

## 저온에서의 톨루엔 산화를 위한 망간-세륨 기반 촉매

임민택<sup>1)</sup> · 김승익<sup>1)</sup> · 이진희<sup>\*1,2)</sup>

한국화학연구원 환경자원연구센터<sup>1)</sup> · 한국과학기술연합대학원대학교 화학소재 및 공정학과<sup>2)</sup>

### Manganese-Cerium Based Catalysts for Toluene Oxidation at Low Temperature

Mintaek Im<sup>1)</sup> · Seung-Ik Kim<sup>1)</sup> · Jin Hee Lee<sup>\*1,2)</sup>

<sup>1)</sup>Environment & Sustainable Resources Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

<sup>2)</sup>Department of Advanced Materials & Chemical Engineering, University of Science & Technology, Daejeon 34113, Korea  
(Received 4 October 2022 / Revised 1 December 2022 / Accepted 3 December 2022)

**Abstract** : Catalytic oxidation is a promising way of removing VOCs at a low cost and high energy savings compared to other techniques. Noble metals, such as platinum and palladium, show high performance in terms of the catalytic oxidation of VOCs, but the high cost of platinum group metals must be overcome. Manganese and cerium have also been studied as substitutes for platinum due to high oxygen mobility in their oxides. In this work, we applied an MOF-derived, manganese-cerium mixed composite for the catalytic oxidation of toluene. MC46-MOF, a mixed oxide with a stoichiometric ratio of Mn:Ce = 4:6, is synthesized from MOF-808 as a sacrificial template, and shows high toluene oxidation performance at low temperature. Its high performance is related to the increased interfaces between Mn-Ce and enhanced reducibility, with the characterization of XRD and H<sub>2</sub>-TPR.

**Key words** : Mn-Ce mixed oxide(망간-세륨 복합 산화물), Toluene oxidation(톨루엔 산화), Volatile organic compound(휘발성 유기화합물), Metal organic framework(금속 유기 골격체), Non platinum group catalyst(비백금계 촉매)

#### Nomenclature

|                     |   |
|---------------------|---|
| VOC                 | : volatile organic compound                       |
| MOF                 | : metal organic framework                         |
| XRD                 | : x-ray diffraction                               |
| H <sub>2</sub> -TPR | : H <sub>2</sub> temperature programmed reduction |
| GHSV                | : gas hourly space velocity                       |

#### 1. 서론

휘발성 유기 화합물(Volatile organic compound, VOC)은 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같이 끓는점이 250 °C보다 낮아 휘발성이 큰 유기 화합물의 총칭으로, 주로 자동차와 같은 운송 이동원 및 산업 공정과 같은 고정원에서 다량 발생하며 미세먼지, 대류권 오존과 같이 주요한 대기 환경 오염 물질이다.<sup>1-4)</sup> VOC는 대기 환경 및 인체에 심각

한 악영향을 미치기 때문에 VOC 배출 규제가 점차 엄격해지고 있으며, 유럽 배출가스 기준 EURO6에서는 휘발유 차량의 VOC 배출을 68 mg/km로 규제하였다.<sup>5)</sup> 이에 연구자들은 빠르고 효과적으로 VOC를 제거하기 위해 흡착법, 광촉매, 플라즈마 및 촉매산화법 등의 다양한 기술을 연구하고 있다.<sup>2,6-10)</sup> 이 중 촉매산화법은 저렴하고 효과적인 VOC 제거 방법 중 하나이며, 반응 생성물로 이산화탄소와 수분만을 배출하여 추가적인 미세먼지 생성 문제에서도 자유롭다. 연구자들은 효과적으로 VOC를 산화하기 위한 다양한 촉매를 개발하기 위한 연구를 진행하였으며, 그 중에서 백금족 금속 촉매가 매우 뛰어난 산화능을 나타냄을 확인하였다.<sup>11,12)</sup> 하지만 높은 촉매 활성에도 불구하고, 낮은 매장량과 그로 인한 높은 비용이 한계로 작용하고 있으며, VOC 배출원에 포함되어 있는 염화 VOC 내부의 염소가 촉매와 강하게 결합하여 비활

\*Corresponding author, E-mail: leejh@kriict.re.kr

<sup>†</sup>This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium provided the original work is properly cited.

성화를 야기한다.<sup>13,14)</sup> 따라서 백금족 금속 촉매를 대체하기 위해 금속 산화물,<sup>15-17)</sup> MOF(Metal organic framework; 금속 유기 골격체)<sup>18-20)</sup>와 같이 다양한 물질을 활용한 연구가 진행되고 있다.

전이 금속 및 희토류 금속의 산화물은 VOC 산화 촉매로써 낮은 가격과 높은 열내구성 등의 장점으로 주목을 받았다.<sup>21,22)</sup> 그 중에서 산화 망간은 낮은 가격과 높은 산소 이동능에 기인한 고활성 및 안정성으로 VOC 산화 촉매로 각광받고 있다.<sup>16,23)</sup> 하지만 촉매의 열적 안정성 및 산화능 측면에서 산화 망간 단일 소재로 달성하기 어려워, 최근에는 코발트, 구리, 세륨과 같이 다양한 금속 원소와 혼합한 산화물을 활용한 연구가 활발하게 진행되었다. Castaño 등<sup>24)</sup>은 산화 망간에 코발트를 혼합하여 산소 이동성을 더 높였으며, 이로 인해 산화 망간 및 산화 코발트 단일 조성 촉매보다 더 높은 톨루엔 및 프로판 산화 활성을 보고하였다. Tang 등<sup>25)</sup>은 구리-망간 중간 세공체 촉매가 작은 입자 크기, 높은 비표면적, 풍부한 표면 산소로 인해 좋은 벤젠 산화능을 보였다고 보고하였다.

세리아는 산화물 내 세륨이  $Ce^{3+}$ 와  $Ce^{4+}$ 로 쉽게 전환될 수 있는 성질을 가지고 있어, 여타 금속 산화물과 비교하여 높은 산소 저장 용량 및 산소 공공을 쉽게 만들 수 있다. 이러한 특성은 일산화탄소 산화,<sup>26)</sup> 수성 가스 전이반응(Water-gas shift reaction)에의 지지체로써,<sup>27)</sup> 또는 삼원촉매(Three-way catalyst)로써<sup>28)</sup> 세리아를 활용하기에 유리하다. 하지만, 세리아 단일 물질은 VOC 산화 반응에서 좋은 활성을 나타내지는 못하기에, 타 금속 원소와의 혼합, 구조 조절 등의 여러 방법으로 성능 개선을 꾀하였다.<sup>29)</sup> 특히 망간과 혼합하였을 때  $O_2^-$ ,  $O_2^{\cdot-}$ ,  $O^-$ 와 같은 활성 산소종이 산화 망간과 세리아의 계면에서 생성되어 VOC 산화 반응 온도 감소에 효과적임을 확인하였다.<sup>30)</sup> 또한 Zhao 등<sup>31)</sup>은 톨루엔 산화에 뛰어난 세륨-망간 혼합 산화물을 속이 빈 마이크로구체 형태로 합성하였으며, Sun 등<sup>32)</sup>은 MOF 열분해에 기반한 Ce/Mn-MOF-74가 공침으로 합성한 Mn-Ce 복합체보다 더 나은 활성을 나타냄을 확인하였다. 이와 같이 균일한 촉매를 합성하는데 MOF의 중간 세공체 구조를 희생 템플릿으로 활용한 연구들도 보고되었다.<sup>33-35)</sup>

이러한 연구 결과에 기반하여, 본 연구에서는 망간과 세륨의 시너지 효과를 극대화하기 위해 MOF-808(Ce)을 희생 템플릿으로 활용하여 망간-세륨 복합 산화물을 새롭게 합성하였다. MOF 기반 망간-세륨 복합 산화물은 공침, 합침 등의 전통적인 방법으로 합성한 망간-세륨 산화물보다 저온에서 더 높은 톨루엔 산화 성능을 나타내었다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 촉매 제조

본 실험에서 활용한 모든 시약은 상용 시약을 구매하여 추가적인 처리 없이 바로 사용하였다. 금속전구체 시약은 Alfa Aesar사, 나머지 시약은 모두 Sigma-Aldrich사에서 구매하였다. 실험에 활용한 MOF 유래 망간-세륨 복합 산화물 촉매(MCXY-MOF)는 MOF-808(Ce)로부터 유래하였다. MOF-808(Ce)은 기존에 보고된 방법을 토대로 합성하였다.<sup>36,37)</sup> 질산암모늄세륨(IV) 20.56 g을 증류수 200 mL에서 교반하여 완전히 녹인 후, 개미산 50 mL를 첨가하였다. 이후 트라이메산 2.63 g을 넣어 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 이후 증류수 및 에탄올을 활용하여 수차례 여과한 후, 60 °C에서 건조하였다.

기합성한 MOF-808(Ce)에 초산망간(II)를 활용하여 습식 합침을 진행하였다. 이후 회수하여 110 °C에서 건조한 후, 회수한 고체를 n-헥산에서 30분 교반한 후 진공 여과를 진행하였다. 이후 110 °C에서 건조한 후, 350 °C에서 5시간 동안 소성하였다. MCXY\_MOF의 X와 Y는 각각 망간과 세륨의 몰비율이며, X+Y=10이다.

촉매의 활성 비교를 위해 여러 종류의 세리아에 망간을 습식 합침하여 촉매를 합성하였다. 망간 습식 합침 방법은 MCXY\_MOF의 방법과 동일하며, 망간:세륨 몰비율은 4:6이다. 질산세륨(III)을 소성한 세리아 활용 촉매는 MC46-c, 질산세륨(III)을 침전 후 소성한 세리아 활용 촉매는 MC46-p, 상용 세리아 활용 촉매는 MC46-v로 명명하였다.

### 2.2 반응 장치

촉매반응장치는 가스주입부, 반응부, 분석부로 구성된다. 반응 전, 고순도의 공기를 반응부에 흘리며 400 °C에서 30분동안 전처리를 하였다. 가스주입부에서는 톨루엔과 공기를 혼합하여 1000 ppm 톨루엔을 반응부로 공급하였다. 톨루엔 산화 반응의 기체공간속도(Gas hourly space velocity, GHSV)는 100,000 h<sup>-1</sup>로 진행하였다. 반응부에서는 전기로를 활용하여 70 ~ 400 °C로 반응 온도를 제어하며 톨루엔 산화 반응을 진행하였다. 반응 후 생성물은 기체 크로마토그래피를 활용하여 분석하였으며, 톨루엔의 전환율은 반응 전후의 톨루엔 농도를 통해 계산하였다.

### 2.3 촉매 분석

합성 촉매의 결정성을 확인하기 위해 엑스선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 활용하였다. XRD 패턴은 Rigaku Ultima IV X-ray Diffractometer를 활용하여 Cu K

$\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ), 40 kV, 40 mA 조건에서 분석하였다. 촉매의 환원 특성은 Micrometics사의 AutochemII 2920를 활용하여 수소 온도 프로그램 환원( $\text{H}_2$ -Temperature programmed reduction,  $\text{H}_2$ -TPR) 분석을 진행하였다. 각 촉매를 100 mg씩 U자 퀴츠관에 충전하여, 500 °C Ar 조건에서 1시간 동안 전처리하였다. 이후 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$ 를 50 mL/min으로 흘려주며 10 °C/min으로 승온하며 TCD 신호를 확인하며 촉매의 환원 온도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 망간-세륨 기반 촉매를 이용한 톨루엔 산화반응

각 망간-세륨 기반 촉매를 활용하여 반응 온도에 따른 톨루엔 산화 반응 결과를 Table 1에 나타내었다. 촉매 내의 망간과 세륨의 몰 비율은 4:6으로 모두 동일하며, 촉매의 반응성은 톨루엔 전환율이 각각 50 %, 90 %가 되는 온도( $T_{50}$ ,  $T_{90}$ )로 비교하였다.

Table 1의 결과를 보면, MOF-808(Ce)에 망간을 함침하여 만든 촉매(Entry 4, MC46-MOF)가 다른 세리아 기반의 망간 촉매보다 더 높은 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.  $T_{50}$ 은 MC46-c > MC46-v > MC46-p > MC46-MOF,  $T_{90}$ 은 MC46-v > MC46-c > MC46-p > MC46-MOF 순으로 낮아지고 있다. 망간이 VOC 산화능이 있다는 사실은 이미 알려져 있고 모두 동일한 방법으로 함침하였으므로, 각 촉매의 활성은 활용한 세리아의 특성에 기인한다. MOF-808(Ce)의 구조 내부로 함침한 망간 용액 내의 망간 이온이 고르게 분산된 후에 열분해를 진행하기 때문에, 세륨과 망간의 계면을 극대화할 수 있다. 이미 합성한 세리아에 망간을 함침한 촉매의 경우, 세륨-망간 원자 계면이 적기 때문에 상승효과를 기대하기 어렵다(Entries 1-3). 상용 세리아를 활용한 촉매는 50 %와 90 % 이상의 전환율을 달성하는데에 MOF 기반 촉매보다 더 높은 온도가 필요하였다(Entry 3).

망간:세륨 비율에 따른 반응성 변화를 관찰하기 위해, MC-MOF 촉매의 망간: 세륨 비율을 조절하여 톨루엔 산화 활성을 확인하였다. MC37-MOF, MC46-MOF, MC55-MOF의 톨루엔 산화능을  $T_{20}$ ,  $T_{50}$ ,  $T_{90}$ 으로 나타내었다(Fig. 1).

Table 1 The catalytic toluene oxidation activity of Mn-Ce based catalysts

| Entry | Catalyst | $T_{50}$ (°C) | $T_{90}$ (°C) |
|-------|----------|---------------|---------------|
| 1     | MC46-c   | 234           | 248           |
| 2     | MC46-p   | 217           | 239           |
| 3     | MC46-v   | 224           | 264           |
| 4     | MC46-MOF | 195           | 219           |

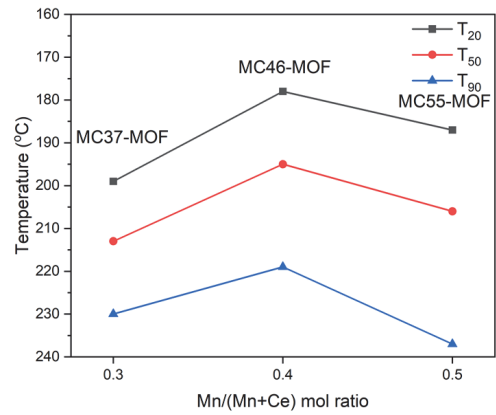


Fig. 1 Toluene oxidation activity of MOF-derived Mn-Ce based catalysts with different Mn:(Mn+Ce) ratios

망간과 세륨의 조성비에 따라 Volcano plot을 얻을 수 있으며, 톨루엔 산화 성능은 망간:세륨 비율이 4:6일 때 최적 활성을 나타냄을 확인하였다.

#### 3.2 촉매 분석

망간-세륨 복합 촉매의 톨루엔 산화능 증가의 원인을 알아보기 위해, 다양한 촉매 분석을 진행하였다. 앞선 실험에서 MOF-808 기반의 망간-세륨 복합 촉매가 가장 우수한 반응 활성을 나타냄을 확인하였는데, 이는 촉매 내의 망간과 세륨이 독립적으로 존재할 때 보다 서로 균일하게 존재할 때 상승효과가 나타났음을 보고한 기존 연구 결과와 동일한 관점에서 해석할 수 있다. 이러한 연구를 바탕으로 촉매의 결정 구조를 분석하여, 촉매 성분 간의 상호작용을 분석하고자 XRD 분석을 수행하였다.

Fig. 2에는 합성한 MOF 기반 촉매의 XRD 패턴과, 대조군으로 세리아 및 산화 망간의 패턴을 나타내었다. 세리아는 28.5, 47.6, 56.3°에서 각각 (111), (220), (311) 면의 피크를 가지며, 망간-세륨 복합 촉매에서는 피크가 약간씩 고각으로 이동했음을 알 수 있다(29.1, 47.8, 56.5°). 세리아 결정 구조 내에 망간이 일부 치환될 경우, 망간과 세륨의 이온 반지름의 차이로 인해 격자 변수가 감소하게 된다( $\text{Mn}^{4+}$ : 0.053 nm,  $\text{Mn}^{3+}$ : 0.065 nm,  $\text{Mn}^{2+}$ : 0.083 nm,  $\text{Ce}^{4+}$ : 0.097 nm,  $\text{Ce}^{3+}$ : 0.114 nm).<sup>38)</sup> 이는 세리아 대조군과 비교하였을 때, 각 결정면의 브래그 각이 더 커진 것과 일치한다. (111), (220), (311) 면에 해당하는 피크의 반치전폭 역시 커진 것을 확인할 수 있다. Scherrer 방정식에 따른 평균 결정 크기는 2.4 nm으로, 세륨이 균일하게 분포하고 있는 MOF-808 구조를 활용하여 망간을 함침한 후에 소성한 합성법이 전체적으로 작고 균일한 결정에 기여한 것으로 사료된다. 또한 비교군인 산화 망간의 패턴이 MOF 기반 촉매에서는 관찰되지 않았는데, 이 역시

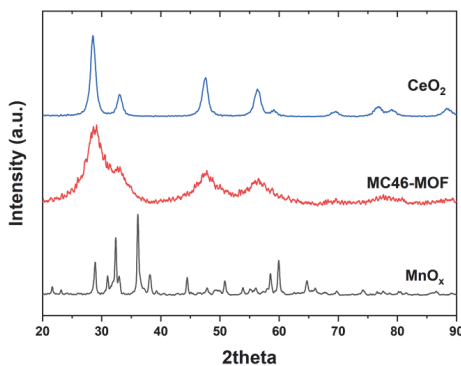
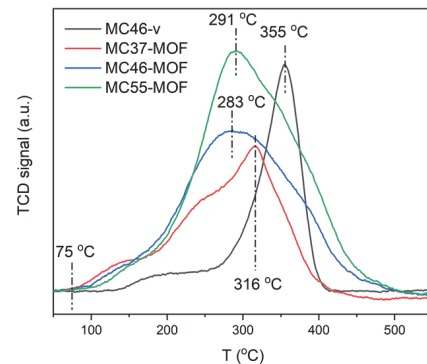


Fig. 2 XRD patterns of Mn-Ce based catalysts

촉매 상에 산화 망간 단독 입자가 세리아 표면에 매우 작게 존재하거나 세립 결정 내에 고체 용액의 형태로 분산되어 있을 가능성을 시사한다. 따라서 촉매 성분은 세리아 결정 구조 내에 망간이 치환 또는 표면 분산되어 있는 형태로 존재함을 확인할 수 있었으며, 톨루엔 산화 반응에서 두 원소 간의 상호작용을 통해 상승효과를 갖는 것으로 볼 수 있다.

이에 촉매 내의 망간과 세립의 상호작용을 추가적으로 확인하기 위해 H<sub>2</sub>-TPR 분석을 수행하였다. Fig. 3은 MOF 유래 망간-세립 복합 산화물의 H<sub>2</sub>-TPR 결과이다. 상용 세리아 활용 촉매(MC46-v)의 경우 355 °C에서 주 환원 피크를 확인할 수 있고, 이는 산화 망간의 환원 피크와 일치한다.<sup>39,40</sup> 세립의 경우, 500 °C 이상에서 환원되는 것으로 알려져 있어, Fig. 2에서 확인 가능한 200 ~ 400 °C 사이의 피크는 망간과 연관되어 있음을 알 수 있다.<sup>41,42</sup> 따라서 MC46-v로 대표되는 대조군 촉매 내에는 세리아와 산화망간 입자가 분리되어 존재하고 있음을 알 수 있다. 반면, MOF-808 기반 촉매의 경우 산화 망간의 환원 피크보다 현저하게 낮은 283 °C에서 주 피크가 나타나는 것을 보아, 촉매 내에서 산화 망간 단독으로 존재하지 않고, 망간-세립 사이의 상호작용을 통해 망간의 환원성을 높인 것으로 볼 수 있다. MOF-808 기반 촉매의 조성에 따른 톨루엔 산화 활성의 차이 역시 H<sub>2</sub>-TPR로 설명이 가능하다. 각 촉매의 환원 피크는 283, 291, 316 °C로 MC46-MOF > MC55-MOF > MC37-MOF > MC46-v 순으로 나타났다. 더 뛰어난 톨루엔 산화 활성을 보인 MC46-MOF가 환원성이 역시 가장 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

MC46-MOF가 가장 높은 활성을 나타낸 이유는 촉매 표면의 산소 이동능의 최적화로 설명할 수 있다. 산화물 내에 망간과 세립이 동시에 존재할 때, 상이한 두 원소가 인접해 있으면 계면에서 -Mn-O-Ce- 결합이 생성된다. 이로 인해 촉매 표면의 산소 공공 생성 에너지를 크게 낮추

Fig. 3 H<sub>2</sub>-TPR plots of Mn-Ce based catalysts

고, 산화물 내 산소종의 이동능을 크게 증가시켜 내부로부터 표면까지 산소가 더 용이하게 움직일 수 있도록 돕는다.<sup>30</sup> 이렇게 증가한 산소 이동능은 촉매 표면에서의 산소종이 참여하는 흡착 또는 산화 반응성을 향상시킬 수 있다.

또한, 대조군과 비교하여 MOF-808 기반 촉매 모두 75 °C의 낮은 온도부터 환원이 시작되는 양상을 보인다. 이는 낮은 온도에서부터 산소 공공을 생성함을 의미하며, MOF-808 기반 촉매가 대조군보다 더 뛰어난 저온 톨루엔 산화 활성을 나타내는 경향과 일치함을 확인할 수 있다.<sup>38</sup>

XRD와 H<sub>2</sub>-TPR 분석 결과를 토대로, MC46-MOF 촉매의 높은 활성은 합성법의 특수성에 기인함을 알 수 있다. 대조군과 같이 세리아에 망간을 직접 함침하여 합성할 경우, 촉매 내 활성 성분이 고르게 분포하지 못하고, 형태를 조절하기 어려우며 입자 사이에 소결이 일어나 활성을 저해할 수 있다.<sup>43,44</sup> MOF를 희생 템플릿으로 활용할 경우, MOF 고유의 중간 세공체 구조에는 세립 이온이, 구조 사이의 간격에는 망간 이온이 고르게 분포할 수 있다.<sup>35</sup> 이후, 온건한 조건의 소성을 통해 망간-세립 복합 산화물이 더 작고 균일하게 형성될 수 있다. 이에 기인한 높은 분산도와 망간-세립 계면 극대화를 통한 높은 촉매 환원도가 톨루엔 산화 반응에서 뛰어난 활성을 가능하게 한다.

#### 4. 결론

VOC는 인체 독성 및 유해성과 2차 미세먼지 발생의 주원인으로, 이에 대한 저감의 필요성은 지속적으로 높아졌다. 이에 본 연구에서는 MOF 유래 망간-세립 복합 산화물 기반의 고효율 톨루엔 산화 촉매를 개발하였다.

MOF-808을 희생 템플릿으로 활용하여 합성한 MC46-MOF 촉매는 세리아에 직접 망간을 담지한 다른 촉매보

다 더 높은 톨루엔 산화 성능을 보였다. XRD 분석을 통해 세립과 망간이 균일한 작은 결정으로 존재함을 확인할 수 있었고, H<sub>2</sub>-TPR 분석을 통해 증가한 표면 산소 공공이 저온에서의 톨루엔 산화 성능 향상에 긍정적인 효과를 나타낸 것을 알 수 있었다. 또한 망간과 세립 비율에 따라 촉매의 환원성의 최적점이 존재하며, 톨루엔 산화 능력에 직접적으로 관련되는 것을 확인할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 한국과학기술연구원 2022년도 대기환경복합대응연구사업의 공동연구 사업비(IP22-01, 2E31940-22-P010)와 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 제조분야미세먼지감축을위한공정맞춤형실용화기술개발사업(TS223-01R, 20005342)의 지원을 받아 연구되었습니다.

## References

- 1) M. A. Bari and W. B. Kindzierski, "Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: Sources and Screening Health Risk Assessment," *Science of The Total Environment*, Vols.631-632, pp.627-640, 2018.
- 2) C. He, J. Cheng, X. Zhang, M. Douthwaite, S. Pattison and Z. Hao, "Recent Advances in the Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review Based on Pollutant Sorts and Sources," *Chemical Reviews*, Vol.119, pp.4471-4568, 2019.
- 3) M. S. Kamal, S. A. Razzak and M. M. Hossain, "Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) – A Review," *Atmospheric Environment*, Vol.140, pp.117-134, 2016.
- 4) L. F. Liotta, "Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds on Supported Noble Metals," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.100, pp.403-412, 2010.
- 5) "Commission Regulation (EU) 2016/646 of 20 April 2016 Amending Regulation (EC) No 692/2008 as Regards Emissions from Light Passenger and Commercial Vehicles (Euro 6) (Text with EEA relevance)," *Official Journal of the European Union*, Vol.59, pp.1-22, 2016.
- 6) X. Shi, X. Zhang, F. Bi, Z. Zheng, L. Sheng, J. Xu, Z. Wang and Y. Yang, "Effective Toluene Adsorption Over Defective UiO-66-NH<sub>2</sub>: An Experimental and Computational Exploration," *Journal of Molecular Liquids*, Vol.316, Paper No.113812, 2020.
- 7) J. Chen, X. Zhang, X. Shi, F. Bi, Y. Yang and Y. Wang, "Synergistic Effects of Octahedral TiO<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) with Two Heterojunctions for Enhancing Visible-Light Photocatalytic Degradation of Liquid Tetracycline and Gaseous Toluene," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.579, pp.37-49, 2020.
- 8) T. Chang, J. Lu, Z. Shen, Y. Huang, D. Lu, X. Wang, J. Cao and R. Morent, "Simulation and Optimization of the Post Plasma-Catalytic System for Toluene Degradation by a Hybrid ANN and NSGA-II Method," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.244, pp.107-119, 2019.
- 9) F. Bi, X. Zhang, J. Chen, Y. Yang and Y. Wang, "Excellent Catalytic Activity and Water Resistance of UiO-66-Supported Highly Dispersed Pd Nanoparticles for Toluene Catalytic Oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.269, Paper No.118767, 2020.
- 10) J. H. Lee, H. Jang, J. H. Park, J. K. Suh, T. S. Chang and I. Heo, "Ceria Based Catalysts for Low Temperature Benzene Oxidation," *Transactions of KSAE*, Vol.27, No.6, pp.435-439, 2019.
- 11) Y. Lin, J. Sun, S. Li, D. Wang, C. Zhang, Z. Wang and X. Li, "An Efficient Pt/CeCoOx Composite Metal Oxide for Catalytic Oxidation of Toluene," *Catalysis Letters*, Vol.150, pp.3206-3213, 2020.
- 12) S. Li, Y. Lin, D. Wang, C. Zhang, Z. Wang and X. Li, "Polyhedral Cobalt Oxide Supported Pt Nanoparticles with Enhanced Performance for Toluene Catalytic Oxidation," *Chemosphere*, Vol.263, Paper No.127870, 2021.
- 13) J. Kan, L. Deng, B. Li, Q. Huang, S. Zhu, S. Shen and Y. Chen, "Performance of Co-doped Mn-Ce Catalysts Supported on Cordierite for Low Concentration Chlorobenzene Oxidation," *Applied Catalysis A: General*, Vol.530, pp.21-29, 2017.
- 14) Y. Li, C. Zhang, J. Ma, M. Chen, H. Deng and H. He, "High Temperature Reduction Dramatically Promotes Pd/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Ambient formaldehyde Oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.217, pp.560-569, 2017.
- 15) J. Hou, Y. Li, M. Mao, L. Ren and X. Zhao, "Tremendous Effect of the Morphology of Birnessite-Type Manganese Oxide Nanostructures on Catalytic Activity," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol.6, No.17, pp.14981-14987, 2014.
- 16) S. C. Kim and W. G. Shim, "Catalytic Combustion of VOCs Over a Series of Manganese Oxide Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.98, pp.180-185, 2010.

- 17) W. Tang, X. Wu, D. Li, Z. Wang, G. Liu, H. Liu and Y. Chen, "Oxalate Route for Promoting Activity of Manganese Oxide Catalysts in Total VOCs' Oxidation: Effect of Calcination Temperature and Preparation Method," *Journal of Materials Chemistry A*, Vol.2, No.8, pp.2544-2554, 2014.
- 18) S. Hyok Ri, F. Bi, A. Guan and X. Zhang, "Manganese-Cerium Composite Oxide Pyrolyzed from Metal Organic Framework Supporting Palladium Nanoparticles for Efficient Toluene Oxidation," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.586, pp.836-846, 2021.
- 19) Q. Wang, W. Sun, T. Xie, L. Cao and J. Yang, "Metal-Organic Framework (MOF) Template Based Efficient Pt/ZrO<sub>2</sub>@C Catalysts for Selective Catalytic Reduction of H<sub>2</sub> Below 90 °C," *Chemistry-Asian Journal*, Vol.14, No.3, pp.416-421, 2019.
- 20) X. Chen, X. Chen, E. Yu, S. Cai, H. Jia, J. Chen and P. Liang, "In Situ Pyrolysis of Ce-MOF to Prepare CeO<sub>2</sub> Catalyst with Obviously Improved Catalytic Performance for Toluene Combustion," *Chemical Engineering Journal*, Vol.344, pp.469-479, 2018.
- 21) W. B. Li, J. X. Wang and H. Gong, "Catalytic Combustion of VOCs on Non-Noble Metal Catalysts," *Catalysis Today*, Vol.148, pp.81-87, 2009.
- 22) Z. Ren, Z. Wu, W. Song, W. Xiao, Y. Guo, J. Ding, S. L. Suib and P. -X. Gao, "Low Temperature Propane Oxidation Over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Based Nano-array Catalysts: Ni Dopant Effect, Reaction Mechanism and Structural Stability," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.180, pp.150-160, 2016.
- 23) W. Si, Y. Wang, S. Zhao, F. Hu and J. Li, "A Facile Method for in Situ Preparation of the MnO<sub>2</sub>/LaMnO<sub>3</sub> Catalyst for the Removal of Toluene," *Environmental Science & Technology*, Vol.50, No.8, pp.4572-4578, 2016.
- 24) M. H. Castaño, R. Molina and S. Moreno, "Cooperative Effect of the Co-Mn Mixed Oxides for the Catalytic Oxidation of VOCs: Influence of the Synthesis Method," *Applied Catalysis A: General*, Vol.492, pp.48-59, 2015.
- 25) W. Tang, X. Wu, S. Li, X. Shan, G. Liu and Y. Chen, "Co-Nanocasting Synthesis of Mesoporous Cu-Mn Composite Oxides and Their Promoted Catalytic Activities for Gaseous Benzene Removal," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.162, pp.110-121, 2015.
- 26) S. Alayoglu, K. An, G. Melae, S. Chen, F. Bernardi, L. W. Wang, A. E. Lindeman, N. Musselwhite, J. Guo, Z. Liu, M. A. Marcus and G. A. Somorjai, "Pt-Mediated Reversible Reduction and Expansion of CeO<sub>2</sub> in Pt Nanoparticle/Mesoporous CeO<sub>2</sub> Catalyst: In Situ X-ray Spectroscopy and Diffraction Studies under Redox (H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>) Atmospheres," *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.117, pp.26608-26616, 2013.
- 27) Q. Fu, H. Saltsburg and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts," *Science*, Vol.301, pp.935-938, 2003.
- 28) M. Hirose, N. Ishiguro, K. Shimomura, N. Burdet, H. Matsui, M. Tada and Y. Takahashi, "Visualization of Heterogeneous Oxygen Storage Behavior in Platinum-Supported Cerium-Zirconium Oxide Three-Way Catalyst Particles by Hard X-ray Spectro-Ptychography," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.57, No.6, pp.1474-1479, 2018.
- 29) J. H. Lee, H. Jang, J. -H. Kim, J. H. Park, K. -Y. Lee, M. B. Park, S. B. Kang, T. -S. Chang and I. Heo, "Low Temperature Benzene Oxidation Over Copper-Silver Catalyst: Roles of Copper Oxide and Silver on Cerium-Zirconium Mixed Oxide," *Catalysis Science & Technology*, Vol.10, pp.6780-6789, 2020.
- 30) W. Cen, Y. Liu, Z. Wu, H. Wang and X. Weng, "A Theoretic Insight Into the Catalytic Activity Promotion of CeO<sub>2</sub> Surfaces by Mn Doping," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.14, No.16, pp.5769-5777, 2012.
- 31) L. Zhao, Z. Zhang, Y. Li, X. Leng, T. Zhang, F. Yuan, X. Niu and Y. Zhu, "Synthesis of CeMnOx Hollow Microsphere with Hierarchical Structure and Its Excellent Catalytic Performance for Toluene Combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.245, pp.502-512, 2019.
- 32) H. Sun, X. Yu, X. Ma, X. Yang, M. Lin and M. Ge, "MnOx-CeO<sub>2</sub> Catalyst Derived from Metal-Organic Frameworks for Toluene Oxidation," *Catalysis Today*, Vol.355, pp.580-586, 2020.
- 33) X. Zhang, Y. Yang, X. Lv, Y. Wang and L. Cui, "Effects of Preparation Method on the Structure and Catalytic Activity of Ag-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Derived from MOFs," *Catalysts*, Vol.7, No.12, Paper No.382, 2017.
- 34) X. Chen, X. Chen, S. Cai, E. Yu, J. Chen and H. Jia, "MnOx/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites Prepared by Pyrolysis of Cr-MOF Precursors Containing in Situ Assembly of MnOx as High Stable Catalyst for Toluene Oxidation," *Applied Surface Science*, Vol.475,

- pp.312-324, 2019.
- 35) E. Khramenkova, M. V. Polynski, A. Vinogradov and E. A. Pidko, "Degradation Paths of Manganese-Based MOF Materials in a Model Oxidative Environment: A Computational Study," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.20, No.32, pp.20785-20795, 2018.
  - 36) M. Lammert, C. Glißmann, H. Reinsch and N. Stock, "Synthesis and Characterization of New Ce(IV)-MOFs Exhibiting Various Framework Topologies," *Crystal Growth & Design*, Vol.17, pp.1125-1131, 2017.
  - 37) S. Dai, F. Nouar, S. Zhang, A. Tissot and C. Serre, "One-Step Room-Temperature Synthesis of Metal(IV) Carboxylate Metal-Organic Frameworks," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.60, No.8, pp.4282-4288, 2021.
  - 38) P. Zhang, H. Lu, Y. Zhou, L. Zhang, Z. Wu, S. Yang, H. Shi, Q. Zhu, Y. Chen and S. Dai, "Mesoporous MnCeOx Solid Solutions for Low Temperature and Selective Oxidation of Hydrocarbons," *Nature Communications*, Vol.6, Paper No.8446, 2015.
  - 39) D. Delimaris and T. Ioannides, "VOC Oxidation Over MnOx-CeO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by a Combustion Method," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.84, pp.303-312, 2008.
  - 40) J. Chen, X. Chen, X. Chen, W. Xu, Z. Xu, H. Jia and J. Chen, "Homogeneous Introduction of CeO<sub>y</sub> Into MnO<sub>x</sub>-Based Catalyst for Oxidation of Aromatic VOCs," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.224, pp.825-835, 2018.
  - 41) P. Venkataswamy, K. N. Rao, D. Jampaiah and B. M. Reddy, "Nanostructured Manganese Doped Ceria Solid Solutions for CO Oxidation at Lower Temperatures," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.162, pp.122-132, 2015.
  - 42) Y. Jiang, J. Gao, Q. Zhang, Z. Liu, M. Fu, J. Wu, Y. Hu and D. Ye, "Enhanced Oxygen Vacancies to Improve Ethyl Acetate Oxidation Over MnOx-CeO<sub>2</sub> Catalyst Derived from MOF Template," *Chemical Engineering Journal*, Vol.371, pp.78-87, 2019.
  - 43) Y. Liao, M. Fu, L. Chen, J. Wu, B. Huang and D. Ye, "Catalytic Oxidation of Toluene Over Nanorod-Structured Mn-Ce Mixed Oxides," *Catalysis Today*, Vol.216, pp.220-228, 2013.
  - 44) Z. Jiang, C. Chen, M. Ma, Z. Guo, Y. Yu and C. He, "Rare-Earth Element Doping-Promoted Toluene Low-Temperature Combustion Over Mesostructured CuMxCeO<sub>x</sub> (M = Y, Eu, Ho, and Sm) Catalysts: The Indispensable Role of in Situ Generated Oxygen Vacancies," *Catalysis Science & Technology*, Vol.8, No.22, pp.5933-5942, 2018.