

KLAUDIA ODROZEK<sup>1)</sup>, KATARZYNA MARESZ<sup>2)</sup>, AGNIESZKA KORENIUK<sup>2)</sup>, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ<sup>1,2)</sup>

## NANOCZĄSTKI ZŁOTA JAKO AKTYWNE KATALIZATORY UTLENIANIA GLUKOZY

<sup>1)</sup>Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego, ul. Ks. M. Strzody 7, 44-100 Gliwice

<sup>2)</sup>Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W pracy przedstawiono właściwości katalizatorów do selektywnego utleniania glukozy za pomocą nadtlenu wodoru do kwasu glukonowego. Katalizatory otrzymano poprzez osadzenie nanocząstek złota na modyfikowanych tlenkiem tytanu mezostrukturalnych materiałach SBA-15. Zbadano wpływ ilości wprowadzonego tlenku tytanu i sposobu osadzania nanocząstek na aktywność katalityczną oraz właściwości strukturalne otrzymanych materiałów.

Our research work was focused on selective, catalytic oxidation of glucose to gluconic acid with hydrogen peroxide as oxidant. Proposed catalysts consist of gold nanoparticles supported on alumina and titania functionalized mesoporous SBA-15 material. The catalytic activity and structural properties of obtained materials were investigated.

### 1. WPROWADZENIE

Odkrycie przez Harutę [1] katalitycznych właściwości nanocząstek złota spowodowało, że jest ono od kilkunastu lat obiektem badań wielu naukowców. Prowadzone są szeroko zakrojone badania dotyczące ich właściwości, metody przygotowania oraz potencjalnego zastosowania [2–6]. Na szczególną uwagę zasługuje złoto naniesione w postaci nanocząstek na tlenki metali, gdyż wykazuje wtedy wysoką aktywność katalityczną w reakcjach utleniania w stosunkowo niskich temperaturach oraz przy użyciu niewielkiej ilości katalizatora [7–9]. Co więcej, katalizatory po reakcji mogą być z łatwością wydzielone z mieszaniny poreakcyjnej i ponownie użyte w kolejnym procesie, co z punktu widzenia ekologicznego oraz ekonomicznego jest bardzo ważne [10–12]. Dlatego też podejmuje się coraz więcej prób katalizowania nanocząstkami złota komercyjnie ważnych reakcji chemicznych. Przykładem takiej reakcji jest utlenianie glukozy do kwasu glukonowego za pomocą

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub tlenu. Kwas glukonowy oraz jego sole są obecnie bardzo ważnymi produktami przemysłowymi, wykorzystywanymi między innymi w przemyśle spożywczym, drogowym, tekstylnym, metalurgicznym i farmaceutycznym [13]. Światowa produkcja kwasu glukonowego oparta jest głównie na procesach biotechnologicznych. Wadą tej metody jest trudność utrzymania wysokiej selektywności reakcji oraz produkcja dużej ilości odpadów, w związku z czym poszukuje się nowych metod otrzymywania kwasu glukonowego [14, 15].

Głównym celem pracy było otrzymanie efektywnych, katalizatorów na bazie krzemionkowych, mezostrukturalnych materiałów typu SBA-15, modyfikowanych tlenkiem tytanu, a następnie aktywowanych nanocząstkami złota metodą osadzeniowo-strącaniową z użyciem mocznika oraz koloidalno-osadzeniową (CD) z wykorzystaniem borowodorku sodu jako czynnika redukującego. Jako nośnik wybrano materiał typu SBA-15, ze względu na specyficzne właściwości, tj. dużą powierzchnię właściwą oraz wąski rozkład wielkości jednorodnych, heksagonalnie uporządkowanych porów. Ponadto charakteryzuje się on dobrą stabilnością hydrotermalną oraz grubymi ścianami szkieletu krzemowego [16].

Zbadane zostały właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów metodami: adsorpcji azotu, SAXS, XRD oraz TEM. Właściwości katalityczne otrzymanych materiałów były weryfikowane w reakcji utleniania glukozy za pomocą nadtlenu wodoru.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza katalizatorów składała się z trzech zasadniczych etapów. Pierwszym z nich była synteza krzemionkowego nośnika typu SBA-15 zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Zhao [16].

Następnie posyntezyowano funkcjonalizowano otrzymane nośniki tlenkiem tytanu, zgodnie z następującą procedurą: 1g nośnika, uprzednio poddanego adsorpcji pary wodnej (2 h) i wygrzanego w 200 °C (2 h), dodano do 35 cm<sup>3</sup> roztworu di-izo-propoksy-bis-acetyloacetonian tytanu (IV) w etanolu i mieszano w 40 °C (24 h). Następnie po odparowaniu rozpuszczalnika materiał poddawano kalcynacji w temperaturze 500 °C (8 h), stosując szybkość grzania 1,3 °C min<sup>-1</sup>. Wprowadzona ilość tytanu wynosiła 1, 2, 5 %.

Nanocząstki złota osadzano na modyfikowanych nośnikach metodą mocznikową lub koloidalno-osadzeniową (CD) [17, 18]. W pierwszej metodzie 1 g nośnika dodawano do 50 cm<sup>3</sup> roztworu mocznika (0,21 M l<sup>-1</sup>) i mieszano w 80 °C (1 h), po czym wkraplano 2,1 cm<sup>3</sup> roztworu HAuCl<sub>4</sub> (10 g l<sup>-1</sup>) i kontynuowano mieszanie przez 20 h w tej samej temperaturze, chroniąc mieszaninę przed dostępem światła. Następnie materiał odfiltrowywano, przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną, suszono w 80 °C, a następnie wygrzewano w 200 °C (2 h). W metodzie CD otrzymywano najpierw koloidalny roztwór złota w wodzie w reakcji redukcji HAuCl<sub>4</sub> (0,2 g l<sup>-1</sup>) za pomocą świeżo przygotowanego 0,1 M roztworu NaBH<sub>4</sub>, w obecności

alkoholu poliwinylowego, jako stabilizatora powstających nanocząstek. Do otrzymanego koloidalnego roztworu, zawierającego 0,01 g Au, wprowadzano 1 g nośnika i mieszano przez 1,5 h. Następnie zawiesinę filtrowano, osad przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną i suszono w 80 °C. W obu metodach ilość wprowadzonego złota wynosiła 1 %, a jako jego prekursor stosowano kwas chlorozłotowy ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Właściwości materiałów charakteryzowano za pomocą następujących technik badawczych: adsorpcji azotu (Micromeritics ASAP 2020), małokątowego (SAXS) i wysokokątowego (XRD) rozpraszania promieni rentgenowskich (Bruker D8 Advance spectrometer), transmisyjnej mikroskopii elektronowej, TEM (JOEL 3010).

Właściwości katalityczne materiałów badano w reakcji utleniania glukozy do kwasu glukonowego za pomocą nadtlenu wodoru. Proces prowadzono w reaktorze okresowym, stosując 120 cm<sup>3</sup> 1 M roztworu glukozy oraz stosunek molowy  $\text{H}_2\text{O}_2$  do glukozy 1:1. Roztwór  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) dodawano w jednej dawce. Stężenie katalizatora wynosiło 3,2 g l<sup>-1</sup>, a powstający kwas glukonowy neutralizowano za pomocą 2 M roztworu KOH, utrzymując pH w zakresie 7,5 – 8,5. Reakcję prowadzono w 60 °C, stosując mieszanie z szybkością 400 obrotów na minutę. Stopień konwersji glukozy obliczano na podstawie ilości roztworu wodorotlenku potasu zużytego do neutralizacji powstałego kwasu. Skład mieszaniny reakcyjnej analizowano za pomocą HPLC.

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

#### 3.1. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE

Na podstawie danych adsorpcyjnych otrzymanych z niskotemperaturowej adsorpcji azotu wyznaczano parametry tekstury oraz rozkłady objętości porów otrzymanych materiałów. Porównano właściwości trzech katalizatorów z różną zawartością tlenku tytanu: 1 % ( $\text{Au1TiS}$ ), 2 % ( $\text{Au2TiS}$ ) oraz 5 % ( $\text{Au5TiS}$ ), w których nanocząstki złota zostały wprowadzone metodą mocznikową. Wyznaczono powierzchnię właściwą  $S_{BET}$ , objętość porów  $V_p$  oraz średnią średnicę porów  $D_{BJH}$ . Wyniki zestawiono w Tabeli 1, izotermę adsorpcji i desorpcji oraz rozkład wielkości porów dla reprezentatywnej próbki przedstawiono na rys. 1 i 2.

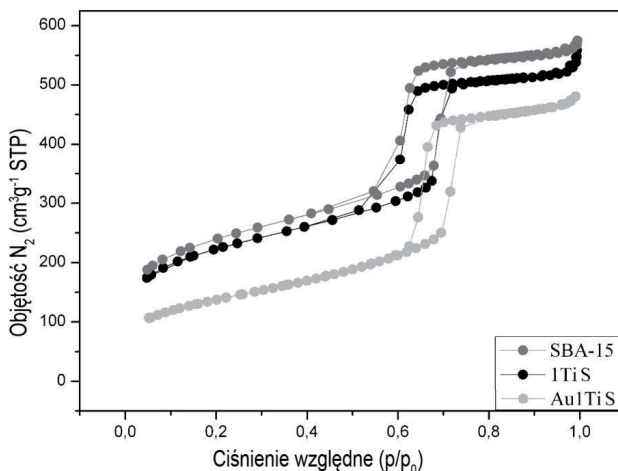
Tabela 1. Właściwości strukturalne  
Table 1. Structural properties

Nazwa	$S_{\text{BET}}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{\text{P}}$ [cm <sup>3</sup> /g]	$D_{\text{BjH}}$ [nm]
SBA-15	848	0,87	5,5
1TiS	793	0,82	5,3
Au1TiS	463	0,73	7,0
SBA-15	915	0,98	6,2
2TiS	825	0,86	5,5
Au2TiS	425	0,76	7,7
SBA-15	869	0,89	6,9
5TiS	740	0,78	5,5
Au5TiS	357	0,66	7,3

Krzemionkowe materiały SBA-15 charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą 848 – 915 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, objętością porów w zakresie 0,87 – 0,98 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> oraz wąskim rozkładem wielkości porów w zakresie średnic 5,5 – 6,9 nm.

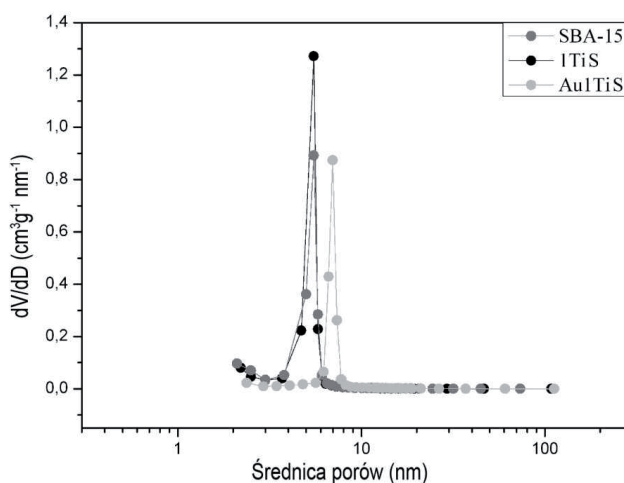
Modyfikacja nośnika tlenkiem tytanu spowodowała nieznaczne zmniejszenie powierzchni właściwej, objętości oraz wielkości porów o około 6 – 15 % w zależności od ilości wprowadzonego tlenku. Natomiast osadzenie nanocząstek złota spowodowało znaczne zmniejszenie powierzchni właściwej, nawet o 50 %. Zmniejszyła się również objętości porów, przy jednoczesnym zwiększeniu ich średnic (Tabela 1).

Na podstawie izoterm adsorpcji i desorpcji (rys. 1) stwierdzono, iż otrzymano materiały mezoporowate o uporządkowanej strukturze. Potwierdza to charakterystyczny przebieg izoterm, które zgodnie z klasyfikacją IUPAC są typu IV ze stromą pętlą histerezy (H1) dla wysokich ciśnień względnych. Po modyfikacji SBA-15 tlenkiem tytanu kształt izoterm nie zmienił się, co wskazuje, że struktura SBA-15 została zachowana. Wykres przedstawiony na rys. 2 potwierdza, że otrzymano materiał posiadający wąski rozkład jednorodnych porów.



Rys. 1. Izotermi adsorpcji/desorpcji  $N_2$  dla SBA-15 oraz po jego modyfikacji tlenkiem tytanu i aktywacji nanocząstkami złota

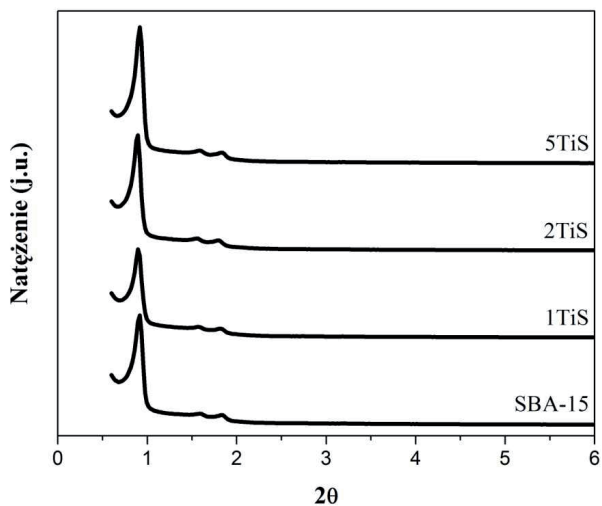
Fig. 1. Nitrogen adsorption/desorption isotherms for pristine and modified SBA-15 with titania and gold nanoparticles



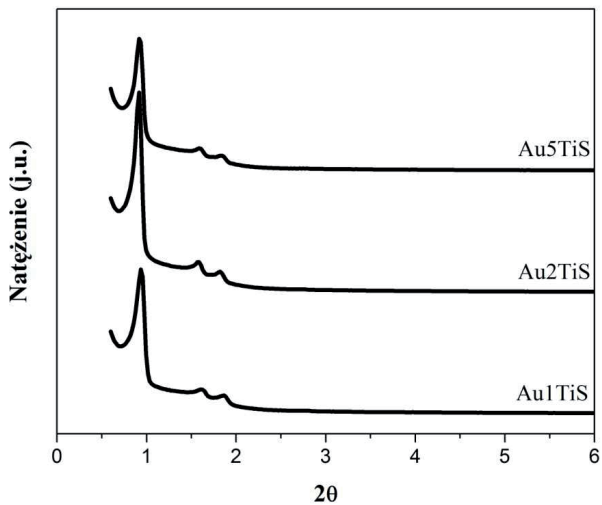
Rys. 2. Rozkład wielkości porów w czystym, zmodyfikowanym tlenkiem tytanu oraz nanocząstkami złota SBA-15

Fig. 2. Pore size distribution in pristine and modified SBA-15 with titania and gold nanoparticles

Zachowanie heksagonalnego uporządkowania porów potwierdzają badania materiałów metodą XRD w zakresie małych kątów  $2\theta$ . Modyfikacja i aktywacja nośników nie powodowała zmian strukturalnych (rys. 3, 4). Również ilość wprowadzanego tlenku tytanu nie miała wpływu na charakterystyczne uporządkowanie (rys. 3).



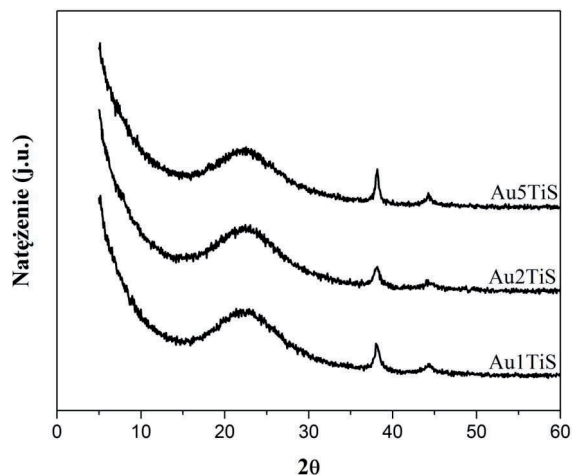
Rys. 3. Widma SAXS SBA-15 oraz po jego modyfikacji tlenkiem tytanu  
Fig. 3. SAXS spectra of pure and titania modified SBA-15



Rys. 4. Widma SAXS materiałów aktywowanych nanocząstkami złota  
Fig. 4. SAXS spectra of materials activated with gold nanoparticles

Badania materiałów metodą XRD w zakresie kątów  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $60^\circ$  potwierdziły obecność amorficznej krzemionki w szkielecie – świadczy o tym szeroki refleks w zakresie kątów  $2\theta$  od  $15^\circ$  do  $30^\circ$  (rys. 5). Z kolei, dobrze widoczne refleksy dla

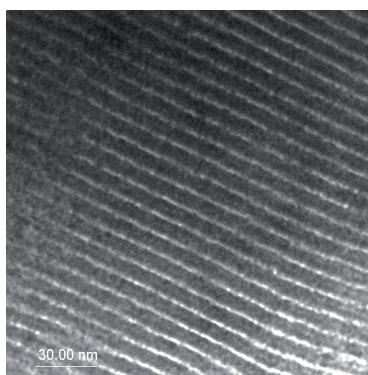
$2\theta = 38^\circ$  i  $44^\circ$ , charakterystyczne dla płaszczyzn krystalograficznych 111 i 200 złota o strukturze regularnej, świadczą o wprowadzeniu do nośnika polikrystalicznych nanocząstek złota o wielkości od kilku do ok. 30 nm.



Rys. 5. Widma XRD materiałów aktywowanych nanocząstkami złota

Fig. 5. XRD spectra of materials activated with gold nanoparticles

Heksagonalne uporządkowanie porów potwierdzono również metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, a obraz materiału SBA-15 przedstawiono na rys. 6.



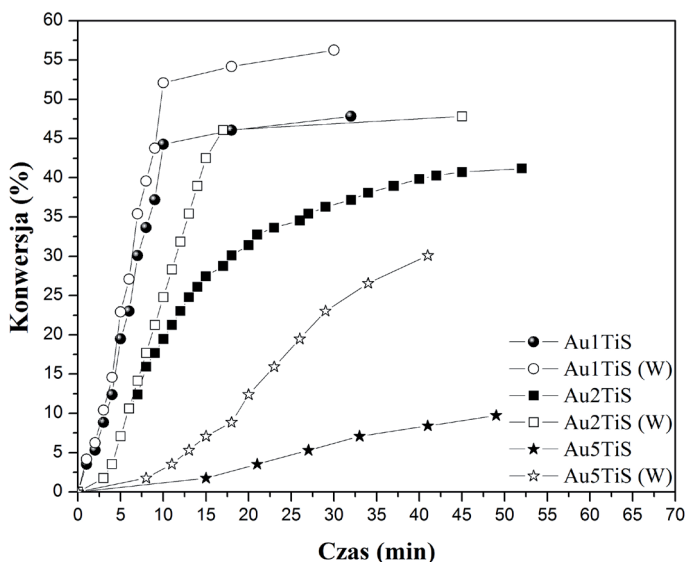
Rys. 6. Obraz TEM SBA-15; powierzchnia równoległa do porów

Fig. 6. TEM image of SBA-15; longitudinal section (view along the pore direction)

## 3.2. BADANIA KATALITYCZNE

Właściwości katalityczne materiałów badano w reakcji utleniania glukozy do kwasu glukonowego za pomocą nadtlenku wodoru. Właściwości te oceniano na podstawie zmiany stopnia konwersji glukozy w czasie, który był obliczany z ilości roztworu wodorotlenku potasu zużytego do neutralizacji powstałego kwasu.

Na rys. 7 przedstawiono zależność konwersji od czasu dla procesu utleniania glukozy za pomocą  $H_2O_2$  (stosunek molowy reagentów 1 : 1) w obecności trzech katalizatorów z różną zawartością tlenku tytanu: 1 % (Au1TiS), 2 % (Au2TiS) oraz 5 % (Au5TiS) oraz po ich bezpośredniej obróbce termicznej przed wprowadzeniem do reaktora (2 h, 200 °C). Wszystkie otrzymane materiały były aktywne w procesie utleniania, a ich aktywność katalityczna silnie zależała od ilości tlenku tytanu.

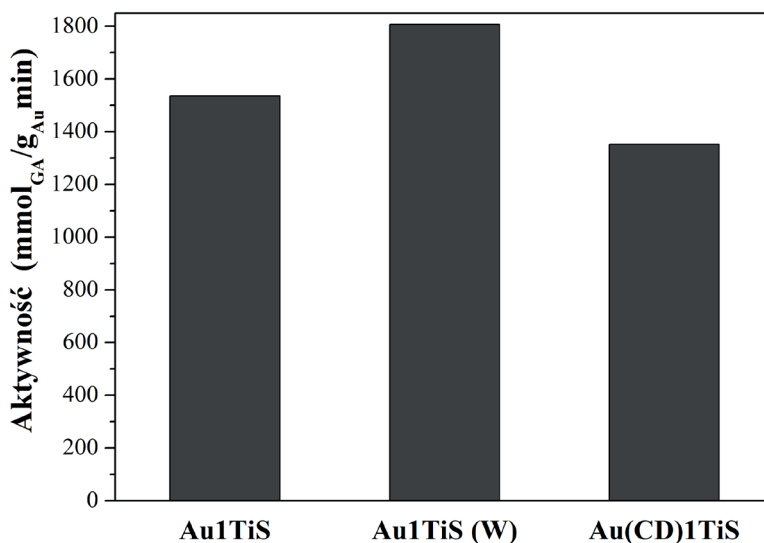


Rys. 7. Wpływ ilości tlenku tytanu oraz obróbki termicznej (W) na zmiany konwersji glukozy w czasie  
Fig. 7. Glucose conversion vs. time for catalysts with different titania content and after thermal treatment (W)

Największą konwersję uzyskano w obecności katalizatora zawierającego 1 % tlenku tytanu. Zwiększenie jego ilość do 5% spowodowało drastyczne obniżenie konwersji o około 80%. Natomiast wygrzanie katalizatorów bezpośrednio przed wprowadzeniem do reaktora spowodowało zwiększenie ich aktywności, około 17 % dla najlepszego katalizatora (Au1TiS). Taka zmiana właściwości katalitycznych badanych materiałów spowodowana jest prawdopodobnie zwiększeniem hydrofobowości powierzchni katalizatorów.



Otrzymano również katalizator, w którym nanocząstki złota były osadzone na nośniku metodą koloidalno-osadzeniową (Au(KO)1TiS), w celu porównania wpływu metody osadzania na właściwości katalityczne (rys. 8). Uzyskana aktywność była mniejsza (ok. 12 %) niż w przypadku katalizatorów otrzymanych metodą mocznikową. Zaletą otrzymanych katalizatorów była wysoka selektywność tworzenia kwasu glukonowego, sięgająca 96 %.



Rys. 8. Porównanie katalizatorów  
Fig. 8. Comparison of the catalysts

#### 4. WNIOSKI

- Metoda mocznikowa osadzania nanocząstek złota na modyfikowanych tlenkiem tytanu SBA-15 umożliwia otrzymanie aktywniejszych materiałów niż w metodzie koloidalno-osadzeniowej (CD).
- Otrzymano aktywne katalizatory w procesie utleniania glukozy za pomocą nadtlenu wodoru.
- Największą aktywnością charakteryzował się katalizator, w którym nanocząstki złota otrzymano metodą mocznikową na nośniku, modyfikowanym tlenku tytanu w ilości 1 % i wygrzonym bezpośrednio przed procesem utleniania.
- Uzyskano wysoką selektywność tworzenia kwasu glukonowego, dochodzącą do 96 %.

## PIŚMIENICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] HARUTA M., YANADA N., KOBAYASHI T., IJIMA S., *Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and carbon monoxide*. J. Catal. 1989, 115, 301.
- [2] BOND G., THOMSON D., *Formulation of mechanism for gold-catalyzed reaction*. Gold Bull. 2009, 42, 247.
- [3] MA Z., DAI S., *Development of novel supported gold catalysts: a materials perspective*. Nano Res. 2011, 4, 3.
- [4] GONG J., *Structure and surface chemistry of gold-based model catalysts*. Chem. Rev. 2012, 112, 2987.
- [5] HARUTA M., *Gold as a novel catalyst in the 21<sup>st</sup> century: preparation, working mechanism and applications*. Gold Bull. 2004, 37, 27.
- [6] SCHMID G., CORAIN B., *Nanoparticulated gold: syntheses, structures, electronics, and reactivities*. J. Inorg. Chem. 2003, 17, 3081.
- [7] CORMA A., GARCIA H., *Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions*. Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 2096.
- [8] MCPHERSON J.S., THOMSON D.T., *Selectivity of gold catalysts for applications of commercial interest*. Top Catal. 2009, 52, 743.
- [9] ZHANG Y., CUI X., SHI F., DENG Y., *Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis*. Chem. Rev. 2012, 112, 2467.
- [10] ALCAIDE B., ALMENDROS P., ALONSO J.M., *Gold-catalyzed cyclizations of alkynol-based compounds: synthesis of natural products and derivatives*. Molecules. 2011, 16, 7815.
- [11] CORTI C., HOLLIDAY R., THOMPSON D., *Commercial aspects of gold catalysis*. Appl. Catal. A-Gen. 2005, 291, 253.
- [12] HARUTA M., DATO M., *Advances in catalysis of Au nanoparticles*. Appl. Catal. A-Gen. 2001, 222, 2001, 427.
- [13] RAMACHANDRAN S., FONTANILLE P., PANDEY A., LARROCHE C., *Gluconic acid: properties, applications and microbial productio*. Food. Tech. Biotechnol. 2006, 44, 185.
- [14] DOWDELLS C., JONES R.L., MATTEY M., BENČINA M., LEGIŠA M., MOUSDALE D.M., *Gluconic acid production by Aspergillus terreus*. Lett. Appl. Microbiol. 2010, 51, 252.
- [15] BUCHHOLZ K., SEIBEL, *Industrial carbohydrate biotransformation*. Carbohydr. Res. 2008, 343, 1966.
- [16] ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH N., FREDRICKSON G.H., CHMELKA B.F., STUCKY G.D., *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. Science, 1998, 279, 548.
- [17] BAATZ C., PRÜBE U., *Preparation of gold catalysts for glucose oxidation*. Catal. Today, 2007, 122, 325.
- [18] BIELLA S., PRATI L., ROSSI M., *Selective Oxidation of D-Glucose on Gold Catalyst*. J. Catal. 2002, 206, 242.

KLAUDIA ODROZEK, KATARZYNA MARESZ, AGNIESZKA KORENIUK, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

## GOLD NANOPARTICLES AS ACTIVE CATALYST OF GLUCOSE OXIDATION

Gold catalysts are under investigation by many scientists nowadays, because of their unique properties. Especially when they are deposited as nanoparticles on the selected group of metal oxide, it exhibit extraordinary high catalytic performances. Moreover gold can catalyze reaction under mild conditions and they are active in extremely small amounts. That is why more and more industrially important

reaction are tested and investigated toward application of gold nanoparticles as their catalyst. One of them is oxidation of glucose to gluconic acids and its derivatives which are nowadays considered as very important industrial products. There are widely used nearly in all branches from the medicine, pharmacy, food industry to metallurgy. Despite of some disadvantages such as lack of ability to control formation of by-products and problem with production of large amount of waste, the biotechnological process is much often used then the catalytic ones. That is why our research group are working on preparation and utilization gold catalyst for this commercially very important reaction.

Our catalysts consist of gold nanoparticles supported on SBA-15 materials, which are characterized by large specific surface area, narrow pore size distribution, large pores size and thick silica walls and high thermal stability. Furthermore they contain micropores which interconnect hexagonally ordered mesopores, what additionally facilitate diffusion inside the whole porous structure and may offer benefits as catalysts support.

Catalysts were obtained by functionalization of SBA-15 materials with titania oxide using post-synthesis method and subsequent activation with gold nanoparticles by two methods: deposition-precipitation and colloidal-deposition.

The materials prepared had hexagonal arrangement of pores with diameter ca. 7 nm and large specific surface area in the range of 460 to 350 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> with titania content 1 wt % to 5 wt %, respectively.

Catalytic properties of materials were investigated in the reaction of glucose oxidation with hydrogen peroxide as an oxidant. The activity of materials strongly depended on the titania content and preparation method. The highest activity was obtained for catalyst with 1 wt % of titania and activated with gold nanoparticles using deposition-precipitation method. Direct thermal treatment of catalyst before oxidation process resulted in significant increase of glucose conversion. Selectivity toward gluconic acid formation was ca. 96 %.