

Ag 修饰 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 基催化剂 氧物种的谱学表征

王伟 熊智涛 林国栋 张鸿斌

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 采用柠檬酸溶液-凝胶法制备钙钛矿型 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 氧化物,并用 Ag 对其进行修饰,制得 Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂.活性评价结果显示,Ag 的修饰能显著提高原基质催化剂 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 对低浓度 CH_3OH 和 CO 完全氧化的催化活性,相应于 95% CH_3OH 和 CO 转化所需反应温度 T_{95} 分别可低至 421 和 370 K. 催化剂的 XPS 和 LRS 谱学表征结果揭示,在 6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上,具高度反应活性的表面氧物种 $\text{O}_2^{2-}(\text{a})$ 和 $\text{O}^-(\text{a})$ 在总表面氧中所占克分子百分数(mol%) 几近未经 Ag 修饰的基质体系 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的两倍. O_2 -TPD 测试结果证实,Ag 对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 基质的修饰、掺杂和部分取代使其对 O_2 的低温吸附能力大为提高,诱生出一类数量可观具有低温吸-脱附性能的吸附氧物种. 本文结果表明,Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂对 CH_3OH 和 CO 完全氧化高的催化活性与 Ag 的修饰提高了催化剂对氧的低温吸附活化能力,并使催化剂上对 CH_x , CH_3OH , HCHO 和 CO 具高度反应活性的表面氧物种 $\text{O}_2^{2-}(\text{a})$ 和 $\text{O}^-(\text{a})$ 的相对含量明显增加密切相关.

关键词 Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, 氧物种, CO, CH_3OH , 完全氧化

中国图书分类号 O 643.3

利用钙钛矿型 (ABO_3) 氧化物作为汽车尾气净化催化剂,多年来一直是许多学者研究开发的目标^[1,2]. 在 ABO_3 型氧化物结构中,处于 A 位的通常是稀土或碱土金属离子,它们起着结构稳定化作用;当其被价态较低的另一种金属元素离子部分取代时,为保持体系的电中性,势将引起处于 B 位的过渡金属离子价态发生变化,和(或)诱生出一类数量可观具有低温吸-脱附性能的吸附氧物种. 本文结果表明,Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂对 CH_3OH 和 CO 完全氧化高的催化活性与 Ag 的修饰提高了催化剂对氧的低温吸附活化能力,并使催化剂上对 CH_x , CH_3OH , HCHO 和 CO 具高度反应活性的表面氧物种 $\text{O}_2^{2-}(\text{a})$ 和 $\text{O}^-(\text{a})$ 的相对含量明显增加密切相关.

我们在前文[3]报道,Ag 修饰的钙钛矿型氧化物催化剂,Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$,对低浓度 CH_3OH , CH_4 和 CO 的完全氧化具有相当高的催化活性. 本文采用 XPS, Raman, O_2 -TPR 等谱学技术,对 Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂及其相关体系的氧物种进行表征,进而探讨催化剂表面氧物种的特性.

1 实验部分

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 试样按先前描述的柠檬酸溶胶-凝胶法制备^[3]。干凝胶经 873 K 焙烧 4 h 即得 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 试样; 将此氧化物试样作为基质, 浸渍以计算量的 AgNO_3 溶液, 陈放 10 h, 后经 390K 烘干, 空气中 773K 温度下焙烧 4h, 即得相应 Ag 修饰的催化剂试样 $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 。所制得催化剂试样经压片、破碎, 筛分出 70~ 100 目备用

催化剂试样的 XPS 谱由 VG ESCA LAB MK-2 光电子能谱仪记录, 以污染碳 C(1s) 电子结合能 284.7 eV 作为内标。工作态催化剂的原位激光 Raman 光谱(LRS)在 Spex Ramalog-6 Raman 光谱仪上进行观测, 以 Coherent-Innova Model 200 Ar⁺ 激光器产生的 514.5 nm 线作为激发源, 功率 200 mW, 狭缝设置对应于光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。实验在可控气氛的原位 Raman 光谱样品池组合系统上进行, 录谱扫描累加次数为 10。催化剂上吸附氧的程序升温脱附(O_2 -TPD)测试在 Omnistar GSD 3000 MS 仪上进行, 催化剂用量为 20 mg, 测试前将前驱态催化剂试样置于反应管中, 在纯 O_2 气氛下由室温升至 773 K 以进行预处理, 然后降至室温, 经 He 气吹扫 3 h 后, 以 20 K/min 速率进行程序升温脱附观测。催化剂对低浓度 CH_3OH 和 CO 完全氧化的催化活性评价在固定床常压连续流动反应器-气相色谱仪组合装置上进行。每次试验催化剂用量为 300 mg, 原料混合气组成分别为 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.2/1.0/98.8$ 和 $\text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2.3/24.5/73.2$ (摩尔比), 相应空速(GHSV)分别为 58 000 h^{-1} 和 23 000 h^{-1} 。反应产物由气相色谱仪(102GD 型)FD 或 TCD 检测器作在线分析; 色谱柱担体分别为 GDX-103 和 TDX-601, 柱长分别为 3 m 和 2 m。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表面氧物种的 XPS 表征

图 1 示出 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 和 6% $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 两种试样的 O(1s)-XPS 谱。文献[4]曾将这类 O(1s)谱分解为两个峰: 结合能较低的峰系晶格氧物种(O^{2-})所贡献, 结合能较高的峰被归属于价态稍高的吸附氧物种。倘若依照文献[4]的办法对本文催化剂试样的 O(1s)谱进行双峰拟合, 则晶格氧物种的半峰宽为~ 1.4 eV, 而相应肩峰的半峰宽约宽达~ 2.0 eV。后者宽度显然过大, 暗示该肩峰可能包含不只一种氧物种的贡献, 须作多峰拟合。参照文献[5], 将所得 O(1s)-XPS 谱指认为由三类氧物种的贡献叠加而成, 这样的拟合结果示于图 2 和表 1。试样 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上三类氧物种的 O(1s)结合能(BE)值分别为: 528.9, 530.5 和

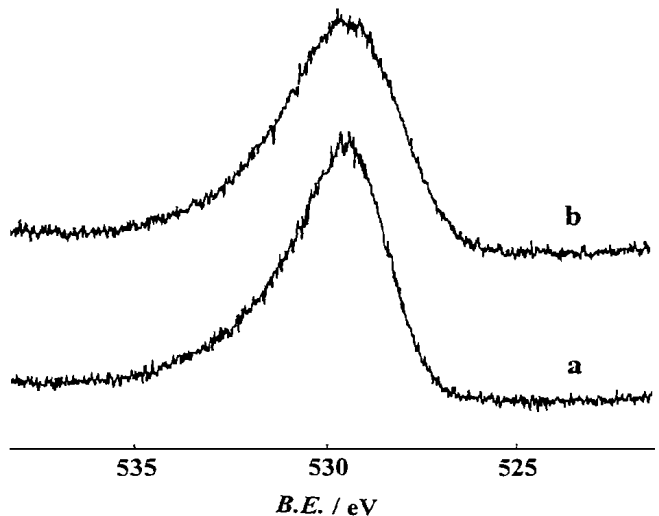


图 1 不同催化剂的 O(1s)-XPS 谱

Fig 1 O(1s)-XPS spectra of the catalyst of (a) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, (b) 6% $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

532.1 eV; 试样 6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上的分别为 528.6, 530.1 和 532.1 eV.

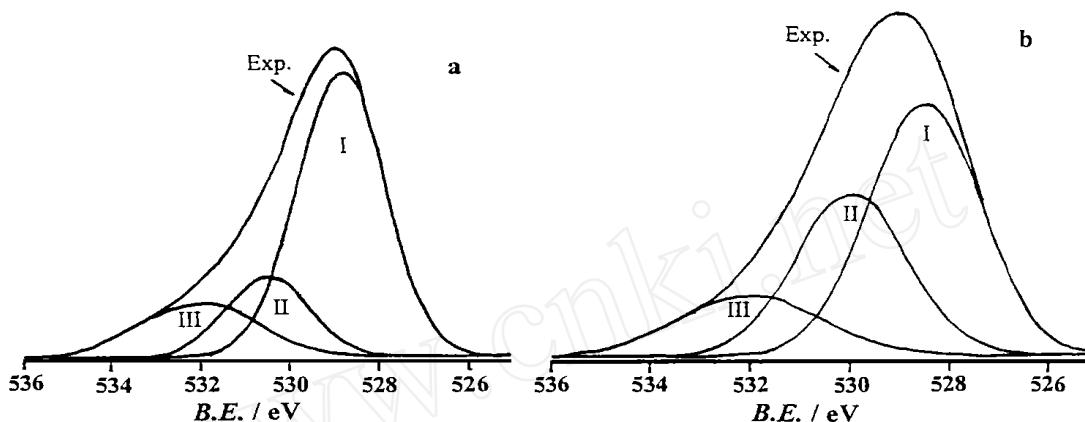


图 2 不同催化剂的 O(1s)-XPS 谱的分析和拟合

Fig. 2 The analysis and fitting of the XPS spectra of catalyst of (a) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, (b) 6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

表 1 催化剂 O(1s)-XPS 谱的分析和拟合结果

Tab. 1 Results by least-square fitting of the O(1s)-XPS spectra of the catalysts

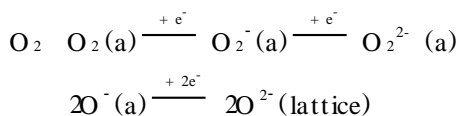
试样	O(1s) 结合能(eV) *		
	O^{2-} (晶格)	$\text{O}_2^{2-}/\text{O}^{\cdot-}$ (a)	$\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$ (a)
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	528.9 (65.5%)	530.5 (17.6%)	532.1 (16.9%)
6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	528.6 (51.5%)	530.1 (33.1%)	532.1 (15.4%)

* 括号中的数值表示由 O(1s)-XPS 谱分析拟合得出的相应物种在总表面氧量中所占摩尔百分数

从归属来看, 第一类物种的 O(1s)BE 值低于 530.0 eV, 可归属于晶格氧 O^{2-} (lattice); 第二类物种的 O(1s)BE 值在 530.0 eV 左右, 可归属于表面吸附物种, O_2^{2-} (a) 和 $\text{O}^{\cdot-}$ (a); 对于 O(1s)BE 值高于 532.0 eV 的第三类物种, 参照文献[5]可将其归属于污染表面的 CO_3^{2-} (a) 和/或吸附羟基 OH^- (a). 进行三峰拟合后, 通过计算三种物种相应峰的面积之比, 可粗略算得各类表面物种的相对含量. 在 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 试样 XPS 可测深度表层内, 晶格氧 O^{2-} (lattice) 在表面总氧量中所占摩尔百分数约为 65.5%, 吸附物种 O_2^{2-} (a) 和 $\text{O}^{\cdot-}$ (a) 约 17.6%, 表面羟基 OH^- (a) 及碳酸根 CO_3^{2-} (a) 等其它物种约 16.9%; 而在 6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 试样上, 上述三类物种的摩尔百分数分别约为 51.5%, 33.1% 和 15.4%. 从谱峰位置看, 两种试样表面晶格氧及表面 OH^- (a) 和 CO_3^{2-} (a) 的 O(1s)BE 值较为接近, 分别为 528.9, 532.1 和 528.6, 532.1 eV; 而表面吸附物种 O_2^{2-} (a) 和 $\text{O}^{\cdot-}$ (a) 的 O(1s)BE 值则稍有差别; Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上吸附物种为 530.1 eV, 较 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上的 (530.5 eV) 略低, 且前者峰面积较后者几乎高一倍, 表明 Ag 修饰的催化剂 Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 与未经 Ag 修饰的原基质试样 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 相比, 表面吸附物种 O_2^{2-} (a) 和 $\text{O}^{\cdot-}$ (a) 的相对含量明显提高

2.2 催化剂的原位 Raman 光谱表征

图 3a 为催化剂 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 在室温及空气流动条件下的激光 Raman 光谱(LRS). 在 820 和 1054 cm^{-1} 处出现两个明显的 Raman 峰. 当将气流切换为甲醇氧化反应原料气, $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.2/1.0/98.8$ (v/v), 并在 463 K 温度下反应 1 h , 其后所记录得到的 Raman 谱(如图 3b 所示)中, 上述两个 Raman 峰均消失. 基于上述 XPS 结果, 1054 cm^{-1} 峰可指认为表面 CO_3^{2-} (a) 的伸缩振动^[6,7], 820 cm^{-1} 峰与文献[8]报道 Th-La-Ba-O_x 催化剂的 Raman 峰相似, 此峰与吸附态过氧物种的 Raman 特征峰相一致, 可归属于过氧物种 O_2^{2-} (a) 的 O-O 伸缩振动. 对于 $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 体系, 其 O_2^{2-} (a) Raman 峰位置从 820 cm^{-1} 下移至 802 cm^{-1} , 且峰的强度大大增加(见图 3c); 当导入甲醇氧化反应原料气后, 在稳态反应条件下, 此峰强度大为减弱(见图 3d), 表明由于发生快速的 CH_3OH 氧化反应, 表面过氧物种 O_2^{2-} (a) 的稳态浓度大为下降. 一般地, 吸附态氧物种在氧化物催化剂表面的转化遵循下列途径^[9,10]:



O_2^{2-} (a) 容易可逆地解离为 $2\text{O}^-(\text{a})$, $\text{O}^-(\text{a})$ 则可能扩散进入体相成为晶格氧. 这一观点与上述 XPS 结果相一致. 已知 O_2^{2-} (a) 和 $\text{O}^-(\text{a})$ 对碳氢化合物(如甲烷, 乙烯等)有较强的反应性^[9,10]. 上述实验结果表明, Ag 对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 的修饰导致该试样表面 O_2^{2-} (a) 和 $\text{O}^-(\text{a})$ 物种的浓度明显增加, 从而有利于其对烃及其碎片 CH_x 以及碳氧化合物的催化氧化活性的提高.

2.3 催化剂的 O_2 -TPD 表征

图 4 示出两种试样上 O_2 吸附的 TPD 谱. 在未经 Ag 修饰的基质试样 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上, 吸附氧物种的 TPD 谱呈现一个强而略显不对称的氧脱附峰: 在 673 K 附近就始有可检测量氧物种的脱附, 主峰峰温位于 883 K , 在 $\sim 783\text{ K}$ 似乎还含有一强度甚弱的肩峰. 在 Ag 修饰的试样 $6\%\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上, 相应的 TPD 谱出现两个强的氧物种脱附峰, 峰温分别约为 783 和 883 K . 后者与未经 Ag 修饰的试样 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上 O_2 -TPD 主峰的峰形和峰温位置大体相同, 它们很可能源于同一类氧物种的脱附; 而前者显然与低价金属离子 Ag^+ 和 Sr^{2+} 在 ABO_3 型 LaMnO_3 晶格的掺杂和部分 A-位取代有关. 已知纯 Ag_2O 在高于 573 K 的温度下就能快速分解为金

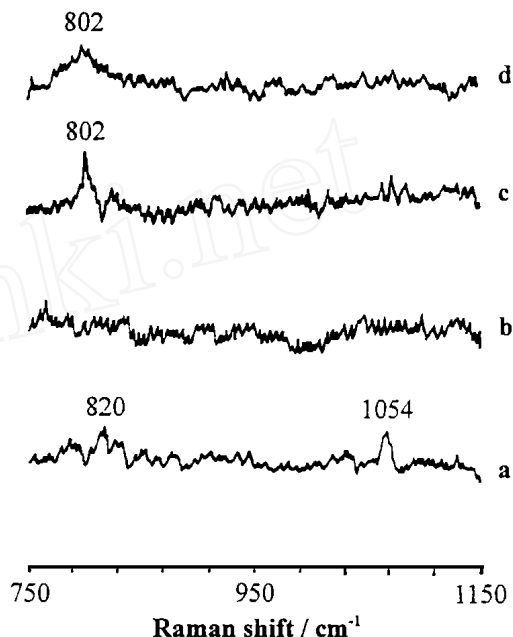


图 3 反应条件下催化剂的原位 Raman 光谱

Fig. 3 In-situ Raman spectra taken on $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ at (a) RT in a flow of air and (b) 463 K in a flow of gaseous mixture $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.2/1.0/98.8$ (v/v); and on $6\%\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ in a flow of gaseous mixture $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.2/1.0/98.8$ (v/v) at (c) R. T. and (d) 423 K .

属 Ag 和 O_2 。本文的热重-差热分析(TG-DTA)结果表明, 纯 Ag_2O 失重峰出现在 623~753 K, 并伴随出现一吸热峰; 而经 773 K 热处理过的 Ag_2O 试样在从室温至 1073 K 的程序升温过程中, 无观察到任何失重峰。我们的 XPS 结果(详另文报道)表明, 在经 773 K 焙烧制备的 $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 试样表面, Ag 物种主要是以 +1 价 (Ag^+) 存在, 意味着负载于钙钛矿型 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 表面的 Ag 组份, 是一类不能热分解为金属 Ag 和 O_2 的 Ag_2O 物种。基于上述理由, 我们认为在 773 K 处强的 O_2 -TPD 峰系源于另一类弱吸附氧物种的脱附, 而非被负载 Ag_2O 组分的热分解峰。这一类氧物种可能处于 Ag^+ 在 A-位部分取代而诱生的阴离子缺位上, 也可能直接吸附在表面 Ag^+ 离子上, 其吸附量较大, 脱附温度较低, 较容易脱附。于是, 由上述两试样的 O_2 -TPD 谱的比较可得出如下结论, 即 Ag 对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 体系的修饰掺杂和部分取代使其对 O_2 的吸附能力明显提高, 诱生出一类数量可观具有低温吸-脱附性能的吸附氧物种。这意味着在反应条件下可参与反应的表面吸附氧以及非化学计量氧的数量明显增多。这种变化趋势与两种催化剂对 CH_3OH 和 CO 完全氧化催化活性的变化趋势相一致: 即 Ag 修饰的体系催化甲醇和 CO 完全氧化的低温转化活性比不经 Ag 修饰的体系高得多。

2.4 催化剂对 CH_3OH 和 CO 氧化的催化活性

图 5 示出低浓度 CH_3OH 和 CO 分别在 6% $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂上完全氧化活性的评价结果。在钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 基质上负载 Ag 后, CH_3OH 和 CO 催化氧化的活性显著提高。在 6% $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂上甲醇转化

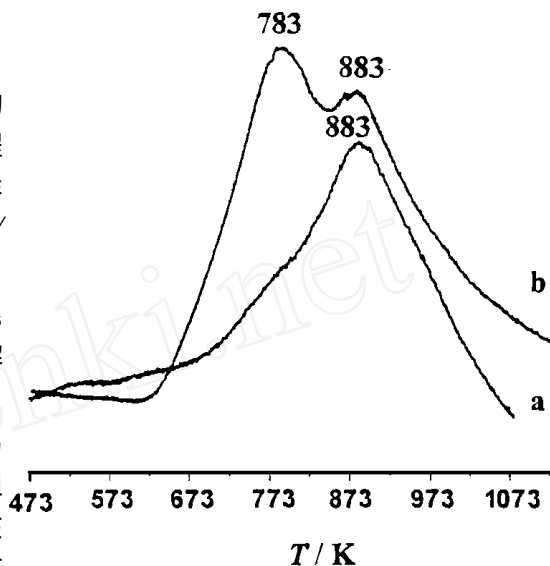


图 4 不同催化剂的 O_2 -TPD 谱

Fig. 4 O_2 -TPD spectra of the catalyst of (a) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ and (b) 6% $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

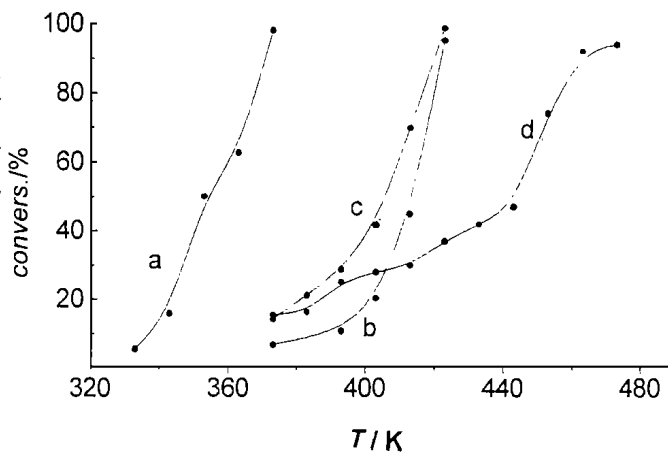


图 5 不同温度下含和不含 Ag 催化剂上 CO 和 CH_3OH 氧化的转化活性

Fig. 5 Conversion activity at different temperatures for CO oxidation over the catalyst of (a) 6% $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ and (b) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$; and CH_3OH oxidation over the catalyst of (c) 6% $\text{Ag}/\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ and (d) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$

率达 50% 和 95% 所需反应温度, T_{50} 和 T_{95} , 分别为 408 和 421 K, 比未经 Ag 修饰的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 基质试样相应的 T_{50} 和 T_{95} 分别下降 40 和 54 K. 同样地, 在 6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂上 CO 完全氧化的 T_{50} 和 T_{95} 温度分别为 353 和 370 K, 比 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 上相应的 T_{50} 和 T_{95} 分别下降 62 和 50 K.

参 考 文 献

- 1 Tejuca L G, Fierro J L G, Tascon J M D. Structure and reactivity of perovskite-type oxides *Adv. Catal.*, 1989, 36: 237~ 328
- 2 Viswanathan B. CO oxidation reaction on perovskite oxide *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 1992, 34(4): 337~ 354
- 3 王伟, 林国栋, 张鸿斌. 甲醇燃料车尾气净化催化剂的研究. 第九届全国催化会议论文集, 北京: 海潮出版社, 1998: 332~ 333
- 4 王伟, 林国栋, 张鸿斌. 低浓度甲醇完全氧化钙钛矿型 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 催化剂研究. 厦门大学学报(自然科学版), 1999, 38(1): 61~ 66
- 5 张瑞峰, 李兴林, 于作龙. $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 催化剂中氧状态的 XPS 研究. 物理化学学报, 1994, 10(8): 720~ 723
- 6 Nakamoto K (Ed). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1977: 245~ 246
- 7 Ross S D (Ed). *Inorganic infrared and Raman spectra*. McGraw-Hill Book Comp. (UK) Ltd., London, 1972: 151~ 151
- 8 Zhang H B, Liu Y D, Lin G D et al. In-situ Raman spectra of oxygen-containing adspecies on Th-La-Ox/BaCO₃ catalysts for methane oxidative coupling. 207th ACS National Meeting (San Diego, 1994), Oral No. 1-07, also Abstr. of Paper (ID), PHYS 0277
- 9 Liu Y D, Lin G D, Zhang H B et al. Studies on methane-oxidative-coupling (MOC) catalysts II-Design, preparation and characterization of rare-earth-based MOC catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Eds Curry-Hyde H E & Howe R F, Elsevier, 1994, 81: 131~ 136
- 10 刘玉达, 张鸿斌, 林国栋, 蔡启瑞. 甲烷氧化偶联的分子催化. 碳一化学中的催化作用, 蔡启瑞, 彭少逸等编著, 北京: 化学工业出版社, 1995: 47~ 78

Characterization of Oxygen Species on Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ Catalyst for Oxidation of CH_3OH and CO at Low Concentrations

Wang Wei Xiong Zhitao Lin Guodong Zhang Hongbin
(Dept. of Chem. & State Key Lab of Phys. Chem. for the
Solid Surfaces, Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract A highly active Ag-modified $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ catalyst with the perovskite-type structure for complete oxidation of CH_3OH and CO at low concentrations was prepared by using a citric acid sol-gel method. The results of activity assay showed that the incorporation of Ag₂O to the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ host catalyst resulted in significant enhancement of the catalyst activity. Over the 6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ catalyst, the reaction temperature needed for 95% conversion of CH_3OH and CO, T_{95} , can be as low as 421K and 370K respectively. The characterization of the catalyst by XPS and LRS spectroscopies revealed that modification of the Ag₂O to the surface of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ resulted in a significant increase in relative content of the surface $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ species highly reactive toward CH_3OH and CO, with the molar fraction (%) of the adsorbed $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ species in the total surface oxygen on the 6% Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ being almost twice as much as that on the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$. The O_2 -TPD results indicated that the doping of Ag₂O in the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ host catalyst led to enhancing adsorbability of the catalyst toward oxygen and generating plenty of oxygen ad-species which can be desorbed under the relatively low temperature. This means that the quantity of adsorbed and non-stoichiometric oxygen-species being able to participate in the CH_3OH and CO oxidation reactions would greatly increase. All these factors would contribute to the pronounced improvement of the catalyst activity.

Key words Ag/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, Oxygen species, CO, CH_3OH , Complete oxidation