

一步固相合成铈钴固溶体低温催化氧化甲苯

刘毓炜¹, 周兵¹, 刘敬印^{1,2}, 刘立忠^{1,2*}

¹南通大学化学化工学院, 江苏 南通

²南通大学-云汇科技环境科学联合研发中心, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月22日; 录用日期: 2022年8月15日; 发布日期: 2022年8月24日

摘要

将硝酸铈、硝酸钴和柠檬酸以固体形式进行混合, 无需添加任何溶剂, 直接通过程序升温焙烧制备一系列不同Ce/Co比的 $\gamma\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ ($\gamma = 6, 5, 4, 3$; 记作 $6\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$, $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$, $4\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$, $3\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$) 固溶体催化剂, 并以甲苯作为模拟挥发性有机化合物(VOC), 评估了不同固溶体催化性能。X射线衍射(XRD)测试表明复合催化剂的晶体结构出现明显松弛畸变。程序升温氢气还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)测试表明复合后的催化剂晶格氧的可迁移性变得到很大改善。在所有固溶体催化剂中, $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 取得了最好的最低的甲苯总氧化表观活化能 $93.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和二氧化碳收率表观活化能 $111.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其甲苯总氧化和二氧化碳收率的 $T_{90\%}$ 可低至 206°C 和 207°C 。此外, 也探讨了水蒸汽含量及空速对催化剂稳定性的影响。

关键词

固相合成, 催化氧化, VOC, 固溶体

One-Step Solid-Phase Synthesis of Ce-Co Solid Solution for Low-Temperature Catalytic Oxidation of Toluene

Yuwei Liu¹, Bing Zhou¹, Jingyin Liu^{1,2}, Lizhong Liu^{1,2*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

²Nantong University-Yunhui Technology Environmental Science Joint R&D Center, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 22nd, 2022; accepted: Aug. 15th, 2022; published: Aug. 24th, 2022

Abstract

A series of $\gamma\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ ($\gamma = 6, 5, 4, 3$; denoted as $6\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$, $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$, $4\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$, and $3\text{CoO}_x\text{-}$

*通讯作者。

CeO_y) were directly prepared by temperature-programmed calcination, wherein the cerium nitrate, cobalt nitrate and citric acid were mixed by solid form and no need to add any solvent. Toluene was used as a simulated volatile organic compound (VOC) to evaluate the catalytic performance of catalysts. X-ray diffraction (XRD) test showed that the crystal structure of the composite showed obvious relaxation distortion. Temperature-programmed hydrogen reduction (H₂-TPR) test showed that the mobility of lattice oxygen was greatly improved. Among all, 5CoO_x-CeO_y achieved the lowest apparent activation energy for total toluene oxidation of 93.06 kJ/mol and carbon dioxide yield of 111.62 kJ/mol, which of T_{90%} for total toluene oxidation and carbon dioxide yield can be as low as 206°C and 207°C. In addition, the effects of water vapor content and space velocity on the stability were also investigated.

Keywords

Solid Phase Synthesis, Catalytic Oxidation, VOCs, Solid Solution

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

挥发性有机化合物(VOCs)作为全球型大气污染物是造成城市灰霾、光化学烟雾、大气毒性等复合型大气污染现象的主要推手之一, 给人们的日常生活、健康带来严重影响[1] [2] [3] [4]。催化氧化方法因净化率高、耗能低等优点被认为是净化 VOCs 最有前景的技术之一[5] [6]。催化氧化技术的核心是催化剂。在众多催化剂中, 铈钴复合氧化物已成为人们研究 VOCs 净化的热点材料[7]。氧化铈具有良好的表面碱性、高氧流动性及供氧能力, 适当在氧化钴中加入氧化铈可有效改善催化剂的催化性能, 提高热稳定性[8] [9]。但传统的合成方法常需要多步独立且操作较为复杂耗时, 难以满足工业规模的催化剂用量需求。同时, 异质原子复合如何影响催化剂的晶体结构也有待明确。本文通过简单的一步固相法制备了不同 Ce/Co 比例的固溶体催化剂, 探讨了不同配比铈钴复合对催化剂的结构及可还原性能的影响, 考察了水蒸气含量、反应时间及温度等因素对催化剂催化氧化活性的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验药品

六水合硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O, 分析纯, 艾览(上海)化工科技有限公司), 六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 柠檬酸(C₆H₁₀O₈, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 甲苯(C₇H₈, 分析纯, 西陇科学股份有限公司)。

2.2. 催化剂制备方法

无需添加水等溶剂, 利用柠檬酸的自聚特性直接将固体原料混合加热制备五种 Ce/Co 固溶体催化剂。其中 5CoO_x-CeO_y 固溶体的具体制备方法如下: 按照摩尔比 5:1:9 分别称取 Co(NO₃)₂·6H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O 及柠檬酸进行重复混合。将混合物置于马弗炉中以 5°C/min 升温速率至 450°C 并维持 2 h, 得到 5CoO_x-CeO_y。其他摩尔比 Co-Ce 样品及 CoO_x、CeO_y 制备方法与上述方法类似。

2.3. 催化剂表征

采用 X-ray Diffraction (岛津, XRD-7000) 分析催化剂的晶体结构, 测试条件为: Cu 靶 K α 辐射源($\lambda = 0.15406 \text{ \AA}$), 扫描速度 $2\theta = 2^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10\sim 70^\circ$, 电压 40 kV。采用 AutoChem 化学吸附仪(美国 Micrometitics)检测催化剂的氢气程序升温还原能力(H₂-TPR): 0.05 g 催化剂装入 U 型石英反应管中, 先在 300℃ 下以 50 ml·min⁻¹ 惰性气体 Ar 气流进行吹扫处理 1 h, 待炉温降至室温时, 将进气氛围改为 50 ml·min⁻¹ 5 vol% H₂/Ar 的混合气, 系统稳定后, 以 10℃·min⁻¹ 的升温速率升至 1000℃, H₂ 消耗量通过热导检测器(TCD)检测。

2.4. 催化剂的催化性能测试

将催化剂装入固定床催化反应管中部并固定于管式炉中, 设定管式炉升温至预定值。直接以空气为平衡气体, 通过质量流量计控制系统总气体流量为 100 ml·min⁻¹, 设置空速为 WHSV = 30000 mL·g⁻¹·h⁻¹, 调节进口甲苯浓度约为 1000 ppm。VOC 的转化率(α_{voc})、CO₂ 收率(Y_{CO_2})以及 VOC 总氧化和 CO₂ 产生的表观活化能 $E_a(\text{voc})$ 和 $E_a(\text{CO}_2)$ 采用下列公式进行计算:

$$\alpha_{\text{voc}} = \frac{[\text{C}_x\text{H}_y]_{\text{in}} - [\text{C}_x\text{H}_y]_{\text{out}}}{[\text{C}_x\text{H}_y]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1-1)$$

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{out}} - [\text{CO}_2]_{\text{in}}}{x \cdot [\text{C}_x\text{H}_y]_{\text{in}}} \times 100\% \quad (1-2)$$

$$\ln r_{\text{voc}} = \frac{-E_a(\text{voc})}{RT} + n \cdot \ln [\text{C}_x\text{H}_y]_{\text{in}} + \ln A_{\text{voc}} \quad (1-3)$$

$$\ln r_{\text{CO}_2} = \frac{-E_a(\text{CO}_2)}{RT} + m \cdot \ln [\text{C}_x\text{H}_y]_{\text{in}} + \ln A_{\text{CO}_2} \quad (1-4)$$

式中 $[\text{C}_x\text{H}_y]_{\text{in}}$ 、 $[\text{C}_x\text{H}_y]_{\text{out}}$ 则分别为进出口的 VOC 浓度, 单位为 mol·m⁻³; $[\text{CO}_2]_{\text{in}}$ 和 $[\text{CO}_2]_{\text{out}}$ 表示进出口的 CO₂ 浓度, 单位为 mol·m⁻³; r_{voc} 代表 VOC 的总氧化速率, r_{CO_2} 则为转化为 CO₂ 部分的 VOC 氧化速率(mol·m⁻³·s⁻¹); n 和 m 分别为 VOC 氧化和 CO₂ 收率(矿化部分的 VOC)的表观反应常数; R 为气体常数, T 为热力学温度(K), A 为指前因子。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂结构分析

从图 1 中可以看出, CoO_x 的所有 XRD 衍射峰与 Co₃O₄ 的标准卡片 PDF#43-1003 相对应, CeO_y 的所有衍射峰则与 CeO₂ 的标准卡片 PDF#43-1002 相对应, 这表明当前所制备的 CoO_x 和 CeO_y 样品分为 Co₃O₄ 和 CeO₂。而当将 CoO_x 和 CeO_y 复合后可以看出, 5CoO_x-CeO_y 固溶体催化剂中所有衍射峰峰强均不明显, 且对应于 CeO₂ 和 Co₃O₄ 特征峰的半峰宽显著增大, 表明催化剂晶体结构发生松弛畸变, 这有利于催化剂表面物种发生迁移转化而产生更多的表面活性氧, 促进催化剂对甲苯的催化氧化。

图 2 为 CoO_x、CeO_y 和 5CoO_x-CeO_y 的 H₂-TPR 曲线。对于 CoO_x 催化剂, 337℃ 处的还原峰对应于 Co³⁺ 到 Co²⁺ 的还原, 位于 395℃ 还原峰归属于 Co²⁺ 到 Co⁰ 的还原。而对于 CeO_y 催化剂, 其位于 508 和 727℃ 特征峰则分别对应于 Ce⁴⁺ 到 Ce³⁺ 的转化和 Ce³⁺ 到 Ce²⁺ 的还原[10]。当将两者复合后可发现, 获得的 5CoO_x-CeO_y 所有特征峰均向低温偏移, 尤其是对应于 Co⁴⁺→Co³⁺ 和 Co³⁺→Co²⁺ 的还原峰, 其分别向低温移动了 55 和 51℃。这表明复合催化剂晶格氧的可迁移性变得更好, 也间接表明 5CoO_x-CeO_y 比 CoO_x 和 CeO_y 样品可对甲苯产生更高得催化氧化作用。

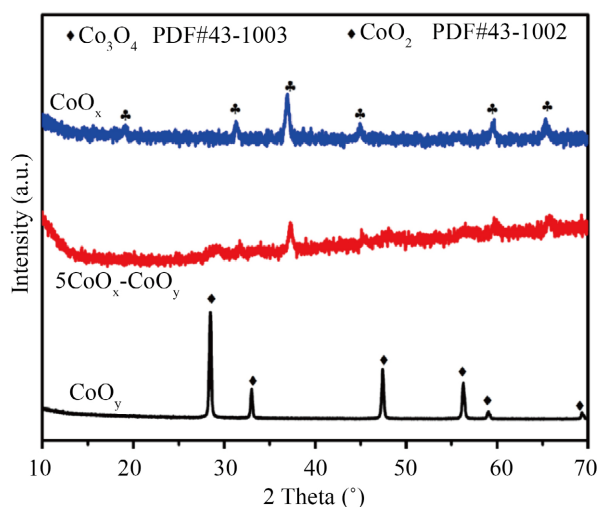


Figure 1. XRD patterns of CoO_x , CeO_y 和 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$

图 1. CoO_x 、 CeO_y 和 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 的 XRD 图

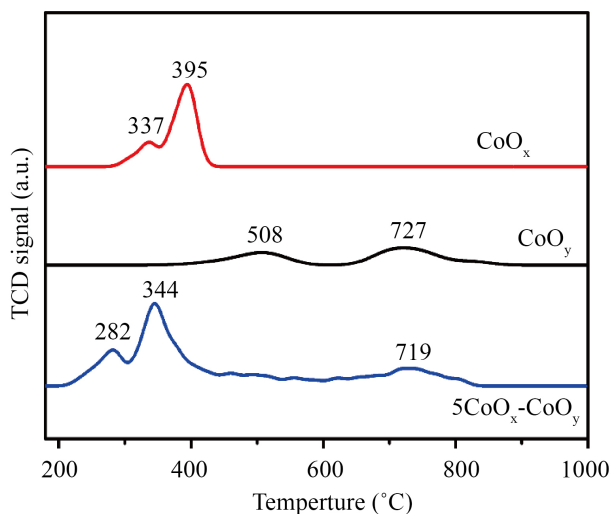


Figure 2. H_2 -TPR of CoO_x , CeO_y 和 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$

图 2. CoO_x 、 CeO_y 和 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 的 H_2 -TPR 图

3.2. 不同 Ce/Co 比对催化活性的影响

从图 3(a)中可以看出各个催化剂催化氧化甲苯的去除率均随着温度的升高而增加,且在反应温度低于 220°C 时, CeO_y 的催化氧化活性明显高于 CoO_x , 但温度进一步提升后, CoO_x 催化氧化活性出现突增并反超 CeO_y 。该现象表明 CoO_x 低温催化氧化活性不足, 但当反应温度越过临界点时, 其表面大量的反应位活性点便被激活。另外, CeO_y 尽管具有比 CoO_x 要好的低温催化氧化活性, 但其活性增势随温度变化却较为缓慢, 显然不利于进一步的工业化应用。当掺入少量铈时, 催化剂($6\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$)的低温催化氧化甲苯活性便得到了大幅增强; 但过量的铈掺杂减少了复合催化剂中钴的含量($3\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$), 不利于复合催化剂中出现更多的反应活性位点。故随着铈含量不断增加, 催化剂低温催化活性呈现先增大后减小的趋势, 不同铈含量掺杂催化剂在 220°C 前呈现的催化氧化效果变化趋势如下: $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y > 4\text{CoO}_x\text{-CeO}_y > 6\text{CoO}_x\text{-CeO}_y > \text{CeO}_y > 3\text{CoO}_x\text{-CeO}_y > \text{CoO}_x$, 其中催化剂 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 获得的低温甲苯氧化

效率最好,说明钴与铈的比例为 5:1 时两种氧化物复合后,催化剂表面可发生低温迁移的活性氧数量最多,有利于甲苯的低温催化氧化。

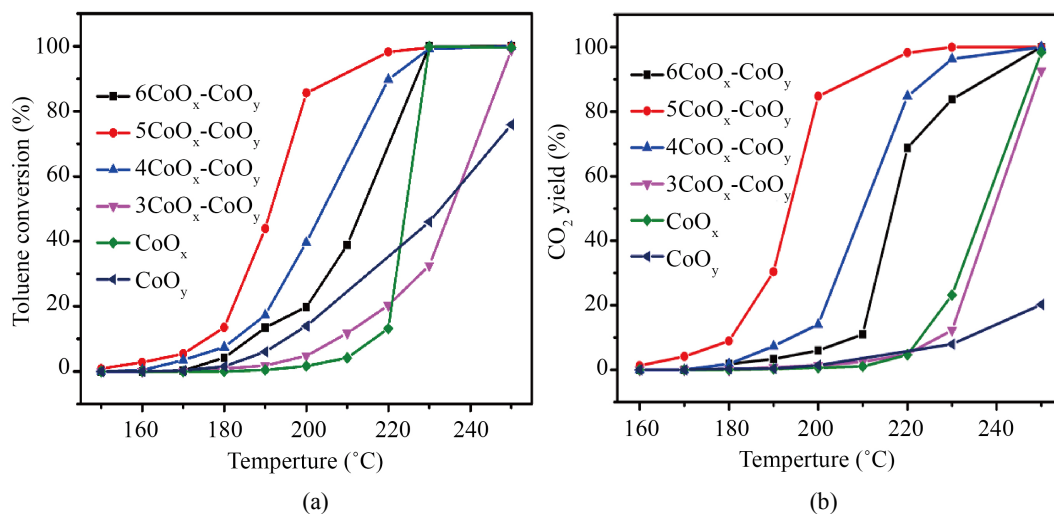


Figure 3. (a) Total conversion of toluene oxidation and (b) carbon dioxide yield over different cerium content catalysts

图 3. 不同铈含量催化剂作用下的甲苯氧化总转化率(a)和(b)二氧化碳收率

图 3(b)为不同铈含量催化剂催化氧化甲苯获得的 CO_2 收率曲线, $6\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 、 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 、 $4\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 、 $3\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 变化趋势与甲苯的催化氧化效率曲线相一致,且 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 催化氧化甲苯所得 CO_2 高低温下均最佳。但 CeO_y 和 $3\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 的 CO_2 收率曲线与其总催化氧化甲苯效率相差较大。前期研究表明,在 VOCs 的催化氧化过程中,由于晶格氧(O^{2-})核外已经带有两个电子趋于饱和状态,其并不具有催化矿化能力,而吸附氧(O^-)核外电子处于缺电子状态,所以 VOCs 矿化为 CO_2 本质上取决于可用的吸附氧含量。因此,氧化铈虽然具有好的储能氧能力,但其主要是以晶格氧形式存在,并没有把自身存储的晶格氧大量转化为可进攻矿化甲苯的表面吸附氧,这也导致了其在等当量的使用下没有较好的矿化效率。相反, CoO_x 在反应温度高于 220°C 后,其 CO_2 收率迅速提升,这表明 CoO_x 表面的晶格氧、氧空位、吸附氧三者之间的协同转化能力远高于 CeO_y 。但从图 3(b)中也可发现在反应温度低于 220°C 时,纯 CoO_x 的低温矿化能力很差,这表明其表面的晶格在该温度范围内很难被激活发生“晶格氧 \rightarrow 吸附氧”之间的转化。所以将 CoO_x 与 CeO_y 复合,可有效将 CeO_y 丰富晶格氧的易迁移性和 CoO_x 快速转移晶格氧为吸附氧化的特性相结合,提升固溶体催化剂的低温矿化能力。

为了进一步考察不同催化剂催化氧化甲苯活性,我们以甲苯总氧化效率达到 50% 和 90% 时的反应温度作为比较参数,如表 1 所示。很明显,每个催化剂的 CO_2 收率温度都要略高于其对甲苯的总氧化转化率,说明该类催化剂在催化氧化过程中存在一定量的副产物。事实上,绝大多数金属氧化物在催化氧化 VOCs 过程中,如果相应反应温度下激活的表面活性氧数量不足以实现有机物的完全矿化,则会造成部分氧化有机中间体在反应系统中的残留[11][12]。

3.3. 催化反应动力学研究

在氧气过量的情况下, VOCs 的氧化反应服从一级动力学机制[13]。根据上文中列出的公式(1~3)和(1~4)可计算出 VOCs 转化率($E_a(\text{voc})$)和 CO_2 产率($E_a(\text{CO}_2)$)的表观活化能值,如图 4(a),图 4(b)所示。甲苯氧化的 $E_a(\text{voc})$ 和 $E_a(\text{CO}_2)$ 值依次递增排序为 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ (93.06 和 $111.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $<$ $4\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$

(153.16 和 173.45 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < $6\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ (162.19 和 181.63 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < $3\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ (197.92 和 211.88 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < CeO_y (221.86 和 260.03 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < CoO_x (270.59 和 281.49 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 可见 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 具有更好的表面晶格氧到吸附氧的转化能力, 使得甲苯在催化剂表面的氧化转化及矿化更容易进行。此外, 对比各个催化剂的 $E_a(\text{voc})$ 值和 $E_a(\text{CO}_2)$ 值可发现两种间存在明显的差值, 即 $E_a(\text{CO}_2) > E_a(\text{voc})$ 。众所周知, 活化能代表了催化剂发生催化反应的难易程度, 活化能越低, 反应越容易发生。甲苯的总催化氧化仅仅需要甲苯侧链上甲基(CH_3)中的 C-H 发生断裂即可表现出甲苯数量的减少, 而甲苯的矿化反应则需要甲苯中的所有 C-H 键均发生断裂并被氧化成 CO_2 , 显然甲苯发生矿化反应时需要消耗更多的能量 [14]。

Table 1. Comparison of catalytic activities over different catalysts

表 1. 不同催化剂的催化活性比较

Samples	Toluene conversion		CO_2 yield	
	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$	$T_{90\%}/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$	$T_{90\%}/^\circ\text{C}$
$6\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$	214	227	217	237
$5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$	191	206	194	207
$4\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$	204	220	210	224
$3\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$	235	247	240	249
CoO_x	224	229	237	248
CeO_y	233	>250	>250	>250

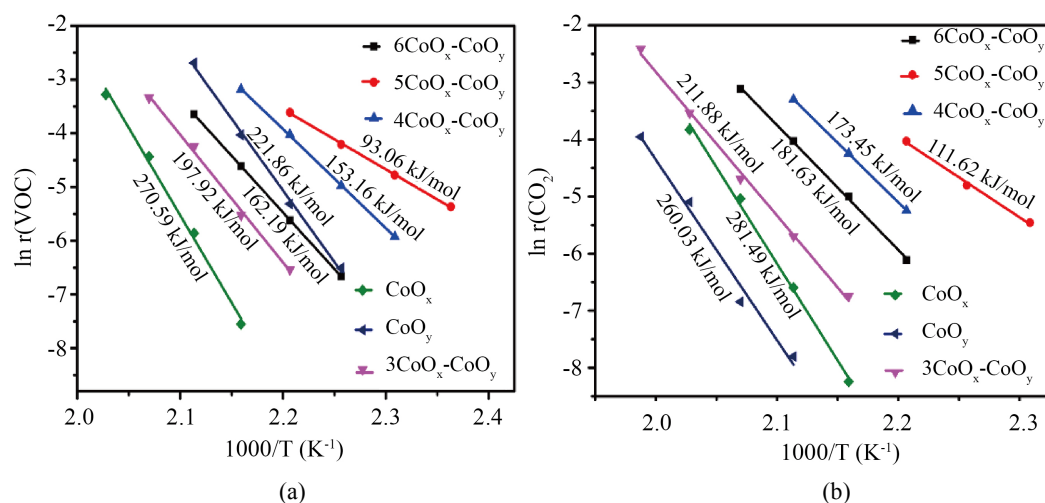


Figure 4. Kinetic fit curve of total catalytic oxidation of toluene (a) and CO_2 yield (b)

图 4. (a) 总催化氧化甲苯的动力学曲线和(b)二氧化碳收率的动力学曲线

3.4. 水蒸气对催化反应活性的影响

从图 5 可以看出, 随着水蒸气路流量占比的不断增大, 甲苯的总氧化效率几乎不变, 而甲苯的矿化率却出现持续的衰减。该现象主要与甲苯氧化与矿化的耗氧情况有关。甲苯发生总氧化反应仅需要发生第一步甲基氧化, 其消耗的氧气量很少, 当前反应气氛含氧量的下降不足以对其氧化反应产生明显影响。甲苯矿化一般存在如下多步降解过程 [15] [16] [17]: 甲苯 \rightarrow 苯甲醇 \rightarrow 苯甲醛 \rightarrow 苯甲酸 \rightarrow \dots \rightarrow 二氧化碳。

多步反应需要消耗更多的氧，氧气占比的减少显然会影响矿化效果。同时该段范围内转化率不变而 CO_2 收率减少，也说明水蒸气的增加会造成催化反应中间体不能及时被进一步氧化，导致反应尾气中出现副产物(如苯甲醛、苯甲酸等)。

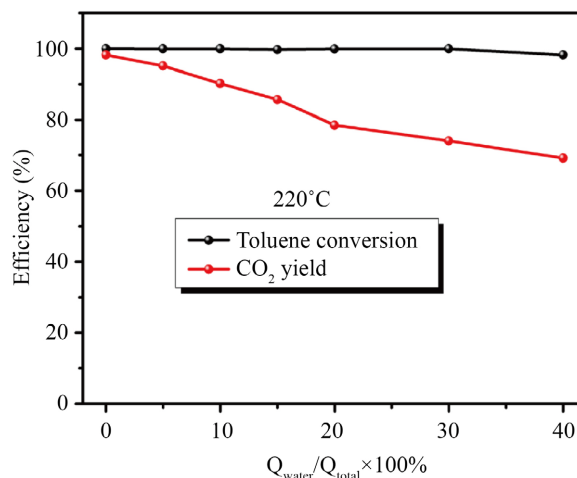


Figure 5. Effect of water vapor on the catalytic activity of $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$

图 5. 不同水蒸气对 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 催化剂催化活性的影响

3.5. 空速对催化反应活性的影响

图 6 为不同空速下 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 催化氧化甲苯转化率和 CO_2 收率变化曲线。从该图中可以看出，在 $30000\sim 60000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 空速值 WHSV 范围内， $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 催化氧化甲苯的转化率和其 CO_2 收率都表现出降低趋势。在反应温度为 220°C 且氧含量过量状态下，单位时间内催化剂表面产生的活性氧数量几乎维持恒定值，而高空速却增加了单位时间内催化剂表面甲苯含量，增加了催化剂表面活性氧对甲苯分子的氧化负担，导致其甲苯氧化转化和其二氧化碳收率值出现下降趋势。此外，从图中也可发现空速低于 $30000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 时，在 220°C 的反应温度下，甲苯氧化转化率和二氧化碳收率值几乎都为 100%，说明此时催化剂表面产生的活性氧数量对于甲苯矿化已足量。

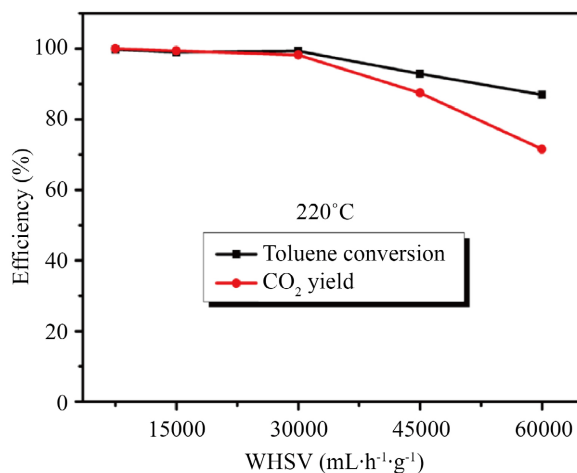


Figure 6. Effect of WHSV on the catalytic activity of $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$

图 6. 空速对 $5\text{CoO}_x\text{-CeO}_y$ 催化剂催化活性的影响

4. 结论

本文通过将硝酸铈、硝酸钴及柠檬酸固态原料直接混合, 利用柠檬酸的受热自聚特性, 直接合成了不同比例的铈钴固溶体催化剂。以甲苯作为 VOCs 模拟污染物, 探讨了钴、铈不同配比对催化剂催化甲苯活性的影响。研究表明, CeO_y 和 CoO_x 的复合增强催化剂表面氧的可迁移性, 提升了催化剂的氧化还原能力。其中 Co 与 Ce 的摩尔比达到 5:1 时, 复合催化剂可取得最佳的低温催化氧化活性和更低的表现活化能值($E_a(\text{VOC}) = 93.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $E_a(\text{CO}_2) = 111.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。此外, 随着水蒸气占比不断增大, 甲苯的总氧化效率和甲苯的矿化率却出现持续的衰减现象。本文也为研究掺杂异质原子提升催化剂催化氧化来自大气中的有机污染提供了思路。

基金项目

江苏省高等学校自然科学研究面上项目(22KJB610022), 江苏省重点研发计划项目(BE2022767)。

参考文献

- [1] He, C., Cheng, J., Zhang, X., *et al.* (2019) Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources. *Chemical Reviews*, **119**, 4471-4568. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>
- [2] Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., *et al.* (2009) Photocatalytic Purification of Volatile Organic Compounds in Indoor Air: A Literature Review. *Atmospheric Environment*, **43**, 2229-2246. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.01.034>
- [3] Li, K., Li, J., Wang, W., *et al.* (2017) Evaluating the Effectiveness of Joint Emission Control Policies on the Reduction of Ambient Vocs: Implications from Observation during the 2014 APEC Summit in Suburban Beijing. *Atmospheric Environment*, **164**, 117-127. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.05.050>
- [4] Feng, J. (2009) Air Pollution in the Last 50 Years—From Local to Global. *Atmospheric Environment*, **43**, 13-22. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.061>
- [5] Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., *et al.* (2015) Low Temperature Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review. *Catalysis Science & Technology*, **5**, 2649-2669. <https://doi.org/10.1039/C4CY01733A>
- [6] Sun, P., Long, Y., Long, Y., *et al.* (2020) Deactivation Effects of pb(II) and Sulfur Dioxide on a γ - MnO_2 Catalyst for Combustion of Chlorobenzene. *Journal of Colloid and Interface Science*, **559**, 96-104. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.059>
- [7] Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., *et al.* (2015) Low Temperature Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review. *Catalysis Science & Technology*, **5**, 2649-2669. <https://doi.org/10.1039/C4CY01733A>
- [8] 李安明, 卫广程, 郝乔慧, 等. Mn 含量对 CeO_2 - ZrO_2 - MnO_x 催化剂甲苯氧化净化性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(2): 231-239.
- [9] Zhang, X., Zhao, J., Song, Z., *et al.* (2019) Cooperative Effect of the Ce-Co-O_x for the Catalytic Oxidation of Toluene. *ChemistrySelect*, **4**, 8902-8909. <https://doi.org/10.1002/slct.201902258>
- [10] Mei, J., Ke, Y., Yu, Z., *et al.* (2017) Morphology-Dependent Properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ Catalysts for Low Temperature Dibromomethane (CH_2Br_2) Oxidation. *Chemical Engineering Journal*, **320**, 124-134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.038>
- [11] Liu, L., Li, J., Zhang, H., *et al.* (2019) *In Situ* Fabrication of Highly Active γ - $\text{MnO}_2/\text{SmMnO}_3$ Catalyst for Deep Catalytic Oxidation of Gaseous Benzene, Ethylbenzene, Toluene, and O-xylene. *Journal of Hazardous Materials*, **362**, 178-186. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.012>
- [12] Li, P., Chen, X., Li, Y., *et al.* (2019) A of CeO_2 -Based Materials: Influence Factors, Measurement Techniques, and Applications in Reactions Related to Catalytic Automotive Emissions Control. *Catalysis Today*, **327**, 90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.059>
- [13] Liu, L., Zhang, H., Jia, J., *et al.* (2018) Direct Molten Polymerization Synthesis of Highly Active Samarium Manganese Perovskites with Different Morphologies for Voc Removal. *Inorganic Chemistry*, **57**, 8451-8457. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01125>
- [14] Chen, J., Chen, X., Chen, X., *et al.* (2018) Homogeneous Introduction of Ceoy into MnO_x -Based Catalyst for Oxidation of Aromatic VOCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, **224**, 825-835. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.036>

-
- [15] Liu, L., Sun, J., Ding, J., *et al.* (2019) Highly Active $\text{Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ Spinel with Defects for Toluene Mineralization: Insights into Regulation of the Oxygen Vacancy and Active Metals. *Inorganic Chemistry*, **58**, 13241-13249. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02105>
- [16] Liu, L., Sun, J., Ding, J., *et al.* (2019) Catalytic Oxidation of Vocs over SmMnO_3 Perovskites: Catalyst Synthesis, Change Mechanism of Active Species, and Degradation Path of Toluene. *Inorganic Chemistry*, **58**, 14275-14283. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02518>
- [17] Chen, J., Chen, X., Yan, D., *et al.* (2019) A Facile Strategy of Enhancing Interaction between Cerium and Manganese Oxides for Catalytic Removal of Gaseous Organic Contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental*, **250**, 396-407. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.042>