文章编号：1001-3555(2020)04-0326-08

Au/SBA-15 表面位点的红外光谱表征

冯晓庆[1,2]，梁金虎[1*]，肖　超[2*]
(1. 中北大学 环境与安全工程学院，山西 太原 030051；
2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所，四川 绵阳 621900)

摘要：CO 催化氧化反应是多相金催化反应中研究最为广泛的反应体系之一，但对于金表面活性位点之电荷状态(电正性 $Au^{\delta+}$，电中性 Au^0，电负性 $Au^{\delta-}$)的理解仍然存在着分歧. 选用介孔 SBA-15 作为载体，阳离子[$Au(en)_2$]$^{3+}$为前驱体，通过离子交换法制备了 Au/SBA-15 催化剂. 采用漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFTS)研究了 CO 探针分子在 Au/SBA-15 催化剂表面的吸附状态及在不同条件下的演化情况. Au/SBA-15 制备过程中的热处理步骤对其吸附 CO 能力有较大影响. 在只经过还原处理的样品上，由于残余的乙二胺配体覆盖了金表面位点，没有吸附 CO 的能力. 需进行还原-焙烧-二次还原处理后，Au/SBA-15 才有吸附 CO 的能力. CO 吸附在 Au/SBA-15 出现两个红外特征吸收峰：2111 和 2076 cm^{-1}. 它们对应于两种电荷状态的 Au 位点：Au^0和 $Au^{\delta-}$. CO 在 Au^0吸附强度比在 $Au^{\delta-}$上更强. 而 $Au^{\delta-}$上吸附的 CO(CO-$Au^{\delta-}$) 则与 O_2有更高的反应活性.

关键词：金催化剂；CO 氧化；原位红外光谱；DRIFTS；SBA-15
中图分类号：O643.32　　**文献标志码**：A

1987 年，Hurata 教授发现以沉积沉淀法制备的金催化剂在低温下即可催化 CO 氧化反应[1]. 自此以后，无论是实验研究还是理论计算，人们在金催化 CO 氧化反应上做了大量的研究工作，但是对于活性位点的认识与理解仍然存在着分歧. 大多数情况下，电中性金(Au^0)[2-4]和电正性金($Au^{\delta+}$)[5-6]被视作反应的活性位点. 还有的学者认为高的催化活性还来源于 Au^0和 $Au^{\delta+}$的协同作用[7-9]. 最近有部分研究表明 $Au^{\delta-}$是活性位点. 2005 年，Yoon 等[10]对比缺陷 MgO 和无缺陷 MgO 负载金催化剂，认为缺陷 MgO 的 F 中心向 Au_8转移电子产生的 $Au^{\delta-}$是具有催化活性的原因. 2018 年，Zhou 等[11]制备了单原子 Au_1/CuO 催化剂，通过 Au 4*f* 和 O 1*s* 的 XPS 光谱证实了载体的晶格氧向单原子金的电荷转移产生的 $Au^{\delta-}$对于 CO 氧化至关重要，CO 分子和邻近的晶格氧反应后变成 Au^0后伴随着催化剂的失活. 2019 年，Fernández-García 等[12]采用原位漫反射傅里叶变换红外光谱(in situ DRIFTS)对 Au/CeO_2催化 CO 氧化反应进行了研究，发现 Au-CeO_2界面处电子转移产生的 $Au^{\delta-}$的催化活性高于 Au^0.

与 CeO_2，TiO_2这类“活性”载体[13]不同，SiO_2是一种不可还原的“惰性”载体，其表面的氧原子很难参与到催化反应中去. 虽然部分研究[14-15]报道 Au/SiO_2的催化活性并不高，但是 SiO_2也有其特有的优势：热稳定性好、表面积大、机械强度大. 此外，以 SiO_2作为载体，可以避免载体对金粒子的影响.

由于 SiO_2的等电点较低，利用阳离子前驱体[$Au(en)_2$]$^{3+}$(en = ethylenediamine)制备较为合适[16-18]. 考虑到金催化剂对焙烧温度很敏感，温度太高或太低都会对活性产生很大影响[19]；结合文献[17,20]中的结果，选择在 500 ℃，空气气氛下对催化剂进行预处理以除去催化剂表面的乙二胺配体. 我们以[$Au(en)_2$]Cl_3为前驱体，通过离子交换法制备了 Au/SBA-15 催化剂. 采用漫反射傅里叶变

收稿日期：2020-05-28；**修回日期**：2020-06-12.
基金项目：国家自然科学基金(11602231，11705176)；山西省重点研发计划国际合作项目(201803D421101)和中北大学青年学术带头人支持计划(QX201810)(Foundation Project：National Natural Science Foundation of China (11602231,11705176)；Shanxi Province R & D Program International Cooperation Project 201803D421101；Support Program for Young Academic Leaders of North University of China QX201810).
作者简介：冯晓庆(1996-)，女，硕士研究生，多相催化(Feng Xiao-qing(1996-)，female，pursuing M.D，Heterogeneous catalysis direction).
* 通讯联系人，E-mail：jhliang@nuc.edu.cn；E-mail：xiaochao@caep.cn.

换红外光谱(DRIFTS)研究了 CO 探针分子[21-23]在 Au/SBA-15 催化剂表面的吸附状态及在不同条件下的演化情况. 我们观察到 Au/SBA-15 表面存在两种 Au 位点：Au^0和 $Au^{\delta-}$.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 $[Au(en)_2Cl_3]$合成　　将氯金酸和乙二胺分别溶于无水乙醇溶液中，按 3∶1 的体积比将配制好的氯金酸-乙醇溶液(25.4 mmol/L)缓慢逐滴加入到乙二胺-乙醇溶液(152 mmol/L)中，于室温下搅拌 1.5 h. 搅拌过程中逐渐产生黄色沉淀. 离心分离固体，用无水乙醇洗涤 3 次. 然后对所得样品重结晶(加入少量去离子水将其溶解，再用乙醇使其沉淀并分离)，洗涤 1 次. 将得到的沉淀放置于真空干燥箱内于 40 ℃下干燥 2 h，得到$[Au(en)_2]Cl_3$[24].

1.1.2 Au/SBA-15 制备　　由于 SBA-15 的吸水性很强，在使用之前，商用的 SBA-15(南京先锋纳米科技有限公司，比表面积：550～600 m^2/g)在 500 ℃下热处理 3 h，除去表面的水分及其它杂质.

将 500 mg SBA-15 分散于 20 mL 去离子水中，随后将 42 mg$[Au(en)_2]Cl_3$溶于 10 mL 水中并快速加入到 SBA-15 的分散液中，边加边搅拌，补加 5 mL 水. 然后逐滴加入 NaOH 溶液(1 mol/L)将 pH 调至 10，滴加过程中颜色逐渐变为淡黄色. 继续于 45 ℃水浴中搅拌 4 h. 离心分离固体并用去离子水洗数次至 pH=7. 将所得的固体于 70 ℃下真空干燥 3 h，得到 Au/SBA-15-UN 样品.

Au/SBA-15-UN 一系列热处理步骤. 还原：Au/SBA-15-UN 在 10%H_2/He 混合气下于 150 ℃(升温速率：2 ℃/min)处理 2 h，记为 Au-H；焙烧：之后在 500 ℃(升温速率：5 ℃/min)的空气中处理 2 h(记为 Au-H-A)；二次还原：再于 150 ℃、10% H_2/He 混合气下二次还原 2 h，记为 Au-H-A-H.

1.2 样品表征

透射电镜表征在 Tecnai F-30 型透射电镜上进行，加速电压为 100 V. 样品 Au-H，Au-H-A-H 在无水乙醇中超声制样后，将悬浮液滴在喷有碳膜的铜网上，以备测试.

原位漫反射红外光谱(DRIFTS)光谱是在配有 MCT 检测器的 Perkin Elmer Frontier 光谱仪上完成的，同时在气体出口端连接了四极质谱仪(QMS，Dycor，Ametek)用以检测尾气组分. 红外扫描分辨率为 4 cm^{-1}，扫描次数为 32 次. 考虑到金催化剂存放过程中可能发生变化，所有的红外吸附实验进行前，样品都预先在 150 ℃分别于 10%H_2/He 及 He 气氛下处理 1 h，并在 He 气中冷却至室温后取背景光谱.

流动吸附模式：将待测样品填充到原位反应池中，5%CO/He(或 1%CO/He)以 50 mL/min 的流速通入反应池中，连续扫描红外光谱. 吸附饱和后，切换为 He 气吹扫脱附.

脉冲模式吸附：5% CO/He(脉冲环体积：0.25 mL，流速：20 mL/min)脉冲进样 10 s，然后切换六通阀为 He，10 s 后切回至 5%CO/He，开始下一个脉冲，CO 脉冲的周期为 20 s. 脉冲实验中，扫描次数为 8 次(约 10 s)，每个脉冲周期取两个红外光谱图.

O_2共吸附实验：Au-H-A-H 吸附 1%CO/He 至饱和后，向反应气体中加入 O_2(气体组分：CO/O_2/He=1/20/79；气体流速：50 mL/min)，到达稳态后，切断 O_2待达到稳态. 重复切断-通入 O_2的循环. 整个实验过程中连续扫描红外光谱.

2 结果与讨论

2.1 透射电镜表征

SBA-15 是一种具有规则六方介孔结构的介孔氧化硅，将 Au 纳米颗粒沉积在其孔道中会限制其聚集长大[20,25]. 从图 1a 中可以看到 Au 纳米颗粒均匀分散在 SBA-15 的孔道中. Au-H 的平均粒径为 2.7 nm，经过 500 ℃ 空气焙烧及二次还原后(Au-H-A-H)，金颗粒并没有出现烧结现象，仍分散于载体的孔道中(图 1c)，与 Au-H 相比，Au-H-A-H 粒径分布几乎没有变化. 表明在高温焙烧过程中，SBA-15 载体对金粒子有很强的稳定作用[25-26].

2.2 原位 DRIFT 光谱

2.2.1 CO 吸附光谱　　CO 作为常用的探针分子，又是反应物之一，可提供有关金催化剂表面位点有价值的信息[2,21-23].

向经过 H_2还原得到的 Au-H 中通入 5%CO/He. 如图 2 所示，红外光谱中只有 CO 气相峰，没有出现任何吸附 CO 的特征峰. 这可能是由于在制备过程中仅还原无法完全除去前驱体中的乙二胺配体，残余配体覆盖在催化剂表面阻止了 CO 在 Au 上的吸附[20,24]. 因此，高温焙烧除去残余配体对于获得洁净的金表面是必要的[17-18]. 虽然 500 ℃下空气焙

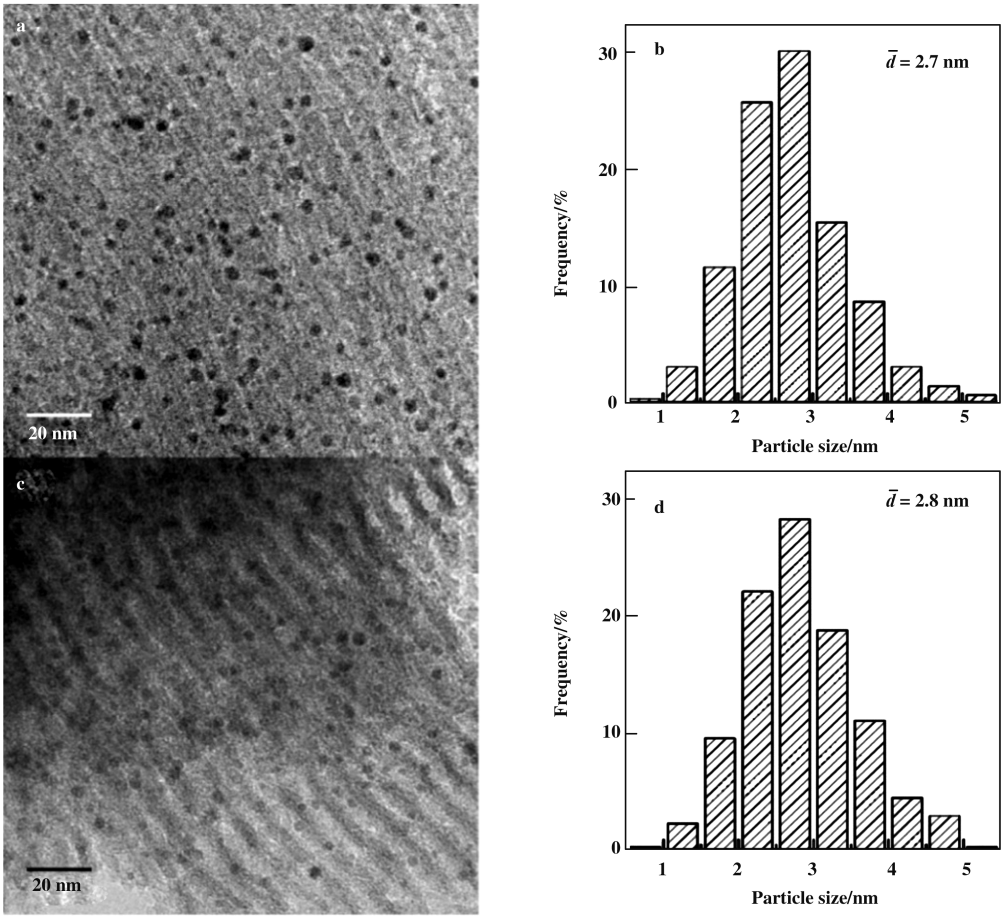


图 1 Au-H (a, b) 和 Au-H-A-H (c, d) 的 TEM 照片及粒径分布图

Fig.1 TEM images and particle size distributions of Au-H (a,b) and Au-H-A-H (c, d)

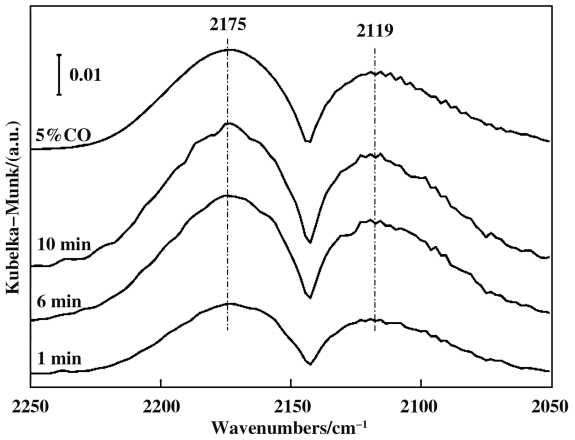


图 2 CO 吸附于 Au-H 的 DRIFT 谱图以及气相 CO 的光谱图

Fig.2 DRIFT spectra of CO adsorption on Au-H in flowing 5% CO/He and spectrum of gaseous CO

烧可以得到金粒子, 再进行二次还原以确保所有的金都处于金属态, 得到 Au-H-A-H 样品.

向 Au-H-A-H 通入 1% CO/He 后, 如图 3a 所示, 1 min 内, 2111 cm^{-1}处立即出现吸附峰. 该峰被归属于 Au^0位点上吸附的 CO [2,22,27], 表明 Au-H-A-H 表面的配体完全除去. 约 6 min 后, 2076 cm^{-1}处出现了另一峰并不断增强; 该峰可归属于 CO 在 $Au^{\delta-}$上的吸附[21,23]. 由于向 CO $2\pi^*$ 轨道的电子反馈的增强, 使得 $Au^{\delta-}$上吸附 CO 分子的吸附波数要低于 Au^0.

在 CO 吸附饱和后(40 min), 切换为 He 吹扫脱附. 如图 3b 所示, 2076 cm^{-1}峰脱附很快且波数红移至 2063 cm^{-1}, 在 2076 cm^{-1}的峰完全消失后, 2111 cm^{-1}的峰还有相当的强度并逐渐蓝移至 2116 cm^{-1}. CO 分子吸附峰位(ν_{CO})随覆盖度变化的移动是化学效应(chemical shift)和偶极相互作用(dipole shift)两个因素的综合结果[28-29]. 化学位移描述的是邻近 CO 分子引起吸附位点电子性质变化的贡献. 对于 Au、Ag、Cu, 化学位移通常是红移, 而偶

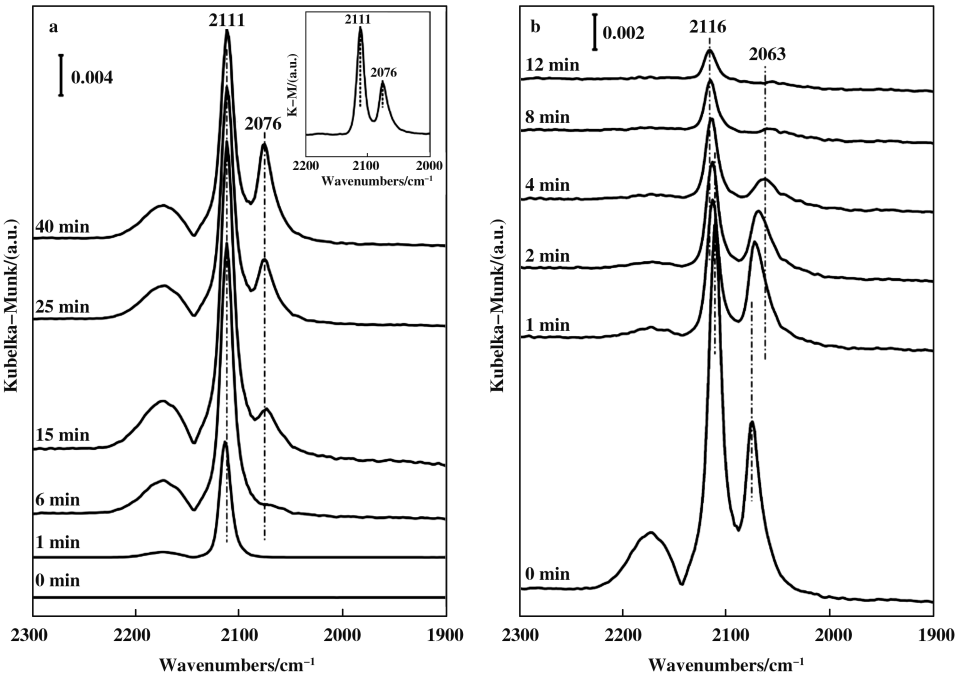


图 3 a. Au-H-A-H 通入 1% CO/He 吸附(插图为 40 min 减去 CO 气相峰的光谱)；b. 在 He 中脱附的 DRIFT 光谱图

Fig.3 DRIFT spectra of: a. Au-H-A-H in flowing 1% CO/He (The inset is the spectrum of 40 min after subtraction of gaseous CO signal); b. subsequent desorption in flowing He

极位移一定是蓝移. 在金催化剂上, 相反方向的化学位移可抵消甚至超过偶极位移. 因此绝大多数文献报道: 与铂催化剂相反, 金催化剂上 ν_{CO} 随覆盖度减小而蓝移[29]. 从图 3 可看出: 在 Au^0 上, 脱附过程中 ν_{CO} 蓝移(2111 到 2116 cm^{-1}), 与文献报道一致. 而在 $Au^{\delta-}$ 上, 脱附过程中 ν_{CO} 红移(2076 到 2063 cm^{-1}). 这表明在 $Au^{\delta-}$ 上的化学位移明显弱于 Au^0, 同时也表明 CO-$Au^{\delta-}$ 的成键性质不同于 CO-Au^0. 从图 3 的 CO 吸附-脱附图中可以看出: Au-H-A-H 表面存在两种不同的金位点: Au^0 和 $Au^{\delta-}$. CO 在 $Au^{\delta-}$ 上的吸附强度弱于在 Au^0 的吸附, 因为 CO 在 $Au^{\delta-}$ 上吸附速度慢且更容易脱附.

2.2.2 预吸附 CO 与 O_2 的反应　　为了研究 Au/SBA-15 上两种不同的金位点在反应中的活性, CO 饱和吸附后, 向该反应气氛中引入 O_2, 连续扫描红外光谱观察吸附峰的变化趋势.

向 Au-H-A-H 样品中通入 1%CO/He 至吸附饱和(红外谱图如图 3a 所示). 再通入 O_2, 2076 cm^{-1} 处的峰(CO-$Au^{\delta-}$)在 2 min 内几乎完全消失, 2111 cm^{-1} 的峰(CO-Au^0)的消失速度要慢很多, 且波数移动至 2116 cm^{-1}, 可能是由于共吸附氧的原因[23,30]. 约 10 min 后, 可以看到少量 CO_2 的峰(2340 cm^{-1}). 20 min 后, CO-Au^0 峰仍有较大程度的剩余. 说明 $Au^{\delta-}$ 上的 CO(CO-$Au^{\delta-}$)优先和 O_2 发生反应, 对 O_2 的反应活性更高. 当切断反应气体中的 O_2 后, CO-Au^0 峰从 2116 又回到 2112 cm^{-1} 处, CO-$Au^{\delta-}$ 峰重新出现. 反应后的催化剂 CO 吸附谱图和新鲜的样品基本一致(如图 4b 所示). 表明在 O_2 吸附前后, Au 纳米颗粒表面并没有发生大的变化. 重复图 4 的 O_2 之通入-切断循环, 结果可以可逆重现. Daté 等[22]通过在 Au/TiO_2 催化剂上观察到了类似的现象. 作者认为负电荷金的产生是由于 TiO_2 表面氧空位向金颗粒的电子转移.

2.2.3 Au/SBA-15 上 $Au^{\delta-}$ 的讨论　　气体脉冲进样可以尽可能避免 CO 气相峰对红外吸附峰位置的干扰[31]. 当 CO 以脉冲的形式向 Au-H-A-H 进样后(图 5), 由于气体流动的延迟, 第一个 CO 脉冲没有任何的吸附峰; 从第二个脉冲开始, 2112 cm^{-1} 开始出现, 随着脉冲次数的增加, 2112 cm^{-1} 逐渐增大, 源于 CO 在 Au^0 上的吸附[32]. 与流动模式不同的是, 20 次 CO 气体脉冲后, 仍然没有 2076 cm^{-1} 的出现. 推测原因可能是由于脉冲模式下, 少量的 CO 气体

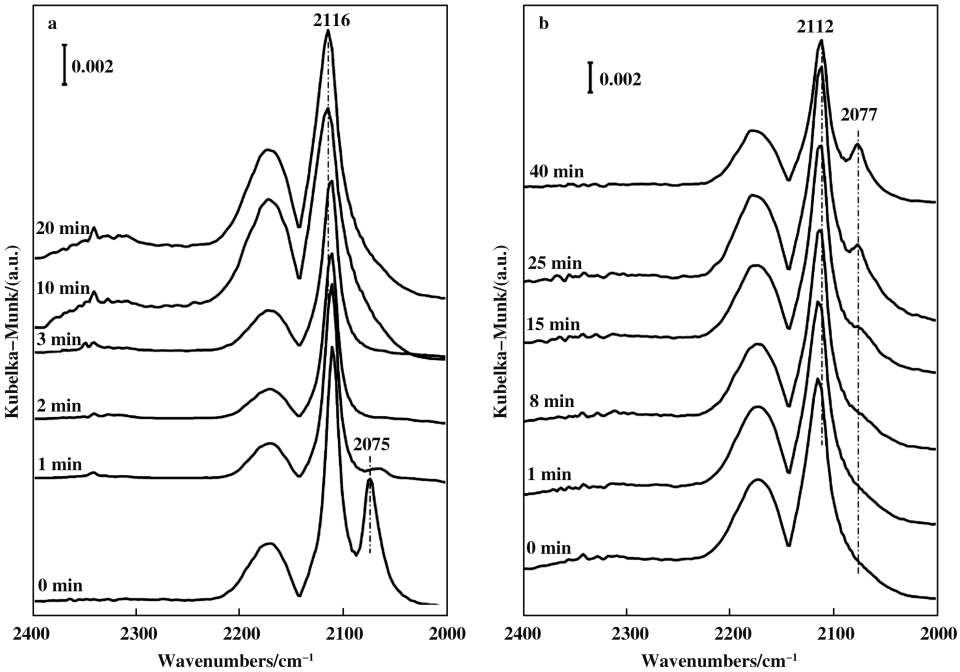


图 4 a. 向预先吸附 CO 的 Au-H-A-H 中引入 O_2(气体组分：$CO/O_2/He=1/20/79$)；
b. 切掉 O_2后在 1% CO/He 再吸附的 DRIFT 光谱图

Fig.4 a. DRIFT spectra of Au-H-A-H after introduction of oxygen to pre-adsorbed 1%CO/He (The mixture gas: $CO/O_2/He=1/20/79$); b. cut-off oxygen for re-adsorption of 1%CO/He

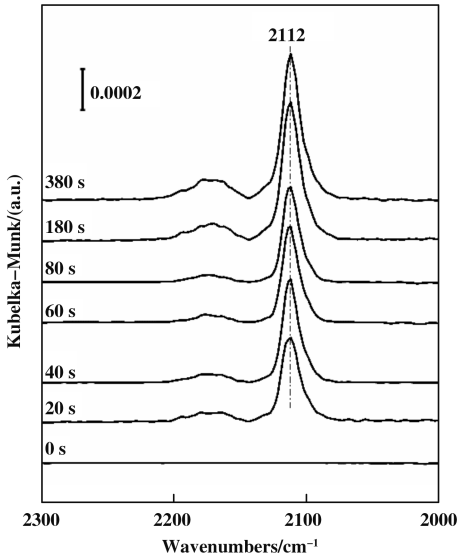


图 5 Au-H-A-H 上 5% CO/He 多次脉冲进样后的 DRIFT 谱图

Fig.5 DRIFT spectra of 5% CO/He multiple pulses on Au-H-A-H

只能够在吸附能力更强的 Au^0位点上吸附. 而在流动模式下，长时间、较大的 CO 分压(1 kPa)下使在 Au^0吸附饱和后，弱吸附能力的 $Au^{\delta-}$位点可以逐渐吸附 CO；这又进一步说明了 CO 在 Au^0上的吸附强于 $Au^{\delta-}$.

$Au^{\delta-}$通常是通过 Au 纳米颗粒从载体表面的缺陷位点(例如：还原性氧化物载体的氧空位)获得电子产生的，例如 Au/TiO_2[33]，Au/ZrO_2[34]，Au/defect MgO[10,27]上 $Au^{\delta-}$. 而对于惰性的 SBA-15 载体而言，电荷转移很难发生.

Chakarova 等[21]在 Au/SiO_2上观察到了 CO 还原 Au^0产生 $Au^{\delta-}$的现象，并通过向 CO 气体中加入 H_2对其进行了验证. 我们也做了类似的实验：向 1%CO/He 气体中加入5%H_2. 在图 6 中，向 1%CO/He 中加入 H_2后，2111 和 2076 cm^{-1}处的吸附峰的强度均比无 H_2时的弱，且 2076 cm^{-1}处的吸附峰减少更明显. 这说明 $Au^{\delta-}$不是由 H_2还原 Au^0产生的. 两个峰强度的降低可能源于 H_2和 CO 竞争吸附. Au/SBA-15 上 $Au^{\delta-}$的产生机制还需更深入的研究.

关于 CO-$Au^{\delta-}$强度弱于 CO-Au^0的原因可从 CO-Au的成键模型去理解. Wörz 等[33]发现位于氧空位上的金原子带有负电荷并从理论上进行了解释：

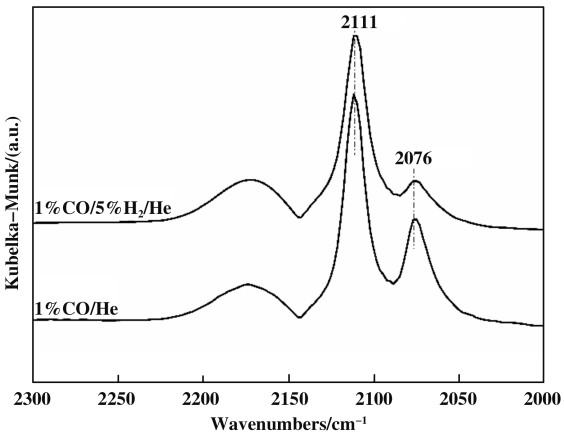


图 6 Au-H-A-H 上 1%CO/He 与 1%CO/5%H_2/He 的 DRIFT 谱图对比

Fig.6 DRIFT spectra of 1%CO/He and 1%CO/5%H_2/He adsorption on Au-H-A-H

当 CO 分子吸附在 $Au^{\delta-}$ 上时，扩散的 Au 6*s* 轨道和 CO 5σ 轨道之间 Pauli 排斥使得 CO-$Au^{\delta-}$ 之间键长变长，强度减弱. 因此，CO-$Au^{\delta-}$ 键强度弱于 CO-Au^0.

3 结论

经过还原-焙烧-二次还原处理后的 Au/SBA-15 催化剂上存在着 Au^0和 $Au^{\delta-}$两种位点，对应于红外光谱上 2111 cm^{-1}(CO-Au^0) 和 2076 cm^{-1}(CO-$Au^{\delta-}$) 两个峰. CO-$Au^{\delta-}$ 成键更弱，但与 O_2 的反应活性更强.

参考文献：

[1] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, *et al.* Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 ℃[J]. *Chem Lett*, 1987, **16**(2): 405-408.

[2] Wu Zi-li, Zhou Sheng-hu, Zhu Hao-guo, *et al.* DRIFTS-QMS study of room temperature CO oxidation on Au/SiO_2 catalyst: Nature and role of different Au species[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(9): 3726-3734.

[3] Wei Shuai, Fu Xin-pu, Wang Wei-wei, *et al.* Au/TiO_2 catalysts for CO oxidation: Effect of gold state to reactivity [J]. *J Phys Chem C*, 2018, **122**(9): 4928-4936.

[4] Zhu Lin-hua(祝琳华), Li Feng-long(李奉隆), Si Tian (司 甜), *et al.* Preparation of layered clay-supported gold catalysts and catalytic activity for CO oxidation at room temperature (层状粘土负载的金催化剂制备及其常温催化氧化活性)[J]. *J Mol Catal*(*China*) (分子催化)[J], 2016, **30**(1): 46-53.

[5] Guzman J, Carrettin S, Corma A. Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO_2[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(10): 3286-3287.

[6] Fierro-Gonzalez J C, Gates B C. Mononuclear Au^{III} and Au^{I} complexes bonded to zeolite NaY: Catalysts for CO oxidation at 298 K[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(44): 16999-17002.

[7] Venkov T, Klimev H, Centeno M, *et al.* State of gold on an Au/Al_2O_3 catalyst subjected to different pre-treatments: An FTIR study[J]. *Catal Commun*, 2006, **7**(5): 308-313.

[8] Zhang Rui-rui, Ren Li-hui, Lu An-hui, *et al.* Influence of pretreatment atmospheres on the activity of Au/CeO_2 catalyst for low-temperature CO oxidation[J]. *Catal Commun*, 2011, **13**(1): 18-21.

[9] Costello C K, Kung M C, Oh H S, *et al.* Nature of the active site for CO oxidation on highly active Au/γ-Al_2O_3 [J]. *Appl Catal A General*, 2002, **232**(1/2): 159-168.

[10] Yoon B, Hakkinen H, Landman U, *et al.* Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au_8 clusters on MgO[J]. *Science*, 2005, **307**(5708): 403-407.

[11] Zhou Xiong, Shen Qian, Yuan Kai-di, *et al.* Unraveling charge state of supported Au single-atoms during CO Oxidation[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, **140**(2): 554-557.

[12] Fernández-García S, Collins S E, Tinoco M, *et al.* Influence of {111} nanofaceting on the dynamics of CO adsorption and oxidation over Au supported on CeO_2 nanocubes: An operando DRIFT insight[J]. *Catal Today*, 2019, **336**: 90-98.

[13] Huang Wei-xin (黄伟新), Qian Kun (千 坤), Wu Zong-fang(邬宗芳), *et al.* Structure-sensitivity of Au Catalysis(金催化作用的结构敏感性)[J]. *Acta Phys -Chim Sin*(物理化学学报), 2016, **32**(1): 48-60.

[14] Martra G, Prati L, Manfredotti C, *et al.* Nanometer-sized gold particles supported on SiO_2 by deposition of gold sols from Au(PPh_3)$_3$Cl[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(23): 5453-5459.

[15] Overbury S H, Ortiz-Soto L, Zhu Hao-guo, *et al.* Comparison of Au catalysts supported on mesoporous titania and silica: Investigation of Au particle size effects and metal-support interactions[J]. *Catal Lett*, 2004, **95**(3/4): 99-106.

[16] Yin Hong-feng, Ma Zhen, Overbury S H, *et al.* Promotion of Au(en)$_2$$Cl_3$-derived Au/fumed SiO_2 by treatment

with $KMnO_4$[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(22): 8349-8358.

[17] Zhu Hao-guo, Ma Zhen, Clark J C, *et al*. Low-temperature CO oxidation on Au/fumed SiO_2-based catalysts prepared from $Au(en)_2Cl_3$ precursor[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2007, **326**(1): 89-99.

[18] Zhu Hao-guo, Liang Cheng-du, Yan Wen-fu, *et al*. Preparation of highly active silica-supported Au catalysts for CO oxidation by a solution-based technique[J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(22): 10842-10848.

[19] Zou Xu-hua(邹旭华), Qi Shi-xue(齐世学), An Lidun(安立敦), *et al*. Effects of calcination conditions on structure of supported gold catalysts and catalytic performance for CO oxidation (焙烧条件对金催化剂的结构及其催化 CO 氧化性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化)[J]. 2001, **15**(4): 246-250.

[20] Kraszkiewicz P, Mista W. Thermally stable SBA-15 supported sub-2 nm gold clusters, highly active in room temperature CO oxidation: Effect of thermal pretreatment [J]. *Catal Commun*, 2018, **110**: 14-17.

[21] Chakarova K, Mihaylov M, Ivanova S, *et al*. Well-defined negatively charged gold carbonyls on Au/SiO_2[J]. *J Phys Chem C*, 2011, **115**(43): 21273-21282.

[22] Daté M, Imai H, Tsubota S, *et al*. In situ measurements under flow condition of the CO oxidation over supported gold nanoparticles[J]. *Catal Today*, 2007, **122**(3/4): 222-225.

[23] Mihaylov M, Knözinger H, Hadjiivanov K, *et al*. Characterization of the oxidation states of supported gold species by IR spectroscopy of adsorbed CO[J]. *Chem Ing Tech*, 2007, **79**(6): 795-806.

[24] Feng Xiao-qing, Meng Dan, Yang Yong, *et al*. Au/SBA-15 catalyst prepared by ozone treatment and importance of negatively charged gold in CO oxidation by DRIFTS[J]. *Chemosphere*, 2020, **250**: 126274.

[25] Su Ji-xin(苏继新), Zhang Shen-ping(张慎平), Ma Li-yuan(马丽媛), *et al*. Preparation of Au/SBA-15 and its catalytic activity for CO oxidation (Au/SBA-15 的制备及其催化 CO 氧化反应性能)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2010, **31**(7): 839-845.

[26] Zhang Yun-lai, Zhang Jun-ying, Zhang Bing-sen, *et al*. Boosting the catalysis of gold by O_2 activation at Au-SiO_2 interface[J]. *Nat Commun*, 2020, **11**(1): 558.

[27] Sterrer M, Yulikov M, Fischbach E, *et al*. Interaction of gold clusters with color centers on MgO(001) films[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(16): 2630-2632.

[28] Boccuzzi F, Tsubota S, Haruta M. Vibrational investigation of CO adsorbed on gold deposited on TiO_2[J]. *J Electron Spec Relat*, 1993, **64/65**: 241-250.

[29] Hollins P. The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species[J]. *Surf Sci Rep*, 1992, **2**(16): 51-94.

[30] Boccuzzi F, Chiorino A, Manzoli M, *et al*. Au/TiO_2 nanosized samples: A catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation [J]. *J Catal*, 2001, **202**(2): 256-267.

[31] Luo Liang-feng, Hua Qing, Jiang Zhi-quan, *et al*. A pulse chemisorption/reaction system for in situ and time-resolved DRIFTS studies of catalytic reactions on solid surfaces[J]. *Rev Sci Instrum Rev*, 2014, **85**(6): 64103.

[32] Qian Kun, Luo Liang-feng, Bao Hui-zhi, *et al*. Catalytically active structures of SiO_2-supported Au nanoparticles in low-temperature CO oxidation[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(3): 679-687.

[33] Wörz A S, Heiz U, Cinquini F, *et al*. Charging of Au atoms on TiO_2 thin films from CO vibrational spectroscopy and DFT calculations[J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(39): 18418-18426.

[34] Vindigni F, Manzoli M, Chiorino A, *et al*. Catalytically active gold sites: Nanoparticles, borderline sites, clusters, cations, anions? FTIR spectra analysis of ^{12}CO and of ^{12}CO-^{13}CO isotopic mixtures[J]. *Gold Bull*, 2009, **42**(2): 106-112.

DRIFTS Characterization of Charge State of Surface Site in Au/SBA-15

FENG Xiao-qing[1,2], LIANG Jin-hu[1*], XIAO Chao[2*]

(1. *School of Environmental and Safety Engineering*, *North University of China*, *Taiyuan* 030051, *China*;
2. *Institute of Nuclear Physics and Chemistry*, *China Academy of Engineering Physics*, *Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: CO oxidation is one of the most widely studied ones among heterogeneous gold canalized reactions, but there are still inconsistent views on the charge state of the active site (cationic $Au^{\delta+}$, metallic Au^0 or anionic $Au^{\delta-}$). Herein, Au/SBA-15 catalyst was prepared with $[Au(en)_2]Cl_3$ as the precursor. The CO adsorption on Au/SBA-15 catalyst and their evolution under different conditions were investigated by diffuse reflection Fourier transform infrared spectroscopy (DRIFTS). The thermal treatment during the catalyst preparation has great impact on the CO adsorption capacity. On the initially reduced Au/SBA-15, the residual ethylenediamine ligands cover the gold sites which results in no adsorption capacity for CO; but after reduction-calcined-reduction treatment, it gains the ability to adsorb CO. There are actually two sites on Au/SBA-15: Au^0 and $Au^{\delta-}$ corresponding to two adsorption peaks in DRIFT spectra: 2111 cm^{-1} ($CO\text{-}Au^0$) and 2076 cm^{-1} ($CO\text{-}Au^{\delta-}$). The CO adsorption on Au^0 is stronger than on $Au^{\delta-}$, whereas the CO adsorbed on $Au^{\delta-}$ has higher reactivity to O_2.

Key words: gold catalyst; CO oxidation; in situ infrared spectrum; DRIFTS; SBA-15