

文章编号: 1001-3555(2013)01-0030-07

负载型介孔 Au/NiO 催化剂的制备、表征与光谱特性研究

乌力吉扎日嘎拉¹, 阿古拉², 萨嘎拉², 萨茹拉², 徐爱菊², 照日格图²

(1. 内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051;

2. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古自治区绿色催化重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010022)

摘要: 采用还原法和沉积-沉淀法制备了介孔 Au/NiO 催化剂, 并运用 XRD、N₂ 吸附-脱附、UV-Vis、FTIR、和 XPS 等方法对其进行了表征, 考察了制备方法对 Au/NiO 催化剂物理化学性质和丙烷氧化脱氢制丙烯反应催化性能的影响. 实验结果表明 Au/NiO 催化剂具有一定的低温催化活性, 而还原法制备的催化剂催化性能好于沉积-沉淀法制备的催化剂, 反应温度 350 °C 时, 还原法制备的 Au/NiO 催化剂的丙烷转化率和丙烯选择性分别达到 25.1% 和 39.8%. 制备方法对表面 Au 的价态分布、颗粒大小及分散度均有影响. 催化剂表面 Au^{δ+} 物种是催化剂的主要活性组分.

关键词: Au/NiO 催化剂; 光谱性质; 丙烷; 氧化脱氢

中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A

自 20 世纪 80 年代发现高分散的金催化剂对 CO 低温氧化反应中有较高的催化活性以来^[1], 惰性金属负载型金催化剂的性能及其应用引起了科学家们的兴趣. 人们从不同的角度例如制备方法与条件、粒度大小、载体效应、活性及失活机理、金的价态^[2-3] 等各个方面进行了探索与研究. 并且发现金催化剂除了 CO 氧化以外对丙烷完全氧化^[4]、丙烯氧化制环氧丙烷^[5]、水煤汽变换^[6]、肉桂醛加氢^[7] 等反应都显示出了良好的催化性能. 但在丙烷氧化脱氢制丙烯反应中的应用还未见报道.

目前有关影响纳米金催化剂催化性能的主要因素的报道中, Haruta 等^[8] 认为金颗粒大小在 2 ~ 5 nm 时, 催化剂具有较高活性. 但金催化剂颗粒的大小不是影响催化剂活性的唯一因素, 金催化剂的价态与催化剂的活性也密切相关. Boyd 等^[9] 通过对 CO 催化氧化反应中的 Au/TiO₂ 催化剂的研究发现, 金以 Au⁰、Au^{δ+} 和 Au³⁺ 三种形式存在于催化剂表面, 其摩尔分数分别为 53%、25%、38%, 并且催化剂的活性与 Au^{δ+} 含量有关. 研究表明, 由 XPS 光谱所测得的结合能数据可确定催化剂表面上 Au 的价态. 同时, UV-Vis 研究中根据吸收峰位置的变化可初步判断所生成纳米微粒的粒径的大小, 且方

法简便易行. 因此, 在负载型金催化剂的研究中 UV-Vis 和 XPS 是最常用的表征手段.

NiO 是典型的氧化反应催化剂, 具有 p 型半导体特性, 有相当的非化学计量氧存在. NiO 在较低温度范围内对于低碳烷烃制烯烃反应具有很好的活性和选择性^[10]. 但是, 反应温度范围较窄, 反应后期容易产生裂解产物使催化活性迅速降低, 催化剂稳定性较低. 介孔氧化镍与纳米氧化镍相比, 具有规则孔道结构, 可控的孔径和较大的比表面积等特点. 其大比表面积和介孔孔道有利于物质扩散传质, 降低烯烃的深度氧化, 可使低碳烷烃氧化脱氢制烯烃反应的烯烃的选择性提高^[11]. 由于负载型金催化剂对丙烷氧化脱氢制丙烯反应中的应用较少, 因此本文用 PEG-400 作为模板剂制备出了具有高比表面积的介孔 NiO, 分别沉积-沉淀和还原法将 Au 负载到介孔 NiO 上, 评价了催化剂丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能. 并用 XRD、BET、UV-Vis、FT-IR 和 XPS 光谱表征了催化剂的物理化学性质, 根据催化剂光谱性质, 研究了制备方法对活性组分 Au 粒径大小、价态、分散度和催化剂表面物种的影响其丙烷氧化脱氢 (ODHP) 制丙烯的催化性能之间的关联.

收稿日期: 2012-11-27; **修回日期:** 2013-01-22.

基金项目: 内蒙古自治区重大基础研究开放课题 (2010KF02), 内蒙古自然科学基金博士基金 (2010BS0806), 内蒙古自然科学基金 (2012MS0219).

作者简介: 乌力吉扎日嘎拉 (1982-), 女, 内蒙古工业大学化工学院博士研究生.

* 通讯联系人, 照日格图 (1960-), 教授, 博士生导师, 主要从事多相催化、天然粘土资源的开发综合应用、光催化研究,

E-mail: zrgt@imnu.edu.cn.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

载体制备: 采用水热法制备了介孔 NiO. 具体过程为, 将 $C_4H_6NiO_4 \cdot 4H_2O$ 、PEG-400、尿素和蒸馏水以摩尔比 1 : 0.5 : 4 : 60 混合, 室温搅拌 2 h 后转入反应釜, 120 °C 恒温 12 h, 得到的沉淀经离心分离水洗 3 遍, 无水乙醇洗后于 100 °C 干燥, 得到前驱物于 500 °C 焙烧 2 h.

催化剂制备:

Au/NiO 还原法制备(简称 Rd): 准确称取 1 g NiO, 加入 $H AuCl_4$ 溶液. 溶液超声搅拌 15 min. 然后用摩尔组成为 $NaOH : NaBH_4 = 2 : 1$, 溶液将 pH 调至 8 并搅拌 12 h. 过滤, 洗涤至无氯离子, 60 °C 烘干过夜. 冷却, 研磨, 制得的催化剂命名为 Au/NiO-Rd.

Au/NiO 沉积-沉淀法制备(简称 DP): 准确称取 1 g NiO, 加入 $H AuCl_4$ 溶液. 用 0.1 mol NaOH 把 pH 值调至 7~8 并磁力搅拌. 70 °C 恒温 2 h. 陈化 6 h 后, 过滤, 洗涤至无氯离子, 60 °C 烘干过夜, 研磨, 制得的催化剂命名为 Au/NiO-DP. 不同方法制备 Au/NiO 催化剂的 Au 理论负载量为 3%.

1.2 催化剂表征

XRD 分析: 催化剂 X 射线粉末衍射分析在荷兰 Philips 公司 PW 1830 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源 ($\lambda = 0.1541$ nm), 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$. N_2 气吸附-脱附分析: 在美国麦克尔公司生产的 ASAP 2020 型孔结构物理吸附仪上进行. 首先将样品于 He 中在 200 °C 抽真空预处理 2 h, 然后在液氮温度下进行静态氮吸附, 样品比表面积采用 BET 方法计算, 孔径采用等温线的吸附分支 BJH 方法进行计算. AAS 分析: 用日本日立公司生产的 Z-8000 型原子吸收分光光度计测定了催化剂中金含量. 灯电流 10 mA, 波长 242.8 nm. UV-Vis 分析: 用岛津 UV-2550 紫外-可见分光光度计记录了催化剂 UV-Vis DRS 谱, 扫描范围 200~800 nm. XPS 分析: X 射线光电子能谱数据是英国生产的 Kratos Axis Ultra DLD 型多功能电子能谱仪上测定, 其中 X 射线源是 Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV), 0.01 g 样品经真空预处理后在 0~1200 eV 能量范围内进行全谱扫描, 扫描步长为 1 eV, 通能为 80 eV; 窄谱扫描的步长为 0.1 eV; 通能为 40 eV, 工作电压为 15 kV, 功率为 150 W, 分

析面积为 0.7×0.3 mm², 真空室的真空度为 1×10^{-9} 托, 分辨率为 0.2 eV. 表面的荷电效应的校正用 C1s (284.6 eV) 来标定. FTIR 分析: 催化剂 FTIR 分析在美国 Nicolet Nexus FTIR 670 型红外分光光度计上进行, KBr 压片.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价: 催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯反应性能在固定床石英反应管 ($\Phi = 8$ mm) 中测定, 催化剂装量 0.2 g, 两端填充石英砂以减少死体积. 在反应温度范围内, 每隔 25 °C 分析一次产物组成. 原料气的摩尔组成为 10% C_3H_8 , 10% O_2 和 80% N_2 , 流量为 20 mL/min. 采用 GC-14A 型气相色谱仪对产物进行在线分析, 用 OV-1 柱分析 CH_4 , H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 和 CO_2 , 用 TDX-01 柱分析 O_2 , CO , CO_2 和 CH_4 , 使用 TCD 检测器.

2 结果与讨论

2.1 催化性能

图 1 为不同方法制备的 Au/NiO 催化剂及载体介孔 NiO 上丙烷转化率和丙烯选择性随温度的变化关系图. 从图中可知, 随着反应温度的升高, 介孔 NiO 和两个催化剂上丙烷转化率增加, 但丙烯选择性降低, 这是因为随着反应温度的升高, 有部分丙烷和丙烯深度氧化成 CO 和 CO_2 所致. 与介孔 NiO 相比, 负载 Au 后催化剂上丙烷的起始转化温度从 250 °C 降低到 200 °C, 在相同的反应温度, Au/NiO 催化剂上丙烷转化率高于纯载体 NiO, 但是丙烯选择性有所降低. 不同方法制备的催化剂相互比较后发现, Au/NiO-Rd 的催化性能好于 Au/NiO-DP. 350 °C 时, Au/NiO-Rd 催化剂上丙烷转化率和丙烯选择性可达到 25.1% 和 39.8%. 而 Au/NiO-DP 催化剂上具有 20.6% 的丙烷转化率和 15.2% 的丙烯选择性. 这可能是因为, 催化剂的负载方法的不同, 影响了催化剂表面 Au 的价态分布、粒径大小和分散度. 从而表现出了不同的催化性能. 图 2 为 350 °C 时不同方法制备的 Au/NiO 催化剂上丙烷转化率和丙烯选择性随反应时间的变化关系图. 随着反应的进行, 起初的 6 h 内两种催化剂丙烷转化率略有降低, 而丙烯选择性略微提高, 但变化都不明显. 说明催化剂表面活性组分较为稳定. 但随着反应的继续进行, 丙烷转化率明显降低, 而丙烯选择性也提高显著. 这可能是由于催化剂表面活性组

分 Au 在高温下出现了聚集, 导致 Au 颗粒长大所致.

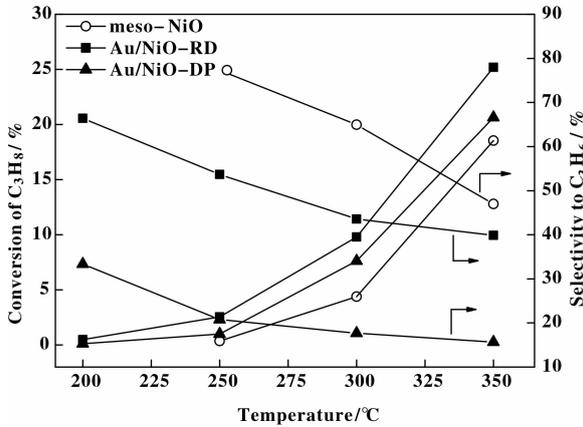


图1 催化剂丙烷氧化脱氢反应催化性能

Fig. 1 The catalytic performance of the catalysts for oxidative dehydrogenation of propane

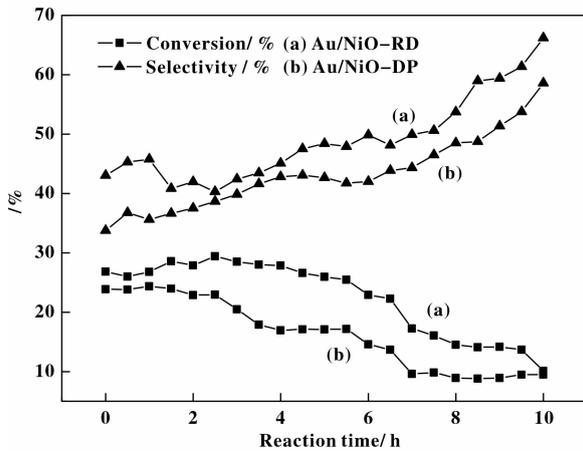


图2 350 °C时反应时间对催化剂丙烷转化率和丙烯选择性的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on conversion of C_3H_8 and selectivity to C_3H_6 at 350 °C

2.2 催化剂结构

2.2.1 XRD 测试 用不同方法制备 Au/NiO 催化剂的 XRD 测试结果如图 3 所示. 在两种催化剂的谱图中, 没有观察到任何 Au 的特征衍射峰, 这可能是活性组分金含量太少或金微粒分散良好的缘故. 另外, 两种催化剂中均在 $2\theta = 37.33$ (111)、 43.66 (200)、 62.91 (220) 和 75.78 (311) 处出现衍射峰为 NiO (PDF 卡 D011239) 的特征衍射峰. 没有明显的其他衍射峰, 说明形成了纯的 NiO 物相.

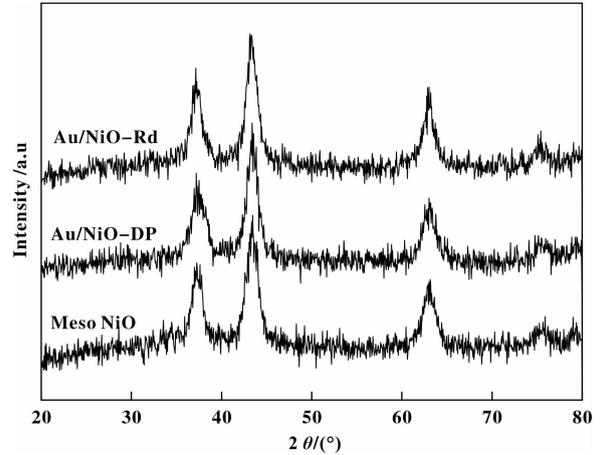


图3 催化剂 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the catalysts

2.2.2 N_2 吸附-脱附分析 不同方法制备 Au/NiO 催化剂的 N_2 吸附-脱附表征结果示于表 1. 载体 NiO 和不同方法制备催化剂都具有规则的介孔结构. 由表 1 可见, 负载 Au 后, 催化剂比表面积略有降低, 这是由于催化剂表面的 Au 堵塞了载体的部分孔道所致^[12]. Au/NiO-DP 的比表面积降低较明显, 说明催化剂中载体的孔道被 Au 粒子填充或堵塞的程度较大. 这一结果与载体表面 Au 粒子分散度有关.

表 1 不同方法制备的催化剂的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of the catalysts prepared by different methods

Catalysts	Au loading	Surface area	Pore volume	Average pore diameter
	/%	/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	/ nm
Meso NiO	-	140	0.16	5.2
Au/NiO-Rd	2.58	127	0.18	5.6
Au/NiO-DP	2.31	115	0.16	5.5

同时, 用原子吸收分光光度计测定了不同方法制备的 Au/NiO 催化剂 Au 的实际含量, 并列于表 1 中. 从结果可知, Au/NiO-Rd 催化剂 Au 的实际含

量高于 Au/NiO-DP 催化剂表面 Au 含量. 说明, 用还原法将 Au 负载到载体介孔 NiO 表面, 有利于减少 Au 的流失.

2.3 催化剂光谱特性

2.3.1 UV-Vis 分析 为了进一步分析不同方法制备的 Au/NiO 催化剂表面 Au 的分散状态, 进行了 UV-Vis 分析, 结果如图 4 所示. 从图 4 可知, Au/NiO-Rd 和 Au/NiO-DP 分别在 528 和 530 nm 处有一吸收峰, 该峰归属为单质 Au 的紫外-可见光区吸收峰^[13], 但是 Au/NiO-Rd 催化剂的吸收峰面积较大, 并蓝移了 2 nm. 这说明催化剂表面 Au 颗粒较均匀地分散在 NiO 载体上, 与 Au/NiO-DP 催化剂相比, 生成了较小的金粒子. 另外, 紫外-可见光区(500 ~ 550 nm)的吸收有所增强是由于 Au 颗粒的分散度降低, 出现了较大的聚集颗粒^[14]. 与载体的吸收峰相比, 催化剂的吸收峰有所红移, 这可能与 NiO 与 Au 的协同效应有关.

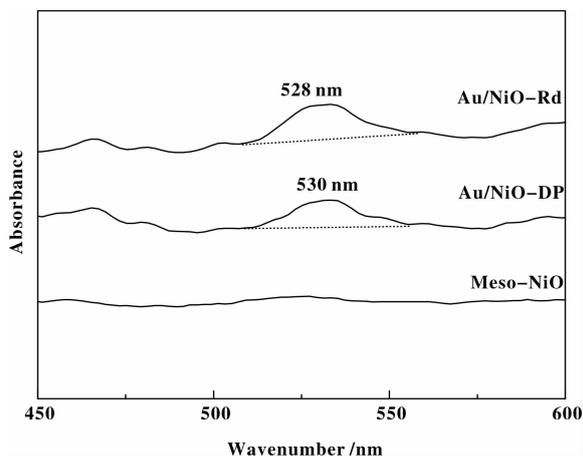


图 4 催化剂紫外可见吸收光谱图

Fig. 4 UV-Vis spectra of the catalysts

2.3.2 XPS 分析 为了进一步分析催化剂表面活

性物种及其含量, 进行了 XPS 表征. 关于负载型金催化剂的 XPS 研究, 一般认为, 84.0 和 87.7 eV 对应为金属 Au 的结合能, 而 $\text{Au}^{\delta+} 4f_{7/2}$ 和 $\text{Au}^{\delta+} 4f_{5/2}$ 所对应的结合能分别为 84.6 eV 和 88.3 eV, 结合能 85.9 eV 和 90.3 eV 分别归于 $\text{Au}^{3+} 4f_{7/2}$ 和 $\text{Au}^{3+} 4f_{5/2}$ 物种^[15]. 图 5 是催化剂的 Au(4f) XPS 谱图, 由拟合图谱中不同价态 Au 的 $4f_{7/2}$ 峰面积比和不同物种谱峰的积分面积比计算得其相对含量, 并列于表 2 中. 由图中可见, Au/NiO-Rd 催化剂表面含有单质金 (Au^0)、 $\text{Au}^{\delta+}$ 和 Au^{3+} 物种, 其相对含量分别为 38.79%、48.19% 和 13.0%. 而 Au/NiO-DP 催化剂的 XPS 谱中只出现了两个峰, 分别对应为 Au^0 和 Au^{3+} 物种, 其相对含量分别为 21.58% 和 78.41%, 没有出现 $\text{Au}^{\delta+}$ 物种. 另外, Au/NiO-DP 催化剂的 $\text{Au} 4f_{5/2}$ 与 $\text{Au} 4f_{7/2}$ 的峰型变宽, 而 Au/NiO-Rd 催化剂的 $\text{Au} 4f_{5/2}$ 与 $\text{Au} 4f_{7/2}$ 的峰强度较高, 这进一步说明, Au/NiO-Rd 催化剂中载体和活性组分 Au 间有较强的协同作用. 这种协同作用在结合能的大小上也有表现. 李常艳^[16] 等对 Au/ Fe_xO_y 催化剂的研究中也得到相同的结果, 这一结果与 Maria 等^[17] 对 Au/ SiO_2 与 Au/ CeO_2 催化剂的研究结果相近, 说明 $\text{Au}^{\delta+}$ 促进了催化剂的活性, 是氧化反应催化剂的活性组分. 图 6 为, 不同方法制备的催化剂表面 O1s 结合能谱图. 从图中可以看出两种催化剂的表面吸附氧物种均多于晶格氧物种, Au/NiO-Rd 和 Au/NiO-DP 催化剂上表面吸附氧 (O^- , O_2^-) 所占比例分别为 68.21% 和 45.07%. 这一结果与催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯选择性变化规律一致, 说明随着表面吸附氧物种含量的增加, 催化剂的丙烷氧化脱氢制丙烯催化性能提高.

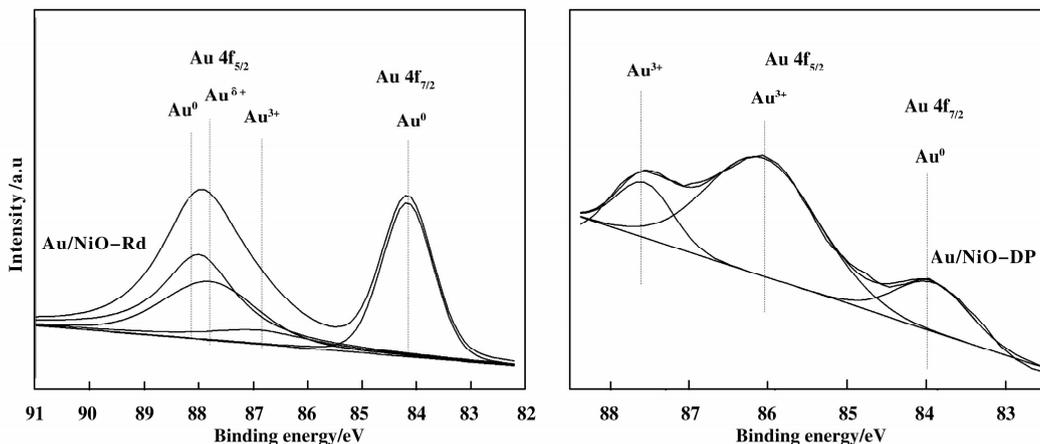


图 5 催化剂的 Au4f XPS 图

Fig. 5 Au4f XPS spectra of catalysts

表2 不同方法制备的催化剂结合能图

Table 2 Au4f and O1s Binding Energies for catalysts prepared by different methods

Catalysts	Au4f	Oxidation state	Peak area/%	O1s	Oxidation state	Peak area/%
Au/NiO-Rd	84.1	Au ⁰	38.79	529.3	O ²⁻	31.78
	87.8	Au ^{δ+}	48.19	531.5	O ^{δ-}	68.21
	86.8	Au ³⁺	13.00			
Au/NiO-DP	84.0	Au ⁰	21.58	529.5	O ²⁻	45.07
	85.9	Au ³⁺	78.41	531.6	O ^{δ-}	54.92

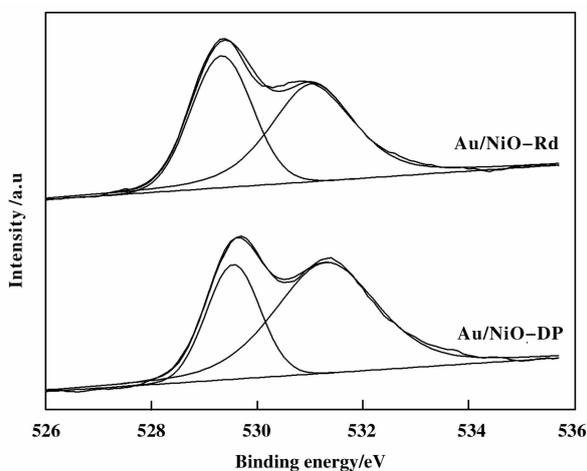


图6 催化剂的O1s XPS图

Fig. 6 O1s XPS spectra of catalysts

2.3.3 FTIR 分析 采用红外光谱对介孔 NiO 和不同方法制备 Au/NiO 催化剂表面基团进行了分析, 结果示于图 7. 介孔 NiO 的红外光谱图具有典型的特征吸收峰 (3 423, 1 629, 1 403, 1 115, 1 037, 421 cm⁻¹). 其中 3 423 cm⁻¹ 附近有一个宽化吸收峰, 对应为形成分子间氢键的—OH 的伸缩振动吸收峰, 这是吸附在 NiO 表面未脱除的 H₂O 的羟基伸缩振动. 而 1 629 cm⁻¹ 处的吸收峰应为吸附水的 H—O—H 弯曲振动峰, 应该是样品在制备和测试过程中吸收的空气中的水分所致; 另外, 1 403 处的吸收峰是 C—O 伸缩振动引起的吸收峰; 1 100 ~ 1 200 处的吸收峰是 C—O 振动引起的吸收峰; 这可能是在介孔 NiO 制样过程中所残留的表面活性剂的缘故^[18]; 同时, 载体和催化剂均在 421 cm⁻¹ 处出现了 NiO 特征吸收峰^[14]. 不同的是, Au/NiO-Rd 催化剂的红外谱图中, 在 446 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 这可能是由于 Au 的引入使 NiO 晶格与 O^{δ-} 发生作用形成共价键, 致使 NiO 原有的晶格

对称性被破坏, 使红外非活性振动变为红外活性振动所致^[19]. 这可能是 Au/NiO-Rd 催化剂丙烷氧化脱氢制丙烯活性较好的主要原因之一. 而 Au/NiO-DP 催化剂红外吸收峰的位置没有发现变化, 并且峰的面积有所减小. 这可能是由于载体和活性组分 Au 之间的协同作用较弱的缘故.

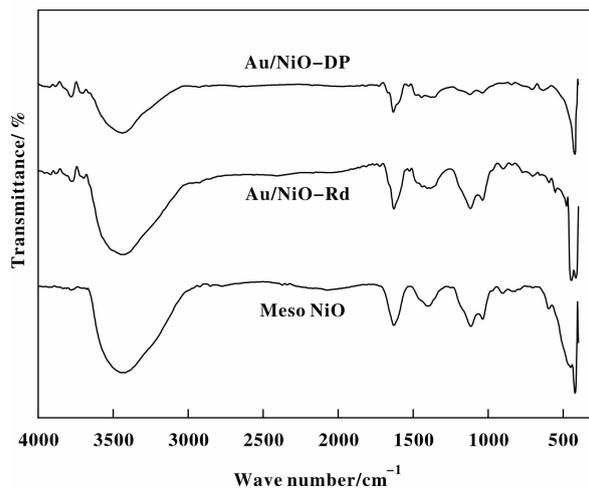


图7 催化剂 FTIR 图

Fig. 7 FTIR spectra of catalysts

3 结 论

制备方法对 Au/NiO 催化剂的比表面积、Au 的价态分布、颗粒大小及分散度与催化活性有一定影响. 两种催化剂的 XPS 和 UV-Vis 光谱结果显示, Au 粒子粒径大小及催化剂中存在氧化态的 Au (Au⁺ 和 Au³⁺) 的含量是影响 Au/NiO 催化剂催化活性的重要因素之一. 还原法制备的 Au/NiO 催化剂生成了较小的金粒子, 催化剂中载体和活性组分有较强的协同作用, 表面含有单质 Au⁰, Au^{δ+} (0 < δ < 3) 和 Au³⁺ 物种, 且催化剂的活性与 Au^{δ+} (0 < δ < 3) 的相对含量有关.

参考文献:

- [1] a. Schubert M M, Hackenberg S, van Veen A C, *et al.* CO oxidation over supported Au catalysts inert and active support materials and their role for the oxygen supply during reaction [J]. *Journal Catalysis*, 2001, **197** (1): 113-122.
- b. Su Hui-juan(苏慧娟), Xu You-bin(许有兵), Xu Xiu-feng(徐秀峰), *et al.* Low temperature CO oxidation over KOH-modified Au/Al₂O₃ catalysts [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 43-48.
- c. Liu Chun-xiu(刘春秀), Wang Jiang(王 奖), Sagara(萨嘎拉), *et al.* The research of oxidation of glyoxal to glyoxylic acid over gold catalyst [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 43-48.
- [2] Zhang Xin(张 鑫), Xu Bo-qing(徐柏庆). Nano-size effect of zirconia in Au/ZrO₂ catalyst for CO oxidation (Au/ZrO₂ 催化 CO 氧化反应中 ZrO₂ 纳米粒子的尺寸效应) [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2005, **63**: 86-90.
- [3] Zhu Yong-chun, Mei Tao, Wang Yan, *et al.* Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave [J]. *Journal of Material Chemistry*, 2011, **21**: 11457-11463.
- [4] Ousmane M, Liotta L F, Pantaleo G, *et al.* Supported Au catalysts for propene total oxidation: Study of support morphology and gold particle size effects [J]. *Catalysis Today*, 2011, **176**: 7-13.
- [5] Hayashi T, Tanaka K, Haruta M. Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, **178**(2): 566-575.
- [6] Li Jin-wei(李锦卫), Zhan Ying-ying(詹瑛瑛), Zhang Feng-li(张枫利), *et al.* Au/Fe₂O₃ Water-gas shift catalyst prepared by modified deposition-precipitation method (改性沉寂-沉淀法制备 Au/Fe₂O₃ 水煤气变换反应催化剂) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2008, **29**(4): 346-350.
- [7] Eva Castillejos, Esteban Callegos-Suarez, Belén Bachiller-Baeze, *et al.* Deposition of gold nanoparticles on ZnO and their catalytic activity for hydrogenation applications [J]. *Catalysis Communications*, 2012, **22**: 79-82.
- [8] Haruta M, Yamada N, Kobayashi T, *et al.* Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide [J]. *Journal of Catalysis*, 1989, **115**(2): 301-309.
- [9] Boyd D, Golunski S, Hearne G, *et al.* Reductive routes to stabilized nanogold relation to catalysis by supported gold [J]. *Applied Catalysis: A*, 2005, **292**(5): 76-81.
- [10] Li Jian-hui(李建辉), Li Ren-gui(李仁贵), Wang Cai-cai(汪彩彩), *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over mesoporous Ni-Based catalysts (介孔 Ni 基催化剂上乙烷氧化脱氢制乙烯) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2009, **30**(8): 714-716.
- [11] Li J H, Wang C C, Huang J C, *et al.* Mesoporous nickel oxides as effective catalysts for oxidative dehydrogenation of propane to propene [J]. *Applied Catalysis: A: General*, 2010, **382**: 99-105.
- [12] Vasko Idakiev, Tatyana Tabakova, Krassimir Tenchev, *et al.* Gold nanoparticles supported on ceria-modified mesoporous titania as highly active catalysts for low-temperature water-gas shift reaction [J]. *Catalysis Today*, 2007, **128**, 223-229.
- [13] Chen Wei(陈 葳), Xiao Yi-hong(肖益鸿), Zhan Ying-ying(詹瑛瑛), *et al.* Study on the ultraviolet-visible spectra of Au/Al₂O₃ catalysts (Au/Al₂O₃ 催化剂的 UV-Vis 谱研究) [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2004, **24**(9): 1096-1098.
- [14] Wang Yan-ping(王艳萍), Zhu Jun-wu(朱俊武), Zhang Li-li(张莉莉), *et al.* Study on the preparation and spectral characteristics of nano-NiO(纳米 NiO 的制备及其谱学特性研究) [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2006, **26**(4): 690-693.
- [15] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. *Eden Prairie. Minnesota: Physical Electronics Inc*, 1995. 182.
- [16] Li Chang-yan(李常艳), Shen Yue-nian(沈岳年), Hu Rui-shen(胡瑞生), *et al.* The state of active Au species in Au/Fe-O catalyst during CO catalytic oxidation (Au/Fe-O 催化剂活性组分在 CO 催化氧化反应中的存在状态) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2006, **27**(3): 259-262.
- [17] Maria P C, Alessandro L, Anna M V, *et al.* Metal-support and preparation influence on the structural and electronic properties for gold catalysts [J]. *Applied Catalysis: A*, 2006, **302**(2): 309-316.
- [18] Xing Wei(邢 伟), Li li(李 丽), Yan Zi-feng(阎子峰), *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous nickel oxide and its application to electrochemical capacitor (介孔氧化镍的合成、表征和在电化学电容器中的应用) [J]. *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2005, **63** (19): 1775-1781.
- [19] Wang Guo-zhong(汪国忠), Zhang Li-de(张立德),

Mou Ji-mei(牟季美). Preparation and optical absorption of nanometer-sized NiO powder(纳米氧化镍微粉的制

备及光吸收谱)[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 1997, **13**(5): 445-448.

The Study on Preparation, Characterization of Mesoporous Au/NiO Catalysts and Their Spectral Properties

Ulziijargal Nanzad¹, Agula Bao², Sagala Bao², Sarula Bao², Xu Aiju², Bao Zhaorigetu^{2*}

(1. *College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;*

2. *College of Chemistry & Environmental Science, Inner Mongolia Key Laboratory of Green Catalysis, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China*)

Abstract: The Au/NiO catalysts were prepared by deposition-precipitation and chemical reduction methods and characterized by XRD, AAS, BET, UV-Vis, FTIR and XPS. The influence of preparation methods on their physical and chemical properties, as well as on their catalytic behavior for the oxidative dehydrogenation of propane to propene reaction were investigated. The results show that the Au/NiO catalysts have certain catalytic activity at low temperature and the catalyst prepared by chemical reduction method has higher catalytic performance than the catalyst prepared by deposition-precipitation. 25.1% propane conversion and 39.8% propene selectivity were obtained over the catalyst prepared by chemical reduction method at 350°C. The preparation method affects the state distribution, particle size and dispersity of surface Au. The surface Au^{δ+} species of the catalyst are regarded as the catalytic active component.

Key words: Au/NiO catalyst; spectral property; propane; oxidative dehydrogenation