

化学液相还原法制备高纯高分散铂粉技术研究

谭生^{1,2}, 张婉宁^{1,2}, 廖磊^{1,2}, 向祥蓉^{1,2}, 万仕豪^{1,2}, 袁翌^{1,2}, 肖雨辰^{1,2}

(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)

摘要:为精准控制高纯高分散铂粉制备过程中的铂原子还原、成核与生长过程,研究了采用化学液相还原法,以 Na_2PtCl_6 水溶液为前驱体、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为还原剂、PVP 为分散剂制备高纯高分散铂粉。考察了温度、反应体系及加料方式等因素对铂粉形貌、粒度分布及分散性的影响。结果表明:在 80 °C 条件下,以 PVP 为分散体系,采用 Na_2PtCl_6 与 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 同步加料的方式,能有效分离铂原子的形核与长大过程,制备出分散性好、粒度分布窄($D_{90} - D_{10} = 1.18 \mu\text{m}$)的高纯高分散微米铂粉。该方法为高纯高分散微米铂粉的稳定、批量化生产提供了可靠的理论依据与技术路径。

关键词:铂粉;制备;化学液相法;还原;分散性;高纯

中图分类号:TF833;TF123

文献标识码:A

文章编号:1009-2617(2026)04-0565-09

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.04.013

铂作为一种重要的贵金属材料,以其高熔点、优异的导电性、卓越的化学稳定性,以及独特的催化活性,在现代工业和前沿科技领域中占据着不可替代的战略地位^[1-2]。随着材料科学向微观尺度发展,铂粉因其比表面积增大而展现出更为优越的性能,被广泛应用于燃料电池电极催化剂、汽车尾气净化催化剂、高端电子元器件浆料、集成电路薄膜材料及生物医学传感器等高精尖领域^[3-5]。随着应用领域的快速发展,对铂粉的性能要求也日益严苛,尤其在纯度、粒径、形貌及分散性等方面^[6-8]。如电子工业中用于制备高性能溅射靶材或电子浆料的粉体纯度需达 99.99% 甚至 99.999%,才能确保器件的导电效率和长期稳定性,微米级粒径及其均匀分布对于保证浆料的烧结致密性和导电网络的均匀性至关重要^[9-10]。

目前,铂粉的制备方法主要包括物理法(如等离子体法、球磨法)和化学法。其中,化学液相还原法因工艺流程相对简单、成本较低、易于实现规模化生产,以及对产物粒径和形貌具有较好的调控潜力,已成为制备高品质铂粉的主流方法^[11]。该法是在液相体系中,以氯铂酸(H_2PtCl_6)或其

盐类作为铂前驱体,通过还原剂将其还原为单质铂,进而通过成核与生长过程形成铂粉颗粒^[12-14]。还原铂前驱体的还原剂种类繁多,如水合肼、甲醛、硼氢化钾、乙二醇、枸橼酸钠及抗坏血酸等,不同还原剂的还原能力差异直接影响反应动力学和产物性能^[12,15-16]。化学液相还原制备铂粉过程受多因素的耦合影响,如前驱体浓度、还原剂种类及浓度、反应温度、pH、溶剂性质及分散剂种类等。该法在实际应用中仍面临诸多技术挑战,其中最核心的难题为精准控制铂原子的还原、成核与生长过程,以获得粒径均一、形貌规整、分散性好且无硬团聚的铂粉。本课题组在前期研究水合肼还原制备铂粉过程中发现,控制反应体系 pH 对铂粉的粒径及其大小、分散性有显著影响,粒径大小随 pH 减小而变大,在弱碱性及中性 pH 条件制备铂粉的分散性最佳^[17]。

为满足我国在燃料电池、高端电子元器件等战略新兴产业对高性能铂粉的迫切需求,研究了以回收粗铂为原料,经纯化后,采用化学液相还原法制备高纯高分散微米铂粉。考察了反应温度、分散体系及加料方式等因素对铂粉粒径分布、微

收稿日期:2026-01-27;修订日期:2026-04-07

基金项目:重庆市技术创新与发展专项重点项目(CSTB2022TIAD-KPX0026)。

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技术研究及应用推广。

观形貌及分散性的影响规律,以期为其稳定、批量化生产提供理论依据与技术方法。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂及仪器

原料:回收粗铂,纯度 99.55%。

试剂:盐酸(重庆川东化工(集团)有限公司,分析纯,36%~38%);硝酸(重庆川东化工(集团)有限公司,分析纯),65%~68%;氢氧化钠(重庆川东化工(集团)有限公司,分析纯);氯化钠(重庆川东化工(集团)有限公司,分析纯);氯化铵(重庆川东化工(集团)有限公司,分析纯);水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(成都市科隆化学品有限公司,分析纯,≥80%);聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(成都市科隆化学品有限公司,分析纯,K-30 型,分子量 40 000~60 000);水为去离子水,自制。

仪器:电感耦合等离子光谱仪(安捷伦科技有限公司,Agilent5800),X 射线衍射仪(帕纳科,X'Pert3 Powder),扫描电镜 SEM(Zeiss,EVO 10),激光衍射粒径仪(美国麦奇克,S3500)。

1.2 试验方法

1.2.1 氯铂酸钠的制备

将粗铂加入王水中,加温煮沸使其逐渐溶解;待溶解完全后,加入浓盐酸赶硝,至反应体系中无黄色气体溢出;之后再加入相当于溶解粗铂质量 50%的氯化钠,使铂转化为氯铂酸钠(Na_2PtCl_6),在后续加热浓缩除酸过程中,应注意防止因液体体积减少而引发的爆沸现象;继续加热挥发溶液至膏状后,停止加热,加入去离子水搅拌使膏状物完全溶解;然后向溶解液中加入 20%的 NaOH 溶液以中和残留的 HCl;调节溶液 pH 为弱碱性,促使水解反应发生,加热煮沸;待溶液自然冷却至室温后,过滤除去生成的絮凝沉淀,收集 Na_2PtCl_6 滤液。

向 Na_2PtCl_6 溶液中加入溶解铂等质量的氯化铵(NH_4Cl)并搅拌均匀,反应生成橘黄色氯铂

酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$)沉淀;静置,过滤,使 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 沉淀与滤液分离;用饱和 NH_4Cl 溶液洗涤 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 滤饼,减少其他贵金属溶液在 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 表面吸附;收集 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 固体,干燥,在 750 °C 热分解 3 h 得海绵铂。用上述王水溶解该海绵铂,并用氢氧化钠溶液水解,最终制得质量浓度为 80~100 g/L 的 Na_2PtCl_6 前驱体溶液。

1.2.2 铂粉的制备

以 Na_2PtCl_6 水溶液为前驱体、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为还原剂、PVP 为分散剂,在一定温度下,将 20 g/L Na_2PtCl_6 溶液、2%的 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液同步滴入去离子水或 PVP 分散液中;先滴加 1 min,间歇 3 min 后,将剩余的反应液同步滴加完,滴加速率为 10 mL/min,整个反应过程采用机械搅拌,保证反应物料快速混合均匀;加料完成后,继续搅拌 10 min,冷却至室温;将所制备铂粉用去离子水反复洗涤、沉淀,至上清液 pH 为 6.5~7.5;再用无水乙醇清洗 2~3 次,之后除去乙醇上清液,于室温条件放置 24 h,待乙醇完全挥发后,即完成了化学液相还原制备铂粉。

1.3 表征方法

铂粉纯度用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测定,微观形貌用 SEM 表征,粒径及其分布用激光衍射粒径仪测定,晶体结构用 XRD 衍射仪测试(入射光源 Cu K α 辐射,分辨率 0.02°,扫描速度 8°/min)。

2 试验结果与讨论

2.1 铂的纯化

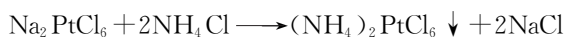
粗铂中 Pt 质量分数为 99.55%,杂质元素中贵金属 Pd 质量分数最大,为 0.41%,Rh 及 Ir 质量分数相对较小;贱金属中 Fe 元素质量分数较高,为 0.010%,Al、Cu 等元素的相对较低(表 1)。

表 1 经不同工序处理的铂中各元素含量
Table 1 Content of each element in platinum after different processing procedures

样品	Pt	Pd	Rh	Ir	Fe	Al	Cu
粗铂	99.55	0.41	0.006 8	0.000 4	0.010 0	0.000 8	0.000 5
水解铂	99.75	0.21	0.001 9	0.000 3	0.002 8	<0.000 5	0.000 5
水解—氯铂酸铵沉淀—水解铂	99.991	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 1	0.000 4	<0.000 5	<0.000 5

在将粗铂加温溶解于王水过程中,贱金属元素全部转化为可水溶性的金属阳离子,如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 等;而贵金属元素转变为氯配阴离子,如 Pt 溶解后转变为 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, Pd 转变为 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, Au 转变为 $[\text{AuCl}_4]^{-}$, Rh 转变为 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ [18]。加入 NaOH 溶液水解过程中 ($\text{pH}=8\sim 9$),金属阳离子及部分贵金属离子在碱性环境水解形成絮状沉淀,而铂以羟基铂酸钠 ($\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$) 状态稳定存在,不发生水解形成沉淀,可采用过滤方式去除其中的贱金属元素及部分贵金属元素 [19]。由表 1 看出,粗铂经氧化水解后可显著去除其中的贱金属元素,如 Fe 元素质量分数由处理前的 0.01% 减少至 0.002 8%, Al 元素由 0.000 8% 减小至 0.000 5% 以下;其中贵金属元素含量也有所降低,如 Pd 质量分数由 0.41% 降至 0.21%。

酸性环境下,铂氯配阴离子能与氯化铵发生反应,生成难溶的铵盐沉淀:



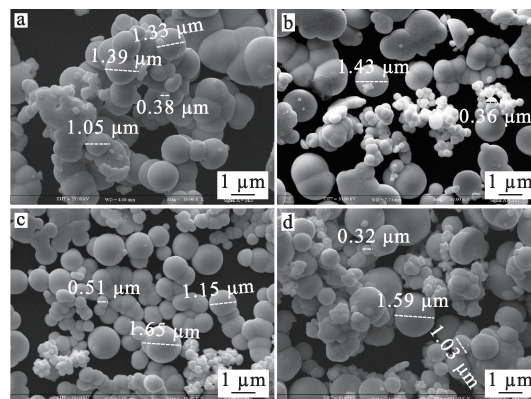
其他贵金属氯配阴离子也能与 NH_4Cl 生成相应的铵盐,但其溶解度高,难以形成沉淀,从而利用铂与其他贵金属铵盐溶解度的差异,达到铂与其他贵金属元素分离的目的。如表 1 所示,上述的铂样品再经过 NH_4Cl 沉淀—水解处理后,其中的贵金属杂质含量明显减少,如 Pd 及 Rh 质量分数减小至 0.000 5% 以下,说明经过水解—氯铂酸铵沉淀可有效去除铂中杂质元素,达到纯化铂的目的,从而制备出纯度 $\geq 99.99\%$ 高纯铂粉。

2.2 制备条件对铂粉性能的影响

2.2.1 去离子水反应体系

将 Na_2PtCl_6 溶液与 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液同步加入一定温度的去离子水中,采用化学液相还原法制备铂粉,图 1 为温度对铂粉的形貌及分散性的影响。如图 1(a) 所示,室温 (20 °C) 条件下所制备铂粉的一次颗粒粒径较大 (0.35~1.40 μm),大尺寸颗粒间呈簇状体型团聚,小尺寸颗粒粘附于大尺寸颗粒表面,总体团聚严重;如图 1(b) 所示,温度升高至 40 °C 时所制备铂粉的一次颗粒粒径与 20 °C 时的基本相同,小尺寸颗粒粉体数量增加,形成团聚体的大尺寸颗粒数量减少;如图 1(c)、(d) 所示,升温至 60 °C 和 80 °C 时所制备铂粉的一次颗粒粒径变大 (0.30~1.70 μm),小尺寸颗粒粉体数量进一步增加,表面能低的小尺寸颗粒团聚成球

状,大尺寸颗粒间分散性明显改善。随还原体系的反应温度升高,小尺寸铂粉颗粒的数量增多,铂粉的团聚趋势减弱、分散性显著改善。



a—20 °C; b—40 °C; c—60 °C; d—80 °C

图 1 温度对铂粉形貌及分散性的影响

Fig. 1 Effect of temperature on morphology and dispersion of platinum powder

去离子水反应体系的温度变化影响了所制备铂粉的粒径分布,结果如图 2 所示。可以看出:室温下所制备铂粉颗粒之间呈簇状体型团聚,导致粒径分布最宽, $D_{90}-D_{10}$ 最大 (为 18.11 μm);随反应体系温度升高,所制备铂粉的分散性得到改善,粒径分布较室温体系变窄,60 °C 下所制备铂粉的 $D_{90}-D_{10}$ 为 7.71 μm ,80 °C 下所制备铂粉分散性得到进一步改善,粒径分布变窄, $D_{90}-D_{10}$ 减小为 6.42 μm 。可见,随反应体系温度升高,所制备铂粉的 $D_{90}-D_{10}$ 减小,分散性得到改善,这与形貌的表征结果一致。

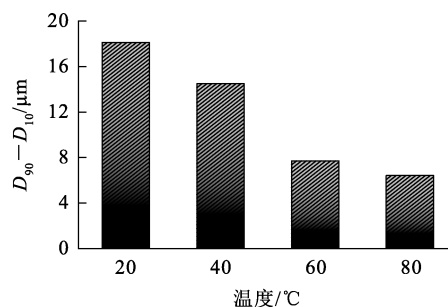


图 2 温度对铂粉粒径分布的影响

Fig. 2 Effect of temperature on particle size distribution of platinum powder

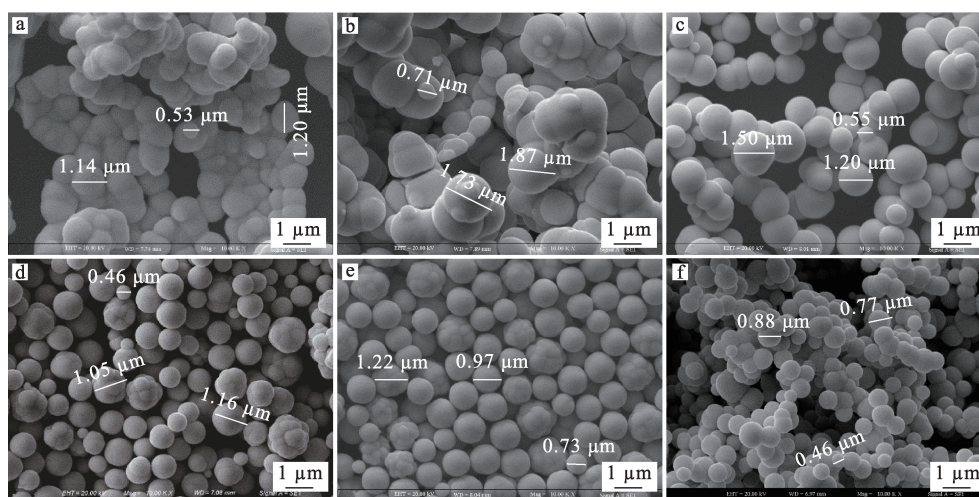
该试验的目的是利用前 1 min 内向反应体系中加入的 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 还原 Na_2PtCl_6 , 所生成的铂原子及团簇在随后的 3 min 间隔期内形成大量

晶核;此后,后续还原的铂原子将沉淀于前期形成的晶核表面,促使颗粒逐渐长大,最终形成粒度均匀、分散性良好的铂粉颗粒^[20]。在未添加分散剂的非稳定反应体系中,间隔期后还原生成的铂原子及团簇呈现两条竞争路径:一部分沉积于前期生成的晶核表面促其生长为纳米晶;另一部分则重新形核,并吸附后续还原的铂原子或团簇,进而逐渐形成纳米晶。由于纳米晶表面能较高,在热运动作用下,易发生聚并,最终形成微米颗粒;由于纳米晶生长过程存在差异,导致形成的一次颗粒粒径分布差异明显。温度升高会显著提升 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的还原速率及原子扩散速率,使间隔期后还原的铂原子及团簇重新形核的数量增多,小尺寸颗粒数量也随之增加。与此同时,温度越高,小颗粒铂粉热运动越剧烈,其团聚现象越加剧烈,而大尺寸颗粒稳定性相对较高,在高温条件下能保持较好的分散性;反之,反应体系温度较低时,热运动强度减弱,颗粒在尺寸较小时即发生相互团聚接触,致使后续还原产生的铂原子及团簇在其表面沉积生长,从而形成体形团聚体,导致粒径

分布变宽。

2.2.2 PVP 分散液体系

在化学液相还原体系中,将 Na_2PtCl_6 溶液与 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液同时加入一定温度的 PVP 分散液中,考察温度变化对制备铂粉的形貌及分散性的影响,结果如图 3 所示。室温(20℃)条件下所制备铂粉的一次颗粒粒径较小,为 0.50~1.20 μm ,颗粒间团聚成块状(图 3(a));40℃下所制备铂粉的一次颗粒粒径变大(0.70~1.90 μm),颗粒间团聚成簇状(图 3(b));60℃下所制备铂粉的一次颗粒粒径进一步减小,分散性略有改善,颗粒间呈现链状连接(图 3(c));温度升高至 70℃时所制备铂粉的一次颗粒粒径有所减小(0.40~1.20 μm),分散性显著改善(图 3(d));80℃下所制备铂粉的一次颗粒均匀,呈类球形,粒径为 0.70~1.25 μm ,分散性最佳(图 3(e));90℃下所制备铂粉的一次颗粒粒径进一步减小,但较均匀,为 0.40~0.90 μm ,颗粒间呈现长链链接现象(图 3(f))。因此,确定 PVP 分散体系温度以 80℃为宜。



a—20℃; b—40℃; c—60℃; d—70℃; e—80℃; f—90℃

图 3 PVP 分散体系温度对铂粉形貌的影响

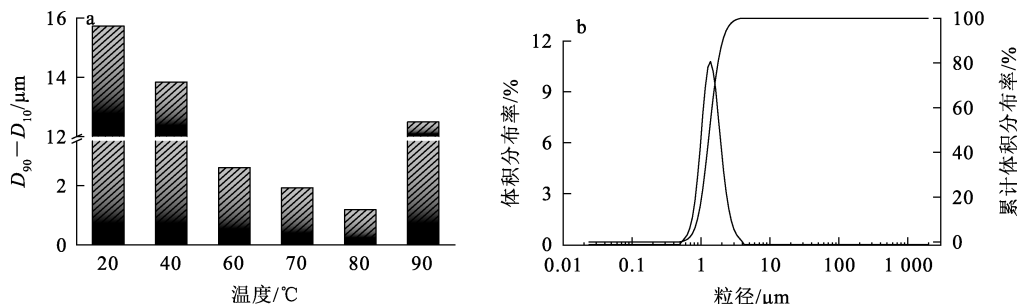
Fig. 3 Effect of temperature in PVP dispersion system on morphology of platinum powder

PVP 分散体系温度对粒径分布的影响如图 4(a) 所示。可以看出:不同温度下,PVP 分散体系所制备铂粉的粒径分布与微观形貌的表征结果相吻合,团聚严重的铂粉粒径分布较宽($D_{90}-D_{10}$ 大),分散性好、粒度均匀的铂粉粒径分布较窄($D_{90}-$

D_{10} 小);如 20℃下所制备铂粉团聚成块状,故 $D_{90}-D_{10}$ 最大,为 15.73 μm ;随温度升高,铂粉的分散性逐渐提升,粒径分布变窄,如图 4(b) 所示,80℃下所制备铂粉颗粒粒径均匀,且分散性最佳,其 D_{10} 为 0.89 μm , D_{50} 为 1.33 μm , D_{90} 为

2.07 μm , $D_{90}-D_{10}$ 仅为 1.18 μm ; 90 $^{\circ}\text{C}$ 下所制备铂粉颗粒粒径虽也变小, 但形成了链状团聚体, 导致粒径分布变宽, $D_{90}-D_{10}$ 增至 12.49 μm 。综上

可知, PVP 分散体系在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下所制备铂粉的 $D_{90}-D_{10}$ 最小, 这与微观形貌的表征结果相吻合, 说明在此条件所制备铂粉的分散性最佳。



a—分散体系温度对粒径分布的影响; b—80 $^{\circ}\text{C}$ 下所制备铂粉的粒径分布

图 4 PVP 分散体系温度对铂粉粒径分布的影响

Fig. 4 Effect of temperature in PVP dispersion system on the particle size distribution of platinum powder

在相同温度条件下, 于 PVP 分散体系中制备铂粉, 其分散性明显优于去离子水反应体系, 这是由于 PVP 高分子链段吡咯烷酮环上的羰基能够与铂颗粒表面发生配位或物理吸附。吸附完成后, PVP 疏水端链段会伸展到溶液中, 形成一定厚度的阻隔层, 该阻隔层能有效阻止颗粒间的直接接触及团聚, 从而提升铂粉分散性^[21]。反应体系温度会对 PVP 高分子链段状态产生影响, 温度从室温升至 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, PVP 高分子链段的溶胀度下降, 链段收缩^[22], 这一变化会对所制备铂粉的形貌、粒径分布及分散性产生明显影响。在室温反应体系中, PVP 高分子链段收缩, 运动受限, 其吸附铂颗粒的位点较少。在反应初期, PVP 对铂颗粒具有一定的吸附及阻隔效果, 随铂粉颗粒尺寸变大, 其空间位阻效应不足以维持有效分散, 这是导致铂粉颗粒虽然粒度均匀、尺寸较小, 但团聚严重的主要原因。随温度升高, PVP 高分子链段逐渐打开、舒展, 吸附铂颗粒的羰基数量增多, 对铂颗粒的空间位阻效果增强, 如 80 $^{\circ}\text{C}$ 下所制备铂粉粒度均匀、分散性最佳; 而当反应体系温度升至 90 $^{\circ}\text{C}$ 时, 由于 PVP 溶胀度下降及链段收缩, 导致其吸附及分散效果降低, 同时, 在较高温度条件下, PVP 吸附包裹的高催化活性的铂粉颗粒对 PVP 具有一定的催化降解作用, 导致 PVP 高分子链段断裂, 破坏了高分子链段的结构完整性, 减弱了其与铂颗粒间的结合力, 使得空间位阻效果减弱。因此, 在此温度下制备的铂颗粒粒径更小、

均匀性更好, 但颗粒间存在明显链状团聚现象^[23-24]。综上可知, PVP 稳定分散体系制备铂粉的分散性明显优于未加 PVP 的反应体系, 且温度通过影响 PVP 高分子链段的状态, 进而对所制备铂粉的分散性产生影响。

本课题组前期研究结果表明, 化学液相还原制备的微米铂粉颗粒为典型的多晶结构, 由尺寸为 9~24 nm 的纳米晶粒聚集而成^[7]。PVP 分散剂体系制备铂粉的 XRD 图谱如图 5 所示。可以看出: 随温度升高, PVP 分散体系制备的铂粉的 XRD 衍射峰强度减弱, 半峰宽变大, 根据 Scherrer 公式计算可知, 20 $^{\circ}\text{C}$ 下所制备铂粉的晶粒尺寸大于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下制备的铂粉晶粒尺寸^[25]。

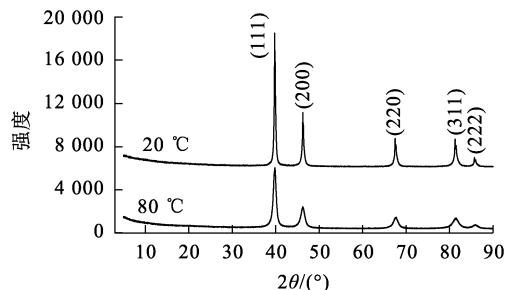


图 5 PVP 分散剂体系所制备铂粉的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of platinum powder prepared in PVP dispersant system

在低温条件下, PVP 分散体系还原产生的铂

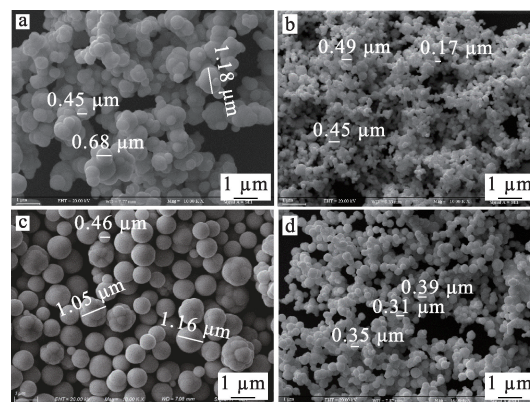
原子及团簇形核速率较慢,反应初期形成的晶核数量少,随着反应进行,后续还原的铂原子会沉积生长在为数不多的晶核表面,这使得晶粒有足够的空间和物质进行生长,最终导致晶粒尺寸较大;而在高温条件下,形核速率加快,在反应初期即可形成大量晶核,在同样还原量情况下,后续还原的铂原子及团簇会分散沉积在数量众多的晶核表面进行生长,每个晶核获得的物质相对较少,因此形成的晶粒尺寸较小。综上,在低温条件下,形核数量少,有利于晶核长大,从而形成了较大尺寸的晶粒;而在高温条件下,则因形核量大,导致形成的晶粒尺寸较小。

2.2.3 物料混合方式对制备铂粉的影响

在 80 ℃下,以 PVP 为分散体系,采用不同加料方式制备铂粉。不同加料方式下所制备铂粉的形貌对比如图 6 所示。制备过程中 PVP、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 Na_2PtCl_6 的浓度一致。由图 6(a) 看出,采用 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入 Na_2PtCl_6 方式时,所制备铂粉的一次颗粒粒径为 0.4~1.2 μm ,小尺寸颗粒粘附于大尺寸颗粒表面,颗粒间呈现簇状团聚;由图 6(b) 看出,采用 Na_2PtCl_6 加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 方式时,所制备铂粉的一次颗粒粒径明显变小(0.1~0.5 μm),颗粒间有明显团聚现象;由图 6(c) 看出,采用 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2PtCl_6 同步加入方式时,所制备铂粉一次颗粒粒径均匀、分散性较好;由图 6(d) 看出,采用 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2PtCl_6 快速混合(1 min 内)加入方式时,所制备铂粉的一次颗粒粒径较小(0.3~0.4 μm)且相对较均匀,但颗粒间呈体形团聚状态,且局部团聚形成不规则形状的大颗粒。综上可知,不同的加料方式对所制备铂粉的性能影响明显,相较而言,采用同步加入方式制备的铂粉粒度均匀、分散性最佳。

不同加料方式下所制备铂粉的粒径分布如图 7 所示。可以看出,该粒径分布与铂粉的微观形貌相吻合,且加料方式不同时,所制备铂粉的粒径分布也存在明显差异:采用 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入 Na_2PtCl_6 方式所制备铂粉粒径($D_{90} - D_{10} = 6.66 \mu\text{m}$)明显比 Na_2PtCl_6 加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 方式的所制备铂粉粒径($D_{90} - D_{10} = 2.71 \mu\text{m}$)宽; $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2PtCl_6 同步加入 PVP 分散液时,制备铂粉的分散性最佳,粒径分布最窄;

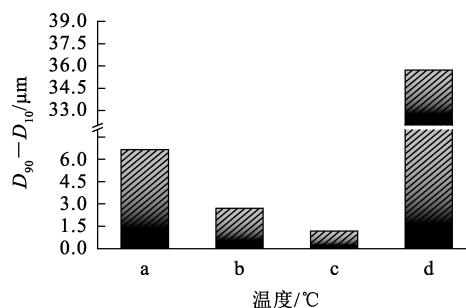
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2PtCl_6 快速混合加入 PVP 分散液制备铂粉时,一次颗粒粒径也较小,但由于颗粒间呈体形团聚状态,团聚体体积大,粒径分布最宽, $D_{90} - D_{10}$ 高达 35.73 μm 。



a— $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入 Na_2PtCl_6 ; b— Na_2PtCl_6 加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
c— Na_2PtCl_6 与 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 同步加入;
d— Na_2PtCl_6 与 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 快速混合加入

图 6 不同加料方式下所制备铂粉的形貌对比

Fig. 6 Comparison of morphologies of platinum powders prepared under different feeding methods



a— $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入 Na_2PtCl_6 ; b— Na_2PtCl_6 加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
c— Na_2PtCl_6 与 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 同步加入;
d— Na_2PtCl_6 与 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 快速混合加入

图 7 不同加料方式下所制备铂粉的粒径分布对比

Fig. 7 Comparison of particle size distribution of platinum powders prepared under different feeding methods

采用 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入 Na_2PtCl_6 方式时,在 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 液滴周围有限区域内迅速还原产生大量铂原子,形成局部过饱和区并诱发形核,在搅拌作用下,晶核及还原的铂原子迅速扩散至整个反应体系,晶核通过吸附周围的铂原子逐渐长大;持续滴加 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 会形成“局部形核、整体生长”的模式。由于形核过程贯穿整个加料周期,前期形核的晶粒生长时间将长,聚并成粒径较大的

颗粒,而后期形核的颗粒生长时间较短,粒径较小,导致一次颗粒粒径差异明显;同时反应体系中的 PVP 在前期形核长大的颗粒表面得以充分吸附,而后期形核长大的颗粒因生长时间较短,其表面对 PVP 吸附量较少,难以有效阻隔颗粒之间的交互作用,从而引起颗粒间团聚,粒径分布较宽。

采用 Na_2PtCl_6 加入 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 方式时,在 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量的强还原环境下, Na_2PtCl_6 被快速还原为铂原子,并在有限区域内快速形核,消耗大量铂原子;在搅拌条件下持续滴加 Na_2PtCl_6 ,大量晶核及少量的铂原子扩散至整个反应体系,供晶粒长大的铂原子量减少,导致一次颗粒粒径较小,且由于其比表面积大,PVP 吸附层不足以有效阻隔铂颗粒之间的交互作用,造成颗粒间团聚,粒径分布较宽。

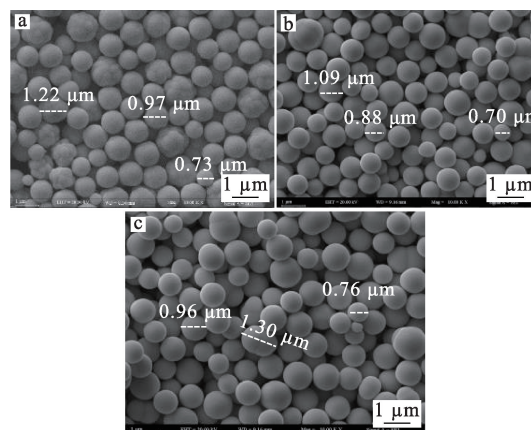
采用 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2PtCl_6 同时加入方式时,在持续搅拌条件下,反应物会充分分散于整个反应体系,反应 1 min 内,滴加的 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 将 Na_2PtCl_6 还原并生成铂原子,这些铂原子在 3 min 间歇期内大量形核,使得后续滴加的物料还原生成的铂原子在前期形成的晶核表面沉积生长^[26];这种将成核及生长过程有效分离的加料方式能使铂颗粒均匀生长,粒径均匀,PVP 高分子在粒径较大的颗粒表面均匀吸附,使铂颗粒的分散性得以改善。

采用 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2PtCl_6 快速混合加入方式时,在搅拌条件下,二者与 PVP 分散剂混合均匀,瞬间氧化还原生成巨量铂原子,达到过饱和状态,并快速形核,供晶核长大的铂原子数量较少,晶粒粒径较小且表面能较高,在与 PVP 未能完全吸附的情况下发生聚并,形成大量小粒径的颗粒和局部不规则的大粒径颗粒团聚体。

综上所述,将形核及生长过程有效分离的同步加料方式是制备粒度均匀高分散铂粉的最有效方法。

在 80 °C 条件下,将 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2PtCl_6 溶液同步加入 PVP 分散体系中制备 3 个批次的铂粉产品,其形貌如图 8 所示。可以看出:3 个批次的铂粉形貌基本一致,为球形或类球形,粒径均匀,在 0.70~1.30 μm 之间,分布窄($D_{90}-D_{10}=1.15\sim1.35 \mu\text{m}$),颗粒分散性良好无团聚。经分析,产品纯度 $\geq 99.99\%$,纯度较高。说明采用化学液相还原法,在 80 °C 下,以 PVP 为分散剂,同

步 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2PtCl_6 能制备高纯高分散铂粉,且工艺稳定、重复性较好。



a—第 1 批次;b—第 2 批次;c—第 3 批次

图 8 3 个批次铂粉产品形貌对比

Fig. 8 Morphological comparison of three batch platinum powder products

3 结论

为获得粒径均一、形貌规整、分散性好且无硬团聚的高纯高分散铂粉,研究了采用化学液相还原法,以 Na_2PtCl_6 水溶液为前驱体、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为还原剂、PVP 为分散剂,通过精准控制铂原子的还原、成核与生长过程制备高纯高分散铂粉。结论如下:

1) 采用水解—氯化铵沉淀法能有效除去粗铂中的贵金属及贱金属杂质,所制备的铂粉纯度达 99.99% 以上,实现了铂的纯化。

2) 不同加料方式对制备铂粉的形貌、粒径分布及分散性影响显著。在 80 °C 下,将 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2PtCl_6 同步加入到 PVP 分散体系,以形核与生长过程分离的方式制备的铂粉分散性最佳,粒径分布最窄($D_{90}-D_{10}=1.18 \mu\text{m}$)。该工艺稳定,重复性较好,具有一定工业应用价值。

参考文献:

- [1] 赵家春,吴跃东,童伟峰,等.高纯铂制备技术研究进展[J].贵金属,2020,41(1):92-97.
Zhao Jiachun, Wu Yuedong, Tong Weifeng, et al. Research progress on preparation of high purity platinum[J]. Precious Metals, 2020, 41(1): 92-97.
- [2] Daka M, Ferrara M, Bevilacqua M, et al. Wet-chemical synthesis of porous multifaceted platinum nanoparticles for

- oxygen reduction and methanol oxidation reactions[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(4): 4710-4720.
- [3] Han Minsu, Kani K, Na J, et al. Retrospect and prospect: nanoarchitectonics of platinum-group-metal-based materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33: 2301831.
- [4] Quinson J, Jensen K M Ø. 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: 102300.
- [5] Jeyaraj M, Gurunathan S, Qasim M, et al. A Comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9: 1719.
- [6] 王珂, 张杨, 李世鸿, 等. 液相还原法制备纳米铂粉研究 [J]. *贵金属*, 2023, 44(增刊 1): 36-39.
- Wang Ke, Zhang Yang, Li Shihong, et al. Preparation of nano Pt powder prepared by liquid phase reduction method [J]. *Precious Metals*, 2023, 44(S1): 36-39.
- [7] Tan Sheng, Wu Baoan, Wan Shihao, et al. Improved dispersion of micron-sized platinum powder through heat treatment[J]. *ACS Omega*, 2025, 10: 17495-17503.
- [8] Wang Shinru, Tseng W J. Aggregate structure and crystal-lite size of platinum nanoparticles synthesized by ethanol reduction[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(4): 947-953.
- [9] Yao Shanshan, Xing Juanjuan, Zhang Jiefeng, et al. Microscopic investigation on sintering mechanism of electronic silver paste and its effect on electrical conductivity of sintered electrodes [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(21): 18540-18546.
- [10] Zhu Jiaping, Guan Junqing, Bao Jinxiang, et al. Preparation process and development trend of gold conductor slurry [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, 2639: 012012.
- [11] Wang Xin, Yang Haitao, Yu Xiaohua, et al. Functional metal powders: design, properties, applications, and prospects [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2022, 280: 115708.
- [12] Lu Lu, Sevonkaev I, Kumar A, et al. Strategies for tailoring the properties of chemically precipitated metal powders [J]. *Powder Technology*, 2014, 261: 87-97.
- [13] Whitehead C B, Özkaz S, Finke R G. LaMer's 1950 model of particle formation: a review and critical analysis of its classical nucleation and fluctuation theory basis, of competing models and mechanisms for phase-changes and particle formation, and then of its application to silver halide, semiconductor, metal, and metal-oxide nanoparticles [J]. *Materials Advances*, 2021, 2(1): 186-235.
- [14] Aminul Islam M D, Anwarul K B M, Saidul Islam M. A review on chemical synthesis process of platinum nanoparticles [J]. *Asia Pacific Journal of Energy and Environment*, 2014, 1: 107-120.
- [15] 谭生, 孙玲, 万伟建, 等. 液相法制备超细铂及其复合粉的研究进展 [J]. *湿法冶金*, 2024, 43(1): 1-8.
- Tan Sheng, Sun Ling, Wan Weijian, et al. Research progress in preparation of ultrafine platinum and its composite powder by liquid phase method [J]. *Hydrometallurgy of China*, 2024, 43(1): 1-8.
- [16] Farrell B P, Sevonkaev I V, Goia D V. Preparation of dispersed spherical platinum particles with controlled size and internal structure [J]. *Platinum Metals Review*, 2013, 57(3): 160-168.
- [17] 谭生, 廖磊, 刘云川, 等. 反应体系 pH 对化学液相还原制备铂粉分散性的影响 [J]. *机械工程材料*, 2025, 49(11): 55-60.
- Tan Sheng, Liao Lei, Liu Yunchuan, et al. Effect of pH value of reaction system on dispersibility of Pt powder by chemical [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2025, 49(11): 55-60.
- [18] Nag A, Qurashi A, Morrison C A, et al. Recent advances in the recycling of precious metals using sustainable chemistry [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2026, 548: 217186.
- [19] 董海刚, 赵家春, 吴跃东, 等. 从废铂合金催化网中回收铂、钯、铑 [J]. *贵金属*, 2022, 43(1): 39-43.
- Dong Haigang, Zhao Jiachun, Wu Yuedong, et al. Recovery of platinum, palladium and rhodium from waste platinum alloy catalytic gauze [J]. *Precious Metals*, 2022, 43(1): 39-43.
- [20] John S S T, Nan Z, Hu N, et al. A nanoscale-modified lamer model for particle synthesis from inorganic tin-platinum complexes [J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2013, 31(1): 11552.
- [21] Safo I A, Werheid M, Dosche C, et al. The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(8): 3095-3106.
- [22] Talebi I, Rostami M R, Mehrdad A. Effect of temperature and solvent composition on the intrinsic viscosity of poly(vinyl pyrrolidone) in water-ethanol solutions [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55: 3720-3724.
- [23] Chang Young K, Sung-Chul Y, Sung Hoon J. Effect of PVP molecular weight and a reducing agent on the preparation of platinum nanoparticles through chemical reduction in ethanol/water [J]. *Ceramic Processing Research*, 2007, 8: 445-449.
- [24] Borodko Y, Habas S E, Koebel M, et al. Probing the interaction of poly(vinylpyrrolidone) with platinum nanocrystals by UV-Raman and FTIR [J]. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 2006, 110: 23052-23059.
- [25] Pavlets A S, Alekseenko A A, Tabachkova N Y, et al. A novel strategy for the synthesis of Pt-Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(7): 5355-5368.

[26] Chen Ruhui, Shi Yifeng, Xie Minghao, et al. Facile synthesis of platinum right bipyramids by separating and control-

ling the nucleation step in a continuous flow system[J]. Chemistry: A, 2021, 27: 13855-13863.

Preparation Technology of High purity and High Dispersion Platinum Powder by Chemical Liquid Phase Reduction Method

TAN Sheng^{1,2}, ZHANG Wanning^{1,2}, LIAO Lei^{1,2}, XIANG Xiangrong^{1,2}, WAN Shihao^{1,2},
YUAN Yi^{1,2}, XIAO Yucheng^{1,2}

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

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

Abstract: In order to accurately control the reduction, nucleation and growth process of platinum atoms in the preparation of high purity and high dispersion platinum powder, high purity and high dispersion platinum powder was prepared by chemical liquid phase reduction method with Na_2PtCl_6 aqueous solution as precursor, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as reducing agent and PVP as dispersant. The effects of temperature, reaction system and feeding method on the morphology, particle size distribution and dispersion of platinum powder were investigated. The results show that the nucleation and growth process of platinum atoms can be effectively separated by using PVP as the dispersion system and Na_2PtCl_6 and $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the synchronous feeding method at 80 °C. The high purity and high dispersion micron platinum powder with good dispersion and narrow particle size distribution ($D_{90} - D_{10} = 1.18 \mu\text{m}$) is prepared. This method provides a reliable theoretical basis and technical path for the stable and mass production of high purity and high dispersion micron platinum powder.

Key words: platinum powder; preparation; chemical liquid phase method; reduction; dispersion; high purity