Pd/MSN 的合成及其在催化氧化葡萄糖反应中的应用

张玉静， 焦爱权， 龙 杰， 徐学明， 金征宇*
（食品科学与技术国家重点实验室，江南大学 / 江南大学 食品学院，江苏 无锡 214122）

摘要：研究了 Pd/MSN 纳米粒子的制备及其对葡萄糖的催化性能。利用傅里叶红外光谱（FI-IR）、X 射线衍射（XRD）、扫描电镜（SEM）、透射电镜（TEM）等方法对 Pd/MSN 纳米粒子进行表征，用于葡萄糖氧化制备葡萄糖酸钠的研究，并考察了钯负载量、搅拌速度及反应温度对其催化能力的影响。实验结果表明，Pd/MSN 粒径分布均匀，分散性好，且具有较高的催化活性，最佳工艺条件为：钯负载量为 4%，搅拌速度为 500 r/min，反应温度 80 ℃，葡萄糖转化率达 95.6%。

关键词：钯；介孔二氧化硅；葡萄糖酸；催化
中图分类号：O 643.36　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1673—1689(2015)10—1015—05

Synthesis and Glucose Oxidase Catalytic Properties of Mesoporous Silica/ Palladium Nanoparticles

ZHANG Yujing， *JIAO Aiquan*， *LONG Jie*， *XU Xueming*， *JIN Zhengyu**
（State Key Laboratory of Food Science and Technology / School of Food Science and Technology，Jiangnan University，Wuxi 214122，China）

Abstract：Prepared of Pd/MSN and its catalytic performance on glucose to sodium gluconate were studied in this manuscript. The structure of Pd/MSN was characterized by FI-IR，XRD，SEM and TEM. The catalytic performance of the catalysts used in oxidation of glucose was evaluated. The experimental results showed that Pd/MSN had uniform particle size，higher dispersion and excellent glucose oxidase activity. The optimal condition of the reaction was as follows：4% palladium loading，stirring rate 500 r/min，reaction temperature at 80℃. A catalytic activity of 95.6% was obtained under the optimal preparation condition.

Keywords：palladium，mesoporous silica nanoparticles，sodium gluconate，catalysis

葡萄糖是自然界中存在最为广泛的一种单糖，其分子上有 5 个羟基和 1 个醛基。葡萄糖酸钠作为葡萄糖的深加工产品，在化工、食品、医药、轻工等行业有着广泛的应用[1]。目前世界葡萄糖酸盐的产量约 4 万吨，而我国总产量不足千吨，因此葡萄糖酸的研究及生产具有广阔的发展前景[2-4]。传统的葡萄糖酸钠的工业生产主要是生物发酵法，但该方法具有对温度要求高、周期长、副产物多、产物纯度低

收稿日期：2014-10-22
基金项目：国家“十二五”科技支撑计划项目（2012BAD37B02，2012BAD37B06）。
* **通信作者**：金征宇（1960—），男，江苏扬州人，工学博士，教授，博士研究生导师，主要从事碳水化合物资源开发与利用研究。
E-mail：jinlab2008@yahoo.com

等缺点,而多相氧化法则以其选择性高、反应速率快、产物易分离等优点,受到研究者的广泛关注。现有工业生产中,多以铂族金属作为催化剂制备葡萄糖酸钠,其中以金属钯应用最广,Pd/C 催化体系具有较高的活性和选择性,但此类催化剂易失活和难回收[8-10]。

自 1992 年 Mobil 公司 Kresge 和 Beck[7-9]报道以阳离子表面活性剂合成介孔材料 MCM-41 以来,高度有序的介孔材料由于其较大的孔径、较高的比表面积和壁厚、以及较高的热稳定性和水热稳定性,已经被广泛应用到催化、生物材料、传感器、吸附材料、发光材料等领域。近年来,介孔材料负载的贵金属催化剂在环保及精细化工领域内应用十分广泛。据报道[11-13],介孔二氧化硅负载 Pd 催化剂常用于加氢反应,广泛应用于羰基加氢、烯烃加氢等领域,对碘苯、溴苯及其衍生物与乙烯基化合物的 Heck 反应具有活性高、选择性好的优点。而 Pd 基催化剂,在催化氧化葡萄糖时,同样显示出了较好的催化性能和较高的选择性[14-15],但将钯负载于 MSN 作为催化剂用于葡萄糖的多相氧化反应尚未报道。基于此,作者合成和表征了 Pd/MSN 催化剂,用于葡萄糖催化氧化合成葡萄糖酸钠,并探讨了葡萄糖酸钠制备的最佳工艺条件。

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

1.1.1 实验材料 正硅酸四乙酯(TEOS)、氯化钯($PdCl_2$)购于 Sigma 公司;十六烷基三甲胺(CTAB)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、硼氢化钠、葡萄糖、葡萄糖酸钠、氢氧化钠、甲醇、甲苯、乙醇、盐酸均为分析纯。实验中所用的水均为去离子水,所有溶液均用二次蒸馏水配制。

1.1.2 主要仪器 反应釜:5500 型,美国 PARR 公司产品;紫外分光光度计:Agilent 8543,安捷伦科技有限公司产品;Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪:美国赛默飞公司产品;JEM-2100(HR)透射电子显微镜:日本电子株式会社产品;X 射线衍射仪:D8,德国布鲁克 AXS 有限公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 Pd/MSN 纳米粒子的制备 采用溶胶-凝胶法制备 Pd/MSN 纳米粒子。具体制备方法如下:

1) MSN 的合成 称取 0.5 g 的 CTAB 分散于 240 mL 去离子水中,加入 1.75 mL 2 mol/L NaOH,加热至 80 ℃,搅拌 30 min,然后滴加 2.5 mL 正硅酸四乙酯,相同的速度继续搅拌 3 h 得到白色沉淀,沉淀抽滤,用过量的水和甲醇洗涤,真空干燥得白色粉末。然后,称取 0.5 g 已制备的 MSN 粉末,超声分散于 15 mL 乙醇中,加入 30 mL(m(去离子水):m(1,3,5-三甲苯)=1:1),将混合物置于高压釜中,140 ℃静置 24 h,用乙醇和去离子水洗涤,干燥得到白色粉末,乙醇和盐酸的混合液回流 16 h 去除 CTAB,过量水和甲醇洗涤,真空干燥得到介孔二氧化硅粉末。

称取 200 mg 已制备的 MSN 粉末分散于 20 mL 含 1 mmol APTES 的干甲苯中,加热回流 24 h,抽滤后,用甲苯洗涤,真空干燥得氨基功能化的介孔二氧化硅粉末[16-18]。

2)Pd/MSN 纳米粒子的合成 称取 100 mg 上述纳米粒子超声分散于 10 mL 去离子水中,加入 1 ml 浓度为 20 mmol/L 的 H_2PdCl_2 溶液,超声 10 min,然后用现制备的 $NaBH_4$ 还原,继续搅拌 1 h 得 Pd/MSN 纳米粒子[19]。

1.2.2 催化葡萄糖氧化反应 向质量分数为 5%的葡萄糖水溶液中加入 0.1 g Pd/MSN 纳米粒子,以纯氧为氧化剂,反应在常压下进行,于水浴锅中保持反应温度恒定,并使用自动电位滴定仪(北京先驱威锋技术开发公司,ZDJ-3D)加入 0.5 mol/L NaOH 溶液保持反应体系的 pH 值恒定(±0.5),反应 2 h。实验过程表明,在所考察的反应条件下,葡萄糖酸钠的选择性均保持在 98%以上,因此可以根据反应中葡萄糖的消耗量计算反应的转化率。

1.3 Pd/MSN 的表征

FI-IR 测试条件:溴化钾压片,压力大小在 12~25 MPa 之间;SEM 测试条件:加速电压 10 kV,放大倍数 1 000~1 5000 倍;TEM 测试条件:加速电压 200 kV,取少量样品分散于无水乙醇后超声处理,吸取少量滴到铜网上,待乙醇挥发完毕后上样分析。XRD 测试条件:管电压 40 kV,管电流 35 mA,扫描速度 1 °/min。

2 结果与讨论

2.1 Pd/MSN 的表征

2.1.1 FI-IR 分析 图 1 为 MSN 和 NH_2-MSN 红外吸收光谱图。从图 1 中曲线可知,在 1 100 cm^{-1} 处的

吸收峰可以归属于 Si–O–Si 的反对称伸缩振动特征吸收峰，而在 3 400 cm^{-1} 处的吸收峰可归属于–OH 的伸缩振动特征吸收峰;1 636 cm^{-1} 处的吸收峰则可归属于 H–O–H 的弯曲振动特征吸收峰。从图 1 中 NH_2–MSN 曲线可知,在 2 919 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰,可归属于氨基硅烷的 N–H 伸缩振动特征吸收峰，而在 1 500~1 600 cm^{-1} 范围内出现的几个小吸收峰则可分别归属于 C–H 弯曲振动、C–N 伸缩振动、N–H 变形振动、H–O 弯曲振动特征吸收峰。上述红外光谱结果表明:经过改性处理后,氨基硅烷被成功接枝到了介孔二氧化硅表面。

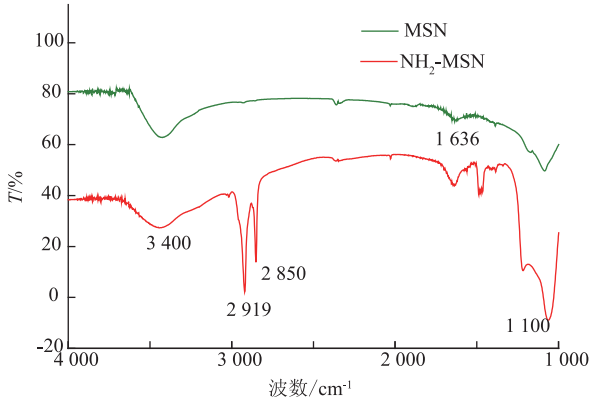


图 1　介孔二氧化硅及氨基修饰介孔二氧化硅红外吸收光谱

Fig. 1　FI–IR spectra of mesoporous silica and modified mesoporous silicon

2.1.2　XRD 分析　图 2 所示的是介孔二氧化硅负载钯纳米粒子的小角 XRD 图谱。由图 1 可以看出,在 2θ < 1°位置有一个较强的衍射峰,为 d_{100} 主衍射峰,反映了介孔二氧化硅负载钯纳米粒子具有良好的介孔结构，在 1° < 2θ < 2.3°处有 d_{110} 和 d_{200} 两个衍射峰,这两个衍射峰为介孔二氧化硅六方晶型的特征衍射峰,说明引入钯之后并没有破坏介孔二氧化硅的骨架结构,这与介孔二氧化硅负载钯纳米粒子的透射电镜图结果是一致的。

2.1.3　SEM 和 TEM 分析　图 3、图 4 分别为负载量为 4%的 Pd/MSN 纳米粒子的扫描电镜和透射电镜图。从图 3 中可以看出,所合成的介孔二氧化硅负载钯纳米复合颗粒(Pd/MSN)分散性较好,无团聚现象,而且颗粒大小均匀,外表面没有附着纳米钯粒子，说明钯粒子基本分布在介孔二氧化硅的孔道内。从图 4(a)可以明显地看到介孔二氧化硅的孔道,分布较均匀,而且颗粒大小均在 150 nm 左右。而在图 4(b)中,二氧化硅的孔道不如图 4(a)清晰,这可能是因为在孔道中均匀分布着黑色小颗粒,即为纳米钯粒子。由以上实验结果可见,本实验制备出的纳米材料 Pd/MSN 纳米粒子分散性较好，粒径较均匀。

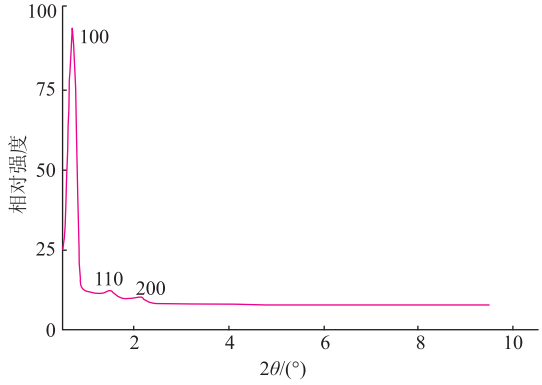


图 2　Pd/MSN 的小角 XRD 谱图

Fig. 2　Low–angle X–ray diffraction patterns of palladium encapsulated mesoporous silicon

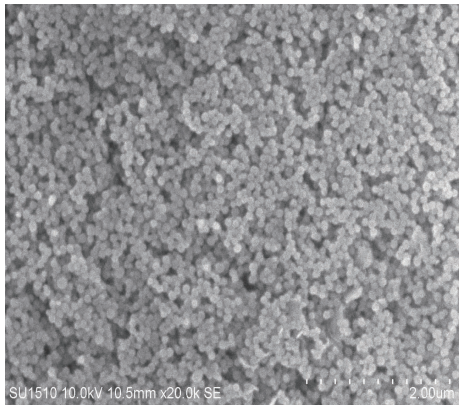
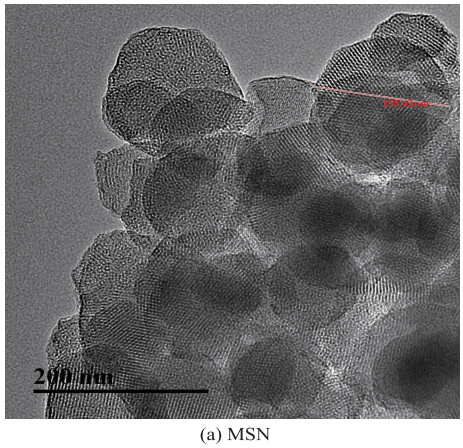
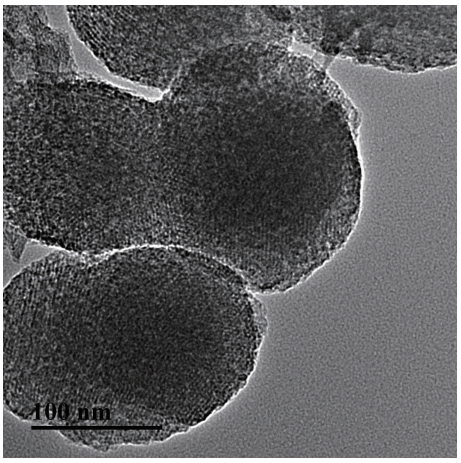


图 3　Pd/MSN SEM 图

Fig. 3　SEM images of palladium encapsulated mesoporous silicon



(a) MSN



(b) Pd/MSN

图 4　MSN 和 Pd/MSN 的 TEM 图

Fig. 4　TEM images of mesoporous silica and palladium encapsulated mesoporous silicon

2.2　Pd/MSN 对葡萄糖氧化性能的研究

图 5 为不同钯负载量、搅拌速度和温度对葡萄糖催化氧化性能的影响。由图 5 黑色柱状图可以看出，未负载 Pd 的介孔二氧化硅纳米粒子催化葡萄糖的转化率仅有 5.9%，且产物中未检测出葡萄糖酸，这说明 Pd 物种是葡萄糖催化转化成葡萄糖酸反应的活性物种。在考察的 Pd 负载量范围内，随着 Pd 负载量的增加，葡萄糖的转化率先升高后下降。当 Pd 负载量由 1%增加到 4%时，葡萄糖的转化率显著增加，Pd 负载量为 4%时，转化率达到 95.6%，这可能是活性基团增加的缘故，从而提高了葡萄糖的转化率；当 Pd 负载量大于 4%时，葡萄糖的转化率逐渐下降，这是由于当钯负载量达到一定程度时，再增加钯的量会使之在二氧化硅孔道内产生一定的聚集，从而降低了催化效果。Pd 是一种贵金属，因此在不影响葡萄糖转化率和产物选择性的基础上，应尽量减少 Pd 的用量，故以下研究中催化剂的 Pd 负载量均为 4%。

在固定钯的负载量为 4%的条件下，由图 5 蓝色柱状图可以看出，随着搅拌速度的增加，Pd/MSN 纳米粒子催化氧化葡萄糖的性能呈上升趋势，大于 500 r/min 时，转化率基本保持不变。这是因为，一方面，随着搅拌速度的增加，反应液中溶解的氧含量越高，有利于反应向正方向进行，但当到达一定的搅拌速度时，溶液中的溶氧量达到饱和，不再增加产物的转化率；另一方面，从反应动力学上来讲，搅拌速度影响了反应的外扩散，随着搅拌速度的增加，外扩散速率增加，当大于一定的搅拌速度时，反应的外扩散消除，利于产物的转化率。由于合成的 Pd/MSN 颗粒较小，且 Pd 粒子只有十几纳米，故其内扩散影响可以忽略。因此，在以下的实验中选择搅拌速度为 500 r/min。

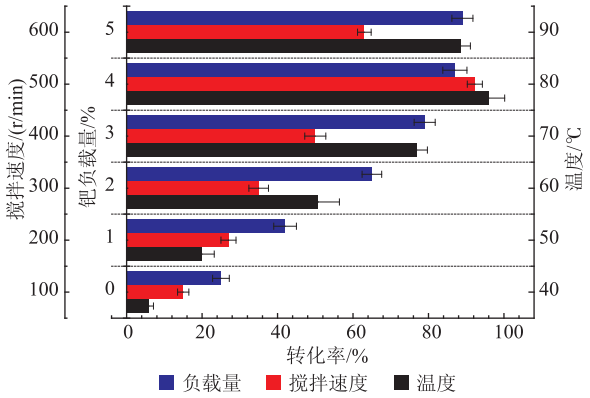


图 5　不同 Pd 负载量、搅拌速度和温度对葡萄糖催化氧化反应性能的影响

Fig. 5　Effect of palladium loadings,stirring rate and temperature on glucose oxidation

在钯负载量为 4%、搅拌速度为 500 r/min 的条件下，考察了反应温度对于催化剂活性的影响，由图 5 红色柱状图可知，葡萄糖的转化率随着反应温度的增大先上升后下降，当反应温度为 80 ℃时达到最大值，此时葡萄糖转化率达到 92.3%。这是由于葡萄糖氧化生成葡萄糖酸是一放热反应（ΔH=−75.04 kJ/mol），降低反应温度尽管有利于反应向正反应方向进行，但同时也降低了反应速率，因此反应温度为 50 ℃时，葡萄糖的转化率仅有 21.3%；当反应温度高于 80 ℃时，虽然葡萄糖的反应速率有所增加，但产物的转化率则显著地降低，说明过高的温度促进了副反应的发生。综合以上因素，适宜的反应温度应选择 80 ℃。

3　结　语

作者采用比较温和简便的方法合成了 Pd/MSN 纳米粒子，并通过 FI-IR、XRD、SEM、TEM 进行表征，结果显示，Pd/MSN 纳米颗粒仍保持较好的介孔结构，尺寸较小且分散度较高，钯纳米颗粒均匀分布在介孔二氧化硅的孔道内，有效地保护了钯纳米颗粒的稳定性，同时避免了介孔二氧化硅孔道易塌陷的情况。葡萄糖氧化实验结果表明，Pd/MSN 纳米粒子对葡萄糖液相氧化反应具有较高的催化活性，

钯的负载量和搅拌速度以及温度对 Pd/MSN 纳米粒子催化活性的影响较大。

参考文献:

[1] 国家药典委员会编. 中国药典[S]. 北京:化学工业出版社,2005:233.

[2] 王冲,刘红梅,杨文玲,等. 葡萄糖酸钠的制备及发展趋势[J]. 河北工业科技,2007,24(2):122-124.
WANG Chong,LIU Hongmei,YANG Wenling,et al. Preparation and development of sodium gluconate [J]. **Hebei Journal of Industrial Science and Technology**,2007,24(2):122-124.(in Chinese)

[3] Sumitra Ramachandran1,Pierre Fontanille1,Ashok Pandey2 and Christian Larroche. Gluconic Acid:Properties,Applications and Microbial Production[J]. Food Technol. Biotechnol,2006,44(2):185–195.

[4] 钟芳,王璋,许时婴. 葡萄糖酸内酯为凝固剂时大豆蛋白的胶凝特性[J]. 无锡轻工大学学报,2003,22(5):1-4.
ZHONG Fang,WANG Zhang,XU Shiying. Gelation properties of soy protein with Glucono- D- Lactone(GDL) as Coagulant[J]. **Journal of Wuxi University of Light Industry**,2003,22(5):1-4.(in Chinese)

[5] 宋一兵,孙长勇,叶飞,等. Pd/ C 催化剂上葡萄糖催化氧化反应[J]. 天然气工,2003,28(3):56-59.
SONG Yibing,SUN Changyong,YE Fei,et al. Study on catalytic oxidation of glucose over Pd/C catalysts [J]. **Natural Gas Chemical Industry**,2003,28(3):56-59.(in Chinese)

[6] Mirescu A,Berndt H,Martin A,et al.[J]. **Appl Cat A General**,2007,317:204-209.

[7] 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 Chemic International Edition**,2008,47:9265-9268.

[8] Kresge C T,Leonowicz M E,Roth W J,Vartuli J C,Beck J S[J]. **Nature**,1992,359:710-712.

[9] Beck J S,Vartuli J C,Roth W J,et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal temp late mechanism[J]. **Journal of the American Chemical Society**,1992,114:10834-10843.

[10] 吴海燕,张冰冰,陈雅,等. SBA-15 固载金属氧化物介孔材料的研究进展[J]. 化学研究与应用,2013,25(2):37-145.
WU Haiyan,ZHANG Bingbing,CHEN Ya,et al. R&D of SBA-15 based mesoporous materials modified with metal oxides[J]. **Chemical Research and Application**,2013,25(2):137-145.(in Chinese)

[11] Morris S M,FulvioP F,Jaroniec M. Ordered mesoporous alumina-supported metal oxides [J]. **J Am Chem Soc**,2008,130(45):15210-15216.

[12] Jiayi W,Beiling X,Haiyang S,Gonghua S. Palladium nanoparticles supported on functional ionic liquid modified magnetic nanoparticles as recyclable catalyst for room temperature Suzuki reaction[J]. **Tetrahedron Letters**,2013,54:238-241.

[13] 左春山,徐启杰. 碳负载钯催化剂对 Heck 反应的催化性能[J]. 化学研究,2013,24(5):479-482.
ZUO Chunshan,XU Qijie. Catalytic performance of carbon supported palladium catalyst for Heck reaction [J]. **Chemical Research**,2013,24(5):479-482.(in Chinese)

[14] Witonska I,Frajtak M,Karski S. Selective oxidation of glucose to gluconic acid over Pd-Te supported catalysts [J]. **Applied Catalysis A:General**,2011,401:73-82.

[15] 易静,吴绒,南俊民,等. Pt-Pd/UCNTs 无酶生物传感器的研制与葡萄糖检测的应用[J]. 食品与生物技术学报,2011,31(4):1673-1689.
YI Jing,WU Rong,NAN Junmin,et al. Fabrication and its glucose detection application of a nonenzymatic Pt-Pd/UCNTs biosensor[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2011,31(4):1673-1689.(in Chinese)

[16] Huh S,Wiench J W,Yoo J C,et al. Organic functionalization and morphology control of mesoporous silicas via a co-condensation synthesis method[J]. **Chem Mater**,2003,15:4247-4256.

[17] Kim M H,Na H K,Kim Y K,et al. Facile synthesis of monodispersed mesoporous silica nanoparticles with ultralarge pores and their application in gene delivery[J]. **ACS Nano**,2011,5:3568-3576.

[18] Q1Cai,W1-Y1Lin,F1-S1Xiao,et al. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration[J]. **Microporous Mesoporous Mater**,1999,32:1-151.

[19] Youhui Lin,Zhenhua Li,Zhaowei Chen,et al. Mesoporous silica-encapsulated gold nanoparticles as artificial enzymes for self-activated cascade catalysis[J]. **Biomaterials**,2013,34:2600-2610.