

球磨改性高熵氧化物对烟气中邻二甲苯的催化研究

葛云逸^{1,2}, 黄婷^{1,2}, 张笑^{1,2*}

(1. 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300130;

2. 天津市清洁能源利用与污染物控制重点实验室, 天津 300130)

摘要:为开发可将挥发性有机物(VOCs)与燃煤烟气中其余污染物协同脱除的新型催化剂,研究了具备处理燃煤烟气污染物能力的新型材料高熵氧化物(HEO)。受限于HEO制备过程的高温条件,催化剂样品存在表面积低、活性位点掩盖等不利现象;利用球磨法处理得到了可应用于复杂燃煤烟气中的催化剂。通过烟气模拟实验研究了球磨参数对催化剂的物理化学影响及其应用于烟气复杂组分(H₂O、SO₂)时对邻二甲苯脱除过程的影响和规律。结果表明,HEO样品经过适宜的球磨改性后,对多种污染物的催化效率、抗毒性明显增强,且不存在明显的竞争吸附,这是由于球磨后多样的活性位点暴露、氧空位增加、晶格氧活化导致的。

关键词:高熵氧化物;球磨;催化氧化;烟气组分;邻二甲苯

中图分类号:X511

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0129-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.024

Catalytic oxidation of *o*-xylene in flue gas by ball milling modified oxides with high entropy

GE Yun-yi^{1,2}, HUANG Ting^{1,2}, ZHANG Xiao^{1,2*}

(1.School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2.Tianjin Key Laboratory of Clean Energy and Pollution Control, Tianjin 300130, China)

Abstract:In order to develop new catalysts for the synergistic removal of volatile organic compounds (VOCs) and the rest of the pollutants in coal-fired flue gas, high entropy oxides (HEOs) are considered. However, HEO catalyst samples suffer from unfavorable phenomena such as low surface area and active site masking due to the high temperature conditions. Therefore, the catalysts that can treat with complex coal-fired flue gas are prepared through a ball milling process. The flue gas treatment simulation experiments are utilized to study the physicochemical effects of ball milling parameters on the catalysts, and their influences on *o*-xylene removal process when the catalysts are applied to the flue gas with complex components such as H₂O and SO₂). Results show that HEO samples modified by suitable ball milling conditions show significantly enhanced catalytic efficiency and enhanced anti-toxicity against multiple pollutants, showing no significant competitive adsorption. This is due to the exposure of diverse active sites, the increase of oxygen vacancies and the activation of lattice oxygen after ball milling.

Key words:high entropy oxides; ball milling; catalytic oxidation; flue gas fractions; *o*-xylene

近年来,我国大气质量得到了有效改善,如烟尘、氮氧化物、SO₂等常规污染物得到有效地控制^[1]。但我国生态环境署2020年发布的生态环境统计年报指出:燃煤烟气VOCs的排放量已达610万t,且仍旧呈现出逐年上涨的趋势^[2]。VOCs不仅会对人体造成直接损害,也加速了细颗粒物(PM_{2.5})和臭氧(O₃)及酸雨和光化学烟雾等二次污

染物的重要前体形成。因此,VOCs的净化处理将成为我国烟气污染物控制下一步治理的重点与难点,选择性催化还原(SCR技术)可用于去除氮氧化物等污染气体^[3],而传统烟气处理设备不存在独立处理VOCs的部分,因此开发一种可以同时催化氧化脱除多种污染物的集成型催化剂对设备利用、占地面积至关重要。

收稿日期:2024-03-01;修回日期:2024-10-17

基金项目:国家自然科学基金(51808181);国家自然科学基金联合基金(U20A20302);河北省自然科学基金(E2020202097);河北省创新群体项目(E2021202006)

作者简介:葛云逸(2000-),男,硕士生,研究方向为燃煤烟气污染治理,geyunyi20000111@163.com;张笑(1990-),女,博士,副教授,研究方向为大气污染治理,通讯联系人,zhangxiao@hebut.edu.cn。

目前已经开发出包括但不限于单原子分散、载体材料优化^[4]、贵金属使用^[5]、元素掺杂^[6]等多种手段设计催化剂,其中过渡族金属元素相互掺杂开发联合脱除催化剂是一种有效设计手段。基于此,设计出了一类新的多组分掺杂金属氧化物的高熵氧化物(HEO),其是 5 种或更多种以等摩尔、近等摩尔比均匀掺杂的过渡族金属元素随机混合形成的单相固溶体^[7]。由于其组分多样、性能调节空间广泛、晶格畸变、单相内协同作用更强等优势而广泛应用于催化领域。Sun 等^[8]利用胶体成长法制备了 CuCoFeNiMn-CeO₂ 催化剂,在材料异质界面上 M—O 的强共价性促进了表面氧空位的形成,从而促进了有效的氧活化和补充,增强了氧化能力,实现了在 145℃ 将 CO 完全催化。

大多数 HEO 在合成过程中需要高温条件(>1 000℃)完成熵驱动,而高温过程将导致催化剂孔结构塌陷,从而使制备的 HEO 的表面积偏低,成为其在气体催化方向应用的重要制约条件^[9]。基于此,Zhang 等^[10]利用盐辅助策略,利用 NaCl 作为晶体间的填充物阻碍晶体过度生长,制备得到了一系列具备高比表面积与高孔隙率的 HEOs,如 (FeCrCoNiCu)_xO_y;Chen 等^[11]进一步研究了纳米级的高熵氧化物,利用金属配位组装策略,使金属前驱体之间与螯合剂进行配位组装,合成了 HEO-NP 纳米颗粒(NPs);Riley 等^[12]利用溶胶-凝胶法,使前驱体均匀分散在溶液中降低了混合焓,进而降低了烧结温度。最终在 500℃ 合成了具备高比表面积的物质(CeLaPrSmY)O。同样地,更高的比表面积带来的活性位点暴露、氧空位增加大幅提升了催化剂的催化活性。

目前开发了制备小颗粒、高比表面积 HEO 的方法,但这些手段都是自下而上以原子、分子为构件,从分子或原子精度将其组装,精确控制尺寸和形状的合成方式。这种方式造价高昂且产量极小,并不适合快速且大规模的工业生产^[13];与之相反,自上而下式是在催化剂已经制备完成的情况下,利用机械力将大块状固体材料分解成小颗粒体系以增加比表面积的方法。同时 Chakka 等^[14]也提出在球磨过程中加入表面活性剂有助于在研磨过程中实现更小的颗粒尺寸,并在溶剂中适当地分散,借助表面活性剂球磨改性可以有效增加催化剂的比表面积,减小催化剂的团聚。

笔者选取 Cr、Mn、Fe、Co、Ce 5 种在烟气催化中具备高活性的元素,利用溶液燃烧法制备了单相的

尖晶石晶体^[15],并利用表面活性剂球磨法提升比表面积,以得到应用于复杂烟气联合脱除的催化剂。同时,研究了不同球磨参数对催化剂的影响、球磨手段对催化过程的影响,以及烟气工况、复杂烟气组分(H₂O、SO₂、NH₃、Hg、NO)对典型污染物邻二甲苯催化的影响以及抵抗机理。

1 实验方法

1.1 催化剂前体的制备

取等量 Cr、Mn、Fe、Co、Ce 硝酸盐各 10 mmol 溶于 100 mL 的去离子水中,加入 10 g 甘氨酸(助燃剂),将混合物在室温下磁力搅拌 30 min 制得均匀的红棕色胶体。随后,将溶胶在 70℃ 的烘箱中加热 12 h 以去除多余的去离子水。将得到的红棕色凝胶置于石英舟中并放入预热至 1 200℃ 的管式炉,在空气氛围下煅烧 30 min^[16]。将得到的样品直接取出快速淬火至室温并研磨成粉末,得到高熵催化剂前体(CrMnFeCoCe)₃O₄,同时将该样品命名为 HEO 作为后续实验对照组。

1.2 催化剂的改性

1.2.1 表面活性剂的配置

采用含有表面活性剂的湿球磨法对制备样品进行后续处理以制备得到实验组样品,球磨时所使用的表面活性剂为预先溶解于正庚烷(99.8%)的油酸(99%)、油胺(98%)的等比例混合物^[14]。其中正庚烷仅作为溶剂使用,用量应尽可能少,油酸与油胺的等比例混合物为表面活性剂的主要成分,表面活性剂的用量仅计算为油酸、油胺的质量且为粉末质量的 10%~50%(油胺和油酸质量比为 1:1)。

1.2.2 球磨处理

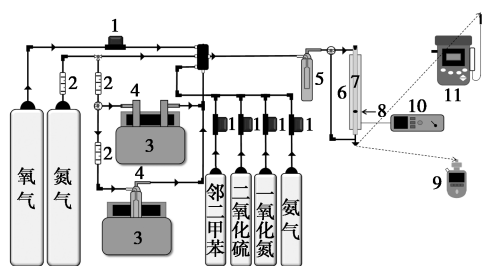
实验中,采用 10:1 的球料质量比,每个球磨罐中加入催化剂前体 HEO 与研磨球,并加入已经配置好的不同比例的表面活性剂。球磨 18 h 得到表面活性剂质量分数为 15% 的实验组。球磨完成后,向球磨罐中加入大量乙醇冲洗,将洗出的黑色悬浊液转移至烧杯中。静置 30 min 至溶液分层,倒出上清液。不断重复该过程 5~7 次,直至倒出的上清液澄清,不呈现淡黄色,且 pH 不显酸性。至此洗涤完成。

将最后一次滤洗完成后得到的样品置于通风橱中,蒸发净未完全倒出的少量残留乙醇,得到催化剂粉末。类似地,通过分别改变表面活性剂质量分数、球磨时间得到部分对照组,分别命名为 HEO-0%、HEO-10%、HEO-20%、HEO-30%、HEO-40%、

HEO-50%、HEO-6 h、HEO-12 h、HEO-24 h、HEO-30 h。在后续实验确定最佳球磨条件后,将 15% 表面活性剂、18 h 球磨时间的实验组称为 BM-HEO。

1.3 实验流程

氮气、氧气、邻二甲苯、一氧化氮、氨气等气体均从气瓶内引出。装有水的洗气瓶置入恒温水槽(SC-15 型,宁波新芝生物科技股份有限公司生产),将水蒸气引入反应气路,模拟烟气中的水蒸气。水蒸气的含量通过恒温水浴温度与氮气载气量进行控制,气路水蒸气体积分数应稳定在 5%;一氧化氮与氨气自气瓶直接引出。含量经由烟气分析仪测得,保证初始体积分数稳定在 200 $\mu\text{L/L}$,总流量为 200 mL/min。实验装置如图 1 所示。



1—质量流量计;2—体积流量计;3—恒温水槽;
4—装有水的混气瓶;5—混气瓶;6—加热装置;
7—石英反应器;8—催化剂;9—VOC 测试仪;
10—温度控制器;11—烟气分析仪

图 1 实验反应台架示意图

催化剂的污染物催化活性测试在石英反应器内进行,通过玻璃棉加热带与温度控制器(CHD702)对反应器进行加热。通过 VOC 检测仪(SKY2000-M2 型,深圳市元特科技有限公司生产)在反应器前后对混合气体中的邻二甲苯含量进行检测,为保证改变温度与更换催化剂后的数据准确,均在反应保持稳定 20 min 后进行浓度测量。汞蒸气含量直接由测汞仪测出,氮氧化物反应前后的浓度变化则由烟气分析仪测得。污染物(邻二甲苯、NO 和 Hg^0)的脱出效率计算式为:

$$\eta = [(C_{(\text{in})} - C_{(\text{out})}) / C_{(\text{in})}] \times 100\% \quad (1)$$

其中: η 为催化氧化效率; $C_{(\text{in})}$ 和 $C_{(\text{out})}$ 分别为反应器入口和出口处的邻二甲苯、 Hg^0 或 NO 浓度。

1.4 表征测试

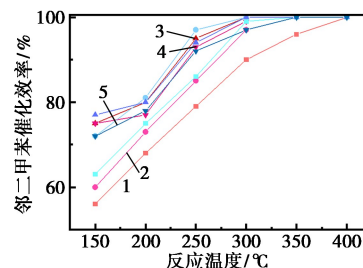
通过 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab, 9 kW)分析了晶体结构;通过 BET(Mike ASAP, 2020, USA)测试催化剂的晶体表面积;利用激光粒度仪(英国 Malvern Mastersizer 3000)测定催化剂的晶体尺寸;通过扫描电子显微镜和 X 射线能量色散光谱仪

(SEM-EDS, Czech, TESCAN MIRA LMS)测定催化剂的元素分散情况;通过不同气体的温度编程测试催化剂表面的活性氧(温度编程解吸, O_2 -TPD, Microtrac BELCat II;温度编程还原, CO-TPR, Microtrac BELCat II)。

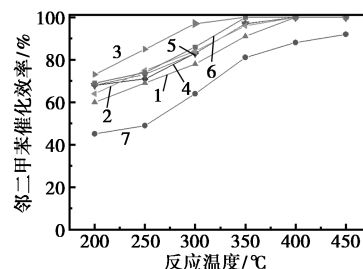
2 结果与讨论

2.1 不同球磨参数对催化剂活性的影响

为了确定软模板球磨参数对 HEO 催化剂的影响,进行了调整球磨时间、表面活性剂质量分数参数的实验,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在表面活性剂质量分数恒为 15% 时,随着球磨总时间的增加,测试温度区间内催化效率出现先上升后缓慢下降的趋势,其中 18 h 为下降阈值。球磨时间过长会导致催化效率下降^[17-18];在球磨过程中,过度球磨会引发“压缩效应”,即在球磨已经将大块物料完全粉碎后,继续球磨会导致发生一定的机械化学反应,使小物料被重新压缩在一起或者形成一些特殊形态的杂质,进而使提升表面积出现一定程度的下降,最终影响催化效率。同样地,表面活性剂的质量分数也出现类似的现象,在恒定球磨时间为 12 h、表



1—HEO-6 h;2—HEO-12 h;3—HEO-18 h;4—HEO-24 h;
5—HEO-30 h
(a) 球磨时间



1—HEO-0%;2—HEO-10%;3—HEO-20%;4—HEO-30%;
5—HEO-40%;6—HEO-50%;7—HEO
(b) 表面活性剂质量分数

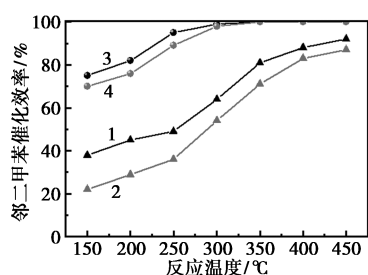
图 2 球磨时间、表面活性剂质量分数对 HEO 催化剂催化效率的影响

注: N_2 流量为 130 mL/min, O_2 流量为 10 mL/min, 邻二甲苯流量为 60 mL/min, 30 ppm, $\text{GHSV} = 30\ 000\ \text{h}^{-1}$ 。

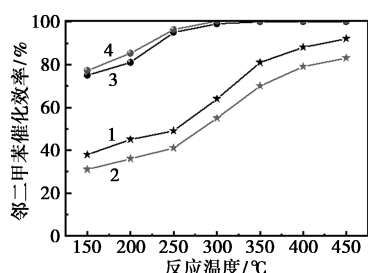
面活性剂质量分数为 15% 时催化剂效率最佳。结果表明含有表面活性剂的球磨处理可以有效地提升催化剂的催化效率, 并且球磨参数为 15%、表面活性剂 18 h 球磨为最佳条件。

2.2 不同的烟气干扰组分对催化剂活性的影响

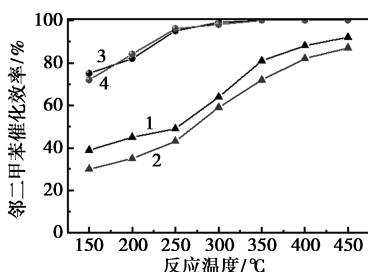
在 18 h、15% 最佳条件下对催化剂前体进行球磨处理, 得到了 BM-HEO 催化剂。后续以 HEO 催化剂作为对照组开展了实验, 分别探究了球磨前后样品在 H₂O、SO₂、NO 和 NH₃ 影响下对邻二甲苯的催化效率, 结果如图 3、图 4 所示。从图 3、图 4 中可以看出, 除邻二甲苯的催化活性大幅提升外, NO 的



1—HEO; 2—二氧化硫环境下的 HEO; 3—BM-HEO; 4—二氧化硫环境下的 BM-HEO
(a) 2 000 μL/L 二氧化硫



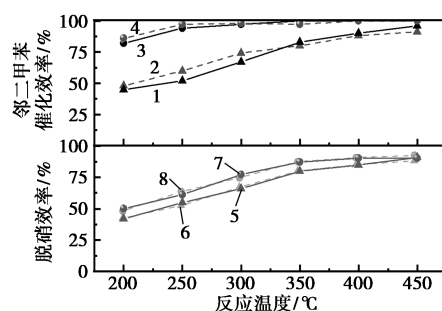
1—HEO; 2—水蒸气环境下的 HEO; 3—BM-HEO; 4—水蒸气环境下的 BM-HEO
(b) 5% 水蒸气



1—HEO; 2—共存环境下的 HEO; 3—BM-HEO; 4—共存环境下的 BM-HEO
(c) 水蒸气和二氧化硫共存环境

图 3 二氧化硫、水蒸气、水蒸气和二氧化硫共存环境对 HEO 催化剂催化效率的影响

注: N₂ 流量为 130 mL/min, O₂ 流量为 10 mL/min, 邻二甲苯流量为 60 mL/min, 30 ppm, SO₂ 体积分数为 200 μL/L, H₂O 体积分数为 5%, GHSV = 30 000 h⁻¹。



1—HEO(挥发性有机物); 2—HEO(挥发性有机物与氮氧化物); 3—BM-HEO(挥发性有机物); 4—BM-HEO(挥发性有机物); 5—HEO(氮氧化物); 6—HEO(氮氧化物与挥发性有机物); 7—BM-HEO(氮氧化物); 8—BM-HEO(氮氧化物与挥发性有机物)

图 4 氮氧化物与邻二甲苯共存时对 HEO 催化剂催化效率的相互影响

注: N₂ 流量为 130 mL/min, O₂ 流量为 10 mL/min, 邻二甲苯流量为 60 mL/min, 30 ppm, NO 体积分数为 200 μL/L, NH₃ 体积分数为 5%, GHSV = 30 000 h⁻¹。

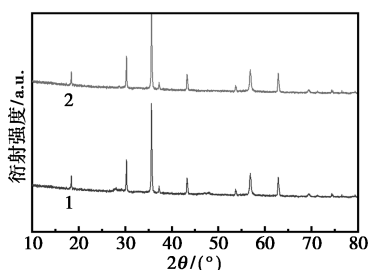
SCR 催化效率也有显著提升, 催化剂对水蒸气以及 SO₂ 的抗性也出现了明显的增强。其中 SO₂ 的催化抗性尽管出现了一定提升, 但整体仍旧呈现下降趋势, 这与 SO₂ 是从两方面影响催化活性有关, 首先 SO₂ 与其余常见污染物存在明显的竞争吸附, 高熵氧化物在球磨后充分暴露的大量活性位点可以有效缓解竞争吸附的压力^[19], 这一点也可由 VOC 与 NO 的协同脱出进行佐证, 但 SO₂ 还可以从另一层面影响催化效率, 即 SO₂ 会与催化剂中主要活性元素 Mn、Ce 直接结合生成硫酸、亚硫酸盐, 对催化剂的晶体形貌产生直接破坏, 导致催化剂活性组分失活^[20]; 对水蒸气的抗性提升更加明显, 球磨后样品在低浓度水蒸气环境下几乎没有影响, 这一现象除了与比表面积提升有关外, 与活性组分的分散性提高也有关系^[21]; 当水蒸气与二氧化硫共存时, SO₂ 对催化剂的干扰明显下降, 这一类似现象在含氯 VOC 中多有报道^[22], 推测在这里可能出现类似的现象, 即 SO₂ 在与活性组分结合之后, 因为水蒸气的存在, 使得部分易溶于水的亚硫酸盐与水蒸气结合被冲刷带走, 从而无法沉积在催化剂的表面, 减轻了 SO₂ 对后续催化的影响^[23]; 对 VOC 和 NO 催化活性的提升与球磨后活性位点的充分暴露、氧空位数量的增加有关, 大量暴露的活性位点提供了广阔的反应空间, 缓解了 VOC 和 NO 的竞争吸附^[24], 因此球磨后的样品在 VOC 和 NO 环境下 2 种污染物的催化效率下降都远低于 HEO 样品, 而 VOC 的催化效

率在 NO 存在时出现了一定的上升,这是由于 NO 与 O₂ 反应生成的 NO₂ 具有强氧化性,可促进 VOCs 的深度氧化^[25]。

2.3 表征分析

2.3.1 XRD 分析

球磨前后的 HEO 催化剂的 XRD 测试结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,HEO 催化剂球磨前后晶相无明显变化,两者特征峰均符合单一的尖晶石结构,主峰属于 Fd-3m 空间族群^[16]。球磨后的 HEO 使晶体衍射曲线更加平滑,这与球磨过程中会出现瞬时的局部高温有关,因此可以说球磨有利于单项固溶体的形成^[26]。



1—HEO;2—BM-HEO

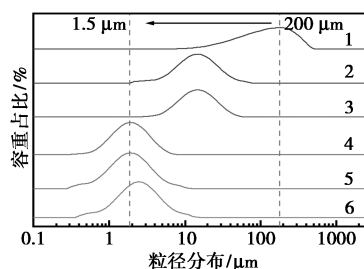
图 5 HEO、BM-HEO 催化剂样品的 XRD 图谱

2.3.2 粒度与 BET 测试

BET 测试以及激光粒度测试结果如表 1、图 6 所示。从图 6 中可以看出,样品粒径随着表面活性剂的质量分数的上升逐渐上升,在表面活性剂质量分数达到 15%、时间达到 18 h 后不再上升,继续延长球磨时间会导致粒径分布加宽,这与上述对 VOC 的催化效率完全吻合,说明可以通过掺杂表面活性剂的球磨手段来增加 HEO 样品的比表面积、暴露反应位点,从而增加其反应活性。同样地,在超过最佳球磨条件之后,粒径分布变宽、粒径分布中心增加、比表面积轻微下降也与过度球磨的现象完全吻合。从表 1 中可以看出,催化剂的比表面积也在大幅度增加,激光粒度测试中计算的比表面积更是有超过 40 倍的提升。同时,球磨之后催化剂样品的平均粒径从 180 μm 下降到了 2 μm 左右,粒径的大幅度下降,有利于催化剂分散性的提升,进而提高其对水蒸气、SO₂ 等干扰组分的抵抗能力^[27]。

表 1 不同催化剂样品的比表面积

催化剂名称	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	催化剂名称	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
HEO	1.73	HEO-15%	9.64
HEO-0%	5.65	HEO-20%	9.17
HEO-10%	6.82	HEO-30%	9.36

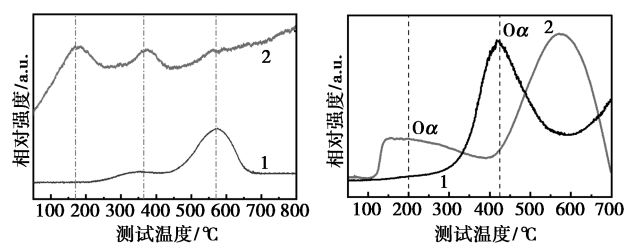


1—HEO;2—BM-HEO(18 h+0%);3—BM-HEO(18 h+10%);
4—BM-HEO(18 h+15%);5—BM-HEO(18 h+20%);
6—BM-HEO(18 h+30%)

图 6 表面活性剂质量分数对球磨样品粒径大小的影响

2.3.3 氧物种的 TPR 与 TPD 测试

对样品进行了 O₂-TPD 以及 CO-TPR 测试,结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,与 HEO 相比,BM-HEO 显示出更高的化学吸附氧活性和更低的解吸温度。这是吸附氧增多带来的结果,与氧空位在球磨后的增加有关。大多数研究表明,VOCs 氧化过程遵循 Mars-van Krevelen 机制,即 VOCs 优先吸附在催化剂的氧空位(O_v)上,然后与催化剂中的活性晶格氧(O_α)发生反应,最后吸附的氧(O_β)补充催化剂消耗的晶格氧(O_α)^[20,28]。在整体催化循环中,氧空位数量与吸附氧活性占据重要地位,因此,增加的氧空位数量带来的更多的活性吸附氧有利于污染物催化氧化反应的进行^[29]。球磨对 HEO 样品的影响不仅是暴露了氧空位,还可以提供一定能量,在研磨过程中发生机械活化进一步发生晶格氧的交换,有效地增加氧空位数量^[30-31]。



(a) CO-TPR

(b) O₂-TPD 图谱

1—HEO;2—BM-HEO

图 7 HEO、BM-HEO 催化剂样品的 CO-TPR、O₂-TPD 图谱

3 结论

球磨可以有效解决 HEO 催化剂应用于热催化时比表面积过低这一问题,这是一种与主流制备高比表面积 HEO 催化剂相反的自下而上式的方法,并

且适合应用于大工业生产。通过表征手段以及催化实验证明了在适宜的球磨条件下(研磨时间为 18 h、表面活性剂质量分数为 15%)球磨处理的有效性,可以充分地暴露 HEO 因过度烧结而被掩盖的活性位点;同时球磨还可以增加样品的分散度、强化氧空位数量,进一步促进对 VOC 的催化氧化以及多污染物的抗性,重新暴露的大量活性位点也可以满足多污染物同时脱除,大大地减缓了竞争吸附带来的效率下降。

参考文献

- [1] Weini D. Comparative study on flue gas emission rules of thermal power plants in EU and China [J]. *Electric Power*, 2015, 48(3): 156–160.
- [2] 中华人民共和国生态环境部 2022 年生态环境统计年报 <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/sthjtnb/>.
- [3] Joung H J, Kim J H, Oh J S, *et al.* Catalytic oxidation of VOCs over CNT-supported platinum nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 290: 267–273.
- [4] Sharma R K, Zhou B, Tong S, *et al.* Catalytic destruction of volatile organic compounds using supported platinum and palladium hydrophobic catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34: 4310–4317.
- [5] Xu H, Zhang Z, Liu J, *et al.* Entropy-stabilized single-atom Pd catalysts via high-entropy fluorite oxide supports [J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 3908–3917.
- [6] Xiao G, Guo Z, Lin B, *et al.* Cu-VWT catalysts for synergistic elimination of NO(x) and volatile organic compounds from coal-fired flue gas [J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 10095–10104.
- [7] Rost C M, Sacht E, Borman T, *et al.* Entropy-stabilized oxides [J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 84–85.
- [8] Sun Y, Wu T, Bao Z, *et al.* Defect engineering of ceria nanocrystals for enhanced catalysis via a high-entropy oxide strategy [J]. *ACS Cent Sci*, 2022, 8: 1081–1090.
- [9] Kumar S, Teraoka Y, Joshi A G, *et al.* Ag promoted La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ type perovskite catalyst for N₂O decomposition in the presence of O₂, NO and H₂O [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 348: 42–54.
- [10] Zhang B, Deng D, Chen J, *et al.* Defect engineering of high-entropy oxides for superior catalytic oxidation performance [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 12: 116–122.
- [11] Chen D, Nie S, Wu L, *et al.* Metal-tannin coordination assembly route to nanostructured high-entropy oxide perovskites with abundant defects [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34: 1746–1755.
- [12] Riley C, De La Riva A, Park J E, *et al.* A high entropy oxide designed to catalyze CO oxidation without precious metals [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 8120–8128.
- [13] Mahbub U, Meaasba H. Surfactant-assisted ball-milling: A novel route to novel materials with controlled nanostructure—A review [J]. *Rev Adv Mater*, 2014, 37: 1–14.
- [14] Chakka V M, Altuncevaahir B, Jin Z Q, *et al.* Magnetic nanoparticles produced by surfactant-assisted ball milling [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99: 66–68.
- [15] Mao A, Quan F, Xiang H Z, *et al.* Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)₃O₄ high-entropy oxide nanocrystalline powder [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1194: 11–18.
- [16] Mao A, Xiang H Z, Zhang Z G, *et al.* Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt (Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O high-entropy oxide nanocrystalline powder [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 484: 245–252.
- [17] Santos D F M, Soares O, Figueiredo J L, *et al.* Effect of ball milling on the catalytic activity of cryptomelane for VOC oxidation [J]. *Environ Technol*, 2020, 41: 117–130.
- [18] Abu-Zied B M, Schwieger W, Asiri A M. Effect of ball milling on the structural and textural features of MCM-41 mesoporous material [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, 218: 153–159.
- [19] He C, Shen B X, Li F K. Effects of flue gas components on removal of elemental mercury over Ce-MnO_x/Ti-PILCs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 10–17.
- [20] Wang F M, Shen B X, Zhu S W, *et al.* Promotion of Fe and Co doped Mn-Ce/TiO₂ catalysts for low temperature NH₃-SCR with SO₂ tolerance [J]. *Fuel*, 2019, 249: 54–60.
- [21] Xia Y, Wang Z, Feng Y, *et al.* In situ molten salt derived iron oxide supported platinum catalyst with high catalytic performance for o-xylene elimination [J]. *Catalysis Today*, 2020, 351: 30–36.
- [22] Weng X, Sun P, Long Y, *et al.* Catalytic oxidation of chlorobenzene over Mn_xCe_{1-x}O₂/HZSM-5 catalysts: A study with practical implications [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 8057–8066.
- [23] Weng X, Meng Q, Liu J, *et al.* Catalytic oxidation of chlorinated organics over lanthanide perovskites: Effects of phosphoric acid etching and water vapor on chlorine desorption behavior [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 884–893.
- [24] Hao J, Zhuang Z, Cao K, *et al.* Unraveling the electronegativity-dominated intermediate adsorption on high-entropy alloy electrocatalysts [J]. *Nat Commun*, 2022, 13: 26–62.
- [25] Liu L, Shen B, Lu F, *et al.* Highly efficient Mn-Fe bimetallic oxides for simultaneous oxidation of NO and toluene: Performance and mechanism [J]. *Fuel*, 2023, 332: 77–88.
- [26] Moskovskikh D O, Vorotilo S, Sedegov A S, *et al.* High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering [J]. *Ceramics International*, 2020, 46: 19008–19014.
- [27] Meng L, Zhao H. Low-temperature complete removal of toluene over highly active nanoparticles CuO-TiO₂ synthesized via flame spray pyrolysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 16–22.
- [28] Mo S, Zhang Q, Li J, *et al.* Highly efficient mesoporous MnO₂ catalysts for the total toluene oxidation: Oxygen-Vacancy defect engineering and involved intermediates using in situ DRIFTS [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 1024–1036.
- [29] Alifanti M, Florea M, Pârvulescu V I. Ceria-based oxides as supports for LaCoO₃ perovskite; catalysts for total oxidation of VOC [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 70: 400–405.
- [30] Yang Y, Zhang S, Wang S, *et al.* Ball milling synthesized MnO_x as highly active catalyst for gaseous POPs removal: Significance of mechanochemically induced oxygen vacancies [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 4473–4480.
- [31] Sylvio Indris R A, Paul Heitjans. Preparation by high-energy milling, characterization, and catalytic properties of nanocrystalline TiO₂ [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 23274–23278. ■