

微生物吸附-化学还原法制备金钯合金纳米线

杨海贤^{1,2}, 张丽娟², 黄加乐², 李清彪²

(1. 湄洲湾职业技术学院 化学工程系, 福建 莆田 351200; 2. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用微生物吸附-化学还原法, 失效金、钯催化剂为原料, 以大肠杆菌为模板、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为保护剂、抗坏血酸为还原剂制备金钯合金纳米线(Au-Pd NWs), 用 SEM、TEM、XPS、XRD 等技术对金钯合金纳米线进行了表征。结果表明, 在大肠杆菌菌粉量为 0.5 g/L、CTAB 量为 5.0 mmol/L、抗坏血酸浓度为 1.0 mmol/L 反应条件下, 当金钯摩尔比控制在 3:1~1:3 之间, 均有较大数量纳米线生成, 金钯摩尔比为 1:1 时形貌最佳; CTAB 浓度对金钯合金纳米线直径影响较大。表征结果显示, 金钯纳米线的晶面间距为 0.232 nm, 是一种具有面心立方(fcc)、多晶结构的双金属合金纳米线。

关键词: 材料化学; 废金钯催化剂; 微生物吸附-化学还原法; 金钯合金纳米线
中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)02-0001-07

Gold and Palladium Alloy Nanowires Synthesized by Microbial Adsorption and Chemical Reduction Method

YANG Haixian^{1,2}, ZHANG Liqun², HUANG Jiale², LI Qingbiao²

(1. Department of Chemical Engineering, Meizhouwan Vocational Technology College, Putian 351200, Fujian, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The gold and palladium nanowires (Au-Pd NWs) were prepared from the waste gold and palladium catalysts as raw materials by microbial adsorption and chemical reduction method. In the preparative process, *Escherichia coli* (ECCs) were used as bio-template, ascorbic acid (AA) as a reducing agent, and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as a protective agent, respectively. SEM, TEM, XRD and XPS spectroscopy and other technologies were employed to characterize the obtained Au-Pd NWs samples. The experimental results show that a large number of linear nanowires can be generated by adding 0.5 g/L ECCs, 5.0 mmol/L CTAB, 1.0 mmol/L AA, when the molar ratio of gold to palladium is controlled by 3:1~1:3. The morphology is the best when the mole ratio of Au/Pd is 1:1. The concentration of CTAB has great influence on gold and palladium nanowires diameter. The characterization results also showed that the Au-Pd NWs displayed an alloy nanowire profile in face cubic crystal and had polycrystalline structure with 0.232 nm of lattice spacing.

Key words: material chemistry; waste gold and palladium catalysts; microbial adsorption and chemical reduction method; gold-palladium alloy nanowires

通过精确控制双金属贵金属纳米颗粒的大小、形状和结构来改变金属纳米颗粒的性质研究已经成为纳米材料制备领域的热点之一。目前, 溶胶-凝胶

法、水热法、模板法、多元醇还原法、共沉淀法、置换法、电化学法等方法已被广泛应用于水溶液或非水溶剂中合成稳定的 Ag、Au-Ag、Au-Pd、Ag-Pd、

收稿日期: 2015-10-08

基金项目: 福建省教育厅 A 类科研项目(JA14440)、莆田市工业科技类科研项目(2012JG01)

第一作者: 杨海贤, 男, 硕士, 副教授, 研究方向: 生物催化及纳米材料。E-mail: yhx507@163.com.cn

Ag-Pt 等单金属或双金属纳米材料^[1-3]。Au-Pd 核壳及合金等^[4-6]双金属体系的纳米颗粒,在表面增强拉曼光谱、有机催化反应、燃料电池等方面的应用受到了广泛的关注^[7]。具有一维纳米结构的 Au-Pd 纳米线的研究报道较少,发展一种简单有效的 Au-Pd 双金属纳米线的一步制备方法仍然是一个巨大的挑战。在本文作者的前期研究中,采用微生物吸附-化学还原法从废金催化剂回收制备金纳米线^[8-9],回收率达到 99%以上,可实现失效催化剂中回收贵金属并循环利用,在一定程度上缓解贵金属需求。在此基础上,本文以大肠杆菌(ECCs)为模板,抗坏血酸(AA)为还原剂,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为保护剂,从废金催化剂、钯催化剂中回收的金、钯溶液制备金钯合金纳米线,考察不同反应条件对双金属纳米线形貌及结构的影响,并采用 XRD、SEM、TEM、XPS 等技术对金钯纳米线进行表征,为后续废催化剂回收直接合成双金属纳米材料提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

AA、CTAB,上海生物工程有限公司,分析纯;浓硫酸(98%)、H₂O₂(30%),国药集团化学试剂有限公司,化学纯;ECCs菌种^[8]由厦门大学生物系提供。

含金废催化剂:厦门大学工业催化实验室,金负载含量(质量分数)为 0.1%~1.0%,载体为 γ -Al₂O₃;含钯废催化剂:厦门大学工业催化实验室,钯负载含量(质量分数)为 0.1%~1.0%,载体为 γ -Al₂O₃。

UV-1800 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;TAS-986 型原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;LEO-1530 型场发射扫描电镜,德国 LEO 公司;TECNAI F30 型场发射透射电镜,荷兰 Philips 公司;X 射线粉末衍射仪(X'Pert Pro),荷兰 PANalytical B. V.公司;Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 型 X 射线光电子能谱仪,美国 Physical Electronics 公司。

1.2 金溶液和钯溶液的制备

失效金、钯催化剂先经过高温焙烧,去除表面有机物杂质,再用王水分别溶解,进行赶硝处理。将溶解液采用微孔过滤膜(0.45 μ m)过滤,得到黄色澄清溶液,并通过原子吸收分光光度计测定其金、钯含量。移取一定体积的上述黄色溶液,加入去离子水,分别配制成 50 mL 浓度为 10.00 mmol/L 的金溶液和钯溶液,并置于棕色试剂瓶中,于 4℃ 冰箱

中保存备用。

1.3 金钯纳米线的制备

按表 1 所列,采用移液枪移取一定比例、一定量的上述金溶液和钯溶液至锥形瓶中,加入 9.5 mL 去离子水,振荡摇匀。用 NaOH 溶液(0.1 mol/L)调节 pH 值为 3 左右。依次加入一定量大肠杆菌菌粉、CTAB(0.1 mol/L)混合均匀,再加入一定量的抗坏血酸(0.1 mol/L)溶液,振荡摇匀。置于温度为 30℃、转速为 150 r/min 的水浴摇床上反应 2 h。反应结束后将黑色沉淀物从溶液中分离出来,并用去离子水洗涤后,接着超声分散呈溶胶状态,再烘干,即为金钯纳米材料。

以表 1 中序号 4(Au/Pd 摩尔比为 1:1)来考察不同反应条件对金钯纳米材料形貌的影响,其它步骤与上述相同。

表 1 金、钯溶液移取量

Tab.1 Volumes of Au and Pd solution

序号	金溶液体积/ μ L	钯溶液体积/ μ L	$n_{\text{Au}}:n_{\text{Pd}}$
1	250	0	1:0
2	250	50	5:1
3	250	83.3	3:1
4	250	250	1:1
5	83.3	250	1:3
6	50	250	1:5

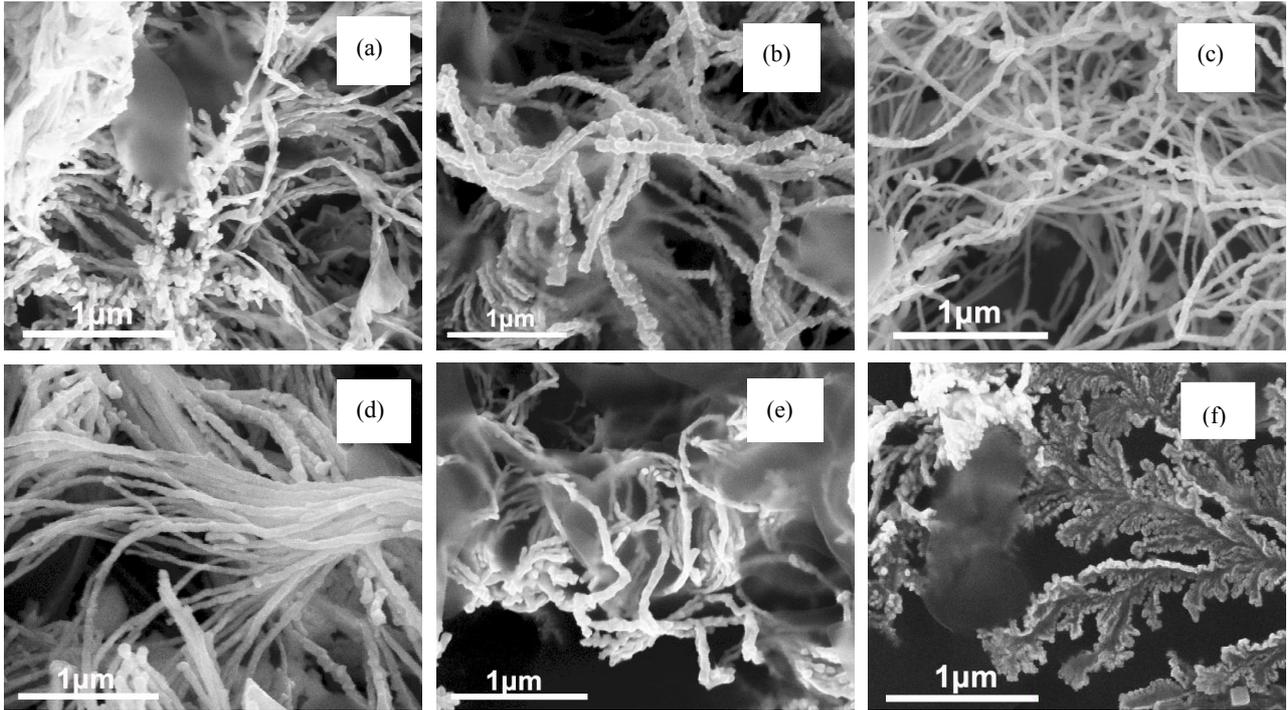
1.4 分析表征

取反应完成后锥形瓶底的沉淀颗粒,超声分散、水洗,去离子水重悬。所得的双金属纳米溶胶进行 UV-Vis、SEM、TEM、XPS 和 XRD 表征,用 SEM-EDX 分析纳米线中的 Au、Pd 含量,用 Sigma Scan Pro 和 Origin 软件对纳米线的直径和晶格间距进行统计和分析。

2 结果与讨论

2.1 金钯纳米线的制备

图 1 为不同金钯摩尔比($n_{\text{Au}}:n_{\text{Pd}}$)条件下制备的金钯纳米材料的 SEM 图。从图 1 可以看出,单纯金离子存在时,主要生成分叉的金纳米带。适量钯的加入有利于金钯纳米线的形成,当 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Pd}}$ 为 3:1~1:3 时,均有大量的纳米线生成;当 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Pd}}$ 接近 1:1 时,生成的纳米线形貌最好。随着钯量继续增加,纳米材料由一维向二维转化,主要形成树叶状纳米材料。可见,通过调控金钯比例,可生成形



(a). 1:0; (b). 5:1; (c). 3:1; (d). 1:1; (e). 1:3; (f). 1:5

图 1 不同金钯摩尔比($n_{Au}:n_{Pd}$)制备的金钯纳米线的 SEM 图

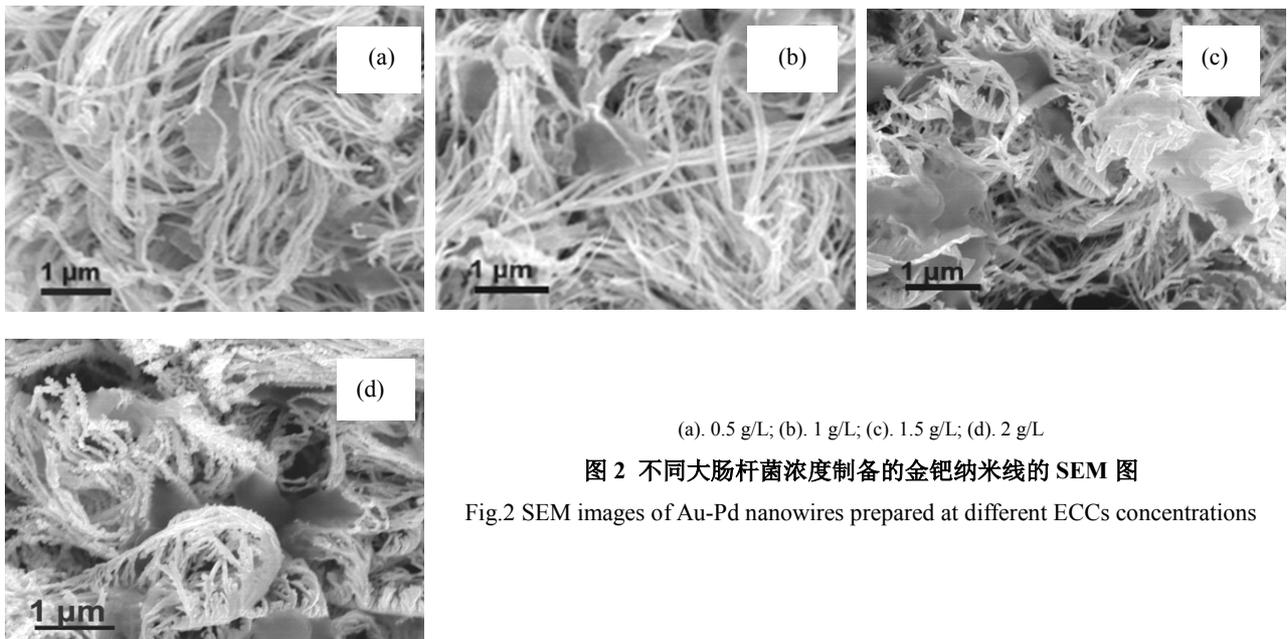
Fig.1 SEM images of Au-Pd nanowires prepared in different Au/Pd molar ratios

貌较好的金钯纳米线。以下考察均以 $n_{Au}:n_{Pd}=1:1$ 所得金钯纳米线进行实验。

2.2 不同反应条件对金钯纳米材料形貌的影响

2.2.1 大肠杆菌菌粉浓度的影响

不同大肠杆菌菌粉浓度制备所得金钯纳米材料的 SEM 图如图 2 所示。



(a). 0.5 g/L; (b). 1 g/L; (c). 1.5 g/L; (d). 2 g/L

图 2 不同大肠杆菌浓度制备的金钯纳米线的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Au-Pd nanowires prepared at different ECCs concentrations

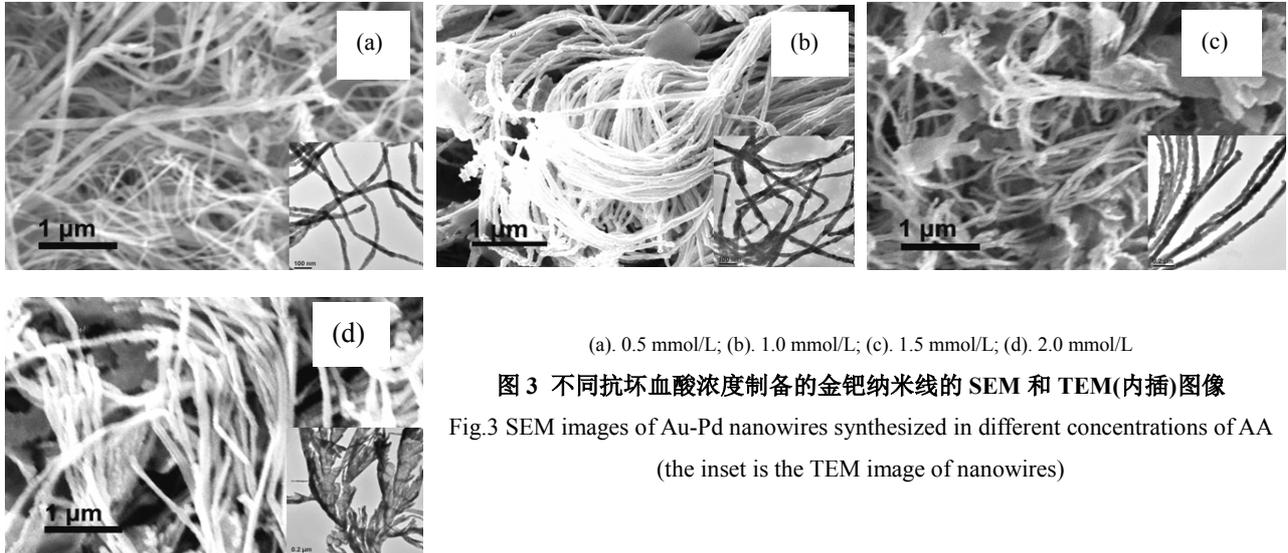
大肠杆菌菌粉在金钯纳米线制备中充当着模板的作用。由图 2 可知，随着大肠杆菌菌粉浓度增加，金钯纳米材料形貌由一维向二维转化，主要形成较

多带分叉的树枝状纳米线。这是由于菌体浓度的增大使得更多的金属离子被吸附到菌体表面，大肠杆菌菌上形成了更多的成核位点，同时也降低了溶液中

残留的金属离子浓度,这在后续的还原过程中,生成的金、钯纳米线伸长动力不足,使得菌体表面上的 Au-Pd 纳米晶倾向于二维生长,从而导致纳米线分支增多,且表面粗糙出现许多较短的小分叉。

2.2.2 抗坏血酸浓度的影响

不同抗坏血酸浓度制备所得金钯纳米材料的形貌如图 3 所示。



(a). 0.5 mmol/L; (b). 1.0 mmol/L; (c). 1.5 mmol/L; (d). 2.0 mmol/L

图 3 不同抗坏血酸浓度制备的金钯纳米线的 SEM 和 TEM(内插)图像

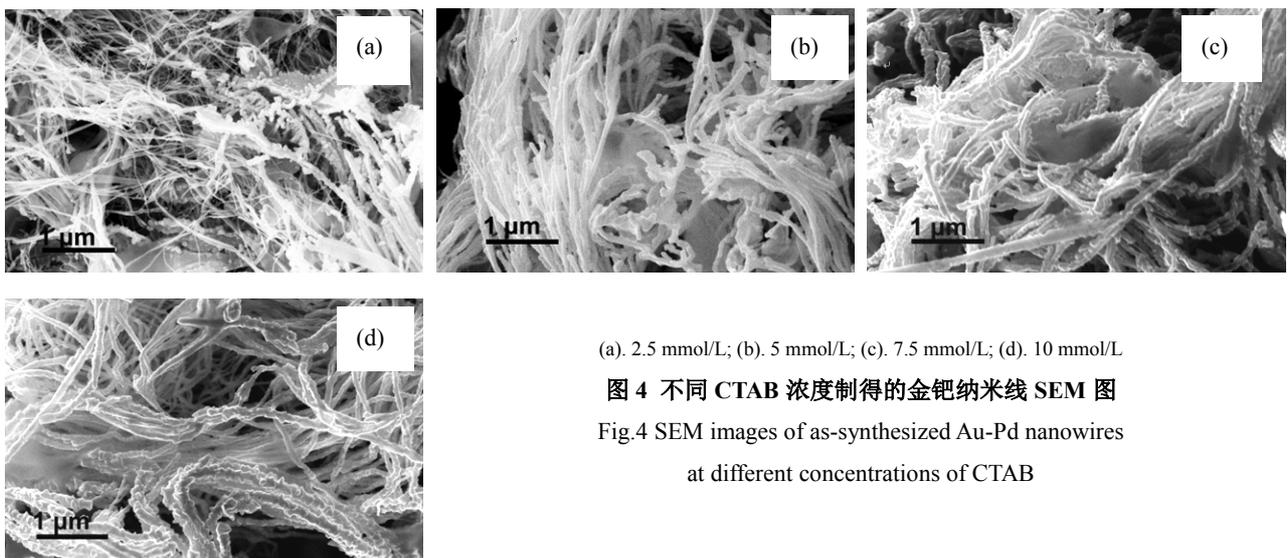
Fig.3 SEM images of Au-Pd nanowires synthesized in different concentrations of AA (the inset is the TEM image of nanowires)

抗坏血酸在金钯纳米线制备中发挥还原的作用。由图 3 可知,过高的抗坏血酸浓度不利于金钯纳米线的生成,从一维向二维转变,使金钯纳米材料形貌由纳米线逐渐向叶片状转变,这主要是还原速率过快,导致在晶核表面不易形成一个双分子层,容易在晶核结点处形成网状结构^[10],有利于纳米带、纳米片的生长。而抗坏血酸浓度过低,会降低

还原的速率,造成纳米线生长动力不足,有利于纳米棒的生成。总之,较低的还原速率有利于一维纳米线的生成这与 Berhault 等^[11-12]的研究结果相符。

2.2.3 CTAB 浓度的影响

不同 CTAB 浓度制备所得金钯纳米材料的 SEM 形貌见图 4。



(a). 2.5 mmol/L; (b). 5 mmol/L; (c). 7.5 mmol/L; (d). 10 mmol/L

图 4 不同 CTAB 浓度制得的金钯纳米线 SEM 图

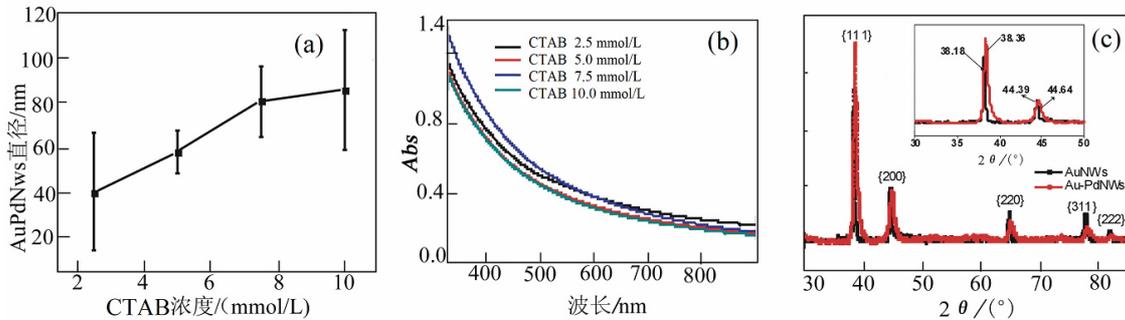
Fig.4 SEM images of as-synthesized Au-Pd nanowires at different concentrations of CTAB

CTAB 在金钯纳米线制备中充当保护剂。由图 4 可知, CTAB 浓度过低时, 溶液中的金属前驱体没有得到足够的 CTAB 保护, 在抗坏血酸的还原作用下优先形成副产物纳米颗粒, 因此主要形成的是

一些短的纳米喇叭花状。

2.2.4 金钯纳米材料的初步表征

对图 4 不同 CTAB 浓度制备的金钯纳米材料进行了直径、UV-Vis 和 XRD 表征, 结果如图 5 所示。



(a). 直径分布图(Sigma Scan Pro 和 Origin 软件); (b). 紫外-可见吸收光谱; (c). XRD 图谱

图 5 不同 CTAB 浓度制备的金钯纳米线表征

Fig.5 Characterization of Au-Pd NWs at different concentrations of CTAB:

(a). Diameters distribution (by Sigma Scan Pro and Origin software); (b). UV-Vis spectra; (c). XRD spectra

图 5(a)为采用 Sigma Scan Pro 和 Origin 软件对上述所得纳米线的直径进行统计和分析。由图 5(a)可见, 随着 CTAB 浓度增加, 有利于大量纳米线生成, 而且纳米线直径逐渐加粗。当 CTAB 浓度大于 7.5 mmol/L 时, 溶液中的沉淀明显减少, 这主要是由于 CTAB 浓度过高, Pd(II)更倾向于和过量的卤素离子形成结晶^[13], 不能被还原成 Pd 纳米颗粒, 导致生成的线数量过少。由此可见, 通过调整 CTAB 浓度可实现对纳米线直径的调控。

图 5(b)为金钯纳米线的 UV-Vis 光谱图。结果表明, 不同浓度 CTAB 下制备的金钯纳米线在 520 nm 左右均没有金纳米线的横向等离子吸收峰, 由于 Pd 纳米颗粒在 330~1000 nm 扫描范围内没有特征吸收峰^[4], 这说明制备的纳米线不是单一的金纳米线。

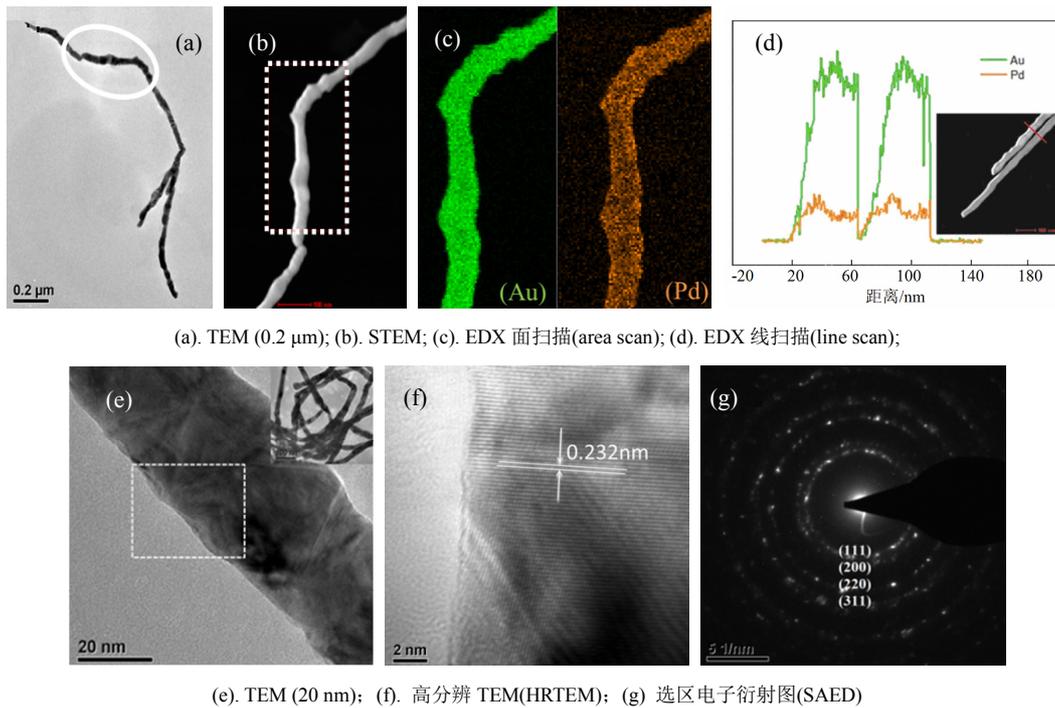
从图 5(c)的 XRD 图谱可知, 金纳米线和金钯纳米线均出现 5 个明显的衍射峰, 且衍射峰的位置均发生了位移。金纳米线在 $2\theta=38.2^\circ$ 、 44.4° 、 64.5° 、 77.5° 、 81.7° 处出现了 5 个明显的衍射峰, 分别对应金的 {111}、{200}、{220}、{311}、{222}晶面。在金钯纳米线中并未发现明显 Pd 的 Bragg 衍射峰(在 2θ 为 40.1° 、 46.7° 和 68.1° 处分别对应 Pd(111)、(200)、

(220)晶面的衍射峰^[14]), 这可能是金钯纳米线中钯含量少, 且分散度较好, 大部分钯离子被还原为小颗粒, 分散在溶液中。相比于金纳米线而言, 5 个衍射峰的位置均发生了位移, 这与 UV-Vis 谱图分析结果相一致, 为了进一步证明钯的存在, 可能为金钯纳米线, 还需进一步分析表征。

2.3 金钯纳米线的表征

2.3.1 TEM、EDX 和 EDS 表征

图 6 为采用场发射透射电镜对金钯纳米线 (Au/Pd 摩尔比为 1:1)进行表征的结果。从图 6(a~d)可知, Au 和 Pd 纳米颗粒颜色明亮均一, 且均匀分散于整条纳米线中, 可推断出所制得的金钯纳米线应是合金结构。结合图 6(e~g)的 TEM 和 SAED 图, 可以观察到金钯纳米线表面粗糙, 晶面间距为 0.232 nm, 介于 0.236 nm(金纳米颗粒 {111}晶面间距)和 0.225 nm(钯纳米颗粒 {111}晶面间距)之间, 且出现 4 个电子衍射环, 分别对应于 {111}、{200}、{220}和 {311}晶面, 说明所制备金钯纳米线并非金与钯纳米颗粒的简单混合物, 应是具有面心立方(fcc)多晶结构的金钯合金纳米线。



(a). TEM (0.2 μm); (b). STEM; (c). EDX 面扫描(area scan); (d). EDX 线扫描(line scan);

(e). TEM (20 nm); (f). 高分辨 TEM(HRTEM); (g) 选区电子衍射图(SAED)

图 6 金钯纳米线的形貌结构表征

Fig.6 Characterization images of morphology and structure of Au-Pd NWs

2.3.2 XPS 谱图分析

图 7 为采用 X 射线光电子能谱(XPS)仪对金钯

纳米线进行表征的结果。

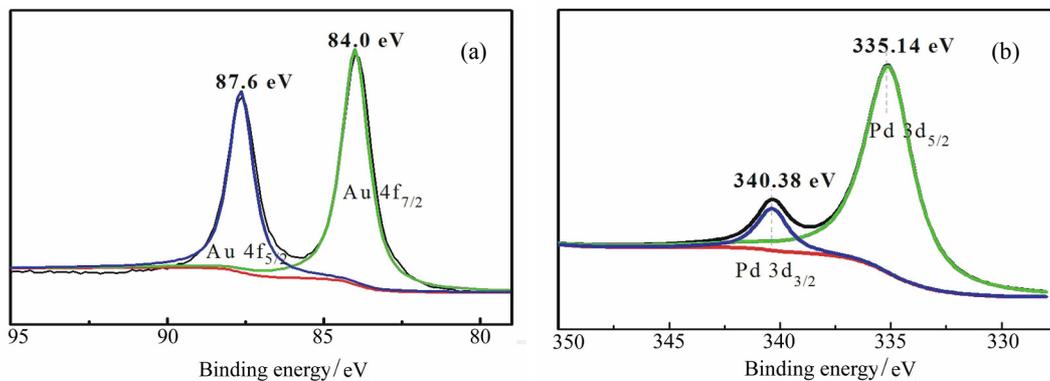


图 7 金钯纳米线的(a) Au 4f 和(b) Pd 3d 的 XPS 图谱

Fig.7 XPS spectra of (a) Au 4f and (b) Pd 3d of Au-Pd NWs

图 7(a)中样品的 Au $4f_{7/2}$ 、 $4f_{5/2}$ 两键能的差值为 3.6 eV, 接近 3.7 eV^[14]; 图 7(b)中 Pd $3d_{3/2}$ 、 $3d_{5/2}$ 两键能的差值为 5.24 eV, 接近 5.3 eV^[15]。可能是 Au 原子和 Pd 原子相互作用导致两者微小的能量变化, 这也表明纳米线表面 Au 和 Pd 均以原子态(Au⁰ 和 Pd⁰)形式存在, 进一步证实了上述所制得金钯纳米线为合金结构。

3 结论

本文以失效催化剂回收得到的金、钯溶液为原

料, 采用微生物吸附-化学还原法制备金钯纳米线, 研究了制备过程中的各反应物浓度对产物的影响, 并对其进行了表征。结果表明:

1) $n_{\text{Au}}:n_{\text{Pd}}$ 比例不同时所得金钯纳米材料的形貌存在差异, 当 $n_{\text{Au}}:n_{\text{Pd}}=1$ 时可以得到形貌较好的金钯纳米线。

2) 大肠杆菌菌粉、CTAB 和抗坏血酸的浓度对金钯纳米线有明显的影响。低浓度的大肠杆菌菌粉有利于一维纳米线的生成, 过高浓度的大肠杆菌菌粉和抗坏血酸不利于金钯纳米线的生成, 主要形

成较多带分叉的树枝状纳米线; 然而过低浓度的抗坏血酸易造成纳米线生长动力不足, 生成纳米棒。研究表明, CTAB 的浓度对纳米线的直径有较大的影响, 当 CTAB 的浓度从 5 mmol/L 增大到 10 mmol/L 时, 有利于大量纳米线生成, 并且纳米线直径逐渐加粗, 说明可通过调控 CTAB 量来制备一定线径范围内的金钯纳米线。

3) XRD、SEM、TEM-EDX 和 XPS 等表征结果说明, 金钯合金纳米线的晶面间距为 0.232 nm, 表面 Au 和 Pd 均以原子态(Au⁰ 和 Pd⁰)形式存在, 是具有面心立方(fcc)、多晶结构的金钯纳米线, 为后续失效金钯催化剂回收制备金钯纳米材料并应用于环境催化等领域提供借鉴。

参考文献:

- [1] 李中春, 罗胜利, 周全法. 双金属纳米材料的可控性合成研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(10): 1863.
LI Z C, LUO S L, ZHOU Q F. Research progress on controllable synthesis of bimetallic nanomaterials[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(10): 1863.
- [2] 张玉娟, 段涛, 竹文坤. 氯化钠辅助快速合成银纳米线的研究[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 6-11.
ZHANG Y J, DUAN T, ZHU W K. Sodium chloride assisted synthesis of silver nanowires[J]. Precious metals, 2014, 35(1): 6-11.
- [3] 石秋荣. 金钯纳米晶的制备及其电催化性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [4] 张改秀. 金钯合金纳米线的制备及对葡萄糖传感性能的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [5] LEE Y W, KIM M, KIM Z H, et al. One-step synthesis of Au@Pd core-shell nanooctahedron[J]. Journal of the American chemical society, 2009, 131(47): 17036-17037.
- [6] LEE Y W, KIM N H, LEE K Y, et al. Synthesis and characterization of flower-shaped porous Au-Pd alloy nanoparticles[J]. Journal of physical chemistry C, 2008, 112(17): 6717-6722.
- [7] HUANG X, LI Y, CHEN Y, et al. Plasmonic and catalytic Au/Pd nanowheels for the efficient conversion of light into chemical energy[J]. Angewandte chemie (International ed. in English), 2013, 52(23): 6063-6067.
- [8] 杨海贤, 林丽芹, 黄加乐, 等. 大肠杆菌吸附-化学还原法用废含金催化剂制备金纳米线[J]. 化工环保, 2015, 35(5): 521.
YANG H X, LIN L Q, HUANG J L, et al. Preparation of Au nano-wire with waste gold-containing catalyst by e.coli adsorption-chemical reduction method[J]. Environmental protection of chemical industry, 2015, 35(5): 521.
- [9] YANG H X, LIN L Q, ODOOM-WUBAH T, et al. Micro-organism-mediated, CTAB-directed Ag gregation of Au nanostructures around escherichia Coli cells: towards enhanced Au recovery through coordination of Cell-CTAB-Ascorbic acid[J]. Sep Purif Technol, 2014, 133(8): 380-387.
- [10] 瞿学红, 王锐, 刘立成, 等. 十六烷基三甲基溴化铵辅助作用下球形、蠕虫状和网状 Pd 纳米粒子的制备与表征[J]. 催化学报, 2011, 32(5): 827-835.
ZI X H, WANG R, LIU L C, et al. Cetyltrimethylammonium bromide assisted preparation and characterization of Pd nanoparticles with spherical, worm-like, and network-like morphologies[J]. Chinese journal of catalysis, 2011, 32(5): 827-835.
- [11] BERHAULT G, BAUSACH M, BISSON L, et al. Seed-mediated synthesis of Pd nanocrystals: Factors influencing a kinetic- or thermodynamic-controlled growth regime[J]. Journal of physical chemistry C, 2007, 111(16): 5915-5925.
- [12] MURPHY C J, GOLE A M, HUNYADI S E, et al. One-dimensional colloidal gold and silver nanostructures[J]. Inorganic chemistry, 2006, 45(19): 7544-7554.
- [13] VENKATESAN P, SANTHANALAKSHMI J. Core-shell bimetallic Au-Pd nanoparticles: synthesis, structure, optical and catalytic properties[J]. Nanoscience and nanotechnology, 2012, 1(2): 43-47.
- [14] 徐明丽, 张正富, 杨显万. 碱性介质中 Pd 纳米线电极对甲醇的电催化氧化[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(1): 129-133.
XU M L, ZHANG Z F, YANG X W. Electrocatalytic oxidation of methanol on Pd nanowire electrode in alkaline media[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(1): 129-133.
- [15] CHANG F W, YU H Y, ROSELIN L S, et al. Hydrogen production by partial oxidation of methanol over gold catalysts supported on TiO₂-MO_x (M=Fe, Co, Zn) composite oxides[J]. Applied catalysis A: general, 2006, 302(2): 157-167.
- [16] BAKSHI M S. 1D flower-like morphologies of palladium nanoparticles using strongly hydrophobic surfactants[J]. The journal of physical chemistry C, 2009, 113(25): 10921-10928.