

过渡金属氧化物催化剂制备及其在氧化反应中的性能研究

杨晓军¹, 蔡彦迪², 吴功德^{2*}, 王晓丽², 万杰², 刘雁军², 金振强³

(1. 中钢集团马鞍山矿山研究总院股份有限公司, 安徽 马鞍山 243000;
2. 南京工程学院能源研究院, 江苏 南京 211167; 3. 江苏省送变电有限公司, 江苏 南京 210028)

摘要:为解决贵金属催化剂在苯甲醇氧化反应中成本高、易烧结且易中毒的问题,采用共沉淀法制备了多种过渡金属复合氧化物催化剂。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)、氢气程序升温还原(H₂-TPR)、透射电镜(TEM)及扫描电镜(SEM)等手段对催化剂进行表征,并系统探究其在苯甲醇及甲苯、甘油等物质氧化反应中的催化性能。结果表明,Mn_{1.5}Mg_{1.5}Al复合氧化物催化剂表现最优。表征分析显示,Mn_{1.5}Mg_{1.5}Al复合氧化物催化剂的层状结构与丰富孔隙提供了充足活性位点,表面羟基利于反应物吸附活化,且其主要含Mn⁴⁺和Mn³⁺活性物种,氧化还原能力强,这是其催化活性优异的核心原因。本研究证实Mn_{1.5}Mg_{1.5}Al复合氧化物催化剂是一种高效、稳定且廉价的催化剂,在苯甲醇等氧化反应中具有潜在应用价值。

关键词:过渡金属氧化物催化剂;共沉淀法;氧化反应;氧化还原;苯甲醇

中图分类号:TQ64

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0153-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.027

Preparation of transition metal oxide catalysts and their performance in oxidation reactions

YANG Xiao-jun¹, CAI Yan-di², WU Gong-de^{2*}, WANG Xiao-li², WAN Jie²,
LIU Yan-jun², JIN Zhen-qiang³

(1. Sinosteel Maanshan General Institute of Mining Research Co., Ltd., Maanshan 243000, China;

2. Energy Research Institute, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;

3. Jiangsu Electric Power Transmission and Transformation Co., Ltd., Nanjing 210028, China)

Abstract: To address the issues of high cost, easy sintering, and susceptibility to poisoning of noble metal catalysts in the oxidation reaction of benzyl alcohol, this study prepared a variety of transition metal composite oxide catalysts by the co-precipitation method. The catalysts were characterized using techniques including Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Thermogravimetric Analysis (TG), Hydrogen Temperature-Programmed Reduction (H₂-TPR), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Meanwhile, their catalytic performance in the oxidation reactions of benzyl alcohol and other substances such as toluene and glycerol was systematically investigated. The results showed that the Mn_{1.5}Mg_{1.5}Al composite oxide catalyst exhibited the optimal performance. Characterization analysis revealed that the layered structure and abundant pores of the Mn_{1.5}Mg_{1.5}Al composite oxide catalyst provided sufficient active sites, and the surface hydroxyl groups were conducive to the adsorption and activation of reactants. Additionally, the catalyst mainly contained Mn⁴⁺ and Mn³⁺ active species, which gave it strong redox capacity—these are the core reasons for its excellent catalytic activity. This study confirms that the Mn_{1.5}Mg_{1.5}Al composite oxide catalyst is an efficient, stable and low-cost catalyst, and has potential application value in the oxidation reactions of benzyl alcohol and other compounds.

Key words: transition metal oxide catalysts; co-precipitation method; oxidation reaction; redox capacity; benzyl alcohol

苯甲醇在工业化学品的生产中,用途非常广泛,是合成香料和医药的重要中间体,也广泛应用于感光、化妆品、涂料及油墨等领域,苯甲醇可用于制作香料和调味剂(多数为脂肪酸酯),还可用作明胶、虫胶、酪蛋白及醋酸纤维等的溶剂^[1-5]。苯甲醇氧化产物的多样性决定了其在不同的氧化剂及不同的反应条件下,如反应的温度、pH等,都会导致其生成

不同的产物。因此研究苯甲醇在不同的反应条件下,其氧化过程进行的难易,氧化产物的不同,对特定的产物的生产的效率提高有很大的意义。

目前以贵金属Ir、Ru、Pt、Pd、Au等元素为主的贵金属催化剂在苯甲醇的催化氧化反应中都拥有优良的催化活性^[6-9]。Adnan等^[10]用不同前驱盐形成的Au团簇沉积在TiO₂和SiO₂载体上,发现制备出

收稿日期:2025-09-16;修回日期:2026-04-27

基金项目:安徽省重点研发计划项目(202104g01020006);江苏省重点研发计划项目(BE2018718);南京工程学院校级科研基金(YKJ202443)

作者简介:杨晓军(1970-),男,硕士,工程师,研究方向为大气污染治理与低碳环保, gushen5566@126.com;吴功德(1977-),男,博士,教授,研究方向为二氧化碳的捕集、转化和利用, VOCs气体的低温催化燃烧,高附加值有机化学品的高效绿色合成,通讯联系人, wugongde@njit.edu.cn。

的 Au/TiO₂ 与 Au/SiO₂ 催化剂可达到高于 90% 的苯甲醇转化率,同时 Au 团簇前驱盐中的阴离子影响催化剂的催化活性。Yamaguchi 等^[11] 将 Ru 通过与 Ca 离子交换的方式固定在钙羟基磷灰石表面,研究发现交换后形成的单体 Ru 物种相比于团簇 Ru 物种表现出更好的催化活性。虽然贵金属催化剂拥有较好的催化活性,但是其拥有高温易烧结,成本昂贵,反应过程中易中毒等缺点不能大规模使用,因此廉价易得,稳定性好的过渡金属氧化物催化剂成为了目前研究的热点。

在过渡金属催化剂中,Mn、Co、Fe 等元素在苯甲醇的催化氧化过程中得到了广泛的应用^[12-16]。Naik 等^[17] 采用传统的浸渍法以使用不同的前驱盐作为锰源将其负载在介孔材料 MCM-41 载体上,并在不同温度下对催化剂进行煅烧。结果表明,锰前驱盐的种类和煅烧温度影响氧化锰的氧化态和还原性,其中在苯甲醇催化氧化反应中,Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺ 物种比 Mn²⁺ 的物种具有更高的内在活性。Gao 等^[18] 纳米氧化铁负载在层状碳材料上,发现负载上的铁与层状材料之间的相互作用,提升了催化剂在非碱性条件下的催化氧化活性。本文的研究重点是过渡金属氧化物制备后的催化剂在苯甲醇及其他氧化反应中的性能研究。并对其中催化活性优异的催化剂进行物理和化学性质分析,以探究其活性优异的原因。

1 材料及试剂

实验所用六水合硝酸铜[Cu(NO₃)₂·6H₂O]、四水合硝酸锰[Mn(NO₃)₂·4H₂O]、九水合硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]、六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、六水合硝酸镍[Ni(NO₃)₂·6H₂O]、六水合硝酸镁[Mg(NO₃)₂·6H₂O]、九水合硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O]、碳酸铵[(NH₄)₂CO₃]、氨水均由上海麦克林生化科技有限公司提供。

2 实验方法

2.1 催化剂的制备

将 0.045 mol 的不同活性物种前驱盐[Cu(NO₃)₂·6H₂O/Mn(NO₃)₂·4H₂O/Fe(NO₃)₃·9H₂O/Co(NO₃)₂·6H₂O/Ni(NO₃)₂·6H₂O]、0.045 mol 的 Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 0.03 mol 的 Al(NO₃)₃·9H₂O 配成 120 mL 的溶液 A,保持总阳离子浓度为 1 mol/L,在不停的强烈搅拌下,将上述溶液滴加 120 mL 0.24 mol/L 的(NH₄)₂CO₃ 溶液 B 中,并同时滴加 NH₄OH 溶液

控制 pH 在 10 左右。滴加完成后继续在 60℃ 下不停搅拌老化 12 h,然后反复抽滤、水洗直至滤液呈中性。将所得样品置于真空干燥箱中,以 110℃ 恒温干燥 24 h,研磨后得到的粉末于 450℃ 空气下在马弗炉中煅烧 4 h(升温速率为 10℃/min),即得 X(X=Cu、Mn、Fe、Co、Ni)_{1.5}Mg_{1.5}Al 复合氧化物催化剂。

2.2 催化剂表征方法

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)检测使用的是美国 ThermoFisher Scientific 生产的 Nicolet IS-50 光谱仪,装有衰减全反射配件(ATR)。扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹,扫描次数为 32,分辨率为 4 cm⁻¹,使用的是吸光度模式(Absorbance)。

热重分析(TG)的实验数据是在 Netzsch 公司的 STA 449 C 热分析仪上采集的。每次测试时,样品在氮气气氛(60 mL/min)中以 10℃/min 的升温速率从室温加热至 800℃ 进行分析。

氢气程序升温还原(H₂-TPR)实验是在连接了在线热导检测器(TCD)的 U 型石英管上进行的。在每次测试时,将约 10 mg 样品装入 U 型石英管中,上下两端以石英棉进行固定,使用 7% H₂/Ar(10 mL/min)作为还原气进行还原。在还原之前,将样品于 200℃ 下用氮气(10 mL/min)预处理 1 h 去除表面的水和杂质,冷却至室温后开始升温还原。尾气中的水在进入 TCD 之前被冷阱去除。

透射电镜图像(TEM)是在日本电子的 JEM-1011 上进行拍摄的。扫描电镜图像(SEM)是在荷兰 Philips 生产的 XL30 电子显微镜(10.0 kV)上拍摄的。

2.3 催化性能测试

取一定量的催化剂和苯甲醇置于水热反应釜中,随后通入氧化剂 1 MPa 氧气并将其置于油浴锅中,加热至反应温度,一定反应时间后,取出样品在离心机中 4 000 r/min 离心 15 min,过滤,放入样品瓶冷藏。使用 Agilent 公司生产的 Agilent 19091J-413 气相色谱仪进行催化剂催化性能的分析,并通过与标准化合物比较鉴定最终产物。此气相色谱仪使用的是氢火焰离子化检测器,装有 HP-5 毛细管色谱柱(0.53 mm,15 m,1.5 m)。具体分析条件为柱温 80℃,氢气压力 0.12 MPa,空气压力 0.11 MPa,其中各室温度为气化室 280℃,检测室 250℃,载气为纯氮,氮气总压 0.4 MPa,分流比 59:1,分流流量 49.5 mL/min。

3 结果与分析

3.1 催化剂的催化性能

如图 1 所示,分别是 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 、 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 、 $\text{Co}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 、 $\text{Ni}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂的苯甲醇转化率图。从图中可以看出: $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂对苯甲醇氧化的效果最好,转化率为 36.82%。 $\text{Co}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 、 $\text{Ni}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂对苯甲醇氧化的效果最低,都是 15% 左右。这是因为 Mn 的碱性比其他元素强,同时 Mg 也拥有一定的碱性,对催化剂的苯甲醇催化活性起到了促进作用^[19]。从图 1 中可以看出, $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂对于苯甲醇的催化性能明显优于其他催化剂,所以选用 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂进行优化实验。分别通过催化剂的用量、反应温度、反应时间和稳定性来对 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂进行进一步的研究。

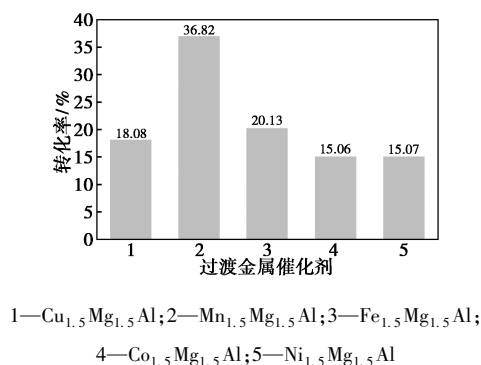


图 1 过渡金属催化剂的苯甲醇转化率

在反应温度为 60℃、反应时间为 10 h、氧气用量为 1 MPa 的实验条件下。通过改变催化剂的用量进行,研究催化剂的用量对苯甲醇催化性能的影响。分别添加 0.1、0.3、0.4、0.5 g 催化剂进行氧化反应,实验后取样测定苯甲醇的含量,并计算苯甲醇的转化率,根据结果得到催化剂用量与苯甲醇转化率之间的关系曲线,如图 2(a) 所示。随着催化剂用量的增多,苯甲醇的转化率也逐渐提高,在 0.4 g 之后接近平缓,此时苯甲醇的转化率最高为 47.14%。理论上讲,催化剂的加入可加快反应的速率,这主要是由于催化剂的加入提供了足够的活性位,降低了反应的活化能^[20]。但是催化剂用量也不是越多越好,当催化剂用量增加到一定地步,足以提供反应所需的催化活性位后,再增加催化剂用量,苯甲醇转化率提高缓慢。接着又对反应温度的影响进行了研究,改变反应温度为 20、40、60、80、100、120℃ 进行实验,得出如下结果[图 2(b)]。苯甲醇的转化率,在 80℃ 之前随着反应温度的升高而逐渐升高。在

80℃ 之后,随着反应温度的升高,缓慢降低。在反应温度为 80℃ 时,苯甲醇的转化率达到最大值,为 56.52%。此实验结果说明催化剂在一定范围内随着温度的升高,有利于反应的进行,但是随着温度的升高,氧气的溶解度降低。从而导致苯甲醇的转化率降低,这说明温度对于反应条件具有很重要的影响。在确定了催化剂的用量和反应温度后,又对反应时间对催化剂苯甲醇催化性能的影响进行了研究。如图 2(c) 所示,改变反应的时间为 1、5、10、15、20 h 和 24 h 进行研究,结果发现随着反应时间的增加,苯甲醇的转化率也逐渐提高,呈现明显的增大趋势。在反应 20 h 后苯甲醇的转化率最高为 67.06%。但在反应 24 h 后,催化剂的苯甲醇转化率开始逐渐

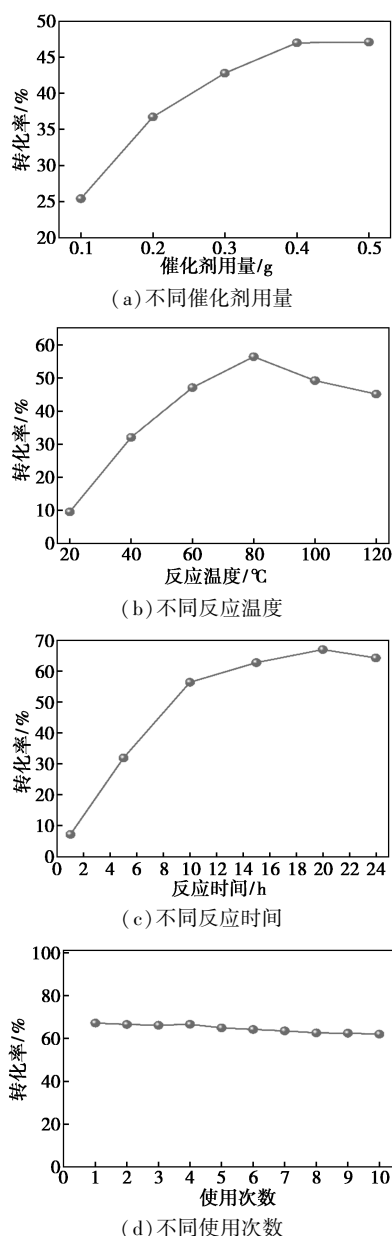


图 2 反应条件对 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 的催化性能的影响

下降。这说明虽然反应时间越长,反应物与催化剂接触的时间越长,越有利于反应的进行,从而产物转化率也相应越高。但当反应进行完全的时候,再增加反应时间,转化率也不会再提高甚至会有所降低。为了更贴近实际应用,我们也对催化剂的重复使用次数进行了研究,本次实验将反应的催化剂和苯甲醇用量放大 10 倍,反应釜也换用大容积的。使用的催化剂的用量为 4 g、苯甲醇用量为 541 g、反应温度为 80℃、反应时间为 20 h、氧气为 1 MPa,最后得到了苯甲醇转化率与催化剂使用次数的关系曲线,如图 2(d) 所示。虽然苯甲醇的转化率随着催化剂的使用次数越来越低,但重复到第 10 次时转化率达 61.96%。考虑到一些客观因素导致的催化剂流失,所以催化剂的性能还是很稳定的。

从苯甲醇的催化氧化实验可以看出 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂拥有较好的催化活性,为了探究此催化剂在其他催化氧化反应中的应用,选择了甲苯催化氧化反应、甘油催化氧化反应、环己烷催化氧化反应、油酸催化氧化反应进行了进一步的拓展研究,各催化氧化反应的转化率如图 3 所示。从图 3 中可以看出, $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂拥有较好甲苯催化氧化,环己烷催化氧化和油酸催化氧化活性,其中甲苯催化氧化活性达到了 91%。但是它在甘油催化氧化上活性较差,只有 2.04%。 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂在不同的催化氧化反应中表现出不同的催化性能,可能跟其催化剂本身的吸附能力和氧化还原能力有关。

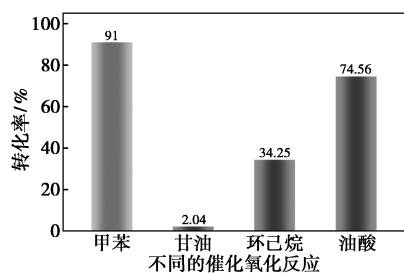


图 3 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂在不同催化氧化反应中的催化活性

3.2 催化剂的吸附能力

SEM、TEM 观测的是催化剂的表面结构和催化剂内粒颗粒的分布及大小。主要观测外表面和截面。选取催化氧化性能优异的 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂进行观察。从图 4 可以看出,所制备的催化剂具有层状结构,催化剂的内部结构错综复杂,可以发现大量的孔隙结构,粒径在 50~100 nm 左右。这种特殊的层状结构可能为催化剂的活性位点提供了更多的比表面,使其能将更多的反应物吸附到催化剂表面

进行活化。

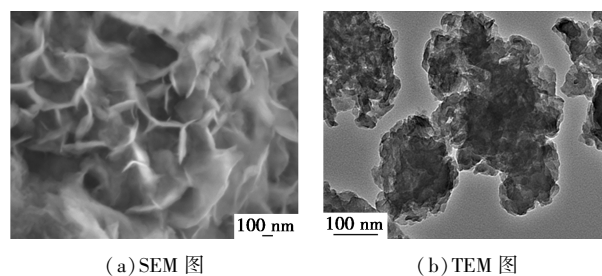


图 4 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂的 SEM 和 TEM 图

随后又通过 FT-IR 表征来分析催化剂的结构和组成。从图 5 中可以看出 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂的特征峰分别出现在 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, 在 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征峰, 这是 O—H 伸缩特征峰^[21]。这说明催化剂表面有大量的羟基, 这是吸附和活化反应物的关键活性物种。在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征峰可归属为 CO_3^{2-} 中的 C—O 不对称伸缩振动产生的, 为样品未完全脱水仍含有碳酸根所致^[22]。

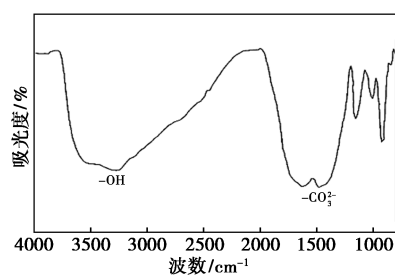
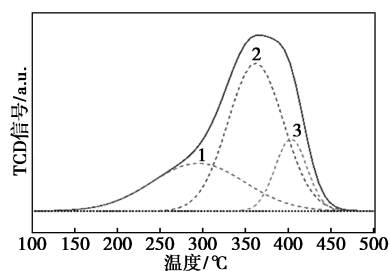


图 5 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂的 ATR 红外谱图

3.3 催化剂的氧化还原能力

氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 表征主要研究催化剂的氧化还原性能。催化剂在高温下被氢气还原, 在升温过程中会出现氢气的还原峰。还原峰越早说明催化剂的氧化性越强, 在较低温度下就能被氢气还原, 峰越大说明该峰代表的物质越多。图 6 是 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图。从图中可以看出有 3 个还原峰, 分别是 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ 的还原



1— $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$ 的还原峰; 2— $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 的还原峰;
3— $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的还原峰

图 6 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

峰(1 峰), $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 的还原峰(2 峰), $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的还原峰(3 峰)^[23-24]。从这 3 个还原峰可以看出催化剂表面主要以 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 为主,有研究表明 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的氧化物相比于 Mn^{2+} 的氧化物更有活性,易于将表面吸附的苯甲醇活化氧化^[17]。因此 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂相比于其他催化剂拥有更好的苯甲醇催化氧化活性。

4 结论

本文使用传统的共沉淀法制备了不同过渡金属(Cu、Mn、Fe、Co、Ni)掺杂的复合氧化物催化剂,并系统探究了其在苯甲醇及其他氧化反应中的催化性能。

在苯甲醇催化氧化反应中, $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂表现出最优活性。通过条件优化发现,当催化剂用量为 0.4 g、反应温度 80℃、反应时间 20 h、氧气压力 1 MPa 时,苯甲醇转化率可达 67.06%;且该催化剂稳定性优异,重复使用 10 次后转化率仍保持稳定。拓展实验表明, $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂在甲苯等催化氧化反应中也有一定的催化活性。

表征分析揭示了 $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 催化剂活性优异的原因:其层状结构与丰富孔隙提供了充足的活性位点,表面羟基有利于反应物的吸附与活化; H_2 -TPR 结果显示其主要含 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 活性物种,氧化还原能力较强,可高效降低反应活化能,推动氧化反应进行。

综上, $\text{Mn}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}$ 复合氧化物催化剂是一种高效、稳定且廉价的过渡金属氧化物催化剂,在苯甲醇等氧化反应中具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] Xu C, Zhang C, Li H, *et al.* An overview of selective oxidation of alcohols: Catalysts, oxidants and reaction mechanisms [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2016, 20(1): 13.
- [2] Yu Y, Lu B, Wang X, *et al.* Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide by biphasic catalysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2): 738–742.
- [3] Li Y, Huang J, Hu X, *et al.* Heterogeneous Pd catalyst for mild solvent-free oxidation of benzyl alcohol [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 425: 61–67.
- [4] Weerachawanasak P, Hutchings G, Edwards J, *et al.* Surface functionalized TiO_2 supported Pd catalysts for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Catalysis Today*, 2015, 250: 218–225.
- [5] Sarina S, Zhu H, Jaatinen E, *et al.* Enhancing catalytic performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(15): 5793–5801.
- [6] Lavenn C, Demessence A, Tuel A. $\text{Au}_{25}(\text{SPh-pNH}_2)_{17}$ nanoclusters deposited on SBA-15 as catalysts for aerobic benzyl alcohol oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 322: 130–138.
- [7] Pang S, Román A, Medlin J. Adsorption orientation-induced selectivity control of reactions of benzyl alcohol on Pd(111) [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(25): 13654–13660.
- [8] Dayan O, Tercan M, Ozdemir N. Syntheses and molecular structures of novel Ru(II) complexes with bidentate benzimidazole based ligands and their catalytic efficiency for oxidation of benzyl alcohol [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1123: 35–43.
- [9] Scheuermann G, Rumi L, Steurer P, *et al.* Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(23): 8262–8270.
- [10] Adnan R, Andersson G, Polson M, *et al.* Factors influencing the catalytic oxidation of benzyl alcohol using supported phosphine-capped gold nanoparticles [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2015, 5: 1323–1333.
- [11] Yamaguchi K, Mori K, Mizugaki T, *et al.* Creation of a monomeric Ru species on the surface of hydroxyapatite as an efficient heterogeneous catalyst for aerobic alcohol oxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122: 7144–7145.
- [12] Biswas S, Poyraz A, Meng Y, *et al.* Ion induced promotion of activity enhancement of mesoporous manganese oxides for aerobic oxidation reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 731–741.
- [13] Ragupathi C, Judith Vijaya J, Thinesh Kumar R, *et al.* Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol catalyzed by copper aluminate nanostructures [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1079: 182–188.
- [14] Yang X, Wu S, Hu J, *et al.* Highly efficient N-doped magnetic cobalt-graphene composite for selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 87: 90–93.
- [15] Zhou X, Ji H. Cobalt porphyrin immobilized on montmorillonite: A highly efficient and reusable catalyst for aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(11/12): 1906–1912.
- [16] Arena F, Gumina B, Lombardo A, *et al.* Nanostructured MnO_x catalysts in the liquid phase selective oxidation of benzyl alcohol with oxygen: Part I. Effects of Ce and Fe addition on structure and reactivity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 162: 260–267.
- [17] Naik R, Nizam A, Siddekha A, *et al.* An efficient sonochemical oxidation of benzyl alcohols into benzaldehydes by $\text{FeCl}_3/\text{HNO}_3$ in acetone [J]. *Ultrason Sonochem*, 2011, 18(5): 1124–1127.
- [18] Gao Y, Ma D, Hu G, *et al.* Layered-carbon-stabilized iron oxide nanostructures as oxidation catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(43): 10236–10240.
- [19] Golchoubian H, Babaei S. Solvent-free oxidation of alcohols catalyzed by a Mn(III) Schiff-base complex using hydrogen peroxide as an oxidant [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(6): 615–618.
- [20] 任玉荣, 刘宇权, 艾亚男, 等. 催化剂的新定义——催化剂用量对催化剂活性影响的研究 [J]. *吉林师范大学学报(自然科学版)*, 2009, 30(3): 93–96.
- [21] Lu S, Zhu K, Hayat T, *et al.* Influence of carbonate on sequestration of U(VI) on perovskite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 100–107.
- [22] Delpuech A, Maillard F, Chatenet M, *et al.* Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and trimetallic electrocatalysts: A DEMS and in situ FT-IR study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 672–680.
- [23] Zhang Q, Qiu C, Xu H, *et al.* Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 over monolith catalyst of $\text{MnO}_x/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Catalysis Today*, 2011, 175: 171–176.
- [24] Zhao D, Wang C, Yu F, *et al.* Enhanced oxygen vacancies in a two-dimensional MnAl-layered double oxide prepared via flash nanoprecipitation offers high selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(8): 620. ■