

LaFe_{1-x}Mn_xO₃ 钙钛矿 催化臭氧氧化降解间甲酚的研究

姜鑫¹, 武春艳¹, 邵天华¹, 王盛哲^{2,3}, 卫皇墨², 赵颖², 孙承林^{2*}

(1.北京北方节能环保有限公司,北京 100070; 2.中国科学院大连化学物理研究所,
辽宁 大连 116023; 3.中国科学院大学化学工程学院,北京 100049)

摘要:利用改进的共沉淀法合成了一系列不同铁锰掺杂比的 LaFe_{1-x}Mn_xO₃ 钙钛矿催化剂。以间甲酚为模拟污染物,评估合成的 LaFe_{1-x}Mn_xO₃ 钙钛矿催化剂的催化臭氧氧化活性,并对合成条件进行优化,在最佳合成条件下探究铁锰掺杂比的影响。通过 SEM、XRD、TEM mapping 对材料形貌结构进行表征,通过 O₂-TPD 对催化剂氧空位进行研究,并结合 GC-MS 和 HPLC-MS 推测了间甲酚反应的降解过程。结果表明,LaFe_{0.26}Mn_{0.74}O₃ 催化剂具有最佳的催化效果;LaFe_{0.26}Mn_{0.74}O₃ 催化剂具有很好的稳定性;同时盐度对于间甲酚的降解有一定的抑制作用。

关键词:LaFe_{1-x}Mn_xO₃; 催化臭氧氧化; 共沉淀法; 降解机理; 间甲酚

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0235-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.042

Study on ozonation degradation of m-cresol catalyzed by LaFe_{1-x}Mn_xO₃ perovskite

JIANG Xin¹, WU Chun-yan¹, SHAO Tian-hua¹, WANG Sheng-zhe^{2,3}, WEI Huang-zhao²,
ZHAO Ying², SUN Cheng-lin^{2*}

(1.Beijing North Energy Conservation Environment Protection Co., Ltd., Beijing 100070, China;

2.Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

3.School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of LaFe_{1-x}Mn_xO₃ perovskite catalysts with different Fe/Mn doping ratios are synthesized via an improved coprecipitate method. M-cresol is taken as a simulated pollutant to evaluate the catalytic ozonation activity of the synthesized LaFe_{1-x}Mn_xO₃. After optimizing the synthesis conditions, the effect of Fe/Mn doping ratio is investigated under the optimum synthesis conditions. The morphology and structure of the catalyst are studied by means of SEM, XRD and TEM mapping, and its oxygen vacancy is studied through O₂-TPD. The degradation process of m-cresol is speculated by means of GC-MS and HPLC-MS. The results indicate that LaFe_{0.26}Mn_{0.74}O₃ catalyst has the best catalytic effect and a good stability. Meanwhile, the salinity has a certain inhibition on the degradation of m-cresol.

Key words: LaFe_{1-x}Mn_xO₃; catalytic ozonation; coprecipitation method; degradation mechanism; m-cresol

近年来,随着工业化和制造业的快速发展,大量有机化学物质排入水体造成严重的环境污染^[1]。间甲酚是化学工业中的重要中间体,广泛用于农药、香料、医药、化工等行业,是煤化工废水中的主要污染物之一^[2-3]。间甲酚一旦进入人体会引起蛋白质变性等,是我国重要的控制污染物之一^[4-6]。

高级氧化工艺(AOP)对去除废水中的难降解有机污染物最为有效^[7-10]。催化臭氧氧化法(Catalytic wet ozone oxidation, CWO)是近年发展起来的一种新型常温常压降解有机污染物的方法,弥补了

单一臭氧氧化的缺陷,使得臭氧的利用率和氧化能力得到很大提高^[11]。催化剂的催化效果与催化剂的活性组分密不可分,常用的非均相催化剂的活性组分主要包括过渡金属及其氧化物、贵金属氧化物、稀土金属元素氧化物及复合氧化物^[12]。

钙钛矿具有 ABO₃ 的结构通式,其中 A、B 位元素具有掺杂或替代的灵活性、组分的复杂多样性及较好的结构容忍性的特点,以其为骨架载体,一方面易于实现金属掺杂型钙钛矿;另一方面其高的缺陷结构容忍性允许晶格氧含量在很宽的范围内进行自

收稿日期:2021-12-24;修回日期:2022-10-08

作者简介:姜鑫(1976-),男,本科,正高级工程师,研究方向为火炸药三废治理,catjx@163.com;孙承林(1963-),男,硕士,研究员,研究方向为高级氧化技术,通讯联系人,clsun@dicp.ac.cn。

调控并保持结构稳定,具有很好的氧的吸附及脱附能力^[1,13]。钙钛矿型催化剂是一种立方晶系结构的复合金属氧化物,其空间结构决定其拥有良好的稳定性和催化活性^[14-15]。

笔者利用改进的共沉淀法合成了一系列不同铁锰掺杂比的 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 钙钛矿催化剂,将其用于催化臭氧氧化系统,并对合成条件进行了考察。以间甲酚为模拟污染物,用于评估合成的钙钛矿的催化臭氧氧化活性。通过 SEM、XRD、TEM mapping 对材料形貌结构进行表征,通过 H_2 -TPR 对催化剂氧空位进行研究,并结合 GC-MS 和 HPLC-MS 推测了间甲酚反应的降解过程。

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

通过改进的共沉淀法合成了具有不同 Fe/Mn 摩尔比的 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 催化剂,将化学计量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%)溶解在 100 mL 去离子水中作为前体。在 100 mL 的 2%氨水中加入 0.25 g 聚乙二醇(PEG)作为沉淀剂。在搅拌条件下,将硝酸盐前体添加到沉淀剂中,混合均匀后在 100℃ 老化 24 h,之后,反复用去离子水洗涤至中性。过滤后在 120℃ 烘箱内干燥 12 h,之后用马弗炉在 800℃ 下煅烧一定时间,即可得 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 催化剂。

1.2 催化剂的表征

通过 X 射线衍射(XRD, PANalytical, X'Pert PRO)、扫描电子显微镜(SEM, FE-SEM SUPRA55)、透射电子显微镜(TEM, JEM-2100)、 O_2 程序升温脱附(O_2 -TPD, FINESORB-3010C)、气相色谱-质谱仪(GC-MS, Agilent 7890A-7000B)、高效液相色谱-质谱仪(HPLC-MS, Agilent 1290 HPLC, 6540 Q-TOF MS)对催化剂进行表征。

1.3 催化剂的评价

间歇臭氧氧化/催化臭氧氧化实验所用间歇反应器体积为 250 mL,臭氧由高纯氧(99.999%)经臭氧发生器反应生成,入口流速为 37 mL/min,反应臭氧质量浓度控制在 130 mg/L,反应时间为 20 min。在反应中,向反应器中添加 0.2 L 100 mg/L 间甲酚溶液和 1.0 g 催化剂。连续臭氧氧化/催化臭氧氧化实验在连续装置中进行,反应时间为 24 h,压片后催化剂用量为 80 mL;进水流量为 600 mg/h,其余条件与间歇条件相同。定期从反应器中取样,分析间

甲酚转化率与总有机碳去除率。

1.4 分析方法

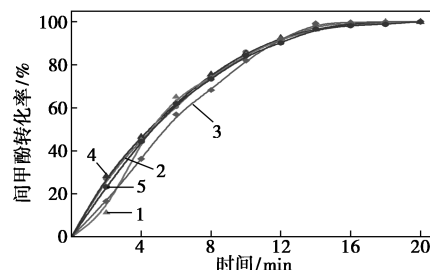
使用由大连依利特分析仪器有限公司生产并配备有 Hypersil SAX 色谱柱(4.6 mm×250 mm×5 μm)的高效液相色谱仪(HPLC)监测目标含水有机污染物的浓度。检测条件为:流动相 V(甲醇):V(水)=80:20;流动相流速设定为 1.0 mL/min;紫外检测波长设定为 272 nm。样品的 TOC 由日本岛津 TOC-V_{CPN}生产的 TOC 分析仪测试。利用中国上海雷克斯仪器厂有限公司生产的 REX PHS-3C pH 计测试溶液的 pH,并在每次测试前对电极进行校准。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件优化

2.1.1 PEG 分子质量

$\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 钙钛矿催化剂的制备过程对催化剂的性能会有一定的影响,首先探究 PEG 分子质量对催化剂反应效果的影响,结果如图 1 和表 1 所示。从图 1 中可以看出,不同的 PEG 分子质量对于间甲酚的转化率没有明显的影响,在 20 min 的反应后均达到近 100%的转化效果。由表 1 中可以看出,PEG 分子质量对于 TOC 去除效果的影响也不明显,TOC 去除率维持在 35%左右。



1—PEG-400;2—PEG-2000;3—PEG-6000;4—PEG-10000;
5—PEG-20000

图 1 不同 PEG 分子质量对间甲酚转化率

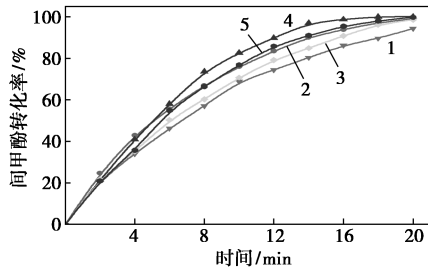
表 1 不同 PEG 分子质量对 TOC 去除率

样品	PEG-400	PEG-2000	PEG-6000	PEG-10000	PEG-20000
TOC 去除率/%	32.17	35.09	35.04	36.05	36.59

2.1.2 煅烧时间

煅烧时间对催化剂反应效果的影响如图 2、表 2 所示。从图 2 中可以看出,煅烧时间对间甲酚的转化率没有显著影响,除了 2 h 的煅烧时间效果相对较差,其他煅烧时间的催化剂最终均达到了接近

100%的转化效果。从表 2 中可以看出,煅烧时间为 2 h 的催化剂 TOC 去除率偏低,其中煅烧时间为 4 h 和 8 h 的 2 种催化剂表现出较好的 TOC 去除效果,其中 4 h 的更好一些,综合考虑经济性以及反应效果,选择煅烧 4 h 为最佳煅烧时间。



1—2 h; 2—4 h; 3—6 h; 4—8 h; 5—10 h

图 2 不同煅烧时间下间甲酚转化率

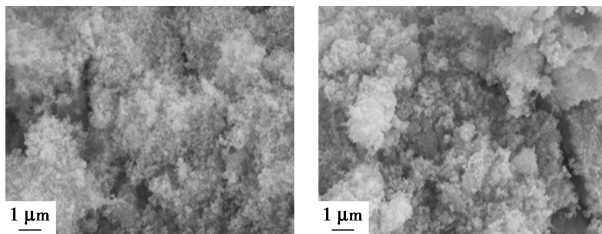
表 2 不同煅烧时间下 TOC 去除率

时间/h	2	4	6	8	10
TOC 去除率/%	25.44	35.14	30.23	34.11	32.35

2.2 催化剂表征

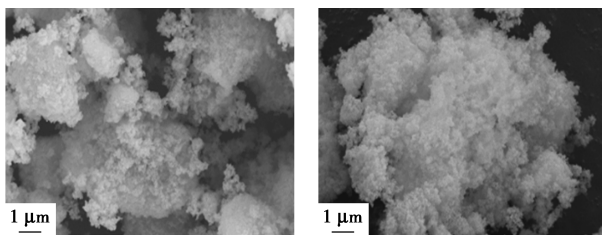
2.2.1 SEM 表征

$\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,合成的催化剂具有较多的孔隙,结构较



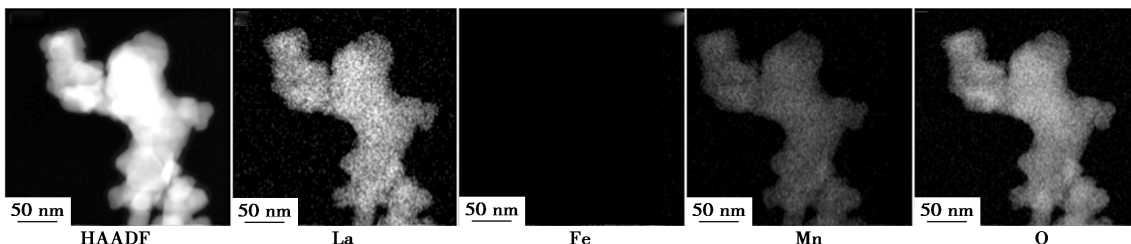
(a) LaFeO_3

(b) $\text{LaFe}_{0.74}\text{Mn}_{0.26}\text{O}_3$

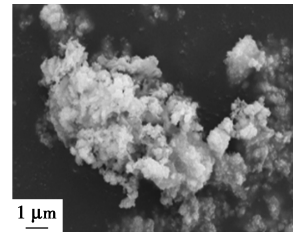


(c) $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$

(d) $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$



(a) LaMnO_3



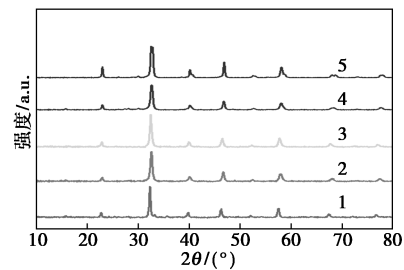
(e) LaMnO_3

图 3 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 的 SEM 图

为松散,平均粒径在 40 nm 左右,掺杂量对形貌的影响并不显著。

2.2.2 XRD 分析

$\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,催化剂均在 32° 出现 1 个衍射峰,归属于 LaFeO_3 (112) (01-074-2203) 斜方晶系和 LaMnO_3 (104,110) (01-089-8775) 菱方晶系的特征衍射峰。除此之外,其他次要峰归因于 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Mn_2O_3 。随着 Mn 掺杂量的增加, LaFeO_3 的特征衍射峰逐渐向大角度偏移,表现出更多的 LaMnO_3 的特征峰。从而导致基于 XRD 图谱形成 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 的复合材料,进而改变钙钛矿催化剂的性质和催化活性^[16-17]。



1— $x=0$; 2— $x=0.26$; 3— $x=0.5$; 4— $x=0.74$; 5— $x=1$

图 4 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 的 XRD 谱图

2.2.3 TEM mapping 分析

$\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 元素分布图 (TEM mapping) 如图 5 所示。从图 5 中可以看出,所合成的铁锰酸镧催化剂具有较好的分散性,同时可以证明 Mn 确实掺入了骨架,进一步证明合成了 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 钙钛矿材料。

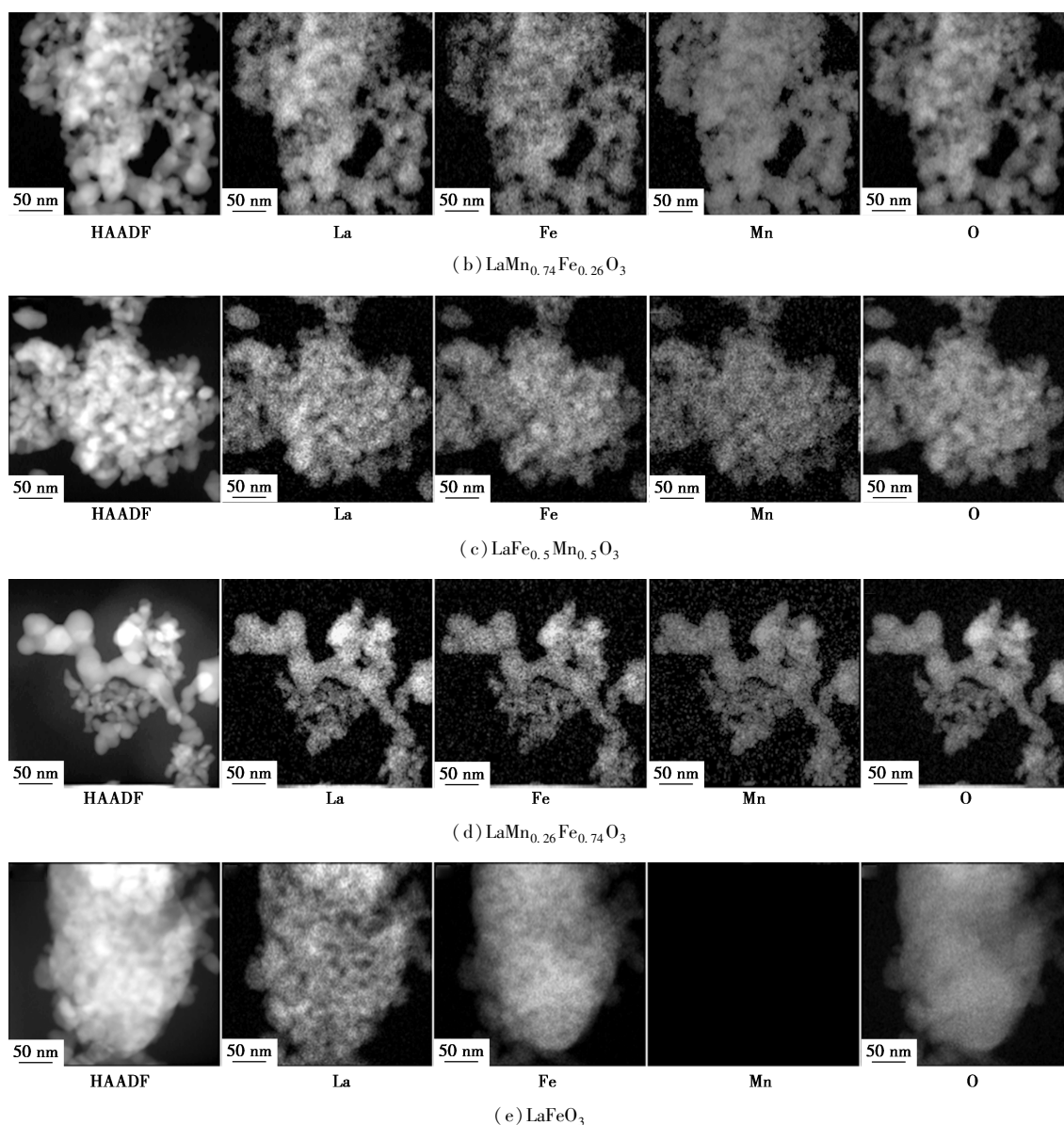
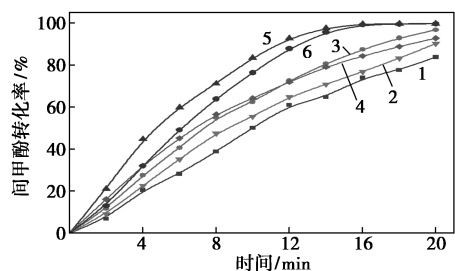


图 5 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 元素分布图(TEM mapping)

2.3 催化剂的评价

$\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 对间甲酚转化效果的影响如图 6、表 3 所示。从图 6 中可以看出,单独臭氧氧化的间甲酚去除效果比其他催化剂去除效果较



1— O_3 ; 2— LaFeO_3 ; 3— $\text{LaFe}_{0.74}\text{Mn}_{0.26}\text{O}_3$;
4— $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$; 5— $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$; 6— LaMnO_3

图 6 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 对间甲酚转化率的影响

表 3 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ TOC 去除率

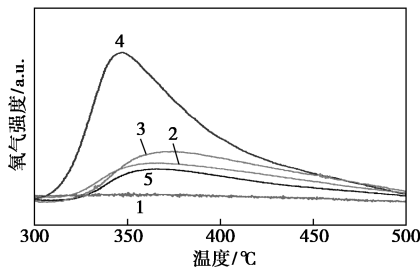
催化剂	单独 O_3	$\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$				
		$x=0$	$x=0.26$	$x=0.5$	$x=0.74$	$x=1$
TOC 去除率/%	7.99	11.25	21.86	26.09	39.23	33.32

差,其中 $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 催化剂表现出较好的间甲酚转化效果。对比 20 min 后处理效果可以看出, $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 催化剂表现出最高的间甲酚转化率,转化率接近 100%,相比单独 LaFeO_3 催化剂的效果有了明显提升。从表 3 中可以看出, $x=0$ 时, LaFeO_3 催化剂的去除率只有 10%, $x=1$ 时, LaMnO_3 催化剂中随着 Mn 的掺杂 TOC 去除效果呈现先上升后下降的趋势,在 $x=0.74$ 时, $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 催化剂表现出最优的催化性能,TOC 去除率接近 40%,

较单独 LaFeO₃ 催化剂提升了 30%。

2.4 催化反应位点与反应机理

TPD-O₂ 分析可以大致量化材料中的氧空位,在催化臭氧氧化反应中,氧空位起着至关重要的作用,因为其是臭氧分子的主要吸附位点和臭氧分解产生活性物质的离子交换桥^[18]。LaFe_{1-x}Mn_xO₃ 的 O₂-TPD 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,LaFeO₃ 在 300~500℃ 范围内几乎没有氧气脱附峰,所以该材料对 O₂ 的吸附很弱。其余的催化剂均在 350℃ 左右出现氧气脱附峰,这来自于催化剂表面氧空位对 O₂ 吸附后的再脱附^[19],其中 LaFe_{0.26}Mn_{0.74}O₃ 峰强度明显高于其他催化剂,表明 LaFe_{0.26}Mn_{0.74}O₃ 相比于其他催化剂更容易在表面吸附和分散 O₂^[20],这也和 LaFe_{0.26}Mn_{0.74}O₃ 催化剂优异的间甲酚和 TOC 去除效果相对应。



1—LaFeO₃; 2—LaFe_{0.74}Mn_{0.26}O₃; 3—LaFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃;
4—LaFe_{0.26}Mn_{0.74}O₃; 5—LaMnO₃

图 7 LaFe_{1-x}Mn_xO₃ 的 O₂-TPD 图

2.5 催化剂反应机理

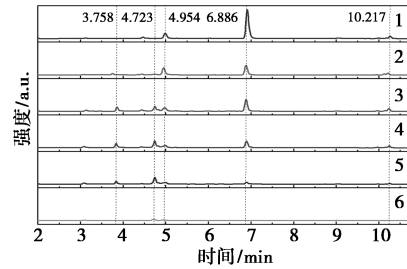
通过对 HPLC-MS 谱图进行分析,结果如表 4 所示。

表 4 色谱出峰分析

保留时间/ min	面积	面积百分 数/%	ESI ⁺ [M+H] ⁺	ESI ⁻ [M-H] ⁻	分子式
3.085	29.973	6.62		293	C ₁₄ H ₁₄ O ₇
			125		C ₇ H ₈ O ₂
3.758	57.202	12.63	157	155	C ₇ H ₈ O ₄
				165	C ₈ H ₆ O ₄
4.349	11.01	2.43		247	C ₁₃ H ₁₂ O ₅
				249	C ₁₃ H ₁₄ O ₅
4.723	49.785	10.99		155	C ₇ H ₈ O ₄
4.954	355.09	78.39	139	137	C ₇ H ₆ O ₃
			141	139	C ₇ H ₈ O ₃
5.216	15.368	3.39	125	123	C ₇ H ₈ O ₂
6.886	452.98	100			C ₇ H ₈ O
8.978	5.798	1.28		221	C ₁₃ H ₁₈ O ₃

9.053	7.391	1.63	247		C ₁₄ H ₁₄ O ₄
9.943	11.664	2.58	139	137	C ₇ H ₆ O ₃
			247	245	C ₁₄ H ₁₄ O ₄
10.126	40.63	8.97	139	137	C ₇ H ₆ O ₃
			247	245	C ₁₄ H ₁₄ O ₄
10.217	78.049	17.23	247	245	C ₁₄ H ₁₄ O ₄
10.808			583		C ₃₁ H ₅₀ O ₁₀
11.683	2.717	0.6		277	C ₁₇ H ₂₆ O ₃

液相色谱可以直观地检测间甲酚生成的聚合中间产物,对于大分子具有很好的分离能力,对 HPLC-MS 的主要中间产物进行详细分析,结果如图 8 所示,其变化趋势如图 9 所示。由图 8、图 9 中可以看出,这些中间产物主要呈先上升后下降的趋势,表明在反应过程中他们先是生成后又加速降解^[4]。



1—2 min; 2—6 min; 3—10 min; 4—14 min; 5—20 min; 6—30 min

图 8 不同反应时间下的 HPLC-MS 总图



图 9 主要中间产物变化趋势图

气相色谱对于小分子具有很好的辨识能力,在小分子中最主要的就是乙酸,对其可以进行定量分析研究,结果如图 10 所示。由图 10 中可以看出,19 min 出峰为间甲酚,随着反应的进行间甲酚含量

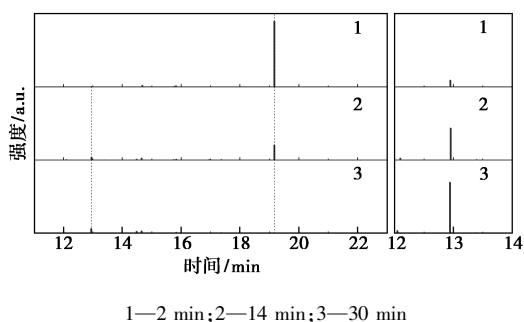


图 10 不同反应时间下的 GC-MS 图

逐渐降低为 0, 在接近 13 min 出峰的物质是乙酸, 右图为放大图, 随着反应的进行乙酸含量升高, 反应进行到 30 min 时乙酸的标准峰对应 35 mg/L 的乙酸, 相当于 14 mg/L 的 TOC, 所以乙酸是间甲酚降解过程中生成的主要小分子中间产物, 也是较难降解的一种中间产物。

结合 HPLC-MS 以及 GC-MS 进行综合分析, 可以对间甲酚的降解路径进行推测, 其机理如图 11 所示。

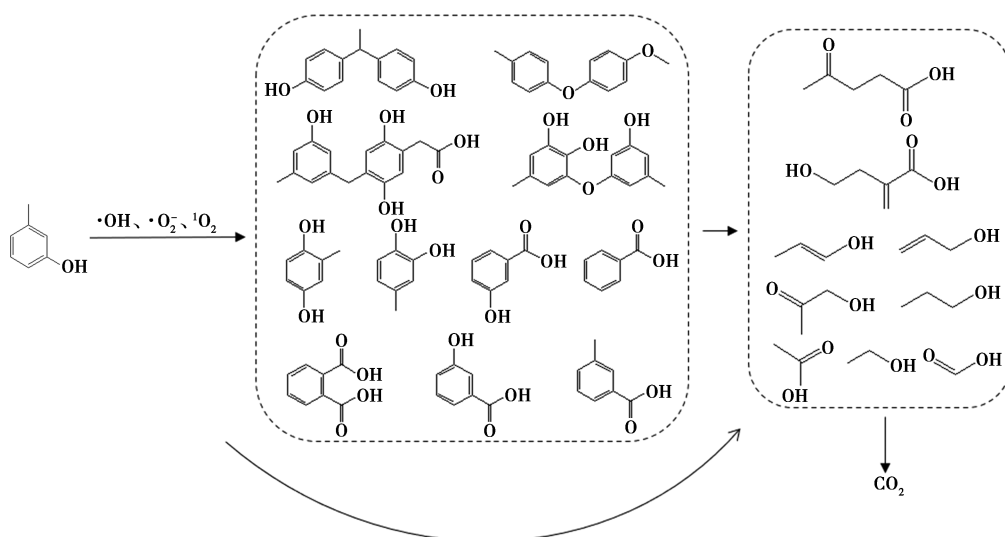


图 11 间甲酚的降解机理

钙钛矿催化臭氧氧化过程中会产生活性自由基^[19,21], 间甲酚在这些活性自由基的攻击下可能先生成一批中间产物, 之后产物开环生成小分子的酸类、醇类等, 然后进一步矿化生成二氧化碳, 也有可能不经过大分子环节, 直接生成小分子后矿化生成二氧化碳^[22]。

2.6 催化剂的稳定性

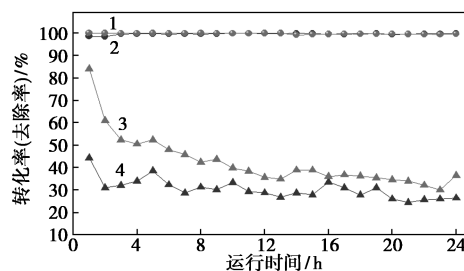
pH、氯离子对 $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 催化效果的评价如表 5 所示。从表 5 中可以看出, pH 对于间甲酚转化率没有明显影响, 对于 TOC 去除率, 当 pH=7 时效果最好。随着氯离子的加入, 间甲酚转化率与 TOC 去除率都有下降趋势。所以, 反应最佳 pH 为 7, 氯离子对于反应有抑制作用。

表 5 pH、氯离子对 $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 影响评价

	pH=5	pH=7	pH=9	$c(\text{Cl}^-) =$		
				1 g/L	5 g/L	25 g/L
间甲酚转化率/%	99.48	99.48	99.72	99.28	99.22	99.06
TOC 去除率/%	24.87	37.45	24.77	30.81	28.67	22.97

对催化剂进行连续反应评价, 同时与组内金属

负载氧化铝的 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行对比, 结果如图 12 所示。从图 12 中可以看出, 2 种催化剂在间甲酚转化率方面均表现出了较好的效果, 但 $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 钙钛矿催化剂相比于 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更好的 TOC 去除效果。



1— $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 间甲酚转化率; 2— $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 间甲酚转化率; 3— $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 的 TOC 去除率; 4— $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 TOC 去除率

图 12 $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 与 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 连续反应效果对比图

3 结论

利用改进的共沉淀法合成了一系列不同铁锰掺杂比的 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 钙钛矿催化剂, 将其用于催化

臭氧氧化系统,结果表明:

(1)最佳催化剂制备条件为:PEG 分子质量为 20 000、煅烧时间为 4 h。

(2) $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 钙钛矿催化剂具有最佳的催化效果,间甲酚转化率达到 100%,TOC 去除率接近 40%。

(3)氧空位对于 $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 催化剂活性具有重要作用。

(4)间甲酚降解过程中会发生聚合反应产生大分子中间产物,接着进一步降解为 CO_2 、 H_2O 。

(5) $\text{LaFe}_{0.26}\text{Mn}_{0.74}\text{O}_3$ 催化剂相比于金属负载氧化铝的 $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更好的稳定性,最佳反应 $\text{pH}=7$,同时盐度对于降解有一定的抑制作用。

参考文献

- [1] Zhou Z Y, Wu Z Y, Xu Q J, *et al.* A solar-charged photoelectrochemical wastewater fuel cell for efficient and sustainable hydrogen production[J]. *Journal Of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 25450–25459.
- [2] Wang Y M, Sun W J, Wei H Z, *et al.* Extended study of ammonia conversion to N_2 using a $\text{Ru}/0.2 \text{ TiZrO}_4$ catalyst via catalytic wet air oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6: 6144–6151.
- [3] Liu W J, Hu X, Sun Z R, *et al.* Electrochemical modification of activated carbon fiber as 3-D particle electrodes: Characterization and enhancement for the degradation of m-cresol [J]. *Environmental Science And Pollution Research*, 2019, 26: 16433–16448.
- [4] Wang Y M, Wei H Z, Zhao Y, *et al.* The optimization, kinetics and mechanism of m-cresol degradation via catalytic wet peroxide oxidation with sludge-derived carbon catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 326: 36–46.
- [5] Liu W J, Duan P Z, Hu X, *et al.* Fabrication of efficient nano- MnO_x/ACF particle electrodes and their application in the electro-oxidation of m-cresol in the 3-D electrode system [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 22114–22123.
- [6] Zou L X, Wang Y, Huang C, *et al.* Meta-cresol degradation by persulfate through UV/O_3 synergistic activation: Contribution of free radicals and degradation pathway [J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 754: 142219.
- [7] Wang Y X, Sun H Q, Duan X G, *et al.* A new magnetic nano zero-valent iron encapsulated in carbon spheres for oxidative degradation of phenol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 172–173: 73–81.
- [8] Xu H D, Wang D, Ma J, *et al.* A superior active and stable spinel sulfide for catalytic peroxydisulfate oxidation of bisphenol S [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 557–567.
- [9] Cai Q Q, Wu M Y, Li R, *et al.* Potential of combined advanced oxidation-Biological process for cost-effective organic matters removal in reverse osmosis concentrate produced from industrial wastewater reclamation: Screening of AOP pre-treatment technologies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 123419.
- [10] Shahmahdi N, Dehghanzadeh R, Aslani H, *et al.* Performance evaluation of waste iron shavings (FeO) for catalytic ozonation in removal of sulfamethoxazole from municipal wastewater treatment plant effluent in a batch mode pilot plant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123093.
- [11] Hoigne J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water— I : Non-dissociating organic compounds [J]. *Water Research*, 1983, 17: 173–183.
- [12] Kasprzyk-Hordern B, Ziolek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, 46: 639–669.
- [13] Wang Z D, Hameed S, Wen Y Y, *et al.* The effect of weak acid anions on the selective catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia to nitrogen [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 3911.
- [14] Chen D J, Chen C, Baiyee Z M, *et al.* Nonstoichiometric oxides as low-cost and highly-efficient oxygen reduction/evolution catalysts for low-temperature electrochemical devices [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115: 9869–9921.
- [15] Taran O P, Ayusheev A B, Ogorodnikova O L, *et al.* Perovskite-like catalysts LaBO_3 (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for wet peroxide oxidation of phenol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 86–93.
- [16] Saputra E, Muhammad S, Sun H Q, *et al.* Shape-controlled activation of peroxydisulfate by single crystal $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ for catalytic phenol degradation in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2014, 154–155: 246–251.
- [17] Shen T D, Su W T, Yang Q Q, *et al.* Synergetic mechanism for basic and acid sites of MgM_xO_y (M = Fe, Mn) double oxides in catalytic ozonation of p-hydroxybenzoic acid and acetic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 279: 119346.
- [18] Sun W J, Wei H Z, Yang L, *et al.* Oxygen vacancy mediated $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ perovskite oxides as efficient catalysts for CWAQ of acrylic acid by A-site Ce doping [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 20–28.
- [19] Wang Y X, Chen L L, Cao H B, *et al.* Role of oxygen vacancies and Mn sites in hierarchical $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{LaMnO}_{3-\delta}$ perovskite composites for aqueous organic pollutants decontamination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 546–554.
- [20] Zhang Y T, Li Q W, Long Y J, *et al.* Catalytic ozonation benefit from the enhancement of electron transfer by the coupling of g- C_3N_4 and LaCoO_3 : Discussion on catalyst fabrication and electron transfer pathway [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 569–579.
- [21] Wang Y X, Chi Z X, Chen C M, *et al.* Facet- and defect-dependent activity of perovskites in catalytic evolution of sulfate radicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 118972.
- [22] Chu Y Y, Zhang D M, Lei L, *et al.* Electrochemical degradation of m-cresol using porous carbon-nanotube-containing cathode and $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ anode: Kinetics, byproducts and biodegradability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 252–253: 306–312. ■