

火试金分金卷对甲醇的电催化性能

李桂华^{1,2}, 山广祺^{1,2}, 曹丛², 李婷^{1,2}, 姜来常^{1,2}, 曲德建³

(1. 国家黄金钻石制品质量监督检验中心, 济南 250014; 2. 山东省计量科学研究院
山东省计量检测重点实验室, 济南 250014; 3. 济南二机床集团有限公司, 济南 250022)

摘要:用火试金法制备了银金质量比分别为 2.1、2.3、2.5 的金银合粒, 分金后得到分金卷样品 Au_{2.1}, Au_{2.3} 和 Au_{2.5}, 用扫描电镜对样品表面和横截面形貌进行了观察。结果表明, 三种样品均为三维多孔结构, 其中样品 Au_{2.5} 的孔隙率多, 比表面积最大。以循环伏安法测试样品对甲醇的电催化性能, 发现 Au_{2.5} 样品对甲醇的氧化峰起始电位较 Au_{2.1} 和 Au_{2.3} 的低, 氧化峰电流密度约为 Au_{2.1} 和 Au_{2.3} 的 4 倍, 说明其对甲醇电催化性能最好。

关键词: 火试金分金卷; 电催化性能; 循环伏安; 甲醇

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0134-05

The Electrocatalytic Activities for Methanol of Gold Cornets Prepared by Fire Assay

LI Guihua^{1,2}, SHAN Guangqi^{1,2}, CAO Cong², LI Ting^{1,2}, LOU Laichang^{1,2}, QU Dejian³

(1. National Gold & Diamond Testing Center, Jinan 250014, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Metrology and Measurement, Shandong Institute of Metrology, Jinan 250014, China 3. JIER Machine-Tool Group Co. Ltd., Jinan 250022, China)

Abstract: The gold and silver particles which the mass ratio of silver and silver were 2.1, 2.3 and 2.5 times respectively, were prepared by fire assay. After parting of gold, the fire assay cornets samples were named as Au_{2.1}, Au_{2.3} and Au_{2.5}. Scanning electron microscopy was used to observe the surface and cross section of the samples, the results showed that the structure of three samples is three-dimensional porous structure, in which the Au_{2.5} sample has the largest porosity and specific surface area. The electrocatalytic activity of methanol was tested by cyclic voltammetry, and it was found that the Au_{2.5} sample exhibits the best electrocatalytic performance of methanol because of its the lowest onset oxidation potential and the highest oxidation peak current density which is about 4 times that of other samples.

Key words: fire assay cornets; electrocatalytic activity; cyclic voltammetry; methanol

从一种合金中选择性去除一个或者多个组元的化学腐蚀过程为去合金化过程。材料经过去合金化反应后易于形成连续多孔结构, 甚至纳米多孔结构。多孔材料因具有较大的比表面积, 在化学反应过程中能提供较原致密性材料更多的活性位点, 因而作为燃料电池的电极材料使用具有更高的催化效率。1970 年代后期, Forty 等^[1]第一次对 Ag-Au 合金在硝酸中发生选择性溶解的微观形貌进行了详细而深入的研究, 制备了孔径大约在 20 nm 三维开口、连

续的纳米多孔金。德国的 Zielasek^[2]和山东大学的丁轶等^[3-4]分别研究了多孔金对 CO 催化氧化性能, 研究表明多孔金材料无需额外的多孔衬底就具有很高的催化活性: 可以持续保持 20 h 以上。此外多孔金对 D-葡萄糖、甲醇等亦有很好的催化氧化作用^[5-6]。

火试金法(灰吹法)是国际公认的测定首饰中金含量的仲裁方法, 其原理是^[7]: 试样加入适量银, 用铅做捕收剂, 放在多孔性灰皿中进行氧化灰吹。铅氧化物及杂质被灰皿吸收, 而金和银滞留在灰皿

收稿日期: 2017-08-14

基金项目: 山东省质监系统科技计划项目(2016KY05)。

第一作者: 李桂华, 女, 博士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属检测。E-mail: guihual12@163.com

中熔炼为贵金属珠。将其轧成薄片并卷成小卷，置于硝酸中，将银逐步溶解后得到纯金，火试金分金后的金卷即是去合金化的产物，金卷表面为多孔结构。纯金的表面是惰性的，但当金以微细的颗粒存在时，比类似的钯和铂具有更好的催化活性^[8]。

甲醇的比能量密度大，且来源丰富和存储运输方便，近年来常被用作直接甲醇燃料电池(DMFC)中的燃料进行广泛的研究^[9-12]。本文用电化学工作站研究了不同银金质量比下形成的分金卷对甲醇的催化作用，探讨其在催化氧化甲醇上是否具有潜在的应用价值。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

1.1.1 试剂和原料

硝酸($\rho=1.42$ g/mL)，分析纯。氢氧化钾和甲醇，分析纯。铝箔， $\omega_{\text{Pb}}>99.99\%$ 。纯银， $\omega_{\text{Ag}}>99.99\%$ ，不含金和铂。纯金样品， $\omega_{\text{Au}}>99.9\%$ 。

1.1.2 设备和器皿

灰吹炉(型号：Smart CF-02，洛阳泰纳克高温仪器设备有限公司)带温度控制装置。赛多利斯(BP211D型)分析天平，最大称量 80 g，感量 0.01 mg。碾片机：压片厚度可达 0.1 mm。镁砂灰皿。分金篮，用纯钛制做。电化学工作站(上海辰华仪器有限公司，CHI660E型)。Nova Nano SEM450 型扫描电镜。

1.2 样品制备

1.2.1 制备方法

采用 GB/T 9288-2006《金合金首饰金含量的测定灰吹法(火试金法)》^[7]。

1.2.2 制备步骤

标准 GB/T 9288-2006 中要求加入的银质量相当于金质量的 2.1~2.5 倍，本文中银和金的质量比分别为 2.1、2.3 和 2.5，每个质量比做 3 份，分金后得到的样品分别记为 Au_{2.1}、Au_{2.3} 和 Au_{2.5}。

称取金样品 9 份，分别放入铝箔片中，加入约 2.1、2.3、2.5 倍金量的纯银，包好。于灰吹炉内将温度控制在(1000±2℃)灰吹。将灰吹后的金银合粒，刷去底部附着物，锤成长方形，退火冷却后，碾成厚约 0.4 mm 的薄片。在灰吹炉内于 750℃退火 5 min，冷却后放入分金篮中。将分金篮放入已加热至 90~95℃的硝酸(1+1)中溶解分金 30 min，取出分金篮，用热水(温度 60~80℃)洗涤 3 次；将水洗后

的分金篮再放入预热至 110℃的硝酸(2+1)，继续加热分金 40 min。取出分金篮，用热水(温度 60~80℃)洗涤 3~5 次。将金薄片移入瓷坩埚中；烘干后，在分金炉内于 750℃下加热 5 min，取出冷却。

1.3 形貌观察及性能测试

用扫描电镜(SEM)观察分金卷的表面和横截面形貌。

用电化学工作站记录样品在电解质中的循环伏安(CV)曲线。以分金卷样品为工作电极，其非测试面用硅橡胶封闭，铂片电极为辅助(对)电极，汞氧化汞电极(MMO)为参比电极；碱性电解质溶液为 0.5 mol/L KOH+0.5 mol/L 甲醇；扫描速度 50 mV/s，扫描范围：-1.55~1.1 V。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

分金后得到的金卷金质量分数为 99.9%左右，外观与常规金箔类似，如图 1 所示。

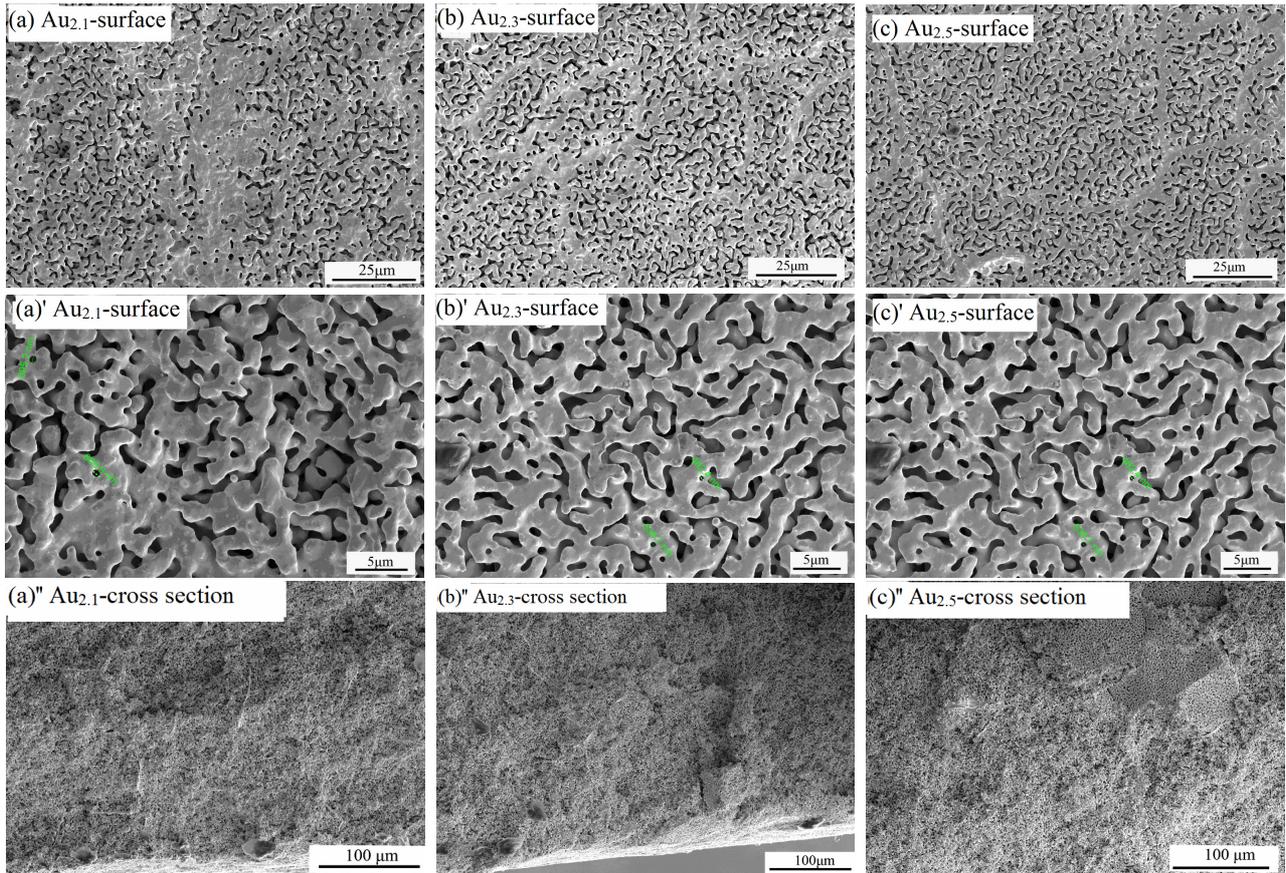


图 1 火试金分金卷

Fig.1 The gold cornets prepared by fire assay

将金卷在显微镜下观察，可以看到金卷表面并不是光滑的，呈现出一种多孔结构。3 个样品表面和横截面的扫描电镜图像如图 2 所示。

在不同倍率下观察，由图 2 可以看出，3 个分金卷样品均为多孔结构，其最小孔径约为 500 nm。综合表面和横截面图像可以看出，样品具有大量互相连通的三维网络通道，呈现三维多孔形貌。对比不同样品，Au_{2.1} 的表面有大片无孔的区域，随着银金质量比提高，无孔区域越来越小，Au_{2.5} 样品表面的孔隙率最高。



(a). Au_{2.1} 表面; (b). Au_{2.3} 表面; (c). Au_{2.5} 表面; (a)'. Au_{2.1} 表面; (b)'. Au_{2.3} 表面; (c)'. Au_{2.5} 表面; (a)'' Au_{2.1} 横截面; (b)'' Au_{2.3} 横截面; (c)'' Au_{2.5} 横截面

图 2 分金卷样品的扫描电镜图像

Fig.2 SEM images of the fire assay cornets samples

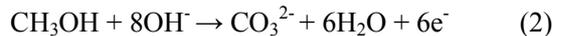
2.2 循环伏安测试

循环伏安法是检测电极催化剂催化活性最常应用的测试手段。通常,循环伏安曲线在电压正向扫描的过程中出现的氧化电流峰就表示在电极表面发生的氧化反应,相反在负向扫描的过程中出现的还原电流峰就代表电极表面发生的还原反应^[13-15]。以 50 mV/s 的扫描速率于 -1.55~1.1 V 的电位范围内分别考察了样品 Au_{2.1}、Au_{2.3}、Au_{2.5} 和纯金(金含量 >99.9%, 简称 99.9Au)在 0.5 mol/L KOH+0.5 mol/L 甲醇溶液中电化学活性,记录循环伏安曲线,结果如图 3 所示,所得循环伏安参数列于表 1。

由图 3 可以看出,99.9Au 对甲醇没有催化氧化峰。金的化学惰性极强,未形成细微颗粒时,没有催化活性。从图 3 可以看到样品 Au_{2.1}、Au_{2.3}、Au_{2.5} 对甲醇的氧化分两个区间^[16-21]: P1 峰为第一个区间,对应了甲醇和金的氧化,反应式为:



P2 峰为第二个氧化峰,氧化峰电流急剧上升,被认为仅为甲醇氧化,反应式为:



P3 峰为金的还原峰,可以看到 3 个样品的还原峰大小相似。在甲醇的氧化过程中没有产生令催化剂中毒的中间产物 CO,说明分金卷作为催化剂稳定性好。

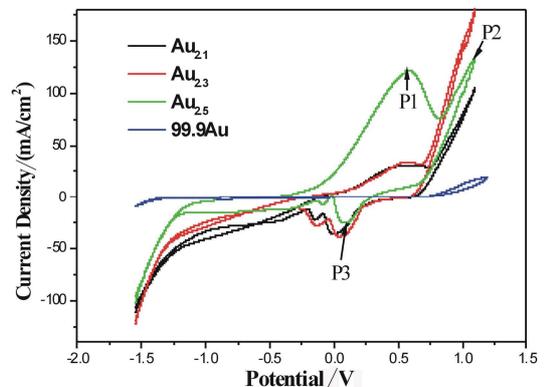


图 3 纯金和分金卷样品的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of pure gold and fire assay cornets (0.5 mol/L KOH+0.5 mol/L CH₃OH)

表 1 分金卷样品对甲醇电催化氧化的循环伏安参数

Tab.1 Cyclic voltammetry parameters for the methanol oxidation of the fire assay cornets samples

样品	E_{OP1}/V	E_{P1}/V	$I_{P1}/(mA/cm^2)$
Au _{2.1}	0.16	0.46	30
Au _{2.3}	0.16	0.54	34
Au _{2.5}	-0.18	0.57	122

表注: 其中 E_{OP1} 为甲醇发生电氧化反应的起始电位, E_{P1} 为甲醇氧化峰电位, I_{P1} 为甲醇氧化峰值电流密度。

表 1 的循环伏安测试结果表明样品 Au_{2.1} 和 Au_{2.3} 对甲醇的电催化氧化峰起始电位(E_{OP1})和氧化峰值电流密度(I_{P1})的数值接近, 而 Au_{2.5} 的 E_{OP1} 明显低于样品 Au_{2.1} 和 Au_{2.3} 的, 其 I_{P1} 几乎是 Au_{2.1} 和 Au_{2.3} 的四倍。氧化电流峰(如图 3 中的 P₁)的大小常被用来评价相应电催化剂的催化活性, I_{P1} 越大, 催化活性越大, 另外 E_{OP1} 越小意味着更大的电催化氧化反应动力学^[13-15]。因此 Au_{2.5} 样品对甲醇的催化性能最好, 其电催化氧化峰起始电位较低, 氧化峰电流密度大, 且不会产生令催化剂中毒的产物 CO, 是稳定性很好的催化剂。可作为催化剂研究应用在直接甲醇燃料电池上。

2.3 电催化对比分析

分金前的 Au_{2.1}、Au_{2.3} 和 Au_{2.5} 合金为 Ag-Au 合金, 属于单一连续的固溶体, 其组元银和金均为面心立方结构, 两元素的点阵常数分别为 0.40786 和 0.40862 nm, 点阵错配度仅为 0.2%^[22]。在 Ag-Au 合金分金过程中, 银原子与硝酸发生反应产生 NO, 银原子转化为 Ag⁺ 进入溶液。剩余的金原子重新进行自组装, 重排形成连续的韧带-通道结构。随着合金/溶液界面处去合金化反应界面逐渐向金卷内部推移, 银相优先发生去合金化反应, 形成大量互相连通的三维网络通道。因此分金卷样品呈现三维多孔形貌(如图 2 所示)。初始合金中金含量越低, 去合金化过程中被腐蚀溶解掉的银组元就越多, 造成了多孔金中韧带尺寸的减少和整体孔隙率的增加。分金前 Au_{2.5} 中的银比例最高, 故其孔隙率最大, 其比面积也最大, 因此 Au_{2.5} 的电催化效果最好。

3 结论

1) 火试金分金卷为三维多孔结构, 其中加入分金前加入银量最高的 Au_{2.5} 样品的孔隙率多, 比面积最大。

2) 循环伏安实验说明多孔结构的火试金分金

卷对甲醇具有电催化活性。Au_{2.5} 样品对甲醇的电催化性能最好, 其氧化峰起始电位较低, 氧化峰电流密度为 122 mA/cm², 约为其他样品的 4 倍。

3) 火试金分金卷在对甲醇的氧化过程中不生成令催化剂中毒的产物 CO, 稳定性很好, 可作为催化剂研究应用在直接甲醇燃料电池上。

参考文献:

- [1] FORTY A J. Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding[J]. Nature, 1979, 282: 597.
- [2] ZIELASK V, JÜRGEN B, SCHULZ C. Gold catalyst: Nanoporous gold foams[J]. Angewandte chemie international edition, 2006, 45(48): 8241-8244.
- [3] XU C X, SU J X, XU X H, et al. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold[J]. Journal of American Chemical Society, 2007, 129: 42-43.
- [4] XU C X, XU X H, SU J X, et al. Research on unsupported nanoporous gold catalyst for CO oxidation[J]. Journal of catalysis, 2007, 252: 243-248.
- [5] YIN H, ZHOU C, XU C, et al. Aerobic oxidation of D-glucose on support-free nanoporous gold[J]. The journal of physical chemistry C, 2008, 112(26): 9673-9678.
- [6] WITTSTOCK A, ZIELASEK V, BIENER J, et al. Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature[J]. Science, 2010, 327, 319-322.
- [7] 全国首饰标准化技术委员会. 金合金首饰 金含量的测定 灰吹法(火试金法): GB/T 9288-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
National Jewelry Standardization Technical Committee. Gold jewellery alloys-Determination of gold-Cupellation method (fire assay): GB/T 9288-2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2006.
- [8] 宁远涛, 赵怀志, 杨正芬. 金催化的性能及应用[J]. 贵金属, 1999, 20(4): 1-12.
NING Y T, ZHAO H Z, YANG Z F. Properties and application of gold catalysts[J]. Precious metals, 1999, 20(4): 1-12.
- [9] HOGARTH M P, HARDS G A. Direct methanol fuel cells[J]. Platinum metals review, 1996, 40(4): 150-159.
- [10] HOGARTH M P, RALPH T R. Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells[J]. Platinum metals review, 2002, 46(4): 146.

- [11] 刘长鹏, 杨辉, 邢巍, 等. 碳载 Pt-TiO₂ 复合催化剂对甲醇氧化的电催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(7): 1367-1370.
LIU C P, YANG H, XING W, et al. Electrocatalytic performance of Pt-TiO₂/C complex catalysts for oxidation of methanol[J]. Chemical journal of Chinese universities, 2002, 23(7): 1367-1370.
- [12] 饶贵仕, 程美琴, 钟艳, 等. 铂纳米空球的制备及其对甲醇氧化的电催化性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(10): 2373-2378.
RAO G S, CHENG M Q, ZHONG Y, et al. Preparation of high catalytic platinum hollow nanospheres and their electrocatalytic performance for methanol oxidation[J]. Acta phys chim Sin, 2011, 27(10): 2373-2378.
- [13] SUN Z P, ZHANG X G, LIANG Y Y, et al. A facile approach towards sulfonate functionalization of multi-walled carbon nanotubes as Pd catalyst support for ethylene glycol electro-oxidation[J]. Journal of power Sources, 2009, 191(2): 366-370.
- [14] XU C W, LIU Y L, YUAN D S. Pt and Pd supported on carbon-microspheres for alcohol electrooxidation in alkaline media[J]. International journal of electrochemical science, 2007(2): 674-680.
- [15] LEE Y W, HAN S B, PARK K W. Electrochemical properties of Pd nanostructures in alkaline solution[J]. Electrochemistry communications, 2009(11): 1968-1971.
- [16] BANWENDA G R, TSUBOTA S, NAKAMURA T, et al. The influence of preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation[J]. Catalysis letters, 1997, 44: 83-87.
- [17] SAKURAI H, HARUTA M. Carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation over gold supported on titanium, iron, and zinc oxide[J]. Applied catalysis A: General, 1995, 127: 93-96.
- [18] BORKOWSKA Z, TYMOSIAK-ZIELINSKA A, et al. Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes [J]. Electrochimica acta, 2004, 49: 1209-1220.
- [19] TREMILIOSI-FILHO G, GONZALEZ E R, MOTHEO A J, et al. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 1998, 444: 31-39.
- [20] ASSIONGBON K A, ROY D. Electro-oxidation of methanol on gold in alkaline media: Adsorption characteristics of reaction intermediates studied using time resolved electro-chemical impedance and surface plasmon resonance techniques[J]. Surface science, 2005, 594: 99-119.
- [21] ZHANG J T, LIU P P, MA H Y, et al. Nanostructured porous gold for methanol electro-oxidation[J]. The journal of physical chemistry C, 2007, 111: 10382-10388.
- [22] 王孝广. 铝基合金的去合金化及纳米多孔金属的形成研究[D]. 山东大学, 2011.
WANG X G. Dealloying to nanoporous metals based on Al-based alloys [D]. Shandong University, 2011.