

研究报告

DO1 细菌吸附还原金离子特性的谱学表征*

傅锦坤 傅金印 严兴国 于新生 胡荣宗

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 在用细菌还原法制备高分散度负载型金催化剂的研究中, 经自然界广泛筛选获得了对 Au^{3+} 具有强吸附和还原能力的 DO1 细菌, 该菌易培养有应用价值。本文对这细菌吸附、还原 Au^{3+} 的特性, 采用红外、光电子能谱、透射电镜等实验方法进行较系统、深入的谱学表征, 获得了良好的实验结果; 将这些表征结果与 DO1 还原法所制得 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化性能相联系并讨论。

关键词 细菌, 金, 谱学表征

近代催化研究中, 催化剂制备技术涉及到无机、有机、化工、材料等科学领域。负载型金催化剂和其他贵金属负载型催化剂一样, 金的分散度与催化性能密切相关, 当金的微粒小于 4nm 时, 对 CO 的催化氧化活性骤然升高^{[1][2]}。如何制备高分散度的金催化剂, 降低金负载量、节省金原料、避免或减少制备金催化剂中高温处理的污染问题, 这是许多研究者所关注的课题。一些微生物具有生物吸附金, 即微生物聚金特性; 并能将金化合物中的 Au^{3+} 还原为 Au^0 。本文借助上述生物湿法冶金原理, 首次用细菌还原法制备高分散度催化剂。对自选获得的 DO1 细菌 (以下简称 DO1) 吸附、还原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 载体上 Au^{3+} 的特性, 用多种实验方法进行谱学表征, 为这一制备金催化剂的新方法提供科学和理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

SCR20BC 日立高速冷冻离心机 (20000rpm)。美国 Baird PS-4 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪。740SX 型付里哀变换红外光谱仪。ESCALRB MKI 光电子能谱仪。TEM 100CXII 型透射电镜。8511A 型微电极恒电位仪。

用 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A·R) 配制成 Au^{3+} 试液, Au^{3+} 浓度为 $23\mu\text{g}/\text{mL}$ 。实验用水均为去离子水。DO1 细菌 (系革兰氏阳性, 下简称 DO1) 由厦门大学生物系从生态环境中筛选、培养, 并制备大量种子液。无水乙醇为分析纯。 Fe_2O_3 载体为自制品。菌种培养基: 牛肉膏 3g, 蛋白胨 (日本产) 10g, NaCl (A·R·) 5g, 蒸馏水 1000mL, pH7.4。

* 本课题为国家自然科学基金和固体表面物理化学国家重点实验室资助项目

1.2 DO1 种子液培养

用常规微生物培养方法, 制备大量 DO1 种子液, 作为吸附、还原剂。

2 结果与讨论

2.1 DO1 等各种细菌对 Au^{3+} 吸附能力的比较

在 pH4.5, 28°C 下, 三角烧瓶中加入菌种培养基 88mL, DO1 种子液 2mL, 金溶液 10mL (Au^{3+} 总量 230 μ g) 培养 7 天。将培养物用 SCR20BC 日立高速冷冻离心机离心 (40000 \times g, 20min) 分离、沉淀物用水洗涤 3 次。离心上清液和洗涤液混合, 混合液用上述光谱仪测定 Au^{3+} 残存浓度, 由吸附前后 Au^{3+} 浓度变化, 计算 DO1 对 Au^{3+} 的吸附率。在相同条件下用枯草杆菌、味精菌进行对比实验, 结果发现, DO1 吸附 Au^{3+} 的能力相对较强, 吸附率为 21.2%, 枯草杆菌为 9.1%, 味精菌为 4.4%。据文献^[3]报导, 枯草杆菌是吸附金化合物能力较强的一种, 而我们所筛选的 DO1 吸附 Au^{3+} 的能力是枯草杆菌的 2 倍多。同时, 这种细菌易培养, 因而具有良好的应用前景。

2.2 DO1 细菌阳极极化电位的测定

在上述 DO1 生物吸附 Au^{3+} 的实验基础上, 为了进一步探索它是否有还原特性, 在磷酸盐缓冲溶液 (pH4.5) 中, 用 DO1 制备碳糊电极, 进行伏安曲线的测定, 结果 (图 1) 表明, 该细菌的阳极极化电位为 0.25V (vs. SCE)。这说明 DO1 有较强的还原特性。

2.3 负载型金催化剂前驱体 $Au^{3+}/\alpha-Fe_2O_3$ 的制备

DO1 的生物吸附、化学还原特性已由实验证实。我们首次将 DO1 的这些特性应用于制备负载型高分散度金催化剂中。第一步制备金催化剂的前驱体 Au^{3+}/Fe_2O_3 , 制备过程如下: $\alpha-Fe_2O_3$ 用计量的氯金酸水溶液等容浸渍 [按 Au 2% (质量百分数) 负载量配制所需浸渍溶液的浓度和体积量], 经灭菌处理后, 加入 2mL DO1 种子液, 在 28°C、pH4.5~5、无培养基条件下进行还原, 用 XPS 跟踪 Au^{3+} 还原程度, 直至 Au^{3+} 完全还原为 Au^0 , 制成 $Au^0/\alpha-Fe_2O_3$ 催化剂。

2.4 DO1 对前驱体 $Au^{3+}/\alpha-Fe_2O_3$ 上 Au^{3+} 吸附、还原的 IR 检测

在 2.3 所述条件下, 用 740 SX 型付里叶变换红外光谱仪检测 DO1 吸附、还原 $Au^{3+}/\alpha-Fe_2O_3$ 上 Au^{3+} 的作用过程, 发现 (图 2): 当前驱体上刚加入 DO1 时, 所得的 IR 谱和纯 DO1 的 IR 谱相一致, DO1 中 1640 cm^{-1} 为氨基酸中 COO^- 的特征峰, 而这谱峰宽度较大, 可能是 DO1 细胞壁所含多种氨基酸的组合峰; 在 1720 cm^{-1} 处出现肩峰, 是羧酸盐中 C=O 官能团的特征峰, 这可能是多种氨基酸本身形成内盐, 所表现出来的 C=O 特征峰。这和^[4]所报导的相类似。该报导说明: 藻类及其他微生物聚积金属离子的一个重要机理是生物吸附, 细胞表面存在胺、酰胺、羟基、羧基等各种官能团。溶液中的金属离子和这些化学官能团发生络合作

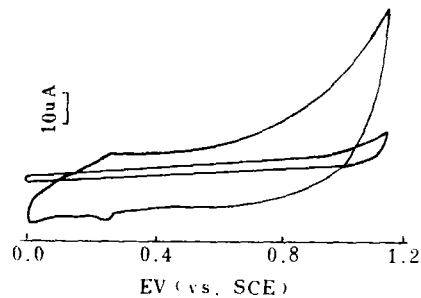


图 1 DO1 细菌修饰的碳糊电极在 $AuCl_3$ 溶液中的阴极溶出伏安曲线
 $AuCl_3$ 溶液浓度: 84.70 μ g (Au^{3+}) /mL,
 溶液 pH: 4.5

用, 进而将 Au^{3+} 还原为 Au^0 。

对比于用 DO1 还原起始状态的 IR 谱 (a), 随着 DO1 还原时间的延长, 1720cm^{-1} 、 1640cm^{-1} 特征峰逐渐减少, 1640cm^{-1} 减少更为显著。这可能是金属离子和氨基酸中 COO^- 作用转化成羧酸盐的缘故。至于 Au^{3+} 被 DO1 吸附、还原的作用机制有待进一步探讨。

2.5 DO1 对 Fe_2O_3 上 Au^{3+} 的还原程度的 XPS 表征

如同 2.4 条件, 随着 DO1 还原时间的延长, 用 ESCALRB MKI 光电子能谱仪跟踪检测 $\text{Au}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上 Au^{3+} 的还原程度 (图 3)。从 Au^{3+} (4f) 和 Au^0 (4f) 电子结合能特征峰面积的相对比例检测出 Au^{3+} 的还原度。图 3 为 100%, Au^0 (4f) 的光电子能谱图。 Au^{3+} 的还原度由 30% (2d) 到 65% (4d) 直至 100% [10d, Au^{3+} (4f) 特征峰完全消失]。这结果进一步说明, DO1 不但和 Au^{3+} 发生吸附作用, 而且 Au^{3+} 能被 DO1 还原成 Au^0 。这类同^[4]所报导: 四氯金(III)酸酯和小球藻菌相互作用, Au^{3+} 快速被还原成 Au^{1+} , 继而缓慢地被还原为 Au^0 。用 XPS 也检测到, DO1 对于 $\text{Rh}^{3+}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Pt}^{4+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等体系上的贵金属离子也分别有不同程度的还原。

2.6 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上 Au^0 微粒形貌和分布的 TEM 观测

所制的 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用无水乙醇清洗其表面吸附的 DO1 残留体, 80°C 下真空干燥 4h, 在空气气氛中, 从室温逐渐升温至 400°C , 并在 400°C 下保持 1h。用透射电镜观测灼烧处理前后的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面 Au^0 微粒分布形貌和粒径大小。结果表明, 经 400°C 空气高温处理前后的 Au^0 微粒平均粒径 (5nm) 和分布基本不变。以上说明在室温下, DO1 原位还原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上的 Au^{3+} 为 Au^0 , 制得的金催化剂, 不但基本上避免了因高温处理引起金微粒的迁移、重结晶而降低分散度, 而且热稳定性好。

2.7 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂催化氧化 CO 反应

在 25、50 C, 气体组成 (CO : 2.5%、 O_2 : 9.5%、 N_2 : 88%), 空速: 500h^{-1} 的条件下,

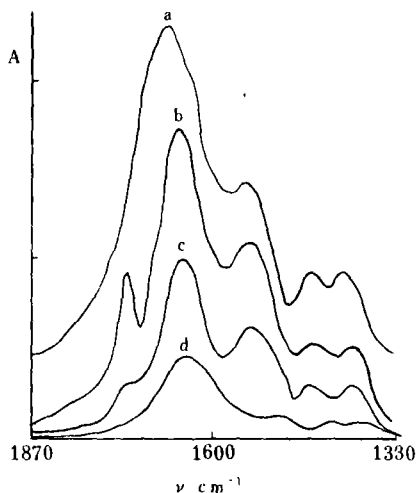


图 2 DO1 细菌还原 $\text{Au}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的红外光谱图

累计还原时间 (天), a, 1; b, 4; c, 7; d, 10, (2 天换一批 DO1 细菌)

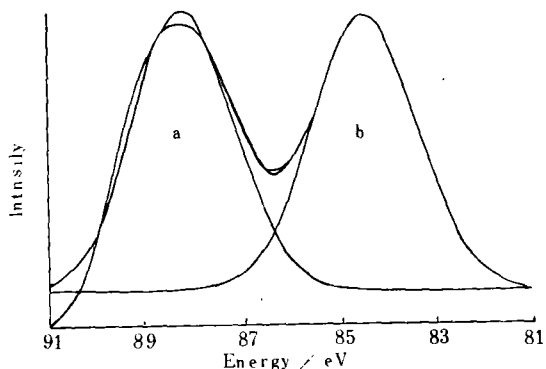


图 3 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光电子能谱图

a: Au^{3+} (4f, 7/2) + Au^0 (4f, 5/2)
b: Au^0 (4f, 7/2)

用上述方法制备的 Au/Fe₂O₃ 催化剂催化 CO+O₂→CO₂ 反应, CO 100% 转化, 而且稳定时间为 75h。未经 400℃ 空气处理的 Au⁰/α-Fe₂O₃ 前驱体对上述反应没有催化活性。这说明只有经高温空气活化处理后, 金微粒和 α-Fe₂O₃ 之间发生强相互作用, Au/α-Fe₂O₃ 才具有催化活性, 这和文献 [5] 报导的相类似。

本文通过对 DO1 吸附、还原 Au³⁺ 离子特性的谱学表征, 明确说明可用 DO1 完全还原 α-Fe₂O₃ 上的 Au³⁺ 为 Au⁰, 而且在载体上定位还原制备出分散度高、热稳定性好的 Au⁰/α-Fe₂O₃ 催化剂; 免除或减少常规浸渍法制备金催化剂时高温分散、还原金化合物引起的污染问题; 并克服共沉淀法中, 金颗粒包络在载体内的缺点, 可降低金负载量、节省金原料。更深入研究, 正在进行中。

参 考 文 献

- [1] Yuan Youzhu, Kozlova A P, et al. J. Catal., 1997; 170: 191-199
- [2] Hao Zhenping, An Lidun, et al. Chinese Chemical letters, 1995; 6 (5): 447-448
- [3] Gree A R et al, Scienc and Technology Letters, Kew Sarey, UK, 1988: 427-451
- [4] Greene B, Hosea M, et al. Environ. Sci. Technol., 1986; 20: 627-632
- [5] Haruta M, Tsubota S, et al., J. Catal., 1993; 144: 175-192

Spectral Characterization of the Adsorption and Reduction for Au³⁺ by Strain DO1

Fu Jinkun Fu Jinyin Yan Xinguo
Yu Xinsheng Hu Rongzong

(State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf., Dept. of Chem.,
Xiamen Univ. Xiamen 361005)

Abstract In the study of preparing supported gold catalysts with high dispersion by microbial reduction method, strain DO1 was selected as the adsorber and reducer. The adsorption and reduction of Au³⁺ by strain DO1 was examined by IR, XPS, TEM techniques. The results indicate that DO1 has a strong ability of adsorbing and reducing Au³⁺ and can be used to prepare the highly dispersive Au/α-Fe₂O₃ catalyst.

Keywords bacteria, gold, spectral characterization