

有机污染物半导体多相光催化氧化机理 及动力学研究进展

郑红 汤鸿霄 王怡中

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要

本文系统总结了有机污染物半导体多相光催化氧化机理及动力学研究进展现状, 阐述了几种特定有机污染物的光催化氧化机理, 并对有关机理方面进一步研究的必要性和方向进行了探讨。

关键词: 有机污染物 半导体 光催化氧化 机理 动力学

前言

半导体多相光催化法是近年来日益受重视的污染治理新技术, 它在废水净化和处理中所发挥的巨大潜能已有很多评述性文献所报导^[1~10]。以半导体粉末为催化剂光催化氧化水中的有机污染物在近十几年来中受到了广泛的关注, 许多研究工作者在有机物光催化氧化方面进行了大量的研究工作, 发现卤代脂肪烃^[11~14]、卤代芳烃^[15~23]、有机酸类^[24~31]、染料^[32~36]、硝基芳烃^[37~40]、取代苯胺^[41~43]、多环芳烃^[44, 45]、杂环化合物^[46~47]、烃类^[48~50]、酚类^[51~54]、表面活性剂^[55~57]、农药^[58~60]等都能有效地进行光催化反应, 除毒、脱色、生成无机小分子物质, 最终消除其对环境的污染。其中在光催化氧化机理和动力学研究等基础理论方面所进行的工作也取得了很大的进展, 本文对这方面的研究成果进行了系统的总结, 重点在于阐述光催化氧化机理、动力学及提高光催化氧化效率的途径和理论依据。

一、半导体颗粒光催化机理

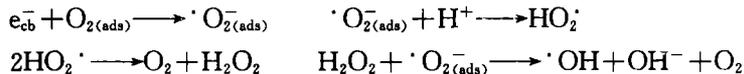
1. 半导体的催化特性

“光催化”这一术语的本身就意味着光化学与催化剂二者的有机结合, 因此光和催化剂是引发和促进光催化氧化反应的必要条件。半导体材料之所以能作为催化剂, 是由其自身的光电特性所决定的。根据定义, 半导体粒子含有能带结构, 通常情况下是由一个充满电子的低能价带和一个空的高能导带构成, 它们之间由禁带分开。当用能量等于或大于禁带宽度的光照射半导体时, 其价带上的电子被激发, 越过禁带进入导带, 同时在价带上产生相应的空穴(见图1)。与金属不同的是, 半导体粒子的能带间缺少连续区域, 因而电子-空穴对的寿命较长。在半导体水悬浮液中, 在电场的作用下电子与空穴分离并迁移到粒子

表面的不同位置,从而参与加速氧化还原反应,还原和氧化吸附在表面上的物质。光致空穴有很强的得电子能力,可夺取半导体颗粒表面有机物或溶剂中的电子,使原本不吸收光的物质被活化氧化,而电子受体则可以通过接受表面上的电子而被还原^[61]。迁移到表面的光致电子和空穴既能参与加速光催化反应,同时也存在着电子与空穴复合的可能性,如果没有适当的电子和空穴俘获剂,储备的能量在几个毫微秒之内就会通过复合而消耗掉。而如果选用适当的俘获剂或表面空位来俘获电子或空穴,复合就会受到抑制,随即的氧化还原反应就会发生。因此电子结构、吸光特性、电荷迁移、载流子寿命及载流子复合速率的最佳组合对于提高催化活性是至关重要的。由于光致空穴和电子的复合在 ns 到 ps 的时间内就可以发生,从动力学观点看,只有在有关的电子受体或电子供体预先吸附在催化剂表面时,界面电荷的传递和被俘获才具有竞争性。在半导体水悬浮液中,OH⁻、水分子及有机物本身均可以充当光致空穴的俘获剂,反应如下:



光致电子的俘获剂主要是吸附于 TiO₂ 表面上的氧。它既可抑制电子与空穴的复合,同时也是氧化剂,可以氧化己羟基化的反应产物^[62],是表面羟基的另一个来源:



氘同位素试验^[63]和 ESR^[64,65]研究均已证明,OH[·] 是活性化合态,是光催化氧化主要的氧化剂,可以氧化包括生物难以转化的各种有机物并使之矿化,对作用物几乎无选择性,对光催化氧化起决定性作用。

2. 特定时间段的主要反应过程

Martin, S. T. 等人^[66,67]基于激光脉动光解测定,对 TiO₂ 表面总的多相光催化机理建议如下:

主要过程	特定时间
电荷载流子的产生: $TiO_2 + h\nu (E \geq E_{bg}) \longrightarrow h_{vb}^+ + e_{cb}^-$	快(fs) (1)
电荷载流子的俘获: $h_{vb}^+ + \equiv Ti^N OH \longrightarrow \{\equiv Ti^N OH^{\cdot +}\}^+$	快(10ns) (2)
$e_{cb}^- + \equiv Ti^N OH \rightleftharpoons \{\equiv Ti^N OH\}$	轻度俘获(100ps) (动力学平衡) (3a)
$e_{cb}^- + \equiv Ti^N \longrightarrow \equiv Ti^{\cdot -}$	深度俘获(10ns) (不可逆) (3a)
电荷载流子的复合: $e_{cb}^- + \{\equiv Ti^N OH^{\cdot +}\}^+ \longrightarrow \equiv Ti^N OH$	慢(100ns) (4)

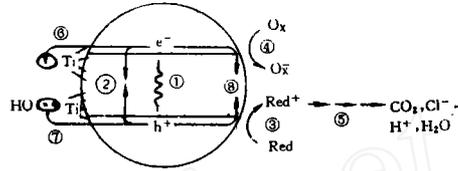
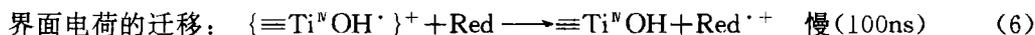


图1 半导体光电化学初始阶段机理

- ①光致电荷载流子的生成
- ②半导体内电荷载流子的复合发热
- ③价带空穴参与的初始氧化反应
- ④导带电子参与的初始还原反应
- ⑤进一步的热力学(水解或与活性氧反应)和光催化反应产生矿化产物
- ⑥表面空轨道俘获导带电子产生 Ti(Ⅱ)
- ⑦表面 TiOH 俘获价带空穴
- ⑧表面俘获载流子的复合



式中 $\equiv\text{TiOH}$ 代表与水配位形成的羟基化表面^[68], e_{cb} 是导带电子, e_{tr}^- 是俘获的导带电子, $h\nu$ 是价带空穴, Red 是电子供体(即还原剂), Ox 是电子受体(即氧化剂), $\{\equiv\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^{\cdot+}\}^+$ 是界面俘获价带空穴, $\{\equiv\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}$ 是界面俘获导带电子。方程 3a 的动力学平衡代表导带边界电子可逆的轻度俘获,室温下存在 e_{tr}^- 最终迁回至导带的可能性。

按照图 2 的光照机理,界面电荷迁移总的量子产率由两个主要过程决定,即电荷载流子的复合与俘获间竞争($\text{ps} \sim \text{ns}$)及俘获的载流子的复合与界面电荷迁移间的竞争($\mu\text{s} \sim \text{ms}$)。提高电荷载流子的复合寿命或界面电子迁移速率常数可以提高稳态光解量子产率。

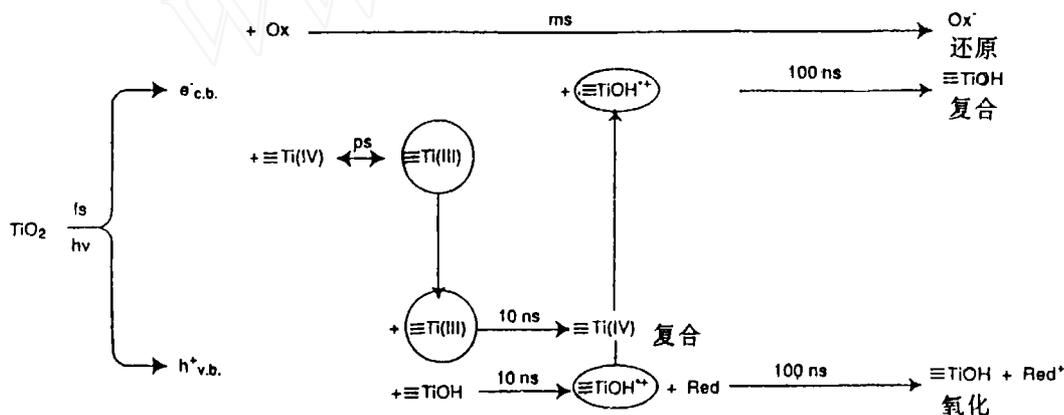
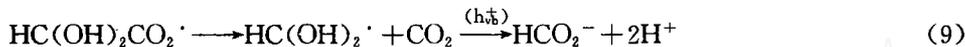
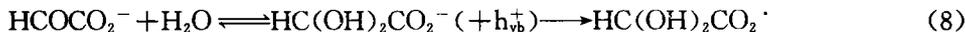


图 2 半导体光电化学初始阶段机理动力学

最初 10ns 内主要是 $\equiv\text{Ti}(\text{III})$ 参与复合,10ns 后价带空穴结合成寿命较长的 $\equiv\text{TiOH}^{\cdot+}$ 。在 100ns 时间段内,由于与导带电子复合或物质氧化重新形成 $\equiv\text{TiOH}$ 。

在这一总的机理中,假设物质没有进行直接的空穴氧化,氧化只是通过表面羟基($\equiv\text{TiOH}^{\cdot+}$) (即俘获空穴)来进行的。然而在某些情况下还要进行具体的分析。文献中一些人^[14,24,30]认为氧化既可通过表面键合羟基的间接氧化(粒子表面俘获的空穴氧化),又可在俘获前在粒子内或颗粒表面经价带空穴直接氧化。卤代芳烃化合物光催化降解期间测得的中间产物是典型的羧代产物^[15,16,17-19],这一结果支持 OH^{\cdot} 是光活化 TiO_2 表面主要的氧化剂;ESR 研究也证实了光照 TiO_2 水溶液中 OH^{\cdot} 和 H_2O_2 的存在^[69-71]。Mao 等人^[14]已发现氯代乙烷的氧化速率与有机物 C-H 键强度有关,这表明 OH^{\cdot} 去氢是氧化过程的决定速率因素;降解速率与表面吸附有机污染物浓度之间很好的相关性^[11,26-28,51,72-74]也表明 OH^{\cdot} 或俘获空穴是界面直接可利用物质;糠醛在 ZnO 悬浮液中的羧代在单相溶液中也存在^[75]。另一方面,Mao 等人^[14]已观察到三氯乙酸和乙二酸在二氧化钛表面主要经 Photo-Kolbe 过程由价带空穴氧化。应该注意到,这些化合物没有 OH^{\cdot} 可去除的 H 原子。同样,Draper 和 Fox^[76]没有发现 2,4,5-三氯酚、N,N,N',N'-四甲基-对-次苯二胺及三蒎烯在 TiO_2 敏化反应中 OH^{\cdot} 的诱导物。Carraway 等人^[24]已证明了紧密键合在半导体表面的电

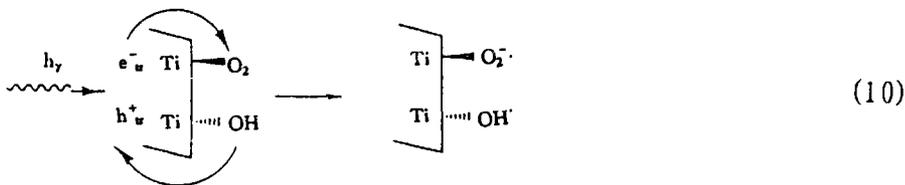
子供体如甲酸盐、乙酸盐和乙醛酸的直接空穴氧化。以乙醛酸氧化为例,其光催化氧化表现为经过直接空穴氧化形成甲酸盐初始中间产物,反应如下:



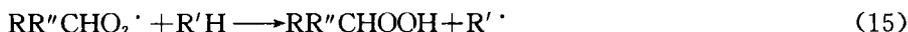
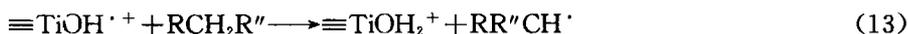
Grabner 等人^[77]已使用时间分辨吸收光谱显示了苯酚光催化氧化反应中苯自由基和 $\text{Cl}_2^{\cdot -}$ 自由基的生成。认为 $\text{Cl}_2^{\cdot -}$ 是由 Cl^- 经直接空穴氧化形成的;Richard^[78]认为 4-羟基苯乙醇在 ZnO 或 TiO_2 表面光催化氧化时空穴和羟基自由基同时起作用,只是在不同的选择位进行而已;Yunfu Sun 等人^[30]认为在 2,4-D 光催化氧化过程中, $\text{pH} \sim 3$ 时主要是空穴氧化起作用,而在 pH 低于或高于 3 时, OH^\cdot 氧化起主要作用。

3. 可反应的氧化化合态的形成

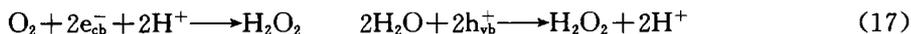
存在空气时光照 TiO_2 表面,如果存在合适的电子供体如乙酸盐,经导带电子双氧还原形成 H_2O_2 ,机理如下^[24,29,32]:



存在有机俘获剂时,通过下列过程可形成有机过氧化物及更多的 H_2O_2 ^[24,29]:



式中 $\text{RR}''\text{CH}_2$ 是一般的有机电子供体,具有可去除的氢原子, $\text{RR}''\text{CH}^\cdot$ 是 $\text{RR}''\text{CH}_2$ 氧化形成的自由基中间产物。如前所述,作为主要电子接受体的 O_2 ,经过双电子还原,由上述机理形成 H_2O_2 。Genscher 和 Heller^[79~81]已表明在半导体光催化过程中,电子迁移到 O_2 可能是速率限定步骤,因而这一过程显得更为重要。经过 $h\nu_{\text{h}}$ 与吸附的 H_2O 、 H_2O_2 或表面钛醇基($\equiv\text{TiOH}$)反应,在 TiO_2 表面形成 OH^\cdot 。这些过程见图 3。 H_2O_2 也可作为直接电子受体或均裂作为 $\cdot\text{OH}$ 的直接来源参与有机物的氧化。然而,由于电子空穴对的氧化还原电位, H_2O_2 在好氧水溶液中的形成理论上通过下列两个不同的途径:



Hoffmann 等人^[32]及 Kormann 等人^[29]已表明,在各种低分子量化合物氧化期间, H_2O_2 形成的量子产率按 Langmuir-Hinshelwood 方程式形式显著依赖于 O_2 分压。这些结果表明 H_2O_2 主要由吸附氧经导带电子还原而产生。Hoffmann 等人^[32]已利用 ^{18}O 同位素标记试验表明羧酸在 ZnO 悬浮液中光催化氧化反应期间生成的 H_2O_2 中所有的氧(如 H^{18}O

^{18}OH)都来自导带电子还原的双氧(如 $^{18}\text{O}_2$),无氧存在时没测到 H_2O_2 。

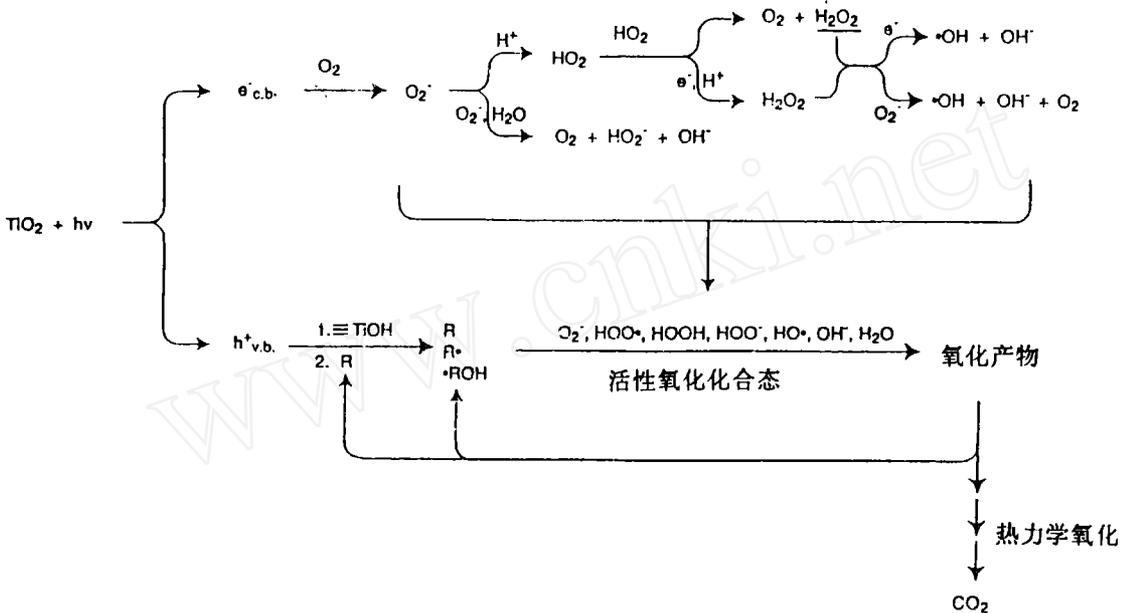
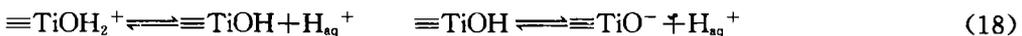


图3 半导体光电化学机理中活性氧化化合态的形成及参与的次级反应

二、半导体光催化反应动力学

1. 半导体金属氧化物的界面化学

电子供体和电子接受体与半导体金属氧化物的相互作用从某种程度上说是由该种化合物固有的界面化学决定的^[68]。水中悬浮的金属氧化物由于其表面离子的配位不饱和,在水溶液中与水配位,水发生离解吸附而生成羟基化表面。表面羟基在溶液中可发生质子迁移,表现出两性表面特性及相应的电荷^[82,83]。在滴定试验中,金属氧化物悬浮物以简单的双质子的形式起作用^[84~86]。对 TiO_2 而言,主要的两性表面官能团是 $\equiv\text{TiOH}$ 。已知 TiO_2 表面的羟基具有下面的酸-碱平衡:



$$K_{\text{s}1}^* = \{\equiv\text{TiOH}\}[\text{H}^+]/\{\equiv\text{TiOH}_2^+\} \quad K_{\text{s}2}^* = \{\equiv\text{TiO}^-\}[\text{H}^+]/\{\equiv\text{TiOH}\}$$

式中 $[\]$ 和 $\{\ \}$ 分别表示溶液中化合态的浓度 (mol/L) 和表面化合态的浓度 (mol/kg), $\equiv\text{TiOH}$ 代表表面羟基。零电点是电位为零即电荷为零的点,可以作为表面电位的标准参考点。零电点的 pH 值 $\text{pH}_{\text{zpc}} = 1/2(\text{p}K_{\text{s}1}^* + \text{p}K_{\text{s}2}^*)$, pH_{zpc} 值利用滴定和其他试验技术很容易测定^[82~84]。由于周围带电粒子扰乱形成的双电层的静电效应,脱质子的自由能变化由两部分组成,一是离解或解除配位键,属于化学作用部分,另一是质子由离解位进入溶液,需克服表面相邻电荷的影响,属于静电作用部分,用 Boltzmann 因数表示。

$$K_{\text{s}1}^* = K_{\text{s}1}^*(\text{intr})\exp(F\psi/RT) \quad (19)$$

式中 $K_{\text{s}1}^*(\text{intr})$ 称为固有酸度常数,反映质子的离解,是假定该酸性基团周围完全没有电

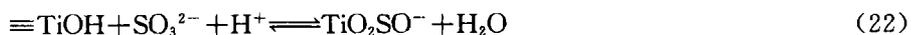
荷影响时的酸度常数, ψ 是结合位与溶液体内的有效电位差。计算时可先用实验方法求得表观酸度常数 K_{a1}^s 和 K_{a2}^s 值, 把它们外推到表面零电位, 从而求出固有酸度常数, 由此即可推算出所有数值。表面净电荷 σ_p (单位为 cm^{-2}) 与扩散层表面电位的 关系为:

$$\sigma_p = (8RT\epsilon\epsilon_0 C \times 10^3)^{1/2} \sinh(Z\psi_d F / 2RT) \quad (20)$$

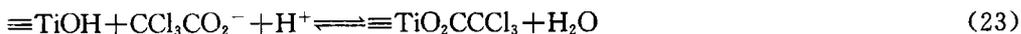
式中 C 为背景电解质的摩尔浓度 (mol/L), Z 为平衡电解质的离子价。当 $\psi_d < 25\text{mV}$ 时, 可得到简化式 $\sigma_p \approx \epsilon\epsilon_0 K\psi_d$, 式中 K 为双电层厚度的倒数 (K^{-1} 单位为 m), 由方程 $\sigma_p = (2F^2 \times \mu \times 10^3 / \epsilon\epsilon_0 RT)^{1/2}$ 可得出 298K 时, $\sigma_p \approx 2.3\mu^{1/2}\psi_d$, 例如, 298K 时以 3mmol/L NaCl 为背景电解质, 双电层厚度为 10nm 。

对于 Degussa P25 TiO_2 而言, 其表面酸度常数 $\text{p}K_{a1}^s = 4.5$, $\text{p}K_{a2}^s = 8$, 得到 $\text{pH}_{zpc} = 6.25^{[11]}$ 。表面积为 $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的 P25 其表面质子交换容量为 0.46mol/g 。在 $\text{pH} > \text{pH}_{zpc}$ 的高 pH 条件下, 阳离子电子供体和电子受体对多相光催化活性是有利的, 而 $\text{pH} < \text{pH}_{zpc}$ 的低 pH 条件下, 阴离子电子供体和电子受体是有利的。Faust 等人^[86]和 Davis 等人^[87]已成功地使用 SURFEQL 模式^[88]来计算 TiO_2 表面化学形态的分布, 使用如下的试验条件和表面酸度常数来模拟 TiO_2 表面化学: $\text{p}K_{a1}^s = 2.4$, $\text{p}K_{a2}^s = 8.0$; 离子强度 $\mu = 0.01\text{mol/L}$, 表面交换容量 0.46mol/g , 表面积 $50\text{m}^2/\text{g}$, 固体浓度 0.5g/L 。计算结果见图 4, 表明了当溶液中不存在表面配位络合物时的表面化学形态。中性条件周围很宽的范围以 $\equiv\text{TiOH}$ 为主, $\text{pH} < 6$ 时, TiO_2 表面由于 $\equiv\text{TiOH}_2^+$ 组成增多而积累正电荷, 高 pH 时, 由于总的表面位中 $\equiv\text{TiO}^-$ 组成明显增多, 积累了负电荷。

水溶液中许多电子供体 (如 Cl^- 、 HCO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 $\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$ 、 SO_3^{2-} 、 $\text{Cl}_3\text{CCO}_2^-$ 等) 和电子受体 (如 ClO_3^- 、 HO_2^- 、 OCl^- 、 HSO_5^- 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 等) 及非氧化还原配位基 (如 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-})^[8] 能与 TiO_2 表面进行如下的内层配位基取代反应:



每一种表面络合物的形成量与 pH 值紧密相关。高 pH 值阳离子的氧化速率提高不能由简单的费米能级移动来解释。Kormann 等人^[11]利用 SURFEQL 模式进行了多相平衡计算, 得到了下面的表面络合平衡式:



如图 5。高 pH 时, $\equiv\text{TiO}_2\text{CCl}_3$ 几乎为零, pH 低于 pH_{zpc} 时, 其值逐渐升高。相反, $\equiv\text{TiN}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ 在高 pH 时有利于形成, 因为高 pH 时表面主要为 $\equiv\text{TiO}^-$ 形态, 由于静电作用

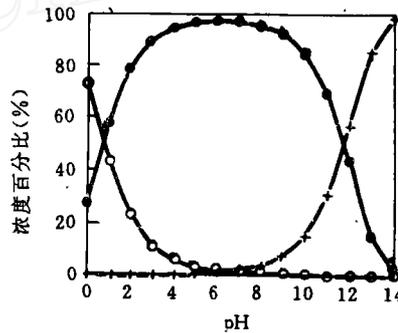


图 4 TiO_2 粒子表面化合态随 pH 值的变化

(●) $\equiv\text{TiOH}$; (○) $\equiv\text{TiOH}_2^+$; (△) $\equiv\text{TiO}^-$ 。

计算时用到的数据: $\text{p}K_{a1}^s = 2.4$, $\text{p}K_{a2}^s = 8.0$, $\mu = 0.01\text{mol/L}$, 表面交换容量 0.46mol/g , 表面积 $50\text{m}^2/\text{g}$, TiO_2 浓度 0.5g/L 。

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$ 易与其结合。Kormann 等人^[11]认为电子供体与 TiO_2 粒子表面的吸附对光催化反应活性所起的作用要比费米能级电位迁移的作用更大,表面络合模式描述了 pH 和电荷对带电分子的多相光催化反应的影响。E. Pelizzetti 等人^[10]认为无机离子在两种情况下会影响光降解过程:(1)被降解的有机化合物具酸碱特性;(2)反应初期存在或降解期间形成无机离子,且该无机离子对吸附位具竞争性。因而非离子型物质如氯仿受 pH 变化影响较小,而三氯乙酸 ($\text{pK}_a=0.7$) 和氯代乙胺 ($\text{pK}_a=8$)^[11] 则受 pH 影响较大;不易吸附的 ClO_4^- 和 NO_3^- 对降解产生较小影响,而迅速吸附的 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 Cl^- 使降解速率明显降低^[11,85]。

Moser 等人^[26]报导了强烈键合到 TiO_2 胶体表面的单基和双基衍生物如苯甲酸、邻苯二酸、间苯二酸、对苯二酸、水杨酸和邻苯二酚,这些物质的吸附遵循典型的 Langmuir 等温式。此外,Moser 等人利用激光光解试验表明苯的衍生物大大加速了电子从络合氧化物的导带向溶液中接受体的迁移速率,从而促进了 TiO_2 表面的络合,速率增加程度强烈依赖于吸附质的结构和化学特性。Tunesi 等人^[28]使用柱形内反射-傅里叶变换红外光谱 (CIR-FTIR) 测得了苯取代基在 TiO_2 陶瓷膜表面的络合作用。他们没有观察到物质在金红石型 TiO_2 表面的吸附,因而排除了 5 价 Ti 阳离子在吸附中的作用;对于锐钛矿型,他们注意到单一孤立的羧基并未产生强烈的表面络合(如苯甲酸),而邻位氨基和羟基取代的羧基(如水杨酸、3-氯水杨酸、邻氨基苯甲酸)却与 4 价钛阳离子发生了强烈的表面络合,形成单核双基表面络合物。许多文献都已报导,物质在半导体表面的络合吸附对于提高量子产率、控制表面反应是十分重要的,在缺乏适当吸附物时,光致电子空穴对的复合是十分迅速的^[74]。化学物在半导体表面光降解速率遵循传统的 Langmuir-Hinshelwood 表达式^[31,51,90~93],吸附物在半导体表面的吸附遵循更常见的 Langmuir 吸附等温式^[20,48,51,94~96]。

2. 电子供体和电子接受体在半导体表面的吸附

正如前文所述,由于光致空穴和电子的复合在 ns~ps 的时间内就可以发生,所以只有在有关的电子受体或电子供体预先吸附在催化剂表面时,界面电荷的传递和被俘获才具有竞争性。事实上,羟基和水分子在金属氧化物表面的吸附可以俘获光致空穴,形成表面键合的羟基自由基,有机物的吸附也可直接或间接地成为 h^+ 和 e^- 的俘获剂,使解毒作用迅速高效:

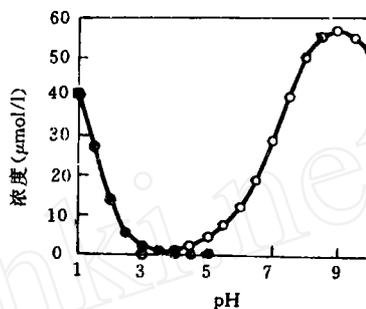
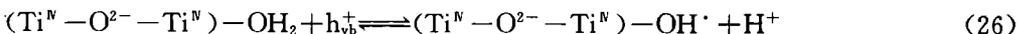
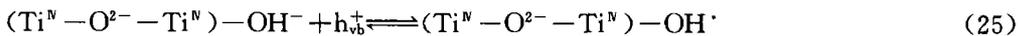


图 5 $\equiv\text{TiO}_2\text{CCl}_3$ (●) 和 $\equiv\text{TiN}^+\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (○) 表面络合浓度随 pH 的变化。

其计算条件与图 4 同, $\text{pK}_{\text{tCAC}}=4$, $\text{pK}_{\text{RNH}_2}=9.5$

物质与光激活半导体表面的结合是在化学和静电引力的作用下实现的。一方面,金属离子、常规有机和无机配位体能发生内层配位取代(如前文所述),另一方面,范德华力(包括偶极-偶极作用、氢键、外层络合、离子交换、表面有机物分配、溶质疏水性及半胶态物质形式)也起着重要作用^[97]。这些界面作用导致了 Langmuir 等温吸附特性。其中两性半导体界面的有机离子与水溶液中的竞争离子的交换过程可表示如下:

$$[\text{有机离子}]_{\text{surf}} = K_{\text{ie}} \cdot \sigma_{\text{ie}} \cdot A \cdot [\text{有机离子}]_{\text{aq}} / ([\text{竞争离子}] + [\text{有机离子}]_{\text{aq}}) \quad (29)$$

式中 $[\text{有机离子}]_{\text{surf}}$ 为有机离子吸附浓度, σ_{ie} 为表面电荷密度(mol/m^2), A 为特定的表面积(m^2/kg), K_{ie} 为离子交换平衡常数, $[\text{有机离子}]_{\text{aq}}$ 为溶液中有有机离子浓度。在 Langmuir 吸附式中,有机物最大吸附浓度 $[\text{有机离子}]_{\text{surf,max}} = \sigma_{\text{ie}}A$,Langmuir 平衡常数 $K_{\text{L}} = K_{\text{ie}}/[\text{竞争离子}]$ 。

疏水有机物吸附于界面的疏水效应随分子中非极性组分的提高而有规律的增加。对于脂肪类有机物,由疏水效应产生的线性自由能可表述如下:

$$\Delta G_{\text{疏水}} = m\Delta G_{\text{CH}_2} \quad \text{式中 } m \text{ 为脂肪链中亚甲基的数目, } \Delta G_{\text{CH}_2} \text{ 是每个亚甲基对促使}$$

有机物进入双电层和邻近水体的净引力的疏水性贡献值。因而带电有机物通过静电和疏水效应可吸附到半导体表面。两者的结合式可表示如下:

$$\begin{aligned} [\text{有机物}]_{\text{surf}}/[\text{有机物}]_{\text{aq}} &= \exp(-(\Delta G_{\text{静电}} + \Delta G_{\text{疏水}})/RT) \\ &= \exp(-ZF\psi_d + \Delta G_{\text{疏水}})/RT \end{aligned} \quad (30)$$

而对于不带电有机物如卤代烃等的吸附,则主要由其疏水效应所决定。

3. Langmuir-Hinshelwood 动力学

在用 Langmuir-Hinshelwood 方程式处理多相界面反应过程中,氧化剂和还原剂的光降解速率可表示为如下的一般表达式:

$$-d[\text{Red}]/dt = -d[\text{Ox}]/dt = k_d\theta_{\text{Red}}\theta_{\text{Ox}} \quad (31)$$

式中 k_d 为光降解速率常数, θ_{Red} 代表吸附于界面的供电子还原剂的分率, θ_{Ox} 代表吸附于界面的接受电子氧化剂的分率。该处理过程假设氧化剂和还原剂在正向和逆向的吸附是一个迅速的平衡过程,反应速率由固液界面中的两个物种所决定。假设很容易从经典 Langmuir 的吸附等温式求定每一个还原剂的吸附平衡常数。在这种情况下,还原剂量的界面浓度与溶液相的相应活度或浓度有如下关系:

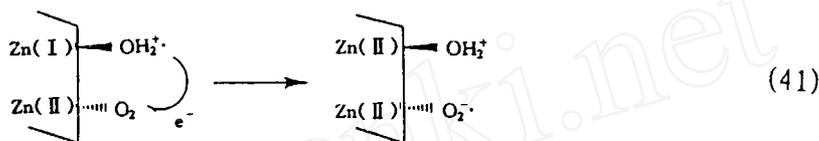
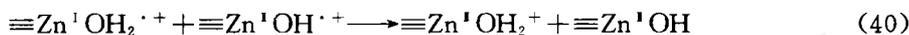
$$\begin{aligned} \theta_{\text{Red}} &= K_{\text{ads}}\alpha_{\text{Red}}/(1 + K_{\text{ads}}\alpha_{\text{Red}}) = K_{\text{ads}}C_{\text{Red}}\gamma_{\text{Red}}/(1 + K_{\text{ads}}C_{\text{Red}}\gamma_{\text{Red}}) \\ &= K'_{\text{ads}}C_{\text{Red,eq}}/(1 + K'_{\text{ads}}C_{\text{Red,eq}}) \end{aligned} \quad (32)$$

式中 α_{Red} 是还原剂在水溶液中的平衡活度, γ_{Red} 是还原剂的活度系数, $C_{\text{Red,eq}}$ 是还原剂在水溶液中的平衡浓度。以 O_2 为电子接受体,对于氧化剂有相似的表达式:

$$\theta_{\text{O}_2,\text{ads}} = K_0[\text{O}_2]/(1 + K_0[\text{O}_2]) \quad (33)$$

为了弄清方程(31)和(32)的动力学基础,Hoffmann 等人测定了 ZnO 悬浮液中双氧还原生成 H_2O_2 的同时,乙酸盐的光催化氧化^[29,32,85,98]。在这一过程中,假设乙酸盐吸附达到饱和($\theta_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1$), O_2 还原产生 H_2O_2 的机理^[24,29,32]建议如下:





如果速率决定步骤是吸附的氧与表面俘获电子的还原反应,那么双氧还原产生过氧,反过来自反应形成 H_2O_2 的速率如下:

$$d[\text{O}_{2\text{ads}}^{\cdot-}]/dt = k_{41}[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{OH}_2^{\cdot+}][\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}} \quad (42)$$

假设吸收一个光子后 $[h\nu_{\text{vb}}^+] = [e_{\text{cb}}^-]$,对 $[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{OH}_2^{\cdot+}]$ 和 $[e_{\text{cb}}^-]$ 进行标准稳态分析,高光强下得到下列动力学表达式:

$$\frac{d[\text{O}_{2\text{ads}}^{\cdot-}]}{dt} = \frac{k_{41}k_{37}k_{35}^{-1/2} I_{\text{abs}}^{1/2} [\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{OH}_2^+][\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}}{k_{-37} + k_{41}[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}} \quad (43)$$

低光强下相应的方程为:

$$\frac{d[\text{O}_{2\text{ads}}^{\cdot-}]}{dt} = \frac{k_{41}I_{\text{abs}}[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}}{k_{-37} + k_{41}[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}} \quad (44)$$

将方程(42)与(43)联立,合并固有速率常数,在高光强下得到简化了的 Langmuir-Hinshelwood 型方程:

$$\frac{d[\text{O}_{2\text{ads}}^{\cdot-}]}{dt} = \frac{k_{\text{obs}}k'[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}}{1 + k'[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}} \quad (45)$$

式中 $k_{\text{obs}} = k_{37}k_{35}^{-1/2} I_{\text{abs}}^{1/2} [\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{OH}_2^+]$, $k' = k_{41}/k_{-37}$

同理将方程(42)和(44)联立,得低光强下相似的速率表达式:

$$d[\text{O}_{2\text{ads}}^{\cdot-}]/dt = I_{\text{abs}}k'[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}/(1 + k'[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}) \quad (46)$$

在高光强和低光强下相应的量子产率表达式分别为:

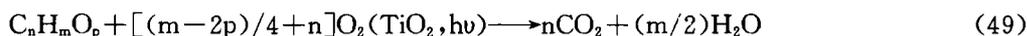
$$\text{高光强} \quad \Phi = k'_{\text{obs}} I_{\text{abs}}^{-1/2} k'[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}/(1 + k'[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}) \quad (47)$$

$$\text{低光强} \quad \Phi = k'[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}/(1 + k'[\equiv\text{Zn}^{\text{I}}\text{O}_2]_{\text{ads}}) \quad (48)$$

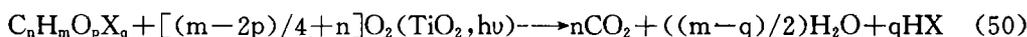
可见这些方程也符合经典的 Langmuir 形式。

4. 反应化学计量式及多相量子产率

一般情况下,如果不考虑详细的机理途径,化学物质光催化反应速率可以进行经验的处理。一般分子式为 $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$ 的有机化合物完全矿化的多相光催化氧化的化学计量式可以写成^[10]:



而含卤离子的有机化合物可以写成:



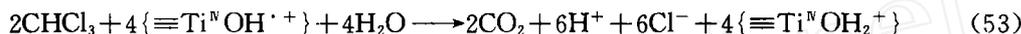
以氯仿在 TiO_2 悬浮液中的光催化氧化为例,按如下计量式反应:



氯仿在混合很好的悬浮反应器中的降解速率遵循如下标准的动力学相关^[11]:

$$-d[\text{CHCl}_3]/2dt = -d[\text{O}_2]/dt = d[\text{Cl}^-]/6dt \quad (52)$$

可见氯仿降解程度明显依赖于可利用的 O_2 , 这与前面所讨论的 O_2 在光催化反应中的作用机理相一致。在缺氧的情况下, 主要用于计量的氧化剂是表面键合的羟基 $\{\text{TiOH}^+\}^+$, 总的计量式为:



在光降解研究中, 表面量子产率通常定义为初始光降解速率测定值与化学光量计测得的理论最大吸收光子速率的比值(假设所有的光子都被半导体吸收, 实际的光散射损失可以忽略不计)。该定义对于物种 i 可表示如下:

$$\Phi_{\text{xi}} = \pm(d[\text{Xi}]/dt)_0 / (d[h\nu]_{\text{in}}/dt) \quad (54)$$

式中 Φ_{xi} 表示化合物 Xi 的表观量子产率; $d[\text{Xi}]/dt$ 表示化合物 Xi 初始形成或消失速率; $d[h\nu]_{\text{in}}/dt$ 为每单位体积入射光子速率。Kormann 等人^[29,32,98]观察到乙酸盐氧化产生 H_2O_2 的总的经验速率表达式如下:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = \Phi_0 d[h\nu]_{\text{abs}}/dt = f(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{O}_2) = k_p \theta_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} \theta_{\text{O}_2} \quad (55)$$

由于 H_2O_2 与空穴或表面俘获空穴反应损失, 所以又考虑了 H_2O_2 光化学损失速率:

$$-d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = \Phi_1 [\text{H}_2\text{O}_2] d[h\nu]_{\text{abs}}/dt = f(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}_2) \quad (56)$$

将两个方程结合起来, 得到总的经验方程:

$$d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = (\Phi_0 - \Phi_1 [\text{H}_2\text{O}_2]) d[h\nu]_{\text{abs}}/dt \quad (57)$$

式中 Φ_0 为光照界面产生 H_2O_2 的量子产率, Φ_1 为损失的量子产率。

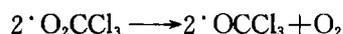
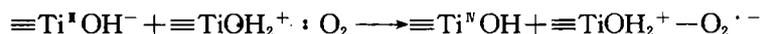
三、几种特定有机污染物的光催化降解机理

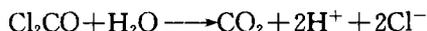
对于有机污染物光催化降解机理的研究, 美国加州理工大学的 Hoffmann 等人^[11,13,17,24,84~86,88,98~107]所做的工作比较深入细致, 他们对含氯有机物^[11,13,17]及有机酸^[24]的研究方法及成果对于进一步研究其它有机物光催化机理提供了参考和依据。此外, 其他一些学者如 E. Pelizzetti 等人^[10]、Catherine Mallard-Dupuy 等人^[46]、Reynaldo D. B. 等人^[108]、Yunfu Sun 等人^[30]、Y. Mao 等人^[109]、John F. K. 等人^[110]分别在苯酚、吡啶、甲基特丁基醚、2,4-D、卤代有机化合物及氯代烯烃等的光催化降解机理方面也进行了一定的工作, 下面阐述几种典型有机污染物的光催化降解机理。

1. 氯代脂肪烃

(1) 含可去除 H 原子的氯代烃

Kormann 等人^[11]以氯仿氧化为例建议了下面的光催化氧化机理:





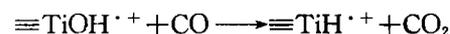
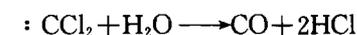
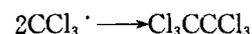
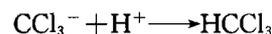
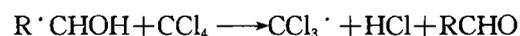
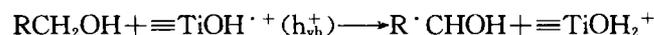
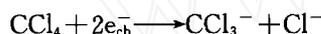
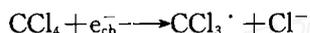
该机理普遍适用于含可去除 H 原子的氯代脂肪烃的氧化。

(2) 不含可去除 H 或不饱和碳的氯代脂肪烃

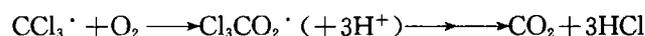
Kormann 等人^[11]研究表明,不含可去除 H 或不饱和碳的 CCl_4 的光催化降解是通过直接的电子迁移进行的:



此外 Hoffmann 等人^[8]还报导了存在各种有机电子供体(乙醇、羧酸和苯的衍生物)时 CCl_4 的还原。他们发现 O_2 对于 CCl_4 的完全矿化并不特别重要,因而建议了下面的双电子迁移途径:



O_2 存在时,经历下面的途径:



2. 氯代芳烃

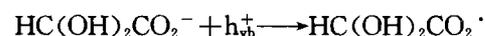
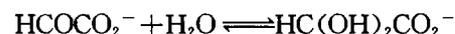
Miees, G. 等人^[17]建议了五氯酚光催化氧化机理,认为五氯酚氧化是由 $\cdot\text{OH}$ 进攻其对位而进行的,(反应式见下页)。

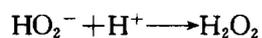
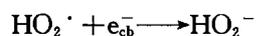
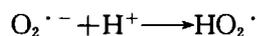
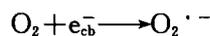
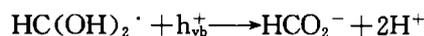
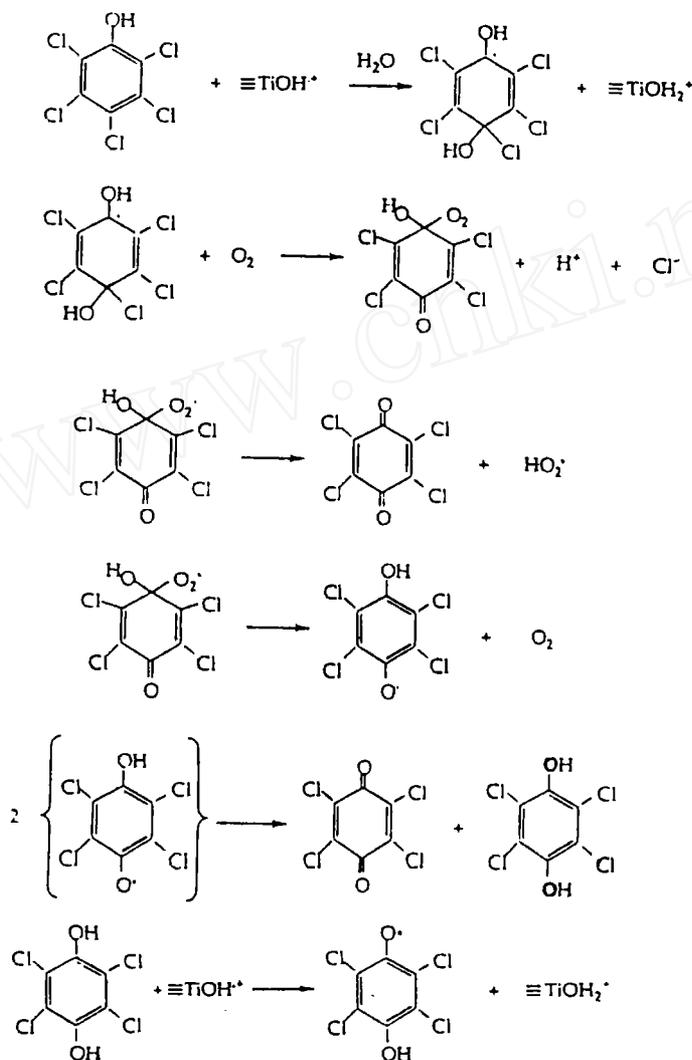
开环反应是个很慢的过程,发生于环上不含氯原子的 C 位。开环后的小分子自由基进一步氧化生成无机物。

Mills, A. 等人^[3,20]研究了 4-氯酚的氧化机理,得出因吸附质表面结构不同而导致的同时存在的三种反应途径。图 6 解释了加入 ClO_3^- 的影响及中间产物的生成。

3. 有机酸

Carraway 等人²⁴报导了乙醛酸在 ZnO 悬浮液中的迅速氧化,其中间产物甲酸盐反过来又可作为有效的电子供体。Carraway 等人建议了下面的机理来解释他们的观察结果:

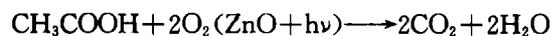




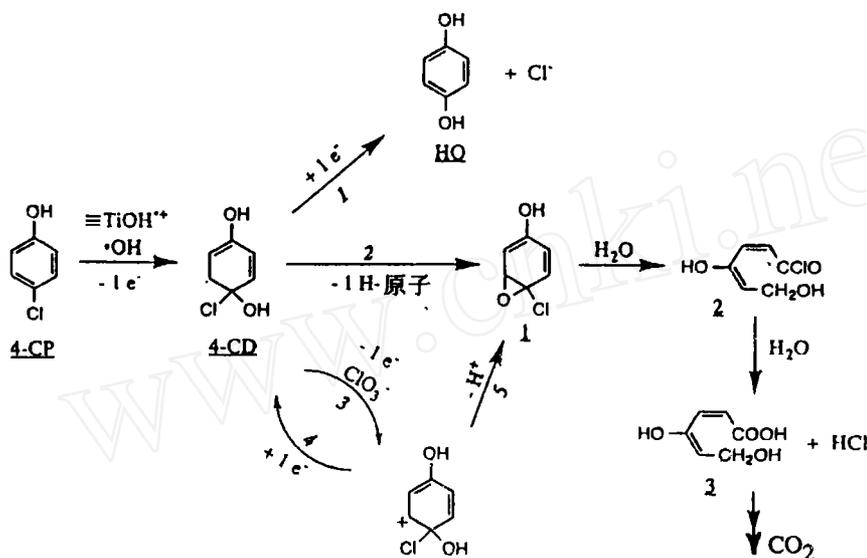
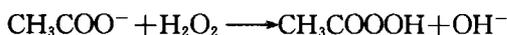
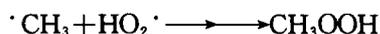
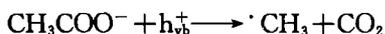
将这些氧化和还原过程概括起来,得到总的反应式:



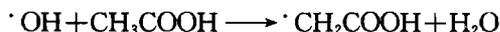
Carraway 等人^[24]还研究了乙酸在 ZnO 悬浮液中的氧化,其总的化学计量式为:



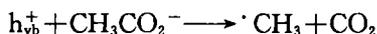
其反应途径包括价带空穴对表面键合乙酸盐的直接氧化以及表面键合·OH 的间接氧化:

图 6 存在 ClO_3^- 时 4-CP 的光催化氧化反应途径

Wolff 等人^[25]认为 $\cdot\text{OH}$ 主要进攻乙酸盐离子的甲基位:



存在 O_2 时生成的自由基迅速与 O_2 反应生成 CHOCOOH 、 HOCH_2COOH 、 $\text{HO}_2\text{CH}_2\text{OOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 HCHO 和 CO_2 。乙酸盐的直接电化学氧化会导致著名的 Kolbe 脱羧,形成 $\text{CH}_3\cdot$:



随着 pH 值升高, $\text{OH}\cdot$ 氧化途径显得更重要。因为 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, 半导体表面是负电荷, 静电排斥作用使得乙酸盐在内层的吸附受到抑制, 从而有利于表面键合羟基自由基对甲基的进攻。另一方面, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ 时, 带负电的羧基被吸引到正电的表面, 通过 $\equiv\text{TiOH}$ 基形成内层络合。当电子供体通过内层吸附强烈键合到表面时, 价带空穴或表面俘获空穴会发生电子迁移, 该途径明显有利于乙酸盐的直接脱羧。

4. 苯酚

E. Pelizzetti 等人^[10]建议了苯酚的光催化氧化图式, 其过程见图 7。离解的苯酚化学吸附于 Ti^{IV} 表面, 代替了表面的 OH^- 。光照后, 光致 e^- 和 h^+ 相继俘获; 电子以表面 Ti^{III} (e_{tr}^-)

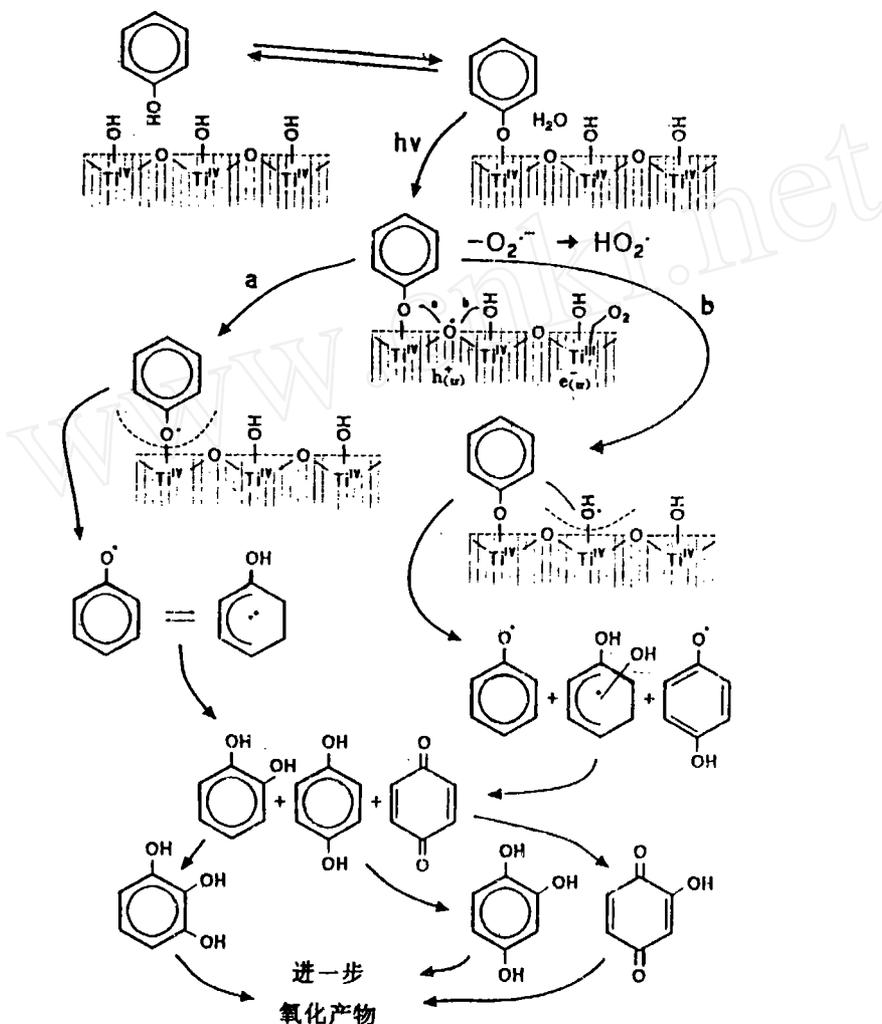


图 7 苯酚光催化氧化图式

形式表示,空穴以表面晶格 $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{O}^{\cdot-}-\text{Ti}^{\text{IV}}(h_{\text{v}}^{\cdot+})$ 表示。吸附的 O_2 分子俘获表面俘获电子产生 $\text{O}_2^{\cdot-}$,然后在酸性介质中生成 HO_2^{\cdot} 。 $h_{\text{v}}^{\cdot+}$ 或者直接氧化化学吸附的苯氧基生成苯氧自由基,或者氧化表面 $\text{Ti}-\text{OH}^-$ 产生化学吸附的 $\cdot\text{OH}$,然后生成 $\text{O}^{\cdot-}$ 。

这些物质在五氯酚、五溴酚研究中也观察到^[111]。同时 $\text{O}^{\cdot-}$ 水合也得到同样的产物,这些中间产物进一步氧化生成 CO_2 。

结 束 语

有机物多相光催化降解机理越来越受到国内外广大学者的关注,机理和动力学研究已取得了可喜的进展,这些研究成果已经或即将为该技术的广泛应用提供科学的理论依据。

然而,对于机理的研究还只停留在设想和理论推测阶段,对于某些特定的反应和自由基机理还有争议。有机物中间产物和活性物种的鉴定也还不够充分,对一些有机物如含氮化合物、多环芳烃等的机理研究还需进一步深入和探讨。

参 考 文 献

- [1] D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier, New York, 1993
- [2] D. F. Ollis, E. Pelizzetti and N. Serpone, in N. Serpone and E. Pelizzetti (Eds.), Photocatalysis-Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience, New York, pp. 603-37, 1989
- [3] Mills, A. et al., Chem. Soc. Rev., 22, 417-25 (1993)
- [4] Kamat, P. V. Chem. Rev., 93, 267-300 (1993)
- [5] Pichat, P. Catal. Today 19, 313-33 (1994)
- [6] Fox, M. A. et al., Chem. Rev., 93, 341-57 (1993)
- [7] Amy L. Linsebigler et al., Chem. Rev., 95, 735-58 (1995)
- [8] Michael R. Hoffmann et al., Chem. Rev., 95, 69-96 (1995)
- [9] Matthews, R. W. Pure Appl. Chem., 64, 1285-90 (1992)
- [10] E. Pelizzetti et al., Comments Inorg. Chem., 15(5&6), 297-337 (1994)
- [11] Kormann, C. et al., Environ. Sci. Technol., 25, 494-500 (1991)
- [12] Claze, W. H. et al., Environ. Sci. Technol., 27, 177-84 (1993)
- [13] Larsons Sheldon A. et al., Appl. Catal. B, 4(4), 325-42 (1994)
- [14] Mao, Y. et al., J. Phys. Chem. 95, 80-9 (1991)
- [15] Ollis, D. F. et al., J. Catal., 88, 89-96 (1984)
- [16] Augugliaro, V. et al., Toxicol. Environ. Chem., 16, 89-109 (1988)
- [17] Mills, G. et al., Environ. Sci. Technol., 27, 1681-9 (1993)
- [18] Turchi, C. S. et al., J. Catal., 119, 480 (1989)
- [19] Turchi, C. S. et al., J. Catal., 122, 178 (1990)
- [20] Mills, A. et al., J. Photochem. Photobiol. A, Chem., 71, 75-83 (1993)
- [21] D'Oliveira, J. C. et al., Environ. Sci. Technol., 24, 990-6 (1990)
- [22] K. Vinodgopal et al., J. Phys. Chem., 98(27), 6797-803 (1994)
- [23] Gray, Kimberly A. et al., Res. Chem. Intermed., 20(8), 835-53 (1994)
- [24] Carraway, E. R. et al., Environ. Sci. Technol., 28, 786-93 (1994)
- [25] Wolff, K. et al., In Symposium on Electronic and Ionic Properties of Silver Halides; Common Trends with Photocatalysis; Proceedings of the IS&T 44th Annual Conference; Levit, B., Ed.; IS&T; Springfield, VA, pp 259-67 (1991)
- [26] Moser, J. et al., Langmuir, 7, 3012 (1991)
- [27] Tunesi, S. et al., J. Phys. Chem., 95, 3399-405 (1991)
- [28] Tunesi, et al., Langmuir, 8, 487-95 (1992)

- [29] Kormann, C. et al. , *Environ. Sci. Technol.* , 22, 798-806(1988)
- [30] Yunfu Sun et al. , *Environ. Sci. Technol.* , 29, 2065-72(1995)
- [31] Mills, A. et al. , *J. Photochem. Photobiol.* , A 83(3), 257-63(1994)
- [32] Hoffman, A. J. et al. , *Environ. Sci. Technol.* , 28, 776-85(1994)
- [33] You, Dao Xin et al. , *J. Environ. Sci.* , 6(2), 244-51(1994)
- [34] Klaus Hustert et al. , *Chemosphere*, 24(3), 335-42(1992)
- [35] Davis, Robert J. et al. , *Water Environ. Res.* , 66(1), 50-3(1994)
- [36] Giglio, Kimberly D. et al. , *J. Chem. , Edu.* , 72(4)352-4(1995)
- [37] Wang, Zhikai et al. , *Chemosphere*, 30(6), 1125-36(1995)
- [38] Minero, C. et al. , *Chemosphere*, 28(6), 1229-44(1994)
- [39] Dalf Dillert et al. , *Chemosphere*, 30(12), 2333-41(1995)
- [40] D. C. Schmelling et al. , *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* 625-31(1993)
- [41] P. Pichat et al. , *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* 207-23(1993)
- [42] Dramauro, Edmondo et al. , *Analyst(Cambridge U. K.)* 120(2), 237-42(1995)
- [43] You, Dao Xin et al. , *Water Qual. Res. J. Can.* , 30(1), 61-7(1995)
- [44] Das, S. et al. , *J. Photochem. Photobiol.* , A77(1)83-8(1994)
- [45] John . Ireland et al. , *Chemosphere*, 30(5), 365-84(1995)
- [46] Catherine Mallard-Dupuy et al. , *Environ. Sci. Technol.* , 28, 2176-83(1994)
- [47] Amalric, Lanrence et al. , *J. Photochem. Photobiol.* , A, 85(3), 257-62(1995)
- [48] Butler E. C. et al. , *J. Photochem. Photobiol. A; Chem.* , 70, 273-83(1993)
- [49] Polo, E. et al. , *Stud. Surf. Sci. Catal.* , 409-16(1993)
- [50] K. O'shea et al. , *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, 70712(1993)
- [51] Matthews, R. W. et al. , *J. Photochem. Photobiol. A; Chem.* , 64, 231-46(1992)
- [52] Okamoto, K. et al. , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 58, 2015-22(1985)
- [53] Auguliaro, V. et al. , *J. Catal.* , 153, 32-40(1995)
- [54] Chatterjee, S. et al. , *J. Photochem. Photobiol.* , A81(3), 199-203(1994)
- [55] Sherrard, Kim B. et al. , *Anal. Chem.* , 66(20), 3394-9(1994)
- [56] Hidaka, Hisao et al. , *J. Mol. Catal.* , 88(2), 239-48(1994)
- [57] Pelizzetti E. et al. , *Photocatalysis and Environment, Trends and Application*, Ed. by Schiavello M. Dordrecht; Kluwer Academic Publishers, 469-97(1988)
- [58] Ming-chun Lu et al. , *Chemosphere*, 27(9), 1637-47(1993)
- [59] Edmondo Pramauro et al. , *Environ. Sci. Technol.* , 27(9), 1790-5(1993)
- [60] Anand R. Mudambi et al. , *Chemosphere*, 17(6)1133-46(1988)
- [61] Gratzel, M. *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*; CR Press, Boca Raton, FL, 1989
- [62] K-I. Okamoto et al. , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 58, 2015(1985)
- [63] J. Cunningham et al. , *J. Photochem. Photobiol. A; Chem.* , 43, 329(1988)
- [64] C. P. Jaeger et al. , *J. Phys. Chem.* , 83, 3146(1979)
- [65] J. R. Harbour et al. , *J. Chem.* , 63, 204(1985)
- [66] Martin, S. T. et al. , *Trans. Faraday Soc.* , 90, 3315-23(1994)
- [67] Martin, S. T. et al. , *Trans. Faraday Soc.* , 90, 3323-30(1994)
- [68] Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*; Wiley-Interscience; New York, 428(1992)
- [69] Noda, H. et al. , *Bull. Chem. Soc. Jpn.* , 66, 455-8(1993)
- [70] Anpo, M. et al. , *Chem. Lett.* , 1799(1985)
- [71] Jaeger, C. D. et al. , *J. Phys. Chem.* , 83, 3146(1979)
- [72] Phillips, L. A. et al. , *J. Mol. Catal.* , 77, 297-311(1992)

- [73] Stafford, U. et al. ,Chem. Phys. Lett. ,205,55-61(1993)
- [74] Ohtani, B. et al. ,J. Phys. Chem. ,97,920-6(1993)
- [75] Richard, C. et al. J. Photochem. Photobiol. A;Chem. ,55,127(1990)
- [76] Draper, R. B. et al. ,Langmuir, 6,1396-402(1990)
- [77] Grabner, G. et al. ,J. Chem. Soc. Faray Trans. ,87,1097-101(1991)
- [78] Richard, C. et al. ,J. Photochem. Photobiol. A;Chem. ,72,179-82(1993)
- [79] Gerischer, H. et al. ,J. Electrochem. Soc. ,139,113-8(1992)
- [80] Wang C. M. et al. ,J. Am. Chem. Soc. ,114,5230-4(1992)
- [81] Gerischer, H. J. Phys. Chem. ,95,5261-7(1991)
- [82] W. Stumm, Aquatic Chemistry, 2nd ed. ,Wiley-Interscience, 1981
- [83] W. 斯塔姆, J. J. 摩尔根著, 汤鸿霄等译, 水化学, 科学出版社, 1987
- [84] Kormann, C. et al. ,J. Phys. Chem. ,92,5196-201(1988)
- [85] Bahnemann, D. W. et al. ,J. Phys. Chem. ,91,3789-98(1987)
- [86] Faust, B. C. et al. ,J. Phys. Chem. ,93,6371(1989)
- [87] Davies, S. H. R. et al. ,J. Colloid Interface Sci. ,129,63(1989)
- [88] Faughnam, J. et al. ,SURFEQL-An Interactive Code for the Calculation of Chemical Equilibria in Aqueous Solution and on Metal Oxide Surface, 1981
- [89] M. Abdullah et al. ,J. Phys. Chem. ,94,6820(1990)
- [90] Vidal, A. et al. ,J. Photochem. Photobiol. ,A79(3),213-9(1994)
- [91] Hsieh, Yung Hsu et al. ,Xingda Gongcheng Xuebao 4,85-93(1993)
- [92] Kawaguchi, Hideki, Environ. Technol. ,15(2),183-8(1994)
- [93] Serpone, N. et al. ,Photochem. Photoelectrochem. Convers. Storage Sol. Energy, Proc. Int. Conf. 9th 1992 (pub. 1993), (ISS/PTTL), 33-73
- [94] Ku, Y. et al. ,Water Res. ,26,1451-6(1992)
- [95] Brezova, V. et al. ,J. Catal. ,147,156-62(1994)
- [96] Mills, A. et al. ,J. Mol. Catal. ,87,67-74(1994)
- [97] Schwarzendach, R. P. et al. ,Environmental Organic Chemistry; Wiley-Interscience New York, p681(1993)
- [98] Hong, A. P. et al. ,J. Phys. Chem. ,91,6245(1987)
- [99] Pehkonen, S. et al. ,Environ. Sci. Technol. ,26,2056(1993)
- [100] Martin, S. T. et al. ,J. Phys. Chem. ,98,13695(1994)
- [101] Choi, W. et al. ,J. Phys. Chem. ,98,13669-79(1994)
- [102] Hoffman, A. J. et al. ,J. Phys. Chem. ,96,5546(1992)
- [103] Hoffman, A. J. et al. ,J. Phys. Chem. ,96,5540(1992)
- [104] Choi, W. Y. et al. ,Angew. Chem. ,106,1148-9(1994)
- [105] Martin, S. T. et al. ,Environ. Sci. Technol. ,29,2567-73(1995)
- [106] Faust, B. C. et al. ,Environ. Sci. Technol. ,20,943-8(1986)
- [107] Kormann, C. et al. ,J. Photochem. Photobiol. A;Chem. ,48,161-9(1989)
- [108] Reynaldo, D. B. et al. ,Water Res. ,29(5),1243-8(1995)
- [109] Y. Mao, et al. ,Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 49-66(1993)
- [110] John F. K. et al. ,Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, 179-91(1993)
- [111] R. Terzian et al. ,Langmuir 7,3081(1991)

PROGRESS IN MECHANISM AND KINETICS OF THE HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF ORGANIC CONTAMINANTS ON SEMICONDUCTORS

Zheng Hong Tang Hongxiao Wang Yizhong

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

ABSTRACT

In this paper, recent research results on mechanism and kinetics of the heterogeneous photocatalytic oxidation of organic contaminants on semiconductors are systematically summarized, the mechanisms of photocatalytic oxidation of several selected organic contaminants are expounded, and the necessity and future of the further study on mechanism are discussed.

Keywords: organic contaminants; semiconductor; photocatalytic oxidation; mechanism; kinetics