

钙钛矿复合氧化物催化剂研究进展

王玲玲¹, 邵 伟^{1,3}, 韩 飞², 邹俊华², 陈 伟¹, 胡 银¹, 章 芬¹, 施梓胜^{1,3}(1. 江西省科学院应用化学研究所, 南昌 330096; 2. 江西省科学院能源研究所, 南昌 330096;
3. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘 要: 钙钛矿复合氧化物催化剂因其电子结构可调、物性丰富、组成灵活、环保等特性而备受关注。讨论了溶胶凝胶法、共沉淀法、微乳液法、水热/溶剂热法等钙钛矿复合氧化物催化剂制备方法及其优缺点, 综述了钙钛矿复合氧化物在热催化、光催化、电催化以及协同催化中的应用和催化剂性能优化, 重点考察了其在 CO₂ 还原和甲烷活化等方面的催化性能及其催化机理, 最后总结了钙钛矿复合氧化物催化剂在催化 CO₂ 还原和甲烷活化等方面存在的问题, 并展望了钙钛矿复合氧化物催化剂的发展前景, 以期研发更加高效、稳定的钙钛矿复合氧化物催化剂提供借鉴。

关键词: 钙钛矿复合氧化物; 催化剂; 二氧化碳还原; 甲烷活化

中图分类号: O643; TQ426 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0305-17

网络出版时间: 2023-11-16



随着全球能源需求的增长, 催化剂作为现代化学工业中的一个重要组成部分, 受到越来越多的关注和重视。尤其是, 化石燃料燃烧导致有毒气体以及温室气体排放, 严重制约社会的可持续发展。在“双碳”目标下, 新型催化剂的研发对于解决这一社会和环境问题显得尤为重要^[1]。

研究表明, 钙钛矿复合氧化物材料具有良好的导电性、磁性、气敏特性, 可被用于光学、磁学、电学以及催化领域, 如电极材料^[2]、气敏材料^[3]、催化剂^[4-5]等。其中, 作为一种极具发展潜力的新型催化剂, 钙钛矿复合氧化物因其特殊结构(亚稳态氧空位和高度分散的金属离子)而表现出优异的催化性能, 并被广泛应用于汽车尾气净化、化工生产、有机合成等领域^[6-7]。因此, 开展钙钛矿复合氧化物催化剂的合成、结构及应用研究对化工、环保等行业都具有重要的实际价值。尤其是, 钙钛矿复合氧化物催化剂能高效催化 CO₂ 还原和甲烷活化, 并将 CO₂ 和甲烷转化为高附加值化学品和燃料, 这一技术被认为是解决全球气候变暖问题的理想方案^[8]。而 CO₂ (主要来源于化石燃料燃烧, 占温室效应总量的 50%) 和甲烷(主要由产甲烷细菌或缺氧环境下的生物腐败产生, 其红外吸收能力约为 CO₂ 的 26 倍, 温室效应比 CO₂ 高 22 倍, 占温室气体总贡献的 15%)

作为主要的温室气体, 将它们转化为其他高附加值产品是全人类积极应对气候变化, 助力全球早日实现碳达峰、碳中和的重要举措。因此, 本文从热效应、光效应、电效应和协同效应等催化角度出发, 综述了钙钛矿复合氧化物的热催化、光催化、电催化以及协同催化应用, 重点总结了其在 CO₂ 还原和甲烷活化等方面的催化性能, 最后展望了钙钛矿复合氧化物催化剂的发展前景。

钙钛矿复合氧化物是结构与钙钛矿 CaTiO₃ 相同的一大类化合物, 钙钛矿结构可以用 ABO₃ 表示(图 1), B 位一般为半径较小的过渡金属元素, 金属离子与 6 个氧离子形成八面体配位, A 位为半径较大的稀土或碱土元素, 呈 12 配位结构, 位于由[BO₆]八面体构成的空穴内^[9-10]。钙钛矿复合氧化物作为优良的催化剂, 其稳定的晶体结构有利于抵抗烧结、氧化还原环境以及反应产物和催化剂之间的相互作用, 使催化剂保持稳定的催化性能。其次, 其独特的晶格结构使氧离子可以在晶体结构中进行迁移, 以增加催化剂的氧化能力和活性。另外, 晶体表面的原子排列和表面能量影响催化剂的活性位点和反应物分子在催化剂表面的吸附与解离。因此, 通过晶体结构设计增加催化剂活性位点, 并提高反应物分子在催化剂表面的吸附能力, 有望提高其催化性能^[11-12]。

收稿日期: 2023-06-12。 修订日期: 2023-08-30。

基金项目: 江西省自然科学基金项目(20232BAB202036, 20232BAB213014, 20212BAB203038); 江西省科学院省级科技计划项目(2022YJC1002, 2023YJC2020, 2023YSBG21008)。

第一作者: 王玲玲(1983—), 女, 博士, 副研究员。

通信作者: 韩 飞(1989—), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2023-06-12. Revised date: 2023-08-30.

First author: WANG Lingling (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sunnyskywang@163.com

Correspondent author: HAN Fei (1989—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: hanfei2031@163.com

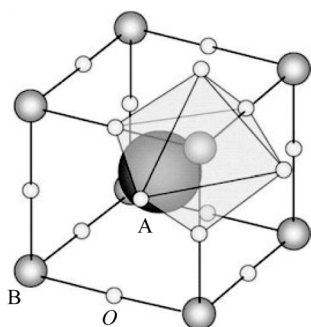
图1 ABO₃钙钛矿氧化物结构图^[8]Fig. 1 Structure diagram of ABO₃ perovskite oxide^[8]

表1 不同钙钛矿复合氧化物制备方法的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of different preparation methods of perovskite composite oxides

Preparation method	Advantage	Disadvantage	Reference
Coprecipitation method	Easy process, low cost, uniform particle size	Multiple preparation steps, susceptible residue, easy to coagulate, high temperature	[16, 18]
Sol-gel method	Good particle homogeneity, low synthesis temperature, high purity, controllable reaction, insoluble components admissibility	High cost, poor control of particle morphology, easy sintering at high temperature	[16, 18]
Microemulsion method	Ultra-granularity, high dispersibility, adjustable particle size, ultra-high specific surface area	High surfactant consumption, high cost	[16, 18]
Template method	Large specific surface area, controllable properties, scale preparation	Poor thermal stability, high template cost, complicated preparation of template agent	[16]
Hydrothermal/solvothermal method	Homogeneous catalyst dispersion, mild reaction conditions, high purity, small particle size and uniform distribution of product		[16, 18]
Pechini method	High degree of homogeneity, small particle size, low reaction temperature, short time		[17, 19]
Ultrasound method	Low reaction temperature, high purity, small particle size		[20]
Impregnation method	High availability of active components, low cost, simple process	Hazardous air pollutants, active components migrate easily	[21]

共沉淀法主要通过金属盐溶液中加入沉淀剂,生成难溶性金属盐,并在适当温度和 pH 值下搅拌、沉淀、洗涤、干燥、煅烧等步骤合成催化剂。常用于制备高纯度的钙钛矿复合氧化物催化剂。例如,研究人员通过共沉淀法制备了 SrFe_xZr_{1-x}O_{3-δ}^[22]、LaFeO₃^[23]等钙钛矿复合氧化物催化剂。溶胶-凝胶法是使用无机或金属醇作为前驱体,利用络合剂促进水解、缩合反应,再加入水充分混合后逐渐形成溶胶凝胶,而后在低温下制备催化剂。常用于制备不同晶型、尺寸和形态的钙钛矿复合氧化物。例如,研究人员通过溶胶-凝胶法制备了具有单斜晶体结构的 La₂CoMnO₆双钙钛矿复合氧化物催化剂^[24]。微乳液法是 2 种互不相溶的溶剂在表面活性剂的作用下形成乳液,然后在微泡中经成核、聚结、团聚、热处理后得到纳米粒子。常用于制备双元素掺杂的钙钛矿复合氧化物。例如,研究人员采用微乳液法合成了 La_{1-x}Gd_xCr_{1-y}Ni_yO₃^[25]和 La_{1-x}Co_xCr_{1-y}Fe_yO₃^[26]

1 钙钛矿复合氧化物催化剂的制备方法

研究显示,钙钛矿复合氧化物催化剂的理化性质与其制备方法密切相关。因此,可以通过改变制备方法优化钙钛矿复合氧化物催化剂的形貌^[13]、结构^[14]、表面基团^[15]等实现对催化剂性能的调控。目前,常用的制备方法主要有溶胶-凝胶法、共沉淀法、微乳液法、水热/溶剂热合成法、模板法和 Pechini 法等^[16–21]。进一步,整理并总结了不同钙钛矿复合氧化物制备方法的优缺点(表 1)。

钙钛矿复合氧化物催化剂。模板法是采用易于控制的介孔材料作为模板,主要通过物理、化学等方法将材料吸附到模板的孔壁上,然后将模板去除即可得到目标催化剂。常用于制备具有理想形貌和结构的钙钛矿复合氧化物催化剂。例如,研究人员采用模板法合成了三维有序介孔结构的 Mn 基 AMnO₃(A=Ce, La, Ni)钙钛矿复合氧化物催化剂^[27]和 Ca 掺杂的 La_{1-x}Ca_xFeO₃(x=0~0.3)钙钛矿复合氧化物催化剂^[28]。水热/溶剂热合成法是利用水或有机液体作为溶剂,在密闭的加压容器中将原料溶解后进行结晶的制备方法。水热/溶剂热合成法是最常用的钙钛矿复合氧化物制备方法,可制备较高纯度的钙钛矿复合氧化物催化剂。例如,科研工作者们采用水热/溶剂热合成法制备 NaNbO₃、NaTaO₃ 以及 Nb/Ta 中间组成 NaNb_{0.5}Ta_{0.5}O₃ 钙钛矿复合氧化物催化剂^[29]。

除上述制备方法外,还有 Pechini 法、超声法、

浸渍法等^[30-32]。Pechini 法是通过金属离子与弱酸形成多元螯合物后, 进一步与多羟基醇聚合形成固体聚合物树脂, 然后煅烧制备粉体催化剂的方法^[19]。超声法是指利用超声波辅助方法以提高晶体的成核速率, 制备小尺寸均匀分散的纳米尺寸催化剂^[20]。浸渍法是将载体放进含有活性物质的液体或气体中浸渍, 活性物质逐渐吸附于载体的表面后经离心、干燥、煅烧、活化等步骤所得到的催化剂^[21]。例如, 科研工作者们使用 Pechini 法制备了 LaCrO_3 钙钛矿和过渡金属(Co, Rh, Ir)掺杂的钙钛矿复合氧化物催化剂^[30]。采用超声法成功合成了各种用 La、Zr 掺杂的 ZnTiO_3 钙钛矿复合氧化物^[31]。通过浸渍法制备了 Cu 和 Zn 负载的 Cu-Zn/CeAlO_3 钙钛矿复合氧化物催化剂^[32]。综上可知, 这 3 种方法(Pechini 法、超声法、浸渍法)都可使催化活性组分高度分散, 并均匀分布在载体表面上, 特别适用于制备金属掺杂/金属负载型钙钛矿复合氧化物催化剂。

2 钙钛矿复合氧化物催化应用

钙钛矿复合氧化物具有优良的氧化还原性能、热稳定性、氧传递性能以及可控性, 可用于各种催化(如热催化、光催化、电催化、光电催化、光热催化等)反应。本章节从热效应、光效应、电效应和协同效应等催化角度出发, 重点介绍了钙钛矿复合氧化物在 CO_2 还原和甲烷活化等方面的应用。

2.1 热催化

热催化反应是利用催化剂在高温条件下调控反应物吸附、中间体形成和产物解吸等过程, 降低反应的活化能, 从而促进反应进行。其中, 催化剂不仅可以促进反应物中化学键的断裂和新化学键的形成, 还可以提供表面活性位点, 通过改变反应物的吸附性能和反应活性以达到调控反应速率和选择性的目的^[33]。与单纯过渡金属氧化物催化剂相比, 钙钛矿复合氧化物催化剂具有热稳定性高、过渡金属价态多变以及氧化还原性能易调节等优点, 在热催化 CO_2 还原和甲烷活化反应中极具潜力^[34]。另外, A/B 位金属离子取代是目前最常用的提高钙钛矿复合氧化物热催化 CO_2 还原性能的方法。例如, Do 等^[35]利用 Ca 部分取代 NiTiO_3 的 Ni 来提高热催化 CO_2 甲烷化的选择性, 同时 Ca 的插入促使 Ni 组分周围形成氧空位并充当反应物的吸附位点, 从而增加对 H_2 、CO 和 CO_2 的吸附。研究发现, Ca 取代的 $\text{Ca-NiTiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表现出优异的催化活性, 其中 5.0% (摩尔分数) $\text{Ca-NiTiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的效果最好, 其 CO_2 转化率和 CH_4 产率分别高达 84.73% 和 78.84%。上述催化机理如图 2 所示, CO_2 气体以碳酸盐的形式吸附在 CaO 以及与 Ni 相关的氧缺陷上, 随后与 Ni 表面的氢反应形成甲酸盐, 并吸附在 Ni 表面。进一步地, 甲酸盐解离几乎完全形成 CO。而高温(高于 350°C)金属物种上的 CO_2 分解成羰基, 进一步在 Ni^0 颗粒上氢化形成 CH_2O

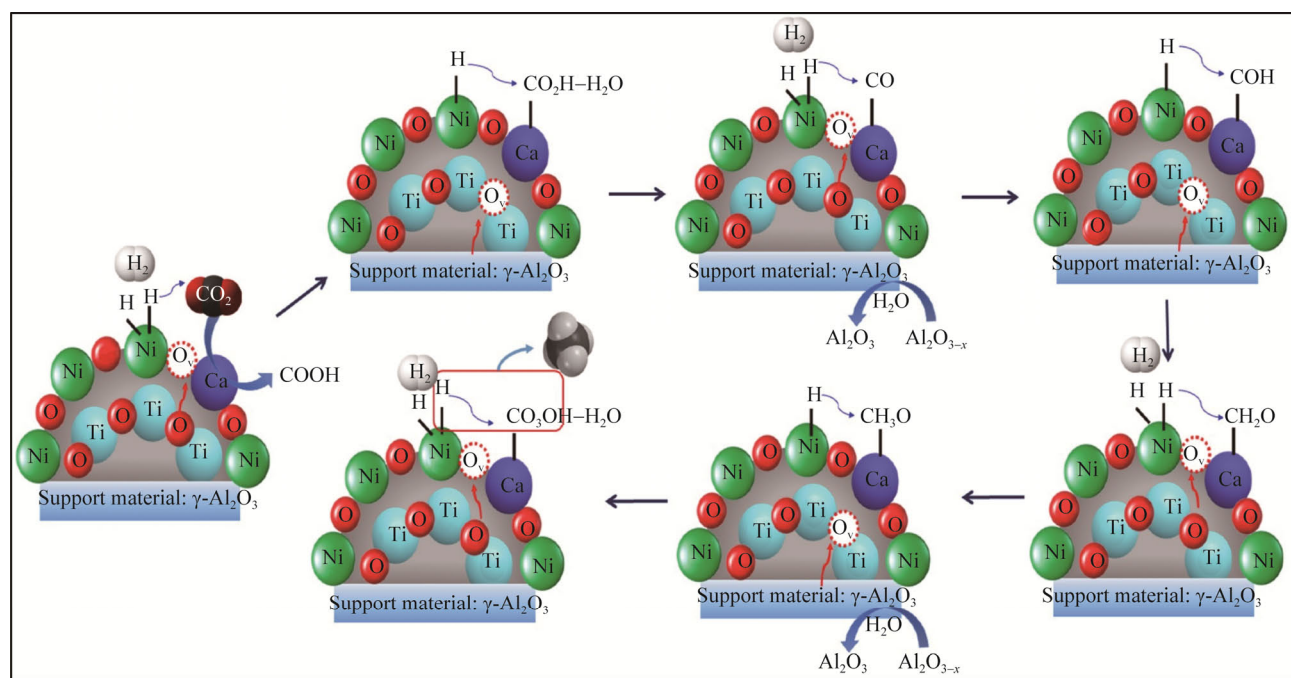


图 2 基于 $\text{Ca-NiTiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO_2 甲烷化机理^[35]

Fig. 2 Mechanism for CO_2 methanation based on $\text{Ca-NiTiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst^[35]

和 CH_3O ，最终形成 CH_4 。随后，Takalkar 等^[36]制备了 Sr 掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM, $x=0.1\sim0.9$) 钙钛矿复合氧化物，并研究了其对热化学 CO_2 裂解的循环氧化还原反应活性。进一步地，通过长期热循环实验研究其催化性能。结果表明， $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$ 的 CO_2 裂解反应活性最高， Sr^{2+} 的引入能够部分取代 A 位上 La^{3+} ，导致 B 位上 Mn 元素被氧化(化合价从 +3 价变为 +4 价)，这样更有利于热催化 CO_2 还原反应，从而提高 LSM 的催化活性。此外，还可以利用钙钛矿复合氧化物来稳定金属颗粒，提高热催化 CO_2 还原性能。例如，Zhang 等^[37]采用 LaFeO_3 钙钛矿复合氧化物来分散和稳定 Cu 颗粒进而发生可逆水煤气转换反应。研究发现，金属 Cu 在 LaFeO_3 上分散良好，可以形成更多 Cu– LaFeO_3 界面，有利于 H_2 的解离并形成 H^* 活性中心，同时， LaFeO_3 上丰富的氧空位能促进 CO_2 活化，形成更多的中间体。最终，利用二者之间的协同作用极大提高热催化 CO_2 还原反应的转化效率，并实现 100% 的 CO 选择性。上述研究表明，在 ABO_3 催化剂 A/B 位置引入碱土/过

渡金属均能实现高效热催化 CO_2 还原，可为进一步提高催化剂的热催化 CO_2 还原性能提供独特的解决方案。

此外，钙钛矿复合氧化物催化剂由于具有良好的热稳定性、抗烧结和高氧迁移率等优点也可以被应用于催化甲烷燃烧^[38]、甲烷重整^[39]、甲烷催化氧化^[40]等反应。例如，江建军等^[41]也利用热催化 CO_2 还原中 B 位元素掺杂的手段制备了 $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0, 0.4, 0.6, 1.0$) 钙钛矿复合氧化物催化剂，并考察了上述催化剂催化甲烷燃烧的性能。研究发现， $\text{LaMn}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$ 表现出最佳的催化甲烷燃烧性能，这是由于利用 La 部分取代 Ni 能有效减少高温煅烧过程中催化剂颗粒的团聚，增加催化剂的比表面积以提高催化剂活性位点，进而提高其催化性能。另外，通过引入金属 La 将 Mn 元素从 +3 价氧化为 +4 价，可以诱导催化剂形成更多的氧空位，最终在提高对应催化剂的氧化能力的同时促进氧气的吸附与活化。类似地，如图 3 所示，Zhao 等^[42]利用 $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (LCNF, $x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) 钙钛矿复合氧化物作为化学循

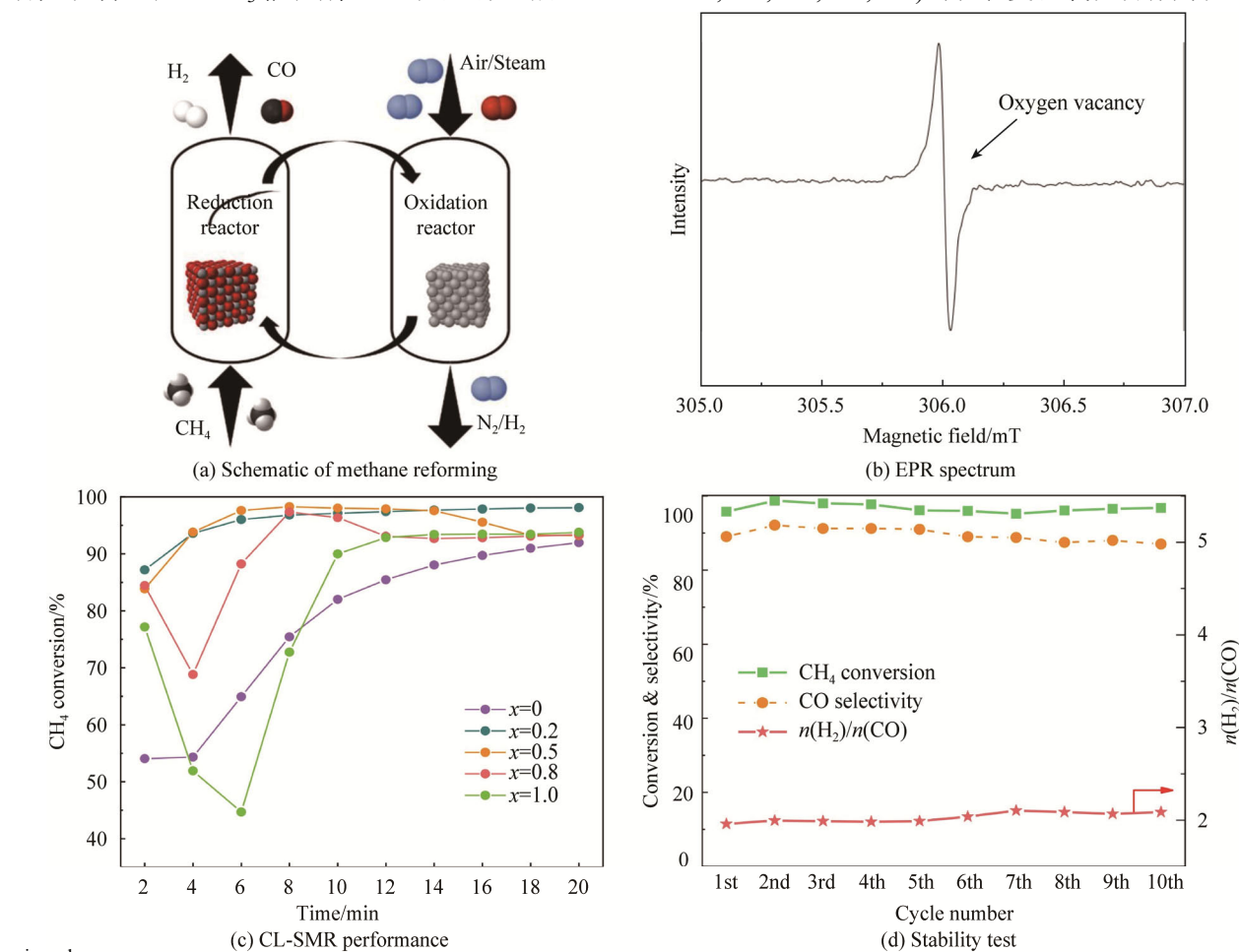


图 3 甲烷重整示意图、电子顺磁共振(EPR)谱、甲烷水蒸气重整性能及稳定性测试^[42]

Fig. 3 Schematic of methane reforming, electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum, chemical-looping steam methane reforming (CL-SMR) performance and stability test^[42]

环蒸汽甲烷重整(CL-SMR)的氧载体,利用其将甲烷转化为高附加值燃料。研究表明, Ni-Fe 协同作用能增强晶格氧的释放,并诱导氧空位的形成,提高甲烷氧化反应的氧迁移率和反应活性。最终, $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 和 $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂表现出较高的合成气选择性(94.8%和 89.0%)和良好的甲烷转化率(93.1%和 95.7%)。Yin 等^[43]分别通过 Sr 和 Co 双重调节 A 和 B 位离子,实现了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3+\delta}$ 钙钛矿复合氧化物在甲烷活化过程中的高反应性和抗结焦性。上述结果表明,少量 Co 和 Sr 掺杂有利于催化剂中氧离子的迁移与其表面甲烷活化的匹配。但是,此类催化剂对 CH_4 活化的选择性不高,且对应催化剂的 CH_4 活化产率还有待进一步提高,因此,可以通过改变掺杂元素或者优化制备方法来提高催化性能。此外,将其他半导体材料与钙钛矿氧化物复合提高催化剂性能的研究也有报道。例如, Wang 等^[44]用 MgO 改性 LaCoO_3 以制备 $\text{LaCoO}_3@\text{MgO}-x$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$)核壳结构钙钛矿复合氧化物并将其应用于甲烷催化氧化。研究发现,将 MgO 壳层引入 LaCoO_3 表面可以调控催化剂表面酸碱性,有效提高甲烷的吸附和反应产物 CO_2 的解吸,并形成新的中间产物($\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$)加速甲烷催化裂解。通过优化,所制备的 $\text{LaCoO}_3@\text{MgO}-0.1$ 催化剂在 532 °C 甲烷转化率超过 90%。上述研究表明,稀土(如 La、Ce 等)基钙钛矿复合氧化物催化剂在 CH_4 活化过程中扮演重要角色,对其进行 A 位掺杂、A 与 B 位双掺杂辅以生长多变结构催化剂可以在提高其催化性能的同时赋予它们更多的功能,可为设计、开发多功能催化剂提供一定参考。

除了热催化 CO_2 还原和甲烷活化外,钙钛矿复合氧化物催化剂也能催化生物质热解。例如, Özbay 等^[45]综合考察了 LaCoO_3 、 LaMnO_3 和 LaNiO_3 钙钛矿复合氧化物催化剂的制备方法(溶胶-凝胶法、水热法和微波法)以及催化剂中不同 B 位元素对生物油产率及热解蒸气催化裂化的影响。研究发现,通过溶胶-凝胶法制备的样品为较小孔隙的海绵状;通过水热法制备的样品则为带孔洞的球形颗粒;而微波法所制备的催化剂由于结晶速率较快呈大簇状结构。此外,通过溶胶-凝胶法制备催化剂的催化性能普遍高于基于微波法和水热法所制备催化剂的催化性能,而采用相同方法所制备的 3 种不同 B 位元素的钙钛矿复合氧化物的形貌没有发生太大改变,其催化性能也相差无几。由此可知,与变换 B 位元素

种类的手段相比,通过改变制备方法可以得到不同形貌的催化剂,且优化制备方法在调控催化活性等方面极具优势。

综上所述,可以通过制备方法优化、金属离子掺杂和取代等方法来调控钙钛矿复合氧化物催化剂的形貌、组成结构和表面吸附特性,增加催化剂的活性位点和氧空位,提高其在热催化反应中的反应速率和产物选择性,但上述催化剂在高温和复杂的反应中仍存在易结焦和积碳等问题,因此,亟待开发更加高效和稳定的钙钛矿基热催化剂以解决上述问题。

2.2 光催化

光催化反应主要是通过光(可见光或者紫外光)激发催化剂中的电子和空穴,实现反应物的吸附和活性位点上的化学反应,从而实现催化转化。光催化应用主要包括 CO_2 还原、裂解水和降解污染物(如抗生素、染料等)等。作为主要温室气体之一, CO_2 虽然在全球增温潜势上贡献比较小,但是其来源广、排放量大。光催化技术作为一种极具潜力的绿色新型技术之一,可以通过太阳能将温室气体如 CO_2 转化为具有高附加值的化学品和燃料,有利于解决化石燃料短缺和全球环境污染等问题。但是,光催化还原 CO_2 过程涉及光吸收、半导体激发、光生电荷的迁移及分离、活性物种产生与利用等众多转化步骤,而影响光催化反应的关键在于催化剂的选择。除了带隙可调之外,钙钛矿复合氧化物晶体结构中阳离子的 O 2p 轨道和 $[\text{BO}_6]$ 正八面体中过渡金属 3d 轨道的杂化不仅会诱导晶格畸变,而且会诱导偶极子和电子结构变化,进而影响光生载流子的分离,最终实现材料独特多变的光催化性能。首先,钙钛矿复合氧化物晶体结构会对光催化性能产生一定的影响。例如, Qin 等^[46]通过简单的柠檬酸凝胶法制备了一种高效、稳定的类珊瑚结构 LaCoO_3 钙钛矿复合氧化物助催化剂(图 4),并将其用于可见光催化 CO_2 还原为 CO。进一步地,他们分别以 Ru 络合物(简称 Ru)和三乙醇胺(TEOA)为光敏剂和电子供体,并在 CO_2 饱和的乙腈/水混合物体系中进行 LaCoO_3 催化 CO_2 还原反应。在相同条件下,基于 LaCoO_3 助催化剂的 CO 产量约为无 LaCoO_3 助催化剂的 CO 产量的 20 倍,且 6 次循环测试均保持稳定的催化活性(图 4e 和图 4f)。这项工作为进一步开发可见光驱动的钙钛矿/半导体复合材料用于二氧化碳减排奠定了良好的基础。在此基础上,通过与其他半导体材料构建异质结也能提高钙钛矿复合氧化物催化剂的光催化性能。例如, Madi 等^[47]合成了 Z 型 $\text{LaCoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$

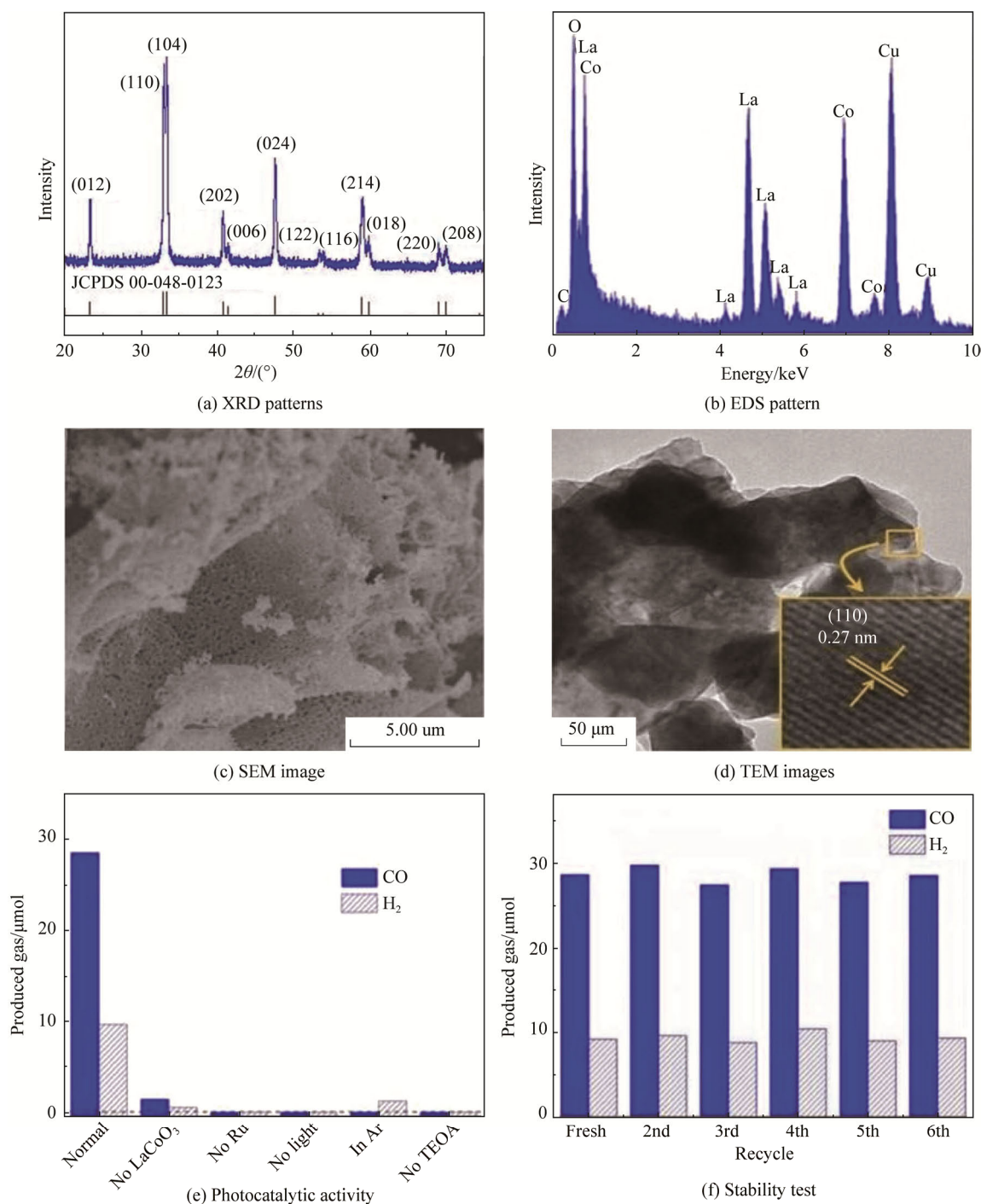


图4 类珊瑚结构 LaCoO_3 钙钛矿复合氧化物助催化剂的X射线衍射仪(XRD)谱、能谱、扫描电子显微镜(SEM)照片、透射电子显微镜(TEM)照片、光催化活性和稳定性测试^[46]

Fig. 4 X-ray diffraction (XRD) patterns, energy dispersive spectroscopy (EDS) pattern, scanning electron microscopy (SEM) image, transmission electron microscopy (TEM) image, photocatalytic properties and stability tests of coralline-like LaCoO_3 perovskite composite oxide catalysts^[46]

异质结光催化剂, 并利用其进行光诱导 CO_2 还原反应。进一步研究结果表明, 15% (质量分数) $\text{LaCoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂在光催化 CO_2 还原反应中的 CO 生成速率高达 $135.2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这是由于 LaCoO_3 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 形成了 Z 型异质结, 有利于光生电子从 LaCoO_3 到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 传递, 在促进光吸收和载

流子分离的同时有效降低电荷复合。该研究为开发异质结构催化剂用于高效、稳定的光催化 CO_2 还原提供一种新思路。此外, 双钙钛矿复合氧化物的八面体结构由 $[\text{BO}_6]$ 和 $[\text{B}'\text{O}_6]$ 交替排列, 形成 $\text{B-O-B}'$ 结构, 有利于光生电子的跃迁和更多氧空位的形成^[48], 同样在光催化 CO_2 还原中表现出良好的性能。Zhou

等^[49]制备了纯度极高和尺寸可控的多物种 KBaTeBiO_6 双钙钛矿复合氧化物, 并验证了其在紫外光下的光催化性能。研究发现, 上述催化剂具有较强的光催化 CO_2 还原性能, 前半小时 CO 平均生成速率为 $180 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 量子效率为 1.19%。上述研究表明, 无论通过优化钙钛矿复合氧化物催化剂结构(制备新型晶体结构或者构建 Z 型异质结构), 还是开发双钙钛矿复合氧化物均能实现光催化 CO_2 还原, 进一步为从结构上设计更加稳定、高效光催化剂提供借鉴。

在 2020 催化前瞻报告中, 甲烷和低碳烷烃的选择氧化被认为是 C—H 键活化的“圣杯”, 也是催化乃至整个化学研究领域最具挑战性的研究方向之一。大量研究结果显示, 利用光催化有望攻克甲烷活化的“圣杯”, 这是由于光催化甲烷活化是光催化反应体系在温和条件下产生的活性物质激活了甲烷中的惰性 C—H 键, 从而促进甲烷的转化^[50]。近年来, 基于钙钛矿复合氧化物光催化甲烷活化的研究也越来越多。例如, Yang 等^[51]通过构建 $\text{ZnO}/\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (LSCO) 异质结以增强其表面晶格氧的活性以及促进氧空位的形成和转化。同时, 充分利用太阳能形成的热效应和光效应之间的协同作用进一步促进电荷转移, 提高晶格氧的活性, 从而实现高效太阳能驱动甲烷氧化。另外, 金属离子修饰也能提高对应光催化剂的甲烷氧化反应催化活性。例如, Tan 等^[52]制备了 Ag^0/Ag^+ 修饰的 SrTiO_3 钙钛矿复合氧化物催化剂, 并将其用于光催化甲烷蒸汽重整(PSRM)(图 5a)。研究显示, Ag 修饰 SrTiO_3 可以促进光生载流子的迁移并增强其对 CH_4 的吸附-解吸(图 5b~图 5d), 而且 Ag^0 和 Ag^+ 分别作为反应的还原和氧化中心, 可以拓宽光吸收范围, 促进反应物的吸附, 有利于电子和空穴分离, 最终提高其光催化性能(图 5e)。通过优化, 0.5% (摩尔分数) Ag- SrTiO_3 催化剂表现出最高的 CO 产量和生成速率。

另外, 钙钛矿复合氧化物光催化剂还可以应用于降解染料和光解水等。本课题组制备了一种 Ru 纳米颗粒负载 NaNbO_3 光催化剂, 在染料自光敏化的协同效应下、 NaNbO_3 与表面 Ru 纳米颗粒具有较强相互作用, 同时 NaNbO_3 中氧缺陷的“自掺杂”, 使其在可见光下对罗丹明 B 的降解表现出优异的性能。优化地, 0.5% (质量分数) Ru- NaNbO_3 催化剂在 40 min 内对罗丹明 B 的降解率高达 95%^[53]。此后, 本课题组基于 B 原子取代 NaTaO_3 和 NaNbO_3 策略采用一步水热法合成了 $\text{NaNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ 催化剂, 并将其用于无助

催化剂的光催化裂解水析氢反应。在此基础上, 本课题组发现在纯相催化剂中引入杂原子后, 其产氢性能显著提高, 基于 $\text{NaNb}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$ 催化剂获得了最优性能。由于 $\text{NaNb}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$ 催化剂具有优异光捕获和电荷分离性能, 产氢实验结果显示 5 h 的产氢量为 $1038 \mu\text{mol/g}$ ^[54]。此外, 二维层状钙钛矿复合氧化物也能用于光解水析氢反应^[55]。Xiong 等^[56]通过溶剂热反应合成了 $\text{CdS}/\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 超薄纳米片, 并将其用于高效光解水析氢反应。进一步研究结果表明, CdS 与 $\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 异质结构促进了其界面间光生载流子的分离, 因而基于 $\text{CdS}/\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 超薄纳米片催化剂的析氢活性是纯 CdS 催化剂的 4 倍。

与其他半导体材料类似, 研究者主要通过掺杂过渡/稀土金属、优化形貌、调控氧空位、负载助催化剂、构筑异质结构等方式来调整钙钛矿复合氧化物光催化剂的能带结构, 拓宽光吸收范围, 降低反应活化能, 促进光生载流子分离, 并抑制电子-空穴对的复合, 促进反应物在光催化剂表面吸附, 从而提高产物的生成速率、产量和选择性。钙钛矿复合氧化物催化剂在光催化 CO_2 还原中表现出优异性能, 但在光催化甲烷活化方面的性能还有待提升。而且, 光催化 CO_2 还原和甲烷活化是复杂的多步骤反应, 产物的选择性受多因素影响, 后续工作需要进一步研究光催化 CO_2 还原和甲烷活化反应的具体机理, 提升光催化 CO_2 还原和甲烷活化反应中对所需产物的选择性和生成速率。

2.3 电催化

电催化反应主要是通过电能使电极表面的电子在电解质中发生迁移, 与催化剂表面活性位点吸附的反应物发生反应, 并在活性位点上生成反应产物^[57]。钙钛矿复合氧化物在电催化领域也具有广泛的应用, 主要包括电催化 CO_2 还原、电催化甲烷氧化偶联、电催化分解水等。在 CO_2 回收和再利用领域中, CO_2 电催化转化是最具前景的方向之一。同时, 电催化还原 CO_2 (CER) 也是实现碳达峰、碳中和的一种清洁且有效的方法^[58]。其原理主要是通过电能激活 CO_2 , 在催化剂表面形成 CO_2^- , 然后转移电子(e^-)和质子(H^+)以形成各种中间体和反应产物^[59]。钙钛矿复合氧化物作为一类有效的电催化材料, 具有优异的离子导电性和氧化还原性, 可通过 A/B 位元素掺杂、氧空位构建等方法进一步提高材料的电导率, 促进电子转移, 从而提高钙钛矿材料的电催化活性^[60]。研究显示, Cu 基催化剂在催化 CO_2 还原成碳氢化合物和含氧化合物方面具有较好的性能^[61]。在此基础

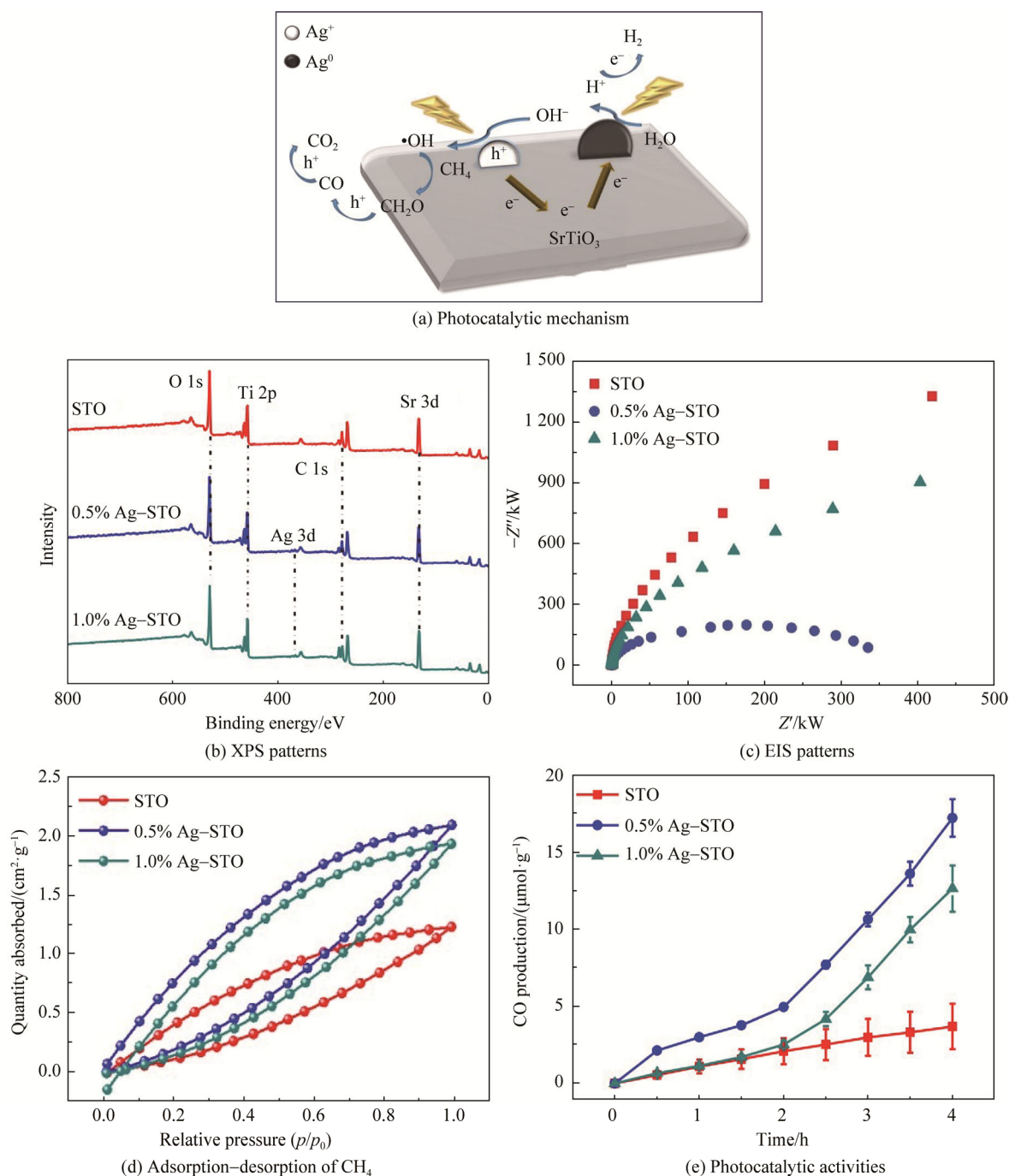


图5 Ag-SrTiO₃ (STO)催化剂的光催化机理、X射线光电子能谱(XPS)、电化学阻抗谱(EIS)、CH₄吸附-解吸曲线和光催化活性^[52]

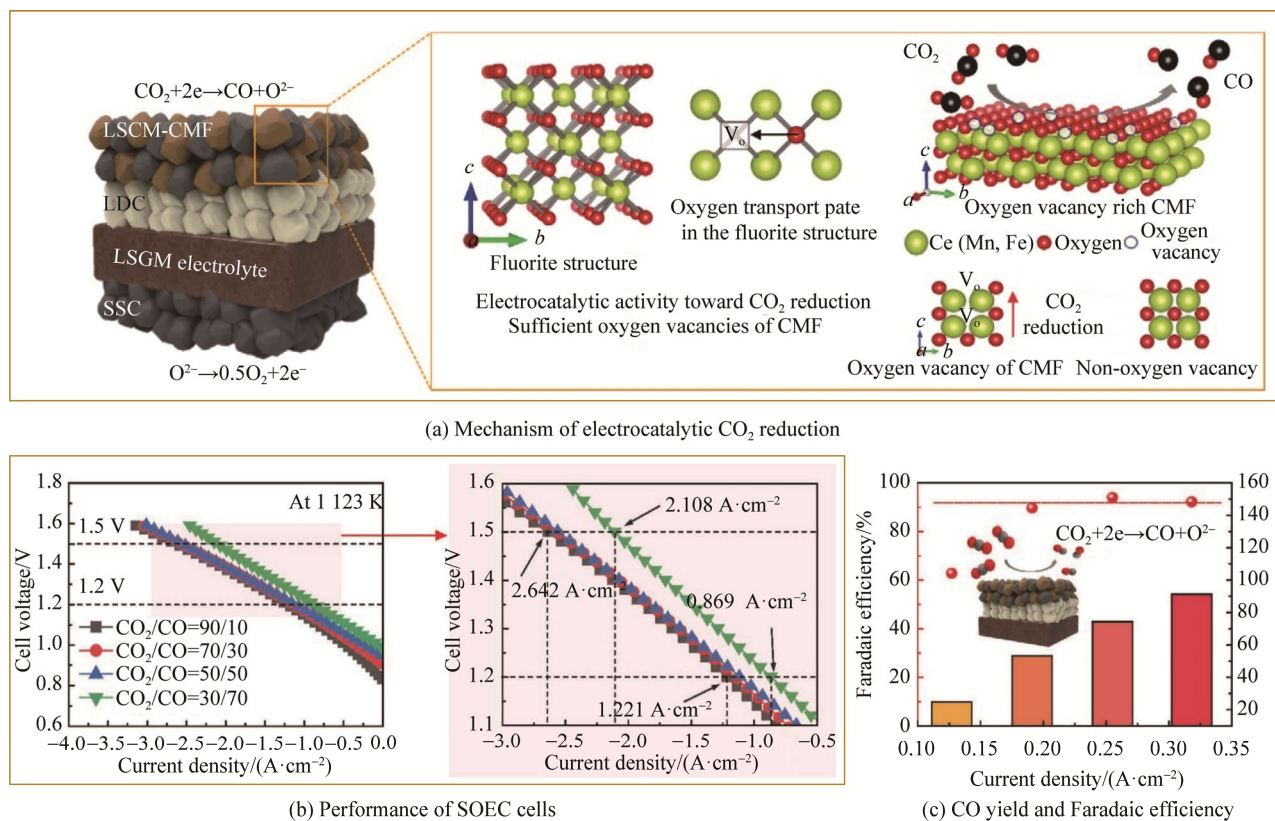
Fig. 5 Photocatalytic mechanism, X-ray photoelectron spectroscopy pattern, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) result, CH₄ adsorption-desorption curves and photocatalytic activity of Ag-SrTiO₃ (STO) catalysts^[52]

上, Wang 等^[62]研究了 Cu²⁺掺杂对 SrSnO₃ 催化剂 CER 性能的影响。研究发现, Cu²⁺作为 CER 反应的活性位点被负载到 SrSnO₃ 表面, 能够调节 CER 反应产物生成, 在促进 CO 生成的同时实现对 CER 选择性的调控。随后, Chen 等^[63]通过 Cu 掺杂 La₂CuO₄ 制备了 Cu/La₂CuO₄ 催化剂并将其用于 CER 反应表现出优良的性能, 这是由于所形成的 Cu/La₂CuO₄

异质结构提高了 CER 反应的催化活性。另外, 钙钛矿复合氧化物催化剂可用作固体氧化物电解槽 (SOEC) 中 CER 反应的阴极材料^[64]。随后, Choi 等^[65]制备了 Fe 掺杂的高活性、高稳定 La_{1.2}Sr_{0.8}Mn_xFe_{1-x}O_{4-α} 钙钛矿复合氧化物, 将其用作 SOEC 中 CER 反应生成 CO 的阴极催化剂。经过 100 h 的稳定性测试后, 上述催化剂仍能保持较高的 CO 产率, 这主要归因

于锚定在钙钛矿复合氧化物上的 Fe 纳米粒子增加了催化剂表面的氧空位,同时 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的共存提高了材料的电导率。进一步地, Wang 等^[66]开发了 Fe 和 Nb 双掺杂的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$) 钙钛矿复合氧化物催化剂, 在提高催化剂的氧化还原稳定性的同时能有效抑制氧化还原反应中催化剂表面 Sr 的分离。同时, Nb 掺杂使得部分 Fe^{4+} 被还原为 Fe^{3+} , 形成更多的氧空位以促进 CO_2 化学吸附, 从而提高钙钛矿燃料电极的氧化还原稳定性和催化活性。此外, 通过 2 种或多种活性物质的协同作用制备先进的电催化剂也能提高催化剂的催化活性^[67]。例如, Lee 等^[68]开发了一种由 $\text{La}(\text{Sr})\text{Cr}(\text{Mn})\text{O}_3$ (LSCM) 和 $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_2$ (CMF) 组成的双相 LSCM-CMF 复合氧化物作为 SOEC 中的阴极电极, 提高了 SOEC 中 CER 反应的催化性能。如图 6a 所示, 在 LSCM-CMF 电极上进行 CO_2 电解时,

CO_2 分子通过氧空位附近的晶格氧吸附在表面, 从而在 Ce 基萤石结构中形成碳酸盐中间体。测试结果表明, LSCM-CMF 的电化学性能随工作电压和 CO_2/CO 体积比的变化而变化(图 6b)。在 1123 K 条件下, CO_2/CO (体积比)=90/10 的气氛下, 外加电压为 1.5 V 时, 电极的电流密度为 $2.64 \text{ A}/\text{cm}^2$, 且获得了高达 92% 的电解效率。随着电解电流密度的增大, CO 的生成速率逐渐增大, 且在大多数电流密度下, Faraday 效率约为 92% (图 6c)。这主要是由于 CMF 的引入增加了催化剂表面的氧空位, 加速了 CO_2 的吸附, 并导致了 CO_2 还原过程中碳酸盐中间体的解离。上述研究通过元素掺杂以及多种活性物质的复合, 在一定程度上提高了催化剂在 SOEC 中 CER 反应的催化性能, 但在 SOEC 中 CER 反应的具体催化机理以及中间体的形成和转化等方面的研究还需要更深入的探索。



LSCM is $\text{La}(\text{Sr})\text{Cr}(\text{Mn})\text{O}_3$; CMF is $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_2$; LDC is lanthanum-doped ceria; SSC is $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$.

图 6 LSCM-CMF 的电催化 CO_2 还原机理、SOEC 电池的性能、CO 产率和 Faraday 效率^[68]

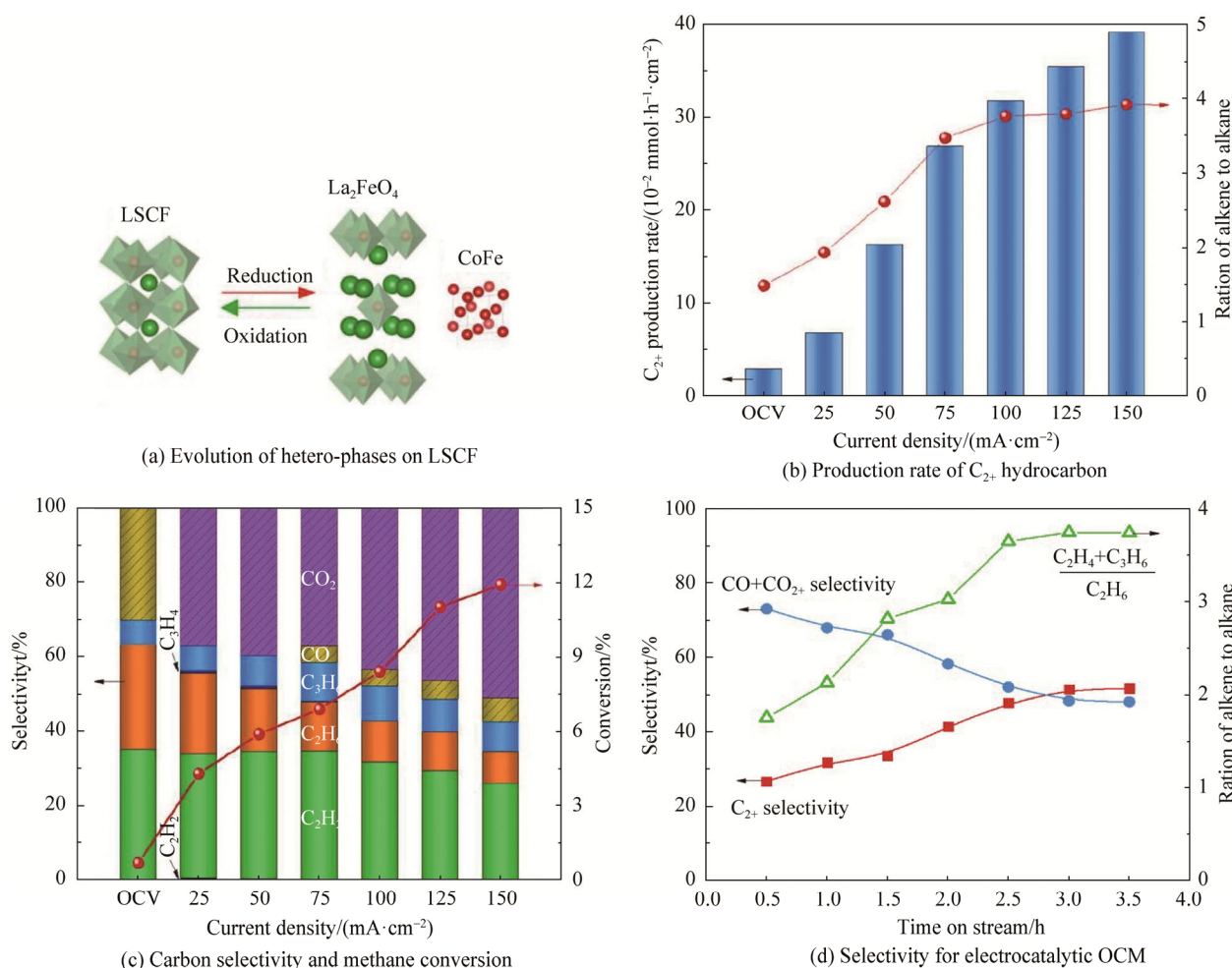
Fig. 6 Mechanism of electrocatalytic CO_2 reduction, performance of SOEC cells, CO yield and Faraday efficiency of LSCM-CMF^[68]

另外, 电催化甲烷活化也是钙钛矿复合氧化物催化剂的重要应用。其中, 电催化甲烷氧化偶联 (OCM) 是电催化甲烷活化的主要应用之一。Denoyer 等^[69]开发了用于甲烷活化的 $\text{BaMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿复合氧化物催化剂, 催化剂中 Mg 和 Fe 都结

合在 Nb 位点上形成活性位点, 且当 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 掺入后, 部分 Nb^{4+} 转化为 Nb^{5+} , 可以进一步提高催化剂的活性和化学稳定性。最终, $\text{BaMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.67-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 催化剂在 600 °C 时能将甲烷氧化成乙烯, 且乙烯生成速率为 $277 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, Faraday 效率为 20%,

在 1 V 电压下可稳定运行 6 d。随后, Kim 等^[70]通过原位还原法优化了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 钙钛矿复合氧化物的表面性质, 进而提高了其对 OCM 的电催化反应性。如图 7a 所示, 在 850 °C、 H_2 或 CH_4 条件下, 双金属 CoFe 纳米粒子形成了异相演变, 且催化剂的结构演变是完全可逆的, 以重新分布溶解 CoFe 纳米粒子。如图 7b 和图 7c 所示, 在 850 °C、不同电流密度下, 催化剂的催化性能随着电流密度的增加而逐渐提升。最终, 在 850 °C、100 mA/cm^2 下, OCM 对多碳烃(C_{2+} 烃)

产物选择性增加了 32.5%(图 7d)。这是由于 LSCF 的还原形成了 CoFe 纳米粒子导致 C_{2+} 烃在 LSCF 上有较高的产率和选择性。虽然上述钙钛矿复合氧化物催化剂具有独特的晶格氧和较高的氧离子电导率, 有利于 CH_4 分子在催化剂表面的吸附和转化, 进而提高其电催化性能。但是它们的选择性和 Faraday 效率偏低, 在一定程度上限制了甲烷活化反应的发展。因此, 开发具有高反应活性、高选择性、高稳定性的电催化体系是提高甲烷活化效率的关键。



LSCF is $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$.

图 7 LSCF 的异相演化过程及其电催化 OCM 性能^[70]

Fig. 7 Heterogeneous evolution process and electrocatalytic oxidative coupling of methane (OCM) performance of LSCF^[70]

此外, 钙钛矿复合氧化物由于其成本低、结构可调、稳定性高和催化活性好等优点而被用于析氧反应(OER)的电催化剂。然而, 大多数钙钛矿复合氧化物在 OER 中存在活性位点少和电导率低的问题, 导致催化性能较低。为解决上述问题, 科研工作者主要通过各种策略(如结构、晶面、形貌、缺陷调控等)来增强它们在 OER 中的催化活性, 以满足其在 OER 中的实际应用^[71]。例如, Da 等^[72]通过引

入 A 位缺陷以制备缺陷型 $\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.90, 0.95, 1.00$) 钙钛矿复合氧化物催化剂, 并将其用于 OER 反应。研究发现, A 位缺陷的引入能使钙钛矿复合氧化物催化剂晶格膨胀并增加表面氧空位, 有利于提高对应催化剂的 OER 活性。另外, 钙钛矿复合氧化物还可以作为阳极析氢反应(HER)的电催化剂。例如, Wu 等^[73]研究了 LaCoO_3 钙钛矿复合氧化物对 HER 反应的活性, 通过电化学活化调节

LaCoO₃ 钙钛矿表面的氧空位, 并通过氧空位优化水在 LaCoO₃ 表面的氢吸附和解离, 从而提高上述催化剂的 HER 催化活性。在此基础上, Ji 等^[74]制备了可同时实现高效 OER 和 HER 功能的 La_{1-x}Ce_xCoO₃ 钙钛矿复合氧化物催化剂, 解决了催化剂活性位点少和电导率低的难题, 最终, La_{1-x}Ce_xCoO₃ 钙钛矿复合氧化物在 OER 和 HER 中表现出优异的电催化性能以及良好的稳定性。

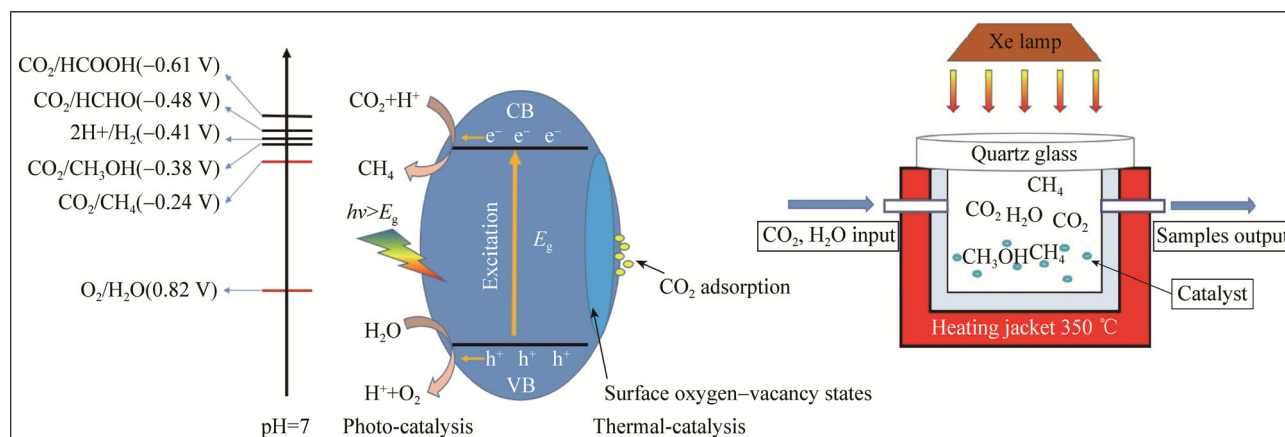
2.4 协同催化

近年来, 伴随着催化研究的逐渐深入和跨领域交叉学科的兴起, 将 2 种或多种催化手段进行复合, 如热催化、光催化和电催化等有效结合的协同催化手段, 受到越来越多科研工作者的关注。其中包括光电催化(PEC)和光热催化(PTC)等。

光电催化主要是通过光照射作用下的电化学反应, 即因吸收光使电子处于激发状态, 产生电荷传递的过程^[59]。光电催化作为特殊的多相催化, 其最有意义的是转换太阳能为化学能的贮能反应。目前, 钙钛矿复合氧化物催化剂在光电催化 CO₂ 还原方面的研究还鲜有报道, 而光电催化分解水的研究较深入。例如, Phoon 等^[75]制备了粒径均匀(约 47 nm)和大比表面积(17 m²/g)的 SrTiO₃ 晶体纳米粒子, 并将其用于光电催化分解水。研究显示, 相较于其他温度下制备的 SrTiO₃ 催化剂, 在 150 °C 制备的 SrTiO₃ 催化剂表现出最高的光电催化水分解性能。另外, Liu 等^[76]提出了一种多孔 BiFeO₃ 光阳极制备方法, 其采用一系列界面调控方法来提高其水分解的光电化学性能。研究发现, 在 TiO₂ 覆盖层的原子层沉积和氧化钴/氢氧化物助催化剂的光辅助电沉积过程中, 当电解液为 1 mol/L NaOH 时, 对比模拟 1 个太阳光照射下的可逆氢电极(RHE), BiFeO₃ 光阳极的光电流密度从可忽略不计显著增加到 0.16 mA/cm²。与 RHE 相比, BiFeO₃ 光阳极的功能化使光电化学氧化起始电位降低至 0.6 V。

此外, 科学家们又提出的一种新型催化技术—光热催化, 即通过热催化和光催化的协同耦合, 在光催化中引入热量以降低热催化反应势垒, 从而加速分子扩散, 促进电子-空穴分离以提高太阳能的利用率, 最终在相对温和的条件下实现催化转化^[77-78]。光热催化反应既可提高催化反应的效率, 又能将低密度的太阳能转变为高密度的化学能。光热催化可分为 3 大类反应, 即: 热辅助光催化反应^[79]、光辅助热催化反应^[80]和光热耦合催化^[81]。开发稳定的钙钛矿复合氧化物用于光热催化 CO₂ 还原和

甲烷活化也是光热催化的研究热点。其中, 最常用的改性方法还是 A/B 位元素取代。例如, Du 等^[82]制备了 Ce 取代的 La_{1-x}Ce_xNiO₃ 钙钛矿复合氧化物催化剂, 并将其用于甲烷光热化学重整反应。结果显示, La_{0.9}Ce_{0.1}NiO₃ 催化剂表现出最高的反应活性, CO 和 H₂ 生成速率分别为 616 mmol·g⁻¹·h⁻¹ 和 620 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 这主要是由于少量 Ce 取代(x=0.1)有利于 Ni 活性中心的分布和钙钛矿结构的稳定性, 抑制了 Ni 的烧结和 C 的形成, 促进了 La_{0.9}Ce_{0.1}NiO₃ 催化剂的光吸收和甲烷光热化学重整反应活性。另外, Wei 等^[83]制备了 Co 取代的 LaNi_xCo_{1-x}O₃ (x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)钙钛矿复合氧化物催化剂, 并系统研究了 LaNi_xCo_{1-x}O₃ 催化剂光热催化 CO₂ 还原的催化性能。如图 8 所示, 催化剂受到能量大于禁带宽度的激发后电子和空穴发生分离, 从价带跃迁至导带, 形成电子-空穴对。在光效应和热效应的协同作用下, 电子迁移到催化剂表面, 对吸附在表面的 CO₂ 和 H⁺发生活化反应并生成 CH₄ 和 CH₃OH 等产物, 空穴与 H₂O 发生裂解反应生成 O₂。而且, Ni 掺杂后 LaNi_xCo_{1-x}O₃ 催化剂禁带宽度减小, 有助于光激发电子-空穴对分离, 因此具有良好的光载流子氧化还原能力。同时, 较大的比表面积和丰富的氧空位能促进水和 CO₂ 分子的解离, 从而提高其催化性能。值得注意的是, LaNi_{0.4}Co_{0.6}O₃ 表现出最佳的催化活性。另外, 金属纳米颗粒和元素掺杂的钙钛矿复合氧化物在光热催化 CO₂ 还原中也有优异的催化性能。近来, Zhang 等^[84]使用热导率最低的 Bi 纳米颗粒作为光热单元, 辅以 Bi 掺杂的 NaTaO₃ 作为光催化单元, 通过 Bi 纳米粒子与 Bi 掺杂的 NaTaO₃ 组装形成 NaTaO₃:Bi 杂化物以促进界面电荷转移, 最终通过固相反应的温度来控制 Bi 的掺杂量/负载量以优化光热催化 CO₂ 还原性能。结果显示, 在 413 K 光热催化下, NaTaO₃:Bi 杂化物的 CO 产率比室温光催化高 141 倍, 在紫外线照射下对 CO 的选择性为 89.2%, 而在可见光照射下对 CH₄ 的选择性为 97.5%。目前, 钙钛矿复合氧化物催化剂在协同催化反应的应用方面尚处于起步阶段, 主要集中在 PEC 和 PTC 催化。而且研究者对协同催化反应的研究还不够深入, 尤其是反应机理研究比较少。因此, 如何精准控制协同催化的反应条件、揭示协同催化反应的基本原理以及了解各个催化手段之间的相互作用和能量转移过程对开发稳定、高效的协同催化反应催化剂至关重要。



CB is conduction band; VB is valence band.

图8 光热催化CO₂还原机理^[83]

Fig. 8 Mechanism of photothermal catalytic CO₂ reduction^[83]

综上所述, 钙钛矿复合氧化物催化剂在催化CO₂还原和甲烷活化等反应中表现出优异的催化性能。其中, 科学家们主要通过优化合成方法、金属元素掺杂或取代、构建异质结等策略来调控钙钛矿复合氧化物

催化剂的形貌、晶面和组成结构, 从而提高催化剂的催化性能。表2总结了不同钙钛矿复合氧化物催化剂在不同催化手段中的应用和机理, 以期研发更高效、稳定的新型钙钛矿复合氧化物催化剂提供借鉴。

表2 钙钛矿复合氧化物及其催化应用

Table 2 Perovskite composite oxides and their catalytic applications

Materials	Catalyst type	Application	Mechanism	Reference
Ca-NiTiO ₃	Thermocatalysts	CO ₂ methanation	Thermocatalytic methanation of carbon dioxide	[35]
La _{1-x} Sr _x MnO ₃	Thermocatalysts	CO ₂ cracking cycle	Thermogravimetric thermal reduction	[36]
Cu/LaFeO ₃	Thermocatalysts	CO ₂ reduction	Reverse water gas shift reaction	[37]
LaMn _{1-x} Ni _x O ₃	Thermocatalysts	Catalytic methane combustion		[41]
La _{0.95} Ce _{0.05} Ni _{1-x} Fe _{1-x} O ₃	Thermocatalysts	Chemical cycle steam methane reforming	Methane oxidation and steam splitting	[42]
La _{1-x} Sr _x Mn _{1-y} Co _y O _{3+δ}	Thermocatalysts	Catalytic oxidation of methane	Methane oxidation and steam splitting	[43]
LaCoO ₃ @MgO-x	Thermocatalysts	Catalytic oxidation of methane	Adsorption and pyrolysis of methane	[44]
LaBO ₃ (B=Co, Mn, Ni)	Thermocatalysts	Biomass pyrolysis	Catalytic cracking of pyrolysis vapours	[45]
LaCoO ₃	Photocatalysts	CO ₂ reduction	Splitting CO ₂ into CO with visible light	[46]
LaCoO ₃ /g-C ₃ N ₄	Photocatalysts	CO ₂ reduction	Photoinduced CO ₂ reduction to CO and CH ₄	[47]
KBaTeBiO ₆	Photocatalysts	CO ₂ reduction	CO ₂ photoreduction	[49]
ZnO/La _{0.8} Sr _{0.2} CoO ₃	Photocatalysts	Methane oxidation	Methane oxidizes to CO ₂	[51]
SrTiO ₃	Photocatalysts	Photocatalytic steam reforming of methane	Methane oxidizes to CO	[52]
NaNbO ₃ -Ru	Photocatalysts	Degradation of dye	Interaction of dye self-photosensitization and catalyst	[53]
NaNb _x Ta _{1-x} O ₃	Photocatalysts	Photocatalytic water splitting	Hydrogen evolution reaction	[54]
SrSnO ₃	Electrocatalyst	CO ₂ electroreduction	Electroreduction of CO ₂ to CO	[62]
La ₂ CuO ₄	Electrocatalyst	CO ₂ electroreduction	CO ₂ methanation	[63]
La _{1.2} Sr _{0.8} Mn _x Fe _{1-x} O _{4-α}	Electrocatalyst	Electrolysis of CO ₂ in a solid oxide electrolyzer	CO ₂ electrolysis to CO	[65]
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{1-x} Nb _x O _{3-δ}	Electrocatalyst	Electrolysis of CO ₂ in a solid oxide electrolyzer	CO ₂ electrolysis to CO	[66]
La(Sr)Cr(Mn)O ₃	Electrocatalyst	Electrolysis of CO ₂ in a solid oxide electrolyzer	CO ₂ electrolysis to CO	[68]
BaMg _{0.33} Nb _{0.67-x} Fe _x O _{3-δ}	Electrocatalyst	Electrochemical oxidative coupling of methane	Methane conversion into olefins and aromatics	[69]
La _{0.7} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Electrocatalyst	Electrochemical oxidative coupling of methane	Methane oxidizes to C ₂ -hydrocarbons	[70]
Sr _x Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Electrocatalyst	Electrocatalytic splitting water	Oxygen evolution reaction	[72]
LaCoO ₃	Electrocatalyst	Electrocatalytic splitting water	Hydrogen evolution reaction	[73]
La _{1-x} Ce _x CoO ₃	Electrocatalyst	Electrocatalytic splitting water	Oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction	[74]
SrTiO ₃	Photoelectrocatalysts	Water decomposition	Photoelectrochemical water splitting	[75]
BiFeO ₃	Photoelectrocatalysts	Water decomposition	Photoelectrochemical water splitting	[76]
La _{1-x} Ce _x NiO ₃	Photothermal catalysts	Photothermal chemical dry reforming of methane	Photothermal catalytic methane to syngas	[82]
LaNi _x Co _{1-x} O ₃	Photothermal catalysts	CO ₂ reduction	CO ₂ reduction to CH ₄ and CH ₃ OH	[83]
NaTaO ₃	Photothermal catalysts	CO ₂ reduction	Photocatalysis H ₂ O splitting and thermal catalysis CO ₂ reduction	[84]

3 总结与展望

钙钛矿复合氧化物具有活性位点丰富、能带可调、稳定性好等优点,在催化领域中具有十分广阔的前景。本文综述了钙钛矿复合氧化物的制备方法及其在催化 CO_2 还原和甲烷活化等方面的应用。钙钛矿复合氧化物在催化 CO_2 还原和甲烷活化等方面展现出巨大潜力,但仍然存在一些问题亟待解决,包括:

1) 虽然已经通过调控晶体结构和表面缺陷等方式来提高催化性能,但产物选择性还不够高,且易产生较多副产物。因此,需要通过新方法(如高压高温合成技术和原位偶极源静电场调控策略等)和新工艺(如超临界流体沉积和原子层沉积等)来制备钙钛矿复合氧化物催化剂,以增强其结构稳定性和多样性,从而进一步提高催化剂的性能。

2) 许多钙钛矿复合氧化物催化 CO_2 还原和甲烷活化的催化机理尚不明确,需要通过理论计算(如第一性原理计算以及分子热力学、动力学模拟等)、表征技术(如原位电子顺磁/自旋共振和原位 Fourier 红外光谱等)等手段,深入探讨其催化原理和反应路径,为设计新体系的钙钛矿复合氧化物催化剂提供理论指导。

3) 钙钛矿复合氧化物在协同催化领域的研究还不够深入,主要集中在光热催化和光电催化,需要充分发挥钙钛矿复合氧化物的优势,进一步拓展其在光热催化、光电催化、热电催化甚至光电热协同催化领域的应用。

参考文献:

- [1] 郑倩. 铜/锡氧化物半导体光电及光催化性能的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
ZHENG Qian. Study on photoelectric and photocatalytic properties of copper/tin oxide semiconductor[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [2] HADJI F, OMARI M, MEBARKI M, et al. Zinc doping effect on the structural and electrochemical properties of LaCoO_3 perovskite as a material for hybrid supercapacitor electrodes[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 942: 169047.
- [3] SOURI M, SALAR AMOLI H. Gas sensing mechanisms in ABO_3 perovskite materials at room temperature: A review[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2023, 156: 107271.
- [4] TAKALKAR G, BHOSALE R R. Solar thermocatalytic conversion of CO_2 using $\text{Pr}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{MnO}_{3-\delta}$ perovskites[J]. *Fuel*, 2019, 254: 115624.
- [5] KUMAR A, KUMAR A, KRISHNAN V. Perovskite oxide based materials for energy and environment-oriented photocatalysis[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(17): 10253–10315.
- [6] 张琴琴, 李再兴, 陈晓飞, 等. 钙钛矿型光催化材料的应用现状及进展[J]. *精细化工*, 2022, 39(12): 2398–2408.
ZHANG Qinqin, LI Zaixing, CHEN Xiaofei, et al. *Fine Chem*, 2022, 39(12): 2398–2408.
- [7] 柳欢, 高薪羽, 白杰, 等. 钙钛矿氧化物 ABO_3 的结构调控与电催化性能研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(12): 3498–3503.
LIU Huan, GAO Xinyu, BAI Jie, et al. *Appl Chem Ind*, 2021, 50(12): 3498–3503.
- [8] WU J, YE R P, XU D J, et al. Emerging natural and tailored perovskite-type mixed oxides-based catalysts for CO_2 conversions[J]. *Front Chem*, 2022, 10: 961355.
- [9] GRABOWSKA E. Selected perovskite oxides: characterization, preparation and photocatalytic properties—A review[J]. *Appl Catal B Environ*, 2016, 186: 97–126.
- [10] PEÑA M A, FIERRO J L. Chemical structures and performance of perovskite oxides[J]. *Chem Rev*, 2001, 101(7): 1981–2017.
- [11] KOBAYASHI M, KATSURAYA R, NARA T, et al. Phase behavior and crystal structure of perovskite-type rare earth complex oxides[J]. *J Rare Earths*, 2006, 24(6): 668–672.
- [12] FU C J, MA Q A, GAO L M, et al. Recent advances in perovskite oxides electrocatalysts: Ordered perovskites, cations segregation and exsolution[J]. *ChemCatChem*, 2023, 15(11): e202300389.
- [13] WEI Y, LENG Y Q, WANG R Y, et al. Peroxydisulfate activation by LaNiO_3 nanoparticles with different morphologies for the degradation of organic pollutants[J]. *Water Sci Technol*, 2022, 85(1): 39–51.
- [14] JANG I, KWON J, KIM C, et al. Boosted oxygen reduction reaction activity by ordering cations in the A-site of a perovskite catalyst[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2023, 11(12): 4623–4632.
- [15] HARN Y W, LIANG S, LIU S L, et al. Tailoring electrocatalytic activity of *in situ* crafted perovskite oxide nanocrystals via size and dopant control[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2021, 118(25): e2014086118.
- [16] 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, LV Jianxian, LU Mi, et al. *Prog Chem*, 2015, 27(4): 436–447.
- [17] REIS J V, PEREIRA T C P, TELES T H A, et al. Synthesis of CeNb_3O_9 perovskite by pechini method[J]. *Mater Lett*, 2018, 227: 261–263.
- [18] 吴跃辉, 罗来涛, 刘伟. 复合掺杂钙钛矿氧化物催化剂的制备方法[J]. *石油与天然气化工*, 2007, 36(2): 101–105.
WU Yuehui, LUO Laitao, LIU Wei. *Chem Eng Oil Gas*, 2007, 36(2): 101–105.
- [19] 徐文洪. Pechini 法制备(类)钙钛矿复合氧化物及表征[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
XU Wenyang. Preparation and characterization of perovskite-like composite oxides by Pechini method[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [20] 程新峰, 付云芝, 张小娇. 超声法制备纳米材料的研究进展[J]. *无机盐工业*, 2010, 42(11): 1–3.
CHENG Xinfeng, FU Yunzhi, ZHANG Xiaojiao. *Inorg Chem Ind*, 2010, 42(11): 1–3.
- [21] 王道, 胡国强, 李琬. 浸渍法制备钙钛矿型稀土催化剂[J]. *中国稀土学报*, 1986, 4(2): 31–33.
WANG Dao, HU Guoqiang, LI Wan. *J Chin Rare Earth Soc*, 1986,

- 4(2): 31–33.
- [22] WANG X, ZHANG Y N, ZHANG C, et al. Artificial intelligence-aided preparation of perovskite $\text{SrFe}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ catalysts for ozonation degradation of organic pollutant concentrated water after membrane treatment[J]. *Chemosphere*, 2023, 318: 137825.
- [23] ZHANG X H, ZHOU Y H, XIONG W M, et al. Ex-situ catalytic microwave pyrolysis of alkali lignin facilitates the production of monophenols and monoaromatics under the application of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskites[J]. *Fuel*, 2023, 335: 126987.
- [24] LI S F, ZHENG J E, HU L A, et al. Sr-doped double perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ to promote the oxygen evolution reaction activity[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(15): e202200475.
- [25] BIBI I, MAQBOOL H, IQBAL S, et al. $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ perovskite nanoparticles synthesis by micro-emulsion route: Dielectric, magnetic and photocatalytic properties evaluation[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(4): 5822–5831.
- [26] AAMIR M, BIBI I, ATA S, et al. Ferroelectric, dielectric, magnetic, structural and photocatalytic properties of Co and Fe doped LaCrO_3 perovskite synthesized via micro-emulsion route[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(12): 16696–16707.
- [27] LIU X, WANG Y Q, ZANG M, et al. Effect of A-site element on the performance of three-dimensionally ordered macroporous manganese-based perovskite catalyst[J]. *J Saudi Chem Soc*, 2020, 24(5): 417–424.
- [28] ZHAO M J, LIU J X, LIU J, et al. Fabrication of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite-type oxides with macro-mesoporous structure via a dual-template method for highly efficient soot combustion[J]. *J Rare Earths*, 2020, 38(4): 369–375.
- [29] FRESNO F, GALDÓN S, BARAWI M, et al. Selectivity in UV photocatalytic CO_2 conversion over bare and silver-decorated niobium-tantalum perovskites[J]. *Catal Today*, 2021, 361: 85–93.
- [30] OH J H, KWON B W, CHO J, et al. Importance of exsolution in transition-metal (Co, Rh, and Ir)-doped LaCrO_3 perovskite catalysts for boosting dry reforming of CH_4 using CO_2 for hydrogen production[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58(16): 6385–6393.
- [31] HUANG C W, CHEN R A, CHEN W Y, et al. Manipulating and revealing the roles of La and Zr dopants into ZnTiO_3 perovskite toward heterogeneous photocatalytic degradation of tetracycline under visible light irradiation[J]. *Top Catal*, 2023, 66(1–4): 34–40.
- [32] RANJEKAR A M, YADAV G D. Hydrogen production by steam reforming of methanol by Cu–Zn/CeAlO₃ perovskite[J]. *New J Chem*, 2023, 47(10): 4860–4870.
- [33] ZHU Z Z, GUO W Y, ZHANG Y, et al. Research progress on methane conversion coupling photocatalysis and thermocatalysis[J]. *Carbon Energy*, 2021, 3(4): 519–540.
- [34] WU P, JIN X J, QIU Y C, et al. Recent progress of thermocatalytic and photo/thermocatalytic oxidation for VOCs purification over manganese-based oxide catalysts[J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(8): 4268–4286.
- [35] DO J Y, PARK N K, SEO M W, et al. Effective thermocatalytic carbon dioxide methanation on Ca-inserted NiTiO_3 perovskite[J]. *Fuel*, 2020, 271: 117624.
- [36] TAKALKAR G, BHOSALE R R, ALMOMANI F, et al. Thermochemical splitting of CO_2 using solution combustion synthesized lanthanum-strontium-manganese perovskites[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119154.
- [37] ZHANG J P, WANG Y N, TIAN J M, et al. Cu/LaFeO₃ as an efficient and stable catalyst for CO_2 reduction: Exploring synergistic effect between Cu and LaFeO₃[J]. *AIChE J*, 2022, 68(6): e17640.
- [38] YANG J, GUO Y B. Nanostructured perovskite oxides as promising substitutes of noble metals catalysts for catalytic combustion of methane[J]. *Chin Chem Lett*, 2018, 29(2): 252–260.
- [39] BIAN Z F, WANG Z G, JIANG B, et al. A review on perovskite catalysts for reforming of methane to hydrogen production[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 134: 110291.
- [40] SIM Y, KWON D, AN S N, et al. Catalytic behavior of ABO₃ perovskites in the oxidative coupling of methane[J]. *Mol Catal*, 2020, 489: 110925.
- [41] 江建军, 刘逸豪, 李强, 等. $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 钙钛矿的制备及催化燃烧甲烷性能[J]. *化工环保*, 2022, 42(3): 318–324.
- JIANG Jianjun, LIU Yihao, LI Qiang, et al. *Environ Prot Chem Ind*, 2022, 42(3): 318–324.
- [42] ZHAO K, ZHANG R J, GAO Y F, et al. High syngas selectivity and near pure hydrogen production in perovskite oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming[J]. *Fuel Process Technol*, 2022, 236: 107398.
- [43] YIN X L, SHEN L H, WANG S, et al. Double adjustment of Co and Sr in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ perovskite oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 301: 120816.
- [44] WANG S F, LIU J, ZHANG Y Y, et al. Pseudo core-shell $\text{LaCoO}_3\text{@MgO}$ perovskite oxides for high performance methane catalytic oxidation[J]. *J Rare Earths*, 2021, 39(1): 51–57.
- [45] ÖZBAY N, YARBAY ŞAHİN R Z. Effect of preparation method and B-side metal type on the physicochemical properties of LaBO_3 perovskite catalyst and its catalytic behaviour in the biomass pyrolysis[J]. *Biomass Convers Biorefin*, 2022, 12(10): 4759–4772.
- [46] QIN J N, LIN L H, WANG X C. A perovskite oxide LaCoO_3 cocatalyst for efficient photocatalytic reduction of CO_2 with visible light[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(18): 2272–2275.
- [47] MADI M, TAHIR M. Highly stable LaCoO_3 perovskite supported g-C₃N₄ nanotextures with proficient charges migration for visible light CO_2 photoreduction to CO and CH_4 [J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2022, 142: 106517.
- [48] 张振民, 贾静雯, 张梦凡, 等. 双钙钛矿光催化剂材料研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(4): 14–22.
- ZHANG Zhenmin, JIA Jingwen, ZHANG Mengfan, et al. *Nonferrous Met Sci Eng*, 2020, 11(4): 14–22.
- [49] ZHOU H, KOUHNAVAR M, JUNG S, et al. One-step aerosol synthesis of a double perovskite oxide (KBaTeBiO_6) as a potential catalyst for CO_2 photoreduction[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(27): 11963–11975.
- [50] JIANG Y H, FAN Y Y, LI S Y, et al. Photocatalytic methane conversion: insight into the mechanism of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ bond activation[J]. *CCS Chem*, 2023, 5(1): 30–54.
- [51] YANG J, XIAO W, CHI X, et al. Solar-driven efficient methane catalytic oxidation over epitaxial $\text{ZnO/La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ heterojunctions[J]. *Appl Catal B Environ*, 2020, 265: 118469.
- [52] TAN B Q, YE Y H, HUANG Z A, et al. Promotion of photocatalytic steam reforming of methane over $\text{Ag}^0/\text{Ag}^+\text{--SrTiO}_3$ [J]. *Chin Chem Lett*, 2020, 31(6): 1530–1534.

- [53] CHEN W, HU Y, BA M W. Surface interaction between cubic phase NaNbO_3 nanoflowers and Ru nanoparticles for enhancing visible-light driven photosensitized photocatalysis[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 435: 483–493.
- [54] HU Y, CHEN W, WANG S Q, et al. Facile synthesis of $\text{NaNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ with abundant oxygen vacancies for photocatalytic hydrogen evolution without co-catalyst[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(58): 29994–30004.
- [55] YANG Y Y, XIONG J H, SONG Y J, et al. Preparation of monolayer $\text{HSr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ nanosheets for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(29): 11136–11141.
- [56] XIONG J H, JING K Q, ZOU J H, et al. A hybrid of $\text{CdS}/\text{HfCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ultrathin nanosheets for promoting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(40): 13935–13942.
- [57] WU H, HUANG Q X, SHI Y Y, et al. Electrocatalytic water splitting: Mechanism and electrocatalyst design[J]. *Nano Res*, 2023, 16(7): 9142–9157.
- [58] LV L, LU R H, ZHU J X, et al. Coordinating the edge defects of bismuth with sulfur for enhanced CO_2 electroreduction to formate[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(25): e202303117.
- [59] OCHEDI F O, LIU D J, YU J L, et al. Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic conversion of carbon dioxide: A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2021, 19(2): 941–967.
- [60] CHANG B, MIN Z J, LIU N, et al. Electrocatalytic CO_2 reduction to syngas[J]. *Green Energy Environ*, 2023: DOI: 10.1016/j.gee.2023.05.005.
- [61] NITOPI S, BERTHEUSSEN E, SCOTT S B, et al. Progress and perspectives of electrochemical CO_2 reduction on copper in aqueous electrolyte[J]. *Chem Rev*, 2019, 119(12): 7610–7672.
- [62] WANG Y Y, WANG Z L, WANG D, et al. Revealing the doping effect of Cu^{2+} on SrSnO_3 perovskite oxides for CO_2 electroreduction[J]. *ChemElectroChem*, 2022, 9(17): e202200635.
- [63] CHEN S H, SU Y Q, DENG P L, et al. Highly selective carbon dioxide electroreduction on structure-evolved copper perovskite oxide toward methane production[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(8): 4640–4646.
- [64] 彭美兰, 李智珊, 张肖鑫, 等. 原位析出制备固体氧化物电解池的“氧化铈–金属–钙钛矿”复合阴极材料[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(4): 1015–1024.
- PENG Meilan, LI Zhishan, ZHANG Xiaoxin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(4): 1015–1024.
- [65] CHOI J, PARK S, HAN H, et al. Highly efficient CO_2 electrolysis to CO on Ruddlesden-Popper perovskite oxide with *in situ* exsolved Fe nanoparticles[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(13): 8740–8748.
- [66] WANG S, QIAN B, WANG Z, et al. High catalytic activity of Fe-based perovskite fuel electrode for direct CO_2 electroreduction in SOECs[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 888: 161573.
- [67] ZHANG L, ZHU J W, LI X, et al. Nurturing the marriages of single atoms with atomic clusters and nanoparticles for better heterogeneous electrocatalysis[J]. *Interdiscip Mater*, 2022, 1(1): 51–87.
- [68] LEE S, KIM M, LEE K T, et al. CO_2 electrolysis cells: enhancing electrochemical CO_2 reduction using $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_2$ with $\text{La}(\text{Sr})\text{Cr}(\text{Mn})\text{O}_3$ cathode for high-temperature solid oxide electrolysis cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(24): 2100339.
- [69] DENOYER L H, BENAVIDEZ A, GARZON F H, et al. Highly stable doped Barium niobate based electrocatalysts for effective electrochemical coupling of methane to ethylene[J]. *Adv Materials Inter*, 2022, 9(27): 2200796.
- [70] KIM J, KIM Y J, FERREE M, et al. *In-situ* exsolution of bimetallic CoFe nanoparticles on $(\text{La}, \text{Sr})\text{FeO}_3$ perovskite: Its effect on electrocatalytic oxidative coupling of methane[J]. *Appl Catal B Environ*, 2023, 321: 122026.
- [71] LIU D, ZHOU P F, BAI H Y, et al. Development of perovskite oxide-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Small*, 2021, 17(43): e2101605.
- [72] DA Y M, ZENG L R, WANG C Y, et al. A simple approach to tailor OER activity of $\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite catalysts[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 300: 85–92.
- [73] WU C R, SUN Y, WEN X J, et al. Adjusting oxygen vacancies in perovskite LaCoO_3 by electrochemical activation to enhance the hydrogen evolution reaction activity in alkaline condition[J]. *J Energy Chem*, 2023, 76: 226–232.
- [74] JI D W, LIU C H, YAO Y H, et al. Cerium substitution in LaCoO_3 perovskite oxide as bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(22): 9952–9959.
- [75] PHOON B L, LAI C W, PAN G T, et al. One-pot hydrothermal synthesis of strontium titanate nanoparticles photoelectrode using electrophoretic deposition for enhancing photoelectrochemical water splitting[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(8): 9923–9933.
- [76] LIU G Y, KARUTURI S K, CHEN H J, et al. Enhancement of the photoelectrochemical water splitting by perovskite BiFeO_3 via interfacial engineering[J]. *Sol Energy*, 2020, 202: 198–203.
- [77] MA R, SUN J, LI D H, et al. Review of synergistic photo-thermo-catalysis: Mechanisms, materials and applications[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(55): 30288–30324.
- [78] ZHAO S H, WANG H B, LI Q, et al. Photothermal catalysis in CO_2 reduction reaction: Principles, materials and applications[J]. *N Carbon Mater*, 2023, 38(2): 283–300.
- [79] SUN M Y, ZHAO B H, CHEN F P, et al. Thermally-assisted photocatalytic CO_2 reduction to fuels[J]. *Chem Eng J*, 2021, 408: 127280.
- [80] BIAN H, LI D, WANG S Y, et al. $2\text{D-C}_3\text{N}_4$ encapsulated perovskite nanocrystals for efficient photo-assisted thermocatalytic CO_2 reduction[J]. *Chem Sci*, 2022, 13(5): 1335–1341.
- [81] ZHANG M, GAO H, CHEN J, et al. Calcination engineering of urchin-like $\text{CoO}_x\text{-CN}$ catalysts to enhance photothermocatalytic oxidation of toluene via photo-/thermo-coupling effect[J]. *Appl Catal B Environ*, 2022, 307: 121208.
- [82] DU Z C, PETRU C, YANG X K, et al. Development of stable $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$ perovskite catalyst for enhanced photothermochemical dry reforming of methane[J]. *J CO_2 Util*, 2023, 67: 102317.
- [83] WEI G H, ZHENG D M, XU L J, et al. Photothermal catalytic activity and mechanism of $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites for CO_2 reduction to CH_4 and CH_3OH with H_2O [J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(8): 086221.
- [84] ZHANG M M, WANG C H, WANG Y Y, et al. Tunable bismuth doping/loading endows NaTaO_3 nanosheet highly selective photothermal reduction of CO_2 [J]. *Nano Res*, 2023, 16(2): 2142–2151.

Research Progress on Perovskite Composite Oxide Catalysts

WANG Lingling¹, SHAO Wei^{1,3}, HAN Fei², ZOU Junhua², CHEN Wei¹, HU Yin¹, ZHANG Fen¹, SHI Zisheng^{1,3}

(1. Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China; 2. Institute of Energy Research, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Extended Abstract

The catalytic conversion of greenhouse gases, such as carbon dioxide and methane, into high-value-added chemicals/fuels (*i.e.*, formic acid, methanol, ethylene, *etc.*) is recognized as a cost-effective tactic for achieving the "dual-carbon" purpose. It provides an alternative to fossil fuels, and also offers novel approaches to environmental dilemmas such as global warming. Catalysts with an extensive specific surface area and plentiful surface active sites are capable of absorbing and aligning reactant molecules, including CO₂ and methane, in an orientated manner. This reduces the energy required to activate the reaction, thereby enhancing the efficiency and selectivity of CO₂ reduction and methane activation reactions. Developing novel catalysts with low cost, high catalytic activity, good long-term stability, and high product selectivity becomes popular to improve the efficiency of energy catalytic conversion. Perovskite composite oxides are a promising nanomaterial with superior redox performance, high stability, facile structural regulation, and rich active sites, offering some advantages for developed catalysts. For the advantageous properties of perovskite composite oxides in catalytic reactions, it is crucial to comprehensively investigate the catalytic mechanism of these oxides in CO₂ reduction and methane activation, promote the development of high-performance perovskite composite oxide catalysts, and accelerate global efforts towards achieving carbon peak and carbon neutrality. Therefore, there is an urgent need to summarize the research progress on perovskite composite oxides for CO₂ reduction and methane activation. This review represented the thermocatalytic, photocatalytic, electrocatalytic, and synergistic catalysis applications of perovskite composite oxides, with summarizing their catalytic performance in CO₂ reduction and methane activation.

Perovskite composite oxide catalysts have a potential in facilitating thermally catalyzed CO₂ reduction and methane activation reactions. In particular, some rare-earth-based perovskite composite oxide catalysts serve a crucial function in this regard. The morphology, compositional structure, and surface adsorption properties of perovskite composite oxide catalysts are modulated *via* optimizing the preparation method and doping/substitution of metal elements. This leads to an increase in the oxygen vacancies and active sites of the catalysts, thereby improving their catalytic performance in thermocatalytic reactions. Compared to the photocatalytic and electrocatalytic materials, thermocatalytic material yields a faster reaction rate, but the catalyst is susceptible to coking and carbon deposition at elevated temperatures. In addition, perovskite composite oxide catalysts demonstrate the superior effectiveness in the processes of photocatalytic reduction of CO₂ and activation of methane. The energy band structure of the perovskite composite oxide photocatalyst are adjusted *via* doping with transition and rare-earth metals, optimizing morphology, regulating oxygen vacancy, loading cocatalysts, and constructing heterogeneous structures, *etc.*. This can broaden the light absorption range, reduce the reaction activation energy, promote the photogenerated carrier separation, inhibit the electron-hole pair recombination, and improve the reactant adsorption on the photocatalyst surface. This leads to the improved production rate, yield, and selectivity of the product. Photocatalysis offers environmentally friendly and controllable processes, yet it is limited due to its low reaction rate and selectivity for product formation. Also, perovskite composite oxide catalysts demonstrate a significant potential for electrocatalytic CO₂ reduction and methane activation reactions. Perovskite composite oxides constitute a commendable class of electrocatalytic cathode materials showcasing exceptional ionic conductivity and redox properties. Scientists further enhance the conductivity of the materials by elemental doping at A/B sites and constructing oxygen vacancy to facilitate electron transfer, thereby improving the electrocatalytic performance of perovskite composite oxides. The electrocatalytic reaction offers some advantages like efficiency, cleanliness, and high product selectivity. Nonetheless, the reaction performance is extensively impacted under its reaction conditions (*i.e.*, electrodes, electrolyte solution, *etc.*). In recent years, the combination of two or more catalytic technologies through synergistic catalysis has attracted much attention alongside the progress of catalytic research. Synergistic catalysis incorporates the benefits of individual catalytic technologies, while overcoming their inherent drawbacks, leading to the more effective and stable catalytic reactions. Synergistic catalytic techniques also allow catalysts that are not suitable for an individual catalytic reaction to be applied to a synergistic catalytic reaction under appropriate imposed conditions. Currently, perovskite composite oxide catalysts are still in their infancy for synergistic catalysis reactions, and researchers have not thoroughly examined the reaction conditions, basic principles, and interactions of various catalytic methods involved in synergistic catalysis reactions yet. The further exploration is required to generate more stable and efficient catalysts for synergistic catalysis reactions.

Summary and prospects Perovskite composite oxides have some advantages of adjustable structure, excellent stability, and high catalytic activity, which make them a promising catalyst. They have undergone a significant growth since the initial simple CaTiO₃, with dozens of varieties now available and in widespread use in energy conversion, chemical production, and environmental protection. This review represented recent research progress on catalytic CO₂ reduction and methane activation by perovskite composite oxide catalysts. The objective was to offer a reference for research on perovskite composite oxide catalysts for catalytic

energy conversion and related fields. In future research, we proposed the following perspectives: 1) new methods (*e.g.*, high-pressure, high-temperature synthesis techniques and *in-situ* dipole source electrostatic field modulation strategies, *etc.*) and novel processes (*e.g.*, supercritical fluid deposition and atomic layer deposition, *etc.*) are necessary to produce perovskite composite oxide catalysts with improved structural stability and diversity to enhance their performance; 2) The catalytic principles and reaction pathways of perovskite composite oxide catalysts are further investigated *via* theoretical calculations (*e.g.* first-principles calculations, molecular thermodynamics, and kinetic simulations, *etc.*) as well as characterization techniques (*e.g.* *In-situ* Fourier IR spectroscopy and *in-situ* electron paramagnetic/spin resonance, *etc.*) to provide a theoretical guidance for the design of perovskite composite oxide catalysts for a novel system; 3) The benefits of perovskite composite oxides should be maximized to extend their application in photothermocatalytic, photoelectrocatalytic, thermoelectrocatalytic, and photoelectrothermal synergistic catalytic as well.

Keywords perovskite composite oxide; catalyst; carbon dioxide reduction; methane activation