文章编号：1001-3555(2016)02-0123-08

尖晶石型 $CoCr_2O_4$ 催化剂上二氯甲烷高效催化燃烧

刘景弟，陈家喜，张婷婷，罗孟飞，鲁继青*
（浙江师范大学 物理化学研究所，先进催化材料教育部重点实验室，浙江 金华 321004）

摘要： 采用共沉淀法在不同焙烧温度下制备一系列尖晶石型 $CoCr_2O_4$ 催化剂并测试其对 CH_2Cl_2 催化燃烧性能. 制备的催化剂都具有高的反应活性，并发现其性能受到表面酸性和氧化还原性的协同作用. 经 600 ℃ 焙烧的 $CoCr_2O_4$-6 催化剂因其具有较高的表面酸量(0.46 mmol · $gcat^{-1}$)和较高表面吸附氧浓度(O_{ads}/ O_{lat} = 0.55)，因此活性最佳，其 T_{50} 为 201 ℃，T_{90} 为 278 ℃. 由 XRD 等结构表征可知该催化剂含 $CoCr_2O_4$ 和 Cr_2O_3 两相，但 $CoCr_2O_4$ 尖晶石是该催化剂的主要活性组分.

关键词： 共沉淀法；尖晶石型催化剂；二氯甲烷；催化燃烧
中图分类号： O643.32　　**文献标志码：** A

含氯挥发性有机物(CVOC)是 VOCs 的一类重要分支，主要包括一氯甲烷(CM)、二氯甲烷(DCM)、氯乙烯(VC)、氯苯(CB)、1，2-二氯乙烷(DCE)和三氯乙烯(TCE)等. 这些物质具有溶解性好、挥发性强等特点，被广泛应用于医药、制革和电子等方面. 但其亦是一类具有易挥发、高毒性的有机物，在大气中造成光化学烟雾，使臭氧层破坏[1]，也会造成呼吸道和精神类疾病[2]. 基于这些物质对人体健康和生态环境的重要影响，越来越多的研究开始关注其治理方法. 催化燃烧法因其能耗低、处理效率高、无二次污染，是目前消除 CVOCs 最有效的方法之一.

贵金属是最早用于催化燃烧的催化剂，其活性较高，但价格昂贵、易氯中毒、高温下易烧结[3-4]. Ce，Cr，Mn，V 等过渡金属氧化物价格低廉，其中 Cr 氧化物对含氯 CVOCs 具有很好的催化燃烧活性，且选择性较高，副产物较少. 许多 M/Cr_2O_3 负载型催化剂已经工业化或商业化. 在催化氧化 CVOC 时，相比 MnO_x，Pt，CoO_x，CuO_x，FeO_x 或者 Ni，负载 CrO_x 则表现出更高的活性[5-6]. 但是，一些研究指出铬基催化剂很有可能会形成有毒的 $Cr_2O_2Cl_2$[7]，并且容易水解，会导致铬物种流失而使反应活性下降，并对环境造成了严重污染从而限制了其实际应用. 因此，含 Cr 的尖晶石结构化合物材料受到了广泛关注. 例如，在 $CoCr_2O_4$ 尖晶石结构中(AB_2O_4)，O^{2-} 为面心立方紧密堆积，而当 Co^{2+} 和 Cr^{3+} 离子分别填充在四面体空隙(A 位)和八面体空隙(B 位)中. 在这种结构中，Cr 离子被限域在晶胞中，不容易流失；此外，由于 Cr 离子处于 B 位，且暴露在晶胞表面，. 因此对于 CVOCs 氧化反应具有高活性. Kim 等[8] 发现具有尖晶石结构的 $CoCr_2O_4$ 比其他负载型铬基催化剂，如 CrO_x/Al_2O_3，CrO_x/MCM-41 在催化氧化三氯乙烯方面有更高的活性，并且具有很高的 CO_2 选择性. 因此，我们采用共沉淀法来制备 $CoCr_2O_4$ 尖晶石材料，并通过调节制备参数(如焙烧温度)来改变其物理化学性质. 以 CVOCs 中最稳定的二氯甲烷催化燃烧为模型反应，考察制备条件对催化剂性质以及催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂制备采用共沉淀法，以 NH_4HCO_3 为沉淀剂. 将 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 按摩尔比 1∶2 混合溶解，再缓慢滴加到 0.8 mol/L NH_4HCO_3 溶液中(NH_4HCO_3 与 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、

收稿日期： 2016-01-05；**修回日期：** 2016-02-26.
基金项目： 国家自然科学基金(21173195)(Nation Science Foundation of China (21173195)).
作者简介： 刘景弟(1990-)，男，硕士研究生，主要从事绿色催化研究(Liu Jing-di(1990-), male, Master Degree Candidate, Mainly study on green catalysis).
* 通讯联系人，E-mail：jiqinglu@zjnu.cn.

$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 摩尔比为 1∶2∶6)，75 ℃水浴搅拌至 pH=8.5，过滤后，用水、乙醇各洗涤 3 次，在 100 ℃下烘干后即得前躯体. 前驱体固体在空气气氛下于不同温度(400，500，600，700，800 ℃)下焙烧 4 h，得到最终的催化剂，命名为 $CoCr_2O_{4-x}$，x 表示焙烧温度.

1.2 催化剂表征

X-射线粉末衍射(XRD)实验在荷兰 Philips 公司的 PANalytical X′Pert PROMPD PW 3040/60 型 X 射线衍射仪上进行. 用 Cu Kα 辐射为激光光源，管电压 40 kV，管电流 40 mA. 催化剂常规结构分析的扫描范围为 10°~90°，扫描速度是 0.15°s^{-1}. 催化剂的形貌采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)观测，其工作电压为 1.0 kV. XPS 实验在 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪上进行. 激发源为单色化 Al Kα X 射线，能量为 1 486.6 eV，电压为 20 kV. 分析时的基础真空约为 2×10^{-7} Pa. 结合能通过表面沉积碳来校正，污染碳的结合能为 C ls=284.6 eV，表面元素的分析采用 XPSPEAK41 软件进行分峰拟合. 进而得知催化剂表面离子的种类、对应的峰位置和峰面积. 催化剂中 Co 和 Cr 的含量是通过在 Thermo ARL ADVANT'X Intelli Power4200 X 射线荧光光谱仪(XRF)上分析得出，数据用 UNIQUANT 无标准样品定量分析软件分析得到.

催化剂的氧化还原性由氢气程序升温还原(TPR)实验来测试. 将 50 mg 催化剂用高纯 N_2(20 mL·min^{-1})在 300 ℃ 的条件下预处理 30 min，之后冷却至 50 ℃，切换至 H_2(5 %)-N_2(95 %) 混合气(20 mL·min^{-1})，以 10 ℃·min^{-1}的升温速率从 50 ℃ 升至 800 ℃. H_2实际消耗量用相同质量的 CuO 进行标定.

催化剂的表面酸性由氨气程序升温脱附(NH_3-TPD)实验来测试，将 50 mg 催化剂用高纯 N_2(20 mL·min^{-1})在 300 ℃ 的条件下预处理 30 min，之后冷却至 50 ℃ 吸附 NH_3 15 min(20 mL·min^{-1})，然后升至 80 ℃通 N_2(20 mL·min^{-1}) 吹扫 30 min，用来除去物理吸附的 NH_3. 然后再以 10 ℃·min^{-1}的升温速率由 80 ℃升至 900 ℃，NH_3在升温过程中的脱附信号由气相色谱仪进行检测.

1.3 催化剂活性评价

催化剂催化氧化 CH_2Cl_2的活性采用连续流动固定床反应器来评价. 将已制备的催化剂压片过筛，之后选择 粒径 0.450~0.280 mm 的催化剂颗粒，用量为 1.0 g，加入一定量的石英砂稀释至 2 mL，然后将充分混合好的催化剂装入用于反应的石英管(内径为 9 mm)中，将热电偶插入催化剂中来测量催化剂的温度. 二氯甲烷和空气的混合气作为反应气，其中空速为 15 000 h^{-1}，CH_2Cl_2浓度为 3 000 ppm. 反应温度以 10 ℃·min^{-1}的升温速率由室温升至所需温度，在每个温度点保持稳定 30 min 再进样，用氢火焰离子化检测器(FID)气相色谱(Shimadzu 公司 GC-14C)根据反应前后气体峰面积的百分比来计算 CH_2Cl_2的转化率. CH_2Cl_2催化氧化反应的尾气用 0.1 mol·L^{-1}的 NaOH 溶液来吸收.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 催化剂的结构表征　　通过 XRF 检测样品中 Cr 和 Co 的含量分别为 60.6 和 14.2%，即 Cr/Co摩尔比 4.875∶1. 由于尖晶石型 $CoCr_2O_4$中 Cr/Co为 2，因此可知催化剂中还含有大量的 Cr_2O_3，所以为 $CoCr_2O_4$和 Cr_2O_3两相. 催化剂经 400~800 ℃焙烧后，比表面积逐渐下降，分别为 36.7，30.6，25.2，21.8 和 13.8 $m^2\cdot g^{-1}$，这是因为随着焙烧温度的升高，晶粒团聚造成比表面积减小.

系列 $CoCr_2O_4$ 催化剂的 SEM 图片(图 1)可以看出催化剂由大量纳米颗粒聚集而成，并未观察到有序的孔结构.

图 2 是 $CoCr_2O_4$催化剂的 XRD 图谱，催化剂的衍射峰与 $CoCr_2O_4$与 Cr_2O_3的标准卡片的谱峰相吻合. 随着焙烧温度升高，峰强度也在逐渐增加，催化剂晶粒变大，该结果与比表面积的降低规律一致.

由以上结构表征可知该催化剂为 $CoCr_2O_4$和 Cr_2O_3两相，其分相原因如下：该催化剂为溶液搅拌时，NH_4HCO_3 很快分解成 NH^{4+}、OH^-、NH_3、HCO_3^-和 CO_3^{2-}等离子和分子，金属离子与它们很容易生成 $M(OH)_x$，MCO_3 等化合物和 $Co(NH_3)_4^{2+}$，$Cr(NH_3)_6^{2+}$等配合物. 但是由于 $K_{sp}^{\theta}[Cr(OH)_3] << K_{sp}^{\theta}[Co(OH)_2]$，$K_f^{\theta}[Co(NH_3)_4^{2+}] >> K_f^{\theta}[Cr(NH_3)_6^{3+}]$，在相同环境下，$Cr^{3+}$更容易生成沉淀，$Co^{2+}$更容易生成配合物，导致生成的钴氨配

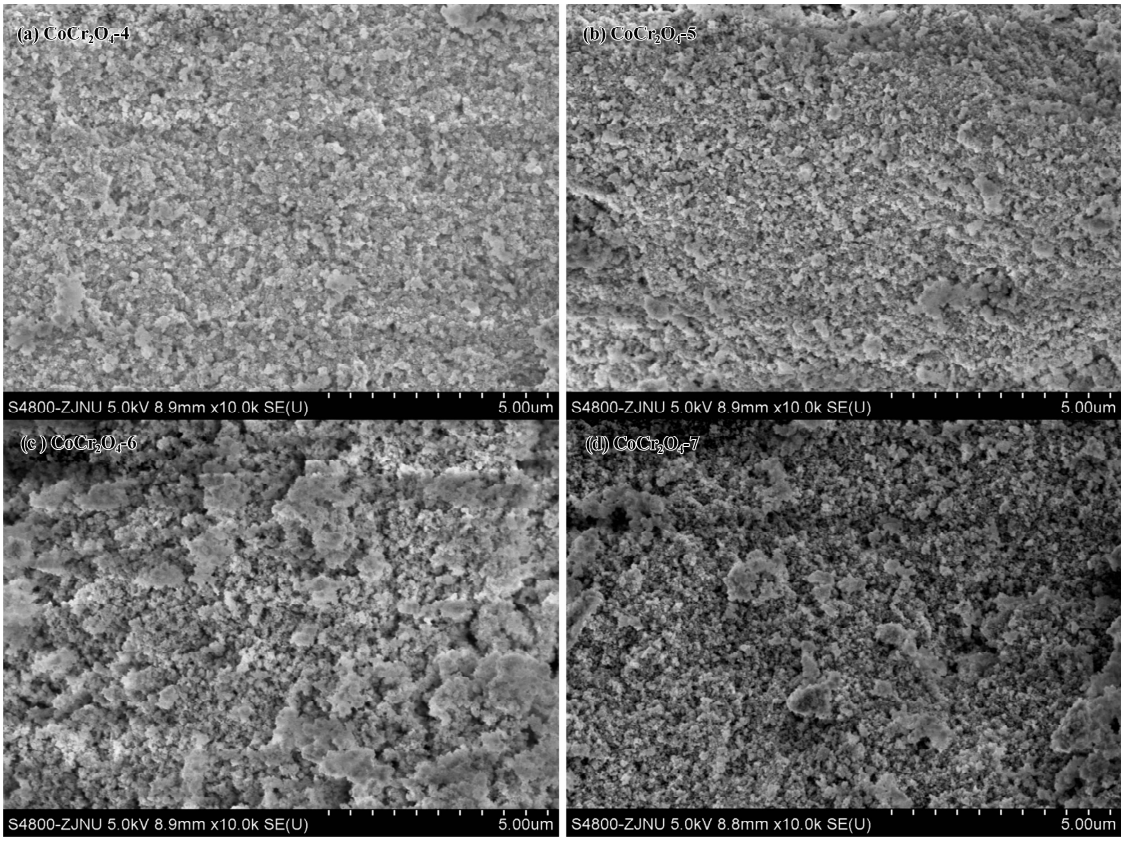


图 1 不同焙烧温度 $CoCr_2O_4$ 催化剂的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of $CoCr_2O_4$ catalysts

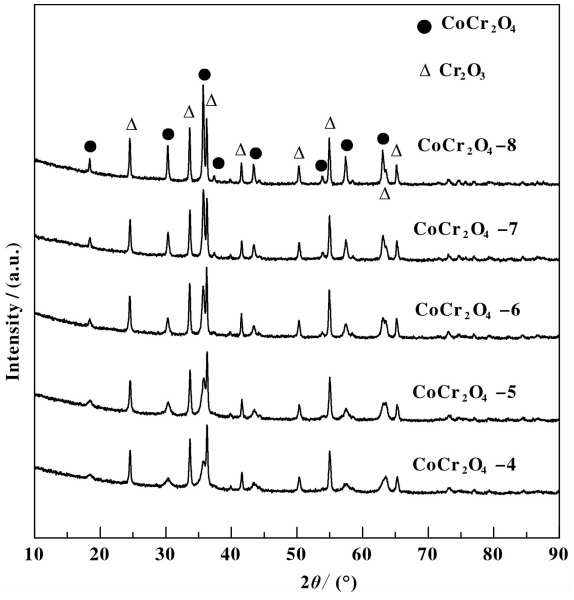


图 2 $CoCr_2O_4$ 催化剂的 XRD 表征

Fig. 2 XRD patterns of $CoCr_2O_4$ catalysts

合物在过滤时流失，使得 Cr^{3+} 相对过量，从而使得焙烧后的催化剂中存在 $CoCr_2O_4$ 和 Cr_2O_3 两相.

2.1.2 催化剂的 XPS 表征　　$CoCr_2O_4$ 催化剂中 Co，Cr 的氧化态和 O 类型由 XPS 表征得到. 如图 3，而其表面含量和峰位值见表 1. 对于 Co $2p_{3/2}$ 谱图(图 3a)，电离能范围为 772 ~ 792 eV，经过分峰，得到 3 个峰，780.3，782.4 是 Co^{2+} 和 Co^{3+}[9-11]，而 786.6 eV 是 Co^{2+} 的卫星峰[12]. 随着焙烧温度升高，表面 Co^{3+} 也从 36% 下降至 26%，说明焙烧温度对 Co 的氧化态有着重要的影响.

在图 3b 中，Cr $2p_{3/2}$ 的峰也可分为 3 个，分别在 575.2，576.5 和 578.2 eV. 其归属于 $Cr(OH)_3$ 或 Cr_2O_3[13]. Cr^{3+}(占据八面体中心)[14-16] 和 Cr^{6+}[8,17]，而占据八面体中心的 Cr^{3+} 由于暴露在催化剂表面，从而认为是氧化反应的活性位[13-15]，Sloczynski 等[16] 认为 Cr^{6+} 只会在 $CoCr_2O_4$ 表面富集，体相中没有 Cr^{6+}. 通过表 1 可观察出，表面 Cr^{6+} 物种的量 $CoCr_2O_4$-4 含量最高，$CoCr_2O_4$-6 次之，再依次是 $CoCr_2O_4$-5，$CoCr_2O_4$-7，$CoCr_2O_4$-8，这与 H_2-TPR(见图 4b)中耗氢量情况相一致.

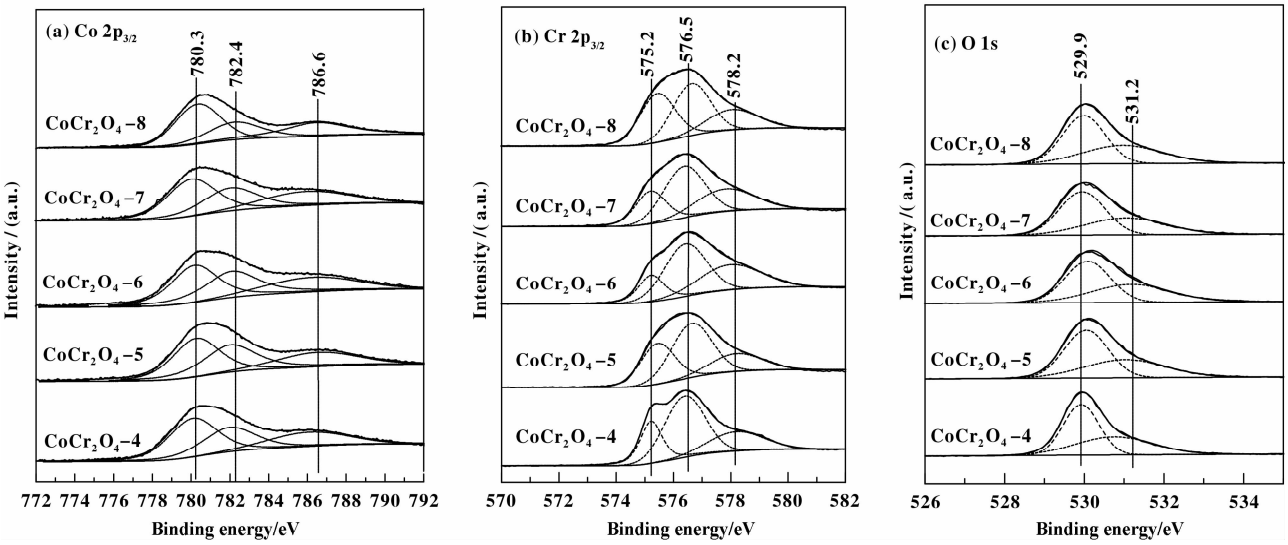


图 3 $CoCr_2O_4$催化剂中 Co 2p、Cr 2p 和 O 1s 的 XPS 图谱

Fig. 3 Co 2p、Cr 2p and O 1s XPS spectra of $CoCr_2O_4$ spinel catalysts

表 1 $CoCr_2O_4$催化剂表面组成

Table1 Surface composition analyses of various catalysts

Catalyst	Surface atomic ratio			
	Co^{3+}/Co_{tot}	Cr^{3+}/Cr_{tot}	Cr^{6+}/Cr_{tot}	O_{ads}/O_{tot}
$CoCr_2O_4$-4	0.36	0.68	0.32	0.42
$CoCr_2O_4$-5	0.34	0.77	0.23	0.44
$CoCr_2O_4$-6	0.35	0.72	0.28	0.55
$CoCr_2O_4$-7	0.31	0.78	0.22	0.41
$CoCr_2O_4$-8	0.26	0.80	0.20	0.40

而 O 1s 的谱图见图 3c，这个不对称的谱峰是由于存在 2 种类型的氧物种，分别是 529.9 eV 的晶格氧(O_{lat})和 531.2 eV 的吸附氧(O_{ads})[18]. 吸附氧是由表面存在的化学吸附氧，羟基，低配位的氧离子和一些污染物中的氧组成[19]. O_{ads}/O_{lat} 是两种氧的面积比，高比值说明化学吸附氧物种更高. 如表 1 所示，$CoCr_2O_4$-6 比其他催化剂的 O_{ads}/O_{lat} 要高[20]，表明 $CoCr_2O_4$-6 的化学吸附氧较多.

2.1.3 催化剂的 H_2-TPR 和 NH_3-TPD 表征　表面酸性位在催化氧化 CVOC 中是一个很重要的因素，它是 CVOC 的化学吸附位[21]. 通过 NH_3-TPD 测试催化剂的表面酸性，其结果见图 4a. 在 250 ℃ 左右有一个较强峰，在 350～400 ℃ 处出现一个强峰，这样的结果说明 $CoCr_2O_4$存在一定得酸性. 通过标定，$CoCr_2O_4$-4 至 $CoCr_2O_4$-8 的酸量分别为 0.37，0.40，0.46，0.36 和 0.35 mmol · g_{cat-1}，说明焙烧温度的升高对催化剂的酸量也有一定的影响[22].

$CoCr_2O_4$催化剂的氧化还原性由 H_2-TPR 表征测得，如图 4b，我们将 α 峰归属归属于 Cr^{6+}还原至 Cr^{3+}[15]和将 β 峰归属为 Cr^{3+}还原至更低价的 Cr 物种[15]. 将 α 峰面积积分计算，得到的耗氢量从 $CoCr_2O_4$-4 至 $CoCr_2O_4$-8 为 0.336，0.224，0.268，0.124 和 0.088 mmol · $gcat^{-1}$，这与 XPS 中 Cr^{6+}物种的规律一致，且随着焙烧温度的增加，起始还原温度依次增加. 但由于催化剂表面性质不同，耗氢量仅能作为体现氧化还原性大小的一个参考指标. 而此时催化剂的氧化还原性主要体现在表面氧的活化能力上，由 O_{ads}/O_{tot}可知，$CoCr_2O_4$-6 表面吸附氧的相对浓度最高，$CoCr_2O_4$-5 次之，其余催化剂大致相同.

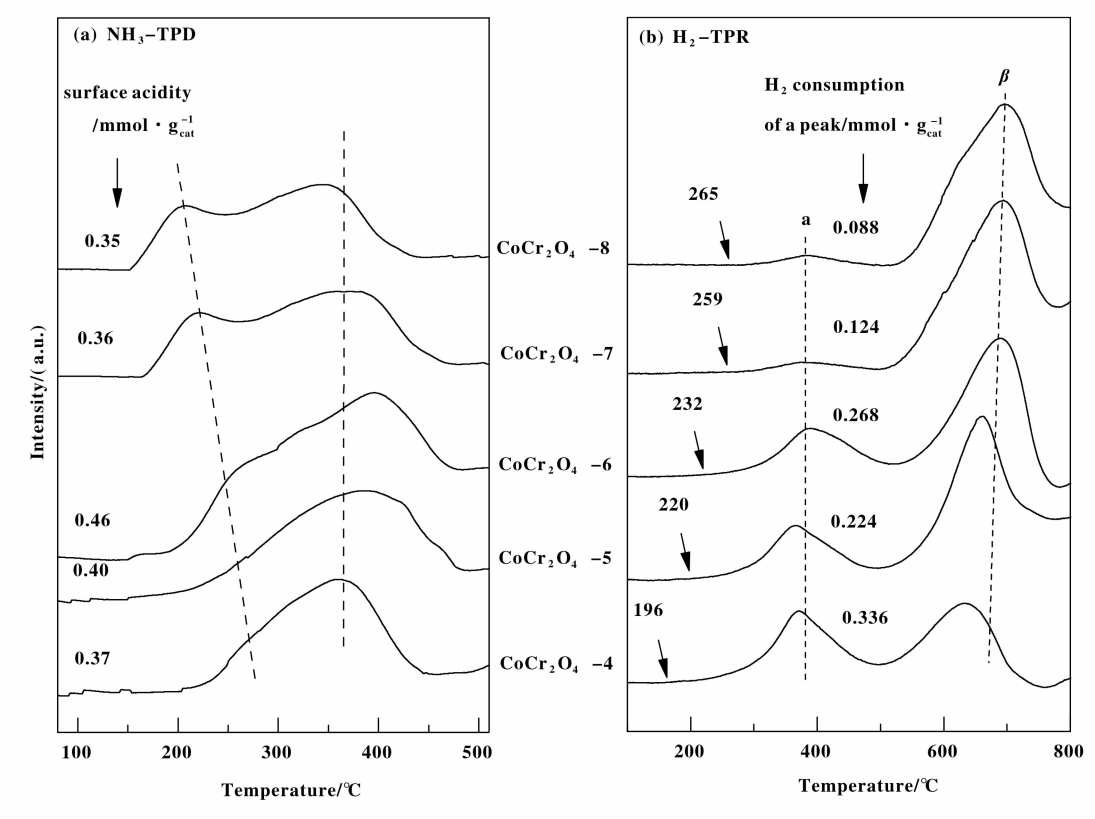


图 4 $CoCr_2O_4$ 催化剂的 a) NH_3-TPD 图 b) H_2-TPR 图

Fig. 4 a) NH_3-TPD and b) H_2-TPR profiles of $CoCr_2O4$ spinel catalysts

2.2 催化剂的活性测试和选择性

图 5 是 $CoCr_2O_4$ 系列催化剂的活性图，由图可知活性依次为 $CoCr_2O_4$-6 > $CoCr_2O_4$-5 > $CoCr_2O_4$-7 > $CoCr_2O_4$-4 > $CoCr_2O_4$-8，为了更容易比较它们的活性，我们将 T_{50} 列于图 5 右侧. T_{50} 依次为 201，242，257，260 和 262 ℃，$CoCr_2O_4$ 对于氧化 CH_2Cl_2 比 CrO_3/C[23]，18CrAlO[24]，和 K-Pt/Al_2O_3[25] 等有更高的催化活性. 比如，$CoCr_2O_4$-6 在 220 ℃ 的反应速率为 3.82 mmol · $gcat^{-1}$ · h^{-1}，高于我们前期工作中采用溶胶-凝胶法制备的尖晶石型 $CoCr_2O_4$ 催化剂的活性(3.14 mmol · $gcat^{-1}$ · h^{-1})[26]，表明采用共沉淀法制备的催化剂性能较优. 该类尖晶石结构催化剂的活性也远远高于其他含 Cr 催化剂，例如我们前期工作中采用的 18CrAlO 催化剂在 220 ℃ 时，反应速率仅为 0.241 mmol · $gcat^{-1}$ · h^{-1}[24].

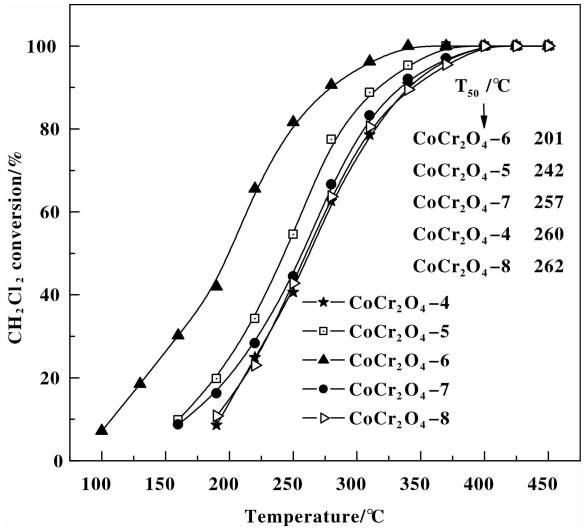


图 5 $CoCr_2O_4$ 催化剂活性测试图

Fig. 5 Light-off curves of CH_2Cl_2 oxidation over $CoCr_2O_4$ spinel catalysts

VOCs 氧化的评价标准并不能仅着重考察催化剂的转化率，反应生成的副产物和一些有毒副产物的选择性也需重点考察. 王瑜等[26] 用溶胶凝胶法制备了一系列不同焙烧温度 $CoCr_2O_4$ 型催化剂，采

用质谱检测在不同反应温度下的产物，分别检测 CO_2，HCl，Cl_2，H_2O，CH_3Cl 和 HCHO，在产物分布中，未发现 CH_3Cl 和 HCHO 的生成. 这些结果进一步证实 $CoCr_2O_4$ 系列催化剂对 CO_2 的选择性较高.

由于合成的催化剂为 $CoCr_2O_4$ 和 Cr_2O_3 两相，其主要活性组分需要通过实验进一步探究. 故用相同共沉淀法合成了纯相的 Cr_2O_3(600 ℃焙烧)，并测得其活性如图 6. 纯相的 Cr_2O_3 的 T_{50} 与 $CoCr_2O_4$-6 的 T_{50} 相差 91 ℃，而与 $CoCr_2O_4$-4 的 T_{50} 相差 32 ℃，从 XRD 图中可知，400 ℃焙烧的催化剂尖晶石

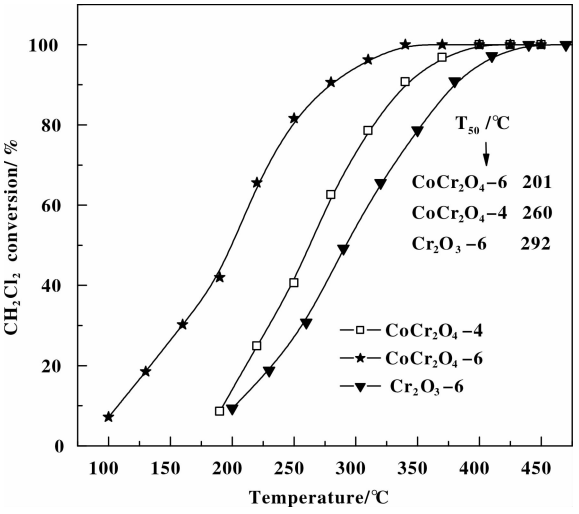


图 6 $CoCr_2O_4$ 催化剂与纯相 Cr_2O_3 活性对比图

Fig. 6 Light-off curves of CH_2Cl_2 oxidation over $CoCr_2O_4$ spinel spinel and Cr_2O_3

结构并不完整，而其活性较纯相的 Cr_2O_3 仍好的多，故 $CoCr_2O_4$ 是该催化剂的主要活性组分. 此外，根据图 6 中 $CoCr_2O_4$-6 与 Cr_2O_3-6 活性数据对比以及 $CoCr_2O_4$-6 中 $CoCr_2O_4$ 尖晶石和 Cr_2O_3 的含量(根据 XRF 数据得到每克 $CoCr_2O_4$-6 中 $CoCr_2O_4$ 为 0.382 g，Cr_2O_3 为 0.618 g)，假设 $CoCr_2O_4$-6 中 Cr_2O_3 的活性与 Cr_2O_3-6 中 Cr_2O_3 相同(或相近)，则可分别计算出 $CoCr_2O_4$ 与 Cr_2O_3 在 220 ℃时的本质活性分别为 8.49 mmol·g^{-1}·h^{-1} 和 0.932 mmol·g^{-1}·h^{-1}. 该结果表明 $CoCr_2O_4$ 尖晶石在反应中的贡献远远大于 Cr_2O_3.

根据文献，CVOCs 氧化催化剂的性能主要受到两方面因素的协同影响：表面酸性和催化剂氧化还原性. 表面酸性位主要提供 CVOC 分子在催化剂表面的吸附和活化[21]，而氧化还原性主要控制反应中氧物种的活化. 因此在本论文中，$CoCr_2O_4$-6 催化剂性能最佳，与其最高的表面酸量和最高的表面吸附氧物种浓度有关.

3 结论

3.1 通过 $CoCr_2O_4$ 复合型催化剂与纯相 Cr_2O_3 活性对比可知，$CoCr_2O_4$ 是该催化剂的主要活性组分.

3.2 该催化剂以 $CoCr_2O_4$ 为主要活性组分，能够提供酸中心，特别是中强酸中心，吸附 CH_2Cl_2 分子，从而使得反应更易进行，而 600 ℃焙烧的催化剂因其能提供的酸量最大，而具有最高的活性.

3.3 该催化剂的氧化还原性主要体现在表面氧的活化能力上，表面活泼的吸附氧分子更易与 CH_2Cl_2 结合，而 600 ℃焙烧的催化剂因其表面吸附氧浓度最大，故具有最高的活性.

参考文献：

[1] Dobrzyńska E, Posniak M, Szewczyńska M, *et al.* Chlorinated volatile organic compounds—old, however, actual analytical and toxicological problem [J]. *Crit Rev Analy Chem*, 2010, **40**(1): 41-57.

[2] Polkowska Z, Kozłowska K, Mazerska Z, *et al.* Volatile organohalogen compounds in human urine: The effect of environmental exposure [J]. *Chemosphere*, 2006, **62**(4): 626-640.

[3] López-Fonseca R, Gutiérrez-Ortiz J I, González-Velasco J R. Noble metal loaded zeolites for the catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons [J]. *Rea Kin Catal Lett*, 2005, **86**(1): 127-133.

[4] González-Velasco J R, Aranzabal A, Gutiérrez-Ortiz J I, *et al.* Activity and product distribution of alumina supported platinum and palladium catalysts in the gas-phase oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons [J]. *Appl Catal B: Environ*, 1998, **19**(3): 189-197.

[5] a. Petrosius S C, Drago R S. Decomposition of chlorinated hydrocarbons using metal oxides supported on carbonaceous adsorbents [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1992, (4): 344-345.

b. Yan Yao-zong(晏耀宗), Guo Jin-wei(郭谨玮), Chen Ya-zhong(陈亚中), *et al.* $La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$ perovskite catalysts preparation and their catalytic performance for methane combustion($La_{1-x}Ca_xMnO_{3+\delta}$钙钛矿催化剂制备及其甲烷催化燃烧性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(1): 82-89.

c. Xie Xing-xing(谢兴星), Fei Zhao-yang(费兆阳), Dai Yong(戴 勇), *et al.* Structure of ceria-based mixed oxides and its influence on HCl catalytic oxidation performance(铈基复合氧化物的结构及其对 HCl 催化氧化性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(6): 507-514.

[6] Yim S D, Chang K H, Koh D J, *et al.* Catalytic removal of perchloroethylene (PCE) over supported chromium oxide catalysts [J]. *Catal Today*, 2000, **63**(2): 215-222.

[7] Lamaita L, Peluso M A, Sambeth J E, *et al.* Synthesis and characterization of manganese oxides employed in VOCs abatement [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2005, **61**(1): 114-119.

[8] Słoczyński J, Janas J, Machej T, *et al.* Catalytic activity of chromium spinels in SCR of NO with NH_3 [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2000, **24**(1): 45-60.

[9] Allen G C, Harris S J, Jutson J A, *et al.* A study of a number of mixed transition metal oxide spinels using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Appl Surf Sci*, 1989, **37**(1): 111-134.

[10] McIntyre N S, Cook M G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper [J]. *Analy Chem*, 1975, **47**(13): 2208-2213.

[11] Wei W, Chen W, Ivey D G. Rock salt-spinel structural transformation in anodically electrodeposited Mn-Co-O nanocrystals[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(5): 1941-1947.

[12] Suchomski C, Reitz C, Brezesinski K, *et al.* Structural, optical, and magnetic properties of highly ordered mesoporous MCr_2O_4 and $MCr_{2-x}Fe_xO_4$ (M = Co, Zn) spinel thin films with uniform 15 nm diameter pores and tunable nanocrystalline domain sizes [J]. *Chem Mater*, 2011, **24**(1): 155-165.

[13] Lin Y, Cai W, Tian X, *et al.* Polyacrylonitrile/ferrous chloride composite porous nanofibers and their strong Cr-removal performance [J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(4): 991-997.

[14] Xie X, Li Y, Liu Z Q, *et al.* Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods[J]. *Nature*, 2009, **458**(7239): 746-749.

[15] Jacobs J P, Maltha A, Reintjes J G H, *et al.* The surface of catalytically active spinels[J]. *J Catal*, 1994, **147**(1): 294-300.

[16] Chen J, Zhang X, Arandiyan H, *et al.* Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts[J]. *Catal Today*, 2013, **201**: 12-18.

[17] Kim D C, Ihm S K. Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants [J]. *Environ Sci & Technol*, 2001, **35**(1): 222-226.

[18] Rida K, Benabbas A, Bouremmad F, *et al.* Influence of the synthesis method on structural properties and catalytic activity for oxidation of CO and C_3H_6 of pirochromite $MgCr_2O_4$[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **375**(1): 101-106.

[19] La Rosa-Toro A, Berenguer R, Quijada C, *et al.* Preparation and characterization of copper-doped cobalt oxide electrodes [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(47): 24021-24029.

[20] Li J, Liang X, Xu S, *et al.* Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, **90**(1): 307-312.

[21] Chen Q Y, Li N, Luo M F, *et al.* Catalytic oxidation of dichloromethane over Pt/CeO_2-Al_2O_3 catalysts [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, **127**: 159-166.

[22] Wang Y, Zhou Z, Jia M, *et al.* Spinel-type cobalt chromites as novel and highly ortho-selective catalysts for phenol alkylation [J]. *Catal Lett*, 2005, **104**(1/2): 67-71.

[23] Vanin G V, Noskov A S, Popova G Y, *et al.* The industrial plant for unsteady state purification of flue-gases from acrylonitrile and cyanic acid [J]. *Catal Today*, 1993, **17**(1): 251-259.

[24] Janas J, Janik R, Machej T, *et al.* Cr-doped Zr, Si-mesoporous molecular sieves as catalysts of CH_2Cl_2 oxidation [J]. *Catal Today*, 2000, **59**(3): 241-248.

[25] Jin L Y, Ma R H, Lin J J, *et al.* Bifunctional Pd/Cr_2O_3-ZrO_2 catalyst for the oxidation of volatile organic compounds [J]. *Indus & Engineer Chem Res*, 2011, **50**(18): 10878-10882.

[26] Wang Y, Jia A P, Luo M F, *et al.* Highly active spinel type $CoCr_2O_4$ catalysts for dichloromethane oxidation [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **165**: 477-486.

Highly Active Spinel Type $CoCr_2O_4$ Catalysts for Dichloromethane Combustion

LIU Jing-di, CHEN Jia-xi, ZHANG Ting-ting, LUO Meng-fei, LU Ji-qing*

(*Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua* 321004, *China*)

Abstract: A series of spinel type $CoCr_2O_4$ catalysts calcined at different temperatures were prepared by a co-precipitation method and tested for catalytic combustion of dichloromethane (CH_2Cl_2). These catalysts were active for this reaction. Detailed quantitative analyses revealed that the catalytic behavior was synergistically governed by surface acidity and redox ability of the catalyst. The best performance was obtained on a catalyst calcined at 600 ℃ ($CoCr_2O_4$-6), with a T_{50} of 201 ℃ and a T_{90} of 278 ℃, which was mainly due to the higher surface acidity (0.46 mmol · $gcat^{-1}$) and the higher concentration of surface absorbed oxygen ($O_{ads}/O_{lat}=0.55$). These catalysts contained a mixture of $CoCr_2O_4$ and Cr_2O_3, but the spinel $CoCr_2O_4$ was responsible for the observed activity of the catalyst.

Key words: co-precipitation method; spinel catalysts; dichloromethane; catalytic combustion