

细菌还原 Au^{3+} 制备金催化剂的研究^{*}

刘月英¹ 傅锦坤² 胡荣宗² 姚炳新¹ 翁绳周¹

(¹ 厦门大学生物系 厦门 361005)

(² 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要 从不同来源的细菌菌株筛选获得一株吸附还原 Au^{3+} 较强的菌株 D01, 经鉴定为巨大芽孢杆菌(*Bacillus megatherium*) D01。菌株 D01 在 Au^{3+} 浓度 600mg/L 下仍能较好生长。从电化学反应表明, 该菌具有较强的还原力, 它可将金催化剂的前驱体 $\text{Au}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 还原成具有催化 $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 的高分散度的 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂。

关键词 Au^{3+} 还原, 金催化剂, 巨大芽孢杆菌

分类号 Q939.5 **文献标识码** B **文章编号** 0001-6209(1999)03-0260-63

金在特定载体上高度分散成超微粒子后, 对一氧化碳、氢和烯烃等的氧化具有优异的催化性能^{1,2}。因此, 如何制备高分散度金催化剂的研究, 一直为人们所关注。据报道, 一些微生物, 例如海藻(*Chlorella vulgaris*)能够迅速地还原 Au^{3+} 成 Au^+ 然后将 Au^+ 慢慢地还原成 Au^0 ³; 枯草杆菌(*Bacillus subtilis*)、黑曲霉(*Aspergillus niger*)能从模拟废液中高效地吸附和解吸附金⁴, 微生物吸附金离子并将其还原成元素金⁵。借鉴微生物聚集金的原理, 我们分离筛选获得一株吸附还原 Au^{3+} 较强的细菌 D01, 并用其在室温下原位还原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 载体上的 Au^{3+} 成为 Au^0 , 制得对 CO 具有催化氧化高活性的金催化剂。迄今国内外尚未见此类研究报道。

1 材料和方法

1.1 供筛选的菌株

从采集的金矿区土壤、矿土和矿坑水中分离的以及实验室保存的细菌菌株。

1.2 培养基与培养条件

斜面培养基为牛肉膏 3g, 蛋白胨 10g, NaCl 5g, 琼脂 20g, 加水定容至 1L。pH6.0, 28℃培养 24h 或 37℃培养过液。

液体培养基除不加琼脂外, 其他成分同斜面培养基, 28℃下振荡(150r/min)培养 24h。

1.3 细菌的鉴定

参照文献[6, 7]的方法。

1.4 细菌生长的测定

在 650nm 波长处测定经适当稀释的培养物的光密度以表示菌体量。

^{*} 国家自然科学基金(No. 29743001)和固体表面物理化学国家重点实验室资助项目
参加本工作的还有厦门大学化学系的傅金印、于新生和厦门大学生物系毕业生倪翼
收稿日期: 1998-08-05, 修回日期: 1998-12-14

1.5 溶液中 Au^{3+} 浓度的分析

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。

1.6 负载型金催化剂前驱体的制备

将 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用计量的氯金酸 (HAuCl_4 , AR) 水溶液等容浸渍 [Au 负载量 2% (ω)]。

2 实验结果

2.1 菌株的筛选

采用富集培养法, 从不同的样品中分离细菌, 随机挑出 20 株, 以及从实验室保存的细菌中挑出 5 株, 在含 Au^{3+} (终浓度为 23mg/L) 的液体培养基中培养, 筛选吸附 Au^{3+} 较强的菌株。结果选出 5 株, 其中菌株 D01 对 Au^{3+} 的吸附最强 (表 1)。从菌株的来源表明, 从金矿区环境易分离到吸附 Au^{3+} 较强的菌株。

2.2 菌株 D01 的鉴定

依照常规的细菌鉴定方法^[6,7], 根据菌株的特征和生理生化特性, 菌株被鉴定为巨大芽孢杆菌 (*Bacillus megatherium*) D01。已有报道^[8], 巨大芽孢杆菌 20[#] 和 30[#] 有很好的溶金效果, 在显微镜下观察, 活的和死的细菌细胞上均附着金粒。

2.3 菌株 D01 对 Au^{3+} 的抗性

用含 Au^{3+} 起始浓度分别为 0、75、150、300、450 和 600mg/L 的液体培养基, 37 $^{\circ}\text{C}$ 下振荡培养 24h, 测菌体生长量。结果 (图 1) 表明, Au^{3+} 浓度为 600mg/L 时, 菌的生长虽受到一定的抑制, 但在此浓度下仍能很好地生长。菌株 D01 对 Au^{3+} 具有较强的抗性, 为其在较高的 Au^{3+} 浓度下吸附还原 Au^{3+} 提供可能。

2.4 循环伏安法检测菌株 D01 的还原特性

为了探明菌株 D01 的还原特性, 用菌株 D01 菌体修饰碳糊电极, 在基础溶液 (pH4.5 磷酸盐缓冲液) 中, 进行循环伏安曲线测定。从图 2 可见, 经菌株 D01 菌体修饰的碳糊电极在较低的电位区出现一对氧化-还原峰, 阳极峰电流电位为 0.25V (vs. S.C.E), 阴极峰电流电位约为 0.2V (vs. S.C.E)。比较 a 和 b 两条曲线, 可以得知该对氧化-还原峰是 D01 菌体在电极上的氧化-还原引起的, 说明该菌具有较强的还原能力。曲线 a 的电流比 b 的大, 即该菌的引入还导致基底电流的增加。

2.5 菌株 D01 还原 Au^{3+} 的光电子能谱表征

将负载型金催化剂前驱体 $\text{Au}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 灭菌后加入菌悬液, 在 pH4.5、28 $^{\circ}\text{C}$ 下进行

表 1 筛选菌株对 Au^{3+} 的吸附

Table 1 Adsorption of Au^{3+} by bacteria		
菌株	来源	吸附率
Strain	Source	Adsorption/ %
D01	矿 ⁺ 区土壤 Soil of mining area	21.1
P01	矿 ⁺ 土 Ore soil	9.1
P02	矿 ⁺ 土 Ore soil	7.3
K01	矿 ⁺ 坑水 Pit water	7.3
W01	矿 ⁺ 坑水 Pit water	8.8

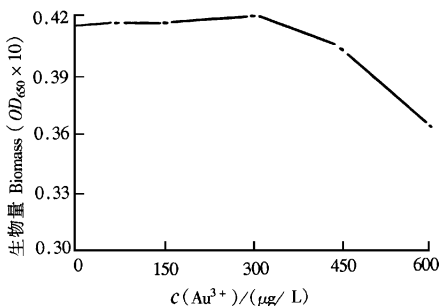


图 1 Au^{3+} 浓度对菌株 D01 生长的影响

Fig. 1 Effect of Au^{3+} concentration on growth of the strain D01

还原,用 ESCAIRB MKI 光电子能谱仪跟踪检测 $\text{Au}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上 Au^{3+} 的还原程度。由于 Au^{3+} (4f) 电子结合能的特征峰为 $91.0(\pm 0.5)\text{eV}$ (4f, 5/2) 和 $873.3(\pm 0.5)\text{eV}$ (4f, 7/2), Au^0 (4f) 电子结合能的特征峰为 $87.54(\pm 0.5)\text{eV}$ (4f, 5/2) 和 $83.86(\pm 0.5)\text{eV}$ (4f, 7/2), 因此可从 Au^{3+} (4f) 和 Au^0 (4f) 电子结合能特征峰面积的相对比例检测 Au^{3+} 的还原度。结果表明, Au^{3+} 的还原度由 30% (2d) 增加至 65% (4d), 直至 100%, 即 10d 后 Au^{3+} (4f) 电子结合能特征峰完全消失。图 3 为 100% Au^0 (4f) 的光电子能谱图。

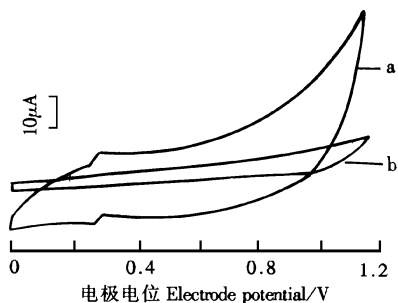


图 2 碳糊电极在基础溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 The voltammetric curves in background solution

a. 用菌株 D01 菌体修饰的碳糊电极 Carbon paste electrode modified with the strain D01 biomass; b. 碳糊电极 Carbon paste electrode.

2.6 金催化剂的催化活性

用菌株 D01 还原法制得的 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 于 400°C 下在空气气氛中处理后 (用透射电镜观测 Au^0 微粒, 其平均粒径为 5nm), 作为 CO 氧化反应的催化剂, 并与常规浸渍法制备的 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 比较。反应在玻璃固定床反应管中进行, 用 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂 (Au 2%) 0.5g, 在 $25^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 、气体组成为 CO 2.5%、 O_2 9.5%、 N_2 88%、气体流速 $500\text{mL}/\text{h} \cdot \text{g}$ 的条件下催化 $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 的反应。结果表明, 用菌株 D01 还原制备的催化剂 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在 25°C 以上, CO 100% 转化为 CO_2 (图 4); 用常规浸渍法制备的 $\text{Au}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 在相同的条件下对 CO 的催化氧化, CO 的转化率只有 20%。

3 讨论

本研究结果表明, 由金矿区环境样品中分离筛选出的巨大芽孢杆菌 D01 对 Au^{3+} 具有较强的抗性和吸附还原 Au^{3+} 的特性。负载型金催化剂前驱体 $\text{Au}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 用菌株

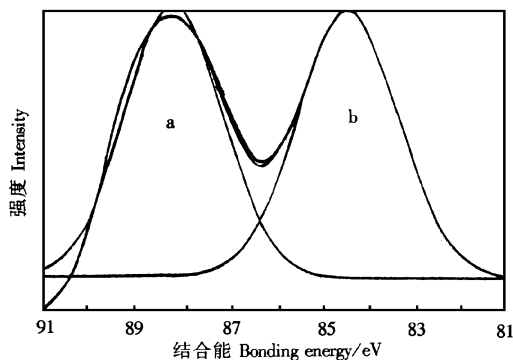


图 3 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光电子能谱图

Fig. 3 Photoelectron spectrum of $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

a. Au^0 (4f 5/2); b. Au^0 (4f 7/2).

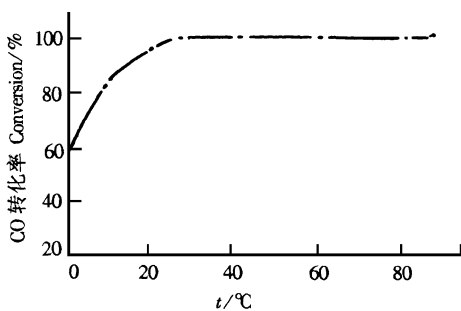


图 4 菌株 D01 还原制备的 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO 氧化的转化率

Fig. 4 The conversion of CO oxidation on the $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst prepared with strain D01

D01 还原, 然后经适当活化处理后所制备的催化剂可成功地用于催化 $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 的反应。说明菌株 D01 可原位还原 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上的 Au^{3+} 成为 Au^0 , 即利用微生物吸附还原 Au^{3+} 的特性, 可在常温下制备高分散度的金催化剂。与常规法制备负载型金催化剂比较, 微生物还原法的优点是可避免由于高温分解和还原引起载体表面金颗粒的迁移和聚集及降低金的分散度, 同时还可降低金负载量以节省金原料, 并可避免或减少制备金催化剂过程中高温处理的污染。本研究在制备贵金属催化剂方面具有重要的意义和潜在应用价值。有关制备金微粒更细的 $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化剂的研究以及菌株 D01 吸附还原 Au^{3+} 的机理正在进行中。

致谢 本研究得到厦门大学能谱、电镜、等离子发射光谱、离心机等实验室的支持和帮助, 在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 郝郑平, 安立敦, 王弘立. 分子催化, 1996, 10(3): 235 ~ 240.
- [2] Yuan Y Z, Kozlova A P, Asakura K *et al.* *J Catal*, 1997, 170: 191 ~ 199.
- [3] Greene B, Hosea M, Mepheron R *et al.* *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 627 ~ 632.
- [4] Gee A R, Dudeney A W L. *Sci Technol letters*, Kew Surrey U K, 1988, 437 ~ 451.
- [5] Brierley J A, Vance D B. *Biohydrometal Proc Int Symp 1987 (Pub. 1988)*, 477 ~ 485.
- [6] J. C. 霍尔特主编, 刘复今等编译. 简明第八版伯杰细菌鉴定手册. 济南: 山东大学出版社, 1988. 199 ~ 216.
- [7] Philipp Gerhard 主编, 厦门大学生物学系微生物学教研室译. 普通细菌学方法手册. 厦门: 厦门大学出版社, 1989. 509 ~ 552.
- [8] 裘荣庆. 应用微生物, 1988, 1: 1 ~ 7.

STUDIES ON REDUCTION OF Au^{3+} BY BACTERIA FOR PREPARATING GOLD CATALYST

Liu Yueying¹ Fu Jinkun² Hu Rongzong² Yao Bingxin¹ Weng Shengzhou¹

(¹Department of Biology, ²Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The strain D01, screened from different source bacterial strains, has relatively strong ability of adsorbing Au^{3+} . The strain D01 was identified as *Bacillus megatherium* D01 and still grew well in the medium containing 600 mg/L Au^{3+} . The results of electrochemical reaction indicated that the strain D01 had a strong ability of reduction. It could reduce the $\text{Au}^{3+}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (precursor of the gold catalyst) to highly dispersive $\text{Au}^0/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst which could catalyze the reaction of $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$.

Key words Au^{3+} reduction, Gold catalyst, *Bacillus megatherium*

Project Granted by Chinese National Natural Science Fund (No. 29743001) and the Foundation from the State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface.