

锆掺杂 TiO_2 光催化降解 2-CEES 和 DMMP 的原位红外与固体核磁研究

沈忠^{1,2}, 钟近艺^{1,3*}, 王泠沅¹, 郑永超¹, 崔燕^{1,3}, 陈立坤¹

(1. 防化研究院, 北京 102205; 2. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024;

3. 国民核生化灾害防护国家重点实验室, 北京 102205)

摘要: 在国内率先将金属离子掺杂型纳米 TiO_2 用于化学毒剂 (CWAs) 洗消领域, 制备了系列浓度的锆掺杂纳米 TiO_2 (Zr-TiO_2)。为了从分子水平上认识 Zr-TiO_2 对 CWAs 的消毒机制, 结合原位红外 (in-situ FTIR) 与固体核磁共振 (SSNMR) 技术, 研究了掺杂前后样品表面 2-CEES 和 DMMP 的反应机理和动力学变化。结果显示: 制备样品中无尿素残留, 且掺杂浓度为 10.05% 的 Zr-TiO_2 光催化活性最佳; 与掺杂前相比, 该样品对 2-CEES 和 DMMP 的光催化降解速率加快, 但反应机制不变: 对 DMMP 的降解主要通过同时发生 P-OCH_3 氧化和 P-CH_3 分解, 对 2-CEES 则依次通过 C-Cl 键断裂、 C-S 键断裂和 S 原子氧化完成降解, 两种模拟剂在反应过程中均未生成有毒中间产物。通过研究, 建立了适用于化学毒剂洗消领域的原位在线分析方法, 掌握了模拟剂的光催化消毒反应机理、产物与动力学规律, 为今后实毒样品的测试打下了基础。

关键词: 化学毒剂; 洗消; 二氧化钛; 原位漫反射红外; 固体核磁共振

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

《禁止化学武器公约》的签署和生效使化学毒剂 (CWAs) 在战场上使用的可能性越来越低, 然而仍不能排除被恐怖分子利用进行化学恐怖袭击的可能性, 因此, CWAs 的应急洗消技术始终是公共安全体系的重要组成部分。在众多的 CWAs 中, 糜烂性毒剂 (如芥子气 HD 等) 和神经性毒剂 (如梭

曼 GD 和维埃克斯 VX 等) 是国内外洗消技术研究长期关注的重点^[1] (见图 1)。由于毒剂的剧毒特性, 在探索研究中, 多采用与其结构相似的化合物作为模拟剂, 常用的有 2-氯乙基乙基硫醚 (2-CEES, HD 模拟剂) 和甲基磷酸二甲酯 (DMMP, GD 和 VX 的模拟剂) (见图 1)。

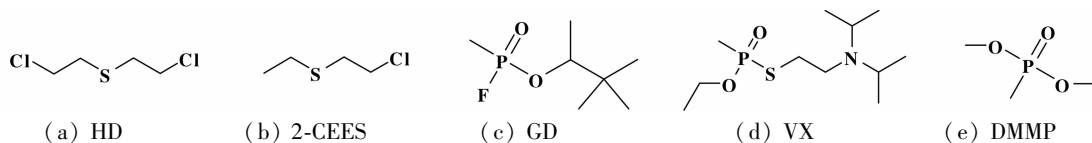


图 1 主要化学毒剂及其模拟剂结构式

Fig. 1 The major CWAs and their simulants

20 世纪 90 年代以来, 各种光催化剂的制备方法和表征手段逐渐趋于成熟, 为光催化技术的应用带来了机遇, 也赋予它在 CWAs 洗消领域的新前景, 特别是性能优越的纳米 TiO_2 , 已被尝试用于降解包括 CWAs^[2-4] 在内的多类有机污染物。研究中发现, CWAs 在 TiO_2 界面上的化学行为与降解机制

是影响其光催化效率的主要因素, 但目前主要通过 GC、GC-MS、LC-MS 等方法来推断反应机理和可能的中间体结构^[3-5], 难以动态跟踪消毒对象在反应过程中的变化情况, 比如是否有高毒性的中间体生成, 化学键断裂的先后顺序, 以及改性处理对消毒反应机制及动力学的影响等, 因此在某种程度上限

收稿日期: 2016-03-14; 修回日期: 2016-04-16.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21207160) (National Natural Science Foundation of China (21207160)).

作者简介: 沈忠 (1984-), 女, 硕士, 工程师, 洗消技术研究. E-mail: shenzhong_626@163.com. (Shenzhong (1984-), female, master, engineer, research on the decontamination technology. E-mail: shenzhong_626@163.com).

* 通讯联系人, E-mail: linfzjy@163.com.

制了光催化剂在 CWAs 洗消领域的应用与发展。以原位漫反射红外 (in-situ FTIR) 和固体核磁共振 (SSNMR) 为代表的原位技术, 可将原位实时监控与仪器精确分析相结合, 对特定的反应或流程进行“在线”分析。目前已被用于有机污染物的催化反应研究^[6-8], 但用于化学毒剂及其模拟剂光催化反应机理与动力学研究的报道却相对较少^[4,9], 特别是将两者结合使用, 用于该领域研究还未见报道。

我们采用均匀沉淀法制备了不同 Zr⁴⁺ 掺杂浓度的纳米 TiO₂, 研究了掺杂浓度与粉体催化活性之间的关系, 并结合 In-situ FTIR 和 SSNMR 测试技术, 原位考察掺杂前后样品表面 2-CEES 和 DMMP 的反应过程及动力学变化, 旨在建立用于化学毒剂洗消领域的原位在线分析方法, 从分子水平上认识消毒反应的机理。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

取一定量的 ZrCl₄ (0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0 g) 和 3 mL 浓 H₂SO₄, 均匀混合后在 70 °C 下加热 40 min; 分别加入 400 mL 去离子水和 10 g TiOSO₄, 在室温下搅拌 30 min; 之后再添加 30 g 尿素; 将混合液在 95 °C 条件下恒温搅拌 8 h; 所得沉淀经去离子多次水洗涤、过滤、105 °C 烘箱干燥、研磨后获得不同 Zr⁴⁺ 掺杂浓度的纳米 TiO₂。样品编号 ZT-0 ~ ZT-7, 用 EDX 测得样品中 Zr 含量分别为 0, 2.07%, 3.91%, 8.22%, 10.05%, 12.51%, 13.44%, 16.77%。

1.2 催化剂活性比较

以 ZT-0 ~ ZT-7 为研究对象, 考察不同反应时间 (1, 2, 4, 6, 8, 12, 24 h) 下样品对 2-CEES 和 DMMP 的光催化降解性能: 在自制石英反应器中进行光催化消毒实验, 其中催化剂用量 100 mg, 模拟剂用量 5 μL; 用 300 W 氙灯光源 (中教金源, CEL-S500) 模拟太阳光 (全波段), 光强 400 mW/cm²; 反应结束时用 5 mL 乙腈萃取, 萃取液用 Agilent 7890A 气相色谱 (FID 检测器, 检测限 1.8×10⁻¹¹ g/s) 分析, 根据反应前后峰面积的比值定量分析反应物的转化率。

1.3 催化剂表征

采用日本理学公司 SmartLab 系列 XRD 研究样品的晶相组成, 检测时以 Cu Kα 射线为光源 (λ = 0.154 nm), 扫描范围 20° ~ 80°; 采用美国 Micro-

meritics 公司 ASAP 2020 型物理吸附仪测定样品的 N₂ 吸附脱附等温曲线, 比表面积用 BET 方程计算, 孔径分布用 BJH 方程计算; 采用日本岛津公司 UV-2600 型 UV-Vis 分析掺杂前后 TiO₂ 的光学性能, 测试时以标准 BaSO₄ 为参比, 扫描范围 200 ~ 800 nm。

1.4 原位技术研究消毒反应机理及动力学

通过 SSNMR 研究 ZT-0 和 ZT-4 表面 2-CEES 与 DMMP 的暗反应与光催化反应动力学。采用 Bruker 公司生产的 Avance III 500 型 NMR, 将待测样品装入 4 mm 固体核磁转子中测量, MAS 速度为 7 kHz, 实验数据用 MestReNova 软件处理。¹H 共振频率为 500 MHz, 弛豫延迟时间为 3 s, 脉冲宽度 9 μs (90° 脉冲), 转子同步自旋回波为 1.1 ms; ³¹P 共振频率为 202 MHz, 弛豫延迟时间为 2 s, 脉冲宽度 7 μs (90° 脉冲)。所有测试在室温下进行, 催化剂 (未经高温预处理) 用量为 150 mg, 模拟剂用量为 7.5 μL, 2-CEES 采集 ¹H 谱, 采样时间为 0, 15, 30, 45, 60, 90 min, DMMP 采集 ³¹P 谱, 采样时间为 0, 30, 60, 120, 240 min。光反应用 300 W 氙灯光源模拟太阳光 (同前)。

利用 In-situ FTIR 技术, 实时监测 ZT-0 和 ZT-4 样品光催化降解 2-CEES 和 DMMP 的反应过程及产物。使用美国 Nicolet 公司生产的 6700 型 FTIR, 配以液氮冷却的 MCT 高灵敏度检测器, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 64, 扫描范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹, 光催化反应在 Harrick Scientific 原位漫反射反应池中进行, 用光纤导入模拟太阳光 (同前)。具体操作为: 将 KBr 装填原位反应池, 采集背景谱图, 并在后续的反应谱图中扣除; 将待测样品置于气体发生装置中暗吸附 2-CEES (DMMP) 30 min 后, 取出样品与 KBr 混合, 将混合物装填原位池并密封窗体; 开始光照, 然后按不同时间间隔采集谱图, 观察谱图随时间的变化并对谱峰进行归属。

2 结果与讨论

2.1 模拟太阳光下 2-CEES 和 DMMP 的降解性能

图 2 是制备样品在模拟太阳光下与 2-CEES 和 DMMP 的光催化反应结果。由图可见, 随着 Zr⁴⁺ 掺杂浓度的提高, 样品的光催化活性呈现减小—增大—减小的趋势, 在浓度为 10.05% 时达到最大值, 可见适量掺杂可以提高纳米 TiO₂ 的光催化活性, 过量和少量掺杂均会降低活性。

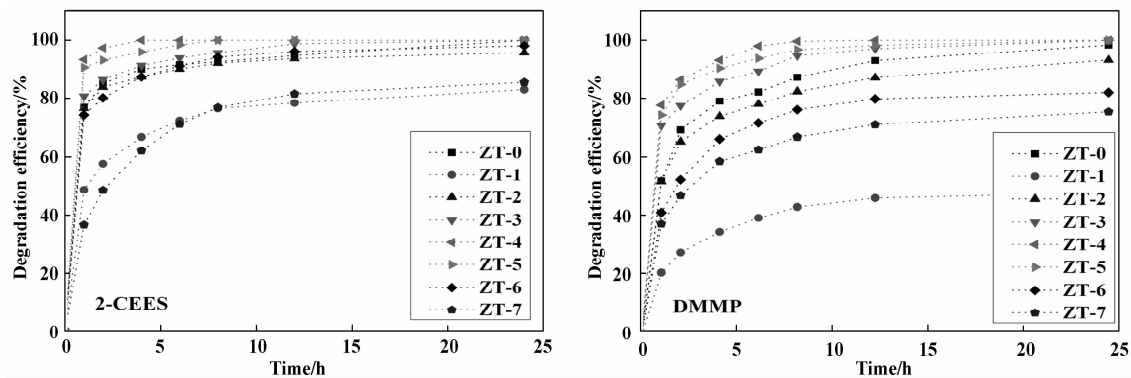


图 2 模拟太阳光下样品降解 2-CEES 和 DMMP 的动力学曲线

Fig. 2 Degradation kinetic curves of 2-CEES and DMMP on the samples under simulated sunlight irradiation

2.2 催化剂表征结果

由图 3 可知, ZT-0 和 ZT-4 样品均为锐钛矿型纳米 TiO_2 (PDF No. 21-1272). 利用 Scherrer 方程, 由 $\{101\}$ 晶面的衍射峰半高宽计算晶粒尺寸 (见表 1), 发现 ZT-4 样品的晶粒尺寸略大于 ZT-0.

图 4 为 ZT-0 和 ZT-4 样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径微分分布曲线. 从等温线来看, 两者的曲线属于同一类型, 比较接近第 IV 型吸附平衡等温线 (按照 IUPAC 分类), 迟滞环为 H2 类^[10], 说明样品具有典型介孔材料的特征^[11], 从孔径微分分布曲线来看, 两者的孔径分布都相对集中, 主要以 2~5 nm 的介孔为主. 表 1 列出了 ZT-0 和 ZT-4 样

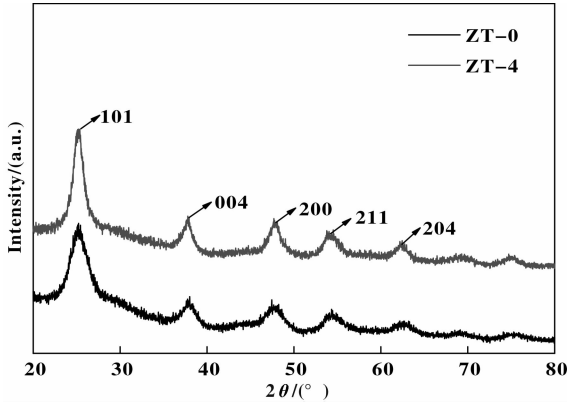


图 3 ZT-0 和 ZT-4 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the ZT-0 and ZT-4 samples

表 1 ZT-0 和 ZT-4 样品的锆含量、晶粒尺寸、比表面积和孔尺寸分布

Table 1 Zr content, crystallite size, surface area and porosity of ZT-0 and ZT-4

Sample	ZrCl ₄	EDS Zr	Specific surface area	Pore volume	Average pore diameter	Crystallite size
	/g	/%	/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	/nm	/nm
ZT-0	0	0	336.8	0.13	3.27	3.6
ZT-4	0.8	10.05	408.3	0.28	2.91	5.7

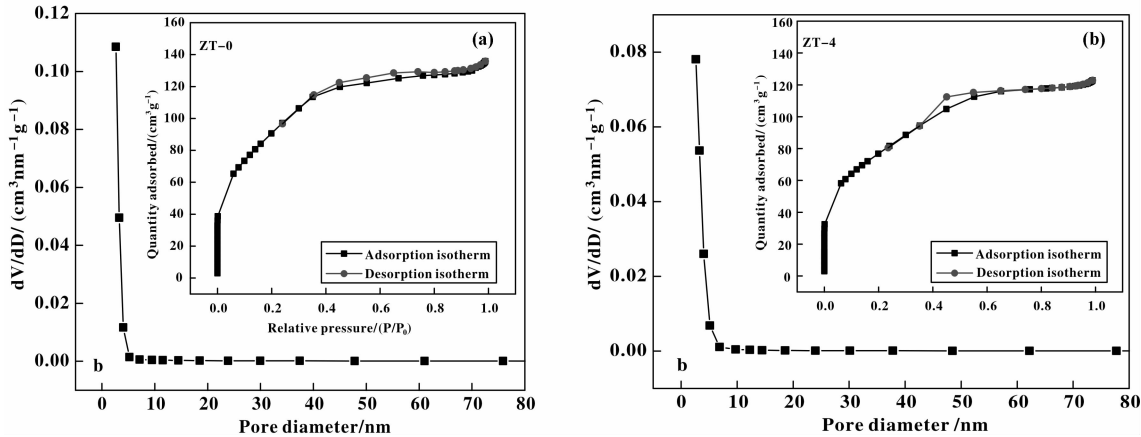


图 4 ZT-0 和 ZT-4 样品的 N_2 吸附脱附等温线(a)和孔径微分分布曲线(b)

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and the pore size distribution curves (b) of ZT-0 and ZT-4

品的比表面积、孔容和平均孔径的计算结果，由表可见，适量 Zr⁴⁺ 掺杂增大了 TiO₂ 的比表面积和孔容，减小了孔径。

由图 5 可见，在<400 nm 的紫外区，掺杂后样品的吸收峰有不同程度地增强，结合3.1节消毒活

性的比较结果，发现活性最好的 ZT-4 样品在该区域光吸收曲线的积分面积最大，但总体看来吸收峰强度与光催化活性之间没有相关性；在>400 nm 的可见光区，掺杂后样品有了光响应，但吸光度与掺杂浓度之间依然没有相关性。总体来看，掺杂后样品的光利用率增大。

2.3 催化剂表面 2-CEES 和 DMMP 的反应动力学

图 6 为 25 ℃、模拟太阳光下 2-CEES 分别与 ZT-0 和 ZT-4 反应不同时间的¹H MAS NMR 谱图。由图可见，随着反应的进行，ClCH₂-的特征峰(δ = 3.85 ppm)逐渐衰减，根据不同反应时间该峰的面积与反应初始状态峰面积的比值，分别得出模拟太阳光下 ZT-0 和 ZT-4 与 2-CEES 反应的动力学曲线(见图 7)。分析结果可以看出：ZT-4 光催化降解 2-CEES 的速率要快于 ZT-0，这与 GC 的测试结果相一致。

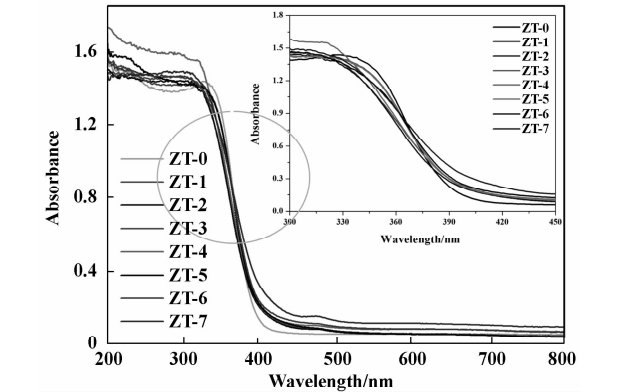
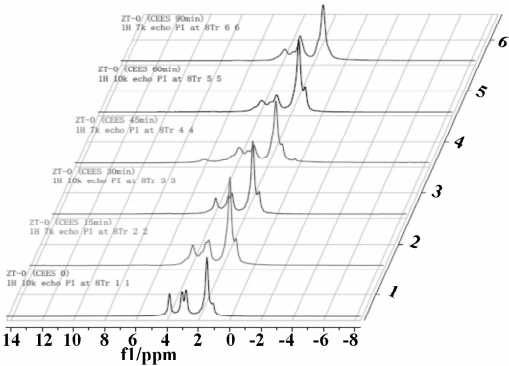
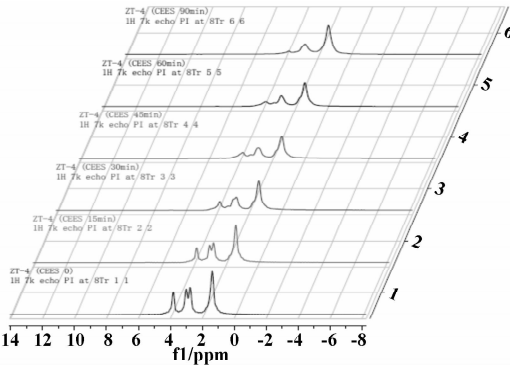


图 5 Zr-TiO₂ 样品的紫外可见吸收光谱



(a) ZT-0



(b) ZT-4

图 6 模拟太阳光下样品与 2-CEES 反应不同时间的¹H MAS NMR 谱图

Fig. 6 ¹H MAS NMR spectra obtained for 2-CEES reacting different times with the samples under simulated sunlight irradiation

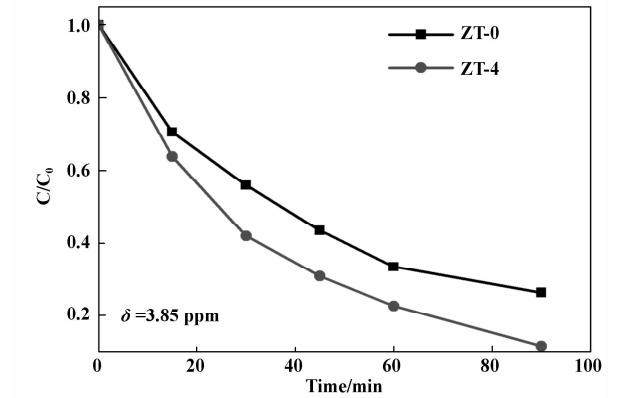


图 7 模拟太阳光下 ZT-0 和 ZT-4 样品降解 2-CEES 的动力学曲线
Fig. 7 Degradation kinetic curves of 2-CEES on the ZT-0 and ZT-4 samples under simulated sunlight irradiation

反应不符合一级动力学曲线，故无法直接得出 2-CEES 的半衰期。参考文献[12-13]，将总降解反应简化为由快、慢两个平行反应组成的简单模型，用式(1)表示。

$$q_t = q_1 \exp(-k_1t) + q_2 \exp(-k_2t) + q_\infty \quad (1)$$

其中， q_t 为时间 t 对应的模拟剂残余量； q_1 、 q_2 分别为参与快反应和慢反应过程的模拟剂量； k_1 和 k_2 为两个反应过程相应的速率常数； q_∞ 为反应结束时模拟剂的残余量。

用式(1)对实验数据进行拟合，计算拟合方差及快反应、慢反应两个过程的速率常数(见表 2)，结果发现拟合相关性较好， $R^2 \geq 0.9977$ ，且 ZT-4 样品的 k_1 和 k_2 值均大于 ZT-0。

表 2 动力学方程拟合结果

Table 2 Fitting Results of the kinetic equation			
Sample	2-CEES		R ²
	k ₁ /(min ⁻¹)	k ₂ /(min ⁻¹)	
ZT-0	3.24×10 ⁻²	4.80×10 ⁻³	0.9977
ZT-4	6.07×10 ⁻²	1.94×10 ⁻²	0.9998

图 8 为 25 ℃、模拟太阳光下 DMMP 分别与

ZT-0 和 ZT-4 反应不同时间的³¹P MAS NMR 谱图。从谱图上来看,反应开始时,在 δ=38 ppm 附近有反应物 DMMP 的化学位移信号,随着反应的进行,在 δ=28 ppm 处逐渐出现了产物的信号,但无法对该峰进行归属,图中并未观察到其他产物峰。根据不同反应时间产物峰面积的变化作图(图 9),用以比较反应速率的差异,结果再次表明 ZT-4 样品的光催化消毒活性要明显优于 ZT-0。

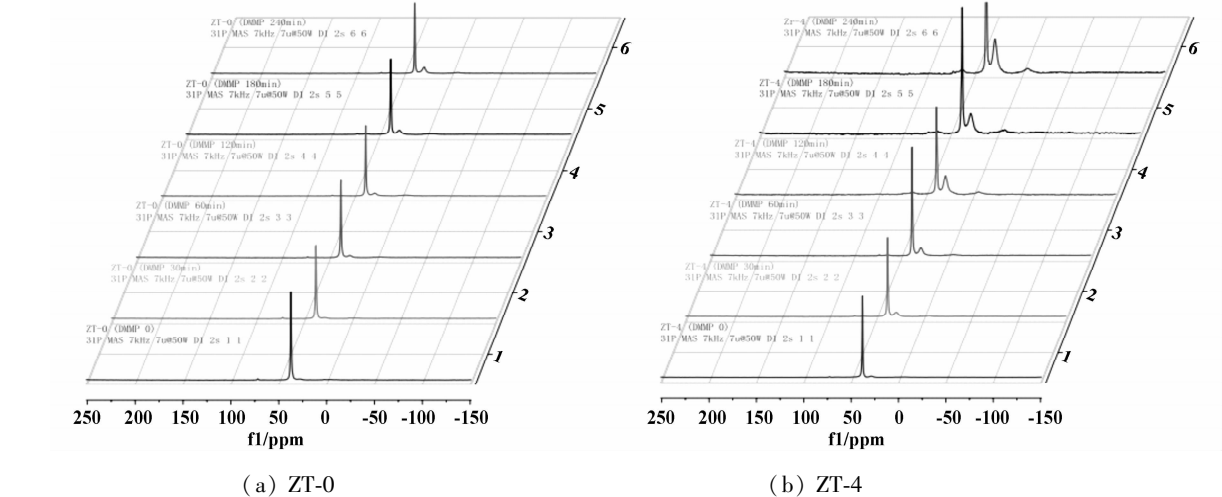


图 8 模拟太阳光下样品与 DMMP 反应不同时间的³¹P MAS NMR 谱图

Fig. 8 ³¹P MAS NMR spectra obtained for DMMP reacting different times with the samples under simulated sunlight irradiation

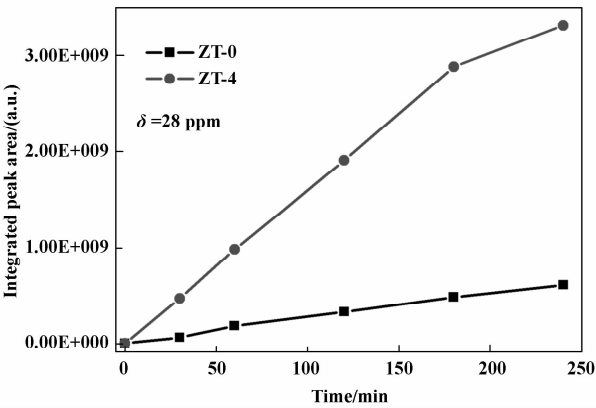


图 9 模拟太阳光下 ZT-0 和 ZT-4 样品降解 DMMP 的产物峰面积随时间变化

Fig. 9 The integrated peak area of DMMP reacting different times with the ZT-0 and ZT-4 samples under simulated sunlight irradiation

2.4 催化剂表面 2-CEES 和 DMMP 的消毒反应

2.4.1 DMMP 图 10 为 ZT-0 和 ZT-4 样品吸附 DMMP 30min 后的红外光谱图,两个样品的出峰位置相似,在 1 185、1 233、1 315 cm⁻¹ 附近出现的吸

收峰,分别归属于 DMMP 的 P-CH₃、P=O 及 CH₃-P;在 1 030 和 1 051 cm⁻¹ 附近也出现了对应于对称及非对称 C-O 的吸收峰;在 2 850 ~ 2 950 cm⁻¹ 之间出现了归属于 CH₃O 中 C-H 的吸收峰^[14-15]。

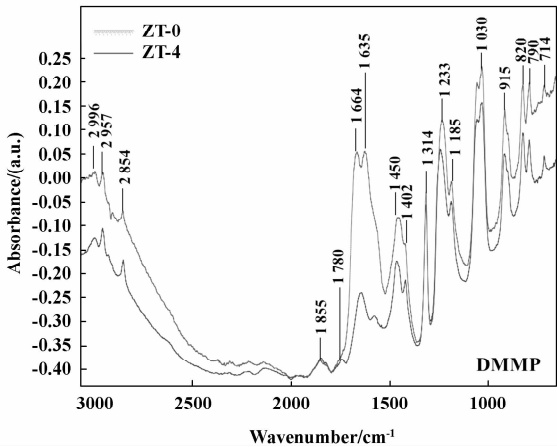


图 10 ZT-0 和 ZT-4 样品吸附 DMMP 30min 后的红外光谱图

Fig. 10 The FTIR spectra of DMMP adsorbed on the ZT-0 and ZT-4 samples for 30 min

近期 Stengl 等^[16]也采用原位红外技术研究了均匀沉淀法制备纳米 TiO₂ 的光催化反应过程,在谱图中发现,制备样品中存在过量的尿素残留物.因为随着光照时间的增长,尿素残留物发生光反应,在 1 432 和 1 534 cm⁻¹ 附近产生了两个较大的负吸收带,同时在 2 04 cm⁻¹ 附近出现了归属于异氰酸基配合物(Ti-NCO)的产物吸收峰.图 11 和图 12 分别反映了 ZT-0 和 ZT-4 样品光催化降解 DMMP 的红外谱图随反应时间的变化,图中均未出现上述 3 个谱峰,表明样品没有尿素残留的问题,也提示原位红外技术可做为样品制备质量控制的检测手段.

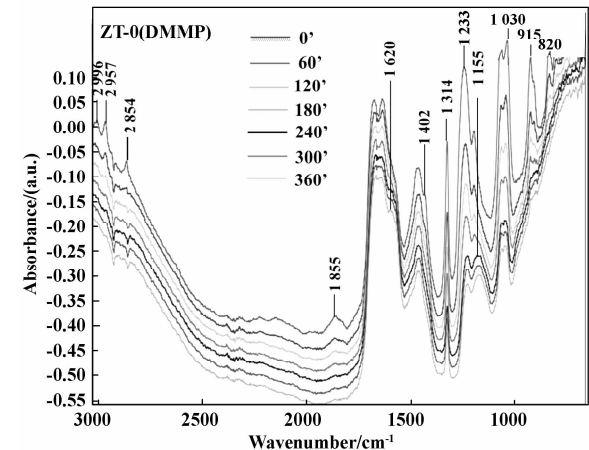


图 11 ZT-0 样品光催化降解 DMMP 的红外谱图随时间变化
Fig. 11 The FTIR spectra of DMMP photo catalytic degradation over the ZT-0 sample at different reaction times

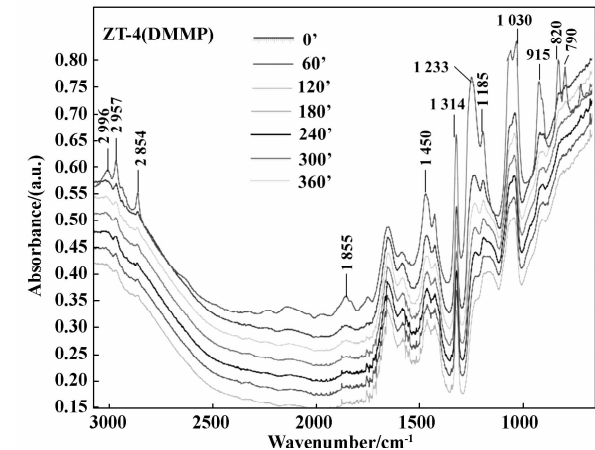


图 12 ZT-4 样品光催化降解 DMMP 的红外谱图随时间变化
Fig. 12 The FTIR spectra of DMMP photo catalytic degradation over the ZT-4 sample at different reaction times

相比直接测量液态 DMMP, TiO₂ 与 DMMP 混合物的谱图出峰位置基本一致,但对应于P=O键

的峰强度降低,表明 DMMP 是通过 P=O 与催化剂表面结合^[16].由图 11 和图 12 可知,在反应过程中,位于 1 233 cm⁻¹ 附近的 P=O 吸收峰和 1 185 cm⁻¹ 附近的 P-CH₃ 吸收峰强度逐渐减小,同时在 1 155 cm⁻¹ 附近出现了较宽的新峰,可归属于催化剂表面吸附的无机 PO_x 配合物^[17].随着反应的进行,甲酸盐和碳酸盐物种是主要的表面产物,振动频率主要由离子混合物、高表面覆盖度的吸附物种及表面生成水产生,而水的生成可以由 3 200 ~ 3 500 cm⁻¹ 之间不断增加的水吸收带来证明(未示于图中).甲酸盐能够以单键或桥连的方式与表面结合,可能在 2 800 和 2 900, 1 700 ~ 1 540, 1 400 ~ 1 350, 1 100 ~ 1 300 cm⁻¹ 附近出峰,分别对应于 $\nu(\text{CH})$ 、 $\nu_a(\text{OCO})$ 、 $\nu_s(\text{OCO})$ 和 $\nu(\text{CO})$ 振动频率^[18-19];碳酸盐也在相同区域产生振动频率,表面结合方式也相似^[20].在 C-H 伸缩振动区,最初看到的是 DMMP 的振动峰,但随着光照时间的延长,在 2 877 cm⁻¹ 处开始出现与甲酸相连的新峰,而在 2 957 cm⁻¹ 附近也出现了 $\nu_a(\text{CH}_3)$ 及 $\nu_s(\text{COO}) + \delta(\text{CH}_3)$ 相连吸收带.图 11 和图 12 给出了光照 360 min 后 ZT-0 和 ZT-4 样品反应的最终谱图,图中显示 $\nu(\text{CH})$ 的吸收带几乎消失,说明 DMMP 几乎完全被转化为无机物(碳酸盐和 PO_x).通过比较两个样品的谱图,发现相比未掺杂的 ZT-0 样品,锆掺杂样品 ZT-4 表面的 PO_x 配合物和甲酸盐浓度较高,在一定程度上反映出 Zr⁴⁺ 掺杂后引入了 Zr 活性位点,其与产物的结合能力较强^[16].

2.4.2 2-CEES 图 13 为 ZT-0 和 ZT-4 样品吸附 2-CEES 30 min 后的红外光谱图.随着反应的进行

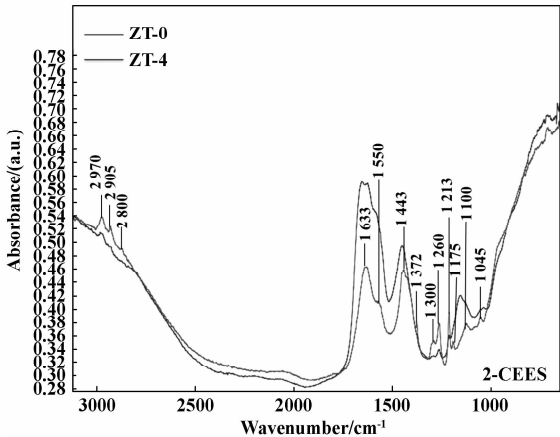


图 13 ZT-0 和 ZT-4 样品吸附 2-CEES 30 min 后的红外光谱图
Fig. 13 The FTIR spectra of 2-CEES adsorbed on the ZT-0 and ZT-4 samples for 30 min

(见图 14 和 15), $1\,213\text{ cm}^{-1}$ (ClC-H_2) 和 $1\,260\text{ cm}^{-1}$ (SC-H_2) 附近的吸收峰^[21] 逐渐消失, 在 $2\,800 \sim 2\,970\text{ cm}^{-1}$ 之间的 C—H 吸收峰也逐渐消失, 在

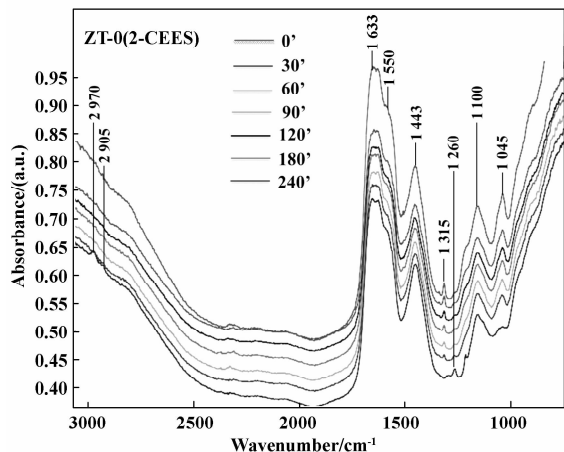


图 14 ZT-0 样品光催化降解 2-CEES 的红外谱图随时间变化
Fig. 14 The FTIR spectra of 2-CEES photo catalytic degradation over the ZT-0 sample at different reaction times

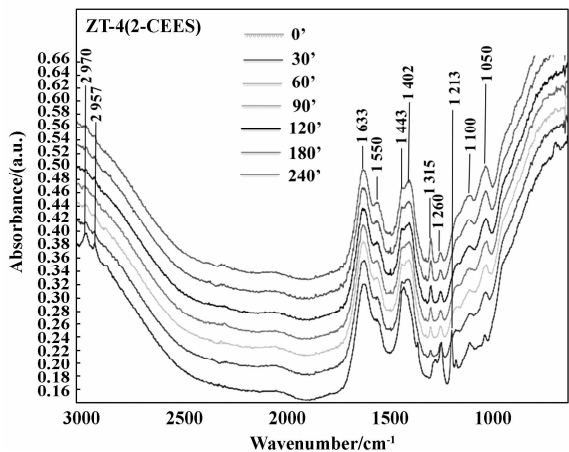


图 15 ZT-4 样品光催化降解 2-CEES 的红外谱图随时间变化
Fig. 15 The FTIR spectra of 2-CEES photo catalytic degradation over the ZT-4 sample at different reaction times

$1\,175\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可能源自 C—O 基团的伸缩振动^[22], 说明有 Ti-O-CH_2 物种生成, 主要归因于 2-CEES 脱氯或与氧气反应生成了乙氧基物种. 在 $1\,000 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了硫氧化物 (SO_x) 的吸收带^[22], 该区域的吸收峰可能包括亚砷、硫酸根和磺酸配合物等^[22-23]. 2-CEES 中的乙基光氧化可能生成醛、甲酸盐、乙酸盐及碳酸盐^[23-24], 但受 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 以下区域较强的 TiO_2 吸收峰的干扰, 依然无法准确识别, 另外同样也发现了 H_2O 的吸

收峰.

两种模拟剂的总体反应过程如图 16 所示.

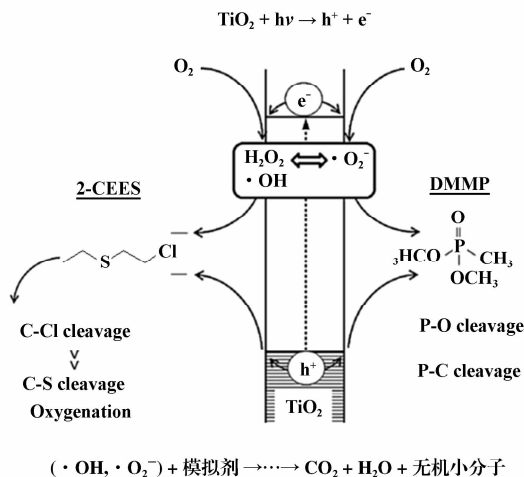


图 16 2-CEES 和 DMMP 的光催化反应过程示意图
Fig. 16 The schematic diagram of photocatalytic degradation of 2-CEES and DMMP

3 结论

采用均匀沉淀法制备了不同浓度的 Zr-TiO₂ 光催化剂, 相较于以往的方法, 该方法制得样品中无尿素残留, 而且对设备要求较低, 更加简便、节能环保、易于放大生产; 经测试掺杂浓度为 10.05% 的 Zr-TiO₂ 表现出较好的光催化消毒活性, 相较掺杂前, 该样品晶型结构保持不变, 比表面积、孔容和光利用率增大, 孔径减小, 同时对 2-CEES 和 DMMP 的光催化降解速率加快, 但反应机制不变: DMMP 主要通过同时发生 P-OCH₃ 氧化和 P-CH₃ 分解完成降解, 产物主要有磷氧化物、甲酸盐、碳酸盐和 H_2O , 2-CEES 依次通过 C—Cl 键断裂、C—S 键断裂和 S 原子氧化完成降解, 主要产物为硫氧化物, 甲酸盐、碳酸盐和 H_2O , 两种模拟剂在反应过程中均未生成有毒中间产物. 通过研究, 建立了适用于化学毒剂洗消领域的原位在线分析方法, 从微观上获得了掺杂后改善纳米 TiO₂ 消毒活性的直接证据, 掌握了模拟剂的光催化反应机制及产物, 为今后实毒样品的测试打下了基础.

参考文献:

- [1] Bizzigotti G O Rhoads R P, Lee S J, *et al.* Zhong Jin-yi ((钟近艺), Guo Nan (郭楠), Cui Yan (崔燕), *et al.*, (编译). Handbook of chemical and biological war-

- fareagent decontamination (化生战剂洗消手册) [M]. Beijing: Yi Wen Publishing Military (北京: 军事谊文出版社), 2014, **55/58**: 161–174.
- [2] a. Sato K, Hirakawa T, Komano A, *et al.* Titanium dioxide photocatalysis to decompos-eisopropylmethylphosphonofluoridate (GB) in gas phase[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2011, **106**(3/4): 316–322.
b. Zhao San-ping(赵三平), Xi Hai-ling(习海玲), Zuo Yan-jun(左言军), *et al.* Oxidation kinetics and products of methyl phenyl sulfide, a sulfur mustard simulant by sodium molybdate catalyzed hydrogen peroxide solution (Na₂MoO₄催化 H₂O₂ 氧化芥子气模拟剂苯甲硫醚的动力学与产物) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 45–51.
c. Zhou Wei(周薇), Hu Xiao-long(胡晓龙), Zhao Xiao-rong(赵小蓉), *et al.* Preparation of graphene-BiO-Br composite and the enhanced photocatalytic activity under visible-light irradiation(石墨烯-溴氧化铋复合物的制备及可见光光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 367–375.
- [3] a. Wagner G W, Chen Q, Wu Y. Reactions of VX, GD, and HD with nanotubular titania[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(31): 11901–11906.
b. Ma Lin(马琳), Kang Xiao-xue(康晓雪), Hu Shao-zheng(胡绍争), *et al.* Preparation of Fe-P Co-doped graphitic carbon nitride with enhanced visible-light photocatalytic activity(Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 359–368.
c. Cao Ya-ya(曹亚亚), Huang Shao-bin(黄少斌), Yin Jia-zhi(尹佳芝). Study on the photocatalytic activities of n-p type CeO₂/BiOBr composite prepared at different calcination temperatures(不同煅烧温度制备的 n-p 型 CeO₂/BiOBr 光催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 159–168.
- [4] a. Komano A, Hirakawa T, Sato K, *et al.* Titanium dioxide photocatalytic decomposition of ethyl-S-dimethylaminoethyl methylphosphonothiolate (VX) in aqueous phase [J]. *Appl Catal B Envir*, 2013, **134/135**(9): 19–25.
b. Lu Guang(陆光), Zhang Shuang(张爽), Hou Guan-yu(侯冠宇), *et al.* Effect of pH regulators on structural performance and photocatalytic degradation of Rh over BiOCl samples(pH 调节剂对 BiOCl 结构和光催化降解 RhB 的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 169–176.
- [5] Panayotov D A, Morris J R. Thermal decomposition of a chemical warfare agent simulant (DMMP) on TiO₂: adsorbate reactions with lattice oxygen as studied by infrared spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(35): 15684–15691.
- [6] Song Han(宋寒), Zhou Xiao-ping(周小平). An in-situ FTIR investigation of acetone photodegradation(光催化降解丙酮的原位红外研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2008, **22**(5): 454–460.
- [7] Sun S, Ding J, Bao J, *et al.* Photocatalytic oxidation of gaseous formaldehyde on TiO₂: an in situ DRIFTS study [J]. *Catal Lett*, 2010, **137**(3/4): 239–246.
- [8] Zhang L, Yue B, Feng S J, *et al.* Solid synthesis of Ga_xCs_{2.5-3x}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ salts and their catalytic activity in the isomerization of n-butane[J]. *Chin J Catal*, 2011, **32**(4): 521–524.
- [9] Osterlund L, Stengl V, Mattsson A, *et al.* Effect of sample preparation and humidity on the photodegradation rate of CEES on pure and Zn doped anatase TiO₂ nanoparticles prepared by homogeneous hydrolysis[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2009, **88**(1): 194–203.
- [10] Huang D G, Liao S J, Liu J M, *et al.* Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2006, **184**(3): 282–288.
- [11] Lowell S, Shields J E. Powder Surface of Porous Materials[M]. Chapman & Hall, London. 1998.
- [12] Stengl V, Bludskaj J, Oplustil F, *et al.* Mesoporous titanium manganese dioxide for sulphur mustard and soman decontamination[J]. *Mater Res Bull*, 2011, **46**(11): 2050–2056.
- [13] Stengl V, Grygar T M, Oplustil F, *et al.* Ge⁴⁺ doped TiO₂ for stoichiometric degradation of warfare agents[J]. *J Hazard Mater*, 2012, **227/228**(16): 62–67.
- [14] Kiselev A, Mattsson A, Andersson M, *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of diisopropyl fluorophosphate and dimethyl methylphosphonate over dry and wet rutile TiO₂ [J]. *J Photo Chem & Photobiol A Chem*, 2006, **184**(1): 125–134.
- [15] Trubitsyn D A, Vorontsov A V. Experimental study of dimethyl methylphosphonate decomposition over anatase TiO₂ [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(46): 21884–21892.
- [16] Mattsson A, Lejon C, Stengl V, *et al.* Photodegradation of DMMP and CEES on zirconium doped titania nanoparticles[J]. *Appl Catal B: Envir*, 2009, **92**(3/4): 401–410.
- [17] Rusu C N, Yates J T, Jr. Photooxidation of dimethyl methylphosphonate on TiO₂ powder[J]. *J Phys Chem B*,

- 2000, **104**(51): 12299–12305.
- [18] Rotzinger F P, Kesselman-Truttmann J M, Hug S J, *et al.* Structure and vibrational spectrum of formate and acetate adsorbed from aqueous solution onto the TiO₂ rutile (110) surface[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 500–504.
- [19] Brownson J R S, Tejedor-Tejedor M I, Anderson M A. Photoreactive anatase consolidation characterized by FT-IR spectroscopy [J]. *Chem Mater*, 2005, **18** (25): 6304–6310.
- [20] Meulen T V D, Mattson A, Osterlund L. A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO₂ nanoparticles: Role of surface intermediates [J]. *J Catal*, 2007, **251**(1): 131–144.
- [21] Thompson T L, Panayotov D A, Yates J T. Adsorption and thermal decomposition of 2-chloro-ethyl ethyl sulfide on TiO₂ surfaces[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(43): 16825–16833.
- [22] Kataoka S, Lee E, Tejedor-Tejedor I, *et al.* Photocatalytic degradation of hydrogen-sulfide and in situ FT-IR analysis of reaction products on surface of TiO₂ [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2005, **61**(1): 159–163.
- [23] Vorontsov A V, Lion C, Savinov E N, *et al.* Pathways of photocatalytic gas phase destruction of HD stimulant 2-chloroethyl ethyl sulfide [J]. *J Catal*, 2003, **220**(2): 414–423.
- [24] Vorontsov A V, Savinov E V, Davydov L, *et al.* Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO₂ [J]. *Appl Catal B: Envir*, 2001, **32**(1/2): 11–24.

In-situ FTIR and SSNMR Study of Photocatalytic Degradation of 2-CEES and DMMP on Zirconium-doped TiO₂

SHEN Zhong^{1,2}, ZHONG Jin-yi^{1,3*}, WANG Ling-yun¹, ZHENG Yong-chao¹,
CUI Yan^{1,3}, CHEN Li-kun¹

- (1. Research Institute of Chemical Defense, Beijing 102205, China;
2. North-western Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China;
3. State Key Lab of NBC Protection for Civilian, Beijing 102205, China)

Abstract: Zirconium-doped anatase TiO₂ photocatalyst with high disinfection activity to Chemical Warfare Agents (CWAs) were prepared by homogeneous precipitation method. To gain further insights in the fundamental properties of the material for 2-CEES and DMMP photocatalytic degradation, in-situ fourier transform infrared spectroscopy (in-situ FTIR) and solid-state nuclear magnetic resonance (SSNMR) were used for revealing detailed information on reaction mechanism of molecular transformations occurring on the nanoparticles upon photon irradiation and kinetics of photocatalytic disinfection. The results show that no urea residue was detected in the sample. The Zr (10.05%)-TiO₂ exhibits the best photocatalytic performance. Compared with the undoped TiO₂, Zr (10.05%)-TiO₂ had higher photocatalytic degradation rates of 2-CEES and DMMP, while the reaction mechanism of disinfection was unchanged. Mainly through the oxidation of P-OCH₃ and decomposition of P-CH₃, DMMP was completely degraded, and these two processes were simultaneous. 2-CEES was completely degraded followed by the breaking of C—Cl, C—S, and the oxidation of S atoms. The two simulants did not generate toxic intermediates in the reaction process. In this study, the in-situ analytical methods for the field of CWAs decontamination were established, as well as the photocatalytic degradation mechanism, products, and reaction kinetics of simulants on the samples were comprehended. All of these have laid the foundation for the detection of CWAs in the future.

Key words: Chemical Warfare Agents; decontamination; titanium dioxide; in-situ FTIR; SSNMR