

钙钛矿催化剂催化低浓度甲烷燃烧研究进展

竹涛^{1,2}, 王美丹¹, 苑博¹, 张学里¹, 张馨月¹, 黄钰欢¹, 李辰¹, 徐旭东³, 孙倩³

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地, 河南焦作 454000; 3. 山西格盟中美清洁能源研发中心有限公司, 山西太原 030000)

摘要: 煤矿瓦斯是煤矿的伴生气, 主要成分是甲烷, 大量排放到大气中引起了全球气候变暖等生态问题, 因此煤矿乏风瓦斯的减排对于达成双碳目标至关重要。催化燃烧法是一种很有前途的甲烷减排的方法, 其关键在于开发低成本、高催化活性的催化剂。近年来, 钙钛矿氧化物由于成分灵活、结构特殊、较低的成本以及催化性能的可调控性等优点在甲烷催化燃烧领域受到极大的关注。在钙钛矿催化剂处理低浓度甲烷的工业应用中, 存在催化性能低和硫中毒等问题, 阻碍了钙钛矿氧化物催化甲烷燃烧体系的进一步发展。介绍了钙钛矿催化剂的可调控结构和合成方法, 归纳了钙钛矿催化剂上的甲烷催化燃烧机理, 分析了硫的存在导致钙钛矿失活的原因, 重点阐述了钙钛矿催化剂提高催化活性以及耐硫性能的设计方法。分析发现: 通过优化制备条件、进行元素掺杂、酸性溶液处理、构建多孔新型钙钛矿等方法的应用, 可使钙钛矿的表面活性位点与氧空位的数量增加, 同时提高活性组分在催化剂表面的分散程度, 进而提高催化活性。最后对钙钛矿催化剂催化甲烷燃烧未来设计方向进行了展望。

关键词: 甲烷催化燃烧; 钙钛矿; 煤矿乏风瓦斯; 催化活性; 氧化物; 硫化物

中图分类号: TQ426; O643.36 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)02-0063-17

Research progress in methane combustion catalyzed by perovskite catalysts

ZHU Tao^{1,2}, WANG Meidan¹, YUAN Bo¹, ZHANG Xueli¹, ZHANG Xinyue¹, HUANG Yuhuan¹,
LI Chen¹, XU Xudong³, SUN Qian³

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geology and Gas Control (Henan Polytechnic University), Jiaozuo 454000, China; 3. Shanxi Gemeng Sino US Clean Energy R & D Center Co., Ltd., Taiyuan 030000, China)

Abstract: Coal mine ventilation air methane is the associated gas of coal mine, and the main component is methane. A large amount of coal mine ventilation air methane released into the atmosphere has caused ecological problems such as global warming. Therefore, the emission reduction of the ventilation air methane is crucial to achieving the “Double Carbon” target. Catalytic combustion is a promising method for emission reduction of methane, the key lies in the development of low cost and high catalytic activity catalysts. In recent years, perovskite oxides have attracted great attention in the field of methane catalytic combustion due to the advantages of flexible composition, special structure, low cost and regulation of catalytic performance. In the industrial application of perovskite catalyst for low concentration methane, there are problems such as low catalytic performance and sulfur poisoning, which hinder the further development of perovskite oxide catalytic methane combustion system. The regulative structure and synthesis method of perovskite catalyst were introduced, the mechanism of methane catalytic combustion on perovskite catalyst was summarized, the reason of perovskite inactivation caused by the presence of sulfur was analyzed, and the design method of perovskite catalyst to improve catalytic activity and sulfur resistance was emphasized. It was found that by optimizing preparation conditions, element doping, acid solution treatment, and constructing porous new perovskite, the number of surface active sites and oxygen vacancies of perovskite can be increased, meanwhile, the dispersion degree of active components on the catalyst surface can be increased, thus improving the catalytic activity. Finally, the future design direction of methane combustion catalyzed by perovskite catalyst is prospected.

收稿日期: 2024-10-17; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.YS24101701

基金项目: 中央引导地方科技发展资金资助项目(YDZJXS20231A069); 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地开放基金资助项目(WS2022B10)

作者简介: 竹涛(1979—), 男, 山西运城人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: bamboozt@cumt.edu.cn

引用格式: 竹涛, 王美丹, 苑博, 等. 钙钛矿催化剂催化低浓度甲烷燃烧研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 63-79.

ZHU Tao, WANG Meidan, YUAN Bo, et al. Research progress in methane combustion catalyzed by perovskite catalysts [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 63-79.



Key words: methane catalytic combustion; perovskite; coal mine exhaust gas; catalytic activity; oxide; sulfide

0 引 言

能源供应是目前世界经济增长和社会发展的主要关切点之一，随着全球工业化进程加速，人类对自然资源的过度开采和消耗，导致地球生态环境面临严重挑战。化石燃料燃烧、汽车尾气和其他工业排放的甲烷（CH₄）已成为一个严重的环境问题。其中在煤炭开采过程中常常伴随着大量低体积分数（0.10%~0.75% 间）的煤矿乏风瓦斯的释放，其主要成分是甲烷。CH₄ 是导致全球气候变暖的第二大温室气体，在 20 a 尺度范围内，其增温潜能是二氧化碳（CO₂）的 84 倍，相应产生的温室效应是等量 CO₂ 的 21~28 倍，对温室效应的贡献巨大^[1-3]。近年来，国际社会对全球甲烷减排的关注程度明显增强，一些国家和国际组织已经提出或倡议具体的减排行动。中国作为全球最大的发展中国家，积极响应全球环保倡议，提出“双碳目标”，即碳达峰和碳中和。因此，甲烷减排对遏制全球变暖，应对全球气候变化挑战有极大价值。

随着技术和政策的推进，乏风瓦斯的利用技术正在得到越来越广泛的应用。催化燃烧法是目前最有效的 CH₄ 转化技术之一，它能提高能源利用效率以及避免直接燃烧造成的环境问题，成为当下研究的热点^[4]。甲烷催化燃烧法是在较低温度下将 CH₄ 完全氧化为 CO₂ 和 H₂O，并且同时充分利用 CH₄ 能源。相较于吸附法、吸收法、传统火焰燃烧法等技术手段，该方法具备效率高、寿命长、无二次污染等优势。催化燃烧的主要优点是：①燃烧温度低，污染物排放少，燃烧均匀性和效率高，燃烧过程稳定可控；②催化剂的存在还可以使甲烷氧化，通过改变反应路径降低甲烷的活化能来降低甲烷的氧化温度；③净化效率高，能够实现高达 95% 以上的净化效率；④过程中不会产生二次污染，是排放控制中最有效的 CH₄ 利用手段之一。但是 CH₄ 具有非常稳定和高度对称的结构，这对催化剂在低温下活化 CH₄ 造成了巨大的挑战。催化燃烧的关键步骤之一在于开发低成本、高催化活性的催化剂。

贵金属催化剂和非贵金属催化剂一直是目前研究的重点，它们对 CH₄ 的氧化表现出很好的催化活性。贵金属催化剂如 Pd、Pt、Rh 等，起燃温度低，活性高，但在高温下极易烧结，且资源有限，价格昂贵^[5]。非贵金属钙钛矿型、六铝酸盐型等金属氧化物催化剂，具有氧化还原性能高、储氧能力

强、热稳定性好、成本低等特点^[6]。在非贵金属催化剂中，钙钛矿型催化剂（ABO₃）因其特殊的结构和性能，成为催化燃烧 CH₄ 的最佳材料之一。作为新型多相催化剂，钙钛矿材料催化活性高，结构稳定，活性组分不易流失，在催化甲烷燃烧领域具有广阔的应用前景^[7]。但钙钛矿氧化物由于活性位点随机化、比表面积小等，导致甲烷催化活性较低，且在实际应用中耐硫性能较差。为了充分提高钙钛矿氧化物的活性及抗硫性能，研究人员研究了各种钙钛矿催化剂的设计方法，包括优化制备方法、进行元素掺杂等，从而调控钙钛矿催化剂的表面特征、金属价态、活性组分与表面的氧空位等，最终设计具有高催化活性、高选择性和良好抗硫性能的综合催化剂。

为了解钙钛矿催化剂催化甲烷燃烧的研究现状，笔者首先对钙钛矿的结构、合成以及钙钛矿催化剂上甲烷催化燃烧的反应机理进行归纳整理，随后从钙钛矿催化剂的性能优化设计出发，包括优化制备方法、进行元素掺杂、酸浸处理、构建多孔结构以及硫中毒对钙钛矿的影响等方面重点阐述了近年来钙钛矿催化剂改性设计的研究进展。

1 钙钛矿的结构与合成

1.1 钙钛矿的结构

钙钛矿的总称是一类结构类似于 CaTiO₃ 的化合物，可以用结构通式 ABO₃ 表示，典型 ABO₃ 型钙钛矿氧化物理想结构表现为的立方结构单元胞，其中 A 位一般表示具有较大离子半径的元素，如稀土或碱土金属（La、Pr、Sr 等）^[8-9]，Fe、Mn、Co 等元素在钙钛矿的 B 位点表现出较高的催化活性^[10-11]。通常，钙钛矿氧化物的催化活性是由 B 位阳离子决定的，因为它们的价态是可变的，并且与活性氧密切相关，活性氧是催化氧化的氧化还原中心。然而，钙钛矿氧化物的内源表面主要被无活性的 A 位阳离子占据，因此氧化活性不太理想。钙钛矿结构中 A、B 位点的阳离子类型对催化性能有显著影响。表面吸附的氧在低温下主导催化氧化，吸附氧的能力主要由 B 位决定。相反，晶格氧在高温下主导氧化。改变 A 和 B 位点上的元素类型或阳离子取代可以有效地提高晶格氧的数量和活性，并增加催化剂中的氧空位^[12]。钙钛矿中的 A、B 阳离子被部分取代后，会生成分子式为 A_{1-x}A_xB_{1-x}B_xO₃ 的取代化合，这可以改变晶格离子的价态和性质，从而导致适合的氧化还原和物理化学性质。元素周期

表中的绝大多数金属元素都可以用作取代离子，这进一步增加了钙钛矿结构的灵活性。

钙钛矿结构的氧化物具有独特的表面特性以及体积可调控性，可用于氧空位的形成和消除、混合离子和电子的传导、表面/体积氧的演化、能带结构，以及在阳离子（A/B）位点和阴离子位点容纳大量掺杂剂的能力，因此在能源和环境相关领域有许多潜在的应用。

1.2 钙钛矿的合成

ABO₃ 型钙钛矿氧化物由于其稳定的晶体结构、良好的水热稳定性、氧化还原活性、成分可调控性和缺陷工程化等优点，在过去几十年里作为催

化剂受到了广泛的关注。据报道，暴露表面积、阳离子还原性、高价阳离子的含量（例如，与主要的 Mn³⁺ 相比 Mn⁴⁺）以及晶格氧的存在等因素对钙钛矿在氧化反应中提高催化活性具有决定性作用。除了催化剂的固有性质外，催化剂的表面特征，如表面积、表面形貌和暴露的晶体面，对反应活性也至关重要。然而，所采用的合成工艺对其物理化学性质有很大影响，不同的制备方法可以导致不同的结构性质，如粒度、分散程度、表面积、形貌、晶面、金属价态、缺陷结构和活性氧。表 1 对各种目前常见的钙钛矿催化剂的合成制备方法进行了对比，总结了每个方法的合成原理及优缺点。

表 1 钙钛矿材料的不同制备方法比较

Table 1 Comparison of different preparation methods of perovskite materials

制备方法	关键合成参数	方法优点	方法缺点	文献
高温煅烧法	将所要制备钙钛矿的混合金属氧化物在高温条件下直接混合、煅烧，合成温度通常需要 1 000 ~ 1 200 ℃。	制备过程简单； 过程不会产生废液与废气；	产品的纯度较低； 产品粒度分布不够均匀；	[13]
水热合成法	在高温高压条件下，钙钛矿前驱体在水溶液中溶解，再经分离和后处理，得到钙钛矿材料。	产品不受污染，纯度高； 产品粒度分布均匀；	不能一步直接合成，还需进一步的高温煅烧； 温度、压力、时间、浓度等都会对反应造成影响；	[13-14]
球磨法	将前驱体放入高能球磨机中，使介质对粉体进行高速碰撞且发生反应。	操作简单，不需高温条件； 能够获得高分散体系；	需要选择合理的介质，对设备操作条件要求精确；	[13]
共沉淀法	选用恰当的沉淀剂制备前驱液，经过滤、离心、洗涤、干燥、煅烧等制得钙钛矿粉末。	制备过程简单易行、经济； 得到的钙钛矿粒度分布均匀；	后续煅烧过程难以控制；过程中会发生团聚现象；	[13-14]
模板法	通过使用模板负载金属前体，随后焙烧或用酸、碱去除模板。包括硬模板法、软模板法等。	能够精准控制材料的形貌和结构；能够制备纳米多孔钙钛矿氧化物，产品比表面积大；	过程稳定性差，容易受到环境因素的影响，如湿度、温度变化等；	[13]
微波辅助合成法	在较低的温度条件下，利用微波辐射改变反应物中的极性分子间作用力，提高反应速率。	制备过程简单、快速且能效高； 得到结晶更好、杂质更少的钙钛矿；	制备过程可能发生团聚与烧结； 形成的材料粒径较大；	[15]
溶胶-凝胶法	由金属化合物作前驱体在水溶液中水解、缩聚，形成连续无机网络的凝胶结构。	操作简单，合成条件温和； 所得催化剂纯度高； 合成产物比表面积高、孔结构可控、粒径小、粒度分布均匀。	处理过程收缩量大，残留小孔。	[13-14]

溶胶-凝胶法是一种常见的纳米材料制备方法。反应过程中前驱体通常为金属无机盐和金属有机盐类，如金属硝酸盐、金属氯化物及金属氧氯化物等，在液相下将这些原料均匀混合，并进行水解、缩合化学反应，在溶液中形成稳定的透明溶胶体系，溶胶胶粒间缓慢聚合，形成三维网络结构的凝胶，凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂，形成凝胶。凝胶经过干燥、烧结、固化，制备出分子乃

至纳米亚结构的材料。该方法可以在较低温度下合成催化剂，所以该方法合成的催化剂存在高温容易烧结的问题，并且对实验条件要求严格，在制备过程中，需要考量各方面因素才能获得理想制备成果。

AO 等^[16] 采用溶胶-凝胶法和共沉淀法制备 LaCoO₃ 钙钛矿，制备方法如图 1 所示。虽然 2 种方法都成功制备了 LaCoO₃ 钙钛矿，但不同的制备方法对 LaCoO₃ 钙钛矿的表面积、Co³⁺ 含量、吸附氧

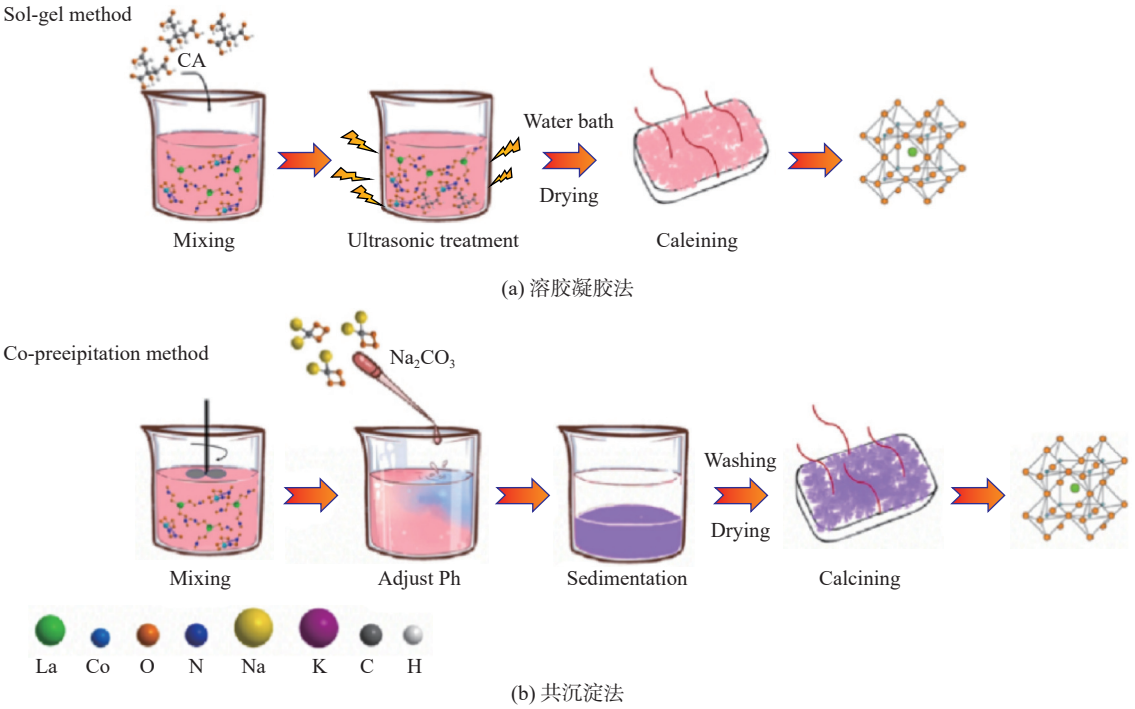


图 1 钙钛矿催化剂制备方法示意^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of preparation method of perovskite catalyst^[16]

和低温还原性（400 ℃ 以下）有较大的影响。刘鑫尧等^[17]采用共沉淀法、溶胶凝胶法和球磨法制备了 LaFeO₃ 钙钛矿催化剂，利用 XRD，H₂-TPR 和 XPS 等手段对催化剂的结构和性质进行了表征。结果表明，制备方法对催化性能有较大影响。采用溶胶凝胶法制备的催化剂的催化活性最好，同时低温还原能力强，氧空位更多。

2 钙钛矿催化剂上甲烷催化燃烧机理

甲烷催化燃烧是一个较为复杂的反应过程，CH₄ 分子在温和条件下难以活化，由于其极高的活化能，第 1 个 C—H 键的断裂被认为是甲烷催化燃烧的第 1 步和速率依赖步骤，研究其反应机理有利于了解 C—H 键激活的明确机制途径，并指导催化剂的设计合成。一般认为存在 4 种机理。

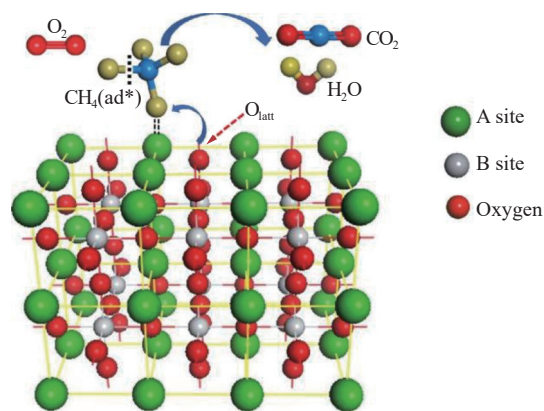
L-H 机理：甲烷和氧吸附在催化剂表面，根据脱水程度不同以及使用的催化剂类型形成不同的中间体，然后与吸附氧相互反应生成 CO₂ 和 H₂O^[18-20]。在其他条件下，吸附的甲烷脱水会成 CH₃^{*}、CH₂^{*}、CH^{*}和 C^{*}，然后与吸附氧相互反应生成 CO₂ 和 H₂O。BU 等^[20]采用 B3LYP 方法对 Pt₁₃ 簇进行了密度泛函理论（DFT）计算发现，在干燥环境下，CH₄ 活化和 CO₂ 生成反应路径为 CH₄^{*}→CH₃^{*}→CH₂^{*}→CH^{*}+O^{*}→CHO^{*}→CO^{*}+O^{*}→CO₂^{*}，而在有 H₂O 的存在的条件下，反应路径发生了改变：CH₄^{*}→CH₃^{*}→CH₂^{*}→CH^{*}+OH^{*}→CHOH^{*}→CHO^{*}→

CO^{*}+OH^{*}→COOH^{*}→CO₂^{*}，H₂O 的存在改变了速率决定步骤。

E-R 机理：在 E-R 反应机制中，气态甲烷直接与吸附的氧发生反应，生成中间产物，与吸附氧相互反应生成 CO₂ 和 H₂O。然后是产物 CO₂ 和 H₂O 的解吸^[21]。气态甲烷直接与吸附的氧发生反应：O₂+2*→2O*；2O*+CH₄→HCHO^{*}+OH*；HCHO^{*}+O*→CHO^{*}+OH*；CHO^{*}+O*→CO^{*}+OH*；CO^{*}+OH*→CO₂^{*}+*；OH*+OH*→H₂O+*。CO₂ 和 H₂O 的解吸：CO₂^{*}→CO₂+*；H₂O*→H₂O+*。

MvK 机理：甲烷首先吸附在催化剂表面，随后与晶格氧反应生成 CO₂ 和 H₂O，同时形成氧空位，消耗的阵氧然后由原料气中的气态氧弥补。与 L-H 机理类似，吸附后的甲烷可以转化为不同的中间体。吸附态 CO₂、H₂O 从表面脱附形成气态 CO₂、H₂O，同时内部晶格氧迁移到表面，重新填充氧空位再生晶格氧^[22-23]。图 2 显示了 CH₄ 在 ABO₃ 型钙钛矿上的 MvK 燃烧途径^[24]。甲烷氧化过程主要依赖钙钛矿氧化物中的晶格氧。

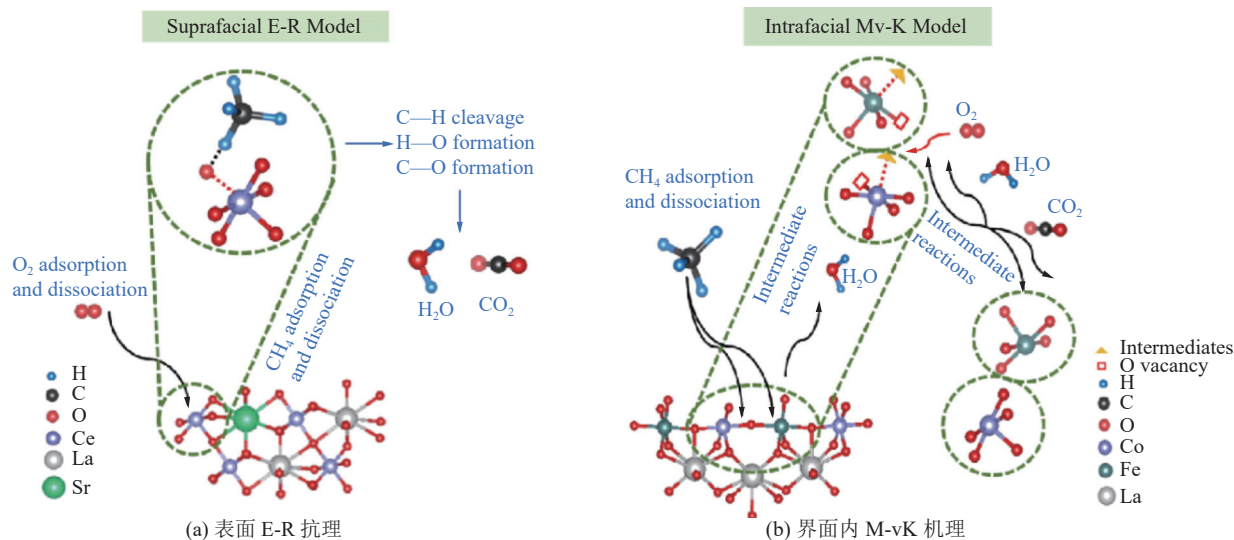
混合机理：甲烷催化燃烧的机理是复杂的，会随着催化剂类型、反应条件如温度和氧气分压等的变化而变化。ZASADA 等^[25]发现随着反应温度的变化，CO₃O₄ 的反应机理由 L-H 向 MvK 转变。在 300 ~ 450 ℃ 时，表面 L-H 机制起作用，在 450 ℃ < T < 650 ℃ 内，L-H 和 MvK 机制同时起作用。在 650 ℃ 以上，空位的生成延伸到钴尖晶石，大部分晶格氧

图 2 ABO₃ 钙钛矿 MvK 途径甲烷氧化过程^[24]Fig. 2 Methane oxidation process through MvK pathway of ABO₃ perovskite^[24]

的高度参与表明了 Mvk 机制占主导地位。水蒸气存在下, 反应机制也会发生变化。HOU 等^[26] 采用同位素示踪实验, 在试验过程中引入了同位素水

(H₂¹⁸O), 发现引入同位素水后, 甲烷与¹⁶O 的反应减弱。检测到 C¹⁶O¹⁸O 和 C¹⁸O¹⁸O 的产物。由于¹⁸O 只存在于 H₂¹⁸O 中, 推断吸附的 H₂¹⁸O 参与了氧化反应, 可以得到, 引入水后 PdW₁/Al₂O₃ 催化剂表面的甲烷燃烧从 MvK 机制变为 MvK 和 L-H 机制共存。

对于钙钛矿氧化物, 单一的机制不能完全解释甲烷和钙钛矿上的氧化动力学。因此, 不同的分子和催化剂往往采用不同的反应机理和反应顺序。尽管在反应途径上存在矛盾, 但随着温度变化, 表面和界面内过程同时参与的混合机制逐渐得到了更多的认识。提出了 La、Co 基钙钛矿表面上可能存在的表面 E-R 途径和界面内 MvK 途径 (图 3)^[27], 尽管在 2 种机制在反应途径上存在矛盾, 但随着温度变化, 表面和界面内过程同时参与的混合机制逐渐得到了更多的认识。

图 3 镧钴基钙钛矿氧化物的 2 种机理示意^[27]Fig. 3 Two mechanisms of lanthanum-cobalt-based perovskite oxides^[27]

WANG 等^[27] 通过实验和理论计算相结合的方法研究了一系列 La_{1-x}A_xCo_{1-y}B_yO₃ 钙钛矿在甲烷催化氧化过程中的表面和界面内机制。所揭示的 B 位金属阳离子 d 带中心和 O-p 带中心相对于费米能级的控制作用进一步扩展到 A 位取代的 La_{1-x}Sr_xCoO₃ 钙钛矿氧化物上。从图 4a 所示的总体趋势来看, 随着 La_{1-x}Sr_xCoO₃ 中 Sr 对 La 的取代从 x = 0.0 增加到 x = 1.0, Co-d 带中心逐渐远离费米能级, 而 O-p 带中心逐渐靠近费米能级。如图 4b 所示, LaCoO₃ (x = 0.0) 相对位置值为负, B 位金属阳离子的 d 带中心位置越高, 表明其金属性质越强, 判断它优先遵循表面 E-R 机制途径。特殊的是, La_{0.75}Sr_{0.25}CoO₃ (x = 0.25) 也是表面模型驱动的催化剂, 相对位置值为负。然而, 由于其值很低, 它具有两项模型的性

质。随着 Sr 取代量的增加, La_{1-x}Sr_xCoO₃ 的相对位置值逐渐增大, 表明它们优先遵循界面内的 MvK 反应途径。结果表明, O-p 带中心和 B 位金属阳离子 d 带中心之间的相互作用可以指定催化剂的催化性能的内在性质, 从而预测催化行为, 适用于钙钛矿氧化物。

总之, 对钙钛矿上甲烷催化燃烧机理进行研究, 将观察到的催化活性与催化剂的内在性质联系起来, 可以预测催化行为, 进一步阐明结构-性能关系, 进而指导设计具有必要性能的催化剂, 可以启发更多的微调策略来定制高活性钙钛矿催化剂。

3 钙钛矿催化剂设计方法研究

由于具有 ABO₃ 结构的钙钛矿氧化物具有柔性

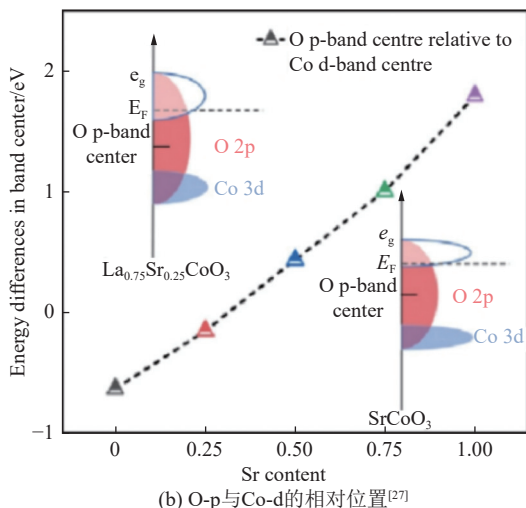
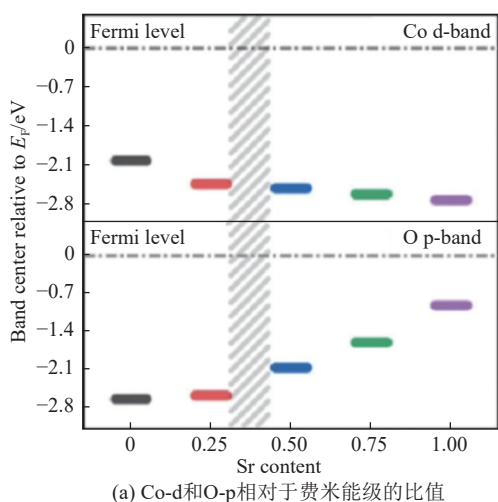


图 4 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) 中 B 位 Co-d 波段中心和 O-p 波段中心的值

Fig. 4 Values of the B-position Co-d band center and O-p band center in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$)

的组成、优异的氧化还原性能以及良好的热稳定性和水热稳定性，在近几十年来被广泛研究作为多种重要化学反应的多相催化剂，特别是在甲烷催化燃烧中^[28-29]。然而，钙钛矿氧化物在氧化反应中的催化性能通常不尽如人意：天然钙钛矿表面优先是 A 位点，而不是催化活性 B 位点^[30]。常见的钙钛矿型催化剂由于活性位点随机化、比表面积小等缺点，催化活性较差。因此，为了充分利用钙钛矿氧化物的优势，迫切需要提高钙钛矿氧化物的催化性能。研究人员发现钙钛矿上吸附氧的浓度、晶格氧的活性以及 B 位离子的氧化还原性能与钙钛矿氧化物的催化反应活性密切相关^[31]。传统钙钛矿催化剂可以通过掺杂其他元素、酸性溶液处理、优化钙钛矿结构等方法来调控钙钛矿的比表面积、氧空位以及孔隙率等，从而提高催化活性。用于甲烷催化燃烧的钙钛矿催化剂的催化活性概述见表 2。

3.1 优化制备条件

柠檬酸溶胶-凝胶法已被广泛用于在相对较低的煅烧温度（例如 600 ~ 900 °C）下制备钙钛矿氧化物粉末，这得益于柠檬酸阴离子与复杂且均匀分散金属阳离子的能力，能够形成凝胶，然后在合适的温度下通过柠檬酸（燃料）和硝酸盐（氧化剂）之间的原位氧化还原反应作为前体。已经有大量研究证实，钙钛矿的物理化学性质及其甲烷催化活性取决于钙钛矿前驱体煅烧的温度和持续时间。BARBARA 等^[48]采用溶胶-凝胶法制备 LaFeO_3 钙钛矿，将硝酸盐溶解在水中，蒸发、粉碎并在 650 ~ 850 °C 内煅烧，煅烧时间从 10 h 减少到 4 h。结果表明，煅烧温度从 650 °C 增加到 850 °C，导致钙钛矿的比表面积减少，形成了更完整的 LaFeO_3 钙钛矿晶相，并且在 700 °C 下煅烧 8 h 在甲烷催化燃烧中表现出最佳

的催化性能。

除煅烧温度及持续时间之外，燃料与氧化剂的摩尔比也就是柠檬酸与硝酸盐或金属阳离子的摩尔比，也会影响制备过程中的燃烧速率和燃烧会产生的热量以及最后制得凝胶的组成，因此必须对其进行优化^[49]。OSTI 等^[50]通过柠檬酸溶胶-凝胶法合成了一系列 $\text{La}_{0.8}\text{MnO}_3$ 钙钛矿催化剂，其合成的柠檬酸/金属阳离子的摩尔比为 1.1 或 1.5，前驱体溶液的 pH 分别为酸性（ HNO_3 和柠檬酸）和中性（加入 NH_3 ）。在 B 位掺杂 Ni 和 Cu 阳离子，制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ 的钙钛矿催化剂。研究发现，在较低的柠檬酸/金属阳离子比（即 1.1）下，结合酸性 pH 条件，制备的钙钛矿具有高相纯度、小晶粒尺寸、高表面积和介孔率，以及提高的 Mn^{4+} 还原性和表面氧迁移率，这得益于快速的柠檬酸盐-硝酸盐分解过程，可能避免了过度的颗粒烧结。相反，在酸性 pH 下将柠檬酸/金属阳离子比提高到 1.5，以及加入 NH_3 进行中和，都会导致前驱体分解时间延长，从而导致局部温度升高，降低 Mn^{4+} 的还原性和氧迁移率。理化表征结果表明，在柠檬酸/金属阳离子比为 1.1 的酸性 pH 条件下制备的样品，其 CH_4 的催化性能更优越，同时 Mn^{4+} 的还原性和表面氧迁移率也较高。该研究表明采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备钙钛矿催化剂时，找到合适的燃料/氧化剂摩尔比的必要性，具体的摩尔比需要根据其他合成参数（如前驱体溶液的 pH、煅烧温度和掺杂金属等条件）而变化。

3.2 元素掺杂

钙钛矿类晶格金属离子的部分取代是调节催化性能的最重要手段之一。研究表明，在最有利的水平上掺杂金属，或者部分取代，通常对甲烷催化燃

表 2 钙钛矿催化剂在甲烷催化燃烧中的催化活性综述

Table 2 Summary of the catalytic activity of perovskite catalysts in methane-catalyzed combustion

催化剂	甲烷体积分数/%	平衡气组分与体积分数/%	空速/(mL · h ⁻¹ · g ⁻¹)	T ₉₀ /℃	文献
LaMn _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	1	99%空气	50 000	550	[32]
La _{0.85} Ce _{0.15} CoO ₃	1	20%O ₂ ,79%N ₂	30 000	520	[33]
(HNO ₃)La _{0.85} Ce _{0.15} CoO ₃	1	20%O ₂ ,79%N ₂	30 000	486	[33]
(3DOM)La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	5	30%O ₂ ,65%N ₂	50 000	508	[34]
3AuPd/3DOM La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	5	30%O ₂ ,65%N ₂ ,	50 000	336	[34]
La _{0.7} Ce _{0.3} FeO ₃	0.5	3%O ₂ ,96.5%N ₂ ,	12 000	510	[35]
LaAl _{0.9} Pd _{0.1} O ₃	1	20%O ₂ ,79%N ₂ ,	15 000	460	[36]
(HNO ₃)LaAl _{0.9} Pd _{0.1} O ₃	1	20%O ₂ ,79%N ₂ ,	15 000	368	[36]
MnO _x /LaMnO ₃	2.5	20%O ₂ ,77.5 %N ₂ ,	30 000	546	[37]
(R-P)La ₃ Mn ₂ O ₇	1	20%O ₂ ,79%N ₂	30 000	507	[38]
(3DOM)La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	5	30%O ₂ ,65%N ₂ ,	50 000	438	[39]
(3DOM)LaMnAl ₁₁ O ₁₉	2.5	20%O ₂ ,77.5%N ₂ ,	20 000	625	[40]
0.97wt%Pd/(3DOM) LaMnAl ₁₁ O ₁₉	2.5	20%O ₂ ,77.5%N ₂ ,	20 000	394	[40]
(HNO ₃)LaFeO ₃	1	10 %O ₂ ,89%N ₂	12 000	593	[41]
LaCoO ₃ -7Fe	1	99%空气	6 000	457	[42]
LaCoO ₃ @MgO-0.1	1	99%空气	6 000	532	[43]
(3DOM)LaFeO ₃	2	98%空气	30 000	652	[44]
Vo-A-La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	1	20%O ₂ ,79%N ₂	44 000	591	[45]
LaMnO ₃ -P	2.5	20%O ₂ ,77.5%N ₂	30 000	475	[46]
LaCeMnO ₃ -P	2.5	20%O ₂ ,77.5%N ₂	30 000	440	[46]
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	1	99%空气	6 000	485	[47]
(草酸)La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	1	99%空气	6 000	417	[47]

烧活性有积极影响。钙钛矿型催化剂的典型结构为 ABO₃，取代原子半径与 A、B 元素相似的元素可以有效提高钙钛矿型催化剂的活性。ABO₃ 的催化性能主要取决于 B 位阳离子，而 A 位阳离子起到稳定晶体结构的作用^[51]。然而，如果 A 位阳离子被其他金属离子取代，则会改变 B 位阳离子的氧化态、氧空位和阳离子缺陷密度等，从而间接影响钙钛矿的催化燃烧性能^[52]。因此我们可以通过对 A 位阳离子和 B 位阳离子部分取代或同时取代的方式，引入多种离子来调节 B 位阳离子的氧化态分布，从而影响 ABO₃ 的催化燃烧性能。

由于钙钛矿的结构易于定制，因此取代 A 位或 B 位阳离子是一种广泛采用的调整钙钛矿催化剂催化活性的策略^[35, 53]。

3.2.1 A 位取代

在钙钛矿结构中，A 位元素本质上并不直接参与催化反应，而是负责晶格空位的形成以及维持钙钛矿结构的稳定性，通常起稳定结构的作用，稳定 B 位元素的不同氧化态^[54]。因此，A 位阳离子的取代也是一种有效的调节催化活性的技术。A 位阳离子被不同价离子取代会产生阳离子空位，从而形成缺陷钙钛矿。当 A 位元素被离子半径大小相近的元素部分取代后，即得到 A 位掺杂型钙钛矿氧化物，根据掺杂元素和掺杂量的变化，可调整 B 位原子的价态分布，改变元素化合态，控制晶格氧的迁移速率及发生晶格畸变、形成氧空位。大量研究证明，氧迁移速率和氧空位的形成对于氧化还原性能、催化剂活性的调控有很大影响^[55]。

因此，提高钙钛矿氧化物催化活性的最有效途径之一是用其他金属元素替代 A 位阳离子，在表面

或本体上产生缺陷。例如,通过 Ce 取代 La, LaMO_3 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) 钙钛矿的活性可以被显著修饰,这是因为 M 附近电子的增加以及 M 与表面吸收氧之间的相互作用的增强,这是由于 Ce^{4+} 的取代而发生的^[35, 56]。

近年来, A 位缺陷的非化学计量制造、等离子体处理和高温还原等策略也被用于暴露 B 位阳离子或调节电子状态,以增强钙钛矿的催化活性和稳定性。通过改变理论元素化学计量,金属氧化物可以被加载到钙钛矿氧化物上,形成掺杂结构,提高催化活性。JIANG 等^[33]采用溶胶-凝胶法结合酸刻蚀法制备了一系列 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ 催化剂,用于低浓度甲烷燃烧,如图 5 所示,掺杂后的钙钛矿催化剂增强了 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 对甲烷的氧化还原能力,具有较高的催化活性,其中 $\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CoO}_3$ 催化剂表现出最高的催化活性。表明 A 位掺杂过渡金属 Ce 使 B 位金属氧化还原能力增强, B 位氧化物与钙钛矿之间相互作用强。

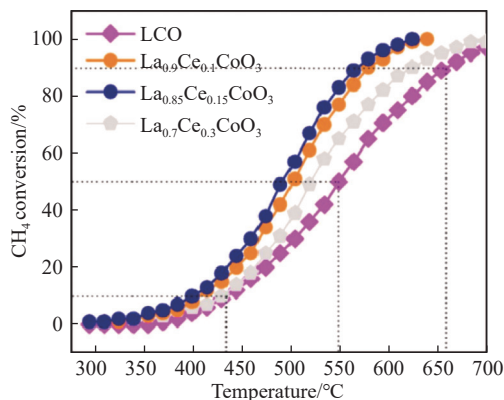


图 5 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.10, 0.15, 0.30$) 钙钛矿催化剂的甲烷催化活性^[33]

Fig. 5 The methane catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.10, 0.15, 0.30$) perovskite catalysts^[33]

La-Mn 和 La-Fe 钙钛矿氧化物也可以使用类似的策略通过替代 A 位阳离子,调整 B 位阳离子价和氧空位浓度来促进甲烷催化燃烧的活性^[57]。WANG^[34]等制备了 Sr 取代 Mn 基的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 钙钛矿催化剂,用于催化甲烷燃烧,验证了该取代可以显著改变 B 位 Mn 阳离子的表面氧空位数量和吸附氧含量,从而提高甲烷燃烧的催化活性。

钙钛矿氧化物的催化性能还受到结构的影响。钙钛矿结构是存在氧离子空位的,通过掺杂导致氧空位浓度的增加,钙钛矿晶体中高密度的氧空位有助于高流动性氧的灵活容纳,从而显著提高催化性能。通过合理取代阳离子,还可以在晶体结构中产生氧空位,增加氧的迁移率,从而促进催化反应。

例如,由于氧迁移率的增加,在 A 位掺杂 Ce 可以提高界面活性^[35]。

A 位点的部分取代可以通过影响 Fe 阳离子的价态间接影响吸附氧的种类和数量,从而显著提高 LaFeO_3 的反应活性和稳定性。XIANG 等^[35]合成了一系列 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ 用于催化甲烷燃烧。DFT 计算表明, Ce 的引入导致 Fe 离子与吸附氧的相互作用更强,很大程度提升了催化性能。同时,研究结果表明 Ce 取代度为 30% 的 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{FeO}_3$ 催化活性最好, $T_{90} = 510$ °C。说明调整钙钛矿催化剂结构性能以及氧化还原性能等,不应仅仅局限于通过掺杂不同的位点与掺杂元素,掺杂量对催化剂结构性能的影响和氧空位的变化及其作用也至关重要。

LIU 等^[58]采用溶胶-凝胶法制备了一系列在 A 位上被 Sr 取代,不同 Sr 掺杂量的 LaCoO_3 钙钛矿型氧化物催化剂,即 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 。XPS 和 H_2 -TPR 结果表明, Sr 取代 La, 钙钛矿氧化物的 A 位 La 离子部分转变为 Sr 离子,会诱导氧空位的形成。显著提高了其氧化还原性能、氧空位浓度和表面 CO^{3+} 活性物质。

ALI 等^[59]探究了 A 位和 B 位元素同时掺杂型钙钛矿氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_3$ ($A = \text{Sr}, \text{Ce}$ 、 $B = \text{Cu}, \text{Fe}$), Sr^{2+} 和 Ce^{4+} 在钙钛矿 A 位的引入改变了阳离子在 B 位的还原性以及活性物质 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ 、 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 等因素,导致钙钛矿结构的结构缺陷,从而获得较高的催化活性。

因此, A 位阳离子的部分取代是改善催化剂氧化还原性能从而提高其催化活性的一种非常有效的策略。然而,到目前为止,仍然很难总结出一个令人信服的原则来选择具有良好氧化还原性能的掺杂阳离子。

3.2.2 B 位取代

在钙钛矿氧化物的结构中,与钙钛矿氧化物中的 A 位取代相比,可看出 B 位元素在钙钛矿结构中的重要性,其氧化还原性、氧的性质和氧含量以及晶格缺陷的存在通常都被认为是钙钛矿型氧化物具有良好催化活性的原因。由于 B 位元素比 A 位元素更加活泼,具有改变电子结构的作用,因此 B 位阳离子起着钙钛矿氧化物催化性能的作用。B 位阳离子由于其固有的氧化还原性质而与钙钛矿氧化物的催化性能密切相关。因此,用其他过渡金属阳离子取代部分 B 位阳离子通常能更有效地改变钙钛矿氧化物的氧化还原性能,从而提高催化活性。

钙钛矿 B 位的部分取代会通过形成缺陷结构和改变 B 位元素的价态来影响钙钛矿氧化物的催化性能。Al、Mn、Mg 和 Co 通常被认为是催化甲烷燃烧

钙钛矿型氧化物中的 B 位掺杂元素。ZHONG 等^[60]采用溶胶-凝胶法合成了一系列纳米颗粒大小的 $\text{LaFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Co}$) 催化剂, 用于催化甲烷氧化。与原 LaFeO_3 相比, 掺杂后的催化剂的反应活性普遍提高。 $\text{LaMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 、 $\text{LaAl}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 和 $\text{LaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ 的催化甲烷燃烧性能最佳, 其 T_{100} 分别为 500、460 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 。B 位金属元素的取代增加了高价态阳离子和晶格氧的含量, 从而导致 $\text{Fe}-\text{O}$ 键强度降低。

NAJJAR 等^[61]研究了在 LaMnO_3 的 B 位中掺入 Al 对其 CH_4 完全氧化热稳定性和催化活性的影响。他们发现 $\text{LaMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3+\delta}$ 催化剂由于氧的高流动性和可用性以及易于氧化还原的特性, 在催化活性和稳定性方面表现出最好的性能。YOON 等^[62]研究了不同离子 (Mn 、 Co 、 Fe) 取代钙钛矿 B 位对甲烷氧化的影响。 Fe 和 Co 掺杂钙钛矿对甲烷氧化的催化活性优于 Mn 掺杂粉末, 作者认为这可能与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 或 $\text{CO}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 比 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 高有关。因此, 位点取代会影响 B 位阳离子的化学状态, 并导致钙钛矿催化剂对催化甲烷燃烧表现出高活性。

在钙钛矿体相中引入掺杂元素可以有效增强金属的稳定性。此外, 钙钛矿的 B 位阳离子通过高温还原被溶出, 暴露出活性 B 位阳离子, 同时促进了与钙钛矿结构的相互作用, 从而提高了甲烷燃烧的热稳定性和耐硫性^[63]。现有的认识强调了改变钙钛矿中 B 位活性位点所在环境的重要性。然而, 活性差、稳定性问题和工艺复杂性等局限性仍然存在。因此, 开发一种简单有效的调节 ABO_3 钙钛矿活性和稳定性的方法, 对于不同类型的氧化还原反应具有重要意义。

3.2.3 贵金属取代

由于贵金属 (Pt 、 Pd 、 Ag 、 Au) 通常对大量反应具有超高的催化性能, 在钙钛矿氧化物中掺杂贵金属能够提高钙钛矿在甲烷催化燃烧过程中的活性, 也可以显著提高贵金属在高温下的热稳定性^[64]。贵金属取代可以暴露出更多与活性晶格氧相关的活性金属离子。LI 等^[65]通过 Ag 取代 LaMnO_3 , 合成了 $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ 钙钛矿基催化剂, 结果表明, Ag 取代可以削弱 $\text{La}-\text{O}$ 键的强度, 从而充分暴露活性 Ag 和 Mn 物种并产生更多的表面晶格氧。

在 B 位取代基础上, 使用贵金属取代 B 位优于使用过渡金属。YANG 等^[36]采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了一系列 $\text{LaAl}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ 钙钛矿型催化剂, 通过 XRD、XPS、HRTEM 和 CO-pulse 等实验证实, 在高温煅烧后, $\text{LaAl}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂上的 Pd 从体相逐渐析出到催化剂表面和次表面。这些在催化剂

表面和亚表面原位生成的 Pd 离子能显著改善 $\text{LaAl}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂的氧化还原性能。结果表明, 在 $\text{LaAl}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂上获得了意想不到的低温催化活性和显著的 CH_4 燃烧稳定性。

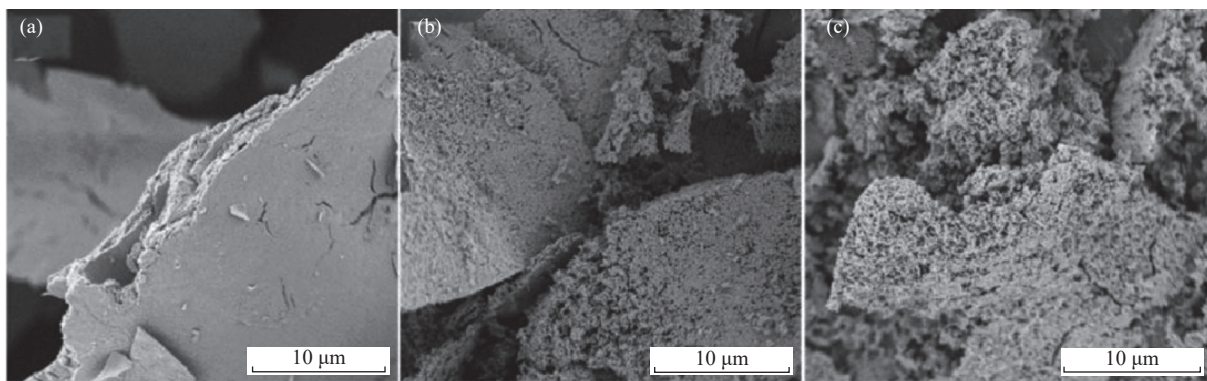
A 或 B 阳离子的取代以及贵金属取代已被证明是提高钙钛矿氧化物甲烷燃烧催化活性的有效技术。但其潜在的合理取代原理尚不清楚。

3.3 酸处理

通过上述分析发现, 用过渡金属或贵金属取代 A、B 位, 会导致金属利用率下降, 不足以获得真正具有高效催化性能的钙钛矿氧化物。钙钛矿的活性不仅取决于 B 位元素的性质, 还取决于暴露在钙钛矿中的 B 位离子的数量^[66]。仍有必要探索一种新的方法来调制那些掺杂了金属的钙钛矿的表面结构和成分, 使引入钙钛矿催化剂中的金属尽可能地暴露在钙钛矿氧化物的表面和亚表面。

酸性溶液处理是一种广泛使用的改变催化剂表面重构的方法^[67-69]。通过对钙钛矿氧化物进行酸处理, 使钙钛矿晶格 B 位的金属暴露在钙钛矿氧化物表面的调制方法得到发展。经酸处理后, 部分 A 位元素可选择性地从钙钛矿氧化物的 ABO_3 框架中蚀刻出来, 形成更多端的 B 位点钙钛矿表面^[70]。

最近, 有人提出了一种通过在强酸溶液中浸泡钙钛矿氧化物的蚀刻方法, 其中部分 A 位阳离子可以选择性地从钙钛矿框架中去除, 同时钙钛矿的表面结构被化学重构, 从而决定了更多活性氧的暴露^[37, 66]。JIANG 等^[33]用硝酸浸泡处理制备的 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 催化剂, XRD、SEM 以及 TEM 结果表明, 催化剂经硝酸蚀刻后表面被破坏, 催化剂的总孔体积呈增大的趋势, 且在表面发现钙钛矿中的 Ce 和 Co 氧化物析出形成杂化结构, 与钙钛矿体相互作用产生更多的 Co^{3+} 作为甲烷燃烧的活性位点。上文中提到 YANG 等^[36]采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备 $\text{LaAl}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ 钙钛矿催化剂, 在 B 位掺杂 Pd 的基础上, 进一步通过 HNO_3 蚀刻对高温煅烧的 $\text{LaAl}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂的表面成分进行了调制。如图 6a ~ 图 6c 所示, SEM 结果表明, HNO_3 腐蚀后 $\text{LaAl}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂表面光滑形貌被破坏, 但仍保持钙钛矿结构, 晶度略有下降。XPS 结果表明, HNO_3 在催化剂表面腐蚀了一定量的 La 和 Al , 导致更多的 Pd 物种暴露在催化剂表面。此外, HNO_3 蚀刻后催化剂对 CH_4 体积分数和空速的适应性较强, 也表现出较高的 CH_4 燃烧反应稳定性。同时, 经过 HNO_3 蚀刻后, 催化剂的耐水性也可以得到提高。如以上结果所述, HNO_3 蚀刻主要去除了催化剂表面一定数量的 La 和 Al 从而暴露更多 Pd 物



(a) 原始 $\text{LaAl}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂 (b~c) HNO_3 处理后的 $\text{LaAl}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ 催化剂

图 6 催化剂的 SEM 图像^[36]

Fig. 6 SEM images of the catalyst^[36]

种, 进一步增强了催化剂对 CH_4 燃烧的催化活性。

然而, 在强酸腐蚀过程中, 钙钛矿坚固的结构不可避免地被破坏, 导致热稳定性和水热稳定性变差, 这在很大程度上限制了钙钛矿氧化物的实际应用。因此, 提高催化活性的同时还需保持钙钛矿的结构稳定性和完整性, 利用弱酸处理钙钛矿催化剂具有重要意义。鉴于此, 为了提高催化活性, 还采用乙酸、柠檬酸、草酸等有机弱酸来蚀刻 La 基钙钛矿氧化物, 由于钙钛矿的腐蚀能力相对较低, 可以很好地保持钙钛矿的结构^[71-73]。

DING 等^[8] 采用柠檬酸蚀刻 LaMnO_3 钙钛矿, 探究其对甲烷催化燃烧性能的改进。蚀刻后的催化剂相比未经处理的 LaMnO_3 催化剂, 具有更高的比表面积、丰富的空位、更高的表面 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 比以及更多的活性氧, 从而提高了催化剂的催化活性。ZHAO 等^[47] 利用草酸蚀刻 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂用于甲烷催化燃烧。相关实验和理论探索表明, 钙钛矿表面的酸蚀刻可以有效地优化材料的催化氧化性能和微观物理化学性能。草酸与高价态 Mn 反应产生丰富的配位不饱和 Mn^{3+} 位点, 可产生更多的活性氧。此外, 草酸处理后的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂比未进行酸蚀刻的样品表现出更高的甲烷催化能力。如图 7 所示, 在所有制备的催化剂中, 经过 0.01 mol/L 草酸处理 6 h 过后的催化剂具有最佳的甲烷催化活性, T_{50} 为 336 °C, T_{90} 为 417 °C, 同时具有良好的结构稳定性和抗性。

虽然弱酸可以更好地保留钙钛矿结构, 但由于其只能提取一部分的 A 位 La 阳离子, 产生的活性氧不足, 催化燃烧处理效果不太理想^[74]。LI 等^[65] 通过将 Ag 离子掺入 LaMnO_3 钙钛矿中, 先减弱其 La—O 键的强度。在此基础上, 采用良性酒石酸蚀刻 $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ 催化剂。结果表明, 酒石酸处理充分暴露活性 Ag 和 Mn 位点, 由于其强大的电荷

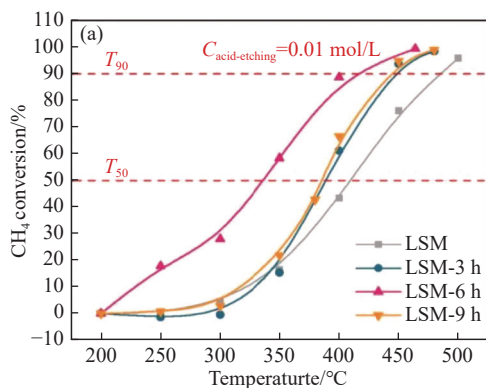


图 7 草酸处理前后的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 催化剂 CH_4 催化活性^[47]

Fig. 7 Comparison of the CH_4 catalytic activity of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ catalyst before and after oxalic acid treatment^[47]

转移能力, 生成了丰富且高活性的 Ag—O—Mn 桥, 其晶格氧迁移率增强。与原始 LaMnO_3 催化剂相比, 酒石酸处理后的 $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_3$ 催化剂表现出强大的长期稳定性、耐水性和高达 650 °C 的高热稳定性。

3.4 构建多孔结构钙钛矿

结构特性是影响钙钛矿催化活性的关键因素, 因为物理结构特性通常与表面积的增加和活性位点的暴露有关。不同的结构特征会导致不同的物理化学性质。介孔结构和大孔结构的多孔骨架有助于增加比表面积, 这与 CH_4 燃烧过程中的反应速率直接相关^[75]。

钙钛矿氧化物基催化剂制备精细的介孔和大孔结构, 使得气体扩散非常迅速和大量, 从而导致催化氧化性能的提高。纳米结构钙钛矿催化剂的形貌对其催化性能有很大影响。结构纳米阵列钙钛矿催化剂还可以提供有效的气体扩散和催化氧化, 因为阵列结构的顺序大孔通道传统颗粒形式的钙钛矿基整体催化剂具有不规则的孔隙结构、非特异性活性位点和较差的涂层黏附性, 在低温下具有安全的催化反应。预计纳米结构钙钛矿催化剂将克服这些问

题^[24]。

由于具有纳米阵列结构的一维钙钛矿氧化物具有有序的大孔通道，钙钛矿纳米颗粒间隙形成了规则的介孔结构，因此被认为具有催化净化污染气体的前景^[76-77]。这为合理设计甲烷低温催化燃烧的高性能催化剂提供了有益的指导。NIE等^[78]通过柠檬酸溶胶-凝胶法制备了介孔/大孔NiO/LaNiO₃催化剂，相比于仅通过柠檬酸溶胶-凝胶法获得的LaNiO₃催化剂具有更高的比表面积，因此具有更强的甲烷催化氧化性能。此外，介孔和大孔钙钛矿氧化物基催化剂具有明确的结构和几何构型，极大地有利于气固相的快速且丰富的接触，从而提高了反应物质的运输和材料的利用效率。因此，有序孔隙结构上活性位点暴露的增加可以提高催化剂的催化性能。DU等^[38]研究表明，二维层状钙钛矿La₃Mn₂O_{7+δ}与常规钙钛矿LaMnO₃相比，具有更优越的活性和稳定性。这是因为层状La₃Mn₂O_{7+δ}具有更加丰富而稳定的活性晶格氧。

介孔催化剂良好的孔结构是其稳定活性的关键参数。保证介孔结构的稳定性是一个关键问题，也是今后研究需要关注的重点。因此，提出三维有序大孔(3DOM)材料，由于其相互连通的孔隙网络具有良好的运输和扩散性能，3DOM已被用于各种气体的催化氧化。通过引入规则排列的胶体晶体模板，制备三维有序大孔材料^[79]。由于3DOM钙钛矿的表面积大，有利于贵金属在载体表面的高分散以及活性氧的数量增加，因此对甲烷燃烧的活性更强。此外，优异的热稳定性确保了催化稳定性，即

使在高温煅烧老化后，3DOM结构也保持良好^[80]。

ARANDIYAN等^[81]以PMMA微球为模板，金属硝酸盐为前驱体，制备了三维有序大孔(3DOM)La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃。三维大孔的纳米结构钙钛矿具有极高的比表面积(32~40 m²/g)，远高于块状结构La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃催化剂，表现出更高的CH₄催化活性。

为了进一步提高3DOM钙钛矿基催化剂的催化性能，在3DOM钙钛矿骨架上掺杂高分散贵金属纳米颗粒被认为是一种有效的策略之一，纳米颗粒对甲烷燃烧表现出高催化性能^[39]。XU等^[40]通过PMMA模板法制备了三维有序大孔(3DOM)LaMnAl₁₁O₁₉负载Pd的纳米催化剂，其对甲烷燃烧的催化活性远优于不负载金属的3DOMLaMnAl₁₁O₁₉催化剂。WANG等^[34]采用胶体模板法制备了双金属Au-Pd分散在纳米三维有序大孔La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃钙钛矿催化剂上的3DOMLa_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃合金纳米颗粒，并制备了一系列不同负载量1%~3%的Au-Pd合金催化剂，研究其理化特性以及甲烷氧化反应活性，见表3，表示了催化剂比表面积、表面物质(即Mn⁴⁺/Mn³⁺和O_{ads}/O_{latt})摩尔比以及活化能与催化活性之间的关系。结果表明，掺杂双金属后的3AuPd/3DOMLa_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃催化剂具有高比表面积、较低的甲烷完全转化温度和较高的水热稳定性。催化剂的表征证实了双金属位点的形成，并表明在高温和水蒸气存在的反应过程中，催化剂的结构和化学状态几乎保持不变，促进了甲烷燃烧的催化活性和稳定性。

表3 1AuPd/1DDN LSMO、1AuPd/3DOM LSMO 和 3AuPd/3DOM LSMO 催化剂的 BET 比表面积、表面元素组成、活化能以及甲烷催化活性^[34]

Table 3 Shows the BET specific surface area, surface element composition, activation energy, and methane catalytic activity of 1AuPd/1DDN LSMO, 1AuPd/3DOM LSMO, and 3AuPd/3DOM LSMO catalysts ^[34]							
催化剂	BET比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	表面元素组成		活化能E _a / (kJ·mol ⁻¹)	甲烷催化活性/℃		
		Mn ⁴⁺ /Mn ³⁺ 摩尔比	O _{ads} /O _{latt} 摩尔比		T _{10%}	T _{50%}	T _{90%}
1AuPd/1DDN LSMO	4.32	1.26	0.44	72.4	322	370	400
1AuPd/3DOM LSMO	33.6	1.15	0.31	56.4	304	350	382
3AuPd/3DOM LSMO	33.8	0.89	0.42	46.3	265	314	336

4 硫中毒对钙钛矿的影响

4.1 硫中毒机理

处理实际煤矿低浓度乏风瓦斯工况中甲烷催化转化的关键问题之一是实际工况中SO₂和H₂S等硫化化合物的存在，这些硫化物可能在催化反应中与反应物竞争在活性位点上的吸附，当含硫物质与活

性位点或载体发生反应时，可能发生永久性失活，从而导致催化剂中毒和失效^[82]。SO₂吸附后，会形成不稳定的表面物质，根据温度和催化剂配方的不同，这些物质会迅速与活性氧反应形成SO₂、SO₃、SO₃²⁻、SO₄²⁻、S²⁻等。这些硫化物沉积在催化剂表面，活性位点被覆盖，堵塞气孔，阻止反应气体吸附扩散，最终导致催化剂失活^[83]。钙钛矿由于其灵

活的结构特性，具有优越的 CH₄ 催化性能，在硫氧化物存在的情况下进行氧化反应时，SO₂ 可能会破坏钙钛矿结构，降低催化活性^[84-85]。被破坏的结构无法恢复到其原始的钙钛矿结构，导致催化活性不可逆地降低^[86]。

有研究证明，钙钛矿受到 SO₂ 的影响时，气态 SO₂ 会首先吸附在钙钛矿表面的空位上，然后通过持续氧化形成亚硫酸盐或硫酸盐^[87-88]。钙钛矿 SO₂ 的中毒机理如图 8 所示。

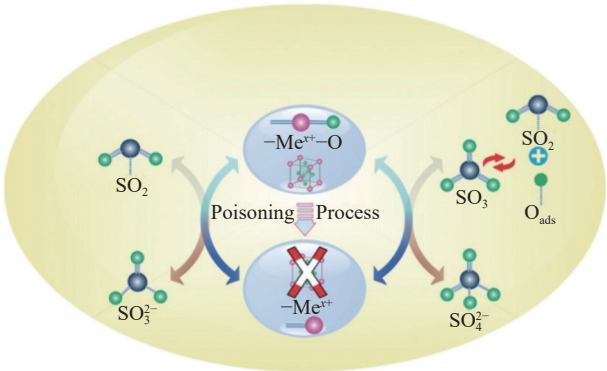


图 8 SO₂ 对 ABO₃ 钙钛矿的中毒机理^[87]
Fig. 8 Poisoning mechanism of SO₂ on ABO₃ perovskite^[87]

化学工程如下：

$$\text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{ad.}) \quad (1)$$
$$-\text{Me}^{x+}-\text{O} + \text{SO}_2(\text{ad.}) \rightleftharpoons -\text{Me}^{x+} + \text{SO}_3^{2-} \quad (2)$$
$$\text{SO}_2(\text{ad.}) + \text{O}(\text{ad.}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{ad.}) \quad (3)$$
$$-\text{Me}^{x+}-\text{O} + \text{SO}_3(\text{ad.}) \rightleftharpoons -\text{Me}^{x+} + \text{SO}_4^{2-} \quad (4)$$

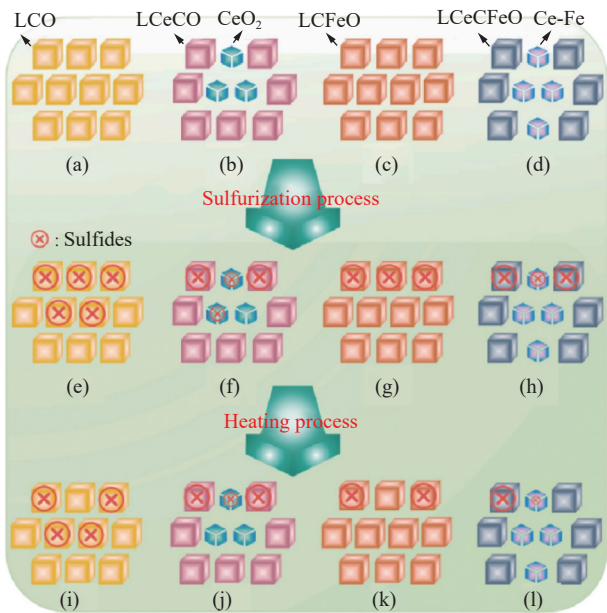
式中：- Me^{x+}-O 为金属阳离子与氧离子形成的键合钙钛矿；Me^{x+}为分离的金属阳离子；(g) 为气态；(ad.) 为吸附态。

4.2 钙钛矿催化剂抗硫设计

钙钛矿催化剂迫切需要提高对硫的耐受性，并且在低温下保持较高的催化活性，从而在实际应用中提高催化剂的活性和寿命。在催化剂中掺杂特定的金属离子或添加特定的金属氧化物，可以在某些特定的反应中获得优异的性能，提高抗硫性能^[89, 90]。研究表明，几种特定的元素（Ce、Cr、Ca、Cu、Fe、Sr 和 Ba 等）或它们的化合物在一定条件下可作为掺杂剂，对钙钛矿催化剂进行不同位点掺杂^[91-93]。元素掺杂可以不同程度地改变钙钛矿催化剂的 B 位的氧化态、还原性和氧空位含量，从而提高催化活性。由于硫化物是酸性的，因此有研究用碱性组分部分取代 A 位离子以防止催化活性 B 位离子的硫中毒。SHIN 等^[91] 推测添加碱性且价低于 La 的 Ca 元素将提高对硫化物的抵抗力并促进 LaCoO₃ 的催化活性，XPS 分析表明，在 SO₂ 中毒过程中，

Ca 取代催化剂表面的硫酸盐含量低于 LaCoO₃，La_{1-x}Ca_xCoO₃ 钙钛矿催化剂具有较强的抗硫中毒能力。FENG 等^[92] 采用溶胶-凝胶法制备了催化净化甲烷的高效 LaMn_{1-x}Mg_xO₃ 钙钛矿，在 LaMnO₃ 晶格的 Mn 位点上 Mg 的取代促进了 Mn³⁺向 Mn⁴⁺的转变，同时形成了氧空位，导致表面酸碱度增加。大量表面酸碱位点的存在有利于甲烷的活化（C—H 键异裂）和解离中间体（CH₃⁻ 和 H⁺）在催化剂表面的吸附。随后，形成具有高还原性的 Mn⁴⁺，提高了晶格氧的反应活性。同时，丰富的氧被吸附在氧空位上，协同促进甲烷的吸附、活化以及完全氧化，在 SO₂ 的引入下表现出优异的催化活性。

不同的催化剂上耐硫机理有所不同。不同金属阳离子的引入会导致晶格稳定性、还原性、硫吸附、硫酸盐含量等因素的不同变化，从而导致掺杂钙钛矿催化剂耐硫性的差异。LYU 等^[94] 制备了一系列 La_{1-x}Ce_xCo_{1-y}Fe_yO₃ 钙钛矿，并对 SO₂ 中毒前后的催化剂进行表征和测试，催化剂的组成变化如图 9 所示。如图 9e ~ 图 9h 所示，在硫处理后，经过掺杂的催化剂都表现出相比初始催化剂更好的耐硫性能，反映了掺杂元素对催化剂耐硫的有利作用；在相同的硫化条件下，观察到每种催化剂的中毒程度不同，表明其耐硫性能存在显著差异。随后对所有催化剂都经过加热处理，表面的部分硫酸盐可能会分解，因此催化剂的活性会得到一定程度的恢复，



注：(a) ~ (d) 为未经处理的催化剂；(e) ~ (h) 为硫化催化剂；(i) ~ (l) 为热处理硫化催化剂。

图 9 不同催化剂在硫化和加热过程中组分对比的变化
Fig. 9 Changes in the composition comparison of different catalysts during vulcanization and heating

但不同硫化催化剂中硫酸盐的减少并不均匀。如图 9i ~ 图 9l 所示, 其中酸处理后的 $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 催化剂下降幅度最大。

由此总结得出不同催化剂的耐硫机制: A 位掺杂产生的中间体氧化物, 可以优先吸附 SO_2 , 从而限制钙钛矿活性相的硫化; 而 B 位掺杂后的离子间良好协同作用使钙钛矿晶格结构更加稳定, 从而抑制了钙钛矿的硫化; 通过 A、B 位共掺杂, 产生可吸附 SO_2 的固溶体, 并且吸附形成的硫酸盐在加热后更容易脱附, 进一步增强了催化剂的耐硫性以及催化活性。

5 结 论

(1) 钙钛矿的结构决定了其优越的灵活性以及可控性, 并且不同的制备方法会影响钙钛矿的结构、形貌和暴露的晶面, 从而显著影响催化甲烷燃烧的催化活性。共沉淀法、柠檬酸溶胶-凝胶法等制备方法已被广泛用于制备钙钛矿氧化物催化剂, 制备过程中各种制备条件还需要在实际操作中找到最适的数值。

(2) 甲烷催化燃烧的机理主要存在 4 种机理, 其中适用于钙钛矿催化剂的是混合机理, 随着催化剂类型、反应条件如温度和氧气分压等的变化而变化。在钙钛矿催化剂上的甲烷催化燃烧, 一般认为是表面和界面内过程同时参与, 存在表面 E-R 途径和界面内 M-vK 途径共同作用。通过将观察到的催化活性与催化剂的内性质联系起来, 进一步阐明催化剂结构-性能关系, 是今后研究的主要方向。

(3) 调节钙钛矿的结构、影响钙钛矿晶体中表面结构缺陷、增加氧的迁移率等, 使钙钛矿催化剂中的金属暴露在催化剂的表面, 活性组分增加, 提高了甲烷催化活性的同时, 还抑制了催化剂的硫化。A 位、B 位取代和贵金属取代是目前改善钙钛矿氧化物催化剂最简单、有效的方法之一, 与相应的未掺杂的钙钛矿相比, 表现出优异的催化性能。同时, 通过酸处理使钙钛矿晶格 B 位的金属暴露在钙钛矿氧化物表面, 也是常用的调控钙钛矿结构的重要方法之一。目前在实际工况中酸处理钙钛矿氧化物的研究较少, 后续应探究更多有机弱酸刻蚀钙钛矿、同时进行 A、B 位取代, 降低 A 位键能强度, 以进一步提高其催化甲烷燃烧性能。层次化多孔催化剂, 如 3DOM 和分子筛, 一直是研究的热点, 有着独特的形貌和有序的多孔结构使其表面积更大, 活性位点暴露更多, 从而显著提高了催化活性。制备高强度有序多孔钙钛矿催化剂是未来仍需解决的重要挑战。

(4) 研究硫化物对钙钛矿的中毒机理, 硫的存在会导致: ①钙钛矿比表面积减小、造成孔隙的堵塞, 催化剂表面的吸附速率受到抑制而降低催化活性; ② SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 等硫酸盐相的形成使活性位点的数量大大减少, 钙钛矿中的晶格氧遭到破坏, 甲烷催化氧化能力降低。总结了不同催化剂的耐硫机理: ①元素掺杂后产生的中间体氧化物, 可以优先吸附 SO_2 , 从而减少主活性相吸附 SO_2 ; ②掺杂后离子间良好协同作用使钙钛矿晶格结构更加稳定, 从而抑制了钙钛矿的硫化。并且随着温度的升高, 吸附的部分硫酸盐会解吸, 催化剂的耐硫性以及催化活性进一步加强。

因此, 钙钛矿应用发展的最大问题是开发具有最大工业应用价值的高性能催化剂, 既要考虑催化剂的成本, 又要保证在实际处理低浓度甲烷工况下具有高催化活性、高选择性和良好的使用寿命。今后的发展方向还需要利用更先进的表征手段和分析技术对钙钛矿上甲烷催化机理以及耐硫机理进行深入研究, 并结合反应模型对构效关系进一步解释, 更深层次地探究钙钛矿催化剂的性能优化以及抗硫设计。

参考文献 (References) :

- [1] CHAI L L, HERNANDEZ-RAMIREZ G, HIK D S, et al. A methane sink in the Central American high elevation páramo: Topographic, soil moisture and vegetation effects[J]. *Geoderma*, 2020, 362: 114092.
- [2] YUAN B, ZHU T, HAN Y W, et al. Deactivation mechanism and anti-deactivation measures of metal catalyst in the dry reforming of methane: A review[J]. *Atmosphere*, 2023, 14(5): 770.
- [3] AHMAD Y H, MOHAMED A T, AL-QARADAWI S Y. Exploring halloysite nanotubes as catalyst support for methane combustion: Influence of support pretreatment[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 201: 105956.
- [4] CARAVAGGIO G, NOSSOVA L, TURNBULL M J. Nickel-magnesium mixed oxide catalyst for low temperature methane oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126862.
- [5] GÉLIN P, PRIMET M. Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39(1): 1–37.
- [6] 张洪雁, 杜双利, 王雪峰. 非贵金属氧化物甲烷催化燃烧催化剂的研究进展 [J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2021, 46(2): 10–14, 127.
ZHANG Hongyan, DU Shuangli, WANG Xuefeng. Research progress of non-noble metal catalysts for methane catalytic combustion[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2021, 46(2): 10–14, 127.
- [7] LEE J E, OK Y S, TSANG D C W, et al. Recent advances in volatile organic compounds abatement by catalysis and catalytic hybrid

- processes: A critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137405.
- [8] DING Y, WANG S, ZHANG L, et al. A facile method to promote LaMnO₃ perovskite catalyst for combustion of methane[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 97: 88–92.
- [9] DRUCE J, TÉLLEZ H, BURRIEL M, et al. Surface termination and subsurface restructuring of perovskite-based solid oxide electrode materials[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(11): 3593–3599.
- [10] ROYER S, DUPREZ D, CAN F, et al. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10292–10368.
- [11] ZHU H Y, ZHANG P F, DAI S. Recent advances of lanthanum-based perovskite oxides for catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6370–6385.
- [12] SHEN Z C, QU M, SHI J L, et al. Correlating the electronic structure of perovskite La_{1-x}Sr_xCoO₃ with activity for the oxygen evolution reaction: The critical role of Co₃ d hole state[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 65: 637–645.
- [13] 王玲玲, 邵伟, 韩飞, 等. 钙钛矿复合氧化物催化剂研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(1): 305–321.
- WANG Lingling, SHAO Wei, HAN Fei, et al. Research progress on perovskite composite oxide catalysts[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2024, 52(1): 305–321.
- [14] 庄树新, 吕建先, 路密, 等. 钙钛矿型氧化物的制备及其在固体氧化物燃料电池和金属-空气电池中的应用 [J]. 化学进展, 2015, 27(4): 436–447.
- ZHUANG Shuxin, LYU Jianxian, LU Mi, et al. Preparation and applications of perovskite-type oxides as electrode materials for solid oxide fuel cell and metal-air battery[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(4): 436–447.
- [15] URÁN L, GALLEGÓ J, LI W Y, et al. Effect of catalyst preparation for the simultaneous removal of soot and NO_x[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 569: 157–169.
- [16] AO R, MA L P, GUO Z Y, et al. Effects of the preparation method on the simultaneous catalytic oxidation performances of LaCoO₃ perovskites for NO and Hg₀[J]. *Fuel*, 2021, 305: 121617.
- [17] 刘鑫尧, 张宣娇, 王健涛, 等. LaFeO₃ 钙钛矿催化剂的制备及其对苯酚的降解处理 [J]. 化学工业与工程, 2024, 41(3): 161–169.
- LIU Xinyao, ZHANG Xuanjiao, WANG Jiantao, et al. Preparation of LaFeO₃ perovskite catalyst for the degradation of phenol[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2024, 41(3): 161–169.
- [18] BUNTING R J, RICE P S, THOMPSON J, et al. Investigating the innate selectivity issues of methane to methanol: Consideration of an aqueous environment[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(12): 4443–4449.
- [19] XUE W J, MEI D H. Mechanistic understanding of methane combustion over H-SSZ-13 zeolite encapsulated palladium nanocluster catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 444: 136671.
- [20] BU X Y, RAN J Y, NIU J T, et al. Reaction mechanism insights into CH₄ catalytic oxidation on Pt₁₃ cluster: A DFT study[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 515: 111891.
- [21] AUER R, THYRION F C. Kinetics of the total oxidation of methane over a La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃ perovskite catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(4): 680–690.
- [22] FARAHANI M D, WOLF M, MKHWANAZI T P O, et al. operando experimental evidence on the central role of oxygen vacancies during methane combustion[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 390: 184–195.
- [23] CHEN J J, BUCHANAN T, WALKER E A, et al. Mechanistic understanding of methane combustion over Ni/CeO₂: A combined experimental and theoretical approach[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(15): 9345–9354.
- [24] YANG J, GUO Y B. Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2018, 29(2): 252–260.
- [25] ZASADA F, JANAS J, PISKORZ W, et al. Total oxidation of lean methane over cobalt spinel nanocubes controlled by the self-adjusted redox state of the catalyst: Experimental and theoretical account for interplay between the Langmuir–Hinshelwood and Mars–van Krevelen mechanisms[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(4): 2853–2867.
- [26] HOU Z Q, DAI L Y, DENG J G, et al. Electronically engineering water resistance in methane combustion with an atomically dispersed tungsten on PdO catalyst[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(27): e202201655.
- [27] WANG T, ZHANG C, WANG J Y, et al. The interplay between the suprafacial and intrafacial mechanisms for complete methane oxidation on substituted LaCoO₃ perovskite oxides[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 390: 1–11.
- [28] HUANG F, WANG X D, LI L, et al. Effect of magnesium substitution into Fe-based La-hexaaluminates on the activity for CH₄ catalytic combustion[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(21): 7860–7867.
- [29] CHEN J J, WU Y, HU W, et al. Insights into the role of Pt on Pd catalyst stabilized by magnesia-alumina spinel on gamma-alumina for lean methane combustion: Enhancement of hydrothermal stability[J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 496: 111185.
- [30] 梁成思, 王娜峰, 刘晨阳, 等. 铜基廉价催化剂的火焰合成及甲烷催化特性研究 [J]. 工程热物理学报, 2017, 38(4): 881–884.
- LIANG Chengsi, WANG Nafeng, LIU Chenyang, et al. Studies on flame-synthesized low-cost Cu-based catalysts and the catalytic properties[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2017, 38(4): 881–884.
- [31] SHAN W J, LUO M F, YING P L, et al. Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 246(1): 1–9.
- [32] 周毛毛, 王璞, 吴倩, 等. LaMn_xFe_{1-x}O₃ 催化剂的制备及其对甲烷燃烧的催化性能 [J]. 合成化学, 2018, 26(9): 691–694, 698.
- ZHOU Maomao, WANG Pu, WU Qian, et al. Preparation of LaMn_xFe_{1-x}O₃ and catalytic properties for methane combustion[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2018, 26(9): 691–694, 698.
- [33] JIANG L, LI D Y, DENG G X, et al. Design of hybrid La_{1-x}Ce_x-

- CoO_{3-δ} catalysts for lean methane combustion *via* creating active Co and Ce species[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141054.
- [34] WANG Y, ARANDIYAN H, SCOTT J, et al. High performance Au-Pd supported on 3D hybrid strontium-substituted lanthanum manganite perovskite catalyst for methane combustion[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(10): 6935–6947.
- [35] XIANG X P, ZHAO L H, TENG B T, et al. Catalytic combustion of methane on La_{1-x}Ce_xFeO₃ oxides[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276: 328–332.
- [36] YANG X W, GAO Q, ZHAO Z Y, et al. Surface tuning of noble metal doped perovskite oxide by synergistic effect of thermal treatment and acid etching: A new path to high-performance catalysts for methane combustion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 373–382.
- [37] CHEN H W, LI J P, CUI W, et al. Precise fabrication of surface-reconstructed LaMnO₃ perovskite with enhanced catalytic performance in CH₄ oxidation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144112.
- [38] DU X R, ZOU G J, ZHANG Y, et al. A novel strategy for low-temperature synthesis of Ruddlesden-Popper type layered perovskite La₃Mn₂O_{7+δ} for methane combustion[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(29): 8411–8416.
- [39] WANG Y, ARANDIYAN H, TAHINI H A, et al. The controlled disassembly of mesostructured perovskites as an avenue to fabricating high performance nanohybrid catalysts[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15553.
- [40] XU P, ZHAO X T, ZHANG X, et al. Three-dimensionally ordered macroporous LaMnAl₁₁O₁₉-supported Pd nanocatalysts highly active for methane combustion[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 439: 200–210.
- [41] WU X C, LI M Y, ABOUSERIE A, et al. Acid treatment enhances the methane combustion activity of LaFeO₃ perovskite catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2024, 432: 114620.
- [42] WANG S F, ZHANG Y, ZHAO S G, et al. A facile approach to improve the methane catalytic performance of LaCoO₃ perovskite[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 531: 112685.
- [43] WANG S F, LIU J, ZHANG Y Y, et al. Pseudo core-shell LaCoO₃@MgO perovskite oxides for high performance methane catalytic oxidation[J]. *Journal of Rare Earths*, 2021, 39(1): 51–57.
- [44] GUO X Q, KONG X W, WU D, et al. Evaluation of three-dimensionally ordered macroporous LaFe_{1-x}Co_xO₃ perovskites and their performance for catalytic oxidation of methane[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 32: 103905.
- [45] YANG J, HU S Y, SHI L M, et al. Oxygen vacancies and lewis acid sites synergistically promoted catalytic methane combustion over perovskite oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 9243–9254.
- [46] TIAN Q Q, WANG Z C, YUAN M H, et al. Plasma-induced construction of defect-enriched perovskite oxides for catalytic methane combustion[J]. *Environmental Science: Nano*, 2021, 8(8): 2386–2395.
- [47] ZHAO S G, WANG Y H, ZHANG Y, et al. Enhancement of the redox reactions of the La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ catalyst by surface acid etching: A simple synthesis strategy to high-performance catalysts for methane combustion[J]. *Fuel*, 2023, 345: 128258.
- [48] KUCHARCZYK B, OKAL J, TYLUS W, et al. The effect of the calcination temperature of LaFeO₃ precursors on the properties and catalytic activity of perovskite in methane oxidation[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(2): 2779–2788.
- [49] LI Y Y, XUE L H, FAN L F, et al. The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on Sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO₃ powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478(1-2): 493–497.
- [50] OSTI A, RIZZATO L, CAVAZZANI J, et al. Optimizing citrate combustion synthesis of A-site-deficient La, Mn-based perovskites: Application for catalytic CH₄ combustion in stoichiometric conditions[J]. *Catalysts*, 2023, 13(8): 1177.
- [51] DE SANTANA SANTOS M, FRET Y R, LISI L, et al. LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskites for methane combustion by chemical looping[J]. *Fuel*, 2021, 292: 120187.
- [52] LOTT P, ECK M, DORONKIN D E, et al. Understanding sulfur poisoning of bimetallic Pd-Pt methane oxidation catalysts and their regeneration[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119244.
- [53] PECCHI G, JILIBERTO M G, BULJAN A, et al. Relation between defects and catalytic activity of calcium doped LaFeO₃ perovskite[J]. *Solid State Ionics*, 2011, 187(1): 27–32.
- [54] BASHAN V, UST Y. Perovskite catalysts for methane combustion: Applications, design, effects for reactivity and partial oxidation[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019: .
- [55] CHEN Z P, WANG S, LIU W G, et al. Morphology-dependent performance of Co₃O₄ *via* facile and controllable synthesis for methane combustion[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 525: 94–102.
- [56] SMITH L L, KARIM H, CASTALDI M J, et al. Rich-Catalytic Lean-burn combustion for fuel-flexible operation with ultra low emissions[J]. *Catalysis Today*, 2006, 117(4): 438–446.
- [57] GAO Z M, WANG R Y. Catalytic activity for methane combustion of the perovskite-type La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} oxide prepared by the urea decomposition method[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 98(3-4): 147–153.
- [58] LIU M, YANG X L, TIAN Z M, et al. Insights into the role of strontium in catalytic combustion of toluene over La_{1-x}Sr_xCoO₃ perovskite catalysts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24(6): 3686–3694.
- [59] TARJOMANNEJAD A, FARZI A, NIAEI A, et al. An experimental and kinetic study of toluene oxidation over LaMn_{1-x}B_xO₃ and La_{0.8}A_{0.2}Mn_{0.3}B_{0.7}O₃ (A=Sr, Ce and B=Cu, Fe) nano-perovskite catalysts[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(9): 2628–2637.
- [60] ZHONG Z Y, CHEN K D, JI Y, et al. Methane combustion over B-site partially substituted perovskite-type LaFeO₃ prepared by Sol-gel method[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 156(1): 29–41.
- [61] NAJJAR H, LAMONIER J F, MENTRÉ O, et al. Combustion

- synthesis of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$): Tuning catalytic properties for methane deep oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(4): 1002–1016.
- [62] YOON J S, LIM Y S, CHOI B H, et al. Catalytic activity of perovskite-type doped $\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{and Co}$) oxides for methane oxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(15): 7955–7962.
- [63] ZIAEI-AZAD H, KHODADADI A, ESMAEILNEJAD-AHRANJANI P, et al. Effects of Pd on enhancement of oxidation activity of LaBO_3 ($\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni) perovskite catalysts for pollution abatement from natural gas fueled vehicles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(1-2): 62–70.
- [64] WANG S H, LIU Q, ZHAO Z Q, et al. Enhanced low-temperature activity of toluene oxidation over the rod-like $\text{MnO}_2/\text{LaMnO}_3$ perovskites with alkaline hydrothermal and acid-etching treatment[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(14): 6556–6564.
- [65] LI B, DENG F L, LI Z Y, et al. Engineering Ag-O-Mn bridges with enhanced oxygen mobility over Ag substituted LaMnO_3 perovskite catalyst for robustly boosting toluene combustion[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124240.
- [66] SI W Z, WANG Y, PENG Y, et al. Selective dissolution of A-site cations in ABO_3 perovskites: A new path to high-performance catalysts[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2015, 54(27): 7954–7957.
- [67] YANG Q L, LI J Y, WANG D, et al. Activity improvement of acid treatment on LaFeO_3 catalyst for CO oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2021, 376: 205–210.
- [68] SI W Z, WANG Y, ZHAO S, et al. A facile method for *in situ* preparation of the $\text{MnO}_2/\text{LaMnO}_3$ catalyst for the removal of toluene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4572–4578.
- [69] LI B, YANG Q L, PENG Y, et al. Enhanced low-temperature activity of LaMnO_3 for toluene oxidation: The effect of treatment with an acidic KMnO_4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 92–99.
- [70] PENG Y, SI W Z, LUO J M, et al. Surface tuning of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ perovskite catalysts by acetic acid for NO_x storage and reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12): 6442–6448.
- [71] YANG Q L, WANG D, WANG C Z, et al. Facile surface improvement method for LaCoO_3 for toluene oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(12): 3166–3173.
- [72] XIONG J, ZHONG H, LI J, et al. Engineering highly active oxygen sites in perovskite oxides for stable and efficient oxygen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117817.
- [73] CHEN H L, WEI G L, LIANG X L, et al. Facile surface improvement of LaCoO_3 perovskite with high activity and water resistance towards toluene oxidation: Ca substitution and citric acid etching[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(17): 5829–5839.
- [74] YANG J, SHI L M, LI L, et al. Surface modification of macroporous $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ perovskite oxides integrated monolithic catalysts for improved propane oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2021, 376: 168–176.
- [75] WANG Y G, REN J W, WANG Y Q, et al. Nanocasted synthesis of mesoporous LaCoO_3 perovskite with extremely high surface area and excellent activity in methane combustion[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(39): 15293–15298.
- [76] WANG S B, REN Z, SONG W Q, et al. ZnO /perovskite core-shell nanorod array based monolithic catalysts with enhanced propane oxidation and material utilization efficiency at low temperature[J]. *Catalysis Today*, 2015, 258: 549–555.
- [77] JIA P Q, TAN H W, LIU K R, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic property of novel ZnO /bone char composite[J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 102: 45–50.
- [78] NIE L H, WANG J, TAN Q. *In-situ* preparation of macro/mesoporous $\text{NiO}/\text{LaNiO}_3$ perovskite composite with enhanced methane combustion performance[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 97: 1–4.
- [79] KIM J W, TAZUMI K, OKAJI R, et al. Honeycomb monolith-structured silica with highly ordered, three-dimensionally interconnected macroporous walls[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(15): 3476–3478.
- [80] ARANDIYAN H, SCOTT J, WANG Y, et al. Meso-molding three-dimensional macroporous perovskites: A new approach to generate high-performance nanohybrid catalysts[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(4): 2457–2463.
- [81] ARANDIYAN H, DAI H X, DENG J G, et al. Three-dimensionally ordered macroporous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ with high surface areas: Active catalysts for the combustion of methane[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 307: 327–339.
- [82] BUCHNEVA O, ROSSETTI I, OLIVA C, et al. Effective Ag doping and resistance to sulfur poisoning of La-Mn perovskites for the catalytic flameless combustion of methane[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(44): 10021–10031.
- [83] TSYRULNIKOV P G, KOVALENKO O N, GOGIN L L, et al. Behavior of some deep oxidation catalysts under extreme conditions. 1. Comparison of resistance to thermal shock and SO_2 poisoning[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 167(1): 31–37.
- [84] ROSSO I, GARRONE E, GEOBALDO F, et al. Sulphur poisoning of $\text{LaMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3 \cdot y\text{MgO}$ catalysts for methane combustion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 34(1): 29–41.
- [85] ROSSO I, SARACCO G, SPECCHIA V. Tackling the problem of sulfur poisoning of perovskite catalysts for natural gas combustion[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2003, 20(2): 222–229.
- [86] SHAYEGAN Z, RAZZAGHI M, NIAEI A, et al. Sulfur removal of gas oil using ultrasound-assisted catalytic oxidative process and study of its optimum conditions[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30(9): 1751–1759.
- [87] LYU C W, HU M J, YUAN T H, et al. Dopant-driven tuning of toluene oxidation and sulfur resistance at the B-site of $\text{LaCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Cu}$) perovskites[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(11): 3670–3684.

[88] LU S, WANG G L, CHEN S, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites for degradation of organic pollutants[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2018, 353: 401–409.

[89] ZENG Y Q, WANG Y N, ZHANG S L, et al. Partial substitution of magnesium in lanthanum manganite perovskite for nitric oxide oxidation: The effect of substitution sites[J]. [Journal of Colloid and Interface Science](#), 2020, 580: 49–55.

[90] WU Y H, LI L L, CHU B X, et al. Catalytic reduction of NO by CO over B-site partially substituted $\text{LaM}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_3$ (M = Cu, Mn, Fe) perovskite oxide catalysts: The correlation between physico-chemical properties and catalytic performance[J]. [Applied Catalysis A: General](#), 2018, 568: 43–53.

[91] SHIN H, BAEK M, KIM D H. Sulfur resistance of Ca-substituted LaCoO_3 catalysts in CO oxidation[J]. [Molecular Catalysis](#), 2019, 468: 148–153.

[92] FENG M Q, LIN J, LI J H, et al. Magnesium-enhanced redox property and surface acidity-basicity of LaMnO_3 perovskites for efficient methane purification[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2024, 330: 125391.

[93] KURT M, SAY Z, ERCAN K E, et al. Sulfur poisoning and regeneration behavior of perovskite-based NO oxidation catalysts[J]. [Topics in Catalysis](#), 2017, 60: 40–51.

[94] LYU C W, ZHANG J S, YAN L Q, et al. Boosting sulfur tolerance and catalytic performance in toluene combustion *via* Enhanced-mechanism of Ce-Fe dopants incorporation of LaCoO_3 perovskite[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2022, 10(5): 108372.