

负载型纳米金催化葡萄糖氧化研究进展

林 凯¹, 辛嘉英^{1,2*}, 陈丹丹¹, 张兰轩¹, 王 艳¹, 夏春谷²

(1. 哈尔滨商业大学 食品科学与工程省重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150076;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

关键词: 负载型金催化剂; 制备; 葡萄糖氧化

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

近年来, 负载型金催化剂已广泛应用于催化各类氧化反应, 如 CO 氧化^[1-2]、水煤气转换反应^[3-4]、醇醛的选择性氧化^[5-7]、过氧化氢合成^[8]、挥发性有机物催化燃烧等^[9]。同时, 负载型金属催化剂(Pt、Pd)已应用于催化葡萄糖氧化制备葡萄糖酸盐, 但在催化反应过程中易发生催化剂钝化现象, 并且底物选择性低。生物发酵法是目前工业上生产葡萄糖酸的主要方法, 除此之外有均相化学氧化法、电化学法等, 但都由于副产物多、产物选择性差、能耗高等原因制约其发展。随着人们意识到负载型金催化剂在催化葡萄糖氧化方面具有优越的催化活性, 这一研究领域已受到研究人员的重视^[10]。葡萄糖酸及其盐因其具有良好的生物相容性, 已广泛用于食品、制药、造纸、混凝土工业等^[11]。负载型金催化剂具有催化葡萄糖氧化的活性是由于纳米金颗粒(gold nanoparticles, AuNPs)在载体上的高分散程度及其量子化状态引起的, 但同时也受到催化剂的制备方法和载体化学性质的影响^[12-13]。鉴于研究的不断深入, 我们探讨了纳米金粒径大小、载体类型对催化葡萄糖氧化活性的影响, 并主要对负载型金催化剂的制备方法及其在葡萄糖氧化中的应用进行综述。

1 负载型金催化剂制备方法

负载型金催化剂催化葡萄糖氧化属于多相催化氧化, 其反应机理如图1所示。催化剂的催化活性与催化剂的制备方法有密切关系。下面将介绍几种负载型金催化剂的制备方法及其在葡萄糖氧化中的

应用。

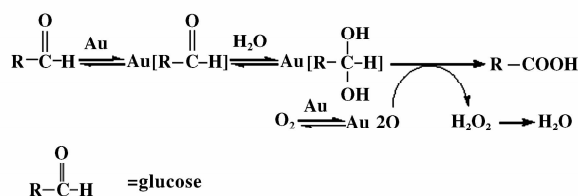


图1 纳米金催化葡萄糖氧化反应机理^[14]

Fig. 1 Mechanism for the oxidation of glucose to gluconic acid on nano-gold catalyst

1.1 沉淀-沉积法

沉淀-沉积(deposition-precipitation, DP)法是将载体浸渍在前体物质 HAuCl_4 溶液中, 调整溶液 pH 值 7 ~ 10, 利用溶液中带负电荷的金物种与载体之间的静电相互作用在载体表面沉积。Delidovich 等人^[11]以 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 与 HAuCl_4 混合, 以 NaOH 为沉淀剂调整体系 pH 值, 反应 1 h, 然后在 400 °C 空气气氛下焙烧 4 h^[15], 通过控制反应条件, 制得了具有不同粒径 AuNPs 的 $\text{Au}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 同时与使用阳离子表面吸附技术^[16]制得的 Au/C 催化剂用于催化葡萄糖氧化实验进行比较, 并讨论了传质过程对总包反应动力学的影响。研究发现, 反应温度 60 °C、常压下向半间歇加料反应器中通入分子氧催化葡萄糖氧化时, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在高葡萄糖浓度时比 Au/C 催化剂活性更高。通过透射电镜观察, 纳米金颗粒(1 ~ 5 nm)在 Al_2O_3 载体表面呈均一分布, 而在石墨碳载体上呈非均一分布。研究人员认为, AuNPs 在 Al_2O_3 载体上的均一分布

收稿日期: 2013-12-01; 修回日期: 2013-12-13.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20873034; 21073050), 黑龙江省杰出青年基金项目(jc201106).

作者简介: 林 凯(1989-), 男, 硕士生. E-mail: glklk@126.com.

* 通讯联系人, 辛嘉英, 博士, 龙江学者特聘教授, 博士生导师, E-mail: xinjiayingvip@163.com.

是导致高催化活性的最主要因素,同时总包反应速率受到气-液-固界面氧气传递的影响.在低葡萄糖浓度的反应体系中,反应速率主要受液相中溶解氧浓度大小的影响.碳载体吸附在气-液界面,促进了分子氧向催化位点的传递,从而使得该条件下 Au/C 催化剂的活性更高.值得注意的是,DP 法制备负载金催化剂时,应考虑载体等电点(isoelectric point, IEP)的影响,通常要求载体 IEP 应大于 6.同时,实际制备过程中金负载率较低.作为 NaOH-DP 法的改进,以尿素作为沉淀剂可以提高负载金含量^[17].Thielecke 等^[18]以尿素作为沉淀剂,以 Al_2O_3 为载体, HAuCl_4 为前体物质,将 3 者置于 80 °C 恒温反应器中,强力搅拌 20 h 后,置于氢气流中进行还原,反应制得了 Au 含量为 0.25% 的 Au/ Al_2O_3 催化剂.常温常压下,向连续搅拌釜反应器(continuous stirred tank reactor, CSTR)中通入氧气,滴加 NaOH 保持反应体系 pH 恒定,用制得的催化剂进行连续流式葡萄糖氧化.通过实验发现,在进行 70 d 的连续反应中, Au/ Al_2O_3 催化剂具有很高的催化活性以及底物选择性,证明了该催化剂具有长期催化稳定性.Prüße 等^[19]同样采用尿素作为沉淀剂制备了 Au 含量 0.3% 的 Au/ Al_2O_3 催化剂,并研究了在高葡萄糖浓度(1% ~ 57.5%)和高氧分压(1.5 ~ 9 MPa)的条件下 Au/ Al_2O_3 催化剂对葡萄糖选择性氧化.研究发现,催化剂的催化活性随着氧分压的增加而升高,并且催化活性与葡萄糖的初始浓度有关,在葡萄糖初始浓度为 20% ~ 30% 时催化活性最大.对氧反应级数分析发现,氧反应级数与葡萄糖初始浓度呈正比,并且氧气与葡萄糖在催化剂表面属于竞争性吸附.动力学分析发现,该反应近似于 Langmuir-Hinshelwood 模型,其表观活化能为 $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.研究人员也对该催化剂进行了 10 批次的长期催化稳定性实验,在初始葡萄糖浓度为 20%,氧分压 9 MPa 反应条件下,催化剂活性和产物选择性无变化,并且在改变反应条件下,产物选择性都超过 99%.DP 法适合制备金负载率较低的催化剂,并且 AuNPs 粒径分布较窄、均匀,但该方法不适用于等电点较低及碳载体,并且要求载体具有较大的表面积,因此限制了该方法的应用范围.

1.2 沉淀-还原法

沉淀-还原(deposition-reduction, DR)法是将金的前体物质与载体混合,调整反应体系 pH 值,使

得 Au(Ⅲ)通过静电相互作用沉积在载体表面,并向该体系中逐滴加入 NaBH_4 还原剂,待反应完成后真空干燥,即得到负载型金催化剂.该方法能够制得粒径分布较窄、小粒径 AuNPs 的催化剂^[20].Ishida 等^[21]使用 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制备了带有正电荷的二(乙二胺)三氯化金(Ⅲ)(Bis(ethylenediamine) gold(III) trichloride, $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$)作为前体物质,以带负电荷的聚合物小球,如:聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)、聚苯胺(polyaniline, PANI)作为载体,采用 DR 法制备负载型金催化剂.通过透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)观察纳米金粒径大小发现,除 PANI 负载纳米金粒径(126 nm)较大外,PMMA、PS 载体上负载纳米金粒径分布较窄并且粒径(6.9 nm、13 nm)较小.但在使用分子氧作为氧化剂时, Au/聚合物催化剂呈现较低的催化活性.研究 Au/PMMA 催化剂时发现,在反应体系中加入 H_2O_2 后, H_2O_2 在 AuNPs 上分解并释放出来活性氧,会明显促进葡萄糖的催化氧化,同时对比试验发现,在相同的条件下 H_2O_2 和无 AuNPs 的 PMMA 载体不具有催化葡萄糖氧化的活性.说明 H_2O_2 起到提供氧化剂并促进氧化反应发生的作用. Ishida 等^[22]以同样的方法制备了以纤维素为载体的负载型金催化剂,并用于研究催化葡萄糖氧化实验.该实验选择 $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ 作为前体物质,带正电荷的 $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ 与带负电荷的纤维素通过静电相互作用吸附, Au 负载量可达到 0.5%,同时纤维素聚合物载体作为可再生资源,符合“绿色化学”要求.研究发现,金含量与 AuNPs 粒径大小呈正比,粒径的增大是由于载体表面金的聚集.在催化葡萄糖氧化过程中, Au 负载量为 0.05%,粒径为 7.7 nm 的该催化剂却无明显催化葡萄糖的转化活性.研究人员将该催化剂与使用固相研磨法制得的催化剂(纳米金粒径 2 nm)对比发现,后者具有较高的催化活性.这也说明,在利用沉淀-还原法制备小粒径负载型金催化剂时,反应条件的控制对 AuNPs 粒径大小及分散性有较大影响,并且会直接影响催化剂的催化活性. DR 法适合制备低负载量金催化剂,并且催化剂 AuNPs 粒径较小.但是该方法要求载体必须与金前体物带相反电荷,同时应缓慢滴加 NaBH_4 ,并且金负载量不能过大,否则都将致使 AuNPs 在载体表面聚集,从而降低其催化活性.

1.3 溶胶-沉淀法

溶胶-沉淀 (Colloidal-deposition, CD) 法是在聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol, PVA)、聚乙烯吡咯烷酮 (Polyvinyl Pyrrolidone, PVP) 等保护剂保护下, 使用还原剂 NaBH_4 、甲醛等还原剂将前体物 HAuCl_4 还原制得金溶胶, 然后与载体混合, 通过沉淀、吸附等过程担载在载体上, 制备负载型纳米金催化剂^[23]. Mirescu 等^[24]以聚二甲基二烯丙基氯化铵 (poly diallyl dimethyl ammonium chloride, PDAD-MAC) 作为保护剂, 使用 NaBH_4 还原 HAuCl_4 , 以 TiO_2 和活性炭为载体, 制得了 Au 含量分别为 0.98%、0.7% 的 Au/ TiO_2 和 Au/C 催化剂. 在进行葡萄糖氧化实验中, 两种催化剂都表现出良好的产物选择性 (>95%), 但是 Au/C 的催化活性 ($226 \text{ mmol glucose} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{metal}}^{-1}$) 明显高于 Au/ TiO_2 的催化活性 ($55 \text{ mmol glucose} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{metal}}^{-1}$). 可能是因为金负载量较高, Au 在 TiO_2 表面发生聚集, 导致纳米金粒径变大, 从而降低其催化活性. 该实验也对比了使用 DP 法制得的 Au 含量为 0.45% 的 Au/ TiO_2 催化剂, 催化活性 ($236 \text{ mmol glucose} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{metal}}^{-1}$) 比 Au/C 略有上升. 在进行催化葡萄糖氧化长期稳定性的研究发现, 该催化剂至少能够重复使用 17 次, 并且催化活性以及 AuNPs 粒径的大小都没有改变. Benkó 等^[25]分别以 PVA 和单宁酸-柠檬酸钠为保护剂, TiO_2 、 SiO_2 和 CeO_2 为载体, 制备了 Au 含量为 2%、粒径不同的催化剂. 并讨论了催化葡萄糖和 CO 氧化的机制. 研究发现, 小粒径 AuNPs 以及活性载体 TiO_2 更有利于催化 CO 氧化. 而对于催化葡萄糖氧化时, 惰性载体 SiO_2 上负载 AuNPs 的催化剂催化活性更好. 这种负相关性显示出载体结构和载体种类导致了两种催化机制的不同. 因此, 除了 AuNPs 的粒径及在载体上高度分散性会影响催化剂的催化活性以外, 载体种类也是影响催化活性的因素. 唐月等^[26]也采用该方法制备了不同 Au 含量 (0.25%、1.0%、4.0%、8.0%) 的 Au/C 催化剂, 并用于常温常压下葡萄糖催化氧化. 制备过程中发现, AuNPs 粒径的大小不随 HAuCl_4 浓度的降低而减小, Au 负载量为 1% 的 Au/C 催化剂 AuNPs 粒径最小 (2~5 nm), 这主要是由于还原剂的滴入造成局部浓度过高, 从而引起 AuNPs 的聚集. 实验还同时研究了反应温度、催化剂用量、氧气流量、葡萄糖浓度、搅拌速率、pH 值对葡萄糖催化氧化的影响. Au 负载量为 1% 的 Au/C 催化剂

在最佳条件下, 葡萄糖在 1 h 内转化率和产物选择性均可达到 100%. CD 法的优点是可以可控合成预先调节 AuNPs 粒径大小并且在载体表面高度分散. 但同时由于引入保护剂的引入, 会影响金催化剂的活性, 并且在焙烧去除保护剂的过程中容易导致 AuNPs 的聚集烧结.

1.4 初湿含浸法

初湿含浸 (incipient wetness, IW) 法是向载体中缓慢滴加前体物质 HAuCl_4 , 待载体表面充分湿润并呈现粘滞状态, 此时载体空隙中已充满前体物质, 再经焙烧、活化等处理制得负载型金催化剂. Baatz 等^[27]采用该方法, 以 Al_2O_3 (孔隙容积 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$) 为载体, 制得了金含量为 5% 的 Au/ Al_2O_3 催化剂. 研究发现, 使用该方法制得的催化剂, 即使在金负载量高时, 通过 TEM 观察 AuNPs 粒径都小于 2 nm. 并且在催化葡萄糖氧化试验中发现, 其催化活性、产物选择性和长期稳定性与 DP 法制得的催化剂相似. Thielecke 等^[28]也使用该方法制得了 Au 含量为 0.3% 的 Au/ Al_2O_3 催化剂, 并将其用于连续流式液相葡萄糖氧化. 在 110 d 的连续运转中, IW 法制得的催化剂显示了很高的催化活性、产物选择性以及长期稳定性. 同时发现, 如果催化剂受到微生物的严重污染后, 使用异丙醇处理后即能使其完全恢复活性. 从经济学的观点出发, 相比于 DP 法, IW 法提高了金前体物质原料利用率. 同时有利于制备高负载量小粒径的负载型纳米金催化剂.

1.5 固相研磨法

固相研磨法 (solid grinding, SG) 法是将低蒸汽压的有机金复合物, 如二甲基 (乙酰丙酮) 金 (III) (Dimethyl Au (III) acetylacetonate, $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$) 与载体混合, 在研钵 (SG-Mortar) 或球磨机 (SG-BM) 中进行研磨, 然后经过焙烧处理制得催化剂^[29]. 由于在碳载体上通常含有酸性羧基基团, Au/C 催化剂的制备通常采用 DR 法^[30]. 而 Okatsu 等^[31]采用 SG 法, 将 $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ 和纳米多孔碳 (Nanoporous carbon, NPC) 混合, 利用研钵和球磨机研磨制得 Au/NPC 催化剂, 并与以金属氧化物为载体的负载金催化剂催化葡萄糖氧化动力学进行比较. TEM 观察发现, 通过 SG-BM 制得的催化剂 Au 粒径 (1.9 nm) 明显小于 SG-Mortar (3.6 nm). 同时 Au/NPC 催化剂在催化葡萄糖氧化过程中, 催化葡萄糖反应级数明显高于以金属氧化物为载体的催化

剂, 并发现高 pH 值和高温能明显促进葡萄糖的氧化. 该方法的优势是在催化剂的制备过程中不会引入氯离子并且对载体无要求. 但是该方法用到的有机金配合物合成困难, 操作条件苛刻, 并且价格昂贵. 目前只局限于实验室水平, 难于进行催化剂的工业化生产.

1.6 浸渍法

浸渍(Impregnation, IMP)法是制备负载型金催化剂最早使用的一种方法, 一般是将载体与 HAuCl_4 溶液混合, 充分吸附后干燥、焙烧、活化, 从而制得所需催化剂^[14]. 但是在使用该方法制备催化剂时, 载体表面会有大量的 Cl^- 的残留, 这会导致金颗粒在焙烤过程中聚集而且也会导致催化剂自身中毒^[32]. 因此采用传统浸渍法很难制备分散度高、粒径均一的高活性负载型金催化剂.

1.7 生物还原法

在制备负载型金属催化剂时, 常采用化学还原剂、有机溶剂及保护剂等, 这都限制了催化剂的使用范围. 生物还原法作为一种绿色、安全制备 AuNPs 的方法已被广泛研究. 生物质在绿色合成金属纳米颗粒时, 既充当还原剂又充当稳定剂, 符合“绿色化学”的要求^[33]. 微生物用于还原纳米金主要有细菌^[34-35]和真菌^[36]. 刘月英等^[37]利用巨大芽孢杆菌(*Bacillus megatherium*) D01, 在室温下原位还原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上的 $\text{Au}(\text{III})$ 为 $\text{Au}(0)$. 张铁男等^[38]以甲基弯菌(*Methylosinus trichosporium*) IMV3011 产生的具有过氧化氢还原酶活性的荧光肽甲烷氧化菌素(methanobactin, mb), 进行了催化纳米金合成的研究. 研究发现, 通过调控 mb 浓度, 可以催化对苯二酚还原 HAuCl_4 合成不同粒径的 AuNPs. 辛嘉英等^[39]同时研究了 Mb 介导一步合成纳米金颗粒. 研究发现 Mb 能够螯合 $\text{Au}(\text{III})$ 同时还原成 $\text{Au}(0)$. 红外光谱分析 Mb 静态吸附在 AuNPs 表面形成 Mb-AuNPs 复合体, Mb 充当保护剂阻止二次成核的发生从而制备了小粒径的、具有长期稳定性的 AuNPs 颗粒. 植物还法原主要采用是植物提取物为还原物质进行纳米金还原^[40-43]. Zhan 等^[44]以侧柏叶(*Cacumen Platycladi*)提取物制得了 AuNPs, 同时分析了提取物中的活性成分. 研究发现, 提取物中的黄酮类化合物和还原糖充当了还原剂和纳米金颗粒的保护剂. 藻类也被用于还原纳米金颗粒的研究. Mata 等^[45]研究了墨角藻(*Fucus vesiculosus*)对 $\text{Au}(\text{III})$ 的生物吸附以及生物还原

作用. 通过研究发现, 该藻类具有还原 $\text{Au}(\text{III})$ 的功能, 并且通过控制不同的反应条件, 可以合成不同粒径和形状的金纳米颗粒. 目前, 还未见采用生物还原法原位还原制备负载型金催化剂用于催化葡萄糖氧化的报道. 鉴于生物还原法能够提供催化剂的安全制备, 这将成为葡萄糖全过程“绿色”催化氧化新的发展方向.

2 纳米金粒径大小对活性的影响

由于金元素的电子结构($[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$)中 6s 价电子束缚能力较强, 长期以来人们认为金是催化惰性金属. 但是随着 Haruta 等^[46]发现高度分散的负载型纳米金催化剂在极低温度下能催化 CO 氧化, 并且该催化剂有良好的稳定性、极低的表观活化能和湿度增强效应. 从此负载型纳米金催化剂成为了研究的重点领域. 随着金颗粒的减小, 比表面积增大表面原子增多, 粒子的电子结构发生变化, 非金属特性增强, 量子尺寸效应使得 AuNPs 具有特殊的催化活性^[47]. 同时有研究表明其催化活性与金晶面阶梯密度有关, 阶梯上氧的解离能垒降低, 易于释放活性氧, 加快氧化速度^[48]. 纳米金的粒径大小将直接影响其催化葡萄糖氧化活性, 所以在催化反应过程中应有效地控制其粒径的大小. Luo 等^[49]研究发现, 纳米金粒径除受到外部因素影响之外(如反应温度、时间、反应体系 pH、反应前体物浓度等), 通过催化葡萄糖氧化实验还发现基于纳米金的自催化、自限制系统. 实验制得粒径均一(约 15 nm)、分散性良好的纳米金进行葡萄糖催化氧化. 自催化、自限制系统即在催化葡萄糖氧化的同时产生 H_2O_2 , H_2O_2 在 HAuCl_4 存在的情况下催化还原 HAuCl_4 , 使得纳米金颗粒继续增长, 反馈抑制纳米金的催化活性, 从而实现自限制增长. 该研究在利用纳米金催化葡萄糖氧化的同时, 说明 AuNPs 粒径的大小会影响催化剂催化葡萄糖氧化的活性, 也为纳米材料的可控合成提供了新的研究思路.

3 载体对活性的影响

由于纳米金离子具有较高的表面能, 在游离状态下易于团聚, 因此应将其负载在合适的载体上以保持纳米金粒子的稳定性和催化活性. 负载型金催化剂的载体应具备较大的比表面积、良好的润湿性

及载体与 AuNPs 间的相互作用,选择合适的载体能增加 AuNPs 的分散程度,提高催化剂的催化活性. 在制备高催化活性的负载型金催化剂时,针对不同的制备方法, AuNPs 可以负载在金属氧化物、活性炭、分子筛等载体上. 氧化物载体根据其自身是否具有催化能力分为活性载体 (Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Co_3O_4 等)和惰性载体 (MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等). 相比于惰性载体,活性载体在氧缺陷上发生氧吸附,提供活性氧物种,而惰性载体储氧能力较差,这就要求负载纳米金催化剂金粒径较小才具有催化活性^[50]. 同样,载体对催化剂催化活性的影响也受到所催化反应的不同而有所差别. Ishida 等^[13]综述了载体对负载型金催化剂催化葡萄糖和 CO 氧化的影响. 研究发现,相比于气相催化氧化反应(H_2 、CO 氧化),在葡萄糖氧化反应中, AuNPs 粒径的大小对催化剂催化活性的影响远比载体种类对催化剂催化活性的影响更显著. 因此在利用负载型金催化剂催化葡萄糖氧化时,在选择合适载体的前提下,更应注意制备方法对 AuNPs 粒径大小的影响.

4 展望

随着对负载型金催化剂研究的不断深入,在选择合适的载体及制备方法制备高活性催化剂的同时,还需对基础理论深入研究,如该催化反应动力学、催化活性物种的本质、载体与负载金的相互作用等. 未来还应继续发展“绿色”制备负载型金催化剂的研究,并努力实现在催化葡萄糖氧化方面向工业化的转变,推动理论研究向实际成果转化,建立高效集约、可持续发展和环境友好的催化葡萄糖氧化工业新模式.

参考文献:

- [1] Lei Wang, Dan Yang, Jin Wang, *et al.* Ambient temperature CO oxidation over gold nanoparticles (14 nm) supported on $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanosheets[J]. *Catalysis Communications*, 2013, **36**: 38–42.
- [2] Ruihui Liu, Nansha Gao, Feng Zhen, *et al.* Doping effect of Al_2O_3 and CeO_2 on Fe_2O_3 support for gold catalyst in CO oxidation at low-temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **225**: 245–253.
- [3] Wang L C, Tahvildar Khazaneh M, Widmann D, *et al.* TAP reactor studies of the oxidizing capability of CO_2 on a Au/ CeO_2 catalyst -A first step toward identifying a redox mechanism in the reverse water-gas shift reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, **302**: 20–30.
- [4] Liu Xiao-yu, Guo Ping-jun, Wang Bin, *et al.* A comparative study of the deactivation mechanisms of the Au/ CeO_2 catalyst for water-gas shift under steady-state and shutdown/start-up conditions in realistic reformat[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, **300**: 152–162.
- [5] Gil S, Marchena M, Sánchez-Silva L, *et al.* Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **178**: 423–435.
- [6] Gil S, Muñoz L, Sánchez-Silva L, *et al.* Synthesis and characterization of Au supported on carbonaceous material-based catalysts for the selective oxidation of glycerol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172**(1): 418–429.
- [7] Zhan Guo-wu, Huang Jia-le, Du Ming-ming, *et al.* Liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with novel uncalcined bioreduction Au catalysts: High activity and durability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **187**: 232–238.
- [8] Ma Shu-qi, Li Gang, Wang Xiang-sheng. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H_2/O_2 and oxidation of thiophene over supported gold catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, **156**(3): 532–539.
- [9] Solsona B, Garcia T, Aylón E, *et al.* Promoting the activity and selectivity of high surface area Ni-Ce-O mixed oxides by gold deposition for VOC catalytic combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **175**: 271–278.
- [10] Pina C D, Falletta E, Prati L, *et al.* Selective oxidation using gold[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**(9): 2077–2095.
- [11] Delidovich I V, Moroz B L, Taran O P, *et al.* Aerobic selective oxidation of glucose to gluconate catalyzed by Au/ Al_2O_3 and Au/C: Impact of the mass-transfer processes on the overall kinetics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **223**: 921–931.
- [12] Baatz C, Decker N, Prüße U. New innovative gold catalysts prepared by an improved incipient wetness method[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, **258**(1): 165–169.
- [13] Ishida T, Kinoshita N, Okatsu H, *et al.* Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation[J]. *Angewandte Chemie*, 2008, **120**(48): 9405–9408.
- [14] Bond G C, Louis C, Thompson D T. Catalysis by Gold[M]. *Imperial College Press*, 2006. 226–230.

- [15] Moroz B L, Pyrjaev P A, Zaikovskii V I, *et al.* Nanodispersed Au/Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation: Results of research activity at the boreskov institute of catalysis[J]. *Catalysis Today*, 2009, **144**: 292–305.
- [16] Pyrjaev P A, Moroz B L, Zyuzin D A, *et al.* Nanosized Au/C catalyst obtained from a tetraamminegold(III) precursor: Synthesis, characterization, and catalytic activity in low-temperature CO oxidation[J]. *Kinetics and Catalysis*, 2010, **51**(6): 885–892.
- [17] Ni Ji (倪吉). Metal oxides supported gold catalysts for green selective reduction and oxidation (复旦大学博士论文)[D]. 2012.
- [18] Thielecke N, Aytemir M, Prüsse U. Selective oxidation of carbohydrates with gold catalysts: Continuous-flow reactor system for glucose oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2007, **121**: 115–120.
- [19] Prüße U, Herrmann M, Baatz C, *et al.* Gold-catalyzed selective glucose oxidation at high glucose concentrations and oxygen partial pressures[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **406**: 89–93.
- [20] Kuroda K, Ishida T, Haruta M. Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, **298**(1/2): 7–11.
- [21] Ishida T, Kuroda K, Kinoshita N, *et al.* Direct deposition of gold nanoparticles onto polymer beads and glucose oxidation with H₂O₂[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **323**: 105–111.
- [22] Ishida T, Watanabe H, Bebeko T, *et al.* Aerobic oxidation of glucose over gold nanoparticles deposited on cellulose[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **377**: 42–46.
- [23] Qing Xiao-xia (秦晓霞). Au size and support types on the oxidative esterification of ethylene glycol (陕西师范大学硕士论文)[D]. 2012.
- [24] Mirescu A, Berndt H, Martin A, *et al.* Long-term stability of a 0.45% Au/TiO₂ catalyst in the selective oxidation of glucose at optimised reaction conditions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, **317**: 204–209.
- [25] Benkőa T, Beck A, Geszti O, *et al.* Selective oxidation of glucose versus CO oxidation over supported gold catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **388**: 31–36.
- [26] Tang Yue (唐月), Hu Hong-dong (胡红定), Zhu Ming-qiao (朱明乔), *et al.* Technology of glucose oxidation over Au/C catalyst[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology* (化学反应工程与工艺). 2012, **28**(3): 200–205.
- [27] Baatz C, Prüße U. Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, **249**: 34–40.
- [28] Thielecke N, Vorlop K D, Prüße U. Long-term stability of an Au/Al₂O₃ catalyst prepared by incipient wetness in continuous-flow glucose oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2007, **122**: 266–269.
- [29] Ishida T, Nagaoka M, Akita T, *et al.* Deposition of gold clusters on porous coordination polymers by solid grinding and their catalytic activity in aerobic oxidation of alcohols[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2008, **14**(28): 8456–8460.
- [30] Tominaga M, Shimazoe T, Nagashima M, *et al.* Composition-activity relationships of carbon electrode-supported bimetallic gold-silver nanoparticles in electrocatalytic oxidation of glucose[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, **615**(1): 51–61.
- [31] Okatsu H, Kinoshita N, Akita T, *et al.* Deposition of gold nanoparticles on carbons for aerobic glucose oxidation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **369**: 8–14.
- [32] Okumura K, Yoshino K, Kato K, *et al.* Quick XAFS studies on the Y-type zeolite supported Au catalysts for CO—O₂ reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**(25): 12380–12386.
- [33] Thakkar K N, MS, Mhatre S S, *et al.* Biological synthesis of metallic nanoparticles[J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2010, **6**(2): 257–262.
- [34] He Shi-ying, Guo Zhi-rui, Zhang Yu, *et al.* Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodopseudomonas capsulate*[J]. *Materials Letters*, 2007, **61**(18): 3984–3987.
- [35] Hussein M I, Abd El-Aziz M, Badr Y, *et al.* Biosynthesis of gold nanoparticles using *pseudomonas aeruginosa*[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, **67**(3/4): 1003–1006.
- [36] Ahmad A, Mukherjee P, Senapati S, *et al.* Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2003, **28**(4): 313–318.
- [37] Liu Yue-ying (刘月英), Fu Jin-kun (傅锦坤), Hu Rong-zong (胡荣宗), *et al.* Studies on reduction of Au³⁺ by bacteria for preparing gold catalyst[J]. *Acta Microbiologica Sinica* (微生物学报), 1999, **39**(3): 260–263.

- [38] Zhang Tie-nan (张铁男), Xin Jia-ying (辛嘉英), Zhang Xiu-feng (张秀凤), *et al.* Methanobactin-catalyzed synthesis of gold nanoparticles [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 192–197.
- [39] Xin Jia-ying, Cheng Dan-dan, Zhang Lan-xuan, *et al.* Methanobactin-mediated one-step synthesis of gold nanoparticles [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, **14**: 21676–21688
- [40] Narayanan K B, Sakthivel N. Phytosynthesis of gold nanoparticles using leaf extract of coleus amboinicus lour [J]. *Materials Characterization*, 2010, **61**(11): 1232–1238.
- [41] Dubey S P, Lahtinen M, Sillanpää M. Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles [J]. *Process Biochemistry*, 2010, **45**(7): 1065–1071.
- [42] Das R K, Gogoi N, Bora U. Green synthesis of gold nanoparticles using *Nyctanthes arbortristis* flower extract [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2011, **34**(5): 615–619.
- [43] Elavazhagan T, Arunachalam K D. *Memecylon edule* leaf extract mediated green synthesis of silver and gold nanoparticles [J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2011, **6**: 1265–1278.
- [44] Zhan Guo-wu, Huang Jia-le, Lin Li-qin, *et al.* Synthesis of gold nanoparticles by *Cacumen Platycladi* leaf extract and its simulated solution: toward the plant-mediated biosynthetic mechanism [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, **13**(10): 4957–4968.
- [45] Mata Y N, Torres E, Blázquez M L, *et al.* Gold(III) biosorption and bioreduction with the brown alga *Fucus vesiculosus* [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **66**(2/3): 612–618.
- [46] 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
- [47] Schmid G, Corain B. Nanoparticulated gold: syntheses, structures, electronics, and reactivities [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, **2003**(17): 3081–3098.
- [48] Mavrikakis M, Stoltze P, Nørskov J K. Making gold less noble [J]. *Catalysis Letters*, 2000, **64**: 101–106.
- [49] Luo Wei-jie, Zhu Chang-feng, Su Shao, *et al.* Self-catalyzed, self-limiting growth of glucose oxidase-mimicking gold nanoparticles [J]. *American Chemical Society Nano*, 2010, **4**(12): 7451–7458.
- [50] Schubert M M, Hackenberg S, Veen A C. CO oxidation over supported gold catalysts-“inert” and “active” support materials and their role for the oxygen supply during reaction [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, **197**(1): 113–122.