

PVP稳定的纳米 Au 溶胶对葡萄糖液相选择氧化的催化性能

石玲玲, 刘克增, 邹旭华, 金明善, 索掌怀

烟台大学应用催化研究所, 山东烟台 264005

摘要: 采用化学还原法制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定的纳米 Au 溶胶, 这种 Au 溶胶在葡萄糖空气氧化制葡萄糖酸反应中具有良好的催化性能. 考察了 PVP 加入量和氯金酸前驱液的浓度对反应活性的影响. 紫外-可见吸收光谱和透射电镜分析结果表明, 含有较小 Au 粒子的 Au 溶胶体系具有较高的催化活性. 当 PVP/Au 质量比为 40, 氯金酸浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 时, 得到稳定的 Au 溶胶体系具有金粒子尺寸小、分布均匀的特点, 对葡萄糖氧化反应活性高, 葡萄糖的转化率达到 54.4%.

关键词: Au 溶胶催化剂; 聚乙烯吡咯烷酮稳定剂; 葡萄糖; 分子氧; 液相选择氧化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Selective Oxidation of Glucose in the Presence of PVP-Protected Colloidal Gold Solutions

SHI Lingling, LIU Kezeng, ZOU Xuhua, JIN Mingshan, SUO Zhanghuai*

Institute of Applied Catalysis, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China

Abstract: Colloidal metal gold catalysts were prepared by reducing a base solution of chlorauric acid in the presence of a polyvinylpyrrolidone (PVP) stabilizer. The selective oxidation of glucose to gluconic acid in aqueous solution using molecular oxygen as an oxidant at atmospheric pressure was studied. The activity of the colloidal gold was measured as a function of the PVP amount and various chlorauric acid concentrations. The highest activity with 54.4% conversion of glucose was obtained at a PVP/Au mass ratio of 40 and a 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ chlorauric acid concentration. UV-Visible absorption spectroscopy and transmission electron microscopy results showed that the stable gold colloids contain smaller gold nanoparticles. Adjusting the PVP amount and chlorauric acid concentration in the preparation of colloidal gold nanoparticles can achieve high catalytic activity for glucose oxidation.

Key words: colloidal gold catalyst; polyvinylpyrrolidone stabilizer; glucose; molecular oxygen; liquid selective oxidation

近年来, Au 催化剂用于有机物液相选择氧化反应成为催化研究的热点. Prati 等^[1], Biella 等^[2]和 Comotti 等^[3]分别研究了活性炭等载体负载的 Au 催化剂对醇、醛和葡萄糖等液相选择氧化的催化性能. Demirel 等^[4,5]报道了活性炭负载 Au 催化剂对单元醇和多元醇的选择氧化性能. Corma 研究组^[6,7]和 Hutchings 研究组^[8-10]分别报道了负载型 Au-Pd 催化剂对烃及醇的选择氧化. 这些选择氧化反应均以分子氧为氧化剂, 无需其它有机溶剂, 属于环境友好的绿色过程. 研究表明, 负载型 Au 催化剂具有催化活性高、产物选择性好、反应条件温和等优点. 然

而, 受载体本性及结构的限制, 纳米 Au 粒子并不能在载体上保持持久稳定, 在反应过程中不可避免地存在活性组分的流失, 故负载型 Au 催化剂在重复使用时, 活性明显下降^[11,12]. 另一方面, 目前已报道的有关研究均不能排除负载型 Au 催化剂的高活性实际上是由于分散到反应体系中的纳米 Au 粒子在起催化作用的可能性.

已有一些研究涉及纳米金属溶胶的催化性能. 例如, Siani 等^[13]利用扩展 X 射线吸收精细结构分析及紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱跟踪研究了聚乙烯醇 (PVA) 稳定的纳米 Pt 溶胶的形成过程, 发现

收稿日期: 2009-11-24.

联系人: 索掌怀. Tel: (0535)6902514; Fax: (0535)6902233; E-mail: zhsuo@ytu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20473070, 20973148); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金 (2007BS04033).

PVA 稳定的 Pt_6 簇粒子不仅高度分散, 而且能稳定存在数月之久. 寇元研究组^[14,15]将离子液体中制备的纳米 Pt 粒子用于费-托合成及肉桂醛的选择性加氢, 发现其在温和条件下即具有非常好的催化性能. Singh 等^[16]发现离子液体中的纳米 Cu 粒子是一种制备方便, 具有高选择性的 Carba-Michael 加成反应催化剂. 纳米 Au 粒子的催化性能尤其受人关注. Comotti 等^[17]比较了 Au 溶胶和酶催化剂对葡萄糖氧化反应的催化性能, 发现二者催化活性相当. Pina 等^[18]将纳米 Au 溶胶用于吡咯的氧化聚合, 得到了高质量的导电聚合物. Mertens 等^[19]发现 Au-Pt 粒子簇对多元醇的催化氧化具有很高的催化活性, 而由聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 稳定的 Au, Ag, Co 纳米粒子簇及 Au-Ag 双金属簇对 α, β -不饱和醛选择加氢的催化性能很好, 且具有立体选择性^[20-22]. Wang 等^[23]已成功地聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇三嵌段聚合物稳定的纳米 Au 溶胶用于水溶液中醇的空气氧化, 并取得很好的结果. 这些研究结果表明纳米金属溶胶对液相反应具有很好的催化活性. 然而, 文献中对纳米 Au 溶胶的制备条件及其对催化性能的影响研究较少, 因此本文利用化学还原法制备了以 PVP 为稳定剂的纳米 Au 溶胶, 考察了 PVP 加入量及氯金酸浓度对葡萄糖液相氧化反应活性的影响, 并结合 UV-Vis 吸收光谱和透射电镜 (TEM) 分析, 探讨了影响纳米 Au 溶胶催化活性的机制.

1 实验部分

1.1 纳米 Au 溶胶的制备

采用化学还原法^[24]制备纳米 Au 溶胶. 取 1.1 ml 氯金酸溶液 (Au 浓度 4.47 mg/ml), 先加去离子水稀释至一定浓度, 并用 1 mol/L NaOH 溶液调节其 pH 值为 7. 在搅拌下, 向溶液中加入一定量 4% PVP 溶液作保护剂, 再逐滴加入新鲜配制 0.1 mol/L NaBH_4 水溶液进行还原, 其中 $n(\text{NaBH}_4):n(\text{Au})=5:1$. 继续搅拌 0.5 h 以上, 即得到 PVP 稳定的纳米 Au 溶胶.

1.2 葡萄糖氧化反应

参考 Beltrame 等^[25]描述的实验条件, 葡萄糖氧化反应在三颈圆底烧瓶中进行. 葡萄糖水溶液的初始浓度为 0.28 mol/L, PVP 保护的 Au 溶胶催化剂直接加入到葡萄糖溶液中, 反应体系总体积 90 ml,

$n(\text{glucose}):n(\text{Au}) = 1000:1$. 以空气为氧化剂, 控制其流速为 600 ml/min. 待水浴温度升至 70 °C 后, 搅拌反应 2 h. 在此过程中, 不断滴加 0.5 mol/L NaOH 溶液以维持反应体系的 pH 值在 8~9. 液相色谱分析结果证实葡萄糖的氧化产物为葡萄糖酸, 没有其它副产物. 以间接碘量法测定反应后溶液中的残糖量, 以葡萄糖转化率来评价纳米 Au 溶胶的催化活性.

1.3 纳米 Au 溶胶的表征

采用北京普析通用分析仪器有限公司生产的 TU-1901 紫外-可见分光光度计对纳米 Au 溶胶进行光谱扫描, 波长范围为 200~800 nm, 波长扫描间隔为 2 nm.

采用 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜分析 Au 溶胶中 Au 粒子的大小、形貌及分布情况. 仪器加速电压 200 kV. 将样品研细后用无水乙醇调成糊状溶液, 并用超声波分散在炭网上, 然后置于仪器样品室内进行观察并拍照.

2 结果与讨论

2.1 PVP 用量对 Au 溶胶催化活性的影响

固定 HAuCl_4 浓度为 100 $\mu\text{g/ml}$, 考察了 PVP 保护剂用量对所制得的 Au 溶胶催化活性的影响, 其结果如图 1 所示. 实验发现, 当不使用 PVP 保护剂时, 纳米 Au 溶胶具有很好的初活性, 但随着反应时间的延长, 由于 Au 粒子聚集长大而使 Au 溶胶的活性急剧下降, 反应 1 h 后, Au 溶胶完全失活. 当 PVP 与 Au 的质量比较小时, 纳米 Au 溶胶的催化活

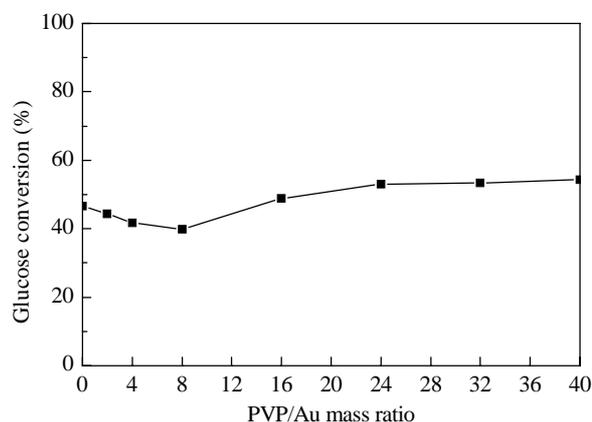


图 1 PVP 用量对葡萄糖转化率的影响

Fig. 1. Influence of the PVP amount on glucose conversion in the PVP-protected gold colloid. Reaction conditions: glucose concentration 0.28 mol/L, $n(\text{glucose}):n(\text{Au}) = 1000:1$, HAuCl_4 concentration 100 $\mu\text{g/ml}$, air flow rate 600 ml/min, temperature 70 °C.

性随 PVP 用量的增加而缓慢下降, 当 PVP 与 Au 的质量比为 8:1 时, 活性最小, 表明 PVP 的加入虽然能够有效保护纳米 Au 粒子, 但对催化反应本身并不有利. Siani 等^[13]也发现 PVA 保护的纳米 Pt 簇的活性不如未保护的 Pt 簇. 当 PVP 与 Au 的质量比大于 8 时, Au 溶胶的活性随 PVP 用量的增加而增加, 至 PVP 与金的质量比为 24 之后, 其变化明显趋缓.

2.2 H₂AuCl₄ 浓度对 Au 溶胶催化活性的影响

固定 PVP 与 Au 的质量比为 40, 考察了 H₂AuCl₄ 前驱液的浓度对所得 Au 溶胶催化活性的影响, 其结果示于图 2. 发现当 H₂AuCl₄ 浓度小于 100 $\mu\text{g/ml}$ 时, Au 溶胶的催化活性随着 H₂AuCl₄ 浓度的增加而增加. 当 H₂AuCl₄ 浓度为 100 $\mu\text{g/ml}$ 时活性最大, 葡萄糖转化率为 54.4%; 之后, 其活性随着 H₂AuCl₄ 浓度的增加而减小, 至 H₂AuCl₄ 浓度为 300 $\mu\text{g/ml}$ 时活性最低, 葡萄糖转化率为 37.3%. 当 H₂AuCl₄ 浓度大于 300 $\mu\text{g/ml}$ 时, Au 溶胶的催化活性则随 Au 溶液浓度的增加而上升, 至 H₂AuCl₄ 浓度为 800 $\mu\text{g/ml}$ 时, 其活性基本恢复至 100 $\mu\text{g/ml}$ 时的水平.

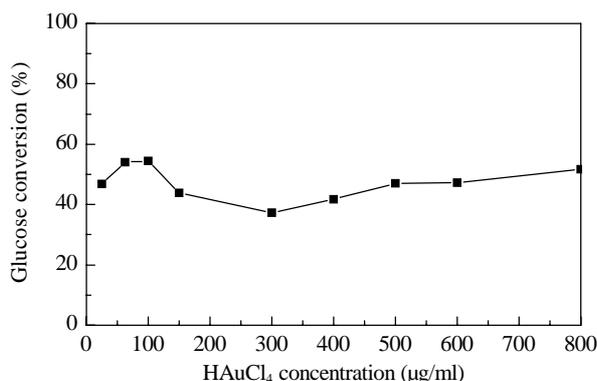


图 2 H₂AuCl₄ 浓度对葡萄糖转化率的影响

Fig. 2. Influence of H₂AuCl₄ concentration on glucose conversion in the PVP-protected gold colloid. Reaction conditions: glucose concentration 0.28 mol/L, $n(\text{glucose}):n(\text{Au}) = 1000:1$, PVP/Au mass ratio 40:1, air flow rate 600 ml/min, temperature 70 °C.

2.3 Au 溶胶的 TEM 表征结果

图 3 为 H₂AuCl₄ 初始浓度 100 $\mu\text{g/ml}$, PVP 与 Au 质量比 40 时所得金溶胶的 TEM 照片. 可以看出, Au 粒子呈球形, 分布均匀, 平均颗粒大小为 5 nm 左右, 与文献中报道的纳米金属溶胶粒子大小一致^[20,21,25].

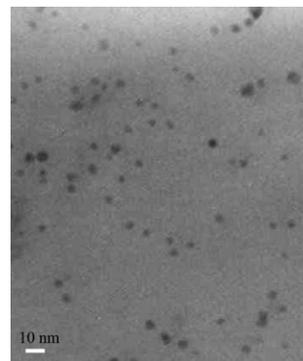


图 3 PVP 稳定的纳米 Au 溶胶的 TEM 照片

Fig. 3. TEM image of PVP-protected gold colloid solution.

2.4 PVP 用量与 Au 溶胶最大吸收波长 (λ_{max}) 的关系

Tréguer-Delapierre 等^[26]总结了纳米 Au 粒子的形貌与其等离子体共振吸收波长之间的关系, 认为 Au 溶胶的表面等离子共振吸收带在 480~670 nm. Storhoff 等^[27]认为 Au 溶胶的等离子共振吸收带在 510~550 nm, 其数值与纳米 Au 粒子的粒径及分散性有关. 随着 Au 粒子尺寸的减小, 其等离子体共振吸收逐渐减弱, 并发生紫移.

图 4 是不同质量比 PVP 与 Au 所得 Au 溶胶 UV-Vis 吸收光谱图. 可以看出, 当 PVP 与 Au 质量比为 2 时, Au 溶胶的 λ_{max} 为 524 nm. 之后, 随 PVP 用量的增加, Au 溶胶的 λ_{max} 逐渐发生紫移, 至 PVP 与 Au 质量比为 24 时, 其值最小, 为 514 nm; 继续增加 PVP 用量, 其值不再发生变化.

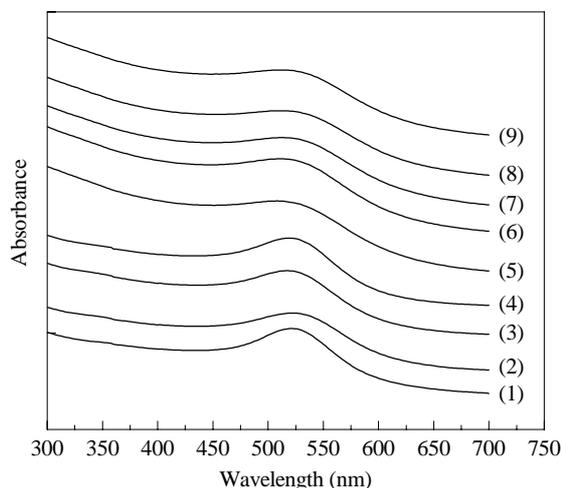


图 4 不同 PVP/Au 质量比制得的 Au 溶胶 UV-Vis 光谱
Fig. 4. UV-Vis spectra of gold colloid with various PVP/Au mass ratios. (1) 2; (2) 4; (3) 8; (4) 16; (5) 24; (6) 32; (7) 40; (8) 48; (9) 56.

研究认为, PVP 作为一种有机高分子化合物具有包裹纳米 Au 粒子的作用. 一般可分为 4 种类型: (1) 包裹不完全, 易聚结; (2) 刚好包裹完全, 粒子分散度高、粒度小; (3) 包裹完全的颗粒在多余 PVP 桥连作用下开始聚结; (4) 再度包裹完全, 分散度好但粒度大. 在本文中, PVP 用量少时, PVP 分子不能完全包裹纳米 Au 粒子, Au 溶胶中未被完全包裹的 Au 粒子之间发生粘连, 导致 Au 粒子聚集, 尺寸较大, PVP 的稳定作用不明显; 增加 PVP 用量, PVP 分子能充分包裹纳米 Au 粒子, Au 粒子平均尺寸减小, PVP 保护作用显著. 然而, 当 PVP 用量过大时, PVP 分子中的高分子链发生桥连并相互链结, 使已包裹的粒子产生聚结, 从而形成平均尺寸相对较大的 Au 粒子.

对比纳米 Au 溶胶催化葡萄糖氧化的反应活性, 可以认为 Au 溶胶中 Au 粒子尺寸越小, 其活性越高. 适当调节 PVP 的加入量, 能有效阻止 Au 颗粒的团聚, 得到尺寸相对较小的纳米 Au 粒子. UV-Vis 吸收光谱分析表明, 反应后 Au 溶液的 λ_{\max} 没有明显变化, 即 PVP 保护剂使得纳米 Au 溶胶体系的稳定性得到提高. Mertens 等^[19,20]对 PVP 保护的纳米 Au 溶胶的稳定性进行了考察, 发现 PVP 分子存在的 Au 溶胶放置 28 天后其活性至少能保持最初活性的 75%, 表明保护剂对提高 Au 溶胶催化活性和维持其稳定性起到重要的作用.

2.5 HAuCl₄ 浓度与 Au 溶胶 λ_{\max} 的关系

图 5 是固定 PVP 用量 (PVP/Au 质量比为 24), 由不同浓度 HAuCl₄ 溶液制备的 Au 溶胶的 UV-Vis 谱图. 可以看出, 随 HAuCl₄ 溶液浓度的增加, 所得 Au 溶胶的 λ_{\max} 向低波数位移. 由于 PVP 量固定, 因此, Au 溶胶中 Au 粒子的大小主要受 HAuCl₄ 溶液浓度的影响. 当 HAuCl₄ 溶液浓度小时, Au³⁺/Au 电极电位下降, 生成 Au 的反应速率减小, 粒子成核中心较多, Au 颗粒晶核小. HAuCl₄ 浓度越低, 得到的粒子越小, 其对应 Au 溶胶的 λ_{\max} 值越大. 但增加 HAuCl₄ 溶液的浓度, 由于 PVP 稳定作用有限, 不能很好的保护纳米 Au 粒子, 导致部分 Au 粒子发生聚集并长大, 故 Au 溶胶的最大紫外吸收明显变弱. 尽管存在 Au 粒子的聚集, 但由于 PVP 的存在, 这种聚集可能尚不足以大幅增加粒子的尺寸而导致其失去活性. Biffis 等^[28]将乙炔基吡啶等微凝胶作为 Au

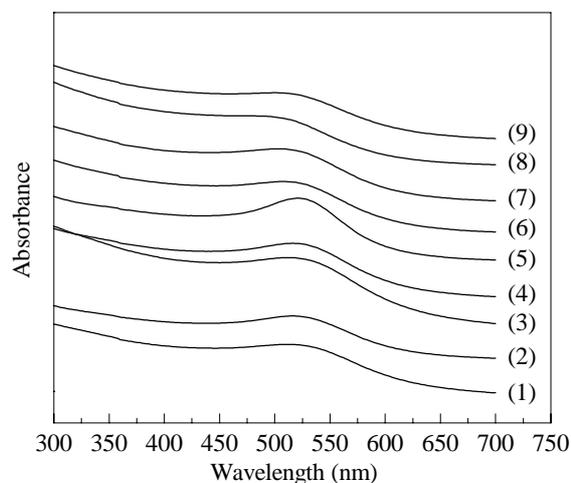


图 5 不同浓度 HAuCl₄ 溶液还原后制得的纳米 Au 溶胶的 UV-Vis 光谱

Fig. 5. UV-Vis spectra of gold colloid with different concentrations of HAuCl₄ solutions. (1) 25 $\mu\text{g/ml}$; (2) 50 $\mu\text{g/ml}$; (3) 100 $\mu\text{g/ml}$; (4) 150 $\mu\text{g/ml}$; (5) 300 $\mu\text{g/ml}$; (6) 400 $\mu\text{g/ml}$; (7) 500 $\mu\text{g/ml}$; (8) 600 $\mu\text{g/ml}$; (9) 800 $\mu\text{g/ml}$.

纳米粒子的保护剂, 发现选择合适的单体作为保护剂能够有效控制 Au 纳米粒子的尺寸, 而暴露的晶面在催化反应中具有决定性的作用. 这与本文结果相符.

关于葡萄糖氧化反应动力学的研究, 目前报道的有两种不同的机理. Önal 等^[29]认为活性炭担载 Au 催化剂上葡萄糖氧化反应属于结构敏感反应, 遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理. 反应速率随 Au 表面积的增加而剧增, 葡萄糖的初始浓度对反应速率和产物选择性均没有影响, 表面反应是反应的决速步骤. 而 Comotti 等^[17]认为纳米 Au 溶胶催化的葡萄糖氧化反应遵循 Eley-Rideal 机理, 即吸附在金催化剂表面活性中心的水合葡萄糖分子与溶解在溶液中的分子氧反应, 氧化脱氢生成葡萄糖酸和 H₂O₂, 后者在碱性溶液中快速分解. 研究表明, 水合葡萄糖分子易于吸附在 Au 催化剂上, 反应决速步骤是葡萄糖分子氧化脱氢. Beltrame 等^[25]通过计算得到胶体 Au 催化该反应的活化能为 47.0 kJ/mol, 而相同条件下酶催化该反应的活化能为 49.6 kJ/mol, 二者数值比较接近, 故纳米 Au 粒子具有与均相酶催化剂相当的催化性能. 本文实验条件与 Beltrame 等^[25]的实验条件接近, 因此可以认为纳米 Au 溶胶催化的葡萄糖氧化反应遵循 Eley-Rideal 机理.

作为一种新型催化剂, 纳米 Au 溶胶虽然在包

括葡萄糖液相选择氧化在内的许多反应中具有很高的催化活性,但也存在与反应体系分离的困难. 采用膜分离^[19-22]或在离子液体^[14,15]等溶剂中进行反应,是解决这一问题的有效途径.

3 结论

PVP 保护的纳米 Au 溶胶对葡萄糖空气氧化制葡萄糖酸具有良好的催化活性. 在 Au 溶胶制备过程中, PVP 加入量及 HAuCl₄ 浓度对 Au 溶胶中 Au 粒子的大小及其催化性能均有显著影响. 这种影响主要是通过对 Au 粒子的大小和溶胶体系稳定性的调控来实现的. 一方面, PVP 保护剂能够抑制 Au 粒子的聚集和长大,提高 Au 溶胶的稳定性;另一方面,由于 PVP 大分子有可能掩蔽具有高活性的 Au 粒子,或者由于过量的 PVP 大分子的桥连作用,导致 Au 溶胶的活性下降. HAuCl₄ 浓度对控制 Au 粒子的尺寸也有显著的影响. 选择适宜浓度的 Au 溶液,可以充分发挥 PVP 保护剂对纳米 Au 粒子的保护作用,得到稳定、粒径较小的 Au 溶胶体系.

参 考 文 献

- Prati L, Porta F. *Appl Catal A*, 2005, **291**: 199
- Biella S, Prati L, Rossi M. *J Mol Catal A*, 2003, **197**: 207
- Comotti M, Pina C D, Matarrese R, Rossi M, Siani A. *Appl Catal A*, 2005, **291**: 204
- Demirel-Gülen S, Lucas M, Claus P. *Catal Today*, 2005, **102-103**: 166
- Demirel S, Kern P, Lucas M, Claus P. *Catal Today*, 2007, **122**: 292
- Abad A, Concepción P, Corma A, García H. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, **44**: 4066
- Corma A, Domine M E. *Chem Commun*, 2005: 4042
- Hughes M D, Xu Y J, Jenkins P, McMorn P, Landon P, Enache D I, Carley A F, Attard G A, Hutchings G J, King F, Stitt E H, Johnston P, Griffin K, Kiely C J. *Nature*, 2005, **437**: 1132
- Enache D I, Edwards J K, Landon P, Solsona-Espriu B, Carley A F, Herzing A A, Watanabe M, Kiely C J, Knight D W, Hutchings G J. *Science*, 2006, **311**: 362
- Li G, Enache D I, Edwards J, Carley A F, Knight D W, Hutchings G J. *Catal Lett*, 2006, **110**: 7
- Hashmi A S K, Hutchings G J. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**: 7896
- Dimitratos N, Prati L. *Gold Bull*, 2005, **38**: 73
- Siani A, Wigal K R, Alexeev O S, Amiridis M D. *J Catal*, 2008, **257**: 5
- Xiao C X, Cai Z P, Wang T, Kou Y, Yan N. *Angew Chem, Int Ed*, 2008, **47**: 746
- 邹鸣, 牟新东, 颜宁, 寇元. 催化学报 (Zou M, Mu X D, Yan N, Kou Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 389
- Singh P, Kumari K, Katyal A, Kalra R, Chandra R. *Catal Lett*, 2009, **127**: 119
- Comotti M, Pina C D, Matarrese R, Rossi M. *Angew Chem, Int Ed*, 2004, **43**: 5812
- Pina C D, Falletta E, Faro M L, Pasta M, Rossi M. *Gold Bull*, 2009, **42**: 27
- Mertens P G N, Corthals S L F, Ye X, Poelman H, Jacobs P A, Sels B F, Vankelecom I F J, De Vos D E. *J Mol Catal A*, 2009, **313**: 14
- Mertens P G N, Poelman H, Ye X, Vankelecom I F J, Jacobs P A, De Vos D E. *Catal Today*, 2007, **122**: 352
- Mertens P G N, Cuypers F, Vandezande P, Ye X, Verpoort F, Vankelecom I F J, De Vos D E. *Appl Catal A*, 2007, **325**: 130
- Mertens P G N, Vandezande P, Ye X, Poelman H, Vankelecom I F J, De Vos D E. *Appl Catal A*, 2009, **355**: 176
- Wang X, Kawanami H, Islam N M, Chatterjee M, Yokoyama T, Ikushima Y. *Chem Commun*, 2008: 4442
- Daniel M C, Astruc D. *Chem Rev*, 2004, **104**: 293
- Beltrame P, Comotti M, Pina C D, Rossi M. *Appl Catal A*, 2006, **297**: 1
- Tréguer-Delapierre M, Majimel J, Mornet S, Duguet E, Ravaine S. *Gold Bull*, 2008, **41**: 195
- Storhoff J J, Elghanian R, Mucic R C, Mirkin C A, Letsinger R L. *J Am Chem Soc*, 1998, **120**: 1959
- Biffis A, Cunial S, Spontoni P, Prati L. *J Catal*, 2007, **251**: 1
- Önal Y, Schimpf S, Claus P. *J Catal*, 2004, **223**: 122