

文章编号: 1001-3555 (2016)05-0454-08

含锌尖晶石型 ZnM_2O_4 ($M=Cr, Al, Fe$) 催化剂上二氯甲烷高效催化燃烧

张婷婷, 陈家喜, 刘景弟, 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: 采用溶胶凝胶法制备出一系列的含锌尖晶石型 ZnM_2O_4 ($M=Cr, Al, Fe$) 催化剂并测试其对二氯甲烷催化燃烧性能, 并对催化剂进行了 XRD, H_2 -TPR, NH_3 -TPD 和 XPS 等表征. 制备出的催化剂都具有较高的反应活性, 其中 $ZnCr_2O_4$ 尖晶石活性最佳, 其 T_{50} 为 $277\text{ }^\circ\text{C}$. 表征结果表明, 催化剂的性能受到表面酸性和氧化还原性的协同作用. $ZnCr_2O_4$ 尖晶石催化剂具有较小的中等酸强度的表面酸性和最佳的低温还原性能, 因此反应性能最佳.

关键词: 溶胶凝胶法; 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

二氯甲烷(DCM)是所有氯代有机化合物中应用最为广泛的一种化合物^[1]. 它作为工业生产中的优良溶剂广泛应用于聚合物, 油漆, 制药, 食品工业等. 然而, DCM 也是一种有毒化学品, 其在大气中的排放会造成光化学烟雾, 使臭氧层破坏, 也会造成呼吸道和精神类疾病^[2]. 因此其治理方法受到越来越多的关注. 在诸多处理方法中, 催化燃烧法具有消除温度低、能耗少、处理工艺简单及废气消除率高等优点, 是处理 DCM 最有效的方法之一^[1].

目前, 用于二氯甲烷催化燃烧的催化剂体系大致可分为贵金属^[3]和非贵金属^[4]两类. 贵金属催化剂是低温催化燃烧的最常用的催化剂, 具有很高的催化活性和良好的抗硫性, 但在反应过程中容易中毒导致失活, 而且价格昂贵. 非贵金属催化剂主要有钙钛矿型, 尖晶石型以及复合氧化物催化剂等, 成本低廉, 而且表现出很好的催化性能. 比如钙钛矿型催化剂高温热稳定性良好^[5], 尖晶石型催化剂具有优良的低温活性^[6], 但是不足之处在于催化活性相对较低且起燃温度较高. 如能克服以上问题, 非贵金属体系将为实际工业化应用方面提供很大帮助. 其中研究较多的是 Mn, Co, Cr, Ce 等过渡金属

氧化物, 价格低廉, 其中 Cr 氧化物对含氯 CVOCs 具有较好的催化燃烧活性, 且选择性较高, 副产物较少^[7]. 例如, Kang 等^[8]制备了一系列不同载体结构的 CrO_x/C 体系, 用来催化氧化 CH_2Cl_2 , 发现大量的 Cr 基催化剂对 CVOCs 催化氧化有极高的活性, 并且很少会失活. 同样对 CVOCs 催化氧化有良好的活性的还有尖晶石型复合金属氧化物. Kim 等^[9]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. 刘景弟等^[10]采用共沉淀法在不同焙烧温度下制备一系列尖晶石 $CoCr_2O_4$ 催化剂并测试其对 CH_2Cl_2 催化燃烧性能, 发现经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂因其较高的表面酸量 ($0.46\text{ mmol}\cdot\text{gcat}^{-1}$) 和较高的表面吸附氧浓度 ($O_{\text{ads}}/O_{\text{lat}}=0.55$) 故而具有最佳的催化活性.

从以上文献报道可以看出, 非贵金属催化剂在 DCM 的催化燃烧上具有很好的应用潜力. 尤其是尖晶石结构催化剂具有结构稳定, 催化活性高等优点. 根据文献报道, 尖晶石结构氧化物(化学结构通式为 AB_2O_4)中, B 位离子占据晶体中八面体位且暴露于晶体表面, 从而被认为是催化活性中

收稿日期: 2016-07-20; 修回日期: 2016-08-30.

基金项目: 国家自然科学基金(21173195)(Nation Science Foundation of China (21173195)).

作者简介: 张婷婷(1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事绿色催化研究(Zhang Tingting (1993-), female, Master Degree Candidate, Majored in green catalysis).

* 通讯联系人, E-mail: jiqinglu@zjnu.cn.

心^[11]. 在过去的作品中^[8,12-13], 我们系统研究了 $CoCr_2O_4$ 尖晶石氧化物的结构特性与 DCM 催化燃烧性能的关系, 发现 B 位离子 Cr 物种对催化性能有重要影响. 但不同 B 位离子的影响尚未进行系统性研究, 因此我们尝试进一步拓展尖晶石氧化物的种类 (尤其是 B 位离子) 对催化剂结构特性以及 DCM 催化燃烧性能的影响. 我们采用溶胶凝胶法制备了 3 种含锌尖晶石催化剂 ZnM_2O_4 ($M=Cr, Al, Fe$), 详细表征了它们的结构特点以及对 DCM 催化燃烧的反应性能, 并进行了构效关联.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

$ZnCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 尖晶石催化剂通过溶胶凝胶法制备. 具体方法如下: 以柠檬酸 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (国药, AR, 99%) 为络合剂, 将 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (国药, AR, 99%) 和 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (国药, AR, 99%) 或 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (国药, AR, 99%), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (国药, AR, 99%) 以摩尔比为 1:2 混合溶解于蒸馏水中, 然后加入柠檬酸 (柠檬酸与总的金属离子摩尔比为 2:1). 溶液在 90 °C 水浴搅拌至凝胶状, 180 °C 发泡干燥 3 h, 研磨, 在 600 °C 的空气气氛下焙烧 4 h, 得到最终的催化剂, 分别命名为 $ZnCr_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$.

1.2 催化剂表征

催化剂的比表面积是通过物理吸附仪 (Quanta chrome Autosorb-1) 测定的, 77 K 吸附 N_2 , 催化剂在真空 120 °C 条件下预处理 6 h.

X-射线粉末衍射 (XRD) 实验在 PANalytical X'Pert PRO MPD PW 3040/60 型 X 射线衍射仪上进行. 用 Cu K α 为光源, 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 $10^\circ \sim 110^\circ$, 扫描速度是 $0.15^\circ s^{-1}$, 催化剂物相分析采用 MDI Jade 软件用 Rietveld 方法拟合得到.

催化剂的氧化还原性由氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 实验来测试. 首先将 30 mg 催化剂用高纯 N_2 ($30 mL \cdot min^{-1}$) 在 300 °C 的条件下预处理 30 min, 之后冷却至 50 °C, 切换至 $H_2(5\%) - N_2(95\%)$ 混合气 ($30 mL \cdot min^{-1}$), 以 $10^\circ C \cdot min^{-1}$ 的升温速率从 50 °C 升至 860 °C, 氢气的浓度变化由气相色谱热导池检测器测定. H_2 实际消耗量用一定质量的 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, 首先将 300 mg 催化剂用高纯 N_2 ($30 mL \cdot min^{-1}$) 在 300 °C 的条件下预处理 30 min, 之后冷却至 50 °C 吸附 NH_3 30 min ($30 mL \cdot min^{-1}$), 然后升至 80 °C 通 N_2 ($30 mL \cdot min^{-1}$) 吹扫 30 min, 用来除去物理吸附的 NH_3 . 然后再以 $10^\circ C \cdot min^{-1}$ 的升温速率由 80 °C 升至 840 °C, NH_3 在升温过程中的脱附信号由气相色谱热导池检测器进行检测.

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 K α 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 1s = 284.6 eV, 表面元素的分析采用 XPSPEAK41 软件进行分峰拟合.

1.3 催化氧化 CH_2Cl_2 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. 将催化剂压片过筛后选取 0.450 ~ 0.280 mm 的颗粒, 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, 外径为 20 mm) 中, 将热电偶插入催化剂床层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 $10^\circ C \cdot min^{-1}$ 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 $0.1\ mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液来吸收.

2 结果与讨论

所制备的 $ZnCr_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ 及催化剂比表面积分别为 25.9, 18.0 和 $32.9\ m^2\ g^{-1}$. 图 1 是 3 种催化剂的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 催化剂的衍射峰与 3 种物质的标准卡片的谱峰相吻合, 说明 3 种物质均为纯相.

3 种催化剂中各元素的化学状态和表面组成通过 XPS 进行鉴定, 结果如图 2 和 3 所示. 图 2a 是 O 元素的 1s 图谱. 从图中可以看出, O 元素谱图可分为 529.7 和 531.5 eV 两个谱峰, 可分别归属为晶格氧 (O_{lat}) 和吸附氧 (O_{ads}) 物种. 其中, 吸附氧是由表

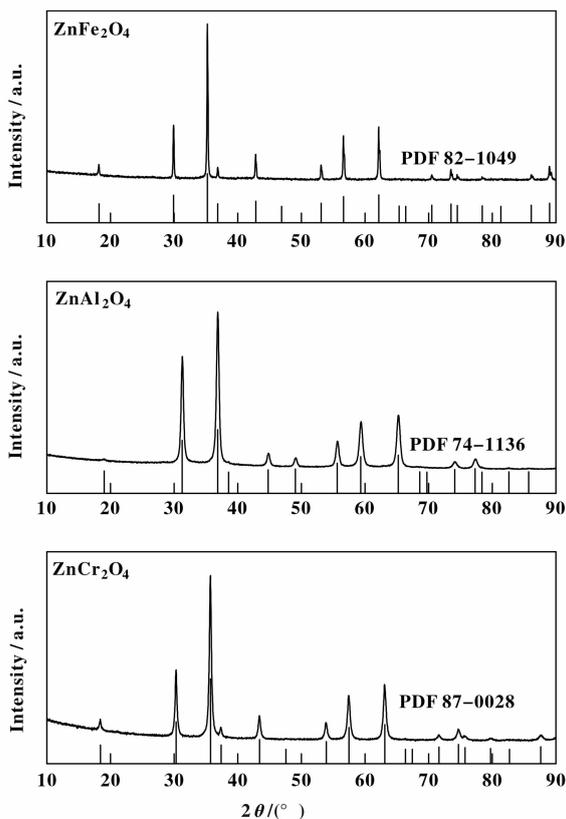


图1 3种催化剂的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of three catalysts

面存在的化学吸附氧和羟基等组成^[14];而晶格氧物种是由于样品中O离子的存在.图2b是各样品的Zn 2p_{3/2}谱图.该谱图也可分为两个峰.其中,低结合能处(1 021.2 ~ 1 022.3 eV)的谱峰可归属于占据四面体位的Zn²⁺,而高结合能处(1 023.1 ~ 1 024.5 eV)则归属于占据八面体位的Zn²⁺^[15].在尖晶石结构化学物中(结构通式为AB₂O₄),A位离子一般为四面体结构,而B位离子通常为八面体结构.因此,在ZnM₂O₄尖晶石结构中,Zn离子绝大部分为四面体结构,但也有少数Zn离子可占据八面体位(B位).类似的情况在CoCr₂O₄尖晶石中也同样存在^[11].此外,可以看到3个样品中Zn离子的结合能差异较大,说明Zn离子的配位环境在3个样品中存在较大差异.

图3是3个样品中B位离子(Cr, Al和Fe)的XPS谱图.ZnCr₂O₄中Cr 2p_{3/2}谱峰可拟合为结合能575.3, 576.4和578.2 eV的3个峰,分别归属于Cr(OH)₃或Cr₂O₃^[11],Cr³⁺(占据八面体中心)^[9, 16]和Cr⁶⁺^[17].Sloczynski等^[18]认为Cr⁶⁺只会在CoCr₂O₄表面富集,体相中没有Cr⁶⁺.ZnAl₂O₄中Al 2p_{3/2}可拟合为结合能74.1和76.4 eV两个谱峰.其中,74.1 eV处谱峰可归属于占据四面体位

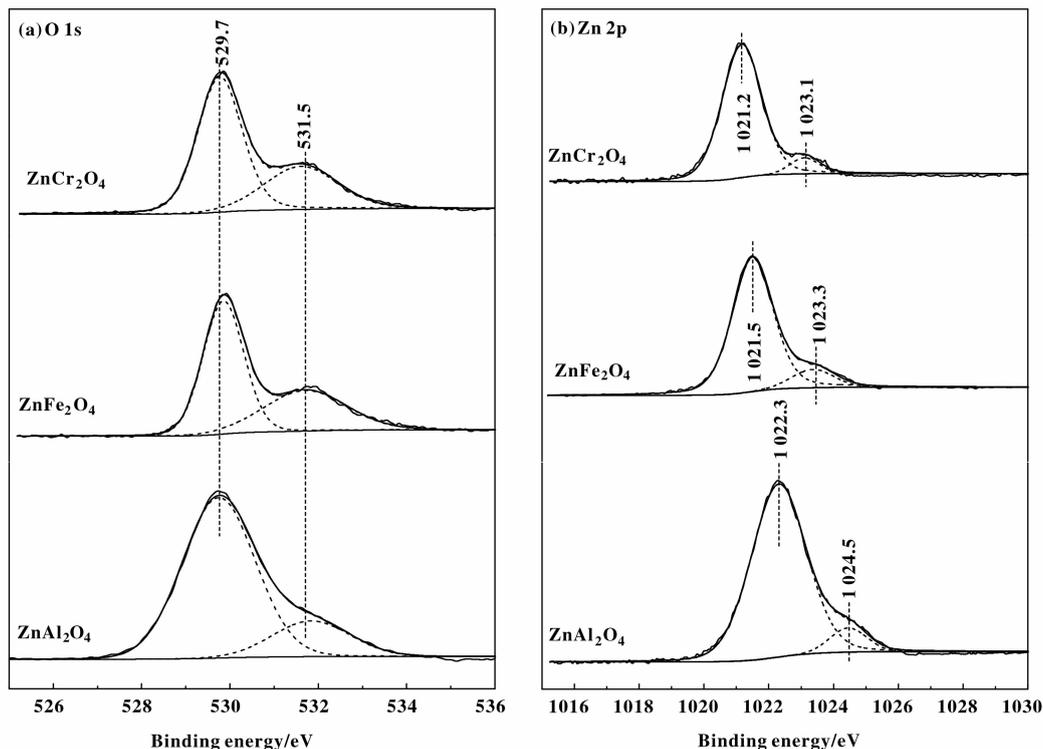


图2 催化剂中O1s和Zn2p的XPS图谱

Fig. 2 Zn 2p and O1s XPS spectra of spinel catalysts

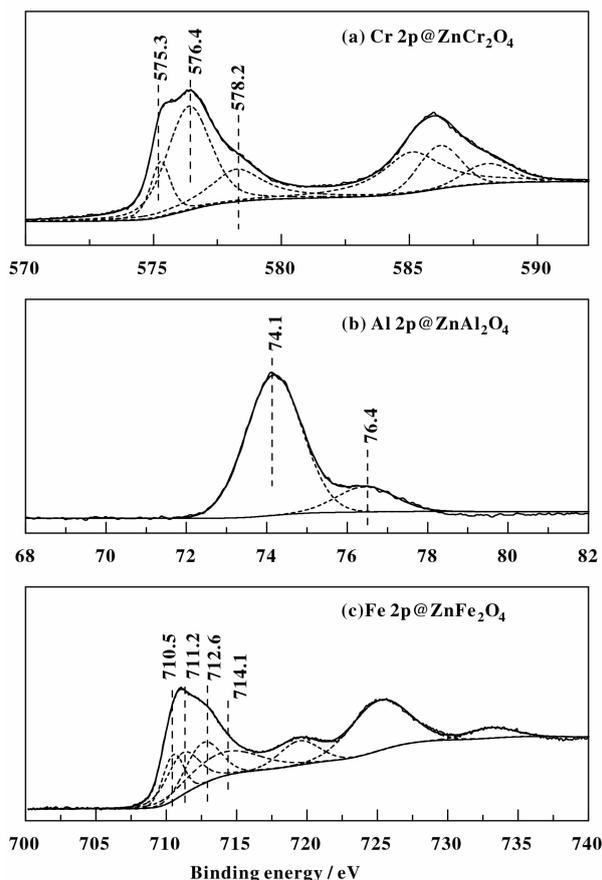


图3 (a) $ZnCr_2O_4$ 催化剂中 Cr 2p 的 XPS 图谱;

(b) $ZnAl_2O_4$ 催化剂中 Al 2p XPS 图谱;

(c) $ZnFe_2O_4$ 中 Fe 2p 的 XPS 图谱

Fig. 3 (a) Cr 2p XPS spectra of $ZnCr_2O_4$ catalyst;

(b) Al 2p XPS spectra of $ZnAl_2O_4$ catalyst;

(c) Fe 2p XPS spectra of $ZnFe_2O_4$ catalyst

的 Al^{3+} ; 而 76.4 eV 处谱峰归属于占据八面体位的 Al^{3+} [19]. $ZnFe_2O_4$ 中 Fe 2p_{3/2} 谱峰较为复杂. 根据文献, Fe 2p_{3/2} 的峰分为 4 个, 710.5 eV 是 Fe^{2+} 的结合能, 711.2, 712.6 和 714.1 eV 则是 Fe^{3+} 的结合能, 725.1 eV 处谱峰归属于 Fe 2p_{1/2}, 而 719.4 和 733.1 eV 处谱峰则为卫星峰[20-21]. 由文献可知, 711.2 eV 归属于晶格 Fe^{3+} 物种, 712.6 eV 归属于 $ZnFe_2O_4$ 中的 Fe^{3+} , 714.1 eV 则为表面 Fe^{3+} 物种[22-23].

表 1 归纳了各催化剂中各种元素的表面比例. 其中四面体位的 Zn (Zn_{tetra}) 离子占 Zn 总量的 90% 左右, 说明绝大部分 Zn 离子占据了尖晶石结构中的 A 位, 与文献报道吻合. 而各催化剂中 B 位离子与 Zn 离子总量比为 1.47 ~ 1.77, 接近其体相比例

(2 : 1), 说明这些催化剂中元素分布均匀. 但在有的文献中报道 B 位离子容易在表面富集[24], 这可能与催化剂的制备方法以及热处理条件有关.

表 1 3 种催化剂中表面元素组成

Table 1 Surface composition analysis of the catalysts

Catalyst	Surface atomic ratio		
	Zn_{tetra}/Zn_{tot}	M_{tot}/Zn_{tot}	O_{ads}/O_{tot}
$ZnCr_2O_4$	0.92	1.77	0.33
$ZnAl_2O_4$	0.91	1.73	0.24
$ZnFe_2O_4$	0.88	1.47	0.30

催化剂的表面酸性通过 NH_3 -TPD 手段进行测试, 其结果见图 4, 3 个样品出现了不同温度的 NH_3 脱附峰, 表明样品中有不同性质的酸性位存在. 其中, $ZnAl_2O_4$ 催化剂强酸中心峰(483 °C)面积很大,

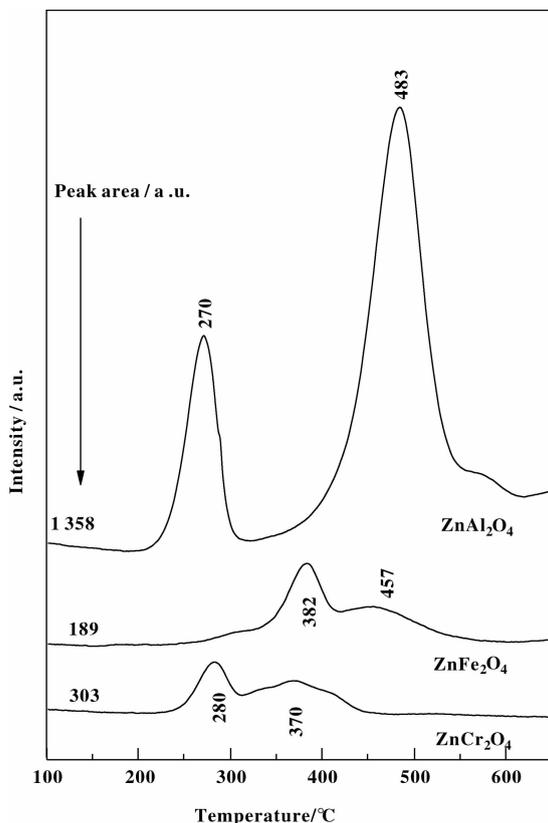


图 4 催化剂的 NH_3 -TPD 图谱

Fig. 4 NH_3 -TPD profiles of various catalysts

另一峰(270 °C)面积也大, 表明该催化剂酸强度大, 表面酸性也大. 而 $ZnCr_2O_4$ 及 $ZnFe_2O_4$ 在 250 ~ 500 °C 均有 2 个峰出现, 面积均较小, 且比较相近,

说明这两种催化剂的中等强度酸性较小. 从脱附峰的位置来看, ZnCr_2O_4 和 ZnAl_2O_4 中存在酸强度较弱的酸中心(低温脱附峰); 而 ZnFe_2O_4 中的酸性位强度较大(脱附温度较高). 此外, 从脱附峰的积分面积明显可以看出 ZnAl_2O_4 样品的酸量最大(最大峰面积); 而 ZnFe_2O_4 样品酸量与 ZnCr_2O_4 相近.

催化剂的氧化还原性由 H_2 -TPR 表征测得, 结果如图 5 所示. ZnAl_2O_4 样品在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 处开始被还原, 其耗氢量为 $0.08\text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$. ZnCr_2O_4 样品则在 $195\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现还原峰, 可归属于样品中表面 Cr^{6+} 到 Cr^{3+} 的还原^[10], 其耗氢量为 $0.14\text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$. 而 ZnFe_2O_4 样品在 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内出现两个重合的强还原峰, 可归属于 $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^0$ 的还原^[20].

图 6 是各催化剂的活性图和 CH_3Cl 的选择性. 由图 6a 可知, 催化剂活性依次为 $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 > \text{ZnAl}_2\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4$. 其 T_{50} (转化率为 50% 时所需的反应温度) 分别为 $277, 364$ 和 $392\text{ }^\circ\text{C}$. ZnCr_2O_4 催化剂的活性与我们前期工作中 CoCr_2O_4 尖晶石催化剂类似^[10] (经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的 CoCr_2O_4 催化剂上在完全相同反

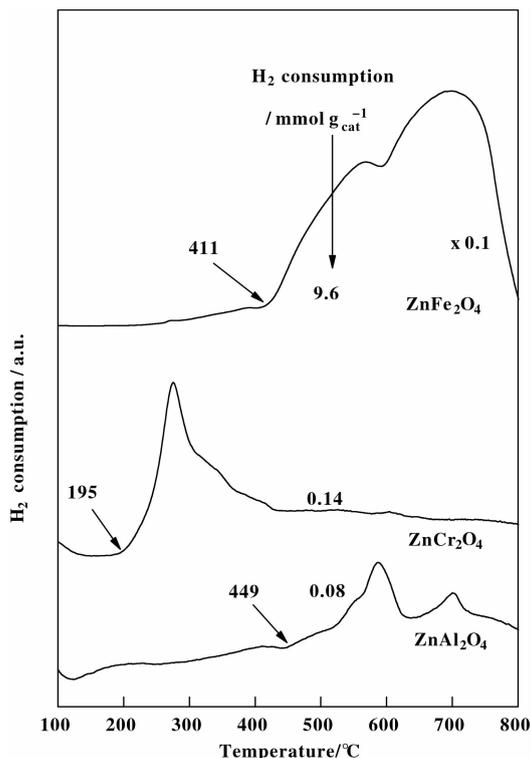


图 5 催化剂的 H_2 -TPR 及 α 峰面积

Fig. 5 H_2 -TPR profiles of various catalysts

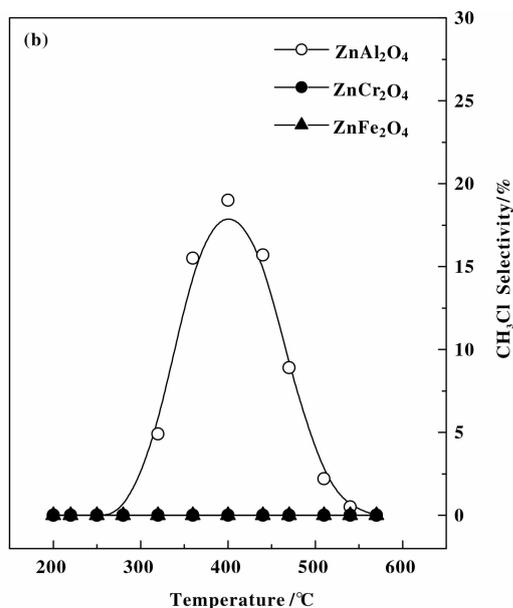
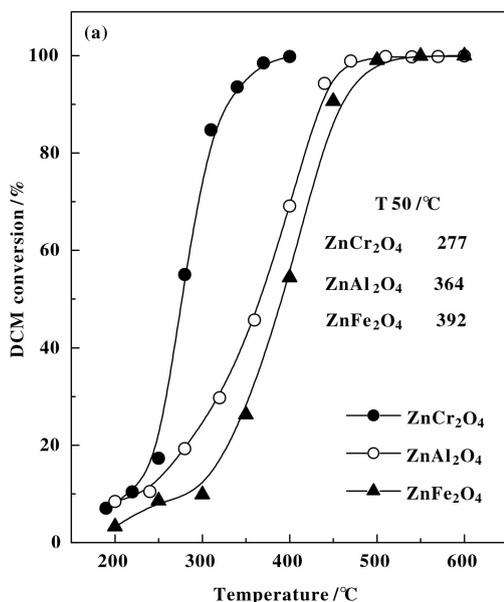


图 6 3 个催化剂上 DCM 的 a) 催化活性以及 b) 一氯甲烷的选择性

Fig. 6 a) Light-off curves of CH_2Cl_2 oxidation over three spinel catalysts and b) selectivity of CH_3Cl

应条件下 T_{50} 为 $259\text{ }^\circ\text{C}$), 进一步验证了 B 位离子在催化反应中起到了决定性作用, 而 A 位离子似乎影响不大. 但该 ZnCr_2O_4 催化剂与采用共沉淀法制

备的 CoCr_2O_4 催化剂相比则活性略低 (T_{50} 为 $210\text{ }^\circ\text{C}$)^[11], 说明制备方法影响催化剂的结构特性. 此外特别需要指出的是, 对于 CVOCs 的催化燃烧, 必

须注意产物的选择性, 即产物中不能含有其他有机副产物, 因为这类副产物往往具有较高毒性. 在我们考察的 3 种催化剂中, $ZnCr_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 催化剂上均无有机副产物生成, 其最终产物为 CO_2 , H_2O 以及 HCl/Cl_2 ; 而 $ZnAl_2O_4$ 催化剂上在反应温度为 $300 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 区间内, 有少量一氯甲烷生成. 这是由于 DCM 容易在 Al_2O_3 表面发生歧化反应引起的^[25].

由于这 3 个催化剂的比表面积各不相同, 因此为了更加直观的比较其催化活性, 我们计算了催化剂在 $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的面积比速率, 如图 7 所示. 从图中可以看出, $ZnCr_2O_4$ 在 $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的面积比速率为 $3.8 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, 远高于 $ZnFe_2O_4$ 和 $ZnAl_2O_4$ 的催化剂上的速率 (约为 $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$), 进一步表明 $ZnCr_2O_4$ 具有更高的催化活性.

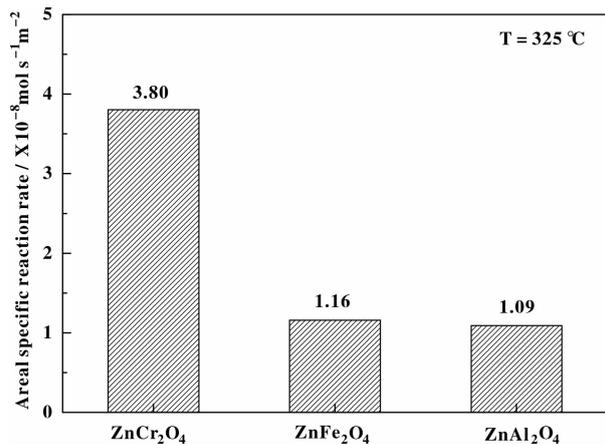


图 7 3 个催化剂上反应温度 $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的面积比速率

Fig. 7 Areal specific reaction rates of various catalysts

CVOCs 氧化催化剂的反应性能主要受到催化剂表面酸性和氧化还原性两个因素的协同作用^[26]. 其中, 表面酸性位主要提供 CVOC 分子在催化剂表面的吸附和活化, 而氧化还原性主要控制反应中氧物种的活化. 通过 NH_3 -TPD (图 4) 和 H_2 -TPR (图 5) 结果得知, $ZnAl_2O_4$ 的表面酸性位最多 (酸量最大), 但其氧化还原性能最弱; $ZnFe_2O_4$ 催化剂的表面酸量最低而氧化还原性最高 (但低温还原性能很弱). 而 $ZnCr_2O_4$ 尽管具有中等的表面酸量, 但其具有最强的低温氧化还原性能. 因此, 综合上述两个因素, $ZnCr_2O_4$ 的反应性能最佳. 这进一步证明了表面酸性和催化剂氧化还原性的协同作用. 此外, 我们的实验结果也表明, 这两种因素中, 催化剂的低温氧化还原能力对反应性能可能起到了更重

要的作用.

3 结论

我们在 3 种 ZnM_2O_4 尖晶石氧化物上进行了 DCM 催化燃烧的性能对比. 实验结果发现, 反应性能受到催化剂表面酸性和氧化还原性能的共同作用. 其中, $ZnCr_2O_4$ 催化剂具有较小的中等酸强度的表面酸性和最佳的低温还原性能, 因此在反应中表现出最佳性能.

参考文献:

- [1] Wang Hai-ling (王海林), Zhang Guo-ning (张国宁), Nie Lei (聂磊), *et al.* Study on control and management for industrial volatile organic compounds (VOCS) in China (我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究) [J]. *Environ Sci (环境科学)*, 2011, **32**(12): 3462-3468.
- [2] Pitkääho S, Ojala S, Maunula T, *et al.* Oxidation of dichloromethane and perchloroethylene as single compounds and in mixtures [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **102**(3): 395-403.
- [3] López-Fonseca R, Gutiérrez-Ortiz J I, González-Velasco J R. Noble metal loaded zeolites for the catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons [J]. *React Kinet Catal Lett*, 2005, **86**(1): 127-133.
- [4] Li Wei-bin (黎维彬), Gong Hao (龚浩). Removing VOCs catalytic combustion pollutants latest developments (催化燃烧去除 VOCs 污染物的最新进展) [J]. *Acta Physico-Chim Sin (物理化学学报)*, 2010, **26**(4): 885-894.
- [5] 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.
- [6] Yang Yu-xia (杨玉霞), Sun Kun-peng (孙鲲鹏), Qiu Yan-ming (丘彦明), *et al.* On ferrite catalyst catalytic combustion of ethanol (铁酸盐催化剂上乙醇的催化燃烧) [J]. *J Mol Catal (China) (分子催化)*, 2005, **19**(6): 34-38.
- [7] Pan Hong-yan (潘红艳), Zhang Yu (张煜), Lin Qian (林倩), *et al.* Advances in catalytic combustion of VOCs non-precious metal catalyst (催化燃烧 VOCs 用非贵金属催化剂研究进展) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2011, **30**(8): 1726-1748.

- [8] Kang M, Lee C H. Methylene chloride oxidation on oxidative carbon-supported chromium oxide catalyst[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2004, **266**(2): 163-172.
- [9] 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.
- [10] Liu Jing-di (刘景弟), Chen Jia-xi (陈家喜), Zhang Ting-ting (张婷婷), *et al.* Highly active spinel type CoCr_2O_4 catalysts for dichloromethane combustion (尖晶石型 CoCr_2O_4 催化剂上二氯甲烷高效催化燃烧)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 123-130.
- [11] a. Jacobs J P, Maltha A, Reintjes J R H, *et al.* The surface of catalytically active spinels[J]. *J Catal*, 1994, **147**(1): 294-300.
b. He Run-xia (何润霞), Zhi Ke-duan (智科端), Wang Bin (王斌), *et al.* Influence of copper-manganese salt precursors on catalytic performance of copper-manganese catalysts for water-gas shift reaction (铜锰盐前驱体对铜锰催化剂变换反应性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 534-544.
c. Wang Jian (王建), Dou Zhe (窦喆), Pan Yan-fei (潘燕飞), *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ mixed oxides and modified catalysts- $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 复合氧化物及改性催化剂催化分解 N_2O [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 246-255.
- [12] Yu Wang, Ai-Ping Jia, Meng-Fei Luo, *et al.* Highly active spinel type CoCr_2O_4 catalysts for dichloromethane oxidation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **165**: 477-486.
- [13] Jing-Di Liu, Ting-Ting Zhang, Ai-Pin Jia, *et al.* The effect of microstructural properties of CoCr_2O_4 spinel oxides on Catalytic combustion of dichloromethane[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, **369**: 58-66.
- [14] 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 pyrochromite MgCr_2O_4 [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2010, **375**(1): 101-106.
- [15] Long Chen, Wei Ma, Jiangdong Dai, *et al.* Facile synthesis of highly efficient graphitic- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ heterostructures enhanced visible-light photocatalysis for spiramycin Degradation[J]. *J Photochem Photobio A: Chem*, 2016, **328**: 24-32.
- [16] Xie X, Li Y, Liu Z Q, *et al.* Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co_3O_4 nanorods[J]. *Nature*, 2009, **458**: 746-749.
- [17] Li Zhang, Jianhui Yan, Minjie Zhou, *et al.* Fabrication and photocatalytic properties of spheres-in-spheres $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ composite hollow microspheres[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, **268**(268): 237-245.
- [18] Chen J, Zhang X, Arandiyana H, *et al.* Low temperature complete combustion of methane over cobalt chromium oxides catalysts[J]. *Catal Today*, 2013, **201**: 12-18.
- [19] Cabello G, Lillo L, Caro C, *et al.* A photochemical proposal for the preparation of ZnAl_2O_4 and MgAl_2O_4 thin films from b-diketonate complex precursors[J]. *Mater Res Bull*, 2016, **77**: 212-220.
- [20] Xiaojuan Chen, Youzhi Dai, Jing Guo, *et al.* Synthesis of micro-nano $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ with different organic additives and its enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Mater Sci Semiconduct Process*, 2016, **41**: 335-342.
- [21] Lichen Wu, Ting Wu, Minglei Mao, *et al.* Electrospinning synthesis of Ni, Fe, Co doped ultrafine- $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ nanofibers and their properties for lithium ion storage [J]. *Electrochim Acta*, 2016, **194**: 357-366.
- [22] Liqin Guo, Feng Chen, Xiangqun Fan, *et al.* S-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **96**(1/2): 162-168.
- [23] Shiyao Cao, Xiaoqin Yan, Zhuo Kang, *et al.* Band alignment engineering for improved performance and stability of ZnFe_2O_4 modified CdS/ZnO nanostructured photoanode for PEC water Splitting [J]. *Nano Energy*, 2016, **24**: 25-31.
- [24] Sylwia Hull, Janusz Trawczynski. Steam reforming of ethanol on zinc containing catalysts with spinel structure[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2014, **39**(9): 4259-4265.
- [25] Maupin I, Pinard L, Mijoin J, *et al.* Bifunctional mechanism of dichloromethane oxidation over $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$; CH_2Cl_2 disproportionation over alumina and oxidation over platinum[J]. *J Catal*, 2012, **291**(7): 104-109.
- [26] Yu Wang, Huan-Huan Liu, Shu-Yuan Wang, *et al.* Remarkable enhancement of dichloromethane oxidation over potassium-promoted $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. *J Catal*, 2014, **311**(3): 314-324.

Zinc Spinel Type ZnM_2O_4 ($M = Cr, Al, Fe$) Catalysts for Dichloromethane Combustion

ZHANG ting-ting, CHEN Jia-xi, LIU Jing-di, 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 zinc spinel type ZnM_2O_4 ($M = Cr, Al, Fe$) catalysts were prepared by a sol-gel method, which were characterized by XRD, H_2 -TPR, NH_3 -TPD and XPS. techniques and tested for catalytic combustion performance of dichloromethylene. It was found that the prepared catalysts were active for the reaction, with the $Zn-Cr_2O_4$ oxide possessing the highest activity. The characterization results showed that the catalytic performance of the catalyst was governed synergistically by surface acidity and reducibility. The $ZnCr_2O_4$ spinel catalyst had low surface acidity of moderate acid strength and the best low temperature reducibility, and therefore the best performance.

Key words: sol-gel method; spinel type catalysts; dichloromethylene; catalytic combustion

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.