

# 羰基硫在矿质氧化物上的非均相氧化反应

刘永春 刘俊锋 贺泓\* 余运波 薛莉

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085. \* 联系人, E-mail: [Honghe@rcees.ac.cn](mailto:Honghe@rcees.ac.cn))

**摘要** 利用原位漫反射红外光谱(*in situ*-DRIFTS)、离子色谱(IC)、程序升温脱附(TPD)、X射线衍射(XRD)及比表面积分析(BET)等手段, 研究了羰基硫(OCS)在大气颗粒物中较常见的矿质氧化物成分SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>等上的非均相氧化反应, 确定了反应中间体和产物, 讨论了反应动力学过程和反应机理. 结果表明, OCS在矿质氧化物上具有与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上相同的反应机理. 即OCS在表面羟基和表面氧的共同作用下, 经由中间体HSCO<sub>2</sub><sup>-</sup>和HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 最终转化为SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和CO<sub>2</sub>. 不同模型氧化物对OCS的氧化活性依次为: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ CaO > MgO > TiO<sub>2</sub> ≈ ZnO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>. 氧化物的比表面积、表面碱羟基和表面碱性对OCS在氧化物表面的非均相氧化活性都有一定影响. 矿质氧化物是大气中OCS的一个值得考虑的汇.

**关键词** 羰基硫 矿质氧化物 硫酸盐 非均相反应 原位漫反射红外光谱

羰基硫(OCS)是大气圈中丰度较高的还原态含硫气体之一. 由于其在对流层中几乎不发生化学反应<sup>[1,2]</sup>, 相对于其他较活泼的含硫气体它更容易进入平流层, 并在平流层发生光化学反应, 最终转化为硫酸盐气溶胶<sup>[1-4]</sup>. 于 20 世纪 70 和 80 年代研究发现, 在非火山爆发时期平流层硫酸盐气溶胶有明显增长, Crutzen<sup>[3]</sup>推测其可能源于OCS的增长. 硫酸盐气溶胶可降低低对流层大气能见度、影响地球太阳辐射平衡和全球气候, 并为大气反应提供界面从而加速臭氧的消耗<sup>[1-3,5,6]</sup>.

2000 年Watts<sup>[4]</sup>的估算显示, 大气环境中OCS的源和汇仍不平衡, 有可能是大气中存在目前尚未被认识到的OCS的源和汇. 近年来, 人们越来越认识到大气颗粒物上发生的多相和非均相过程对大气化学有着非常重要的影响<sup>[7]</sup>, 如南极臭氧洞的形成以及SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>在对流层向SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化的过程都与非均相反应密切相关. 大气颗粒物在大气中分布广泛、总量大、比表面积大, 在大气输送过程中其既可作为污染物的载体, 也是大气反应的天然场所<sup>[8]</sup>. 大气颗粒物主要来源于土壤岩石粉尘、道路粉尘、沙尘、飞灰和海盐等, 其成分多为地壳丰量元素如Si, Al, Ca的氧化物<sup>[9,10]</sup>. 我国大气近地对流层中存在大量地壳丰量元素的氧化物颗粒<sup>[11]</sup>, 其表面容易和吸附的水分子反应产生表面羟基<sup>[12]</sup>, 也可以和气相氧作用产生表面活性氧物种. OCS作为低价硫化物, 很可能在

这些氧化物颗粒物表面存在表面催化氧化反应而影响OCS的源或汇. 同时, 研究痕量气体在环境中的迁移转化途径和最终归趋也是环境科学的一个重要任务<sup>[13]</sup>.

目前, 国内外对OCS在大气颗粒物上的非均相反应的研究非常有限. 吴洪波等人<sup>[14]</sup>利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)和光电子能谱(XPS)等手段研究了OCS在典型气溶胶组分上的复相反应. 原位检测到了气相产物CO<sub>2</sub>, 并离线检测到了单质S和表面SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>物种. 以前的研究中, 我们详细报道了OCS在大气颗粒物的主要组成元素之一的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的非均相氧化反应机理<sup>[15]</sup>. 利用原位漫反射傅里叶变换红外光谱(*in situ*-diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, *in situ*-DRIFTS), 原位观测到常温下Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的表面—OH首先与OCS反应生成HSCO<sub>2</sub><sup>-</sup>中间体, 并进一步生成表面HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>以及气态CO<sub>2</sub>. 在本研究中, 我们选择了大气颗粒物中其他主要组成元素的模型矿质氧化物: SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等作为研究对象, 利用原位DRIFTS和离子色谱(ion chromatograph, IC)系统研究了OCS在这些物质上的非均相氧化反应途径以及最终产物, 揭示了OCS在矿质氧化物上的非均相催化氧化反应机理, 并对决定OCS在各种模型氧化表面非均相反应的因素进行了初步的探讨, 以

期为进一步理解大气中OCS源和汇的不平衡问题提供新的思路 and 基础数据。

## 1 实验

### 1.1 主要化学试剂

OCS为N<sub>2</sub>平衡的2% OCS标气(美国 Scott Specialty Gases Inc), 经气相色谱和质谱检测原料气中H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>的浓度均低于检测限; CO<sub>2</sub>气体为99.995%的标气(北京氩普气体公司); 其他气体的纯度均为99.999%。

依据X射线荧光光度计(XRF, X-ray fluorescent photometer)测定的北京市大气颗粒物的无机组成<sup>[15]</sup>, 选择了SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>作为模型颗粒物。为了便于研究反应机理, 我们选择了高比表面积的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而其他氧化物更接近实际大气颗粒物的比表面积。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品由AlOOH粉末(山东铝业公司)分别在873和1473 K焙烧3 h制得; SiO<sub>2</sub>, AR级(北京益利精细化学品有限公司); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AR级(北京南尚乐化工厂); CaO, AR级(广东汕头市西陇化工厂); MgO, AR级(天津市汉沽区海中化工厂); ZnO, AR级(广东汕头市西陇化工厂); TiO<sub>2</sub>, AR级(北京益利精细化学品有限公司)。

### 1.2 原位红外光谱研究

原位红外光谱装置由带MTC检测器的傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS 670, Nicolet Co. USA)、漫反射原位池及其附件组成。通过质量流量控制系统、温度控制系统和真空系统精确控制原位池的气氛、压力以及颗粒物样品的温度, 以实现真实反应气氛下颗粒物表面的原位分析。

所有反应均在100 mL·min<sup>-1</sup> 500 ppm OCS + 21% O<sub>2</sub>的混合气体中于298 K进行。大于200目的氧化物样品均在红外原位池中在573 K于100 mL·min<sup>-1</sup>的高纯氧中预处理3 h, 以去除表面吸附的有机物, 降到298 K后于合成空气(21% O<sub>2</sub> + 79% N<sub>2</sub>)中平衡至基线平稳, 记录背景谱图, 同时扣除气相中的水蒸气背景。在室温下, 导入反应气体后在650~4000 cm<sup>-1</sup>范围内, 分辨率为4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为100次的条件下, 检测表面吸附物种的变化。

封闭体系中, 反应气体以100 mL·min<sup>-1</sup>的流量通过体积约30 mL的红外原位池, 5 min后关闭原位红外池的进气口和出气口, 用于研究反应动力学过程。而流通体系均中, 反应气体以100 mL·min<sup>-1</sup>的

流量连续通过红外原位池, 以获得较强的表面物种信号从而确定反应中间体和终产物。

### 1.3 OCS气相浓度的红外定量分析

将金镜置于红外原位池中, 在298 K下导入100 mL·min<sup>-1</sup>的不同浓度的OCS气体(N<sub>2</sub>平衡)平衡后, 利用2071和2052 cm<sup>-1</sup>处OCS气体吸收峰面积与OCS的浓度在0~3000 ppm范围内线性相关(相关系数R为0.9999), 实现OCS气体浓度的测定。

### 1.4 生成硫酸盐的离子色谱分析

OCS在SiO<sub>2</sub>上反应生成的硫酸盐转化为水溶性硫酸盐后, 用离子色谱进行定量分析。将1.0 g SiO<sub>2</sub>样品(20~40目)置于反应管中, 经573 K预氧化处理后降至298 K, 通入100 mL·min<sup>-1</sup>的500 ppm OCS + 21% O<sub>2</sub>反应3 h (W/F = 0.18 g·s·cm<sup>-3</sup>, 空速(GHSV)约为5000 h<sup>-1</sup>)。准确量取100.00 mL去离子水浸泡SiO<sub>2</sub>样品, 超声萃取30 min, 上清液用0.45 μm的滤膜抽滤, 滤液用离子色谱分析硫酸盐的浓度。

离子色谱仪包括前处理柱(IonPac AG14A-SC, 4 mm, Dionex, CA), 分离柱(AS14A-SC, 4 mm, Dionex, CA), 阴离子抑制器(ASRS-ULTRA, 4 mm Dionex, CA)和脉冲电化学检测器(Dionex, CA)。淋洗液为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> (3.5 mmol·L<sup>-1</sup>/1 mmol·L<sup>-1</sup>), 流速为1.2 mL·min<sup>-1</sup>, 进样量为25 μL。硫酸盐的离子色谱峰面积与其浓度在1~40 mg·L<sup>-1</sup>范围内线性相关(相关系数R为0.9997), 从而测定硫酸盐的浓度。

### 1.5 样品的表征

比表面积(BET)用ASAP2010型比表面仪测定, H<sub>2</sub>载气, 77 K下吸附高纯氮, 热导池检测, 样品处理温度为373 K。

X射线粉末衍射(X-ray powder diffraction, XRD)在Rigaku D/Max-型X射线衍射仪上(日本理学公司)测定, Cu Kα辐射源, 管压40 kV, 管电流80 mA, 扫描速率4°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围10°~90°。

氧化物表面总碱量用CO<sub>2</sub>程序升温脱附测定。程序升温脱附装置(TPD, temperature programmed desorption)由可均匀升温的管式炉和质谱(Hiden HPRO 210)构成。根据不同的氧化物比表面积, 准确称取一定量(0.1000~0.5000 g)粉末样品, 于573 K预氧气处理3 h, 降至303 K后, 通入纯CO<sub>2</sub>气体(99.995%)至吸附饱和(约1 h)。用高纯He在303 K下吹扫至CO<sub>2</sub>的质谱信号平稳(约1.5 h), 以去除物理吸

附的 CO<sub>2</sub>. 在 30 mL·min<sup>-1</sup> 的高纯 He 气氛中, 以 20 K·min<sup>-1</sup> 从 303 K 至 1123 K 匀速升温, 通过质谱检测脱附的 CO<sub>2</sub>. 对 TPD 图谱积分求峰面积, 从而求得氧化物的表面总碱量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征结果

表 1 为样品的比表面积和 XRD 分析的晶相与组成. 从表 1 中可以看出, 除  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外, 其他物质的比表面积均较小. 图 1 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 的 XRD 谱图. 所有的氧化物都具有很好的晶型, 其晶相、组成和三强峰的  $2\theta$  值列于表 1. 其中只有 CaO 中出现了很少量的 Ca(OH)<sub>2</sub> 的晶相, 说明 CaO 具有很强的吸水能力.

表 1 不同矿质氧化物及化合物的比表面积、晶相和组成

样品	比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	组成	三强峰的 $2\theta$ 值
SiO <sub>2</sub>	4.80	石英	26.5, 20.8, 50.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.74	赤铁矿	33.2, 35.7, 54.1
CaO	6.08	石灰 CaO + Ca(OH) <sub>2</sub>	37.3, 53.8, 32.2 34.1, 18.0, 50.9
MgO	14.59	方镁石	42.9, 62.3, 78.6
ZnO	2.75	红锌矿	36.2, 31.7, 34.3
TiO <sub>2</sub>	12.74	锐钛矿	25.3, 48.0, 37.7
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12	刚玉	35.0, 43.0, 57.0
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	277	水合薄铝石	13.8, 28.2, 38.6

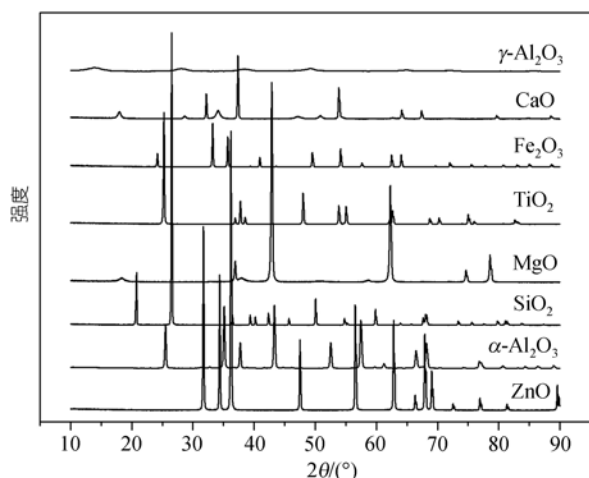


图 1 不同氧化物的 XRD 图谱

### 2.2 流通体系中 OCS 在模型矿质氧化物上的非均相氧化反应

(1) 流通体系中 OCS 在 SiO<sub>2</sub> 上的非均相氧化反应. 图 2 是 SiO<sub>2</sub> 样品在 100 mL·min<sup>-1</sup> 的 500 ppm OCS + 21% O<sub>2</sub> 混合气体中于 298 K 反应的红外光谱. 在反应

的 3 h 内, 可以观察到 3709 cm<sup>-1</sup> 处表面 —OH<sup>[16,17]</sup> 的消耗, OCS 与表面 —OH 反应的中间体 表面 HSCO<sub>2</sub><sup>-</sup> (1574 cm<sup>-1</sup>) 物种也显著增长<sup>[18,19]</sup>. 由于 SiO<sub>2</sub> 本身在 1300~1400 cm<sup>-1</sup> 处的红外吸收很强, 导致表面 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 物种的红外峰位置 (1371 cm<sup>-1</sup><sup>[20-22]</sup>) 信噪比极低, 所以用原位红外的方法来研究 SiO<sub>2</sub> 的表面硫酸盐生成情况的可信度较低. 为了确认 OCS 在 SiO<sub>2</sub> 上是否生成了硫酸盐, 将在 100 mL·min<sup>-1</sup> 500 ppm OCS + 21% O<sub>2</sub> 中反应 3 h 后的 SiO<sub>2</sub> 样品用去离子水萃取, 用离子色谱测定生成的水溶性硫酸盐. 扣除空白后, 观察到了水溶性硫酸盐的浓度增加了 0.93 mg·L<sup>-1</sup>. 进一步说明 OCS 在 SiO<sub>2</sub> 发生了非均相氧化反应并有硫酸盐生成.

(2) 流通体系中 OCS 在 CaO 上的非均相氧化反应. 图 3 为 OCS 在 CaO 上于 298 K 反应的红外光谱. OCS 在 CaO 上的非均相氧化反应很容易进行, 主要产物为表面 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 物种 (1670 和 1637 cm<sup>-1</sup>) 和表面 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 物种 (1348 cm<sup>-1</sup>). 同时还有少量的表面 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 物种 (1529 和 850 cm<sup>-1</sup>)<sup>[23,24]</sup> 和表面 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 物种生成 (1085 和 945 cm<sup>-1</sup>)<sup>[22,25]</sup>. 1902 和 1882 cm<sup>-1</sup> 处很微弱的吸收峰是 OCS 的物理吸附<sup>[18,19]</sup>. 这些生成物的吸收峰强度都随 OCS 的持续通入而不断增长. 值得注意的是, 3633 cm<sup>-1</sup> 处表面 —OH 的消耗相量对于产物的量来说极微弱 (图 3(a)), 而 3427 和 3143 cm<sup>-1</sup> 处水分子的宽吸收峰却不断在增长, 表明 CaO 表面有较强的吸水性, 从而补充反应中表面消耗的 —OH, 所以 CaO 表面 —OH 的消耗不明显. 这与 XRD 结果中 CaO 中含有 Ca(OH)<sub>2</sub> 的结果一致, 也说明在 OCS 的非均相氧化反应中表面 —OH 的作用非常重要.

OCS 在 MgO, ZnO 上反应与 CaO 上相似, 都能发生非均相氧化反应, 生成表面 HSCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 物种, 但是生成产物的量和比例略有不同. 与 CaO 相似, ZnO 上表面 —OH 的消耗均不明显, 而且表面 —OH 的吸收峰在反应开始还有微弱的增长, 同时水分子的宽峰在不断增长, ZnO 表面对水分子也有一定的吸收能力, 并能产生表面 —OH, 导致反应开始时 ZnO 表面 —OH 消耗不明显.

(3) 流通体系中 OCS 在 TiO<sub>2</sub> 上的非均相氧化反应. 如图 4 所示, OCS 在 TiO<sub>2</sub> 样品上除了水分子的吸收峰 (3196 cm<sup>-1</sup>) 增长很明显之外, 虽然 3736 和 3670 cm<sup>-1</sup> 处表面 —OH 的消耗十分明显 (图 4(a)), 但

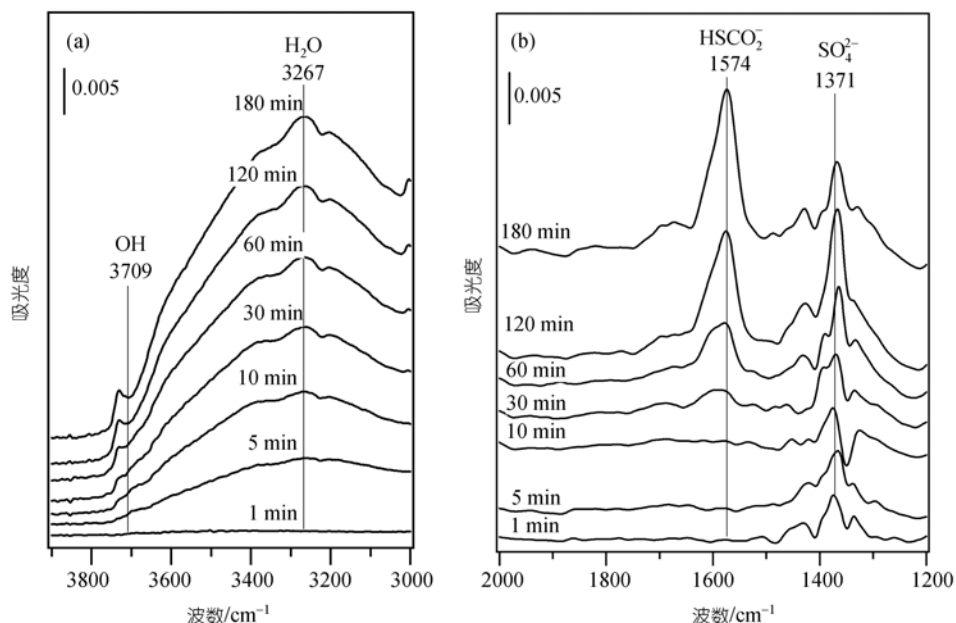


图2 500 ppm OCS + 21% O<sub>2</sub> 流通体系中 SiO<sub>2</sub> 样品的红外光谱(298 K)

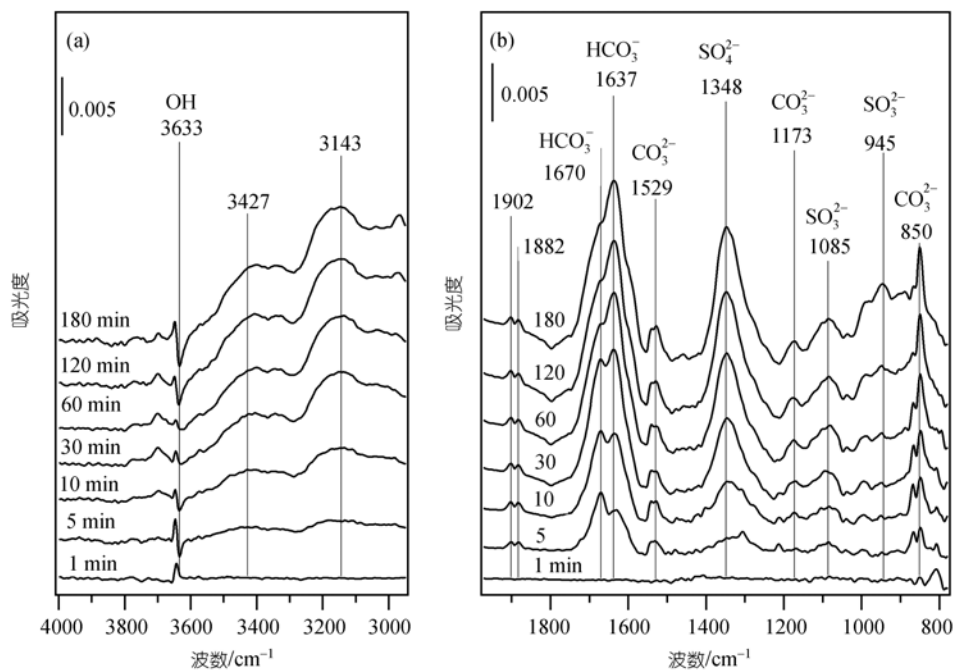


图3 500 ppm OCS + 21% O<sub>2</sub> 流通体系中 CaO 样品的红外光谱(298 K)

是生成的表面  $\text{HCO}_3^-$  物种( $1466\text{ cm}^{-1}$  处)和表面  $\text{SO}_4^{2-}$  物种( $1389$  和  $1146\text{ cm}^{-1}$ )的量很少, 而且出现了较明显的反应中间体——表面  $\text{HSCO}_2^-$  物种( $1540\text{ cm}^{-1}$ )。表面—OH 的消耗和表面  $\text{HSCO}_2^-$  物种的生成明显, 说明  $\text{TiO}_2$  上 OCS 与表面—OH 的反应能够进行。但最终产物表面  $\text{HCO}_3^-$  物种和表面  $\text{SO}_4^{2-}$  物种生成量很少,

表明  $\text{TiO}_2$  上中间体进一步氧化为最终产物的反应缓慢。

(4) 流通体系中 OCS 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  上的非均相氧化反应。如图 5 所示, OCS 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面上的非均相氧化反应也很弱。3712 和  $3658\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  表面—OH 的消耗和  $3224\text{ cm}^{-1}$  处水分子宽峰的增长相对比较明显(图 5(a))。但是反应产物  $1649$  和  $1396\text{ cm}^{-1}$  处表面  $\text{HCO}_3^-$  物种,  $1367$  和  $1128\text{ cm}^{-1}$  处表面  $\text{SO}_4^{2-}$  物种,  $1246$

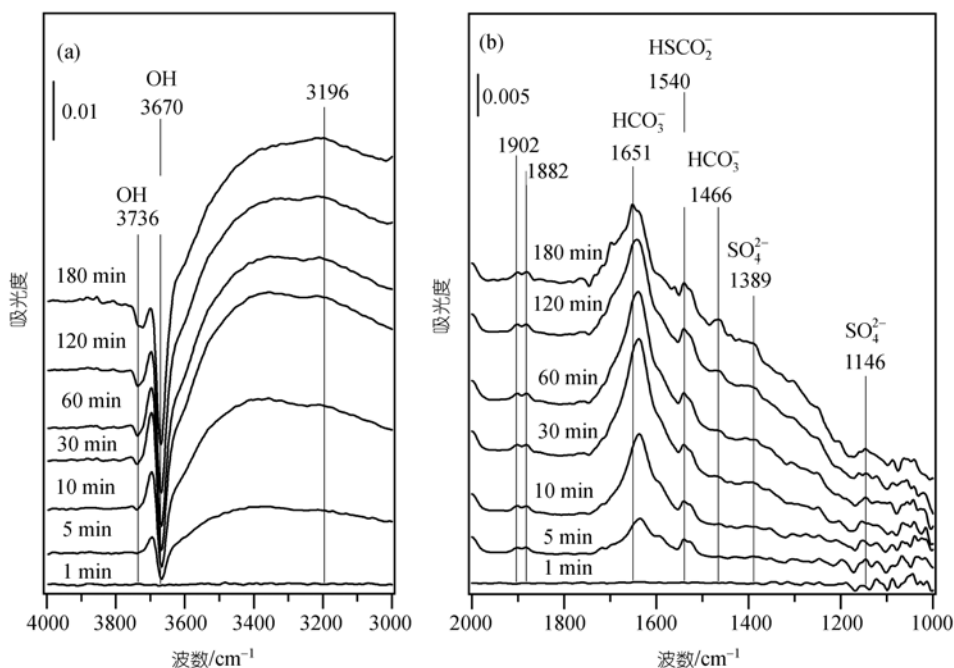


图 4 500 ppm OCS + 21% O<sub>2</sub> 流通体系中 TiO<sub>2</sub> 样品的红外光谱(298 K)

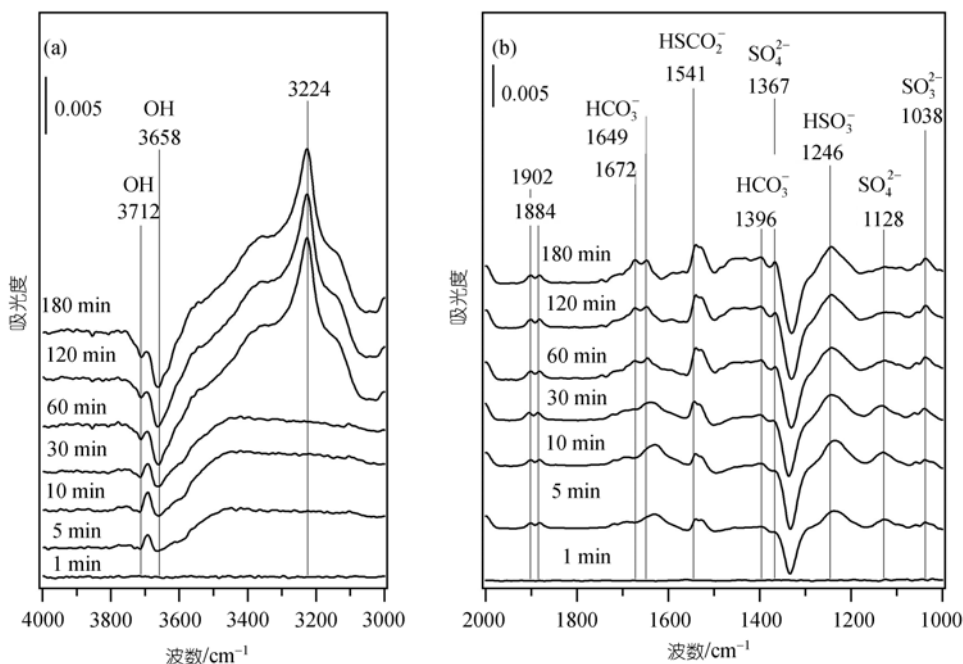


图 5 500 ppm OCS + 21% O<sub>2</sub> 流通体系中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的红外光谱(298 K)

cm<sup>-1</sup> 处表面 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 物种和 1038 cm<sup>-1</sup> 处表面 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 物种的吸收峰强度随着 OCS 的持续通入增长都很弱. 而反应的中间体 1541 cm<sup>-1</sup> 处的表面 HSCO<sub>2</sub><sup>-</sup> 物种成为主要中间产物.

(5) 流通体系中 OCS 在模型矿质氧化物上的非

均相氧化反应的比较. OCS 在模型矿质氧化物上的非均相氧化反应产物的情况见表 2. 常温下, 在空气中 OCS 在所有的模型矿质氧化物上均发生了非均相氧化反应, 生成表面 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 物种并观察到了表面—OH 的消耗. 值得注意的是, 所有氧化物表面—OH 的消

表2 OCS在模型矿质氧化物上的非均相氧化反应产物<sup>a)</sup>

样品	OCS的物理吸附	HS <sup>-</sup>	HSCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
SiO <sub>2</sub>	×	×	√	×	×	√	×	×
MgO	×	√	√	√	√	√	√	√
CaO	√	×	×	×	√	√	√	√
ZnO	√	×	×	×	√	√	√	√
TiO <sub>2</sub>	√	×	√	×	×	√	√	×
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	√	×	√	√	√	√	√	×
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	×	√	√	×	√	√	×

a) √: 被观察到; ×: 没有被观察到

耗峰大多在 3700 cm<sup>-1</sup> 附近, 均属于碱性羟基 [26]. 在反应较慢的 TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 上还发现了 OCS 非均相氧化反应的中间体: 表面 HSCO<sub>2</sub><sup>-</sup> 物种. 在 MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上还发现了 OCS 向硫酸盐转化的中间氧化产物表面 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 物种. 由于 OCS 在这些模型矿质氧化物上具有与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 完全相同的反应中间体和最终产物, 这说明 OCS 在这些模型矿质氧化物上的非均相氧化机理与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上相似. 比较流通体系中 OCS 在几种矿质氧化物上的原位红外实验结果, 我们发现 OCS 在 CaO 和 MgO 上的反应较容易, ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 次之, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的反应较慢, 在 SiO<sub>2</sub> 上的反应最慢. OCS 在 CaO 上反应很快, 然而, 其表面羟基的消耗并不显著 (见图 3(a)), 我们推测一方面是由于它们能够强烈地吸收气体中极少量的水分子, 生成表面—OH, 及时补充了 OCS 对表面—OH 的消耗. 另一方面, OCS 在上述氧化物上的反应难易程度与氧化物本身的碱性顺序基本一致, 氧化物表面碱性、碱量可能也是影响 OCS 在氧化物表面非均相反应速率的重要因素.

### 2.3 OCS 在模型矿质氧化物上的非均相氧化反应速率

严格地说, 气相中 OCS 的消耗既包括 OCS 在氧化物表面的吸附, 又包括化学反应, 即摄取 (Uptake). 为了便于表述, 以下部分统称为非均相反应. 利用原位红外的流通体系研究了 OCS 在模型矿质氧化物上的反应, 可以看出, 虽然 OCS 在所有的模型矿质氧化物上都能发生非均相氧化反应, 但是它们对 OCS 的氧化活性差异较大. 为了进一步研究 OCS 在模型矿质氧化物上非均相氧化反应的差异, 在封闭体系研究了 OCS 在这些模型矿质氧化物上的非均相氧化反应. 经预氧化处理的模型氧化物, 在 298 K 通入 100 mL·min<sup>-1</sup> 500 ppm OCS + 21% O<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> 平衡) 混合气体, 5 min 后关闭原位红外池的进气口和出气口后, OCS 的浓度随时间的变化见图 6.

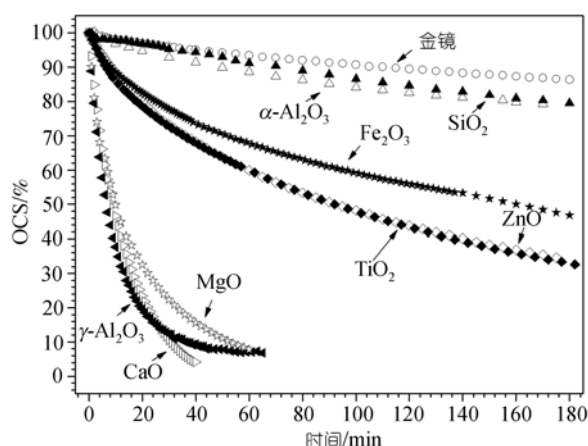


图6 封闭体系中不同模型矿质氧化物和金镜上 OCS 气体浓度随时间的变化 (298 K)

由图 6 可知 OCS 在 CaO 上很快消失 (40 min), 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 上消失也很快, 1 h 完全反应. 在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 和 ZnO 上反应明显. OCS 在 SiO<sub>2</sub> 上仅有很微弱的反应发生, 几乎接近使用金镜时的背景值. 不同模型氧化物对 OCS 的氧化活性依次为: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\approx$  CaO > MgO > TiO<sub>2</sub>  $\approx$  ZnO > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>.

反应体系中氧气的浓度是大大过量的, 可以视为常数, 对 OCS 浓度随时间变化的数据进行反应动力学过程拟合, OCS 与不同模型矿质氧化物的非均相氧化反应在反应的初期 (1 h 内) 均符合准一级反应动力学规律. 不同模型矿质氧化物与 OCS 反应的速率常数、半衰期、反应 30 min 和 3 h 时的转化率如表 3 所示. 由于表面积也可能是影响反应速率的因素之一, 实验选用的模型氧化物的比表面积差别较大, 例如  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比表面积达 277 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 而 ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 仅有 2.75 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 的比表面积相差约 50 倍, 但二者的反应速率却相当, 由此可以推断还有其他影响反应速率的重要因素, 如表面羟基的含量、表面碱性等. 将比表面积相近的氧化物进行比较可以发现, MgO 和 TiO<sub>2</sub>, ZnO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比表面积相当 (表 1),

表 3 OCS 在模型矿质氧化物上的非均相氧化反应比较

氧化物	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	速率常数/ $\text{s}^{-1}$	半衰期/min	相关系数	转化率/% (30min)	转化率/% (3 h)	单位比表面速率常数 $/\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
金镜	—	$2.0 \times 10^{-5}$	—	—	3.6	13.7	—
CaO	6.10	$1.2 \times 10^{-3}$	9.6	0.9994	89.4	—	$2.0 \times 10^{-4}$
MgO	14.59	$8.0 \times 10^{-4}$	14.4	0.9969	77.6	—	$5.5 \times 10^{-5}$
SiO <sub>2</sub>	4.80	$4.0 \times 10^{-5}$	289	0.9968	4.7	21.6	$8.3 \times 10^{-5}$
ZnO	2.75	$2.0 \times 10^{-4}$	57.8	0.9936	27.8	67.4	$3.3 \times 10^{-6}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.74	$1.0 \times 10^{-4}$	116	0.9475	22.2	53.2	$3.7 \times 10^{-5}$
TiO <sub>2</sub>	12.74	$2.0 \times 10^{-4}$	57.8	0.9907	26.8	65.4	$1.6 \times 10^{-5}$
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.0	$5.0 \times 10^{-5}$	231	0.9892	7.2	22.0	$4.2 \times 10^{-6}$
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	277	$1.3 \times 10^{-3}$	8.9	0.9991	87.7	—	$4.7 \times 10^{-6}$

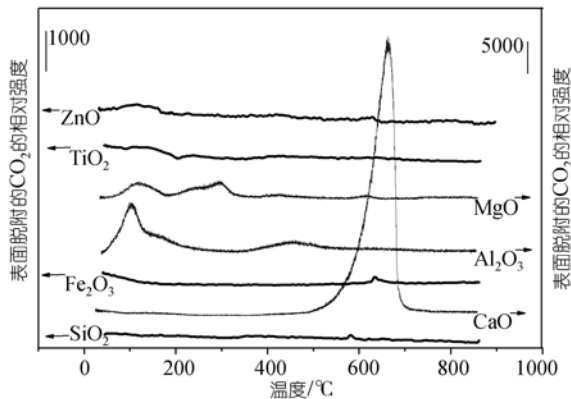


图 7 各种氧化物的饱和吸附的 CO<sub>2</sub>-TPD 图谱

但 MgO 和 ZnO 上的反应速率分别大于 TiO<sub>2</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的反应速率(表 3)。据此可以推断, 氧化物本身的碱性对 OCS 的非均相氧化也有重要的影响。

He 研究小组 [27] 发现, 表面羟基进攻 OCS 中带正电荷的碳原子 ( $\delta^+ = 0.11$  [21]), 是 OCS 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的非均相氧化反应的关键步骤。因此, 氧化物表面 —OH 的碱性(或亲核性)可能对反应速率具有重要的影响。我们利用 TPD 对氧化物表面碱性和碱量进行了测定, 见图 7 和 8。由图 7 可以看出, CO<sub>2</sub> 在氧化物上的脱附温度顺序为 CaO > MgO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>。脱附温度越高表明碱性越强。显然, 氧化物表面的碱性顺序与 OCS 在其表面的反应活性顺序基本一致。图 8 是用积分面积表示的化学吸附的 CO<sub>2</sub> 的总量, 其代表氧化物表面碱中心的数量。尽管 CaO 的比表面积只有  $6.08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 但其表面的碱中心数量远远大于其他氧化物的碱中心数量, 而且从图 3(a) 可知, 反应过程中消耗的表面羟基很少。说明 OCS 在氧化表面的非均相反应不仅与表面羟基有关, 与其表面总碱量也密切相关。各种氧化物表面碱量具有以下顺序: CaO > MgO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZnO > TiO<sub>2</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>。除

氧化铝以外, 碱性顺序与 OCS 在这些氧化物表面非均相反应活性序列基本一致(见图 8 中的插图)。氧化铝的高活性, 可能与其具有巨大的比表面积有关。将单位活性中心的反应速率(即催化系数,  $k_b = \text{速率常数}/\text{总碱量}$ , 本文直接利用积分面积代替总碱量)的对数 ( $\log k_b$ ) 与氧化物的  $\text{p}K_b$  进行拟合结果见图 9, 线性相关系数为 0.9947。其中,  $\text{p}K_b$  据文献 [21] 报道的 CaO, MgO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $\text{p}K_a$  计算得到。结果表明, OCS 在 CaO, MgO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的非均相反应很好地符合 Brønsted 法则 [28]。从而说明, 氧化物的碱性对 OCS 在氧化物表面的非均相反应有重要的影响, 并进一步说明具有相同的反应机理。

需要说明的是, 由于原位红外池表面本身对 OCS 有一定的吸附催化作用, 而且操作中需要通入约 5 min OCS 后才封闭原位池, 因而测定的数据不能代表 OCS 在样品表面的初始速率, 从而导致测定出的速率常数和计算表观速率常数误差较大, 因此需要进一步改进实验方法, 更准确地测定 OCS 在不同氧化物上的摄取系数与速率常数, 并且保证所有氧化物的比表面积在一个数量级上以便定量解释 OCS 在矿质氧化物上的非均相氧化反应对其源和汇的具体贡献, 评估它对全球环境的影响程度。

### 3 结论

在常温的空气中, OCS 就能在模型矿质氧化物上发生非均相氧化反应, 生成表面 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 物种和 CO<sub>2</sub> 气体。在反应较慢的 TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 上还发现了 OCS 非均相氧化反应的中间体: 表面 HSCO<sub>2</sub><sup>-</sup> 物种。在 MgO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上还发现了 OCS 向硫酸盐转化的中间氧化产物表面 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 物种。由于 OCS 在模型矿质氧化物上具有与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上完全相同的反应中间体和最终产物, 说明 OCS 在这些模型矿质氧化物上的非均相氧化机理与在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和真实大气颗粒物上相似。不

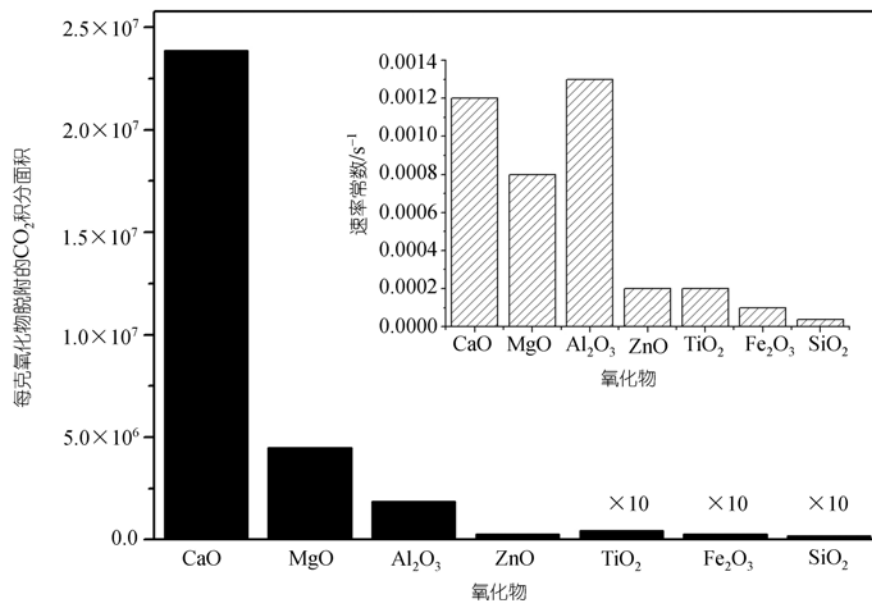


图8 单位质量氧化物的表面碱量

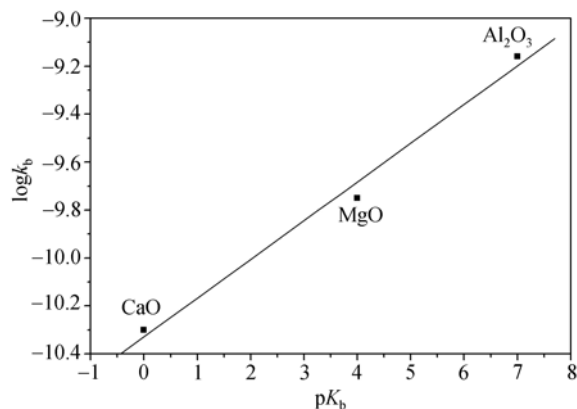


图9 OCS的非均相反应中催化系数和氧化物碱性的关系

同模型氧化物对OCS的氧化活性依次为  $Al_2O_3 \approx CaO > MgO > TiO_2 \approx ZnO > Fe_2O_3 > SiO_2$ . 氧化物的比表面积、表面碱羟基和表面碱性对OCS在氧化物表面的非均相氧化活性都有一定影响. 而对于比表面积与大气颗粒物相当的氧化物, 氧化物的碱性和碱量对反应速率具有主要的影响. 由此可以推断, OCS在真实大气颗粒物表面上的非均相反应主要与其碱性组分相关. 在矿质颗粒物上的非均相氧化反应是OCS一个值得考虑的汇. 当然, 由于研究手段的限制, 为了获得较高的信噪比, 实验中OCS的浓度为500 ppm而远远高于大气中OCS的浓度. 但是, 在高浓度下获得的反应机理的信息对于理解真实大气环境中OCS的非均相反应过程仍然是可靠的. 而获得的动力学数据, 虽然不能直接用于模式研究, 但是获得的

一般规律也有助于深入认识OCS在大气颗粒物表面的非均相反应过程.

### 参 考 文 献

- 1 Turco R P, Whitten R C, Toon O B, et al. Stratospheric aerosols and climate. *Nature*, 1980, 283: 283—285[DOI]
- 2 Andreae M O, Crutzen P J. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 1997, 276: 1052—1058[DOI]
- 3 Crutzen P J. The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere. *Geophys Res Lett*, 1976, 3: 73—76
- 4 Watts S F. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *Atmos Environ*, 2000, 34(5): 761—779[DOI]
- 5 杨文襄, 牟玉静, 刘晔, 等. 低温冰晶表面臭氧损耗速率. *科学通报*, 1996, 41(4): 343—345
- 6 牟玉静, 刘晔, 杨文襄. 臭氧在冰晶及硫酸铵和亚硫酸铵溶冰晶上的粘着系数. *环境科学学报*, 2000, 20(4): 410—414
- 7 Ravishankara A R. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere. *Science*, 1997, 276: 1058—1064[DOI]
- 8 丁杰, 朱彤. 大气中细颗粒物表面多相化学反应的研究. *科学通报*, 2003, 48(19): 2005—2013
- 9 林国珍, 茅世森, 王庆广. 北京大气颗粒物的粉晶X射线物相鉴定. *环境科学学报*, 1983, 3(4): 311—318
- 10 Zhang Z, Friedlander S K. A comparative study of chemical databases for fine particle Chinese aerosols. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(22): 4687—4694[DOI]
- 11 王琳, 张峰, 陈建民. CS<sub>2</sub>与大气颗粒物的多相催化反应研究. *高等学校化学学报*, 2002, 23(5): 866—870
- 12 Gordon E B J. How minerals react with water. *Science*, 2001, 294, 67—70[DOI]
- 13 唐孝炎著. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990. 182



- 14 吴洪波, 王晓, 陈建民, 等. 羰基硫与气溶胶典型组分的复相反应机制. 科学通报, 2004, 49(8): 739—743
- 15 He H, Liu J F, Mu Y J, et al. Heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on atmospheric particles and Alumina. Environ Sci Technol, 2005, 39(24): 9637—9642[DOI]
- 16 Peri J B, Hannan R B. Surface hydroxyl groups on  $\gamma$ -alumina. J Phys Chem, 1960, 64(10): 1526—1530
- 17 Ballinger T H, Yates J J T. IR spectroscopic detection of Lewis acid sites on alumina using adsorbed carbon monoxide: Correlation with aluminum-hydroxyl group removal. Langmuir, 1991, 7(12): 3041—3045[DOI]
- 18 Lavalley J C, Travert J, Chevreau T, et al. Infrared study of coadsorption of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  on  $\gamma$ -alumina. J Chem Soc Chem Comm, 1979, (4): 146—148
- 19 Hoggan P E, Aboulayt A, Pieplu A, et al. Mechanism of COS hydrolysis on alumina. J Catal, 1994, 149(2): 300—306
- 20 Saur O, Bensitel M, Mohammed Saad A B, et al. The structure and stability of sulfated alumina and titania. J Catal, 1986, 99(1): 104—110[DOI]
- 21 Lavalley J C. Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. Catal Today, 1996, 27(3-4): 377—401[DOI]
- 22 Goodman A L, Li P, Usher C R, et al. Heterogeneous uptake of sulfur dioxide on aluminum and magnesium oxide particles. J Phys Chem A, 2001, 105(25): 6109—6120[DOI]
- 23 Amenomiya Y, Morikawa Y, Pleizier G. Infrared spectroscopy of  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  on alumina. J Catal, 1977, 46(3): 431—433[DOI]
- 24 Rege S U, Yang R T. A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations:  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  on NaX zeolite and  $\gamma$ -alumina. Chem Eng Sci, 2001, 56(12): 3781—3796[DOI]
- 25 Chang C C. Infrared studies of  $\text{SO}_2$  on  $\gamma$ -alumina. J Catal, 1978, 53(3): 374—385[DOI]
- 26 Turek A M, Wachs I E, DeCanio E. Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: An infrared spectroscopy study. J Phys Chem, 1992, 96(12): 5000—5007[DOI]
- 27 Liu J F, Yu Y B, Mu Y J, et al. Mechanism of heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : An in situ diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy investigation. J Phys Chem B, 2006, 110: 3225—3230[DOI]
- 28 吴越. 催化化学(上册). 北京: 科学出版社, 2000. 188