

生物还原制备 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化葡萄糖氧化动力学研究林 凯¹, 辛嘉英^{1,2*}, 王 艳¹, 杨 阳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)

摘要: 主要讨论了生物还原制备 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于催化葡萄糖氧化动力学的研究. 利用甲烷氧化菌素 (Methanobactin, Mb) 作为还原剂及稳定剂制备了 1% $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 通过 TEM 分析, 负载纳米金颗粒 (Gold nanoparticles, AuNPs) 粒径为 3.48 ± 0.881 nm. 比较 Mb 及 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 FTIR 发现, 在 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面整合有 Mb 基团. 实验建立了幂指数速率模型, 确定了 D-葡萄糖、 H_2O_2 、催化剂、葡萄糖酸钠的反应级数, 分别为: 0.4696、0.3729、0.4088 和 -0.9794. 同时通过阿伦尼乌斯曲线求得该催化剂活化能 (Activation energy, E_a) 为 6.114 kJ/mol. 最后通过验证该速率模型发现, 预测值与实验值具有良好的拟合性.

关键词: 生物还原; $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 葡萄糖氧化; 动力学

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

葡萄糖作为一种可再生资源已被广泛用于合成各种有机物的立体骨架. 葡萄糖酸作为葡萄糖的一种衍生物具有生物相容性和生物可降解性已得到广泛应用^[1]. 目前, 生物发酵是生产葡萄糖酸的主要方式, 但由于其发酵周期长、副产物多和产物分离提取困难而制约其发展.

近年来, 负载型纳米金催化剂用于催化葡萄糖氧化已成为研究热点, 目前制备负载型纳米金催化剂的主要方法为物理法和化学法^[2-3]. 负载型纳米金具有催化葡萄糖氧化性能主要是由于纳米金颗粒量子化状态引起的, Comotti 等^[4]研究发现只有当 AuNPs 粒径小于 10 nm 时才具有催化葡萄糖氧化的能力, 同时 AuNPs 粒径在 3~6 nm 范围内, 粒径大小与催化性能成反比, 这表明小粒径 AuNPs 有利于提高其催化性能. 目前仅有利用化学物理方法制备负载型纳米金催化剂催化葡萄糖氧化并对其进行动力学研究的报道^[5-8], 研究发现负载型纳米金催化剂催化葡萄糖氧化的活化能与 AuNPs 粒径大小和载体本身性质有关, 并且当 AuNPs 负载于非金属氧化物时活化能较低, 同时在液相反应中 AuNPs 粒径大小是催化剂是否具有高催化活性至关重要的因素, 但由于制备过程中需引入还原剂和保护剂等有机溶剂, 限制了其应用范围. 因此在制备纳米金催

化剂时应考虑到 AuNPs 粒径大小以及防止其发生聚集增大现象, 同时应避免有毒试剂的引入.

Mb 是由甲烷氧化菌分泌到细胞外的一种小分子荧光肽, 具有螯合并还原多种金属离子的特性^[9]. Choi 等^[10]研究了 Mb 螯合 Cu(II) 并能将其还原成 Cu(I), 证明 Mb 具有还原能力. 在其随后的研究中, 发现 Mb 同时具有螯合并还原多种金属离子的能力, 如 Ag、Au、Fe 和 Ni 等^[11]. 我们早期研究工作也对 Mb 报导一步还原合成 AuNPs 进行了研究, 实验在对苯二酚提供电子, Mb 作为还原剂情况下合成了粒径分布均匀的 AuNPs^[12-13]. 由于 Mb 的螯合及还原特性, 同时充当了还原剂和稳定剂的角色, 因此具有原位还原制备负载型纳米金催化剂的潜力.

我们在前期研究基础上, 提高 Mb 浓度, 在无辅助还原剂情况下通过原位还原制备了高活性的 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并应用于催化葡萄糖氧化试验中, 探讨了其催化动力学特性, 研究发现制得的催化剂在催化葡萄糖氧化时具有良好的催化性能.

1 实验部分

1.1 实验材料

甲基弯菌 IMV 3011 (*Methylosinus trichosporium*

收稿日期: 2014-07-21; 修回日期: 2014-08-21.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21073050); 黑龙江省研究生培养创新计划资助项目(YJSCX2013-260HSD).

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

IMV 3011) 由俄罗斯科学院研究所提供; HAuCl_4 (Sigma 公司); $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 比表面积 $>200\text{ m}^2/\text{g}$; 孔体积: 0.45 mL/g ; 强度: 98 N ; 纯度 $>98\%$; 平均粒径 600 nm . (北京博宇公司).

UV-2550 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司), PerkinElmer Spectrum 100 傅立叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司), 2-16K 高速冷冻离心机(美国 Sigma 公司), FDU-1200 冷冻干燥机(东京理化器械公司), JEM-2100F 场发射高分辨透射电镜(日本 JEOL 公司), FC-2002 甲醇在线检测流加控制器(华东理工大学).

1.2 催化剂的制备

1.2.1 甲烷氧化菌培养与 Mb 分离提取 甲基弯菌(*Methylosinus trichosporium*) 3011 在限铜培养基^[14]中培养 3 d(发酵温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 、搅拌转速 180 r/min 、空气流量 0.5 L/min), 通过甲醇在线检测流加控制器控制培养基中甲醇含量为 $0.1(\text{v/v})$.

甲基弯菌发酵液在低温冷冻离心机($4\text{ }^\circ\text{C}$ 、 8000 r/min)中离心 15 min 去除菌体. 取上层清液上样于 $2.5 \times 20\text{ cm}$ Diaion HP-20 层析柱. 用 2 倍柱体积去离子水进行脱盐, 60% 乙醇水溶液进行洗脱, 通过蛋白层析系统收集 Mb. 洗脱液通过旋转蒸发浓缩, 然后冷冻干燥成粉末, 储藏在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下备用^[15]. 通过铬天青 S 分光光度法测定 Mb 的相对含量^[12].

1.2.2 Mb 原位还原制备 $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 载体预处理: 将粉末状 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 置于马弗炉中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h , 置于干燥器内冷却至室温备用.

催化剂的制备: 准确称取 500 mg 预处理 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 等容浸渍于 HAuCl_4 中^[16], 置于 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 振荡箱内, 200 r/min 振荡 1 h , 制得 $1\%\text{ Au}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 然后置于真空干燥箱内烘干, 冷却至室温后加入 Mb 溶液($\text{Mb}:\text{Au}^{3+}=1:1\text{ mol/mol}$)进行原位还原, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 充分搅拌反应 30 min . 将催化剂过滤, 用去离子水充分冲洗, 至无氯离子检出. 催化剂置于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥 12 h , 马弗炉中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下焙烧 2 h , 制得生物原位还原 $1\%\text{ Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

1.3 催化剂的表征

1.3.1 TEM 分析 负载 AuNPs 粒径大小和形貌采用场发射高分辨透射电镜进行观察. 加速电压为 200 kV . TEM 照片中选取 200 个 AuNPs 统计其平均直径.

1.3.2 FTIR 分析 Mb 及生物还原法制备的 $\text{Au}/$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 利用傅立叶变换红外光谱仪检测其表面官能基团.

1.4 催化葡萄糖氧化实验

利用催化葡萄糖氧化作为模式反应评价催化剂的催化活性. 将三颈烧瓶(250 mL)置于油浴锅中, 控制反应温度, 向其中加入葡萄糖溶液及催化剂, 磁力搅拌控制转速为 800 r/min . 向反应液中添加 4 mol/L NaOH 控制反应体系 pH 为 10 , 并保持恒定. 通过流加 $30\%\text{ H}_2\text{O}_2$, 提供活性氧使反应进行. 在反应过程中每隔 5 min 取出催化反应液, 12000 r/min 离心 2 min 去除催化剂取上清液, 利用羟胺-三氯化铁法^[17]测定反应液中葡萄糖酸钠含量.

1.5 动力学研究

按照 2.4 中的实验方法, 测定葡萄糖氧化的初始反应速率, 将其用于动力学研究. 通过控制单一变量的方法, 如反应温度: $35 \sim 75\text{ }^\circ\text{C}$; 初始葡萄糖浓度: $0.1 \sim 0.3\text{ mol/L}$; H_2O_2 浓度: $0.2 \sim 1\text{ mol/L}$; 催化剂用量: $0.5 \sim 4\text{ g/L}$; 葡萄糖酸钠浓度: $0.02 \sim 0.10\text{ mol/L}$; 最终确定各反应物反应级数及相关参数, 建立幂指数速率模型(2-1).

$$r = -\left(\frac{dC_{\text{glucose}}}{dt}\right) = k[\text{glucose}]^a[\text{H}_2\text{O}_2]^b$$

$$[\text{Cat}]^c[\text{Sodium gluconate}]^d \quad (2-1)$$

$$\text{其中: } k = Ae\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2-2)$$

k 代表速率常数, a 、 b 、 c 、 d 代表葡萄糖、 H_2O_2 、催化剂和葡萄糖酸钠的反应级数, E_a 为活化能, A 为指前因子.

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

TEM 用于观察负载 AuNPs 的尺寸和形貌. 将 Mb 冻干粉末配制制成 $1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 溶液, 按照 1.2.2 中的方法制备催化剂. 图 1(a、b、c)为 $1\%\text{ Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TEM 图片及其直径分布图(图 1d). 如图所示, AuNPs 具有良好的分散性且呈球形, 其粒径分布图显示负载 AuNPs 直径为 $3.48 \pm 0.881\text{ nm}$, 表明粒径较小且分布较窄.

图 2a 显示 Au 负载量为 1% 的 AuNPs 晶格尺寸为 $2.3\text{ \AA}$, 其选区电子衍射(图 2b)显示有 4 个明亮的同心衍射圆环. 证明在 Au 面心立方体结构中分别为 $\{111\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{220\}$ 和 $\{311\}$ 4 个晶面, 说明 AuNPs 本质上为晶体. 同时在衍射圆环上出现对称的衍射斑点, 这是由 Au 面心立方晶格原子平面产生的.

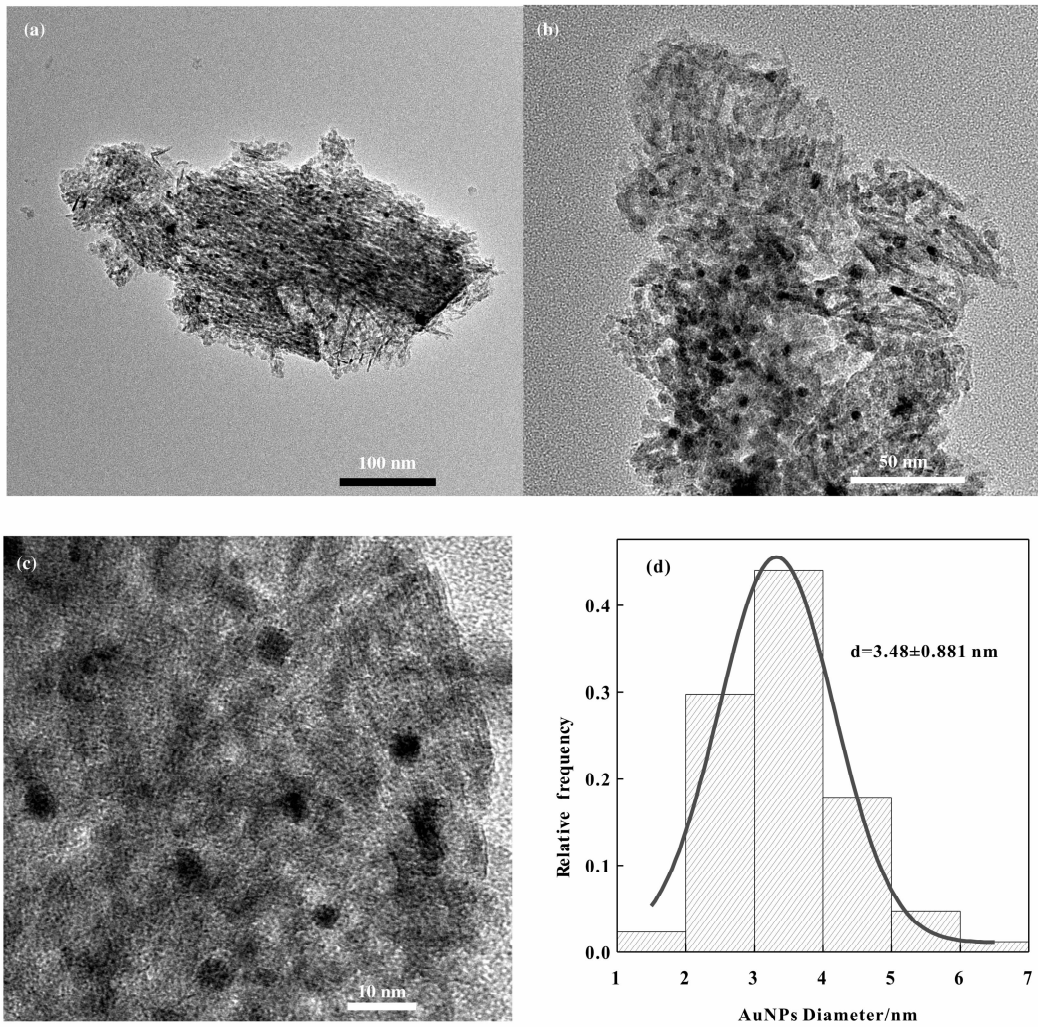


图 1 1% Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂 TEM(a, b, c) 及 AuNPs 粒径分布(d)

Fig. 1 TEM images of 1% Au/ γ -Al₂O₃(a, b, c) and size distribution histograms of AuNPs (d)

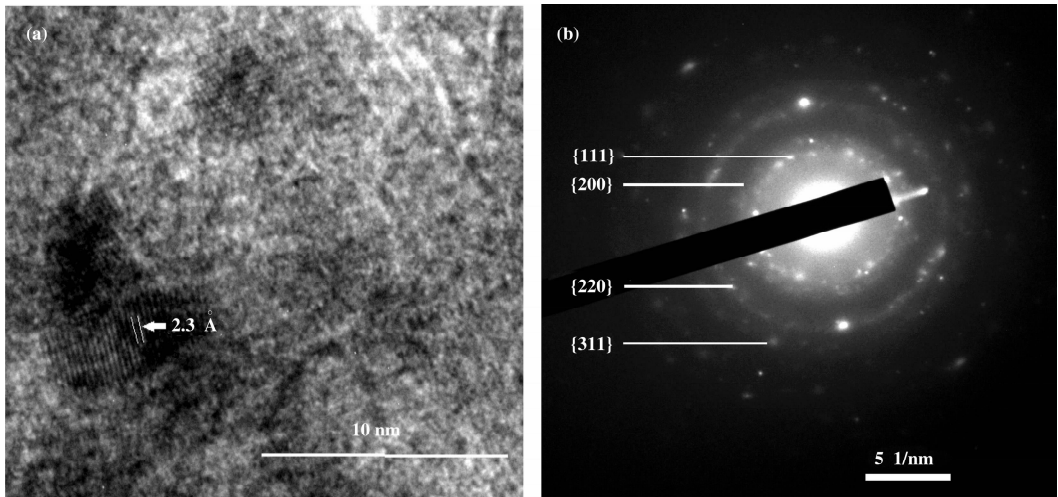


图 2 AuNPs 高分辨率透射电镜图及其选区电子衍射

Fig. 2 High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image (a) and selected area of electron diffraction (SAED) pattern (b) of the AuNPs

2.2 FTIR 分析

Mb 冻干粉(曲线 a)及生物还原制备的 1% Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂(曲线 b)红外光谱如图 3 所示. 由图可知,在 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂表面可以发现 Mb

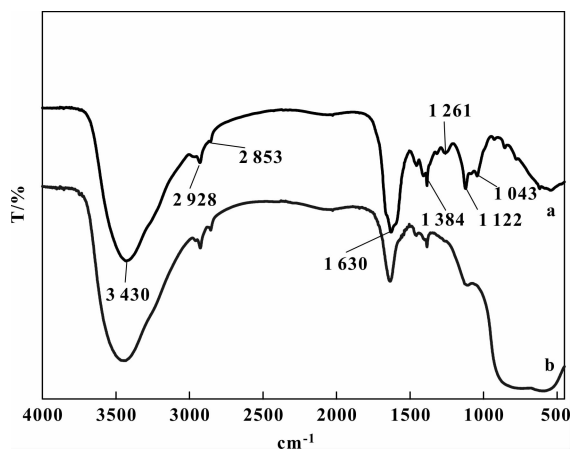


图3 Mb(a)及 1% Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of Mb (curve a) and of the 1% Au/ γ -Al₂O₃ catalyst (curve b)

的特征吸收峰. 3 430 cm⁻¹ 处为-OH 的伸缩振动. 2 928 cm⁻¹ 和 2 853 cm⁻¹ 处分别为 C=O 和-CH₂ 的非对称与对称伸缩振动. 1 384 cm⁻¹ 处为芳香族氨基酸酪氨酸中 C-N 的特征峰^[18]. 1 043、1 122 cm⁻¹ 和 1 261 cm⁻¹ 为 C-O 的伸缩振动. 分析 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂表面官能团可以发现, Mb 作为还原剂还原 Au³⁺, 同时作为稳定剂吸附在 AuNPs 表面, 有效地阻止了 AuNPs 的聚集增大, 这是制备具有高催化活性催化剂的重要因素.

2.3 幂指数速率模型建立

2.3.1 传质阻力的影响 通过考察葡萄糖初始氧化速率随转速的变化, 研究了转速对传质阻力的影响. 由图 4 可以发现, 当转速低于 600 r/min 时, 随着转速的增加, 葡萄糖初始氧化速率随之增加. 继续增加转速发现, 当转速高于 800 r/min 时, 葡萄糖初始氧化速率无明显变化. 表明在转速高于 800 r/min 时, 可以完全去除传质阻力的影响. 因此, 在进行其他参数研究时, 选定转速为 800 r/min.

2.3.2 反应级数的测定 通过改变单一变量的方法, 研究了葡萄糖初始浓度、H₂O₂ 添加量、催化剂用量及葡萄糖酸钠含量对动力学参数的影响, 进而确定各因素的反应级数.

由图 5a 可以发现, 葡萄糖初始浓度对葡萄糖

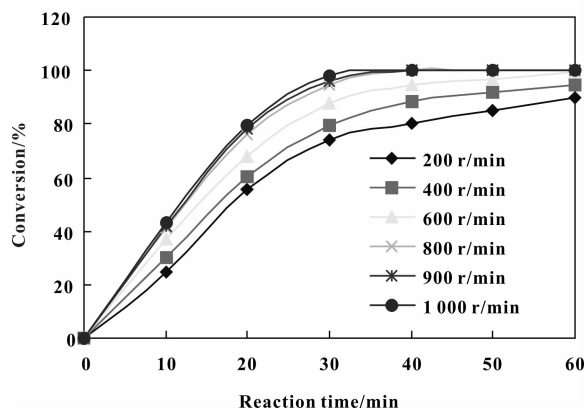


图4 转速对葡萄糖氧化速率的影响

Fig.4 Effect of stirring rate on the reaction rate of glucose oxidation

Reaction conditions: reaction temperature, 35 °C ;

initial [glucose] = 0.2 mol/L ;

[H₂O₂] = 0.8 mol/L ; [sodium gluconate] = 0 mol/L ;

[catalyst] = 2 g/L

初始氧化速率具有影响. 随着葡萄糖初始浓度的增加, 催化剂的催化活性随之增加. 主要是由于在活性 Au 位点上葡萄糖与 H₂O₂ 的吸附解离属于竞争性吸附, 随着葡萄糖初始浓度的增加, 葡萄糖吸附在活性位点上浓度增大, 增加了葡萄糖的初始氧化速率^[19]. 这与 Mirescu 等^[20] 研究 0.45% Au/TiO₂ 催化剂催化葡萄糖氧化实验中, 考察葡萄糖初始浓度对催化剂活性的影响一致. 通过图 5b 可以发现, ln r 与 ln [Glucose] 具有良好的线性关系 (R² = 0.986), 其线性方程斜率为 0.46964. 因此, 可以确定葡萄糖初始浓度的反应级数为 0.4696.

H₂O₂ 作为氧化剂, 在活性 Au 位点上发生解离, 生成超氧化物提供活性氧, 进而在活性位点上继续进行葡萄糖的氧化过程^[21]. 在无催化剂情况下, Ishida 等^[22] 实验证明单独使用 H₂O₂ 作为氧化剂不具有氧化葡萄糖能力. 本实验向反应体系中流加 H₂O₂, 考察了不同浓度 H₂O₂ 对葡萄糖初始氧化速率的影响. 由图 6a 发现, 随着反应体系中 H₂O₂ 浓度的增加, 葡萄糖初始氧化速率显著增加. 这主要是由于 H₂O₂ 在催化剂活性 Au 位点上解离出更多的超氧化物, 提供充足的活性氧物质, 从而提高了葡萄糖初始氧化速率. 通过图 6b 可知, ln r 与 ln [H₂O₂] 之间具有较好的线性关系 (R² = 0.9878), 其线性方程斜率即 H₂O₂ 反应级数为 0.3729.

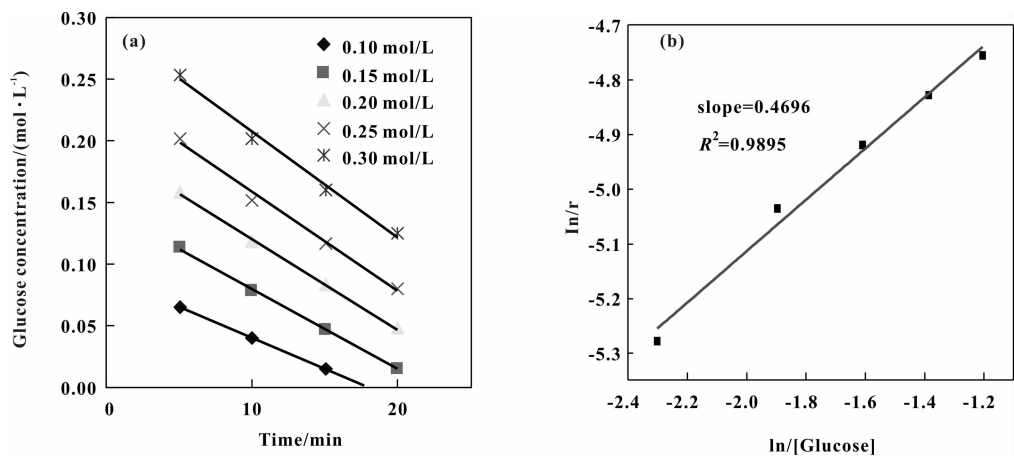


图 5 初始葡萄糖浓度对葡萄糖氧化速率的影响

Fig.5 Plot of glucose concentration versus reaction time with different glucose initial concentrations

a. The plot of $\ln[\text{initial oxidation rate}]$ versus $\ln[\text{concentration of glucose}]$ to determine the reaction order with respect to glucose;

b. Reaction conditions: reaction temperature, 35 °C ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.8 \text{ mol/L}$; [sodium gluconate] = 0 mol/L; [catalyst] = 2 g/L

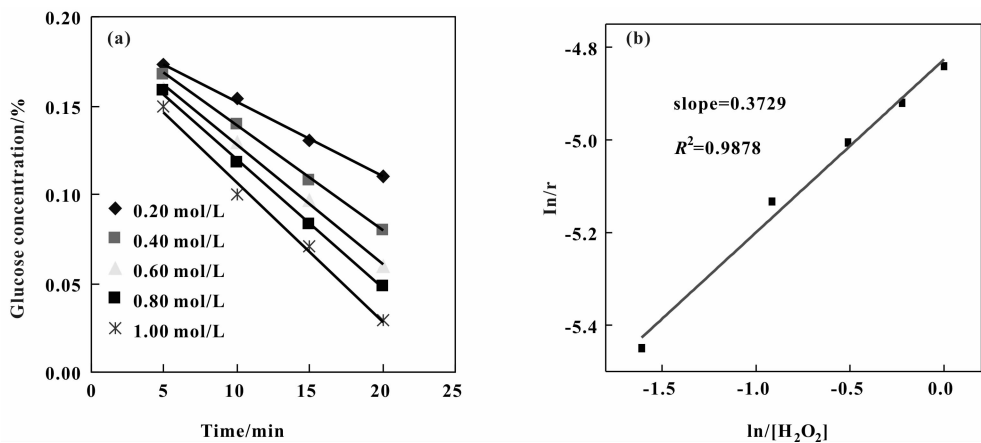


图 6 H₂O₂ 浓度对葡萄糖氧化速率的影响

Fig.6 Plot of glucose concentration versus reaction time with different H₂O₂ initial concentrations

a. The plot of $\ln[\text{initial oxidation rate}]$ versus $\ln[\text{concentration of H}_2\text{O}_2]$ to determine the reaction order with respect to H₂O₂ ;

b. Reaction conditions: reaction temperature, 35 °C ; initial[glucose] = 0.2 mol/L; [sodium gluconate] = 0 mol/L; [catalyst] = 2 g/L

增加催化剂用量，可以提供更多的活性 Au 位点数，从而增加 H₂O₂ 吸附解离形成活性氧速率及葡萄糖吸附氧化速率。由图 7a 可以发现，随着催化剂用量的增加，葡萄糖的初始氧化速率显著增大。同时，ln r 与 ln [catalyst] 拟合直线具有良好的线性关系 R² = 0.9916 (图 7b)，其斜率为 0.4088。由此可知，催化剂用量的反应级数为 0.4088。

由图 8a 可知，随着初始反应体系中葡萄糖酸

钠浓度的增加，葡萄糖的初始氧化速率降低。葡萄糖酸钠浓度与葡萄糖初始氧化速率负相关性主要是由于葡萄糖酸钠与反应底物竞争性吸附于活性 Au 位点，导致相对 Au 活性位点数降低，从而表现为初始氧化速率的降低^[23]。ln r 与 ln [gluconic acid sodium] 的线性关系 R² 为 0.9819 (图 8b)，其斜率为 -0.9794。因此，葡萄糖酸钠的反应级数为 -0.9794。

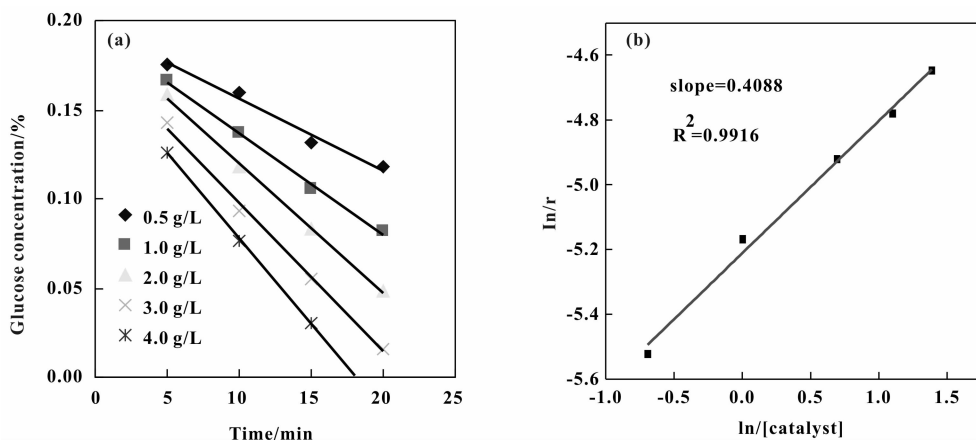


图 7 催化剂用量对葡萄糖氧化速率的影响

Fig. 7 Plot of glucose concentration versus reaction time with different amount of catalyst

a. The plot of $\ln$ [initial oxidation rate] versus $\ln$ [amount of catalyst] to determine the reaction order with respect to catalyst;

b. Reaction conditions: reaction temperature, 35 °C; initial [glucose] = 0.2 mol/L; [H₂O₂] = 0.8 mol/L; [sodium gluconate] = 0 mol/L

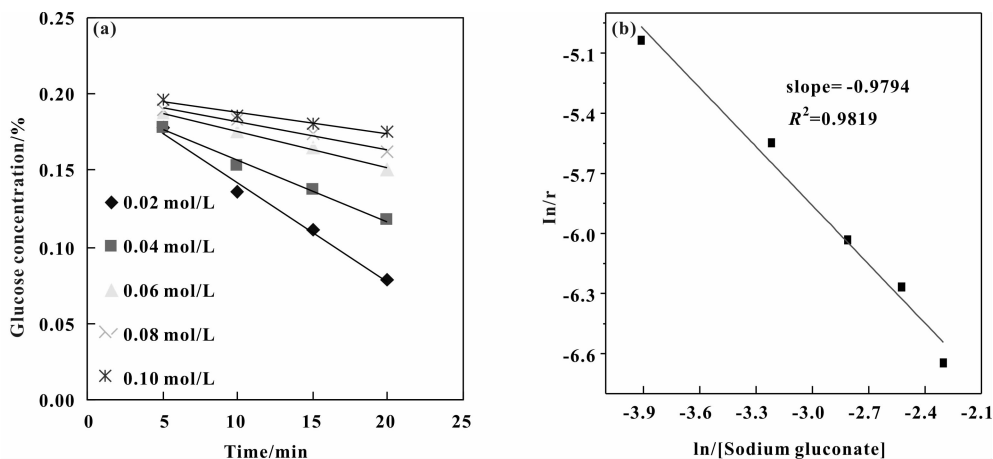


图 8 葡萄糖酸钠浓度对葡萄糖氧化速率的影响

Fig. 8 Plot of glucose concentration versus reaction time with different sodium gluconate initial concentrations

a. The plot of $\ln$ [initial oxidation rate] versus $\ln$ [concentration of sodium gluconate] to determine the reaction order with respect to sodium gluconate;

b. Reaction conditions: reaction temperature, 35 °C; initial [glucose] = 0.2 mol/L; [H₂O₂] = 0.8 mol/L; [catalyst] = 2 g/L

温度对葡萄糖初始氧化速率的影响如图 9a 所示, 随着温度的升高初始氧化速率随之增加. 温度升高会增加催化剂的催化活性, 但温度超过 80 °C 会发生焦糖化反应, 致使溶液变黄, 产生短链羧酸、醛等物质^[23]. 因此考察温度对葡萄糖初始氧化速率影响时, 控制反应温度低于 80 °C.

通过已有的速率常数及温度, 温度与葡萄糖初始氧化速率的关系, 根据阿伦尼乌斯拟合线性方程图(9b)求得活化能(E_a)及指前因子(A).

对(2-2)式两边同时取 $\ln$, 得:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT \times 10^{-3}}$$

故 $A = 0.1371$ $E_a = 6.1141$ kJ/mol.

Beltrame 等^[24]测定了利用葡萄糖氧化酶催化氧化葡萄糖的 E_a 为 26 kJ/mol, 同时也利用胶体 Au 进行了催化葡萄糖氧化实验, 测定其 E_a 为 47 kJ/mol^[25], 但实验过程中发现胶体 Au 催化剂稳定性较差, 不利于重复利用. Okatsu 等^[7]利用 Au/

Al_2O_3 和 Au/ZrO_2 负载型纳米金催化剂催化葡萄糖氧化得到 E_a 分别为 27 和 53 kJ/mol, 说明载体提高了其催化性能. 本实验所得催化剂相比以上催化剂具有较低的活化能 ($E_a=6.1141$ kJ/mol), 说明利用 Mb 原位还原法制备的 1% $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较高的催化活性, 体现了 Mb 在制备催化剂过程中

充当还原剂和稳定剂的双重角色, 对制备高活性纳米金催化剂具有优势.

综合上述实验结果得到幂指数速率模型为:

$$r = 0.1371 \times e^{-\frac{6.1141}{RT \times 10^{-3}}} [\text{glucose}]^{0.4696} [\text{H}_2\text{O}_2]^{0.3729} [\text{Cat}]^{0.4088} [\text{Sodium gluconate}]^{-0.9794}$$

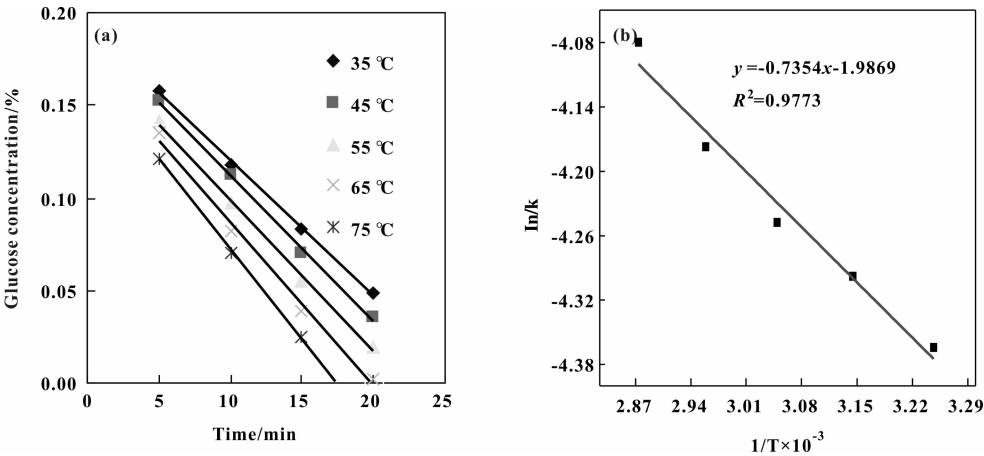


图 9 反应温度对葡萄糖氧化速率的影响

Fig. 9 Plot of glucose concentration versus reaction time under different reaction temperature
a. Arrhenius plot of $\ln k$ versus $1/T \times 10^{-3}$; b. Reaction conditions: initial [glucose] = 0.2 mol/L; [H₂O₂] = 0.8 mol/L; [catalyst] = 2 g/L; [sodium gluconate] = 0 mol/L

通过 Matlab 软件对预测值与实验值进行拟合发现, 拟合程度较好 (图 10a). 同时残差图 10b 可以发现, 残差置信区间均包含零点, 说明拟合回归

模型能较好的反映实际实验结果, 可以应用于实际的催化反应测定.

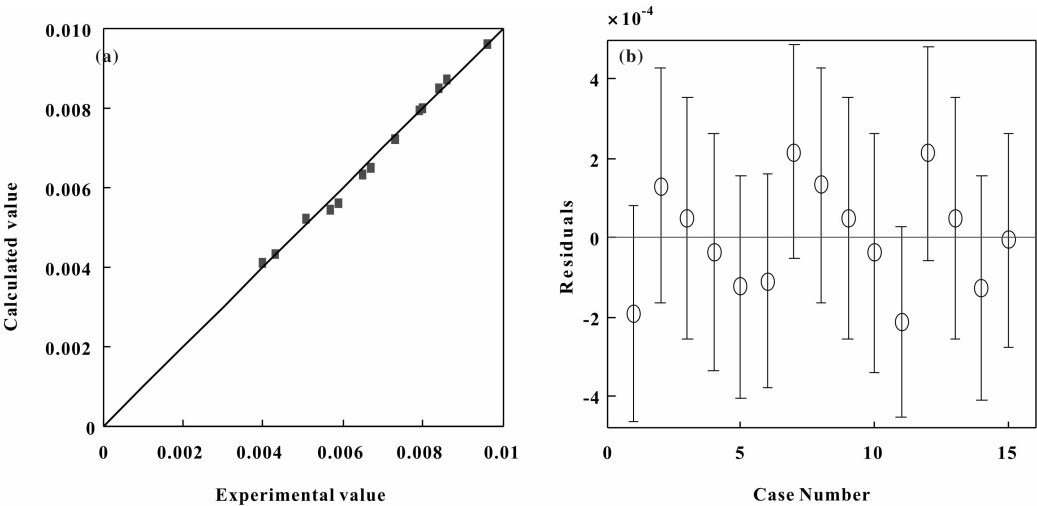


图 10 预测值与实验值比较(a)和残差图(b)

Fig. 10 Comparison of experimental and calculated initial oxidation rates using power-law rate model(a) and the residual plot(b)

3 结论

利用 Mb 原位还原制备了 1% Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 通过 TEM 分析负载 AuNPs 粒径尺寸为 3.48 ± 0.881 nm, 粒径较小, 分布范围窄. FTIR 分析 Au/ γ -Al₂O₃ 催化剂表面官能团发现具有与 Mb 一致的特征峰, 说明 Mb 作为还原剂的同时充当了稳定剂的作用整合在 AuNPs 表面, 这是制备小粒径 AuNPs 的重要因素. 利用制得的催化剂催化葡萄糖氧化实验建立了幂指数速率模型, 研究发现 E_a 为 6.1141 kJ/mol, 体现了催化剂的高催化活性. 同时为利用生物质绿色制备负载型纳米金催化剂提供了研究思路.

参考文献:

- [1] Delidovich I V, Moroz B L, Taran O P, *et al.* Aerobic selective oxidation of glucose to gluconate catalyzed by Au/Al₂O₃ and Au/C: Impact of the mass-transfer processes on the overall kinetics [J]. *Chem Engin J*, 2013, **223**: 921–931.
- [2] a. Lin Kai(林凯), Xin Jia-ying(辛嘉英), Chen Dandan(陈丹丹), *et al.* Progress of supported gold nanoparticles catalyzed oxidation of glucose [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 89–95.
b. Wang Fang(王芳), Liu Jun-hua(刘俊华), Li Wei-min(李伟敏). One-pot synthesis of Au-silica catalysts and their catalytic performance over styrene epoxidation (金-硅胶催化剂的一步合成及其催化苯乙烯环氧化性能的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 333–341.
c. Huang Jin-ping(黄金萍), Ling Hong-ya(凌红亚), Li He-xing(李和兴). Au nanoparticles deposited on Zr-based metal-organic framework as an active and reusable catalyst in water-medium A³ coupling reactions (Au 纳米粒子植入 Zr-金属有机框架化合物 (Zr-MOF) 用于催化水介质中的 A³-偶联反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 1–9.
- [3] Liu Chun-xiu(刘春秀), Wang Jiang(王奖), Sa Ga-la(萨嘎拉), *et al.* The research of oxidation of glyoxal to glyoxylic acid over gold catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(4): 322–327.
- [4] Comotti M, Della Pina C, Matarrese R, *et al.* The catalytic activity of “naked” gold particles [J]. *Angew Chem Inter Ed*, 2004, **43**(43): 5812–5815.
- [5] 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]. *Angew Chem*, 2008, **120**(48): 9405–9408.
- [6] Önal Y, Schimpf S, Claus P. Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts [J]. *J Catal*, 2004, **223**(1): 122–133.
- [7] Okatsu H, Kinoshita N, Akita T, *et al.* Deposition of gold nanoparticles on carbons for aerobic glucose oxidation [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2009, **369**(1): 8–14.
- [8] Nikov I, Paev K. Palladium on alumina catalyst for glucose oxidation: reaction kinetics and catalyst deactivation [J]. *Catal today*, 1995, **24**(1): 41–47.
- [9] Kim H J, Graham D W, DiSpirito A A, *et al.* Methanobactin, a copper-acquisition compound from methane-oxidizing bacteria [J]. *Sci*, 2004, **305**(5690): 1612–1615.
- [10] Choi D W, Zea C J, Do Y S, *et al.* Spectral, kinetic, and thermodynamic properties of Cu (I) and Cu (II) binding by methanobactin from *Methylosinus trichosporium* OB3b [J]. *Biochem*, 2006, **45**(5): 1442–1453.
- [11] Choi D W, Do Y S, Zea C J, *et al.* Spectral and thermodynamic properties of Ag (I), Au (III), Cd (II), Co (II), Fe (III), Hg (II), Mn (II), Ni (II), Pb (II), U (IV), and Zn (II) binding by methanobactin from *Methylosinus trichosporium* OB3b [J]. *J Inor Biochem*, 2006, **100**(12): 2150–2161.
- [12] Xin J Y, Cheng D D, Zhang L X, *et al.* Methanobactin-mediated one-step synthesis of gold nanoparticles [J]. *Inter J Mol Sci*, 2013, **14**(11): 21676–21688.
- [13] 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.
- [14] Wu Hao(吴昊), Zhang Ying-xing(张颖鑫), Xin Jia-ying(辛嘉英), *et al.* Study on molecular weight of poly- β -hydroxybutyrate biosynthesized by *methylosinus trichosporium* IMV3011 [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(1): 70–79.
- [15] Choi D W, Antholine W E, Do Y S, *et al.* Effect of methanobactin on the activity and electron paramagnetic resonance spectra of the membrane-associated methane monooxygenase in *Methylococcus capsulatus* Bath [J]. *Microbiology*, 2005, **151**(10): 3417–3426.
- [16] Baatz C, Prüße U. Preparation of gold catalysts for glucose oxidation by incipient wetness [J]. *J Catal*, 2007, **249**(1): 34–40.
- [17] Weng Yan-jun(翁艳军), Lin Kai(林凯), Xin Jia-ying

- (辛嘉英). Determination of sodium gluconate by spectrophotometry[J]. *Chem Engin* (化学工程师), 2014, **266**(7): 22–25.
- [18] Narayanan K B, Sakthivel N. Phytosynthesis of gold nanoparticles using leaf extract of *Coleus amboinicus* Lour [J]. *Mater Charact*, 2010, **61**(11): 1232–1238.
- [19] Prüße U, Herrmann M, Baatz C, *et al.* Gold-catalyzed selective glucose oxidation at high glucose concentrations and oxygen partial pressures[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2011, **406**(1): 89–93.
- [20] 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]. *Appl Catal A: Gener*, 2007, **317**(2): 204–209.
- [21] Ono Y, Matsumura T, Kitajima N, *et al.* Formation of superoxide ion during the decomposition of hydrogen peroxide on supported metals[J]. *J Phys Chem*, 1977, **81**(13): 1307–1311.
- [22] Ishida T, Kuroda K, Kinoshita N, *et al.* Direct deposition of gold nanoparticles onto polymer beads and glucose oxidation with H₂O₂ [J]. *J Coll Interf Sci*, 2008, **323**(1): 105–111.
- [23] De Bruijn J M, Kieboom A P G, Van Bekkum H. Alkaline degradation of monosaccharides III. Influence of reaction parameters upon the final product composition[J]. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1986, **105**(6): 176–183.
- [24] Beltrame P, Comotti M, Pina C D, *et al.* Aerobic oxidation of glucose I. Enzymatic catalysis [J]. *J Catal*, 2004, **228**(2): 282–287.
- [25] Beltrame P, Comotti M, Della Pina C, *et al.* Aerobic oxidation of glucose: II. Catalysis by colloidal gold[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2006, **297**(1): 1–7.

Kinetics of D-glucose Oxidation to D-gluconic Acid with Hydrogen Peroxide over Bio-reduced Au/ γ -Al₂O₃ Catalysts

LIN Kai¹, XIN Jia-ying^{1,2*}, WANG Yan¹, YANG Yang¹, XIA Chun-gu²

(1. Key Laboratory for Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;

2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: In this paper, the kinetics of oxidation of D-glucose with H₂O₂ over heterogeneous bio-reduced Au/ γ -Al₂O₃ catalysts had been mainly discussed. A catalyst with 1% Au support on alumina was prepared by using Mb which played dual roles as both reductant and stabilizer. The average Gold nanoparticles (AuNPs) size was calculated to be around 3.48±0.881 nm by TEM images. In addition, comparing the FTIR spectrum of Mb and Au/ γ -Al₂O₃ catalysts indicated the involvement of biomass groups in the synthesis. By fitting the kinetic data using power-law model after eliminating mass transfer resistances, the orders of the reaction of D-glucose, H₂O₂, catalyst and sodium gluconate were found to be 0.4696, 0.3729, 0.4088 and -0.9794, respectively. The activation energy (*E_a*) was calculated to be 6.1141 kJ/mol from an Arrhenius plot. Based on the kinetic rate equation, the model predictions were in good agreement with the experimental data.

Key words: bioreduction; Au/ γ -Al₂O₃ catalysts; D-Glucose oxidation; kinetic study