DOI: 10.11921/j.issn.2095-8382.20210408

Shewanella oneidensis MR-1 生物法绿色合成 Au/CdS/rGO 和光催化性能研究

宋小杰¹. 王秀芳¹. 杨帆²

(1. 安徽建筑大学 功能分子设计与界面过程重点实验室, 安徽 合肥 230601; 2. 安徽医科大学 基础医学院,安徽 合肥 230026)

摘 要:本论文以氯金酸作为前驱体,用环境广泛存在的革兰氏阴性菌希瓦氏菌 (Shewanella oneidensis MR-1)生物法原位还原制备了 Au/CdS/rGO 纳米复合材料。用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM) 和 X 射线光电子能谱(XPS)对制备的纳米复合材料进行表征,结果表明 Au/CdS/rGO 纳米复合材料被成功合成; XRD图谱显示出有 Au、CdS和 rGO的特征峰; TEM 图谱显示纳米颗粒粒径 10-20 nm, 并且较好地分散在 rGO上。 Au/CdS/rGO纳米复合材料的光催化性能研究以亚甲基蓝溶液(40 mg/L)作为模拟污染源进行光降解,催化剂 的用量为 50 mg, 在模拟太阳光光照情况下, 70 min 纳米复合材料的降解率可达 98.86%, 优于单纯的 CdS 和 rGO 材料,并且循环三次以后降解率为 78.42%。本实验微生物参与一步合成纳米复合材料的方法使得在不引 入化学还原剂的情况下制备高效纳米复合催化剂成为可能,为生物法合成多种性能的功能纳米复合材料,同 时减少生态环境污染提供了借鉴。

关键词: Au/CdS/rGO; 纳米复合材料; 生物法合成; 光催化; 亚甲基蓝 中图分类号:0614.123 文献标识码:A 文章编号:2095-8382(2021)04-046-06

Biosynthesis of Au/CdS/rGO using Shewanella oneidensis MR-1 and Their **Photocatalytic Performance Research**

SONG Xiaojie¹, WANG Xiufang¹, YANG Fan²

(1.Key Laboratory of and Functional Molecule Design and Interface Process, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China; 2.Department of Chemistry, Anhui Medical University, Hefei 230026, China)

Abstract: In this thesis, Au/CdS/rGO was prepared using chloroauric acid as the precursor by in situ reduction of the gram-negative bacterium Shewanella oneidensis (MR-1) which widely present in the environment.X-ray diffractometer (XRD), transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the prepared nanocomposites; The results showed that Au/CdS/rGO nanocomposites were successfully synthesized. XRD patterns demonstrated that there were characteristic peaks of Au, CdS and rGO.TEM spectroscopy showed that the size of nanoparticles is 10-20 nm, and they are well dispersed on rGO. The photocatalytic performance of Au/CdS/rGO nanocomposites were studied. Methylene blue solution (40 mg/L) was used as a simulated pollution source for photodegradation. The amount of catalyst was 50 mg. The degradation rate of nanocomposites can reach up to 98.86% within 70min under simulated sunlight, which is better than pure CdS and rGO materials. The degradation rate is 78.42% after three cycles. The method of microbial participation in the one-step synthesis of nanocomposite materials in this experiment

作者简介: 宋小杰(1981-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 功能纳米材料。 2)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

收稿日期: 2020-12-15

基金项目:安徽省教育厅自然科学重点项目(KJ2019A0773);安徽建筑大学博士科研启动基金项目(2019QDZ23)

makes it possible to prepare high-efficiency nanocomposite catalysts without introducing chemical reducing agents, which provides a reference for the biological synthesis of functional nanocomposites with various properties while reducing environmental pollution. **Keywords:** Au/CdS/rGO; nanocomposites; biosynthesis; photocatalytic; methylene blue

石墨烯是一种由碳原子构成的单原子层二维 结构的新材料,是由碳原子以 sp²杂化形成的六角 型呈蜂巢晶格的结构。由于其高表面积(约2600 m²/g)、显著的电导率^[1]、高化学稳定性^[2]以及独 特的电子和光学性质^[3],石墨烯的研究引发了业界 极大的关注^[4]。

目前已有将贵金属纳米粒子负载到氧化石墨 烯(GO)上的报道,为此开发了大量合成贵金属 负载 GO 的方法^[5-6]。例如,Ag NP/GO 通过 GO 上 的银盐原位还原或采用 Ag NP 对 GO 的组装^[7-8]; Wadhwa 等人^[9]报道了使用油胺作为还原剂的微 波辅助的 AgNPs/GO 的一锅法,不足之处在于所开 发的方法需要使用危险或有毒的还原剂如 NaBH₄ 和甲醛用以还原 GO 和 Ag⁺,造成生态环境污染并 且增大了对人类的健康威胁。目前,氧化石墨烯的 制备方法有 Brodie 法^[10]和 Hummers 法^[11],前一 种方法使用高氯酸盐做氧化剂,危险性大。这里采 购的 GO 采用 Hummers 法合成。

本文采用一种绿色的制备方法,即在除原料 之外不添加任何化学试剂,仅通过使用环境废水 和底泥中广泛存在的革兰氏阴性菌 Shewanella oneidensis MR-1 在还原氧化石墨烯(rGO)表面原 位制备 Au/CdS/rGO 纳米复合材料。

1988年, Myers等首次报道了一种革兰氏阴性 菌希瓦氏菌, 命名为 Shewanella oneidensis MR-1的 (以下简称为 S. oneidensis MR-1)^[12]。作为一种兼 性厌氧菌, S. oneidensis MR-1广泛存在于油田废 液、深海沉积物以及腐败的食物中^[13], 菌体可以从 氢气、乳酸等氧化电子供体获得电子, 这些代谢产 生的电子通过由细胞色素(CymA、Mtr)组成电子 传递通路传递给某些物质分子, 并通过厌氧呼吸维 持代谢生长, 最后将电子传递给环境中种类丰富的 终端电子受体, 包括对环境产生污染的有机物, 也 包括像金属离子这样的无机物(图1)。利用环境 广泛存在的微生物来降低环境污染^[13], 本论文的 研究意义就在于此。



图 1 S.oneidensis MR-1 体内细胞色素细胞色素 CymA 和 Mtr 转移电子示意图^[13]

在本研究中,我们希望利用 S.oneidensis MR-1 绿色合成制备纳米复合材料并应用于环境修复。 在光催化降解亚甲基蓝的性能实验中,纳米复合材 料相较于单一材料显示出更好的催化效率。该方 法为简便、环保、低成本合成纳米复合材料,并且高 效降解染料提供了一种新的尝试。

1 实验所需材料

1.1 实验试剂

氧化石墨烯分散液(GO)(2 mg/mL,南京先 丰纳米材料公司),氯金酸AuCl₃·HCl·4H₂O,氯 化镉CdCl₂·5/2H₂O,硫化钠Na₂S·9H₂O,聚乙烯 吡咯烷酮、亚甲基蓝都是分析纯,实验前未经纯化 处理。

1.2 分析方法

使用透射电子显微镜(TEM;JEM-2010,日本) 观察所制备材料的形貌,X射线衍射(XRD)光谱 使用具有 CuK α 源的 Bruker D8-Advance X 射线 衍射仪测定,使用 Thermo Escalab 250 电子光谱仪 测定 X 射线光电子能谱(XPS),紫外 - 可见吸收 光谱用 Lambda 900UV-vis 分光光度计(Perkin-Elmer)测量。

1.3 实验过程

1.3.1 S.oneidensis MR-1 的培养

在超净工作台挑 S.oneidensis 单菌至装有灭菌的 0.5 ml 厌氧培养基 LB 的离心管中,之后放在

30 ℃ 120 rpm 的摇床中培养,待大量 S.oneidensis MR-1 生长(约7h),转入锥形瓶盛装的 LB 培 养基中 30 ℃ 150 rpm 培养 18h,将培养后的菌液 6 000 rpm 离心 5 min,共离心三次,去除上清液,然 后用灭菌后的厌氧培养基 4 ml 将底部菌液混匀成 悬浊液,待用。厌氧培养基的配方见作者已发表的 文章^[14]。

1.3.2 Au/rGO 纳米复合材料的制备

将 0.016 5 g 的氯金酸加入 4 ml 2mg/L 的 GO 分散液里,将混合液放入到一个灭菌的血清瓶中; 再将 16 ml 灭菌的厌氧培养基 LB 加入混合液中, 立即盖上塞子,然后放摇床里 180 rpm 振荡 3 h; 之后加入 0.16 ml 上述 1.3.1 中制备的 S.oneidensis MR-1 悬 浊 液(保 证 S.oneidensis MR-1 浓 度 为 5×10^6 CFU/ml),在摇床里 150 rpm 振荡 72 h;最 后将血清瓶中的溶液 5 000 rpm 离心 5 min,先去除 S.oneidensis MR-1,再 10 000 rpm 离心 5 min 将产 品回收,70 ℃干燥 24 h。

1.3.3 Au/CdS/rGO 纳米复合材料的制备

将 1.3.2 得到的 Au/rGO 纳米复合材料溶解于 100 ml 去离子水中, 超声分散 30 min;将上述溶液 边搅拌边逐滴滴加 12 ml 0.009 mol/L 氯化镉溶液, 滴加结束后,搅拌 15 min;再向溶液中加入 200 mg PVP,至完全溶解后,搅拌 1h;最后向溶液里缓慢滴 加 90 ml 0.013 mol/L 硫化钠溶液,搅拌 30 min,将 所得溶液用去离子水抽滤洗涤,放入烘箱中 70 ℃ 干燥 24 h;最后,将所得到的干燥产品研磨。

2 Au/CdS/rGO 纳米复合材料的表征

2.1 Au/CdS/rGO 纳米复合材料的 TEM 分析

图 2 显示的是 Au/CdS/rGO 纳米复合材料的透 射电子显微镜照片,图 2a 中 rGO 层数少衬度稍高, 呈薄的片层状,并有少许的褶皱;在 rGO 表面上 观察到大量粒径不超过 10 nm 的颗粒均匀的纳米 粒子(量子点)生成。高分辨电子显微镜照片(图 2c)进一步显示纳米颗粒是球形的,分析晶格条纹 发现,晶面间距 d=0.13 nm 属于 Au⁰ 的(220)晶面, 晶面间距 d=0.15 nm 属于 CdS 的(002)晶面,这表 明 Au/CdS/rGO 纳米复合材料被成功合成。作为一 种典型的金属还原菌,*S.oneidensis* MR-1 可以通过 生物法还原制备各种金属单质纳米颗粒;在还原过 程中,由 S.oneidensis MR-1 的 OmcA-mtrCAB 基因 簇构建的重要的厌氧呼吸通道将电子从细胞质膜 传递到细胞外^[15],Au³⁺获得电子后被还原成单质 Au,除此之外,氧化石墨烯 GO 也同时被还原成还 原氧化石墨烯 rGO。



图 2 去除 S.oneidensis MR-1 的 Au/CdS/rGO 纳米复合 材料的透射电镜 TEM 照片(a) (b)和 HRTEM 照片(c)

2.2 Au/CdS/rGO 纳米复合材料的 XRD 分析

本实验使用 X 射线衍射仪,扫描角度 2θ 的范 围为 10-80°。从 Au/CdS/rGO 的 XRD 的图谱中 可得到 2θ为 38.148°、64.198°和 77.407°对应 Au 的(111)、(220)和(311)晶面(JCPDS04-0784); 2θ为 26.514°、44.198°和 51.111°分别对应 CdS 的(002)、(110)和(220)晶面(JCPDS80-0006); 在 2θ=26.42°处出现明显的 rGO 衍射峰。结论表 明,Au/CdS/rGO 纳米复合材料被成功合成。





2.3 Au/CdS/rGO 纳米复合材料的 XPS 分析

种典型的金属还原菌, S. oneidensis MR-1可以通过 X射线光电子能谱(XPS)提供了原子的价态
生物法还原制备各种金属单质纳米颗粒;在还原过 信息,通常用于研究纳米材料中的成分。图4的
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

XPS 光谱表征了所制备的 Au/CdS/rGO 表面元素 组成,其中图 4b-d 提供了 Au/CdS/rGO 中 C、Au 和 Cd 的 XPS 光谱。在图 4b 中,Au/CdS/rGO 的 C 1s 谱图显示三个峰,位于 284.5 eV、286.5 eV、和 288.6 eV,分别对应于 C-C、C-O、和 O-C — O。图 4c 中, XPS 在 83.6 eV 和 88.2 eV 处达到峰值,对应于金属 Au 中的 Au 4f5/2 和 Au 4f7/2,表明 Au 纳米颗粒已 成功负载在 rGO 的表面上。如图 4d 所示,在 412.4 eV 和 405.6eV 处观察到的光电子峰与 CdS 的结合 能一致,分别对应 Cd 3d5/2 和 Cd 3d3/2 的结合能, 对应于 CdS 纳米颗粒中的 Cd²⁺,图 4d 的分析结果 证实了 Au/CdS/rGO 样品中 CdS 纳米颗粒的存在。 上述 XPS 结果进一步证实 Au/CdS/rGO 的元素组 成,有力证明了纳米复合材料中 rGO、Au 和 CdS 的 成功合成。



图 4 Au/CdS/rGO 纳米复合材料的 XPS 光谱

3 Au/CdS/rGO 纳米复合材料光催化 性能的优化研究

组装仪器,安装碘钨灯(模拟太阳光的光源), 将实验所需的亚甲基蓝溶液(40 mg/L)准备好,称 取50 mg的催化剂,加入到烧杯中,加30 ml 40 mg/L 的亚甲基蓝溶液,避光搅拌1h达到吸附平衡,然 后在碘钨灯下进行光降解实验。降解开始每隔10 min取一次样,取样直至吸光度值无明显变化,结 束取样。每次取样1ml,稀释至10ml,10000 rpm 高速离心2min后,取上清液测吸光度值,实验温 度控制在25℃。 未加催化剂的空白试验、纯 CdS 纳米颗粒、纯 rGO、Au/CdS/rGO 纳米复合材料光催化降解亚甲基 蓝的实验分别进行,各种催化剂用量一致,实验条 件控制一致,结果如图 5 所示。



图 5 纯 CdS、rGO、Au/CdS/rGO 光催化降解亚甲基蓝的 效果对比图

通过对比,各种催化剂对亚甲基蓝均表现出一定的催化作用,催化能力 Au/CdS/rGO 复合材料> 纳米 CdS>纯 rGO。反应 70 min 后,Au/CdS/rGO 纳 米复合材料对亚甲基蓝的降解率达到 98.86%,明 显优于纯 CdS 和纯 rGO,说明将 CdS 和纳米 Au 负 载到 rGO 上可提高光催化性能。循环实验得知, 三次光催化实验后 Au/CdS/rGO 纳米复合催化剂对 亚甲基蓝的光催化降解率仍为 78.42%(如图 6), 说明此纳米复合材料的可重复使用性较好。



图 6 Au/CdS/rGO 纳米复合催化剂光催化降解亚甲基蓝的循环实验

4 机理研究

4.1 微生物法合成 Au/CdS/rGO 纳米复合材料机理

度控制在 25 ℃。 图 7 显示了在合成 Au 和 CdS 纳米颗粒后,尚 (C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 未去除 S.oneidensis MR-1 的 TEM 图。从图中可 以看到 S.oneidensis MR-1 细胞的形状是圆柱体形, 宽度约 300 nm,长度约 600-800 nm。在 S.oneidensis MR-1 的表面、周围和附近的 rGO 上出现了尺寸不 均的纳米颗粒,表明这些纳米颗粒是在 S.oneidensis MR-1 存在和作用下逐渐生长的。



图 7 S. oneidensis MR-1 生物反应 120 min 后合成 Au/ CdS/rGO 纳米复合材料未除去 S. oneidensis MR-1 的 TEM 照片

可能的机理:首先,S.oneidensis MR-1 通过代谢 存在于厌氧培养基 LB 中的乳酸钠获得电子,这些 电子首先流入细胞质膜上的甲基萘醌类池,然后经 由一套由细胞色素蛋白所构成的呼吸通道 MtrA、 MtrB、MtrC 和 OmcA 再将电子传递到细胞外^[16] (如图 1 所示),细胞周围的 Au³⁺得到这些电子被 还原成 Au 纳米颗粒,依靠 rGO 优越的导电能力, 同时氧化石墨烯也被还原成 rGO,从而原位形成了 Au/CdS/rGO 纳米复合材料。

4.2 Au/CdS/rGO 纳米复合材料还原亚甲基蓝机理

如图 8,在模拟太阳光照射下,Au/CdS/rGO 纳 米复合材料抑制了电荷分离,表面捕获光子产生 的载流子是能够进行光催化降解的一个重要因素 ^[17],负载在 rGO 上的 CdS 和 rGO 之间形成了有效 的纳米界面相互作用,rGO 纳米片充当了光生电荷 运输体,从而增加了电荷转移,同时减少了 CdS 的 电子 - 空穴对的重组^[18],而 rGO 表面上分离的电 子进一步与吸附的 O₂ 和 H₂O 结合,产生 OH·自由 基^[19];另外,这一过程在 CdS 的价带(VB)上留下 空穴,空穴和 OH·具有强大的氧化能力,有利于降 解包括染料亚甲基蓝在内的有机污染物^[20]。



图 8 Au/CdS/rGO 纳米复合材料降解亚甲基蓝机理图

5 结论

综上所述,本文采用一种简便的生物法将 S.oneidensis MR-1 用于原位合成 Au/CdS/rGO 纳米 复合材料。TEM 照片所示,在S. oneidensis MR-1 介导作用下 Au³⁺在 rGO 表面上原位还原成 Au 纳 米颗粒,球形 CdS 和 Au 纳米颗粒的直径均小于 20 nm,并且很好地分散在 rGO 表面,通过 XRD 和 XPS 表征也证实了 Au/CdS/rGO 纳米复合材料的成 功合成。在光催化性能研究中,Au/CdS/rGO 纳米 复合材料表现出比纯 rGO 和纯 CdS 更高的催化效 率,这是由于在催化过程中rGO增加了电荷转移, 复合材料的合成减少了 CdS 的电子 - 空穴对的重 组,并且为光催化反应提供更多对降解有机污染物 有利的 OH·自由基。这种微生物介导合成纳米复 合材料的方法可以扩展到其它一些贵金属负载的 纳米复合催化剂的制备中,并且以细菌为介导材料 的绿色合成纳米复合材料的研究也为污染物的生 物绿色降解提供了启示。

参考文献:

- [1] Chen S, Quan Y, Yu Y L, et al.Graphene quantum dot/ silver nanoparticle hybrids with oxidase activities for antibacterial application[J].ACS Biomaterials Science & Engineering, 2017, 3 (3):313-321.
- [2] He H, Wang H B, Li K, et al. Green and tunable decoration of graphene with spherical nanoparticles based on laser ablation in water: a case of Ag nanoparticle/graphene oxide sheet composites[J].Langmuir, 2016, 32 (7): 1667–1673.
- [3] Hosseinzadeh A, Bidmeshkipour S, Abdi Y, et al.Graphene based strain sensors: a comparative study on graphene and

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

its derivatives[J].Applied Surface Science, 2018, 448:71-77.

- [4] Yilbas B S, Ibrahim A, Ali H, et al. Hydrophobic and optical characteristics of graphene and graphene oxide films transferred onto functionalized silica particles deposited glass surface[J]. Applied Surface Science, 2018, 442:213-223.
- [5] Singu B S, Yoon K R.Highly exfoliated GO-PPy-Ag ternary nanocomposite for electrochemical supercapacitor[J]. Electrochimica Acta, 2018, 268:304-315.
- [6] Xu L D, Hong M, Wang Y L, et al. Tunable synthesis solid or hollow Au-Ag nanostructure, assembled with GO and comparative study of their catalytic properties[J]. Science Bulletin, 2016, 61 (19): 1525–1535.
- [7] Moghayedi M, Goharshadi E K, Ghazvini K, et al.Kinetics and mechanism of antibacterial activity and cytotoxicity of Ag-RGO nanocomposite[J].Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017, 159:366–374.
- [8] Divya K S, Chandran A, Reethu V N, et al.Enhanced photocatalytic performance of RGO/Ag nanocomposites produced via a facile microwave irradiation for the degradation of Rhodamine B in aqueous solution[J].Applied Surface Science, 2018, 444:811-818.
- [9] Wadhwa H, Kumar D, Mahendia S, et al.Microwave assisted facile synthesis of reduced graphene oxide-silver (RGO-Ag) nanocomposite and their application as active SERS substrate[J].Materials Chemistry and Physics, 2017, 194:274-282.
- [10] Brodie B.C., XIII.On the atomic weight of graphite[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859, 149: 249–259.
- [11] Rasoulzadehzali M, Namazi H.Facile preparation of antibacterial chitosan/graphene oxide-Ag bionanocomposite hydrogel beads for controlled release of doxorubicin[J].International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 116:54-63.
- [12] Myers C R, Nealson K H.Bacterial manganese reduction

and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor[J].Science, 1988, 240 (4857): 1319-1321.

- [13] Mao F, Liu X H, Wu K, et al.Biodegradation of sulfonamides by Shewanella oneidensis MR-1 and Shewanella sp.strain MR-4[J].Biodegradation, 2018, 29 (2):129-140.
- [14] Song X J, Shi X Y.Biosynthesis of Ag/reduced graphene oxide nanocomposites using Shewanella oneidensis MR-1 and their antibacterial and catalytic applications[J].Applied Surface Science, 2019, 491:682–689.
- [15] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al.Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J].Carbon, 2007, 45 (7):1558-1565.
- [16] Yan F F, Wu C, Cheng Y Y, et al.Carbon nanotubes promote Cr (VI) reduction by alginate-immobilized Shewanella oneidensis MR-1[J].Biochemical Engineering Journal, 2013, 77: 183-189.
- [17] Solakidou M, Giannakas A, Georgiou Y, et al.Efficient photocatalytic water-splitting performance by ternary CdS/ Pt-N-TiO₂ and CdS/Pt-N, F-TiO₂:Interplay between CdS photo corrosion and TiO₂-dopping[J].Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 254: 194–205.
- [18] Chang K, Mei Z W, Wang T, et al.MoS₂/graphene cocatalyst for efficient photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation[J].ACS Nano, 2014, 8 (7):7078–7087.
- [19] Xue X X, Chen L, Zhao C M, et al.Role of surface ligands on CdSe/CdS QDs in affecting the charge separation and photocatalytic behavior in reducing the graphene oxide[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30 (10):9363-9371.
- [20] Ni L F,Zhu Y J,Ma J,et al.Improved anti-biofouling performance of CdS/g-C₃N₄/rGO modified membranes based on in situ visible light photocatalysis in anammox membrane bioreactor[J].Journal of Membrane Science, 2021,620:118861.