

囊泡状介孔二氧化硅的制备及吸附性能

杨宇翔¹, 刘璐¹, 梁宝生², 田美娟¹

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 北京大学 环境科学与工程学院, 北京 100871)

摘要: 分别采用磷酸(H_3PO_4)和硝酸(HNO_3)为催化剂,以椰油基甘油酸钠(YCS)为模板,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,制备了三维六方相和囊泡相的介孔二氧化硅(SiO_2).并将样品分别在 550℃、700℃ 和 850℃ 下焙烧,利用 X 射线衍射(XRD)、高倍扫描电镜(HRSEM)、高倍透射电镜(HRTEM)、氮气吸附和微电泳法对所得样品进行表征,得出焙烧温度对样品的介孔孔径、比表面积的影响关系.还研究两种结构的介孔 SiO_2 对漆酶的吸附等温线.讨论了介孔 SiO_2 的等电点、表面积、孔体积等参数对漆酶在介孔 SiO_2 表面的吸附等温线和吸附动力学的影响.

关键词: 介孔材料; 漆酶; 吸附; 结构

中图分类号: Q814.2; X592; O613.72 **文献标志码:** A

Preparation and Adsorption Properties of Laccase of Vesicle-like Mesoporous Silica

YANG Yuxiang¹, LIU Lu¹, LIANG Baosheng², TIAN Meijuan¹

(1. Department of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. College of Environmental Sciences and Engineering, Beijing University, Beijing 100871, China)

Abstract: Three-dimensional hexagonal mesoporous silica (YPS, P means H_3PO_4) and vesicle-like mesoporous silica (YNS, N means HNO_3) were synthesized by the sol-gel method using H_3PO_4 or HNO_3 as catalyst, sodium coco-glycerol (YCS) as surfactant, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silicon source. The as-prepared YPS and YNS samples were calcined at different temperatures including 550 °C, 700 °C and 850 °C. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution scanning electron microscope (HRSEM), high-power transmission electron microscopy (HRTEM), nitrogen adsorption and micro electrophoresis, the effects of the calcination temperature on pore size, surface area were discussed. Moreover, the influences of the adsorption isotherm and the kinetics model of

laccase on YPS and YNS samples of the isoelectric point, surface area, pore volume and other parameters were also discussed.

Key words: mesoporous silica; laccase; adsorption; structure

介孔 SiO_2 固定化酶由于可以回收利用,对环境友好等优点,近年来受到了广泛的关注.但固定化酶性能往往与介孔孔径和酶分子尺寸的匹配度有关^[1].Stevens 等^[2]用介孔 SiO_2 来吸附不同尺寸的溶菌酶、胰蛋白酶和核黄素等,结果表明吸附的速率明显取决于被吸附分子的尺寸与介孔 SiO_2 孔径、表面积的相对大小.Takahashi 等^[3]研究了介孔 SiO_2 吸附固定辣根过氧化物酶(HRP)的活性和热稳定性,发现 FSM-16 和 MCM-41 的孔径与酶分子的直径尺寸的匹配程度比 SBA-15 高,因而对 HRP 的吸附固定量远高于 SBA-15.

囊泡状 SiO_2 材料由于具有独特的介孔结构、可调的介孔孔径、较大的比表面积、优良的稳定性等特点,在酶催化方面具有广泛的应用前景. Hubert 等^[4]以双十八烷基二甲基溴化铵(DODAB)为表面活性剂,在碱性条件下,合成了单层的囊泡状 SiO_2 . Zhou 等^[5]以 HCl 为酸源,制备了多层囊泡状的 SiO_2 ,并将其用于脂肪酶的固定,其催化活性明显高于其他形状介孔 SiO_2 固定化酶,主要归因于其独特的孔曲率及较大尺寸的层状孔结构.但使用不同酸为酸源,尤其以 H_3PO_4 为酸源,制备三维六方相和囊泡相的介孔 SiO_2 ,并用于漆酶吸附固定化的研究甚少.

本文以两性表面活性剂椰油基甘油酸钠为模板,分别以 H_3PO_4 和 HNO_3 为酸源,制备出具有囊泡状介孔 SiO_2 ,经 550℃、700℃ 和 850℃ 不同温度焙烧,获得不同孔径尺寸的介孔 SiO_2 ,并研究了所制备

的介孔 SiO_2 对漆酶溶液吸附等温线,得出漆酶在囊泡介孔 SiO_2 表面的吸附等温方程,分别讨论三维六方相和囊泡相介孔 SiO_2 的孔结构参数、等电点对介孔 SiO_2 吸附酶性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

正硅酸乙酯(TEOS),丁二酸,愈创木酚(二甲氧基酚),3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),以上均AR级,国药集团化学试剂有限公司;漆酶($100\text{IU} \cdot \text{g}^{-1}$),工业一级,湖北医药公司;椰油基甘氨酸钠(YCS),AR,上海中狮科技公司。

1.2 介孔 SiO_2 的制备

(1) 室温下,将 0.8g YCS 溶于 40mL 去离子水中后,先加入 1mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$,再依次加入 1mL APTES 和 4mL TEOS,继续搅拌 24h 后,过滤、去离子水洗涤、自然干燥,即得到介孔 SiO_2 ,分别在 550°C , 700°C , 850°C 温度下焙烧,所得样品分别命名为 YPS-550, YPS-700 和 YPS-850。

(2) 室温下,将 3g YCS 溶于 100mL 去离子水中后,先加入 2mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$,再依次加入 2mL APTES 和 8.5mL TEOS,继续搅拌 24h 后,过滤、去离子水洗涤、自然干燥,即得到介孔 SiO_2 ,分别在 550°C , 700°C , 850°C 温度下焙烧,所得样品分别命名为 YNS-550, YNS-700 和 YNS-850。

1.3 介孔 SiO_2 的表征

X 射线粉末衍射(XRD)用日本 Rigaku D/max 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线,波长 $\lambda = 0.15418\text{nm}$,工作电压为 40kV ,电流为 40mA ,扫描范围 2θ 为 $0^\circ \sim 10^\circ$,扫描速率 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)测定。样品的形貌与尺寸采用日本 Hitachi s4800 场发射扫描电子显微镜在加速电压为 15.0kV 进行测定,而介孔 SiO_2 的孔形貌和有序性通过 JEOL JEM-2100F 型(200kV)透射电子显微镜观察。用 ASAP2405N 物理吸附仪测定介孔 SiO_2 的表面积和孔径分布,其表面积通过相对压强 p/p_0 在 $0.05 \sim 0.3$ 范围内的吸附数据(p 为反应强度, p_0 为标准压强),并用希朗诺尔-埃米特-泰勒(BET)方程计算而获得。煅烧后介孔 SiO_2 的孔结构分布则根据 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)法由吸附等温线计算得到。

1.4 介孔 SiO_2 对漆酶的吸附

分别称取介孔样品 $25, 40, 50, 60, 70, 80, 100$ 和

125mg 置于三角烧瓶中,加入初始酶活力(C_0)为 $100\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的酶液,置于全温振荡器,振荡 1h 后,得到吸附后溶液。离心分离,吸取 1mL 上层清液,加入比色皿,随后,加入 1mL 琥珀酸钠缓冲溶液($\text{pH}=5.4$)和 1mL $4\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 愈创木酚溶液。在 30°C 水浴中恒温反应 30min ,在 465nm 下测定其吸光度。参比溶液为 1mL 煮沸酶液依次加入上述物质,在相同条件下反应 30min 。吸附后酶溶液浓度以酶的总活力表示,酶活力可按照下式进行计算^[1]: $A = 1000 X/t$, $C = A/V$,其中, A 为酶活力, IU ; C 为酶浓度, $\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$; X 为溶液吸光度; t 为酶促反应时间, min ; V 为酶液的总体积, mL 。则介孔 SiO_2 对漆酶的吸附量为: $\Gamma = (C_0 - C_x)V_0/m$ 。式中: C_0 为原始酶液的酶浓度, $\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$; C_x 为吸附后上层清液的酶浓度, $\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$; V_0 为原始酶液的加入量, mL ; m 为介孔试样的加入量, mg 。将吸附量 Γ 对酶的吸附平衡浓度作图,即得到介孔 SiO_2 对酶的吸附等温线。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

由图 1 所示, YPS-550 在 $2\theta = 1.91^\circ$ 具有一很尖锐的衍射峰,并在 $2\theta = 3.25^\circ$, 3.60° 和 3.82° 有三个弱峰(如图 1a 中放大 5 倍的局部图所示)。YNS-550 除在 $2\theta = 1.40^\circ$ 具有一强衍射峰外,而在 $2\theta = 2.41^\circ$ 只有一个明显的弱峰。说明 YPS-550 是典型的三维六方相结构,而 YNS-550 属于典型的囊泡相结构^[6]。

当焙烧温度为 700°C 时, YPS-700 的强衍射峰几乎不变,但三个弱峰完全消失;而 YNS-700 的强衍射峰变宽,位于 $2\theta = 2.41^\circ$ 处的峰变得更弱,表明两者的有序度均降低。当焙烧温度继续增加至 850°C 时, YPS-850 和 YNS-850 样品的衍射峰全部消失,表明由于 850°C 高温,导致介孔孔道熔化或塌陷,因而有序度降低。

2.2 HRSEM 和 HRTEM 分析

图 2a 是 YPS 的高倍扫描电镜(HRSEM)图,图 2a 呈现尺寸大小范围在 $75 \sim 304\text{nm}$ 的球形,单个 YPS 的尺寸约为 193.4nm 。图 2b 是 YNS 的 HRSEM 图,图 2b 是其插入图的局部高倍扫描电镜图,可以看出图 2b 呈现尺寸大小范围在 $60 \sim 193\text{nm}$ 的囊泡,单个 YNS 的平均尺寸为 157nm 。

图 2c 是 YPS 的高倍透射电镜(HRTEM)图。从图 2c 中看到 YPS 样品以六方相的网状结构整齐地

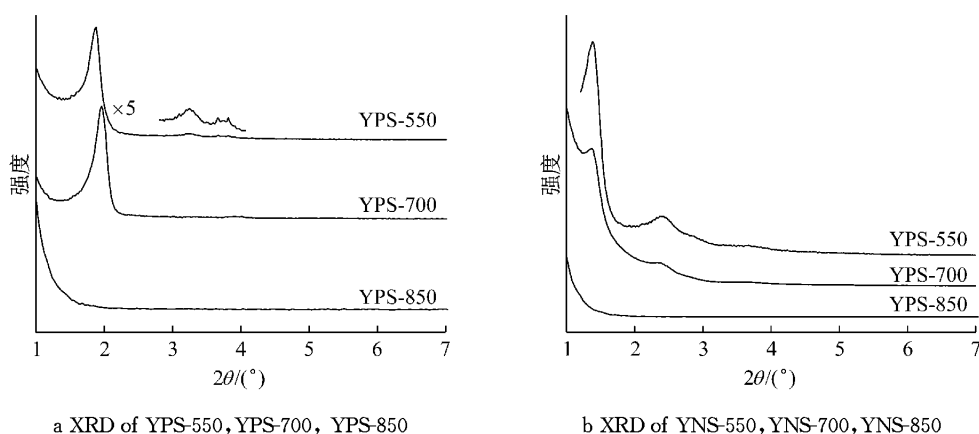


图1 样品 YPS, YNS 的小角 XRD 衍射图

Fig.1 The small angle XRD diffraction pattern of the sample YNS, YPS

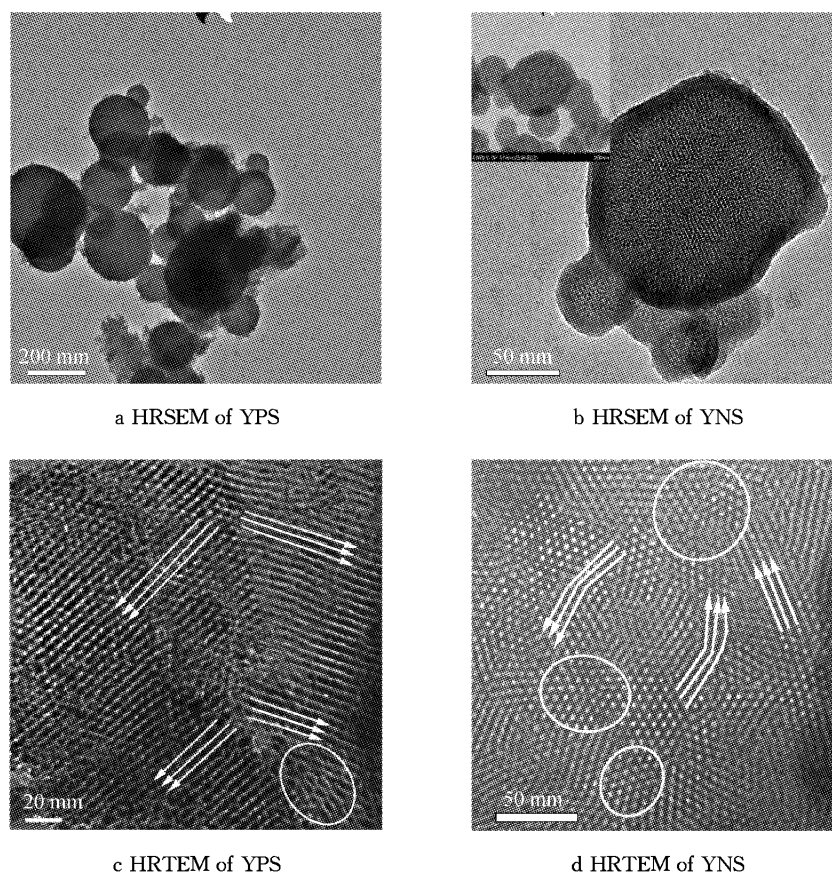
图2 囊泡状介孔 SiO_2 的 HRSEM 和 HRTEM 图

Fig.2 HRSEM and HRTEM images of vesicle-like silica

排列. YPS 样品中不同方向的孔道和孔交替出现. 箭头说明该一维孔结构通过彼此相交形成二次孔道. 一方面, 连通的孔道短且不连续; 另一方面, 虽然该二次孔道在连通方向上具有随机性, 但没有出现孔道交叉. 圆圈的部分说明样品 YPS 具有明显的一维孔结构, 晶体在生长的过程中方向发生了变化, 从而形成圆圈中间断有序的孔结构, 箭头标出了晶面改变的方向. 两平行孔道中心间距约为 4.92 nm, 与由 XRD 数据计算所得的晶面间距 $d=4.85$ nm 基本一

致, 说明 YPS 样品为三维六方相的结构. YNS 样品为囊泡相的结构. 从图 2d 观察到, 孔道排列沿着箭头方向, 不同方向的孔道和孔交替出现. 在不同方向孔道交界处, 发现不连续的圆圈部分, 但未出现孔道交叉, 说明 YNS 样品具有明显的一维孔结构. 和 YPS 样品相比, YNS 样品中不连续的交界处相对较多, 说明 YNS 样品具有更明显的囊泡相结构. 主要起因于 Hofmeister 系列有关反离子与 YCS 表面活性剂胶束的结合力, 这直接强烈地影响了硅酸-表面

活性剂介孔相的生成速率. 根据 Yang 的研究^[6], $S-N^+ \sim I^-$ 介孔中间产物形成介孔结构的驱动力主要来自于带负电荷的硅酸阴离子与缔合胶束($S-N^+$)之间的静电作用力. 具有 π 电子体系 NO_3^- 离子由于能起双齿配体作用, 能同时分别与硅酸阴离子和缔合胶束($S-N^+$)之间形成氢键, 因此能形成非常长的胶束. 这增强了硅酸阴离子与缔合胶束($S-N^+$)之间的作用力, 导致“层状”硅酸-表面活性剂介孔相转变为囊泡形介孔结构^[7].

由于 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 具有不同的结构, 在 PO_4^{3-} 离子中, 中心 P 原子采取 sp^3 杂化, 与 3 个羟基氧原子形成 σ 键, 与非羟基氧则提供电子对形成 σ 配键, 氧原子再反馈其 2p 电子对形成 d-p π 电子对结构(其中, p, d 分别表示 p 电子亚层轨道和 d 电子亚层轨道). 图 2c 中 YPS 样品以六方相的网状结构整齐地排列, 证明了具有三维结构的多齿配体 PO_4^{3-} 离子容易通过 d-p π 电子对结构分别与硅酸阴离子与缔合胶束($S-N^+$)形成氢键, 由于三维结构的 PO_4^{3-} 离子能够在一定程度上起到了结构导向作用, 促进了整齐排列的“层状”六方相胶束的形成. 这增强了硅酸阴离子与缔合胶束($S-N^+$)之间的作用力, 导致“层状”硅酸-表面活性剂介孔相转变为三维六方相介孔结构.

2.3 介孔 SiO_2 的表面积和孔径分布

YPS-550 和 YNS-550 的氮气吸附曲线均呈现 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)分类中的 IV 型吸附等温线的特征, 是典型的介孔材料吸附曲线,

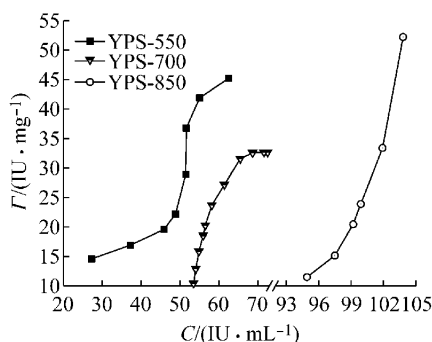
其滞后环均属于 H1 类, 迟滞环直立趋于平行, 它多由均匀大小且形状规则的孔造成, 说明合成的 YPS-550 和 YNS-550 具有大小均一且形状规则的孔道结构.

YPS 在 550℃、700℃、850℃ 时表面积分别为 628、82 和 13 $m^2 \cdot g^{-1}$, 孔体积分别为 0.67、0.30 和 0.0436 $m^3 \cdot g^{-1}$; 孔径分别为 3.57、12.97 和 17.30 nm. 样品 YNS 在 550℃、700℃、850℃ 时的表面积分别为 266、300 和 102 $m^2 \cdot g^{-1}$, 孔体积分别为 0.29、0.29 和 0.21 $m^3 \cdot g^{-1}$, 说明焙烧温度为 700℃ 时, YNS 仍保持囊泡结构. 但随着焙烧温度的升高, YNS 孔径先出现收缩, 从 4.04 nm 降低至 3.09 nm; 当焙烧温度为 850℃ 时, 由于介孔孔道塌陷, 其碎片又堆积成不均匀的狭缝状多级孔, 使 YNS-850 的最可几孔径变为 7.08、20.89、80.33 nm.

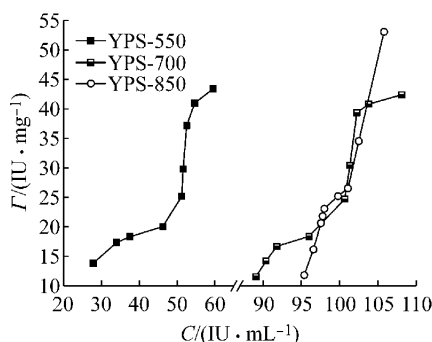
2.4 介孔 SiO_2 对酶的吸附等温线分析

通过利用马尔文 Nano-ZS90 型的微电泳仪测定, YPS-550、YPS-700、YPS-850 和 YNS-550、YNS-700、YNS-850 样品的等电点(IEP)值分别为 3.67、3.79、3.73 和 4.08、4.15、3.08. 而本实验中使用的漆酶是从白腐真菌中发酵的一种红褐色纤维素酶, IEP 值在 3~6 的范围内^[8].

在不同漆酶浓度 C 下, 分别以不同温度焙烧的 YPS 样品和 YNS 样品吸附漆酶的量 Γ , 对 C 作图, 得出各样品对漆酶的吸附等温线及饱和吸附量 Γ_∞ (图 3).



a $\Gamma_{\infty, YPS-550} = 70 \text{ IU} \cdot \text{mg}^{-1}$, $\Gamma_{\infty, YPS-700} = 35 \text{ IU} \cdot \text{mg}^{-1}$,
 $\Gamma_{\infty, YPS-850} = 50 \text{ IU} \cdot \text{mg}^{-1}$



b $\Gamma_{\infty, YNS-550} = 45 \text{ IU} \cdot \text{mg}^{-1}$, $\Gamma_{\infty, YNS-700} = 45 \text{ IU} \cdot \text{mg}^{-1}$,
 $\Gamma_{\infty, YNS-850} = 50 \text{ IU} \cdot \text{mg}^{-1}$

图3 样品 YPS 和 YNS 对酶的吸附曲线

Fig.3 The enzyme adsorption curve of the sample YPS and YNS

如图 3a 所示, YPS-550 样品与 YNS-550 类似, 对漆酶的吸附等温线呈 S 型, 吸附曲线在漆酶浓度为 27.20~45.85 $\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围时, 呈平缓趋势, YPS-550 和 YNS-550 对漆酶的吸附量随浓度变化

不大; 整个吸附曲线前半段未有向上凸的现象, 但当漆酶浓度约为 45.85 $\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, YPS-550 和 YNS-550 的吸附曲线陡然上升, 后趋于平缓出现吸附饱和现象, 但是从图中可以看出上升过程中 YNS-

550 突跃的程度高于 YPS-550,这是由于 YPS-550 等电点较小(为 3.67),与漆酶分子排斥力较大造成的。另外,YPS-550 样品的孔径为 3.57 nm,与漆酶的分子直径(4 nm)^[8]匹配性低也是一重要原因。但 YPS-550 样品具有较大的表面积和孔体积,因而 YPS-550 样品可利用其孔的外表面吸附固定酶,对漆酶有较大的饱和吸附量($\Gamma_{\infty, \text{YPS-550}} = 70 \text{ IU} \cdot \text{mg}^{-1}$)。当漆酶浓度分别在 62.60 和 54.70 $\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,两者对漆酶吸附量均达到饱和状态,故 YPS-550 和 YNS-550 对漆酶的吸附曲线均属于 IV 类吸附等温线。

如图 3a 所示,YPS-700 样品对漆酶的吸附等温线呈 L 型,属于 I 类吸附等温线。YPS 样品经过 700℃高温焙烧后,尽管最可几孔径增加至 12.97 nm,但比表面积急剧降低,孔体积也相对降低;导致 YPS-700 样品对漆酶的吸附量随漆酶浓度增加,呈现吸附饱和状态。YNS-700 样品仍保持原有的囊泡结构,故对漆酶的吸附曲线依然属于 IV 类吸附等温线;当漆酶平衡浓度达到 92.86 $\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,漆酶在 YNS-700 表面的吸附达到饱和和单分子层吸附;说明达到饱和和单分子层吸附的漆酶浓度向浓度高的方向移动,表明 YNS-700 样品对漆酶的吸附能力明显减弱,主要归因于 YNS-700 样品孔径降低和表面羟基减少。

YPS-850 样品对漆酶的吸附曲线呈向下凹的趋势,属于 III 类吸附等温线(图 3a)。曲线向下凹,表明 YPS-850 对漆酶的吸附作用比较弱。YPS 样品经过 850℃高温焙烧后,最可几孔径变为 17.30 nm,远大于漆酶的分子直径。由于漆酶分子间的氢键作用,使被吸附的漆酶在 YPS-850 大孔中发生凝聚,发生吸附不饱和现象。YNS-850 对漆酶的吸附曲线呈现反 S 型(图 3b),故其吸附等温线属于 II 类。当漆酶浓度

达到 97.96 $\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,漆酶在 YNS-850 表面的吸附达到饱和和单分子层吸附;而当漆酶平衡浓度继续增加至 105.87 $\text{IU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,呈现吸附不饱和现象。主要原因是漆酶的直径(4 nm),而 YNS-850 呈现多级孔结构,不仅具有介孔孔径(7.08 nm),而且具有大孔孔径(80.33 nm),远大于漆酶的分子直径,故当漆酶平衡浓度较大时,漆酶分子在 YNS-850 大孔内发生凝聚。

2.5 漆酶的吸附动力学

YPS-550 和 YNS-550 对漆酶的吸附动力学可以采用准一级和准二级动力学方程处理,准一级方程表述为: $\log(A_0 - A) = k_1 t + h_1$,准二级方程表述为: $t/A = k_2 t + h_2$ 式中, A_0 为初始时漆酶酶活, IU; A 为 t 时刻时的酶活, IU; k_1 和 h_1 均为准一级方程的吸附常数,单位分别为 $h \cdot \text{IU}^{-1}$, IU^{-1} ; k_2 和 h_2 为准二级方程的吸附常数,单位分别为 IU^{-1} , $h \cdot \text{IU}^{-1}$ 。YPS 和 YNS 通过 $\log(A_0 - A)$ 对时间 t 作图, t/A 对时间 t 作图,进行线性拟合均呈现线性关系,得出 YPS 和 YNS 的相关系数 R_1^2 分别为 0.949 1 和 0.916 5,相关系数 R_2^2 分别为 0.950 8 和 0.761 2,用 YPS 作为载体进行漆酶吸附的相关系数 $R_1^2 < R_2^2$,但是用 YPS 作为载体进行漆酶吸附的相关系数 $R_1^2 > R_2^2$,说明 YPS 对漆酶的吸附属于二级反应,而 YNS 对漆酶的吸附属于一级反应。

2.6 漆酶在介孔 SiO₂ 表面的吸附等温方程

在漆酶的吸附等温线中,以平衡漆酶吸附量 Γ_e 的 $\log \Gamma_e$ 对漆酶平衡浓度 C_e 的 $\log C_e$ 作图,得出漆酶在介孔 SiO₂ 表面吸附等温方程符合 Freundlich 吸附等温式^[9]: $\log \Gamma_e = (1/n) \log C_e + \log K_F$,其中 K_F 为平衡吸附常数; $1/n$ 用来指示吸附等温线的线性程度。不同温度焙烧的 YPS 样品和 YNS 样品吸附等温方程列于表 1。

表 1 样品 YPS 和 YNS 的吸附常数和吸附等温线方程

Tab.1 Adsorption constants and adsorption isotherm equations of YPS and YNS

焙烧温度/℃	YPS			YNS		
	1/n	log K _F	R ²	1/n	log K _F	R ²
550	15.15	-25.48	0.999 2	9.17	-18.31	0.998 3
700	19.61	-38.72	0.998 3	1	-1.75	0.901 8
850	30.30	-60.61	0.999 8	35.71	-71.43	0.999 7

$1/n$ 的大小表示介孔材料的吸附能力的强弱, $1/n$ 的值越大,其吸附能力越强,反之则越弱, YPS 吸附等温线方程的 $1/n$ 值随着温度的升高而增加,说明 YPS 的吸附能力随着温度的升高而增强,而 YNS 吸附等温线方程的 $1/n$ 值随着温度的升高呈现先降

低后升高的趋势,说明 YNS 的吸附能力随着温度的升高先降低后升高。

2.7 吸附酶活与自由酶活

图 4 是漆酶溶液吸附前后的比酶活随时间变化的曲线,自由酶和吸附酶的活性随着保存时间的增

加均呈降低趋势,但吸附酶活性相较自由酶活性降低速率慢,最终吸附酶活性达到自由酶活性的 2 倍.由此可知,在室温环境中,自由酶和吸附酶的活性都会随着时间的增长而降低,但相较于自由酶,吸附固定酶具有更高的稳定性.这也证明对于酶稳定性差,易变性和失活的缺点,通过固定酶可以有效地得以解决.

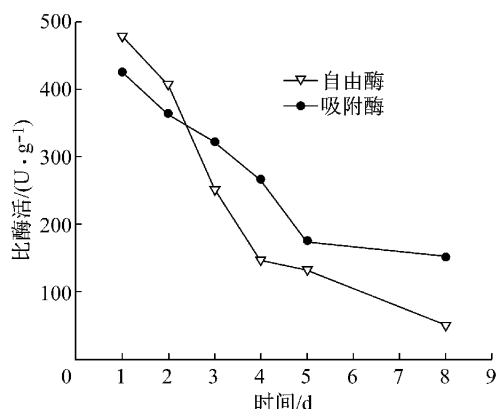


图 4 漆酶吸附前后比酶活随时间变化曲线

Fig.4 Laccase activity curve versus the reaction time

3 结论

以椰油基甘油酸钠为模板,通过不同反离子 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 的结构配位作用,分别制备了三维六方相和囊泡相结构的介孔 SiO_2 (YPS 和 YNS). 两者随温度升高,结构呈现不同的变化. 具有囊泡相结构的 YNS 样品相比三维六方相结构的 YPS 较为稳定:当焙烧温度从 550°C 增加至 700°C 时, YNS 原结构仍保持不变,而 YPS 结构发生改变,故两者对漆酶的吸附等温线呈不同的变化. YPS-550 和 YNS-550 对漆酶的吸附等温线均属于 IV 类,焙烧温度为 700°C 时, YNS-700 样品保持了原有的囊泡结构,因

而其吸附等温线仍属于 IV 类;而 YPS-700 则转变为 I 类. 两者吸附酶曲线符合 Freundlich 吸附等温方程, YPS 对漆酶的吸附属于二级反应,而 YNS 对漆酶的吸附属于一级反应.

参考文献:

- [1] 张剑波,杨宇翔,田美娟,等. 蠕虫状孔道介孔 SiO_2 的合成及其固定化漆酶的活性[J]. 化学学报, 2013, 71: 602.
ZHANG Jianbo, YANG Yuxiang, TIAN Meijuan, *et al.* Synthesis of worm-like mesoporous silica and enzymatic activity of the immobilized laccase[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2013, 71: 602.
- [2] Kisler J M, Stevens G W, Geoffrey W, *et al.* Separation of biological molecules using mesoporous molecular sieves[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44-45: 769.
- [3] Takahashi H, Li B, Sasaki T, *et al.* Catalytic activity in organic solvents and stability of immobilized enzymes depend on the pore size and surface characteristics of mesoporous silica[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(11): 3301.
- [4] Hubert D H W, Jung M, Frederik P M, *et al.* Vesicle-directed growth of silica[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(17): 128.
- [5] ZHOU Guowei, CHEN Yijian, YANG Shihe. Comparative studies on catalytic properties of immobilized *Candida rugosa* lipase in ordered mesoporous rod-like silica and vesicle-like silica[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 119(1): 223.
- [6] YANG Yuxiang, HUANG Zhen, DENG Wenjing, *et al.* Synthesis of mesoporous silica templated by sodium N-dodecyl glycine[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 116 (1-3): 267.
- [7] SHAO Jiaogao, DENG Wenjing, YANG Yuxiang, *et al.* Adsorption of laccase onto mesoporous silica prepared with inorganic counterions[J]. *Adsorption Science and Technology*, 2009, 27(2): 147.
- [8] Zimmerman A R, Goynes K W, Chorover J, *et al.* Mineral mesopore effects on nitrogenous organic matter adsorption[J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(11-12): 335.
- [9] YANG Yuxiang, ZHANG Jianbo, Yang Weimin, *et al.* Adsorption properties for urokinase on local diatomite surface[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 206(22-28): 20.