

УДК 541.128:66.097+54.31+544.4

## ДВОЙНОЙ ОКСИД ПЕРОВСКИТНОГО ТИПА С ДЕФИЦИТОМ КАТИОНОВ ТИПА А: ПРОСТОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УЛУЧШЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА СЖИГАНИЯ ПРОПАНА

© 2023 г. Froud Moradkhani, Amirhossein Shahbazi Kootenaei\*, Sarah Maghsoodi,  
Masoomeh Mirzaei, Alireza Azimi

*Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, 6351141111, Iran*

*\* E-mail: kootena@gmail.com*

Поступила в редакцию 21 апреля 2023 г.

После доработки 17 июля 2023 г.

Принята к публикации 17 августа 2023 г.

Горение пропана в присутствии катализаторов на основе перовскита с дефицитом катионов типа А, синтезированных методом золь-гель синтеза с последующим сжиганием, рассмотрено в качестве модельной системы снижения выбросов углеводородных летучих органических соединений. Двойные оксиды перовскитного типа  $\text{La}_{2-x}\text{NiMnO}_6$ , где  $x = 0.0, 0.05, 0.1$  и  $0.15$ , исследованные в интервале температур  $200\text{--}500^\circ\text{C}$ , показали практически идеальную селективность по диоксиду углерода. Определенные уровни дефицита катионов типа А приводят к образованию большего количества кислородных вакансий, улучшению подвижности кислорода и повышению способности катализатора к химическому восстановлению. Однако чрезмерный дефицит катионов типа А ухудшает каталитическую эффективность. Наиболее активный образец, перовскит  $\text{La}_{2-0.1}\text{NiMnO}_6$ , показал хорошую стабильность в течение 72 ч и устойчивость к  $\text{H}_2\text{O}$ . Присутствие  $\text{CO}_2$  в сырье лишь немного изменяло восстановление катализаторов  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  и  $\text{La}_{2-0.1}\text{NiMnO}_6$ , у катализатора  $\text{La}_{2-0.15}\text{NiMnO}_6$  наблюдалось значительное изменение восстановления. Для определения характеристик катализаторов использовались такие методы, как XRD, BET,  $\text{H}_2$ -TPR,  $\text{O}_2$ -TPD, EPR и ICP.

**Ключевые слова:** каталитическое горение; летучие органические соединения; двойной перовскит; дефицит катионов типа А

DOI: 10.56304/S2414215823020065; EDN: URNIUX

Летучие органические соединения (ЛОС) вносят основной вклад в образование приземного слоя озона, фотохимического смога и городской дымки [1–4]. Постоянно растущие выбросы ЛОС приводят к возникновению определенных рисков для здоровья человека и состояния окружающей среды. К основным типам ЛОС относятся такие соединения, как углеводороды и их галоген-, кислород- и азотсодержащие производные. Эти соединения образуются в основном за счет выбросов химических и нефтеперерабатывающих предприятий и утилизации бытовых отходов [5–7]. Существуют различные методы снижения выбросов ЛОС, например, мембранная адсорбция, фотокаталитическая деградация, биологическая фильтрация, термическое сжигание, каталитическое окисление, конденсация и др. [8, 9]. Наиболее экономичный способ снижения выбросов – очистка выхлопных газов при помощи катали-

тического горения, характеризующегося высокой скоростью потока, низкими концентрацией загрязняющих веществ и энергопотреблением, а также превосходной эффективностью. Разработка высокоэффективных катализаторов окисления является перспективной для промышленного использования. При этом конечные продукты реакции глубокого окисления представляют собой нетоксичные углекислый газ и воду [1, 3, 10].

Однако, поскольку углеводороды с короткой цепью термически и химически стабильны, их каталитическое окисление считается сложной задачей [11, 12]. Нанесенные благородные металлы, такие как Pt, Pd, Ru и др., проявляют заметную каталитическую активность при окислении пропана [13, 14]. Но, несмотря на то, что катализаторы на их основе эффективны в реакции термического окисления легких алканов, применение благород-

ных металлов ограничено, поскольку они дороги и довольно быстро теряют свою активность, в основном из-за спекания и отравления хлорированными углеводородами. Поэтому разработка недорогих и высокоэффективных катализаторов, содержащих оксиды благородных металлов, имеет практическое значение [3].

Более высокая агрегативная стабильность и устойчивость к каталитическим ядам являются преимуществами недорогих оксидов переходных металлов. Поэтому катализаторы, содержащие оксиды переходных металлов, исследовались как дешевая альтернатива нанесенным благородным металлам, особенно для реакций глубокого окисления углеводородов [12, 15–27].

В качестве катализаторов горения, не содержащих благородных металлов, были изучены смешанные оксиды перовскитного типа ( $ABO_3$ ). Такие оксиды, представляющие собой группу смешанных оксидов металлов, находят широкое применение во многих областях промышленности, связанных с охраной окружающей среды и энергетикой [28].

В структуре катализатора на основе перовскитного оксида катион типа А обычно представлен лантанидом и/или щелочноземельным металлом. Кроме того, он координирован с 12 атомами кислорода. В В-положении обычно находится катион переходного металла, закрывающий октаэдрические поры в кислородной структуре [28–30]. Незаурядные окислительно-восстановительные свойства перовскитных оксидов обусловлены изменчивостью валентных состояний ионов переходных металлов. Предполагается, что использование таких катализаторов в реакциях глубокого окисления может быть перспективным. Кроме того, поскольку перовскитные структуры образуются только при высоких температурах, катализаторы на их основе термически устойчивы, что важно для экзотермических реакций глубокого окисления. Кроме того, известно, что перовскиты имеют множество дефектов структуры, регулируемую прочность и длину связи металл–кислород, а также заметную гибкость состава и структуры. Обычно активные центры перовскитных оксидов представляются преимущественно катионами типа В и ионами кислорода. Тем не менее, любое изменение катионов типа А также будет влиять на характеристики перовскитных оксидов путем модификации электронной структуры катионов типа В [6, 28, 31–33].

Для изменения свойств перовскита обычно изменяют частичное катионное замещение. Катионы типа А и/или В могут замещаться в различной степени. В случае замены половины катионов одного

типа другими катионами, образующийся перовскит называют двойным перовскитом  $A_2B'V''O_6$  [34]. Два разных катиона типа В способны формировать комбинации элементов с разной степенью окисления. Кроме того, возможность различного упорядочения катионов позволяет создать множество интересных и инновационных материалов с большим потенциалом применения [12, 17, 18, 35–40].

Хотя перовскиты имеют множество применений, выбор двойных перовскитов, демонстрирующих сопоставимые или даже превосходящие каталитические характеристики, является многообещающим. Например, кобальтсодержащие двойные перовскиты ( $La_2VCoO_6$ , где  $V = Cu, Ni$  и  $Fe$ ) были изучены в процессе горения метана. Установлено, что каталитическая активность свежеприготовленных катализаторов находилась в следующем порядке:  $La_2CuCoO_6 > La_2NiCoO_6 > La_2FeCoO_6 > LaCoO_3$ . Причиной повышенной активности  $La_2CuCoO_6$  являются высокое содержание форм кислорода и его превосходная подвижность, а также большая способность к восстановлению [18]. Нанокристаллические La-содержащие двойные перовскиты  $La_2M^{II}Mn^{IV}O_6$  ( $M^{II} = Cu, Ni$  и  $Co$ ) были получены различными синтетическими методами. Показано, что эти соединения пригодны для использования в качестве катализаторов глубокого окисления пропана. Способ синтеза и обработка прокаливанием влияли на активность полученных катализаторов [17]. Предполагалось, что использование катализаторов типа двойного перовскита  $La_2CoMnO_6$  и  $La_2CuMnO_6$ , а также перовскитов ( $LaCoO_3$ ,  $LaMnO_3$  и  $LaCuO_3$ ) приведет к снижению содержания изопропилового спирта, этанола и этилена. По сравнению с одинарными, двойные перовскиты имеют более высокую активность; например, катализатор  $La_2CoMnO_6$  обеспечивал 100%-ную конверсию толуола при температуре 300°C. Обладая уникальными поверхностными свойствами и более высоким содержанием кислорода в узлах кристаллической решетки, двойные перовскитные оксиды проявляют большую активность [36].

На подвижность кислорода в узлах кристаллической решетки в структуре перовскита влияет соотношение атомов А/В в перовскитном оксиде. Так при соотношении А/В ниже единицы за счет образования кислородных вакансий наблюдается высокая подвижность такого кислорода [41]. Было исследовано влияние дефицита катионов типа А в перовскитных оксидах  $A_xCrO_{3-\delta}$  ( $A = La, Pr$  или  $Nd$ ,  $0.90 \leq x \leq 1.05$ ) в каталитической реакции дегидрирования пропана с использованием пара. Показано, что небольшое отклонение от стехиометрического соотношения А/В приводило к значительному изменению каталитических характеристик. Следует от-

метить, что перовскитный катализатор с дефицитом катионов типа А проявлял превосходные характеристики независимо от типа катиона А в этом положении [42]. В процессе полного сгорания толуола была изучена каталитическая эффективность катализаторов  $\text{La}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  с различным дефицитом катионов типа А. Показано, что определенная степень дефицита катионов типа А повышает каталитическую активность и стабильность исследованных катализаторов по сравнению с чистым  $\text{LaCoO}_3$  [43].

Существует потребность в разработке новых усовершенствованных, более эффективных катализаторов глубокого окисления пропана. В настоящей работе получен катализатор  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  с дефицитом катионов типа А. Исследование активности коррелировало с результатами, полученными при определении характеристик этого катализатора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Сорбит, гексагидрат нитрата лантана ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), тетрагидрат нитрата марганца(II) ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и гексагидрат нитрата никеля(III) ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) производства Merck Comranu были использованы без какой-либо дополнительной очистки. При приготовлении всех образцов использовалась деионизированная вода.

**Приготовление катализатора.** Образцы двойного перовскитного оксида были приготовлены методом золь-гель синтеза с последующим сжиганием [12]. Двойные перовскитные оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{NiMnO}_6$  (где  $x = 0.0, 0.05, 0.10$  и  $0.15$ , обозначенные как L0NM, L05NM, L10NM и L15NM соответственно) были приготовлены следующим образом. Нитраты La, Ni и Mn растворяли в воде вместе с сорбитом и непрерывно перемешивали при температуре  $75^\circ\text{C}$  до получения геля. Мольные соотношения La : Ni : Mn и сорбит : La 2 : 1 : 1 и 5 : 1 соответственно. Через 15 мин гель охлаждали и переносили в микроволновую печь для начала процесса сжигания. Собранный мелкодисперсный продукт прокаливали при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 4 ч в электропечи в среде неподвижного воздуха. Полученный порошок измельчали и просеивали для получения частиц необходимого размера (170–180 мкм).

**Определение характеристик катализатора.** Текстульные и физико-химические свойства всех полученных образцов были исследованы различными методами. Рентгенограммы (XRD) кристаллической фазы свежеприготовленных образцов получали с использованием дифрактометра PW1800 с источником излучения  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.154178$  нм). Дифракционные данные были рассчитаны для значений  $2\theta$

в диапазоне температур от  $10$  до  $80^\circ\text{C}$  с размером шага  $0.02^\circ\text{C}$  и временем выдержки 2 с на шаг. Кристаллическую фазу приготовленных катализаторов идентифицировали с использованием базы данных JCPDS. Средний размер кристаллов определяли с помощью уравнения Дебая–Шеррера:

$$d_{\text{XRD}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (1)$$

где  $d_{\text{XRD}}$  — размер зерна (нм);  $k = 8.6$ , константа;  $\lambda$  — длина волны используемого источника рентгеновского излучения,  $\lambda = 0.1541$  нм;  $\beta$  — скорректированная ширина индексного пика на половине высоты пика (FWHM).

Элементный состав образцов исследовали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP) с применением спектрометра Perkin-Elmer. Удельную площадь поверхности катализаторов ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ). Образец предварительно обрабатывали потоком сухого азота  $\text{N}_2$  ( $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ ), температуру которого повышали от комнатной температуры (RT) до  $300^\circ\text{C}$ , и выдерживали при температуре в течение 2 ч. ВЕТ-исследование поверхности катализатора проводили на аппарате Nova Win2 (производства компании Quantachrome) путем адсорбции чистого газообразного азота при температуре  $-196^\circ\text{C}$ . Инфракрасные спектры получили с использованием анализатора спектра Perkin Elmer и таблеток бромида калия.

Окислительно-восстановительные свойства свежеприготовленных перовскитов изучали методом термопрограммируемого восстановления водорода ( $\text{H}_2$ -TPR). Профили  $\text{H}_2$ -TPR получали при помощи анализатора BELCAT A. Перед введением смеси восстановительных газов (7%  $\text{H}_2$  в Ar) каждый образец подвергали предварительной обработке в атмосфере сухого воздуха с повышением температуры от комнатной до  $600^\circ\text{C}$ . После выдержки образца при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 ч охлаждали его до комнатной температуры в атмосфере сухого воздуха. Затем через образец пропускали смесь восстановительных газов при повышении температуры от комнатной до  $900^\circ\text{C}$  (линейная скорость составляла  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Для измерения концентрации  $\text{H}_2$  на выходе из реактора использовали термокондуктометрический детектор (TCD). Для определения уровня поглощения  $\text{H}_2$  калибровали сигнал TCD по восстановлению  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; условия восстановления были аналогичны вышеупомянутой процедуре TPR.

Термопрограммируемую десорбцию кислорода ( $\text{O}_2$ -TPD) проводили с использованием аппарата Micrometer 2920. Пробу массой 50 мг предварительно

но обрабатывали газовой смесью  $O_2 : He$  (20 : 80) при температуре  $600^\circ C$ . После 1 ч обработки образец охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в той же газовой смеси в течение 1 ч. Затем поток газа переключали на чистый гелий и продолжали десорбцию физсорбированного  $O_2$  в течение 1 ч. Наконец, определяли содержание десорбированного кислорода в атмосфере гелия и повышали температуру от комнатной до  $600^\circ C$  (с линейной скоростью  $10^\circ C/мин$ ). Поверхностные кислородные вакансии исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (EPR) с использованием спектрометра Bruker A300.

**Измерение активности катализатора.** Каталитическую активность тестировали с применением трубчатого кварцевого реактора непрерывного действия (длина 80 см, внутренний диаметр 7 мм) при атмосферном давлении. Для этого в реактор помещали 100 мг катализатора и закрепляли его на кварцевой вате. Реактор был оснащен термпарой типа К, расположенной внутри слоя катализатора; нагрев осуществляли в электрической печи. Предварительную обработку катализатора проводили в потоке сухого воздуха ( $50 \text{ см}^3/мин$ ) с повышением температуры от комнатной до  $500^\circ C$  (линейная скорость  $10^\circ C/мин$ ). Затем поток переключали на подачу газа, содержащего 4000 ppm пропана в сухом воздухе. Анализы проводили при каждой конкретной температуре реакции до достижения стабильной активности (через 30 мин после стабилизации). Стоки из реактора анализировали с использованием интерактивного газового хроматографа Varian CP-3800. Конверсию пропана определяли по уравнению (2):

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{[C_3H_8]_{in} - [C_3H_8]_{out}}{[C_3H_8]_{in}} \times 100\%, \quad (2)$$

где  $[C_3H_8]_{in}$  и  $[C_3H_8]_{out}$  представляют концентрации пропана на входе и выходе соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Рентгеноструктурный анализ и определение удельной площади поверхности.** Кристаллическая структура двойных перовскитных катализаторов с дефицитом катионов типа А или без него была подтверждена рентгеноструктурным анализом (рис. 1). Все исследованные образцы демонстрировали практически одинаковое положение и относительную интенсивность основных дифракционных пиков. Рентгенограммы катализатора L0NM подробно описаны в недавно опубликованной статье [12]. На полученных рентгенограммах были различимы дифракционные пики в точках  $2\theta = 23^\circ, 33^\circ, 40^\circ, 47^\circ, 58^\circ, 68^\circ$  и  $78^\circ$  соответственно. Для всех синтезированных катализаторов были получены стандартные диаграммы гексагонального перовскита  $LaMnO_3$  (карточка JCPDS № 54-1275). Наличие симметричных и острых дифракционных пиков, а также отсутствие каких-либо дополнительных пиков, связанных с примесями, подтверждает высокую кристалличность и чистоту синтезированных образцов двойного перовскита. Анализ полученных рентгенограмм без явных пиков, относящихся к Ni, подтвердил, что исследованные катализаторы являются однофазными. Следовательно, дефицит катионов типа А способствовал образованию однофазных двойных перовскитных оксидов. Однако в некоторых работах отмечается, что в образцах с дефицитом катионов типа А могут быть обнаружены дополнительные пики, связанные со спектральной светимостью оксидов металлов [43, 44]. По сравнению с катализатором L0NM во всех спектрах катализаторов L05NM, L10NM и L15NM на диаграммах XRD отмечен небольшой сдвиг основных пиков в сторону большего угла, что может быть связано с дефицитом катионов типа А. Согласно уравнению Брэгга ( $d \sin \theta = n\lambda$ ), смещение в сторону большего угла дифракции  $\theta$  указывает на уменьшение расстояния между плоскостями кристалла [18, 36].

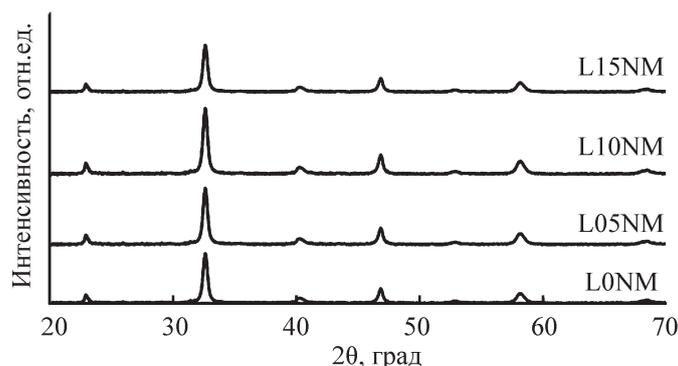


Рис. 1. Рентгенограммы структурного анализа катализаторов L0NM [12], L05NM, L10NM и L15NM.

Удельная площадь поверхности свежеприготовленных образцов представлена в табл. 1. Полученные значения находились в пределах 35–37 м<sup>2</sup>/г, за исключением катализатора L15NM. Ранее сообщалось, что удельная площадь поверхности перовскитов относительно невелика [16, 18, 32, 38]. Катализатор L15NM с наименьшим значением  $S_{\text{ВЕТ}}$  показал наименьшую активность среди испытанных образцов. Однако четкой взаимосвязи между  $S_{\text{ВЕТ}}$  и активностью катализаторов L0NM, L05NM и L10NM не выявлено. Было показано, что более высокий дефицит катионов типа А синхронизируется с увеличением площади поверхности [45]. Кроме того, в некоторых работах других авторов содержатся результаты, аналогичные нашим [15, 36, 43, 46]. Например, в работе Lin с сотр. [15] приведены специфические значения активности некоторых катализаторов горения пропана. Несмотря на то, что  $S_{\text{ВЕТ}}$  оказывает некоторое влияние на работу исследованных катализаторов, она не является решающим фактором, определяющим эффективность катализаторов при глубоком окислении пропана.

Для оценки среднего размера кристаллитов свежеприготовленных двойных перовскит-оксидных катализаторов использовали формулу Шеррера (уравнение (1)). Соответствующие значения представлены в табл. 1. Рассчитанные средние размеры варьировались в пределах от 18.7 до 19.8 нм. По сравнению со стехиометрическим катализатором небольшое увеличение значений наблюдалось у образцов с дефицитом катионов типа А. Однако этими различиями можно пренебречь [43].

Элементный состав свежеприготовленных образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) (табл. 1). У каждого образца полученные данные по составу образцов были близки к номинальным, что позволило провести достоверное исследование влияния дефицита катионов типа А на каталитические характеристики. В процессе синтеза возможно образование некоторых ненасы-

щенных катионов, что может объяснить это явление [47].

**Анализ методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье.** Характеристики свежеприготовленных катализаторов были определены методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Соответствующие спектры, полученные с целью изучения состояния поверхностных химических связей [48, 49], представлены на рис. 2. Сложность колебательных характеристик двойных перовскитных оксидов была ожидаемой, поскольку кристаллическая решетка состоит из двух отдельных октаэдрических блоков  $\text{MO}_6$  [50]. В ИК-спектрах всех исследованных образцов были обнаружены две ярко выраженные характерные полосы. Аналогичные спектрограммы типичны для структуры двойных перовскитов [51]. Вышеупомянутые полосы связаны с асимметричными  $F_{1u}$  (тройными вырожденными) валентными колебаниями октаэдрических фрагментов  $\text{VO}_6$ , а также с их деформационной модой [48, 50, 52]. Полоса, расположенная в точке  $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ , является результатом асимметричного растяжения октаэдрических структурных элементов  $\text{MnO}_6$ . При этом полоса, принадлежащая нижней энергетической области ( $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ ), образована деформационными модами соответствующих полиэдров [17, 44].

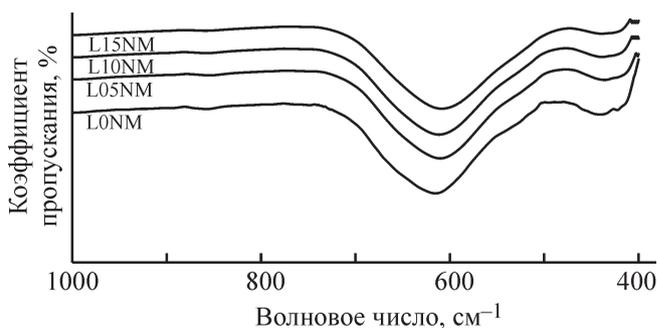


Рис. 2. FTIR-спектры катализаторов L0NM [12], L05NM, L10NM и L15NM.

Таблица 1. Кажущаяся энергия активации и структурно-текстурные параметры свежеприготовленных катализаторов

Образец	Размер кристаллитов, нм	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Реальное значение, %			Номинальное значение, %			$E$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
			La	Mn	Ni	La	Mn	Ni	
L0NM <sup>a</sup>	18.7	35.4	52.3	21.8	25.9	50.00	25.00	25.00	49.9
L05NM	19.2	37.1	51.8	22.1	26.1	49.36	25.32	25.32	47.4
L10NM	19.8	36.8	51.5	22.0	26.5	48.72	25.64	25.64	43.2
L15NM	19.0	24.1	50.9	22.4	26.7	48.06	25.97	25.97	87.0

<sup>a</sup> [12].

### Термопрограммируемая десорбция кислорода.

Результаты исследования термопрограммируемой десорбции предварительно поглощенного кислорода ( $O_2$ -TPD) представлены на рис. 3. Анализ кривых  $O_2$ -TPD показывает, что изменение характеристик десорбции  $O_2$  испытуемых образцов зависело от содержания La.

Последовательность десорбции адсорбируемых форм кислорода можно представить следующим образом:  $O_2$  (адсорб.)  $\rightarrow O_2^-$  (адсорб.)  $\rightarrow O^-$  (адсорб.)  $\rightarrow O^{2-}$  (решет.) [48, 53]. Предполагается, что область при температуре около  $100^\circ\text{C}$  связана с десорбцией физически адсорбируемых форм кислорода [54]. Однако, участие этих форм в реакции глубокого окисления пропана практически невозможно, поскольку температура их высвобождения ниже температуры начала каталитического горения. Формы кислорода, ответственные за активность горения, высвобождаются в диапазоне температур  $200\text{--}550^\circ\text{C}$ . Вышеупомянутые формы кислорода называются  $\alpha$ -кислородом (включают  $O_2^-$  и  $O^-$ ) и предположительно адсорбируются на поверхностных кислородных вакансиях [16]. Формы кислорода, десорбирующиеся при достаточно высоких температурах ( $>550^\circ\text{C}$ ), называются  $\beta$ -кислородом и обычно относятся к решеточному кислороду. Эта область десорбции может включать поверхностный и объемный решеточный кислород. Очевидно, что десорбция  $\beta$ -кислорода сопровождается уменьшением валентности ионов благородных металлов. Примечательно, что данные формы кислорода могут быть менее важны для каталитических характеристик, поскольку они высвобождаются при относительно высоких температурах [16, 55, 56].

Десорбция адсорбируемых форм кислорода продемонстрировала широкий пик в диапазоне от  $200$  до  $500^\circ\text{C}$  у всех исследованных образцов. У образцов L05NM и L10NM наблюдались более интенсивные пики по сравнению с катализатором L0NM.

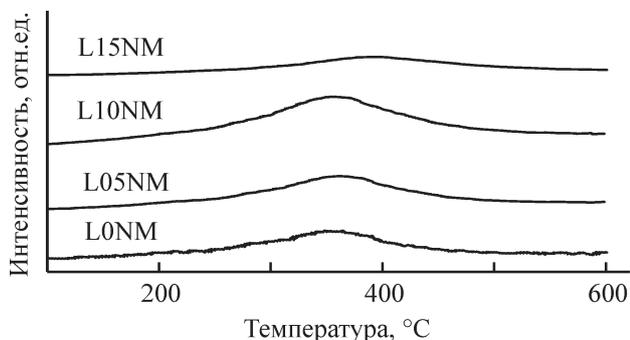


Рис. 3. Профили  $O_2$ -TPD катализаторов L0NM [12], L05NM, L10NM и L15NM.

Однако площадь пика, соответствующая катализатору L15NM, уменьшилась. Чем больше площадь пика, тем выше количество кислородных вакансий. Большее количество кислородных дефектов обычно связано с повышенной подвижностью и более высокой десорбцией форм кислорода. Следовательно, при определенном уровне дефицита катионов типа А переносимость кислорода существенно снижается. Таким образом, десорбцию адсорбируемых форм кислорода можно распределить следующим образом:  $L10NM > L05NM > L0NM > L15NM$ . Полученные кривые  $H_2$ -TPR, а также измерения каталитической активности согласуются с результатами исследования  $O_2$ -TPD.

### Окислительно-восстановительные свойства.

Как правило, окислительно-восстановительное поведение катализаторов исследуют методом  $H_2$ -TPR. Такие эксперименты обычно описывают подвижность и реакционную способность поверхностных и объемных форм кислорода в перовските [57]. При исследовании  $H_2$ -TPR ионы металлов высокой валентности восстанавливаются вместе с над- и внутрирешеточными формами кислорода [19]. В данной работе было проведено сравнение различий в способности свежеприготовленных катализаторов к восстановлению (рис. 4).

Обычно процесс  $H_2$ -TPR включает реакцию между формами кислорода и водородом, количество израсходованного водорода можно вычислить по площади пика.

Отметим, что  $La^{3+}$  трудно восстанавливается при температуре ниже  $1000^\circ\text{C}$ , поэтому полученные результаты связаны главным образом с восстановлением катионов типа В [55]. Сходство всех свежеприготовленных катализаторов позволило предположить, что дефицит катионов типа А не изменил внутреннюю структуру изучаемых двойных перовскитов, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа [46]. При темпера-

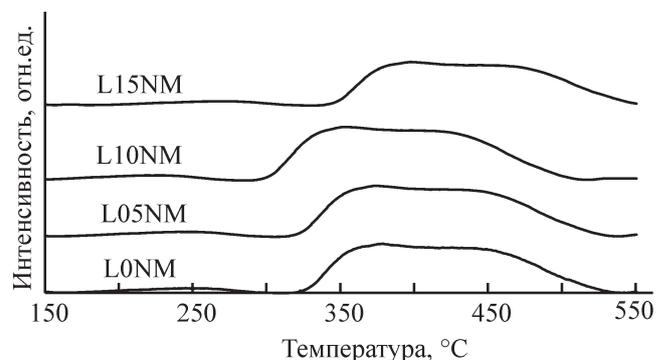


Рис. 4. Профили  $H_2$ -TPR катализаторов L0NM [12], L05NM, L10NM и L15NM.

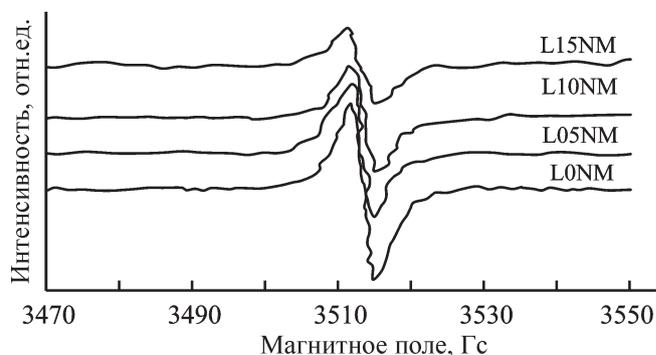
турах восстановления менее 300°C за потребление  $H_2$ , вероятно, ответственны нестехиометрический избыточный кислород или адсорбируемые формы поверхностного кислорода [36, 58, 59].

Нижняя температурная область кривой восстановления связана с восстановлением  $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$ , тогда как процесс  $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ , как и  $Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$ , происходит при более высоких температурах. Предполагается, что восстановление  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$  является преобладающей реакцией при температурах выше 600°C [12, 19, 60, 61].

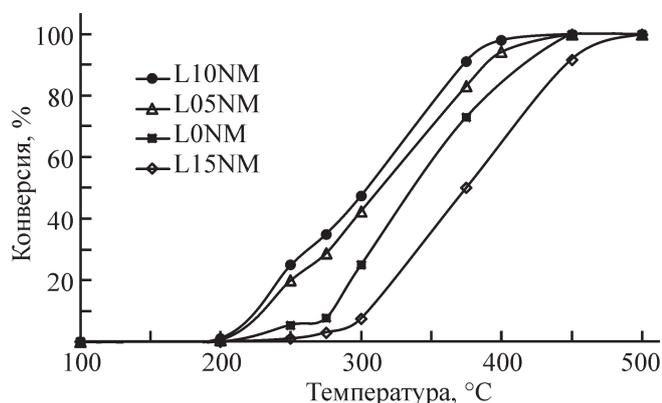
Согласно полученным кривым  $H_2$ -ТПР, наблюдается увеличение количества потребляемого водорода до достижения определенного содержания катионов типа А. Однако при более высокой степени дефицита катионов этого типа потребление  $H_2$  снижается. В случае использования катализатора L0NM поглощение  $H_2$  составило 2.0 ммоль/ $\Gamma_{кат}$ , как сообщалось нами ранее [12]. Суммарное поглощение водорода у катализаторов L05NM, L10NM и L15NM составило 2.09, 2.21 и 1.78 ммоль/ $\Gamma_{кат}$  соответственно. Среди изученных катализаторов образец L10NM продемонстрировал самый высокий уровень поглощения  $H_2$ . Более того, пики температуры восстановления закрепленных двойных перовскитных оксидов меняют положение и форму из-за изменений содержания катионов типа А. По сравнению с катализатором L0NM процессы восстановления в катализаторах L05NM и L10NM ускорялись, так как проявлялся сдвиг в сторону более низких температур восстановления. Несмотря на наименьший уровень поглощения  $H_2$ , катализатор L15NM восстанавливался с трудом, что проявлялось в более высоких температурах восстановления. Рассматривая активность катализаторов, можно видеть, что их каталитическая активность и способность к восстановлению идеально синхронизированы. Согласно имеющимся данным, более высокая каталитическая активность в реакциях горения ЛОС чаще всего связана с более низкими температурами восстановления. Это предполагает, что определенная степень дефицита катионов типа А может способствовать подвижности активных форм поверхностного кислорода, полезной для разложения органических материалов [17, 43, 62]. Индукция дефицита катионов типа А может изменить состояние поверхностных элементов, что, в свою очередь, увеличивает совокупность кислородных вакансий. Это может способствовать активации молекулярного кислорода и ускорить процесс разложения [63, 64]. С учетом корреляции между каталитической активностью и уровнем дефицита катионов типа А подтверждена решающая роль способности полученных перовскитов к восстановлению.

**Электронный парамагнитный резонанс.** Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (EPR), также известная как электронный спиновый резонанс (ESR), может использоваться для анализа соединений, характеризующихся наличием неспаренных электронов [64, 65]. Поскольку этот метод способен обнаруживать неспаренные электроны, захваченные в местах кислородных вакансий, он также применим для исследования таких вакансий и оценки их совокупности в приготовленных образцах [8, 16, 66]. Профили EPR свежеприготовленных образцов представлены на рис. 5. Характерный пик при  $g = 2.001$ , наблюдаемый у всех образцов, формируется неспаренным электроном, захваченным кислородной вакансией. Количество кислородных вакансий у образца L10NM было выше по сравнению с другими исследованными образцами. Обладая максимальной активностью среди исследованных образцов, этот катализатор иллюстрирует важность наличия совокупности кислородных вакансий при глубоком окислении пропана. Предполагается, что большее количество кислородных вакансий совпадает с усилением окислительно-восстановительных свойств [67]. Многие авторы проводили исследование EPR с целью подтверждения существования кислородных вакансий и/или сравнения их совокупности на поверхности катализаторов. Например, катализаторы  $LaCoO_3$ , обработанные кислотой, были подвергнуты EPR-тесту для двойной проверки наличия кислородных вакансий [68]. Установлено, что интенсивность кривой EPR, соответствующей наиболее активному катализатору, была наивысшей среди испытанных образцов.

**Исследование каталитической активности, стабильности и кинетики.** Активность катализаторов  $La_{2-x}CoMnO_6$  (где  $x = 0.0, 0.05, 0.10$  и  $0.15$ ), обозначенных L0NM, L05NM, L10NM и L15NM соответственно, исследовали в реакции глубокого окисления пропана. Зависимость конверсии пропа-

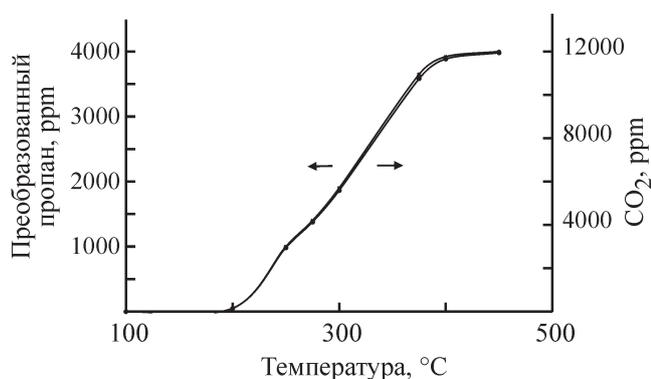


**Рис. 5.** Низкотемпературные EPR-спектры катализаторов L0NM, L05NM, L10NM и L15NM.



**Рис. 6.** Конверсия пропана при использовании катализаторов L0NM [12], L05NM, L10NM и L15NM.

на от температуры реакции представлена на рис. 6. Полное сжигание пропана проводили в диапазоне от комнатной температуры до 500°C. Увеличение скорости конверсии сопровождалось повышением температуры; процесс характеризовался S-образной кривой. В случае изменений катионов типа А у некоторых образцов эти кривые сместились в область более низких температур. Однако, при использовании катализатора L15NM сдвиг был направлен в область более высоких температур. Это означает, что дальнейшее увеличение дефицита катионов типа А не приведет к какому-либо результату. Основными продуктами реакции горения были вода и углекислый газ, испытанные катализаторы показали исключительную селективность в отношении полного сжигания пропана. Количество пропана, преобразуемого в процессе горения, а также количество образующегося углекислого газа (в ppm) представлены в зависимости от температуры реакции (рис. 7). В качестве типичного результата эксперимента приведена динамика образования CO<sub>2</sub> и потребления пропана при использовании образца L10NM. Количество



**Рис. 7.** Количество преобразованного пропана и образовавшегося CO<sub>2</sub>, в зависимости от температуры реакции, при использовании катализатора L10NM.

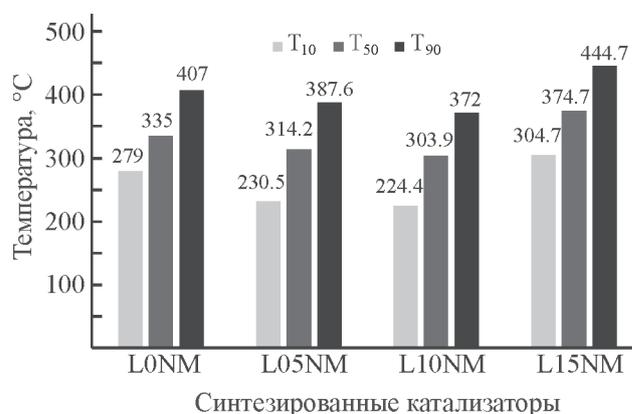
образовавшегося углекислого газа почти в три раза превысило количество прореагировавшего пропана. Во всех приготовленных образцах не было обнаружено таких побочных продуктов, как углеводороды. Баланс углерода был определен в пределах  $99.5 \pm 0.1\%$ .

В соответствии с кривыми, приведенными на рис. 6, степень преобразования пропана для различных катализаторов распределяется следующим образом:

$$L10NM > L05NM > L0NM > L15NM.$$

Температуры реакции, соответствующие 10, 50 и 90% конверсии пропана в CO<sub>2</sub>, обозначены как T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> и T<sub>90</sub> (рис. 8). Наименьшее значение T<sub>10</sub> было определено для L10NM, который оказался наиболее активным катализатором среди исследованных. Для этого образца значение T<sub>90</sub> было ниже на ~35°C по сравнению с катализатором без дефицита (L0NM). Однако у образца L15NM, характеризующегося наибольшим уровнем дефицита, значение T<sub>90</sub> превышало значение L0NM на 41°C. Поэтому можно ожидать, что максимальная активность каталитического горения пропана должна наблюдаться при оптимальном уровне дефицита катионов типа А в двойных перовскитных оксидах. Таким образом, этот простой подход может быть полезен для разработки перовскитных катализаторов, используемых для экологически чистых процессов уничтожения ЛОС.

Долговечность имеет большое значение при практическом применении катализаторов [69]. Кроме того, чем выше устойчивость катализатора к водяному пару, тем выше его эффективность в снижении выбросов ЛОС. Более того, изучение влияния присутствия CO<sub>2</sub> на эффективность катализаторов при сжигании ЛОС может помочь найти надежный катализатор для практического использования. Повышенное воздействие катализатора на реакцион-

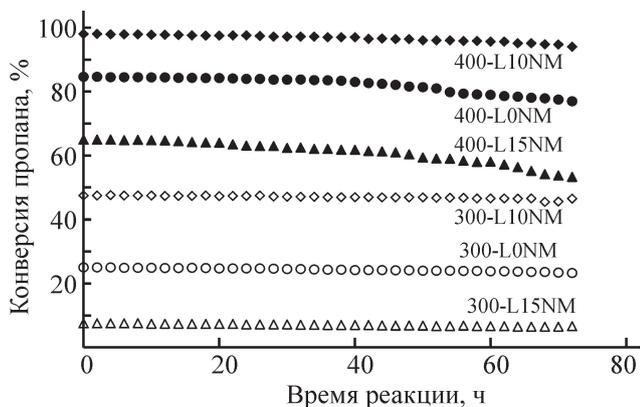


**Рис. 8.** T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> и T<sub>90</sub> катализаторов L0NM [12], L05NM, L10NM и L15NM.

ную смесь приводит к спеканию катализатора и/или образованию кокса на его поверхности с последующим снижением его активности.

В данном исследовании в проточном реакторе было проведено испытание катализаторов L0NM, L10NM и L15NM на долговечность в течение 72 ч. Для изучения влияния температуры реакции на долговечность катализаторов были выбраны две температуры: 300 и 400°C. Динамика конверсии пропана для исследуемых катализаторов представлена на рис. 9. И хотя снижение активности наблюдалось у всех образцов при испытанных температурах реакции, катализатор L10NM показал наименьшее снижение конверсии пропана. Однако при более высоких температурах все катализаторы продемонстрировали явно выраженное снижение активности. При 300°C потеря активности достигала 7, 2 и 12% для катализаторов L0NM, L10NM и L15NM, а при 400°C эти потери составили 9, 4 и 18% соответственно. Таким образом, при определенном уровне дефицита катионов типа А можно ожидать, что высокоактивный катализатор будет демонстрировать гораздо меньшее снижение активности в реакции горения. Однако при более высоких уровнях дефицита катионов типа А ожидается снижение каталитической эффективности, как это было показано для образца L15NM.

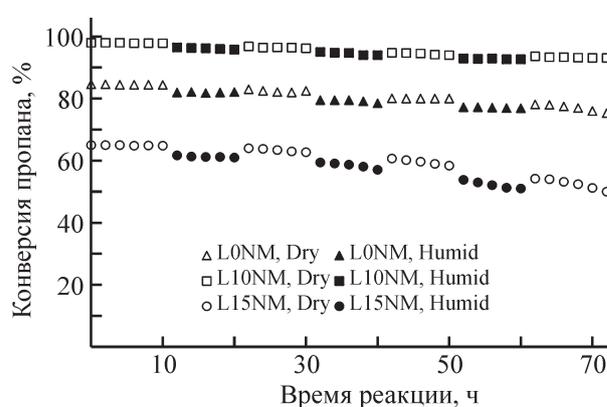
В реальных условиях присутствие в газообразных продуктах сгорания водяного пара может отрицательно повлиять на характеристики используемого катализатора. Это определяет необходимость определения устойчивости исследуемых образцов к водяному пару. Было изучено влияние воздействия водяного пара при температуре 400°C на катализаторы L0NM, L10NM и L15NM в течение 72 ч. Катализаторы последовательно подвергали воздействию сухого сырья и сырья, содержащего водяной пар.



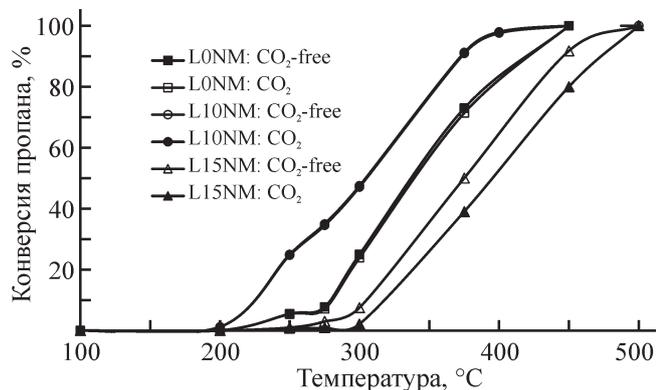
**Рис. 9.** Испытания катализаторов L0NM, L10NM и L15NM на долговечность при температуре 300 и 400°C.

По прошествии 10 ч от начала реакции в реактор подавали сырье, содержащее водяной пар (5 об. %) в течение последующих 10 ч. Результаты эксперимента представлены на рис. 10. Падение активности наблюдалось после начала введения водяного пара. Активность катализатора восстанавливалась при прекращении подачи пара, однако была несколько ниже. Через 72 ч падение степени конверсии пропана составило 11, 5 и 23% для катализаторов L0NM, L10NM и L15NM соответственно. Таким образом, лучший из исследуемых образцов (L10NM) обладал хорошей устойчивостью при каталитическом сжигании пропана в присутствии водяного пара. В то же время, более высокий дефицит катионов типа А может привести к снижению устойчивости к влаге. Сообщалось об отрицательном влиянии водяного пара на эффективность катализаторов снижения выбросов ЛОС, а именно о снижении степени конверсии в его присутствии [11, 21, 70]. Основной причиной такого снижения каталитической активности считают конкурентную адсорбцию молекул H<sub>2</sub>O и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (а также O<sub>2</sub>) на поверхности катализатора. Предполагается, что адсорбция молекул воды катализатором приводит к уменьшению числа активных центров на его поверхности.

Для изучения влияния углекислого газа активность свежеприготовленных образцов катализаторов L0NM, L10NM и L15NM (рис. 11) была исследована в присутствии 5 об. % CO<sub>2</sub>. Кривые преобразования пропана для образцов L0NM и L10NM были практически аналогичны результатам, полученным в соответствующих условиях без CO<sub>2</sub>. Этот факт подтверждает, что данные катализаторы достаточно толерантны к присутствию CO<sub>2</sub>. Однако у катализатора L15NM наблюдалось существенное изменение активности, вызванное CO<sub>2</sub>: значения T<sub>10</sub>, T<sub>50</sub> и T<sub>90</sub>, рассчитанные в присутствии CO<sub>2</sub>, составили



**Рис. 10.** Воздействие паров воды на степень превращения пропана на катализаторах L0NM, L10NM и L15NM.



**Рис. 11.** Активность катализаторов L0NM, L10NM и L15NM в реакции превращения пропана в присутствии  $\text{CO}_2$ .

318.5, 395.5 и 473.6°C соответственно. Сдвиг этих конкретных температур указывает на то, что более высокие уровни дефицита катионов типа А отрицательно влияют на устойчивость к  $\text{CO}_2$  исследуемых двойных перовскитов в реакции полного сжигания пропана.

Кинетика каталитического снижения выбросов ЛОС была подробно изучена ранее [28, 38, 46, 48, 71, 72]. В данном исследовании использовалась простая степенная модель, в которой предполагалось, что взаимодействие между продуктами реакции незначительно. Кроме того, учитывая, что кислород присутствует в реакционной среде в большом избытке и его концентрация в ходе реакции горения остается практически неизменной, для определения кажущейся энергии активации  $E_a$  (кДж/моль) каталитического окисления использовалась простая кинетика первого порядка  $-r_{\text{C}_3\text{H}_8} = kC_{\text{C}_3\text{H}_8}$ . Зависимость степени конверсии пропана от температуры реакции можно получить из уравнения для проточного реактора идеального смешения:

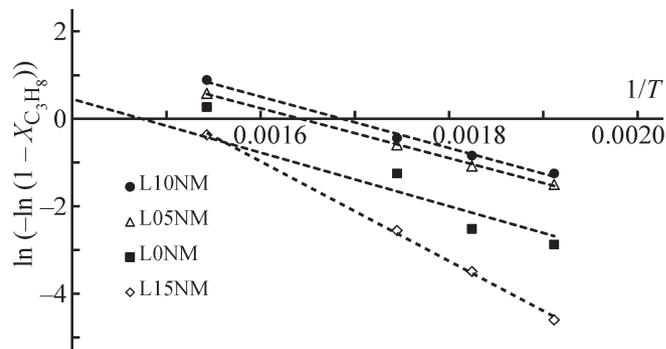
$$FdX_{\text{C}_3\text{H}_8} = (-r_{\text{C}_3\text{H}_8})dw, \quad (3)$$

где  $F$  — молярный расход ЛОС (моль·с<sup>-1</sup>);  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$  — степень преобразования ЛОС;  $w$  — масса исследуемого катализатора (кг).

Учитывая применимость уравнения Аррениуса, связь между скоростью преобразования ЛОС и температурой реакции может быть получена путем подстановки кинетических параметров реакции первого порядка в уравнение (3):

$$\ln(-\ln(1 - X_{\text{C}_3\text{H}_8})) = -\frac{E_a}{RT} + \ln A, \quad (4)$$

где  $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$  — степень преобразования пропана;  $E_a$  — кажущаяся энергия активации, кДж·моль<sup>-1</sup>;



**Рис. 12.** Графики Аррениуса для каталитического горения пропана при использовании L0NM [12], L05NM, L10NM и L15NM.

$R$  — универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $T$  — температура реакции, К.

Кажущуюся энергию активации получали путем вычисления наклона кривой линейной регрессии, построенной для соответствующего образца (табл. 1). Зависимость между  $\ln(-\ln(1 - X_{\text{C}_3\text{H}_8}))$  и  $1/T$ , а также кривые регрессии для образцов L0NM, L05NM, L10NM и L15NM показаны на рис. 12. Полученные значения  $E_a$  позволяют предположить, что дефицит катионов типа А способствует изменению кажущейся энергии активации. Вышеупомянутые значения  $E_a$  для исследованных катализаторов предполагаются следующим образом:

$$L10NM > L05NM > L0NM > L15NM.$$

Это распределение соответствует активности исследованных катализаторов в реакции горения пропана. Наименьшее значение кажущейся энергии активации принадлежит катализатору L10NM, а это означает, что определенный дефицит катиона типа А может способствовать повышению каталитической активности в окислении пропана. Предполагается, что активность катализатора с меньшей кажущейся энергией активации способна превосходить другие в реакции окисления пропана [73]. Значения  $E_a$ , указанные для глубокого каталитического окисления пропана, обычно варьируются от 50 до 100 кДж·моль<sup>-1</sup>. Таким образом, полученные расчетные значения сопоставимы со значениями кажущейся энергии активации, упоминаемыми в других исследованиях [15, 72, 74, 75].

Каталитические характеристики двойных перовскит-оксидных катализаторов при глубоком окислении пропана можно легко улучшить путем регулирования дефицита катионов типа А. В то же время ненадлежащий уровень дефицита катионов типа А может привести к ухудшению характеристик катализатора.

## ВЫВОДЫ

Проведен синтез двойных перовскитных оксидов с дефицитом катионов типа А методом золь-гель синтеза с последующим сжиганием. Каталитические характеристики этих соединений исследованы в реакции глубокого окисления пропана. Среди всех катализаторов образец L10NM показал наибольшую каталитическую эффективность, а его температура реакции, соответствующая 90% конверсии пропана,  $T_{90}$  была на 35°C ниже, чем у катализатора L0NM. Кроме того, этот катализатор продемонстрировал значительную устойчивость к содержанию в сырье водяного пара и  $\text{CO}_2$ . Результаты исследований  $\text{H}_2$ -TPR,  $\text{O}_2$ -TPD и EPR позволяют заключить, что определенные значения дефицита катионов типа А могут снижать способность катализатора к восстановлению, подвижность кислорода и совокупность кислородных вакансий. В таких условиях разрыв связей С–Н и распад промежуточных продуктов реакции замедляются.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в этой статье.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Мы благодарим Махшахрский филиал Исламского университета Азад (Mahshahr Branch, Islamic Azad University) за финансовую поддержку.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Froud Moradkhani*

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-4658-3763>

*Amirhossein Shahbazi Kootenaei*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2293-5478>

*Sarah Maghsoodi*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1605-0104>

*Masoomeh Mirzaei*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5567-0621>

*Alireza Azimi*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5263-5495>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. P. 4471–4568. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408>
2. Tomatis M., Xu H.-H., He J., Zhang X.-D. Recent development of catalysts for removal of volatile organic compounds in flue gas by combustion: A review // *J. Chem.* 2016. ID 8324826. <https://doi.org/10.1155/2016/8324826>
3. Zhang Z., Jiang Z., Shangguan W. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review // *Catal. Today.* 2016. V. 264. P. 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.040>
4. Kamal M. S., Razzak S. A., Hossain M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) — A review // *Atmos. Environ.* 2016. V. 140. P. 117–134. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031>
5. Liu W., Yang S., Zhang Q., He T., Luo Y., Tao J., Wu D., Peng H. Insights into flower-like  $\text{Al}_2\text{O}_3$  spheres with rich unsaturated pentacoordinate  $\text{Al}^{3+}$  sites stabilizing Ru-CeO<sub>x</sub> for propane total oxidation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 292. ID 120171. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120171>
6. Zang M., Zhao C., Wang Y., Chen S. A review of recent advances in catalytic combustion of VOCs on perovskite-type catalysts // *J. Saudi Chem. Soc.* 2019. V. 23. P. 645–654. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.01.004>
7. Guo Y., Wen M., Li G., An T. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 281. ID 119447. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119447>
8. Wu M., Sun J., Xiang W., Chen S. Defect engineering in heterogeneous catalytic oxidation catalysts for air pollution elimination: A review of recent progress and strategies // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. ID 108734. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108734>
9. Li X., Niu Y., Su H., Qi Y. Simple thermocatalytic oxidation degradation of VOCs // *Catal. Lett.* 2022. V. 152. P. 1801–1818. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03770-x>
10. Ojala S., Pitkääho S., Laitinen T., Niskala Koivikko N., Brahmī R., Gaálová J., Matejova L., Kucherov A., Päivärinta S., Hirschmann C., Nevanperä T., Riihimäki M., Pirilä M., Keiski R. L. Catalysis in VOC abatement // *Top Catal.* 2011. V. 54. ID 1224. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9747-1>
11. Li G., Li N., Sun Y., Qu Y., Jiang Z., Zhao Z., Zhang Z., Cheng J., Hao Z. Efficient defect engineering in Co-Mn binary oxides for low-temperature propane oxidation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 282. ID 119512. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119512>
12. Roozbahani H., Maghsoodi S., Raei B., Kootenaei A. S., Azizi Z. Effects of catalyst preparation methods on the performance of  $\text{La}_2\text{MMnO}_6$  (M = Co, Ni) double perovskites in catalytic combustion of propane // *Korean J. Chem. Eng.* 2022. V. 39. P. 586–595. <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0930-1>
13. Liotta L. F. Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals // *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. V. 100. P. 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.023>

14. *Takeguchi T., Aoyama S., Ueda J., Kikuchi R., Eguchi K.* Catalytic combustion of volatile organic compounds on supported precious metal catalysts // *Top Catal.* 2003. V. 23. P. 159–162. <https://doi.org/10.1023/A:1024888724146>
15. *Lin D., Li W., Feng X., Chen Y., Tao X., Luo Y., Xia X., Huang B., Qian Q., Chen Q.* Boosting low temperature propane oxidation on bamboo-mediated biosynthesis of  $\text{LaCoO}_3$  via the optimized chelating effect // *Mol. Catal.* 2021. V. 499. ID 111315. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111315>
16. *Wu M., Li H., Ma S., Chen S., Xiang W.* Boosting the surface oxygen activity for high performance Iron-based perovskite oxide // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 795. ID 148904. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148904>
17. *Tasca J. E., Lavat A. E., González M. G.* Double perovskites  $\text{La}_2\text{MMnO}_6$  as catalyst for propane combustion // *J. Asian Ceram. Soc.* 2017. V. 5. P. 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.jascers.2017.02.004>
18. *Shadegan H. R., Maghsoodi S., Ghanavati B., Kootenaee A. S., Azimi A.* Catalytic combustion of methane over  $\text{La}_2\text{BCoO}_6$  perovskites containing Ni, Cu and Fe: Impact of B-sites on oxygen species and catalytic activity // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2020. V. 131. P. 737–752. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01871-z>
19. *Maghsoodi S., Towfighi J., Khodadadi A., Mortazavi Y.* The effects of excess manganese in nano-size lanthanum manganite perovskite on enhancement of trichloroethylene oxidation activity // *J. Chem. Eng.* 2013. V. 215–216. P. 827–837. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.005>
20. *Shadegan H. R., Maghsoodi S., Ghanavati B., Kootenaee A. S., Azimi A.* Effects of strontium and copper substitution on the catalytic performance of  $\text{LaCoO}_3$  in the combustion of methane: an optimization study // *Iran. J. Catal.* 2021. V. 11. P. 137–147.
21. *Hu Z., Qiu S., You Y., Guo Y., Guo Y., Wang L., Zhan W., Lu G.* Hydrothermal synthesis of  $\text{NiCeO}_x$  nanosheets and its application to the total oxidation of propane // *Appl. Catal. B: Environ.* 2018. V. 225. P. 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.068>
22. *Cheng L., Liu Z., Yuan S., Wei M., Hu X., Zhang B., Jiang Y.* Sol-gel citrate procedure to synthesize  $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts with enhanced activity for propane catalytic combustion // *Chem. Pap.* 2020. V. 74. P. 1449–1457. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00994-5>
23. *Shao Y., Wang X.-F., Ao M., Gong C.-R., Fan G.-L., Chen H.-F.* Supported  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  perovskite catalysts: preparation, characterization and catalytic performance in methane combustion // *Front. Mater. Sci.* 2012. V. 6. P. 304–310. <https://doi.org/10.1007/s11706-012-0179-z>
24. *Dai L., Lu X.-B., Chu G.-H., He C.-H., Zhan W.-C., Zhou G.-J.* Surface tuning of  $\text{LaCoO}_3$  perovskite by acid etching to enhance its catalytic performance // *Rare Met.* 2021. V. 40. P. 555–562. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01360-w>
25. *Zhou B., Ke Q., Wen M., Ying T., Cui G., Zhou Y., Gu Z., Lu H.* Catalytic combustion of toluene on  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts with  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  as coatings // *J. Rare Earths.* 2023. V. 41. N 8. P. 1171–1178. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.05.007>
26. *Hu R., Bai Y., Du H., Zhang H., Du Y., Zhang J., Zhou Q.* Surface structure and catalytic performance of Sr-doped  $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$  double perovskite catalysts for methane combustion // *J. Rare Earths.* 2015. V. 33. P. 1284–1292. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60558-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60558-5)
27. *Moiseev I. I., Loktev A. S., Shlyakhtin O. A., Mazo G. N., Dedov A. G.* New approaches to the design of nickel, cobalt, and nickel-cobalt catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // *Pet. Chem.* 2019. V. 59. P. S1–S20. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130115>
28. *Yang L., Li Y., Sun Y., Wang W., Shao Z.* Perovskite oxides in catalytic combustion of volatile organic compounds: Recent advances and future prospects // *Energy Environ. Mater.* 2022. V. 5. P. 751–776. <https://doi.org/10.1002/eem2.12256>
29. *Zhu J., Li H., Zhong L., Xiao P., Xu X., Yang X., Zhao Z., Li J.* Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 2917–2940. <https://doi.org/10.1021/cs500606g>
30. *Yang Q., Liu G., Liu Y.* Perovskite-type oxides as the catalyst precursors for preparing supported metallic nanocatalysts: A review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 1–17. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03251>
31. *Labhasetwar N., Saravanan G., Kumar Megarajan S., Manwar N., Khobragade R., Doggali P., Grasset F.* Perovskite-type catalytic materials for environmental applications // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2015. V. 16. ID 036002. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/036002>
32. *Li H., Yu J., Gong Y., Lin N., Yang Q., Zhang X., Wang Y.* Perovskite catalysts with different dimensionalities for environmental and energy applications: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 307. ID 122716. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122716>
33. *Liu R., Wu H., Shi J., Xu X., Zhao D., Ng Y.H., Zhang M., Liu S., Ding H.* Recent progress on catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. P. 6945–6991. <https://doi.org/10.1039/D2CY01181F>
34. *Vasala S., Karppinen M.*  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  perovskites: A review // *Prog. Solid State Chem.* 2015. V. 43. P. 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001>
35. *Falcón H., Barbero J. A., Araujo G., Casais M. T., Martínez-Lope M. J., Alonso J. A., Fierro J. L. G.* Double perovskite oxides  $\text{A}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  (A = Ca, Sr and Ba) as catalysts for methane combustion // *Appl. Catal. B: Environ.* 2004. V. 53. P. 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.05.004>
36. *Pan K. L., Pan G. T., Chong S., Chang M. B.* Removal of VOCs from gas streams with double perovskite-type catalysts // *J. Environ. Sci.* 2018. V. 69. P. 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.10.012>

37. *Hu R., Ding R., Chen J., Hu J., Zhang Y.* Preparation and catalytic activities of the novel double perovskite-type oxide  $\text{La}_2\text{CuNiO}_6$  for methane combustion // *Catal. Commun.* 2012. V. 21. P. 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.01.008>
38. *Gao X., Jin Z., Hu R., Hu J., Bai Y., Wang P., Zhang J., Zhao C.* Double perovskite anti-supported rare earth oxide catalyst  $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{CoFeO}_6$  for efficient ventilation air methane combustion // *J. Rare Earths.* 2021. V. 39. P. 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.07.022>
39. *Bangwal A. S., Jha P. K., Chauhan M., Singh S., Sinha A. S. K., Jha P. A., Singh P.* Compositional effect on oxygen reduction reaction in Pr excess double perovskite  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$  cathode materials // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2020. V. 45. P. 23378–23390. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.087>
40. *Xu X., Zhong Y., Shao Z.* Double perovskites in catalysis, electrocatalysis, and photo(electro)catalysis // *Trends in Chemistry.* 2019. V. 1. P. 410–424. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.006>
41. *Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Stöver D., Ahmad-Khanlou A.* Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes // *Solid State Ionics.* 2000. V. 138. P. 79–90. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00770-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00770-0)
42. *Watanabe R., Tsujioka M., Fukuhara C.* Performance of non-stoichiometric perovskite catalyst ( $\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ , A: La, Pr, Nd) for dehydrogenation of propane under steam condition // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. P. 2458–2467. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1876-5>
43. *Zhao A., Ren Y., Wang H., Qu Z.* Enhancement of toluene oxidation performance over  $\text{La}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  perovskite by lanthanum non-stoichiometry // *J. Environ. Sci.* 2023. V. 127. P. 811–823. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.06.042>
44. *Liu F., Li Z., Ma H., Gao Z.* Surface composition and catalytic activity of La-Fe mixed oxides for methane oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 351. P. 709–714. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.189>
45. *Schön A., Dujardin C., Dacquain J.-P., Granger P.* Enhancing catalytic activity of perovskite-based catalysts in three-way catalysis by surface composition optimization // *Catal. Today.* 2015. V. 258. P. 543–548. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.11.002>
46. *Wu M., Chen S., Xiang W.* Oxygen vacancy induced performance enhancement of toluene catalytic oxidation using  $\text{LaFeO}_3$  perovskite oxides // *J. Chem. Eng.* 2020. V. 387. ID 124101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124101>
47. *Wu Y., Chu B., Zhang M., Yi Y., Dong L., Fan M., Jin G., Zhang L., Li B.* Influence of calcination temperature on the catalytic properties of  $\text{LaCu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_3$  catalysts in  $\text{NO}_x$  reduction // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 481. P. 1277–1286. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.263>
48. *Feng C., Gao Q., Xiong G., Chen Y., Pan Y., Fei Z., Li Y., Lu Y., Liu C., Liu Y.* Defect engineering technique for the fabrication of  $\text{LaCoO}_3$  perovskite catalyst via urea treatment for total oxidation of propane // *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 304. ID 121005. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.121005>
49. *Parvizi N., Rahemi N., Allahyari S., Tasbihi M.* Plasma-catalytic degradation of BTX over ternary perovskite-type  $\text{La}_{1-x}(\text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$  nanocatalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 84. P. 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.031>
50. *Lavat A. E., Baran E. J.* IR-spectroscopic characterization of  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$  perovskites // *Vib. Spectrosc.* 2003. V. 32. P. 167–174. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(03\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(03)00059-6)
51. *Baran E. J.* Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials // *Catal. Today.* 1990. V. 8. P. 133–151. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87015-U](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87015-U)
52. *de Azevedo Filho J. B., Souza R. F., Queiroz J. C. A., Costa T. H. C., Sena C. P. S., Fonseca S. G. C., da Silva A. O., Oliveira J. B. L.* Theoretical and experimental investigation of the structural and magnetic properties of  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 527. ID 167770. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167770>
53. *Zhu W., Chen X., Li C., Liu Z., Liang C.* Manipulating morphology and surface engineering of spinel cobalt oxides to attain high catalytic performance for propane oxidation // *J. Catal.* 2021. V. 396. P. 179–191. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.02.014>
54. *Merino N. A., Barbero B. P., Grange P., Cadús L. E.*  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane // *J. Catal.* 2005. V. 231. P. 232–244. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.003>
55. *Hernández W. Y., Tsampas M. N., Zhao C., Boreave A., Bosselet F., Vernoux P.* La/Sr-based perovskites as soot oxidation catalysts for gasoline particulate filters // *Catal. Today.* 2015. V. 258. P. 525–534. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.021>
56. *Spinicci R., Tofanari A., Delmastro A., Mazza D., Ronchetti S.* Catalytic properties of stoichiometric and non-stoichiometric  $\text{LaFeO}_3$  perovskite for total oxidation of methane // *Mater. Chem. Phys.* 2002. V. 76. P. 20–25. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00498-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00498-9)
57. *Wu Y., Ni X., Beaurain A., Dujardin C., Granger P.* Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts: Consequences on surface properties and on catalytic performances in the decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  from nitric acid plants // *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. V. 125. P. 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.033>
58. *Machocki A., Ioannides T., Stasinska B., Gac W., Avgouropoulos G., Delimaris D., Grzegorzczak W., Pasieczna S.* Manganese–lanthanum oxides modified with silver for the catalytic combustion of methane // *J. Catal.* 2004. V. 227. P. 282–296. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.07.022>
59. *Liu Y., Dai H., Deng J., Du Y., Li X., Zhao Z., Wang Y., Gao B., Yang H., Guo G.* In situ poly(methyl methacrylate)-templating generation and excellent catalytic performance of  $\text{MnO}_x/3\text{DOM LaMnO}_3$  for the

- combustion of toluene and methanol // *Appl. Catal. B: Environ.* 2013. V. 140–141. P. 493–505. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.051>
60. Lima S. M., Assaf J. M., Peña M. A., Fierro J. L. G. Structural features of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  mixed oxides and performance for the dry reforming of methane // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 311. P. 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.010>
61. Yang E.-H., Moon D. J. Synthesis of  $\text{LaNiO}_3$  perovskite using an EDTA-cellulose method and comparison with the conventional Pechini method: Application to steam  $\text{CO}_2$  reforming of methane // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 112885–112898. <https://doi.org/10.1039/C6RA22945J>
62. Yang P., Yang S., Shi Z., Meng Z., Zhou R. Deep oxidation of chlorinated VOCs over  $\text{CeO}_2$ -based transition metal mixed oxide catalysts // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 162. P. 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.048>
63. Xiao Y., Zhu W., Cai G., Chen M., Zheng Y., Zhong F., Jiang L. Effects of A-site non-stoichiometry in  $\text{Y}_x\text{InO}_{3+\delta}$  on the catalytic performance during methane combustion // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 30418–30428. <https://doi.org/10.1039/C7CP06345H>
64. Williams O. C., Sievers C. Active oxygen species in heterogeneously catalyzed oxidation reactions // *Appl. Catal. A: Gen.* 2021. V. 614. ID 118057. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118057>
65. Wang Y., Wu J., Wang G., Yang D., Ishihara T., Guo L. Oxygen vacancy engineering in Fe doped akhtenskite-type  $\text{MnO}_2$  for low-temperature toluene oxidation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 285. ID 119873. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119873>
66. Yang J., Hu S., Shi L., Hoang S., Yang W., Fang Y., Liang Z., Pan C., Zhu Y., Li L., Wu J., Hu J., Guo Y. Oxygen vacancies and Lewis acid sites synergistically promoted catalytic methane combustion over perovskite oxides // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. P. 9243–9254. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00511>
67. Yang J., Hu S., Fang Y., Hoang S., Li L., Yang W., Liang Z., Wu J., Hu J., Xiao W., Pan C., Luo Z., Ding J., Zhang L., Guo Y. Oxygen vacancy promoted  $\text{O}_2$  activation over perovskite oxide for low-temperature CO oxidation // *ACS Catal.* 2019. V. 9. P. 9751–9763. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02408>
68. Cho J., Kim M., Yang I., Park K., Rhee C., Park H., Jung J. Oxygen vacancy engineering for tuning catalytic activity of  $\text{LaCoO}_3$  perovskite // *J. Rare Earths.* 2024. V. 42. N 3. P. 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.01.002>
69. Varzaneh A. Z., Towfighi J., Moghaddam M. S. Synthesis of zirconium modified hierarchical SAPO-34 catalysts using carbon nanotube template for conversion of methanol to light olefins // *Pet. Chem.* 2020. V. 1. 60. P. 204–211. <https://doi.org/10.1134/S0965544120020097>
70. Zhu W., Chen X., Liu Z., Liang C. Insight into the effect of cobalt substitution on the catalytic performance of  $\text{LaMnO}_3$  perovskites for total oxidation of propane // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 14646–14657. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03084>
71. Miranda B., Díaz E., Ordóñez S., Vega A., Díez F. V. Oxidation of trichloroethene over metal oxide catalysts: Kinetic studies and correlation with adsorption properties // *Chemosphere.* 2007. V. 66. P. 1706–1715. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.016>
72. Chai G., Zhang W., Liotta L. F., Li M., Guo Y., Giroir-Fendler A. Total oxidation of propane over  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -based catalysts: Elucidating the influence of Zr dopant // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 298. ID 120606. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120606>
73. Jian Y., Tian M., He C., Xiong J., Jiang Z., Jin H., Zheng L., Albilali R., Shi J.-W. Efficient propane low-temperature destruction by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crystal facets engineering: Unveiling the decisive role of lattice and oxygen defects and surface acid-base pairs // *Appl. Catal. B: Environ.* 2021. V. 283. ID 119657. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119657>
74. Liu Z., Cheng L., Zeng J., Hu X., Zhangxue S., Yuan S., Bo Q., Zhang B., Jiang Y. Synthesis, characterization and catalytic performance of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  towards propane combustion: Effects of small molecular carboxylic acids // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 292. ID 121712. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121712>
75. Wu S., Liu H., Huang Z., Xu H., Shen W.  $\text{Mn}_1\text{Zr}_x\text{O}_y$  mixed oxides with abundant oxygen vacancies for propane catalytic oxidation: Insights into the contribution of Zr doping // *J. Chem. Eng.* 2023. V. 452. ID 139341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139341>