

微生物吸附-化学还原法合成金钯纳米线机理研究

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, 以大肠杆菌(ECCs)为模板、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为保护剂、抗坏血酸(AA)为还原剂制备金钯纳米线(Au-Pd NWs), 考察不同金钯摩尔比对合成金钯纳米材料的影响, 并通过 SEM、TEM、XRD 等技术进行了表征, 研究其形成机理。结果表明, 吸附还原作用使 ECCs 在短时间内还原生成了少量 Pd(0)和 Au(0), 大量的钯离子和金离子聚集在 ECCs 表面周围; 还原剂 AA 的加入使 ECCs 表面成为优先成核位点, 菌体表面基团与晶核相互作用阻止其迁移; 在 CTAB 的作用下, 菌体表面的纳米颗粒逐渐形成链状纳米中间结构, 中间结构通过 Ostwald 熟化作用进一步形成 Au-Pd 纳米线。通过 ECCs 和 CTAB 协同作用, 有利于一维纳米结构的生长。

关键词: 材料化学; 微生物吸附-化学还原法; 金钯纳米线

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)04-0025-07

Study on the Mechanism of Synthesis of Gold/Palladium Nanowires by Microbial Adsorption – Chemical Reduction Method

YANG Haixian^{1,2}, ZHANG Lijuan², 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 by microbial adsorption - chemical reduction method using *Escherichia coli* (ECCs) as bio-template, cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as a protective agent, and ascorbic acid (AA) as a reducing agent, respectively. The influence of different Au/Pd molar ratios on Au-Pd bimetallic nanowire morphology, and their composition was systematically studied. The as-prepared Au-Pd NWs samples were characterized by SEM, TEM and XRD spectroscopy and other technologies. The results show that the ECCs surface provided preferential nucleation sites, which were vital for growth of bimetallic nanoparticles. Through the adsorption and reduction of ECCs, a small amount of Pd(0) and Au(0) were first reduced in a short time, then a large number of Pd and Au ions were gathered around the surface of the ECCs. Upon AA addition, the reduction reaction was greatly accelerated when the Pd and Au ions on the surface of ECCs were reduced to preferential nuclei in a short time. The interaction between ECCs surface and the nuclei prevents their migration, so the metal nuclei could continue to grow. The chainlike intermediate nanostructures were formed on the cells surface in the direction of CTAB. With the addition of new atoms onto intermediate nanostructures, the small nanoparticles were consumed via Ostwald ripening during the crystallization of the chained nanostructures, thus forming nanowires. Therefore, owing to the synergism between ECCs and CTAB, the growth of one dimensional Au-Pd nanostructures was sufficiently promoted.

收稿日期: 2018-01-01

基金项目: 福建省教育厅中青年教科研项目(JAT171117)、莆田市工业科技类科研项目(2016G2020)。

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

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

贵金属纳米材料形貌和尺寸的调控一直是当今纳米科技的研究热点之一^[1-2]。近年来,基于微生物吸附、还原与支载作用的金属纳米材料制备方法将纳米技术与生物技术相结合,可利用丰富的微生物资源,已发展成为一种贵金属纳米材料的绿色制备方法。然而,目前具有一维纳米结构的 Au-Pd 纳米线的研究报道较少,不同微生物表面对贵金属纳米颗粒的形貌、粒度和分散性的影响,以及吸附还原机理仍缺乏系统的研究,如何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和金钯纳米线^[3-4]。本文以大肠杆菌(*Escherichia coli*, 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,采用微生物吸附-化学还原法制备金钯纳米线,考察不同 Au/Pd 摩尔比对制备 Au-Pd 纳米线形貌的影响,通过 XRD、SEM、TEM 等技术对金钯纳米线进行表征,并研究其可能形成机理,为后续直接微生物法合成双金属纳米材料提供参考与借鉴。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化钯(PdCl_2),国药集团化学试剂有限公司,分析纯;AA 和 CTAB 购自上海生物工程有限公司,分析纯;ECCs 菌株^[3]由厦门大学生物系提供;实验用水为经 Millipore 系统处理所得超纯水。

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。

1.2 金溶液和钯溶液的制备

HAuCl_4 溶液的配制:将质量为 1.0296 g 的 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 用少量超纯水溶解,并将其定容至 50 mL,即配成浓度为 50 mmol/L 的溶液,置于 60 mL 棕色试剂瓶中,4℃冰箱保存备用。

H_2PdCl_4 溶液的配制:将 0.4433 g PdCl_2 置于少

量超纯水中,搅拌下滴入分析纯盐酸,待固体逐渐溶解后定容 50 mL,最后呈现酒红色透明的 H_2PdCl_4 溶液(50 mmol/L),将该溶液置于 60 mL 棕色试剂瓶中,4℃冰箱保存备用。

移取一定体积的上述溶液,加入去离子水,分别配制成 50 mL 浓度为 10.00 mmol/L 的 HAuCl_4 溶液和 H_2PdCl_4 溶液,并置于棕色试剂瓶中,于 4℃冰箱中保存供制备分取用。

1.3 金钯纳米线的制备

移取一定量上述配制的 HAuCl_4 溶液和 H_2PdCl_4 溶液(如表 1 所列)于锥形瓶中,加入 9.5 mL 去离子水后振荡摇匀。接着用 NaOH 溶液(0.1 mol/L)调节 $\text{pH} \approx 3.0$ 。然后依次加入一定量大肠杆菌菌粉、CTAB 溶液(0.1 mol/L)混合均匀,再加入一定量的抗坏血酸溶液(0.1 mol/L),振荡摇匀后置于温度为 30℃、转速为 150 r/min 的水浴摇床上反应 6 h。反应结束后先将黑色沉淀物从溶液中分离出来,然后用去离子水洗涤,接着超声分散呈溶胶状态,再烘干,即为金钯纳米材料。

表 1 不同金钯摩尔比溶液的配制*

Tab.1 Preparation of different Au and Pd molar ratio solutions

序号	钯溶液体积/ μL	$c(\text{Pd})/(\text{mmol/L})$	$n_{\text{Au}}:n_{\text{Pd}}$	$x(\text{Pd})/\%$
0 [#]	0	0	1:0	0
1 [#]	50	0.05	5:1	16.7
2 [#]	150	0.15	5:3	37.5
3 [#]	250	0.25	5:5	50.0
4 [#]	350	0.35	5:7	58.3

*注: $c(\text{Au})=0.25 \text{ mmol/L}$, $c(\text{ECCs})=0.5 \text{ g/L}$, $c(\text{CTAB})=5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{AA})=1 \text{ mmol/L}$; $\text{pH}=3.0$, 30℃, 6 h。

以 Au/Pd 摩尔比为 1:1(3[#]样品的比例)来考察不同反应时间点对金钯纳米材料形貌的影响,制备步骤与上述相同。

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 分析纳米线中的金、钯含量,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

在前期研究^[3-4]中, 以金钯摩尔比为 1:1, 考察不同 ECCs 菌粉量、CTAB 量、AA 浓度对合成金钯纳米材料形貌的影响。研究表明: 当 ECCs 菌粉量为 0.5 g/L、CTAB 量为 5.0 mmol/L、AA 浓度

为 1.0 mmol/L 时生成的金钯纳米线形貌最佳。在此基础上, 进一步考察不同 Au/Pd 摩尔比对生成的金钯纳米线形貌的影响, 并研究其形成机理。

2.1 金钯纳米线的制备

考察不同 Au/Pd 摩尔比下制备金钯纳米材料时反应液情况, 结果如图 1 所示。

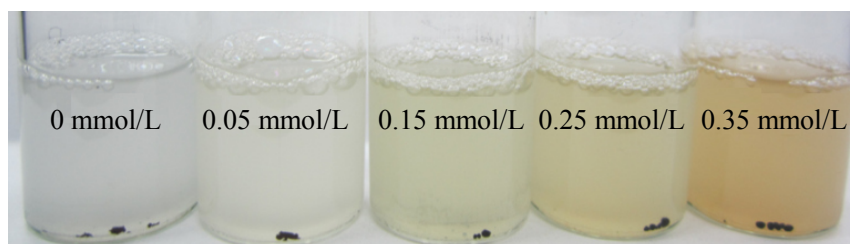


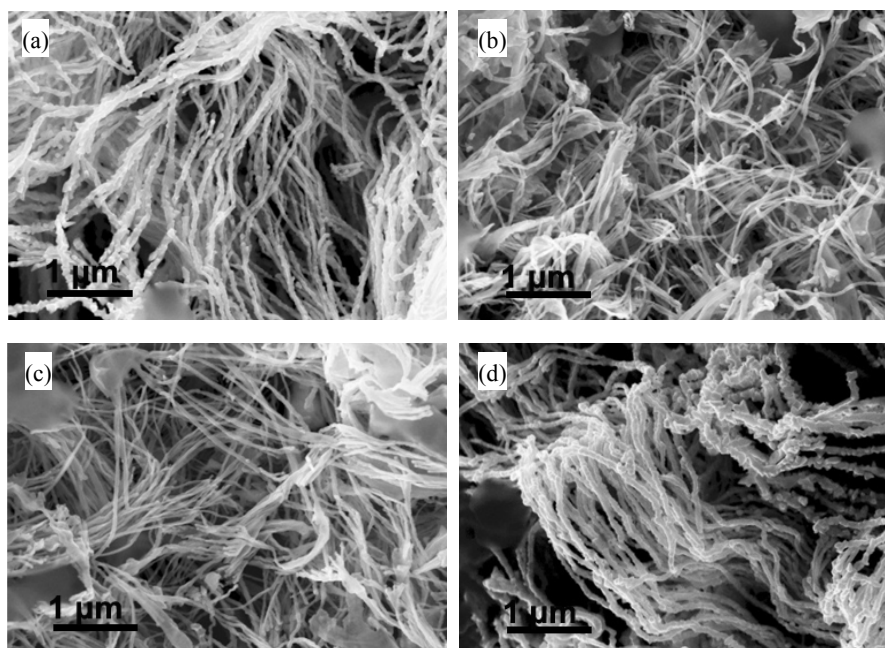
图 1 不同 H_2PdCl_4 浓度下的反应液的照片($c(\text{Au})=0.25 \text{ mmol/L}$)

Fig.1 Pictures of solutions containing different concentration of H_2PdCl_4 ($c(\text{Au})=0.25 \text{ mmol/L}$)

图 1 表明, 随着钯浓度的增加, 反应液颜色逐渐变深, 由乳白色变为粉红色; 没有添加钯前驱体的反应液呈乳白色。这主要是因为 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 发生配离子交换反应生成 $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ 与 CTA^+ 形成 $[\text{PdBr}_4]^{2-}[\text{CTA}]^{2+}$ 复合物, 同样也降低了 CTAB 的溶解度。由于 $[\text{AuBr}_4]^-$ 的标准还原电位为 0.805 eV, 高于 $[\text{PdCl}_4]^{2-}/\text{Pd}$ 的标准还原电位(0.591 eV)^[5], 当 AA 作为还原剂加入时, Au(III) 优先被还原, 而

$[\text{PdBr}_4]^{2-}$ 还原比较慢, 过量时更倾向于生成 $[\text{PdBr}_4]^{2-}[\text{CTA}]^{2+}$ 复合物结晶^[5], 反应后溶液颜色加深。

将图 1 反应后溶液中的沉淀颗粒经超声乙醇洗涤后制样, 进行表征 SEM 观察, 结果如图 2。由图 2 可知, 反应过程均有大量纳米线生成, 但随着 H_2PdCl_4 的量增加, 生成了少部分条状和带状的纳米线, 且线径逐渐增大。



(a). $c(\text{Pd})=0.05 \text{ mmol/L}$; (b). $c(\text{Pd})=0.15 \text{ mmol/L}$; (c). $c(\text{Pd})=0.25 \text{ mmol/L}$; (d). $c(\text{Pd})=0.35 \text{ mmol/L}$

图 2 不同 H_2PdCl_4 浓度下制得 Au-Pd 纳米材料的 SEM 图像($c(\text{Au})=0.25 \text{ mmol/L}$)

Fig.2 SEM images of Au-Pd nanowires as-synthesized in different concentration of H_2PdCl_4 ($c(\text{Au})=0.25 \text{ mmol/L}$)

图 3 为反应后测定所得金钯纳米线中钯元素摩尔分数与反应前加入摩尔分数的对比。由图 3 可知, 金钯纳米线中钯元素的含量与原先加入钯的浓度并不呈线性递增关系, 这说明反应溶液中仍存在一定量的钯。

进一步采用 XRD 表征所得结果如图 4 所示。从图 4(a)可知, 金钯纳米线均出现 4 个明显的衍射峰, 金的 Bragg 衍射峰非常明显, $\{111\}$ 晶面衍射峰处于靠近金标准 PDF 卡片所示的 $\{111\}$ 晶面衍射峰一侧, 但位置移动不明显。图中并未发现钯的 Bragg 衍射峰, 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。对 $\{111\}$ 晶面进行放大处理(图 3(b)内插图所示), 随着 H_2PdCl_4 量的增加, 纳米线 $\{111\}$ 晶面 Bragg 衍射峰的位置发生了改变, 这说明纳米线不是单一的金纳米线, 而是含有金钯双金属成分。同时, 这说明所得的金钯纳米线中钯元素没有随着 H_2PdCl_4 浓度的增加而增加, 这与图 3 的元素分析结果一致。

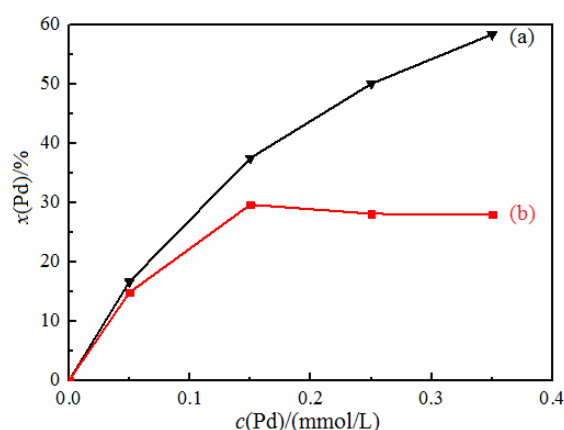


图 3 反应前钯加入量(a)和反应后 Au-Pd 纳米线中的钯含量(b)

Fig.3 Atomic Pd percentage in solution before reaction (a) and atomic Pd percentage of Au-Pd nanowires after reaction (b)

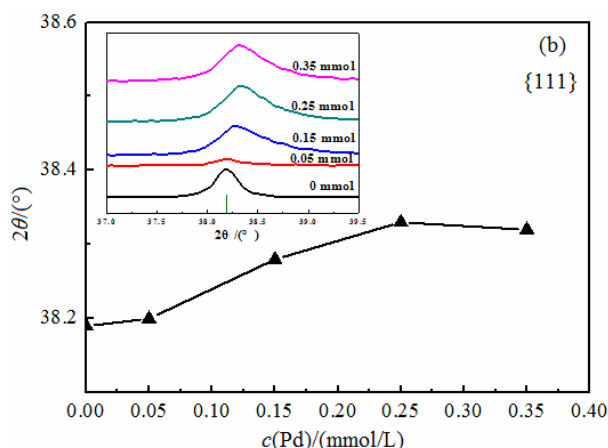
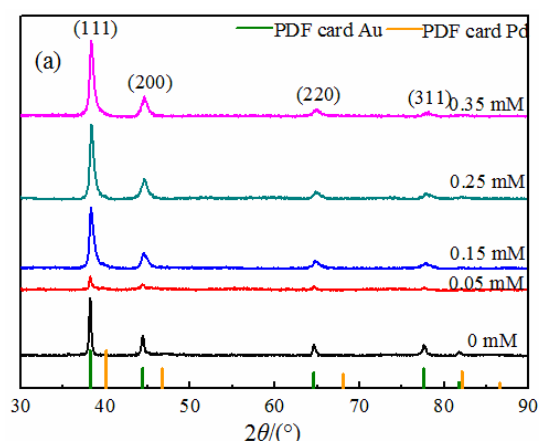


图 4 Au-Pd 纳米线的 XRD 图(a)和 $\{111\}$ 面衍射峰位置与钯添加量的关系图(b)

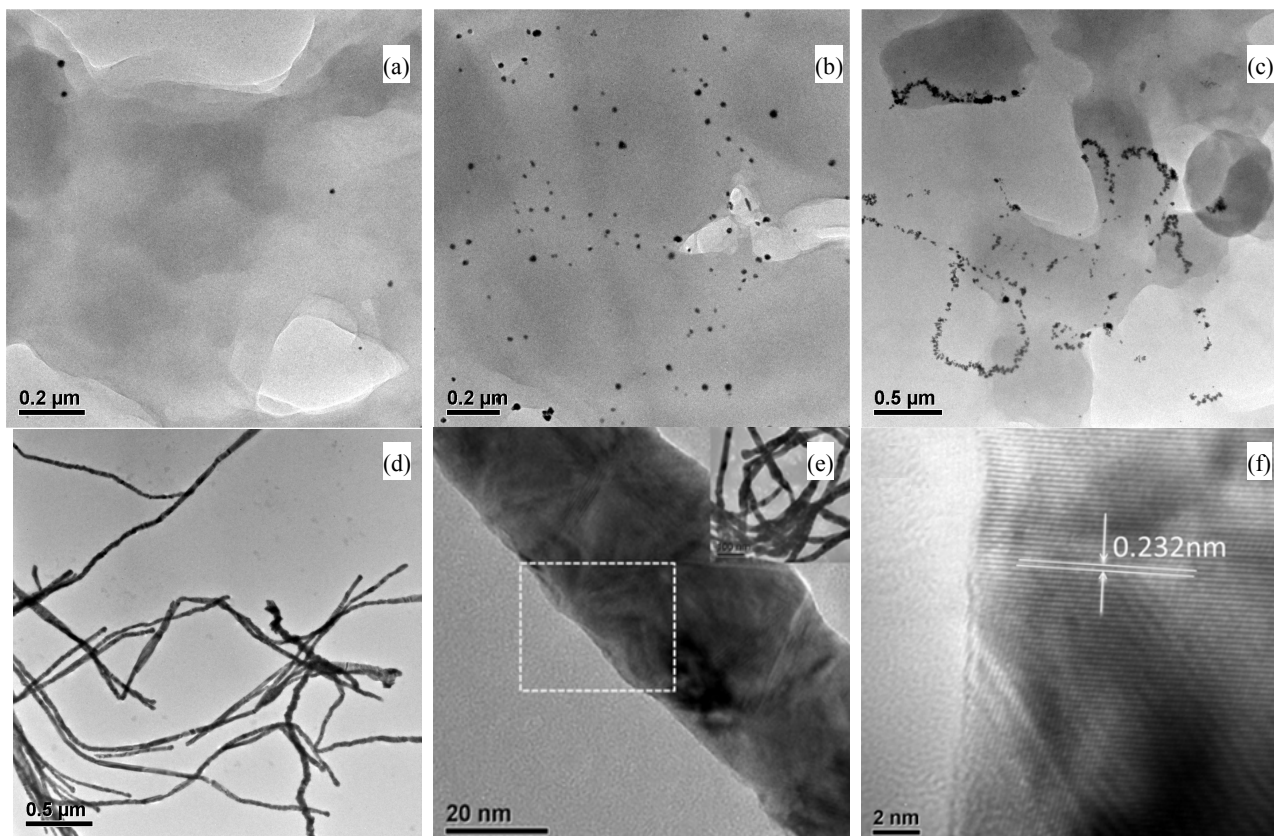
Fig.4 XRD patterns (a) and $\{111\}$ diffraction peak positions of the Au-Pd bimetallic nanowires with different initial addition of Pd precursor (b), which is measured from XRD patterns (circle data points)

2.2 Au-Pd 纳米线的形成机理

为了研究 Au-Pd 纳米线的形成机理, 按金钯加入量(摩尔比)为 1:1 的条件(3[#]样品实验条件), 采集了不同反应时间点的样品进行 TEM 表征, 结果如图 5 所示。图 6 为纳米线形成中间体的 TEM、高分辨率透射电镜(HRTEM)、扫描-透射电镜(STEM)及元素面扫图(EDX-mapping)。

在反应的初始阶段(图 5(a)), 菌体的表面只有少量直径为 20 nm 的球形颗粒。当反应进行 5 min 后(图 5(b)), 由于 AA 的还原作用, 菌体表面纳米

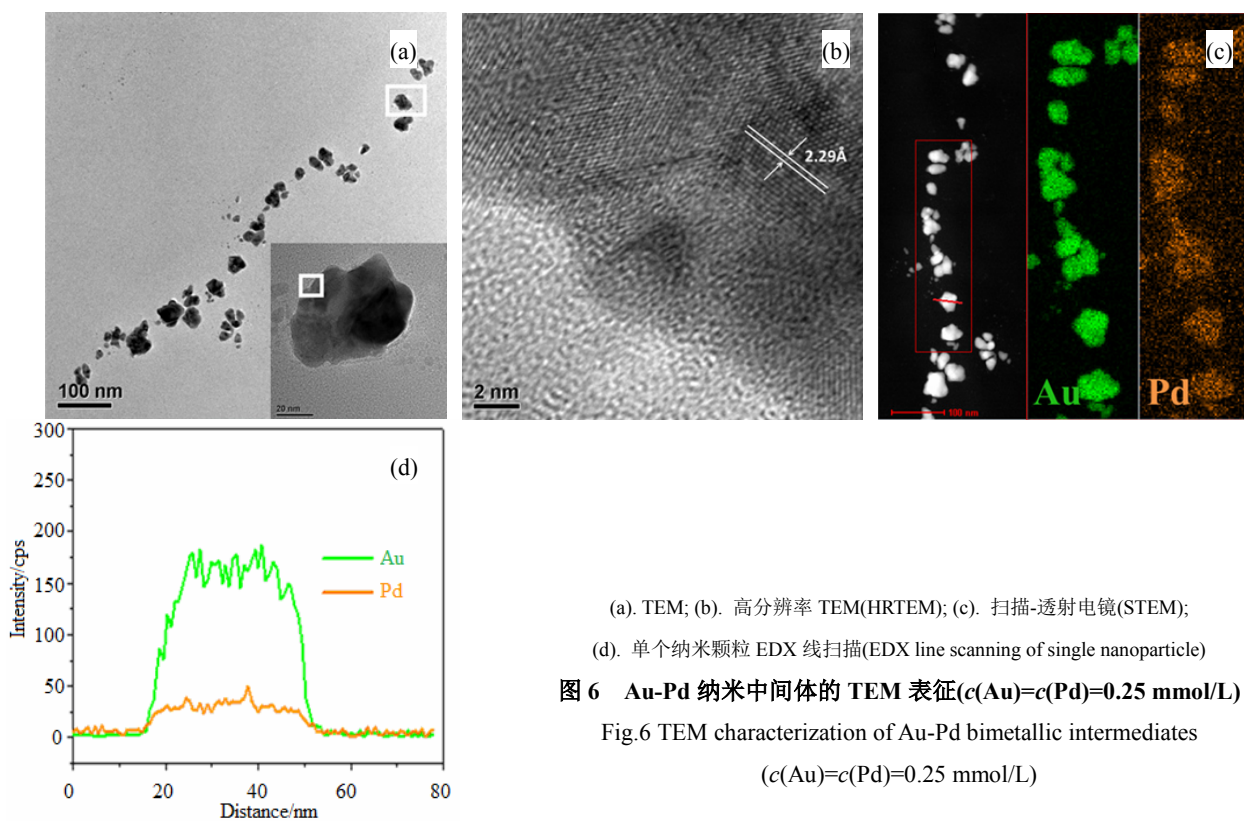
颗粒明显增多, 而且粒径增大。当反应时间进行 15 min 后(图 5(c)), 发现大粒子随后发生迁移聚集在菌体表面的一侧并逐渐演变成项链状的纳米形态。纳米颗粒更多的沿着长轴对齐(图 5(e)), 这表明 CTAB 分子可能参与提供一个模板, 这些中间结构通过凸、凹区域之间的化学电位差的驱动使原子可以沿纳米线生长方向扩散^[8], 并进一步生长熟化后脱离菌体进入溶液中形成纳米线(图 5(d)), 这与前期研究^[4, 8]纳米线上大量的凸/凹区域相吻合。



(a). 0 min; (b). 5 min; (c). 15 min; (d). 25 min; (e). 360 min; (f). 图(e)选区的高分辨率 TEM (HRTEM of (e). selection area)

图 5 不同反应时间所形成的 Au-Pd 纳米产物的 TEM 图像($c(\text{Au})=c(\text{Pd})=0.25 \text{ mmol/L}$)

Fig.5 TEM images of Au-Pd nanostructures obtained after the reaction had proceeded for different time ($c(\text{Au})=c(\text{Pd})=0.25 \text{ mmol/L}$)



(a). TEM; (b). 高分辨率 TEM(HRTEM); (c). 扫描-透射电镜(STEM);

(d). 单个纳米颗粒 EDX 线扫描(EDX line scanning of single nanoparticle)

图 6 Au-Pd 纳米中间体的 TEM 表征($c(\text{Au})=c(\text{Pd})=0.25 \text{ mmol/L}$)

Fig.6 TEM characterization of Au-Pd bimetallic intermediates

($c(\text{Au})=c(\text{Pd})=0.25 \text{ mmol/L}$)

图 6(a) 显示出纳米颗粒排成链状结构。HRTEM(图 6(b)) 说明中间体纳米颗粒的晶格间距为 $2.29 \text{ \AA}$, 该值介于金纳米颗粒 $\{111\}$ 晶格间距和钯纳米颗粒 $\{111\}$ 晶面间距之间, 从而证明了纳米颗粒的双金属性质。从 STEM(图 6(c)) 可以观察到每个纳米颗粒颜色明亮均一; 金与钯元素面扫分析显示, 金元素和钯元素均匀的分布于整个纳米颗粒中, 双金属纳米中间体结构并没有显示出核壳结构或金元素和钯元素的隔离, 说明该中间体为合金结构。图 6(d) 中单个颗粒的线扫图进一步证明了图 6(b) 的结论。

基于以上分析结果, 并结合前期研究^[3-4, 10], 推测 Au-Pd 纳米线的形成可能经历了几个阶段(其示意如图 7):

1) ECCs 表面晶核生成。ECCs 表面有大量的基团, 这些基团在生物吸附金属离子过程中发挥了主要作用。CTAB 的与金属离子的强的配位作用, 使得 ECCs 对金与钯离子的吸附过程中达到一个平衡, 使部分金属前驱体离子被吸附 ECCs 表面。ECCs 对于金离子吸附与还原历经了 $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(I)} \rightarrow \text{Au(0)}$ 的过程, 其中 $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(I)}$ 是一个快速的过程, 几乎与金离子在 ECCs 上的吸附同时进行, 而 $\text{Au(I)} \rightarrow \text{Au(0)}$ 的过程比较缓慢^[4, 7]。吸附还原作用使 ECCs 在短时间内在表面还原生成了少量 Pd(0) 和 Au(0) , 大量的钯离子和金离子聚集在 ECCs 表面

周围, 还原剂 AA 的加入无疑加快了反应进程, 使 ECCs 表面的钯离子和 Au(I) 被还原成为优先成核位点, 另外, ECCs 表面基团与晶核相互作用阻止其迁移, 有利于小晶核继续生长。

2) ECCs 表面链状纳米结构的形成。随着反应时间的延长, 溶液中未被 ECCs 吸附的 Au(III) 和 Pd(II) 历经了 $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(I)} \rightarrow \text{Au(0)}$, $\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$, $\text{Pd(0)} + \text{Au(III)} \rightarrow \text{Pd(II)} + \text{Au(I)}$, $\text{Au(0)} + \text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(I)}$ 等过程, 在 AA 加入后, 更多 HAuCl_4 被还原, 小的纳米颗粒会开始团聚, 经过一段时间的 Ostwald 粗化, 大颗粒变大, 小颗粒变小, 这些金、钯纳米颗粒在 CTAB 的软模板作用和来自 ECCs 的空间效应影响下, 开始出现线性排列, 逐渐形成如图 6(a) 所示的链状结构。

3) 纳米线的形成。链状纳米中间体形成后, 通过 Ostwald 熟化逐渐消耗一些较小的金和钯纳米粒子, 另外一些生成的金和钯原子被添加到链状结构中, 这样链状中间体逐渐熟化形成纳米线。

4) 纳米线团聚颗粒的形成。纳米线继续生长, CTAB 分子层不足以包覆纳米线, 纳米线生长过程中表面自由能变小, 纳米线自发聚集, 线聚集的过程中形成网, 网孔变小, 对微米级 ECCs 有滤过作用, 最终形成的纳米线夹杂着一定量的 ECCs 沉淀到容器底部。

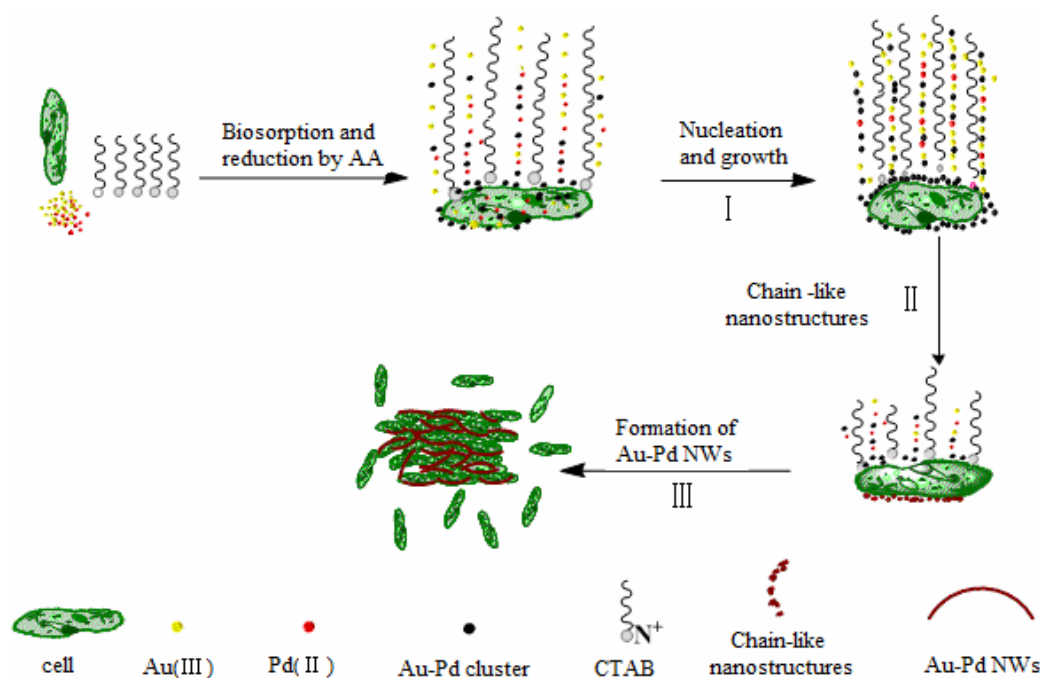


图 7 Au-Pd 双金属纳米线形成机理

Fig.7 Formation mechanism of Au-Pd bimetallic nanowires

3 结论

采用微生物吸附-化学还原法制备金钯纳米线, 研究了不同 Au/Pd 摩尔比对生成的金钯纳米线形貌的影响, 并对其进行了分析表征, 研究其形成机理。结果表明:

1) 在制备 Au-Pd 双金属纳米线的体系中, 在一定范围内可通过控制钯前驱体的量来改变 Au-Pd 双金属纳米线中钯元素比例(在 30%以内), 但 Au-Pd 合金纳米线中钯元素的含量与钯前驱体的加入量不成线性比例增加的关系。

2) 采用 ECCs/CTAB/AA 体系制备 Au-Pd 纳米线的可能机制为: 通过 ECCs 吸附还原作用, 在短时间内生成了少量 Pd(0)和 Au(0), 并在表面大量聚集了钯离子和金离子。还原剂 AA 的加入使 ECCs 表面成为优先成核位点, 菌体表面基团与晶核相互作用阻止其迁移, 有利于晶核继续生长。菌体表面的纳米颗粒在 CTAB 的作用下逐渐被转移到菌体表面一侧, 形成链状纳米中间体结构。中间体经过通过 Ostwald 熟化作用进一步形成纳米线。

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] 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.
- [3] 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.
- [4] 杨海贤, 林丽芹, 黄加乐, 等. 微生物吸附-化学还原法制备金钯合金纳米线[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 1-7.
- YANG H X, LIN L Q, HUANG J L, et al. Gold and palladium alloy nanowires synthesized by microbial adsorption and chemical reduction method[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 1-7.
- [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] HALDER A, RAVISHANKAR N. Ultrafine single-crystalline gold nanowire arrays by oriented attachment[J]. Advanced materials, 2007, 19(14): 1854-1858.
- [8] LIN L, WU W, HUANG J, et al. Catalytic gold nanoparticles immobilized on yeast: From biosorption to bioreduction[J]. Chemical engineering journal, 2013, 225(3): 857-864.
- [9] YANG H X, LIN L Q, ODOOM-WUBAH T, et al. Micro-organism-mediated, CTAB-directed aggregation of Au nanostructures around *Escherichia coli* cells: towards enhanced Au recovery through coordination of cell-CTAB-ascorbic acid[J]. Separation & purification technology, 2014, 133(8): 380-387.
- [10] 景孝廉, 黄登坡, 黄加乐, 等. 毕赤酵母-表面活性剂协同作用制备 Au 纳米线[J]. 化工学报, 2015, 66(9): 3661-3668.
- JING X L, HUANG D P, HUANG J L, et al. Preparation of Au nanowires based on synergistic action of *Pichia pastoris* cells and surfactant[J]. CIESC Journal, 2015, 66(9): 3661-3668.