

科研与开发

贵金属纳米颗粒及其催化剂的生物还原制备技术

孙道华, 李清彪, 贾立山, 何宁, 黄加乐, 王惠璇, 杨欣

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 化学生物学福建省重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用自行筛选的具有强还原能力的菌株制备得到银纳米颗粒, 所得颗粒的粒径基本在 10 nm 以下, 主要集中在 2~8 nm。将生物还原过程进一步引入催化剂制备过程, 得到负载型银催化剂和负载型钯催化剂, 并将催化剂分别应用于 1,2-丙二醇空气氧化合成丙酮醛、CO 氧化生产 CO₂ 以及蒽醌加氢反应中。

关键词: 生物还原; 纳米颗粒; 贵金属; 催化剂

中图分类号: TQ939.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)02-0032-04

Biosynthesis of noble metal nanoparticles and their application in catalysts preparation

SUN Dao-hua, LI Qing-biao, JIA Li-shan, HE Ning, HUANG Jia-le, WANG Hui-xuan, YANG Xin

(Fujian Provincial Key Laboratory for Chemical Biology, Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Silver nanoparticles is synthesized by screened microorganism presented in this paper. The size of silver nanoparticles is observed mainly between 2 - 8 nm. Silver catalyst and palladium catalyst are prepared with bioreduction imported, and then they are applied for oxidation of 1,2-propylene glycol, oxidation of carbon monoxide and anthraquinone hydrogenation, respectively.

Key words: bioreduction; nano-particle; noble metal; catalyst

近年来国内外对高分散度负载型贵金属催化剂的研究十分活跃^[1], 制备负载型贵金属催化剂可采用浸渍法、沉积-沉淀法、共沉淀法、离子交换法等方法, 目前仍以浸渍法为主^[2-8]。以上这些传统方法将金属离子还原为金属的过程中均须经高温分解处理, 在高温分解还原过程中, 存在金属盐类的浓缩、结晶、金属微粒迁移、重结晶等现象, 影响催化剂的性能。多级活化^[9-10]、超声辅助等^[11]虽可一定程度地改进活性组分与载体结合的牢固度、减小烧结倾向、改善颗粒度分布, 但由于仍无法摆脱高温处理工艺。已有不少利用生物代谢过程或生物细胞本身常温下还原制备贵金属纳米颗粒的报道^[12-19], 不仅过程条件温和、能耗低、不用外加还原剂和保护剂, 还可获得稳定性很高的金属纳米颗粒。笔者在室温条件下, 利用具有实用前景、易于培养的还原性细菌, 将预先吸附于载体表面上的贵金属离子原位还原为金属微粒, 制备得到负载型贵金属催化剂, 然后在相应的反应体系中考察其催化性能, 并与按照

传统化学浸渍法制备的催化剂相比较。

1 实验部分

1.1 菌种与菌粉制备

菌株 SH09 筛选自福建上杭紫金金矿冶炼厂总排污口土壤, 经鉴定为棒状杆菌属 (*Corynebacterium* sp.); 菌株 R08 筛选自山东平邑归来庄金矿矿土, 经鉴定为地衣芽孢杆菌属 (*Bacillus licheniformis*); 菌株 SH10 筛选自福建上杭紫金金矿冶炼厂总排污口污水, 经鉴定为气单胞菌属 (*Aeromonas* sp.)。

菌粉制备: 在 30℃, 150 r/min 下摇瓶培养 24 h。培养物经离心 (3 600 r/min) 20 min 收集菌体, 用超纯水洗涤 2~3 次, 再于 60℃ 下烘干至恒重, 冷却研磨成干菌粉, 干燥保存备用。

1.2 生物还原实验

称取一定量干菌粉于 50 mL 锥形瓶中, 加入一定体积超纯水, 于小型振荡器中振荡分散均匀, 然后加入一定体积一定浓度的 NaOH 溶液, 再次振荡分

收稿日期: 2008-11-03

基金项目: 科技部“863”计划项目 (2007AA03Z347); 福建省自然科学基金 (2008J0169) 资助项目

作者简介: 孙道华 (1975-), 女, 博士, 副教授, 主要从事工业催化方面的研究, 0592-2183088, sdaohua@xmu.edu.cn。

散均匀,最后加入一定体积的银氨(或硝酸银)溶液,控制 OH^- 和银离子的浓度,并使还原系统总体积为 25 mL,而后于一定温度,125 r/min 摇床下避光反应并适时取样分析。

1.3 贵金属纳米颗粒表征

UV300 紫外可见分光光度计(美国 Unicam 公司)进行 330 ~ 900 nm 扫描,观测银溶胶的表面等离子体共振吸收峰变化;F30 高倍透射电镜(日本 Hitachi 公司)观察颗粒形貌。

1.4 贵金属催化剂的制备

(1)化学浸渍法:以一定浓度的 AgNO_3 或 PdCl_2 溶液真空条件下等容浸渍载体,一定时间后取出经烘干、活化制备得到催化剂。

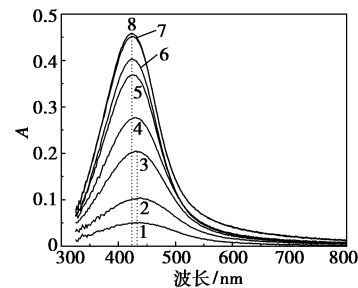
(2)生物还原法:以一定浓度的 AgNO_3 或 PdCl_2 溶液真空条件下等容浸渍载体;按一定比例加入菌粉进行混合,室温条件下进行生化还原,一定时间后取出经烘干、活化制备得到催化剂。或将生物还原得到的纳米金属粉配置成一定浓度的浸渍液,真空条件下等容浸渍载体,一定时间后同样经烘干、活化制备得到催化剂。

2 实验结果与讨论

2.1 生物还原制备银纳米颗粒

如图 1 所示,在初始银质量浓度 C_i 和菌体浓度

C_b 均为 1 g/L, $[\text{OH}^-] = 0.02 \text{ mol/L}$ 时,银颗粒特征的表面等离子体共振吸收峰强度约 5 h 后便达到稳定,银还原率达到 90% 以上,产物银溶胶放置几个月也未见沉降,说明适量 OH^- 的引入,实现了快速还原制备银纳米颗粒,而目前国外一些学者建立的生物还原体系一般至少需要几天的反应时间^[20-23]。笔者所在课题组优选出的其他菌种如气单胞菌 SH10、地衣芽孢杆菌 R08 均能得到类似的结果,只是由于各菌种组成上的差异体现于反应能力上的些许差别。



反应时间/h:1—1.0;2—1.5;3—2.0;4—2.5;5—3.0;6—4.0;
7—5.0;8—12.0

图 1 干 SH09 菌体还原 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的紫外可见光谱

2.2 银纳米颗粒的粒径及分布

对生物还原反应的影响因素进行考察发现,

(上接第 31 页)

[17] Reneker D H, Fong H. Polymeric Nanofibers [M]. Washington D C: American Chemical Society, 2005.

[18] Ki M Y, Christopher J H, Yasuko M, et al. Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62: 4751 - 4759.

[19] Wang X, Fang D, Yoon K, et al. High performance ultra-filtration composite membranes based on poly(vinyl alcohol) hydrogel coating on crosslinked nanofibrous poly(vinyl alcohol) scaffold [J]. Membrane Science, 2006, 278: 261 - 268.

[20] Imperial Chemical Industries PLC. Production of electrostatically spun products: US, 4689186 [P]. 1987 - 08 - 25.

[21] Wendorff, Joachim H, Steinhart M. Production of polymer fibres having nanoscale morphologies: US, 20040013873 [P]. 2004 - 01 - 22.

[22] Bowlin G L. Method of fusing electroprocessed matrices to a substrate: US, 20030088266 [P]. 2003 - 05 - 08.

[23] Donaldson Company Inc. Air filter assembly for filtering an air stream to remove particulate matter entrained in the stream: US, 6716274 [P]. 2004 - 04 - 06.

[24] Donaldson Company Inc. Air filtration arrangements having fluted media constructions and methods: US, 6673136 [P]. 2004 - 01 - 06.

[25] Bamford C H, Al-Lamee K G. Studies of a novel membrane for affinity separations: Functionalisation and protein coupling [J]. J Chrom, 1992,

606: 19 - 31.

[26] Dersch R, Steinhart M, Boudriot U. Nanoprocessing of polymers: Applications in medicine, sensors, catalysis, photonics [J]. Polym Adv Technol, 2005, 16: 276 - 282.

[27] Zeng Jun. Meso- and nanosealed polymer fibers and tubes [D]. Marburg: Philipps-universität Marburg, 2003.

[28] Jaeger R, Bergshoeff M M, Batlle C M I, et al. Electrospinning of ultrathin polymer fibers [J]. Macromol Symp, 1998, 127: 141.

[29] Boland E D, Wnek G E, Simpson D G, et al. J Macromol Sci, 2001, A38 (12): 1231 - 1243.

[30] Matthews J A, Wnek G E, Simpson D G, et al. Electrospinning of collagen nanofibers [J]. Biomacromolecules, 2002, 3(2): 232 - 238.

[31] Theron A, Zussman E, Yarin A L. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres [J]. Nanotechnology, 2001, 12: 384 - 390.

[32] Huang Z M, Zhang Y Z, Kotakic M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63: 2223 - 2253.

[33] Dan Li, Yuliang Wang, Younan Xia. Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays [J]. NanoLetters, 2003: 1167 - 1171.

[34] Yarin A L, Zussman E. Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers [J]. Polymer, 2004, 45: 2977 - 2980.

[35] Wu D C, Yao Y Y. Preprints of international symposium on polymer physics [C]. Dali, China, 2004: 140 - 141. ■

反应温度、 $[\text{OH}^-]$ 、菌体浓度、起始的银氨离子浓度均能影响还原的速率及反应产物的粒径及其分布。图2及图3分别给出了在优化条件下得到的反应产物银颗粒的高倍透射电镜照片及统计多张图片后的粒径分布。结果表明在适宜条件下,所得银颗粒的粒径基本在10 nm以下,主要集中在2~8 nm处。

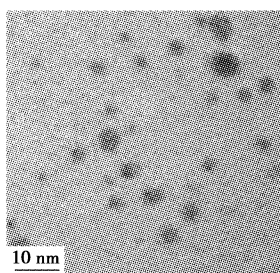


图2 SH10还原 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 得到银纳米粒子的HRTEM

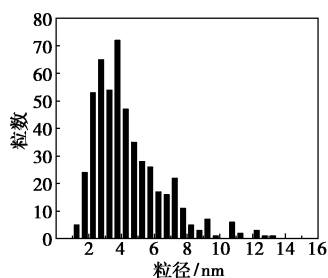


图3 银纳米粒子的粒径分布

推测引入 OH^- 之后的还原机理可能为部分 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 与 OH^- 作用形成不稳定的 AgOH ,并转化为微小的 Ag_2O ,接着部分 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 在 Ag_2O 表面被生物物质还原为 Ag^0 ,并形成银簇,起到自催化作用,银簇也进一步结晶成纳米级颗粒,由于受到生物物质分子的保护,银颗粒尺寸被限制在纳米级。生物物质高分子在该还原过程中起到了多重作用,可能包括保护形成微小 Ag_2O 、在 Ag_2O 表面还原 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、限制银晶粒长大、稳定银溶胶等。

2.3 生物还原制备贵金属催化剂

2.3.1 1,2-丙二醇空气氧化合成丙酮醛

分别按照化学浸渍法和生物还原法制备负载型银催化剂,考察2种催化剂在450~550℃对1,2-丙二醇氧化为丙酮醛和甲醛的选择性,结果见图4。反应在固定床反应器中进行,催化剂装填量为0.6 mL,1,2-丙二醇原料空速为 13.5 h^{-1} ,氧醇摩尔比为1.2,反应气相空速为 $1.8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 。

图4表明,生物还原法制备的催化剂Ag/CaP-R08生成的丙酮醛选择性比常规化学催化剂Ag/CaP

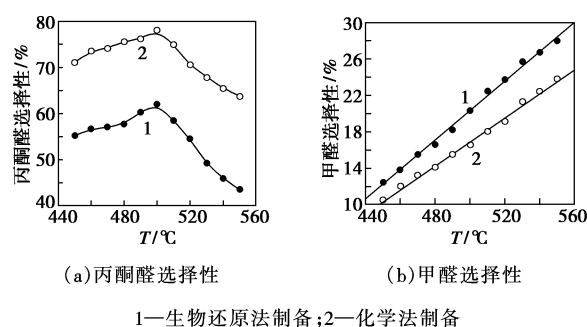


图4 银催化剂用于1,2-丙二醇合成丙酮醛的活性

高16%~20%,生成甲醛的选择性比常规催化剂Ag/CaP低2%~4%,说明生物还原法制备的催化剂Ag/CaP-R08的催化氧化选择性能比常规化学法制备的催化剂占优势。其根本原因在于菌株R08在低温下对 Ag^+ 有强的吸附和还原能力,R08细胞壁通过有机官能团和 Ag^+ 络合吸附并还原为 Ag^0 ,并以高分散度的起始状态原位“锚定”在CaP载体上,形成高分散度 Ag^0 微粒的 Ag^0/CaP 催化剂前驱体,而高分散度是影响催化剂催化选择性提高的重要原因。

2.3.2 催化氧化CO

将生物还原法和化学浸渍法制备的钯催化剂各取200 mg分别置于内径为0.5 cm的玻璃反应器中,进行CO催化氧化反应的活性评价。评价结果如表1所示,可见生物还原法制备的催化剂的催化活性较优。透射电镜(TEM)图片也显示生物还原法制备的催化剂Pd微粒的平均粒径明显小于化学浸渍法制备催化剂的Pd微粒,前者的平均粒径约为5 nm,以球形小颗粒分散在载体上;后者的平均粒径约为18 nm。

表1 钯催化剂用于CO氧化的活性

制备方法	催化剂中钯质量分数/%	CO完全氧化的最低温度/℃	活性保持时间/h
生物还原法	2.01	60	150
化学浸渍法	2.03	90	80

注:GHSV = 50 000 mL/(g·h),常压。

2.3.3 蒽醌加氢生产双氧水

蒽醌氢化氧化生产双氧水的关键步骤是蒽醌的氢化,而催化剂是氢化的核心,目前大规模的蒽醌法制双氧水均采用负载型钯催化剂。将按照微生物光还原法和单纯的光还原法制备的Pd/Al₂O₃催化剂各取0.86 g分别置于流化床反应器中,在氢气流量

为 30 mL/min、60℃ 条件下,进行蒽醌加氢制备生产双氧水的反应。分别测量在不同钯负载量条件下 2 种方法所得催化剂的氢化效率,具体结果如表 2 所示。可见微生物还原法制备的催化剂性能普遍优于普通的光还原法所得催化剂。工业上蒽醌加氢所用钯催化剂的负载量为 0.10% ~ 0.15% (质量分数),因此折算单位质量的钯的氢化效率在低负载量时氢化效率提高更多。

表 2 钯催化剂用于蒽醌加氢的活性

Pd/Al ₂ O ₃ 负载量 (质量分数)/%	氢化效率/g·L ⁻¹	
	微生物光还原法	光还原法
0.02	5.0	2.5
0.04	5.5	2.8
0.05	5.4	3.2
0.06	6.5	3.4
0.07	7.4	3.7
0.09	7.9	3.9
0.10	7.8	4.1

3 结语

碱性条件下 R08、SH10、SH09 干菌体可以实现贵金属离子的快速还原,银还原率达到 90% 以上,产物银溶胶稳定性好。还原产物为分散性良好的单质银纳米颗粒,粒径集中在 2 ~ 8 nm;生物质高分子在该反应过程中起到了还原剂和保护剂的双重作用。在本文反应中制得的催化剂均显示出比常规化学制备法更加优越的催化性能。

参考文献

- [1] Astruc D, Lu F, Aranzas J R. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(48): 7852 - 7872.
- [2] Haruta M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications[J]. *Gold Bull*, 2004, 37(1/2): 27 - 36.
- [3] Haruta M. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles[J]. *Chem Rec*, 2003, 3(2): 75 - 87.
- [4] Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, *et al.* A three-dimensional mesoporous titanosilicate support for gold nanoparticles: Vapor-phase epoxidation of propene with high conversion[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(12): 1546 - 1548.
- [5] Chowdhury B, Bravo-Suarez J J, Date M, *et al.* Trimethylamine as a gas-phase promoter: Highly efficient epoxidation of propylene over supported

- gold catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(3): 412 - 415.
- [6] Jomoto T, Lin J, Nakajima T. An AM1-d study of epoxidation of ethylene on Ag surfaces[J]. *J Mol Struct*, 2002, 577(2/3): 143 - 151.
- [7] Bradford M, Fuentes D. A possible role for surface carbon during ethylene epoxidation over silver catalysts[J]. *Catal Commun*, 2002, 3(2): 51 - 60.
- [8] Nippon Shokubai Co, Ltd(JP). Silver catalyst for production of ethylene oxide, method for production thereof and method for production of ethylene oxide: US, 6281370[P]. 2001 - 08 - 28.
- [9] Scientific Design Company, Inc(Little Ferry, NJ). Process for preparing silver catalyst for ethylene epoxidation: US, 5374748[P]. 1994 - 12 - 20.
- [10] Scientific Design Company, Inc(Little Ferry, NJ). Process for preparing silver and alkali catalyst: US, 5444034[P]. 1995 - 08 - 22.
- [11] Kemp R A, Evans W E, Matusz M. Process for preparing ethylene oxide catalysts: EP, 716884[P]. 1995 - 12 - 13.
- [12] Miao S, Liu Z, Han B, *et al.* Ru nanoparticles immobilized on montmorillonite by ionic liquids: A highly efficient heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(1): 1 - 5.
- [13] Zhao Z W, Guo Z P, Ding J, *et al.* Novel ionic liquid supported synthesis of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes[J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(2): 245 - 250.
- [14] 傅锦坤, 刘月英, 汤丁亮, 等. 乳酸杆菌 A09 吸附还原 Ag(I) 的谱学表征[J]. *物理化学学报*, 2000, 16(9): 779 - 782.
- [15] Yong P, Rowson N A, Farr J P G, *et al.* Bioreduction and biocrystallization of palladium by *Desulfovibrio desulfuricans* NCIMB 8307[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2002, 80(4): 369 - 379.
- [16] Naik R R, Stringer S J, Agarwal G, *et al.* Biomimetic synthesis and patterning of silver nanoparticles[J]. *Nat Mater*, 2002, 1(3): 169 - 172.
- [17] Zhang H, Li Q, Lu Y, *et al.* Biosorption and bioreduction of diamine silver complex by *Corynebacterium*[J]. *J Chem Technol Biotech*, 2005, 80(3): 285 - 290.
- [18] Gardea-Torresdey J L, Eduardo G, *et al.* Alfalfa sprouts: A natural source for the synthesis of silver nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1357 - 1361.
- [19] Shankar S S, Rai A, Ankamwar B, *et al.* Biological synthesis of triangular gold nanoprisms[J]. *Nat Mater*, 2004, 3(7): 482 - 488.
- [20] Sastry M, Ahmad A, Khan M I, *et al.* Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete[J]. *Current Sci*, 2003, 85(2): 162 - 170.
- [21] Ahmad A, Mukherjee P, Senapati S, *et al.* Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerface*, 2003, 28: 313 - 318.
- [22] Bhainsa K C, Souza S. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus fumigatus*[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2006, 47: 152 - 156.
- [23] Shankar S S, Rai A. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275: 496 - 502. ■