

液相法制备超细铂及其复合粉的研究进展

谭生^{1,2,3}, 孙玲^{1,2}, 万伟建^{1,2}, 万仕豪^{1,2}, 肖雨辰^{1,2},
董明雷^{1,2}, 唐会毅^{1,2}, 吴保安^{1,2}, 黎学明³

(1. 重庆材料研究院有限公司, 重庆 400707;
2. 国家仪表功能材料工程技术研究中心, 重庆 400707;
3. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 401331)

摘要: 铂及其复合粉因具有独特的性能, 广泛应用于电子信息、能源、汽车等高端制造领域。随着我国高端装备制造制造业的高质量、快速发展, 对铂及其复合粉性能提出了更高的要求, 需求也日益增大。综述了目前制备铂及其复合粉应用最广泛的液相法的研究现状, 重点总结了溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法、液相化学还原法的研究进展, 以及各制备方法的优劣及面临的问题, 并对铂等贵金属超细粉体的高效制备发展方向进行了展望。

关键词: 铂粉; 铂复合粉; 超细; 液相法; 制备; 研究进展; 展望

中图分类号: TG146.33; TF803.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)01-0001-08

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.01.001

铂族金属资源有限且不可再生, 截至 2020 年底, 全球探明铂族金属储量为 6.9 万 t, 其中南非高居首位(6.2 万 t), 其次为俄罗斯、津巴布韦和美国; 我国铂族金属资源匮乏, 探明储量约 401 t, 仅占全球储量的 0.58%, 而我国对铂族金属需求量大, 对外依存度非常高, 其中铂金属需求量达 90%^[1-2]。铂粉具有高熔点、高催化活性、良好的导电性与导热性、优异的耐腐蚀及高温抗氧化等特性, 可广泛应用于电子信息、能源转化、汽车、水处理、大气净化、医疗等领域, 是高端制造领域不可或缺的关键基础材料之一, 具有极其重要的作用, 被誉为“现代工业维他命”^[3-11]。我国高端制造领域所需铂等贵金属粉体材料主要依赖于进口, 属于“卡脖子”关键材料。为此, 开展高性能贵金属铂粉高效制备技术研究, 对提高贵金属利用率、降低成本、实现国产替代具有重要意义。

贵金属铂粉的制备方法主要包括气相法、固相法及液相法。气相法根据反应的类型差异, 可

分为物理气相沉积及化学气相沉积, 主要是通过高频感应、等离子体等方式加温铂金属, 使其经熔融、蒸发、冷却凝聚形成铂粉颗粒。采用该法制备的铂粉粒径分布窄、纯度高; 但存在制备过程能耗高、条件苛刻、仪器设备精密、价格昂贵、制备效率低等问题^[12]。固相法是固体粉体材料间直接进行反应制备粉体材料的方法, 主要包括固相反应法、大塑性变形法、机械球磨法及非晶晶化法等, 该法产量大、成本低、工艺相对简单, 但产品形貌及粒径难以控制, 如机械球磨后还须采用精细分级技术筛选规定尺寸的铂粉, 易造成铂粉额外损耗, 另外研磨介质还可能带来污染, 降低铂粉纯度^[13]。液相法是先前驱体溶解在液体溶剂中形成均匀溶液, 再通过复杂的物理化学变化制备一定形貌及粒径分布的颗粒, 最后通过各种途径将粉体与液体分离, 得到超细铂及其复合粉体。该法因具备工业化生产成本低、形貌及粒径分布可控、纯度高优点, 成为了目前制备

收稿日期: 2023-10-11

基金项目: 重庆市技术创新与发展专项重点项目(CSTB2022TIAD-KPX0026); 重庆市博士后基金资助项目(CSTB2023NSCQ-BHX0071)。

第一作者简介: 谭生(1984—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为贵金属粉体材料制备及应用。

通信作者简介: 吴保安(1981—), 男, 硕士, 正高级工程师, 主要研究方向为金属材料研发及应用。E-mail: wubaoan@163.com。

黎学明(1967—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米结构功能材料。E-mail: xuemingli@cqu.edu.cn。

贵金属微纳米粉体材料应用最广泛的方法之一。液相法制备超细铂粉的主要方法有溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法、液相化学还原法等^[14-15]。本文综述了液相法制备铂及其复合粉的国内外研究现状,旨在为超细铂粉等贵金属粉体的高效制备提供研究思路。

1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是在低温或温和条件下制备超细粉体材料的方法,将易水解的金属无机盐或金属醇盐与特定溶剂发生水解反应所生成的活性单体先聚合形成溶胶,之后逐渐凝胶化,凝胶再经干燥或烧结等后续处理即得到相应的微纳米粉体。与其他制备方法相比,溶胶-凝胶法具有可在较低温度条件制备粒度分布均匀、高纯度、高反应活性的微纳米粉体的技术优势,且工艺设备简单;但原料贵金属醇盐制备工艺复杂、价格昂贵,烘干后的凝胶颗粒烧结温度低,颗粒间烧结性差,干燥过程粉体收缩严重;而且影响溶胶-凝胶形成的因素复杂,所以在制备过程中批次稳定性难以有效控制^[16-19]。

Kim等^[20]以 $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 及 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$

为前驱体,采用溶胶-凝胶法制备了具有高比表面积(136.9 g/m^2)及良好催化活性的Pt-Ru催化剂,颗粒粒径 $<10\text{ nm}$,催化活性高,可用于直接甲醇燃料电池。Suffredini等^[21]同样以 $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 及 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 为前驱体,将有机金属化合物溶胶与碳粉混合,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 1 h 制备不同负载活性、高比表面积、高活性的阳极Pt-RuO₂/C粉体,并用伏安法对甲醇的氧化活性进行了研究,结果表明,采用溶胶-凝胶法制备的Pt-RuO₂/C粉体催化活性高于相似商用催化剂负载的Pt-Ru复合粉体。Alyousef等^[22-23]以 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 为配合剂,将 $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 和 OsCl_3 进行配合,成功合成了均相非晶凝胶;非晶凝胶经热分解后去除热处理粉末中的碳质,合成了具有高比表面积($110\sim 120\text{ g/m}^2$)的Pt(Ru, Os, Ir)固溶体纳米颗粒,粒径 $5\sim 7\text{ nm}$ (图1)。研究表明,组分Pt(50%)-Ru(40%)-Os(10%)固溶体化学均匀性佳,具有最优的催化活性。Kadokia等^[24]以 $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 为Pt及Ru源,采用溶胶-凝胶法制备了高催化活性Pt-Ru复合纳米颗粒,粒径 $3\sim 5\text{ nm}$,表面积高达 $216.6\text{ m}^2/\text{g}$,可应用于直接甲醇燃料电池。

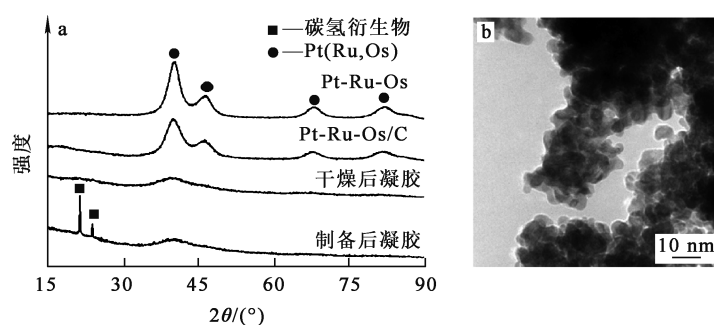


图1 Pt(Ru, Os, Ir)固溶体的XRD(a)、TEM(b)分析结果^[22-23]

2 水热法

水热法是模拟自然界矿化过程中晶体生长,在高温高压条件下,以水作为反应介质,通过对密封高压釜加温加压,使在常温常压下难溶或不溶的物质发生反应、溶解并重结晶,进而制备微纳米粉体的方法。水热条件下,水不仅是溶剂,还是矿化剂,更是压力传递介质。由于在高温高压密封反应釜中,反应介质水的物理化学性质发生了很大变化,如蒸汽压变大、密度

减小、表面张力减小、黏度减小、离子积增大等,因此创造了一种有别于常温常压条件的特殊物理化学反应条件,有利于一些在常温常压条件下难溶或不溶于水的前驱体溶解于水介质中并参与反应。水热反应过程中可控制反应前驱体的组分、浓度、pH、温度、加温速率及保温时间等试验条件,进而调控产物的粒径分布、微观形貌、结构组成^[25-26]。相较于传统烧结制备微纳米粉体工艺,水热法所需温度较低,无需高温烧结即可直接获得结晶度高的粉体材料;在密封的反应

釜中制备粉体,可有效避免反应物挥发,以及反应过程中引入杂质;同时,采用水热法制备的微纳米粉体材料具有分散性良好、不易团聚、纯度高、结晶度高、形貌及粒径可控等优势。但并非所有的晶体颗粒都能在水热环境中制备,如晶体结构、溶解度及温度系数、温度变化对反应中间产物的影响等因素都会直接决定采用水热法获得晶体颗粒的质量。水热反应是在密闭体系中进行,故难以观测颗粒的生长过程;此外,反应对设备的要求较高、依赖性较强,反应时间长,能耗高,生产效率较低^[27-29]。

Xia B. Y. 等^[30]将 H_2PtCl_6 溶液、KOH、乙二醇及 DMF 混合,磁力搅拌均匀后加入具有特氟龙内衬的高压釜中,在温度 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 8 h 后冷却至室温,收集黑色产物并使用乙醇及去离子水洗涤数次,干燥后得超薄 Pt 纳米线(3 nm),长度达 10 nm;通过添加 Au 及 Pd 前驱体可控制其比例制备 Pt-Au、Pt-Pd 复合纳米线。景明俊等^[31]采用水热法制备 Pt 掺杂 TiO_2 催化剂,以丙烯为模型污染物,评价其可见光($\lambda \geq 420\text{ nm}$)范围内的光催化活性。结果表明:Pt- TiO_2 样品的晶粒尺寸随水热

温度升高而逐渐增大,具有明显的可见光光催化降解丙烯的活性;于 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热处理所制备 Pt- TiO_2 活性最高(图 2)。Rana 等^[32]以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,于 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 下采用水热反应 8 h 制备了具有高暴露 $\langle 111 \rangle$ 面的四面体结构、粒径 10 nm 的 Pt 纳米颗粒,通过负载碳先锚定了 Pt 纳米颗粒,阻止定向附着形成纳米线。结果表明,水热反应过程中原位生成胺对 Pt 纳米颗粒的稳定性至关重要,可将其除去暴露 $\langle 111 \rangle$ 面,提高对甲醇、甲酸氧化反应的稳定性及电催化活性。Zhang Z. C. 等^[33]以 H_2PtCl_6 为前驱体,PVP 作为表面活性剂、稳定剂及还原剂,甘氨酸作为表面调节剂及助还原剂,于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 6 h 制备了高指数表面的凹面 Pt 纳米立方体颗粒,与商业化的 Pt/C 催化剂相比,其对甲醇及甲酸的电化学氧化反应表现出更高的催化活性。Matthew 等^[34]采用水热法制备了 Pt、PtPd(25%)、PtPd(50%)、PtPd(75%)、Pd 不同组分的纳米颗粒,由于 Pd 加入增强了 Pt 的催化活性,对比研究发现,PtPd(50%)纳米颗粒对甲醇的电催化活性最高。

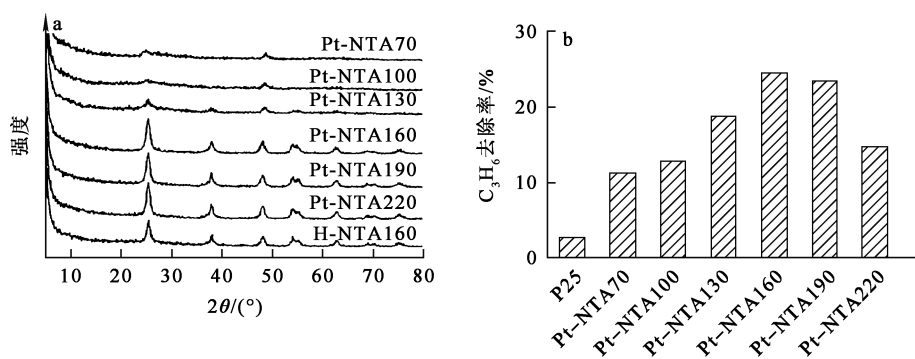


图 2 Pt- TiO_2 的 XRD(a)及催化降解丙烯活性对比(b)^[31]

水热法可提高反应物在水介质中的溶解度,但部分有机物难溶于水。溶剂热法是以有机溶剂替代水作反应介质,制备方法与水热法基本一致,可在相对较低压力和温度条件下制备粒径均匀可控的纳米颗粒,极大拓宽了水热法的应用领域。反应前驱体分散于超临界或液相条件下参与反应,一般反应速率低,过程较缓慢,易于控制晶体生成和生长速率,便于控制颗粒尺寸、形貌及物相、分散性^[35]。Xia B. Y. 等^[36]将 H_2PtCl_6 和油胺溶于 DMF 中,研究了通过溶剂热

法制备 Pt 纳米架,结果表明:纳米粒子的形貌可通过油胺加入量调节,油胺量为 10% 时可得 Pt 纳米立方体颗粒,增至 20% 时 Pt 纳米粒子开始转变为纳米架,超过 40% 时完全为 Pt 纳米架。Zhang Z. P. 等^[37]将 PVP、甲酸铵、苯甲醇及贵金属前驱体 ($\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2PtCl_6) 溶剂混合,于 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 24 h,通过构建贵金属前驱体与苯甲醇间的固-液界面,诱导前驱体还原且发生各向异性生长,制备系列铂系金属纳米片 (Ir、Rh、Ir-Rh 及 Pt-Rh),超薄铂系

金属纳米片将硝基苯还原为氧化偶氮苯的催化反应中表现出良好的催化活性及选择性。

3 微乳液法

微乳液通常由水相、有机相、表面活性剂及助表面活性剂,以特定比例混合而成,包括水包油型(O/W型)、油包水型(W/O型)及油水双连续型3种。微乳液法是在表面活性剂作用下使互不相溶的液体形成各向异性、热力学相对稳定、均匀分散的混合体系,与一般的乳液相比,微乳液分散液滴尺寸小(直径为5~100 nm),界面张力小,热力学稳定性高。微乳液体系以每个高度分散的微液滴为反应单元,有效避免了反应物浓度局部过饱和状态,控制了微细颗粒成核及生长过程;微液滴尺寸可直接影响所制备纳米颗粒尺寸,因此,通过调节微乳液体系组分配比,进而调节微反应器形态及大小,实现对所制备微细颗粒的尺寸控制,同时可避免颗粒间发生团聚、提升分散性。由于微乳液体系组分复杂,表面活性剂及助表面活性剂表面能低,易吸附于所制备贵金属微细颗粒表面而难以除去,会在一定程度上影响产物纯度及催

化反应活性^[38-41]。

章莉娟等^[42]采用 TritonX-100/正戊醇(质量比1/1)/环己烷/水微乳液体系,制备粒径为10 nm Pt纳米粒子,结果表明,Pt纳米粒子粒径随水与表面活性剂物质的量比、 H_2PtCl_6 浓度增大而增大,而表面活性剂浓度、还原剂浓度及pH变化对粒子大小影响较小。牛连勇^[43]提出了一种用微乳液制备Pt-Ru-Ti复合纳米颗粒的方法,将 H_2PtCl_6 溶液加入十六烷基三甲基溴化铵及甲苯混合液中,搅拌形成悬浊液;加入碱液后再向悬浊液中加入 $TiCl_3$ 溶液,搅拌得淡黄色混合液,之后继续加入 $RuCl_3$ 溶液,搅拌得黑色微乳液;将上述微乳液经离心、洗涤、干燥后制得Pt-Ru-Ti复合纳米颗粒。朱云庆等^[44]以 H_2PtCl_6 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_2$ 为原料,提出了一种微乳液法制备Pt-Ir-Ru复合纳米颗粒的方法,该法能耗低,操作简单,可有效调控活性组分成分,显著增强电极材料的氧化性及导电性。Charles等^[45]采用超声辅助微乳液法,通过改变水/油比、水/表面活性剂比、反应物浓度及pH等制备了粒径3~17 nm的PtCo纳米颗粒(图3),方法稳定可控。

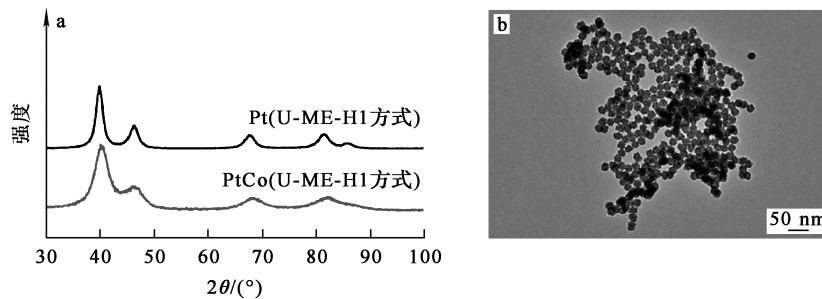


图3 PtCo纳米颗粒的XRD(a)、TEM(b)分析结果^[45]

4 液相化学还原法

液相化学还原法是制备贵金属微纳米粉体最常用的方法之一,通过将贵金属前驱体溶液与分散剂混合均匀,再与还原剂混合液相化学还原制备微细粉体。在常温常压条件下通过改变还原剂与前驱体浓度和种类、反应温度、pH等工艺参数,实现对粉体形貌及粒径的控制,工艺过程简单经济,效率高,易实现大规模工业化生产。常用的可溶性铂前驱体包括 H_2PtCl_6 、 Na_2PtCl_6 、 K_2PtCl_6 等;常用的还原剂包括硼氢化钠、水合

肼、抗坏血酸、抗坏血酸盐、酒石酸盐、甲醛、有机胺盐、多元醇及氢气等;常用的分散剂包括聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙二醇、油酸、十六烷基三甲基溴化铵等。分散剂吸附在贵金属颗粒表面,通过同种电荷排斥原理或高分子空间位阻效应,防止超细颗粒团聚,从而保证微纳米粉体稳定分散于液相环境。液相化学还原法可在常温常压下进行,对试验设备要求较低,生产成本低,还可通过调控反应条件有效制备粒径分布窄、纯度高、分散性好的贵金属超细粉体,具有明显的工业应用优势^[46-51]。

万仕豪等^[52]以水合肼为还原剂,采用液相化

学还原法,通过控制铂前驱体及还原剂水合肼浓度、温度等因素,制备了粒径 $0.5\sim 4\ \mu\text{m}$ 、振实密度 $5.0\sim 8.0\ \text{g/mL}$ 、分散性良好的微米级球形 Pt 粉,该法具有稳定、可控等优点。Farrell 等^[53]以抗坏血酸为还原剂,液相化学还原 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ 制备均匀分布的微米级球形 Pt 粉,通过改变分散剂及其用量可有效调节 Pt 粉粒径在 $0.2\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 之间,研究结果表明,微米级 Pt 粉是由粒径为 6 nm 的纳米颗粒团聚而成,对比 XRD 图谱可知,通过热处理可增加 Pt 粉结晶度(图 4)。Wang Y. 等^[54]将 NaOH 的乙二醇溶液与 H_2PtCl_6 的乙二醇溶液混合,在氩气惰性气氛中加热回流制备了 Pt 纳米颗粒,平均粒径 $1.1\sim 1.3\ \text{nm}$ 。Tan Y. W. 等^[55]以酒石酸氢钾为还原剂,PVP 为分散剂制备 Pt 纳米颗粒,粒径可控制在 1 nm 左右。Wang Z. B. 等^[56]以甲醛为还原剂, H_2PtCl_6 、 RuCl_3 为前驱体,炭黑为载体,采用液相化学还原法制备直接甲醇燃料电池(DMFC)阳极 Pt-Ru/C 纳米颗粒电催化剂,

用不同的缓冲溶液($\text{CH}_3\text{COONa-NaOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\text{-NaOH}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$)调节还原溶液 pH,结果表明,在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\text{-NaOH}$ 溶液中所制备 Pt-Ru/C 纳米颗粒粒径相对较小(4.3 nm),在炭黑中分布较均匀,对甲醇电氧化催化活性及稳定性最好。Miyake 等^[57]以水合肼为还原剂,在水溶液中通过控制铂前驱体离子(PtCl_4^{2-})还原速率,并加入形貌调控剂(I^-)及 PAA,制备 Pt 立方体颗粒,粒径可控制在 $7\sim 10\ \text{nm}$ 。Garcia 等^[58]以 PVP 为分散剂, HAuCl_4 、 H_2PtCl_6 为前驱体,乙二醇为还原剂,采用液相化学还原法制备 Pt-Au 纳米颗粒。结果表明:温度不仅会影响其还原及形核速率,还会影响其与分散剂的结合、纳米颗粒中元素分布及颗粒尺寸;较低温度($110\ \text{°C}$)条件下,Au 还原及形核速率大于 Pt 还原及形核速率,难以制备 Pt-Au 合金颗粒, $120\ \text{°C}$ 条件下,Au 与 Pt 还原、形核速率达到平衡, $130\sim 170\ \text{°C}$ 条件下,可形成 $\text{Pt}_{\text{核}}\text{-Au}_{\text{壳}}$ 结构的二元金属纳米颗粒。

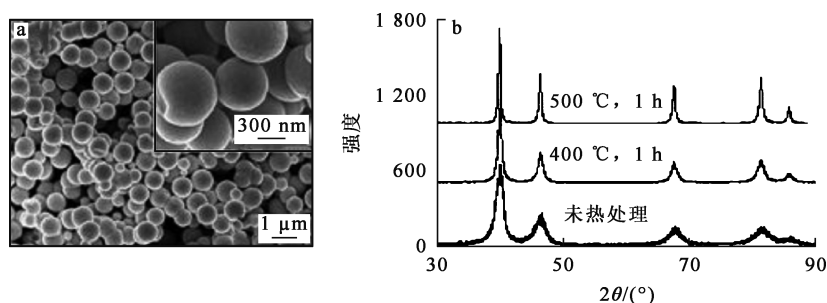


图 4 微米级铂粉的 SEM(a)、热处理 XRD 对比(b)分析结果^[53]

5 结论与展望

液相法是目前工业上应用最广泛的生产超细铂及其复合粉的方法之一。其中,溶胶-凝胶法原料贵金属醇盐价格昂贵且溶胶-凝胶影响因素复杂,干燥过程粉体收缩严重;水热法需在高温高压环境中进行,对设备依赖性强,能耗高,反应周期长,产率低下;微乳液法制备 Pt 及其超细复合粉体过程中使用的表面活性剂及助表面活性剂等难以彻底分离,吸附于贵金属颗粒表面,影响其纯度及催化反应活性。上述方法主要用于制备纳米尺寸 Pt 及其复合粉体材料;而液相化学还原法工艺流程简单、对生产设备要求低,通过灵活调节物料配比及反应条件可在常温常压下制备/生产粒径

分布窄、纯度高的纳米及微米尺寸的 Pt 及其复合粉体,生产效率高、能耗低,相比于上述方法具有显著应用优势,未来可能成为超细贵金属粉制备/生产的主要方法。

目前,针对超细 Pt 及其复合粉体的研究重点主要集中在纳米尺寸 Pt 粉或将其负载于各种载体,重点用于催化反应及其提升催化活性等方面;而针对微米级 Pt 及其复合粉体的研究相对较少,工业应用更加匮乏,且对于粉体制备过程中,从还原产生 Pt 原子至形核、晶核长大、团聚形成微米级 Pt 粉的演变过程的热力学及动力学规律尚未进行全面深入分析,这些方面有待进一步研究,为 Pt 等贵金属粉及其复合粉体的高效制备提供理论基础及研究思路,拓展贵金属铂及其复合粉体应用领域。

参考文献:

- [1] POLLET B G, KOCHA S S, STAFELL I. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport [J]. *Curr Opin Electro Chem*, 2019, 16:90-95.
- [2] 姬长征, 田孝光. 我国铂族金属产业现状及战略储备研究 [J]. *中国有色金属*, 2022(9):48-49.
- [3] QUINSON J, NEUMANN S, WANNMACHER T, et al. Colloids for catalysts: a concept for the preparation of superior catalysts of industrial relevance [J]. *Ang Chem Int Ed*, 2018, 57(38):12338-12341.
- [4] RIOUX R M, SONG H, GRASS M, et al. Monodisperse platinum nanoparticles of well-defined shape: synthesis, characterization, catalytic properties and future prospects [J]. *Top Catal*, 2006, 39(3/4):167-174.
- [5] AZHARUDDIN M, ZHU G H, DAS D, et al. A repertoire of biomedical applications of noble metal nanoparticles [J]. *Chem Commun*, 2019, 55(49):6964.
- [6] QUINSON J, INABA M, NEUMANN S, et al. Investigating particle size effects in catalysis by applying a size-controlled and surfactant-free synthesis of colloidal nanoparticles in alkaline ethylene glycol: case study of the oxygen reduction reaction on Pt [J]. *ACS Catal*, 2018, 8(7):6627-6635.
- [7] LI D G, WANG C, TRIPKOVIC D, et al. Surfactant removal for colloidal nanoparticles from solution synthesis: the effect on catalytic performance [J]. *ACS Catal*, 2012, 2(7):1358-1362.
- [8] PRADEEP T, ANSHUP. Noble metal nanoparticles for water purification: a critical review [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(24):6441-6478.
- [9] NIE L H, YU J G, LI X Y, et al. Enhanced performance of NaOH modified Pt/TiO₂ toward room temperature selective oxidation of formaldehyde [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(6):2777-2783.
- [10] PEDONE D, MOGLIANTTI M, DE L E, et al. Platinum nanoparticles in nanobiomedicine [J]. *Soc Rev*, 2017, 46(16):4951-4975.
- [11] 韩凤麟. 贵金属(金, 铂, 钯, 银)粉末的开发、制取及应用 [J]. *粉末冶金工业*, 2010, 20(5):1-12.
- [12] 刘红瑜. 贵金属纳米材料的可控合成及其性质研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
- [13] 蒋伟燕, 张传福, 张银亮. 片状银粉的性能及其制备方法 [J]. *材料研究与应用*, 2008, 2(3):183-186.
- [14] 刘鸾. 超声波化学液相还原法制备超细铂粉的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [15] MUNIYANDI J, SANGILIYANDI G, MUHAMMA Q, et al. A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(12):1719.
- [16] QUINSON J, JENSEN K M. From platinum atoms in molecules to colloidal nanoparticles: a review on reduction, nucleation and growth mechanisms [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 286. DOI:10.1016/j.cis.2020.102300.
- [17] DATTA M K, KIM J Y, KUMTA P N, et al. Novel sol-gel synthesis and characterization of high surface area Pt-Ru catalysts as anodes for direct methanol fuel cells [J]. *Ceram Trans*, 2006, 179:165-172.
- [18] NAOKI Y, SHINJI O, YOSHIKI N, et al. Effects of additive and substrate on hydrogen sensing performances of sol-gel derived platinum doped tungsten trioxide gasochromic films [J]. *Thin Solid Films*, 2023, 779. DOI:10.1016/j.tsf.2023.139941.
- [19] POOJA A K N, WANDER L V, KEVIN P, et al. A review on applications of sol-gel science in cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 291. DOI:10.1016/j.conbuildmat.
- [20] KIM J Y, YANG Z G, CHANG C C, et al. A Sol-gel-based approach to synthesize high-surface-area Pt-Ru catalysts as anodes for DMFCs [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(11). DOI:10.1039/b15077j.
- [21] SUFFREDINI H B, TRICOLI V, AVACA L A, et al. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(10):1025-1028.
- [22] ALYOUSEF Y M, DATTA K M, KARAN K, et al. Sol-gel synthesis of Pt-Ru-Os-Ir based anode electro-catalysts for direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 506(2):698-702.
- [23] ALYOUSEF Y M, DATTA M K, YAO S C, et al. Complexed sol-gel synthesis of improved Pt-Ru-Os-based anode electro-catalysts for direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, 70:1019-1023.
- [24] KADAKIA K S, DATTA M K, VELIKOKHATNYI O I, et al. A complexed sol-gel(CSG) approach to high surface area (HSA) durable ultra active platinum-ruthenium electro-catalysts for direct methanol fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(10):1053-1060.
- [25] 魏沛尧. 水热法制备铂系金属纳米材料的研究进展 [J]. *当代化工研究*, 2018(8):3-4.
- [26] MENG L Y, WANG B, MA M G, et al. The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials [J]. *Materials Today Chemistry*, 2016, 1/2:63-68.
- [27] 姜奉华, 陶珍东. 粉体制备原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [28] 何赐全, 杜海燕, 孙家跃. 无机纳米材料的水热合成及其衍生方法 [J]. *化工新型材料*, 2007, 35(10):19-21.
- [29] YANG G J, PARK S J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: a review [J]. *Materials*, 2019, 12(21):3631.
- [30] XIA B Y, WU H B, YAN Y, et al. Ultrathin and ultralong

- single-crystal platinum nanowire assemblies with highly stable electrocatalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(25):9480-9485.
- [31] 景明俊,王岩,钱俊杰,等. 水热法制备铂掺杂二氧化钛及其可见光催化性能[J]. *催化学报*, 2012, 33(3):550-556.
- [32] RANA M, CHHETRI M, LOUKYA B, et al. High-yield synthesis of sub-10 nm Pt nanotetrahedra with bare <111> facets for efficient electrocatalytic applications [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(8):4998-5005.
- [33] ZHANG Z C, HUI J F, LIU Z C, et al. Glycine-mediated syntheses of Pt concave nanocubes with high-index {hk0} facets and their enhanced electrocatalytic activities [J]. *Langmuir*, 2012, 28(42):14845-14848.
- [34] MATTHEW A R, ADDAM B D, CHEN S, et al. Synthesis and electrochemical study of PtPd nanodendrites [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 688: 151-157.
- [35] 符成林. 铂系金属纳米材料的高压水热可控合成研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.
- [36] XIA B Y, WU H B, WANG X, et al. Highly concave platinum nanoframes with high-index facets and enhanced electrocatalytic properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(47):12337-12340.
- [37] ZHANG Z P, WANG X Y, YUAN K, et al. Free-standing iridium and rhodium-based hierarchically-coiled ultrathin nanosheets for highly selective reduction of nitrobenzene to azoxybenzene under ambient conditions [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(34):15744-15752.
- [38] 周彦昭. 微乳液法制备纳米粉体综述[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2004, 22(5):167-170.
- [39] LIU Z L, LEE J Y, HAN M, et al. Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts from microemulsions and emulsions[J]. *J Mater Chem*, 2002, 12(8):2453-2458.
- [40] 殷加强,郝晶淼,张晚春,等. 微乳液模板制备多孔陶瓷研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2020, 56(5):1-9.
- [41] GUAN S N, LI W Z, MA J R, et al. A review of the preparation and applications of MnO₂ composites in formaldehyde oxidation [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 66:126-140.
- [42] 章莉娟,古国榜,邵庆辉. W/O 微乳液法制备铂纳米粒子[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2002, 30(6):9-13.
- [43] 牛连勇. 一种用微乳液法制备铂钨钛复合纳米颗粒的制备方法:CN111530457A[P]. 2020-08-14.
- [44] 朱云庆,成诚. 一种微乳液法制备铂钨钨复合纳米颗粒的方法:CN110560049B[P]. 2019-12-13.
- [45] CHARLES R, JIANG R Z, WENDY S, et al. Ultrasound-assisted micro-emulsion for synthesis of Pt and PtCo nanoparticles [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22):6872-6878.
- [46] DANILENKO M V, GUTERMAN V E, VETROVA E V, et al. Nucleation/growth of the platinum nanoparticles under the liquid phase synthesis [J]. *Colloids and Surfaces: A*, 2021, 630. DOI:10.1016/J.COLSURFA.2021.127525.
- [47] ELEZOVI N R, BABIC B M, VRACAR L M, et al. Oxygen reduction at platinum nanoparticles supported on carbon cryogel in alkaline solution [J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2007, 72(7):699-708.
- [48] THANH N T K, MACLEAN N, MAHIDDINE S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution [J]. *Chem Rev*, 2014, 114(15):7610-7630.
- [49] ZENG J, YANG J L, ZHOU W. Activities of Pt/C catalysts prepared by low temperature chemical reduction methods [J]. *Appl Catal: A*, 2006, 308:99-104.
- [50] MIYABAYASHI K, NAKAMURA S, MIYAKE M. Synthesis of small platinum cube with less than 3 nm by the control of growth kinetics [J]. *Cryst Growth Des*, 2011, 11(10):4292-4295.
- [51] 樊明德,袁鹏,何宏平,等. 化学液相还原法制备零价铁纳米颗粒研究进展及展望[J]. *化工进展*, 2012, 31(7):1542-1548.
- [52] 万仕豪,肖雨辰,唐会毅,等. 一种电子浆料用微米级球形铂粉的制备方法:CN116037949A[P]. 2023-05-02.
- [53] FARRELL B P, SEVONKAEV I V, GOIA D V. Preparation of dispersed spherical platinum particles with controlled size and internal structure [J]. *Platinum Metals Rev*, 2013, 57(3):160-168.
- [54] WANG Y, REN J, DENG K, et al. Preparation of tractable platinum, rhodium, and ruthenium nanoclusters with small particle size in organic media [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(6):1622-1627.
- [55] TAN Y W, DAI X H, LI Y F, et al. Preparation of gold, platinum, palladium and silver nanoparticles by the reduction of their salts with a weak reductant-potassium bitartrate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(5):1069-1075.
- [56] WANG Z B, YIN G P, SHI P F, et al. Influence of different buffer solutions on the performance of anodic Pt-Ru/C nanoparticle electrocatalysts for a direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 166(2):317-323.
- [57] MIYAKE M, MIYABAYASHI K. Shape and size controlled Pt nanocrystals as novel model catalysts [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2012, 16(1):1-13.
- [58] GARCIA G D I, GUTIERREZ W C E, GIOVANETTI L, et al. Temperature effect on the synthesis of Au-Pt bimetallic nanoparticles [J]. *J Phys Chem: B*, 2005, 109(9):3813-3821.

Research Progress on Preparation of Ultrafine Platinum and Its Composite Powder by Liquid Phase Method

TAN Sheng^{1,2,3}, SUN Ling^{1,2}, WAN Weijian^{1,2}, WAN Shihao^{1,2}, XIAO Yuchen^{1,2},
DONG Minglei^{1,2}, TANG Huiyi^{1,2}, WU Baoan^{1,2}, LI Xueming³

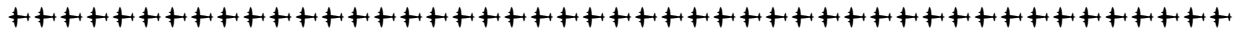
(1. Chongqing Materials Research Institute Co., Ltd., Chongqing 400707, China;

2. National Engineering Technology Research Center for Instrument Functional Materials, Chongqing 400707, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

Abstract: Platinum and its composite powder are widely used in electronic information, energy, automotive and other high-end manufacturing fields, due to its unique performance. With the high-quality and rapid development of Chinese advanced equipment manufacturing industry, higher requirements are put forward for the performance of platinum and its composite powder, and the demand for dosage is increasing. In this paper, the most widely used liquid phase method for preparing platinum and its composite powder at home and abroad is reviewed. The research progress of sol-gel method, hydrothermal method, microemulsion method and liquid phase chemical reduction method for preparing platinum and its composite powder is summarized, and the advantages and problems of various method in the process of preparing precious metal powder are also summarized. The development direction of efficient preparation of platinum and other precious metals ultrafine powders is prospected.

Key words: platinum powder; platinum composite powder; ultrafine; liquid phase method; preparation; research progress; prospection



《湿法冶金》编辑部关于仿冒虚假信息的严正声明

为帮助作者、读者准确识别虚假《湿法冶金》期刊网站和相关诈骗信息,现作如下声明:

1.《湿法冶金》期刊唯一投稿网址为 <https://sfyj.cbpt.cnki.net>,网站已获得百度官网认证,官网具有蓝底白字的“官方”标识;唯一电子邮箱为 shifayejin@163.com。

2.《湿法冶金》由中国核工业集团有限公司主管、核工业北京化工冶金研究院主办,未与任何其他公司、组织或机构合作办刊。

3.本刊不收取审稿费,作者如收到缴纳审稿费的通知即为虚假信息,切勿上当!

4.本刊建立了科学、严谨、规范、自律的稿件审核机制,不存在所谓“内部荐稿”“交钱速发”等学术不端行为,请作者切莫相信此类诈骗信息!

5.对于发现的仿冒我编辑部等虚假信息,本刊将向有关部门进行举报处理。请各位作者、读者提高警惕,谨防上当受骗!

6.编辑部地址:北京市通州区九棵树 145 号

联系电话:010-51675321,51674124。

特此声明!

《湿法冶金》编辑部