

气相中芥子气模拟剂 2-CEES 在 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 上的光催化消除

韩世同^{1,2}, 习海玲¹, 王绪绪^{2*}, 付贤智²

(1. 中国人民解放军防化研究院第六研究所, 北京 102205; 2. 福州大学光催化研究所, 福州 350002)

摘要: 与传统洗消法相比, 光催化技术消除军用毒剂具有高效和无二次污染等优点, 但 TiO_2 的活性较低且易于失活以致难于实际使用. 采用稀硫酸对 TiO_2 进行表面修饰制备出了 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 催化剂, 在连续流动微分反应器上考察其对芥子气模拟剂 2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES) 的光催化降解活性和稳定性, 并与 TiO_2 进行了比较. 结果表明, 硫酸化处理不但可提高 TiO_2 的活性也可提高其活性稳定性, 其中以 200 °C 焙烧所得样品 ST200 的性能最好. 还研究了反应温度和水蒸气对 ST200 上 2-CEES 光催化降解的影响, 发现在 90 °C 反应, 催化剂有较高的活性和稳定性; 当给 2-CEES 初始浓度 $< 61 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 的体系中添加 $30.5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水蒸气时, 催化剂可维持长久的高活性. 还发现将 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 负载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 和木质活性炭 (AC) 上可提高 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 的活性和稳定性, 其中以 SiO_2 载体最佳.

关键词: 光催化; 2-CEES; 酸化 TiO_2 ; 负载化

中图分类号: O614.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)03-0130-05

Photocatalytic Removing of a Mustard Gas Analogue 2-CEES Vapor over $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$

HAN Shi-tong^{1,2}; XI Hai-ling¹; WANG Xu-xu^{2*}; FU Xian-zhi²

(1. The Academy of Chemical Defence, The People's Liberation Army, Beijing 102205, China; 2. Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Disinfection with photocatalysis, compared to with the conventional cleanout, is both high efficient and non contaminative, but the simple TiO_2 photocatalyst is showing to be of low activity and low active stability so to be hardly practical application. In the paper, $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ were prepared by surface modification of TiO_2 with dilute H_2SO_4 , and the photocatalytic degradation of 2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES) on the samples was examined in a fixed-bed microreactor. The examination show that the acidic modification enhanced both the activity and the active stability of TiO_2 , and the sample ST200 prepared by calcination at 200 °C was better than ST400 by calcination at 400 °C. The effect of water vapor content and reaction temperature on the photocatalytic degradation of 2-CEES was also tested, showing that the sample ST200 had high activity and stability at 90 °C, and kept a constant activity when adding 30.5 mL/L water vapor into the reactive system in which 2-CEES initial concentration was low to $< 61 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$. In addition, it was found that supporting $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 and active carbon could improve on the activity and stability of $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$, and on supports SiO_2 is the best one.

Key words: photocatalysis; 2-CEES; sulphatized TiO_2 ; supported

战争毒剂消除的传统方法是洗消法, 该法所用试剂腐蚀强, 对环境有较大危害^[1]. 光催化技术作为一种绿色环保技术, 自上世纪 90 年代开始已被用于战争毒剂的消除研究. Fox^[2]和 Yang^[3]等曾研究了分散在水/乙腈体系中的芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚(2-chloroethyl ethyl sulfide, 2-CEES)的光催化降解, 发现其可被转化为毒性小的亚砷、砷以及 CO_2 等. Vorontsov^[4]等人的研究也证实光催化方法对 2-CEES 有极高的消除效率. 但是这些工作都侧重于研究模拟自然水体或饮用水体中的芥子气降解情况. 事实上, 芥子气在水中的溶解性非常有限并有较快的水解速度, 而由于在空气中它能形成气溶胶,

对动物的危害从呼吸道吸入比水体摄入要大^[5], 因此研究空气中 2-CEES 的消除更有实际意义. 笔者曾以纯 TiO_2 (商品 P25) 为催化剂详细考察了气态芥子气模拟剂(2-CEES)光催化降解过程, 并提出了其光催化的降解机理. 但纯 TiO_2 的活性较低, 且存在严重的失活趋势^[6]. 付贤智^[7]等曾将 TiO_2 进行 H_2SO_4 酸化, 表明可显著提高二氧化钛光催化分解

收稿日期: 2004-07-09; 修订日期: 2004-09-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20133010, 20473113); 科技部重大基础研究前期研究专项(2004CCA07100); 福建省科技计划项目(2002H008, 2003F004).

作者简介: 韩世同(1976~), 助理研究员, 研究方向为环境光催化.

* 通讯作者, E-mail: xwang@fzu.edu.cn

CH₃Br 的活性. Vorontsov^[8] 等人在研究芥子气另一模拟剂——二乙基硫醚(DES)光催化降解时发现, 催化剂 TiO₂ 较大的比表面积以及在反应体系中添加少量水蒸气有助于 DES 的消除, 并认为产物在催化剂表面的积累是导致光催化剂失活的原因. 借鉴这些研究结果, 本文制备了 H₂SO₄ 酸化改性的 TiO₂ 光催化剂和负载型的 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂, 并采用改变反应温度, 引入水蒸气等方法考察这些光催化剂的活性及稳定性, 得到了一些有意义的结果.

1 实验部分

1.1 试剂

2-CEES(98%), 乙酸(分析纯). 含 2-CEES 的空气(用零空气自配). P25 TiO₂ 购自 Degussa 公司, 自制 TiO₂ 由 TiO₂ 溶胶(工业品, 福州大学光催化研究所生产)干燥制备.

1.2 光催化剂制备

SO₄²⁻/TiO₂ 光催化剂的制备^[7]: TiO₂ 溶胶经在微波炉中干胶化后破碎成 40~50 目的颗粒, 用 1 mL 浓度为 1 mol/L 的稀 H₂SO₄ 浸渍 1g TiO₂ 干凝胶, 在 100 °C 烘干后分别在 200 °C 和 400 °C 下煅烧 3 h 得到样品 ST200 和 ST400.

负载光催化剂的制备: 把一定量 1500 r/min 转速连续球磨 24 h 所得的 TiO₂ 干胶倒入 TiO₂ 溶胶中, 磁力搅拌 24 h 使之均匀分散. 然后, 将其分别喷涂在 Al₂O₃、SiO₂ 和活性炭(AC)载体表面并在 60 °C 烘干. 最后, 再按 1 mL H₂SO₄(1 mol/L) 对 1g 催化剂的比例将硫酸喷涂到催化剂上, 经 60 °C 烘干、200 °C 焙烧 3h 制得 SO₄²⁻/TiO₂/Al₂O₃、SO₄²⁻/TiO₂/SiO₂ 和 SO₄²⁻/TiO₂/Ac 等催化剂样品. SO₄²⁻/TiO₂ 的负载量根据负载前后催化剂的质量差计算得到.

1.3 催化剂的表征

表面积在 Omnisorp100CX 型全自动物理化学吸附仪上用 N₂ 吸附测定, 样品的预处理温度为 298 °C ~ 423 °C. XRD 图谱用 Phillip X'Pert MPD 型 X 射线衍射仪摄取(Cu 靶 K α 射线, 功率 40 kV \times 20 mA). 晶粒尺寸用 Scherer 公式由衍射线宽度估算, 晶相组成根据文献方法求得^[9].

1.4 光催化性能测试

光催化反应实验在自制微型连续流动反应装置上进行. 反应器由一根石英玻璃管及其外部环绕的 4 支荧光紫外灯管(Philips TUV 4 W/G5, 主波长 254 nm)组成. 催化剂用量为 100 mg, 载气(He)流速

为 20 mL/min. 产物浓度用 HP 6890 N GC 在线分析确定(FID 和 TCD 检测器), 用 Porapak Q(2 m) 填充柱, 初始柱箱温度为 42 °C, 保持 2 min 后以 30 °C/min 的速率程序升温至 210 °C 并保持 18 min. 小分子量气体产物采用对比保留时间定性.

2 结果和讨论

2.1 SO₄²⁻/TiO₂ 对 2-CEES 的光催化降解活性

各种催化剂样品对 2-CEES 的光催化降解结果表示在图 1 中(只给出了活性基本达到稳态以后的浓度变化, 此前 2-CEES 的浓度光照后经过快速升高又快速下降的过程, 稳态前的浓度变化与 P25 TiO₂ 上的相似^[6]). 仅光照而无催化剂时, 2-CEES 浓度不发生任何变化, 说明紫外光不能使其发生分解^[6]. 从图 1 可以看出, 自制 TiO₂ 样品 T200 对 2-CEES 的光催化降解活性和稳定性优于 P25 TiO₂, 但比 SO₄²⁻ 酸化样品 ST400 和 ST200 的活性差. 这与 CH₃Br 在其上的光催化降解效果基本一致^[8]. 而对硫酸化样品, ST200 的性能又优于 ST400. 从 XRD 测试结果(图 2 和表 1)看, 这些样品都为锐钛矿型结构, 显然只能将活性的差异归结于酸性和比表面积的不同上. ST200 较 T200 比较, 比表面积相当, 活性却有明显差别, 其原因显然是因为 ST200 有较强的酸性. 与 ST200 相比, ST400 表面的 Lewis 酸中心比较多且更强^[10], 理应有更高的活性, 但其活性比预计的低. 这可能有 2 方面的原因, 一是其比表面积较低, 二是其酸性太强. 有研究表明^[11], 2-CEES 中的 S 含有孤对电子, 很容易与催化剂的 Lewis 酸中心形成难于脱附的表面化合物, 致使酸性中心中毒, 活性降低. 据此推断, 提高催化剂的酸性虽可提高光催化剂的活性, 但其 Lewis 性必须有适当的强度.

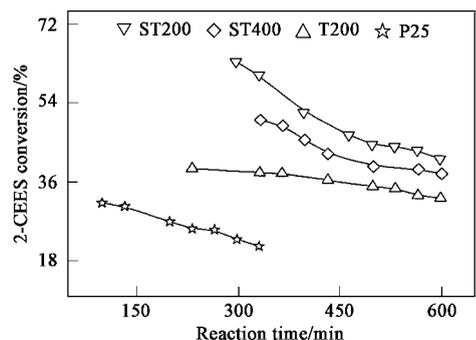


图 1 2-CEES 在不同光催化剂上的光催化降解

Fig. 1 Photocatalytic conversion of 2-CEES over different catalysts

[c(2-CEES) = 350 μ L \cdot L⁻¹, t = 63 °C]

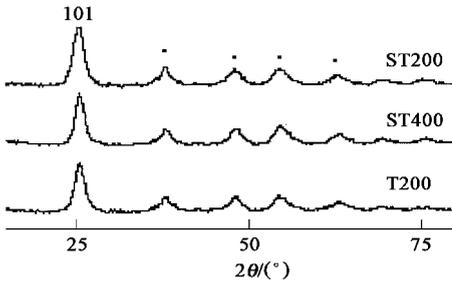


图 2 不同催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD plots of samples

表 1 不同催化剂样品的物化性能

Table 1 Properties of different samples

Samples	Crystal type	Content/ %	BET area/ m ² ·g ⁻¹
ST400	anatase	100	140
ST200	anatase	100	220
T200	anatase	100	216

2.2 SO₄²⁻ / TiO₂ 光催化活性及稳定性的影响因素

2.2.1 反应温度

一般认为,光催化剂失活的主要原因在于产物在催化剂表面的吸附和积聚,提高反应温度是解决这一问题的方法之一.为此,比较了 4℃、63℃、90℃ 和 115℃ 等反应温度下 ST200 样品对 2-CEES 的光催化降解结果(图 3).可以看出,随着反应温度从 4℃ 升到 90℃,2-CEES 的转化率逐渐增大,活性稳定性也有所改善.然而,当反应温度继续提高到 115℃ 时,2-CEES 降解率虽进一步增加,但活性稳定性却有所下降,约在 500 min 时反应活性降至 90℃ 时的反应水平.这一结果表明,提高反应温度的确有利于改善催化剂的活性和稳定性.这是因为温度的升高能提高反应物分子或中间产物在催化剂表面的扩散和迁移速度,扩散步骤的加速提高了 2-CEES 的降解速率,并保证了活性位的稳定存在和恢复.但是,若温度过高(如 > 115℃),反应生成的水会迅速脱附,无法补充羟基消耗而导致催化剂活性下降.同时,中间物的多聚、结碳等热副反应可能引起活性中心被覆盖,使活性稳定性降低.根据这些分析判断,引入水蒸气可能有利于提高反应活性和稳定性.

2.2.2 水蒸气的影响

图 4 为在不同浓度的 2-CEES 反应气中加入 30 500 μL·L⁻¹ 的水蒸气^[12]时在 ST200 上的光催化反应结果.正如所预计的,水蒸气的加入提高了 2-CEES 的光催化降解速率,特别是对于低起始浓度 (22 μL·L⁻¹、61 μL·L⁻¹) 2-CEES,转化率可达到

100%,而且反应 1 000 min 仍未发现催化剂的活性降低.但随着反应物 2-CEES 的起始浓度增加,水蒸气的加入虽然也可提高 2-CEES 的转化率,但不能实现完全转化,而且其转化率随反应进行而迅速下降.

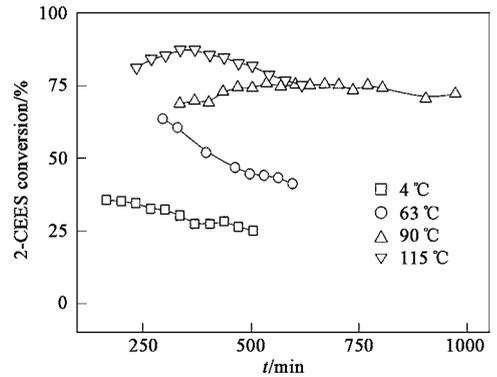


图 3 温度对 ST200 光催化 2-CEES 降解的影响

Fig.3 Effect of temperature on photocatalytic conversion of 2-CEES over ST200

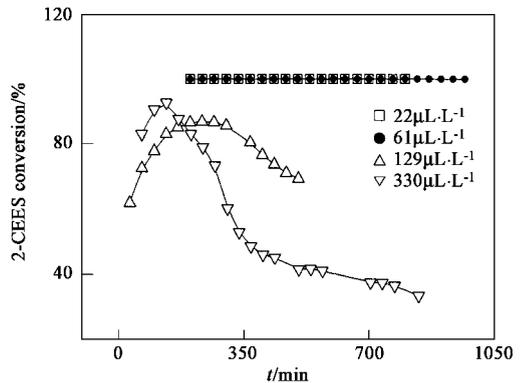


图 4 水蒸气对不同浓度 2-CEES 降解的影响

Fig.4 Effect of water vapor on photocatalytic conversion of 2-CEES[c(H₂O) = 30 500 μL·L⁻¹] over ST200

图 5 是水蒸气浓度对 ST200 光催化降解 2-CEES (c₀ = 350 μL·L⁻¹ ± 15 μL·L⁻¹) 活性的影响.可以看出,水蒸气浓度提高时催化剂活性增加,但活性不稳定.然而,对初始水蒸气浓度为 150 μL·L⁻¹ 的反应体系,当反应进行到 350 min 时增加水蒸气加入量到 30 500 μL·L⁻¹,待吸附饱和继续反应时,观察到 2-CEES 的转化率从低于 10% 迅速恢复到 33% 左右(见图 6),并保持长时间的稳定.这表明,水蒸气的加入不仅可以提高 SO₄²⁻ / TiO₂ 光催化降解 2-CEES 的初活性,而且还能使失活催化剂部分再生.一方面,适量的水蒸气可及时补充催化剂表

面消耗了的表面羟基,另一方面水蒸气可能促进催化剂表面所吸附 2-CEES 水解生成易于降解的物质.另外,水蒸气可通过消除表面累积的中间产物也可能会使催化剂再生^[12-14].

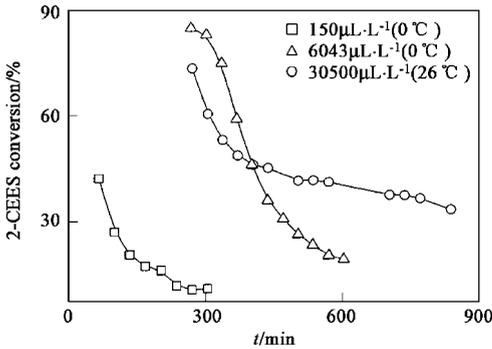


图 5 水蒸气加入量对 ST200 上 2-CEES 光催化转化率的影响
Fig.5 Effect of vapor concentration on photocatalytic conversion of 2-CEES over ST200

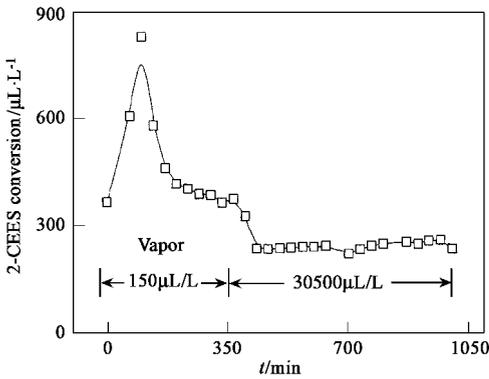


图 6 改变水蒸气加入量对 ST200 上 2-CEES 光催化转化率的影响
Fig.6 Effect of changing vapor concentration on the conversion of 2-CEES over ST200

然而,加入水蒸气仍然不能长久维持催化剂的初活性,即不能明显提高催化剂的活性稳定性.催化剂活性中心的恢复和再生可能更依赖于活性位上反应产物的脱附,而脱附作用受温度的影响比水蒸气

的影响更大.

2.3 载体对 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 的性能的影响

图 7 中比较了 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{Ac}$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 及 ST200 等样品对 2-CEES 的光催化降解效果 $[c_0(2\text{-CEES}) = 320 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}, c_0(\text{H}_2\text{O}) = 30\ 500 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}]$.可以看出,它们的活性大小为: $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2 > \text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{Ac} > \text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ST200}$,活性稳定性相当.显然,负载化光催化剂的活性均高于 ST200($\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$);而对 3 种负载型的样品,活性组分含量最低的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ 样品的活性却好于活性组分含量最高的 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{Ac}$ 的样品.这一活性高低似乎与催化剂的比表面大小有相关性,如见表 2 所示,比表面积越大,活性越好.因为表面积的增大对光催化过程,除了能提高反应物分子与催化剂的接触概率外也有利于光的吸收.但这可能不是活性改变的唯一原因,尚不能排除由活性组分与载体之间的相互作用带来的活性组分性质改变所产生的效应.Yates^[15]报道 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 光催化剂比普通 TiO_2 更容易吸附 2-CEES.由于 2-CEES 的光催化过程非常复杂^[6],加上载体是否对 TiO_2 具有半导体掺杂效应,载体对光催化活性正影响的原因有待进一步研究.

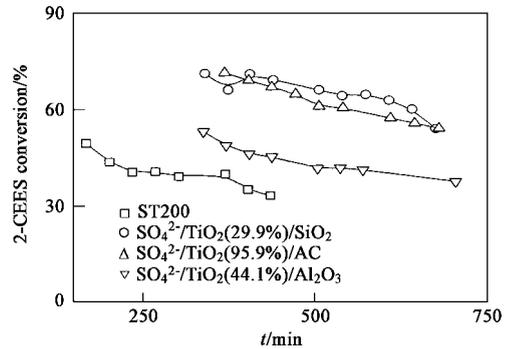


图 7 负载化型催化剂上 2-CEES 的光催化降解
Fig.7 Photocatalytic degradation of 2-CEES over supported catalysts

表 2 负载型 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 及其载体的性质

Table 2 Properties of the supported $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ and its support

Carriers	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2	Active carbon(AC)
BET area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	346	640	1519
Catalysts	$\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2 / \text{Ac}$
$\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ (质量分数) / %	44.1	29.9	95.9
BET area / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	87	356	242

3 结论

(1) TiO_2 催化剂的 SO_4^{2-} 酸化有利于提高其光催化降解 2-CEES 的活性. 200 °C 焙烧制备的 ST-200 样品活性最好, 也有一定的稳定性.

(2) 提高反应温度和给反应体系引入水蒸气有利于提高其活性. 在 90 °C 下反应, 催化剂的活性和稳定性都比较高; 对含低浓度 ($< 129 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) 反应物的体系, 引入较大水蒸气 ($30 \sim 500 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$) 催化剂可保持长时间的高活性稳定性.

(3) 把 $\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ 负载在 SiO_2 、 Al_2O_3 和活性炭上均能够提高其活性和稳定性, 其中 SiO_2 载体的效果最好.

参考文献:

- [1] Wagner G W, Yang Y C. Rapid Nucleophilic/oxidative decontamination of chemical warfare agents [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**: 1925 ~ 1928.
- [2] Fox M A, Kim Y S, Abdel Wahab A A, *et al.* Photocatalytic decontamination of sulfide-containing alkyl halides on irradiated semiconductor suspensions [J]. *Catal. Lett.*, 1990, **5**: 369 ~ 376.
- [3] Yang Y C, Baker A, Ward J R. Decontamination of chemical warfare agents [J]. *Chem. Rev.*, 1992: 1729 ~ 1743.
- [4] Vorontsov A V, Panchenko A, Savinov E V, *et al.* Photocatalytic degradation of 2-Phenethyl-2-chloroethyl sulfide in liquid and gas phases [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**: 5261 ~ 5269.
- [5] Yang Y C, Szafraniec L L, William T, *et al.* Kinetics and mechanism of the hydrolysis of 2-Chloroethyl sulfides [J]. *J. Org. Chem.*, 1988, **53**: 3293 ~ 3297.
- [6] 韩世同, 习海玲, 王绪绪, 付贤智. 芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚光催化降解研究 [J]. *物理化学学报*, 2004, **20**(3): 296 ~ 301.
- [7] 付贤智, 丁正新, 苏文悦, 李旦振. 二氧化钛基固体超强酸的结构及其光催化氧化性能 [J]. *催化学报*, 1999, **20**: 321 ~ 324.
- [8] Vorontsov A V, Savinov E V, Davydov L. Photocatalysis destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO_2 [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2001, **32**: 11 ~ 24.
- [9] 高镰, 郑珊, 张青红. 纳米 TiO_2 光催化材料和应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [10] 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. SO_4^{2-} 表面修饰对 TiO_2 结构及其光催化性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2001, **17**: 28 ~ 31.
- [11] Mawhinney D B, Rossin J A, Gerhart K, Yates J J T. Infrared spectroscopic study of surface diffusion to surface hydroxyl groups on Al_2O_3 : 2-chloroethyl ethyl sulfide adsorption site selection [J]. *Langmuir*, 2000, **16**: 2237 ~ 2241.
- [12] Fu X Z, Zeltner W A, Anderson M A, Kamat P V, Meisel D. Application photocatalytic purification of air [J]. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, **103**: 44 ~ 48.
- [13] Einaga H, Futamura S, Ibusuki T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO_2 catalyst [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, **38**: 215 ~ 225.
- [14] Martra G, Coluccia S, Marchese L, *et al.* The role of H_2O in the photocatalytic oxidation of toluene in vapour phase on anatase TiO_2 catalyst: FTIR study [J]. *Catal. Today*, 1999, **53**: 695 ~ 702.
- [15] Panayotov D A, Paul D K, Yates J J T. Photocatalytic oxidation of 2-chloroethyl ethyl sulfide on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ powders [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 10571 ~ 10575.