

· 快讯 ·

负载型贵金属离子细菌还原的探索研究^①

傅锦坤 于新生 林种玉 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)

刘月英 姚炳新 翁绳周

(厦门大学生物化学系 厦门 361005)

生物化学法制备高分散度贵金属 (Rh Pt Pd Ag Au) 催化剂的研究中, 从各种样品分离筛选, 获得了几种细菌, 其中革兰氏阳性菌 D01 菌株对上述各种负载型的贵金属离子 (下简称 M^{*}) 具有较强的吸附和还原能力. 该细菌易培养 (文献上报道的对金属离子吸附、还原的细菌多为光合细菌或低等藻类, 较难培养), 在工业上有应用前景. 本文报告用下述几种实验方法检测及表征该细菌的生化还原特性和 M^{*} 的生化还原程度.

(1) 将计量的含 Pt^{4+} 、 Pd^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Au^{3+} 等相应化合物的水溶液分别等容吸附于各种特定载体上 (M 负载量均为 2 wt% ~ 3 wt%), 经真空干燥处理; 然后用所筛选的细菌进行还原处理;

(2) XPS 测试结果 通过 ESCALRB MK1 光电子能谱仪测试 D01 细菌的还原能力时发现, 在 28°C, pH 值 4.5 的条件下随着吸附、还原时间的延长, 吸附了水溶液中 Au^{3+} 的菌泥不仅 Au^0 含量逐渐增加, 而且 $\gamma-Al_2O_3$ 表面上的 Au^{3+} 也逐渐被还原为 Au^0 , 15 天内还原度可达到 90% 以上. 个别批号可达到 100%. 对 Ag^{+} $\alpha-Al_2O_3$ Pd^{2+} $\gamma-Al_2O_3$ Rh^{3+}/SiO_2 $Pt^{4+}/\gamma-Al_2O_3$ 等不同体系, 相应离子的还原度也分别达到: 65%、50%、30%、14%. 这进一步表明 D01 细菌具有较强的还原能力, 并且不受上述金属离子及载体种类的限制; 这一结果也揭示了一种新发现: M^{*} 和该细菌之间氧化还原过程为电子传递的共同特性. 这就有可能用细菌还原法制备各种类型的负载型贵金属催化剂.

(3) IR 测试表明, Pt^{4+}/Al_2O_3 $Pd^{2+}/\gamma-Al_2O_3$ Rh^{3+}/SiO_2 Au^{3+}/Al_2O_3 (或 Fe_2O_3) 等体系, 用 D01 细菌还原时均发现, 菌体表面某功能基团 (待测定, 可能为脂肪酸中的 $=C=O$) 的 1725 cm^{-1} 特征峰强度随着还原时间的延长而逐渐减弱, 直至最后消失. 这和 XPS 的结果相对应. 这也相应说明该菌表面某功能基团和 M^{*} 之间存在生物化学作用.

(4) 在碳糊电极上, 对细菌的磷酸盐缓冲溶液 (pH4.5) 进行伏安曲线的测定, 结果表明, 该细菌的阳极极化电位为 0.75 V (V.S. S.C.E.); 用该细菌制备碳糊电极, 在相同条件下进行测试, 其阳极极化电位降至 0.3 V (通过电极制备方法的改进, 此值有可能再降低). 所以从电化学反应也说明, 这细菌具有较强还原能力.

① 本文 1998-02-26 收到: 国家自然科学基金 (风险基金) 及固体表面物理化学国家重点实验室基金资助项目

在 25-50°C, 气体组成 (CO: 2.5%、O₂: 9.5%、N₂: 88%)、空速: 500 h⁻¹ 的条件下, 用上述方法制备的 Au/Fe₂O₃ (Au⁰ 微粒平均粒径为 5 nm) 催化剂催化 CO + O₂ → CO₂ 反应, CO 几乎 100% 转化。

用湿法冶金回收 Au、Ag 的研究和应用, 国内外已有许多报道, 而用此法回收 Pt、Pd、Rh 的报道很少。借助于湿法冶金原理, 用细菌还原法制备高分散度贵金属催化剂是一种具有创新意义的新方法。上述研究获得良好的阶段结果, 为实现这一方法打下基础, 有潜在应用前景。

本研究得到蔡启瑞教授的关心和指导; 并得到厦门大学能谱、电镜、X 光衍射、等离子发射光谱、离心机等实验室的支持和帮助。

参 考 文 献

- 1 Darnall D W et al. Selective Recovery of Gold and Other Metal Ions From an Algal Biomass. *Environment, Science and Technology*, 1986, 20: 206-208
- 2 Brierly J A et al. Recovery of Precious Metals by Microbial Biomass. *Biohydrometall., Proc. Int. Symp.*, 1987 (pub, 1988): 477-485
- 3 Gree A R et al. Adsorption and Crystallisation of Gold Atbiological Surfaces, *Science and Technology Letters*, Kew Sarey, UK, 1988: 437-451
- 4 Lindstrom E B et al. Bacterial Oxidation of Refractory Sulfide Ores for Gold Recovery, *Critical Reviews in Biotechnology*, 1992 (12: 1-2): 133-155
- 5 谢 斌等. 生物冶金处理难浸金矿的研究和应用. *贵金属*, 1996, 17(3): 47-54
- 6 李世鸿等. 从厚膜工艺产生的废料中回收金铂钯. *中国物资再生*, 1996(9): 13-15
- 7 王同聚等. 从含银废液中回收银和高纯银的研制. *黄金*, 1997, 18(1): 49-51

Study on the Reduction of Supported Noble Metal Ions Using Bacteria

Fu Jinkun Yu Xinsheng Lin Zhongyu Hu Rongzong

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

Liu Yueying Yao Bingxin Weng Shengzhou

(Dept. of Biol., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract The Gram-positive bacteria strain D01 selected from various samples, are possessed of the stronger reducing ability. Its culture was easy. Supported Rh³⁺, Pt⁴⁺, Pd²⁺, Ag⁺, Au³⁺ could be adsorbed and reduced by this bacteria. The results obtained by IR techniques shown that there was the biochemistry action between the bacteria and the noble metal ions. Using the cyclic voltammograph method indicated that the reducing ability of the bacteria were stronger. XPS experiments further indicated above noble ions could be reduced by this bacteria with different degree, the reduction did not be influenced by the kinds of noble metal ions and supports. The results shown that the properties of redox of above noble metal ions for electron transfer were the same. The preparation of Au catalyst with high dispersion (Au⁰ for nanometer particles) on (Fe₂O₃) was also studied.

Key words Noble metals, Bacteria, Reduction