

结合(光)电化学方法研究光催化 降解污染物反应

冷文华*, 朱红乔

(浙江大学玉泉校区化学系, 浙江 杭州 310027)

摘要: 半导体光催化在环境保护和未来新能源开发等领域中具有重要的作用和意义. 由于参与光催化反应的主体是光生载流子, 并涉及光生电子和空穴的界面转移与复合, (光)电化学方法是研究光催化反应微观动力学和机理的重要手段. 本文主要介绍作者课题组应用这类研究方法在液相光催化去污方面所获得的部分研究结果, 并对今后研究重点提出了某些看法.

关键词: 光催化; 反应动力学和机理; 电化学阻抗谱; 光电化学

中图分类号: O643.132

文献标识码: A

随着人口的快速增长和经济的高速发展, 水环境污染问题引起了人们的高度关注. 自从 1972 年 Fujishima 和 Honda^[1]发现 TiO_2 电助光解水以来, 半导体光催化技术因在新能源开发和环境保护等领域中显示出非常诱人的应用前景, 受到广泛研究^[2]. 半导体光催化技术治理环境污染物是从上世纪 80 年代逐渐发展起来的一种高级氧化技术, 该技术的最大特点是在常温和常压下, 只利用催化剂、光和空气就能将污染物破坏并最终矿化为无毒的二氧化碳、水和无机离子等, 有望缓解日益严峻的环境污染问题^[3].

尽管人们对半导体光催化降解环境污染物做了大量的工作, 并取得了很大的进展, 但目前其量子效率还很低, 难以达到实际应用的要求^[4]. 作者认为其重要原因是对光催化反应微观动力学和机理方面还缺乏全面和深入的了解, 制约了高效催化剂的开发. 光催化的实质是“光电子”催化, 光生载流子作为反应物参与反应. 就光催化反应动力学和机理研究而言, (光)电化学测试技术是一种非常重要和有效的手段. 本文简要总结作者课题组在这方面获得的部分最新结果, 旨在为从事该领域的研究工作者提供参考, 为光催化材料研发提供一些指导原则, 并对今后研究重点提出了一些看法.

1 半导体多相光催化反应基本原理

如图 1 所示, 当用能量等于或高于半导体吸收阈值的光照射块状半导体时, 半导体的价带电子可被激发跃迁到导带, 同时在价带产生相应的空穴, 从而在半导体内部产生电子-空穴对. 光生电子-空穴对在空间电荷层电场的作用下, 空穴迁移到半导体粒子表面与溶液中的电子供体 (如环境污染物) 发生氧化反应, 而电子与电子受体 (如溶解氧) 发生还原反应, 或者向电极基底运动并通过外电路到达对电极参与还原反应.

光激发产生的电子和空穴至少经历以下途径: 载流子的扩散、俘获、复合和界面电荷转移. 其中复合和界面电荷转移是两个相互竞争的过程, 后者最终实现光能的利用. 从动力学的观点来看, 上述各步骤快慢不尽相同. 一般认为, 载流子的体相俘获、复合为超快过程, 在皮秒级, 而扩散和界面电荷转移相对较慢, 通常在纳秒到毫秒级, 甚至更慢^[5-6]. 载流子的快速复合在很大程度上限制了光能的高效利用, 所以光催化反应量子产率一般很低, 通常小于 0.1^[4]. 光生电子可发生体相复合 (J_{tr})、空间电荷层复合 (J_{dr})、表面态复合 (J_{ss})、直接电荷转移 (J_a) 和隧道转移 (J_{tm}) 等过程, 总的复合电流 (J_0) 等于单个步骤电流/速率之和. 值得指出的是, 当催化剂为

纳米颗粒或纳米多孔电极时,由于颗粒内外电位差很小,能带不弯曲,光生载流子分离效率主要依赖于其界面电荷转移速率差决定^[7].

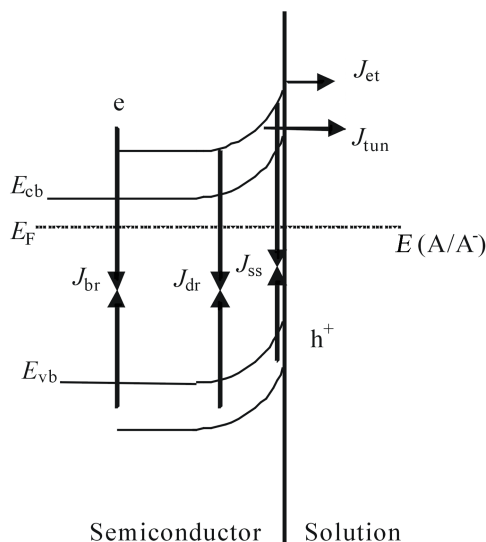


图 1 块状 *n*-型半导体/溶液体系光生载流子复合过程示意图

Fig. 1 Scheme of recombination pathway of photo-carriers for an *n*-type bulk semiconductor/solution system. The J_{ct} is the current caused by electron transfer over the potential barrier from the semiconductor to the redox acceptors in the solution. The J_{tun} describes the majority carrier tunneling current through the potential barrier. Recombination due to the surface states near the interface results in J_{ss} , while recombination in the depletion and bulk regions yields J_{dr} and J_{br} , respectively. Both J_{ct} and J_{tun} are currents requiring injection of majority carriers from the semiconductor, hence majority carrier recombination currents. J_{ss} , J_{dr} , and J_{br} are currents due to minority carrier recombination process, since holes are injected into the semiconductor for the recombination to occur.

2 光催化反应的主要(光)电化学测试方法

(光)电化学测试方法可以分为稳态和暂态两大类.前者主要是恒电位稳态测量,如极化曲线测量,测量可选择静电位和缓慢动电位扫描方式.光电转换效率或光电流是反映电极光电化学性能

最重要的指标之一.暂态测量分时间域和频率域两种测试方法.前者主要有暂态光电压和瞬态光电流等方法,后者主要有电化学阻抗谱(EIS)和光强度调制光电压谱(IPVS)和光强度调制光电流谱(IMPS).

EIS 是一种以小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号的频率域电化学测量方法,可测量频率范围很宽的阻抗谱,并比其它常规的电化学方法得到更多的动力学信息及电极界面结构信息,其图谱解析相对简单,已被大量用来表征半导体电极能级和电极反应动力学及机理,但检测污染物光催化降解报道相对较少.暂态光电压和暂态光电流主要用来测试光生载流子的传输性质,如利用暂态光电压上升时间等参数可有效揭示染料敏化太阳能电池中光生电子的传输动力学和机理,用于环境污染物或水的光催化氧化报道甚少^[8].同时测量稳态(光)电流和目标污染物降解速率有可能获得光催化反应的电荷数,据此可推断污染物光催化反应机理.下面将简要介绍作者课题组利用 EIS 和稳态(光)电流测量方法研究光催化降解污染物反应取得的部分结果.

3 电化学阻抗谱研究光电极表面能带结构

通常,由于半导体的费米能级上不存在电荷载流子,电化学反应主要通过其能带边缘进行(有时表面态调控),所以确定能带边缘位置对于研究其反应机理和动力学与了解金属电极的费米能级具有同等重要的意义.电化学阻抗谱是确定半导体的能带结构的一种重要手段.

块状半导体符合 Mott-Schottky 关系,对 *n*-型半导体通常有^[8]:

$$1/C_{sc}^2 = [2/(e\epsilon\epsilon_0 N_D)](\varphi - \varphi_{fb} - \kappa T/e) \quad (1)$$

式(1)中: C_{sc} 为半导体空间层电容($\mu F \cdot cm^{-2}$); ϵ 为半导体的相对介电常数; ϵ_0 ,真空介电常数; e 为单位电荷(C); N_D ,电子供体浓度(cm^{-3}); φ_{fb} 为平带电位(V); φ 为外加电位(V); κ ,玻耳兹曼常数; T 为温度(K).由上式,以 $1/C_{sc}^2 - \varphi$ 作图呈直线,由直线截距和斜率可求得 φ_{fb} 和 N_D .利用阻抗测量计算平带电位,必须求得不同电位下的空间电荷层电容,该电容可以采用交流阻抗测量.由于空间电荷层与固液界面双电层电容串联,故实际测量的电容是其总

电容. 采用高频阻抗测量, 只有界面的固体一侧被触及到, 双电层电容可以忽略不计. 实际测量时还可测试不同频率下的空间电荷层电容来考察平带电位是否与频率有关. 同时一般还需测量不同 pH 下的平带电位, 检测它们相互之间是否满足 Nernst 关系, 因为大多数氧化物半导体/水溶液界面存在羟基吸附平衡关系.

图 2 给出了典型的 Mott-Schottky 图, 研究表明^[9], 空气气氛下, 金属钛在 600 °C 热氧化 1 h 制得的二氧化钛薄膜和相应的表面电化学氟化氧化钛均较好地符合 Mott-Schottky 关系(图 2A), 而且平带电位与 pH 的关系符合 Nernst 方程(图 2B). 从 Mott-Schottky 曲线线性区的斜率可求得电极的有效施主浓度 N_D 的值. 而后导带能级位置可由如下方程求得:

$$\varphi_{CB} = \varphi_b - \kappa T \ln(N_D/N_C) \quad (2)$$

式中 N_C 为有效态密度(对氧化钛可取值 10^{20} cm^{-3} [8-9]). 知道了导带能级位置, 再根据半导体带隙宽度就可求出价带能级位置.

对于纳米半导体电极能带结构等参数确定, 目前还缺乏很可靠的方法, 常采用光电流起始电位来粗略估算, 或者仍用 EIS 方法测量. 探索新测量方法对于纳米结构电极的光催化反应动力学和机理研究必将有重要的意义, 令人遗憾的是至今进展不大.

4 电化学阻抗谱研究污染物光催化反应动力学

电化学阻抗谱也是研究光照条件下半导体-溶液界面电荷转移和复合的有效手段. 作者课题组曾用电化学阻抗谱研究了一类有机物光电催化反应机理和动力学, 建立了表面态调控的光生电荷转移与复合(见图 3)的阻抗谱数学模型, 提出了求解光电催化反应速率常数(k_3 和 k_4 , 如图 3)的方法^[4].

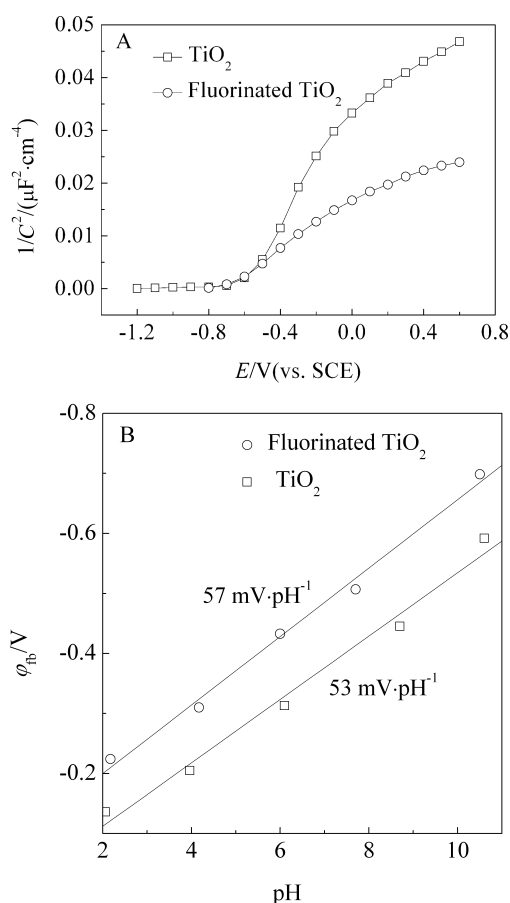


图 2 TiO_2 和表面氟化 TiO_2 电极的 Mott-Schottky 曲线 (A) 及其平带电位与 pH 值的关系 (B)^[8]

Fig. 2 Mott-Schottky plots of the TiO_2 and surface-fluorinated TiO_2 electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (A) and pH dependence of the flat-band potential for the TiO_2 and surface-fluorinated TiO_2 (B)^[8]

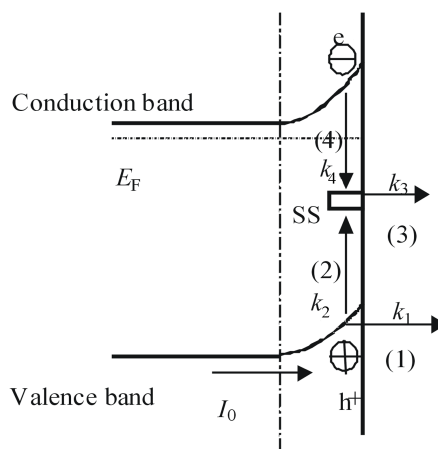


图 3 光照下半导体/电解质界面发生的表面态调控光生载流子转移与复合基元过程示意图

Fig. 3 Diagram showing the elementary processes of surface state mediated charge transfer and recombination taking place at the illuminated semiconductor/electrolyte interface

图 4 给出典型的块状氧化钛光电催化氧化水杨酸体系的阻抗谱图. 由图 4 可见, 该实验条件下 Bode 图上呈现两个峰, 表明阻抗谱表现为两个时间常数, 故对应两个快慢不同的过程. 业已证明, 高频端的阻抗是半导体电极空间电荷层与溶液电阻

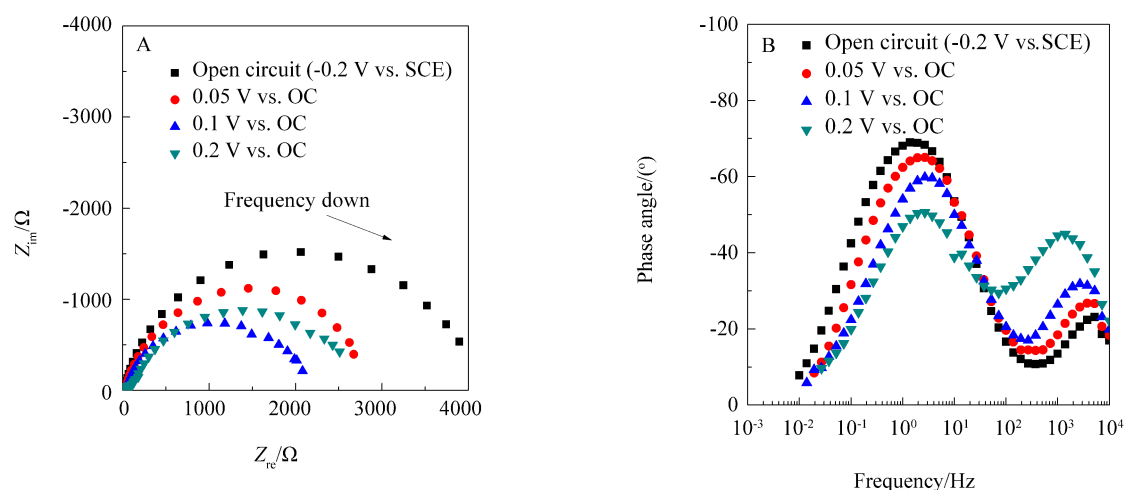


图4 施加电位对光照下 TiO_2 电极 EIS 的影响^[4] A. 奈奎斯特图; B. 波特图

Fig. 4 Effect of applied potential on the EIS plane display of TiO_2 electrode under illumination in $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ salicylic acid aqueous solutions ($\text{pH}=4.0$)^[4] A. Nyquist plot; B. Bode plot

的响应, 低频端的阻抗是光电催化反应的响应^[4]. 其主要原因是高频端的时间常数即使在暗态下也会呈现, 表明这个时间常数不是光电催化反应引起的. 当然, 如何区分这两个阻抗响应还有其它方法, 比如可改变半导体电极面积或与其与参比电极的距离, 这些变化可引起半导体电极空间电荷层电容或溶液电阻的变化, 从而可导致高频端阻抗时间常数变化, 而低频阻抗对应的光电催化反应的时间常数不会受到影响. Nyquist 图低频阻抗只出现 1 个大的容抗弧且 Bode 图只呈现 1 个峰, 表明只有 1 个状态变量, 即电极电位. 事实上对块状半导体, 表面电子浓度(n_s)与电位(φ)存在以下关系:

$$n_s = n_s^0 \exp\left[-\frac{e_0(\varphi - \varphi^0)}{\kappa T}\right] \quad (3)$$

该式表明, 改变电极电位可改变半导体表面电子浓度, 从而可改变少子的表面复合速率; 若存在费米能级钉扎(电位可降落在固液双电层), 还可改变界面电荷转移速率常数. 由于阻抗测量是一种电位扰动方法, 故可以得到载流子复合和转移等有关的界面动力学参数.

研究表明, 随阳极偏压增大, 低频容抗弧直径减小, 光催化反应速率增大, 该容抗弧大小反映了光催化反应速率和/或光生载流子复合速率快慢^[10]. 特别指出的是, 利用这一规律时容抗弧应该是光电流起始电位范围内的阻抗响应. 如果施加电位接近光电流饱和区将不满足阻抗测试条件,

而且由于光催化反应太快可能引起中间产物大量积累而导致电极表面活性物种浓度降低, 甚至有可能出现新的状态变量或时间常数^[4]. 此时上述规律不再成立, 比如图 4A 中阳极偏压为 0.2 V 时的容抗弧直径反而比 0.1 V 时的还大, 就是因为该电位接近光电流饱和区. 研究还表明, 低频容抗弧的特征频率高低还反映了光生载流子转移速率常数的大小. 外加阳极偏压增大时, 光电流、污染物降解速率和低频容抗弧的特征频率均增大且容抗弧的特征频率与光电流存在着正比例关系, 如图 5 所

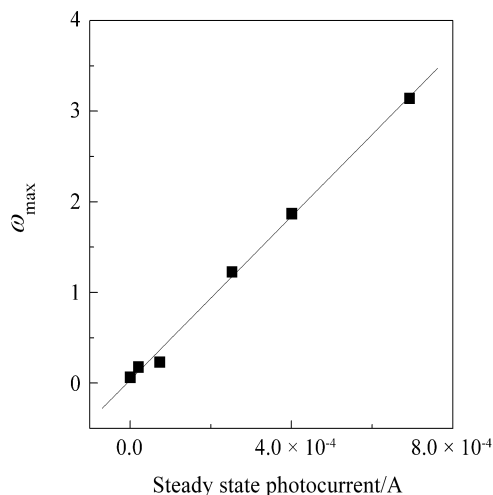


图5 TiO_2 光催化氧化水杨酸特征频率与稳态光电流的关系^[4]

Fig. 5 Plot of characteristic frequency for TiO_2 photocatalytic oxidation of salicylic acid vs. the steady-state photocurrent^[4]

示. 综上所述, 可以利用低频容抗弧的大小及其特征频率的高低来评估光催化反应的效率和光电催化性能, 所以说电化学阻抗谱是研究光电催化反应动力学一种非常有效的手段.

在 EIS 测定氧化钛能带结构的基础上, 作者课题组采用电化学表面氟化来调控其带边结构, 发现表面氟化可使氧化钛带边负移, 促进了载流子界面转移速率, 提高了光催化反应速率, 与界面电荷转移能级匹配原理一致. 另外, 利用阻抗谱还可以研究半导体光电极的电活性表面态数目和位置, 了解光催化反应时表面复合状况^[4].

5 结合稳态(光)电流测量研究污染物光催化反应机理

TiO_2 光催化降解污染物时, 一般认为其价带上光生空穴可直接或通过羟基自由基间接地氧化目标污染物; 而导带上产生的光生电子可以被氧捕获, 生成活性氧如超氧自由基, 其本身及其光诱导衍生物有可能同时参与污染物的氧化^[11-12]. 如何区分超氧自由基和光生空穴对污染物氧化的贡献一直是光催化研究领域难题之一, 因传统的自由基检测方法(如羟基自由基捕获顺磁共振等方法)存在着自身不够稳定和难定量等缺点, 很难获得污染物降解机理的真实信息. 探索新的机理研究方法对促进光催化技术在环境中应用具有重要的指导意义.

(光)电化学方法可以分隔光催化氧化和还原反应, 从而可分别研究活性氧和光生空穴对污染物的氧化能力. 暗态且外加阴极偏压使氧还原, 只产生活性氧而无光生空穴. 此时, 通过同时测定目标污染物的氧化速率和活性氧的产生速率(正比于氧的还原速率或还原电流), 从而获得活性氧的法拉第效率. 该值愈高表明氧的还原产物对目标污染物氧化能力愈强. 据此, 就可以判断活性氧的氧化能力. 类似地, 在无氧、光照和外加阳极偏压时可以测定光生空穴的法拉第效率, 从而可研究其氧化能力. 开路光催化时, 必需满足催化剂电中性原理, 即光生电子的还原速率等于空穴的氧化速率. 因为电子还原速率是电位的单值函数, 所以开路电位下的光生电子的还原速率应等于相同电位下暗态电子还原速率. 后者可由暗态稳态极化曲线上等于开路电位时的还原电流得到(如图6中电位等于 V_{oc} 时的 J_n 数值). 由此, 就可获得光生空穴的氧化速率. 上述两速率与目标污染物总的速率相比较, 就可分

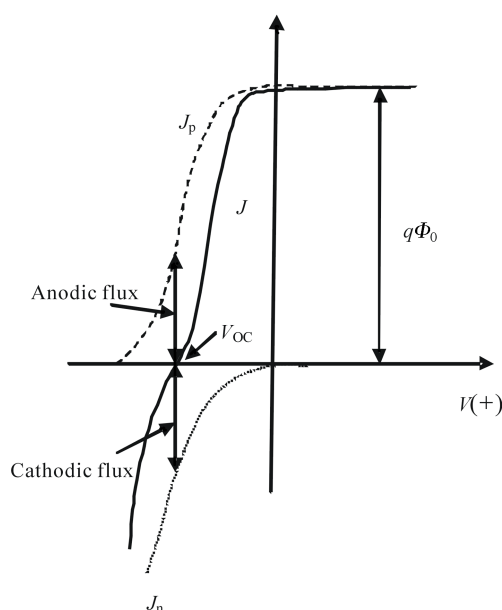


图6 TiO_2 (光)电化学行为示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the photoelectrochemical behavior of TiO_2

J_n —Dark oxygen reduction current density versus potential; J_p —Oxidation of $\text{H}_2\text{O}/\text{As(III)}$ under UV illumination; J —net flux oxidation of $\text{H}_2\text{O}/\text{As(III)}$ under illumination with oxygen; $q\Phi_0$ equals the electron-hole pair generation flux at the voltage indicated. Flux-matching condition is at V_{oc} .

别获得活性氧和光生空穴对污染物的氧化贡献, 在此基础上可推断产物生成机理. 据这一思路, 以 TiO_2 光催化氧化三价砷(As(III))为例, 其氧化机理可深入研究. 结果表明, 光生空穴的法拉第效率几乎为100%且为单电子反应生成中间产物 As(IV) (如为2电子反应一步生成 As(V) , 则法拉第效率超过100%, 这违反了法拉第定律). 利用测得的光生空穴法拉第效率与其界面转移速率相乘得到光生空穴单独氧化 As(III) 的速率. 该速率与 As(III) 开路光催化氧化总速率相比得到光生空穴对砷总氧化贡献, 约占57%. 由于总的 As(III) 氧化只来自光生空穴和光生电子, 所以光生电子还原产物(超氧自由基及其衍生物)对砷的氧化贡献约占43%. 在此基础上, 计算表明光生电子还原产物的法拉第效率亦接近100%且氧化 As(III) 时是单电子反应. 综上所述, 开路条件下 As(III) 光催化反应机理可用图7示意表示. 值得一提的是, 在实验误差范围内, 光生空穴和超氧自由基及其衍生物对砷氧化的贡献几乎

相等,这一结论解决了砷光催化氧化机理研究近 10 年的争论^[13-14].

应用上述方法还可以区分染料正离子和活性氧对目标污染物的氧化能力^[15-16].以联吡啶钌染料敏化 TiO_2 光催化氧化 As(III) 为例,暗态且外加阴极偏压使氧还原,只产生活性氧而无染料正离子.此时,通过同时测定 As(III) 的氧化速率和活性氧的产生速率,从而获得活性氧的法拉第效率.类似地,在无氧、光照和外加阳极偏压时可以测定染料正离子的法拉第效率,结果如图 8 所示^[15].根据上述研究方法,发现该染料正离子和活性氧对 As(III) 氧化贡献分别为 33% 和 67%,且前者反应为 2 电子反

应,后者为单电子反应^[16].上述方法对其它目标污染物光催化降解反应机理研究具有借鉴作用.

6 结 语

当前,由于能源和环境问题更加突出,太阳能光催化再次成为科学界关注的热点之一,(光)电化学方法特别是暂态测试技术开始引入光催化降解污染物研究领域.这些前沿研究方法的应用对于进一步地深入揭示光催化反应微观过程和机理将产生重要的影响.今后的研究应着重以下几个方面:

1)研究光催化降解污染物微观机理,可结合各种测试与分析手段,包括色谱、质谱联用等技术处理物质降解中间产物和最终产物分布,关联催化剂的光电化学性质与降解速率.

2)(光)电化学方法同时结合超快谱学方法,如瞬态吸收光谱和荧光光谱对光激发后载流子的动力学行为全貌进行系统研究,确定速率控制步骤,为效率提升和新型催化剂的设计提供借鉴.

3)多学科研究领域的合作和借鉴,如加强光催化降解污染物、光催化产氢和人工光合作用等研究合作,这对于加快充分利用太阳能必将具有重要的促进作用.

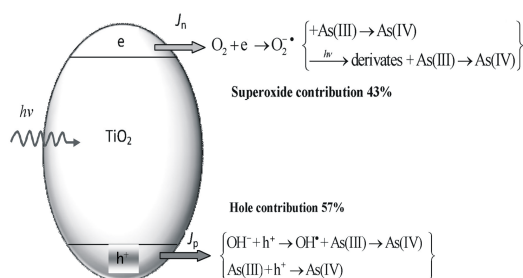


图 7 TiO_2 光催化氧化 As(III) 机理和光生空穴、超氧自由基及其衍生物对 As(III) 氧化贡献示意图

Fig. 7 TiO_2 photocatalytic oxidation mechanism of arsenite and the contributions of photohole, superoxide radical and the corresponding derivatives pH=3.0; $[\text{As(III)}]_0 = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

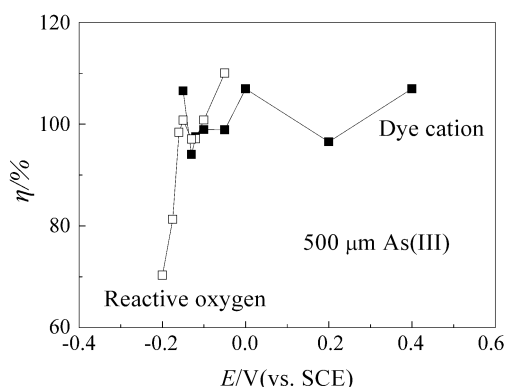


图 8 染料敏化 TiO_2 光催化氧化 As(III) 时染料正离子和活性氧的库仑效率^[15-16]

Fig. 8 Coulombic efficiency(η) of dye cation and reactive oxygen for dye-sensitized photocatalytic oxidation of As(III) over TiO_2 versus applied potential^[15-16] pH=2.0; $[\text{As(III)}]_0 = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

参考文献(References):

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238 (5358): 37-38.
- [2] Chen C C, Ma W H, Zhao J C. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4206-4219.
- [3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [4] Leng W H, Zhang Z, Zhang J Q, et al. Investigation of the kinetics of a TiO_2 photoelectrocatalytic reaction involving charge transfer and recombination through surface states by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(31): 15008-15023.
- [5] Cowan A J, Tang J W, Leng W H, et al. Water splitting by nanocrystalline TiO_2 in a complete photoelectrochemical cell exhibits efficiencies limited by charge recombination [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(9): 4208-4214.
- [6] Leng W H, Barnes P R F, Juozapavicius M, et al. Electron

- diffusion length in mesoporous nanocrystalline TiO_2 photoelectrodes during water oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(6): 967-972.
- [7] Hagfeldt A, Graetzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(1): 49-68.
- [8] Cheng X F, Leng W H, Liu D P, et al. Electrochemical preparation and characterization of surface-fluorinated TiO_2 nanoporous film and its enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(23): 8725-8734.
- [9] Barnes P R F, Anderson A Y, Durrant J R, et al. Simulation and measurement of complete dye sensitised solar cells: Including the influence of trapping, electrolyte, oxidised dyes and light intensity on steady state and transient device behaviour[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(13): 5798-5816.
- [10] Leng W H, Zhang Z, Cheng S A, et al. Estimation of photoelectrocatalytic activity of titanium oxide film electrodes by ac impedance[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2001, 12(11): 1019-1022.
- [11] Fei H, Leng W H, Li X, et al. Photocatalytic oxidation of arsenite over TiO_2 : Is superoxide the main oxidant in normal air-saturated aqueous solutions? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(10): 4532-4539.
- [12] Leng W H, Fei H, Zhang J Q. Response to comment on “photocatalytic oxidation of arsenite over TiO_2 : Is superoxide the main oxidant in normal air-saturated aqueous solutions?” [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(22): 9818-9819.
- [13] Leng W H, Li X, Fei H, et al. Comment on “photocatalytic oxidation mechanism of As(III) on TiO_2 : Unique role of As(III) as a charge recombinant species” [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 2028-2029.
- [14] Leng W H, Cheng X F, Zhang J Q, et al. Comment on “photocatalytic oxidation of arsenite on TiO_2 : Understanding the controversial oxidation mechanism involving superoxides and the effect of alternative electron acceptors” [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(17): 6311-6312.
- [15] Li X, Leng W H. Highly enhanced dye sensitized photocatalytic oxidation of arsenite over TiO_2 under visible light by I—as an electron relay[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 22(0): 185-188.
- [16] Li X, Leng W H. Regenerated dye-sensitized photocatalytic oxidation of arsenite over nanostructured TiO_2 films under visible light in normal aqueous solutions: An insight into the mechanism by simultaneous (photo)electrochemical measurements[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(2): 750-762.

An Investigation of Photocatalytic Degradation Reactions of Pollutants by Combination of (Photo)electrochemical Measurements

LENG Wen-hua*, ZHU Hong-qiao

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Semiconductor photocatalysis plays a critical role in the environment protection and future energy development. (Photo)electrochemical measurements are powerful tools for studying the kinetics and mechanism of photocatalytic reactions, since photo-carriers, as reactants of photocatalytic reactions, are involved in the interfacial transfer and recombination of semiconductor/electrolyte interface. This review describes the part of our recent results regarding aqueous photocatalytic decontamination obtained by these methods, and the focus of future work in this field is suggested.

Key words: photocatalysis; reaction kinetics and mechanism; electrochemical impedance spectroscopy; photoelectrochemistry