

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## Pt 负载复合氧化物催化剂的 CO 催化发光性能

BULGAN G. 宗瑞隆 梁淑惠 姚文清 朱永法\*

(清华大学化学系, 北京 100084)

**摘要:** 采用非晶态络合法制备了  $\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  钙钛矿催化剂, 并利用固定化溶胶工艺合成了 Pt 纳米粒子负载的  $\text{Pt/La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$  和  $\text{Pt/LaCoO}_3$  复合催化剂. 通过透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段对催化剂的微观结构、形貌及 Pt 的价态进行了研究; 考察了催化剂的 CO 催化氧化发光性能. 结果表明, 若  $\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$  催化剂表面上负载的 Pt 纳米颗粒形成团聚, 则在其 CO 催化氧化发光谱中出现发光峰分裂的现象, 而在 Pt 纳米颗粒分散较好的  $\text{Pt/LaCoO}_3$  体系中却没有出现这一情况. 因此可以利用 CO 催化发光谱来初步判断贵金属纳米颗粒在载体表面的分散状态.

**关键词:** Pt 纳米粒子; 催化发光; 负载; 固定化溶胶法

**中图分类号:** O643; O644

## CO Cataluminescence Property of Platinum Supported Composite Oxide Catalysts

BULGAN G. ZONG Rui-Long LIANG Shu-Hui YAO Wen-Qing ZHU Yong-Fa\*

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

**Abstract:**  $\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$  and  $\text{LaCoO}_3$  catalysts were synthesized by amorphous complexing method. Platinum nanoparticles supported by these composite oxide catalysts were prepared by using colloid deposition process. The structure, morphology, and Pt valence of the catalysts were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); and the cataluminescence (CTL) response of CO over the catalysts was investigated. Because of the agglomeration of Pt nanoparticles at the surface of  $\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$  catalyst, its cataluminescence spectra displayed a peak splitting, but the  $\text{Pt/LaCoO}_3$  system, where Pt nanoparticles dispersed well at its surface, did not exhibit the phenomenon. We can use the cataluminescence spectra of CO to determine the dispersed state of noble metal nanoparticles at the surface of supports.

**Key Words:** Pt nanoparticles; Cataluminescence; Support; Colloid deposition method

由于贵金属纳米颗粒的优异性能, 贵金属纳米颗粒催化剂, 特别是具有较高催化性能的负载型贵金属纳米催化剂的研究, 已成为近两年来催化剂研究中的一个热点领域<sup>[1-4]</sup>. 对于贵金属催化剂来说, 贵金属纳米颗粒的结构、尺寸、形状及其在载体上的分散状态, 对于揭示催化剂高性能的原因, 制备高催化活性的催化剂具有极为重要的作用. 除了常规的结构、形貌等测试手段, 催化剂最终的性能测试还必须

利用模拟实际情况下的性能评价方法, 而传统的评价方法由于耗时较长, 使得催化剂的筛选效率较低.

气体在固体催化剂表面的催化氧化过程中可能产生催化发光(CTL)现象<sup>[5]</sup>, 利用这一原理已经设计出了基于纳米催化材料的, 具有高选择性的乙醇、乙醛、氨、硫化氢等化学发光型传感器<sup>[6-9]</sup>. 目前, 催化发光领域的研究, 主要集中在合成具有较高催化发光性能的纳米材料, 并把这些材料应用于传感器的

Received: April 28, 2008; Revised: May 30, 2008; Published on Web: July 4, 2008.

\*Corresponding author. Email: zhuyf@tsinghua.edu.cn; Tel: +8610-62787601.

国家重点基础研究发展规划项目(2007CB613303)资助

制备<sup>[10-12]</sup>, 而对其催化反应和发光性能间关系的研究则相对较少. 最近, 对于催化剂催化发光性能的研究发现, 催化剂的催化发光性能与催化剂的催化性能具有很好的相关性, 因此可以利用催化发光性能作为催化剂研究中的初步筛选工具, 从而提高催化剂研究的效率<sup>[13,14]</sup>. 本文以氧化还原和氧化反应性能较好的  $\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$ <sup>[15]</sup> 和  $\text{LaCoO}_3$  复合氧化物为载体, 在负载 Pt 纳米颗粒后, 考察了 Pt 纳米颗粒在载体上的状态及其与 CO 催化氧化发光性能的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

$\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$  和  $\text{LaCoO}_3$  催化剂的制备过程如下: 按照催化剂的化学计量比, 首先配制分析纯的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  混合溶液. 在搅拌下, 加入过量  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 KOH 溶液, 形成氢氧化物的新鲜沉淀, 将沉淀离心、洗涤至中性. 然后, 加入化学计量的二乙三胺五乙酸 ( $\text{H}_5\text{DTPA}$ ) 络合剂, 以及去离子水混合, 电热搅拌使沉淀完全溶解, 得到透明的络合物水溶液. 在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下浓缩、干燥, 得到非晶态络合物前驱体. 将前驱体粉末在玛瑙研钵中研磨, 然后置于马福炉中, 空气气氛下焙烧得到相应的复合金属氧化物<sup>[16]</sup>. 焙烧过程中, 首先以慢速 ( $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 升到  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , 在该温度下焙烧 90 min 以促进有机基团的充分分解; 然后将温度升高到所需温度 ( $700$  和  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 焙烧 3 h, 即制得催化剂.

$0.8\% (w)\text{Pt}/\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$  和  $0.6\% (w)\text{Pt}/\text{LaCoO}_3$  催化剂采用固定化溶胶法制备<sup>[17]</sup>. 将化学计量比的  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) ( $w_{\text{Pt}}:w_{\text{PVA}}=1.5:1$ ) 溶液置于冰水浴中的烧杯里搅拌, 至溶液温度稳定后, 将新配制的  $\text{NaBH}_4$  溶液加入反应物中, 搅拌时溶液颜色逐渐从浅黄变为棕色, 这表明铂溶胶已经形成. 然后加入催化剂粉末搅拌 30 min, 待铂颗粒充分吸附到催化剂表面, 直至上层溶液变无色时停止搅拌, 然后经多次离心, 并用去离子水多次清洗后, 产物在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  干燥过夜.

### 1.2 催化剂表征

透射电子显微分析在日本电子 (JEOL) 公司 JEM-1200EX 型透射电镜上进行, 加速电压为  $100 \text{ kV}$ . XRD 表征是在日本理学 (Rigaku) 公司 Dmax-RB18 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行的, 采用 Cu 靶 ( $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ , 管电压  $40 \text{ kV}$ , 管电流  $200 \text{ mA}$ ) 作为

X 射线源. 催化剂的光电子能谱在 PHI Quantera 型 Scanning X-ray Microprobe 仪上进行, 激发源为经单色化处理后的 Al 靶为  $K_\alpha$  射线, 能量为  $1486.7 \text{ eV}$ . 采用 C 1s 结合能 ( $284.8 \text{ eV}$ ) 为参考.

催化氧化发光性能测试装置及测试方法的详细描述可参考文献 [18]. 简单来说, 在  $50 \text{ W}$  加热棒上涂约  $0.2 \text{ mm}$  厚的催化剂层, 然后放入内径  $12 \text{ mm}$  的石英管中. CTL 强度直接采用 BPCL 化学发光仪进行检测. 测定时, 从反应器入口处以  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的稳定流速将空气经进样阀流过反应室, 测量时反应室温度控制在  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , 用注射器将一定量的被检测气体 (CO) 注入进样阀, 经空气载入反应室, 产生的化学发光信号用光电倍增管检测, 并选用  $555 \text{ nm}$  波长的滤波片, 同时记录下发光强度与时间的关系.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pt 纳米颗粒及复合催化剂的形貌

对于负载型贵金属催化剂来说, 贵金属纳米颗粒的尺寸及其在载体上的分布是决定催化剂性能的关键参数之一. 图 1 是以 PVA 为保护剂,  $\text{NaBH}_4$  为还原剂制备的 Pt 纳米粒子的 TEM 图. 图中 Pt 纳米粒子的粒径在  $3\text{--}4 \text{ nm}$  左右, 有明显的团聚. 图 2(a) 是用固定化溶胶法合成的  $0.8\% (w)\text{Pt}$  纳米颗粒负载的  $\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$  复合催化剂, Pt 纳米粒子以颗粒团聚体形式吸附于载体颗粒表面. 催化剂经  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ h}$  CO 催化氧化发光测试后, 形貌如图 2(b) 所示, 团聚的 Pt 纳米颗粒在此温度下相互融合, 长大为  $10 \text{ nm}$  左右的球形颗粒. 图 2(c) 是用固定化溶胶法合成的  $0.6\% (w)\text{Pt}$  纳米颗粒负载的  $\text{LaCoO}_3$  复合催化剂, Pt 纳米粒子均匀的吸附在载体颗粒表面. 同样经  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4 \text{ h}$  测试后, Pt 纳米颗粒在载体表面的状态基本上没有变化 (图 2(d)).

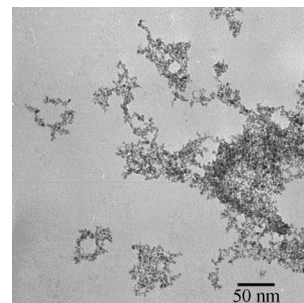


图 1 聚乙烯醇稳定的 Pt 粒子的 TEM 图  
Fig.1 TEM image of Pt nanoparticles stabilized by polyvinyl alcohol (PVA)

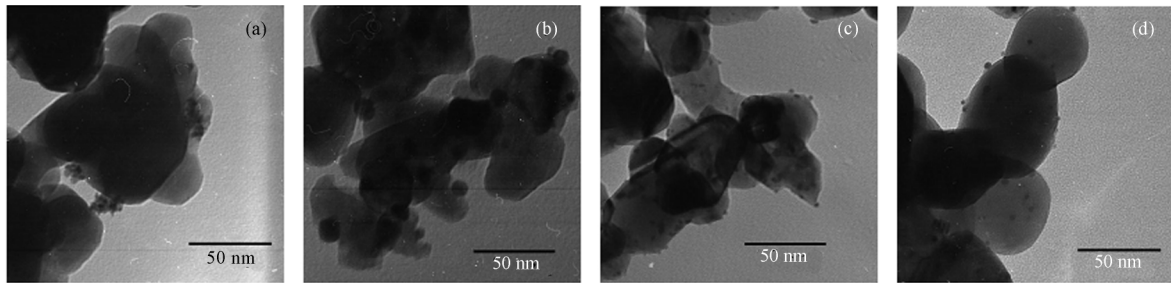


图 2 两种 Pt 纳米颗粒负载催化剂在反应前(a, c)后(b, d)的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of two types of Pt nanoparticle supported catalysts before (a, c) and after (b, d) reaction reaction condition: 160 °C, 4 h; (a, b) 0.8% (w) Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, (c, d) 0.6% (w) Pt/LaCoO<sub>3</sub>

2.2 复合催化剂的结构

从图 3 的 XRD 谱结果来看, La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub> 都具有钙钛矿结构的衍射峰. 由于 Pt 的负载量较小, 在 0.8%(w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 和 0.6%(w)Pt/LaCoO<sub>3</sub> 复合催化剂的 XRD 谱中并没有出现金属 Pt 的衍射峰, Pt 负载后催化剂的 XRD 谱与相应基体氧化物的 XRD 谱一致.

2.3 复合催化剂中 Pt 的价态

就贵金属纳米颗粒来说, 其价态对于催化剂的催化性能有非常重要的影响. 图 4 是 CO 催化氧化发光测试前后, 0.8%(w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 和 0.6%(w)Pt/LaCoO<sub>3</sub> 催化剂中 Pt 4f 的 XPS 能谱. 由 XPS 能谱图可知, Pt 4f<sub>7/2</sub>和Pt 4f<sub>5/2</sub>的结合能分别为71.28和74.71 eV, XPS能谱结果表明, La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>和LaCoO<sub>3</sub> 表面上存在零价态的金属Pt. 在CO催化氧化发光反应后的0.8%(w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>催化剂上, Pt 4f结合能

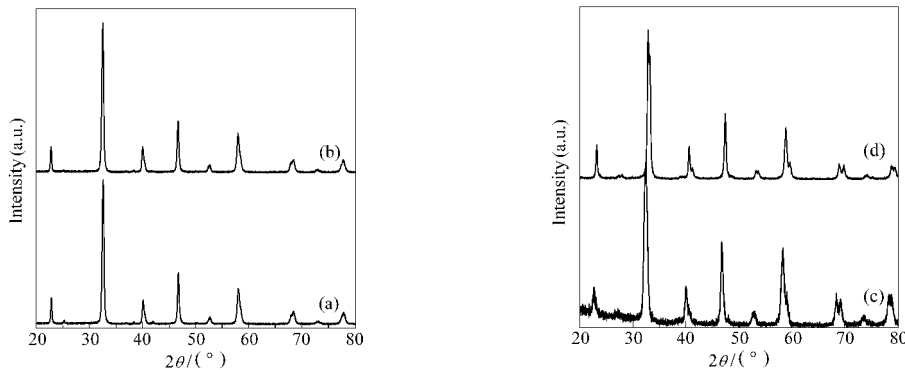


图 3 不同催化剂的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of different catalysts

(a) La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, (b) 0.8% (w) Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, (c) LaCoO<sub>3</sub>, (d) 0.6% (w) Pt/LaCoO<sub>3</sub>

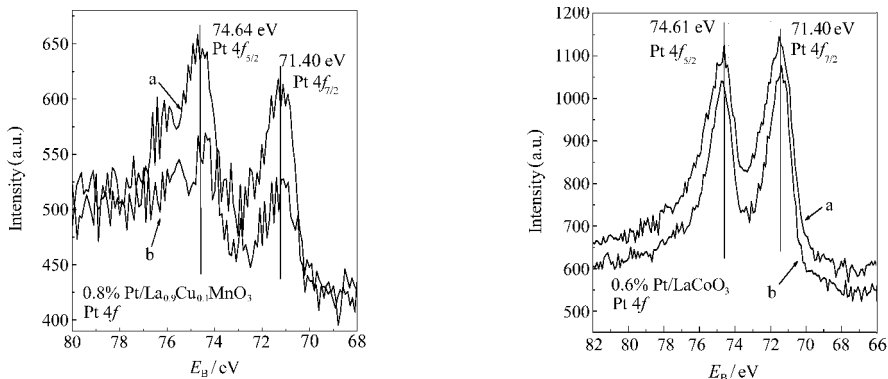


图 4 反应前(a)后(b)0.8% (w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 和 0.6% (w)Pt/LaCoO<sub>3</sub> 催化剂中 Pt 4f 的 XPS 能谱图

Fig.4 XPS spectra of Pt 4f in 0.8% (w) Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> and 0.6% (w) Pt/LaCoO<sub>3</sub> catalysts before (a) and after (b) reaction

reaction condition: 160 °C, 4 h

强度明显降低,这与Pt在载体表面上团聚及分散不均匀有关,但Pt纳米颗粒在催化反应前后的价态并没有变化.因此,可以排除催化反应后Pt价态变化,特别是氧化态Pt的存在对CO催化氧化性能的影响.

#### 2.4 CO催化氧化发光性能

当CO被氧化生成CO<sub>2</sub>时,新形成的CO<sub>2</sub>处于高能级的激发态,当其由激发态回到基态的同时放出一个光子,产生催化氧化发光现象.催化氧化发光强度与激发态CO<sub>2</sub>转化为基态CO<sub>2</sub>的数目成正比,也就与被氧化CO的数目成正比,因此通过发光峰强度可以获得CO在催化剂表面的反应速率.图5是在160℃、555nm滤波条件下两组催化剂的CO催化氧化发光光谱图.对于LaCoO<sub>3</sub>、0.6%(w)Pt/LaCoO<sub>3</sub>和La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>三种催化剂,每次注入CO气体产生一个催化氧化发光峰,且连续三次催化氧化发光峰强度的重复性非常好(图5(a, c, d)).而在0.8%(w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>催化剂上的催化氧化发光光谱表现为两个峰,其中第一个峰强度非常高,响应时间较短,且随着反应次数增加强度有所降低;而第二个峰强度低、响应时间长,但强度的重复性较好(图5(b)).经160℃反应4h后,两种负载型催化剂的催化发光峰

强度都有所降低,特别是0.8%(w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>催化剂,其第一个强度较高的发光峰消失,只剩下了第二个强度较低的催化氧化发光峰.

通常催化发光强度与反应物质浓度成正比,因此在以催化发光作为气体传感器的研究中,普遍关注催化发光峰的强度,而对催化发光强度随时间的变化,即峰形状的研究较少.由于催化发光曲线是发光强度与时间的关系曲线,因此在这一曲线中包含了催化反应的动力学信息.利用曲线拟和方法,对典型的催化发光峰进行拟和,可以获得催化发光峰强度和发光峰的半峰宽(full width at half maximum, FWHM)数据,如表1所示.

由表1数据可以获得催化剂的催化发光规律如下:(i)与基体氧化物的催化发光相比,Pt负载后催化发光强度至少提高了一个数量级;(ii)Pt负载后催化发光峰的半峰宽都有所减小,尤其对于LaCoO<sub>3</sub>催化剂更为明显;(iii)160℃4h热处理后,催化发光峰强度明显降低,而其半峰宽变化不大,表现出较好的一致性.但是对于0.8%(w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>催化剂,其催化发光谱较为特殊:在热处理前,催化发光谱由两个峰构成,其中第一个峰的半峰宽比第二个峰小

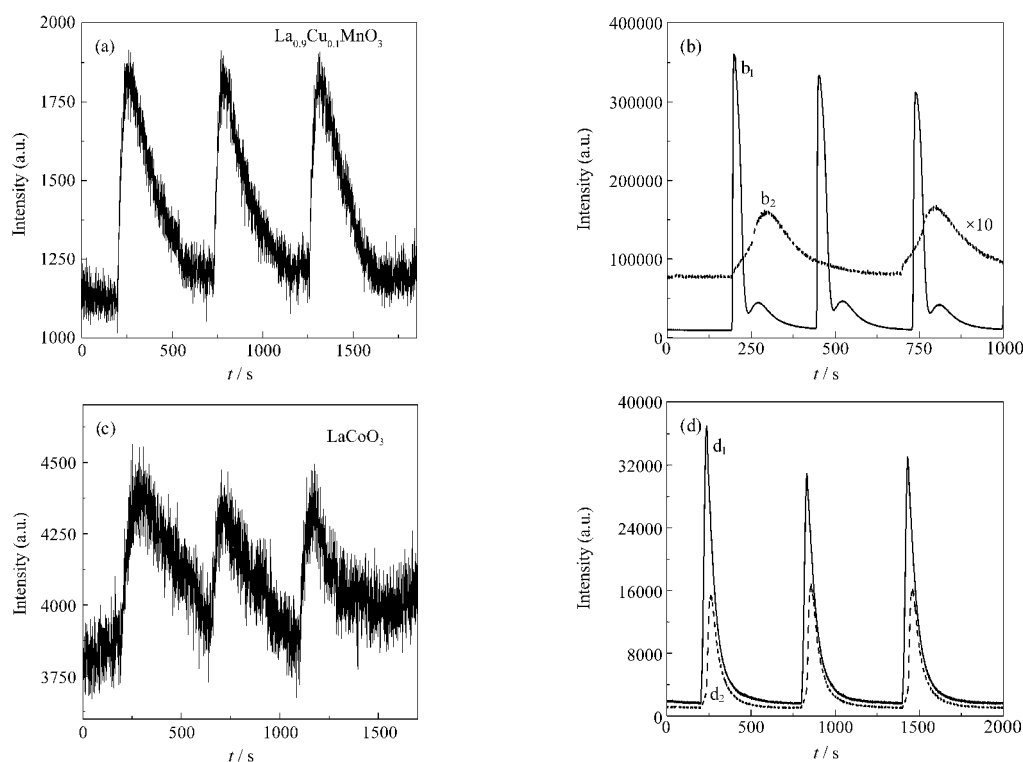


图5 不同催化剂的CO催化氧化发光光谱

Fig.5 Cataluminescence (CTL) spectra of CO oxidized by different catalysts

(a) La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, (b) 0.8% (w) Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>; (c) LaCoO<sub>3</sub>, (d) 0.6% (w) Pt/LaCoO<sub>3</sub>

(b<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>): as prepared; (b<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>): after reaction at 160℃ for 4 h

表 1 不同催化剂催化发光峰的半峰宽及峰高  
Table 1 FWHM and intensity of the CTL spectra for different catalysts

Sample	FWHM(s)	Peak intensity	Sample	FWHM(s)	Peak intensity
a	151	591	c	303	569
b <sub>1</sub>	19	344720	d <sub>1</sub>	52	30061
	120	40305			
b <sub>2</sub>	115	7447	d <sub>2</sub>	57	12788

(a) La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, (b) 0.8% (w) Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>, (c) LaCoO<sub>3</sub>,  
(d) 0.6% (w) Pt/LaCoO<sub>3</sub>; (b<sub>1</sub>, d<sub>1</sub>): as prepared; (b<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>): after reaction at  
160 °C for 4 h; FWHM: full width at half maximum

一个数量级, 而其强度却比第二个峰高出接近一个数量级; 160 °C 热处理后第一个峰消失, 第二个峰的强度有所降低, 但其发光峰的半峰宽保持了较好的稳定性。

催化发光谱中所表现出的这些规律性, 通过对催化发光机制的分析, 可以得到合理的解释. 在催化发光测试时, 将 50 mL CO 注入气路中的一个 100 mL 三角烧瓶中, 同时载气以一定流速通入使 CO 被逐渐稀释. 因此, 在流过催化剂表面的气体中, CO 浓度会经历一个快速上升然后缓慢下降的过程, 气体浓度的变化也就反映在发光峰强度的变化上. 这是因为在催化氧化发光反应中, 发光峰强度与 CO 在催化剂表面的反应速率成正比, 因此 CO 的浓度也会影响到反应速率. 对应于每次 CO 气体的注射, 在催化氧化发光谱中通常表现为一个单独的发光峰, 但是对于 0.8% (w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 催化剂来说, 催化发光谱中出现了两个峰, 且第二个峰出现的时间明显滞后, 这说明在催化剂表面可能存在两种 CO 反应机制. 对于 CO 催化反应来说, 整个催化过程包括反应物在催化剂表面的吸附过程、反应物的反应过程以及产物的脱附过程等多个步骤, 如果上面三个步骤足够快, 那么催化反应速率与反应物的浓度成正比, 而如果三个步骤中的某个步骤较慢, 那么它就会成为限速步骤, 这时反应速率不再与浓度成正比, 因此在催化发光谱中就表现为峰位的滞后。

在本研究中, 0.8% (w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 催化剂的催化发光谱在热处理前后发生了较大的变化, 通过 XRD、XPS 检测证明催化剂的相结构和 Pt 的价态都没有发生变化, 但是通过 TEM 观察则发现原来团聚的 3–4 nm Pt 颗粒长大成为 10 nm 左右的颗粒. 目前普遍认为, 颗粒尺寸对于贵金属纳米颗粒催化剂的催化性能具有重要的影响, 当颗粒尺寸在 3–4 nm 左右, 贵金属表面具有较高的催化活性, 而当颗

粒尺寸超过 10 nm, 这时只是晶粒的边界和棱角部分具有较高的催化活性. 对于上面给出的催化氧化发光结果, 可以利用 Haruta<sup>[19]</sup>提出的, 贵金属纳米颗粒负载型催化剂的 CO 催化反应机制模型进行解释. 在负载型催化剂中, 基体氧化物的催化活性与贵金属纳米颗粒相比要低得多, Haruta 认为对于 CO 的氧化主要存在两种活性位置: 贵金属纳米颗粒表面以及贵金属纳米颗粒与基体接触部位。

对于 0.8% (w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 催化剂, 可以认为其第一个较强的催化发光峰是 3–4 nm 尺寸 Pt 颗粒的催化发光峰, 由于 Pt 颗粒尺寸小, 整个贵金属颗粒的表面原子都具有较强的催化活性, 因此催化反应速率快、发光峰强度大(约为基体的 583 倍), 并且具有非常短的响应时间, 可以认为发光强度的变化与反应气体中 CO 浓度的变化成正比. 第二个峰则是在 Pt 纳米颗粒与基体界面处发生的催化氧化过程的反映, 体现了 Pt 颗粒与基体的协同催化作用, 虽然远低于第一个峰, 但比单纯氧化物的发光峰仍然提高了一个数量级. 特别需要注意的是这一发光峰的响应时间较长, 如果第一个峰的强度变化与 CO 浓度变化相吻合, 那么第二个峰的响应时间明显滞后于 CO 浓度的变化. 也就是说, 当气体中 CO 浓度较低时催化发光强度才达到最大值. 由于 CO 在载体氧化物表面的吸附以及迁移过程成为速率控制步骤, 因此可以这样解释半峰宽的展宽机制: 当初始较高浓度的 CO 气体通过催化剂表面时, CO 在基体氧化物表面吸附, 并且只有 CO 迁移至贵金属颗粒与基体接触部位才能发生反应; 当周围环境中 CO 浓度较低时, 氧化物表面 CO 才达到其吸附最大值, 发光强度也才达到最大值; 其后随着 CO 的反应和消耗, 吸附 CO 浓度降低, 发光强度也缓慢降低. 对于 0.8% (w)Pt/La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 催化剂, 由于催化反应 4 h 后 Pt 颗粒长大(10 nm), 贵金属纳米颗粒自身的催化活性迅速降低; 这时 Pt 颗粒与载体界面处的催化反应占主导地位, 因此催化性能迅速降低. 而对于 0.6% (w)Pt/LaCoO<sub>3</sub> 催化剂, 由于 Pt 纳米颗粒在载体表面的分散性较好, 在 160 °C 下热处理 4 h 后, 并没有出现 Pt 纳米颗粒的团聚, 如 TEM 图像所示, 催化剂仍然表现出小尺寸(3–4 nm)Pt 颗粒较强的 CO 催化氧化性能, 催化发光性能虽有下降, 但并不严重。

催化氧化发光性能可以作为评价贵金属负载型催化剂催化性能的一个重要指标, 更为重要的是, 我们可以从催化发光谱的强度–时间曲线来研究催化

反应的动力学过程, 这些信息是其它评价方法很难给出的. 从表 1 数据可以看到, 与峰强参数不同, 不同催化剂载体以及 Pt 颗粒负载后的复合催化剂, 其催化氧化发光峰的半峰宽表现出较好的一致性, 因此可以作为催化反应过程的一个特征参数. 由于贵金属纳米颗粒负载型催化剂的 CO 催化氧化机制比较复杂, 目前还没有形成统一的解释<sup>[17,20]</sup>. 对于未负载的贵金属纳米颗粒, CO 和 O<sub>2</sub> 在贵金属纳米颗粒表面直接发生反应形成 CO<sub>2</sub>; 而对于负载型催化剂, 这个过程可能比较复杂, 除了在贵金属表面的反应, 反应物还将在贵金属与氧化物载体界面处发生氧化反应<sup>[21]</sup>. 但是, 在研究这两种活性位置处所发生氧化反应的差异时, 因为影响实际催化活性的因素十分复杂, 很难比较单独的贵金属纳米颗粒和负载后的贵金属纳米颗粒的活性. 而在我们的研究中, 催化发光强度随时间的变化却给出了这两种活性位的信息, 如从负载于 La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 上 Pt 纳米颗粒体系的催化发光数据来看, 单独的 Pt 纳米颗粒的催化反应动力学过程非常快, 其半峰宽仅为 19 s, 比第二个峰要小一个数量级. 同时也可以利用这一特点来判断负载型贵金属纳米颗粒团聚与否.

### 3 结 论

研究发现, 在检测 CO 催化氧化发光时, 由于在 La<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> 催化剂上负载的 Pt 纳米颗粒形成了团聚, 因而 CO 催化氧化发光峰发生分裂. 对于传统的测试方法, 检测的是催化剂催化性能的平均结果, 不可能分辨出催化剂随时间变化的动力学过程的差异, 因此催化发光检测使我们能够深入探讨催化过程的细节. 贵金属 Pt 纳米颗粒的催化活性要远高于贵金属颗粒负载于氧化物后的活性, 尤其这一方法为负载型催化剂中贵金属纳米颗粒分散状态的检测提供了简便、实用的方法.

### References

- 1 Zhang, X.; Wang, H.; Xu, B. Q. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*(19): 9678
- 2 Xu, R.; Wang, X.; Wang, D. S.; Zhou, K. B.; Ya, D. L. *J. Catal.*, **2006**, *237*(2): 426
- 3 Cimino, S.; Casaletto, M. P.; Lisi, L.; Russo, G. *Appl. Catal. A*, **2007**, *327*: 238
- 4 Markus, J. K.; Tapani, V.; Mika, S.; Kauko, K.; Toni, J. J. K.; Matti, H.; Tapani, A. P. *Catal. Lett.*, **2006**, *111*(1-2): 75
- 5 Breyse, M.; Claudel, B.; Faure, L.; Guenin, M.; Williams, R. J. J.; Wolkenstein, T. *J. Catal.*, **1976**, *45*(2): 137
- 6 Zhu, Y. F.; Shi, J. J.; Zhang, Z. Y.; Zhang, C.; Zhang, X. R. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*(1): 120
- 7 Zhang, Z. Y.; Zhang, C.; Zhang, X. R. *Analyst*, **2002**, *127*(6): 792
- 8 Shi, J. J.; Li, J. J.; Zhu, Y. F.; Fan, W.; Zhang, X. R. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, *466*(1): 69
- 9 Rao, Z. M.; Shi, J. J.; Zhang, X. R. *Acta Chim. Sin.*, **2002**, *60*(9): 1668 [饶志明, 施进军, 张新荣. 化学学报, **2002**, *60*(9): 1668]
- 10 Potyrailo, R. A.; Mirsky, V. M. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*(2): 770
- 11 Cao, H. Q.; Zhang, L.; Liu, X. W.; Zhang, S. C.; Liang, Y.; Zhang, X. R. *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*(19): 193105
- 12 Wu, Q. Z.; Cao, H. Q.; Luan, Q. Y.; Zhang, J. Y.; Zhao, W.; Warner, J. H.; Watt, A. A. R. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*(18): 7316
- 13 Ye, Q.; Gao, Q.; Zhang, X. R.; Xu, B. Q. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, *64*(8): 751 [叶青, 高岐, 张新荣, 徐柏庆. 化学学报, **2006**, *64*(8): 751]
- 14 Teng, F.; Xu, T. G.; Liang, S. H.; Bulgan, G.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F. *Catal. Commun.*, **2008**, *9*(6): 1119
- 15 Bulgan, G.; Teng, F.; Liang, S. H.; Yao, W. Q.; Zhu, Y. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(9): 1387 [Bulgan G, 腾飞, 梁淑惠, 姚文清, 朱永法. 物理化学学报, **2007**, *23*(9): 1387]
- 16 Zhu, Y. F.; Wang, H.; Tan, R. Q.; Cao, L. L. *J. Alloy Compd.*, **2003**, *352*(1-2): 134
- 17 Wang, X.; Na, N.; Zhang, S. C.; Wu, Y. Y.; Zhang, X. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*: 6062
- 18 Shi, J. J.; Zhu, Y. F.; Zhang, X. R.; Willy, R. G. B.; Garcia-Campana, A. M. *Trend. Anal. Chem.*, **2004**, *23*(5): 35
- 19 Haruta, M. *Gold Bull.*, **2004**, *37*(1-2): 27
- 20 Comotti, M.; Li, W. C.; Spliethoff, B.; Schuth, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(3): 917
- 21 Moreau, F.; Bond, G. C. *Catal. Today*, **2007**, *122*(3-4): 260