

离子膜电解法制备氯金酸及其机理探究

杨璋军¹, 吴道新^{1*}, 肖忠良¹, 卢意鹏², 张添淳¹

(1. 长沙理工大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410114; 2. 深圳市溢诚电子科技有限公司, 广东 深圳 518000)

摘要: 以 Au 为阳极、石墨为阴极、饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极、盐酸为电解质, 采用离子膜电解法制备了氯金酸。探究了氯金酸制备过程中 Au 的阳极行为以及实验条件 (Cl⁻ 浓度、电解液 pH、H₂O₂ 含量) 对制备过程的影响, 并对反应机理进行了探究。结果表明, 实验所得样品化学式为 H₂AuCl₄·4H₂O, 氯金酸产率可达 94.57%; Au 被电解为 Au³⁺ 发生在阳极电位 0.83~1.30 V (vs. SCE) 之间, 致钝电位为 1.3 V (vs. SCE); 电解过程中减小电解液 pH、增大电解液中 Cl⁻ 浓度可以促进 Au 的电解, 峰电位随着 pH 的减小而降低; 本实验条件下最佳电解条件为: 电解电位 1.25 V (vs. SCE)、电解液 pH 为 1.0、Cl⁻ 浓度 1.0 mol/L、H₂O₂ 含量 5 mmol。Nyquist 图表明, 氯金酸电解制备过程受电荷转移与扩散混合控制, 随着溶液中 Cl⁻ 浓度的增大与 H₂O₂ 的加入, 氯金酸制备过程由混合控制向电荷转移控制过渡。

关键词: 氯金酸; 电解法; 金; 盐酸; 双氧水; 有机电化学与工业

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 04-0894-08

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation and mechanism research of chloroauric acid via diaphragm electrolysis

YANG Zhangjun¹, WU Daoxin^{1*}, XIAO Zhongliang¹, LU Yipeng², ZHANG Tianchun¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, Hunan, China; 2. Shenzhen Yicheng Electronic Technology Co., Ltd., Shenzhen 518000, Guangdong, China)

Abstract: Chloroauric acid was prepared by ion-exchange membrane electrolysis using Au as anode, graphite as cathode, saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode and hydrochloric acid solution as electrolyte. The anodic behavior of Au during the preparation process and the effects of experimental conditions (Cl⁻ concentration, electrolyte pH, H₂O₂ content) on chloroauric acid production were investigated, followed by exploration on the reaction mechanism. The results showed that the yield of chloroauric acid, in the form of H₂AuCl₄·4H₂O, reached 94.57%. The electrolysis of Au to Au³⁺ occurred at an anodic potential of 0.83~1.30 V (vs. SCE) and passivation potential of 1.3 V (vs. SCE). Reducing electrolyte pH and increasing Cl⁻ concentration in electrolyte could promote the electrolysis of Au, and the peak potential decreased with the decrease of pH. The optimum electrolysis conditions of this research were obtained as follows: Anode potential 1.25 V (vs. SCE), electrolyte pH 1.0, Cl⁻ concentration 1.0 mol/L, H₂O₂ content 5 mmol. Data from Nyquist diagram indicated that the electrolytic preparation process of chloroauric acid was controlled by charge transfer and diffusion. And with the increase of Cl⁻ concentration in solution and the addition of H₂O₂, the preparation process of chloroauric acid transited from the mixed control to charge transfer control.

Key words: chloroauric acid; electrolytic method; gold; hydrochloric acid; hydrogen peroxide; electro-organic chemistry and industry

收稿日期: 2022-07-29; 定用日期: 2022-10-26; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220707

基金项目: 湖南省战略性新兴产业重大项目 (2019GK4041)

作者简介: 杨璋军 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 1501062493@qq.com。联系人: 吴道新 (1971—), 男, 教授, E-mail: daoxinwu@126.com。

氯金酸作为镀金及纳米金制备工艺中一种十分重要的原料^[1-2], 在电子、装饰及原子能等领域^[3-5]的需求量逐年增加。氯金酸传统的制备方法均为以 Au 为原料的化学法, 化学法制备工艺复杂、能耗大、污染严重且不易规模生产^[6], 其主要原因为 Au 的化学性质稳定, 将 Au 氧化为 Au³⁺ 极其困难, 为了克服化学法中存在的上述问题, 电化学法制备氯金酸开始受到关注, 但目前关于电化学法制备氯金酸鲜有文献报道。

目前, 国内外相关行业制备氯金酸多数采用化学法, 化学法主要包括王水法与氯水饱和盐酸法。但王水法制备工艺复杂, 且产生红棕色氮氧化物有害气体, 对环境污染严重。氯水饱和盐酸法要求设备密封性好、投资大、操作严格, 且氯气属于特殊有害危险品, 需要安全保管与贮藏^[7]。郑雅杰等^[8]采用 H₂O₂ 和盐酸溶金制备氯金酸, 此法弥补了王水法与氯水饱和盐酸法操作复杂、污染严重等不足。但制备过程中因为温度过高, 盐酸挥发损失很大, 并且 H₂O₂ 遇到高温时会产生大量热量, 同时产生氧气和水, 若 H₂O₂ 的浓度过高, 可能会导致爆炸, 不利于工业安全生产。OYA 等^[9]开发了一种无盐酸合成氯金酸的方法, 在氯化钾溶液中对两个电极上的 Au 线进行交流 (AC) 蚀刻制备了氯金酸, 此法避免了强酸的使用, 具有无污染、易操作等优点, 但该文目的是制备 Au 纳米颗粒, 对氯金酸制备过程的规律未做探讨, 且使用的电解液为氯化钾溶液, 导致电解速率过于缓慢。

针对氯金酸的制备现状, 为了解决上述氯金酸制备过程中的污染严重、盐酸挥发损失较大、操作复杂等问题, 本文在常温下采用离子膜电解法制备氯金酸, 利用 H₂O₂ 的辅助氧化作用, 期望提高氯金酸的电解速率。对电解液 Cl⁻ 浓度、电解液 pH、H₂O₂ 含量调整优化, 得到最佳工艺条件。同时研究氯金酸制备过程中 Au 的阳极行为, 探讨氯金酸的制备机理, 为电解法合成氯金酸提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Au 电极 (质量分数 99.99%)、石墨电极、饱和甘汞电极、玻碳电极 (GC), 上海勒顿实业有限公司; 阴离子交换膜 (FAA-3-PK-130), 德国赫尔纳公司; H₂O₂ (质量分数 30%)、氯化钠、氢氧化钠、无水乙醇、浓盐酸 (质量分数 36%), AR, 国药集团化学试剂有限公司。

U-3900 紫外-可见分光光度计, 日本日立科学仪器有限公司; D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本理学株式会社; CHI660E 电化学工

作站, 上海辰华有限公司; X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 电化学法制备氯金酸

电解槽 (有机玻璃材质) 内部尺寸为 20 cm×10 cm×10 cm, 通过法兰将阴离子交换膜固定在阴极室和阳极室之间, 以 Au 为阳极、石墨为阴极、饱和甘汞电极为参比电极, 将电极之间的距离调整为 2 cm, Au 电极的面积为 1 cm×2 cm, 石墨电极的面积为 2 cm×2 cm, 阴离子交换膜面积为 3 cm×6 cm, 阴极室与阳极室容量分别为 100 mL, 在三电极双室槽中进行电解制备氯金酸, 电解装置示意图如图 1 所示。将 0.1 mol/L 的盐酸 (80 mL) 倒入阳极室和阴极室, 在恒电位 1.25 V (vs. SCE) 下进行电解。为进行单因素实验, 需要分别对溶液 pH、Cl⁻ 浓度、H₂O₂ 含量进行调控, 实验中控制 pH 在 1.0~5.0、Cl⁻ 浓度为 0.1~1.0 mol/L、H₂O₂ 含量 0~20 mmol。通过滴加氢氧化钠溶液 (0.1 mol/L) 调节电解液 pH; 根据浓度公式计算出所需加入氯化钠固体质量调节电解液 Cl⁻ 浓度, 并保持阴极室和阳极室中的液位为 80 mL。电解完毕后阳极室中黄色液体即为氯金酸溶液, 取出阳极室中的氯金酸溶液, 在 100 °C 下蒸发至棕色黏稠状, 常温下冷却结晶得到橘黄色针状晶体, 即制得橘黄色氯金酸固体。

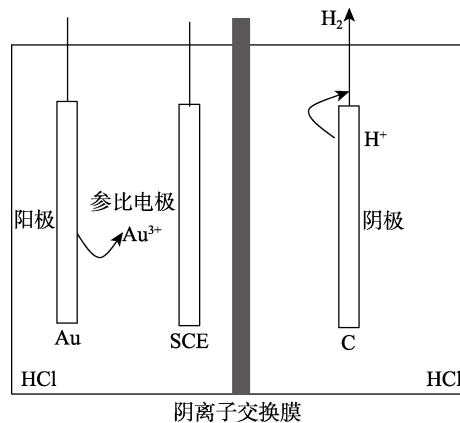


图 1 阴离子膜电解装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of anion membrane electrolysis device

1.3 氯金酸产率计算

将电解实验前的 Au 电极片进行称重, 对电解实验后的 Au 电极片用无水乙醇, 去离子水依次清洗 2~3 次, 自然干燥 1 h 后进行称重, 通过公式 (1) 计算氯金酸产率。

$$W / \% = \frac{m_1 \times 0.478}{m_0 - m_2} \times 100 \quad (1)$$

式中: W 为氯金酸产率, %; m_1 为实验所得氯金酸质量, g; m_0 和 m_2 分别为电解实验前 Au 电极片质量和电解实验后 Au 电极片质量, g; 0.478 为四水合氯金酸中 Au 的质量分数, %。

1.4 分析与检测

采用线性扫描伏安法 (LSV)、计时电流法、循环伏安法 (CV)、塔菲尔曲线 (Tafel) 分析不同电解液条件下 Au 的阳极行为, 确定最佳制备工艺条件; 利用 XPS 分析 Au 电极表面钝化膜成分; 使用 X 射线衍射仪 (XRD) 与紫外-可见分光光度计 (UV) 分析样品结构; 用电化学阻抗谱 (EIS) 分析 Au 电极表面电荷转移与扩散过程。若无特殊说明, 文中所述电位均为以饱和甘汞电极为参比电极下的阳极电位, 电化学测试均采用三电极体系在室温下进行, 极化曲线与循环伏安曲线的电位扫描速率为 10 mV/s; 塔菲尔曲线电位扫描速率为 1 mV/s; 电化学阻抗谱的正弦激励信号幅值为 10 mV, 扫描范围为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 10$ kHz。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安分析

图 2 是 Au 在 0.1 mol/L 盐酸中的循环伏安曲线。由图 2 可知, 在电位 0.83 V 之前电流密度微弱, Au 电极表面基本上不发生反应, 当电位超过 0.83 V 时, 电流密度快速增加, 在电位 1.27 V 处达到最大值 (1.45×10^{-2} A/cm²), 且阳极室溶液颜色开始由无色变为黄色, 表明在 0.8~1.3 V 电位区间内 Au 电解产生了 Au³⁺。当电位超过 1.27 V 时, Au 电极表面发生钝化, 导致电流密度急剧降低。在电位超过 1.6 V 后电流密度又随之增加, 观察发现阳极表面有微小的气泡产生, 推测这可能是由于 Cl⁻ 的氧化和 Au 被氧化为 Au⁺ 所致。另外, 图 2 中阴极还原峰的最大电流远低于阳极氧化峰的最大电流, 这表明了反应的不可逆性。

Au 的相关电极反应和电极电位 (φ_{SCE}) 如下^[10]:

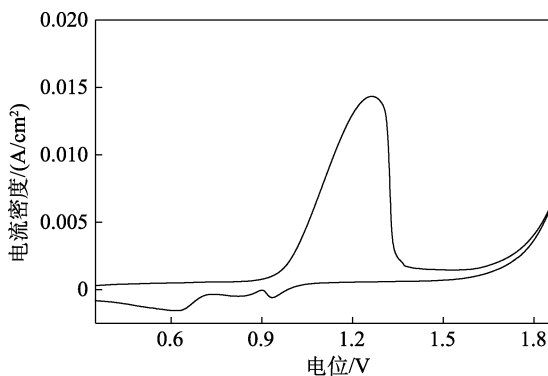
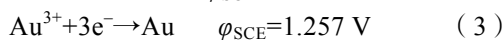
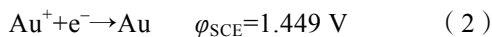


图 2 Au 在 0.1 mol/L 盐酸中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram of Au in 0.1 mol/L hydrochloric acid

阳极可能发生的反应除了 Au 的氧化, 可能还存在 Cl⁻ 的氧化, 为了进一步确定阳极在 0.83~1.30 V

电位区间内发生的反应, 分别采用玻碳电极和 Au 作为阳极在 0.1 mol/L 盐酸中进行测试, 结果如图 3a 所示。图 3b 是图 3a 中 c 区域的局部放大图。由图 3b 可知, 玻碳电极作为阳极时, 在电位达到 1.15 V 时开始发生 Cl⁻ 的氧化, 电流密度随着电位的增加而增加, 当电位达到 1.30 V 时, 电流密度为 3.02×10^{-5} A/cm², 相对于 Au 作为阳极时可忽略不计。因此, Au 作阳极时, 在 0.83~1.30 V 电位区间内产生的电流密度归因于 Au 的氧化。图 3a 表明, Au 作为阳极时, 电位达到 1.6 V 后, 电流密度开始增大, 表明阳极开始发生新的反应。因为阳极上优先发生电位较低的氧化反应, Au 氧化为 Au³⁺ 的标准电位比 Au 氧化为 Au⁺ 的标准电位低 0.194 V (Au 的标准电极电势差), 所以可判断在 0.83~1.3 V 电位区间内阳极发生的反应为 Au 被电解为 Au³⁺, 而在电位达到 1.6 V 后发生的反应为 Au 被电解为 Au⁺。由于制备氯金酸需要 Au 电解产生 Au³⁺。因此, 接下来的研究主要针对电解液 Cl⁻ 浓度、电解液 pH、H₂O₂ 含量对 0.83~1.30 V 电位区间内 Au 电解的影响。

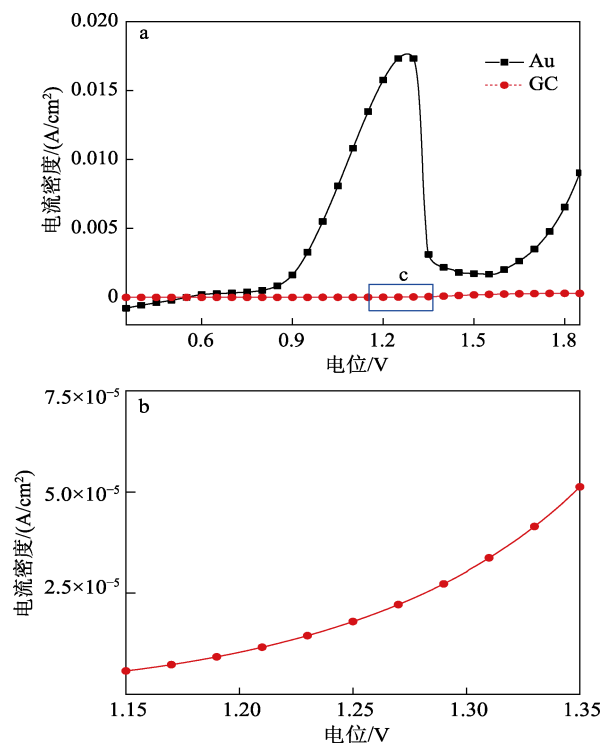


图 3 玻碳电极与 Au 在 0.1 mol/L 盐酸中的循环伏安曲线 (a); 图 3a 中 c 区域的局部放大图 (b)

Fig. 3 Cyclic voltammogram of glassy carbon and Au in 0.1 mol/L hydrochloric acid (a); Partial enlarged view of area c in figure 3a (b)

图 4 是 Au 电极在不同电位下的电流密度-时间曲线。通过图 4 可知, 电位在 1.3 V 之前, 电流密度随着电位的增大而呈现上升的趋势, 当电位达到 1.30 V 时, 电流密度急剧减小趋近于 0。这是由于

在 1.30 V 的电位下 Au 电极表面发生了钝化。实验发现, 在恒电位 1.3 V 下进行电解, 5 min 后可以明显地观察到 Au 电极表面发黑, 由此可以判断, 钝化可能是由于 Au 电极表面形成了一层氧化膜, 此膜将 Au 电极表面和电解液机械地隔离开, 使 Au 电极表面的氧化反应停止而呈钝态^[11]。因此, 1.30 V 为致钝电位, 在此电位下 Au 电极易发生钝化, 电解过程中电位应略低于致钝电位。因此, 选择最佳电位为 1.25 V。

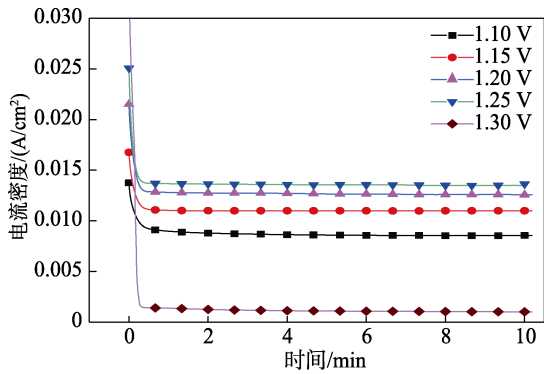


图 4 Au 在不同电位下的时间-电流密度曲线
Fig. 4 Time-current density curves of Au under different potentials

为了进一步分析 Au 电极在恒电位 1.30 V 下的钝化产物, 对 Au 电极表面进行了元素分析, 图 5 是 Au 电极表面的 Au 4f 和 O 1s XPS 光谱。

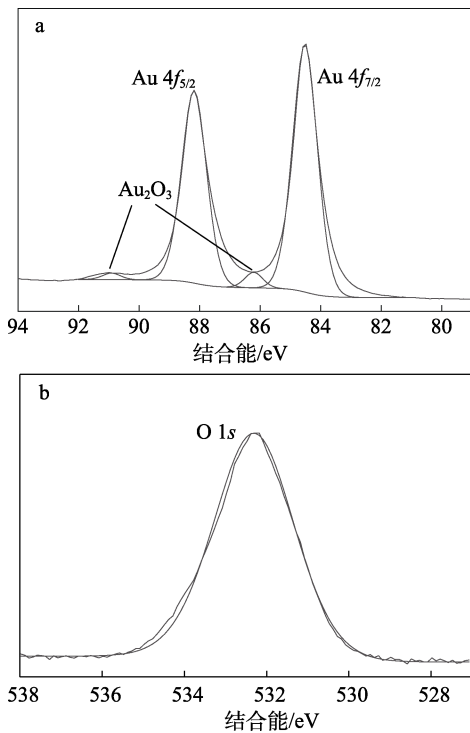
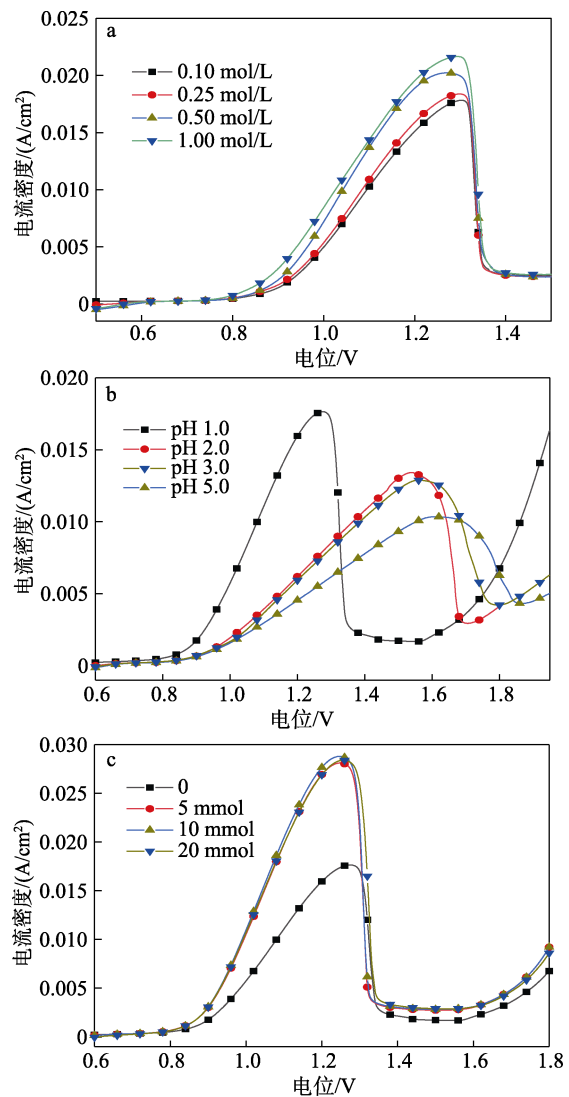


图 5 在 1.30 V 下 Au 电极表面 Au 4f (a) 和 O 1s (b) 的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectra of Au 4f (a) and O 1s (b) on the surface of Au electrode at 1.30 V

图 5 表明, 钝化膜的成分以 Au 的氧化物为主; Au 电极表面钝化过程较为复杂, 在 1.30 V 电位条件下, Au 的电解基本停止, 表面开始发生钝化, Au 电极表面的 Au 被氧化为 Au₂O₃, 同时还有 Au₂O 的生成, 其中以 Au₂O₃ 为主。

2.2 阳极极化曲线分析

图 6a 是 Au 在不同 Cl⁻ 浓度下的阳极极化曲线。图 6a 表明, 在电位 0.83 V 处 Au 开始发生氧化反应, Au 被氧化为 Au³⁺, 电流密度随着 Cl⁻ 浓度的增加而增加。当 Cl⁻ 浓度为 1.00 mol/L 时, 在电位 1.29 V 处电流密度达到最大值 (2.2 × 10⁻² A/cm²), 相比于 Cl⁻ 浓度 0.1 mol/L 条件下, 电流密度增大了 0.07 A/cm²。这归因于 Cl⁻ 与 Au³⁺ 有强配合作用^[12], 且 [AuCl₄]⁻ 为稳定的配位离子, 稳定常数 K = 1.0 × 10²⁶^[13], Au³⁺ 与 Cl⁻ 络合形成 [AuCl₄]⁻, 加速了 Au³⁺ 的消耗, 促进了 Au 的电解, 导致电流密度的增加。



a—不同 Cl⁻ 浓度; b—不同 pH; c—不同 H₂O₂ 含量
图 6 Au 在不同条件下的极化曲线
Fig. 6 Polarization curves of Au under different conditions

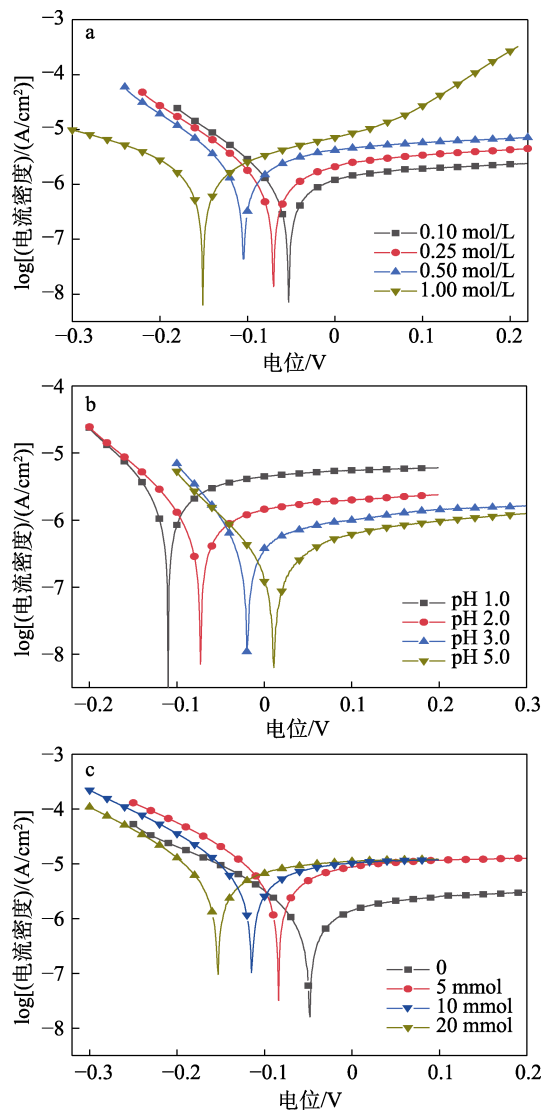
图 6b 是 Au 在不同电解液 pH 下的阳极极化曲线。图 6b 表明, 随着电解液 pH 的增大, Au 的氧化峰会向右发生偏移, 钝化电位区间减小, 电流密度呈现减小的趋势。当电解液 pH 从 1.0 增大到 5.0 时, 峰电位从 1.27 V 增加到 1.60 V, 峰电位增加了 0.33 V, 电流密度从 $1.7 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 减小到了 $1.0 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, 电流密度减小了 $7 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。这可能是由于在电解过程中, Au 发生氧化反应失去 3 个电子, 需要阴极表面的 H^+ 将电子吸收, 否则电解过程会由于产生极化而减慢甚至停止^[14]。因此, 电解液 pH 的增大使 Au 的阳极极化加剧, 不利于 Au 的电解。

图 6c 是 Au 在不同 H_2O_2 含量下的阳极极化曲线。由图 6c 可知, 当 H_2O_2 含量从 0 增加到 5 mmol 时, 电流密度显著增加, 从 $1.7 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 增加到 $2.7 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, 电流密度增加了 0.01 A/cm^2 。但随着 H_2O_2 含量的继续增大, 电流密度增加趋势微弱, 几乎保持不变, 这表明 H_2O_2 可以促进 Au 的电解, 但这种促进作用不会随着 H_2O_2 含量的增大而无限增大, 存在着一个阈值。电流密度显著增大可能归因于 Au 在盐酸与 H_2O_2 的混合体系中能够被化学氧化溶解^[8], 另外 H_2O_2 的加入也可能促进了 Au 的电解, 两者共同作用使 Au^{3+} 生成速率加快, 从而加速了 Au^{3+} 与 Cl^- 的络合, 形成 $[\text{AuCl}_4]^-$, 导致电流密度显著增大。

2.3 塔菲尔曲线分析

塔菲尔曲线可分析 Au 在不同条件下被电解的难易程度。图 7a 是 Au 在不同 Cl^- 浓度下的塔菲尔曲线。图 7a 表明, 随着 Cl^- 浓度的增加, Au 电解过程的腐蚀电流密度持续增加, 腐蚀电位下降。当 Cl^- 浓度从 0.10 mol/L 增加到 1.00 mol/L 时, 腐蚀电位从 -0.053 V 下降到 -0.151 V , 这是由于 Cl^- 本身具有电位调节作用且溶液中有 Cl^- 存在时可降低 Au 的氧化电位^[15-16]。图 7a 表明, Cl^- 的存在使 Au 的电解更容易发生, 能够促进 Au 的电解, 这与图 6a 极化曲线分析的结论具有一致性, 故最佳 Cl^- 浓度为 1.00 mol/L。

图 7b 显示了不同 pH 条件下 Au 的塔菲尔曲线。图 7b 表明, 随着 pH 的增加, Au 电解过程的腐蚀电流密度减小, 腐蚀电位增大。当电解液 pH 从 1.0 增加到 5.0 时, 腐蚀电流密度下降了 $4.88 \mu\text{A/cm}^2$, 腐蚀电位增加了 0.124 V, 这说明电解液 pH 的增大会阻碍 Au 的电解。此外, 当 pH 从 3.0 增加到 5.0 时, 腐蚀电流密度下降趋势减弱, 表明当电解液 pH 超过 3.0 时, pH 对 Au 的电解影响减弱。这些结果表明, 电解液 pH 的增大减弱了溶液腐蚀材料的能力, 减缓了 Au 的电解过程, 这与图 6b 极化曲线分析的结论吻合, 故最佳电解液 pH 为 1.0。



a—不同 Cl^- 浓度; b—不同 pH; c—不同 H_2O_2 含量

图 7 Au 在不同条件下的塔菲尔曲线

Fig. 7 Tafel curves of Au under different conditions

图 7c 显示了不同 H_2O_2 含量下 Au 的塔菲尔曲线。由图 7c 可知, 随着 H_2O_2 含量从 0 增加到 20 mmol, 腐蚀电流密度增大, 腐蚀电位从 -0.049 V 下降到 -0.155 V , 表明 H_2O_2 的加入能够促进 Au 的电解并增加 Au 电解的趋势。在盐酸存在的条件下, H_2O_2 能够氧化 Au 为 Au^{3+} , 导致腐蚀电位发生负移、腐蚀电流密度增大。且从图 7c 可以看出, 随着 H_2O_2 含量的继续增加, 腐蚀电流密度几乎不变, 这与图 6c 极化曲线分析的结论具有一致性, 因此 H_2O_2 最佳含量为 5 mmol。

通过极化曲线与塔菲尔曲线分析, 得到了氯金酸最佳制备工艺为: 电解电位为 1.25 V、电解液 pH 为 1.0、 Cl^- 浓度为 1.00 mol/L、 H_2O_2 含量为 5 mmol。在此条件下进行电解制备氯金酸, 通过公式 (1) 计算氯金酸产率, 氯金酸产率稳定在 94.57%。

2.4 UV 光谱与 XRD 分析

对电解电位为 1.25 V、电解液 pH 为 1.0、Cl⁻ 浓度为 1.00 mol/L、H₂O₂ 含量为 5 mmol 条件下制得样品溶液进行紫外分析, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 样品在 314 nm 处出现了[AuCl₄]⁻吸收峰^[17], 这表明样品溶液中含有[AuCl₄]⁻。为了进一步分析样品成分, 将所得样品溶液进行处理得到固体, 对所得固体进行 X 射线衍射分析, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 样品在 2θ= 10.3°、16.8°、20.5°、23.1°、30.9°、36.0°、41.5°、60.8°处出现明显的衍射峰, 以上衍射峰与文献报道的 H₂AuCl₄·4H₂O 的 XRD 特征峰基本一致^[8], 说明实验所得产物为四水合氯金酸, 图 9 上的少许杂峰可能是由于氯金酸部分潮解所致。

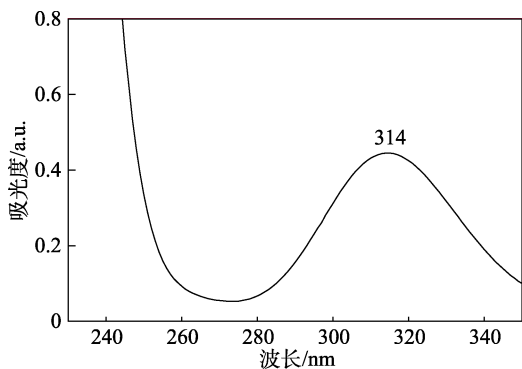


图 8 实验样品的紫外光谱
Fig. 8 Ultraviolet spectrum of experimental sample

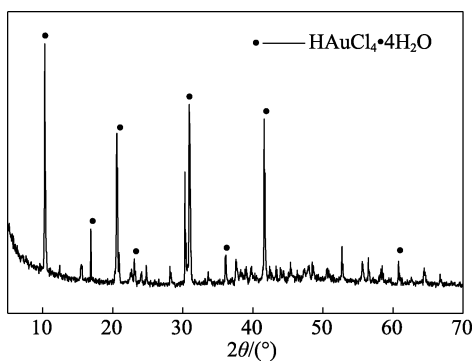


图 9 实验样品的 XRD 谱图
Fig. 9 XRD pattern of experimental sample

2.5 电化学阻抗谱分析

电化学阻抗谱主要是为了进一步分析 Au 电极表面的过程动力学。图 10 是 Au 在不同 Cl⁻ 浓度下的 Nyquist 图, 由图 10 可知, 在 Cl⁻ 浓度为 0.10 和 0.25 mol/L 的条件下, 曲线由高频区的容抗弧和低频区的一条直线构成, 这表明 Au 的电解由高频区的电荷转移和低频区的扩散混合控制^[18-19]。随着 Cl⁻ 浓度的增大, 容抗弧的半径逐渐减小, 电荷转移电阻减小, 当 Cl⁻ 浓度达到 0.50 mol/L 时, 低频区的直

线消失, 出现感抗弧, 这表明 Au 电解过程中扩散控制的影响随着 Cl⁻ 浓度的增大而减弱, 由混合控制向电荷转移控制过渡。

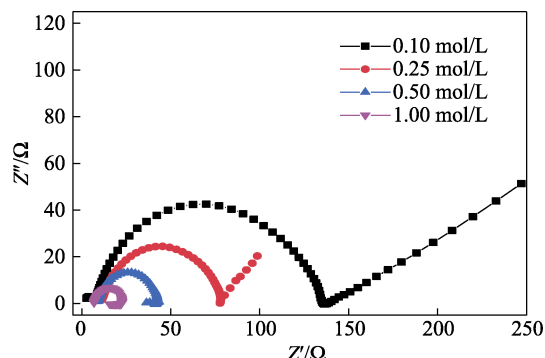


图 10 Au 在不同 Cl⁻ 浓度下的 Nyquist 图
Fig. 10 Nyquist diagram of Au under different Cl⁻ concentrations

对图 10 的数据使用 Zview 软件进行拟合, 使用的等效电路如图 11 所示。其中, R_s 是溶液电阻; R_{ct} 是与金电解相关的电荷转移电阻; CPE 是用于模拟双层电容的恒定相位元素; Z_{diff} 代表界面扩散阻抗。表 1 为图 11 等效电路的拟合参数。由表 1 可知, 随着 Cl⁻ 浓度的逐渐增大, Cl⁻ 逐渐取代了 Au 电极表面的水分子吸附, 导致 R_{ct} 减小、双电层电容 (C_{dl}) 减小、界面扩散阻抗 (W_s) 减小, 进一步说明了 Cl⁻ 浓度的增大对 Au 的电解过程具有促进作用。

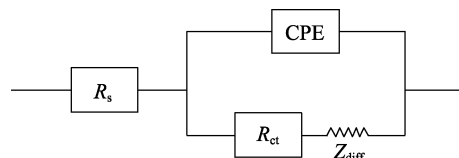


图 11 不同 Cl⁻ 浓度溶液中 Au 的电化学等效电路
Fig. 11 Electrochemical equivalent circuit of Au in solutions with different Cl⁻ concentration

表 1 Au 在不同 Cl⁻ 浓度溶液中的电化学等效电路参数
Table 1 Electrochemical equivalent circuit parameters of Au in solutions with different Cl⁻ concentrations

Cl ⁻ /(mol/L)	R _s /Ω	R _{ct} /Ω	C _{dl} /μF	W _s /(mΩ/s ^{1/2})
0.10	7.707	122.70	101.83	177.30
0.25	10.790	68.42	75.18	48.65
0.50	8.676	34.97	66.62	-
1.00	6.878	16.31	77.83	-

图 12 是 Au 在不同 H₂O₂ 含量下的 Nyquist 图。由图 12 可知, 没有加入 H₂O₂ 时, 曲线由高频区的容抗弧和低频区的一条直线构成, Au 的电解由电荷转移与扩散混合控制。H₂O₂ 加入后, 低频区的直线消失, Au 的电解由混合控制转变为电荷转移控制, 随着 H₂O₂ 含量的继续增加, 电荷转移电阻呈现减小

的趋势。对图 12 的数据使用 Zview 软件进行拟合,使用的等效电路如图 13 所示,拟合参数如表 2 所示。由表 2 可知,随着 H₂O₂ 含量从 0 增加到 20 mmol, C_{dl} 和 R_{ct} 整体呈现减小的趋势(在 H₂O₂ 含量从 5 mmol 增大到 10 mmol 时, C_{dl} 出现了增大,这主要与电极界面有关),这说明在溶液中有 H₂O₂ 存在的情况下, Au 更容易被电解氧化。

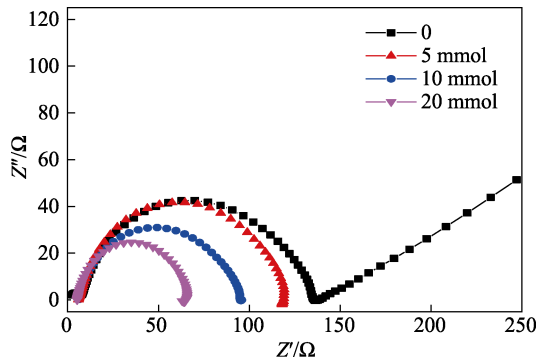


图 12 Au 在不同 H₂O₂ 含量下的 Nyquist 图

Fig. 12 Nyquist diagram of Au under different H₂O₂ content

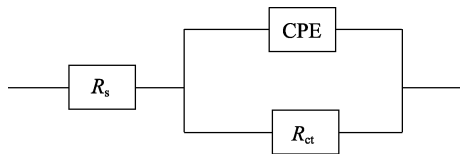


图 13 不同 H₂O₂ 含量溶液中 Au 的电化学等效电路

Fig. 13 Electrochemical equivalent circuit of Au in solutions with different H₂O₂ content

表 2 Au 在不同 H₂O₂ 含量下溶液中的电化学等效电路参数
Table 2 Electrochemical equivalent circuit parameters of Au in solutions with different H₂O₂ content

H ₂ O ₂ /mmol	R _s /Ω	R _{ct} /Ω	C _{dl} /μF
0	7.707	122.70	101.83
5	6.072	113.10	78.80
10	6.396	86.41	100.90
20	5.286	61.01	72.97

2.6 电化学反应机理探究

Cl⁻是一种常见的络合剂,可与多种金属离子形成络合物^[20]。对于 Au³⁺,热力学数据显示[AuCl₄]⁻的稳定常数 K=1.0×10²⁶,表明 Cl⁻对 Au³⁺具有强络合作用。在盐酸中,Cl⁻会吸附在 Au 电极表面的活性位点上,通过 Cl⁻与 Au 之间的作用改变 Au 的电子云分布^[21],使 Au 的氧化还原电位下降而容易被氧化溶解。基于以上理论,Au 在盐酸中电解的过程可表述为:首先,Cl⁻在 Au 电极表面的活性位点进行特定吸附(Au+4Cl⁻→[AuCl₄]_{ads}⁺)表示吸附);然后,电极表面 Au 失去 3 个电子被氧化,氧化产生的 Au³⁺与 Cl⁻络合形成[AuCl₄]⁻([AuCl₄]_{ads}⁺-3e⁻→[AuCl₄]_{ads}⁻);最后,[AuCl₄]⁻从 Au 电极表面向溶液中

扩散,此过程机理示意图见图 14a。加入 H₂O₂后,在 H₂O₂与盐酸混合体系中,一方面,Au 电极表面发生如图 14a 的电化学过程;另一方面,在 H₂O₂与 Cl⁻共同存在的情况下,H₂O₂能够对 Au 进行氧化,Au 的电解与 H₂O₂的化学氧化同时进行,两者共同作用下加速了[AuCl₄]⁻的形成,具体过程见图 14b。

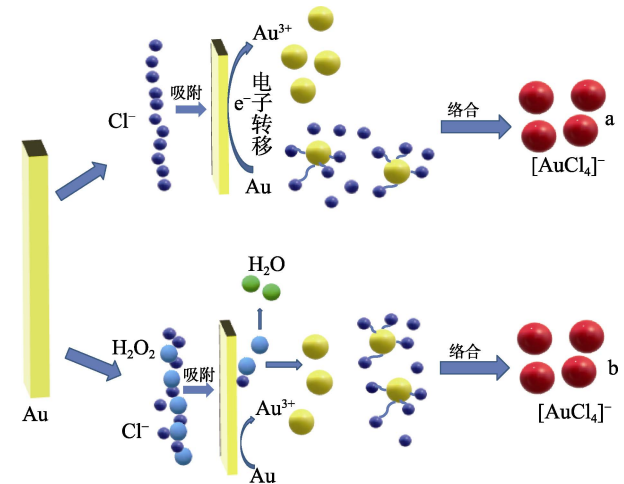


图 14 Au 电解过程机理示意图

Fig. 14 Schematic diagram of mechanism of Au electrolysis process

3 结论

采用离子膜电解法制备氯金酸,对制备过程中 Au 的阳极行为进行了电化学分析,并对电解过程机理进行了探讨,得出如下结论:

(1) 电解过程中 Au 的阳极行为表现为: Au 在电位达到 0.83 V 时开始发生电解,在电位 1.27 V 处电流密度达到最大值,电位达到 1.30 V 后, Au 电极表面发生钝化,形成钝化膜,钝化膜的成分以 Au 的氧化物为主。

(2) 电解液中 Cl⁻浓度的增大、pH 的减小、H₂O₂ 的加入会使电流密度增大,腐蚀电位负移,促进金的电解。在本实验条件下,氯金酸最佳电解制备条件为:电解电位 1.25 V、电解液 pH 为 1.0、Cl⁻浓度 1.00 mol/L、H₂O₂ 含量 5 mmol。此条件下氯金酸产率稳定在 94.57%。

(3) 电化学阻抗谱分析结果表明,Cl⁻浓度较低时,Au 的电解由电荷转移与扩散混合控制,随着电解液中 Cl⁻浓度的增大或 H₂O₂ 的加入,由混合控制向电荷转移控制过渡。Au 在盐酸中电解的过程可表述为:首先,Cl⁻在 Au 电极表面的活性位点进行特定吸附(Au+4Cl⁻→[AuCl₄]_{ads}⁺);然后,电极表面 Au 失去 3 个电子被氧化,氧化产生的 Au³⁺与 Cl⁻络合形成[AuCl₄]⁻([AuCl₄]_{ads}⁺-3e⁻→[AuCl₄]_{ads}⁻);最后,[AuCl₄]⁻从 Au 电极表面向溶液中扩散。

参考文献:

- [1] PENG J D (彭敬东), LIU S P (刘绍璞), LIU Z F (刘忠芳), *et al.* Resonance rayleigh scattering spectra of chloroauric acid berberine ion association system and its analytical application[J]. *Journal of Chemistry (化学学报)*, 2005, 63(8): 745-751.
- [2] SHEN X J (申小娟), CHEN L (陈玲), ZHONG M (钟敏), *et al.* Effect of gold particle doping on performance of organic silicon photovoltaic cells[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(3): 449-455.
- [3] HUANG L H (黄礼煌). Gold and silver extraction technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press (冶金工业出版社), 2001.
- [4] EVGENY A K, YURY D A, ANNA V G, *et al.* Preparation of gold nanoparticles *via* direct interaction of tetrachloroauric acid with DNA[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2018, 297: 433-444.
- [5] LI Y (李骅), SONG S D (宋双单), LIN X (林曦), *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Au modified nano ZnO by ultrasonic chemical method[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(8): 1597-1603.
- [6] LIU M X (刘谟禧). Comparison and prospect of cyanidation, thiourea and water chlorination[J]. *Gold*, 1989, 10(4): 25-27.
- [7] LI X (李鑫), LI Z (李忠), WEI L F (韦利飞), *et al.* Research progress of dehumidification materials[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2004, 23(8): 811-815.
- [8] ZHEN Y J (郑雅杰), GUO W (郭伟), BAI M (白猛), *et al.* Preparation and thermal decomposition of chloroauric acid[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2006, 16(11): 1796-1802.
- [9] OYA K, AOSHIKA K, AGEISHI M, *et al.* Synthesis of chloroauric acid from gold electrodes in alkali halide salt solution by AC electrolysis and the sequential formation of gold nanoparticles by Turkevich method[J]. *Chemistry Letters*, 2021, 50(1): 191-194.
- [10] DEAN J A. Lancaster handbook of chemistry[M]. 2nd Edition, Beijing: Science Press (科学出版社), 2003.
- [11] AHMET D B, EDWARD G, YEONUK C. A review on electrochemical dissolution and passivation of gold during cyanidation in presence of sulphides and oxides[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 172: 30-44.
- [12] MIRNONV I V, KHARLAMOVA V Y. Gold(III) chlorohydroxo complexes in aqueous solutions at increased temperatures[J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 65(3): 420-425.
- [13] XIONG X G, WANG Y L, XU C Q, *et al.* On the gold-ligand covalency in linear [AuX₂] complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44: 5535-5546.
- [14] SACRE N, FARAL M, DOLLE M, *et al.* Hydrogen depolarized anodes with liquid anolyte: Proof of concept[J]. *Electrocatalysis*, 2022, 13: 139-153.
- [15] ZHENG S (郑粟), WANG Y Y (王云燕), CHAI L Y (柴立元). Selective gold dissolution mechanism of alkaline thiourea based on coordination theory[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*, 2005, 15(10): 1629-1635.
- [16] EEVA H, HENRI L, MIKKO M, *et al.* Cooperative ligands in dissolution of gold[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2021, 27(34): 8668-8872.
- [17] GANGOPADHAYAY A, CHAKRAVORTY A. Charge transfer spectra of some gold(III) complexes[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1961, 35(6): 2206-2209.
- [18] YANG X Y, MOATS M S, MILLER J D. Gold dissolution in acidic thiourea and thiocyanate solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 3643-3649.
- [19] CHAI L Y, WANG Y Y. Mechanism of gold dissolving in alkaline thiourea solution[J]. *Journal of Central South University*, 2007, 14: 485-489.
- [20] LAMPINEN M, SEISKO O, FORFFFROM O, *et al.* Mechanism and kinetics of gold leaching by cupric chloride[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 169: 103-111.
- [21] DIVINO S R, ERIKA R L. Electrochemical study on electroreduction of gold in acidic medium using chlorides as ligands[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(14): 994-1002.
- [22] OWEN G J, LESMES U, DUBIN P, *et al.* Effect of polysaccharide charge on formation and properties of biopolymer nanoparticles created by heat treatment of β -lactoglobulin-pectin complexes[J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24(4): 374-383.
- [23] WANG D Y, LI H J, CHEN X, *et al.* Fabricating of grape seed proanthocyanins loaded zein-nacas composite nanoparticles to exert effective inhibition of Q235 steel corrosion in seawater[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 348(19): 118467.
- [24] MELANDER W, HORVATH C. Salt effect on hydrophobic interactions in precipitation and chromatography of proteins an interpretation of the lyotropic series[J]. *Archives of Biochemistry & Biophysics*, 1997, 183(1): 200-215.
- [25] LUO Y C, WANG T T, TENG Z, *et al.* Encapsulation of indole-3-carbinol and 3,3'-diindolylmethane in zein/carboxymethyl chitosan nanoparticles with controlled release property and improved stability[J]. *Food Chemistry*, 2013, 139: 224-230.
- [26] WANG G J (王国骄), GAN B Z (甘伯中), WEN P C (文鹏程), *et al.* Effects of heat treatment and pH-induced on some functional properties of yak casein[J]. *Journal of Gansu Agricultural University (甘肃农业大学学报)*, 2013, 48(1): 129-134.
- [27] FAN Y K (樊永康). Study on the preparation characterization and properties of quercetin-loaded glycosylated casein nanoparticles[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2020.
- [28] YU Y (于钰). Preparation and application of self-assembled nanoparticles based on casein using ultrasonic method[D]. Qingdao: Ocean University of China (中国海洋大学), 2012.
- [29] XUE J L, ZHANG Y Q, HUANG G R, *et al.* Zein-caseinate composite nanoparticles for bioactive delivery using curcumin as a probe compound[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 25-35.
- [30] LIU Q G, JING Y Q, HAN C P, *et al.* Encapsulation of curcumin in zein/caseinate/sodium alginate nanoparticles with improved physicochemical and controlled release properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 93: 432-442.

(上接第886页)

- [17] REN X M (任晓鸣). Preparation of zein or corn peptides composite nanoparticles and its delivery and antioxidant properties[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2014.
- [18] ZOU Y, GUO J, YIN S W, *et al.* Pickering emulsion gels prepared by hydrogen-bonded zein/tannic acid complex colloidal particles[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(33): 7405-7414.
- [19] WEI Y, YANG S F, ZHANG L, *et al.* Fabrication, characterization, and *in vitro* digestion of food grade complex nanoparticles for co-delivery of resveratrol and coenzyme Q10[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 105: 105791.
- [20] GUAN J J (管军军), QIU A Y (裘爱泳), LIU X Y (刘晓亚). Structural characterization of soy protein-saccharide grafts synthesized by microwave[J]. *Food Science and Technology (食品科技)*, 2010, 35(2): 120-126.
- [21] HU S Q, WANG T R, FERNANDEZ M L, *et al.* Development of tannic acid cross-linked hollow zein nanoparticles as potential oral delivery vehicles for curcumin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2016, 61: 821-831.
- [22] PATEL A R, HEUSSEN P, HAZEKAMP J, *et al.* Quercetin loaded biopolymeric colloidal particles prepared by simultaneous precipitation of quercetin with hydrophobic protein in aqueous medium[J]. *Food Chemistry*, 2012, 133(2): 423-429.
- [23] LI J X (李佳欣). Preparation and performance of keratin nanoparticles as drug carriers[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2021.
- [24] HU K, HUANG X X, GAO Y Q, *et al.* Core-shell biopolymer nanoparticle delivery systems: Synthesis and characterization of curcumin fortified zein-pectin nanoparticles[J]. *Food Chemistry*, 2015, 182: 275-281.