

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2018052901

高寒, 董艳春, 周术元.化学战剂热催化分解研究进展[J].环境化学, 2019, 38(4): 950-956.

GAO Han, DONG Yanchun, ZHOU Shuyuan. Research progress on the thermocatalytic decomposition of chemical warfare agents [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(4):950-956.

化学战剂热催化分解研究进展*

高 寒 董艳春** 周术元

(防化研究院,国民核生化灾害防护国家重点实验室,北京,100191)

摘 要 热催化分解技术可将染毒空气加热后通过催化床,毒剂分子在催化剂活性位上发生吸附、氧化、脱烷和水解等一系列物理化学反应,生成 CO₂等小分子化合物,该技术是一种广谱高效的净化技术.文中综述了催化材料对典型化学战剂的热催化分解性能.对于神经性毒剂沙林来说,活性炭、氧化钒和 Pt 催化剂有更好的催化活性,磷物种在催化剂上的逐渐累积是失活的主要原因;对于全身中毒性毒剂 HCN 和 CNCl 而言,水解反应对产物选择性的影响尤为重要;对糜烂性毒剂芥子气来说,催化剂的设计与反应机理的研究仍处在起步阶段;相比其他毒剂,窒息性毒剂光气更容易被催化分解,Pt 催化剂对光气的热催化分解展现出较好的性能.本文将为设计合成高性能毒剂热催化分解材料提供一些参考.

关键词 环境工程, 化学战剂, 热催化分解, 氧化, 水解.

Research progress on the thermocatalytic decomposition of chemical warfare agents

 GAO Han
 DONG Yanchun**
 ZHOU Shuyuan

 (State Key Laboratory of National Nuclear Biological and Chemical Disaster Protection, Research Institution of Chemical Defense, Beijing, 100191, China)

Abstract: Thermocatalytic decomposition is able to completely degrade toxic molecules at the active sites of a catalyst through adsorption, oxidation, dealkylation and hydrolysis to form small molecular compounds such as CO₂ by passing the heated toxic air through the catalyst bed, which is a broad-spectrum and efficient purification technology. Hereon, the performance of thermocatalytic decomposition of typical chemical warfare agents on catalysts is reviewed. For the nerve agent sarin, activated carbon, vanadium oxide and Pt catalysts have better catalytic activity. However, the main factor for deactivation is the gradual accumulation of phosphorus species on the catalysts. For the systemic agents HCN and CNCl, the impact of the hydrolysis reaction on product selectivity is particularly important. And for mustard gas, a typical blister agent, the studies on the catalyst design and reaction mechanism are still in the early stage. Compared with other chemical warfare agents, phosgene, a choking agent, is more easily catalyzed and decomposed. Pt catalysts show better performance for thermocatalytic decomposition of phosgene. This review will provide some references for the design and synthesis of high-performance materials for thermocatalytic decomposition of chemical warfare agents.

Corresponding author, Tel: 15810619338, E-mail: dycfsh00@ sina.com

²⁰¹⁸年5月29日收稿(Received: May 29, 2018).

^{*}国家自然科学基金(21701186)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21701186).

^{* *} 通讯联系人,Tel:15810619338,E-mail:dycfsh00@sina.com

Keywords: environmental engineering, chemical warfare agents, thermocatalytic decomposition, oxidation, hydrolysis.

化学战剂(chemical warfare agents, CWAs)是一类在军事行动中用于伤害、杀灭、失能或控制敌方行 为的高毒化合物^[1],根据其毒害作用可分为神经性毒剂、全身中毒性毒剂、糜烂性毒剂、窒息性毒剂、刺 激性毒剂和失能性毒剂.化学战剂对人类和平和社会稳定构成了严重威胁,为避免化学战剂对人体的伤 害,目前已发展出多种化学防护技术.传统的吸附技术可有效滤除染毒空气中的毒剂蒸气,是化学防护 的主要手段,但吸附饱和后失效,易陈化失活,需定期更换,增加了后勤负担^[2-3].近年来,光催化、低温等 离子体催化、热催化分解等技术用于化学防护的研究取得了显著进展^[4-6],光催化作用产生的空穴和羟 基自由基具有强氧化性,能够将毒剂氧化成 CO₂和 H₂O 等小分子,但量子效率低、降解速率慢是该技术 存在的主要问题.低温等离子体利用气体放电产生的高能电子、自由基将毒剂分解成小分子碎片,但其 产物难受控制,易产生二次污染.

燃烧法是挥发性有机物最常用的净化技术.其中,直接燃烧法可在较高的温度下将有机物分子氧化,但能耗巨大,运行成本高.催化燃烧法则将污染空气通过催化床,污染物分子吸附在催化剂的表面, 在较低的温度下氧化分解,更为经济有效.此技术用于化学防护时,也称为热催化分解净化技术,毒剂分 子在催化剂活性位上发生吸附、氧化、脱烷和水解等一系列物理化学反应,转化为 CO₂等小分子化合物, 具有广谱、长效的技术特点,军事应用前景广阔.

热催化分解净化技术用于化学防护已有长期深入的研究,其中催化剂的设计与合成是该技术的关键与难点,然而目前还没有关于热催化分解毒剂的综述报道,由于刺激性毒剂和失能性毒剂的战斗形态为气溶胶而非蒸气,不适用于热催化分解,因此本文重点分析了神经性毒剂、全身中毒性毒剂、糜烂性毒剂和窒息性毒剂的相关文献,从热催化分解机理和防护性能两个方面,综述了其中具有代表性的工作,并在文末进行了总结和展望.

1 神经性毒剂(Nerve agents)

神经性毒剂可破坏神经系统正常传导功能^[7],典型物是沙林.研究者常使用结构相似而毒性较小的 模拟剂——甲基膦酸二甲酯(Dimethyl methylphosphonate, DMMP)代替沙林进行实验^[8].表1总结了前人 有关热催化分解 DMMP 的实验研究.

用于 DMMP 热催化分解的金属氧化物有 $Al_2O_3^{[9]}$ 、Ti $O_2^{[10-11]}$ 、 $MgO^{[12]}$ 、 $La_2O_3^{[13]}$ 、Ce $O_2^{[14]}$ 、Fe₂O₃^[13]、 MnO^[15]和 V₂O₅^[16]等.其中,CeO₂、TiO₂、Al₂O₃、MgO 和 La₂O₃分解 DMMP 有着相似的反应路径^[9-10, 12-14]: DMMP 分子中的 P ==O 键首先吸附在这些氧化物的酸性位上,甲氧基在较低温度下(<60 °C)被脱除, 并同氧化物表面上的氢结合生成甲醇,P-CH₃则非常稳定,在 300—400 °C 的条件下依然难以断裂.

对于 Fe₂O₃来说,反应过程则有所不同.Mitchell 等^[13]研究显示,甲基于 200 ℃下即可脱除,Fe^{II}/Fe^{II} 的氧化还原循环参与了 P-CH₃的断裂,如下所示:

$$\begin{split} & \operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3 + 2\operatorname{e}^- \longrightarrow 2\operatorname{FeO} + \operatorname{O}^{2-} \\ & (\operatorname{H}_3\operatorname{CO})_2\operatorname{P}(\operatorname{O}) \operatorname{-}\operatorname{CH}_3 + \operatorname{O}^{2-} \longrightarrow (\operatorname{H}_3\operatorname{CO})_2\operatorname{P}(\operatorname{O})_{\operatorname{ads}}^- + \operatorname{H}_3\operatorname{CO}_{\operatorname{ads}}^- \\ & 2\operatorname{FeO} + 1/2\operatorname{O}_2 \longrightarrow \operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3 \end{split}$$

Tesfai 等^[17]进一步研究指出, Fe_2O_3/γ -Al₂O₃甚至能在常温下催化裂解较稳定的 P-CH₃键, 但对较容易催化的 P-OCH₃效果不佳.

在金属氧化物中,氧化钒催化剂对 DMMP 的热催化分解反应表现出了很强的抗中毒能力. Cao 等^[16]研究发现,400 ℃下 10% wt. V_2O_5/Al_2O_3 对 DMMP 的防护时间(毒剂完全转化的持续时间)为 12.5 h,优于 1% wt. Pt/Al_2O_3(8.5 h),该研究表明氧化钒催化剂具有优异的 DMMP 防护性能,然而生物 毒性却是该类材料实际应用中不可忽视的问题.

贵金属催化剂是另一类广泛研究的 DMMP 催化分解材料^[18-22].早期工作中,Ryu 等^[23]初步评价了 Al₂O₃负载 Ru、Pd、Rh 和 Pt 对 DMMP 催化分解的性能,其中 Pt/Al₂O₃表现出了最佳的反应活性.目前报 道用于热催化分解 DMMP 的贵金属大多是 Pt 催化剂,也有少数研究表明 Au 具有一定催化分解 DMMP

的能力[24-25].

Graven 等^[26] 研究了 Pt/Al₂O₃ 对 DMMP 的防护性能.390 ℃下, 商业购买的 Pt/Al₂O₃ 催化剂对 1.5 mg·L⁻¹ DMMP 的防护时间为 5 h, 而实验室新制备的 Pt/Al₂O₃催化剂效果较好, 防护时间长达 12 h. DMMP 的分解产物为甲醇、CO₂和少量的二甲醚, 动力学上为一级反应, 遵循方程:

 $\lg \kappa(s^{-1}) = 3.125 - 1610/T(K)$

Tzou 等^[27]等研究显示,提高反应温度进一步增加了 Pt/Al₂O₃对 DMMP 的防护时间,但也导致 CO₂ 选择性降低.此外,Hsu 等^[28]发现以 TiO₂为载体的 Pt 催化剂同样对 DMMP 具有较好的防护性能.然而, Pt 催化剂存在着易产生积碳、易受磷中毒和失活后难以再生等问题^[16, 24].

具有丰富孔结构的活性炭(Activated carbon, AC)一般被用作吸附材料, Cao 等^[29]发现活性炭在一定温度下还表现出对 DMMP 优异的热催化分解性能,但高温下碳材料的热损耗是实际应用的挑战.

| Table 1 The literature related to thermocatalytic decomposition of DMMP | | | | | |
|---|--------------------------|--|-----------------------------------|--|------------------------------|
| 作者 Author | 活性组分 Active component | 载体/金属氧化物 Support/metal oxide | 反应温度 Reaction temperature/K | DMMP 浓度 Concentration of DMMP | 防护时间 Protection time/h |
| Templeton ^[30] | _ | γ -Al ₂ O ₃ | 200—673 | N/A | N/A |
| Rusu ^[10] | _ | TiO ₂ | 115—486 | N/A | N/A |
| Panayotov ^[11] | _ | TiO ₂ | 295—600 | 0.6 Torr | N⁄A |
| Li ^[12] | _ | MgO, | 473—1173 | N/A | N/A |
| Mitchell ^[13] | — | $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, MgO , $\mathrm{La}_2\mathrm{O}_3$ | 298—573 | $3.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | N/A |
| Chen ^[14] | CeO_2 | Ru | 200—900 | N/A | N/A |
| Segal ^[15] | MnOx | γ -Al ₂ O ₃ | 673 | $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 8 |
| Cao ^[16] | V_2O_5 | SiO ₂ | 673 | $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 12.5 |
| Tesfai ^[17] | Ce/Fe | γ -Al ₂ O ₃ | 298—573 | $3.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | N/A |
| Sheinker ^[31] | Fe | γ -Al ₂ O ₃ | 298—673 | $3.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | N/A |
| Motamedhashemi ^[18] | Pt | γ -Al ₂ O ₃ | 373—573 | $1.3 - 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0-9 |
| Ryu ^[23] | Pt, Pd, Rh | Al_2O_3 | 573 | $6.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 2.5—7 |
| Graven ^[26] | Pt | γ -Al ₂ O ₃ | 573—773 | $0.2 - 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 5—16 |
| Tzou ^[27] | Pt 🦊 | γ -Al ₂ O ₃ | 423—673 | $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 50 |
| $Hsu^{[28]}$ | Pt | TiO ₂ | 350—523 | N/A | N/A |
| Cao ^[29] | | 活性炭 | 573—723 | $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0-100 |
| Ma ^[32] | Շս | TiO ₂ | 300—900 | N⁄A | N⁄A |
| Zhou ^[33] | Ni | TiO ₂ | 300—900 | N⁄A | N⁄A |
| Ratliff ^[24] | Pt/Au | TiO ₂ | 100—800 | N⁄A | N⁄A |
| Lee ^[34] | - | 改性羟基磷灰石 | 373—773 | $3.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 0.5—9 |
| Palucka ^[35] | Pt | 氟代羟基磷灰石 | 573 | $3.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 1.5 |
| Henderson ^[36] | _ | Fe_2O_3 SiO_2 | 170—723 | N/A | N⁄A |
| Henderson ^[37] | Pt | — | 100—800 | N/A | N/A |
| Guo ^[38] | Pd, Ni | — | 100—900 | N/A | N/A |

表1 热催化分解 DMMP 的相关文献

N/A: 不适用 Not applicale.

2 全身中毒性毒剂(Systemic agents)

全身中毒性毒剂通过破坏全身组织对氧的正常利用,造成组织细胞内窒息,也称为"血液中毒性毒剂",主要包括 HCN 和 CNCl.Pt 催化剂对 HCN 表现出了较高的催化活性,但反应中会生成相当比例的 N_2O 和 NOx,造成二次污染.Zhao 等^[39]研究显示,吸附在 Pt/Al₂O₃表面的 HCN 裂解形成 H_{ads}和 CN_{ads},经 历一系列的氧化反应生成 NO、NO₂和 N₂O 等产物.当原料气中含有水蒸气时,HCN 还可以通过水解反应 生成 NH₃和 CO₂,NH₃又被进一步氧化成 N₂和 NOx.其中,N₂的选择性仅为 23%,副产物过多是 Pt/Al₂O₃ 催化分解 HCN 的主要问题.此外,TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、V₂O₅/TiO₂、WO₃/TiO₂和 MnOx-Nb₂O₅-CeO₂等金属氧

化物被尝试作为 HCN 的热催化分解材料,但实验结果表明,只有 MnOx-Nb₂O₅-CeO₂表现出了一定的氧化/水解活性^[40].

负载型分子筛催化剂在 HCN 热催化分解中表现出良好的反应活性, ZSM-5 是最常用的载体. Liu 等^[41]制备了 Beta、FER、MCM-22、MCM-49、MOR、ZSM-5 等 Cu 分子筛催化剂,其中 Cu-ZSM-5 在 350 ℃下 对 HCN 的转化率为 90%, N₂选择性也超过了 90%.此外, Song 等^[42]制备的 Fe-Nb/ZSM-5 在 231—300 ℃ 间对 HCN 的转化率达到 80%, Hu 等^[43]设计合成的 Fe-Cu/HZSM-5 在 250 ℃下对 HCN 实现了完全转 化.Wang 等^[44]报道了过渡金属改性的活性炭材料(AC-*X*, *X* = Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu)对 HCN 的催化氧化 和水解性能,其中 AC-Cu 在 200—350 ℃(10% 相对湿度、0.5% O₂)下对 HCN 的转化率超过 96%.在 AC-Cu的基础上添加 CoSPc(磺化酞菁钴)和 Ce,进一步提升了 HCN 的低温转化率^[45],150 ℃下,添加了 Co 和 Ce 的 AC-Cu 对 HCN 的转化率由 30%提升至 70%左右,表征结果显示,Co 对分子氧的活化和 Ce 的储氧能力是活性提升的原因.

最近, Wang 等^[46]用溶胶凝胶法合成了 MnOx/TiO₂-Al₂O₃, 200 ℃下对 HCN 实现了完全转化, 且 N₂ 的选择性达到 70%.该材料以 Mn⁴⁺为主要的活性组分, 在干燥气氛下依靠表面吸附的 H₂O 和 OH⁻进行 有效的水解和氧化作用, 而原料气中有水存在时, 则会竞争吸附活性位, 导致催化活性的降低.

CNCl 的毒性作用与 HCN 相似,在体内代谢形成 HCN.它与典型有机分子的不同之处在于不含氢原子,这使得它比一般的氯代烃更难氧化.Lester 和 Marinangeli^[47]研究了不同温度和湿度条件下 Pt/Al₂O₃和 Pt/TiO₂对 CNCl 的催化分解活性.结果表明,150 ℃下,两种催化剂均可在 2 h 内完全转化 CNCl,但在 75 ℃下 Al₂O₃的活性远不如 TiO₂.该研究指出,氧化和水解均在转化 CNCl 的反应中起着重要作用,但尚 未做进一步讨论.Agarwal 等^[48]研究了 Pt/α-Al₂O₃对 CNCl 的热催化分解反应,发现了 H₂O 在降解 CNCl 中起到的重要作用:一方面水的存在降低了表观活化能,提升了 CNCl 的转化率(如图 1a);另一方面,水 的存在改变了产物的选择性,反应中包含催化氧化和水解的双重作用:

 $2\text{CNCl} + 1.5\text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{Cl}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2$

$$CNCl + 2H_2O \longrightarrow NH_4Cl + CO_2$$

在干燥的空气中 CNCl 被氧化为 N_2 、Cl₂、CO 和 CO₂,水的存在促进了 CNCl 转化为 NH₄Cl 和 CO₂.该 课题组进一步研究指出^[49],水解是主要的降解途径,O₂浓度对转化 CNCl 的影响很小(如图 1b).





Fig.1 Effect of water (a) and oxygen (b) concentration on thermocatalytic decomposition of CNCl by Pt/a-Al2O3

3 糜烂性毒剂和窒息性毒剂(Blister agents and choking agents)

糜烂性毒剂通过皮肤或呼吸道侵入机体,破坏机体细胞,主要特征为皮肤和粘膜溃烂,代表物是芥子气(硫芥).模拟计算显示,不加入催化剂直接降解芥子气需要至少1800 K^[50].然而,Battin 等^[51]研究 发现,静态封闭容器中的芥子气在450 ℃下可直接热解.根据出口浓度计算得到的芥子气转化率超过了 99%,但根据产物的碳平衡计算得出的转化率仅有 60%,可能是较重的产物碎片在出口处凝结,导致了 两种计算方法得到转化率的差别.该报道的意义在于分析了芥子气在高温下的分解产物,主要有氯乙烯、乙烯,可能存在噻吩、单质硫和氯化氢,然而凝结的产物没有进一步探讨.

38 卷

有关热催化分解芥子气的文献很少,仅有涉及几种常见金属氧化物的报道.Jung 等研究表明^[52],在 100 ℃下,MgO 和 V₂O₅无明显降解能力,而 ZrO₂、Al₂O₃、Al₂CoO₄和 CeO₂能够将芥子气降解,主要产物是 毒性较小的 1,4-二硫杂环已烷和 1,4-氧硫杂环己烷.

水蒸气对热催化分解此类硫醚的影响较小.Klinghoffer 等^[53]发现无论是在干燥还是湿润的气氛中, 双(三氟甲基)二硫醚(一种芥子气的模拟剂)在 Pt/Al₂O₃上的完全转化温度均为 360 ℃.Rossin 等^[54]考 察了一种整体式汽车尾气催化剂对 2-氯乙基乙基硫醚(一种芥子气的模拟剂)的分解活性.375 ℃下,催 化剂对该模拟剂的转化率超过了 95%,产物包括 CO₂和 SO₂.然而,分子中的硫易导致催化剂失活,设计 抗硫中毒的材料是热催化分解芥子气的关键.

窒息性毒剂主要造成肺损伤,导致呼吸功能被破坏,代表物是光气.相比于 DMMP、HCN 和 CNCl, COCl₂更容易在 Pt/Al₂O₃上降解,在 75 ℃和 5%相对湿度下,光气的转化率超过了 99.7%^[47].Klinghoffer 等^[55]发现水蒸气的存在显著延长了 Pt/Al₂O₃对光气的防护时间,产物分析显示,催化剂在湿润气氛下 将光气完全转化为 CO₂和 HCl,而干燥气氛下对光气的转化率在反应 1h 后即开始下降,表面 Cl⁻的残留 是催化剂失活的主要原因.然而水解机理和反应动力学还有待进一步研究.

4 总结与展望(Summary and prospect)

随着化学威胁的多样化,广泛采用的无铬浸渍炭吸附技术已难以满足化学防护需求,而热催化分解 技术具有广谱长效的技术特点,在替代传统防护技术方面展现了良好的应用前景.国外已经深入开展了 金属氧化物、贵金属催化剂和活性炭等材料对毒剂的热催化分解机理及防护性能的研究,文献分析表 明,对于沙林及其模拟剂来说,活性炭、氧化钒和 Pt 催化剂表现出了相对较好的热催化分解活性,然而, Pt 价格昂贵,且中毒后活性不能再生,氧化钒本身具有较强的生物毒性,活性炭在高温下则会产生热损 耗;热催化分解 HCN 和 CNCI 包含水解和氧化的双重作用,尤其是 CNCI,水解反应起着更加重要的作 用;目前对芥子气热催化分解的研究仍不充分,热催化机理和高性能催化材料的研发还处于探索之中; 光气相比其他毒剂更容易被催化分解,Pt 催化剂对光气的热催化分解有较好的反应活性.综上所述,结 合目前的研究状况,未来热催化分解技术可从以下几点出发:

(1)尝试以高比表面的多孔材料为催化剂载体,例如多孔金属氧化物、分子筛材料等,以提高活性 组分的分散度,延长催化剂的防护时间,这对于失活后难以再生的贵金属催化剂更有意义.

(2)战场环境下,水蒸气的影响不可避免,且热催化的反应产物也包含 H₂O.可进一步考察高温下的 水解反应对毒剂净化的各种影响及反应机理,探讨以高温水解作用为主的降解途径的可行性.

(3)目前的催化评价实验多以单一种类毒剂为底物,使用的催化剂也通常为单一组分.为达到广谱防护的目的,需进一步研究不同活性组分的配伍、调控与结构设计,考察多种类毒剂混合气对催化剂防护时间的影响.

参考文献 (References)

- [1] GUPTA R C. Handbook of toxicology of chemical warfare agents [M]. London: Academic Press, 2009.
- [2] PRASAD G K, MAHATO T H, YADAV S S, et al. Sulphur mustard vapor breakthrough behaviour on reactive carbon systems [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1-2): 150-155.
- [3] SINGER B C, HODGSON A T, DESTAILLATS H, et al. Indoor sorption of surrogates for sarin and related nerve agents [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(9): 3203-3214.
- [4] HERRMANN H W, SELWYN G S, HENINS I, et al. Chemical warfare agent decontamination studies in the plasma decon chamber [J]. Ieee Transactions on Plasma Science, 2002, 30(4): 1460-1470.
- [5] 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.
- [6] UHM H S, SHIN D H, HONG Y C. Plasma flame for mass purification of contaminated air with chemical and biological warfare agents [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(12): 2284-2288.
- [7] SMITH B M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions [J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(3): 470-478.
- [8] KIM K, TSAY O G, ATWOOD D A, et al. Destruction and detection of chemical warfare agents [J]. Chemical Reviews, 2011, 111(9):

5345-5403.

- [9] TEMPLETON M K, WEINBERG W H. Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on an aluminum oxide surface [J]. Journal of the American Chemical Society, 1985, 107(1): 97-108.
- [10] RUSU C N, YATES J T. Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on TiO₂ [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(51): 12292-12298.
- [11] 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]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(35): 15684-15691.
- [12] LI Y X, KOPER O, ATTEYA M, et al. Adsorption and decomposition of organophosphorus compounds on nanoscale metal-oxide particlesinsitu GC-MS studies of pulsed microreactions over magnesium-oxide [J]. Chemistry of Materials, 1992, 4(2): 323-330.
- [13] MITCHELL M B, SHEINKER V N, MINTZ E A. Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on metal oxides [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(51): 11192-11203.
- [14] CHEN D A, RATLIFF J S, HU X, et al. Dimethyl methylphosphonate decomposition on fully oxidized and partially reduced ceria thin films [J]. Surface Science, 2010, 604(5-6): 574-587.
- [15] SEGAL S R, CAO L, SUIB S L, et al. Thermal decomposition of dimethyl methylphosphonate over manganese oxide catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2001, 198(1): 66-76.
- [16] CAO L, SEGAL S R, SUIB S L, et al. Thermocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate on supported metal oxides [J]. Journal of Catalysis, 2000, 194(1): 61-70.
- [17] TESFAI T M, SHEINKER V N, MITCHELL M B. Decomposition of dimethyl methylphosphonate (DMMP) on alumina-supported iron oxide [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7299-7302.
- [18] MOTAMEDHASHEMI M M Y, EGOLFOPOULOS F, TSOTSIS T. Application of a flow-through catalytic membrane reactor (FTCMR) for the destruction of a chemical warfare simulant [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 376(1-2): 119-131.
- [19] YOUSEF MOTAMEDHASHEMI M M, MONJI M, EGOLFOPOULOS F, et al. A hybrid catalytic membrane reactor for destruction of a chemical warfare simulant [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 473: 1-7.
- [20] MONJI M, CIORA R, LIU P K T, et al. Thermocatalytic decomposition of dimethyl methylphosphonate (DMMP) in a multi-tubular, flowthrough catalytic membrane reactor [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 482: 42-48.
- [21] YOUSEF MOTAMEDHASHEMI M M, EGOLFOPOULOS F, TSOTSIS T, Flow-through catalytic membrane reactors for the destruction of a chemical warfare simulant: Dynamic performance aspects [J]. Catalysis Today, 2016, 268: 130-141.
- [22] LIM K I, SONG Y I, NAM I-S, et al. Effect of support on the decomposition of DMMP over Pt based catalysts, F, 1996 [C]. National Technical Information Service.
- [23] RYU S G, YANG J K, LEE H W, et al. Decomposition of dimethyl methylphosphonate over alumina-supported precious metal catalysts [J]. Hwahak Konghak, 1995, 33(4): 462-470.
- [24] RATLIFF J S, TENNEY S A, HU X, et al. Decomposition of dimethyl methylphosphonate on Pt, Au, and Au-Pt clusters supported on TiO₂(110) [J]. Langmuir, 2009, 25(1): 216-225.
- [25] PANAYOTOV D A, MORRIS J R. Catalytic degradation of a chemical warfare agent simulant: Reaction mechanisms on TiO₂-supported Au nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(19): 7496-7502.
- [26] GRAVEN W.M., WELLER S.W., PETERS D L. Catalytic conversion of an organophosphate vapor over platinum-alumina [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development, 1966, 5(2): 183-189
- [27] TZOU T Z, WELLER S W. Catalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate [J]. Journal of Catalysis, 1994, 146(2): 370-374.
- [28] HSU C C, DULCEY CS, HORWITZ J S, et al. Mass-spectrometric characterization of performance of a low-temperature oxidation catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1990, 60(3): 389-398.
- [29] CAO L, SUIB S L, TANG X, et al. Thermocatalytic decomposition of dimethyl methylphosphonate on activated carbon [J]. Journal of Catalysis, 2001, 197(2): 236-243.
- [30] TEMPLETON M K, WEINBERG W H. Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on an aluminum-oxide surface [J]. Journal of the American Chemical Society, 1985, 107(1): 97-108.
- [31] SHEINKER V N, MITCHELL M B. Quantitative study of the decomposition of dimethyl methylphosphonate (DMMP) on metal oxides at room temperature and above [J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(3): 1257-1268.
- [32] MA S, ZHOU J, KANG Y C, et al. Dimethyl methylphosphonate decomposition on Cu surfaces: Supported Cu nanoclusters and films on TiO₂(110) [J]. Langmuir, 2004, 20(22): 9686-9694.
- [33] ZHOU J, MA S, KANG Y C, et al. Dimethyl methylphosphonate decomposition on titania-supported Ni clusters and films: A comparison of chemical activity on different Ni surfaces [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(31): 11633-11644.
- [34] LEE K Y, HOUALLA M, HERCULES D M, et al. Catalytic oxidative decomposition of dimethyl methylphosphonate over Cu-substituted hydroxyapatite [J]. Journal of Catalysis, 1994, 145(1): 223-231.
- [35] PALUCKA T P, EROR N G, MCNAMARA T A. Oxidative catalytic decomposition of toxic gases using hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite [J]. Mrs Proceedings, 1994, 368: 275-280.

- [36] HENDERSON M A, JIN T, WHITE J M. A TPD/AES study of the interaction of dimethyl methylphosphonate with iron oxide (α -Fe₂O₃) and silicon dioxide [J]. Journal of Physical Chemistry, 1986, 90(19): 4607-4611.
- [37] HENDERSON M A, WHITE J M. Adsorption and decomposition of dimethyl methylphosphonate on platinum(111) [J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(21): 6939-6947.
- [38] GUO X, YOSHINOBU J, YATES J T. Decomposition of an organophosphonate compound (dimethylmethylphosphonate) on the nickel (111) and palladium(111) surfaces [J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(17): 6839-6842.
- [39] ZHAO H B, TONKYN R G, BARLOW S E, et al. Catalytic oxidation of HCN over a 0.5% Pt/Al₂O₃ catalyst [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2006, 65(3-4); 282-290.
- [40] KROECHER O, ELSENER M. Hydrolysis and oxidation of gaseous HCN over heterogeneous catalysts [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2009, 92(1-2): 75-89.
- [41] LIU N, YUAN X, CHEN B, et al. Selective catalytic combustion of hydrogen cyanide over metal modified zeolite catalysts: From experiment to theory [J]. Catalysis Today, 2017, 297: 201-210.
- [42] SONG Z, ZHANG Q, NING P, et al. Catalytic hydrolysis of HCN on ZSM-5 modified by Fe or Nb for HCN removal: Surface species and performance [J]. Rsc Advances, 2016, 6(112): 111389-111397.
- [43] HU Y, LIU J, CHENG J, et al. Coupling catalytic hydrolysis and oxidation of HCN over HZSM-5 modified by metal (Fe,Cu) oxides [J]. Applied Surface Science, 2018, 427: 843-850.
- [44] WANG X, JING X, WANG F, et al. Coupling catalytic hydrolysis and oxidation on metal-modified activated carbon for HCN removal [J]. Rsc Advances, 2016, 6(62): 7108-7116.
- [45] WANG L, WANG X, JING X, et al. Efficient removal of HCN through catalytic hydrolysis and oxidation on Cu/CoSPc/Ce metal-modified activated carbon under low oxygen conditions [J]. Rsc Advances, 2016, 6(115): 113834-113843.
- [46] WANG X, CHENG J, WANG X, et al. Mn based catalysts for driving high performance of HCN catalytic oxidation to N₂ under microoxygen and low temperature conditions [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 402-413.
- [47] LESTER G R, MARINANGELI R E, CRDECCR-87050 [R]: US ArmyICRDEC (Aberdeen, MD), 1987.
- [48] AGARWAL S K, SPIVEY J J, TEVAULT D E. Effect of water-vapor in the catalytic destruction of cyanogen chloride [J]. Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1993, 11: 911-912.
- [49] AGARWAL S K, SPIVEY J J, TEVAULT D E. Kinetics of the catalytic destruction of cyanogen chloride [J]. Applied Catalysis B Environmental, 1995, 5(4): 389-403.
- [50] GLUKHOVTSEV M N, BACH R D, NAGEL C J. A high-level computational study on the thermochemistry and thermal decomposition of sulfur mustard (2, 2 '-dichloroethyl sulfide): A chemical warfare agent [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102 (19): 3438-3446.
- [51] BATTIN-LECLERC F, BARONNET F, PATERNOTTE G, et al. Thermal decomposition of bis (2-chloroethyl) sulphide and bis (2-chloroethyl) ether between 300 and 500 degrees C [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2000, 55(2): 203-216.
- [52] JUNG H, LEE H W, JEONG E A. Enhanced thermal degradation of 2,2-dichlorodiethyl sulfide (sulfur mustard, HD) with the presence of metal oxides [J]. Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2016, 191(8): 1137-1141.
- [53] KLINGHOFFER A A, ROSSIN J A, ERDEC-CR-105 [R]: US ArmyICRDEC (Aberdeen, MD), 1994.
- [54] ROSSIN J A, ERDEC-CR-047 [R]: U. S. Army Chemical and Biological Defense Command, 1993.
- [55] KLINGHOFFER A A, ROSSIN J A, ERDEC-CR-209 [R]: US ArmyICRDEC (Aberdeen, MD), 1995.