

# 生物还原法制备负载型钯催化剂

孙道华<sup>1</sup>,李清彪<sup>1</sup>,林永生<sup>2</sup>,凌雪萍<sup>1</sup>,古萍英<sup>2</sup>,傅锦坤<sup>2</sup>

(1. 厦门大学 化学工程与生物化学工程系, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005)

**[摘要]** 将微生物可在常温下还原贵金属离子的特性引入催化剂的制备过程中, 利用对  $\text{Pd}^{2+}$  具有较强还原能力的地衣芽孢杆菌 (简称 R08) 制得负载型 Pd 催化剂 (简称催化剂)。采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和透射电镜 (TEM) 对催化剂进行表征。XPS 测定结果表明, 室温下 R08 菌体可将  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体表面上的  $\text{Pd}^{2+}$  基本还原为  $\text{Pd}^0$ ; 生物还原法制得的催化剂的 Pd 微粒的平均粒径约为 5 nm。将该催化剂用于 2% CO - 98% 空气 (体积分数) 混合气的催化氧化反应, CO 完全氧化的最低反应温度为 60, 在此温度下催化剂的活性可恒定 150 h, 结果优于相同条件下化学浸渍法制得的催化剂。XPS 表征和催化活性评价结果说明, 用于 CO 催化氧化反应的催化剂中单原子 Pd 活性中心的价态为 0 ~ +2。

**[关键词]** 钯; 催化剂; 地衣芽孢杆菌; 一氧化碳; 氧化; 生物还原

**[文章编号]** 1000 - 8144 (2006) 05 - 0434 - 04

**[中图分类号]** TQ 939. 5

**[文献标识码]** A

## Preparation of Supported Palladium Catalyst by Bioreduction

Sun Daohua<sup>1</sup>, Li Qingbiao<sup>1</sup>, Lin Yongsheng<sup>2</sup>, Ling Xueping<sup>1</sup>, Gu Pingying<sup>2</sup>, Fu Jinkun<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China;

2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

**[Abstract]** Pd catalyst supported on  $\gamma\text{-alumina}$  (nanoparticles) with high dispersion was prepared by bioreduction with *Bacillus licheniformis* (strain R08), which was strong in reducing ability of  $\text{Pd}^{2+}$ . Catalysts prepared by bioreduction and impregnation were characterized by means of XPS and TEM. XPS spectra indicated that strain R08 could almost completely reduce  $\text{Pd}^{2+}$  to  $\text{Pd}^0$ . TEM images showed that average sizes of Pd particles on catalysts prepared by bioreduction and by impregnation were 5 nm and 18 nm, respectively. When catalyst prepared by bioreduction was used in oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide, the carbon monoxide could be completely oxidized at the lowest temperature of 60 and activity of catalyst could be maintained at this temperature for 150 h. The result was better than catalyst prepared by impregnation.  $\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$  supported on  $\gamma\text{-alumina}$  was synthesized as catalyst for the oxidation. Results of XPS spectra and activity evaluation indicated that chemical valence state of Pd on active center of catalyst was between 0 and +2.

**[Keywords]** palladium; catalyst; *Bacillus licheniformis*; carbon monoxide; oxidation; bioreduction

CO 催化氧化反应在 CO 传感器、空气净化器及密闭系统内的微量 CO 消除等方面具有较强的实用价值。用负载型 Pd 催化剂 (简称催化剂) 进行 CO 催化氧化反应的研究很多, 催化剂的制备方法主要有浸渍法、金属离子蒸汽沉积法、溶剂化金属原子浸渍法、离子交换法和溶胶 - 凝胶法等<sup>[1,2]</sup>, 如何提高催化剂的低温活性是研究的重点之一<sup>[3]</sup>。

本课题组经过多年的研究, 用自选的具有强还原能力的几种细菌吸附回收 Pt, Pd, Au, Ag 贵金属, 获得了很高的贵金属回收率, 并对还原菌和贵金属离子之间的吸附还原机理进行了探讨<sup>[4~8]</sup>。

本工作在原有研究的基础上, 将生物还原贵金属离子的特性引入到催化剂的制备过程中, 制备出高分散度的催化剂, 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪、透射电镜 (TEM) 对催化剂进行了表征, 并以 CO 催化氧化反应为研究对象, 对该催化剂与化学浸渍法制备的催化剂的催化性能进行了比较。

**[收稿日期]** 2005 - 12 - 09; **[修改稿日期]** 2006 - 02 - 09。

**[作者简介]** 孙道华 (1975—), 女, 河南省南阳市人, 硕士, 讲师, 电话 0592 - 2183088, 电邮 sdaohua@xmu.edu.cn。联系人: 李清彪, 电话 0592 - 2183751, 电邮 kelqb@xmu.edu.cn。

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目 (20376067)。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

$\text{PdCl}_2$ : 分析纯;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (纳米级): 纯度大于等于 99.99%, 比表面积  $180\text{ m}^2/\text{g}$ , 室温下饱和吸水量  $3.44\text{ mL/g}$ ; 配体双二苯基膦甲烷 (dppm) 按文献 [9] 的方法合成; 水合肼 (质量分数 50%)、二甲基亚砜 (DM SO)、乙醇、乙酸乙酯: 分析纯, 用于双齿膦配合物的合成; 甲醇: 分析纯, 用于溶解双齿膦配合物; 反应气: 自配, 2%  $\text{CO}$  - 98% 空气 (体积分数) 的混合气。

用英国 VG 公司 ESCAB MK - 型 X 射线光电子能谱仪检测催化剂上 Pd 的价态; 用上海分析仪器厂 102G - D 型气相色谱 (GC) 仪分析尾气中  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的含量, 分析条件: 热导检测, 2 m 碳分子筛柱; 用美国 Baird 公司 Spectrovacs - 4 型原子发射光谱仪及意大利 Carlo 公司 Erba - 1110 型元素分析仪检测 R08 菌体的组成; 用日本日立公司 H - 60 型透射电镜观察试样的形貌。

### 1.2 R08 菌体的优选及培养

从采集的矿土中广泛筛选, 获得 R08 菌体, 并大量培养, 按照常规的生化法制成菌泥, 作为制备催化剂的微生物还原剂<sup>[4]</sup>。

### 1.3 $\text{Pd}(\text{dppm})_2$ 配合物的合成

在  $\text{N}_2$  气氛下, 将 0.2 g  $\text{PdCl}_2$ 、1.12 g dppm 和 12 mL DM SO 在烧杯中混合, 油浴加热至  $140^\circ\text{C}$ , 使之成为浅红色均匀溶液; 停止加热, 剧烈搅拌 30 min, 缓慢滴加 0.3 mL 水合肼, 溶液变为深棕色; 水浴冷却, 析出棕色晶体, 冷却至室温后, 离心分离, 分别用 5 mL 乙醇和 5 mL 乙酸乙酯各洗涤两次, 真空干燥后得橙色晶体, 即为  $\text{Pd}(\text{dppm})_2$  配合物。

### 1.4 催化剂的制备

将  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在空气气氛下  $650^\circ\text{C}$  灼烧 4 h, 按 2% Pd 负载量 (质量分数) 等容吸附  $\text{PdCl}_2$  水溶液, 在 70 抽真空处理 1 h, 即得化学浸渍法制备的  $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂。

在 1 g  $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  中加入培养的 1 mL R08 菌泥 (约合 100 mg 干菌体), 混合, 搅拌均匀, 用  $\text{pH}=3$  的去离子水调至黏稠状, 在室温下 R08 菌泥与  $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  接触 48 h, 再将所得试样于 80

抽真空 1 h, 即得生物还原法制备的  $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂。

将  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在空气气氛下  $650^\circ\text{C}$  灼烧 4 h, 按 2% Pd 负载量等容吸附  $\text{Pd}(\text{dppm})_2$  的甲醇溶液,

80 抽真空除去溶剂后, 即得  $\text{Pd}(\text{dppm})_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 R08 菌体的组成

称取 100 mg R08 干菌体置于马弗炉中, 以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $600^\circ\text{C}$ , 并在该温度下恒定 4 h, 菌体完全灰化。用元素分析仪对灰分进行分析, 分析结果表明, R08 菌体中主要元素的质量分数为 N 9.47%, C 47.80%, H 7.02%, O 33.93%; 未检测到 S。分析结果说明, 组成 R08 菌体的有机体经  $600^\circ\text{C}$  灼烧后, 不存在对催化剂有中毒影响的 S 等元素, 可作为制备催化剂的微生物还原剂。

用原子发射光谱仪检测 R08 干菌体的组成, 检测结果表明, R08 干菌体中的 Na, Mg, Si, Ca, Al, Mn, Fe 等元素含量 (质量分数) 均小于 0.1%。分析结果说明, R08 干菌体所含无机化合物杂质量少, 基本不影响催化剂的活性。

### 2.2 R08 菌体对 $\text{Pd}^{2+}$ 的还原作用

#### 2.2.1 TEM 表征

与化学浸渍法制备的  $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂接触前后 R08 菌体细胞的 TEM 照片见图 1。从图 1 可看出, R08 菌体细胞与化学浸渍法制备的  $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂接触 6 h 后细胞壁周围吸附有很多不透明的小颗粒, 而且颗粒的单晶衍射点阵排列很整齐 (见图 2), 说明常温下 R08 菌体不仅能吸附  $\text{Pd}^{2+}$ , 且能将所吸附的  $\text{Pd}^{2+}$  还原成  $\text{Pd}^0$  晶体。

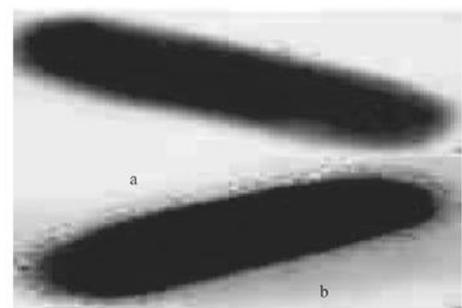


图 1 R08 菌体细胞的 TEM 照片 ( $\times 20\,000$ )

Fig 1 TEM images of R08 cells ( $\times 20\,000$ ).

a Original R08 cell b R08 cell contacted with  $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst (prepared by impregnation) for 6 h

#### 2.2.2 XPS 表征

XPS 对生物还原法制备的  $\text{PdCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的表征结果见图 3。在 XPS 谱图中,  $\text{Pd}^{2+} 3d_{5/2}$  结合能的主、副峰的位置分别在  $337.9\text{ eV}$  和  $343.8\text{ eV}$  处, 而  $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$  结合能的主、副峰的位置分别在

335.1 eV 和 340.3 eV 处。对照图 3 的  $Pd^{2+} 3d_{5/2}$  结合能主、副峰的位置可见,当 R08 菌体与生物还原法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂混合作用一段时间后,  $- Al_2O_3$  表面的  $Pd^{2+}$  基本上被还原为  $Pd^0$ 。

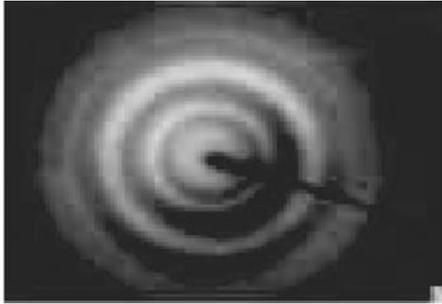


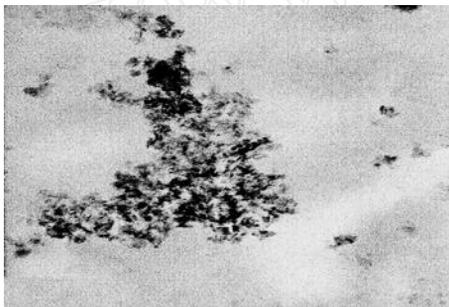
图 2 R08 菌体细胞壁上颗粒的电子衍射图

Fig. 2 Electron diffraction micrograph of Pd particles on R08 cell wall

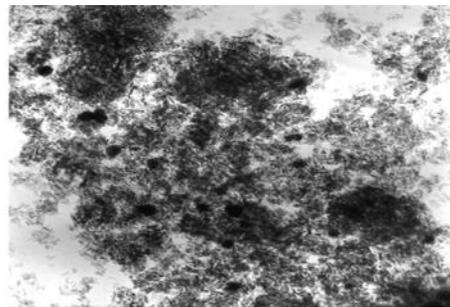
### 2.3 生物还原法与化学浸渍法制备的催化剂的比较

#### 2.3.1 Pd 微粒的粒径

经高温处理后 (650 °C 空气气氛下灼烧 4 h),



(a) Bio-reduction (×50 000)



(b) Impregnation (×50 000)

图 4 不同方法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  catalysts prepared by different methods

Catalysts were calcinated in air for 4 h

#### 2.3.2 催化剂的活性评价

将生物还原法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂和化学浸渍法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂经 650 °C 高温处理后,各取 200 mg 分别置于内径为 0.5 cm 的玻璃反应器中,通反应气,以 5 L/min 的速率升温至 150 °C,并恒定在 150 °C 下活化 3 h,进行 CO 催化氧化反应的活性评价。评价结果表明,在 150 °C 下,CO 完全氧化为  $CO_2$ 。为了得到两种催化剂催化 CO 完全氧化的最低反应温度,以 5 L/min 的速率降温,跟踪检测 CO 的转化率,同时检测两种催化剂在最低氧化温度下维持 CO 完全氧化的活性恒定时间,实验结果见表 1。

不同方法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂的 TEM 照片见图 4。由图 4 可见,经高温处理后,生物还原法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂中 Pd 微粒的平均粒径 (约为 5 nm,以球形小颗粒分散在载体上)明显小于化学浸渍法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂的 Pd 微粒 (约为 18 nm)。

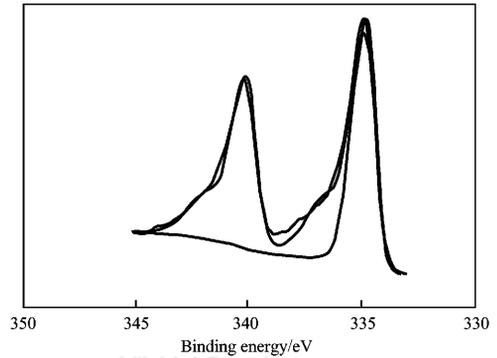


图 3 生物还原法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectrum of  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  catalyst prepared by bio-reduction

表 1 不同方法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂的活性比较

Table 1 Comparisons of activities of  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  catalysts prepared by different methods

Preparation method	Lowest temperature for complete oxidation of CO / °C	Activity steady time / h
Bio-reduction	60	150
Impregnation	90	80

Gas hourly space velocity 50 L / (g · h).

由表 1 可见,生物还原法制备的  $PdCl_2 / - Al_2O_3$  催化剂的活性较好。这是因为在室温 (温和) 条件下,由具有强还原能力的 R08 菌体将  $Pd^{2+}$  原位还原为  $Pd^0$ 。微生物作用机理为:在室温下,R08 菌体细胞壁上肽聚糖层的多糖在 pH = 3 的条件下部分水解成最简单的多羟基醛或酮的环状半缩醛式的

化合物(即单糖);单糖的醛基或酮基均具有还原性,在 R08 菌体细胞表面能将  $\text{Pd}^{2+}$  原位还原为  $\text{Pd}^0$ , 并形成  $\text{Pd}^0$  微粒而“锚定”在  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上,制成高分散度的催化剂。在后续的高温处理过程中,物理吸附转化为化学吸附并除去 R08 菌, Pd 微粒虽然存在迁移、重结晶的问题,但仍可保持较好的分散性,使催化剂具有较好的表面性质,并使催化剂的低温活性高、活性恒定时间较长。

#### 2.4 催化剂表面活性中心 Pd 价态的探讨

为了探明催化剂表面活性中心 Pd 的价态,设计了如下模拟实验:将生物还原法制备的  $\text{PdCl}_2 / -\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂不经高温处理,直接用于 CO 催化氧化反应,从室温升温至 200,  $\text{PdCl}_2 / -\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂均无催化活性。将化学浸渍法制备的  $\text{PdCl}_2 / -\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂未经高温处理直接用于 CO 催化氧化反应也没有活性。以上结果表明,CO 氧化为  $\text{CO}_2$  的活性中心 Pd 的价态并非单纯的 0 价或 +2 价。

采用 XPS 对 650 高温处理后的生物还原法制备的  $\text{PdCl}_2 / -\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂进行表征, Pd  $3d_{5/2}$  的结合能为 336.4 eV,介于  $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$  (335.1 eV) 和  $\text{Pd}^{2+} 3d_{5/2}$  (337.9 eV) 之间。此外,经 XPS 检测,自行制备的  $\text{Pd}(\text{dppm})_2 / -\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 Pd  $3d_{5/2}$  的结合能为 336.2 eV,未经高温处理(即配合物与载体间的结合仅依赖于物理吸附作用)应用于 CO 催化氧化反应,CO 完全氧化的最低反应温度为 75,活性保持 19 h 后逐渐衰退。

以上结果说明,催化剂在 CO 催化氧化反应中,催化剂表面活性中心 Pd 的价态应为 0 ~ +2,并非 0 价或 +2 价。这些活性中心应该位于与  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  载体发生强相互作用的 Pd 微粒周边。由于 Pd 微粒的纳米特性,金属与载体间的电子相互作用很强烈,金属电子流向氧化物载体,导致 Pd 微粒和  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  接触的粒子周边 Pd 的价态为 0 ~ +2,而处于这些位置并具有 0 ~ +2 价态的 Pd 是 CO 催化氧化反应的活性中心部位,它降低了 CO 催化氧化反应的

活化能,从而使 CO 完全氧化为  $\text{CO}_2$  的温度降低。

### 3 结论

(1)地衣芽孢杆菌(简称 R08)所含无机化合物杂质量少,也不存在对负载型 Pd 催化剂(简称催化剂)有中毒影响的 S 等元素,适宜作为生物还原法制备催化剂的微生物还原剂。

(2)TEM 和 XPS 表征结果表明,在室温下 R08 菌体可将载体表面上的  $\text{Pd}^{2+}$  还原为  $\text{Pd}^0$ ;从 Pd 微粒的平均粒径和催化剂的活性评价结果来看,生物还原法制得的  $\text{PdCl}_2 / -\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的性能优于化学浸渍法制备的  $\text{PdCl}_2 / -\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。

(3)对 CO 催化氧化反应具有活性的催化剂的表面活性中心 Pd 的价态为 0 ~ +2。

致谢 感谢厦门大学分析测试中心岑丹霞老师。

#### 参 考 文 献

- 1 郑修成,黄唯平,张守民等.负载型金属 CO 氧化催化体系的研究进展.无机化学学报,2003,19(11):1153~1159
- 2 王桂英,余加佑,康红蕾等.固定化地衣芽孢杆菌 R08 吸附  $\text{Pd}^{2+}$  的研究.高等学校化学学报,2000,21(5):752~755
- 3 周仁贤,郑小明.  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上 CO 氧化与表面氧脱出-恢复性能.催化学报,1995,16(14):324~327
- 4 刘月英,李仁忠,张秀丽等.固定化地衣芽孢杆菌 R08 吸附  $\text{Pd}^{2+}$  的研究.微生物学报,2000,40(5):535~539
- 5 傅锦坤,张伟德,刘月英等.细菌吸附还原贵金属离子特性及表征.高等学校化学学报,1999,20(9):1452~1454
- 6 刘月英,杜天生,陈平等.啤酒酵母菌体吸附  $\text{Pd}^{2+}$  的物理化学特性.高等学校化学学报,2003,24(12):2248~2251
- 7 Lin Zhongyu, Zhou Chaohui, Wu Jiaming, et al Adsorption and Reduction of Palladium ( $\text{Pd}^{2+}$ ) by Bacillus Licheniformis R08. Chin Sci Bull, 2002, 47(15):1262~1266
- 8 Liu Yueying, Yao Bingxin, Fu Jinkun, et al A Study of  $\text{Pd}^{2+}$  Adsorption and Its Reduction by Bacillus Megaterium D01. Chem Res Chin Univ, 2000, 16(3):246~249
- 9 杨瑞娜,谢文刚.六种含膦配体的合成及研究.河南科学,1994,12(2):99~104

(编辑 王 萍)

### ·最新专利文摘·

一种有机金属化合物的制备方法和抗静电母粒的制备方法

该专利公开了一种有机金属化合物的制备方法。该方法包括:(1)将含羟基的酰胺类化合物、正辛醇/异辛醇、钛酸酯/锆酸酯依次加入酯交换反应釜,抽真空,反应 2~5 h;(2)反应釜降温,缓慢滴加烷基苯磺酸,再反应 30~60 min,得到淡黄色固体;(3)用无水乙醇洗涤淡黄色固体,真空干

燥后得粉末状或颗粒状有机金属化合物。该专利还涉及一种将该有机金属化合物、尼龙、抗氧化剂、分散剂熔融共混制备抗静电母粒的方法。由于该有机金属化合物具有良好的相容性、热稳定性和耐久性,可直接用于尼龙 6 工程塑料的抗静电改性,制备的抗静电母粒可与尼龙 6 熔融纺丝生成抗静电锦纶。/CN 200510036636.2,2006-02-08