

钙钛矿型氧化物催化氧化挥发性有机化合物的研究进展

朱文杰^{1,2,3}, 唐璐^{1,2,3}, 陆继长^{1,2,3}, 刘江平^{1,2,3}, 罗永明^{2,3,4}

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省挥发性有机物污染物控制与资源化利用创新团队, 昆明 650500; 3. 云南省高校恶臭挥发性有机物控制重点实验室, 昆明 650500; 4. 昆明理工大学 化学工程学院, 昆明 650500)

摘要: 控制与去除挥发性有机化合物(VOCs)一直是环境领域的热点问题, 催化氧化法因其低温、高效以及副产物无毒害等特点成为去除 VOCs 最有前景的技术之一。钙钛矿型氧化物(ABO_3)是催化氧化 VOCs 的高效稳定催化剂。为了提高钙钛矿型催化剂的催化效率, 有必要针对性地分析钙钛矿型氧化物的设计, 以去除不同类型的 VOCs。本文系统总结了近年来钙钛矿型氧化物催化氧化 VOCs 的研究进展。首先介绍了钙钛矿型氧化物在 VOCs 催化氧化中不同的设计策略, 包括形貌调控、A 位和 B 位取代、缺陷工程和负载型钙钛矿催化剂, 阐明了钙钛矿型氧化物的催化性能与其材料组成、形貌、表面性质(氧化物、缺陷)和本身性质(氧空位浓度、晶格结构)之间的关系; 然后介绍了 VOCs 催化氧化的反应机制和降解途径, 并展望了钙钛矿型氧化物催化剂设计和反应机制研究的前景和挑战。

关键词: 挥发性有机化合物; 钙钛矿型氧化物; 结构设计; 催化氧化; 综述

中图分类号: O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)07-0735-12

Research Progress on Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds by Perovskite Oxides

ZHU Wenjie^{1,2,3}, TANG Lu^{1,2,3}, LU Jichang^{1,2,3}, LIU Jiangping^{1,2,3}, LUO Yongming^{2,3,4}

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China; 2. Innovation Team for Volatile Organic Compounds Pollutants Control and Resource Utilization of Yunnan Province, Kunming 650500, China; 3. Higher Educational Key Laboratory for Odorous Volatile Organic Compounds Pollutants Control of Yunnan Province, Kunming 650500, China; 4. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Control and removal of volatile organic compounds (VOCs) have always been critical issues in the environmental field. Catalytic oxidation has emerged as one of the most promising technologies for VOCs removal due to its low operational temperature, high efficiency, and non-toxic by-products. Perovskite oxides (ABO_3) are recognized as efficient and stable catalysts for the catalytic oxidation of VOCs. To enhance the catalytic efficiency of perovskite-based catalysts, it is necessary to systematically analyze and optimize the design of perovskite oxides to meet the specific requirements for the removal of different VOCs. This paper comprehensively reviews recent

收稿日期: 2024-07-16; 收到修改稿日期: 2024-09-13; 网络出版日期: 2024-09-27

基金项目: 国家自然科学基金(22166021); 云南省科技厅科技计划(202302AG050002-1); 云南省中青年学术与技术带头人后备人才(202405AC350026)

National Natural Science Foundation of China (22166021); Science and Technology Plan Project of Yunnan Provincial Science and Technology Department (202302AG050002-1); Yunnan Province Reserve Talent Project for Young and Middle-aged Academic and Technical Leaders (202405AC350026)

作者简介: 朱文杰(1979-), 男, 教授. E-mail: zhuwenjie17@163.com

ZHU Wenjie (1979-), male, professor. E-mail: zhuwenjie17@163.com

advances in the catalytic oxidation of VOCs using perovskite oxides. Firstly, various design strategies for perovskite oxides in the catalytic oxidation of VOCs, including morphology control, A-site and B-site substitution, defect engineering, and supported perovskite catalysts, are introduced, giving a close link between the catalytic performance of perovskite oxides and their material composition, morphology, surface properties (oxygen species, defects), and intrinsic properties (oxygen vacancy concentration, lattice structure). The reaction mechanisms and degradation pathways involved in the catalytic oxidation of VOCs are analyzed, and the prospects and challenges in the rational design of perovskite oxide catalysts and the exploration of reaction mechanisms are outlined.

Key words: volatile organic compound; perovskite oxide; structure design; catalytic oxidation; review

VOCs 是一类在室内外环境中广泛存在的有机化合物^[1-2], 这些污染物会对环境与人体健康造成不良影响^[3-4]。由于环保理念的盛行, 控制与去除 VOCs 成为环境领域的热点问题之一。VOCs 控制技术主要分为预防性措施和末端控制两大类, 末端控制技术主要有吸附、浓缩、冷凝、吸收、氧化分解、生物降解、热氧化和催化氧化等^[5]。其中, 催化氧化法因其低温催化、高效去除以及副产物无毒害等特点^[6-7]成为广泛应用的 VOCs 控制技术。

选择和设计催化剂通常是催化氧化的核心^[8], 钙钛矿型氧化物(Perovskite oxides)作为一类具有独特结构和优越性能的材料, 近年来广泛应用于催化领域。钙钛矿型氧化物的化学通式为 ABO_3 , A 位代表一个相对较大的阳离子, 通常是碱土金属离子; B 位通常由过渡金属离子占据, 是钙钛矿型氧化物主要的活性位点^[9-10]。钙钛矿型氧化物的一个重要特征是组成的可调性, 只要元素原子半径在钙钛矿结构可接受范围内(容差因子 t 在 0.75~1.13 之间^[11]), 就可以对钙钛矿进行元素掺杂。事实上, 元素周期表中 90% 以上的元素都可以掺杂到钙钛矿氧化物晶格中^[12]。此外, 钙钛矿型氧化物热稳定性高、氧化还原性易调节^[13], 这些特性使其成为催化氧化 VOCs 的理想材料。钙钛矿型氧化物的另一个显著特点是其晶格结构和表面特性可以通过调控合成条件进行精密设计, 以实现特定 VOCs 的高选择性催化氧化, 这为开发高效、环保的 VOCs 处理技术提供了潜在的解决方案。近年来, 已经报道了许多使用钙钛矿型氧化物及其改性材料催化氧化去除 VOCs 的研究工作, 然而, 关于钙钛矿型氧化物作为 VOCs 催化剂的调控策略报道较少。因此, 本文系统总结了不同钙钛矿型氧化物的调控策略, 包括形貌调控、A 位和 B 位取代、缺陷工程、负载型钙钛矿催化剂(图 1), 以及 VOCs 催化反应中的催化理论模型, 并对未来的研究方向进行了展望。

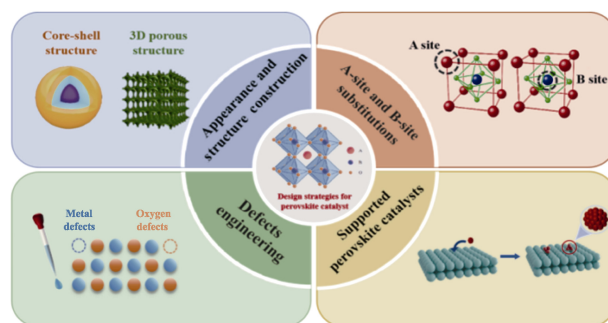


图 1 钙钛矿型氧化物调控策略

Fig. 1 Design strategies for perovskite oxides

1 钙钛矿型氧化物调控策略

1.1 形貌调控

催化剂的形貌对其催化活性具有显著影响, 通过调整催化剂形貌以及构建纳米结构, 可以有效地调控活性中心的数量, 从而改变钙钛矿型氧化物的固有催化活性^[14-16]。

为了研究钙钛矿型氧化物的形貌对催化氧化 VOCs 活性的影响, 郭晓青^[17]采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)模板法制备了三维有序大孔(3DOM) $LaFeO_3$ 催化剂, 并与 $LaFeO_3$ 催化剂进行对比。结果表明, 与传统的溶胶-凝胶法制备的体相催化剂相比, 使用模板法可以优化孔结构并提供更多的吸附氧, 制备的 3DOM 催化剂具有较好的孔结构和氧化还原性, 以及较高的 Fe^{4+}/Fe^{3+} 比, 从而表现出较优的甲烷催化性能。Shi 等^[18]同样采用 PMMA 模板浸渍法制备了具有高度有序多孔结构和大比表面积的 3DOM $LaCoO_3$ 钙钛矿型催化剂, 并在此基础上研究催化剂的抗硫性能。研究发现, 多孔结构加快了苯和中间物种的吸附与扩散, 提高了催化反应的速率, 减少了 SO_2 在催化剂上的吸附, 从而增强了催化剂的抗硫性能。Liu 等^[19]合成了具有介孔结构

的钙钛矿型 SmMnO_3 片状氧化物。表征结果表明,加入柠檬酸促进了大量介孔分子均匀分布在 SmMnO_3 钙钛矿片层中,该催化剂对甲苯氧化反应显示出优异的催化活性和稳定性。相关研究表明,多孔钙钛矿型氧化物具有大的比表面积并可以提高催化活性、选择性、稳定性以及传质速率^[14]。Chen 等^[20]使用配位聚合物衍生的方法制备中空多壳球形 PrMnO_3 钙钛矿催化剂,并评估其在 CO 氧化和甲苯燃烧反应中的催化性能,如图 2 所示。研究结果表明,中空多壳球状 PrMnO_3 催化剂具有丰富的介孔结构、较小的晶粒尺寸、较好的低温还原性和较高的活性氧含量,这有助于提高催化剂的比表面积和反应物的扩散速率,以及促进活性中心的分散和催化反应的进行。此外,催化剂中多个壳层相互支撑,因此具有良好的热稳定性。Liu 等^[21]以聚乙烯醇(PVA)为配体,采用溶胶-凝胶法制备了钙钛矿型复合氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$ 。结果表明,纳米棒状 LaCoO_3 的催化活性优于纳米颗粒 LaCoO_3 ,这主要是因为 LaCoO_3 纳米棒暴露出比 LaCoO_3 纳米颗粒更多的(110)活性晶面,从而为催化反应提供了更多的活性位点。

催化剂的形貌调控已被广泛应用于促进 VOCs 在催化剂表面的有效吸附与活化,但形貌调控通常需要精细的制备技术,而在工业领域 VOCs 成分复杂,且纳米结构可能会因高温或长时间操作而导致颗粒烧结、孔结构塌陷。因此,需要开发改善催化剂形貌稳定性的方法,提升其对多种 VOCs 的催化氧化性能,以适应工业废气净化的需求。

1.2 A 位和 B 位取代

1.2.1 B 位取代

对于钙钛矿型催化剂,B 位元素掺杂对其活性的提升效果更为显著^[22],因此许多研究人员将注意力集中在钙钛矿型氧化物的 B 位金属掺杂,以提高

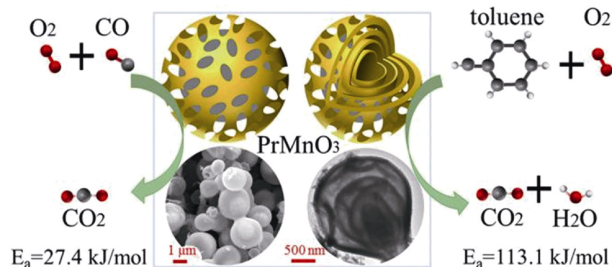


图2 中空多壳球形 PrMnO_3 钙钛矿应用于催化 CO 和甲苯氧化^[20]

Fig. 2 Catalytic oxidation of CO and toluene by multi-shelled spherical PrMnO_3 perovskite^[20]

VOCs 催化氧化性能。

Tarjomannejad 等^[23]利用溶胶-凝胶自燃烧法制备了 B 位掺杂钙钛矿型催化剂 $\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Cu}, \text{Fe}; x=0, 0.3, 0.7$)。研究发现,掺杂 Fe 的催化剂比掺杂 Cu 的催化剂表现出更高的活性,B 位阳离子取代可以增加催化剂表面的氧空位含量以及通过促进 Mn 的还原能力来改变催化剂表面的物化性质,从而增加了催化剂的催化氧化能力。Pan 等^[24]采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备了一系列 Co 掺杂的 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 1$) 钙钛矿型催化剂,并研究其丙烯催化氧化活性。研究结果表明 Co 的电负性更强,因此 B 位点中未占据的分子轨道之间的电子更容易转移。Co 取代后 LaFeO_3 中的 Co-O 键减弱,从而在表面产生更多的活性氧物种,因此掺入 Co 提高了 LaFeO_3 的氧迁移性和氧化还原能力,促进了丙烯的氧化反应。Zhang 等^[25]采用溶胶-凝胶法合成了一系列 LaFeO_3 、 $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$ 和 Cu 掺杂的钙钛矿型 $\text{LaB}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{B}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) 催化剂,并研究其丙烯腈($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$)燃烧反应的催化性能。结果表明,低温下 Cu^{2+} 易转换为 Cu^0 ,导致产生氧空位,这些氧空位不仅提高了晶格氧的活性,而且促进了吸附氧物种的形成。引入 Cu 还会对 LaFeO_3 催化氧化丙烯腈过程中中间物种的产生有一些影响,丙烯酸物种稳定存在于 LaFeO_3 表面,而 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ 样品表面则生成了丙二酸物种,因此推断强氧化性的 Cu 离子在低温下促进了碳末端氧化为羧酸物种。此外,引入 Cu 可以降低 NH-O 转化为 NOH 的能垒,从而提高 N_2 的生成速率。在 5%(体积分数) H_2O 条件下, N_2 产率下降 50%~70%,但这种失活可以通过去除进料中的水蒸气而恢复。硫化物在催化氧化条件下容易被氧化为 SO_2 ,导致催化剂上积累硫酸盐物种,从而堵塞活性中心,抑制反应^[26],因此引入微量 SO_2 会使丙烯腈转化率严重下降。综上所述, $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ 催化剂不仅具有优良的丙烯腈转化活性,而且 N_2 产率最高,是一种优良的丙烯腈选择性氧化催化剂,如图 3 所示。

1.2.2 A 位取代

钙钛矿的 A 位阳离子虽然几乎不直接参与催化氧化反应,但是 A 位阳离子的价态和取代量会影响氧空位浓度、B 位离子价态以及晶体结构,从而对钙钛矿型氧化物的催化活性产生影响^[27-28]。

Tarjomannejad 等^[23]利用溶胶-凝胶自燃烧法制备了 $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ce}; \text{B}=\text{Fe}, \text{Cu}$) 两种

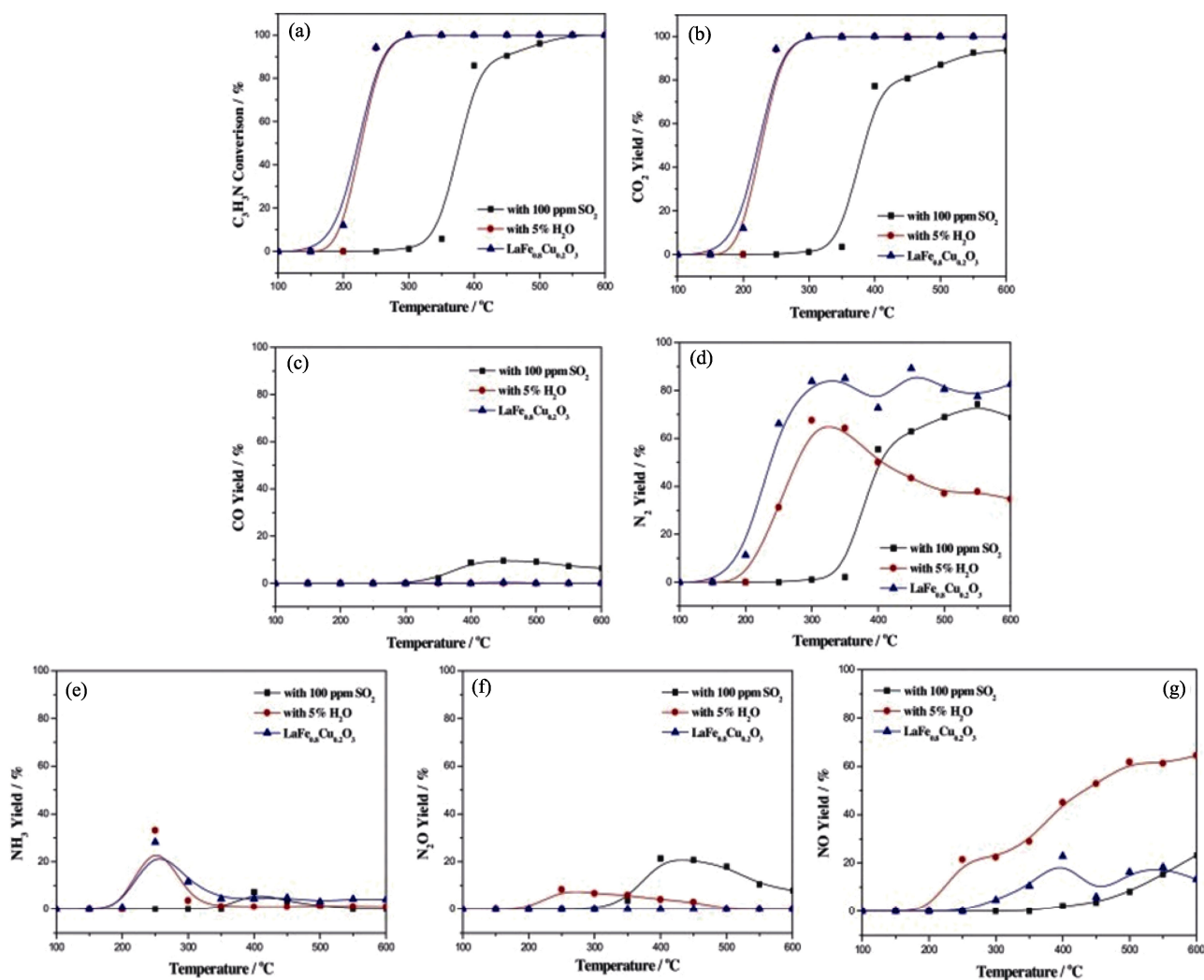


图 3 在 100~600 °C 范围内 $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ 的抗水抗硫性能^[25]

Fig. 3 Water and sulfur resistance over $\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ in the temperature range of 100–600 °C^[25]

(a) $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$ conversion; (b) CO_2 yield; (c) CO yield; (d) N_2 yield; (e) NH_3 yield; (f) N_2O yield; (g) NO_x yield

钙钛矿型氧化物, 研究了其对甲苯的催化氧化性能。相关表征结果表明, 在 A 位引入 Sr^{2+} 和 Ce^{4+} 改变了 B 位阳离子的还原性以及 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 、 $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的比值, 导致钙钛矿结构缺陷, 而且掺入 Ce^{4+} 使得钙钛矿表面的氧空位浓度提升。氧空位浓度和结构缺陷的增加共同促进了催化活性的提高, 从而优化了钙钛矿型氧化物的催化性能。Ansari 等^[29]采用共沉淀法制备了 Ce^{3+} 离子掺杂的 LaMnO_3 钙钛矿 ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$), 并考察了其氧化苯甲醇的能力。掺入 Ce^{3+} 离子增加了 Mn^{4+} 的含量, 改善了材料的表面氧化还原性能, 对材料的催化活性产生了重要影响。该团队^[30]还采用溶胶-凝胶法合成了 Ce 掺杂的 LaCoO_3 钙钛矿, 由于 Ce^{3+} 的离子半径小于 La^{3+} , 掺入 Ce^{3+} 导致晶格畸变和产生氧空位, 而且掺入低浓度 Ce 改变了 B 位 Co^{3+} 离子的还原性, 提高了氧离子迁移率。然而, 当进一步增加 Ce 的含量

时, 催化性能下降。这可能是由于晶格中适量掺杂的 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 离子增强了活性位点, 而大量掺杂则在晶格内过剩, 抑制了催化剂的活性位点。Pérez 等^[31]同样研究了 Ce 掺杂 LaCoO_3 钙钛矿催化剂, 发现掺杂 Ce 可以提高催化剂的表面积和晶体结晶度, 增加催化剂与反应物之间的接触面积, 提高催化反应的速率, 改善催化剂的氧化还原性能, 增强催化剂对氯苯等有机物的氧化能力。Shin 等^[32]采用溶胶-凝胶法制备了不同 Ca/La 比的 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ 催化剂, 并将其置于 300 °C 含 0.002% (体积分数) SO_2 的气氛中分别预处理 2 和 4 h, 然后进行催化氧化 CO 的对比实验。结果发现, 掺杂适量 Ca 的催化剂具有更强的抗硫中毒能力和更高的 CO 催化氧化活性。其中, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ 表面硫酸盐的沉积量相对较少, 抗硫性增强。这是由于 Ca 所形成的碱性位点会引发 CO_2 和 SO_2 竞争吸附, 减弱了 SO_2 在催化剂表面的吸附。

Li 等^[33]通过改变 A 位阳离子化学计量比来调整 B 位金属离子的氧化态和钙钛矿型氧化物的缺陷。研究表明在 A 位引入过量 La 可以降低 $\text{La}_{1.15}\text{MnO}_{3+\delta}$ 中 Mn 离子的平均氧化态, 并且提供更多氧空位, 从而增加催化活性位点的数量。

1.2.3 A 位和 B 位共取代

钙钛矿型氧化物 A 位和 B 位共掺杂存在协同作用, A 位掺杂可以改变 B 位离子的氧化态, 增加氧存储能力, 而 B 位掺杂可以引入晶格畸变和缺陷, 增加氧空位的含量。利用这种协同效应可以同时调控钙钛矿型氧化物结构和电子性质, 从而最大化提高材料的催化活性和稳定性, 使其在 VOCs 催化降解中具有更好的应用前景。近年来应用于 VOCs 催化氧化的 A、B 位掺杂改性的钙钛矿型催化剂如表 1 所示。

Yuan 等^[34]采用溶胶-凝胶法制备了 ABO_3 型 ($\text{A}=\text{La}, \text{Ce}; \text{B}=\text{Mn}, \text{Ni}$) 钙钛矿催化剂, 并将其用于甲苯的催化氧化。结果表明, 在 LaMnO_3 的 A 位和 B 位分别掺杂少量的 Ce 和 Ni, 可以有效提高 LaMnO_3 的活性, 原因在于 Ce 和 Ni 掺杂导致晶格畸变, 产生更多氧空位, 从而增加了活性位点, 提高了催化活性。通过氢气程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)分析发现, Ce 和 Ni 掺杂使得催化剂的还原峰温度降低, 表现出更好的氧化还原能力。He 等^[35]采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 LaMnO_3 、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$

三种钙钛矿型催化剂, 并研究其氧化三氯乙烯(TCE)的反应。结果表明, 掺入 Ce 和 Ni 增加了催化剂的比表面积、活性氧物种和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原能力, 从而提高了催化剂的活性。Li 等^[36]合成了一系列 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.8; y=0, 0.2, 0.5$) 钙钛矿材料, 并分析了其在甲苯催化燃烧中的活性。研究发现, Sr 取代会改善低温还原性, 并且降低氧空位形成能, Fe 取代会增加一个还原峰($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), 因此 Sr 和 Fe 共取代使催化剂氧化还原性提高, 氧空位数量增加, 晶格氧物种活化能力增强。Shi 等^[18]发现 Sr、Mn 组分共掺杂提高了催化剂对苯的催化燃烧性能, 因为一方面, Sr 和 Mn 可以作为电子促进剂来增加活性 Co^{3+} 物种的形成和吸附氧的浓度, 另一方面, Sr 和 Mn 可以作为结构促进剂来提高催化剂的比表面积, 进而促进活性 Co^{3+} 物种的分散。Wang 等^[37]采取选择性溶解技术配合 Cu 掺杂的方式, 将其作为改性 LaMnO_3 钙钛矿 A 位和 B 位的有效策略, 设计并合成了 $\text{La}_2\text{CuMnO}_6/\text{MnO}_2$ 系列新型催化材料, 并探究其在催化臭氧氧化降解甲苯反应中的性能, 如图 4 所示。研究表明, $\text{La}_2\text{CuMnO}_6/\text{MnO}_2$ 中丰富的氧空位能够促进臭氧的活化与分解, Cu 位点对甲苯具有出色的吸附能力, 表面晶格氧为催化反应提供了有效的电子补充, 这使得 Mn 元素能够在多种氧化态之间迅速转换, 进而缩短了催化臭氧的反应时间。

表 1 A、B 位掺杂改性的钙钛矿型催化剂及其在催化氧化 VOCs 中的应用

Table 1 A- and B-sites doped perovskite catalysts and their application in catalytic oxidation of VOCs

Catalyst	VOCs	$\rho_{\text{VOCs}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$^a\text{GHSV}/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	Preparation method	$^bT_{50}/^{\circ}\text{C}$	$^cT_{90}/^{\circ}\text{C}$	$^dR/(\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	Ref.
$\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{CoO}_3$	Chlorobenzene	4605	60000	Reactive grinding method	377	434	1.083×10^{-3} (200 $^{\circ}\text{C}$)	[31]
				Sol-Gel method	313	425	6.775×10^{-9} (200 $^{\circ}\text{C}$)	
$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$	Styrene	12780	25000	Sol-Gel method	306	328	—	[38]
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	Acrylonitrile	6512	120000	Sol-Gel method	—	250	—	[25]
$\text{LaFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	Propylene	1722	60000	Sol-Gel method	293	345	—	[24]
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$	Formaldehyde	368	12000	Sol-Gel method	138	168	—	[39]
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$					143	200		
$\text{LaMn}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$					146	200		
$\text{LaMn}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{O}_3$	Methane	328	50000	Sol-Gel method	450	495	6.90×10^{-7} (400 $^{\circ}\text{C}$)	[40]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	Toluene	3770	30000	Sol-Gel method	251	270	8.43×10^{-8} (230 $^{\circ}\text{C}$)	[36]
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	Trichloroethylene	806	10000	Sol-Gel method	310	379	—	[35]
$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	Toluene	3770	18000	Sol-Gel method	260	295	—	[34]
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$	Benzene	6390	30000	PMMA template method	272	328	—	[18]

^aGHSV is the gas hourly space velocity; ^b T_{50} is the temperature required for the catalyst at a pollutant conversion rate of 50%; ^c T_{90} is the temperature required for the catalyst at a pollutant conversion rate of 90%; ^d R is the specific reaction rate at certain temperature.

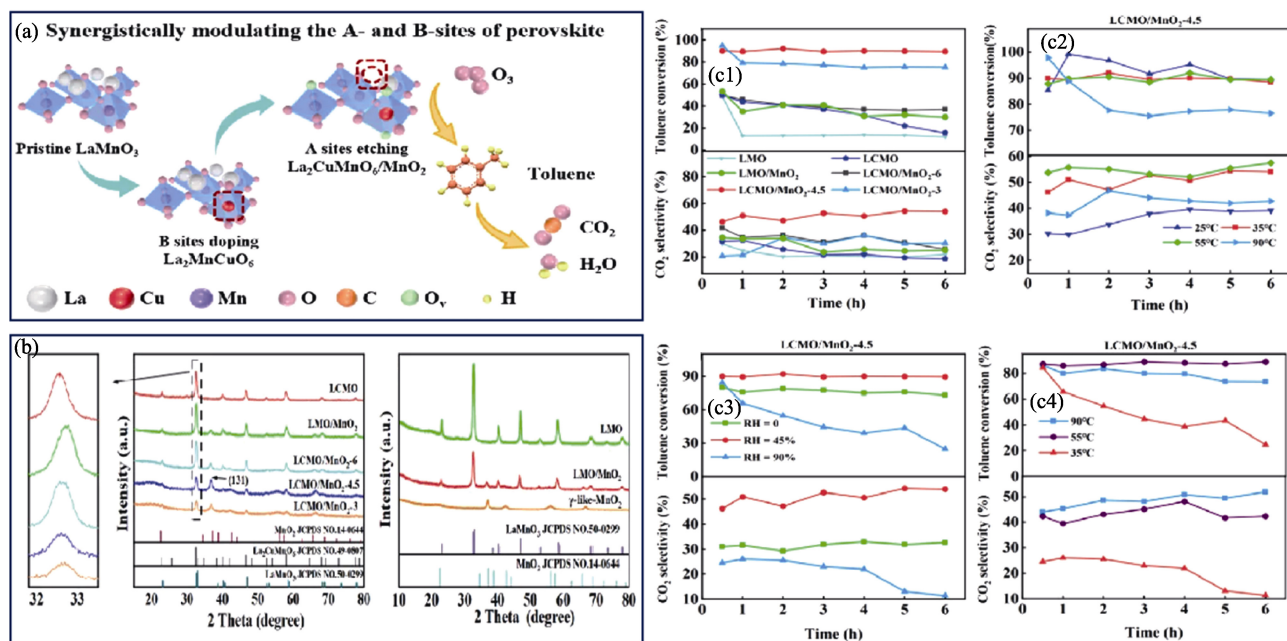


图 4 选择性溶解技术配合 Cu 掺杂改性 LaMnO₃ 催化剂^[37]

Fig. 4 Selective dissolution technique combined with Cu-doping modified LaMnO₃ catalyst^[37]
(a) Synergistically modulating the A- and B-sites of perovskite; (b) XRD patterns of the synthesized catalysts;
(c1-c4) Catalytic activities of the synthesized catalysts under different conditions

1.3 缺陷工程

钛矿型氧化物的表面缺陷主要分为阴离子缺陷(氧缺陷)和阳离子缺陷(金属缺陷)。氧缺陷可补充和活化气态氧,并调节表面电子结构^[41]。金属缺陷可导致显著的电子离域,优化表面的活性位点^[42]。因此,了解缺陷在催化剂中的作用对于调控催化剂的活性、选择性和耐久性非常重要^[43]。

Feng 等^[44]使用简单的尿素处理制备了具有大量 La 缺陷的 LaCoO₃,通过缺陷工程在表面产生氧缺陷来促进反应物的吸附和解离,从而有助于提高 Co 活性位点的利用率和丙烷的催化氧化性能。研究发现,尿素热解增加了氧缺陷浓度,导致钙钛矿八面体产生畸变。这有助于生成 La 缺陷,暴露表面活性 Co 物种和氧空位,并促进氧和丙烷的吸附、活化和解离。Xu 等^[45]探讨了 LaMnO₃ 钙钛矿材料中 La 缺陷对其物理化学性质的影响。结果表明,引入 La 缺陷不仅促进了氧空位的形成,导致 Mn⁴⁺部分还原为 Mn³⁺,而且改变了 Mn-O 带的电子结构,从而显著提高了催化剂对甲醛氧化反应的活性。Wu 等^[46]发现在 LaFeO₃ 钙钛矿中引入 A 位阳离子缺陷可以促进氧空位的生成,以及提高 Fe 离子(B 位)的平均价态,有利于提升对甲苯催化氧化反应的催化性能,如图 5 所示。He 等^[47]发现降低 La_{0.97}FeO₃ 的 La/Fe 比或原位氧化还原处理表面重构的 LaFeO₃ 均可产生次表面 La(La_{sub})缺陷,La_{sub}缺陷会使部分晶格氧

活性提高,加快氧迁移,促进甲烷氧化,从而显著提高甲烷氧化制合成气的性能,如图 6 所示。A 位原子虽然具有氧化还原惰性,但能有效调节晶格电子状态和反应活性,这为催化剂的设计提供了重要指导。

近年来,许多研究人员利用酸刻蚀的缺陷工程策略来暴露催化剂活性位点,提高钙钛矿催化剂比表面积和催化活性。Yang 等^[48]报道了一种采用稀草酸刻蚀来提高丙烷氧化活性的 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ 整体式催化剂,酸处理使丙烷氧化的起燃温度降低了 30~40 °C。此外,这种处理方式选择性刻蚀 Sr 阳离子并略微降低催化剂表面厚度,从而导致 Co²⁺路易斯酸位点数量增加,这促进了晶格氧和吸附氧的活化,有利于丙烷的吸附和解离。Dai 等^[49]利用硝酸刻蚀法制备了 LaCoO₃ 钙钛矿催化剂。结果表明,硝酸刻蚀不会改变 LaCoO₃ 催化剂的晶体结构和整体形貌,但会使 B 位 Co 金属暴露于催化剂表面,改善催化剂的还原性,从而提高 CO 氧化和 C₃H₈ 燃烧的催化活性。

缺陷工程被认为是改善催化性能的有效策略,因为它可以调整表面电荷分布并作为催化反应的高活性位点^[50-52]。尽管缺陷工程在提升催化剂性能方面展现出巨大潜力,但这一策略仍然面临一些瓶颈。首先是缺陷的稳定性,在高温或长时间操作条件下,缺陷将会发生迁移、聚集,导致催化剂的活性和选择性下降;其次是缺陷调控,过多的缺陷可

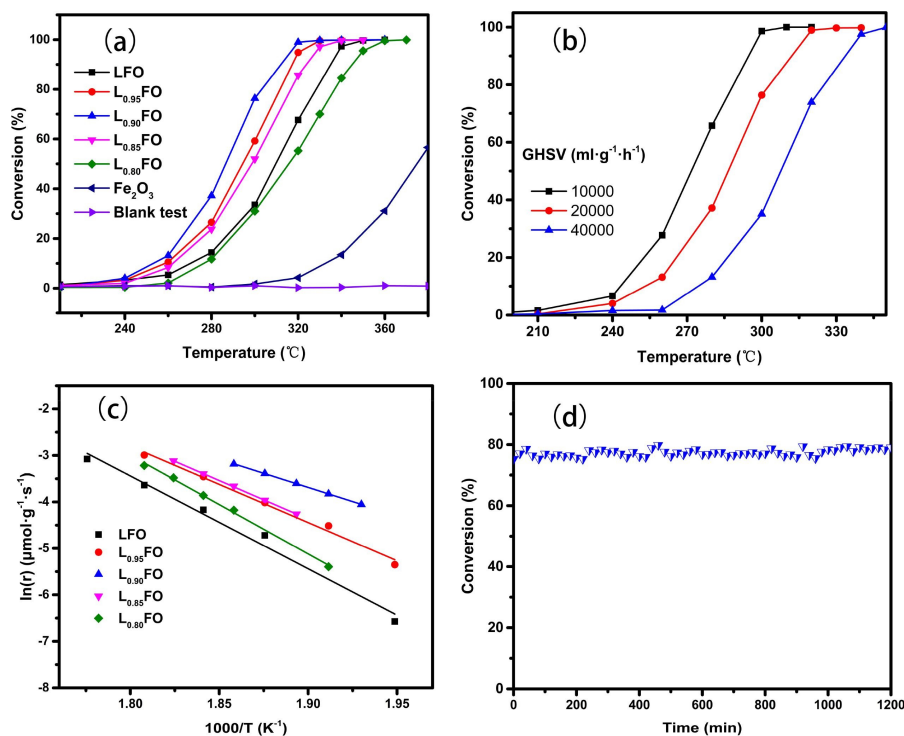


图 5 含有 A 位阳离子缺陷的 $\text{LaFeO}_3(\text{L}_x\text{FO})$ 在甲苯催化氧化中的活性以及稳定性测试^[46]
 Fig. 5 Activity and stability tests of $\text{LaFeO}_3(\text{L}_x\text{FO})$ with A-site cation deficiency in catalytic oxidation of toluene^[46]
 (a) Toluene conversion as a function of reaction temperature over L_xFO samples ($0.80 \leq x \leq 1.00$) and commercial Fe_2O_3 ; (b) Effect of GHSV on the catalytic performance of $\text{L}_{0.90}\text{FO}$ sample; (c) Arrhenius plots of toluene oxidation over L_xFO samples ($0.80 \leq x \leq 1.00$) under the conditions of toluene mass concentration $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and GHSV $20000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; (d) Thermal stability test of toluene catalytic oxidation over $\text{L}_{0.90}\text{FO}$ sample at 300°C (toluene mass concentration $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and GHSV $20000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

能会给电子空穴提供复合中心, 而缺陷不足则难以显著提升催化剂的性能。因此, 精确控制缺陷的种类、浓度和分布是一个挑战。另外, 缺陷表征困难, 传统的表征技术多数只能证明存在缺陷, 很难对各种缺陷进行定量分析以及阐明它们对应的局部原子环境, 这限制了对缺陷在催化反应中作用机理的深入理解。

1.4 负载型钙钛矿催化剂

在实际应用中, 钙钛矿型氧化物和其他材料通过构建负载型催化剂, 产生相互作用或界面, 进而提高催化剂的活性、稳定性和可重复性, 同时该策略还解决了钙钛矿材料易团聚、失活和中毒等问题。具体来说, 载体不仅可以优化催化剂的比表面积和酸性位点, 而且可为负载的钙钛矿提供更多的氧空位来提高氧迁移率。此外, 钙钛矿与载体间的电子传递还可以调节催化剂的电子结构, 影响催化性能。

Chen 等^[53]比较了不同焙烧温度下 LaCoO_3 负载 $\text{Ag}(\text{Ag}/\text{LCO})$ 催化剂对甲苯的催化活性。研究发现不同的焙烧温度会导致 Ag 物种发生变化, 由于 250°C 焙烧温度下生成的 Ag_2O 与 LaCoO_3 载体表面氧含量高、低温还原性好、相互作用强, $\text{Ag}/\text{LCO}-250$ 催化

剂的活性最高。Zhang 等^[54]采用溶胶-凝胶法分别制备了以 Al_2O_3 、 TiO_2 、 YSZ 和 CeO_2 为载体的 LaMnO_3 钙钛矿复合材料, 并考察其在 1,2-二氯丙烷 (1,2-DCP) 中的催化氧化性能。催化剂的酸性是影响含氯 VOCs (CVOCs) 催化氧化活性的另一个因素^[55]。 CeO_2 和 Al_2O_3 载体表面存在大量酸位点, 而 TiO_2 和 YSZ 载体则具有较低的比表面积和较少的表面酸中心。因此, 低温还原性最好、表面吸附氧容量最大、表面酸中心最丰富的 LMO/CeO_2 催化剂对 1,2-DCP 的催化氧化活性最高, 这归因于 CeO_2 载体储氧能力高和表面酸位点数量多。Li 等^[56]采用纳米流延成型和氢氧化钠溶液刻蚀的方法制备了 Pd/LSMO 介孔纳米管钙钛矿型氧化物。实验表明, 负载 Pd 后, 催化反应主要通过 Pd 与钙钛矿型氧化物中 B 位 Mn 的相互作用来促进, 与非贵金属负载型催化剂相比, 贵金属与钙钛矿间的相互作用显著提高了催化性能。Giroir-Fendler 等^[57]在 TiO_2 和 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 上负载 LaMnO_3 , 发现负载条件下的钙钛矿对甲苯的催化燃烧表现出更高的活性, 这得益于钙钛矿和载体之间的相互作用提高了氧迁移率和催化活性。

负载型钙钛矿具有高比表面积、丰富的氧空位和优异的氧迁移率等优点, 使其在 VOCs 催化氧化中表现出更好的性能。表 2 展示了应用于 VOCs 催

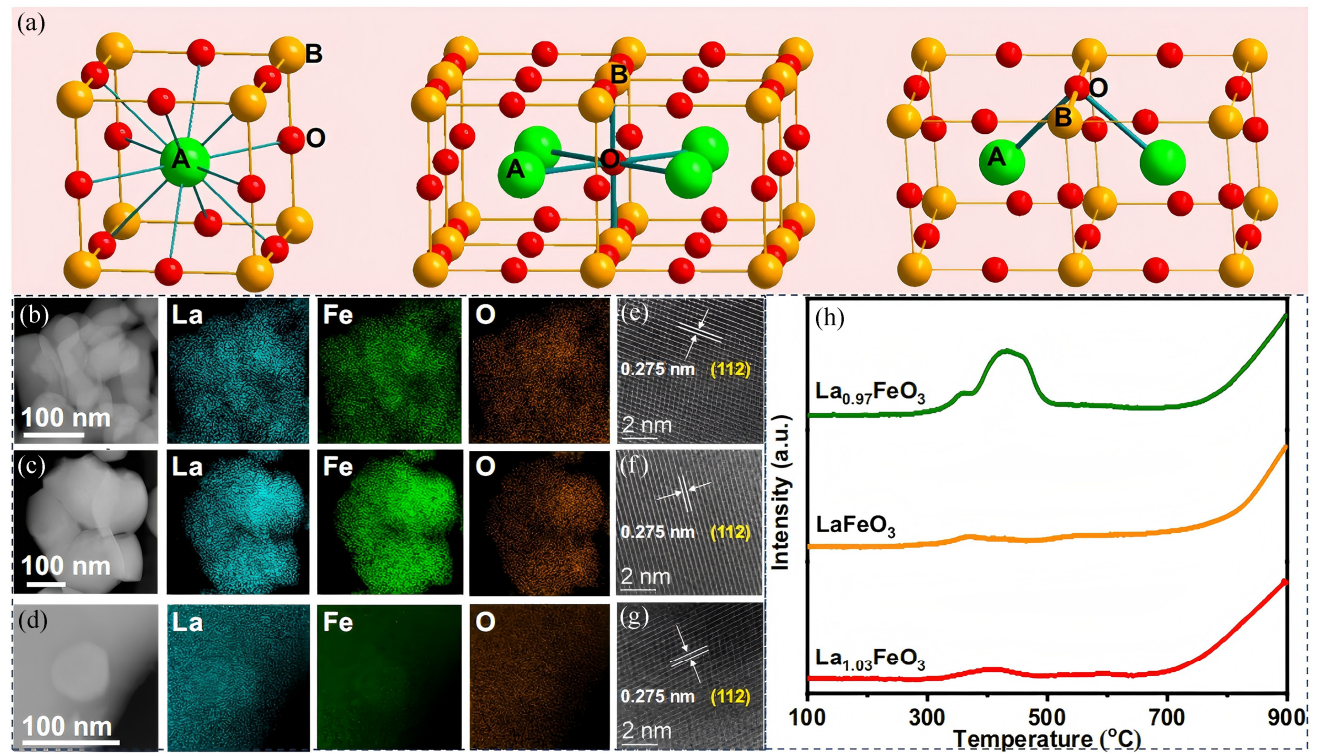


图 6 La_xFeO_3 ($x=1.03, 1, 0.97$) 钙钛矿的结构及表征^[47]

Fig. 6 Structure and characterization of La_xFeO_3 ($x=1.03, 1, 0.97$) perovskite^[47]

(a) Unit cell of perovskite oxide (ABO_3) with an ideal cubic structure (left), corresponding coordination state of bulk (middle) and surface (right) lattice oxygen (perovskite surface terminated with Fe cations); (b-d) EDS mappings and (e-g) corresponding HRTEM images of (b, e) $\text{La}_{1.03}\text{FeO}_3$, (c, f) LaFeO_3 , and (d, g) $\text{La}_{0.97}\text{FeO}_3$; (h) H_2 -TPR profiles of La_xFeO_3 ($x=1.03, 1, 0.97$) oxides

表 2 负载型钙钛矿催化剂及其在催化氧化 VOCs 中的应用

Table 2 Perovskite-based supported catalysts and their application in catalytic oxidation of VOCs

Catalyst	VOCs	$\rho_{\text{VOCs}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$^a\text{GHSV}/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$^bT_{50}/^{\circ}\text{C}$	$^cT_{90}/^{\circ}\text{C}$	dR	Ref.
Ag/LaCoO ₃ -250	Toluene	3770	30000	231	239	$4.19\times10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (225 $^{\circ}\text{C}$)	[53]
Ag/LaCoO ₃ -450				260	278	$3.09\times10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (225 $^{\circ}\text{C}$)	
Ag/LaCoO ₃ -700				252	267	$3.44\times10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (225 $^{\circ}\text{C}$)	
LaMnO ₃ /CeO ₂	1,2-Dichloropropane	4622	15000	171	260	—	[54]
LaMnO ₃ /Al ₂ O ₃				178	243		
LaMnO ₃ /TiO ₂				183	249		
LaMnO ₃ /YSZ				189	243		
2%(in mass)Pd@N-L _{0.8} S _{0.2} MO	Toluene	188	36000	—	166	$9.61\times10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (105 $^{\circ}\text{C}$)	[56]
20%(in mass)LaCoO ₃ /Ce _{0.9} Zr _{0.1} O ₂	Toluene	6406	60000	200	—	$1.6\times10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (300 $^{\circ}\text{C}$)	[58]
NiMnO ₃ /Ce _x Zr _{1-x} O ₂ /cordierite	Benzene	1834	15000	—	275 ($^{\circ}T_{95}$)	—	[59]
CeO ₂ -LaCo _{0.25} Fe _{0.75} O ₃	Toluene	3770	18000	150	205	—	[60]
CeO ₂ -LaMn _{0.25} Fe _{0.75} O ₃				155	215		

^aGHSV is the gas hourly space velocity; ^b T_{50} is the temperature required for the catalyst at a pollutant conversion rate of 50%; ^c T_{90} is the temperature required for the catalyst at a pollutant conversion rate of 90%; ^d R is the specific reaction rate at certain temperature; ^e T_{95} is the temperature required for the catalyst at a pollutant conversion rate of 95%.

化氧化的负载型钙钛矿催化剂。负载型钙钛矿催化剂的性能很大程度上依赖于载体与钙钛矿之间的相互作用，这种相互作用可能受多种因素影响，如载体的表面性质、钙钛矿的晶体结构等，理解和优化

这种复杂的相互作用仍然具有挑战性。虽然不同的载体材料能够赋予催化剂不同的性能, 但选择载体材料往往受其化学稳定性、机械强度和成本等因素限制, 如何选择和开发既能满足性能需求又经济适用的载体材料是一个关键问题。

2 VOCs 催化氧化反应中的理论模型

催化氧化的实质是在一定的温度条件下催化剂表面活性氧或者表面晶格氧参与的化学反应^[61], VOCs 的氧化机制非常复杂, 主要与 VOCs 的种类和催化剂的选择有关。因此, 在 VOCs 催化氧化动力学研究中, 有必要根据不同性质的 VOCs 和催化剂, 选择适合特定 VOCs 氧化的反应机制, 建立相应的动力学模型。描述 VOCs 催化氧化(燃烧)的反应机制主要有 Mars-van Krevelen(MvK)、Langmuir-Hinshelwood(L-H)和 Eley-Rideal(E-R)^[12], 过程如图 7 所示^[62]。

2.1 MvK 机制

MvK 模型认为反应发生在被吸附的 VOCs 与催化剂晶格氧之间, 这是一个两段氧化还原模型^[63-64]。首先, VOCs 与催化剂中的氧反应, 使催化剂中的金属氧化物被还原; 然后, 被还原的金属氧化物又被气相中的氧气氧化。因此, 该模型也被称为氧化还原模型。

Behar 等^[65]采用海藻酸钠法合成 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 催化剂, 研究了其对空气中低浓度甲苯的催化氧化性能, 并选择了几种动力学模型进行测试, 以描述甲苯全氧化的动力学。结果表明, 幂律模型和 L-H 模型不足以描述甲苯燃烧的动力学。相反, 基于 MvK 机制的模型对实验数据具有良好的拟合结果(拟合度 $R^2=0.94$), 并且在整个转化范围内具有较好的准确性。Leng 等^[66]采用密度泛函理论(DFT)对 $\text{Ce}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_2$ 催化剂氧化甲苯的机制进行研究。研究发现, 甲苯首先通过氧化脱氢从甲基失去 H 原子,

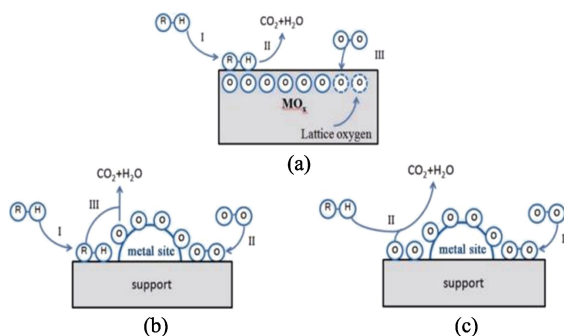


图 7 (a) MvK 机制、(b) L-H 机制和(c) E-R 机制示意图^[62]

Fig. 7 Schematic diagrams of (a) MvK mechanism, (b) L-H mechanism and (c) E-R mechanism^[62]

并遵循 MvK 机制被晶格氧或吸附氧逐渐氧化成苯甲醇、苯甲醛和苯甲酸; 然后, 苯甲酸脱羧形成苯基, 苯基进一步被氧化成苯醌, 其中苯环开环形成小分子中间体; 最后小分子中间体被氧化为 CO_2 和 H_2O 。其中开环反应是甲苯催化氧化反应的速率决定步骤。除了传统的动力学模型, Li 等^[67]通过同位素示踪法探究了 CO 在钙钛矿催化剂上的氧化机制, 如图 8 所示, 吸附在样品表面的 C^{16}O 被表面晶格氧 (^{16}O) 氧化, 呈现出 C^{16}O_2 信号($m/z=44$)。这种常见的反应通常归因于 MvK 机制。当检测到吸附的 C^{16}O 和吸附的 $^{18}\text{O}_2$ 之间反应的 $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 信号($m/z=46$)时, 则该反应通常由 L-H 机制引起。从图 8 可以看出 MvK 机制在 CO 氧化反应开始时占主导地位, 因为 C^{16}O_2 的信号强度远高于 $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 。

2.2 L-H 机制

L-H 模型认为反应发生在被吸附的 VOCs 和被吸附的氧之间^[68]。因此, VOCs 和氧气能够吸附在催化剂表面就特别重要。VOCs 和氧吸附在相同类型的活性位点被称为单一位点 L-H 模型, 吸附在两种不同类型的活性位点被称为竞争位点 L-H 模型。该模型的主要优势在于不仅考虑了反应速率, 还考虑了 VOCs 和氧气的吸附。

Zonouz 等^[69]采用溶胶-凝胶自燃烧法制备了 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ce}; x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 钙钛矿型催化剂, 并评价了催化剂的 CO 氧化性能。他们使用 L-H 机制来描述 CO 的氧化反应, 假设吸附发生在相同类型的表面活性位点上, 并且氧气吸附是非解离性的。实验结果表明, LH-OS-ND(试剂在相同类型位点上的吸附和氧的非解离吸附)模型能较好地描述催化剂的行为($R^2=0.9933$), 如图 9 所示。

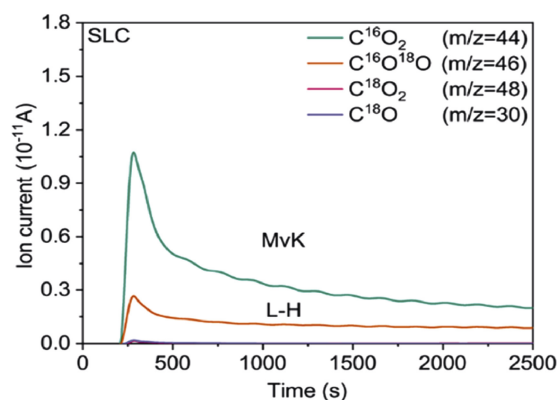


图 8 C^{16}O 在钙钛矿催化剂上的等温氧化反应(同位素标记 $^{18}\text{O}_2$)^[67]

Fig. 8 Isothermal C^{16}O oxidation reaction on perovskite with time-resolved isotopic $^{18}\text{O}_2$ ^[67]

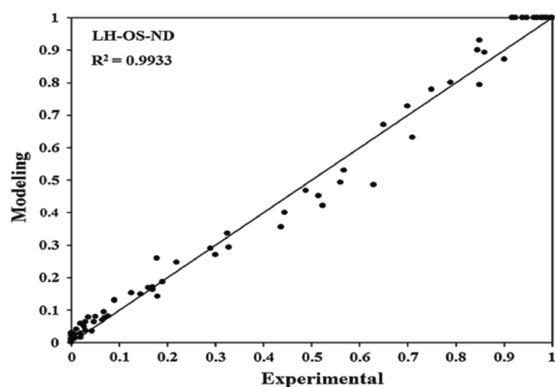


图 9 LH-OS-ND 模型的实验和模拟数据之间的比较^[69]

Fig. 9 Comparison between experimental and simulated data for the LH-OS-ND model^[69]

2.3 E-R 机制

E-R 模型认为反应发生在吸附的氧物种和气相反应物之间, 限速步骤为吸附的分子和气相分子的接触反应。Zabihi 等^[70]通过浸渍-沉积-沉淀法 (IMP-DP) 和非均相沉积-沉淀法 (HDP) 制备了低成本活性炭负载分散型纳米钴氧化物 (Co/AC) 催化剂, 并研究了环己烷氧化。结果表明, HDP 制备的催化剂具有更高的环己烷去除效率, 并且 E-R 模型很好地拟合了 Co/AC 催化剂上环己烷氧化的实验数据。Aranzabal 等^[71]研究了三氯乙烯 (TCE) 在 Pd/Al₂O₃ 催化剂上的反应, 其动力学模型与 E-R 机制相关。AO 等^[72]对 BaMO₃ (M=Mn, Co) 钙钛矿催化剂氧化 NO 的反应进行了研究, 傅里叶变换红外光谱和动力学结果表明, BaMnO₃ 比 BaCoO₃ 更容易实现强吸附, 表面吸附的硝酸盐物种是 NO 氧化的中间状态, 氧化反应遵循 E-R 和 L-H 机制。

尽管目前已有许多 VOCs 催化氧化动力学相关研究, 但 VOCs 的氧化机制非常复杂, 这与 VOCs 的种类和催化剂的选择有关。因此, 有必要根据不同 VOCs 和催化剂的性质, 选择适合具体 VOCs 氧化的反应机制, 建立相应的动力学模型进行探究。

3 总结与展望

为了有效减少 VOCs 的排放, 科研人员一直在寻找高效、环保的治理方法。在众多治理技术中, 钙钛矿型氧化物因其独特的结构和催化性能, 在 VOCs 催化氧化中得到了广泛应用, 但是其性能还需要进一步提高。从催化剂设计的视角出发, 可以从以下几个角度进一步优化催化剂。首先, 对催化剂的结构进行调控, 如比表面积、颗粒尺寸和孔结构, 以改善传质效率、活性中心的暴露度及催化剂

的稳定性。其次, 针对钙钛矿型氧化物 A/B 位金属进行设计, 包括元素选择、价态分布和几何位置, 这些要素直接影响氧化还原性质、活性氧含量、电子转移及反应物的吸附/活化过程。此外, 构建结构缺陷、调控表面酸性以及多元素的协同作用也会影响催化活性。

尽管在钙钛矿型氧化物材料改性方面已经开展了很多研究工作, 但仍有以下问题需要完善。

(1) 结构-活性关系需要进一步明确。由于钙钛矿氧化物的元素组成和结构的可调节性, 其设计非常灵活。因此, A/B 位不同元素的选择对性能的影响值得进一步探讨, 这就要求通过可控的合成方法制备钙钛矿型氧化物, 并综合利用各种表征手段对催化剂进行分析。

(2) 需要加强钙钛矿的抗中毒能力, 防止其失活。目前, 处理复杂的 VOCs 仍是一大挑战, VOCs 除含有碳、氢、氧外, 还可能含有硫、氯等杂原子, 这些杂原子会与催化剂发生反应, 影响其催化性能。此外, 还应考虑废气中水蒸气、二氧化碳和二氧化硫等环境污染物的影响, 因为这些污染物也会毒害催化剂并使其失活。

(3) 在钙钛矿催化剂实现工业化应用之前, 延长催化剂的使用寿命是必须解决的核心难题。未来研究应更多地关注催化剂失活机理的深度解析, 结合先进的表征技术实时监测催化剂表面变化, 深入理解失活过程。通过多维度优化设计, 构筑抗失活的高效钙钛矿型催化剂, 提高其在 VOCs 催化氧化中的应用性能和使用寿命。

(4) VOCs 的降解往往涉及非常复杂的氧化过程和大量的中间体, 因此将 DFT 计算与实验现象相结合, 利用同位素示踪技术和实时监测技术探索 VOCs 的氧化机理, 明确反应机制, 从根本上减少副产品的产生。

(5) 当前, 对于 VOCs 的催化氧化研究大多聚焦于单一污染物。然而, 在工业排放的实际场景中, 多种 VOCs 常常共存。因此, 未来研究的关键方向应是开发针对多种 VOCs 污染物的协同去除技术。这不仅贴合实际工业需求, 也是推动环境保护科技进步的重要途径。

参考文献:

- [1] GUO Y, WEN M, LI G, *et al.* Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **281**: 119447.
- [2] ALMAIE S, VATANPOUR V, RASOULIFARD M H, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) removal by photocatalysts: a review. *Chemosphere*, 2022, **306**: 135655.
- [3] ZHAO Z, MA S, GAO B, *et al.* A systematic review of intermediates

- and their characterization methods in VOCs degradation by different catalytic technologies. *Separation and Purification Technology*, 2023, **314**: 123510.
- [4] ZHANG Y, LU J, ZHANG L, *et al.* Investigation into the catalytic roles of oxygen vacancies during gaseous styrene degradation process via CeO_2 catalysts with four different morphologies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **309**: 121249.
- [5] ZHAO R, WANG H, ZHAO D, *et al.* Review on catalytic oxidation of VOCs at ambient temperature. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, **23(22)**: 13739.
- [6] ZHANG Y, ZHU W, LU J, *et al.* Induced synthesis of CeO_2 with abundant crystal boundary for promoting catalytic oxidation of gaseous styrene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, **342**: 123461.
- [7] LIAO W, ZHU W, LU J, *et al.* Revealing the equilibrium relationship between lattice oxygen mobility and styrene removal: sources of adsorption and activation by *in situ* experiments. *Applied Surface Science*, 2023, **629**: 157434.
- [8] SU Y, FU K, PANG C, *et al.* Recent advances of chlorinated volatile organic compounds' oxidation catalyzed by multiple catalysts: reasonable adjustment of acidity and redox properties. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56(14)**: 9854.
- [9] PEÑA M A, FIERRO J L. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*, 2001, **101(7)**: 1981.
- [10] GRABOWSKA E. Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties—a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **186**: 97.
- [11] WANG K, HAN C, SHAO Z, *et al.* Perovskite oxide catalysts for advanced oxidation reactions. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(30)**: 2102089.
- [12] YANG L, LI Y, SUN Y, *et al.* Perovskite oxides in catalytic combustion of volatile organic compounds: recent advances and future prospects. *Energy & Environmental Materials*, 2022, **5(3)**: 751.
- [13] HUMAYUN M, ULLAH H, USMAN M, *et al.* Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: preparation, properties, and applications. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **66**: 314.
- [14] ARANDIYAN H, WANG Y, SUN H, *et al.* Ordered meso- and macroporous perovskite oxide catalysts for emerging applications. *Chemical Communications*, 2018, **54(50)**: 6484.
- [15] WEI Y, LENG Y, WANG R, *et al.* Peroxydisulfate activation by LaNiO_3 nanoparticles with different morphologies for the degradation of organic pollutants. *Water Science and Technology*, 2022, **85(1)**: 39.
- [16] WU M, LI H, MA S, *et al.* Boosting the surface oxygen activity for high performance iron-based perovskite oxide. *Science of the Total Environment*, 2021, **795**: 148904.
- [17] 郭晓青. 钙钛矿催化剂的结构优化与掺杂改性及其对含甲烷废气的催化氧化性能研究. 青岛: 青岛科技大学硕士学位论文, 2022.
- [18] SHI Z, DONG F, TANG Z, *et al.* Design Sr, Mn-doped 3DOM LaCoO_3 perovskite catalysts with excellent SO_2 resistance for benzene catalytic combustion. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **473**: 145476.
- [19] LIU L, JIA J, SUN T, *et al.* A facile method for scalable preparation of mesoporous structured SmMnO_3 perovskites sheets for efficient catalytic oxidation of toluene. *Materials Letters*, 2018, **212**: 107.
- [20] CHEN S, HAO Y, CHEN R, *et al.* Hollow multishelled spherical PrMnO_3 perovskite catalyst for efficient catalytic oxidation of CO and toluene. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **861**: 158584.
- [21] LIU J, WANG J, ZHAO Z, *et al.* Synthesis of $\text{La}_x\text{K}_{1-x}\text{CoO}_3$ nanorod and their catalytic performances for CO oxidation. *Journal of Rare Earths*, 2014, **32(2)**: 170.
- [22] ŠAHIN R Z Y, DUPLANČIĆ M, TOMAŠIĆ V, *et al.* Essential role of B metal species in perovskite type catalyst structure and activity on toluene oxidation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2022, **19(1)**: 553.
- [23] TARJOMANNEJAD A, FARZI A, NIAEI A, *et al.* An experimental and kinetic study of toluene oxidation over $\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{B}_{0.7}\text{O}_3$ (A=Sr, Ce and B=Cu, Fe) nano-perovskite catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, **33(9)**: 2628.
- [24] PAN F, ZHANG W, FERRONATO C, *et al.* Boosting propene oxidation activity over LaFeO_3 perovskite catalysts by cobalt substitution. *Applied Catalysis A: General*, 2022, **643**: 118779.
- [25] ZHANG R, LI P, XIAO R, *et al.* Insight into the mechanism of catalytic combustion of acrylonitrile over Cu-doped perovskites by an experimental and theoretical study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **196**: 142.
- [26] CAO X, LU J, ZHENG X, *et al.* Regulation of the reaction pathway to design the high sulfur/coke-tolerant Ce-based catalysts for decomposing sulfur-containing VOCs. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **429**: 132473.
- [27] LI X, ZHAO H, LIANG J, *et al.* A-site perovskite oxides: an emerging functional material for electrocatalysis and photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9(11)**: 6650.
- [28] CHANG H, BJØRGUM E, MIHAI O, *et al.* Effects of oxygen mobility in La-Fe-based perovskites on the catalytic activity and selectivity of methane oxidation. *ACS Catalysis*, 2020, **10(6)**: 3707.
- [29] ANSARI A A, AHMAD N, ALAM M, *et al.* Physico-chemical properties catalytic activity of the Sol-Gel prepared Ce-ion doped LaMnO_3 perovskites. *Scientific Reports*, 2019, **9**: 7747.
- [30] ANSARI A A, ADIL S F, ALAM M, *et al.* Catalytic performance of the Ce-doped LaCoO_3 perovskite nanoparticles. *Scientific Reports*, 2020, **10**: 15012.
- [31] PÉREZ H A, LÓPEZ C A, CADÚS L E, *et al.* Catalytic feasibility of Ce-doped LaCoO_3 systems for chlorobenzene oxidation: an analysis of synthesis method. *Journal of Rare Earths*, 2022, **40(6)**: 897.
- [32] SHIN H, BAEK M, KIM D H. Sulfur resistance of Ca-substituted LaCoO_3 catalysts in CO oxidation. *Molecular Catalysis*, 2019, **468**: 148.
- [33] LI X, LI M, MA X, *et al.* Nonstoichiometric perovskite for enhanced catalytic oxidation through excess A-site cation. *Chemical Engineering Science*, 2020, **219**: 115596.
- [34] YUAN B, TAO Y, QI S, *et al.* Effect of A, B-site cation on the catalytic activity of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ (A=Ce, B=Ni) perovskite-type oxides for toluene oxidation. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2023, **30(13)**: 36993.
- [35] HE C B, PAN K L, CHANG M B. Catalytic oxidation of trichloroethylene from gas streams by perovskite-type catalysts. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2018, **25(12)**: 11584.
- [36] LI Y, LIU S, YIN K, *et al.* Understanding the mechanisms of catalytic enhancement of La-Sr-Co-Fe-O perovskite-type oxides for efficient toluene combustion. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11(1)**: 109050.
- [37] WANG D, LUO K, TIAN H, *et al.* Transforming plain LaMnO_3 perovskite into a powerful ozonation catalyst: elucidating the mechanisms of simultaneous A and B sites modulation for enhanced toluene degradation. *Environmental Science & Technology*, 2024, **58(27)**: 12167.
- [38] 辛松. 改性钙钛矿催化燃烧苯乙烯的稳定性与耐久性研究. 武汉: 华中科技大学硕士学位论文, 2020.
- [39] 丁俊彦. 铜锰钙钛矿掺杂改性对甲醛催化氧化脱除的实验与机理研究. 武汉: 华中科技大学博士学位论文, 2022.
- [40] FENG M, LIN J, LI J, *et al.* Magnesium-enhanced redox property and surface acidity-basicity of LaMnO_3 perovskites for efficient methane purification. *Separation and Purification Technology*,

- 2024, **330**: 125391.
- [41] WEXLER R B, GAUTAM G S, STECHEL E B, *et al.* Factors governing oxygen vacancy formation in oxide perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, **143**(33): 13212.
- [42] LI S F, ZHENG J, YAN D. Cationic defect engineering in perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ for enhanced electrocatalytic oxygen evolution. *Inorganic Chemistry*, 2023, **62**(28): 11009.
- [43] LUO Y, WU Y. Defect engineering of nanomaterials for catalysis. *Nanomaterials*, 2023, **13**(6): 1116.
- [44] FENG C, GAO Q, XIONG G, *et al.* Defect engineering technique for the fabrication of LaCoO_3 perovskite catalyst via urea treatment for total oxidation of propane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **304**: 121005.
- [45] XU Y, DHAINAUT J, DACQUIN J P, *et al.* On the role of cationic defects over the surface reactivity of manganite-based perovskites for low temperature catalytic oxidation of formaldehyde. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, **342**: 123400.
- [46] WU M, CHEN S, XIANG W. Oxygen vacancy induced performance enhancement of toluene catalytic oxidation using LaFeO_3 perovskite oxides. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **387**: 124101.
- [47] HE J, WANG T, BI X, *et al.* Subsurface A-site vacancy activates lattice oxygen in perovskite ferrites for methane anaerobic oxidation to syngas. *Nature Communications*, 2024, **15**: 5422.
- [48] YANG J, SHI L, 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. *Catalysis Today*, 2021, **376**: 168.
- [49] DAI L, LU X B, CHU G H, *et al.* Surface tuning of LaCoO_3 perovskite by acid etching to enhance its catalytic performance. *Rare Metals*, 2021, **40**(3): 555.
- [50] BAI S, ZHANG N, GAO C, *et al.* Defect engineering in photocatalytic materials. *Nano Energy*, 2018, **53**: 296.
- [51] FANG Z, BUEKEN B, DE VOS D E, *et al.* Defect-engineered metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**(25): 7234.
- [52] ARANDIYAN H, MOFARAH S S, SORRELL C C, *et al.* Defect engineering of oxide perovskites for catalysis and energy storage: synthesis of chemistry and materials science. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(18): 10116.
- [53] CHEN H, WEI G, LIANG X, *et al.* The distinct effects of substitution and deposition of Ag in perovskite LaCoO_3 on the thermally catalytic oxidation of toluene. *Applied Surface Science*, 2019, **489**: 905.
- [54] ZHANG C H, WANG C, GIL S, *et al.* Catalytic oxidation of 1,2-dichloropropane over supported LaMnO_x oxides catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **201**: 552.
- [55] CHEN B, WEN Y, GAO S, *et al.* Mechanistic insights into the role of acidity to activity and anti-poisoning over Nb based catalysts for CVOs combustion. *Applied Catalysis A: General*, 2022, **636**: 118581.
- [56] LI X, CHEN D, LI N, *et al.* Highly efficient Pd catalysts loaded on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskite nanotube support for low-temperature toluene oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **871**: 159575.
- [57] GIROIR-FENDLER A, ALVES-FORTUNATO M, RICHARD M, *et al.* Synthesis of oxide supported LaMnO_3 perovskites to enhance yields in toluene combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **180**: 29.
- [58] ALIFANTI M, FLOREA M, SOMACESCU S, *et al.* Supported perovskites for total oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **60**(1/2): 33.
- [59] DENG L, HUANG C, KAN J, *et al.* Effect of coating modification of cordierite carrier on catalytic performance of supported NiMnO_3 catalysts for VOCs combustion. *Journal of Rare Earths*, 2018, **36**(3): 265.
- [60] QI S, TAO Y, JIANG S, *et al.* CeO_2 supported MOFs derived $\text{LaB}_x\text{Fe}_y\text{O}_3$ (B=Mn, Co) perovskite catalysts for degradation of toluene. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, **30**(15): 45414.
- [61] 耿俊, 柯权力, 周文茜, 等. 催化燃烧催化剂抗硫性的研究进展. *燃料化学学报*, 2022, **50**(5): 564.
- [62] YANG C, MIAO G, PI Y, *et al.* Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: a review. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **370**: 1128.
- [63] HE C, LI P, CHENG J, *et al.* A comprehensive study of deep catalytic oxidation of benzene, toluene, ethyl acetate, and their mixtures over Pd/ZSM-5 catalyst: mutual effects and kinetics. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, **209**: 365.
- [64] MARS P, VAN KREVELEN D W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Chemical Engineering Science*, 1954, **3**: 41.
- [65] BEHAR S, GÓMEZ-MENDOZA N A, GÓMEZ-GARCÍA M Á, *et al.* Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu-Mn spinels prepared via an alginate route. *Applied Catalysis A: General*, 2015, **504**: 203.
- [66] LENG Y, CAO X, SUN X, *et al.* Catalytic oxidation mechanism of toluene on the $\text{Ce}_{0.875}\text{Zr}_{0.125}\text{O}_2$ (110) surface. *Catalysts*, 2023, **14**(1): 22.
- [67] LI X, WANG X, DING J, *et al.* Engineering active surface oxygen sites of cubic perovskite cobalt oxides toward catalytic oxidation reactions. *ACS Catalysis*, 2023, **13**(9): 6338.
- [68] ZHANG Z, JIANG Z, SHANGGUAN W. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: a state-of-the-art review. *Catalysis Today*, 2016, **264**: 270.
- [69] ZONOUZ P R, NIAEI A, TARJOMANNEJAD A. Kinetic modeling of CO oxidation over $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ (A=Sr and Ce) nanoperovskite-type mixed oxides. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016, **13**(7): 1665.
- [70] ZABIHI M, KHORASHEH F, SHAYEGAN J. Studies on the catalyst preparation methods and kinetic behavior of supported cobalt catalysts for the complete oxidation of cyclohexane. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2015, **114**(2): 611.
- [71] ARANZABAL A, AYASTUY-ARIZTI J L, GONZÁLEZ-MARCOS J A, *et al.* The reaction pathway and kinetic mechanism of the catalytic oxidation of gaseous lean TCE on Pd/alumina catalysts. *Journal of Catalysis*, 2003, **214**(1): 130.
- [72] AO R, MA L, GUO Z, *et al.* NO oxidation performance and kinetics analysis of BaMO_3 (M=Mn, Co) perovskite catalysts. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2021, **28**(6): 6929.