

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Cu 掺杂对 LaMnO₃ 催化剂的结构和催化氧化性能的影响

BULGAN G. 滕 飞 梁淑惠 姚文清 朱永法*

(清华大学化学系, 北京 100084)

摘要: 采用非晶态多核配合的方法合成了 La_{1-x}Cu_xMnO₃(x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)系列催化剂, 并用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、比表面测定仪(BET)等手段对催化剂的微观结构进行了表征. 研究了 Cu 掺杂对钙钛矿结构及其对 CO 催化氧化发光性能及催化氧化 CO、CH₄ 性能的影响规律. 结果表明, 当 x ≤ 0.1 时, Cu 掺杂仍可形成单相的钙钛矿结构; 当 x > 0.1 时, 过量掺杂的 Cu 以 CuO 杂相存在. Cu 掺杂可改善 La_{1-x}Cu_xMnO₃ 催化剂对 CO 和 CH₄ 的催化氧化活性. 经 700 °C 焙烧 3 h 制备的 La_{0.9}Cu_{0.1}MnO₃ 催化剂具有最高 CO 催化氧化活性 (T_{100%}=170 °C), 该结果与 CO 催化氧化发光结果一致. 而 La_{0.95}Cu_{0.05}MnO₃ 催化剂对 CH₄ 的催化氧化活性最高 (T_{95%}=705 °C).

关键词: 非晶态配合物; 钙钛矿型; 催化剂; 铜掺杂; 催化氧化化学发光; CO; CH₄

中图分类号: O643

Effect of Cu Doping on the Structure and Catalytic Activity of LaMnO₃ Catalyst

BULGAN G. TENG Fei LIANG Shu-Hui YAO Wen-Qing ZHU Yong-Fa*

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

Abstract: La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) catalysts were synthesized by amorphous heteronuclear complexing method. The catalysts were characterized by XRD, TEM, and N₂ adsorption isotherms. The cataluminescence (CTL) response to CO and the activities in the oxidation of CO and CH₄ over the catalysts were investigated. XRD analysis indicated that the single-phase perovskite crystals were formed at x ≤ 0.1, but perovskite and CuO phases coexisted at x > 0.1. The catalytic activities of La_{1-x}Cu_xMnO₃ catalysts were superior to those of LaMnO₃ catalysts for CO oxidation. La_{0.9}Cu_{0.1}MnO₃ (calcined at 700 °C for 3 h) catalyst showed the highest catalytic activity for CO oxidation (T_{100%}=170 °C), which agreed well with the cataluminescence results. However, La_{0.95}Cu_{0.05}MnO₃ catalyst showed the highest catalytic activity for CH₄ oxidation (T_{95%}=705 °C).

Key Words: Amorphous heteronuclear complex; Perovskite; Catalyst; Cu dopant; Cataluminescence; CO; CH₄

气体在固体催化剂表面催化氧化过程中, 可产生催化氧化化学发光(cataluminescence, CTL 现象)^[1]. Nakagawa 等^[2]利用某些可燃性气体在 γ-Al₂O₃ 表面可产生 CTL 这一特性, 制成了检测乙醇、丙酮、羧酸的气体传感器. 用掺杂 Dy³⁺ 的 γ-Al₂O₃ 作为传感材料, 制成了烃类气体或蒸汽的 CTL 传感器^[3]. 最近,

Zhang 等^[4-7]发现, 当一些物质分子通过具有催化活性的纳米粒子表面时, 能够产生化学发光发射, 据此设计了基于纳米材料的乙醇、乙醛、氨、硫化氢、丁酮等化学发光型传感器. 这类传感器的一个显著特点是选择性高. 基于纳米 ZrO₂ 的乙醇传感器^[4], 对己烷、环己烷、乙烯、氢、氮氧化合物和氨气等常

Received: February 26, 2007; Revised: May 14, 2007; Published on Web: July 2, 2007.

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

国家自然科学基金(20433010, 20571047)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

见气体物质均无响应. 他们在纳米 ZrO_2 中掺杂 Tb, 通过能量转移化学发光的方式把乙醇传感器的灵敏度提高了近两个数量级. 丁酮在纳米级 $MgO-Al_2O_3$ (摩尔比为 4:1) 上有较好的选择性^[8]. 目前, 人们对催化发光的研究也只是尝试性地使用一些氧化物, 而且研究范围只限于传感器的性质, 对其催化反应和发光机理的研究很少^[9]. CO 、 NO_x 及碳氢化合物是城市空气污染的主要有害污染物之一, 其中, CO 大部分来自汽车尾气的排放, 据有关资料统计, 汽车尾气对城市的空气污染占各种污染源总量的 60%–70%. 为了控制汽车尾气排放对大气的污染, 研究和开发各种汽车尾气净化技术, 如安装催化净化装置等. 由于 ABO_3 型复合金属氧化物具有稳定的晶格结构和较高活性, 作为催化燃烧催化剂和汽车尾气净化催化剂, 显示出良好的应用前景^[10]. 考虑到 $LaMnO_3$ 具有较好的氧化还原性能, 对氧化反应具有较好的活性, 本文以 $LaMnO_3$ 为主体, 以 Cu 离子部分取代 A 位 La^{3+} 离子, 考察了 Cu 掺杂对 $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ 催化剂的结构及其 CO 催化发光性能的影响, 与 CO 、 CH_4 催化氧化反应进行了关联, 初步研究了其催化发光机理.

1 实验部分

1.1 样品制备

催化剂的制备过程如下: 按照 $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 化学计量比, 首先配制 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 和 $Mn(NO_3)_2$ 混合硝酸盐溶液. 在搅拌下, 加入过量氢氧化钾溶液, 生成新鲜氢氧化物沉淀, 将沉淀离心、洗涤至中性. 然后, 加入化学计量的二乙三胺五酸(H_5DTPA)络合剂, 以及去离子水混合, 电热搅拌使沉淀完全溶解, 得到络合物的透明水溶液. 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, 然后置于马弗炉中, 空气气氛下焙烧得到相应的复合金属氧化物^[11]. 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 1.5 h 以促进有机基团的充分分解; 然后, 将温度升高到所需温度焙烧 3 h, 即制得催化剂样品. 实验所用试剂均为分析纯.

1.2 催化剂表征

XRD 分析采用日本理学公司 Dmax-RB 18 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪, 辐射源采用 Cu 靶, 工作电压 40 kV, 工作电流 100 mA, 扫描速率 $6\text{ }^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度为 10° – 70° . 透射电子显微镜分析在 Hitachi-800 上进行, 加速电压为 200 kV. 比表面分析在美国

Micromeritics 公司 ASAP2010 全自动物理吸附仪上进行, 采用 BET 方法计算样品的比表面积.

1.3 催化发光

催化氧化发光分析系统主要包括以下 4 部分: (1) 化学发光室由表面涂有一层催化剂的陶瓷加热棒和有气体进出口的石英管组成, 气体样品与催化剂在石英管内能有效接触; (2) 温控系统在 25 – $400\text{ }^\circ\text{C}$ 范围可控调节; (3) 分光系统可用滤波片在 420 – 745 nm 范围内选择适当波长的光; (4) 光电检测及数据处理系统由光电倍增管、前置放大器、脉冲计数器和数据采集处理器组成, 本实验采用中国科学院生物物理研究所研制的微弱发光测量仪(BPCL系统)^[12]. 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该反应室, 选定和 BPCL 仪器配套的 K 6012 型号 8 个不同波长的滤波片($460, 535, 555, 575, 620, 640, 680, 745\text{ nm}$), 50 W 的陶瓷加热棒, 测量时将反应室温度控制在 100 – $200\text{ }^\circ\text{C}$, 用微量注射器将一定量的被检测气体(CO)注入进样阀, 经空气载带进入反应室, 产生的化学发光信号用光电检测及数据处理系统检测.

1.4 催化活性评价

在富氧条件下, 考察了催化剂的 CO 、 CH_4 催化氧化活性. 催化反应器采用 U 型石英管. 准确称取 0.1 g 催化剂, 装入直径为 6 mm 的 U 型石英管中. 通入反应气, 达到平衡后, 再以 $2\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率进行程序升温. 气体流量为 $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, CO 体积分数为 2% , CH_4 体积分数为 0.6% . 产物用 SP-502 型气相色谱仪在线分析, 氢火焰(FID)检测.

2 结果与讨论

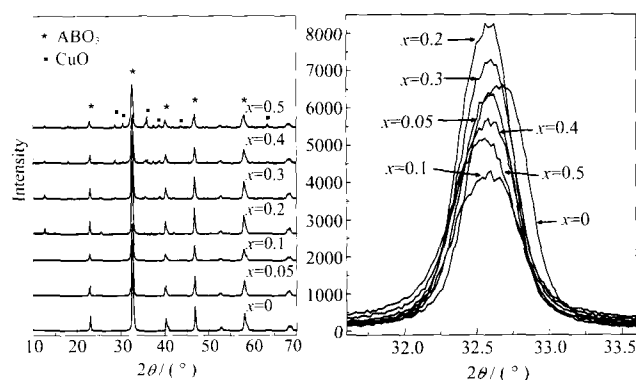


图 1 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 h 所得 $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x=0-0.5$) 系列样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $La_{1-x}Cu_xMnO_3$ ($x=0-0.5$) samples calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h

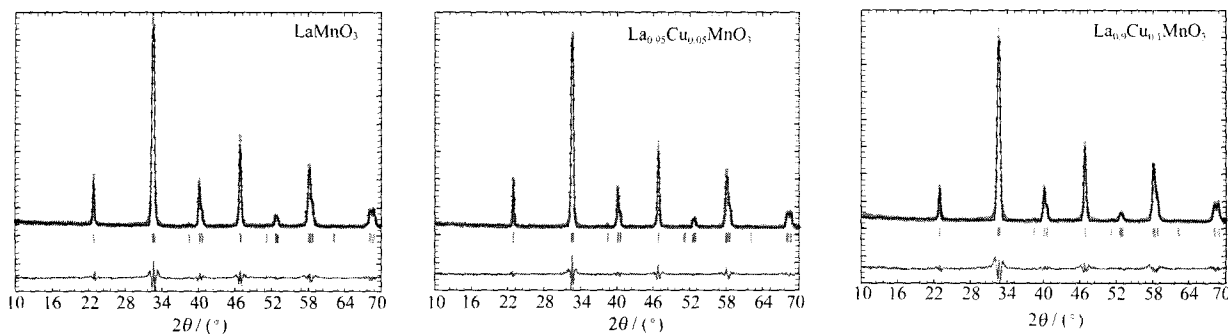


图2 La_{1-x}Ce_xMnO₃ (x=0-0.1)催化剂的 Rietveld 谱
Fig.2 Rietveld patterns for La_{1-x}Ce_xMnO₃ (x=0-0.1) catalysts

2.1 Cu 掺杂对催化剂物相结构的影响

图1给出 La_{1-x}Cu_xMnO₃ 催化剂的 XRD 图。x=0 时,在 2θ=10°-70°范围内,所有衍射峰均为 ABO₃ 结构特征峰,形成了较完整的 Rhombohedral 晶系钙钛矿结构。掺 Cu 后,x=0.05、0.1 时 X 射线衍射谱里没有出现其他杂相,衍射峰位置在 2θ=32.6698°处偏移 0.0710°,形成了较单一的钙钛矿结构,表明 Cu²⁺ 离子很可能进入 ABO₃ 晶格取代了 La³⁺。但 x≥0.2 时,衍射峰位置在 2θ=32.6698°上基本上没偏移,同时 ABO₃ 的峰强度在变小,而 CuO 的衍射峰强度随之增大。在 2θ=35.6650°、38.8371°处出现了 CuO 的晶相衍射峰,说明 CuO 没有完全进入 ABO₃ 晶格。

为了进一步研究催化剂的物相,将 x=0、0.05、0.1 样品的 X 射线衍射仪得到的数据用 Rietveld 方法进行结构精修。初始结构参数来自 JCPDS 卡片 821152 和国际晶体结构表,以 LaMnO₃ 相(空间群为 R $\bar{3}c$)为初始结构进行精修。图2为 LaMnO₃ 和 La_{1-x}Cu_xMnO₃ 系列催化剂的实测 XRD (点线)谱和 Rietveld 方法精修后的计算谱(连续实线)和实测谱与计算谱的差值曲线(在图的最下部)。从图2可以看出,各衍射线强度序列符合较好,说明拟合的结果是合理可靠的。用 Rietveld 方法拟合得到的结构参数列于表1。由表1可见,掺杂 Cu 后,晶格参数(a, b)从

纯 LaMnO₃ 的 0.55026 nm 增加到 x=0.1 时的 0.55094 nm; x=0.05、0.1 时 La_{1-x}Cu_xMnO₃ 的样品都形成了单相 Rhombohedral 结构,空间群为 R $\bar{3}c$,没有出现其他杂相。Rietveld 全谱拟合方法精修结果表明,x=0.05、0.1 时 Cu 离子进入了晶格里,与 Kar 等^[13]研究的结果一致。

钙钛矿结构为每个 A 位离子周围有 12 个氧离子,氧离子则分属于 8 个共享角上 BO₆ 八面体,BO₆ 八面体的作用很少有 B 位离子缺陷,多为 A 位离子缺陷^[14]。Cu²⁺ 掺入时,由于 Mn⁴⁺ 的离子半径明显小于 Mn³⁺ 的离子半径,因而使得 Mn-O 八面体中的氧离子向 Mn⁴⁺ 离子偏转,使得因 Cu²⁺ 离子掺入引起的晶体畸变变小,同时 Mn-O 键长也随之减少,因而晶体的稳定性增加。梁珍成等^[15]认为有 A 位晶格缺陷形成,晶粒变细。Cu²⁺ 部分取代 La³⁺ 要保持纯的 ABO₃ 结构,其 Cu 的取代量受到一定的限制。从钙钛矿晶型考虑,x=0.05、0.1 时,Cu 的掺杂量俱佳。

2.2 Cu 掺杂对比表面及形貌结构的影响

表2是 La_{1-x}Cu_xMnO₃ 催化剂的比表面分析结果。可见,掺杂量对钙钛矿催化剂的比表面积有明显的影 响。不同 Cu 掺杂量的 La_{1-x}Cu_xMnO₃ 比表面积在 6.55-31.68 m²·g⁻¹ 之间。700 °C 焙烧 3 h 后,x=0.1 时,催化剂的比表面最大(31.68 m²·g⁻¹);随着 Cu 掺杂

表1 La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0-0.1)催化剂的 Rietveld 方法精修后的结果
Table 1 Rietveld refinement results for La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0-0.1)

x	Phase composition (w)	XRD space group (structure) and cell parameters (nm)	V/nm ³	Agreement factors (%)
0	LaMnO ₃ (100%)	R $\bar{3}c$ (Rhombohedral) a=b=0.55026; c=1.33295	0.34952	R _F =7.40, R _{WP} =10.90, R _{Exp} =4.50
0.05	La _{0.95} Cu _{0.05} MnO ₃ (100%)	R $\bar{3}c$ (Rhombohedral) a=b=0.55077; c=1.33475	0.35065	R _F =7.37, R _{WP} =10.30, R _{Exp} =4.27
0.1	La _{0.9} Cu _{0.1} MnO ₃ (100%)	R $\bar{3}c$ (Rhombohedral) a=b=0.55094; c=1.33375	0.35060	R _F =8.45, R _{WP} =12.0, R _{Exp} =5.51

The atoms are located at the following positions for R $\bar{3}c$ space group, La/Cu (0, 0, 1/4); Mn (0, 0, 0); O (x, 0, 1/4).

表 2 焙烧 3 h 的 $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0.5$) 催化剂的比表面积

Table 2 Surface areas of $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0.5$) samples calcined for 3 h

x	700 °C							800 °C
	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.1
S/(m ² ·g ⁻¹)	6.55	14.53	31.68	13.07	18.57	19.72	17.79	3.58

量的增加, 比表面降低. 结合 XRD 分析, $x \geq 0.2$ 时, CuO 杂相的产生, 可能是导致催化剂比表面降低的主要原因. 经 800 °C 下焙烧 3 h 后, $x=0.1$ 时, 催化剂比表面减小到 $3.58 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 这可能是随着温度升高颗粒度变大及颗粒间的烧结, 使比表面积变小. 图 3 是 $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ 样品经 700 °C 和 800 °C 下焙烧 3 h 后的 TEM 图. 由图可见, 当前驱体经 700 °C 焙烧后, LaMnO_3 和 $x=0.05$ 催化剂的颗粒大小比较均匀, 大约为 50 nm. $x=0.1$ 时, 得到的催化剂颗粒度均匀, 大约为 30 nm. $x=0.3$ 时, 颗粒分布不均匀, 大约为 60 nm. $x=0.4$ 时, 颗粒度不均匀, 大约为 50-80 nm. 结果与比表面分析的结果一致.

2.3 Cu 掺杂对 CO 催化发光的影响

CO 催化氧化发光机理为, O_2 在催化剂表面吸附时与晶格电子结合形成 O_{ads}^- , 而 CO 与催化剂表面晶格孔穴形成 CO_{ads}^+ , 然后两种表面吸附物种发生催化发光反应: $\text{CO}_{\text{ads}}^+ + \text{O}_{\text{ads}}^- \rightarrow (\text{CO}_2)_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu^{[1]}$. 图 4

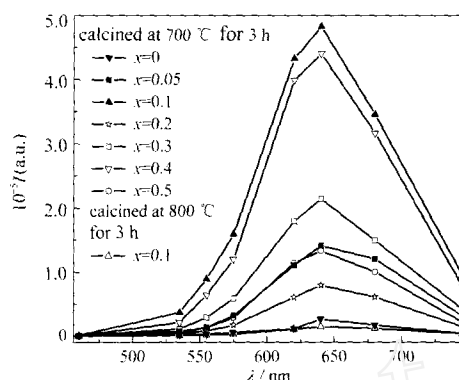


图 4 不同波长对应的 $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0.5$) 样品上 200 °C 时 CO 催化氧化发光性能

Fig.4 CTL intensity at different wavelengths of the $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0.5$) catalysts at 200 °C

是在 460-745 nm 范围内, 用 8 个不同波长的滤光片检测到的 $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ 系列催化剂的 CO 催化氧化发光光谱图. 在 640 nm 处给出最强的发射光强度, 800 °C 高温焙烧后, 样品的发光强度大大降低, 是 700 °C 焙烧样品的 1/32. 这与催化剂的活性位的严重烧结密切相关. 图 5 以 640 nm 为检测波长, 给出了 CO 在以 $\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$ 催化剂上催化氧化发光强度与温度的关系. 图 5 表明催化剂上 CO 发光强度随温度升高而增加, 这与 CO 转化率随温度的变化规律一致(见下文). 可见, $x=0.1$, 催化剂的发光

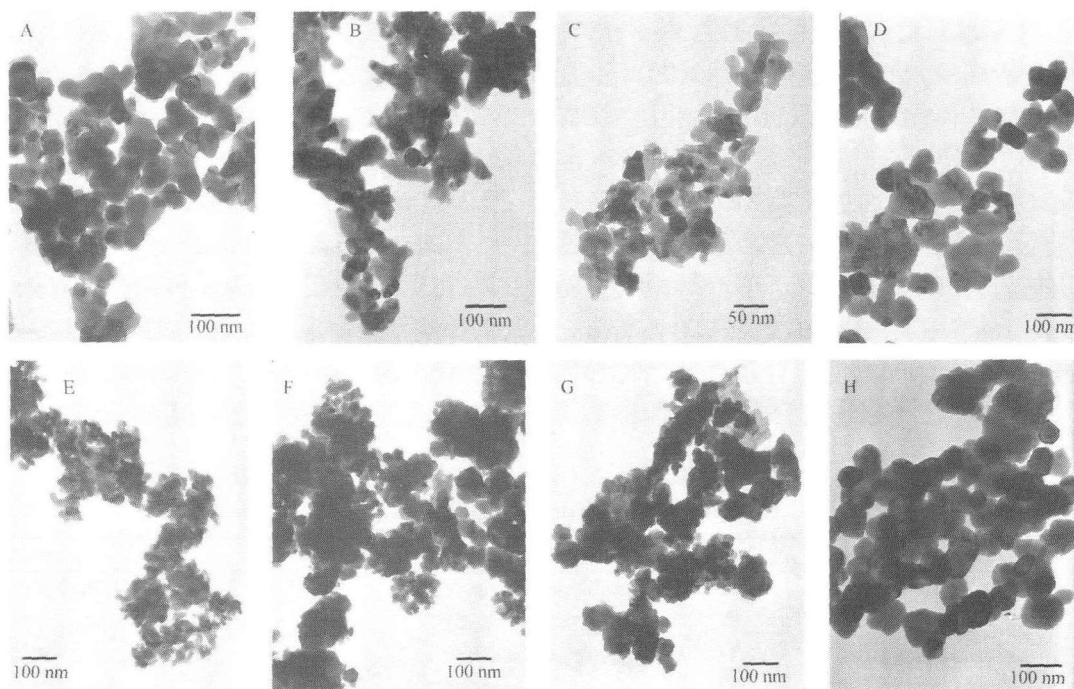


图 3 $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ 样品的 TEM 图

Fig.3 TEM images of $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ samples

calcined at 700 °C (A-G) and 800 °C (H) for 3 h: (A) $x=0$, (B) $x=0.05$, (C) $x=0.1$, (D) $x=0.2$, (E) $x=0.3$, (F) $x=0.4$, (G) $x=0.5$, (H) $x=0.1$

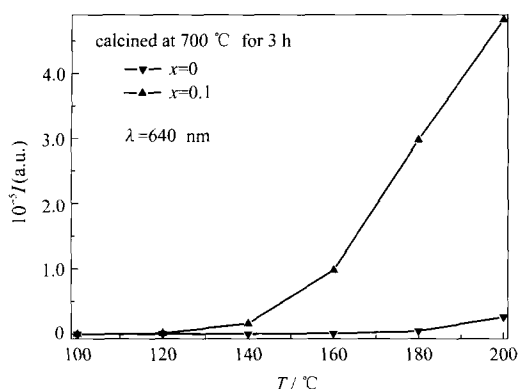


图5 测量温度对 La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0.1) 样品 CO 催化氧化发光的影响

Fig.5 Effect of temperature on the CTL intensity of La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0.1) catalyst

强度最高,这与催化剂的结构变化相关.

2.4 Cu 掺杂 CO 对催化氧化活性影响

图6给出了La_{1-x}Cu_xMnO₃(x=0-0.5)催化剂对CO的催化氧化反应活性测定结果.所有催化剂都表现出良好的催化活性.其中,700℃下焙烧3h所得的La_{0.9}Cu_{0.1}MnO₃的催化活性最高,其次是La_{0.6}Cu_{0.4}MnO₃,他们的CO转化50%的温度(T_{50%})分别为110和120℃,在170℃时CO的转化率都达到100%.但La_{0.8}Cu_{0.2}MnO₃的催化剂的活性较低,CO转化50%和100%的温度(T_{50%}、T_{100%})分别为170和350℃.LaMnO₃、La_{0.95}Cu_{0.05}MnO₃、La_{0.7}Cu_{0.3}MnO₃和La_{0.5}Cu_{0.5}MnO₃催化剂的CO完全转化温度分别为240、190、310和210℃(表3).结果表明,La_{1-x}Cu_xMnO₃系列催化剂在A位掺杂了Cu²⁺以后,掺杂量x=0.1时,CO催化氧化活性最好,其次是x=0.4时的. x=0.1时,形成了比较完整的单一的钙钛矿结构,而x=0.4时,虽然提高了CO催化氧化活性,但催化剂由La_{1-x}Cu_xMnO₃钙钛矿相和CuO杂

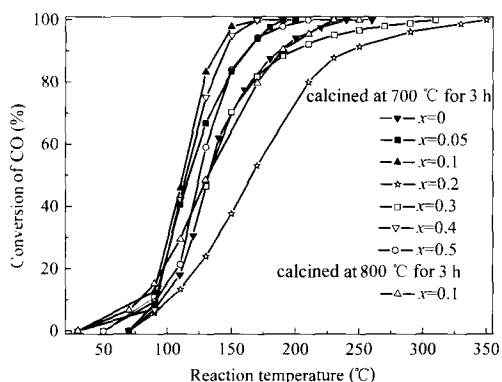


图6 La_{1-x}Cu_xMnO₃(x=0-0.5)样品的CO催化氧化活性

Fig.6 CO catalytic oxidation activities of La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0-0.5) samples
flow rate=100 mL·min⁻¹, φ(CO)=2%

表3 La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0-0.5)催化剂的CO催化氧化活性

Table 3 CO catalytic oxidation activities of La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0-0.5) samples

Calcination condition	Catalyst	T _{10%} /°C	T _{50%} /°C	T _{100%} /°C
700 °C, 3 h	LaMnO ₃	95	130	240
	La _{0.95} Cu _{0.05} MnO ₃	90	120	190
	La _{0.9} Cu _{0.1} MnO ₃	90	110	170
	La _{0.8} Cu _{0.2} MnO ₃	110	170	350
	La _{0.7} Cu _{0.3} MnO ₃	90	130	310
	La _{0.6} Cu _{0.4} MnO ₃	100	120	170
	La _{0.5} Cu _{0.5} MnO ₃	105	130	210
800 °C, 3 h	La _{0.9} Cu _{0.1} MnO ₃	79	133	230

T_{10%}, T_{50%}, T_{100%} denote the temperatures at 10%, 50%, and 100% CO conversion, respectively.

相组成.

在800℃下焙烧3h,La_{0.9}Cu_{0.1}MnO₃催化剂的CO转化50%的温度为140℃,在230℃时,CO的转化率达到100%.结果表明,700℃下焙烧3h的La_{0.9}Cu_{0.1}MnO₃催化剂的CO催化氧化活性比800℃下焙烧3h的好得多(表3).其主要原因是高温焙烧引起了催化剂颗粒烧结和长大,降低了有效比表面积,减少了催化剂的活性位.这与BET比表面分析和电镜分析结果相吻合.当x=0.4、0.5时,虽然比表面远远低于La_{0.9}Cu_{0.1}MnO₃催化剂,但其催化活性也比较高,这表明比表面积的大小不是影响La_{1-x}Cu_xMnO₃催化剂活性的唯一因素,可能与La_{1-x}Cu_xMnO₃催化剂的结构关联.低价Cu²⁺取代La³⁺,导致较多Mn⁴⁺或者氧空穴产生,这可能决定了催化剂的活性.ABO₃型化合物对CO氧化的催化活性,受B位离子d电子结构的影响很大^[6].B离子在其周围6个氧离子形成的八面体的作用下,d轨道分裂成t_{2g}和e_g两组轨道.CO中的孤电子对进入金属离子的e_g空轨道形成σ

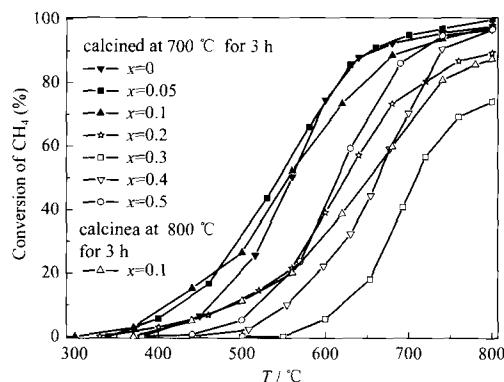


图7 La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0-0.5)样品对CH₄催化氧化的活性

Fig.7 CH₄ catalytic oxidation activities of La_{1-x}Cu_xMnO₃ (x=0-0.5) samples
flow rate=100 mL·min⁻¹, φ(CH₄)=0.6%

表4 $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0.5$) 催化剂对 CH_4 催化氧化的活性
Table 4 CH_4 catalytic oxidation activities over $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0.5$) samples

Calcination condition	Catalyst	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	$T_{50\%}/^\circ\text{C}$	$T_{95\%}/^\circ\text{C}$
700 $^\circ\text{C}$, 3 h	LaMnO_3	460	559	727
	$\text{La}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}\text{MnO}_3$	421	545	705
	$\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$	409	573	761
	$\text{La}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{MnO}_3$	486	625	800(89%)
	$\text{La}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{MnO}_3$	620	707	805(75%)
	$\text{La}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{MnO}_3$	553	662	797
	$\text{La}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{MnO}_3$	520	613	765
800 $^\circ\text{C}$, 3 h	$\text{La}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{MnO}_3$	486	654	800(88%)

$T_{10\%}$, $T_{50\%}$, $T_{95\%}$ denote the temperatures at 10%, 50%, and 95% CH_4 conversion, respectively.

配位键,同时金属离子 t_{2g} 轨道上的电子进入 CO 分子的 π^* 轨道形成反馈 π 键. 反馈 π 键的形成削弱了 CO 分子中的共价键,使 CO 具有更高的活性. 低价 Cu^{2+} 的取代,导致 Mn^{4+} 或者氧空穴的产生. 在 CO 氧化过程中,氧空穴是化学反应的关键之一. 一方面,它们连续地将化学吸附的氧转化成晶格氧以弥补消耗的晶格氧;另一方面,它们能使晶格氧更易移动,移动的晶格氧增多,对该氧化反应是有利的. CO 氧化活性顺序与其发光性能基本一致. 可见,CO 催化发光性能与其催化氧化反应密切相关.

图7是 $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ ($x=0-0.5$) 催化剂对 CH_4 的催化氧化反应活性测定结果. CH_4 氧化反应的温度高于 CO 是由于断开 C—H 键要比打开 C—O 键困难. 在 CH_4 氧化过程中,氧空穴是化学反应的关键之一. 一方面,它们连续地将化学吸附的氧转化成晶格氧以弥补消耗的晶格氧;另一方面,它们能使晶格氧更易移动,移动的晶格氧增多,对该氧化反应是有利的. 低价 Cu^{2+} 取代 La^{3+} , 导致较多 Mn^{4+} 或者氧空穴产生,因此,有效地提高了催化剂的活性. 对 CH_4 反应, $x \leq 0.1$ 时, CH_4 催化氧化活性较高,尤其是在 $x=0.05$ 时催化剂的活性最佳(表4). $x=0.05, 0.1$ 样品为纯相的 $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{MnO}_3$ 钙钛矿相,钙钛矿结构具有较高的稳定性,这表明,对于较高温度甲烷催化氧化反应,表现出良好的活性. 其他催化剂中存在氧化物杂晶,这些杂晶容易烧结,导致催化剂的活性较低.

3 结论

研究表明,当 Cu^{2+} 的掺杂量 $x \leq 0.1$ 时, Cu^{2+} 可以取代 La^{3+} 进入钙钛矿的晶格,但当掺杂量 $x > 0.1$ 时,

会出现 CuO 杂相. 经 700 $^\circ\text{C}$ 热处理 3 h, $\text{La}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{MnO}_3$ 催化剂可以形成钙钛矿结构,颗粒尺寸较小(30 nm),比表面积最大($31.68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). 该催化剂的 CO 催化氧化活性最高($T_{100\%}=170 \text{ }^\circ\text{C}$),与其 CO 催化发光性能一致. 对甲烷催化氧化反应时,当 $x=0.05$ 时,催化剂的活性最高, $T_{95\%}=705 \text{ }^\circ\text{C}$.

References

- Breyse, M.; Claudel, B.; Faure, L.; Guenin, M.; Williams, R. J. *J. Catal.*, **1976**, *45*: 137
- Nakagawa, M.; Yamamoto, I.; Yamashita, N. *Anal. Sci.*, **1998**, *14*: 209
- Okabayashi, T.; Fujimoto, T.; Yamamoto, I.; Utsunomiya, K.; Wada, T.; Yamashita, Y.; Yamashita, N.; Nakagawa, M. *Sens. Actuator B*, **2000**, *64*(1-3): 54
- Zhu, Y. F.; Shi, J. J.; Zhang, Z. Y.; Zhang, C.; Zhang, X. R. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*(1): 120
- Zhang, Z. Y.; Zhang, C.; Zhang, X. R. *Analyst*, **2002**, *127*(6): 792
- Shi, J. J.; Li, J. J.; Zhu, Y. F.; Fan, W.; Zhang, X. R. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, *466* (1): 69
- 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]
- Zhou, K. W.; Zhang, X. R. *Chin. J. Anal. Chem.*, **2004**, *32*(1): 25 [周考文, 张新荣. 分析化学, **2004**, *32*(1): 25]
- Ye, Q.; Gao, Q.; Zhang, X. R.; Xu, B. Q. *Acta Chim. Sin.*, **2006**, *64*: 751 [叶青, 高岐, 张新荣, 徐柏庆. 化学学报, **2006**, *64*: 751]
- Seiyama, T. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1992**, *34*(4): 281
- Zhu, Y. F.; Wang, H.; Tan, R. Q.; Cao, L. L. *J. Alloy. Compd.*, **2003**, *352*: 134
- Rao, Z. M.; Cai, Y. P.; Fang, L. Z.; Xiu, F. R.; Li, S. X. *Chin. J. Anal. Chem.*, **2006**, *34*: 832 [饶志明, 蔡亚萍, 方良周, 修福荣, 李顺兴. 分析化学, **2006**, *34*: 832]
- Kar, M.; Ravi, S. *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**, *107*: 332
- Tofield, B. C.; Scott, W. R. *J. Solid State Chem.*, **1974**, *10*: 183
- Liang, Z. C.; Qin, Y. N.; Liao, Q. L.; Qiao, G. D.; Qi, X. Z. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **1997**, *14*(1): 11 [梁珍成, 秦永宁, 廖巧丽, 乔冠东, 齐晓周. 应用化学, **1997**, *14*(1): 11]
- Qin, Y. N.; Tian, H. P.; Zhang, L. *Acta Chim. Sin.*, **1993**, *51*(4): 319 [秦永宁, 田辉平, 张鑫. 化学学报, **1993**, *51*(4): 319]
- Shan, W. J.; Shen, W. J.; Li, C. *Chem. Mater.*, **2003**, *15*: 4761
- Venkataiah, G.; Prasad, V.; Reddy, P. V. *J. Alloy. Compd.*, **2007**, *429*: 1
- Liu, K. H.; Yan, L. S.; Luo, G. A. *Chin. J. Anal. Chem.*, **2005**, *33*: 847 [刘科辉, 颜流水, 罗国安. 分析化学, **2005**, *33*: 847]
- Zhang, Z. Y.; Xu, K.; Willy, R. G. B.; Zhang, X. R. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *535*: 145