

KLAUDIA ODROZEK¹⁾, KATARZYNA MARESZ²⁾, AGNIESZKA KORENIUK²⁾, JANUSZ J. MALINOWSKI²⁾, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ^{1,2)}

SBA-15 MODYFIKOWANY TLENKIEM GLINU JAKO NOŚNIK NANOCZĄSTEK ZŁOTA

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

²⁾Institut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Modyfikowany krzemionkowy materiał SBA-15, charakteryzujący się dużą powierzchnią właściwą i objętością porów, zastosowano jako nośnik nanocząstek złota. W pracy porównano wpływ metody funkcyjalizacji tego nośnika tlenkiem glinu oraz metody nanoszenia nanocząstek złota na aktywność katalizatorów w procesie utleniania glukozy za pomocą nadtlenku wodoru.

Modified silica material – SBA-15, with high specific surface area and large pore volume, was used as a carrier for gold nanoparticles. The influence of alumina modification and activation methods with gold nanoparticles on catalysts activity in glucose oxidation with hydrogen peroxide were compared.

1. WPROWADZENIE

Kwas glukonowy i jego sole otrzymywane w procesie utleniania glukozy są ważnymi produktami przemysłowymi [1, 2]. Szacuje się, że roczna produkcja glukonianów sięga 100 tysięcy ton i przewiduje się wzrost zapotrzebowania na nie w najbliższych latach. Opracowanie chemicznej, efektywnej metody ich otrzymywania stanowi obiekt badań wielu naukowców, gdyż dotychczas stosowana metoda utleniania glukozy, oparta na procesach biotechnologicznych (fermentacja z udziałem grzybów *Aspergillus niger* czy bakterii *Gluconobacter suboxydans*), związana jest z problemami wynikającymi z konieczności separacji mikroorganizmów, produktów ubocznych oraz utylizacji dużej ilości odpadów [3, 4].

Nanocząstki złota (AuNPs) wykazują wysoką aktywność i selektywność katalityczną w licznych procesach chemicznych, prowadzonych w łagodnych warunkach oraz przy użyciu niewielkiej ilości katalizatora. Kluczowym parametrem

determinującym ich aktywność oraz selektywność jest ich rozmiar oraz specyficzne oddziaływanie z nośnikiem. Mezoporowaty materiał krzemionkowy SBA-15 jest dobrym nośnikiem cząstek aktywnych ze względu na specyficzne właściwości, tj. dużą powierzchnię właściwą (do $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) oraz wąski rozkład jednorodnych, heksagonalnie uporządkowanych porów o średnicach w zakresie 5 - 15 nm. Ponadto, charakteryzuje się dobrą stabilnością hydrotermalną oraz grubymi ściankami szkieletu krzemowego (3 - 6 nm) [5]. Odpowiednia modyfikacja nośnika tlenkami metali (Ti, Al) oraz/lub grupami organicznymi ($-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$) ma decydujący wpływ na aktywność katalizatorów [6, 7].

Celem pracy było porównanie dwóch metod modyfikacji SBA-15 tlenkiem glinu - metody bezpośredniego wprowadzenia (D) oraz impregnacji (IM), a także porównanie sposobów aktywacji tych nośników nanocząstkami złota: metody mocznikowej (M) i koloidalno-osadzeniowej (KO). Aktywność otrzymanych katalizatorów została zbadana w reakcji utleniania glukozy za pomocą H_2O_2 .

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. SYNTEZA NOŚNIKA

SBA-15 otrzymano zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Zhao [5]. W skrócie: 2 g niejonowego związku powierzchniowo czynnego - Pluronic P123 rozpuszczano w 60 cm^3 1,65M HCl, mieszano w 35°C przez 1 godzinę, dodawano $4,6 \text{ cm}^3$ tetraetoksylanu (TEOS) i mieszano w tej samej temperaturze przez 20 godzin. Mieszaninę poddawano starzeniu w 80°C przez 24 godziny. Otrzymany materiał filtrowano, suszono w temperaturze otoczenia przez 3 dni. Szablon organiczny usuwano poprzez wyprażenie w 550°C .

2.2. MODYFIKACJA TLENKIEM GLINU

2.2.1. METODA IMPREGNACJI (IM)

Przed funkcjonalizacją, krzemionkowy nośnik poddawano adsorpcji pary wodnej i wygrzewano w 200°C (2 godziny), w celu wygenerowania możliwie największej ilości grup hydroksylowych na powierzchni, zdolnych do przyłączenia grup funkcyjnych [8]. Tak przygotowaną krzemionkę (1 g) wprowadzano do roztworu prekursora glinu (Aluminium butoxide ethylacetoacetate) w heksanie (30 cm^3) i mieszano przez 24 godz. w 40°C . Następnie rozpuszczalnik odparowywano w temperaturze 55°C . Otrzymany materiał kalcynowano w temperaturze 500°C przez 5 godzin. Nominalna ilość wprowadzanego glinu wynosiła 10% masowych.

2.2.2. METODA BEZPOŚREDNIEGO WPROWADZENIA (D)

2 g związku powierzchniowo czynnego rozpuszczano w 20 cm³ 0,1 M kwasu solnego i mieszano 12 godzin w 30°C. Do roztworu dodano 20 cm³ wody i 4 cm³ TEOSu i kontynuowano mieszanie w tej samej temperaturze. Po 2 godzinach wkraplono prekursor glinu, a temperaturę podwyższano do 40°C. Następnego dnia otrzymaną mieszaninę umieszczano w reaktorze ciśnieniowym w 100°C. Po upływie 72 godzin produkt przemywano wodą destylowaną, suszono w 90°C przez 24 godziny i kalcynowano w 500°C.

2.3. AKTYWACJA NANOCZĄSTKAMI ZŁOTA

Prekursorem złota był kwas chlorozłotowy (HAuCl₄·4H₂O). Złoto wprowadzano w ilości 1% masowych. Nanocząstki złota osadzano na modyfikowanych nośnikach dwoma metodami.

W metodzie mocznikowej (M) 1g nośnika mieszano z 50 cm³ roztworu mocznika (0,21 M) w 80°C przez 1 godzinę, następnie wkraplano roztwór prekursora złota (10 g l⁻¹) i kontynuowano mieszanie przez 20 godzin w tej samej temperaturze.

W metodzie koloidalno-osadzeniowej Al-SBA-15 wprowadzano do koloidalnego roztworu nanocząstek złota, otrzymanego przez redukcję kwasu chlorozłotowego roztworem borowodorku sodu. Całość mieszano 1,5 godziny w temperaturze otoczenia.

W obu przypadkach zawiesinę filtrowano, osad przemywano wielokrotnie wodą destylowaną i suszono w 80°C.

2.4. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Do określenia parametrów strukturalnych materiałów zastosowano metodę niskotemperaturowej adsorpcji azotu (Micromeritics ASAP 2020). Powierzchnia właściwa została wyznaczona za pomocą standardowej metody zaproponowanej przez Braunauera, Emmeta, Tellerę (BET) [9]. Rozkład objętości porów wyznaczono metodą Barreta, Joynera, Hallendy (BJH) [10]. Do pełnej charakterystyki struktury SBA-15 wykorzystano technikę transmisyjnej mikroskopii elektronowej (JOEL3010). Wprowadzenie tlenku glinu potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni FT-IR (Nicolet 6700). Rozkład wielkości nanocząstek złota w koloidalnym roztworze wyznaczono metodą dynamicznego rozpraszania światła DLS (Zetasizer S90 Instrument, Malvern).

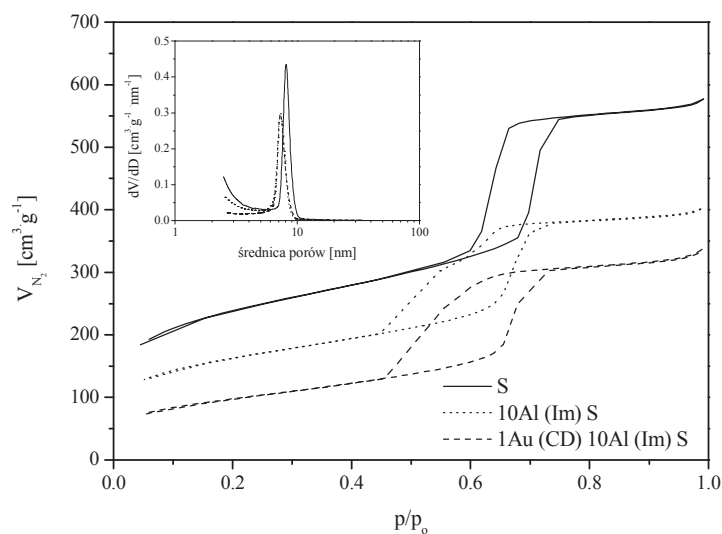
2.5. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE

Utlenianie glukozy za pomocą nadtlenu wodoru w obecności otrzymanych katalizatorów prowadzono w 60°C w reaktorze okresowym zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, króciec do dozowania KOH oraz pH-metr. Badania

proawodno dla stosunku molowego glukozy do H_2O_2 1:1. Stężenie katalizatora wynosiło $3,2\text{ g l}^{-1}$. Postęp reakcji określano na podstawie ilości wodorotlenku potasu zużytego do neutralizacji powstającego kwasu glukonowego. pH mieszaniny reakcyjnej utrzymywano w zakresie 7,5- 8,5.

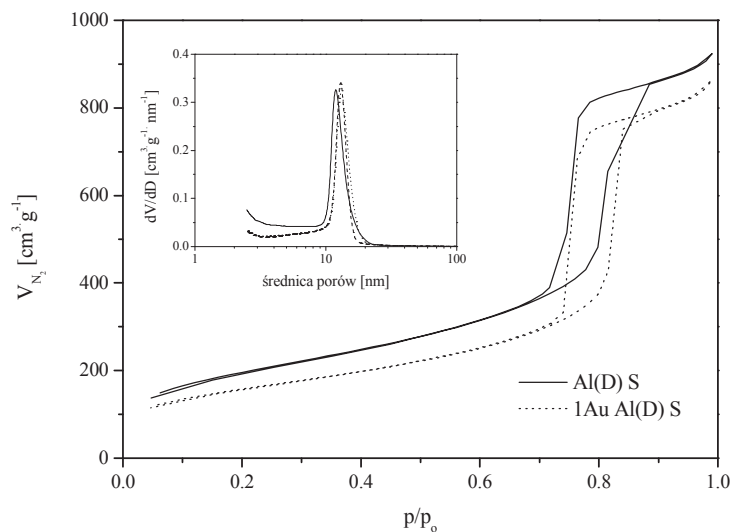
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Właściwości strukturalne otrzymanych materiałów określono na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze -196°C . Przykładowe izotermy oraz rozkłady wielkości porów otrzymane dla próbek, w których glin wprowadzono różnymi metodami a złoto nanoszono metodą koloidalno-osadzeniową (KO) zaprezentowano na rysunkach 1 i 2.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu i rozkład wielkości porów SBA-15 (linia ciągła), SBA-15 po modyfikacji tlenkiem glinu metodą impregnacji (linia wykropkowana) i wprowadzeniu złota metodą koloidalno-osadzeniową (linia przerywana)

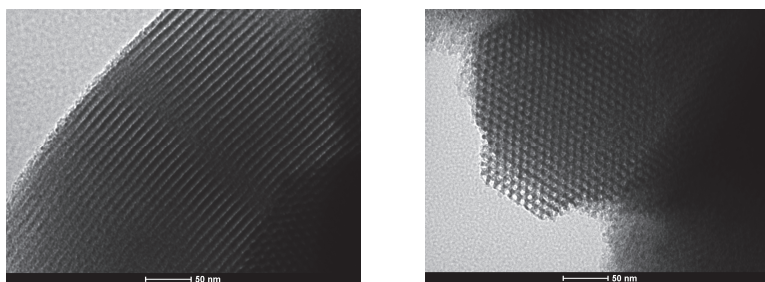
Fig. 1. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of SBA-15 (solid line), SBA-15 after alumina modification by impregnation method (dot line) and after gold incorporation by colloidal-deposition method (dash line)



Rys. 2. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu i rozkład wielkości porów próbek modyfikowanych glinem otrzymanych metodą bezpośredniego wprowadzenia (linia ciągła) i próbek po wprowadzeniu złota metodą koloidalno-osadzeniową (linia wykropkowana)

Fig. 2. Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of alumina modified samples obtained by direct method (solid line) and after gold incorporation by colloidal-deposition method (dot line)

Izotermy posiadały kształt charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych, z pętlą histerezy świadcząca o występowaniu w materiale uporządkowanych, jednorodnych porów. Materiał SBA-15 cechuje dwuwymiarowa heksagonalna struktura, przypominająca plaster miodu (rys. 3).



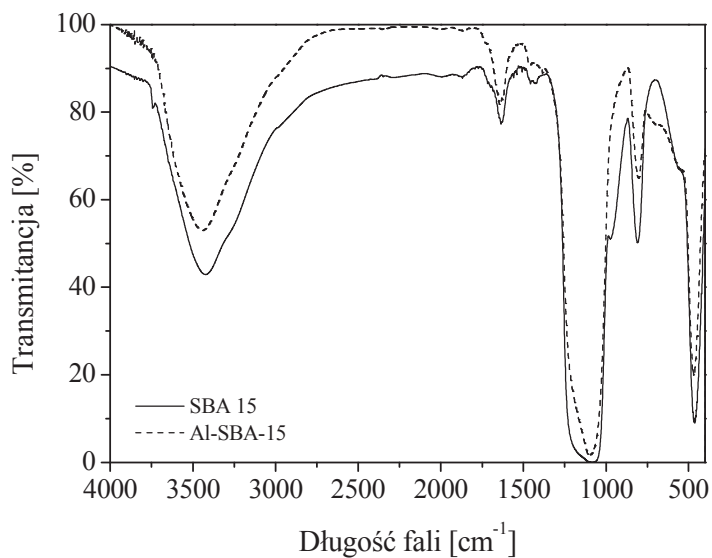
Rys. 3. Obrazy TEM materiału SBA-15
Fig. 3. TEM images of SBA-15

Tabela 1. Właściwości strukturalne materiałów
Table 1. Structure parameters of materials

Próbka	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	V_p [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	d_p [nm]
SBA-15 (S)	769	0,79	8
Al(IM)S	543	0,57	7
Au(KO)Al(IM)S	334	0,54	7
Al(D)S	683	1,46	10,5
Au(KO)Al(D)S	543	1,37	10,5

Parametry tekstury zostały zestawione w Tabeli 1. Wszystkie nośniki charakteryzowały się dużą powierzchnią właściwą, przy czym każda kolejna modyfikacja, której poddawano próbkę (wprowadzenie glinu, następnie złota) powodowała jej zmniejszenie. Zaobserwowano duże różnice w objętości porów dla próbek otrzymanych metodą bezpośredniego wprowadzenia (D) i impregnacji (IM). W próbkach, w których glin wprowadzano na etapie syntezy objętość porów wynosiła $1,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, natomiast w próbkach impregnowanych wynosiła tylko $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Osadzenie złota metodą KO na nośnikach modyfikowanych glinem powodowało dalsze zmniejszenie powierzchni materiałów. Podobną zależność zaobserwowano dla próbek, w których złoto wprowadzano metodą mocznikową (M).

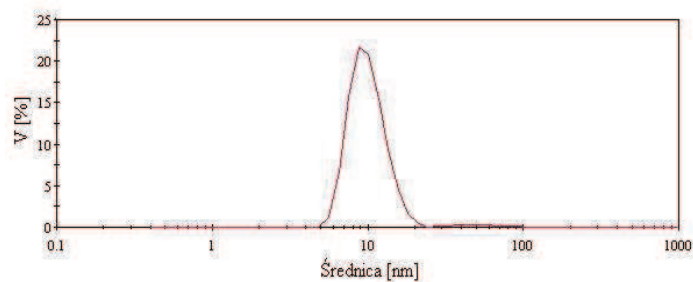
Celem potwierdzenia obecności tlenku glinu, próbki poddano badaniu metodą spektroskopii w zakresie podczerwieni. Na rys. 4 zamieszczono widma otrzymane dla krzemionki (linia ciągła) oraz dla próbki po funkcjonalizacji (linia przerywana). Szerokie pasmo absorpcyjne, w zakresie $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, jest charakterystyczne dla grup hydroksylowych. Typowe dla materiałów krzemionkowych jest również pasmo w zakresie $850 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadające rozciągającym, asymetrycznym drganiom połączenia Si-O-Si. Wiązaniu temu odpowiada także pasmo widoczne w zakresie $780 - 800 \text{ cm}^{-1}$ oraz pik przy długości fali 471 cm^{-1} . Na widmie otrzymanym dla próbki po modyfikacji można zaobserwować zanik piku przy długości $\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ związany z utworzeniem wiązania Al-O-Si w wyniku kondensacji prekursora glinu z grupami silanolowymi. O wprowadzeniu glinu w strukturę SBA-15 świadczy również zwięźnienie piku posiadającego maksimum przy długości fali 1050 cm^{-1} [11, 12].



Rys. 4. Widma w podczerwieni próbki krzemionkowej (linia ciągła) oraz próbki po modyfikacji tlenkiem glinu (linia przerywana)

Fig. 4. Infrared spectra of pristine silica (solid line) and after modification with alumina (dash line)

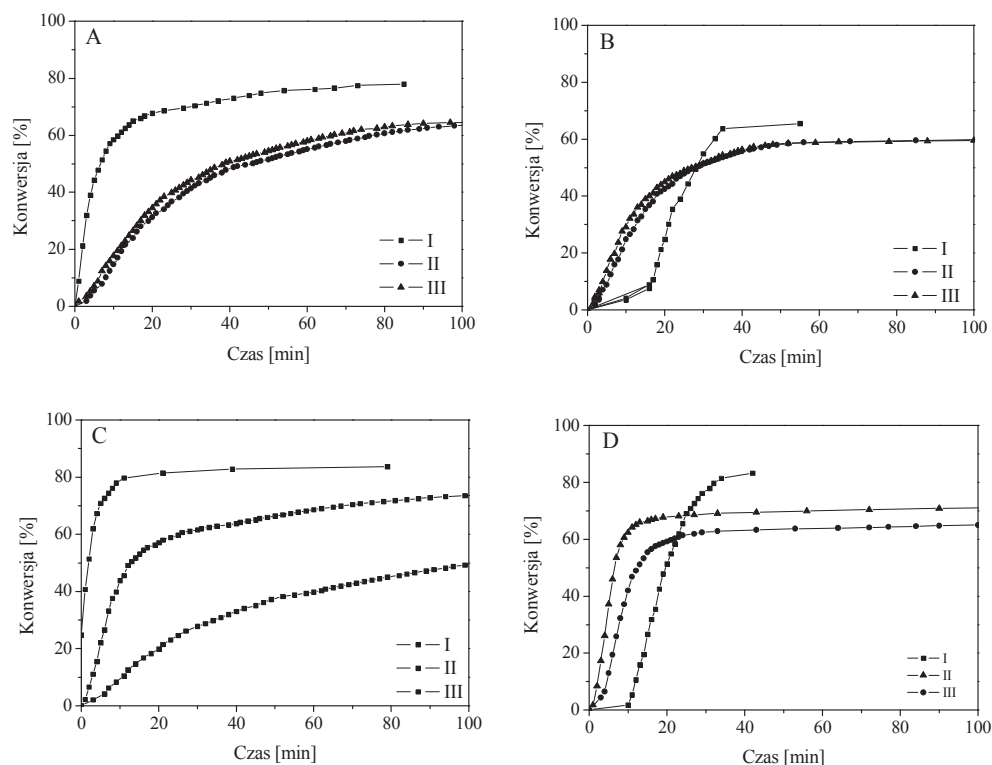
Rozmiary nanocząstek złota w koloidalnym roztworze wyznaczone za pomocą metody dynamicznego rozpraszania światła (DLS), wynosiły 5 – 25 nm. Wyniki analizy zamieszczono na rys. 5.



Rys. 5. Rozkład wielkości nanocząstek złota otrzymanych metodą koloidalną

Fig. 5. Size distribution of gold nanoparticles obtained by colloidal method

Aktywność katalityczną zbadano w reakcji utleniania glukozy za pomocą nadtlenu wodoru. Na rys. 6 zaprezentowano wyniki eksperymentów przeprowadzonych w obecności otrzymanych katalizatorów. Największe konwersje otrzymano dla materiałów, w których glin wprowadzano metodą impregnacji. W kolejnych cyklach utleniania obserwowano spadek aktywności, zwłaszcza dla katalizatora aktywowanego nanocząstkami złota metodą koloidalno-osadzeniową.

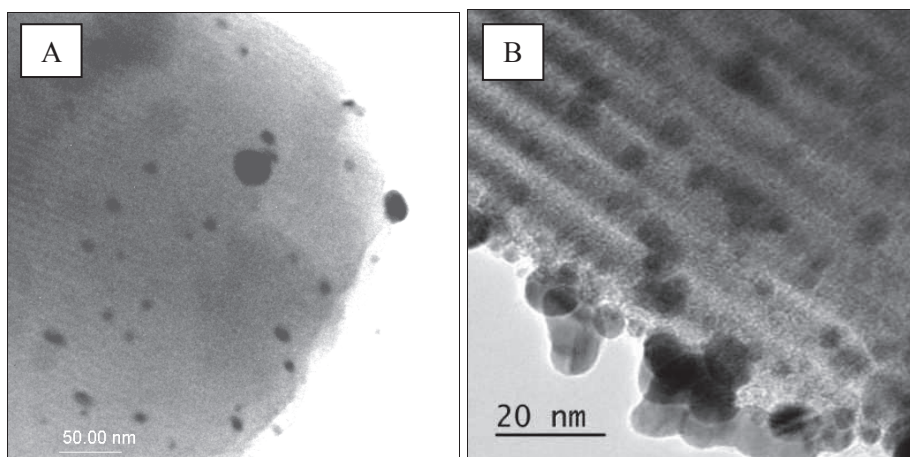


Rys. 6. Zależność konwersji od czasu dla katalizatorów: **(A)** Au(KO) Al(D) S, **(B)** Au(M) Al(D) S, **(C)** Au(KO) Al(IM) S, **(D)** Au(M) Al(IM) S

Fig. 6. Conversion vs. time for catalysts: **(A)** Au(KO) Al(D) S, **(B)** Au(M) Al(D) S, **(C)** Au(KO) Al(IM) S, **(D)** Au(M) Al(IM) S

W metodzie KO nanocząstki złota otrzymywane są poprzez redukcję HAuCl_4 w roztworze, a następnie są osadzone na nośniku. W związku z tym, że średnica nanocząstek w roztworze koloidalnym wynosi 5 - 25 nm, a średnica porów SBA-15 po

modyfikacji ok. 7 nm, stąd prawdopodobnie większość AuNPs osadza się na zewnętrznych powierzchniach ziaren materiału, sprzyjając tym samym ich aglomeracji.



Rys. 7 Obrazy TEM próbek po osadzeniu nanocząstek złota metodą: (A) mocznikową, (B) koloidalno-osadzeniową

Fig. 7 TEM images of samples after gold nanoparticles deposition by: (A) deposition-precipitation method and (B) colloidal-deposition method

Znacznie lepszą stabilność obserwowano dla katalizatorów, w których nanocząstki złota otrzymano metodą mocznikową bezpośrednio na nośniku. Obrazy TEM otrzymane dla katalizatorów Au(M)Al(IM)S oraz Au(KO)Al(IM)S zaprezentowano na rys. 7.

Po pierwszym utlenianiu dla katalizatora 1Au(KO)Al(D)S obserwowano spadek aktywności, którego przyczyną może być aglomeracja złota.

Dla obu próbek (IM oraz D), aktywowanych metodą (M), w pierwszym utlenianiu obserwowano opóźnienie, które może wynikać z obecności śladowych ilości mocznika, pozostałego po syntezie tych katalizatorów, który jest inhibitorem rozkładu nadtlenu wodoru.

We wszystkich przeprowadzonych reakcjach uzyskano wysoką selektywność, wynoszącą ~ 97%. Jedynym tworzącym się produktem ubocznym była fruktoza.

4. WNIOSKI

- Wszystkie katalizatory były aktywne w procesie utleniania glukozy za pomocą nadtlenu wodoru.

- Metody modyfikacji SBA-15 tlenkiem glinu oraz sposoby otrzymywania nanocząstek złota miały znaczący wpływ na rozmiar oraz ułożenie AuNPs na powierzchni oraz w porach materiałów.
- Struktura nośników wpływała na aktywność katalizatorów w reakcji.
- Katalizator otrzymany metodą impregnacji, aktywowany nanocząstkami złota metodą koloidalno-osadzeniową wykazał największą aktywność w pierwszym utlenianiu, jednakże okazał się niestabilny w kolejnych cyklach reakcyjnych.
- Katalizatory otrzymane metodą mocznikową były mniej aktywne, ale bardziej stabilne, niż katalizatory otrzymane metodą koloidalno-osadzeniową.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] RAMACHANDRAN S., FONTANILLE P., PANDEY A., LARROCHE C., *Gluconic Acid: Properties, Applications and Microbial Production*, Food Technol. Biotechnol., 2006, 44, 185.
- [2] SINGH V., KUMAR R., *Biotechnological production of gluconic acid: future implications*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 2007, 75, 713.
- [3] DOWDELLS D., JONES R.L., MATTEY M., BENČINA M., LEGIŠA M., MOUSDALE D.M., *Gluconic acid production by Aspergillus terreus*, Lett. Appl. Microbiol., 2010, 51, 252.
- [4] BUCHHOLZ K., SEIBEL J., *Industrial carbohydrate biotransformation*, Carbohydr. Res., 2008, 343, 1966.
- [5] 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.
- [6] ODROZEK K., MARESZ K., KORENIUK A., MROWIEC-BIAŁOŃ J., *Nanocząstki złota jako aktywne katalizatory utleniania glukozy*, Prace Naukowe IIC PAN, 2013, 17, 105.
- [7] ODROZEK K., MARESZ K., KORENIUK A., PRUSIK K., MROWIEC-BIAŁOŃ J., *Amine-stabilized small gold nanoparticles supported on ALSBA-15 as effective catalysts for aerobic glucose oxidation*, Appl. Catal. Gen., 2014, 457, 203.
- [8] MROWIEC-BIAŁOŃ J., *Determination of hydroxyls density in the silica-mesostructured cellular foams by thermogravimetry*, Thermochim. Acta, 2006, 443, 49.
- [9] BRAUNAUER S., EMMET P. H., TELLER E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Chem. Soc. 1938, 60, 309.
- [10] BARRETT E.P., JOYNER L.G., HALENDA P.P., *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 373.
- [11] LIA Q., WUA Z., TUA B., PARKB S.S., HAB C.S., ZHAO D., *Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio*, Micropor. Mesopor. Mater., 2010, 135, 95.
- [12] MOULI K. C., CHOUDHARY O., SONI K., DALA A.K., *Improvement of cetane number of LGO by ring opening of naphthenes on Pt/Al-SBA-15 catalysts*, Catal. Today, 2012, 198, 69.

SBA-15 AS A CARRIER FOR GOLD NANOPARTICLES

In recent years, growing importance of glucose transformation to gluconic acid is observed. The oxidation of glucose to gluconic acid is of fundamental as well as technological interest. To date, gluconic acid and its salts have been mostly manufactured by submerged fermentation employing fungal species *Aspergillus niger* with glucose as a carbon source. However, biochemical glucose transformation process is quite complicated and yield a large amount of wastes. Thus, chemical synthetic methods are highly sought.

In the present paper we report the preparation of fine gold nanoparticles supported on functionalized mesoporous materials of SBA-15 type, which are characterized by high surface area and a very narrow size distribution of hexagonally ordered pores with large volume. This study is focused on the impact of the structure of the support and its subsequent modification, and the gold nanoparticles (AuNPs) preparation methods, on catalytic activity of prepared materials. The effective methods, impregnation (IM) and direct (D), for synthesis of the silica SBA-15 alumina containing support were proposed. The modified materials were successfully activated by AuNPs using two methods: deposition-precipitation (M) and colloidal-deposition (KO). The catalysts thus obtained, were tested for their activity and stability in glucose oxidation reaction using hydrogen peroxide as an oxidant. Catalyst evaluation at controlled pH was carried out in a batch reactor at 60°C.

The activity of the catalysts depended on the structure of support, the method of functionalization with alumina and activation with AuNPs. All investigated catalysts were active in glucose oxidation process. Good selectivity of the reaction was observed. The highest conversion was achieved for catalyst prepared by KO method using support synthesized via silica impregnation with alumina precursor. However, low stability was observed in the further reaction cycles. The deposition-precipitation method allowed to obtain small AuNPs which ensured good catalytic properties.