

模拟太阳光下锗掺杂纳米 TiO_2 对化学毒剂的降解性能

沈 忠^{1,2}, 钟近艺^{1,3}, 赵渊中¹, 崔 燕^{1,3}, 陈立坤¹, 郑 禾^{1,3}

(1. 防化研究院, 北京 102205; 2. 西北核技术研究所, 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: 采用均匀沉淀法制备不同锗掺杂浓度的纳米二氧化钛(TiO_2); 为了研究掺杂浓度与粉体活性之间的关系, 针对化学毒剂(CWAs)模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚(2-CEES)和甲基膦酸二甲酯(DMMP)开展光催化消毒实验, 并用动力学方程拟合实验结果; 通过 XRD、UV-Vis、BET、BJH、SEM 和 TEM 等技术对样品进行表征, 分析锗掺杂对 TiO_2 结构及性能的影响; 综合考虑溶剂的毒性、挥发性、可燃性和溶解性等因素, 以氢氟醚(HFE)作为分散溶剂, 研究模拟太阳光下 Ge- TiO_2 和 HFE 混合体系对芥子气(HD)、梭曼(GD)和维埃克斯(VX)的消毒性能。结果表明: 适量锗掺杂不会改变纳米 TiO_2 的晶型结构, 可以减小晶粒尺寸, 增大比表面积, 增强光利用率, 提高消毒活性; 相较于直接使用粉体消毒, 混合体系的消毒效率明显提高; 在模拟太阳光下, 最佳锗掺杂浓度(6.24wt%)样品与 HFE-458 ($\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$)组成的混合体系与三种化学毒剂反应 60 min 的降解率分别为: HD 98.73%、GD 100%、VX 100%。

关 键 词: 化学毒剂; 洗消; 锗掺杂; 二氧化钛; 氢氟醚; 模拟太阳光

中图分类号: TF123 文献标识码: A

Degradation of Chemical Warfare Agents by Germanium-doped Nanosized TiO_2 under Simulated Sunlight Irradiation

SHEN Zhong^{1,2}, ZHONG Jin-Yi^{1,3}, ZHAO Yuan-Zhong¹, CUI Yan^{1,3}, CHEN Li-Kun¹, ZHENG He^{1,3}

(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: Titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles doped with varying amounts of germanium were prepared by homogeneous precipitation method. To investigate the relationship between doping content and photocatalytic activity, the photocatalytic degradation efficiency of 2-chloroethyl ethyl sulphide (2-CEES) and dimethyl methylphosphonate (DMMP) on the prepared samples were examined, and the data were fitted by a kinetic equation. After that, physical properties of the samples were determined by XRD, UV-Vis, BET, BJH, SEM, and TEM. For consideration of toxicity, volatility, flammability, and solubility, hydrofluoroether (HFE) was first used as dispersion solvent. Ge- TiO_2 was dispersed in HFE-458 ($\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$), and the disinfection efficiency of sulphur mustard (HD), soman (GD) and S-2-(diisopropylamino)ethyl O-ethyl methylphosphonothiolate (VX) were studied under the simulated sunlight irradiation. These results show that Ge (6.24wt%)- TiO_2 exhibits the best photocatalytic performance. Appropriate amount of Ge dopant doesn't change the crystal structure of TiO_2 , but reduces the grain size, increases the surface area, improves the light utilization, and improves the photocatalytic disinfection activity of TiO_2 . After reacting with Ge(6.24wt%)- TiO_2 and HFE-458 suspension for 60 min, the degradation efficiency of HD, GD and VX is 98.73%, 100% and 100%, respectively.

收稿日期: 2015-09-18; 收到修改稿日期: 2015-11-17

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

作者简介: 沈 忠(1984-), 女, 硕士, 工程师. E-mail: shenzhong_626@163.com

通讯作者: 钟近艺, 研究员. E-mail: linfzjy@163.com

Key words: chemical warfare agents; decontamination; germanium-doped; titanium dioxide; hydrofluoroether; simulated sunlight irradiation

化学毒剂主要通过皮肤渗透和呼吸道吸入等途径对人体产生危害,典型的化学毒剂有神经性毒剂(如梭曼 GD、沙林 GB 及维埃克斯 VX)和糜烂性毒剂(如芥子气 HD)^[1]。洗消是通过吸收、破坏、中和、无害化处理或移除毒剂的方式来实现对人体、物体或区域安全的过程,该过程主要用洗消剂完成^[1]。理想的洗消剂应具备高效广谱、快速响应、环境友好和低腐蚀等特征。在这样的需求牵引下,反应型吸附消毒材料逐渐脱颖而出,特别是纳米 TiO₂ 光催化材料,因具备多种优越性能而成为洗消技术研究的热点。如今,光催化消毒的对象已涉及多种化学毒剂^[2-5]及其模拟剂^[6-9]。

然而, TiO₂ 存在禁带宽度较大、可见光利用率低和光生载流子复合率高等问题,通过改性处理可以提高其光催化性能。目前,国外在化学毒剂洗消领域主要采用金属离子、非金属离子掺杂等方式对 TiO₂ 进行改性^[1],特别是在金属离子掺杂 TiO₂ 方面,研究较为系统,效果也更为显著。如捷克的 Stengl 研究团队长期致力于纳米 TiO₂ 光催化消毒技术的研究,先后考察了锆^[10]、钼^[11]、铁^[12]、锌^[13]、锰^[14]、铟^[15]、锗^[16]等多种金属离子掺杂纳米 TiO₂ 对化学毒剂的降解性能,研究发现这些离子掺杂能够在不同程度上改善 TiO₂ 的结构及性能。然而, Stengl 在考察这些金属离子掺杂 TiO₂ 的光催化活性时,使用的光源皆为紫外光,缺乏真实洗消场景(如太阳光)下的数据,并且没有直接测试粉体的消毒性能,而是将粉体分散于壬烷中,研究溶剂体系下催化剂的活性。虽然催化剂溶剂体系有利于化学毒剂的溶解和反应的进行,在敏感电子设备洗消领域具有应用前景,但壬烷具有易燃性又对该方法的实际应用提出了新的考验。此外,还有学者采用相同的理念,将催化剂与甲醇溶液相结合^[17-19],以非水基的催化体系来降解包括化学毒剂模拟剂在内的多种污染物,同样地,这些研究在实际应用中仍需要解决甲醇毒性高、挥发快等问题。国内在洗消领域已针对表面酸化^[20]和半导体复合^[21]进行了初步探索,而采用离子掺杂的改性方法还未见报道。

本工作采用均匀沉淀法制备了不同 Ge⁴⁺ 掺杂浓度的纳米 TiO₂,考察掺杂浓度与粉体催化剂活性之间的关系,研究 Ge⁴⁺ 掺杂对于样品晶相组成、晶粒尺寸、比表面积、孔径分布、本征吸收及微观形貌的影响。并将氢氟醚(HFE)用作光催化材料的分散溶

剂,研究模拟太阳光下 Ge-TiO₂ 和 HFE 混合体系对化学毒剂 HD、GD、VX 及其模拟剂 2-CEES 和 DMMP 的消毒性能。

1 实验方法

1.1 样品制备

参照文献[3, 16],先用正交试验法优化制备条件,然后以 TiOSO₄ 和 GeCl₄ 为前驱物,尿素为沉淀剂,采用均匀沉淀法制备纳米 TiO₂。具体过程如下:按照浓硫酸与去离子水 1:400 的体积比配制稀硫酸溶液;在 400 mL 配制的溶液中加入 10 g TiOSO₄,均匀混合后,加入 30 g 尿素(分多次添加并不断搅拌),再添加一定体积的 GeCl₄(0、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.5、0.7、0.9、1.2 mL);将混合液在 95℃ 恒温搅拌 8 h。所得沉淀经去离子水洗涤,过滤,105℃ 烘箱干燥,研磨后获得不同 Ge⁴⁺ 掺杂浓度的纳米 TiO₂。样品编号 GT-(0~9),用 EDX 测得样品中 Ge 含量分别为 0、1.67wt%、1.99wt%、2.31wt%、2.74wt%、3.46wt%、4.39wt%、6.24wt%、11.78wt%、14.08wt%。

1.2 粉体催化剂的活性比较

以 GT-(0~9)样品为研究对象,考察模拟太阳光下,不同反应时间(1、2、4、6、8、12、24 h)样品对 2-CEES(HD 模拟剂)和 DMMP(GD 和 VX 模拟剂)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 mg(催化剂与模拟剂质量比为 20:1);用 300 W 氙灯光源(型号 CEL-S500)模拟太阳光,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。

1.3 样品表征

采用日本理学公司 SmartLab 系列 X 射线衍射仪(XRD)研究样品的晶相组成, CuKα 射线为光源(λ=0.154 nm),扫描范围 20°~80°。采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型物理吸附仪测定样品的 N₂ 吸附-脱附等温线,比表面积用 BET 方程计算,孔径分布(孔径和孔容)用 BJH 方程计算。采用日本岛津公司 UV-2600 型紫外可见光谱仪(UV-Vis)测试样品吸收光谱,扫描范围为 200~800 nm。采用日本电子公司 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌,测试前对样品进行真空

干燥并喷溅镀金。采用日本电子公司 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌,辅以高倍透射电镜(HRTEM)分析粒子的晶格结构特征。

1.4 混合体系的消毒性能测试

综合考虑溶剂的毒性、挥发性、可燃性和溶解性等因素,选取 HFE-458(HCF₂CF₂CH₂OCF₂CF₂H, 阜新恒通氟化学有限公司)作为分散溶剂,该溶剂沸点为 93.2℃,无闪点,经测试急性毒性 LD₅₀(大鼠经口)>2000 mg/kg,对 HD 的溶解能力为 203.2 mg/mL。

先将 100 mg 粉体催化剂均匀分散于 300 μL HFE-458 中,其余步骤同 1.2 节所述,测试模拟太阳光下 GT-7 样品对 HD、GD、VX、2-CEES 和 DMMP 的消毒性能。

2 结果与讨论

2.1 粉体催化剂对 2-CEES 和 DMMP 的降解性能

根据样品光催化降解 2-CEES 和 DMMP 的实验结果,选取动力学模型对数据进行拟合。参考文献[14, 16],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,用动力学方程(1)表示:

$$q_t = q_1 \exp(-k_1 t) + q_2 \exp(-k_2 t) + q_\infty \quad (1)$$

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。

用该方程拟合实验数据,结果见图 1 和表 1。由表 1 可知,实验数据与方程计算出的理论曲线有很

好的一致性,拟合方差 R^2 均大于 0.9878。分析图 1,当掺杂浓度低于 3.46wt%(GT-(1~5))时,样品的光催化活性反而不及未掺杂 TiO₂,在此区间 Ge⁴⁺掺杂浓度与样品光催化活性之间没有明显的规律;对于 GT-(6~9)样品,随着 Ge⁴⁺掺杂浓度的提高,样品的光催化活性呈现先增大后减小的趋势,在浓度为 6.24wt%时达到最大值。通过比较不同样品快反应和慢反应过程的速率常数,还发现光催化消毒活性与快反应速率常数之间没有明显的相关性,而与慢反应速率常数之间呈正向一致的相关性。

2.2 XRD 结果

图 2 为样品 GT-0、GT-4、GT-7 和 GT-9 的 XRD 图谱,由图可见,GT-0 为纯锐钛矿型 TiO₂(PDF 21-1272);少量的 Ge⁴⁺掺杂(如样品 GT-4、GT-7)并未对 TiO₂ 的晶型产生影响,只是随着掺杂量的增加,锐钛矿特征峰强度逐渐降低,特征峰位置也发生了变化,2θ 向高角度偏移,如 GT-0、GT-4 和 GT-7 对应于{101}晶面特征峰的 2θ 角度分别为 25.19°、25.23°和 25.25°,其他晶面特征峰也发生了同样的偏移;掺杂量较高的 GT-9 样品开始呈非晶态,这是导致其光催化活性较低的主要原因,图中并未发现 Ge 的结晶峰。

Ge⁴⁺的半径为 0.054 nm,比 Ti⁴⁺的半径(0.0605 nm)小^[16, 22],可以取代 TiO₂ 晶格位置上的 Ti 原子或者进入晶格间隙。少量 Ge⁴⁺掺杂时,Ge 原子取代 Ti 原子,以 Ti_{1-x}Ge_xO₂ 固溶体形式存在,引起 TiO₂ 晶格畸变,晶体对称性降低,使得衍射峰强度降低,同时晶格常数减小,导致峰位向高 2θ 角度移动。过量 Ge⁴⁺掺杂,会使过多的 Ge 原子存在于晶格间隙中,从而使 TiO₂ 失去晶格周期性,呈现出非晶态^[23]。

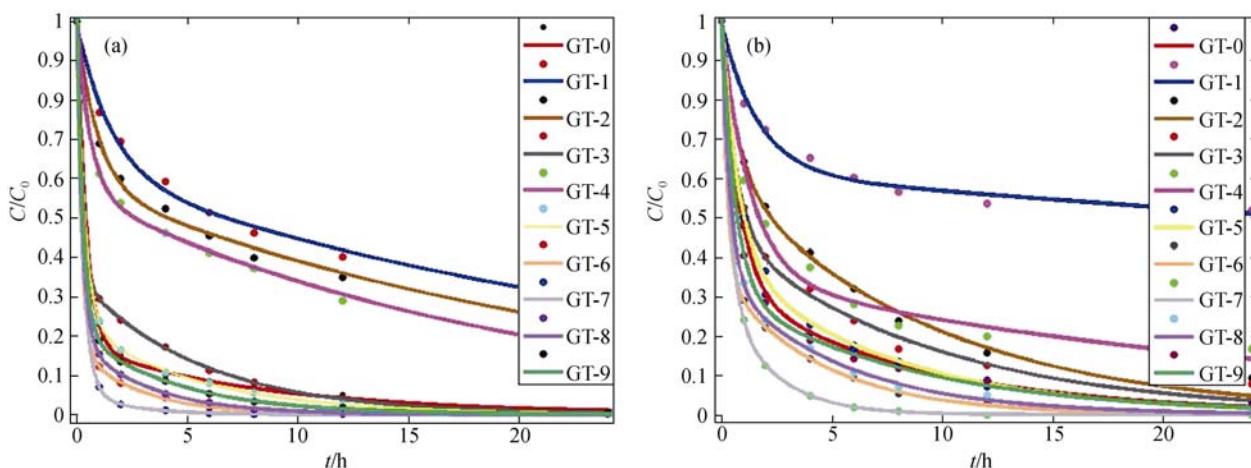


图 1 模拟太阳光下样品降解 2-CEES 和 DMMP 的动力学曲线

Fig. 1 Degradation kinetic curves of 2-CEES and DMMP on the samples under simulated sunlight irradiation (a) 2-CEES; (b) DMMP

表 1 动力学方程拟合结果
Table 1 Fitting results of the kinetic equation

Sample	2-CEES			DMMP		
	k_1/h^{-1}	k_2/h^{-1}	R^2	k_1/h^{-1}	k_2/h^{-1}	R^2
GT-0	2.40	1.21×10^{-1}	0.9997	1.31	1.17×10^{-1}	0.9995
GT-1	0.64	1.21×10^{-2}	0.9937	0.38	7.65×10^{-3}	0.9886
GT-2	1.08	4.00×10^{-2}	0.9954	1.37	1.06×10^{-1}	0.9952
GT-3	4.80	1.82×10^{-1}	0.9999	1.58	1.07×10^{-1}	0.9952
GT-4	1.67	5.09×10^{-2}	0.9984	0.78	3.81×10^{-2}	0.9878
GT-5	2.82	1.83×10^{-1}	0.9999	1.32	1.20×10^{-1}	0.9990
GT-6	4.66	3.56×10^{-1}	0.9999	3.91	2.23×10^{-1}	0.9999
GT-7	3.41	4.86×10^{-1}	0.9999	2.73	4.62×10^{-1}	0.9999
GT-8	3.95	3.12×10^{-1}	0.9999	2.60	1.85×10^{-1}	0.9997
GT-9	3.56	2.27×10^{-1}	0.9999	1.64	1.34×10^{-1}	0.9993

利用 Scherrer 方程, 由{101}晶面的衍射峰半高宽, 计算出样品 GT-0 和 GT-7 的晶粒尺寸分别约为 6.7 和 4.3 nm, 可见适量 Ge⁴⁺掺杂可以使样品晶粒尺寸减小。

2.3 光吸收性能分析

图 3 为 GT-0、GT-4 和 GT-7 样品的紫外可见吸收光谱, 由图可见, 掺杂前后样品的吸收带边没有明显移动; 三种样品在<400 nm 的紫外区都有明显吸收, 但掺杂量较小的 GT-4 样品吸收峰降低, 而 GT-7 样品吸收峰增强, 可见 Ge⁴⁺掺杂浓度对样品的紫外光吸收强度有影响, 过少的掺杂反而会降低吸收值; 在>400 nm 的可见光区, 掺杂后样品有了光响应, 但吸收值不高, 并且 Ge⁴⁺掺杂浓度对光吸收强度的影响也不大。

前述研究显示, GT-4 样品的光催化效率低于纯 TiO₂, 而 GT-7 样品高于纯 TiO₂的实验结论, 这与样品光吸收曲线的积分面积呈正向一致的相关性。在紫外光区, 与未掺杂样品比较, GT-7 样品的曲线积

分面积增大, 而 GT-4 样品则减小, GT-7 样品对光的利用率较高, 因此光催化活性较好。

2.4 比表面积与孔径分布

图 4 为 GT-0 和 GT-7 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径微分布曲线。从等温线来看, 二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), 等温线上的迟滞环为 H2 类, 说明样品具有典型介孔材料的特征^[24]。从孔径微分布曲线来看, 二者的孔径分布都相对集中, 主要以 2~5 nm 的介孔为主。通过 BET 方法求得 GT-0 和 GT-7 样品的比表面积分别为 336.8 和 347.36 m²/g, 用 BJH 方法求得孔容分别为 0.13 和 0.19 cm³/g, 平均孔径分别为 3.27 和 3.45 nm。

TiO₂ 光催化反应是由光生电子和空穴引起的氧化还原反应, 催化剂表面不存在固定的活性中心, 因此比表面积是决定反应基质吸附量多少的重要因素, 在反应条件、晶格缺陷等其他因素相同时, 比表

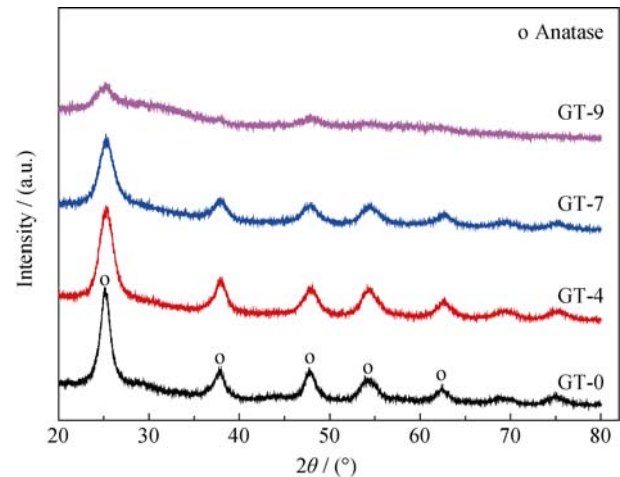


图 2 GT-0、GT-4、GT-7 和 GT-9 样品的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of samples GT-0, GT-4, GT-7 and GT-9

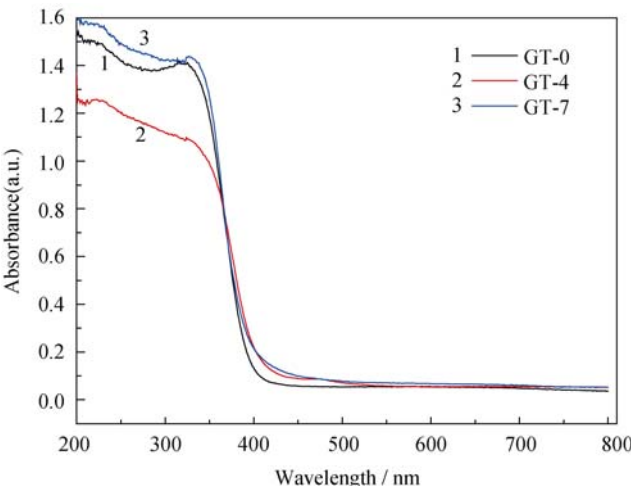


图 3 GT-0、GT-4 和 GT-7 样品的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of GT-0, GT-4 and GT-7

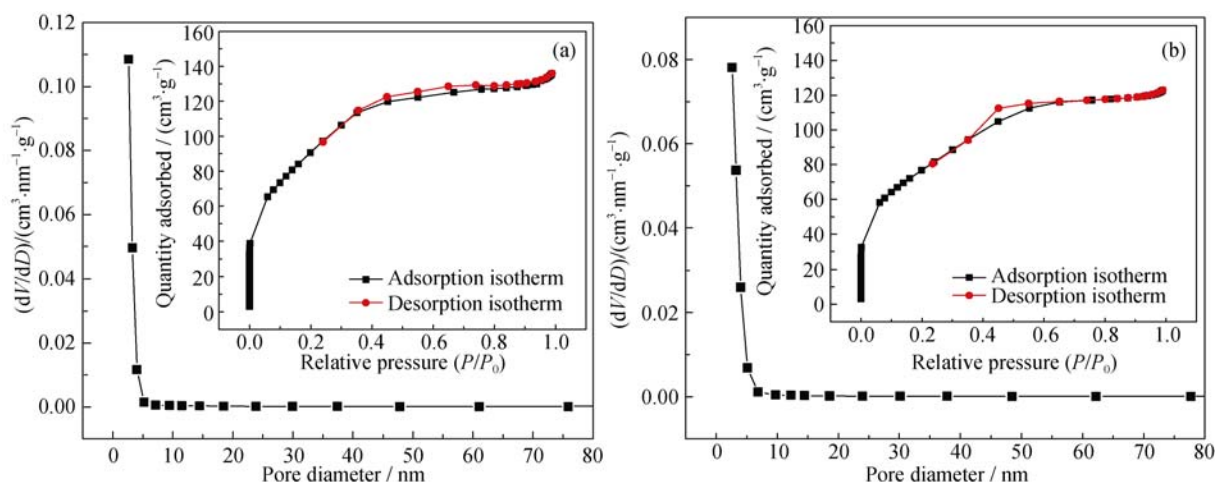
图4 样品(a) GT-0 和(b) GT-7 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径微分分布曲线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore width differential distribution curves of sample (a) GT-0 and (b) GT-7

面积越大则吸附量越大, 光催化活性也会越高。

另外, 孔径也是影响 TiO₂ 光催化性能的重要因素之一。有报道显示, 化学毒剂液滴分子的尺寸大约分布在 0.5~1.0 nm^[16], 如 HD 为 0.59 nm, VX 为 0.76 nm, GD 为 0.67 nm^[25]。Kaiser 等^[25]考察了氢氟醚溶液中不同孔径(0.1~2.9 nm)的多孔活性炭材料 (ACF) 对 2-CEES 分子的吸附性能, 发现孔径为 2.9 nm 的 ACF 吸附能力最强, 研究认为对于吸附化学毒剂液滴来说, 介孔结构比微孔结构更加有利。同样地, Stengl 等^[16]研究也指出, 相较于大孔和微孔, 介孔结构更有利于吸附化学毒剂。

2.5 SEM 和 TEM 结果

图5为 GT-0、GT-4 和 GT-7 样品的 SEM 照片, 由图可知, 制备样品主要由微米级的球形颗粒聚集而成: GT-0 样品团聚最为严重; GT-4 样品虽然团聚情况有所改善, 但颗粒尺寸较大, 尺寸分布也较宽; GT-7 样品颗粒尺寸较小, 且分散性和均匀性都相对较好。颗粒团聚主要是因为粉末颗粒表面存在活性极高的化学键(如表面羟基), 这种表面结构极不稳

定, 会通过表面羟基缩合发生团聚。

图6为 GT-0、GT-4 和 GT-7 样品的 TEM (a、c、e) 和 HRTEM (b、d、f) 照片, 从 TEM 照中仍然可见样品存在团聚现象, 三个样品的粒径主要分布在 3~10 nm 范围内。由 HRTEM 图清晰可见锐钛矿型 TiO₂ 的 (101) 晶面间距 (0.35 nm) 条纹, 与 XRD 分析结果相一致。

2.6 混合体系的消毒性能

图7为模拟太阳光下混合体系对 HD、GD、VX、2-CEES 和 DMMP 的消毒性能。分析图7可见模拟太阳光下反应 60 min 后, GT-7 与 HFE-458 组成的混合体系对 HD、GD、VX、2-CEES 和 DMMP 的降解率分别为 98.73%、100%、100%、100%和 94.27%。一方面, 相较于粉体催化剂, 混合体系的消毒活性显著提高, 对 2-CEES 和 DMMP 的降解率分别提高了 7.09%和 24.03%; 另一方面, 混合体系的消毒活性高于 Stengl 报道^[16]的结果, 紫外光条件下反应 64 min 后, Ge-TiO₂&壬烷混合体系对 HD、GD、VX 的降解率分别为 95%、100%和 99%。由图7还可知该混合体系对 GD 和 VX 的消毒性能明

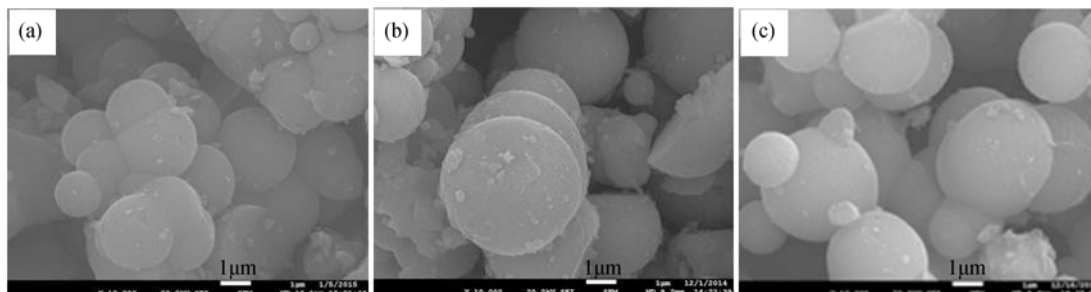


图5 样品(a) GT-0、(b) GT-4 和(c) GT-7 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of sample (a) GT-0, (b) GT-4 and (c) GT-7

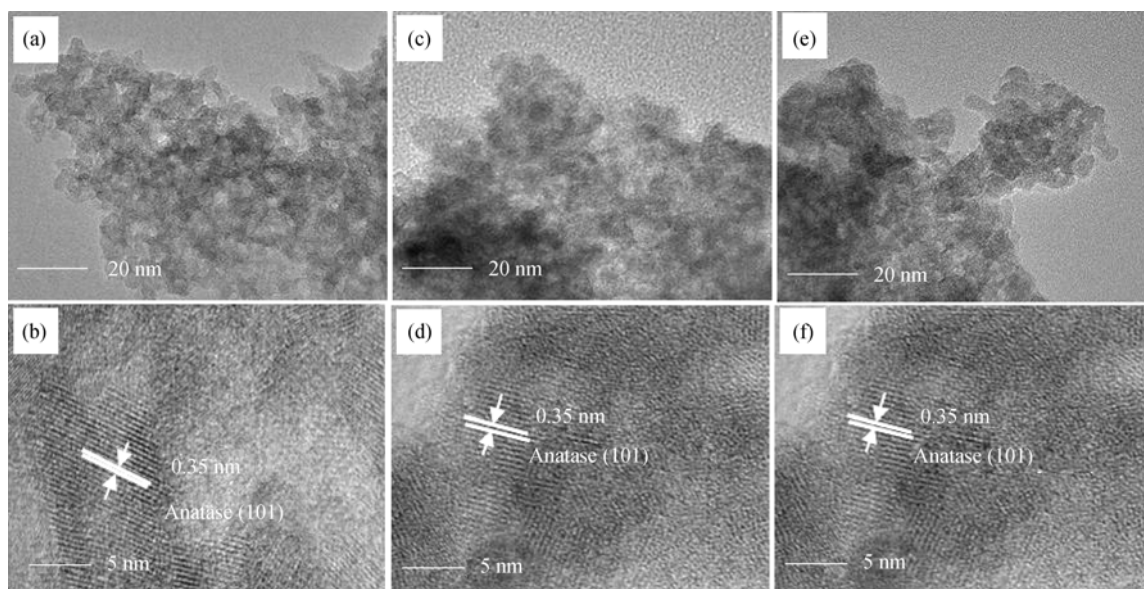


图 6 样品(a, b)GT-0、(c, d)GT-4 和(e, f)GT-7 的 TEM 及 HRTEM 照片
Fig. 6 TEM and HRTEM images of sample (a, b) GT-0, (c, d) GT-4 and (e, f) GT-7

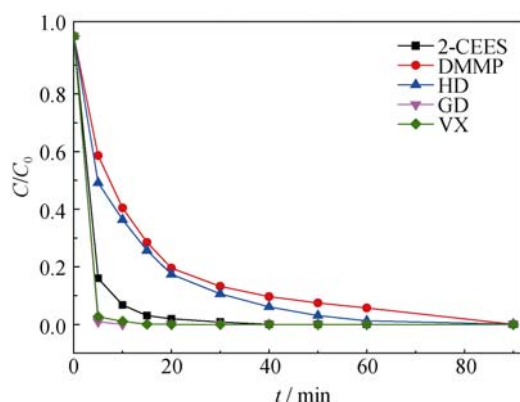


图 7 模拟太阳光下混合体系对 HD、GD、VX、2-CEES 和 DMMP 的消毒性能

Fig. 7 Degradation of HD, GD, VX, 2-CEES, and DMMP on Ge-TiO₂ (6.24wt%)&HFE-458 suspension under simulated sunlight irradiation

显好于 HD, 反应 10 min 便可使 99.96% 的 GD 降解, 反应 15 min 可使 99.94% 的 VX 降解, 经测试延长反应时间至 90 min 后, 该体系对 HD 的降解率可达 99.95%, 因此在实际应用中, 可通过调控反应时间来实现不同毒剂的有效降解, 提高洗消效率。

3 结论

采用尿素热分解均匀沉淀法制备了不同 Ge⁴⁺ 掺杂浓度的纳米 TiO₂。研究发现, 适量 Ge⁴⁺ 掺杂不会改变纳米 TiO₂ 的晶型结构, 可以减小晶粒尺寸, 增大比表面积, 增强光的利用率, 改善样品分散性和均匀性, 能够提高 TiO₂ 的光催化消毒活

性。相较于直接使用粉体消毒, 混合体系的消毒效率明显提高。在模拟太阳光下, 最佳 Ge⁴⁺ 掺杂浓度 (6.24wt%) 样品与 HFE-458 组成的混合体系, 与三种毒剂反应 60 min 的降解率分别为: HD 98.73%、GD 100%、VX 100%, 反应 90 min 后对 HD 的降解率可达 99.95%。

参考文献:

- [1] BIZZIGOTTI G O. 钟近艺, 郭楠, 崔燕等编译. 化生战剂洗消手册. 北京: 军事谊文出版社, 2014: 55-58, 161-174.
- [2] WAGNER G W, CHEN Q, WU Y. Reactions of VX, GD, and HD with nanotubular titania. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(31): 11901-11906.
- [3] STENGL V, MARIKOVA M, BAKARDJIEVA S, *et al.* Reaction of sulfur mustard gas, soman and agent VX with nanosized anatase TiO₂ and ferrihydrite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, **80**(7): 754-758.
- [4] SATO K, HIRAKAWA T, KOMANO A, *et al.* Titanium dioxide photocatalysis to decompose isopropyl methylphosphonofluoridate (GB) in gas phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **106**(3/4): 316-322.
- [5] KOMANO A, HIRAKAWA T, SATO K, *et al.* Titanium dioxide photocatalytic decomposition of ethyl-S-dimethylaminoethyl methylphosphonothiolate (VX) in aqueous phase. *Applied Catalysis B Environmental*, 2013, **134-135**(9): 19-25.
- [6] THOMPSON T L, PANAYOTOV D A, YATES J T. Adsorption and thermal decomposition of 2-chloroethyl ethyl sulfide on TiO₂ surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**(43):

- 16825–16833.
- [7] MARTYANOV I N, KLABUNDE K J. Photocatalytic oxidation of gaseous 2-chloroethyl ethyl sulfide over TiO₂. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(15): 3448–3453.
- [8] MATTSSON A, LEJON C, STENGL V, *et al.* Photodegradation of DMMP and CEES on zirconium doped titania nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **92**(3/4): 401–410.
- [9] 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. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(35): 15684–15691.
- [10] STENGL V, BAKARDJIEVA S, MURAF A N, *et al.* Zirconium doped titania: destruction of warfare agents and photocatalytic degradation of orange 2 dye. *The Open Process Chemistry Journal*, 2008, **1**(7): 1–7.
- [11] STENGL V, BAKARDJIEVA S. Molybdenum-doped anatase and its extraordinary photocatalytic activity in the degradation of Orange II in the UV and Vis regions. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(45): 19308–19317.
- [12] STENGL V, GRYGAR T M, OPLUSTIL F, *et al.* Sulphur mustard degradation on zirconium doped Ti-Fe oxides. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **25**(10): 2015–2024.
- [13] 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **88**(1): 194–203.
- [14] STENGL V, BLUDSKA J, OPLUSTIL F, *et al.* Mesoporous titanium manganese dioxide for sulphur mustard and soman decontamination. *Materials Research Bulletin*, 2011, **46**(11): 2050–2056.
- [15] STENGL V, OPLUSTIL F, NEMEC T. In³⁺-doped TiO₂/In₂S₃ nanocomposite for photocatalytic and stoichiometric degradations. *Photochemistry & Photobiology*, 2012, **88**(2): 265–276.
- [16] STENGL V, GRYGAR T M, OPLUSTIL F, *et al.* Ge⁴⁺ doped TiO₂ for stoichiometric degradation of warfare agents. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **227–228**(16): 62–67.
- [17] LEWIS R E, NEVEROV A A, BROWN R S. Mechanistic studies of La³⁺- and Zn²⁺-catalyzed methanolysis of O-ethyl oaryl methylphosphonate Esters. An effective solvolytic method for the catalytic destruction of phosphonate CW stimulants. *Organic Bio-molecular Chemistry*, 2005, **3**(22): 4082–4088.
- [18] BLINOV V, VOLCHEK K, KUANG W X, *et al.* Twostage decontamination of organophosphorus compounds on sensitive equipment materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**(4): 1405–1413.
- [19] BLINOV V, VOLCHEK K, KUANG W X, *et al.* Decontamination of paraoxon and parathion on sensitive equipment materials by catalytic methanolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(36): 13856–13861.
- [20] HAN SHI-TONG, XI HAI-LIN, WANG XU-XU. Photocatalytic removing of a mustard gas analogue 2-CEES vapor over SO₂⁴⁻/TiO₂. *Environmental Science*, 2005, **26**(3): 130–134.
- [21] ZHENG HE, ZHONG JIN-YI, HAN SHI-TONG, *et al.* Photocatalytic degradation of sulfur mustard mimicking agent (2-CEES) on LaVO₄/TiO₂. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(6): 999–1002.
- [22] SONG Y, BAC B H, LEE Y B, *et al.* Ge-incorporation into 6-line ferrihydrite nanocrystals. *Crystengcomm*, 2010, **12**(7): 1997–2000.
- [23] ZHOU JING, ZHAO GAO-LING, HAN GAO-RONG. Effects of germanium doping on the microstructure and photoelectrochemical properties of TiO₂ films by Sol-Gel method. *Journal of Functional Materials*, 2009, **40**(12): 2000–2003.
- [24] HUANG DONG-GEN, LIAO SHI-JUN, LIU JUN-MIN, *et al.* Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a Sol-Gel-solvothermal method. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 2006, **184**(3): 282–288.
- [25] KAISER R, KULCZYK A, RICH D, *et al.* Effect of pore size distribution of commercial activated carbon fabrics on the adsorption of CWA simulants from the liquid phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**(19): 6126–6132.