

[通 讯]

微生物还原法制备负载型高分散度金催化剂*

傅锦坤 刘月英¹ 胡荣宗 曾金龙 许翩翩 林种玉 姚炳新¹ 翁绳周¹(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, ¹ 厦门大学生物学系, 厦门 361005)

关键词: 细菌还原金, 金催化剂, CO 氧化

负载型金属催化剂的金属分散度与催化性能密切相关. 高分散度负载型金催化剂, 当金的粒径小于 4nm 时, 对 CO 的催化氧化活性骤然升高^[1]. 目前大部分仍采用沉淀法制备负载型金催化剂. Yuan 等^[2] 用三苯基膦沉淀法制备的 Au/Fe(OH)₃ 催化剂, 载体上金的平均粒径为 2.9 nm. 在 -73 ~ 0 °C 的低温下, 对 CO 的氧化呈现出很高的催化活性. Hao 等^[3] 用共沉淀的方法制得 Au/ α -Fe₂O₃ 催化剂, 在 -22 °C 下可使空气中所含 1% CO 完全转化为 CO₂, 而且保持 3000 min 不失活. Haruta 等^[4] 也用共沉淀法制备了对 CO 氧化具有低温活性、稳定性好的 Au/ α -Fe₂O₃ 催化剂. 可见, 欲制备性能优良的负载型高分散度金催化剂, 选择合适的活性组分原料、载体、制备方法和处理条件等均至关重要.

应用微生物吸附和还原金化合物的基础研究始于 80 年代^[5,6], 这些研究只涉及从污、废水中回收低含量的金等贵金属, 属于细菌浸矿研究范畴.

借鉴生物冶金法回收金的原理, 我们研究了用微生物还原法制备负载型金催化剂. 经大量研究, 筛选出对 Au³⁺ 具有强还原能力、易培养的一种细菌(革兰氏阳性). 在 28 °C、pH=4.5 条件下, 用它原位还原预先浸渍在 α -Fe₂O₃ 载体上的 Au³⁺ 为 Au⁰, Au⁰ 微粒的平均粒径为 5 nm, 制得负载型高分散度 Au/ α -Fe₂O₃ 催化剂. 该催化剂对于一氧化碳氧化显示良好的催化活性.

至今尚未见到利用细菌还原法制备负载型金催化剂的有关报导.

1 实验部分

催化剂制备: 将计量的氯金酸水溶液等容浸渍于 α -Fe₂O₃ 上, 80 °C 下真空干燥 4h, 所得 Au³⁺/ α -Fe₂O₃ [Au 2%(质量分数), 下同], 经灭菌处理后加入还原细菌, 在 28 °C、pH=4.5、无培养基条件下进行还原, 定时用 XPS 方法跟踪检测 Au³⁺ 的还原程度, 至 Au³⁺ 完全被还原为 Au⁰ 为止. 用无水乙醇清洗 Au⁰/ α -Fe₂O₃ 表面的细菌残留体, 80 °C 下真空干燥 4h. 在经硅胶干燥的空气流中, 从室温逐渐升温至 400 °C, 并在 400 °C 下保持 1 h. 透射电镜测试灼烧处理前后的 Au/ α -Fe₂O₃ 表面 Au⁰ 微粒分布形貌和粒径大小. 制得的 Au⁰/ α -Fe₂O₃ 催化剂用于 CO 催化氧化反应.

试剂及材料: 氯金酸、无水乙醇均为分析纯, 实验用水均为去离子水, α -Fe₂O₃ 系自制载体.

1998-05-27 收到初稿, 1998-07-02 收到修改稿. 联系人: 傅锦坤. * 国家自然科学基金及固体表面物理化学国家重点实验室基金资助项目

菌种: 经广泛筛选, 获得了一种对 Au^{3+} 具有强还原能力、易培养并有应用价值的细菌。大量培养该细菌, 用它作为制备催化剂的还原剂。

仪器及使用: 用美国 Baird PS-4 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪分析溶液中 Au^{3+} 浓度。ESCALRB MKI 光电子能谱仪, 740 SX 型付里叶变换红外光谱仪, TEM 100 CXII 型透射电子显微镜等用于对催化剂进行谱学表征。气相色谱法(热导、碳分子筛柱)分析 O_2 、 CO 气体组成。

2 结果与讨论

用该细菌制备碳糊电极, 在 $\text{pH}=4.5$ 、室温下, 进行伏安曲线的测定, 结果表明, 该细菌的阳极氧化电位为 0.30 V (*vs* SCE), 说明该细菌具有强还原 Au^{3+} 的能力。这和用光电子能谱检测 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Au^{3+} 100% 被还原) 的结果相一致。而且, 该细菌对于 $\text{Rh}^{3+}/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ag}^+/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等体系上的贵金属离子也有不同程度的还原。

透射电子显微镜测定了经 400°C 灼烧前后的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的外观形貌、微粒分布及颗粒直径。二者基本相同。经 400°C 灼烧后催化剂样品的 TEM 照片(图 1) 显示了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上 Au^0 微粒分布较均匀, 其平均粒径为 5 nm 。可见, 利用细菌还原法在温和条件下, 可制备出高分散度的 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂; 灼烧后的 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上, 金微粒分布和粒径与 400°C 灼烧前的基本相同, 说明了 Au^0 微粒分散度高、稳定性好。其中主要原因可能类同于 [7,8] 所报导的微生物, 其代谢产物中的大量氨基酸和金发生络合作用, 进而将 Au^{3+} 还原为 Au^+ 或 Au^0 。我们通过 IR 谱检测发现, 还原菌表面有 1663 cm^{-1} 宽大的特征峰, 可能是多种氨基酸中 COO^- 官能团 IR 谱的重叠峰; 说明该菌体表面也可能存在多种氨基酸等化合物, 这些氨基酸将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上的 Au^{3+} 原位还原为 Au^0 , 形成高分散度的催化剂前驱体。至于该细菌还原 Au^{3+} 的机制, 有待深入研究。

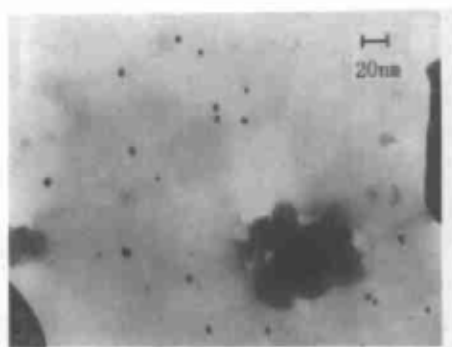


图 1 经 400°C 灼烧的 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的电镜照片

Fig.1 The TEM picture of the $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst calcined at 400°C

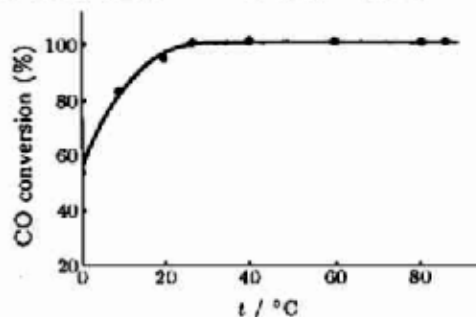


图 2 反应温度对 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO 氧化活性的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature on the $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst performance for CO oxidation

Au 2% (mass fraction), GHSV $500 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$

一氧化碳催化氧化反应在玻璃固定床反应管中进行。图 2 表明, 用 $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂 (Au 2%) 0.5 g , 在 $25 \sim 85^\circ\text{C}$ 、 GHSV $500 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 、反应气体组成为 1.5% CO (体积分数)(用空气平衡)的条件下, CO 转化率达到 100%。短期稳定性考察表明, 在 25°C 下, CO 氧化转化率 100% 的稳定期为 75 h。本文通过对比试验, 在其他条件相同下, 用常规浸渍法制备的 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 对

CO 的催化氧化, CO 转化率只有 20%.

通常用浸渍法制备负载型金催化剂时, 难制备高分散度 Au 微粒^[1]. 浸渍法制备负载型金催化剂, 往往由于高温分解和还原, 引起载体表面金颗粒的迁移和聚集, 降低了金的分散度. 本文细菌还原法的重要特点是, 不仅在常温下, 用该细菌将载体上的 Au³⁺ 原位还原为 Au⁰. 还原度可达 100%, Au⁰ 微粒平均粒径为 5nm, 而且经 400 °C 高温处理, 仍不会改变 Au 在载体表面的分散状态. 这不但克服了上述常规浸渍法的缺点, 而且在载体表面获得了高分散度的 Au 微粒. 细菌还原法也兼有能用浸渍法制备高分散度金催化剂的特点. 关于降低金负载量、进一步提高金分散度的研究正在进行中.

致谢: 蔡启瑞教授、王仲权教授指导和帮助, 厦门大学能谱、电镜、等离子发射光谱、离心机等实验室的支持和帮助. 谨此表示衷心感谢.

参 考 文 献

- 1 Hao Zhengping (郝郑平), An Lidun (安立敦), Wng Hongli(王弘立). *Fenzi Cuihua*(分子催化), 1996, 10(3): 235
- 2 Yuan Youzhu, Kozlova A P, Asakura K, et al. *J. Catal.*, 1997, 170:191
- 3 Hao Zhengping, An Lidun, Wang Hongli. *Chinese Chemical Letters*, 1995, 6(5): 447
- 4 Haruta M, Tsubotas, Kobayashi T, et al. *J. Catal.*, 1993, 144:175
- 5 Daruall D W, Greene B, Henzl M T, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20:206
- 6 Brierley J A, Vance D B. *Bi hydrometallurgy Proc. Int. Symp.*, 1987, Warwick(England). Edited by Norris P R and Kelly D P), Science and Technology Letters, Kew(England). 1988, p.447
- 7 Xiang Lan (向 兰), Ke Jajun (何家骏). *Huagong Yejin*(化工冶金), 1990, 11(3): 276
- 8 Greene B, Hosca M, Mcpherson R, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20:627

Preparation of Highly Dispersive Supported Gold Catalyst by Microbial Reduction Method*

Fu Jinkun Liu Yueying¹ Hu Rongzong Zegu Jinlong Xu Pianpian Lin Zhongyu Yao Bingxin¹ Weng Shengzhou¹

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface.

¹Department of Biology, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract After widely screening, a kind of bacteria was obtained, which is easy to culture and has strong ability of reducing Au³⁺ to Au⁰. It was used to prepare the highly dispersive Au/ α -Fe₂O₃ catalyst by in situ reducing the Au³⁺ ions impregnated on α -Fe₂O₃ supporter to Au⁰ particles, with a mean size of 5 nm, under the condition of 28 °C and pH 4.5. The reductive degree of Au³⁺ was up to 100 %. This catalyst showed good catalytic property for the oxidation of carbon monoxide, the percent conversion of 1.5 % CO, balanced with air was up to 100 % under the condition of 25 ~ 28 °C and GHSV 500mL·h⁻¹·g⁻¹, and the percent conversion of 100 % lasted for 75 h at 25 °C.

Keywords: Reduction of Au³⁺ by bacteria, Gold catalyst, CO oxidation

Received 1998-05-27, revised 1998-07-02. Correspondent: Fu Jinkun. * The Project Supported by NSFC