

光催化降解化学毒剂研究进展

Research progress in photocatalytic
degradation of chemical warfare agents

李贺希¹, 陈静飞^{1,2}, 卢 聪¹, 屈秀文¹, 项丰顺¹

(1 中国人民解放军陆军防化学院, 北京 102205;

2 中国人民解放军 32169 部队, 西藏 林芝 860000)

LI He-xi¹, CHEN Jing-fei^{1,2}, LU Cong¹,

QU Xiu-wen¹, XIANG Feng-shun¹

(1 The Institute of NBC Defence PLA ARMY, Beijing

102205, China; 2 Unit No. 32169 of PLA, Nyingchi

860000, Tibet, China)

摘要: 光催化技术的飞速发展引起了化学毒剂(CWAs)洗消领域的关注,其高效广谱、绿色环保的特性可克服传统洗消技术所遇到的不少难题(如对土壤的腐蚀问题),适合用于 CWAs 的降解消除。就此研究者进行了大量的研究,也有相关综述对光催化降解毒剂的机理及应用进行详细论述,但关于传统光催化材料的文献较多,鲜有文献对新型光催化材料在降解 CWAs 方面的机理及应用进行总结。因此,本文对光催化降解 CWAs 的机理、光催化材料种类、光催化降解 CWAs 的应用,特别是对新型光催化材料(如金属-有机骨架)降解毒剂的研究进行详细总结。光催化技术在低浓度、难降解化学毒剂的处理上相对其他技术存在优势,但研究尚停留在实验室阶段且多为模拟剂实验,应用于真实化学毒剂降解时还存在阻碍。在未来,可穿戴的光催化防护材料值得进一步研究,同时光催化技术在大规模毒剂销毁已被证实具有一定潜力。

关键词: 降解;光催化;化学毒剂;二氧化钛;金属-有机骨架

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000422

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)11-0009-16

Abstract: The rapid development of photocatalytic technology has attracted attention in the field of decontamination of chemical agents (CWAs). Owing to high-efficiency, broad-spectrum, and environmentally friendly features, photocatalytic technology can overcome many problems encountered by traditional decontamination technology, such as the problem of soil corrosion, and is suitable for the degradation of CWAs. Researchers have conducted a lot of researches on this, and there are also related reviews to discuss in detail the mechanism and application of photocatalytic degradation of CWAs. However, there are many pieces of literature on traditional photocatalytic materials, and few have summarized the mechanism and application of new photocatalytic materials in the degradation of CWAs. Therefore, in this paper, the mechanism of photocatalytic degradation of CWAs, species of photocatalytic materials, the application of photocatalytic degradation of CWAs, especially the researches of new photocatalytic materials, such as metal-organic frameworks, degradation agents were summarized in detail. Photocatalytic technology has advantages over other technologies in the treatment of low-concentration, refractory CWAs. However, the research is still in the laboratory stage and is mostly simulated agent experiments. There are still obstacles when applied to the degradation of real CWAs. In the future, wearable photocatalytic protective materials may be worthy of further research. At the same time, photocatalytic technology has proved to have certain potential in the large-scale destruction of poisons.

Key words: degradation; photocatalysis; chemical warfare agents; titanium dioxide; metal-organic framework

现如今解决能源和环境方面的问题是全球研究的热点^[1],光催化技术以其可直接利用太阳能作为驱动,室温下即可反应的特性,在环境和能源领域有重要的应用前景。目前光催化的研究逐渐转向分子精确和原子精确材料开发方向,相关研究主要集中在几个重要分子(水、醇和醛)的单分子光催化反应^[2]。同时单原子光催化剂已展示出其巨大潜力,并且由于其在增强光收集、电荷转移动力学和光催化系统的表面反应方面有着巨大优势^[3],现已成为光催化领域最活跃的研究方向。

化学毒剂(chemical warfare agents, CWAs)又称化学战剂,从出现以来,就以其极强的杀伤力、高效廉价的合成手段、多样化的染毒途径而令人闻风丧胆。其中芥子气是糜烂性毒剂的典型代表,其以强烈的糜烂性、稳定的化学性质、持久的染毒效能和救治的困难程度曾被冠以“毒剂之王”的称号^[4];神经性毒剂包括 G 类和 V 类两种,速杀能力更强。无论是人员、装备还是环境,一旦被化学战剂污染,必须第一时间快速消毒。

常见的消毒剂有以下几类:次氯酸盐类、氯胺类、强碱性、过氧化物类、配方型、吸附型等。但这些消毒剂存在对服装、皮肤、装备有较强腐蚀性(强氧化性)及毒性等缺点^[5]。而光催化技术可将有机物大分子分解为二氧化碳和水等小分子,实现消毒作用,是一种高效安全的环境友好型净化技术,将成为未来消毒剂发展的方向。本文综述了光催化技术及光催化剂的发展,重点介绍了二氧化钛金属有机骨架及复合材料等新型材料在化学毒剂降解领域的应用,以期为该领域的研究者提供参考。

1 光催化反应

1965 年 McLintock^[6]通过光催化作用将有机物完全氧化为 CO_2 和 H_2O ,由此拉开了光催化技术研究的序幕。光催化环境治理方面的研究开始于 20 世纪 70 年代后期, Frank 等^[3]研究了 TiO_2 对水中氰化物的光分解; Carey 等^[7]进行了多氯联苯在 TiO_2 /紫外光下的降解研究; Fujishima 等^[8]发现铂电极和 TiO_2 电极组成的电解体系在光照条件下可导致水的分解。这些研究有效地推动了光催化技术的发展。到了 80 年代末,光催化的研究越发活跃^[9-12]。近年来,光催化的基础与应用发展非常迅速,可见光诱导下的新型光催化剂、光催化多功能材料的研究以及高效率的光催化技术等研究都取得重大进展。

1.1 光催化剂种类

光催化研究开展至今,人们已经发明了上百种光催化剂,包括 TiO_2 、非 TiO_2 氧化物、硫化物、卤化物、铋基材料、 Ag_3PO_4 、杂多酸等。这些材料大多数(比如金属氧化物)都不单单具有光催化性能,还有催化水解、催化氧化还原化学毒剂的性能,研究者在此前进行了大量研究^[13-15]。研究发现催化水解化学毒剂会导致催化剂与反应产物不可逆结合而失活或产生有毒副产物,而催化氧化还原需要额外加入氧化剂(还原剂)。于是研究者们不断追求成本更低,降解更完全的消毒方式,对这些催化剂进行改性和复合,性能得到显著提高。

近几年出现了一系列新型光催化剂,给光催化领域带来了新的改变,这些材料的稳定性更好,催化性能和重复催化性都有所提高。新型材料可根据目标物的大小结构设计相应的孔隙吸附目标物,促进降解反应。以下是近几年研究最多也是适合降解化学毒剂的几种新型材料。

石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)是一种二维层状结构材料, Wang 等^[16]于 2009 年首次发现其具有光催化性能后,石墨相氮化碳成为 21 世纪备受科学家们青睐的非金属半导体光催化剂。 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有类苯环共轭体系,非常适合作为光催化剂。相较于 TiO_2 ,其太阳能的利用率更高,光学活性更强。单体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 存在禁带宽度大,光生电子-空穴对复合率较高等缺点,科学家们通过改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 分子结构、单质掺杂、半导体负载、三元复合等改性方法,改善了禁带宽度,降低了光生载流子-空穴的复合率,提高了反应比表面积,扩大了可见光吸收范围,进而大大提升光催化性能^[17]。Giannakoudakis 等^[18]采用 Hummers 法对 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 进行氧化,发现其可作为 2-CEES 的反应性吸附剂,并且可吸收可见光。氧化后样品孔隙率和化学非均质性增大,使 2-CEES 光催化降解为乙基乙烯基硫醚的能力增强。加上其原料易得,制备方法简单,未来有望成为新型化学毒剂洗消剂。

金属-有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)是由无机金属中心与桥连的有机配体通过自组装相互连接,形成的一类具有周期性网络结构的新型多孔材料^[19],按照结构可以分为 UiO-66, Nu-1000, MOF-808, PCN-57 等类型。MOFs 催化水解化学毒剂存在多种机理,最初是利用 MOFs 模拟磷酸三酯酶(PTE)水解神经毒剂, MOFs 材料具有比 PTE 更加密集的活性位点,其中锆基 MOFs 是目前报道的催化水解 CWAs 性能较好的材料^[20]之一,包括 UiO 型和 MOF-808 型等,实验表明 VX(维埃克斯), GD(梭曼)

等神经毒剂及其模拟物可被瞬间降解($t_{\min} < 30$ s),机理同磷酸三酯酶(PTE)类似,Lewis 酸性位点与毒剂 P=O 键结合,削弱 P—O、P—F 键并导致其断裂而水解为无毒产物^[21]。

随后,MOFs 发展到可根据反应物而设计结构,Ruffley 等^[22]报道了通过密度泛函理论(DFT)设计出的功能化 UiO-67 材料,与神经毒剂模拟剂(DMMP)具有较强结合能,更容易吸附和捕获 CWAs。此外,具有特殊结构的 MOFs 还可充当媒介、催化目标物水解或是传递电子/质子氧化还原目标物^[23]。

光催化领域,MOFs 可参与多相 Fenton 反应体系(铁离子为节点的 MOFs),也可作为半导体催化剂。催化机理方面 MOFs 材料不仅具有产生光生空穴-电子对的光催化性能,也可和过氧化氢反应产生氧化自由基分解化学毒剂,联吡啶铁的 MOFs 稳定性比联吡啶铁络合物稳定性更好,只是目前还无铁基 MOFs 的 Fenton 体系降解化学毒剂的报道,但这是一个合理的发展方向。

多孔有机聚合物(porous organic polymers, POPs)内部由共价键进行连接,稳定性相较通过配位键连接而成的 MOFs 材料大大提升,并且质量减轻,在非均相光催化、分离、气体吸附与储存等方面应用前景巨大,有可能超过 MOFs 材料^[24]。根据目前的研究^[25]来看,在光催化方面,POPs 具有较宽的可见光吸收范围,并且可通过调整其孔径尺寸,产生孔径效应,提升其催化的选择性。Totten 等^[26]通过钴催化乙炔三聚反应合成了邻苯二酚功能化的 POPs。用镧(III)离子对网络进行合成后改性,得到镧功能化的 POPs(La-POPs),用于神经性毒剂模拟剂(MP)的降解。通过测定其比表面积发现,功能化后材料的孔隙度适合 MP 进入含金属活性位点的微孔网络中,从而提高了 MP 催化水解的反应速率,与未催化反应相比提高了 12 倍。Totten 等^[27]还采用超临界 CO₂ 处理,合成了含卟啉基团的 POPs,可以用于 60 °C 下 MP 的分解。超临界活化 POPs 可以产生更高的表面积、更大的中孔隙度和更大的总孔隙体积。与相同的热活化材料相比,在聚合网络中 MP 及其分解产物的传输更佳,催化剂的降解效率和可回收性更好。

共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymer, CMPs)是一类无定型多孔材料,在气体存储、非均相催化、发光、光收集和电能存储中均有应用^[28]。2016 年,Liras 等^[29]报道了一种基于氟硼二吡咯(BODIPY)的复合共轭微孔聚合物(CMPBDP),在可见光照射下,CMPBDP 共轭微孔聚合物能高效地将苯甲硫醚选择性氧化成相应的亚砷。其比表面积达到

299 m² · g⁻¹,孔体积为 0.19 m³ · g⁻¹,和 MOFs 相比并不算突出,但是其稳定性高,可重复使用两次并保持催化活性。Ma 等^[30]将 Fe²⁺ 加入到 CMPs 的骨架中,并系统地设计了它们的光学能量缺口。基于 Fe²⁺ 的 CMPs 可以在可见光下充分产生活性氧(ROS)。生成的 ROS 能够将芥子气模拟物(2-CEES)转化为完全无毒的产品。

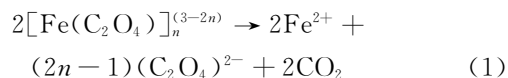
金属团簇是近年来出现的新型光催化材料。2019 年,Cao 等^[31]报道了一种 [Ag₁₂(S^tBu)₆(CF₃COO)₃(TPyP)]_n (以下简称为 Ag₁₂TPyP)的银团簇组装材料(SCAMs),由卟啉配体稳定的 Ag₁₂硫代胆酸盐簇核心和卟啉配体组成。实验表明 Ag₁₂TPyP 对 2-CEES 的降解半衰期为 1.5 min,选择性 100%。并且银团簇与光敏剂配体的协同作用提高了单线态氧(¹O₂)的生成效率,加速了降解速率。此外,得益于银团簇与 2-CEES 之间的强亲和力,Ag₁₂TPyP 的 2-CEES 摄取量为 74.2 mg · g⁻¹。该发现为芥子气解毒新材料的合理设计提供了一条新的途径。

1.2 光催化机理

1.2.1 光催化机理的发展

人们已经研究了光催化技术 40 余年^[32],从最开始的均相光催化逐渐过渡到非均相光催化的研究。其中均相光催化主要以 UV/Fenton 试剂法为主,在 UV 照射下,H₂O₂ 不仅可与 Fe²⁺ 反应产生 ·OH,还可直接光解产生 ·OH 与污染物反应。Fe²⁺ 受光照激发失去电子转化为 Fe³⁺,所有产生的 Fe³⁺ 可在 pH=5.5 的介质中水解成羟基化 Fe(OH)²⁺,并进一步发生光敏反应分解产生 Fe²⁺ 与 ·OH。此反应和 Fe²⁺ 对 H₂O₂ 的催化分解存在协同效应,使得 ·OH 的生成速率远大于传统的 Fenton 法和紫外催化分解 H₂O₂ 速率的简单加和,并且可降低 Fe²⁺ 的用量,提高 H₂O₂ 的利用率。近年来,光助 Fenton 技术处理难降解有机物的研究有两个方向:一是改善光催化剂,向着更加稳定和光利用率更高方向发展,如可见光的利用;二是多技术融合,发展出光电催化、光磁催化、光热催化等技术^[33]。

在光助 Fenton 反应中引入能与铁离子络合的物质,形成比 Fe(OH)²⁺ 的光敏性更高的络合物,可提高光的利用率,降低光源设备运行成本,以便于工业化应用。UV-Vis/H₂O₂/草酸铁络合物法就是将草酸盐光助 Fenton 反应体系中,当有机污染物分解时,产生的草酸与铁离子形成稳定的具有较高光学活性的草酸铁络合物,在紫外线的照射下,络合物易发生光解反应^[34]:



生成的 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 继续发生 Fenton 反应,由

此增加光利用率。张乃东等^[35]研究对比了引入草酸铁络合物的 UV/Fenton 法与普通 UV/Fenton 法降解苯酚水溶液,苯酚质量浓度为 $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,控制其他条件相同的情况下所耗电因素 EE/O (electrical energy per order) 分别为 $0.53 \text{ kWh} \cdot (\text{order} \cdot \text{m}^3)^{-1}$ 和 $1.17 \text{ kWh} \cdot (\text{级} \cdot \text{m}^3)^{-1}$ 。可见与传统光助 Fenton 反应相比,引入草酸根的络合物法可一定程度节省处理成本。随后 Moreira 等^[36]还研究了添加其他有机配体(苹果酸盐和柠檬酸盐),发现适当的有机配体添加不会过度消耗氧化剂,并且还能加速电荷转移促进 Fe^{3+} 还原以及 $\cdot\text{OH}$ 的生成。

在太阳光中,可见光占 $95\% \sim 97\%$,充分利用可见光可以节约光源设备的成本。相欣奕等^[37]对比了太阳光与 450 W 自镇流荧光高压汞灯照射下,曙红 Y 在 Fenton 体系中的降解效果发现,加入 $0.00350 \sim 0.0719 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} ,曙红 Y 和 H_2O_2 的量浓度为 $1:50$ 时,在太阳光照射下染料降解率可达 95% 以上,明显高于 450 W 自镇流荧光高压汞灯照射下的体系的降解效果。人们后来发现染料对可见光有着极高的摩尔吸光系数,吸收可见光受到激发,激发态的染料可与 Fe^{3+} 反应,发生电子转移生成 Fe^{2+} ,产生的 Fe^{2+} 可进入 Fenton 反应体系,反过来促使染料分解^[38-39]。发展至今,光助 Fenton 反应逐渐与其他技术结合,如引入自动生成 H_2O_2 装置、将 Fe^{3+} 固定于离子交换膜或纤维织物上^[40]、将磁场引入反应体系等技术^[41],提高反应效率。工业上将光助 Fenton 反应作为废水预处理步骤,可降低工业化处理废水的成本,与后续污水混凝等技术的结合同时也提高了污水中聚合物去除的效率^[42]。

而多相光催化法(非均相光催化)以半导体光催化过程为代表,和均相光催化反应不同,多相光催化通常发生于催化剂表面。公认的半导体光催化机理是半导体中的电子受光激发从价带跃迁到导带,形成光生电子,留下价带上的空穴。半导体导带与价带之间存在的禁带,纳米材料中存在的大量悬键与缺陷均能俘获住电子或空穴,使得光生电子与空穴不容易复合,从而形成较为稳定的电子-空穴对,这些电子与空穴扩散到微粒表面,产生较强的氧化还原势,可直接与反应基质作用,也可以与吸附在表面的物质(OH^- 、 O_2 、有机物等)发生电荷交换,如图 1^[43]所示,形成具有强氧化性的自由基^[44]。

实际上,多相光催化反应并不是单一的反应过程,而是光降解、热降解、水解、催化降解等多种反应类型共存的一个复合反应体系,与此同时,多相光催化与这些单一的反应过程并不是这几种的简单加和,而是存

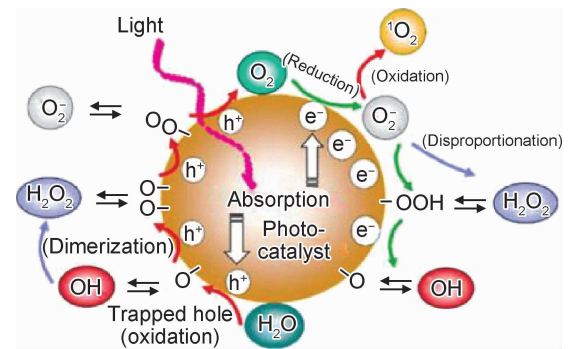


图 1 光催化过程^[43]

Fig. 1 Process of photocatalysis^[43]

在共同的联合效应,使得降解效果和速率远远超出任何单一反应^[45]。为了在分子水平上更深入地了解光催化现象,各种表面科学技术(如解调方法、光谱和电子光谱)被应用于研究单晶表面上的光催化反应^[2]。研究者对于非均相光催化的研究同样是追求更高的太阳光利用率,降低成本^[46],如寻找性能更好的光催化材料,或者设计出复合材料以满足工业所需。

1.2.2 针对化学毒剂的光催化机理

光催化降解化学毒剂的过程主要包含对毒剂的化学吸附,并伴随着毒剂的均相光催化、非均相光催化降解过程以及毒剂自身的光解。均相光催化主要就是 Fenton 反应原理,2007 年,管臣等^[47]采用联吡啶铁代替了 Fenton 反应体系中的 Fe^{2+} (Fe^{3+}),不仅加快了降解速率,还将可见光引入体系中。反应机理如图 2^[47]所示:

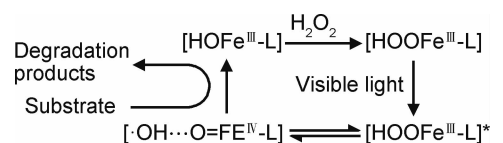


图 2 可见光助 Fenton 反应机理^[47]

Fig. 2 Mechanism of visible-light Fenton^[47]

在此体系中,联吡啶铁络合物可与 H_2O_2 形成过氧化铁络合物,并在可见光照射下被激发分解,产生 $\cdot\text{OH}$ 使毒剂模拟剂被氧化分解,通过电子顺磁共振、总有机碳分析得出,此过程中存在 C—S 键断裂现象,最终生成 H_2O 、 CO_2 等小分子,实验表明,在可见光照射下反应 120 min 后,2-CEES 的降解率达到 100% 。

紫外线可引起毒剂自身的光解。Vorontsov 等^[48]研究了在紫外线照射下芥子气模拟剂(2-CEES)的光解,通过气相质谱(GC-MS)和原位红外光谱(*in situ* IR)检测发现,存在 C—S 键断裂、S 原子的氧化等情况。后来他们^[48]又研究了神经性毒剂模拟剂(DECP)的紫外线光解,通过傅里叶转换红外光谱(FT-IR)、GC-

MS 分析得出,存在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CHO 等中间产物,由此推断,存在 $\text{P}-\text{O}-\text{R}$ 键、 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂的现象。

光热降解机理是光热材料起主要作用,其本身不仅可以起到催化水解化学毒剂的作用,同时还可吸光产热,局部温度大大升高,有效促进反应分子扩散,提高分子在微孔中碰撞反应概率,从而促进水解或者氧化还原的进行。姚傲男^[49]通过静电纺丝设备制备了 $\text{PA-6@PDA@UiO-66-NH}_2\text{CSN}$ 纤维膜,如图 3(a)所

示,聚多巴胺(PDA)具有光热效应,形成光热核壳,将热量传递给内部的微孔催化核壳从而大大促进催化反应降解,该纤维膜在模拟太阳光(SSL)下照射 900 s,温度可提高 40.2 °C,远远高于纯金属有机骨架材料(UiO-66-NH_2 ,升温 24.6 °C)。实验表明在 SSL 照射下降解水中神经性毒剂模拟剂(DMNP), $t_{1/2}$ (DMNP)可低至 0.5 min,降解过程如图 3(b)所示。这种纤维膜成本比复合 TiO_2 的材料要低,在降解和防护

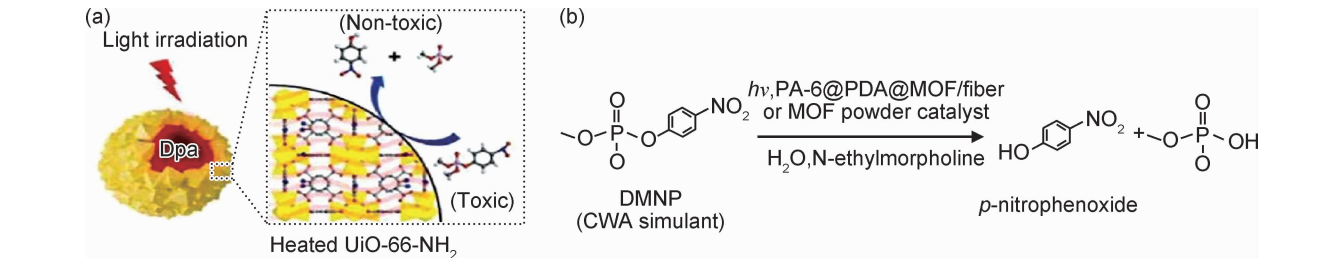


图 3 PA-6@PDA@UiO-66-NH₂CSN 核壳结构示意图(a)及催化降解 DMNP 过程(b)^[49]

Fig. 3 PA-6@PDA@UiO-66-NH₂CSN core-shell structure diagram (a) and catalyzed hydrolysis of DMNP (b)^[49]

CWAs 方面具有巨大前景。

2 光催化在降解毒剂中的应用

早在 20 世纪 90 年代初,美国陆军 Edgewood 生化研究中心就开始对光催化技术用于降解化学毒剂方面进行研究,从一开始针对芥子气(HD)及路易氏剂(L)的光催化反应机理后来扩展到针对神经性毒剂沙林(GB)、GD、VX 的研究。研究内容从一开始的

消毒效果考察,逐渐发展深入到反应条件、反应动力学、反应机理、反应产物分析等多个方面^[50-58]。1995 年,国内防化研究院^[59]率先利用光催化技术针对 HD 的降解展开研究,验证该方法的可行性,并考察了锐钛矿型 TiO_2 对 HD 的光催化降解机制,发现该过程伴随着水解和氧化同时发生。

在此之后因考虑到化学毒剂的毒性,常常采用模拟剂进行实验,常用的化学毒剂模拟剂见表 1^[60]。

目前已有大量关于光催化剂用于分解化学毒剂模

表 1 化学毒剂及其模拟剂^[60]

Table 1 Chemical warfare agents and their simulants^[60]

Chemical warfare agents	Commonly used simulant
HD	2-chloroethyl ethyl sulfide (2-CEES/CEES), dimethyl sulfide (DMS), diethyl sulfide (DES), 2-chloroethyl phenylethyl sulfide(2-PECES)
L	Diphenylarsinic acid (DPAA)
GB, GD	Dimethyl methyl phosphonate (DMMP), dimethyl methyl phosphonic acid ester (DECP), di-isopropyl fluorophosphate (DFP), dimethyl phosphate (DMP), 2, 6-dimethyl-4-nitropyridine (DMNP), methyl paraoxon (MP), bis(4-nitrophenyl)phosphate(BNPP)
VX	Dimethyl methyl phosphonic acid ester (DMMP), 2-(dibutyl amino) ethanethiol (BAET), malathion

拟剂的数据和结论。上一节提到各种光催化剂均有一定的光催化降解有机物的活性,但存在对太阳能的利用率不高、量子效率低、光化学稳定性差、中间产物使光催化剂失活等现象,使其应用领域较为局限,有些并不适用于降解化学毒剂,目前用于光催化降解化学毒剂方面报道较多的材料主要有 TiO_2 , MOFs 以及相关复合材料。

2.1 二氧化钛在光催化降解毒剂中的应用

以二氧化钛(TiO_2)为主的光催化剂研究是光催化降解化学毒剂研究的主要部分,国内外针对此方面已经开展研究 20 多年。20 世纪 90 年代中后期,美国研究了 TiO_2 对含磷毒剂的光催化降解,证明了其可有效降解含磷毒剂^[46]。 TiO_2 适用范围广,气相、液相、土壤中均可应用,具体见表 2^[46,50-52,54-55,61-71]。

表 2 TiO₂ 降解化学毒剂及模拟剂的应用^[46,50-52,54-55,61-71]

Table 2 Application of TiO₂ in degrading CWAs and relative simulants^[46,50-52,54-55,61-71]

Condition	Degradation materials		Mechanism	Product	Reaction time	Reference
	CWAs	Simulant				
Gas phase		DMMP	P-CH ₃ , P-OCH ₃ cleavage	CO, CO ₂	300 min	[54-55]
Gas phase		DES, DMS	S-oxidation	SO ₂	300 min	[61]
Gas phase		2-CEES	S-oxidation, C-oxidation	CO ₂ , SO ₂	100-300 min	[46]
Gas phase	HD		S—C cleavage, S-oxidation	(C ₂ H ₅) ₂ S ₂ , CH ₃ CHO, CH ₃ CH ₂ OH, C ₂ H ₄ , CO ₂	150-200 min	[50-51,62]
Gas phase		2-CEES	Radicals coupling, ion fragments combination, alkane chain, carbonylation, carbocation, elimination reaction	CO ₂ , CO, H ₂ O, HCl, CH ₄	150-200 min	[63]
Gas phase		2-CEES	S-oxidation, C-oxidation	SO ₂ , (C ₂ H ₅) ₂ S ₂	After 500 min inactivation, The degradation rate is up to 75%	[64]
Water phase	HD	DMMP	S-oxidation,	C ₂ H ₆ OS	60 min	[65]
Water phase			• OH and H in —OCH ₃ undergo substitution reaction, • OH and P=O bond undergo addition-substitution reaction	H ₃ PO ₄ , HCHO, HCOOH, CH ₅ O ₃ P	60-80 min	[52]
Water phase	VX		P—S, C—N cleavage, C-oxidation	CH ₅ O ₃ P, C ₃ H ₉ O ₂	30 min	[66]
Water phase	GB		P—O—C cleavage, P-oxidation	H ₃ PO ₄ , H ₂ O, CO ₂	10-25 min	[67]
Water phase		Paraoxon-ethyl (o, o-diethyl o-(4-nitrophenyl) phosphate)	P—O—C cleavage	H ₃ PO ₄ , CO ₂	300 min	[68]
Acetone		2-CEES	C—Cl cleavage, S-oxidation	C ₂ H ₅ OH, CH ₃ CHO, C ₂ H ₃ ClO, C ₄ H ₁₀ S ₂ , C ₄ H ₈ Cl ₂ S	200 min	[51]
Hexane	HD		C—C and C—Cl cleavage, S-oxidation	CO, CO ₂ , H ₂ O	180 min	[69]
Soil		DPAA	As-oxidation	Arsenate	180 min (degradation rate: 57%-78.6%)	[70]
Acetonitrile		DPAA	As-oxidation	Arsenate ion	30 min	[71]

总体来看,二氧化钛材料在紫外或可见光辐射条件下均可有效降解化学毒剂及其模拟剂。但存在问题,首先实验对象多为模拟剂,真实毒剂的研究较少。其次,研究的方向对真实情况进行了模拟,集中于空气和水相中(常见的毒剂释放环境)。再次也存

在一定脱离实际的情况,如芥子气的挥发度为0.5662 mg·L⁻¹,形成气溶胶扩散到空气中的时间极短,应当着重研究其在水相或物体表面液滴的降解。从降解机理来看,氧化反应为主,伴随着酸碱反应。降解产物多为小分子物质,但也存在有害产物的产生(如

SO₂)。降解时间从所收集的资料来看,神经性毒剂的降解时间较短(约 30 min),而 HD 等糜烂性毒剂降解时间较长(3~5 h),但神经性毒剂属于速杀性毒剂^[72],目前的降解时间还不足以在战斗时使用,并且 HD 等化学毒剂的降解存在降解不完全的问题。

由于纯 TiO₂ 带隙较宽,光吸收波长只能在波长小于 400 nm 的紫外光区域,尚不到照射到地面太阳光总能量的 4%,太阳能利用效率偏低;光生电子和空穴很容易重新复合,量子产率偏低;反应产物易在催化剂表面积聚,覆盖活性位点,导致催化剂失活。针对这些缺点,研究者们对 TiO₂ 进行改良以提高其光催化性能,其中在化学毒剂降解领域报道最多的主要有表面酸化、离子掺杂、形貌调控、半导体复合等。

2.1.1 表面酸化

国内最初在化学毒剂降解方面针对纳米 TiO₂ 改性方法为表面酸化改性,无论是气相还是液相反应,反应物在催化剂表面吸附都是反应的先决条件^[73]。Han 等^[74]研究了硫酸改性的酸性光催化剂 TiO₂ 对 2-CEES 和 DMMP 的气相消毒,与未改性相比,吸附容量提高了 50%,对 2-CEES 转化率提高了 20% 以上,去污耐久性提高了 200 min,研究表明硫酸化 TiO₂ 表面形成了更多的 Lewis 和 Bronsted 酸位,从而提高了光催化剂的性能。

2019 年,Sengele 等^[75]研究了掺杂 Sn 和聚乙二醇(PEG)的 Sn-TiO₂ 降解 DES 的性能。添加 1%(质量分数,下同)的 Sn 使其表面积从 30 m²·g⁻¹ 增加到 80 m²·g⁻¹,并使粒径减小,而且 Sn 的掺杂使锐钛矿 TiO₂ 的带隙从 3.2 eV 减小到 2.95 eV。在 UV 和日光照射,连续污染物通量激活下,DES 分别在 90 min 和 120 min 达到 100% 消除。这一结果为在紫外线及可见光照射下净化含有毒剂或模拟剂的高污染环境开辟了有效途径。

2.1.2 离子掺杂

离子掺杂主要分为金属离子掺杂和非金属离子掺杂,离子掺杂可以通过轨道杂化改变导价带间隙和产生氧空位提高光利用率^[73]。国外在化学毒剂光催化降解领域对这两种方式均有研究,特别是在金属离子掺杂 TiO₂ 方面,目前已形成较为系统的研究,研究者将多种金属离子分别掺杂在纳米 TiO₂ 并测试了其降解性能。Alvaro 等^[76]报道了含金纳米颗粒的介孔二氧化钛可用于梭曼(GD)的可见光催化降解。Sengele 等^[77]利用掺 Ta-TiO₂ 光催化剂,对含高浓度 DES 的空气在紫外光照射下进行消毒,100 min 内消毒率为 100%,200 min 后消毒转化率仍保持在 80% 以上,表明掺杂 Ta 可提高光催化剂的耐久性。Ramacharyulu

等^[78]通过水热法合成了酞菁锌(ZnPC)修饰的介孔二氧化钛(ZnPC-TiO₂),其比表面积可达 247 m²·g⁻¹,在阳光下光催化分解芥子气,最短曝光 60 min 即可完成分解。沈忠等^[79]利用均匀沉淀法制成了 4 种掺杂不同浓度 Ge⁴⁺ 纳米 TiO₂,并研究了在可见光下这 4 种光催化剂降解化学毒剂的性能,研究表明,在可见光照射下,掺杂 6.24% Ge⁴⁺ 的纳米 TiO₂ 同 3 种化学毒剂于 HFE-458 (HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H) 溶剂中反应 60 min,HD 降解率可达 98.73%,GD 和 VX 可达 100%;反应 90 min,HD 降解率可提升至 99.95%。

Boufi 等^[80]采用低温非水相溶胶-凝胶法制备了具有光活性 TiO₂-Ag-AgBr 纳米结构层的棉织物功能化体系。通过拉曼光谱、X 射线衍射分析(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段,证实了 TiO₂ 层的生长和 AgBr 纳米粒子的固定化作用。固定化的 TiO₂-Ag-AgBr 杂化层在可见光下具有很强的光催化活性,可以降解水溶液中的 DMMP。他们还发现用低温非水相这种方法可以保持 TiO₂ 的锐钛矿晶相,相较于分散到棉织物上 TiO₂ 性质更稳定^[81]。可见这些具有自解毒功能的新型催化活性功能化织物在化学防护服装上具有巨大的应用潜力,为有毒化学防护功能材料的设计提供了新的机遇。

目前离子掺杂开始趋向于多种元素共掺杂,实验表明共掺杂可明显提高二氧化钛的光学活性。Ci 等^[82]还发现适量的 Fe-Cu 掺杂不改变 TiO₂ 纳米粒子的晶体结构,同时改善了其分散性,减小了晶粒尺寸,增加了表面积,提高了光的利用率。他们将掺杂量为 10% 的 Fe-Cu 共掺杂 TiO₂ 纳米粒子分散到 HFE-458 溶液中,研究 2-CEES、DMMP 和马拉硫磷(VX 模拟剂)在模拟阳光照射下的消毒效果。反应 60 min 后,2-CEES、DMMP 和马拉硫磷的降解效率分别为 99.73%,99.20% 和 94.27%。

2.1.3 形貌调控

考虑到催化剂粒子容易聚合使得活性降低,而制成纳米管、纳米棒、纳米片、纳米球、核壳结构、纳米管/片阵列、异质结等形态能够提供更大的比表面积,更快的电子-空穴对分离速率以便更好地进行光催化^[83-85]。

Prasad 等^[86]通过气相色谱法(GC)研究了 DMMP 在银离子交换的二氧化钛纳米管(Ag⁺-TiO₂ NT)上的去污反应。TiO₂ NT 提供了较大的表面积,促进了 DMMP 更快的吸附,并使插层水、分离的羟基和 Lewis 酸位点与 DMMP 反应,从而使模拟剂分解。实验表明,反应生成了甲基磷酸等产物,说明了 CWA 模拟物发生了水解反应。在 Ag⁺-TiO₂ NT 上降解反应发生比原始 TiO₂ NT 上更快,Ag⁺ 通过提取氯离子

促进了 DMMP 的催化水解。他们后来还做了 Ru^{3+} - TiO_2 NT 上降解 HD 的实验,亚砷的生成表明 Ru^{3+} 所形成的复合材料以催化氧化降解毒剂为主^[87]。随后的 HD 和 GD 的降解实验均取得一定效果^[88]。Wagner 等^[13]也发现二氧化钛纳米管可以更好吸附毒剂分子从而促进光催化水解反应的发生。

2.1.4 半导体复合

半导体复合可使光生载流子在半导体表面传递,降低光生载流子的复合率,提高光催化性能。Christoforidis 等^[89]用软水热法合成了一种超细 SnS_2 纳米片修饰的锐钛矿型纳米 TiO_2 纤维,在人工太阳光照射下,可高效催化降解气态二乙基硫化物,研究表明, SnS_2 能有效分离光生载流子,提高量子产率。韩世同等^[64]采用半导体复合的方式对 TiO_2 进行改性,制备了 $\text{PZT}(\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{T}_{0.48})\text{O}_3)/\text{TiO}_2$ 和 $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$ 复合催化剂,并对染毒表面和空气中的 2-CEES 和 DFP 进行可见光催化降解实验,实验表明 $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$ 光催化活性更强,较纯 TiO_2 降解速率提高了 15%。郑禾等^[90]考察了 $\text{LaVO}_4/\text{TiO}_2$ 光催化复合材料对 2-CESS 的光催化降解性能,进一步证明了复合材料对 2-CESS 具有更好的可见光催化活性。Henyeh 等^[91]通过将二氧化钛和纳米金刚石(ND)复合,得到 TiO_2/ND 材料,如图 4 所示,其催化溶液中化

学毒剂降解速率是纯 TiO_2 的 4 倍,表明高孔隙率有利于化学毒剂的光催化降解。Panayotov 等^[62]研究发现 SiO_2 - TiO_2 复合光催化剂比普通的 TiO_2 更容易吸附 2-CESS。NanoScale 公司^[92]研发的 TiO_2 - MgO 复合材料(FAST-ACT 系列)能够实现快速消毒,有望在未来开拓新的使用方法。

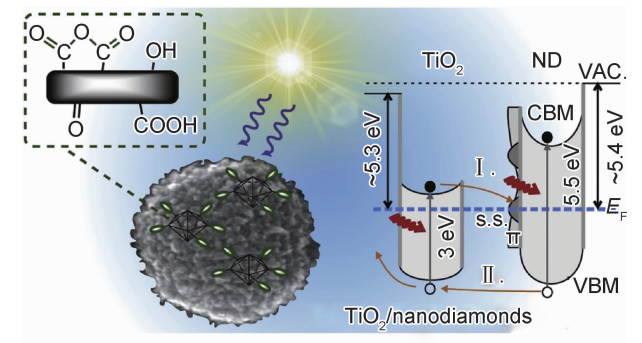


图 4 TiO_2/ND 结构示意图^[91]

Fig. 4 Schematic diagram of crystal structure of TiO_2/ND ^[91]

2.2 MOFs 在光催化降解化学毒剂中的应用

MOFs 近年来在化学武器防护和洗消领域也崭露头角^[93]。目前研究者已合成铬、铝、铜、锆和多金属氧化盐等不同类型的 MOFs 材料,均可有效促进或催化化学毒剂及其模拟剂的降解,具体见表 3^[93-96]:

表 3 多功能 MOFs 在化学毒剂降解中的应用^[93-96]

Table 3 Versatile MOFs in decontamination of chemical agents and their stimulants^[93-96]

Metal-organic	Frame material	Chemical warfare agents	Simulant
Chromium	MIL-101(Cr)-DAAP		DENP(diethyl p-nitrophenyl phosphate)
Aluminum	NH2-MIL-101(Al)		DFP
Copper	HKUST-1	HD, GD, VX	CEES, CEPS, DCP, DECP
Zirconium	NU-1000	GD, HD	DMNP, CEES
	NU-1000-dehyd, MOF-808, UiO-66-NH2		DMNP
	UiO-66	VX	DMNP
	UiO-66@LiO'Bu		DEP, DMMP, CEES
	UiO-67		PNPP(p-nitrophenyl phosphate)
	UiO-67-NMe2	VX	
	Nanosized PCN-222/MOF-545	VX	CESS, DMNP
Polymetallic salt oxide	{[Ho4(DPDO)8(H2O)16BiW12O40](H2O)2}7+, NENU-11		BNPP(bis-p-nitrophenyl phosphate) DMNP

其中单线态氧($^1\text{O}_2$)在选择性光催化中起到关键性作用。Goswami 等^[97]合成了两种基于 Zr 的苯并噻二唑(PCN-57-S)和苯并硒二唑(PCN-57-Se)的金属有机骨架,用于选择性光催化 CEES。通过时间分辨发射和超快速瞬态吸收光谱分析发现,与 PCN57-S 相比,PCN-57-Se 催化活性更好,将 CEES 氧化成无毒的 2-氯乙基乙亚砷(CEESO)的半衰期为 3.5 min。在 PCN-57-Se 连接基上进行的瞬态吸收光谱揭示了

三重激发态的存在,该态衰变后产生 $^1\text{O}_2$ 用于光催化。

近年来 MOFs 材料的研究从一开始的掺杂改性,逐渐向多种 MOFs 复合方向发展,并从粉末游离状态过渡到了生长于织物表面。PCN-222/MOF-545 是一类具有一维孔隙的三维卟啉 MOFs 材料。2015 年 Liu 等^[98]研究发现室温环境和 pH 为中性的条件下,可见光照射 PCN-222/MOF-545,能够将环境中的 O_2

转化为单线态的 $^1\text{O}_2$ 并将 CEES 选择性氧化为 CEESO。研究表明这种方法选择氧化性非常好,仅产生无毒亚砷。他们在反应器中加入 1 mL 甲醇、23 μL CEES 和 1.2 mg PCN-222/MOF-545,在可见光照射下, $t_{1/2}$ (CEES)为 13 min。该材料的选择氧化性来源于其结构中的卟啉基团,在可见光照射下激发其氧化性进而氧化目标物。同年 Liu 等^[94] 还在此基础上进行改进,合成了一种既有生物激发的 Zr6 簇,也含有光活性卟啉连接物的双功能 MOFs(nfb-1)。在可见光(蓝色 LED)照射下,nfb-1 可水解神经毒剂模拟物 DMNP,同时将芥子气模拟物 CEES 氧化为无毒产物,半衰期分别为 8 min 和 12 min。这种双功能 MOFs 的结构在催化作用下仍保留活性,在初始模拟物完全降解后,加入更多的模拟物,其半衰期没有明显的变

化。作为一种催化剂,MOFs 有望在空气过滤设备和销毁储存或泄漏的化学战剂方面得到更多发展。

MOFs 的水、热稳定性使其性能受到了限制,研究者通过将 MOFs 与其他材料结合以提高其稳定性。2017 年, Dimitrios 等^[99] 报道了由棉花、Cu-BTC-MOFs(Cu-BTC;三氯甲基碳酸酯铜)和氧化石墨相碳氮化物(gCNox)纳米球组成的智能织物对化学毒剂的检测与降解,他们分别制作了浸渍 Cu-BTC, g-C₃N₄ 和氧化 g-C₃N₄ 3 种织物进行研究,研究结果表明 MOFs-(gCNox)材料在对 DMP 的感知和光催化降解方面表现出比其他两种材料的更加优越的性能,可作为一种对神经性毒剂模拟剂的吸附、感知、降解具有良好活性的智能织物。其实验效果及原理图如图 5 所示^[99]。

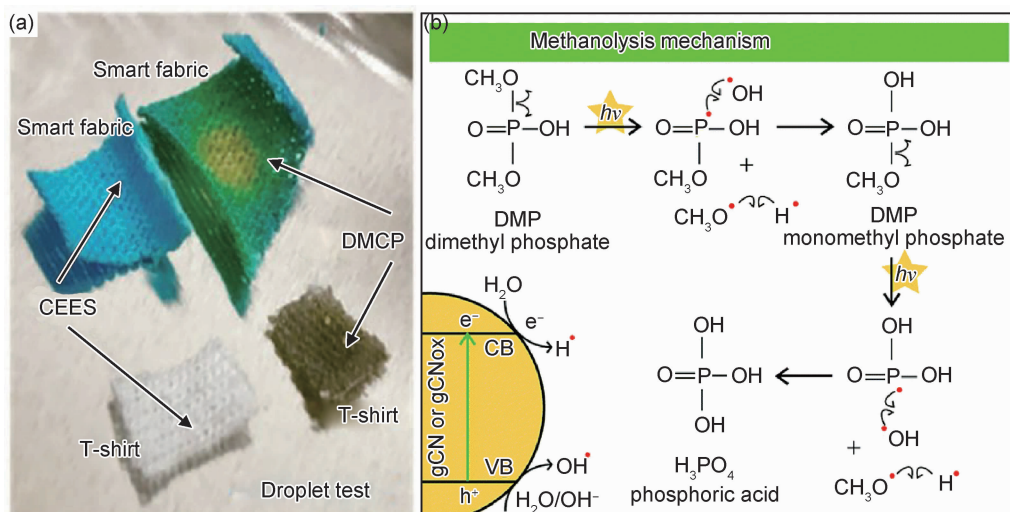


图 5 智能织物对化学毒剂模拟物的颜色鉴别与光催化降解机理^[99]

(a)加入 4 毫升 DMCP 和 CEES 后的织物;(b)光催化降解 DMP 机理

Fig. 5 Color identification and photocatalytic degradation mechanism of intelligent fabrics for CWAs simulants^[99] fabric added with 4 mL

(a)DMCP and CEES mechanism of photocatalytic;(b)degradation of DMP

2018 年, Buru 等^[100] 将介孔金属有机骨架(UMCM-313)和 NU-1000 于导电玻璃板上进行溶剂热生长,相较于分散粒子,这种薄膜减少了离子对光的散射,降解效率提高了 10 倍。2020 年, Dennis 等^[101] 报道了第一种 Al-MOF-聚丙烯纤维复合材料,进行了 2-CEES 的催化降解实验,并对比了现有的 MOFs 粉末和涂料,这种纤维复合材料在同等条件下(甲醇溶剂,可见光照射),所用的催化剂相对摩尔比更小,半衰期为 4 min。团队还发现材料具有坚固的结构和良好的疏水性,这对未来发展可穿戴催化材料具有重大意义。

2.3 复合材料在光催化降解毒剂中的应用

随着光催化材料的不断发展,由于各种光催化剂

都有其各自的优缺点,科学家们逐渐将研究重点转向结合每种材料的优点,开发了一系列功能全面的新型复合材料,主要有聚合微球^[102]、异质结^[83]、核壳结构^[103]、量子点负载^[104]、多层原子结构复合^[105] 等形式。

Dwyer 等^[106] 发现利用 TiO₂ 的原子层沉积法(ALD)和 MOFs 的溶剂热法可合成多种高分子织物材料,分析各种材料发现, PMMA/Ti(OH)₄@TiO₂@MOFs 形成了独特的中空纤维,具有 264 m²·g⁻¹ 的高表面积和快速的催化活性。其降解 DMNP 的半衰期为 26 min,可作为一种化学毒剂防护材料。Virendra 等^[107] 开发了一种水驱动的镁基球形微马,其表面覆盖着一层高光敏活性的二氧化钛膜(含有

金纳米颗粒),如图 6(a)所示,用于高效光催化分解生物战剂(biological warfare agents,BWA)和化学战剂。这种新型微型马达在降解炭疽芽孢替代物和难降解 CWAs 模拟剂(MP, BNPP)方面实际应用有效性已得到证实,反应 10 min,炭疽芽孢替代物的表面明显受损,BNPP 的降解率高达 95.7%。金纳米颗粒强化的宏观电偶腐蚀和氯离子的点蚀使得 Mg 可以在含氯丰富的自然环境中与水反应,产生氢气气泡作为推力,实现无需添加任何外部燃料的绿色推进过程。在推进过程中,这些微马达在 UV 激活的 TiO₂ 表面产生高氧化物质(如超氧阴离子、过氧化物自由基、羟基自由基

和羟基阴离子)。后者在光催化去污过程中产生混合并形成一个非常有效的光催化清洗微系统。TiO₂/Au/Mg 微马达的连续运动促进了流体的有效输送和混合,加速了去污过程,快速运动也能有效地清洁二氧化钛表面,从而降低被吸附物质对马达的钝化作用,进一步提高了光催化降解活性,如图 6(b)所示。与静态的 TiO₂/Au/Mg 微马达(没有运动)相比,自驱动微马达的降解速率要快约 7 倍。通过 TiO₂/Au/Mg 微马达的数量优化实验发现,少量的微马达可以在很短的时间内完全降解化学战剂,反映出大规模降解有毒制剂的可观前景。

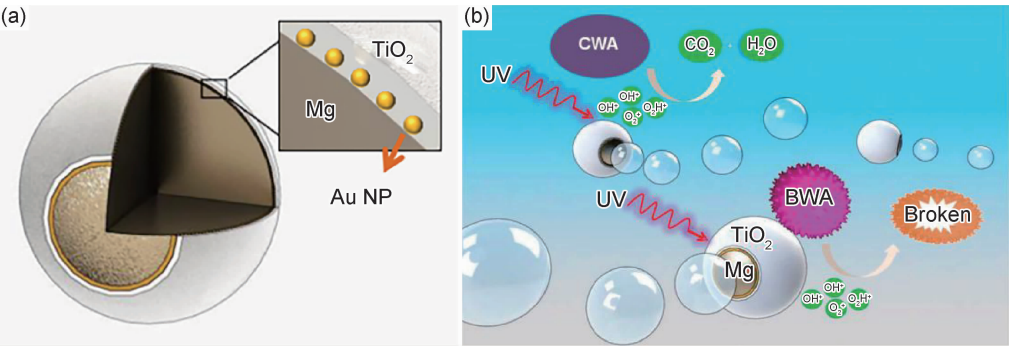


图 6 水驱动微马达示意图^[107] (a)水驱动 TiO₂/Au/Mg 微马达自推进和光催化化学毒剂降解原理;(b)TiO₂/Au/Mg 微马达结构
Fig. 6 Schematic diagrams of water-driven spherical TiO₂/Au/Mg micromotors^[107] (a)self-propulsion of TiO₂/Au/Mg micromotors and photocatalytic degradation of chemical warfare agents (CWA);(b)structure of TiO₂/Au/Mg micromotor

Grandcolas 等^[108]合成了三氧化钨/二氧化钛纳米管(WO₃/TiO₂ NT)光催化剂,并使用逐层沉积法(LbL)在纺织品表面上均匀涂覆。一维纳米管状结构具有高表面积,有利于 WO₃ 吸附,使得 WO₃ 与 TiO₂ NT 良好耦合。WO₃ 具有较低的带隙(2.8~3.0 eV),可吸收可见光,并且一维光催化材料也可以牢固且均匀地沉积在纺织品基底上,从而形成了具有高光催化活性的自去污织物。该自去污织物在太阳光照射下降解 DES 和 DMMP 中表现出高氧化性能。

光敏剂也是一种很好的复合对象,光敏剂其本身具有一定的化学毒剂降解功能^[109],特别是氟硼二吡咯(BODIPY),可在极短时间内降解化学毒剂及其模拟剂,如图 7 所示。目前已有报道的催化降解光敏剂复合材料有 5 种,如表 4 所示^[100,110]。可见光敏剂的加入可有效降低降解化学毒剂的半衰期。

不止光催化剂之间可以相互复合,其他新型材料也可以引入催化剂之中。最近氧化石墨烯(GO)材料引起了人们的广泛关注,它与半导体复合可快速将激发电子传递走,降低光生电子-空穴对复合率,其巨大的 π 共轭体系构成的二维平面结构,能以高达 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{cV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的迁移速率将电子传递至目标反

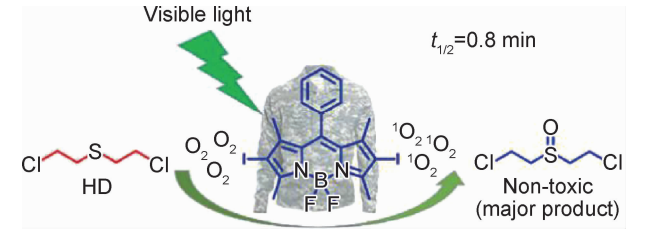


图 7 掺杂 BODIPY 陆战服可见光下降解 HD^[109]
Fig. 7 Degradation of HD in army combat uniforms mixed with BODIPY in visible light^[109]

表 4 掺杂光敏剂复合材料

Table 4 Composites dope with photosensitizer		
Photocatalyst	Photosensitizer	Reference
Br-BDP@NU-1000	BODIPY	[110]
NU-1000	BODIPY	[110]
UMCM-313	Perylene	[100]
NU-1000	Pyrene	[100]
PCN-222	Porphyrin	[100]

应物^[111]。Henych 等^[112]制备了氧化钛/氧化石墨烯(GO)纳米复合材料,发现 GO 的添加使 DMMP 的反应性增强,也提高了对 DMMP 的吸附性。氧化石墨烯引起纳米复合材料的形貌和结构变化,这些变化对

纳米复合材料的吸附和反应活性有显著影响。氮化铝石墨烯也被证实与 DMMP 分子具有更强的相互作用^[113]。

2.4 光催化降解应用的影响因素

近年来,研究者针对化学毒剂的光催化降解反应已有较为系统的研究,并不断改良反应条件以期最大限度地发挥光催化剂的催化活性。目前所报道的对化学毒剂光催化降解的影响因素主要有化学毒剂浓度、催化剂的性质和浓度、光强、催化反应体系、相对湿度、温度、光敏剂的加入、光的波长等。Stengl 等^[114]将掺杂了 Zr^{4+} 的纳米 TiO_2 分散于壬烷中制成悬浊液,喷涂到被 HD 污染的 VGA 显卡表面,液相蒸发后采用物理方法去除表面残留物,反应进行 60 min,HD 的消除率达到 99.3%,且显卡保持正常使用功能,从而验证了此种反应体系用于敏感电子设备的可行性。习海玲等^[115]研究了在水体系光催化降解 VX 模拟剂中光强对降解速率的影响。研究表明在低光强时,催化降解速率与光强的一次方成正比;在中等光强时,催化降解速率与光强的 0.5 次方成正比;在高光强时,光强对催化速率无明显影响。同时他们还发现当对 HD 气相消毒时,提高温度能加快反应,例如用 SO_4^{2-}/TiO_2 作为光催化剂,当温度为 90 °C 时,最利于降解 HD。韩世同等^[64]曾报道过利用 $SO_4^{2-}/TiO_2/AC$ (AC:活性炭)降解 GB,饱和水蒸气的引入使得光催化降解 GB 的矿化率从 3.5% 提升至 43%,光催化效果明显提高。光催化剂的剂量与化学毒剂浓度存在最佳量效比,李俊杰等^[116]研究了 TiO_2 对 DES 的降解发现,对于浓度为 $2.8\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DES, TiO_2 的加入量为 30 mg 时最佳。此外, TiO_2 气溶胶不适于对高浓度的毒剂进行消毒(半衰期增大 5 倍)。温度和 pH 的调节有助于产物脱离催化剂表面,保持催化剂活性^[117]。

3 结束语

至今,国内外针对化学毒剂的光催化的降解研究工作已进行了 20 余年,研究者不断对光催化反应的使用条件进行优化,改善光催化消毒的体系,将可见光引入反应体系中,从最开始的光催化洗消剂转向对可穿戴催化降解材料的研究。关于光催化降解化学毒剂研究的发展现状及发展的难点总结如下:

(1) 针对毒剂的光催化机理包括紫外或可见光的均相光催化 Fenton 反应、非均相 Fenton 反应与半导体光催化反应。不同反应体系的差异在于活性基团的种类和数量,以及毒剂分子的吸附状态,从而在不同光催化剂条件下,对毒剂的降解机制不同,导致其产物的

种类和数量上存在一些差别。从实验数据分析,在毒剂催化氧化方面, $\cdot OH$ 自由基的贡献最大;在毒剂的选择性催化方面,单线态氧(1O_2)起关键作用;超氧阴离子(O_2^-)也具有一定催化效果。

(2) 目前,光催化剂的种类众多,不断有新型光催化剂诞生。但从近几十年的研究来看,能用于催化降解的新型材料较少,主要是材料的稳定性和催化性能不够达标,加上反应的条件要求较高,并不适合于降解化学毒剂。目前的光催化材料朝着洗消材料和防护材料两个方向发展。并且新型材料的报道较少,目前来看 MOFs 材料是未来防护服等可穿戴自降解装备的重要材料。材料之间的复合研究也越来越多,各材料间优势互补、协同增效,可大大提高光催化剂的性能。但大多研究还处于对化学毒剂模拟剂的降解阶段,缺乏真实化学毒剂的实验数据。未来,新型纳米多元复合催化剂功能性更强,应加大这种新型光催化材料在真实化学毒剂上的研究。

(3) 本文所收集到的资料仅有气相、液相、土壤、织物等方面的光催化降解化学毒剂应用,未来的消毒环境多种多样,所以应加强光催化剂的适用环境研究。例如,精密仪器表面、服装、武器装备表面,舰艇舱室的光催化消毒,既要达到消毒效果,还要考虑消毒后对相关仪器装备表面及内部造成的影响,针对不同的环境,光催化剂的适用状态不同。另外,光催化技术目前停留在实验室阶段,光催化技术在实际降解化学毒剂过程中存在很多局限,在自然条件不稳定(如太阳光照射不足)情况下,消毒效果达不到预期,但已有研究证明了光催化可大规模销毁毒剂的潜力。目前,已有报道某些光催化剂可具有双重甚至多重催化性能,未来,要想将光催化剂在化学战场上或者销毁化学毒剂的情况下实际运用,可多维度提升光催化剂的催化性能(如催化水解的性能),或将光催化剂和其他催化剂有机结合,形成新型联合催化剂。

参考文献

- [1] LI Z, JI S, LIU Y, et al. Well-defined materials for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to isolated single-atom sites[J]. Chemical Reviews, 2019, 120(2): 623-682.
- [2] GUO Q, MA Z, ZHOU C, et al. Single molecule photocatalysis on TiO_2 surfaces: focus review[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(20): 11020-11041.
- [3] FRANK S N, BARD A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1977, 81(15): 1484-1488.
- [4] 王志成, 习海玲, 孔令策. NTf_2 中 Fe^{2+} 催化氧化芥子气模拟剂 CEES 研究[J]. 分子催化, 2016, 30(4): 354-362.

- WANG Z C, XI H L, KONG L C. Iron(II)-catalyzed oxidation of HD simulant CEES in ionic liquids NTf_2 [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2016, 30(4):354-362.
- [5] BISHENG T, RUFANG P, XIAOMING C. Evaluation of chemical and biological warfare agents destruction [J]. *Journal of Chongqing University*, 2006, 29: 127-131.
- [6] McLINTOCK I S, RITCHIE M. Reactions on titanium dioxide; photo-adsorption and oxidation of ethylene and propylene [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1965, 61: 1007-1016.
- [7] CAREY J H, LAWRENCE J, TOSINE H M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1976, 16(6): 697-701.
- [8] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [9] OLLIS D. Contaminant degradation in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(6):480-484.
- [10] 韩世同, 习海玲, 史瑞雪, 等. 半导体光催化研究进展与展望[J]. *化学物理学报*, 2003, 16(5):339-349.
- HAN S T, XI H L, SHI R X, et al. Prospect and progress in the semiconductor photocatalysis[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2003, 16(5):339-349.
- [11] HAN Z H, ZHAO H Q. Progress in applied research of the heterogeneous photocatalysis on semiconductors [J]. *Progress in Chemistry*, 1999, 11(1): 1-10.
- [12] ROMERO M, BLANCO J, SANCHEZ B, et al. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives[J]. *Solar Energy*, 1999, 66(2): 169-182.
- [13] WAGNER G W, BARTRAM P W, KOPER O, et al. Reactions of VX, GD, and HD with nanosize MgO [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(16): 3225-3228.
- [14] WAGNER G W, PROCELL L R, O'CONNOR R J, et al. Reactions of VX, GB, GD, and HD with nanosize Al_2O_3 . Formation of aluminophosphonates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(8): 1636-1644.
- [15] 蒯伟, 韩微莉. 金属有机框架在催化中的研究进展[J]. *杭州化工*, 2018, 48(1):4-8.
- LIN W, HAN W L. Research progress of metal organic frameworks in catalysis[J]. *Hangzhou Chemical Industry*, 2018, 48(1):4-8.
- [16] WANG X, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. *Nature Materials*, 2009, 8(1): 76-80.
- [17] 韩丽珍, 杨艺欣, 张婧, 等. 石墨相氮化碳材料在样品前处理中的研究进展[J]. *色谱*, 2020, 38(1): 28-35.
- HAN L Z, YANG Y X, ZHANG J, et al. Research progress of graphite carbon nitride materials for sample pretreatment[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(1): 28-35.
- [18] GIANNAKOUDAKIS D A, SEREDYCH M, RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E, et al. Mesoporous graphitic carbon nitride-based nanospheres as visible-light active chemical warfare agents decontaminant[J]. *Chem Nano Mat*, 2016, 2(4): 268-272.
- [19] 周锋, 任向红, 刘建友, 等. 光催化降解水体有机污染物的研究进展[J]. *材料工程*, 2018, 46(10): 9-19.
- ZHOU F, REN X H, LIU J Y, et al. Development of photocatalytic degradation of organic pollutants in water[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(10): 9-19.
- [20] WANG H, MAHLE J J, TOVAR T M, et al. Solid-phase detoxification of chemical warfare agents using zirconium-based metal organic frameworks and the moisture effects: analyze *via* digestion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(23): 21109-21116.
- [21] PLATERO-PRATS A E, MAVRANDONAKIS A, GALLINGTON L C, et al. Structural transitions of the metal-oxide nodes within metal-organic frameworks: on the local structures of NU-1000 and UiO-66[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(12): 4178-4185.
- [22] RUFFLEY J P, GOODENOUGH I, LUO T-Y, et al. Design, synthesis, and characterization of metal-organic frameworks for enhanced sorption of chemical warfare agent simulants[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(32): 19748-19758.
- [23] WU X Q, WEN G X, WU Y P, et al. A novel 3D Ag (I)-MOF: surfactant-directed syntheses and catalytic degradation of o/m/p-nitrophenol[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2016, 242: 243-247.
- [24] 刘晓慧. 功能化多孔有机聚合物(POPs) 催化剂的制备及其催化性能的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
- LIU X H. Preparation of functionalized porous organic polymer (POPs) catalysts and their catalytic performance [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018.
- [25] 支永峰, 马思, 刘晓明. 多孔有机聚合物非均相光催化研究进展[J]. *高分子通报*, 2018(6): 160-171.
- ZHI Y F, MA S, LIU X M. Progress of porous organic polymers in heterogeneous photocatalysis [J]. *Polymer Bulletin*, 2018(6): 160-171.
- [26] TOTTEN R K, WESTON M H, PARK J K, et al. Catalytic solvolytic and hydrolytic degradation of toxic methyl paraoxon with La (catecholate)-functionalized porous organic polymers [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(7): 1454-1459.
- [27] TOTTEN R K, KIM Y-S, WESTON M H, et al. Enhanced catalytic activity through the tuning of micropore environment and supercritical CO_2 processing: Al (Porphyrin)-based porous organic polymers for the degradation of a nerve agent simulant [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(32): 11720-11723.
- [28] LIU Q, TANG Z, WU M, et al. Design, preparation and application of conjugated microporous polymers: design, preparation and application of conjugated[J]. *Polymer International*, 2014, 63(3): 381-392.
- [29] LIRAS M, IGLESIAS M, SÁNCHEZ F. Conjugated microporous polymers incorporating BODIPY moieties as light-emitting materials and recyclable visible-light photocatalysts [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1666-1673.
- [30] MA L, LIU Y, LIU Y, et al. Ferrocene-linkage-facilitated charge separation in conjugated microporous polymers[J]. *An-*

- gewandte Chemie (International Edition), 2019, 58(13): 4221-4226.
- [31] CAO M, PANG R, WANG Q Y, et al. Porphyrinic silver cluster assembled material for simultaneous capture and photocatalysis of mustard-gas simulant[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(37): 14505-14509.
- [32] 齐菲,孙迎雪,常学明,等. 石墨相氮化碳光催化灭活水中多重耐药菌研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(10): 3767-3774.
- QI F, SUN Y X, CHANG X M, et al. Graphite carbon nitride (g-C₃N₄) photocatalytic disinfection on a multidrug resistant *E. coli* strain from secondary effluent [J]. China Environmental Science, 2018, 38(10): 3767-3774.
- [33] 陈芳艳,倪建玲,唐玉斌. 光助 Fenton 法在废水处理中的应用研究进展[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(3):12-16.
- CHEN F Y, NI J L, TANG Y B. Research progress of application of photo-Fenton oxidation in wastewater treatment[J]. Industrial Water & Wastewater, 2008, 39(3):12-16.
- [34] 雷乐成. 水处理高级氧化技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2007.
- LEI L C. Advanced oxidation technology for water treatment [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2007.
- [35] 张乃东,黄君礼. 强化 UV/Fenton 法降解水中苯酚的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(2):20-22.
- ZHANG N D, HUANG J L. Treatment of phenols-containing wastewater by photo-Fenton process[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(2):20-22.
- [36] MA L P, WU Z S, LI J, et al. Hydrogen adsorption behavior of graphene above critical temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(5): 2329-2332.
- [37] 相欣奕,郑怀礼,甄卓廉,等. 光助 Fenton 反应降解水溶性染料曙红 Y 脱色研究[J]. 能源环境保护, 2006(1):27-30.
- XIANG X Y, ZHENG H L, ZHEN Z L, et al. Study of photocatalysis decolorization of eosin Y by Fenton's reagent[J]. Environmental Protection, 2006(1):27-30.
- [38] 张德莉,黄应平,罗光富,等. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展[J]. 环境化学, 2006, 25(2):121-127.
- ZHANG D L, HUANG Y P, LUO G F, et al. Research progress of Fenton and Photo-Fenton reaction[J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(2):121-127.
- [39] 谢银德,陈锋,何建军,等. Photo-Fenton 反应研究进展[J]. 影像科学与光化学, 2000, 18(4):357-365.
- XIE Y D, CHEN F, HE J J, et al. Recent advance in Photo-Fenton reaction[J]. Photographic Science and Photochemistry, 2000, 18(4):357-365.
- [40] YURANOVA T, ENEA O, MIELCZARSKI E, et al. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 49(1): 39-50.
- [41] 王伟忠,柳丽芬,杨凤林,等. UV/Fenton 氧化苯酚反应与磁场作用的耦合研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(1): 79-79.
- WANG W Z, LIU L F, YANG F L, et al. Research on the coupling of UV/Fenton oxidation reaction of phenol and magnetic field[J]. Environmental Pollution & Control, 2005, 27(1): 79-79.
- [42] 刘金库,王健,鲁红升,等. 光助 Fenton 氧化-混凝法联合处理含聚合物油田污水技术[J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(4):4-7.
- LIU J K, WANG J, LU H S, et al. Technique combining photo-Fenton oxidation and flocculation to treat oilfield sewage containing polymer[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2005, 6(4):4-7.
- [43] NOSAKA Y, NOSAKA A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(17): 11302-11336.
- [44] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews, 1995, 95(1): 69-96.
- [45] MILLS A, LE HUNTE S. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 108(1): 1-35.
- [46] VORONTSOV A V, SAVINOV E V, DAVYDOV L, et al. Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 32(1): 11-24.
- [47] 管臣,习海玲,赵进才,等. 联吡啶铁/H₂O₂ 体系在可见光下降解芥子气模拟剂 2-CEES[J]. 分子催化, 2007, 21(2):162-167.
- GUAN C, XI H L, ZHAO J C, et al. Degradation of 2-CEES (a simulate agent of mustard) with iron(II) bipyridine/H₂O₂ system under visible irradiation [J]. Journal of Molecular Catalysis, 2007, 21(2):162-167.
- [48] VORONTSOV A V, PANCHENKO A A, SAVINOV E N, et al. Photocatalytic degradation of 2-phenethyl-2-chloroethyl sulfide in liquid and gas phases[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(23): 5261-5269.
- [49] 姚傲男. 金属-有机框架/聚多巴胺复合纤维膜的制备及其光热增强解毒化学战剂模拟物的性能研究[D]. 济南:山东大学, 2019.
- YAO A N. Preparation of metal-organic framework/polydopamine composite fibrous membranes for photothermal enhanced detoxification of chemical warfare agent stimulants[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [50] VORONTSOV A V, LION C, SAVINOV E N, et al. Pathways of photocatalytic gas phase destruction of HD simulant 2-chloroethyl ethyl sulfide[J]. Journal of Catalysis, 2003, 220(2): 414-423.
- [51] MARTYANOV I N, KLABUNDE K J. Photocatalytic oxidation of gaseous 2-chloroethyl ethyl sulfide over TiO₂ [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(15): 3448-3453.
- [52] O'SHEA K E, BEIGHTOL S, GARCIA I, et al. Photocatalytic decomposition of organophosphonates in irradiated TiO₂ suspensions [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 107(1/3): 221-226.
- [53] OBEE T N, SATYAPAL S. Photocatalytic decomposition of DMMP on titania[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998, 118(1): 45-51.
- [54] RUSU C N, YATES J T. Photooxidation of dimethyl methylphosphonate on TiO₂ powder [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(51): 12299-12305.

- [55] RUSU C N, YATES J T. Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on TiO_2 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(51): 12292-12298.
- [56] PANAYOTOV D A, MORRIS J R. Uptake of a chemical warfare agent simulant (DMMP) on TiO_2 : reactive adsorption and active site poisoning[J]. Langmuir, 2009, 25(6): 3652-3658.
- [57] VORONTSOV A V, DAVYDOV L, REDDY E P, et al. Routes of photocatalytic destruction of chemical warfare agent simulants[J]. New Journal of Chemistry, 2002, 26(6): 732-744.
- [58] VORONTSOV A V, CHEN Y C, SMIRNIOTIS P G. Photocatalytic oxidation of VX simulant 2-(butylamino) ethanethiol [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 113(1/3): 89-95.
- [59] 习海玲, 张建宏, 孙春翌. 半导体光催化降解芥子气的研究[C]//第六届特种化学会议论文集. 三亚: 中国化学会, 1997: 58-59.
- XI H L, ZHANG J H, SUN C Y. Research on semi-conductor photocatalytic degradation of HD[C]//The Sixth Special Chemical Conference Proceedings. Sanya: Chinese Chemical Society, 1997: 58-59.
- [60] 沈忠, 钟近艺, 郑禾. 光催化技术在化学毒剂洗消领域的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(11): 14-20.
- SHEN Z, ZHONG J Y, ZHENG H. Recent progress of the photocatalytic technology in the field of chemical warfare agents decontamination[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(11): 14-20.
- [61] NISHIKAWA H, TAKAHARA Y. Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bead[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, 172(1): 247-251.
- [62] PANAYOTOV D A, PAUL D K, YATES J T. Photocatalytic oxidation of 2-chloroethyl ethyl sulfide on TiO_2 - SiO_2 powders [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(38): 10571-10575.
- [63] 丁俊, 张建宏. 2-CEES 在 TiO_2 上的光催化反应机理研究[C]//第十三届全国太阳能光化学与光催化学术会议. 武汉: 中国化学会, 2013: 437-437.
- DING J, ZHANG J H. Research on the photocatalytic reaction mechanism of 2-CEES on TiO_2 [C]//The 13th National Conference on Solar Photochemistry and Photocatalysis. Wuhan: Chinese Chemical Society, 2013: 437-437.
- [64] 韩世同, 习海玲, 王绪绪, 等. 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[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 130-134.
- HAN S T, XI H L, WANG X X, et al. Photocatalytic removing of a mustard gas analogue 2-CEES vapor over $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2005, 26(3): 130-134.
- [65] 习海玲, 张建宏. 芥子气在锐钛型 TiO_2 悬浮液中的光催化降解[J]. 防化学报, 1998, 8(2): 1-7.
- XI H L, ZHANG J H. Photocatalytic degradation of mustard gas in anatase TiO_2 suspension [J]. Chinese Journal of Anti-Chemistry, 1998, 8(2): 1-7.
- [66] KOMANO A, HIRAKAWA T, SATO K, et al. Titanium dioxide photocatalytic decomposition of ethyl-S-dimethylaminoethyl methylphosphonothiolate (VX) in aqueous phase[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 134: 19-25.
- [67] HIRAKAWA T, MERA N, SANO T, et al. Decontamination of chemical warfare agents by photocatalysis [J]. Yakugaku zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan, 2009, 129(1): 71-92.
- [68] PRASAD G K, RAMACHARYULU P, KUMAR J P, et al. Photocatalytic degradation of paraoxon-ethyl in aqueous solution using titania nanoparticulate film [J]. Thin Solid Films, 2012, 520(17): 5597-5601.
- [69] NASERI M T, SARABADANI M, ASHRAFI D, et al. Photoassisted and photocatalytic degradation of sulfur mustard using TiO_2 nanoparticles and polyoxometalates [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(2): 907-916.
- [70] WANG A N, TENG Y, HU X, et al. Diphenylarsinic acid contaminated soil remediation by titanium dioxide (P25) photocatalysis: degradation pathway, optimization of operating parameters and effects of soil properties [J]. Science of the Total Environment, 2016, 541: 348-355.
- [71] 王阿楠, 滕应, 骆永明. 二氧化钛(P25)光催化降解二苯砷酸的研究[J]. 环境科学, 2014, 35(10): 3800-3806.
- WANG A N, TENG Y, LUO Y M. Photocatalytic degradation of diphenylarsenic acid by TiO_2 (P25) [J]. Environmental Science, 2014, 35(10): 3800-3806.
- [72] HOWARTH A J, LIU Y, LI P, et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks [J]. Nature Reviews Materials, 2016, 1(3): 1-15.
- [73] YAN S, LUO W, LI Z, et al. Progress in research of novel photocatalytic materials [J]. Materials China, 2010(1): 1-9.
- [74] HAN S, ZHANG G, XI H, et al. Sulfated TiO_2 decontaminate 2-CEES and DMMP in vapor phase [J]. Catalysis Letters, 2008, 122(1/2): 106-110.
- [75] SENGELE A, ROBERT D, KELLER N, et al. Sn-doped and porogen-modified TiO_2 photocatalyst for solar light elimination of sulfure diethyle as a model for chemical warfare agent [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 245: 279-289.
- [76] ALVARO M, COJOCARU B, ISMAIL A A, et al. Visible-light photocatalytic activity of gold nanoparticles supported on template-synthesized mesoporous titania for the decontamination of the chemical warfare agent Soman [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1/2): 191-197.
- [77] SENGELE A, ROBERT D, KELLER N, et al. Ta-doped TiO_2 as photocatalyst for UV-A activated elimination of chemical warfare agent simulant [J]. Journal of Catalysis, 2016, 334: 129-141.
- [78] RAMACHARYULU P, PRASAD G K. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous nano titania decorated with zinc phthalocyanine [J]. Indian Journal of Shemisrey Section A-Inorganic Bio-inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry, 2018, 57(1): 18-25.
- [79] 沈忠, 钟近艺, 赵渊中, 等. 模拟太阳光下锗掺杂纳米 TiO_2 对化学毒剂的降解性能[J]. 无机材料学报, 2016, 31(4): 427-433.

- SHEN Z, ZHONG J Y, ZHAO Y Z, et al. Degradation of chemical warfare agents by germanium-doped nanosized TiO₂ under simulated sunlight irradiation[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(4): 427-433.
- [80] BOUFI S, ABID M, BOUATTOUT S, et al. Cotton functionalized with nanostructured TiO₂-Ag-AgBr layer for solar photocatalytic degradation of dyes and toxic organophosphates[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 128: 902-910.
- [81] BOUFI S, BOUATTOUT S, FERRARIA A M, et al. Cotton fibres functionalized with plasmonic nanoparticles to promote the destruction of harmful molecules: an overview[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2019, 8(1): 671-680.
- [82] CI Y, WANG S, ZHANG X, et al. Chemical warfare agents' degradation on Fe-Cu codoped TiO₂ nanoparticles[J]. *Applied Physics A*, 2018, 124(11): 786-787.
- [83] KAR P, MAJI T K, NANDI R, et al. *In-situ* hydrothermal synthesis of bi-Bi₂O₃/CO₃ heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Nano-micro Letters*, 2017, 9(2): 18-26.
- [84] LIU C, WANG F, ZHANG J, et al. Efficient photoelectrochemical water splitting by g-C₃N₄/TiO₂ nanotube array heterostructures[J]. *Nano-micro Letters*, 2018, 10(2): 37-43.
- [85] XIONG K, WANG K, CHEN L, et al. Heterostructured Zn-Fe₂O₄/Fe₂TiO₅/TiO₂ composite nanotube arrays with an improved photocatalysis degradation efficiency under simulated sunlight irradiation[J]. *Nano-micro Letters*, 2018, 10(1): 17-28.
- [86] PRASAD G K. Silver ion exchanged titania nanotubes for decontamination of 2 chloro ethyl phenyl sulphide and dimethyl methyl phosphonate[J]. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2009, 68(5): 379-384.
- [87] PRASAD G K, SINGH B, GANESAN K, et al. Modified titania nanotubes for decontamination of sulphur mustard [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1): 1192-1197.
- [88] RAMACHARYULU P, KUMAR J P, PRASAD G K, et al. Photoassisted remediation of toxic chemical warfare agents using titania nanomaterials[J]. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2014, 73(5): 308-312.
- [89] CHRISTOFORIDIS K C, SENGELE A, KELLER V, et al. Single-step synthesis of SnS₂ nanosheet-decorated TiO₂ anatase nanofibers as efficient photocatalysts for the degradation of gas-phase diethylsulfide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34): 19324-19334.
- [90] 郑禾, 钟近艺, 韩世同, 等. LaVO₄/TiO₂ 光催化复合材料对芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚的降解性能[J]. *环境化学*, 2014, 33(6): 999-1002.
- ZHENG H, ZHONG J Y, HAN S T, et al. Photocatalytic degradation of sulfur mustard mimicking agent (2-CEES) on La-VO₄/TiO₂[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(6): 999-1002.
- [91] HENYCH J, STEHLÍK Š, MAZANEC K, et al. Reactive adsorption and photodegradation of soman and dimethyl methylphosphonate on TiO₂/nanodiamond composites[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 259: 118097.
- [92] ERICKSON L E, KODALI R T, RICHARDS R M. *Nanoscale materials in chemistry: environmental applications* [M]. Manhattan: John Wiley & Sons, 2009.
- [93] 李君臣, 毕晓静, 王红梅, 等. 金属-有机框架材料降解化学战剂及其模拟剂反应[C]//中国化学会第 30 届学术年会摘要集-第三十四分会: 公共安全化学. 大连: 中国化学会, 2016: 14-15.
- LI J C, BI X J, WANG H M, et al. Metal-organic frameworks mediated decontamination of chemical agents and their stimulants [C]// Dalian, Liaoning: Abstracts of the 30th Academic Annual Meeting of the Chinese Chemical Society-34th Session; Public Safety Chemistry. 2016: 14-15.
- [94] LIU Y, MOON S Y, HUPP J T, et al. Dual-function metal-organic framework as a versatile catalyst for detoxifying chemical warfare agent simulants[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(12): 12358-12364.
- [95] MONDLOCH J E, KATZ M J, ISLEY III W C, et al. Destruction of chemical warfare agents using metal-organic frameworks [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(5): 512-516.
- [96] LIU Y, BURU C T, HOWARTH A J, et al. Efficient and selective oxidation of sulfur mustard using singlet oxygen generated by a pyrene-based metal-organic framework[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(36): 13809-13813.
- [97] GOSWAMI S, MILLER C E, LOGSDON J L, et al. Atomistic approach toward selective photocatalytic oxidation of a mustard-gas simulant: a case study with heavy-chalcogen-containing PCN-57 analogues[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(23): 19535-19540.
- [98] LIU Y, HOWARTH A J, HUPP J T, et al. Selective Photooxidation of a mustard-gas simulant catalyzed by a porphyrinic metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(31): 9001-9005.
- [99] GIANNAKOUDAKIS D A, HU Y, FLORENT M, et al. Smart textiles of MOF/g-C₃N₄ nanospheres for the rapid detection/detoxification of chemical warfare agents[J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2(6): 356-364.
- [100] BURU C T, MAJEWSKI M B, HOWARTH A J, et al. Improving the efficiency of mustard gas simulant detoxification by tuning the singlet oxygen quantum yield in metal-organic frameworks and their corresponding thin films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(28): 23802-23806.
- [101] LEE D T, JAMIR J D, PETERSON G W, et al. Protective fabrics: metal-organic framework textiles for rapid photocatalytic sulfur mustard simulant detoxification[J]. *Matter*, 2020, 2(2): 404-415.
- [102] ZHANG C, HUA H, LIU J, et al. Enhanced photocatalytic activity of nanoparticle-aggregated Ag-Ag_x (x=Cl, Br)@TiO₂ microspheres under visible light [J]. *Nano-micro Letters*, 2017, 9(4): 49.
- [103] LI Q, WANG F, SUN L, et al. Design and synthesis of Cu@CuS yolk-shell structures with enhanced photocatalytic activity [J]. *Nano-micro Letters*, 2017, 9(3): 35-36.
- [104] GOGOI S, KARAK N. Solar-driven hydrogen peroxide pro-

- duction using polymer-supported carbon dots as heterogeneous catalyst[J]. Nano-micro Letters, 2017, 9(4): 40-47.
- [105] LI M, TU X, WANG Y, et al. Highly enhanced visible-light-driven photoelectrochemical performance of ZnO-modified In₂S₃ nanosheet arrays by atomic layer deposition[J]. Nano-micro Letters, 2018, 10(3): 45-52.
- [106] DWYER D B, LEE D T, BOYER S, et al. Toxic organophosphate hydrolysis using nanofiber-templated UiO-66-NH₂ metal-organic framework polycrystalline cylinders[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(30): 25794-25803.
- [107] LI J, SINGH V V, SATTAYASAMITSATHIT S, et al. Water-driven micromotors for rapid photocatalytic degradation of biological and chemical warfare agents[J]. ACS Nano, 2014, 8(11): 11118-11125.
- [108] GRANDCOLAS M, LOUVET A, KELLER N, et al. Layer-by-layer deposited titanate-based nanotubes for solar photocatalytic removal of chemical warfare agents from textiles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(1): 161-164.
- [109] WANG H, WAGNER G W, LU A X, et al. Photocatalytic oxidation of sulfur mustard and its simulant on BODIPY-incorporated polymer coatings and fabrics[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(22): 18771-18777.
- [110] ATILGAN A, ISLAMOGLU T, HOWARTH A J, et al. Detoxification of a Sulfur mustard simulant using a bodipy-functionalized zirconium-based metal-organic framework[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(29): 24555-24560.
- [111] 陈建伟, 石建稳, 王旭, 等. 半导体/石墨烯复合光催化剂的制备及应用[J]. 催化学报, 2013, 34(4): 621-640.
- CHEN J W, SHI J W, WANG X, et al. Recent progress in the preparation and application of semiconductor/graphene composite photocatalysts Chinese [J]. Journal of Catalysis, 2013, 34(4): 621-640.
- [112] HENYCH J, ŠTENGL V, MATTSSON A, et al. Chemical warfare agent simulant DMMP reactive adsorption on TiO₂/graphene oxide composites prepared *via* titanium peroxo-complex or urea precipitation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 359: 482-490.
- [113] GANJI M D, DALIRANDEH Z, KHOSRAVI A, et al. Aluminum nitride graphene for DMMP nerve agent adsorption and detection[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 145(1/2): 260-267.
- [114] ŠTENGL V, GRYGAR T M, OPLUŠTIL F, et al. Decontamination of sulfur mustard from printed circuit board using Zr-doped titania suspension[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(9): 3436-3440.
- [115] 习海玲, 左言军, 韩世同, 等. 多相光催化降解化学毒剂研究进展[C]//全国太阳能光化学与光催化学术会议. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 2004: 125-126.
- XI H L, ZUO Y J, HAN S T, et al. Research progress in heterogeneous photocatalytic degradation of chemical poisons[C]//National Conference on Solar Photochemistry and Photocatalysis. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, 2004: 125-126.
- [116] 李俊杰, 丁灯, 季东, 等. TiO₂ 气溶胶快速去除空气中的芥子气模拟剂[J]. 化工环保, 2019, 39(4): 413-420.
- LI J J, DING D, JI D, et al. Quick removal of mustard gas simulant from air by TiO₂ aerosol[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(4): 413-420.
- [117] 周川, 原博, 张守鑫, 等. 锆基金属有机骨架 UiO-66 的合成及在化学防护领域中的研究进展[J]. 化工进展, 2019(10): 4614-4622.
- ZHOU C, YUAN B, ZHANG S X, et al. Progress in synthesis and chemical defense of UiO-66 Zr-based metalorganic framework[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019(10): 4614-4622.

收稿日期: 2020-05-11; 修订日期: 2020-08-13

通讯作者: 项丰顺(1966—), 男, 研究员, 博导, 研究方向: 毒剂洗消, 联系地址: 北京市昌平区阳坊镇防化学院(102205), E-mail: dh18702314613@163.com

(本文责编: 齐书涵)