

贵金属纳米材料生物还原制备技术的研究进展

郑炳云, 黄加乐*, 孙道华, 贾立山, 李清彪

(厦门大学 化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 化学生物学福建省重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 综述了国内外利用生物还原技术制备贵金属纳米材料及贵金属催化剂的研究进展, 并展望了该研究领域的发展方向.

关键词: 贵金属; 纳米材料; 生物还原; 催化剂

中图分类号: TQ 420.6⁺3; TQ 426.6

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)02-0378-09

随着纳米技术与贵金属深加工技术的不断结合, 贵金属纳米材料的应用范围正在不断扩大, 特别在化工催化领域更是起着不可替代的作用^[1]. 传统的贵金属纳米颗粒制备方法有物理法和化学法. 物理法所得产品质量高, 但对仪器设备要求较高, 生产费用昂贵, 且对贵金属纳米颗粒形貌的调控能力有限^[1]; 化学法灵活多样, 可用于制备多种形貌的贵金属纳米颗粒, 但多数化学法需要引入较多化学试剂, 可能带来一定的环境污染问题^[1]. 近年来, 材料制备过程绿色化的研究日趋活跃, 生物法越来越受到重视, 生物转化过程可以在温和条件下进行, 利用生物体或生物质还原制备贵金属纳米颗粒, 不仅可以获得物理法和化学法难于得到的一些结果, 而且过程不需要引入其他化学试剂, 还可以充分利用绿色的生物质资源, 显然, 该方法更具有可持续发展的特征, 已成为贵金属纳米颗粒制备方法研究的一个热点^[2].

1 生物还原法制备贵金属纳米材料

1.1 微生物还原法

1.1.1 具有代谢能力的微生物——活菌体

1949 年 Ruchhott^[3] 首次利用活性污泥除去水中放射性元素 Pu, 从此, 金属的生物吸附研究受到关注.

由于金属离子在生物吸附的同时, 可能被还原成金属单质, 这给相关研究人员一个全新的启示. 1999 年 Klaus 等^[4] 首次报道了施氏假单胞菌还原制备 Ag 纳米颗粒, 开辟了微生物中原核细菌制备纳米材料的一种新方法. 表 1 列出了活菌体在贵金属纳米材料制备^[4-40] 中的典型例子.

众所周知, Ag⁺ 具有很强的杀菌作用, 但有些细菌对 Ag⁺ 有抗性. 如, Klaus 等^[4] 在较高的 Ag⁺ 浓度 (50 mmol/L) 条件下培养施氏假单胞菌细胞 48 h, 发现在菌体细胞周质空间内累积了大量的 Ag 纳米颗粒, 颗粒粒度从几个纳米至 200 nm, Ag 纳米颗粒的形成归功于该菌种对 Ag⁺ 的抵御能力. Nair 等^[10] 利用酪乳中生长的乳酸杆菌还原 Ag⁺ 制备 Ag 纳米颗粒, 所得的 Ag 纳米颗粒粒度较大, 并认为乳酸杆菌上蛋白质与 Ag 纳米颗粒结合后, 随着 Ag 颗粒不断生长, 其比表面积不断减少, 才能降低 Ag 纳米颗粒和 Ag⁺ 对乳酸杆菌的毒害, 使得乳酸杆菌存活下来. Lengke 等^[5] 利用蓝细菌还原 Ag⁺ 制备 Ag 纳米颗粒, 认为 Ag⁺ 最终将杀死蓝细菌细胞, 在蓝细菌细胞死亡过程中, Ag⁺ 被蓝细菌代谢产物还原为单质 Ag, 随后 Ag 纳米颗粒透过细胞膜进入溶液中. Lengke 等^[5] 还发现, 有些已经死亡的菌体细胞也能释放出一些有机物将 Ag⁺ 还原为 Ag 纳米颗粒. Shahverdi 等^[6] 通过对比实验证明了多种细菌释放出的有机物能把 Ag⁺ 还原成 Ag 纳米颗粒, 认为细菌释放出的含硝基的还原酶可能参与了 Ag⁺ 的还原过程. 另外, 地衣芽孢杆菌^[7-8] 亦能用于还原制备 Ag 纳米颗粒. 但是, 细菌对 Ag⁺ 的抵御机制还不明确, 直到最近, Parikh 等^[9] 同样利用能够抵御 Ag⁺ 的摩根氏菌进行胞外还原制备 Ag 纳米颗粒, 并且在摩根氏菌中发现了 3 个同源基因 *silS*、*silP* 和 *silE*, 与以往文献报道相比较, *silE* 的核

收稿日期: 2010-11-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA03Z347); 国家自然科学基金项目(20976146, 20776120, 20576109, 20376067); 国家自然科学基金重点项目(21036004); 福建省科技计划重点项目(2009H0041); 福建省自然科学基金项目(2008J0169, 2010J05032, 2010J01052)

* 通信作者: cola@xmu.edu.cn

表 1 活菌体在贵金属纳米材料制备中的典型例子

Tab. 1 Typical examples of preparation of noble metal nanomaterials by live microorganisms

微生物种类	活菌体名称	贵金属纳米颗粒	作者及参考文献
原核微生物	施氏假单胞菌、蓝细菌	Ag	Klaus 等 ^[4] 、Lengke 等 ^[5]
	肺炎克雷伯氏菌、地衣芽孢杆菌	Ag	Shahverdi 等 ^[6] 、Kalimuthu 等 ^[7] 、Kalishwaralal 等 ^[8]
	摩根氏菌	Ag	Parikh 等 ^[9]
	乳酸杆菌群	Ag、Au、Ag-Au	Nair 等 ^[10]
	高温单孢菌、红球菌	Au	Ahmad 等 ^[11-12]
	枯草芽孢杆菌、硫酸盐还原菌	Au	Gericke 等 ^[13-14] 、Lengke 等 ^[15]
	大肠杆菌、荚膜红细菌	Au	Du 等 ^[16] 、He 等 ^[17-18]
	海藻希瓦氏菌	Au、Pt	Konishi 等 ^[19-21]
	脱硫弧菌、沙雷菌	Pd	Mabbett 等 ^[22] 、Windt 等 ^[23-24]
	球形芽孢杆菌、普通脱硫弧菌	Pd	Pollmann 等 ^[25] 、Humphries 等 ^[26]
	脱硫弧菌	Pd、Pt	Yong 等 ^[27-28]
真核微生物	轮枝孢菌	Ag、Au	Mukherjee 等 ^[29-30]
	棘孢木霉菌、半裸镰刀菌	Ag	Mukherjee 等 ^[31] 、Basavaraja 等 ^[32]
	锐顶镰孢菌、青霉菌	Ag	Ingle 等 ^[33] 、Sadowski 等 ^[34]
	芽枝状枝孢菌、黑曲霉菌	Ag	Balaji 等 ^[35] 、Gade 等 ^[36]
	粟酒裂殖酵母菌	Au	Gericke 等 ^[13-14]
	尖孢镰孢霉菌	Pt	Riddin 等 ^[37] 、Govender 等 ^[38]
	尖孢镰孢霉菌	Au	Mukherjee 等 ^[39]
	尖孢镰孢霉菌	Au-Ag	Senapati 等 ^[40]

苷序列具有 99% 的类似性, *silS* 和 *silP* 也具有高度类似性, 这一发现在一定程度上揭示了细菌抵御 Ag^+ 的分子机制, 也对筛选还原制备 Ag 纳米颗粒的菌种具有一定的指导意义。

$[AuCl_4]^-$ 对细菌的毒害作用比 Ag^+ 低, 因此利用细菌还原 $[AuCl_4]^-$ 制备 Au 纳米颗粒的研究报道较多。某些细菌能够直接把 $[AuCl_4]^-$ 还原成 Au 纳米颗粒。例如: Nair 等^[10] 利用酪乳中生长的乳酸杆菌还原 $[AuCl_4]^-$ 制备 Au 纳米颗粒, 在乳酸杆菌细胞外绝大多数为粒度较小的 Au 纳米颗粒, 而乳酸杆菌细胞内的 Au 纳米颗粒易粗化成粒度较大的 Au 颗粒, Nair 等^[10] 认为, 细胞壁上的酶和糖可能把 $[AuCl_4]^-$ 还原成 Au 纳米颗粒。又如: 在 50 °C 条件下, Ahmad 等^[11] 利用高温单孢菌把 $[AuCl_4]^-$ 还原成 Au 纳米颗粒, 结果表明, 在高于常温的条件下, 高温单孢菌不仅能够促进 $[AuCl_4]^-$ 的还原, 而且还有利于高温单孢菌的生存, 这与很多细菌在高于常温的条件下不易存活恰恰

相反。Ahmad 等^[12] 用红球菌在胞内制备的 Au 纳米颗粒粒度为 5~15 nm, 利用透射电镜 (TEM) 观察红球菌的微切片, 结果表明: 在细胞质膜和细胞壁上分布着大量的高单分散性的 Au 纳米颗粒, 而且 Au 纳米颗粒大部分分布在细胞质膜上, 还原后的红球菌细胞还能够进一步繁殖, 证明 $[AuCl_4]^-$ 对红球菌细胞的毒害程度较低。但是, 有些细菌必须在有电子供体的存在下, 才能把 $[AuCl_4]^-$ 还原成 Au 纳米颗粒, 如 Konishi 等^[19] 在以 H_2 为电子供体的条件下, 用海藻希瓦氏菌快速还原 $[AuCl_4]^-$ 制备 Au 纳米颗粒, Au 纳米颗粒在海藻希瓦氏菌细胞的周质空间内形成。

细菌还原 $[PdCl_4]^{2-}$ 制备 Pd 纳米颗粒必须在电子供体存在的条件下才能进行。例如, 以甲酸盐或 H_2 为电子供体的条件下, Yong 等^[27] 利用脱硫弧菌把 $[PdCl_4]^{2-}$ 还原为 Pd 纳米颗粒, 并认为脱硫弧菌的作用有 3 个方面: 1) 脱硫弧菌提供了酶催化剂; 2) 脱硫弧菌提供了 Pd 单质晶体成核位点; 3) 脱硫弧菌作为

Pd 颗粒生长的成核位点,能够捕捉电子供体甲酸或 H_2 ,使 Pd 颗粒继续生长. Mabbett 等^[22]以 H_2 、甲酸或丙酮酸钠作电子供体,用脱硫弧菌将 $[PdCl_4]^{2-}$ 还原成 Pd 纳米颗粒,并认为细胞色素 C3 和氢化酶可能参与 $[PdCl_4]^{2-}$ 的还原过程. 相对于 Ag^+ 、 $[AuCl_4]^-$ 和 $[PdCl_4]^{2-}$ 而言,细菌还原 $[PtCl_6]^{2-}$ 获得 Pt 纳米颗粒的研究报道较少,细菌也必须在电子供体存在的条件下才能还原 $[PtCl_6]^{2-}$ 获得 Pt 纳米颗粒, Yong 等^[28]以 H_2 为电子供体,利用脱硫弧菌制备了 Pt 纳米颗粒,这种 Pt/菌体复合材料可作为燃料电池的电极催化剂. Konishi 等^[21]以乳酸钠为电子供体,利用海藻希瓦氏菌制备了 Pt 纳米颗粒.

Mukherjee 等^[29-30]首次报道真核微生物轮枝孢真菌在胞内分别还原 Ag^+ 、 $[AuCl_4]^-$ 得到 Ag 纳米颗粒和 Au 纳米颗粒;认为 Ag^+ 、 $[AuCl_4]^-$ 与轮枝孢真菌细胞壁内的酶(如赖氨酸残留物)发生静电相互作用,然后细胞壁内的酶将 Ag^+ 、 $[AuCl_4]^-$ 还原成纳米颗粒;该研究还表明,轮枝孢真菌将 Ag^+ 还原成单质 Ag 以降低 Ag^+ 的毒害作用,且还原后该菌体细胞仍能进一步繁殖. Gericke 等^[13-14]采用枯草芽孢杆菌还原 $[AuCl_4]^-$ 证实 Au 纳米颗粒在胞内生成,而且,通过改变反应温度、pH 值、还原反应时间和 $[AuCl_4]^-$ 的浓度,可以控制纳米颗粒的粒度和形成速率. Riddin 等^[37]和 Govender 等^[38]利用尖孢镰孢霉菌在胞内还原 $[PtCl_6]^{2-}$ 得到 Pt 纳米颗粒. 尽管真菌与上述细菌在胞内能把金属离子还原成纳米颗粒,但面临着难以分离出来的问题,那么是否存在能在胞外把金属离子还原成纳米颗粒的菌种呢?

Mukherjee 等^[39]首次报道了利用植物病原真菌尖孢镰刀菌,在胞外快速还原 $[AuCl_4]^-$ 形成相当稳定的 Au 纳米颗粒,这些颗粒的大小在 2~50 nm 之间,证明了确实存在能够在胞外还原 $[AuCl_4]^-$ 制备 Au 纳米材料的真菌. Mukherjee 等^[39]还认为,胞外还原 $[AuCl_4]^-$ 的关键在于植物病原真菌尖孢镰刀菌能够释放出大量的以辅酶(NADH)为主的还原性蛋白质,这样的还原酶是植物病原真菌尖孢镰刀菌所特有的,这提供了一种基于真菌或酶体外合成金属纳米颗粒的新方法;而 Au 纳米颗粒在溶液中能够长期保持稳定,可能是蛋白质中赖氨酸和半胱氨酸残留物上的氨基与 Au 纳米颗粒结合的缘故.除了单金属纳米颗粒外, Senapati 等^[40]将植物病原真菌尖孢镰刀菌置于等浓度的 $[AuCl_4]^-$ 、 Ag^+ 溶液中,可得到不同摩尔比的、非常稳定的 Au-Ag 合金纳米颗粒.

总之,活菌体微生物还原金属离子制备金属纳米

材料的过程可归结为微生物的酶催化还原过程.微生物产生的酶在金属离子的还原过程中起到催化剂的作用,电子传递体将还原性物质(如常用作电子供体的 H_2 、还原糖、还原酶等)的电子转移给金属离子并将其还原.酶催化还原的位点可以在细胞体外、细胞外表面上和细胞周质中,不同微生物催化还原金属离子的酶也不同^[41].

1.1.2 没有代谢能力的微生物——死菌体

国内学者对没有代谢能力的微生物(死菌体)还原过程的研究报道较多,表 2 列出了死菌体在贵金属纳米材料制备中的应用例子.傅谋兴等^[47]发现,在碱性条件下,气单胞菌 SH10 干粉能快速还原 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 制得 Ag 纳米颗粒,颗粒粒径为 2~14 nm,平均粒径为 6.68 nm(图 1),并将该方法应用到多个菌种,证明在碱性条件下,微生物也能还原 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 制备稳定性高、粒度在 10 nm 左右的 Ag 纳米颗粒,这提供了一种微生物制备粒度分布较窄、稳定性高的 Ag 纳米颗粒的新方法.

刘月英等^[56]用巨大芽孢杆菌 D01 菌体吸附还原 $[AuCl_4]^-$ 溶液后,在细胞表面和溶液中形成不同形状的金晶体,当 pH=3 时,其吸附量达到最大(425.8 mg/g),而且通过循环伏安法实验表明,巨大芽孢杆菌 D01 菌体对 $[AuCl_4]^-$ 不仅具有较强的还原性,而且还具有较好的选择性,说明,巨大芽孢杆菌 D01 等死菌体可能具有从含金废液或废渣、尾矿的浸出液中回收 Au.

林种玉等^[55]对地衣芽孢杆菌 R08 吸附还原 Pd^{2+} 的研究表明:对地衣芽孢杆菌细胞壁肽聚糖层表面形状为网状的、多孔性结构,是活性基团吸附、络合或螯合 Pd^{2+} 的主要部位.胞壁肽聚糖层多糖化合物上的羟基、肽链上的酰胺键及肽链侧链上的离子化羧基可能是吸附、络合和螯合 Pd^{2+} 的活性基团.在酸性条件下,肽聚糖层中部分多糖化合物的水解产物醛糖能把 Pd^{2+} 原位还原为 Pd 纳米颗粒.

林种玉等^[49]还用巨大芽孢杆菌 D01 分别与 $[AuCl_4]^-$ 、 Ag^+ 、 $[PdCl_4]^{2-}$ 、 $[PtCl_6]^{2-}$ 、 Rh^{3+} 等贵金属离子相互作用,发现巨大芽孢杆菌 D01 具有较强的吸附还原这些贵金属离子的能力;通过光谱方法分析,总结出巨大芽孢杆菌 D01 吸附还原这些贵金属离子的共性规律,认为生物吸附是巨大芽孢杆菌细胞累积贵金属离子的主要过程,细胞壁羧基及酰胺基是络合或螯合贵金属离子的活性基团,细胞壁肽聚糖层的多糖化合物水解产物单糖中所含的酮基及醛基是电子供

表 2 死菌体在贵金属纳米材料制备中的典型例子

Tab. 2 Typical examples of preparation of noble metal nanomaterials by dead microorganisms

死菌体名称	贵金属纳米颗粒	作者及参考文献
乳酸杆菌 A09	Ag	傅锦坤等 ^[42] 、林种玉等 ^[43-44]
棒状杆菌 SH09	Ag	张昊然等 ^[45]
气单胞菌 SH10	Ag	张昊然等 ^[46] 、傅谋兴等 ^[47]
孢霉菌	Ag	陈劲春等 ^[48]
巨大芽胞杆菌 D01	Au、Ag、Pt、Pd 等	林种玉等 ^[49]
巨大芽胞杆菌 D01	Au	傅锦坤等 ^[50] 、林种玉等 ^[51]
啤酒酵母菌	Au	刘月英等 ^[52]
酿酒酵母菌	Au	林种玉等 ^[53]
酿酒酵母菌、地衣芽孢杆菌 R08	Pd	刘月英等 ^[54] 、林种玉等 ^[55]

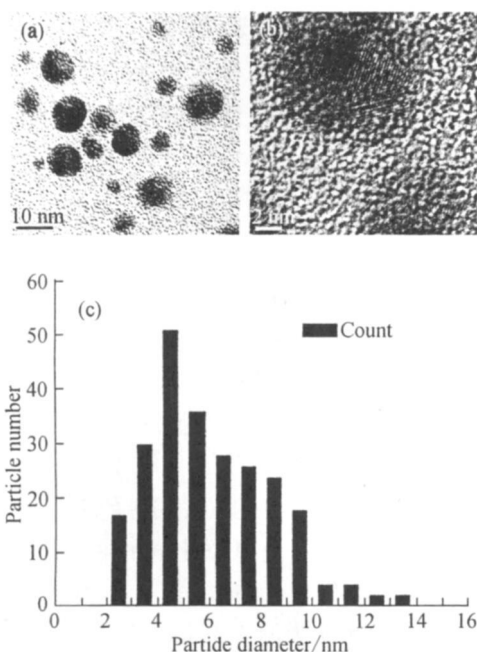


图 1 气单胞菌 SH10 干菌体还原制备的 Ag 纳米颗粒的 HRTEM 照片 (a, b) 及颗粒粒径分布 (c)

Fig. 1 HRTEM images (a, b) and size distribution (c) of silver nanoparticles biosynthesized by dried cells of the bacterium *Aeromonas* sp. SH10

应体。

总之, 非酶还原过程不依赖于微生物的活性, 死菌体表面的一些活性有机官能团能够吸附、络合和螯合金属离子, 并在细胞壁上原位还原成金属颗粒, 同时菌体细胞壁表面与金属颗粒产生相互作用, 阻止其迁移并降低团聚, 从而获得金属纳米颗粒。显然, 非酶催化与酶催化还原过程不同, 非酶催化能够保证金属纳米颗粒在菌体表面或菌体外形成, 而且死菌体经干燥后

易于保存和定量操作。

1.2 植物还原法

近年来出现的植物还原法不仅具备了微生物还原法的许多优点, 而且植物生物质更容易获得, 其还原速度也优于微生物还原法。目前的研究报道主要采用植物生物质或新鲜植物叶子的煮液。

Gardea-Torresdey 等^[57]首次报道紫花苜蓿生物质制备了 Au 纳米颗粒。之后, Gardea-Torresdey 等^[58]发现活的紫花苜蓿能从土壤中吸附 Au^{3+} 或 Ag^{+} , 生成具有面心立方晶结构(面心立方的四面体、六方形片晶、十面体多重孪晶、二十四面体多重孪晶以及一些不规则的形状)的 Au 或 Ag 纳米颗粒, 通过 X 射线近边结构光谱(XANES)、扩展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)等分析方法, 研究了紫花苜蓿从土壤中吸附 Au^{3+} 或 Ag^{+} 以及生成 Au 或 Ag 纳米颗粒的机制, 该研究对于利用活植物修复被重金属污染的土壤具有重要的指导意义。

值得关注的是, Shankar 等^[60]用柠檬香草煮液还原 $[AuCl_4]^{-}$ 制备的单晶三角 Au 纳米片产率, 比 Brown 等^[61]用大肠杆菌提取物还原 $[AuCl_4]^{-}$ 制备的三角 Au 纳米片高出 41%; Shankar 等^[60]探索了三角 Au 纳米片的形成机制, 认为三角 Au 纳米片是经过快速还原、自组装和常温烧结 3 个过程形成的。

厦门大学李清彪课题组进行了植物生物质还原法制备贵金属纳米材料的研究, 取得了一些可喜的研究结果。黄加乐等^[62]利用芳樟干粉还原 $[AuCl_4]^{-}$ 、 Ag^{+} 制备出 Au、Ag 纳米颗粒(图 2), 通过改变芳樟干粉的

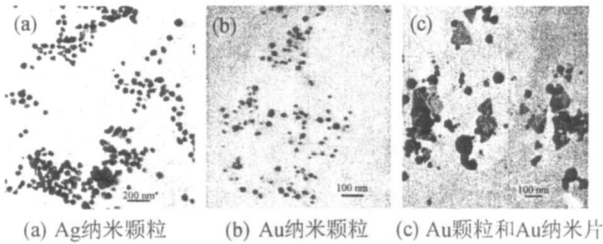


图2 Ag、Au 纳米颗粒和 Au 纳米片的 TEM 图片

Fig.2 TEM images of silver and gold nanoparticles, and gold nanoplates

用量,可以调控获得粒度在 55~ 80 nm 之间的 Ag 纳米颗粒,厚度约为 7 nm、边长在 25~ 150 nm 之间的三角 Au 纳米片及粒度在 10~ 35 nm 之间的 Au 纳米颗粒.林丽芹等^[63]用腊肠树叶还原 Ag^+ 制备出单晶 Ag 纳米线,不同于化学法制备的五重孪晶结构的 Ag 纳米线^[2].杨欣等^[64]利用椴子还原 Pd^{2+} 制备出粒径为 2~ 10 nm,呈近球形的 Pd 纳米颗粒,并且在水溶液中具有很好的分散性和稳定性.

虽然国内外学者在植物还原法制备贵金属纳米材料方面做了不少研究工作,取得了一些重要进展.然而,这些研究,更多地集中在简单的实验室里进行,而且制备过程是间歇的,很多重要的基础问题还远未搞清楚,如植物生物质的还原特性,贵金属纳米颗粒形貌和粒度控制,还原反应器与流程设计等.王文塔^[65]以 Au 和 Ag 纳米材料作为还原目标,对多种植物进行实验考察,结果表明,在常温下,侧柏等 39 种植物生物质能还原 $[\text{AuCl}_4]^-$ 制备出 Au 纳米颗粒,枇杷等 14 种植物生物质能还原 Ag^+ 制备出 Ag 纳米颗粒,而且通过改变植物生物质的种类就可以控制 Au、Ag 纳米颗粒的粒径及形貌,并考察了各种植物生物质的还原能力,该研究筛选出一批在常温下,能快速还原 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 Ag^+ 或 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 制备 Au、Ag 纳米材料的生物质.周尧等^[66]选取了 24 种植物,将其提取液初始 pH 值、还原糖含量、蛋白质含量、总黄酮含量及 DPPH 自由基清除能力与 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的还原率进行了统计关联.结果表明:1) $[\text{AuCl}_4]^-$ 是通过静电力与生物质组分相互作用来促进 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的还原;2) 生物质组分中还原糖和黄酮是还原 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的重要组分;3) 蛋白质在该过程中没有显著的还原作用,但它们可能充当纳米 Au 颗粒的保护剂.另外,实验还发现,还原糖/黄酮含量以及蛋白质含量较高的植物叶水提液制备出的纳米 Au 颗粒粒径分布相对集中.这可以初步判断植物生物质能否在常温下快速还原制备 Au、Ag 纳米颗粒.同时,这在一定程度上揭示了植物生物

质还原贵金属离子的机理.黄加乐等^[67]开展了连续流动生物质还原制备贵金属纳米颗粒技术的研究,在管式反应器中利用芳樟叶浸出液还原贵金属 Ag^+ ,制得了 Ag 纳米颗粒,初步考察了反应器材质、管径、反应温度、流速等条件对 Ag 纳米颗粒制备过程的影响,该工作为植物生物质连续还原制备贵金属纳米颗粒的反应器设计与开发奠定了基础.

2 生物还原法制备贵金属纳米催化剂

将贵金属纳米颗粒负载于载体上制成催化剂,是贵金属纳米颗粒最重要的应用之一,制备负载型贵金属催化剂一般采用浸渍法、共沉淀法、沉积-沉淀法、离子交换法等方法^[68-74],特殊情况下也用蒸发法(即物理法)制备^[1];不管是物理法还是化学法,贵金属催化剂的制备与应用仍存在着制备工艺条件较苛刻,成本较高,化学还原剂易造成环境污染、贵金属分散度的控制与保持不易等主要问题.由于生物还原法制备贵金属纳米颗粒可以在常温、常压的条件下进行,因此,近年来,生物还原法制备贵金属纳米催化剂受到研究者的关注.

2.1 微生物还原法

微生物还原法制备贵金属催化剂的研究不多.国外只有少量利用微生物酶催化还原制得 Pd/菌体催化剂,该催化剂直接用于催化难降解的污染物多氯联苯的脱氯过程^[27,75-77]和 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} 的过程^[78-80],结果表明,其催化降解效果较佳.

本研究组采用微生物还原法获得的 Pd、Ag 和 Au 纳米颗粒用于负载型贵金属催化剂的制备,获得了具有较高选择性的催化剂.傅锦坤等^[81-83]用巨大芽孢杆菌 D01 原位还原预先吸附在载体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上的 Au^{3+} 为 Au 纳米颗粒、用地衣芽孢杆菌 R08 原位还原预先吸附在载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 Pd^{2+} 为 Pd 纳米颗粒,分别制备出分散度较高的负载型 Au、Pd 催化剂,对 CO 催化氧化为 CO_2 呈现出较好的催化性能.贾立山等^[84]利用微生物气单胞菌 SH10 或地衣芽孢杆菌 R08 还原 Ag^+ 、 Pd^{2+} ,在 TiO_2 表面均匀负载 Ag 或 Pd 的纳米颗粒,制得高分散贵金属的改性 TiO_2 光催化剂,其通式为 $\text{N}\oplus\text{-La}/\text{TiO}_2$,No 为贵金属 Ag、Pd 中的至少一种;该催化剂用于含酚类等有机废水的光催化降解,苯酚降解率可高达 83%~ 88%,结果表明,适宜负载量的贵金属可显著提高 TiO_2 的光催化活性.李清彪等^[85]利用地衣芽孢杆菌 R08 菌粉与 Ag^+ 混合,制备出用于乙烯氧化制环氧乙烷的高分散度负载型 Ag 催化剂,

催化效果较佳. 与浸渍法(化学法)制备负载型催化剂相比较, 微生物非酶还原法的优点是, 可避免化学法在高温分解还原过程中, 引起的载体表面贵金属颗粒的迁移、聚集、分散度降低等现象影响催化剂的性能, 并可减小贵金属负载量, 同时还可避免或减少环境污染.

2.2 植物还原法

Sharma 等^[86]以田菁树苗根还原 $[AuCl_4]^-$ 获得的植物组织细胞负载的 Au 纳米颗粒, 用作以 $NaBH_4$ 为还原剂的 4 硝基酚转化为 4 氨基酚的催化剂. Vilchis-Nestor 等^[87]采用茶叶提取液还原 $[AuCl_4]^-$ 、 Ag^+ 制备负载型 $Au(Ag-Au)/Al_2O_3-SiO_2$ 催化剂, 该催化剂对 CO 的氧化和加氢反应催化性能较好.

黄加乐^[88]以侧柏叶干粉还原 $[AuCl_4]^-$ 制备的负载型 Au/TiO_2 催化剂, 该催化剂可用于催化 4 硝基酚转化为 4 氨基酚的反应. 结果表明, 30 °C 下制备的 Au/TiO_2 催化剂性能优于 60 和 90 °C 下制备的催化剂性能, 而且经 300 °C 焙烧处理之后的催化剂, 反应速率常数 k 值比未焙烧的催化剂大. 杨欣^[89]利用侧柏浸出液还原 $[AuCl_4]^-$ 形成 Au 纳米颗粒溶胶, 然后把 Au 纳米颗粒溶胶负载到载体上制成 $Au/TS-1$ 催化剂, 该催化剂用于丙烯环氧化性能评价, 效果较佳. 王慧^[90]采用微波辅助生物质(芳樟叶浸出液)还原法制备了 Ag/ZrO_2 催化剂, Ag/ZrO_2 催化剂用于 1, 2-丙二醇选择性氧化合成丙酮醛, 结果表明: 1, 2-丙二醇的转化率达到 97.4%, 丙酮醛的选择性达到 85.4%, 说明采用此法制备的 Ag/ZrO_2 催化剂表现出良好的催化性能. 张茜^[91]利用栀子叶提取液还原制备 $Pd/\gamma-Al_2O_3$ 用于蒽醌加氢呈现出较高的活性, 在低负载量时活性已经超过化学法, 表明生物还原法在低负载量有优势, 该方法制备的催化剂经过多次重复使用后催化性能没有明显下降, 仍能保持在一个较高水平, 说明该方法制备的催化剂有很高的稳定性, 具有良好的应用前景.

3 小结与展望

自 1999 年 Klaus 等^[4]和 Gardea-Torresdey 等^[57]分别首次报道施氏假单胞菌和紫花苜蓿生物质可还原制备 Ag 和 Au 纳米颗粒以来, 生物质制备贵金属纳米材料已成为国内外学者的研究热点之一. 近 10 年研究表明, 通过改变植物(或死菌体)生物质种类就能够获取一些不同形貌或粒度的贵金属纳米颗粒, 有时甚至可以获得一些化学法难以得到的结果, 如单晶 Ag 纳米线^[63]而且不需要引入过多的化学试剂, 还可以充

分利用生物质资源, 显然, 这些生物质可被认为是环境友好型“纳米工厂”. 但生物质还原制备贵金属纳米颗粒还停留在实验室阶段, 对生物质在还原贵金属前驱体过程中的作用机制还缺乏必要的认识, 仅借助一些简单的分析方法, 如傅里叶变换红外(FTIR)光谱分析等, 初步认识到生物质的多羟基化合物、蛋白质等物质在吸附、还原贵金属前驱体中起到重要作用. 因此, 深入了解生物质吸附和还原贵金属离子的机理, 对调控贵金属纳米颗粒的形貌、粒度及其应用范围具有一定的指导意义.

参考文献:

- [1] 周全法, 刘维桥, 尚通明. 贵金属纳米材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] Xia Y, Xiong Y, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48(1): 60-103.
- [3] Ruchhoft C C. The possibilities of disposal of radioactive wastes by biological treatment methods[J]. *Sewage Works J*, 1949, 21(5): 877-883.
- [4] Klaus T, Joerger R, Olsson E, et al. Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated[J]. *PNAS*, 1999, 96(24): 13611-13614.
- [5] Lengke M F, Fleet M E, Southam G. Biosynthesis of silver nanoparticles by filamentous *Cyanobacteria* from a silver(I) nitrate complex[J]. *Langmuir*, 2007, 23(5): 2694-2699.
- [6] Shahverdi A R, Minaeian S, Shahverdi H R, et al. Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of *Enterobacteria*: a novel biological approach[J]. *Process Biochem*, 2007, 42(5): 919-923.
- [7] Kalimuthu K, Babu R S, Venkataraman D, et al. Biosynthesis of silver nanocrystals by *Bacillus licheniformis*[J]. *Colloid Surf B: Biointerf*, 2008, 65(1): 150-153.
- [8] Kalishwaralal K, Deepak V, Ramkumarpandian S, et al. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the culture supernatant of *Bacillus licheniformis*[J]. *Mater Lett*, 2008, 62(29): 4411-4413.
- [9] Parikh R Y, Singh S, Prasad B L V, et al. Extracellular synthesis of crystalline silver nanoparticles and molecular evidence of silver resistance from *Morganella* sp.: towards understanding biochemical synthesis mechanism[J]. *ChemBioChem*, 2008, 9(9): 1415-1422.
- [10] Nair B, Pradeep T. Coalescence of nanoclusters and formation of submicron crystallites assisted by *Lactobacillus* strains[J]. *Cryst Growth Des*, 2002, 2(4): 293-298.
- [11] Ahmad A, Senapati S, Khan M I, et al. Extracellular biosynthesis of monodisperse gold nanoparticles by a novel

- extremophilic actinomycete, *Thermomonospora* sp. [J]. Langmuir, 2003, 19(8): 3550-3553.
- [12] Ahmad A, Senapati S, Khan M I, et al. Intracellular synthesis of gold nanoparticles by a novel alkalotolerant actinomycete, *Rhodococcus* species [J]. Nanotechnology, 2003, 14(7): 824-828.
- [13] Gericke M, Pinches A. Biological synthesis of metal nanoparticles [J]. Hydrometallurgy, 2006, 83(1/ 2/ 3/ 4): 132-140.
- [14] Gericke M, Pinches A. Microbial production of gold nanoparticles [J]. Gold Bull, 2006, 39(1): 22-28.
- [15] Lengke M, Southam G. Bioaccumulation of gold by sulfate-reducing bacteria cultured in the presence of gold (I)-thiosulfate complex [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006, 70(14): 3646-3661.
- [16] Du L W, Jiang H, Liu X H, et al. Biosynthesis of gold nanoparticles assisted by *Escherichia coli* DH5 alpha and its application on direct electrochemistry of hemoglobin [J]. Electrochem Commun, 2007, 9(5): 1165-1170.
- [17] He S, Guo Z, Zhang Y, et al. Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodospirillum rubrum* [J]. Mater Lett, 2007, 61(18): 3984-3987.
- [18] He S, Zhang Y, Guo Z, et al. Biological synthesis of gold nanowires using extract of *Rhodospirillum rubrum* [J]. Biotechnol Prog, 2008, 24(2): 476-480.
- [19] Konishi Y, Tsukiyama T, Ohno K, et al. Intracellular recovery of gold by microbial reduction of AuCl₄⁻ ions using the anaerobic bacterium *Shewanella algae* [J]. Hydrometallurgy, 2006, 81(1): 24-29.
- [20] Konishi Y, Tsukiyama T, Tachimi T, et al. Microbial deposition of gold nanoparticles by the metal-reducing bacterium *Shewanella algae* [J]. Electrochim Acta, 2007, 53(1): 186-192.
- [21] Konishi Y, Ohno K, Saitoh N, et al. Bioreductive deposition of platinum nanoparticles on the bacterium *Shewanella algae* [J]. J Biotechnol, 2007, 128(3): 648-653.
- [22] Mabbett A, Yong P, Farr J P G, et al. Reduction of Cr (VI) by "palladized" biomass of *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 29577 [J]. Biotechnol Bioeng, 2004, 87(1): 104-109.
- [23] De Windt W, Aelterman P, Verstraete W. Bioreductive deposition of palladium (0) nanoparticles on *Shewanella oneidensis* with catalytic activity towards reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls [J]. Environ Microbiol, 2005, 7(3): 314-325.
- [24] De Windt W, Boon N, Van den Bulcke J, et al. Biological control of the size and reactivity of catalytic Pd(0) produced by *Shewanella oneidensis* [J]. Anton Int J G, 2006, 90(4): 377-389.
- [25] Pollmann K, Merroun M, Raff J, et al. Manufacturing and characterization of Pd nanoparticles formed on immobilized bacterial cells [J]. Lett Appl Microbiol, 2006, 43(1): 39-45.
- [26] Humphries A C, Penfold D W, Macaskie L E. Cr(VI) reduction by bio and bioinorganic catalysis via use of bio-H₂: a sustainable approach for remediation of wastes [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2007, 82(2): 182-189.
- [27] Yong P, Rowson N, Farr J P G, et al. Bioreduction and biocrystallization of palladium by *Desulfovibrio desulfuricans* NCIM B 8307 [J]. Biotechnol Bioeng, 2002, 80(4): 369-379.
- [28] Yong P, Paterson Beedle M, Mikheenko I P, et al. From bio-mineralisation to fuel cells: biomanufacture of Pt and Pd nanocrystals for fuel cell electrode catalyst [J]. Biotechnol Lett, 2007, 29(4): 539-544.
- [29] Mukherjee P, Ahmad A, Mandal D, et al. Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis [J]. Nano Lett, 2001, 1(10): 515-519.
- [30] Mukherjee P, Ahmad A, Mandal D, et al. Bioreduction of AuCl₄⁻ ions by the fungus, *Verticillium* sp. and surface trapping of the gold nanoparticles formed [J]. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(9): 3585-3588.
- [31] Mukherjee P, Roy M, Mandal B P, et al. Green synthesis of highly stabilized nanocrystalline silver particles by a non-pathogenic and agriculturally important fungus *T. asperellum* [J]. Nanotechnology, 2008, 19(7): 075103.
- [32] Basavaraja S, Balaji S D, Lagashetty A, et al. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium semitectum* [J]. Mater Res Bull, 2008, 43(5): 1164-1170.
- [33] Ingle A, Gade A, Pierrat S, et al. Mycosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium acuminatum* and its activity against some human pathogenic bacteria [J]. Curr Nanosci, 2008, 4(2): 141-144.
- [34] Sadowski Z, Maliszewska I H, Grochowalska B, et al. Synthesis of silver nanoparticles using microorganisms [J]. Mater Sci Poland, 2008, 26(2): 419-424.
- [35] Balaji D S, Basavaraja S, Deshpande R, et al. Extracellular biosynthesis of functionalized silver nanoparticles by strains of *Cladosporium cladosporioides* fungus [J]. Colloids Surf B: Biointerf, 2009, 68(1): 88-92.
- [36] Gade A K, Bonde P, Ingle A P, et al. Exploitation of *Aspergillus niger* for synthesis of silver nanoparticles [J]. J Biobased Mater Bioenerg, 2008, 2(3): 243-247.
- [37] Riddin T L, Gericke M, Whiteley C G. Analysis of the inter- and extracellular formation of platinum nanoparticles by *Fusarium oxysporum* f. sp. *lycopersici* using response surface methodology [J]. Nanotechnology,

- 2006, 17(14): 3482-3489.
- [38] Govender Y, Riddin T, Gericke M, et al. Bioreduction of platinum salts into nanoparticles: a mechanistic perspective[J]. *Biotechnol Lett*, 2009, 31(1): 95-100.
- [39] Mukherjee P, Senapati S, Mandal D, et al. Extracellular synthesis of gold nanoparticles by the fungus *Fusarium oxysporum*[J]. *ChemBioChem*, 2002, 3(5): 461-463.
- [40] Senapati S, Ahmad A, Khan M I, et al. Extracellular biosynthesis of biometallic Au-Ag alloy nanoparticles[J]. *Small*, 2005, 1(5): 517-520.
- [41] 傅谋兴. 微生物还原法制备水溶性纳米银粉及其催化和抗菌应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2006.
- [42] 傅锦坤, 刘月英, 古萍英, 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.
- [43] Lin Z, Zhou C, Wu J, et al. A further insight into the mechanism of Ag⁺ biosorption by *Lactobacillus* sp. strain A09[J]. *Spectrochim Acta A*, 2005, 61(6): 1195-1200.
- [44] 薛茹, 林种玉, 郑建红, 等. Ag⁺ 生物吸附的谱学研究[J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27(3): 553-555.
- [45] Zhang H, Li Q, Lu Y, et al. Biosorption and bioreduction of diamine silver complex by *Corynebacterium* [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2005, 80(3): 285-290.
- [46] Zhang H, Li Q, Wang H, et al. Accumulation of silver(I) ion and diamine silver complex by *Aeromonas* SH10 biomass[J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2007, 143(1): 54-62.
- [47] Fu M, Li Q, Sun D, et al. Rapid preparation process of silver nanoparticles by bioreduction and their characterizations[J]. *Chinese J Chem Eng*, 2006, 14(1): 114-117.
- [48] Chen J C, Lin Z H, Ma X X. Evidence of the production of silver nanoparticles via pretreatment of *Phoma* sp. 3. 2883 with silver nitrate[J]. *Lett Appl Microbiol*, 2003, 37(2): 105-108.
- [49] 林种玉, 傅锦坤, 吴剑鸣, 等. 贵金属离子非酶法生物还原机理初探[J]. *物理化学学报*, 2001, 17(5): 477-480.
- [50] 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[J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(9): 1452-1454.
- [51] 林种玉, 吴剑鸣, 傅博强, 等. 巨大芽孢杆菌 D01 吸附金(Au³⁺) 的谱学表征[J]. *化学学报*, 2004, 62(18): 1829-1834.
- [52] Liu Y, Fu J, Hu H, et al. Properties and characterization of Au³⁺-adsorption by mycelial waste of *Streptomyces aureo-aciences*[J]. *Chinese Sci Bull*, 2001, 46(20): 1709-1712.
- [53] Lin Z, Wu J, Xue R, et al. Spectroscopic characterization of Au³⁺ biosorption by waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Spectrochim Acta A*, 2005, 61(4): 761-765.
- [54] 刘月英, 杜天生, 陈平, 等. 啤酒酵母废菌体吸附 Pd²⁺ 的物化特性研究[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(12): 2248-2251.
- [55] 林种玉, 周朝晖, 吴剑鸣, 等. 地衣芽孢杆菌 R08 吸附和还原钯(Pd²⁺) 的研究[J]. *科学通报*, 2002, 47(5): 357-360.
- [56] 刘月英, 傅锦坤, 陈平, 等. 巨大芽孢杆菌 D01 吸附金(Au³⁺) 的研究[J]. *微生物学报*, 2000, 40(4): 425-429.
- [57] Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Gamez G, et al. Gold nanoparticles obtained by bio-precipitation from gold(III) solutions[J]. *J Nanopart Res*, 1999, 1(3): 397-404.
- [58] Gardea-Torresdey J L, Parsons J G, Gomez E, et al. Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants[J]. *Nano Lett*, 2002, 2(4): 397-401.
- [59] Gardea-Torresdey J L, Gomez E, Peralta-Videa J R, et al. Alfalfa sprouts: a natural source for the synthesis of silver nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2003, 19(4): 1357-1361.
- [60] Shankar S, Rai A, Ankamwar B, et al. Biological synthesis of triangular gold nanoprisms[J]. *Nat Mater*, 2004, 3(7): 482-488.
- [61] Brown S, Sarikaya M, Johnson E. A genetic analysis of crystal growth[J]. *J Mol Biol*, 2000, 299(3): 725-735.
- [62] Huang J, Li Q, Sun D, et al. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18: 105104.
- [63] Lin Liqin, Wang Wenta, Huang Jiale, et al. Nature factory of silver nanowires: plant-mediated synthesis using broth of *Cassia fistula* leaf[J]. *Chem Eng J*, 2010, 162: 852-858.
- [64] Yang Xin, Li Qingbiao, Wang Huixuan, et al. Green synthesis of palladium nanoparticles using broth of *Cinnamomum camphora* leaf[J]. *J Nanopart Res*, 2010, 15: 1589-1598.
- [65] 王文塔. 还原制备金/银纳米颗粒的生物物质筛选及还原成分的初步探索[D]. 厦门: 厦门大学, 2009.
- [66] Zhou Yao, Lin Wenshuang, Huang Jiale, et al. Biosynthesis of gold nanoparticles by foliar broths: roles of biocompounds and other attributes of the extracts[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2010, 5(8): 1351-1359.
- [67] Huang J, Lin L, Li Q, et al. Continuous-flow biosynthesis of silver nanoparticles by lixivium of sundried *Cinnamomum camphora* leaf in tubular microreactors[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(16): 6081-6090.
- [68] 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.
- [69] Haruta M. When gold is not noble: catalysis by nanoparticles[J]. *Chem Rec*, 2003, 3(2): 75-87.
- [70] Sinha A K, Seelan S, Tsubota S, et al. A three-dimen-

- sional mesoporous titanasilicate support for gold nanoparticles: vapor-phase epoxidation of propene with high conversion[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(12): 1546-1548.
- [71] Chowdhury B, Bravo-Suñez J J, Dat 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.
- [72] Jomoto T, Lin J, Nakajima T. An AM-FD study of epoxidation of ethylene on Ag surfaces[J]. *J Mol Struct*, 2002, 577(2/3): 143-151.
- [73] Bradford M, Fuentes D. A possible role for surface carbon during ethylene epoxidation over silver catalysts[J]. *Catal Commun*, 2002, 3(2): 51-60.
- [74] Takada H, Shima M. Silver catalyst for production of ethylene oxide, method for production thereof and method for production of ethylene oxide: US, 09/256338[P]. 2001-08-28.
- [75] Baxter Plant V S, Mikheenko I P, Macaskie L E. Sulphate-reducing bacteria, palladium and the reductive dehalogenation of chlorinated aromatic compounds[J]. *Biodegradation*, 2003, 14(2): 83-90.
- [76] Baxter Plant V S, Mikheenko I P, Robson M, et al. Dehalogenation of chlorinated aromatic compounds using a hybrid bioinorganic catalyst on cells of *Desulfiovibrio desulfuricans*[J]. *Biotechnol Lett*, 2004, 26(24): 1885-1890.
- [77] De Windt W, Boon N, Van den Bulcke J, et al. Biological control of the size and reactivity of catalytic Pd(0) produced by *Shewanella oneidensis*[J]. *Anton Int J G*, 2006, 90(4): 377-389.
- [78] Mabbett A, Yong P, Farr J P G, et al. Reduction of Cr(VI) by "palladized" biomass of *Desulfiovibrio desulfuricans* ATCC 29577[J]. *Biotechnol Bioeng*, 2004, 87(1): 104-109.
- [79] Mabbett A N, Sanyahumbi D, Yong P, et al. Biorecovered precious metals from industrial wastes: single-step conversion of a mixed metal liquid waste to a bioinorganic catalyst with environmental application[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(3): 1015-1021.
- [80] Humphries A C, Penfold D W, Macaskie L E. Cr(VI) reduction by bio and bioinorganic catalysis via use of bio-H₂: a sustainable approach for remediation of wastes[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2007, 82(2): 182-189.
- [81] 傅锦坤, 刘月英, 胡荣宗. 微生物还原法制备负载型高分散度金催化剂[J]. *物理化学学报*, 1998, 14(9): 769-771.
- [82] 傅锦坤, 翁绳周, 姚炳新, 等. 细菌还原法制备负载型金催化剂: 中国, 99120177. 9[P]. 2000-04-26.
- [83] 傅锦坤, 刘月英, 傅金印. 生物化学法制备负载型钯催化剂[J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 2000, 39(1): 67-71.
- [84] 贾立山, 李清彪, 傅谋兴, 等. 微生物还原贵金属改性TiO₂催化剂及其制备方法: 中国, 200510125575. 7[P]. 2006-06-28.
- [85] 李清彪, 孙道华, 贾立山, 等. 微生物还原制备负载型银催化剂的方法: 中国, 200610135429. 7[P]. 2007-07-18.
- [86] Sharma N C, Sahi S V, Nath S, et al. Synthesis of plant-mediated gold nanoparticles and catalytic role of biomatrix-embedded nanomaterials[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(14): 5137-5142.
- [87] Vilchis-Nestor A R, Avalos-Borja M, Gomez S A, et al. Alternative bio-reduction synthesis method for the preparation of Au(AgAu)/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: oxidation and hydrogenation of CO[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, 90(1/2): 64-73.
- [88] 黄加乐. 银纳米材料和金纳米材料的植物生物质还原制备及应用初探[D]. 厦门: 厦门大学, 2009.
- [89] 杨欣. 植物生物质还原法制备金纳米颗粒及其催化剂的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2009.
- [90] 王慧. 1, 2-丙二醇选择性氧化合成丙酮醛: Ag/ZrO₂催化剂的生物法制备[D]. 厦门: 厦门大学, 2010.
- [91] 张茜. 植物生物质还原合成钯纳米颗粒及其催化加氢性能的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2010.

Research Progress on Biosynthetic Technology of Noble Metal Nanomaterials

ZHENG Bing-yun, HUANG Jia-le*, SUN Dao-hua, JIA Li-shan, LI Qing-biao

(National Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, Key Laboratory for Chemical Biology of Fujian Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: This review provided a brief overview of progress on biosynthetic technology of noble metal nanomaterials and their nanocatalysts. And the future directions of this field were also envisioned.

Key words: noble metal; nanomaterial; biological reduction; catalyst