

δ -MnO₂ 在常温湿式空气氧化反应中的催化性能研究

徐甜甜, 武明明, 胡召健, 翟林峰*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:采用水热法合成了 δ -MnO₂, 考察了其作为常温湿式空气氧化反应的催化剂对模式污染物双酚 A (BPA) 的催化降解性能。结果表明, 在一般环境的催化湿式空气氧化 (AP-CWAO) 系统中, 50 mg/L 的 BPA 在 3 h 内的去除率为 52.0%, 而在外电场辅助的催化湿式空气氧化 (ECWAO) 系统中, BPA 在 80 min 内即可完全去除; 在 AP-CWAO 中 δ -MnO₂ 的表面催化机理主要是通过形成单线态氧 (¹O₂) 对 BPA 实施氧化降解, 在 ECWAO 中主要通过活化 O₂ 分子生成活性氧种 [O⁻/O₂⁻]*; BPA 在不同反应系统中的降解途径不同, 但降解中间产物的毒性均明显降低; 将 δ -MnO₂ 作为 ECWAO 的催化剂应用于实际污泥滤液的处置, 可使废水的 COD 去除率达到 80.8% 且循环稳定性良好。

关键词: δ -MnO₂; 催化湿式空气氧化; 污泥滤液; 降解; 机理

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0122-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.023

Catalytic performance of δ -MnO₂ in wet air oxidation reaction at room temperature

XU Tian-tian, WU Ming-ming, HU Zhao-jian, ZHAI Lin-feng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: δ -MnO₂ is synthesized via a hydrothermal method, and its catalytic performance as a catalyst is evaluated in wet air oxidation degradation of bisphenol A at room condition. Results show that in the catalytic wet air oxidation system under general environmental conditions (AP-CWAO), the removal rate of BPA with a concentration of 50 mg·L⁻¹ reaches 52.0% in 3 h. In the catalytic wet air oxidation system assisted by an external electric field (ECWAO), the removal rate of BPA can reach 100% in 80 min. Mechanism analysis show that the catalytic oxidation degradation of BPA over δ -MnO₂ in AP-CWAO performs mainly through the formation of singlet oxygen (¹O₂), while in ECWAO, the catalytic oxidation degradation of BPA goes mainly through the formation of reactive oxygen species [O⁻/O₂⁻]* by activating O₂ molecules. Although the degradation pathway for BPA is different in these two systems, the toxicity of all degraded intermediates becomes significantly lower than BPA. As the ECWAO system with δ -MnO₂ as the catalyst is applied to the degradation of actual sludge filtrates, the removal rate of COD reaches 80.8% and the catalyst presents a good catalytic stability.

Key words: δ -MnO₂; catalytic wet air oxidation; sludge filtrate; degradation; mechanism

湿式空气氧化 (WAO) 是一种利用空气中的 O₂ 对废水中的有机污染物实施氧化降解的高级氧化技术, 该技术因氧化效率高且洁净稳定等特点而获得关注。然而 WAO 需要高温 (150~350℃)、高压 (2~10 MPa) 条件来引发 O₂ 对有机污染物的氧化, 这不仅对反应设备提出了苛刻的要求, 而且能耗也非常高^[1]。催化湿式空气氧化法 (CWAO) 可以显著降低反应的温度和压力, 但仍然需要一定的温度 (80~180℃) 和压力 (1~5 MPa)^[2-3]。因此, 开发一般环境下的 CWAO (AP-CWAO) 系统或高活性的催化剂

材料, 进一步降低 CWAO 反应系统的能耗, 使其在常温、常压条件对有机污染物实施高效降解一直是该领域的研究热点。

电助催化湿式空气氧化 (ECWAO) 是一种将微弱的外加正电场施加于催化剂表面来促进电子的传递和对 O₂ 的活化, 从而实现常温下水体中有机污染物有效降解的新系统^[4]。具有二维层状结构的 δ -MnO₂ 因层间距离大、氧迁移率高且廉价易得等优点被广泛应用于氧气的催化活化反应^[5-7]。笔者采用水热法合成了 δ -MnO₂ 并考察其在 AP-CWAO 和

收稿日期: 2024-04-02; 修回日期: 2024-12-10

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划项目 (202307020003)

作者简介: 徐甜甜 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为催化湿式空气氧化技术开发与应用, 2631745465@qq.com; 翟林峰 (1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为环境废弃物处置与资源化利用, 通讯联系人, linfengzhai@hfut.edu.cn。

ECWAO 不同系统中的催化性能和对模式污染物 BPA 降解机理,为 CWAO 反应提供新的理论依据,并为实现常温条件下有机污染的高效降解提供新技术。

1 材料与方法

1.1 实验原料

双酚 A (BPA)、硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、苯醌 (p-BQ)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO)、2,2,6,6-四甲基哌啶 (TEMP),阿拉丁化学试剂有限公司生产;高锰酸钾 (KMnO_4),上海振企化学试剂有限公司生产;叔丁醇 (TBA),上海易恩化学技术有限公司生产;糠醇 (FFA)、聚乙二醇-4000 (PEG-4000)、无水硫酸钠 (Na_2SO_4),国药集团化学试剂有限公司生产;压滤污泥滤液来自含水率为 98% 的市政污泥压滤滤液 (COD=69 mg/L);去离子水为实验室自制二次蒸馏水,所有试剂均未经纯化处理。

1.2 δ - MnO_2 粉末和电极材料的制备

将 0.3 g KMnO_4 和 0.053 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 60 mL 的去离子水中 (摩尔比为 6:1),搅拌均匀后转移至 100 mL 的高压反应釜中,160℃ 下反应 12 h,冷却后抽滤、洗涤并于 60℃ 烘箱中干燥 12 h 后得到 δ - MnO_2 粉末^[8]。

将 20 mg δ - MnO_2 粉末加入到 10 mL 质量分数为 3% 的 PEG-4000 的溶液中,超声 30 min 后得分散均匀的悬浮液。再将厚度为 3 mm 的石墨毡 (4×2.5 cm) 浸入上述悬浮液中,后取出并于 105℃ 烘箱内烘干。重复上述浸渍-烘干的操作直至锰氧化物全部转移至石墨毡表面。最后,将负载锰氧化物的石墨毡置于马弗炉内 350℃ 热处理 2 h 得石墨毡负载 δ - MnO_2 催化剂的电极材料。

1.3 污染物降解实验

AP-CWAO 系统:常温、常压、磁力搅拌下,120 mL 柱状玻璃容器内将 20 mg δ - MnO_2 粉末催化剂加入到 60 mL 50 mg/L 的 BPA 溶液中,反应过程中在溶液底部以 0.1 L/min 不断鼓入空气。

ECWAO 系统:三电极体系中,120 mL 柱状玻璃容器内,以石墨毡负载的 δ - MnO_2 为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,50 mmol/L 的 Na_2SO_4 溶液为电解质,60 mL 50 mg/L 的 BPA 为模式污染物,以 0.1 L/min 从反应器底部不断鼓入空气,+1 V 恒电压下驱动系统运行。

定时取样 1 mL 后用 0.22 μm 聚醚砜膜过滤。利用高效液相色谱仪 (Waters, 美国) 检测反应物浓

度,流动相为乙腈和水, $V(\text{乙腈})/V(\text{水})=2/3$ 。

1.4 分析方法

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/MAX2500VL/PC, 日本) 和透射电镜 (TEM, Jeol JEM-2100F, 日本) 分析催化剂的晶体结构;利用扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss GeminiSEM 300, 德国) 观察材料的形貌;利用气体吸附分析仪 (Kubo-1108, 中国) 分析材料的比表面积和孔隙结构;利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo ESCALAB250, 美国) 对锰氧化物的组成和价态进行分析;利用电子自旋共振波谱仪 (ESR, Bruker Magnettech ESR 5000, 美国) 检测活性氧;利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, Thermo Trace 1300, 美国) 对降解过程中的中间产物进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

δ - MnO_2 的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,所制备催化剂材料在 2θ 为 11.8、24、36.8、66.3° 处出现明显的特征衍射峰,分别对应于 δ - MnO_2 的 (001)、(002)、(110)、(020) 晶面 (PDF#80-1098)^[9],而无明显的其他晶相特征峰,表明实验条件下所制备的催化剂材料主要是具有单斜晶系结构的 δ - MnO_2 。

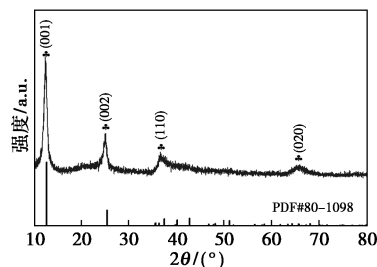
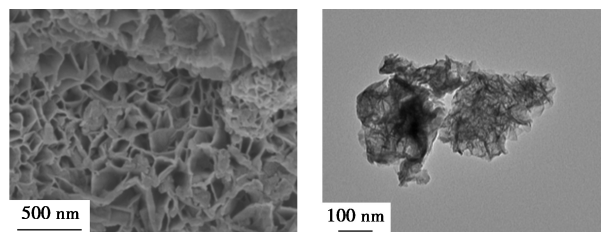


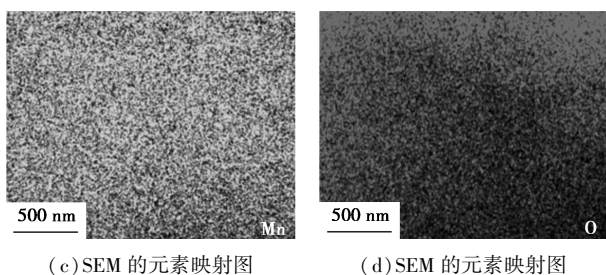
图 1 δ - MnO_2 的 XRD 谱图

δ - MnO_2 的 SEM、TEM 及其元素映射图如图 2 所示。从图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出, δ - MnO_2 主要呈现为二维纳米片状结构,这些褶皱状纳米片通过自组装形成了片层花式结构的形貌^[10]。 δ - MnO_2 这种独特的层状结构有助于增加材料的比表面积且易于反应物的吸附和传质反应^[5]。从图 2(c) 和



(a) SEM 照片

(b) TEM 照片

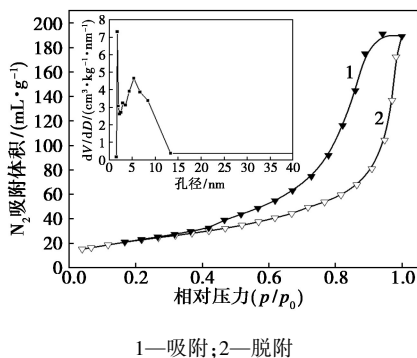


(c) SEM 的元素映射图 (d) SEM 的元素映射图

图 2 δ -MnO₂ 的 SEM、TEM 及元素映射图

图 2(d) 中可以看出,这 2 种元素在 δ -MnO₂ 上分布均匀,也反映了催化剂材料具有较纯的单一晶相结构。

通过 N₂ 吸附-脱附的方法对 δ -MnO₂ 催化剂的比表面积和孔径分布进行分析,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,该吸附-脱附等温线属于 IV 型且伴有 H3 型滞后环,表明制备的 δ -MnO₂ 催化剂具有介孔结构^[6]。孔径分布结果表明, δ -MnO₂ 的孔径主要在 2~13 nm 范围,这种较小的介孔结构赋予催化剂材料高比表面积(82.44 m²/g),有利于催化活性位点均匀分散,并且可充分发挥催化剂孔道的限域效应和活性位点的活化作用,而催化剂表面具有的片层花式大孔结构则有利于反应物的高效传质或提供充足的储存空间,从而为其优异的催化降解性能提供了支撑^[11-12]。



1—吸附;2—脱附

图 3 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布图

2.2 BPA 在 CWAO 体系中的降解效果分析

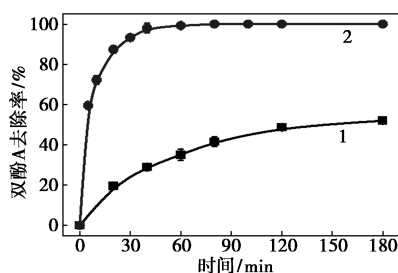
为了消除吸附对 BPA 降解的干扰,在降解实验前将催化剂置于无氧 BPA 水溶液中进行静态吸附 12 h 至饱和,其对 BPA 的去除率均小于 8.2%。 δ -MnO₂ 在不同常温 CWAO 体系中对 BPA 的降解效率对比图如图 4(a)、表 1 所示。从图 4(a)、表 1 中可以看出,在 AP-CWAO 中, δ -MnO₂ 催化下 3 h 时对 50 mg/L 的 BPA 和 TOC 的去除率分别为 52.0% 和 45.0%;而在 ECWAO 系统中,80 min 时 BPA 的去除率为 100%,TOC 的去除率达到 98.6%。

通过对降解数据进行动力学拟合发现,CWAO 过程中有机物降解遵循一级动力学。其动力学方程为:

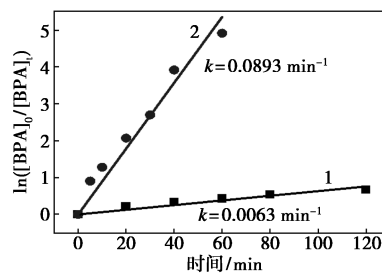
$$(d[BPA])/dt = -k'[BPA] \quad (1)$$

其中:[BPA]为反应过程中 BPA 的浓度;*t* 为反应时间;*k'* 为伪一级动力学反应速率常数。

从图 4(b)中可以看出,相同温度下, δ -MnO₂ 在 AP-CWAO 和 ECWAO 系统中催化降解 BPA 的速率常数 *k'* 分别为 0.0063 min⁻¹ 和 0.0893 min⁻¹,表明电场的引入大大降低了反应的活化能,从而提高了反应速率。



(a) BPA 去除率



(b) BPA 去除一级动力学拟合

1—AP-CWAO;2—ECWAO

图 4 不同 CWAO 体系下 BPA 的去除率及其一级动力学拟合曲线

表 1 不同 CWAO 体系下 TOC 的去除率

CWAO 体系	AP-CWAO	ECWAO
TOC 去除率/%	45.0	98.6

2.3 降解机理分析

2.3.1 元素组成分析

通过 XPS 对反应前后 δ -MnO₂ 催化剂的表面进行化学组成分析,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, δ -MnO₂ 的 Mn 2p 光谱分别在 642.4 eV 和 654.2 eV 处分裂为 Mn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 峰。在 Mn 2p_{3/2} 谱中,643.1、642.1 eV 和 640.8 eV 的特征峰分别归属于 Mn^{IV}、Mn^{III} 和 Mn^{II}^[13]。由图 5(a)中还可以看出,不同体系中反应后的 Mn^{III} 均明显地增多。有研究指出,低价态锰与 MnO₂ 的氧化反应活性呈

正相关^[14]。低价态锰的含量还可以通过计算 Mn 3s 的平均氧化态(AOS)进行描述^[15]：

$$AOS = 8.956 - 1.126 * \Delta E \quad (2)$$

其中: ΔE 为 Mn 3s 光谱 2 个特征峰之间的结合能差值。

由图 5(b)中可以看出,经 CWAO 反应后的平均氧化态均有所降低,且在 ECWAO 反应后平均氧化态最低(3.43),这一结果与 Mn 2p 的结果得到了印证。

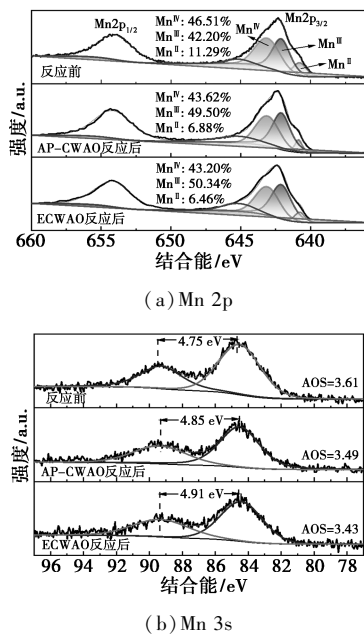


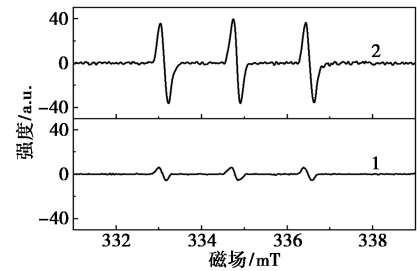
图 5 δ -MnO₂ Mn 2p 和 Mn 3s 的 XPS 谱图

2.3.2 活性氧的鉴定

为了探究反应的活性物质,采用 ESR 技术对反应过程中产生的活性氧进行鉴定,结果如图 6 所示。从图 6(a)和图 6(b)中可以看出,AP-CWAO 中观察到 TEMP-¹O₂ 加合物的三重态(1:1:1),证实了 ¹O₂ 的生成。此外,DMPO-O₂⁻的信号表明 O₂⁻的存在^[16]。在 ECWAO 体系中,尽管观察到微弱的 TEMP-¹O₂ 和 DMPO-O₂⁻ 信号,但强度显著低于 AP-CWAO 体系,表明 ECWAO 体系中 ¹O₂ 和 O₂⁻ 的含量低于 AP-CWAO。值得注意的是,在 2 个 CWAO 体系中均没有观察到 DMPO 被 \cdot OH 氧化产生的 DMPO- \cdot OH(1:2:2:1)典型的四线峰,说明体系中没有 \cdot OH 的生成。

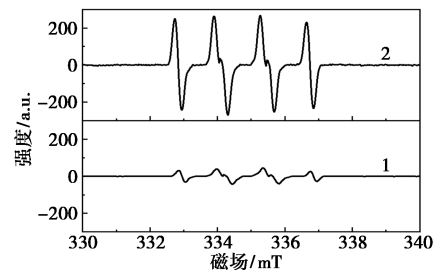
为进一步验证自由基对降解反应的影响,对反应过程进行淬灭实验。选用 TBA、FFA 和 p-BQ 分别作为 \cdot OH、¹O₂ 和 O₂⁻ 的淬灭剂^[17-18]。从图 6(c)和图 6(d)中可以看出,在 AP-CWAO 体系中观察到 FFA 和 p-BQ 对 BPA 的抑制作用都很明显,且 p-

BQ 的抑制作用略强于 FFA,说明 ¹O₂ 在反应中是由 O₂⁻ 转化而来。而 TBA 的加入对降解过程几乎没有抑制作用,这与 ESR 没有检测到 \cdot OH 的结果相一致。而在 ECWAO 体系中,¹O₂、O₂⁻ 和 \cdot OH 在反应中几乎不起作用,虽然能检测到微弱的 TEMP-¹O₂ 和



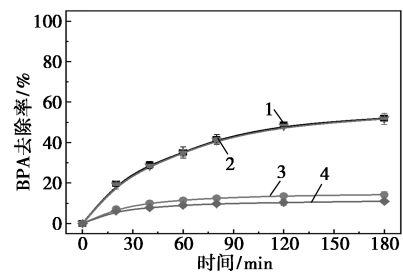
1—ECWAO;2—AP-CWAO

(a)TEMP-¹O₂ 的 ESR 谱图



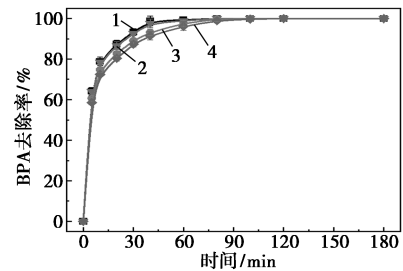
1—ECWAO;2—AP-CWAO

(b)DMPO-O₂⁻ 的 ESR 谱图



1—空白;2—AP-CWAO+TBA;3—AP-CWAO+FFA;
4—AP-CWAO+p-BQ

(c)AP-CWAO 系统中不同淬灭剂对 BPA 去除率的影响



1—空白;2—ECWAO+TBA;3—ECWAO+FFA;4—ECWAO+p-BQ

(d)ECWAO 系统中不同淬灭剂对 BPA 去除率的影响

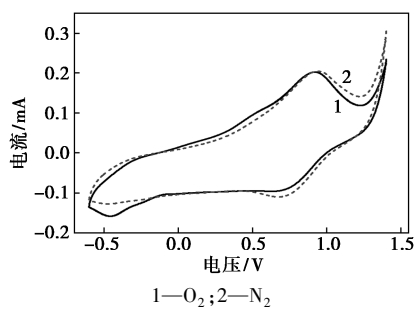
图 6 TEMP-¹O₂、DMPO-O₂⁻ 的 ESR 谱图及 AP-CWAO 和 ECWAO 系统中不同淬灭剂对 BPA 去除率的影响

DMPO-O₂⁻信号,但这并不是反应的主要活性物种,由此初步推断,在 ECWAO 中有机物的降解是通过其他非自由基的方式产生活性物种进而降解污染物。

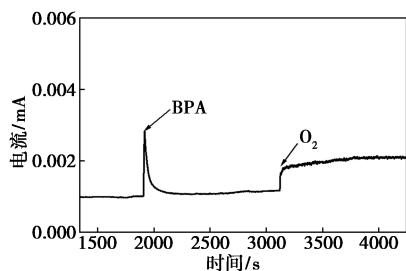
2.4 电化学分析

淬灭实验证实了 AP-CWAO 和 ECWAO 的反应均为非自由基为主导的反应,即 AP-CWAO 体系主要是以 ¹O₂ 为主导的反应,而 ECWAO 体系是反应过程中形成了其他的活性氧物种,因此需进一步验证。不同气氛下 δ-MnO₂ 的循环伏安曲线如图 7 (a) 所示。从图 7(a) 中可以看出, O₂ 氛围、0.5 V 左右在 δ-MnO₂ 的表面出现 1 个氧化峰^[19],而在 N₂ 氛围下却无氧化峰出现,这是由于 O₂ 在 δ-MnO₂ 表面发生活化反应。

通过计时电流分别考察了 O₂ 和 BPA 对电流强度的影响,如图 7(b) 所示。从图 7(b) 中可以看出, ECWAO 系统在 N₂ 饱和的 Na₂SO₄ 溶液中稳定运行一段时间后瞬时加入 BPA 溶液,在计时电流曲线中可以观察到电极的电流强度迅速增大,但随后又回到原来的电流值水平。而当通入 O₂,电极表面的电流值不仅迅速升高,并且经过一段时间后仍会保持较大的电流状态。说明电场的作用主要是通过先活化 O₂ 生成一种活性氧种 [O⁻/O₂⁻]^{*},而后该活性氧物种对有机物实施降解,而不是电场的直接电化学氧化^[20]。



(a) 不同氛围下 δ-MnO₂ 的循环伏安曲线



(b) 计时电流图

图 7 不同氛围下 δ-MnO₂ 的循环伏安曲线和计时电流图

2.5 降解过程分析

通过 GC-MS 推测 BPA 降解的中间产物,在不同条件下对 BPA 的降解产物进行测定。在不同 CWAO 条件下的降解均可发现 2 条路径,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,路径 1 中,连接苯环的 C—C 键首先断裂生成 P1 和 P2, P2 连接苯环的 C—C 键再次断裂生成 P1, P1 发生羟基化反应生成 P3, P3 进一步氧化生成 P4, P4 的 C=O 键被破坏并发生羧基化反应成 P5, P5 的 C=C 键断裂生成小分子酸 P6; 路径 2 中, BPA 发生羟基化反应生成 P7, P7 上连接苯环的 C—C 键发生断裂生成 P2 和 P8, P8 被氧化生成 P9, P9 的 C=O 键被破坏并发生羧基化反应成 P10, 接着 P10 被氧化成 P11。最后 P6 和 P11 被矿化成 CO₂ 和 H₂O。

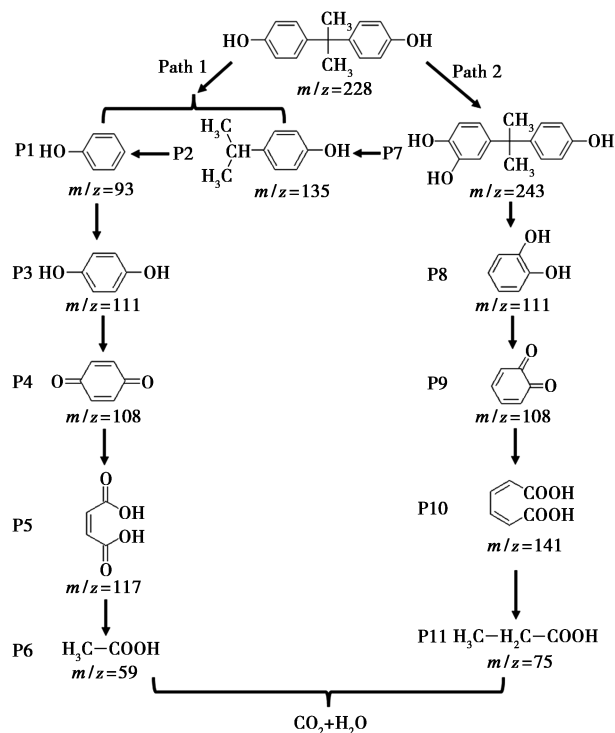


图 8 BPA 可能的降解路径

针对 BPA 产生的中间产物毒性利用 Toxicity Estimation Software Tool 软件 (TEST) 进行毒性分析^[21-22], 比较了 BPA 降解过程中产生的副产物 (P1~P11) 的致死剂量 (LD 50)、致突变性 (Mutagenicity) 和发育毒性 (Development toxicane), 如图 9 所示。从图 9(a) 中可以看出, 大鼠口服 BPA 的 LD 50 约为 2 877.04 mg/kg, 处于“毒性”水平。降解中间体产生了比 BPA 毒性更大的物质 (P1、P3、P4、P7、P8、P9), 可见 P1、P3 的口服 LD 50 达到了“剧毒”水平。然而, 随着苯环的开环, 与 BPA 相比, P6 和 P10 的

毒性显著降低, LD_{50} 分别为 3 467.62 mg/kg 和 6 231.28 mg/kg。从图 9(b) 中可以看出, 在 BPA 催化降解 BPA 的初始阶段, 部分致突变性水平比 BPA 本身的致突变性水平更高, 但随着 BPA 降解的进行, 大部分中间体出现更低甚至负的致突变性水平^[22]。此外, 从图 9(c) 中可以看出, 除 P5 外, 其他全部中间体的发育毒性都低于 BPA。也就是说, 虽然在 BPA 降解初期的中间毒性超过了 BPA, 但在进一步的降解中, 中间毒性明显降低。结果表明, 这种催化反应不仅可以有效地消除 BPA, 还可以减少已知的由降解中间体的生物毒性对水环境造成的潜在二次污染。

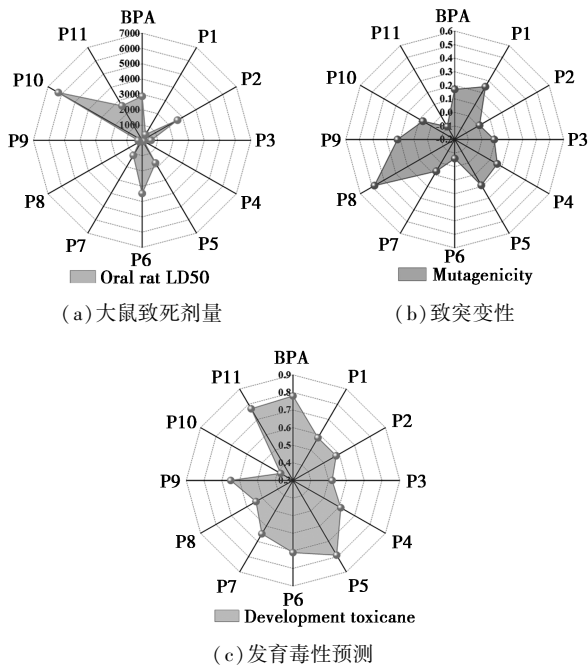


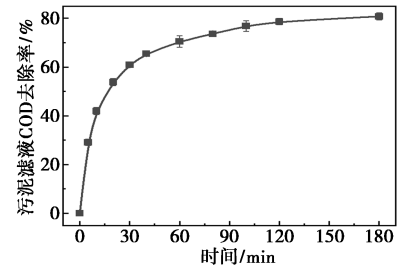
图 9 BPA 降解过程中产生的副产物的致死剂量 (LD_{50})、致突变性和发育毒性

2.6 实际废水降解实验

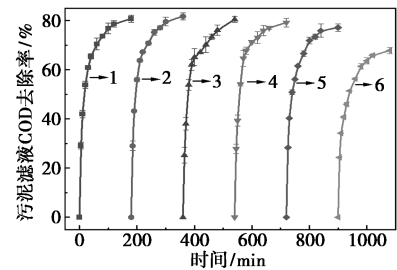
δ -MnO₂ 作为 CWAO 反应的催化剂, 在 BPA 去除过程中展示了高的催化活性, 尤其是电场的作用可以进一步提升 δ -MnO₂ 对有机污染物的催化降解活性, 为此考察了其在实际有机污染物废水中的应用。以起始 COD 为 69 mg/L 的污泥滤液为目标污染物和电解质, 探究其在 ECWAO 体系中 COD 的去除效果, 结果如图 10(a) 所示。从图 10(a) 中可以看出, 尽管实际废水中有机物的浓度较大, 但在 ECWAO 体系中反应 3 h 后, 废水的 COD 去除率可达到 80.8%。

δ -MnO₂ 在 ECWAO 体系中的循环稳定性实验结果如图 10(b) 所示。从图 10(b) 中可以看出, 催

化剂的催化稳定性能良好。在前 5 次连续循环运行过程中, 污泥滤液 COD 的降解率变化不明显, 均维持在 80% 左右。从第 6 个循环开始, 催化剂的催化活性开始有较为明显的降低, 污泥滤液的 COD 去除率下降至 67.82%。这是由于在经过多次循环后电极表面的活性位点被未降解污染物所包裹而导致活性位点密度降低所致。



(a) 污泥滤液的 COD 去除率



1—1st; 2—2nd; 3—3rd; 4—4th; 5—5th; 6—6th
(b) 催化剂循环使用稳定性

图 10 污泥滤液的 COD 去除率及催化剂循环使用稳定性

3 结论

通过水热法合成了具有层状结构的 δ -MnO₂, 且在 BPA 的去除中展现出优异的性能, BPA 降解产生的中间体的生物毒性有所降低, 减少了对水环境的二次污染, 具有良好水处理潜力。不同的 CWAO 条件下的降解机理会有所区别, 在 AP-CWAO 下的反应为 ¹O₂ 为主导的反应, 而 ECWAO 反应则主要是通过活化 O₂ 产生了 [O⁻/O₂⁻]*。 δ -MnO₂ 在处理污泥滤液废水时表现出良好的去除能力以及循环稳定性, 对实际废水的修复具有重要的科学意义。

参考文献

- [1] Gupta P, Verma N. Evaluation of degradation and mineralization of glyphosate pollutant in wastewater using catalytic wet air oxidation over Fe-dispersed carbon nanofibrous beads [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 128029.
- [2] Luck F. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes [J]. Catal Today, 1996, 27: 195-202.

- [3] Bao Y, Lee W J, Wang P, *et al.* A novel molybdenum-based nano-crystal decorated ceramic membrane for organics degradation via catalytic wet air oxidation (CWAO) at ambient conditions[J]. *Catalysis Today*, 2021, 364:276–284.
- [4] Sun M, Fang L M, Hong X H, *et al.* Catalytic behaviors of manganese oxides in electro-assisted catalytic air oxidation reaction: Influence of structural properties[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 511:145536.
- [5] Yang R, Fan Y, Ye R, *et al.* MnO₂-based materials for environmental applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(9):2004862.
- [6] Liu J, Wang H, Wang L, *et al.* Phase-dependent catalytic performance of MnO₂ for solvent-free oxidation of ethylbenzene with molecular oxygen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305:121050.
- [7] 娄瑞, 牛涛媛, 曹启航, 等. δ -MnO₂ 原位负载纳米木质素基分级多孔炭的制备及其电化学性能[J]. *化工进展*, 2023, 43(2):1–9.
- [8] Shen S, Zhou X, Zhao Q, *et al.* Understanding the nonradical activation of peroxymonosulfate by different crystallographic MnO₂: The pivotal role of Mn III content on the surface [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439:129613.
- [9] Shi J, Qi T, Sun B C, *et al.* Catalytic oxidation of benzyl alcohol over MnO₂: Structure-activity description and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440:135802.
- [10] Chen B, Wu B, Yu L, *et al.* Investigation into the catalytic roles of various oxygen species over different crystal phases of MnO₂ for C₆H₆ and HCHO oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(11):6176–6187.
- [11] 贾永真, 李明东, 王松, 等. δ -MnO₂ 吸附锰矿浸出液中重金属 Co²⁺、Ni²⁺ 的研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(12):85–90.
- [12] Chu C, Yang J, Huang D, *et al.* Cooperative pollutant adsorption and persulfate-driven oxidation on hierarchically ordered porous carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53:10352–10360.
- [13] Prasad P A, Giri M, Jena K K, *et al.* Understanding the As(III) oxidative performance of MnO₂ polymorphs (α , β , and γ) and synthesis of an efficient nanocomposite of iron ore slime derived 2-line ferrihydrite and γ -MnO₂ for sequestration of total arsenic from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442:136075.
- [14] Huang J, Zhong S, Dai Y, *et al.* Effect of MnO₂ phase structure on the oxidative reactivity toward bisphenol A degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19):11309–11318.
- [15] Zhou Y, Zhou Z, Hu L, *et al.* A facile approach to tailor electrocatalytic properties of MnO₂ through tuning phase transition, surface morphology and band structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438:135561.
- [16] Chen L, Duan J, Du P, *et al.* Accurate identification of radicals by in-situ electron paramagnetic resonance in ultraviolet-based homogeneous advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2022, 221:118747.
- [17] Wang Z, Wang Z, Li W, *et al.* Performance comparison and mechanism investigation of Co₃O₄-modified different crystallographic MnO₂ (α , β , γ , and δ) as an activator of peroxymonosulfate (PMS) for sulfoxazole degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427:130888.
- [18] Li L, Han Q, Wang L, *et al.* Dual roles of MoS₂ nanosheets in advanced oxidation processes: Activating permonosulfate and quenching radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440:135866.
- [19] Zhai L F, Chen Y Y, Hu Y, *et al.* MOF-derived MnO@C with high activity for electric field-assisted catalytic oxidation of aqueous pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439:129670.
- [20] Zhai L F, Chen Z X, Qi J X, *et al.* Manganese-doped molybdenum oxide boosts catalytic performance of electrocatalytic wet air oxidation at ambient temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428:128245.
- [21] Wang X, Xiong Z, Shi H, *et al.* Switching the reaction mechanisms and pollutant degradation routes through active center size-dependent Fenton-like catalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 329:122569.
- [22] Ding P, Ji H, Li P, *et al.* Visible-light degradation of antibiotics catalyzed by titania/zirconia/graphitic carbon nitride ternary nanocomposites: A combined experimental and theoretical study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300:120633. ■
- [17] Park K Y, Zhu Y, Torres-Castaneda C G, *et al.* Elucidating and mitigating high-voltage degradation cascades in Cobalt-free LiNiO₂ lithium-ion battery cathodes [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(3):2106402.
- [18] Wang L, Liu T, Wu T, *et al.* Strain-retardant coherent perovskite phase stabilized Ni-rich cathode [J]. *Nature*, 2022, 611(7934):61–67.
- [19] Park G T, Kim S B, Namkoong B, *et al.* Intergranular shielding for ultrafine-grained Mo-doped Ni-rich Li[Ni_{0.96}Co_{0.04}]O₂ cathode for Li-ion batteries with high energy density and long life [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 135(52):e202314480.
- [20] Ou X, Liu T, Zhong W, *et al.* Enabling high energy lithium metal batteries via single-crystal Ni-rich cathode material co-doping strategy [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1):2319.
- [21] 冯耀华, 李春雷, 艾灵. 锂离子电池正极材料 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 的产业化工艺研究 [J]. *现代化工*, 2018, 38(9):174–179.
- [22] Wu F, Liu N, Chen L, *et al.* Improving the reversibility of the H2-H3 phase transitions for layered Ni-rich oxide cathode towards retarded structural transition and enhanced cycle stability [J]. *Nano Energy*, 2019, 59:50–57.
- [23] Zou K, Xie S, Jiang M, *et al.* Insights into the precursor specific surface area for engineering Co-free Ni-rich cathodes with tailorable properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483:149189. ■

(上接第 121 页)