全再生。Jorge M.等[6]针对失效的光催化剂采用制备温度 450℃在空气中煅烧 3 h 进行再生, 在第一次再生后, 光催化活性基本完全恢复, 说明煅烧温度比较适宜, 但在第二次煅烧再生后, 光催化活性略有降低, 作者认为可能是沉积在光催化剂表面的碳没有完全去除, 或者煅烧对光催化剂表面性质产生了影响。

确定煅烧温度时可采用 TPO 或 TGA 分析技术, 确定去除光催化剂表面的污染物所需的温度, 并考虑煅烧温度对光催化剂表面性质的影响, 结合试验分析最终确定合理的煅烧温度。如果只有较高的煅烧温度才能去掉光催化剂表面的污染物, 而较高的煅烧温度对光催化剂表面性质影响较大, 降低光催化活性, 则不适宜采用煅烧方法进行再生。

2.2. 清洗

清洗也是一种常用的光催化剂再生方法, 通过清洗将吸附在光催化剂表面的污染物去除。清洗方法包括单纯水洗, 超声清洗以及采用清洗液进行清洗, 如碱洗, 有机溶剂清洗等。清洗再生相对比较简单, 易于操作。

选择清洗方法时关键需要考虑光催化剂表面的污染物性质, 如在 Seree T.等[7]采用 TiO₂ 降解 Cr(VI) 的试验中, 由于 Cr(OH)₃ 吸附在光催化剂表面导致光催化剂失效, 所以选用 NaOH 溶液进行清洗, 并考察了 NaOH 溶液浓度对清洗效果的影响, 发现 3M NaOH 的清洗效果最好, 能够恢复光催化活性。Sun R.等[1]采用 TiO₂ 薄膜降解八甲基三硅氧烷的试验中, SiO_x 沉积在 TiO₂ 薄膜表面导致光催化剂失效, 发现采用 pH > 12 的 NaOH 溶液处理约 20 min 能够完全去除表面的 SiO_x, 再生后催化活性与新 TiO₂ 薄膜相当。

降解不同目标物的光催化剂在清洗再生过程中, 由于污染物在光催化剂表面的吸附强度不同, 再生效果也会有所不同。Alexandre V. V.等人[8]采用负载型 TiO₂ 降解二乙基硫醚过程中, 失效的光催化剂采用直接清水清洗能够完全恢复活性。但 Gandhi V. G. [9]采用 TiO₂ 降解邻苯二甲酸的过程中, 失效的光催化剂采用清水清洗与甲醇清洗相结合的方式, 仍然没有取得较好的再生效果, 主要是由于光催化剂表面吸附的污染物具有很强的吸附性, 较难通过清洗去除。

超声波清洗再生是一种很有效的清洗再生方式, 适合于纳米光催化剂的再生, 能够加强清洗的效果。Jing L.等[10]在采用纳米 ZnO 和 TiO₂ 降解 n-C₇H₁₆ 和 SO₂ 的试验中, 采用去离子水超声波清洗, 失效的光催化剂基本完全恢复了活性。超声波清洗还可以与清洗液清洗相结合, Yang W. [11]等采用 TiO₂-rGO/ASC 光催化剂在可见光下去除 NO, 在对失效的光催化剂采用超声波加氨水清洗再生, 新光催化剂的 NO 转化率为 71.89%, 超声波加氨水清洗再生后 NO 转化率为 63.72%, 再生效果优于热再生、超声水洗、和热蒸汽再生。

可见, 由于光催化剂表面的污染物质不同, 所以针对不同的失效光催化剂最佳清洗方法也会有所不

同。另外, 超声波辅助清洗与清洗剂清洗相结合能够提高清洗效果, 是一种较为有效的清洗再生方式。

2.3. 氧化法

采用氧化的方法去除光催化剂表面的污染物, 进而恢复光催化剂的活性, 统称为氧化法。

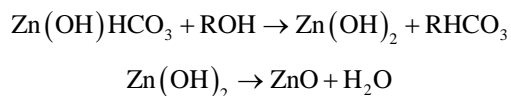
氧化法中紫外照射的方法比较常用, 该方法可以直接在反应器内进行, 比较方便易行。如 Jeong M. [12] 采用 TiO_2 降解甲苯, 针对失效的光催化剂在 70% 相对湿度下采用 UV 照射 2000 min, 发现再生后的光催化剂光催化活性完全恢复。Li X. 等 [13] 采用 TiO_2 降解 H_2S , 光催化剂失效后采用波长为 185 nm 的臭氧灯照射 48 h, 发现光催化剂完全恢复活性。Thevenet F. 等 [14] 采用负载型 TiO_2 降解乙炔, 失效的光催化剂通过紫外照射再生 80% 吸附在光催化剂表面的酸矿化为 CO_2 , 实现光催化剂的再生。Jeong J. 等 [15] 采用负载型 TiO_2 降解甲苯, 光催化剂失效后, 采用五种方法进行再生, 对比再生结果。再生方法分别为开紫外灯通入潮湿空气, 开紫外灯通入干燥空气, 开紫外灯通入潮湿氮气, 关紫外灯通入干燥含有臭氧的空气, 关紫外灯通入潮湿空气。试验结果表明: 开紫外灯通入潮湿空气和干燥空气以及关紫外灯通入臭氧均取得了很好的再生效果, 但关紫外灯通入潮湿空气和开紫外灯通入潮湿氮气的再生效果不佳。

还可以通过加入氧化剂的方法实现失效光催化剂的氧化再生。最常加入的氧化剂是 H_2O_2 , Gandhi V. G. 等 [9] 的试验中, 采用 TiO_2 降解邻苯二甲酸, 1 g 失效的光催化剂用 10 ml 30% H_2O_2 搅拌 1 h 进行再生, 实现了光催化剂完全再生, 活性与新鲜的光催化剂相同。也可以采用 H_2O_2 与紫外照射相结合的方法, 如 Miranda-Garcia N. 等 [16] 采用负载型 TiO_2 降解 15 种水中难降解污染物, 针对失效的光催化剂采用 1 M H_2O_2 与紫外照射相结合的方式, 照射时间为 8 h, 与 3 M NaOH 清洗 1 h、3 M NH_4OH 清洗 1 h、热处理 400°C 180 min 相比, H_2O_2 与紫外照射相结合的再生方法的再生效果最佳。

臭氧也是一种较常加入的氧化剂, Jeong J. 等 [15] 采用负载型光催化剂降解甲苯, 加入臭氧对失效的光催化剂进行再生, 发现臭氧能够有效降解 TiO_2 表面的中间产物, 实现光催化剂的再生。

2.4. 树脂吸附

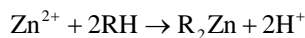
Li Y. 等 [17] 采用纳米 ZnO 降解甲基橙, 失效的光催化剂和离子交换树脂和水混合一定时间, 通过以下反应实现光催化剂的再生:



沉积在光催化剂表面的无机沉淀通过以下反应被去除:



水中的可溶 Zn^{2+} 通过离子交换反应回收利用:



试验结果表明, 离子交换树脂吸附法能够将失效的光催化剂完全再生。

3. 再生方法的可重复性问题

有效的再生方法应该具有较好的可重复性, 即在每次再生后都保持较高的光催化活性恢复率。一些研究者也针对再生方法的可重复性问题进行了研究。

Yang W. [11] 等采用 TiO_2 -rGO/ASC 光催化剂在可见光下去除 NO, 新的光催化剂 NO 转化率为 71.89%。失效后的光催化剂分别经热再生、超声水洗、超声氨水清洗、热蒸汽再生四种再生方法再生, 再生后 NO 转化率分别为 52.42%、59.95%、63.72%、62.23%。其中热蒸汽再生方法成本较低且较为有效, 所以进一

步考察热蒸汽再生方法的再生次数对再生效果的影响, 发现 NO 转化率随再生次数增加分别为 62.23%、58.87%、54.23%、55.72%、54.02%。可见在前三次再生后, NO 转化率均略有下降, 但在第四次和第五次再生后, NO 转化率基本稳定在 55% 左右, 说明该再生方法具有一定的稳定性和可重复性。

Shavisi Y. [18]等采用 TiO₂/LECA 光催化剂降解污水中的工业污染物, 光催化剂失效后按照水洗、曝气清洗、3 g/L NaCl 溶液浸泡 3 h、250℃ 热处理 30 min 四个步骤进行再生。试验考察了再生次数对光催化剂活性的影响, 试验共再生 3 次, 发现每次再生后光催化活性都会降低 14% 左右, 新的光催化剂氨氮去除率接近 100%, 但再生 3 次后, 氨氮去除率低于 60%。分析认为再生后光催化剂表面吸附能力的降低和活性位的减少是导致光催化活性降解的主要原因, 也说明该种再生方法的可重复性较差。

由以上的研究可见, 确定一种有效的再生方法时, 考察再生方法的可重复性与考察再生方法的光催化活性恢复率同样重要, 但国内外文献中关于光催化剂再生方法的研究中, 对再生方法的可重复性的研究相对较少, 应该在以后的研究中加以重视, 不仅对比研究各种再生方法的再生效果, 也应对比研究各种再生方法的可重复性问题。

4. 总结

综述了国内外文献中关于失效光催化剂的再生方法以及再生效果。煅烧再生方法最重要的是选取合适的煅烧温度, 如果温度过低, 光催化剂表面的污染物没有被去除, 再生效果较差, 但温度过高, 又会导致光催化剂晶型的变化以及纳米 TiO₂ 烧结聚集, 影响表面性质。清洗再生方法最重要的是要结合污染物的性质选取合适的清洗剂, 超声清洗也是一种有效的清洗方法。氧化再生方法可以考虑紫外照射与加入氧化剂相结合, 提高再生效果。

在考察再生方法的再生效果同时, 再生方法的可重复性也同样重要, 但相关研究相对较少, 在之后的研究中应该加以重视。

致 谢

本文由国家自然科学基金(51208172)和中国博士后基金(2014M551496)资助。

参考文献 (References)

- [1] Sun, R., Nakajima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K. (2003) Decomposition of gas-phase octamethyltrisiloxane on TiO₂ thin film photocatalysts—Catalytic activity, deactivation, and regeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **154**, 203-209. [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00322-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00322-2)
- [2] Joana, T.C., Jacob, A.M. and Guido, M. (2010) Photocatalytic oxidation of cyclohexane by titanium dioxide: Catalyst deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, **273**, 199-210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.015>
- [3] Cao, L., Gao, Z., Suib, S.L., et al. (2000) Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: Studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis*, **196**, 253-261. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.2000.3050>
- [4] Raquel, P., Maria, C.C., Benigno, S., et al. (2008) H₂S photodegradation by TiO₂/M-MCM-41 (M = Cr or Ce): Deactivation and by-product generation under UV-A and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, **84**, 643-650. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.020>
- [5] Sujaree, K. and Burtrand, I.L. (2010) Deactivation and regeneration of visible light active brookite titania in photocatalytic degradation of organic dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **210**, 162-167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.12.018>
- [6] Jorge, M., Josafat, G., Claudio, F. and Sergio, C. (2006) The photocatalytic application and regeneration of anatase thin films with embedded commercial TiO₂ particles deposited on glass microrods. *Applied Surface Science*, **252**, 3600-3608. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.045>
- [7] Seree, T. and Winai, L. (2005) Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium. *Journal of Hazardous Materials*, **124**, 53-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.027>
- [8] Alexandre, V.V., Evgueni, N.S., Claude, L. and Panagiotis, G.S. (2003) TiO₂ reactivation in photocatalytic destruction

- of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, **44**, 25-40. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00007-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00007-9)
- [9] Gandhi, V.G., Mishra, M.K. and Joshi, P.A. (2012) A study on deactivation and regeneration of titanium dioxide during photocatalytic degradation of phthalic acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**, 1902-1907. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00007-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00007-9)
- [10] Jing, L., Xin, B., Yuan, F., et al. (2004) Deactivation and regeneration of ZnO and TiO₂ nanoparticles in the gas phase photocatalytic oxidation of *n*-C₇H₁₆ or SO₂. *Applied Catalysis*, **275**, 49-54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2004.07.019>
- [11] Yang, W., Li, C., Wang, L., Sun, S. and Yan, X. (2015) Solvothermal fabrication of activated semi-coke supported TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts and application for NO removal under visible light. *Applied Surface Science*, **353**, 307-316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.140>
- [12] Jeong, M., Park, E.J., Seo, H.O., et al. (2013) Humidity effect on photocatalytic activity of TiO₂ and regeneration of deactivated photocatalysts. *Applied Surface Science*, **271**, 164-170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.155>
- [13] Li, X., Zhang, G. and Pan, H. (2012) Experimental study on ozone photolytic and photocatalytic degradation of H₂S using continuous flow mode. *Journal of Hazardous Materials*, **199-200**, 255-261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.006>
- [14] Thevenet, F., Guillard, C. and Rousseau, A. (2014) Acetylene photocatalytic oxidation using continuous flow reactor: Gas phase and adsorbed phase investigation, assessment of the photocatalyst deactivation. *Chemical Engineering Journal*, **244**, 50-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.038>
- [15] Jeong, J., Sekiguchi, K. and Sakamoto, K. (2004) Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: Comparison of three UV sources. *Chemosphere*, **57**, 663-671. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.037>
- [16] Miranda-Garcia, N., Suarez, S. and Maldonado, M.I. (2014) Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. *Catalysis Today*, **230**, 27-34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.048>
- [17] Li, Y., Jiao, Z., Yang, N. and Gao, H. (2009) Regeneration of nano-ZnO photocatalyst by the means of soft-mechanochemical ion exchange method. *Journal of Environmental Sciences Supplement*, **21**, S69-S72. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60040-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60040-1)
- [18] Shavisi, Y., Sharifnia, S. and Zendezhaban, M. (2014) Application of solar light for degradation of ammonia in petrochemical wastewater by a floating TiO₂/LECA photocatalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 2806-2813. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.011>