

铈改性海藻炭基催化剂选择性催化氧化苯甲醇制备苯甲醛的研究

何 盈, 袁 川, 凌祺凡, 曹 斌*, 何思蓉, 王 爽*

(江苏大学 能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 苯甲醛作为一种重要的化学品中间体,在医药、精细化工等领域广泛应用。为解决传统苯甲醛合成中污染较大的问题,通过苯甲醇催化氧化制备苯甲醛具有较高的研究价值和现实意义。本研究以广泛分布且廉价的大型海藻为原料,制备了海藻炭基催化剂载体,并在其表面均匀负载 CeO_2 ,制备了具有优异催化氧化性能的铈改性海藻炭基催化剂。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线能谱仪等多种表征手段对催化剂的理化特性进行了深入分析。基于控制变量试验,进一步考察了催化氧化过程中反应温度、氧化反应时间、 CeO_2 掺杂量以及催化剂用量对苯甲醇转化率和苯甲醛选择性的影响。结果表明,所制备的铈改性海藻炭基催化剂可在温和条件下实现苯甲醇的高效转化,苯甲醇的转化率与苯甲醛的选择性分别为 100% 和 86.59%。本研究实现了在温和条件下将苯甲醇高选择性转化为苯甲醛,为绿色、经济、环保制备苯甲醛提供了参考。

关键词: 生物质; 海藻; 生物炭; 催化氧化; 苯甲醛

中图分类号: X505

文献标识码: A

Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Ce-modified algal-based biochar

HE Ying, YUAN Chuan, LING Qifan, CAO Bin*, HE Sirong, WANG Shuang*

(School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: As an important chemical intermediate, benzaldehyde is widely used in the fields of medicine and fine chemicals. In order to solve the problem of pollution in the traditional benzaldehyde synthesis, the preparation of benzaldehyde by catalytic oxidation of benzyl alcohol has high research value and practical significance. In this study, a cerium-modified algal-derived biochar catalyst with excellent catalytic oxidation performance was prepared. The physico-chemical properties of the catalysts were thoroughly analyzed by various characterization means, such as scanning electron microscope, X-ray diffractometer, and X-ray energy spectrometer. The effects of reaction temperature, oxidation reaction time, doping with CeO_2 and catalyst dosage on benzyl alcohol conversion and benzaldehyde selectivity during catalytic oxidation were further investigated through controlled variable tests. The results showed that the prepared catalysts could realize the efficient conversion of benzyl alcohol under mild conditions, and the conversion of benzyl alcohol and selectivity of benzaldehyde was 100% and 86.59%, respectively. This study realizes the high selective conversion of benzyl alcohol to benzaldehyde under mild conditions, and proposes an alternative for the preparation of benzaldehyde in a green, economic and environmentally friendly way.

Keywords: Biomass; Algae; Biochar; Catalytic oxidation; Benzaldehyde

收稿日期: 2023-11-26

DOI: 10.20078/j.eep.20240202

基金项目: 江苏省杰出青年基金资助项目(BK20230012); 国家自然科学基金资助项目(52176189)

作者简介: 何 盈(2001—), 男, 河南南阳人, 本科生, 主要研究方向为生物质热化学转化。E-mail: jiennhy@163.com

通讯作者: 王 爽(1983—), 男, 江苏镇江人, 教授, 主要研究方向为生物质资源化利用。E-mail: alexjuven@ujs.edu.cn

曹 斌(1994—), 男, 甘肃白银人, 讲师, 主要研究方向为生物质资源化利用。E-mail: 1000006291@ujs.edu.cn

苯甲醛是一种重要的化学品中间体,被广泛应用于医药、精细化工等领域^[1]。由传统方法制得的苯甲醛因含有难以完全除去的氯化物,严重限制了其在食品、药品、化妆品等高价精细化学品中的利用^[2]。与之相比,苯甲醇氧化制苯甲醛路线工艺更简单且环境友好,表现出良好的研发价值^[3]。

大量研究表明,在温和条件下采用固体催化剂和 O₂ 氧化苯甲醇被认为是制取苯甲醛的最经济和最生态的替代途径之一^[4-5]。传统用于液相催化苯甲醇生成苯甲醛的固体催化剂以贵金属催化剂(Ru、Au、Pd 等)为主。然而贵金属催化剂的高成本和有限的可用性也限制了其工业应用,因此开发更经济的过渡金属催化剂(如 Mn、Ti、Mo、Co、Sn、Ni 等)已成为研究热点。TANG 等^[6]采用共沉淀法合成了 Mn-Ni 复合氢氧化物,并考察了其对于苯甲醇液相氧化生成苯甲醛的催化性能,实现了 8.9 mmol/(g·h)的高比活性和 99% 的苯甲醛选择性。WANG 等^[7]利用共沉淀法制备了 Co-La 双金属催化剂,在 120 ℃时,苯甲醇的转化率达到 92.9%,苯甲醛的选择性和产率分别为 84.8% 和 78.8%。

在过渡金属中,CeO₂作为 Ce 的氧化物,不仅具有易得、成本低的特点,还具有萤石结构和可变价特性(Ce⁴⁺和 Ce³⁺之间的快速可逆交换),赋予其显著的储氧能力(OSC)。因此金属 Ce 及其氧化物常被作为催化剂或助催化剂参与到化学反应中^[8]。FUKU 等^[9]采用浸渍法制备了 Pt-CeO₂/ZSM-5,在温和条件下用于催化乙醛氧化生成 CO₂,最佳工况下乙醛的转化率达到 100%,CO₂产率为 70%。通过不同方法制备了不同形态的 CO₂催化剂,用于双超临界条件下催化甲醇和 CO₂直接合成碳酸二甲酯(DMC),采用热液法制备铈基纳米催化剂 CeO₂-F 时,甲醇转化率达到 84%,DMC 的最大产率可达 1.48 mmol/g^[10]。因此以 CeO₂作为催化剂高效催化氧化苯甲醇制备苯甲醛具有较高的潜力。

除了过渡金属本身的活性外,催化剂载体同样对催化效果有着重要作用。在众多载体中,炭材料由于具有较高的比表面积、可控的孔道结构、良好的热稳定性等特点被广泛关注^[11]。海藻生物炭不但具有高比表面积和多孔结构,而且富含氮元素,可为催化剂提供一定活性位点,能够有效

负载催化剂并提高催化剂的性能。海藻生物炭还具有来源广、原料易得、成本低廉、无毒性等特点。YUAN 等^[12]制备了铜改性海藻炭基催化剂用于废弃油脂催化热解,该催化剂超过 1 200 m²/g 的比表面积赋予了其较强的催化活性,热解产物中链烃与芳香烃含量分别达到 45.95% 与 41.45%。CAO 等^[13]以海藻炭为原料制备了一系列生物炭基催化剂,用于热解生物油提质,生物油中酯类与糖类相对含量分别提升了 35.77% 与 17.32%。因此,海藻生物炭不仅可作为催化剂的良好载体,还具有降低催化剂成本,提高催化剂性能的优点,符合绿色化学的要求。

本实验利用掺杂 CeO₂ 的海藻羊栖菜生物炭(SFC)作为催化剂,并在绿色温和条件下(无碱添加剂、O₂为氧化剂、低压、低温)将该催化剂用于苯甲醇选择性氧化反应制备苯甲醛。考察了不同反应条件对催化剂性能的影响,并对最佳性能催化剂的结构进行了表征。制备的 CeO₂/SFC 复合催化剂具有原料廉价易得、工艺简单、催化活性和选择性优异等优点,能为苯甲醇的液相绿色选择性氧化提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯甲醇(C₇H₈O,AR)、苯甲醛(C₇H₆O,AR)、氢氧化钾(KOH,AR)、柠檬酸(C₆H₈O₇,AR)、无水乙醇(AR)、乙腈(AR)购买自国药集团化学试剂有限公司;六水合硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O,AR)购买自罗恩试剂有限公司;羊栖菜由温州北岱水产养殖场提供。

实验所用仪器主要有管式炉(KSD-40L,凯斯德仪器)、反应釜(50 mL,科幂仪器)、扫描电子显微镜(SEM,IT800,日本电子)、X 射线衍射仪(XRD, 6100, 岛津)、X 射线能谱仪(XPS, ESCALAB Qxi, 赛默飞)、激光拉曼光谱仪(Raman, DXR, 赛默飞)、气相色谱仪(GC, FL9790 Plus, 浙江福立)。

1.2 催化剂制备

取适量羊栖菜在 550 ℃下快速热解制成半焦,然后将半焦与 KOH 以 1 : 3 的质量比研磨混合为均匀的前驱体;将前驱体置于管式炉中在 N₂ 氛围下以 5 ℃/min 的升温速率升高至 800 ℃,并保持 1 h,得到的产物酸洗 12 h 后用去离子水洗至中性,105 ℃下烘干即为 SFC。

采用浸渍法制备 Ce 改性海藻炭基催化剂,将 1 g SFC 与一定质量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 溶解在 60 mL 无水乙醇中,80 °C 下水浴搅拌 1 h;其中 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量分别为 SFC 的 5%、10%、15% 和 20%, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1 : 1。水浴完毕后置于 80 °C 的干燥箱直至乙醇挥发完全,将干燥后的固体在氮气氛围下 550 °C 二次煅烧 1 h 制得铈改性海藻碳基催化剂,催化剂命名为 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-x$ ($x = 5、10、15、20$)。

1.3 催化实验

苯甲醇催化选择性氧化反应过程如下:在高压反应釜中加入 20 mL 50 mmol/L 苯甲醇-乙腈溶液与一定量的 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-x$ 催化剂,充入 0.2 MPa O_2 ,而后在一定温度下反应。反应完成后,取液相产物进行气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌分析

通过 SEM 对催化剂的形貌进行分析。如图 1 (a~b)所示,SFC 的表面相对较为光滑,呈现为不规则的颗粒状且含有丰富的孔道结构。在负载 CeO_2 后,SCF 表面均匀附着大小一致的 CeO_2 颗粒(图 1(c~d)),通过标尺可测量出 CeO_2 颗粒的直径约为 40 nm。同时, CeO_2 的负载并未破坏 SFC 的多孔结构,因此 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$ 不仅可以提供充足的反应位点,还能够通过 SFC 的多孔结构吸附苯甲醇聚集,从而提高原料与催化剂的接触面积,使反应更加充分。通过能谱映射进一步分析了 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$ 的表面元素分布(图 1(e~h)),结果表明各元素均匀地分布在催化剂表面,并未发生明显的团聚。

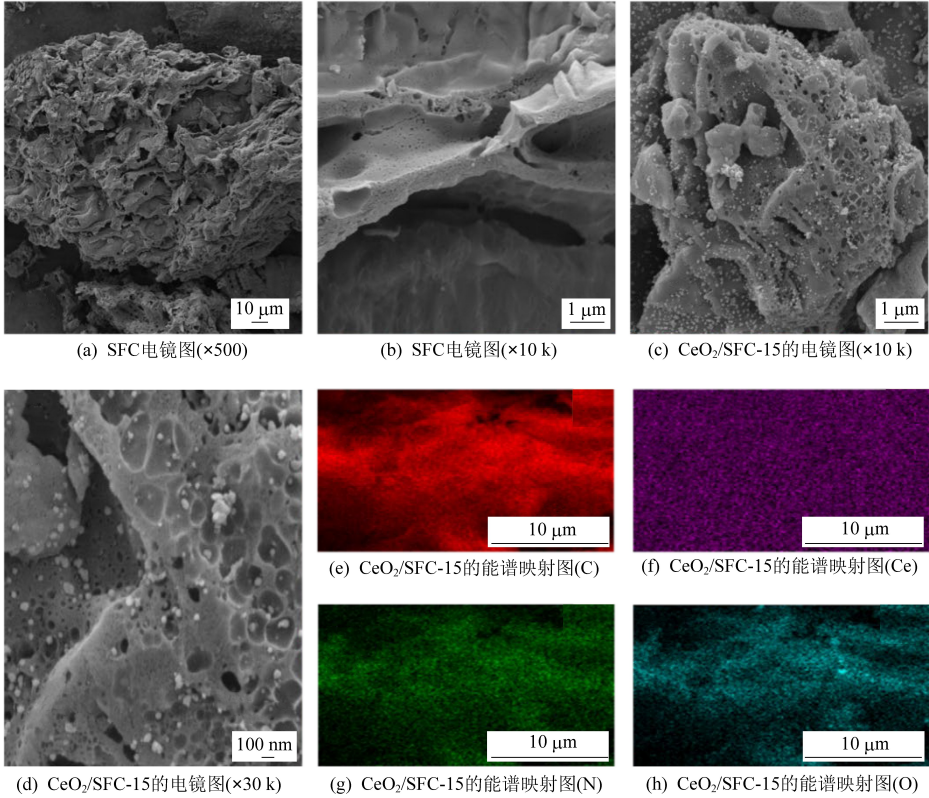


图 1 催化剂 SFC、 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$ 的 SEM 图及 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$ 能谱映射图

Fig. 1 SEM of catalysts SFC and $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$, and energy spectrum mapping of $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$

2.2 XRD 和 Raman 分析

图 2 为催化剂的 XRD 谱图,由图可知 SFC 在 25.89°和 43.41°处的衍射峰分别对应石墨碳层间距的(002)晶面和石墨碳平面间距的(100)晶面。经过 CeO_2 的负载后在 $2\theta = 28.57^\circ$ 处出现的较强衍射峰,对应于 CeO_2 的(111)晶面;在 $2\theta = 47.21^\circ$ 和 56.31° 处出现的 2 个较弱衍射峰,分别对应于

CeO_2 的(220)和(311)晶面,这与 PDF-78-0694 卡片相对应^[10]。此外,负载后的 XRD 谱图并未出现其它衍射峰,证明了催化剂中主要为 CeO_2 且纯度较高。同时,随着 CeO_2 负载量增多,催化剂的衍射峰强度逐渐增强,峰形更加尖锐,表明 CeO_2 负载量的提高会增加复合催化剂的结晶度和平均微晶尺寸。

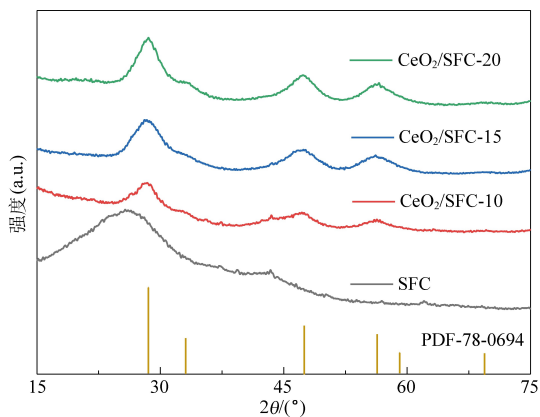


图2 催化剂的 XRD 图

Fig. 2 XRD of catalysts

图3为催化剂的Raman光谱,分别在 $1\,337\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,591\text{ cm}^{-1}$ 处存在2个明显的特征峰。其中,位于 $1\,337\text{ cm}^{-1}$ 处的D峰与碳材料的无序性有关^[14]。位于 $1\,591\text{ cm}^{-1}$ 处的G峰归属于结晶石墨的 E_{2g} 弹性振动模式^[15]。通过D峰和G峰的强度比(I_D/I_G)可以反映催化剂的无序程度。各催化剂中的 I_D/I_G 的比值在0.98~1.03之间,这表明随着 CeO_2 负载量增多并未改变海藻炭载体的石墨化程度,有效保留了海藻炭的原始结构。

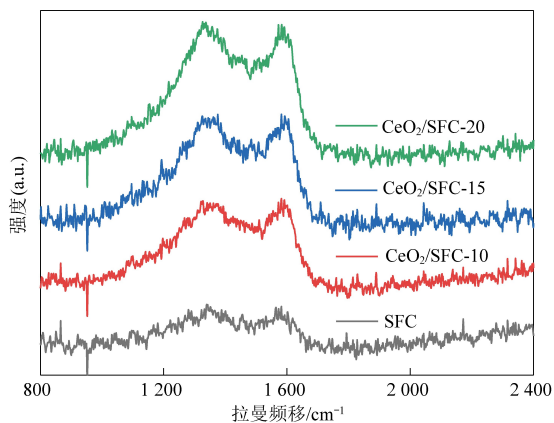


图3 催化剂的 Raman 图

Fig. 3 Raman of catalysts

2.3 催化剂的元素价态分析

为了研究 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$ 复合催化剂的表面化学特性,对其进行了XPS分析。 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$ 表面主要存在C、O、N、Ce 4种元素,图4对各元素的精细谱图进行了拟合。C 1s(图4(a))可拟合为284.6、285.8和288.6 eV 3个特征峰,分别对应于C—C、C—O、C=O 3种官能团。图4(b)为O 1s的拟合结果,在530.1、531.9、532.2和534.5 eV处的4个特征峰,分别对应于金属氧、C—O、C=O和—OH 4种结合键,表明 CeO_2 成功引入,并且催

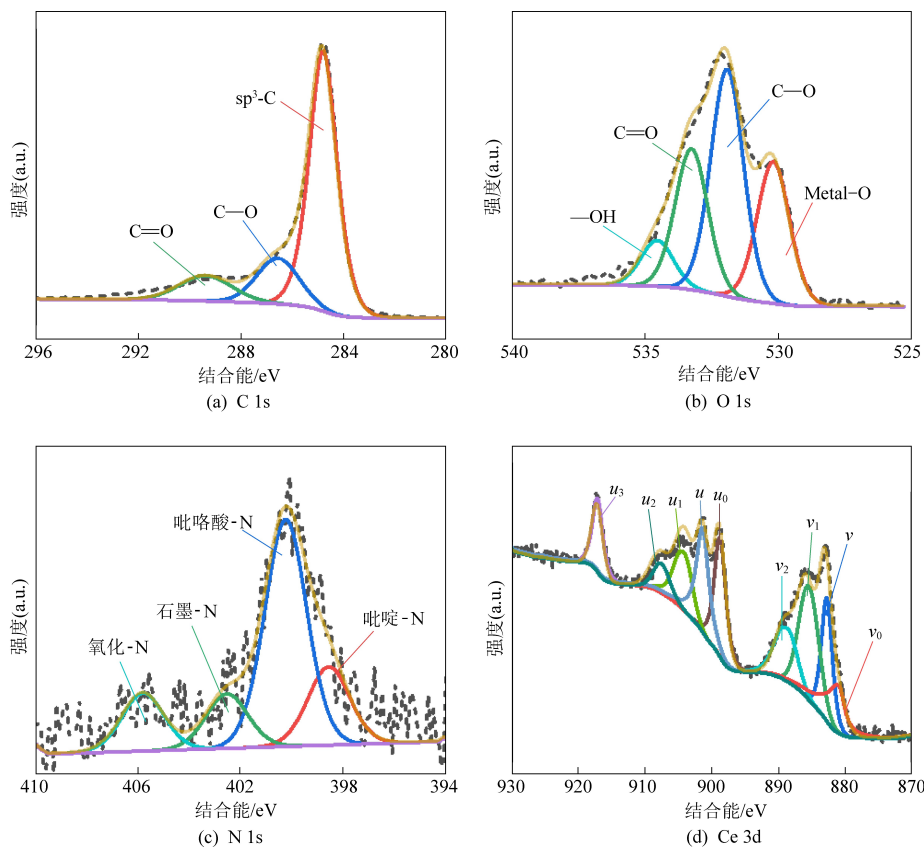


图4 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$ 的 XPS 精细谱图

Fig. 4 XPS spectra of $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$

化剂存在晶格氧与表面羟基^[16]。N 1s(图 4(c)) 在 398.5、401.5、402.4 和 405.0 eV 处存在 5 个拟合峰,分别对应吡啶-N、吡咯酸-N、石墨-N 和氧化-N^[17]。Ce 3d 精细谱(图 4(d))包含 2 对自旋轨道峰,证明 Ce(Ⅲ)和 Ce(Ⅳ)共存。885.6 eV 和 904.2 eV 处的 2 个主峰分别归因于 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 能级,表明 CeO₂ 的存在^[17]。其中,u₀、u、v₀、v₁ 4 个特征峰属于 Ce³⁺,Ce³⁺ 与 Ce⁴⁺ 的峰面积比为 0.53,表明催化剂中 Ce³⁺ 含量相对较少^[16]。Ce³⁺ 的含量与 Ce⁴⁺ 向 Ce³⁺ 转变过程中产生的氧空位有关^[18]。Ce³⁺ 诱导的氧空位和不饱和化学键能够增加表面的化学吸附氧,提供更多的活性位点,扩大了催化剂与反应物之间的接触面积,从而有利于氧化反应的进行^[19-20]。

2.4 催化反应工况优化

反应时间、反应温度、CeO₂ 负载量和催化剂用量对苯甲醇催化氧化为苯甲醛催化效果的影响如图 5 所示。图 5(a)展示了在 100 ℃ 下,加入 0.2 g 催化剂反应 6 h 后,不同 CeO₂ 负载量对催化效果的影响。当未负载 CeO₂ 时 SFC 的催化氧化能力较弱,无法有效实现苯甲醇的高效转化。随着 CeO₂ 负载量的增加,苯甲醇的转化率、苯甲醛的产率和苯甲醛的选择性均呈现出上升后下降的趋势。当 CeO₂ 负载量为 15%(质量分数)时,苯甲醇

的转化率和苯甲醛的产率达到最高,分别为 100% 和 86.59%。当 CeO₂ 负载量进一步提高,产物中检测到苯甲酸的存在,这意味着过量的 CeO₂ 会导致苯甲醇的过度氧化,从而降低苯甲醛的选择性。有研究表明,当只采用 CeO₂ 作为催化剂时催化氧化效果较差,几乎无法有效实现苯甲醇的转化^[21]。将 CeO₂ 负载在具有丰富孔道结构的 SFC 上可以使催化剂与苯甲醇充分接触,有利于反应的进行。此外,SFC 中的含氮位点可以与苯甲醇中的一OH 键合,增加了反应位点附近的底物浓度,进一步促进了氧化反应的进行^[22]。以 0.2 g CeO₂/SFC-15 为催化剂在 100℃ 下进行反应,反应时间从 4 h 提升至 6 h 时,苯甲醇的转化率由 53.36% 提高至 65.05%,苯甲醛的产率由 46.83% 提高至 57.23%,提升效果明显(图 5(b)),但随着反应的进一步进行,转化率和产率几乎没有变化,因此过多延长反应时间并不能推进反应的进行。图 5(c) 显示了不同反应温度对苯甲醇催化氧化的影响。随着反应温度的提高,苯甲醇的转化率显著提高,但当反应温度超过 100 ℃ 时苯甲醛的选择性明显降低。这是由于温度的提高加快了氧化反应的进行,导致部分苯甲醛过度氧化为苯甲酸。最后对反应过程中的催化剂用量进行优化(图 5(d))。在催化剂用量较低时,反应位点较少,

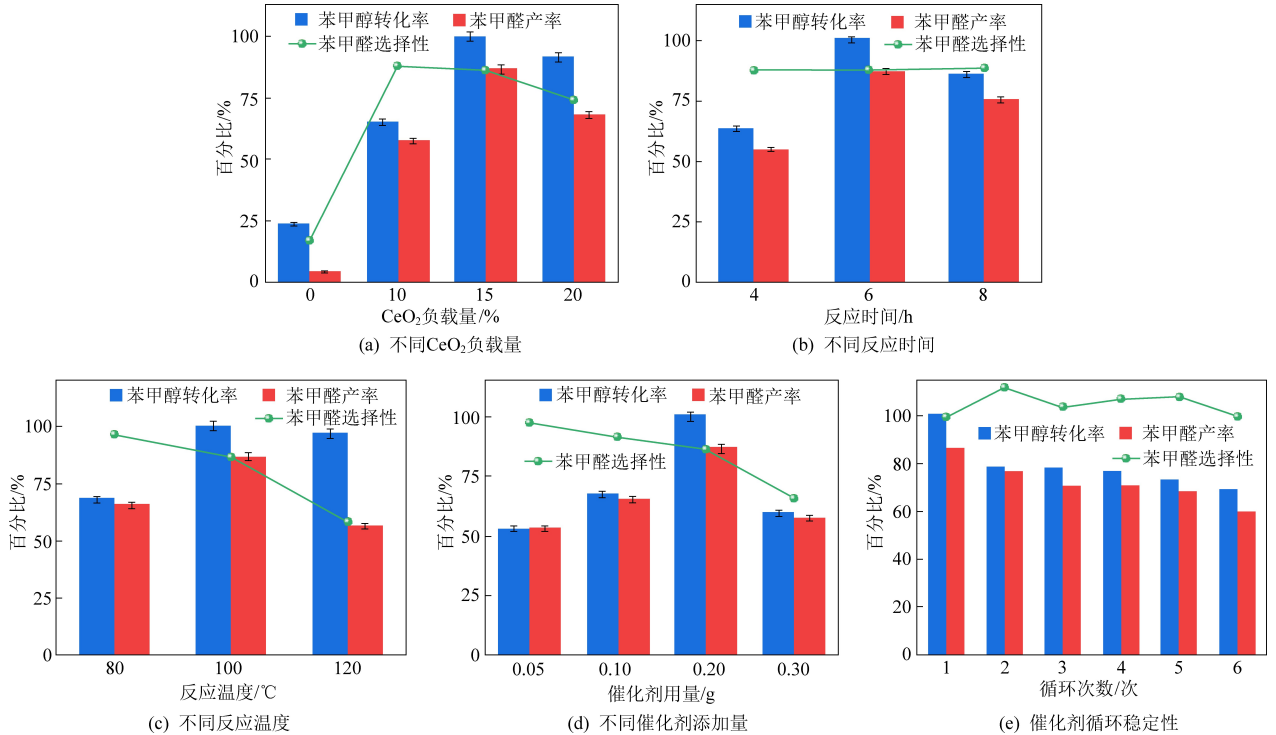


图 5 催化反应工况优化

Fig. 5 Optimization of catalytic reaction conditions

因此显示出较低的催化效率。同样,过多的催化剂也不利于反应的定向转化。因此,在 100 ℃ 的反应温度下加入 0.2 g $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$ 催化剂反应 6 h,获得最佳的苯甲醇转化率和苯甲醛产率。进一步,在最佳工况下对 $\text{CeO}_2/\text{SFC}-15$ 催化剂的循环稳定性进行了评价(图 5(e)),在经过 6 次循环后苯甲醇的转化率和苯甲醛的产率达到最高,分别为 70.14% 和 58.91%,表现出良好的循环稳定性。

2.5 反应机理分析

基于上述实验以及文献调研,对负载 CeO_2 的海藻炭基催化剂在苯甲醇催化氧化中的反应机理进行了探究。首先,苯甲醇分子通过分子间作用力吸附在催化剂表面,提高了催化剂附近的底物浓度,使 CeO_2 活性位点更加容易与苯甲醇接触。这种分子间作用力主要分为两个方面,一是催化剂表面的含氧/氮官能团与苯甲醇分子间存在较强的氢键作用^[23];二是炭材料中的 $\pi-\pi$ 相互作用对液体中的芳香化合物有良好的富集效果^[24]。接着,氧分子在催化剂的作用下被激活为氧自由基,同时催化剂中的吡啶-N 可以提供路易斯碱活性位点,进一步促进氧自由基的生成^[25-26]。最后反应体系中的苯甲醇通过 CeO_2 位点在氧自由基的作用下氧化生成苯甲醛。

3 结 论

本研究以 O_2 为氧化剂,大型海藻为原料,结合浸渍法开发了负载 CeO_2 的海藻炭基催化剂,用于苯甲醇的选择性催化氧化。炭催化剂表征结果表明,浸渍法可以实现 CeO_2 颗粒在海藻炭催化剂表面的均匀分布。掺杂 CeO_2 质量分数为 15% 的海藻炭催化剂可以实现 100% 的苯甲醇转化率与 86.59% 的苯甲醛产率。本研究实现了温和条件下苯甲醇向苯甲醛的高选择性转化,为绿色、经济、环保制备苯甲醛提供了参考。

参考文献 (References):

[1] 涂子傲,王伟建. 苯甲醇氧化制备苯甲醛负载型催化剂的研究进展[J]. 安徽化工, 2019, 45(5): 4-7+10.
TU Ziao, WANG Weijian. Study progress in the preparation of benzaldehyde supported catalysts by oxidation of benzyl alcohol [J]. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(5): 4-7+10.

[2] 刘明明,杜明明,秦磊,等. 苯甲醇氧化制苯甲醛反应的研究进展[J]. 浙江化工, 2016, 47(11): 26-29.
LIU Mingming, DU Mingming, QIN Lei, et al. Research on the preparation benzaldehyde by benzyl alcohol oxidation [J]. Zhe-

jiang Chemical Industry, 2016, 47(11): 26-29.

[3] WANG Z, FENG J, LI X, et al. Au-Pd nanoparticles immobilized on TiO_2 nanosheet as an active and durable catalyst for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 588: 787-794.

[4] 康巧香,杨志旺,雷自强. 醇的催化氧化研究进展[J]. 化学研究, 2004(2): 62-66.
KANG Qiaoxiang, YANG Zhiwang, LEI Ziqiang. Advances in catalytic oxidation of alcohols [J]. Chemical Research, 2004 (2): 62-66.

[5] SHELDON R, ARENDS I, HANEFELD U. Green Chemistry and Catalysis[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2007: 7.

[6] TANG Q, WU C, QIAO R, et al. Catalytic performances of Mn-Ni mixed hydroxide catalysts in liquid-phase benzyl alcohol oxidation using molecular oxygen [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 403(1): 136-141.

[7] WANG W, WANG R, JIANG X, et al. Solvent-free aerobic selective oxidation of benzyl alcohol over La-Co bimetallic catalyst: A kinetic study [J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 634: 118537-118546.

[8] ZHANG Y, WANG Y, LIU Y, et al. The reaction behaviors of acetonitrile and ethyl acetate simultaneous degradation over Cu-Ce/ZSM-5 catalyst [J]. Applied Surface Science, 2023, 609: 155190-155199.

[9] FUKU K, GOTO M, SAKANO T, et al. Efficient degradation of CO and acetaldehyde using nano-sized Pt catalysts supported on CeO_2 and $\text{CeO}_2/\text{ZSM}-5$ composite [J]. Catalysis Today, 2013, 201: 57-61.

[10] GUO W, ZHENG L, GAO X, et al. Performance and kinetic investigations on the CeO_2 catalyzed direct synthesis of dimethyl carbonate from CO_2 and methanol in dual supercritical conditions [J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 662: 119272-119283.

[11] HAO G P, OSCHATZ M, NICKEL W, et al. Design of functional nanostructured carbons for advanced heterogeneous catalysts: A review [J]. Current Organic Chemistry, 2014, 18: 1262-1279.

[12] YUAN C, EL FATAH Abomohra A, WANG S, et al. High-grade biofuel production from catalytic pyrolysis of waste clay oil using modified activated seaweed carbon-based catalyst [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 313: 127928-127938.

[13] CAO B, YUAN J, JIANG D, et al. Seaweed-derived biochar with multiple active sites as a heterogeneous catalyst for converting macroalgae into acid-free biooil containing abundant ester and sugar substances [J]. Fuel, 2021, 285: 119164-119174.

[14] ZHENG F C, CHEN Q W, HU L, et al. Synthesis of sulfonic acid-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ nanoparticles as magnetically recyclable solid acid catalysts for acetalization reaction [J]. Dalton Transactions, 2014, 43(3): 1220-1227.

[15] OKAMURA M, TAKAGAKI A, TODA M, et al. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(13):

- 3039–3045.
- [16] SRINITHI S, CHEN S M, BALAKUMAR V, et al. Fabrication of N-rich graphitic carbon nitride supported CeO₂ for improved photocatalytic charge separation and electrochemical electron transfer properties[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 39: 102877–102888.
- [17] LIU Y, ZHANG Y, CHEN Z, et al. CeO₂ quantum dots embedded in 3D hierarchical porous foliaceous N-doped carbon as an efficient oxygen reduction electrocatalyst for metal–air battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 905: 164063–164072.
- [18] HUANG Y, LONG B, TANG M, et al. Bifunctional catalytic material: An ultrastable and high-performance surface defect CeO₂ nanosheets for formaldehyde thermal oxidation and photocatalytic oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 779–787.
- [19] PENG R, LI S, SUN X, et al. Size effect of Pt nanoparticles on the catalytic oxidation of toluene over Pt/CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 462–470.
- [20] 陈坤露, 杜学森, 王星, 等. 基于密度泛函理论的负载型氧化物催化剂 CO 氧化的研究[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(3): 155–162.
- CHEN Kunlu, DU Xuesen, WANG Xing, et al. Research of CO oxidation on supported oxide catalysts based on density function theory [J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(3): 155–162.
- [21] FENG M, WANG M Y, WANG F, et al. Solvent-free and efficiently selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Pd/CeO₂ materials under atmospheric oxygen [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 665: 119384–119395.
- [22] GANG X, KRISHNAMOORTHY M, JIANG W, et al. A novel in-situ preparation of N-rich spherical porous carbon as greatly enhanced material for high-performance supercapacitors [J]. *Carbon*, 2021, 171: 62–71.
- [23] WANG B, LIN M, ANG T P, et al. Liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd and Rh catalysts on N-doped mesoporous carbon: Effect of the surface acido-basicity[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 25: 96–101.
- [24] YANG K, XING B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(10): 5989–6008.
- [25] WATANABE H, ASANO S, FUJITA S I, et al. Nitrogen-doped, metal-free activated carbon catalysts for aerobic oxidation of alcohols [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(5): 2886–2894.
- [26] ZHU J, FARIA J L, FIGUEIREDO J L, et al. Reaction mechanism of aerobic oxidation of alcohols conducted on activated-carbon-supported cobalt oxide catalysts[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2011, 17(25): 7112–7117.