引用格式：邹鸿磊，甘国友，唐秀之，等．纳米金 $Au^{\delta+}$/无定形二氧化硅催化甲醇选择性氧化制甲酸甲酯[J]．材料工程，2026，54(6)：230-237.
ZOU Honglei，GAN Guoyou，TANG Xiuzhi，et al. Selective oxidation of methanol to methyl formate over $Au^{\delta+}$-nanogold/amorphous SiO_2 catalyst[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(6)：230-237.

纳米金 $Au^{\delta+}$/无定形二氧化硅催化甲醇选择性氧化制甲酸甲酯

邹鸿磊[1,2]，甘国友[1*]，唐秀之[3]，常维纯[4]，吴　建[2,5*]
（1 昆明理工大学 材料科学与工程学院，昆明 650093；2 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中科院磁性材料与器件重点实验室，浙江 宁波 315000；3 中南大学 航空航天技术研究院，长沙 410083；4 国家石油天然气管网集团有限公司科学技术研究总院分公司，天津 300456；5 河海大学 材料科学与工程学院，江苏 常州 213200）

摘要：甲酸甲酯作为一种重要的化学中间体，催化甲醇合成甲酸甲酯的高效方法及其催化剂的开发，对C1化学具有重要意义。本工作设计合成了三种氧化硅载体负载纳米金的复合型催化剂，具体包括席夫碱修饰的介孔氧化硅/纳米金（Au-L@SiO_2），微孔氧化硅分子筛/纳米金（Au@S1）和无定型氧化硅/纳米金（$Au^{\delta+}$@SiO_2）。实验结果表明，Au-L@SiO_2催化剂在80 ℃低温条件下实现了选择性为100%的甲醇转化制甲酸甲酯，选择性明显优于未修饰的介孔Au@SiO_2催化剂，这表明配体修饰SiO_2中纳米金的独特化学环境有助于提高其催化活性。与上述微孔Au@S1和介孔Au-L@SiO_2载体型催化剂相比，无定型$Au^{\delta+}$@SiO_2展现出了最高的催化活性，其中甲醇转化率为85%和甲酸甲酯选择性为100%。为了探究$Au^{\delta+}$@SiO_2高催化活性的机制，采用X射线吸收精细结构（XAFS）光谱对其进行了局域结构表征。结果发现$Au^{\delta+}$@SiO_2中有$Au^{\delta+}$离子存在，说明金离子是增强其催化活性的关键因素。总之，该研究表明有机配体修饰和金离子型纳米金催化剂的构筑在催化甲醇氧化反应中起到了关键作用，为绿色高活性纳米催化剂的开发提供了新策略，并对催化甲醇制甲酸甲酯的工业应用具有重要意义。

关键词：纳米金催化剂；二氧化硅；甲醇催化氧化；甲酸甲酯；XAFS
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000038　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000038
中图分类号：TB34　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)06-0230-08

Selective oxidation of methanol to methyl formate over $Au^{\delta+}$-nanogold/amorphous SiO_2 catalyst

ZOU Honglei[1,2]，GAN Guoyou[1*]，TANG Xiuzhi[3]，CHANG Weichun[4]，WU Jian[2,5*]
（1 Faculty of Material Science and Engineering，Kunming University of Science and Technology，Kunming 650093，China；2 CAS Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices，Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering，Chinese Academy of Sciences，Ningbo 315000，Zhejiang，China；3 Institute of Aeronautics and Astronautics，Central South University，Changsha 410083，China；4 PipeChina Science and Technology Research Institute，Tianjin 300456，China；5 College of Materials Science and Engineering，Hohai University，Changzhou 213200，Jiangsu，China）

Abstract：Methyl formate (MF) is an important chemical intermediate. The development of efficient catalysts for the synthesis of MF from methanol is of great significance to C1 chemistry. In this study，three composite catalysts supported by nanogold on silica carriers are designed and synthesized，including Schiff base-modified mesoporous silica/nanogold (Au-L@SiO_2)，microporous silica molecular sieve/nanogold (Au@S1)，and amorphous silica/nanogold ($Au^{\delta+}$@SiO_2). The experimental results show that the Au-L@SiO_2 catalyst achieves 100% selectivity for the conversion of methanol to methyl formate at low temperature of 80 ℃，and its conversion rate is significantly better than that of the unmodified mesoporous Au@SiO_2 catalyst，indicating that the unique chemical environment of nanogold in ligand-modified SiO_2

helps to improve its catalytic activity. Compared with the above-mentioned microporous Au@S1 and mesoporous Au-L@SiO_2 supported catalysts, amorphous $Au^{\delta+}$@SiO_2 exhibits the highest catalytic activity, with a methanol conversion rate of 85% and a MF selectivity of 100%. To explain the mechanism of the high catalytic activity of $Au^{\delta+}$@SiO_2, its local structure has been characterized by X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS). The results show the presence of $Au^{\delta+}$ ionic in $Au^{\delta+}$@SiO_2, indicating that gold ions are the key factor in enhancing its catalytic activity. In summary, this study shows that organic ligand modification and the construction of gold ion-type nano-gold catalysts play a key role in catalytic methanol oxidation. This provides a new strategy for the development of green and highly active nanocatalysts, and is of great significance for the industrial application of catalytic methanol to MF.

Key words: nanogold catalyst; SiO_2; methanol oxidation; methyl formate; XAFS

甲醇是一种重要的化学产品，其与氧气反应可生成甲醛[1]、甲缩醛[2]、甲酸甲酯(MF)[3]等化合物，甲酸甲酯是一个关键的、通用的化学中间体，可用于合成诸如甲酸、甲酰胺和二甲基甲酰胺等精细化学产品。此外在药品领域，甲酸甲酯常作为合成磺胺类药物和甲基吡啶等药物的原料，并且它还可以直接作为杀菌剂、杀虫剂、烟草处理剂、熏蒸剂以及汽油添加剂[4]。因此，甲酸甲酯的研究是C1化学中的热门课题[5]。合成甲酸甲酯的主要方法包括甲醇脱氢[6]、甲醇羰基化[7]和甲醇氧化[8]。由于甲醇脱氢方法需要高温并且能耗较大；甲醇羰基化方法使用高度腐蚀性的甲基钠作为催化剂，会导致严重的环境污染问题，且对空气中的CO_2和H_2O非常敏感，容易使催化剂失活[9]，因此，这两种方法存在能耗高、反应过程难以控制等缺点，研究简便高效的甲酸甲酯合成工艺具有重要的实际意义。在适当的催化体系下，甲醇选择性氧化生成甲酸甲酯表现出优异的反应活性，并且可以在较温和的条件下进行，是一种有前景的合成方法。目前，已经有多种复合氧化物催化剂被应用于该反应，例如Sn-Mo氧化物[10]，然而，这类复合氧化物催化剂催化甲醇反应的温度依然较高(超过150 ℃)，并且甲酸甲酯的选择性并不理想。因此，亟须研究一种用于更低温度合成甲酸甲酯的高性能催化剂。Chantaravitoon等[11]通过将铂金属分散在Al_2O_3载体上，开发了一种复合催化剂，发现该催化剂在40 ℃下甲酸甲酯的选择性大于90%。

近年来，金催化剂因其高活性、低温下的高选择性和环保性，成为催化研究的热点方向[12-13]。近期研究表明，纳米金在甲醇选择性氧化合成甲酸甲酯中表现出优异的催化性能[14]。Wittstock等[15]通过去除Au/Ag合金中的部分银，制备了一种纳米多孔金催化剂；该催化剂在甲醇选择性氧化生成甲酸甲酯方面表现出优异的催化活性，在20 ℃时，甲醇转化率为10%，甲酸甲酯选择性达到100%；在80 ℃时，转化率提高至60%，选择性降至97%。纳米金的催化活性受表面化学环境、尺寸和其热稳定性影响，提高催化活性和稳定性是亟待解决的关键问题。纳米金的催化活性和选择性受其表面化学环境影响；金单晶表面对氧分子的吸附能力在选择性氧化中有重要作用，但其解吸能力低($\ll 10^{-6}$)，需使用更具反应性的氧源，如臭氧、原子氧或过氧化氢等[16-17]。然而，当纳米金支持在TiO_2和CeO_2等金属氧化物载体上时，催化活性显著提高[18-20]。研究发现，在水相体系中，纳米金能促进醇的选择性氧化，即通过形成Au^{2-}物质促进C—H键断裂，从而展现出高催化活性[21]。此外，Tsunoyama等[22]发现，用聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone，PVP)包裹纳米金也提高了催化性能：PVP中的羰基氧能够激活纳米金的表面。大量研究表明，纳米金表面的化学环境显著影响催化活性和选择性，表明修改纳米金表面的化学环境是提高催化性能的有效途径。然而，直接修改纳米金的表面仍然是一个难点。将纳米金包裹在铝土矿和二氧化硅等材料中，可以为配体接枝提供丰富且易于获得的活性位点，这为改善纳米金表面化学环境提供了潜在的途径。

此外，纳米催化材料的催化活性在长期催化或高温下通常下降，这是工业应用中的瓶颈。解决这一问题的两种方法之一是制备负载型纳米金催化剂，载体能增加金属活性位点的表面积，提供合适的孔结构和机械强度，同时影响金属纳米粒子与反应体系的相互作用[23]。传统的金属催化剂载体可以确保纳米催化剂的可重复使用性，但这种方法也在一定程度上限制了金属颗粒的催化活性和产物选择性[24]。此外，金属活性中心与载体之间的弱相互作用也会降低催化剂的热稳定性。在高温下，金属纳米粒子容易长大，从而降低催化活性。因此金属催化剂的热稳定性成为关键问题。另一种方法是将纳米材料的表面包覆上二氧化硅、铝土矿等材料[25-26]，形成核壳结构，这也可以提高金属纳米粒子催化剂的催化稳定性。一般来

说，通过将纳米金包覆二氧化硅形成核壳结构，能有效提高催化稳定性。然而，致密的保护层可能在一定程度上阻碍金属活性中心与反应物的接触，从而降低金属纳米粒子的催化活性[27]。此外，在高温条件下（通常超过300 ℃），金属纳米粒子也可能发生变形和团聚[28-29]。近年来，许多研究致力于提高金属纳米粒子催化剂的热稳定性。例如，最近的研究将贵金属钯包覆在沸石晶体中，包覆厚度为4.1～10.9 nm，且展现了高催化活性[30]。一方面，将纳米金限制在厚度小于5 nm的介孔二氧化硅壁中，因薄孔壁结构的存在，可以提高催化剂的热稳定性，并保持活性和选择性。另一方面，金属与载体之间的相互作用可能影响载体性质、金属与有机配体的相互作用可能导致配体向金属转移电荷，生成与催化相关的氧空位。因此，研究金属与配体间的相互作用，优化表面修饰配体的化学结构，对于提升复合纳米催化剂的性能具有重要意义。

综上所述，本工作研究表面配体修饰、结构变化、催化性能与纳米金复合催化材料稳定性之间的关系。目标是设计并制备将纳米金限制在介孔SiO_2和席夫碱配体修饰的无定形SiO_2壁内。通过原位XAFS技术，研究配体与纳米金表面之间的相互作用，探索新型高效催化剂；并研究纳米金表面结构变化对催化性能的影响。此外，还将考察这些纳米复合材料在甲醇氧化生成甲酸甲酯过程中的催化性能，以及配体修饰的介孔二氧化硅对纳米金催化活性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

Pluronic P123（$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$），购自Sigma-Aldrich；四乙氧基硅烷（TEOS，二氧化硅源）、水杨醛、对乙酰氨基苯和1，4-双（三乙氧基硅基）丙烷四硫化物（TESPTS），均购自南京化学试剂公司。所有试剂和溶剂均为分析纯，并直接使用。

1.2 催化剂的制备

$Au@SiO_2$、$Au^{\delta+}@SiO_2$和Au-L@SiO_2的制备：10 g Pluronic P123溶解于375 mL的2 mol/L HCl溶液中，然后在剧烈搅拌下迅速加入20.8 g TEOS和0.4 g TESPTS的混合物。随后，加入预定量的$HAuCl_4$水溶液，滴加进行反应。该溶液在40 ℃下搅拌24 h，在100 ℃下老化72 h，固体产物过滤后，用水洗涤3次，乙醇洗涤2次，最后在100 ℃下干燥24 h，并在500 ℃下煅烧5 h，合成$Au@SiO_2$。

采用与上述相同的合成方法，不加入介孔模板剂P123，合成$Au^{\delta+}@SiO_2$。

将25 mg HBA溶解于38 mL乙醇中，加入0.5 g $Au@SiO_2$。混合物在室温下搅拌24 h后进行离心，弃去透明水溶液。残渣用无水乙醇洗涤以去除外表面的HBA分子（L配体），空气干燥后得到黄色固体产物，即Au-L@SiO_2。

Au负载ZSM-5沸石（Au@S1）的制备：ZSM-5沸石采用常规水热法合成，将1.0 g ZSM-5沸石分散在80 mL去离子水中，并与已知体积的$HAuCl_4$水溶液（5.0 mmol/L）混合，在剧烈搅拌下进行反应。然后，逐渐加入3%（质量分数）的氨水溶液，直至pH值达到5.8，该过程在室温下需要超过1 h。得到的混合物在60 ℃的水浴中老化2 h，同时以600 r/min速度搅拌。反应后的产物通过过滤并用大约300 mL去离子水彻底洗涤。然后，将样品在60 ℃的烘箱中干燥24 h，并在管式炉中使用静态空气进行煅烧。煅烧过程为：从室温加热至250 ℃，升温速率为10 ℃/min，在250 ℃下保持3 h，最后降温至室温。对照组采用未经处理的ZSM-5沸石制备，上述步骤不加$HAuCl_4$，其余相同。

1.3 催化剂的表征

X射线衍射（XRD）：使用AXS D8-Advance X射线衍射仪，采用Cu Kα辐射（λ=0.15406 nm）进行分析。操作条件设置为管电压40 kV、管电流40 mA，扫描范围为20°～90°，扫描速率为4 (°)/min。透射电子显微镜（TEM）：使用JEOL 2100F显微镜在200 kV的工作电压下进行观察。催化剂首先在无水乙醇中超声分散，然后放置在带有碳支撑膜的铜网格上进行观察。氮气物理吸附：实验在Micromeritics Tristar 3000自动物理吸附仪上进行。催化剂在100 Pa下于110 ℃进行脱气处理。氮气吸附-脱附等温线在－196 ℃下测量，并采用BET方程计算催化剂的比表面积。孔径分布通过氮气等温线的脱附分支，使用BJH方法获得。紫外-可见漫反射光谱（UV-vis DRS）：使用Cary 300 Scan紫外-可见分光光度计进行测量。扫描波长范围为200～800 nm，扫描速率为100 nm/min。使用$BaSO_4$作为参考样品。EXAF光谱：通过测量X射线吸收随能量的变化，可以获得关于吸收原子周围环境的详细信息，诸如原子间距、配位数以及化学键类型等。稳态荧光光谱：使用Varian Cary Eclips荧光分光光度计在室温下进行测量。激发和发射狭缝宽度分别设置为5 nm和10 nm，扫描速率为600 nm/min。气相色谱（GC）：使用7890B气相色谱仪进行分析。催化剂在O_2/Ar流中于120 ℃预处理，然后在氩气氛围下进行测量。通过气泡发生器将甲醇或甲酸甲酯（MF）引入样品池中。这些表征方法和仪器为催化剂的物理、化学和结构特性提供了全面的评估，有助于理解

催化剂的性能和反应机制。

1.4　催化剂性能测试

催化剂的活性测试采用固定床微反应器，反应器配有一个内径为 6 mm 的石英管（如图 1 所示）。在该微反应器中评估了甲醇选择性氧化的性能。催化剂（40～60 目）质量为 0.25 g，并与等体积的相同目数石英砂混合稀释。通过维持在 35 ℃的氩气气泡器将甲醇引入反应器。氧气和氩气的流量通过质量流量计进行调节。废气通过六通阀在线取样，并通过配有 Porapak-T 色谱柱和热导检测器的气相色谱仪进行分析，色谱管线保持在 110 ℃，以防止反应物和产物的冷凝。测试条件包括催化剂负荷为 45 mg，进料气体体积分数为 6.4%CH_3OH＋70.2%O_2＋平衡 Ar，空速为 4 h^{-1}。活性评价采用温度程序反应法在石英玻璃反应器中进行，升温速率为 0.5 ℃/min。催化剂床层温度通过智能温控程序进行控制，并使用 K 型热电偶进行测量。测试在 80 ℃和 120 ℃下进行，以确定甲醇转化率和甲酸甲酯的选择性，反应出口气体通过气相色谱仪在线分析。具体的设置如图 1 所示。反应产物通过岛津 GC-^{14}C 气相色谱仪在线分析，载气为 H_2。使用碳分子筛柱分离 CO 和 CO_2，并通过火焰离子化检测器（FID）检测；其他物质则使用 Porapak-T 柱进行分析，并通过热导检测器（TCD）检测。反应的转化率和选择性通过碳平衡计算得到。

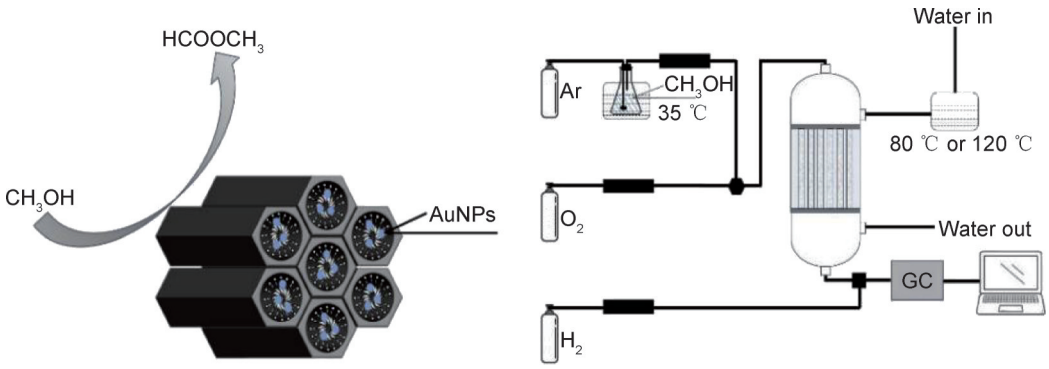


图 1　甲醇选择性氧化反应评价装置示意图

Fig.1　Schematic diagram of the methanol selective oxidation reaction evaluation device

2　结果与分析

2.1　形貌与结构分析

为了研究二氧化硅载体对金纳米颗粒的影响，开发了一锅法制备包封金纳米颗粒的微孔分子筛（Au@S1）和无定形二氧化硅支持的金离子（$Au^{\delta+}$@SiO_2）的方法。通过 XRD 分析催化材料 Au-L@SiO_2、Au@S1 和 $Au^{\delta+}$@SiO_2 的晶体结构和孔径分布，如图 2(a)所示。XRD 表征结果表明，成功制备了分子筛限域的金纳米颗粒复合催化剂 Au@S1。如图 2(a)所示，该复合材料的 XRD 图谱同时呈现 ZSM-5 分子筛和金纳米颗粒的特征衍射峰。其中，所有样品的 XRD 图谱均与 ZSM-5 特征峰（JCPDS# 44-0003）一致，呈现典型的 MFI 结构，且 ZSM-5 在 2θ=7.93°、8.84°、23.04°、23.93°处显示出特征衍射峰，峰形尖锐且无杂峰，表明分子筛具有高结晶度的微孔结构。同时，在 38.1°和 44.3°处观察到 2 个特征衍射峰，分别对应面心立方结构金纳米颗粒的（111）和（200）晶面，其峰位与 Au 特征峰（JCPDS# 89-3697）一致。相比物理混合样品，Au@S1 中金纳米颗粒的衍射峰明显变宽，

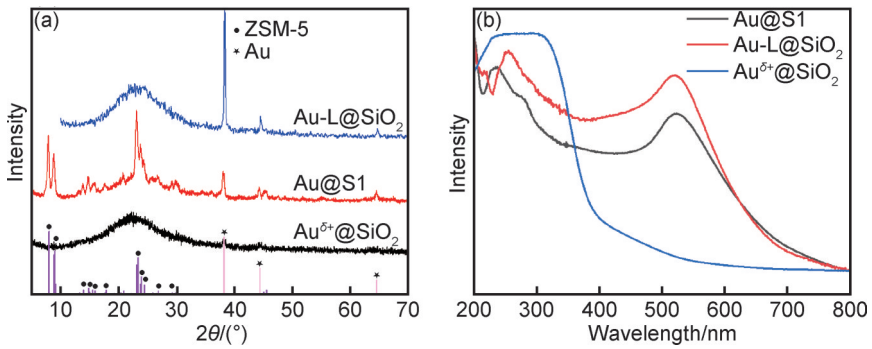


图 2　$Au^{\delta+}$@SiO_2、Au@S1 和 Au-L@SiO_2 的 XRD 谱图(a)和紫外-可见吸收光谱曲线(b)

Fig.2　XRD patterns(a) and ultraviolet-visible absorption spectrum curves(b) of the catalysts $Au^{\delta+}$@SiO_2, Au@S1, and Au-L@SiO_2

说明粒径变小，进一步证明其成功限域于分子筛孔道内。$Au^{\delta+}$@SiO_2的XRD数据表明，二氧化硅呈无定形结构。如图2(b)所示，Au-L@SiO_2和Au@S1的紫外-可见光谱在约500 nm处显示出峰值，表明金纳米颗粒的存在，而$Au^{\delta+}$@SiO_2则在约300 nm处显示出峰值，表明存在金离子。

采用TEM研究了Au@S1和$Au^{\delta+}$@SiO_2的微观结构，如图3所示。Au@S1表现出有序的孔道结构，而$Au^{\delta+}$@SiO_2则显示出无定形特征，没有有序的介孔通道。Au@S1和$Au^{\delta+}$@SiO_2调节了二氧化硅的孔结构和金物质的形态，这可能会影响它们的催化活性。

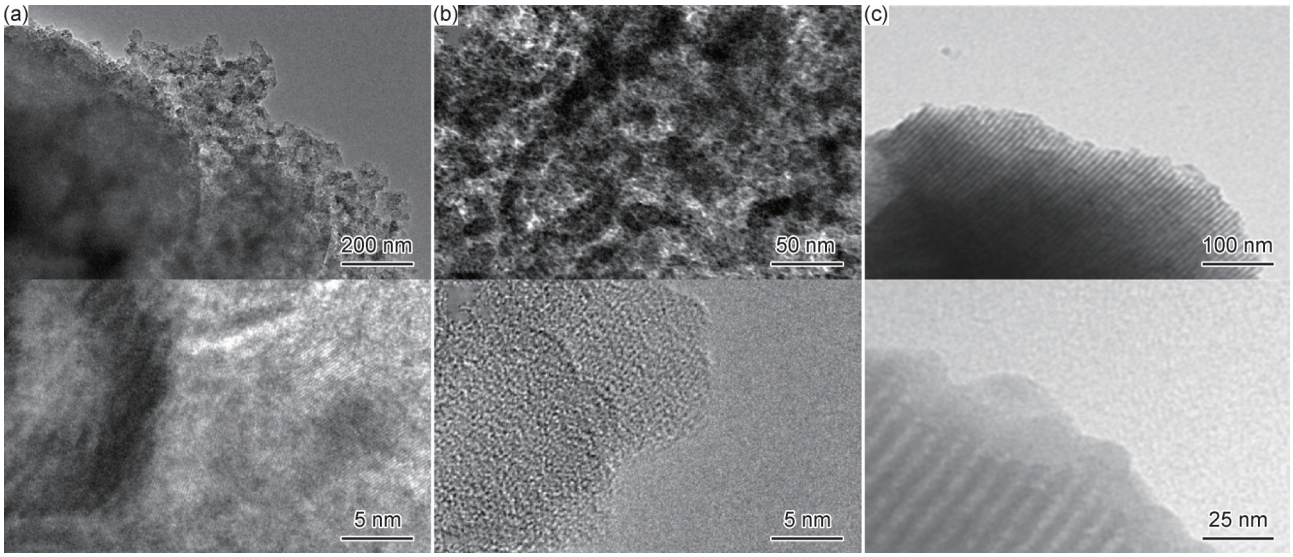


图3 Au@S1(a)、$Au^{\delta+}$@SiO_2(b)、Au-L@SiO_2(c)TEM图像

Fig.3 TEM images of Au@S1(a), $Au^{\delta+}$@SiO_2(b), and Au-L@SiO_2(c)

2.2 表面化学分析

载体与纳米颗粒的相互作用会影响催化效果，为了研究纳米金与Au@SiO_2中二氧化硅载体之间的相互作用，采用XAFS进行表征。纳米金采用常规溶液沉淀法制备，然后与商业二氧化硅粉末混合，制备成Au-SiO_2作为参考样品进行光谱分析。图4(a)展示了Au@SiO_2和Au-SiO_2的Au L3边X射线吸收近边结构光谱(XANES)，并以金箔作为参考，与Au-SiO_2和金箔中的Au吸收边相比，Au@SiO_2中Au的吸收边向低能区位移(价态降低)。在Au L3边的EXAFS光谱中(图4(b))，Au-SiO_2与金箔相似，表明Au-SiO_2中的主要物种为Au^0。然而，对于Au@SiO_2，由于介孔二氧化硅的影响，峰值位置略微偏移，尽管这种偏移并不十分明显，并且对比Au@SiO_2和Au-SiO_2以及金箔的峰强度可知，Au@SiO_2中的峰强度远低于Au-SiO_2和金箔的峰强度，表明Au@SiO_2中Au的配位环境发生了较大变化。EXAFS光谱结果表明，与Au-SiO_2和金箔相比，Au@SiO_2在0.1～0.2 nm范围内的峰值较强，而在0.2～0.3 nm范围内的峰值相对较弱。现有文献表明，0.1～0.2 nm范围对应Au—O键，而0.2～0.3 nm范围则对应Au—Au键。这表明，在Au@SiO_2中，纳米金与二氧化硅载体之间存在化学相互作用，而在物理

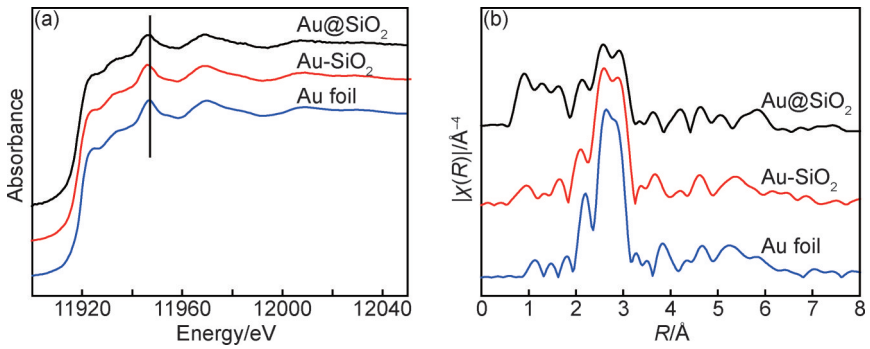


图4 $Au^{\delta+}$@SiO_2和Au-SiO_2的Au L3边XANES光谱(a)和EXAFS光谱(b)，皆以金箔为参考

Fig.4 Au L3 edge XANES spectra(a) and EXAFS spectra(b) of $Au^{\delta+}$@SiO_2 and Au-SiO_2, both with gold foil as a reference

混合的 Au-SiO_2 中，纳米金与二氧化硅没有形成化学键，结构类似于金箔。因此，可以得出结论，在 Au@SiO_2 中，纳米金受到介孔 SiO_2 的影响，导致键长和电荷转移发生变化，这有助于催化反应的进行。

BET 比表面积测试可用于表征颗粒的比表面积、孔容、孔径分布以及氮气吸附脱附曲线，对于研究颗粒催化性能有重要作用。在图 5(a)中，Au-L@SiO_2 材料的氮吸附等温线与 SBA-15 相似，在图 5(a)的插图中所示孔径分布非常窄，以 5.6 nm 为中心，是典型的介孔材料。图 5(b)显示了 L 配体 HBA 和 Au-L@SiO_2 的荧光发射光谱。HBA 作为具有荧光特性的配体，其最大发射波长位于 450 nm。相比之下，Au-L@SiO_2 复合材料在 350 nm 和 450 nm 处均表现出明显的荧光发射峰，且整体荧光强度显著增强。这表明，除了 HBA 本身的荧光贡献外，纳米金的存在也可能诱导了额外的荧光效应。上述结果表明，HBA 分子已成功组装在介孔二氧化硅的表面及孔道内壁，并与纳米金形成稳定的复合结构。同时，Au-L@SiO_2 仍能保持 L 配体的荧光特性，证明该催化剂的合成过程有效且可行。综上所述，上述荧光特性进一步验证了 Au-L@SiO_2 复合催化剂的成功制备，并为后续催化性能研究提供了有力支持。

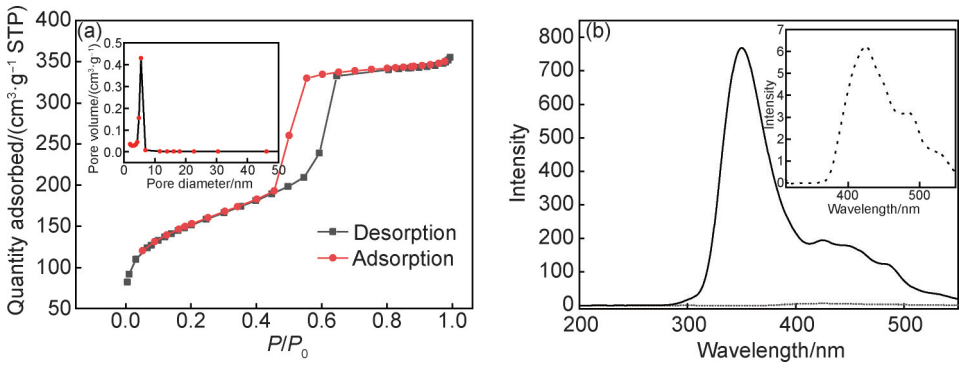


图 5　Au-L@SiO_2 的 N_2 吸附/脱附等温线(a)，吸附和脱附点分别用红色和黑色符号标记，插图为通过非局部密度泛函理论(NLDFT)方法确定的孔径分布，及其荧光光谱(b)，插图为 HBA(点线)的荧光光谱

Fig.5　N_2 adsorption/desorption isotherms of $Au^{\delta+}$@SiO_2(a), adsorption and desorption points are marked by red and black symbols, respectively, the insert is pore size distributions determined by employing the nonlocal density functional theory (NLDFT) method, and its fluorescence spectra(b), the insert fluorescence spectrum is HBA (dot line)

2.3　催化剂的性能测试及机制分析

为了研究甲醛氧化过程中甲醇的转化率以及对甲酸甲酯的选择性，对 Au@SiO_2、Au-L@SiO_2、Au@S1 和 $Au^{\delta+}$@SiO_2 进行了催化活性测试(图 6)。在 80 ℃下，Au@SiO_2 实现了 40% 的甲醇转化率，并具有 98% 的甲酸甲酯选择性；Au-L@SiO_2 将其提升至 65% 的转化率，并实现了 100% 的选择性。$Au^{\delta+}$@SiO_2 在 80 ℃下表现出 85% 的转化率，并且选择性为 100%，当温度升高至 120 ℃时，其催化活性未发生显著变化，表明 $Au^{\delta+}$ 是甲醇氧化的活性物种。在 80 ℃的相同温度下，Au@S1 的甲醇转化率为 75%，甲酸甲酯的选择性为 95%，明显优于 Au@SiO_2。然而，在 120 ℃时，出现了 CO_2 等副产物。这些催化评价结果表明，配体 HBA 的功能化以及 $Au^{\delta+}$ 物种的存在有效提升了金属支持催化剂在甲醇选择性氧化生成甲酸甲酯中的催化性能。此外，分子筛中介孔通道的引入也有助于改善催化效果，因为多级孔结构促进了反应过程中的质量传递。此外，Au@S1 还产生了少量甲醛，这可能是由于甲醇氧化不完全所致。

金催化剂的性能受颗粒尺寸、电子态及载体孔结构等多重因素共同调控。其中，金纳米颗粒不仅具有丰富的低配位原子，还保持了类体相金的电子结构特征，这种独特的结构特性显著提升了甲醇的吸附与活化效率。同时，无定形二氧化硅载体的孔道结构为反应物提供了良好的扩散通道，进一步优化了催化反应过程[31-32]。如图 7 所示，根据实验结果，推导如下增强催化活性的机制：当通入 O_2 和 CH_3OH 后，氧在 Au-$Au^{\delta+}$ 纳米粒子界面被活化，活性氧物质覆盖在 Au-$Au^{\delta+}$ 纳米粒子表面，而甲醇被表面氧活化，形成化学吸附的甲氧基物质。之后，吸附的甲氧基物质被表面氧去质子化，生成在 Au-$Au^{\delta+}$ 界面上弱吸附的甲醛。最后，邻近甲氧基物质对吸附的甲醛物质进行亲核进攻，形成表面中间体 $CH_3OO{=}CH_2$，然后表面氧将其 β-H 消除，生成甲酸甲酯产物。$Au^{\delta+}$@SiO_2 催化剂在甲醇选择性氧化为 MF 中表现出优异的性能，这归因于高分散金纳米粒子中 Au 和 $Au^{\delta+}$ 的协同作用。反应过程中，Au-$Au^{\delta+}$ 纳米粒子的界面可能对促进甲醇氧化生成甲酸甲酯起着关键作用。

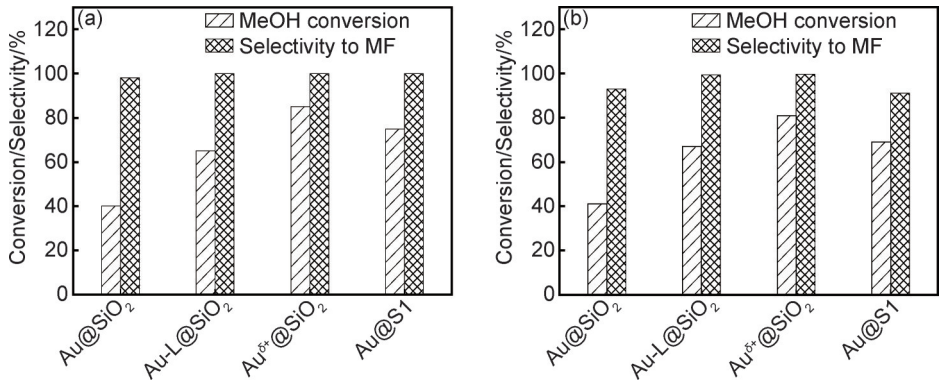


图6 $Au@SiO_2$、$Au\text{-}L@SiO_2$、Au@S1、$Au^{\delta+}@SiO_2$在80 ℃(a)和120 ℃(b)下的甲醇转化率和甲酸甲酯选择性

Fig.6 Methanol conversion rates and selectivity to methyl formate of $Au@SiO_2$, $Au\text{-}L@SiO_2$, Au@S1, and $Au^{\delta+}@SiO_2$ at 80 ℃(a) and 120 ℃(b)

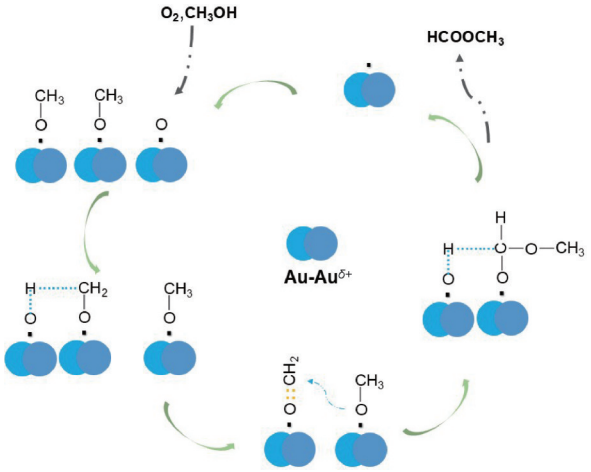


图7 在 $Au^{\delta+}@SiO_2$ 上通过甲醇氧化形成甲酸甲酯的反应路径

Fig.7 Proposed reaction route for the formation of methyl formate by methanol oxidation on $Au^{\delta+}@SiO_2$

3 结论

(1)提出了一种新颖的催化剂设计方案,合成了三种氧化硅载体上负载纳米金的复合催化剂,分别为微孔氧化硅分子筛/纳米金(Au@S1)、席夫碱修饰的介孔氧化硅/纳米金($Au\text{-}L@SiO_2$)和无定型氧化硅/纳米金($Au^{\delta+}@SiO_2$)。

(2)有机配体席夫碱修饰的介孔氧化硅 $Au@L\text{-}SiO_2$ 催化剂在80 ℃低温下实现了65%的甲醇转化率和100%的甲酸甲酯选择性。与未修饰配体的 $Au@SiO_2$ 相比,席夫碱配体的功能化显著提高了催化活性,强调了有机配体对催化活性的关键作用。配体修饰的介孔二氧化硅中纳米金表现出独特的化学环境,这有助于提高催化活性和稳定性。

(3)在甲醇选择性氧化生成甲酸甲酯的反应中,对 $Au@SiO_2$、$Au\text{-}L@SiO_2$、Au@S1 和 $Au^{\delta+}@SiO_2$ 催化剂进行了测试。在80 ℃条件下,$Au\text{-}L@SiO_2$ 展现出优异的催化性能,甲醇转化率达65%且甲酸甲酯选择性为100%;$Au^{\delta+}@SiO_2$ 的转化率为85%,选择性为100%,并且在温度升高至120 ℃时催化活性保持稳定,证实了 $Au^{\delta+}$ 是关键的活性物种,展现出最佳的催化性能。Au@S1 在80 ℃时甲醇转化率为75%,选择性为95%,优于 $Au@SiO_2$,但在120 ℃时出现了 CO_2 等副产物。综合来看,$Au\text{-}L@SiO_2$ 和 $Au^{\delta+}@SiO_2$ 在该反应中具有显著优势和潜力。通过X射线吸收精细结构(XAFS)等表征技术,深入探讨了纳米金与载体之间的相互作用机制,揭示了金离子增强催化活性的关键作用。

参考文献

[1] LI Z, IVANENKO A, MENG X, et al. Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 380: 120822.

[2] YUAN M, DONG M, TIAN Z, et al. Reaction mechanisms and catalysis in the one-step synthesis of methylal *via* methanol oxidation[J]. Journal of the Energy Institute, 2022, 103: 47-53.

[3] YUAN M, CHE Y, TANG R, et al. One-step synthesis of methylal *via* methanol oxidation by Mo: Fe(*x*)/HZSM-5 bifunctional catalyst[J]. Fuel, 2020, 261: 116416.

[4] RONG L, XU Z, SUN J, et al. New methyl formate synthesis method: coal to methyl formate[J]. Journal of Energy Chemistry, 2018, 27(1): 238-242.

[5] LIU Y, DENG D, BAO X. Catalysis for selected C1 chemistry [J]. Chem, 2020, 6(10): 2497-2514.

[6] ZHAO M, GAO G, DU H, et al. Pt single-atom-layer ensembles on TiO_2 for direct dehydrogenation of methanol to hydrogen and methyl formate [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 501: 157836.

[7] GUZMAN-JIMENEZ I Y, VAN HAL J W, WHITMIRE K H. Metal cluster catalysis: a kinetic and mechanistic study of the carbonylation of methanol to give methyl formate as catalyzed by $[Et_4N]_2[Fe_3(CO)_9E]$ (E = S, Se, Te)[J]. Organometallics, 2003, 22(9): 1914-1922.

[8] PHILLIPS K R, JENSEN S C, BARON M, et al. Sequential photo-oxidation of methanol to methyl formate on TiO_2(110)[J].

Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(2): 574-577.

[9] KALCK P, LE BERRE C, SERP P. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 402: 213078.

[10] ZHANG Z, ZHANG Q, JIA L, et al. The effects of the Mo-Sn contact interface on the oxidation reaction of dimethyl ether to methyl formate at a low reaction temperature[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(15): 6109-6117.

[11] CHANTARAVITOON P, CHAVADEJ S, SCHWANK J. Temperature-programmed desorption of methanol and oxidation of methanol on Pt-Sn/Al_2O_3 catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 97(2/3): 161-171.

[12] 任鑫元. 掺杂聚苯胺负载纳米金催化剂的制备及其催化性能研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2024.
REN X Y. Study on the preparation and catalytic performance of doped polyaniline supported nanogold catalysts[D]. Yantai: Yantai University, 2024.

[13] 李霖, 曾利辉, 高武, 等. 负载型纳米金催化剂的研究进展[J]. 工业催化, 2017, 25(12): 14-19.
LI L, ZENG L H, GAO W, et al. Research progress of supported nanometer gold catalysts[J]. Industrial Catalysis, 2017, 25(12): 14-19.

[14] 周宇恒. 锌修饰的负载型金催化剂催化醇气相氧化[J]. 当代化工研究, 2024(9): 61-63.
ZHOU Y H. Zinc-modified supported gold catalyst for catalytic gas phase oxidation of alcohols[J]. Modern Chemical Research, 2024(9): 61-63.

[15] GRAF M, HAENSCH M, CARSTENS J, et al. Electrocatalytic methanol oxidation with nanoporous gold: microstructure and selectivity[J]. Nanoscale, 2017, 9(45): 17839-17848.

[16] DENG X, MIN B K, GULOY A, et al. Enhancement of O_2 dissociation on Au(111) by adsorbed oxygen: implications for oxidation catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(25): 9267-9270.

[17] GONG J, FLAHERTY D W, OJIFINNI R A, et al. Surface chemistry of methanol on clean and atomic oxygen pre-covered Au(111)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(14): 5501-5509.

[18] ELBANNA O, KIM S, FUJITSUKA M, et al. TiO_2 mesocrystals composited with gold nanorods for highly efficient visible-NIR-photocatalytic hydrogen production[J]. Nano Energy, 2017, 35: 1-8.

[19] KUWAUCHI Y, YOSHIDA H, AKITA T, et al. Intrinsic catalytic structure of gold nanoparticles supported on TiO_2[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(31): 7729-7733.

[20] CAI J, WU X, LI S, et al. Controllable location of Au nanoparticles as cocatalyst onto TiO_2@CeO_2 nanocomposite hollow spheres for enhancing photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 201: 12-21.

[21] SHANG C, LIU Z P. Origin and activity of gold nanoparticles as aerobic oxidation catalysts in aqueous solution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(25): 9938-9947.

[22] TSUNOYAMA H, ICHIKUNI N, SAKURAI H, et al. Effect of electronic structures of Au clusters stabilized by poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) on aerobic oxidation catalysis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(20): 7086-7093.

[23] CHEN L, HU J, RICHARDS R. Intercalation of aggregation-free and well-dispersed gold nanoparticles into the walls of mesoporous silica as a robust "green" catalyst for *n*-alkane oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(3): 914-915.

[24] SU X, XU J, LIANG B, et al. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: a review of recent studies[J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(4): 553-565.

[25] JOO S H, PARK J Y, TSUNG C K, et al. Thermally stable Pt/mesoporous silica core - shell nanocatalysts for high-temperature reactions[J]. Nature Materials, 2009, 8(2): 126-131.

[26] LU J, FU B, KUNG M C, et al. Coking- and sintering-resistant palladium catalysts achieved through atomic layer deposition[J]. Science, 2012, 335(6073): 1205-1208.

[27] HUANG X, GUO C, ZUO J, et al. An assembly route to inorganic catalytic nanoreactors containing sub-10-nm gold nanoparticles with anti-aggregation properties[J]. Small, 2009, 5(3): 361-365.

[28] HANSEN T W, DELARIVA A T, CHALLA S R, et al. Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(8): 1720-1730.

[29] CAMPBELL C T. The energetics of supported metal nanoparticles: relationships to sintering rates and catalytic activity[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(8): 1712-1719.

[30] WANG C, WANG L, ZHANG J, et al. Product selectivity controlled by zeolite crystals in biomass hydrogenation over a palladium catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(25): 7880-7883.

[31] OPANASENKO M, ŠTĚPNIČKA P, ČEJKA J. Heterogeneous Pd catalysts supported on silica matrices[J]. RSC Advances, 2014, 4(110): 65137-65162.

[32] XU J, QU Z, WANG Y, et al. HCHO oxidation over highly dispersed Au nanoparticles supported on mesoporous silica with superior activity and stability[J]. Catalysis Today, 2019, 327: 210-219.

基金项目: 宁波市自然科学基金(2023J048); 国家自然科学基金(21972156); 浙江省自然科学基金(LY19E010002); 国家石油天然气管网集团有限公司科学技术研究总院分公司-油气管网节能环保新材料制备与应用技术研究(ZYZL-DTXNY-202204)

收稿日期: 2025-01-15; **录用日期**: 2025-03-04

通讯作者: 甘国友(1965—), 男, 教授, 博士, 主要研究电子信息功能材料, 联系地址: 云南省昆明市五华区昆明理工大学材料科学与工程学院(650093), E-mail: ganguoyou@kust.edu.cn; 吴建(1984—), 男, 教授, 博士, 主要研究纳米催化材料, 联系地址: 江苏省常州市金坛区河海大道1915号河海大学长荡湖校区(213200), E-mail: jwu@hhu.edu.cn

(本文责编: 齐　新)