(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2019 年 10 月 17 日 (17.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2019/196104 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 51/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/083020

(22) 国际申请日: 2018 年 4 月 13 日 (13.04.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (**SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES**) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: **喻学锋(YU, Xuefeng)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 **康翼鸿(KANG, Yihong)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 **高明(GAO, Ming)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 **刘丹妮(LIU, Danni)**; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: **北京市诚辉律师事务所(BEIJING CHENG HUI LAW FIRM)**; 中国北京市朝阳区朝阳北路99号2号楼905, Beijing 100123 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

WO 2019/196104 A1

(54) Title: NANOMATERIAL HAVING SELF-SUPPORTING NANOSHEET, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 具有自支撑纳米片的纳米材料及其制备方法和应用

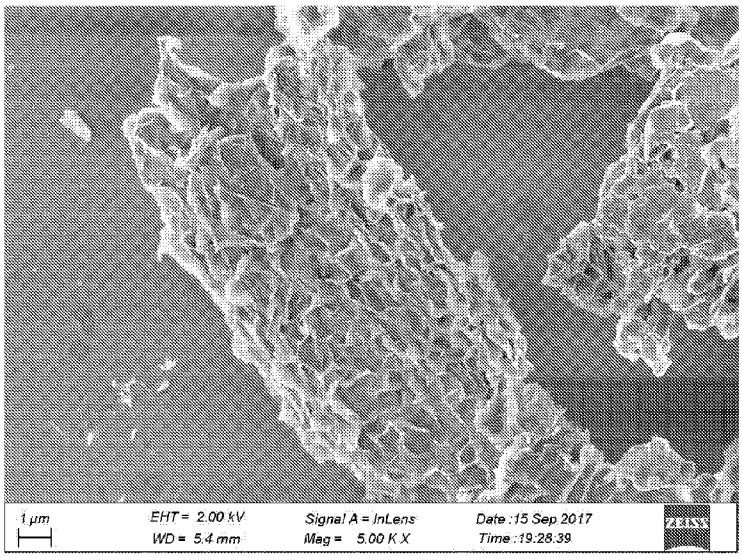

图 3

(57) Abstract: Disclosed are a nanomaterial having a self-supporting nanosheet, a preparation method therefor and a use thereof. The core of the material is a metal core with a particle size of 0.05 μm-20 μm, and the surface of the metal core is a self-supporting nanostructure formed by a corresponding metal hydroxide and/or metal oxide nanosheet. The metal hydroxide and/or metal oxide nanosheet of the present invention are formed based on self-crosslinking assembly between a sheet layer and a metal inner core and between the sheet layers, have a higher specific surface area and a stable three-dimensional network structure, and combine the excellent physical and chemical properties of the metal hydroxide and the ultra-thin property of the nanosheets.

[见续页]

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明：

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本发明公开了具有自支撑纳米片的纳米材料及其制备方法和应用，该材料的核心为颗粒尺寸为0.05 μm～20 μm的金属核，金属核表面为对应金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片形成的自支撑纳米结构。本发明的金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片是基于片层与金属内核以及片层与片层之间的自交联组装形成的，具有较高的比表面积和稳定的三维网络结构，其结合了金属氢氧化物优异的物理化学性能和纳米片超薄的特性。

具有自支撑纳米片的纳米材料及其制备方法和应用

[1] 一种具有多层自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片的纳米材料的制备方法，包括如下步骤:

[2] 1) 将平均颗粒尺寸为1 μm～100 μm的金属片或金属颗粒与水溶液混合，不高于80℃下反应充分；

[3] 2) 反应结束后过滤，洗涤，不高于100℃下干燥，得到具有自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片的纳米材料。

[4] 作为上述制备方法的进一步改进，金属片的厚度优选为0.1μm～50μm。

[5] 当使用的原料金属颗粒尺寸小于0.1μm，其比表面积过大，反应过于剧烈，氧化物或者氢氧化物不会完全遵循表面能最低的晶面生长，因此无法生成纳米片结构；而原料金属颗粒的尺寸超过100μm时，比表面积过小，反应速度非常缓慢，纳米片无法持续生长，在生长过程中就转变为其他形貌，也无法形成在核心表面形成自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片；当使用的金属片厚度小于0.1μm时，其比表面积过大，反应过于剧烈，氧化物或者氢氧化物不会完全遵循表面能最低的晶面生长，因此无法生成纳米片结构；而金属片厚度超过50μm时，比表面积过小，反应速度非常缓慢，纳米片无法持续生长，在生长过程中就转变为其他形貌，也无法形成在核心表面形成多层自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片。

[6] 中性或者碱性条件下，可以促进金属氢氧化物/氧化物的产生和生长，利于在金属核表面形成多层自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片。但是溶液中的OH-浓度过高时，腐蚀性过强，会直接刻蚀金属，甚至破坏已经生成的纳米结构。作为上述制备方法的进一步改进，水溶液的pH为7～14。

[7] 温度在一定范围内升高有助于加速金属的氧化反应，但是温度在80℃以上，会导致反应过于剧烈破坏形成的纳米结构。为获得形貌优异的多层自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片，反应优选在不超过80℃的条件下进行。作为上述制备方法的进一步改进反应温度优选为15～45℃。

[8] 为避免干燥时金属氢氧化物/氧化物纳米片被破坏，干燥的温度进一步优选不超过80℃，60℃以下可以更好地避免金属氢氧化物/氧化物纳米片被破坏。

[9] 搅拌可以使反应更为均匀和迅速，但是高速搅拌时会产生较大的剪切力，致使生成的纳米片从金属核心上脱落。作为上述制备方法的进一步改进，搅拌的速率为50～500 rpm。

[10] 作为上述制备方法的进一步改进，金属为过渡金属元素或过渡金属形成的合金。更进一步的，金属选自钴、镍、铜、铁、锌、锰、钼中的至少一种，或至少两种金属元素形成的合金。合金包括但不限于镍钴合金，镍铁合金，铜镍合金，铁钴镍合金，钴锌合金等。

[11] 作为上述制备方法的进一步改进，反应结束后金属核的颗粒尺寸为0.05 μm～20 μm。进一步的，反应结束后颗粒状金属核的粒径为0.05 μm～10 μm；片状金属核的颗粒尺寸为0.05 μm～10 μm。

[12] 作为上述制备方法的进一步改进，反应结束后片状金属核的平均厚度为0.01～1 μm。

[13] 作为上述制备方法的进一步改进，反应结束后纳米片的平均厚度为1 nm～50 nm。

[14] 作为上述制备方法的进一步改进，反应结束后纳米片的长度为100nm～100μm。

[15] 反应的时间可以根据使用的原料金属颗粒的尺寸、反应温度和纳米材料的特性（包括但不限于金属核的颗粒大小、纳米片的厚度、长度）进行相应的调整。一般而言，反应的时间至少为2小时，优选为5小时以上，如5～15小时，5～10小时。

[16] 作为上述制备方法的进一步改进，金属片的制备方法包括：将平均颗粒尺寸为1～50μm的金属颗粒和表面活性剂混合，球磨得到金属片。

[17] 作为上述制备方法的进一步改进，表面活性剂为聚乙二醇，其添加量为金属颗粒质量的0.5～5%。

[18] 通过在球磨制备金属片的过程中添加聚乙二醇作为表面活性剂，可以低成本地大幅提高金属或者合金的比表面积，同时引入大量位错和缺陷，加速金属或者

合金的腐蚀过程。由于片状金属粉末厚度很容易达到纳米量级，导致腐蚀过程中产生的电化学电势作用加强，进一步加速腐蚀。再加上金属腐蚀过程中会产生部分溶于水的过渡产物，导致表面纳米片还会有一个持续生长的过程，在金属或者合金表面形成大量相互交错的金属氢氧化物纳米片。有利于得到性能更为优异的多层自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片。

[19] 上述多层自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片作为催化、吸附或储能材料的应用。

[20] 本发明仅仅采用过渡金属或其合金粉末为原料，水溶液为溶剂，利用水对金属的腐蚀反应即可大规模制备出材料。该制备方法简单易操作、绿色环保，无需使用任何化学试剂，利用金属腐蚀的原理，利用微尺度下金属颗粒的大比表面积加速了腐蚀过程。同时，小金属颗粒的高曲率，加剧了腐蚀产物（金属氢氧化物）和原金属颗粒之间的应力，从而保证了由腐蚀产生的金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片与金属表面的不间断分离。再加上金属腐蚀过程中会产生部分溶于水的过渡产物，导致表面纳米片还会有一个持续生长的过程，在金属颗粒表面形成大量相互交错的金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片。

[21] 实施例1

[22] 1) 将30g 300目的还原钴粉和0.2g的聚乙二醇以及40个直径为1cm的不锈钢球混合放入球磨机，先300转/分钟转速球磨半小时，然后再使用500转/分钟球磨5小时，得到片状钴粉；

[23] 2) 将片状钴粉和15毫升去离子水混合，在20～25℃下静置48小时；

[24] 3) 把产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到具有自支撑钴氢氧化物/氧化物纳米片的纳米材料。

[25] 图1是本实施例所采用的钴粉末原料的电子显微镜照片，可以看到，该粉末为球形粉末，平均尺寸为1微米。

[26] 图2是本实施例所制备的片状钴粉的电子显微镜图片。

[27] 图3是本实施例所制备的钴氢氧化纳米片的电子显微镜图片，可以看出，自支撑钴氢氧化物纳米片，片层与片层之间存在大量的间隙，总体成型良好。所制备的钴氢氧化物/氧化物多级纳米片的平均厚度为1个微米，尺寸为10～100微米

，钴金属片核心厚度小于0.1微米，钴氢氧化物/氧化物纳米片平均厚度为5纳米。

[28] 图4是本实施例所制备的钴氢氧化纳米片的X射线衍射谱，可以看出，自支撑钴氢氧化物纳米片中含有大量的金属钴，证明其核心为未被腐蚀的金属钴片。

[29] 对本实施例所制备的钴氢氧化物/氧化物纳米片进行电流测试，以进一步表征该纳米片的储能特性。具体的测试方法为：将实施例1制备的自支撑金属氢氧化物/氧化物纳米片按照2毫克/毫升的浓度分散在去离子水中，然后将10微升的悬浮液均匀滴在0.07cm^2的玻碳电极上作为正极配装为三电极体系，对电极为铂丝，参比电极为Hg/HgO电极，电解质为1摩尔/升的氢氧化钾溶液，利用电化学工作站测试其OER性能，扫描速度为5mV/s，精度为1mV，电压窗口为0.3～1V。测试实施例1制得的自支撑钴氢氧化物/氧化物纳米片电流-电压曲线如图11（电压为标准氢电极电压）。可以看出，纳米片具有较好电催化性能。

[30] 实施例2：

[31] 1) 将15g 300目的还原钴粉，15g 小于5微米的还原镍粉（如图5）以及40个直径为1cm的不锈钢球混合放入球磨机，并以500转/分钟的转速球磨7小时；

[32] 2)

向球磨罐中加入0.4g的聚乙二醇先300转/分钟转速球磨半小时，然后再使用500转/分钟球磨3小时，得到钴镍合金片（如图6）；

[33] 3) 将球磨制备的钴镍合金粉和15毫升去离子水混合，在35～45℃下静置24小时；

[34] 4) 把产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到具有自支撑钴镍氢氧化物/氧化物纳米片的纳米材料（如图7）。

[35] 所制备的钴氢氧化物/氧化物纳米片的平均厚度为200纳米，尺寸为1～10微米，镍钴金属片核心厚度小于20纳米，钴镍氢氧化物/氧化物纳米片平均厚度为5纳米。

[36] 实施例3：

[37] 1) 将10g 300目的还原钴粉，10g 小于5微米的还原镍粉，10g 小于300目的铁粉以及40个直径为1cm的不锈钢球混合放入球磨机，并以500转/分钟的转速球磨3

小时；

[38] 2)

向球磨罐中加入0.15g的聚乙二醇先300转/分钟转速球磨半小时，然后再使用500转/分钟球磨3小时，得到钴镍铁合金片；

[39] 3) 将球磨制备的钴镍合金粉和15毫升去离子水混合，在70～80℃静置5小时；

[40] 4) 把产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到具有自支撑钴镍氢氧化物/氧化物纳米片的纳米材料。

[41] 所制备的钴镍铁氢氧化物/氧化物纳米片的平均厚度为2微米，尺寸为5～50微米，钴镍铁金属片核心厚度小于100纳米，钴镍氢氧化物/氧化物纳米片平均厚度为20纳米。

[42] 实施例4：

[43] 1) 将15g 300目的锌粉，15g 小于5微米的还原镍粉以及40个直径为1cm的不锈钢球混合放入球磨机，并以500转/分钟的转速球磨3小时；

[44] 2)

向球磨罐中加入0.8g的聚乙二醇先300转/分钟转速球磨半小时，然后再使用500转/分钟球磨3小时，得到镍锌合金片；

[45] 3) 将球磨制备的镍锌合金粉和15毫升去离子水混合，在15～20℃静置48小时；

[46] 4) 把产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到具有自支撑镍锌氢氧化物/氧化物纳米片的纳米材料。

[47] 所制备的镍锌氢氧化物/氧化物纳米片的平均厚度为1微米，尺寸为5～50微米，镍锌金属片核心厚度小于100纳米，钴镍氢氧化物/氧化物纳米片平均厚度为10纳米。

[48] 实施例5：

[49] 1) 将15g 300目的锌粉，15g 300目的铜粉以及40个直径为1cm的不锈钢球混合放入球磨机，并以500转/分钟的转速球磨3小时；

[50] 2)

向球磨罐中加入1.5g的聚乙二醇先300转/分钟转速球磨半小时，然后再使用500转/分钟球磨3小时，得到铜锌合金片；

[51] 3) 将球磨制备的铜锌合金粉和15毫升去离子水混合，在15～20℃静置24小时；

[52] 4) 产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到具有自支撑铜锌氢氧化物/氧化物纳米片的纳米材料。

[53] 所制备的铜锌氢氧化物/氧化物纳米片的平均厚度为1微米，尺寸为10～100微米，铜锌金属片核心厚度小于100纳米，铜锌氢氧化物/氧化物纳米片平均厚度为5纳米。

[54] 实施例6：

[55] 1) 将30g 300目的还原钴粉和40个直径为1cm的不锈钢球混合放入球磨机，先300转/分钟转速球磨半小时，然后再使用500转/分钟球磨5小时，得到微米钴粉；

[56] 2) 将微米钴粉和15毫升去离子水混合，在20～25℃下静置48小时；

[57] 3) 把产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到具有自支撑钴氢氧化物/氧化物纳米片的纳米材料。

[58] 图8是本实施例所制备的微米钴粉。

[59] 图9是本实施例所制备的钴氢氧化物/氧化物颗粒的电子显微镜图片。

[60] 图10是本实施例所制备的钴氢氧化物/氧化物颗粒横截面的电子显微镜图片，可以看出，自支撑钴氢氧化物/氧化物颗粒，片层与片层之间存在大量的间隙，总体成型良好。但是相比于片状纳米片，核心残留更多，比表面积更小。

[61] 对比例1：

[62] 同实施例1，不同之处在于将球磨制得的片状钴粉在100℃反应2 h以制备纳米材料。

[63] 结果显示无法制备得到具有自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片的纳米材料。

[64] 实施例7

[65] 1) 将10g平均尺寸为1 μm的钴粉和5毫升1M的KOH溶液（pH=14）混合，在室温（22～28℃）下静置反应48小时；

[66] 2) 最后把产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到具有自支撑钴氢氧化物/氧化物纳米片的纳米材料。

[67] 所制备的钴氢氧化物/氧化物纳米片的平均尺寸为1μm，平均厚度为5 nm，自支撑纳米片颗粒尺寸约为5μm。

[68] 图12是本实施例所采用的钴粉末原料的电子显微镜照片，可以看到，该粉末为球形粉末，平均尺寸为1 μm。图13是本实施例所制备的钴氢氧化物/氧化物纳米片的电子显微镜图片，可以看出，自支撑钴氢氧化物/氧化物纳米片，片层与片层之间存在大量的间隙，总体成型良好。图14是该样品的截面图，可以清晰看见其内的金属核心。

[69] 对本实施例所制备的钴氢氧化物/氧化物纳米片进行电流测试，以进一步表征该纳米片的储能特性。具体的测试方法为：

[70] 1) 将实施例7制备的自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片按照2毫克/毫升的浓度分散在去离子水中；

[71] 2) 将10微升的悬浮液均匀滴在0.07cm^2的玻碳电极上作为正极配装为三电极体系，对电极为铂丝，参比电极为Hg/HgO电极，电解质为1摩尔/升的氢氧化钾溶液，利用电化学工作站测试其OER性能，扫描速度为5mV/s，精度为1mV，电压窗口为0.3~1V。

[72] 测试实施例7制得的自支撑钴氢氧化物/氧化物纳米片电流-电压曲线如图20（电压为标准氢电极电压）。可以看出，纳米片具有较好电催化性能。

[73] 实施例8：

[74] 1) 将10g平均尺寸为100 nm的铁粉（如图15）和5毫升去离子水混合，在70～80℃下静置反应5小时；

[75] 2) 把产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到具有自支撑铁氢氧化物/氧化物纳米片的纳米材料。

[76] 所制备的铁氢氧化物/氧化物纳米片的平均尺寸为200nm，平均厚度为5nm，自支撑纳米片颗粒尺寸约为1 μm。

[77] 实施例9：

[78] 1) 将10g平均尺寸为20 μm的镍钴合金粉末和5毫升去离子水混合，在30～450℃下静置反应36小时；

[79] 2) 把产物清洗，在60℃下干燥9小时，得到具有自支撑镍钴氢氧化物/氧化物纳

米片的纳米材料（如图16）。

[80] 所制备的镍钴氢氧化物/氧化物纳米片的平均尺寸为1 μm，平均厚度为5nm，自支撑纳米片颗粒尺寸约为3 μm。

[81] 实施例10：

[82] 1) 将10g 300目的镍铁钴合金粉末（摩尔比1：1：1）和50毫升去离子水混合，在15～20℃下静置反应48小时；

[83] 2) 把产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到具有自支撑镍铁钴氢氧化物/氧化物纳米片的纳米材料（如图17）。

[84] 所制备的镍铁氢氧化物/氧化物纳米片的平均尺寸为3 μm，平均厚度为50nm，自支撑纳米片颗粒尺寸约为10 μm。

[85] 实施例11：

[86] 1) 将10g平均尺寸为10 μm的钴粉（如图18）和50毫升pH=10（KOH调节）的去离子水混合，加热到60℃，搅拌2小时；

[87] 2) 把产物清洗，在70℃下干燥8小时，得到分离的钴氢氧化物/氧化物纳米片（如图19）。

[88] 所制备的钴氢氧化物/氧化物纳米片的平均尺寸为200nm，平均厚度为20nm。拉曼图谱（图21）显示材料为Co_3O_4（拥有481，519，616，686，这4个特征峰）。

[89] 对比例2：

[90] 同实施例7，不同之处在于反应温度为100℃。

[91] 结果表明得到的产物中无明显的纳米结构。

权利要求书

[权利要求 1] 一种具有自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片的纳米材料，纳米材料具有金属核，金属核的颗粒尺寸为0.05 μm～20 μm，金属核表面为对应金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片形成的自支撑结构。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述的纳米材料，其特征在于：金属核为颗粒状或片状。

[权利要求 3] 根据权利要求2所述的纳米材料，其特征在于：颗粒状金属核的粒径为0.05 μm～10 μm；片状金属核的颗粒尺寸为0.05 μm～10 μm。

[权利要求 4] 根据权利要求2或3所述的纳米材料，其特征在于：片状金属核的平均厚度为0.01～1μm。

[权利要求 5] 根据权利要求1～4任一项所述的纳米材料，其特征在于：纳米片的平均厚度为1 nm～50 nm。

[权利要求 6] 根据权利要求1～5任一项所述的纳米材料，其特征在于：纳米片的长度为100nm～100μm。

[权利要求 7] 根据权利要求1～4任一项所述的纳米材料，其特征在于：金属为过渡金属元素或过渡金属形成的合金。

[权利要求 8] 根据权利要求7所述的纳米材料，其特征在于：金属选自钴、镍、铜、铁、锌、锰、钼中的至少一种，或至少两种金属元素形成的合金。

[权利要求 9] 一种具有多层自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片的纳米材料的制备方法，包括如下步骤：

1) 将平均颗粒尺寸为1 μm～100 μm的金属片或金属颗粒与水溶液混合，不高于80℃下反应充分；

2) 反应结束后过滤，洗涤，不高于100℃下干燥，得到具有自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片的纳米材料。

[权利要求 10] 根据权利要求9所述的制备方法，其特征在于：水溶液的pH为7～14。

[权利要求 11] 根据权利要求9或10所述的制备方法，其特征在于：金属为过渡金属元素或过渡金属形成的合金。

[权利要求 12] 根据权利要求11所述的制备方法，其特征在于：金属选自钴、镍、铜、铁、锌、锰、钼中的至少一种，或至少两种金属元素形成的合金。

[权利要求 13] 根据权利要求9～12任一项所述的制备方法，其特征在于：反应结束后颗粒状金属核的粒径为0.05 μm～10 μm；片状金属核的颗粒尺寸为0.05 μm～10 μm。

[权利要求 14] 根据权利要求9～13任一项所述的制备方法，其特征在于：反应结束后片状金属核的平均厚度为0.01～1μm。

[权利要求 15] 根据权利要求9～14任一项所述的制备方法，其特征在于：反应结束后纳米片的平均厚度为1 nm～50 nm。

[权利要求 16] 根据权利要求9～15任一项所述的制备方法，其特征在于：反应结束后纳米片的长度为100nm～100μm。

[权利要求 17] 根据权利要求9～12任一项所述的制备方法，其特征在于：金属片的制备方法包括：将平均颗粒为1～50μm的金属颗粒和表面活性剂混合，球磨得到金属片。

[权利要求 18] 根据权利要求13所述的制备方法，其特征在于：表面活性剂为聚乙二醇，其添加量为金属颗粒质量的0.5～5%。

[权利要求 19] 具有自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片的纳米材料作为催化、吸附或储能材料的应用，其特征在于：具有自支撑金属氢氧化物和/或金属氧化物纳米片的纳米材料作如权利要求1～8任一项所述，或按权利要求9～18任一项所述制备方法制备得到。

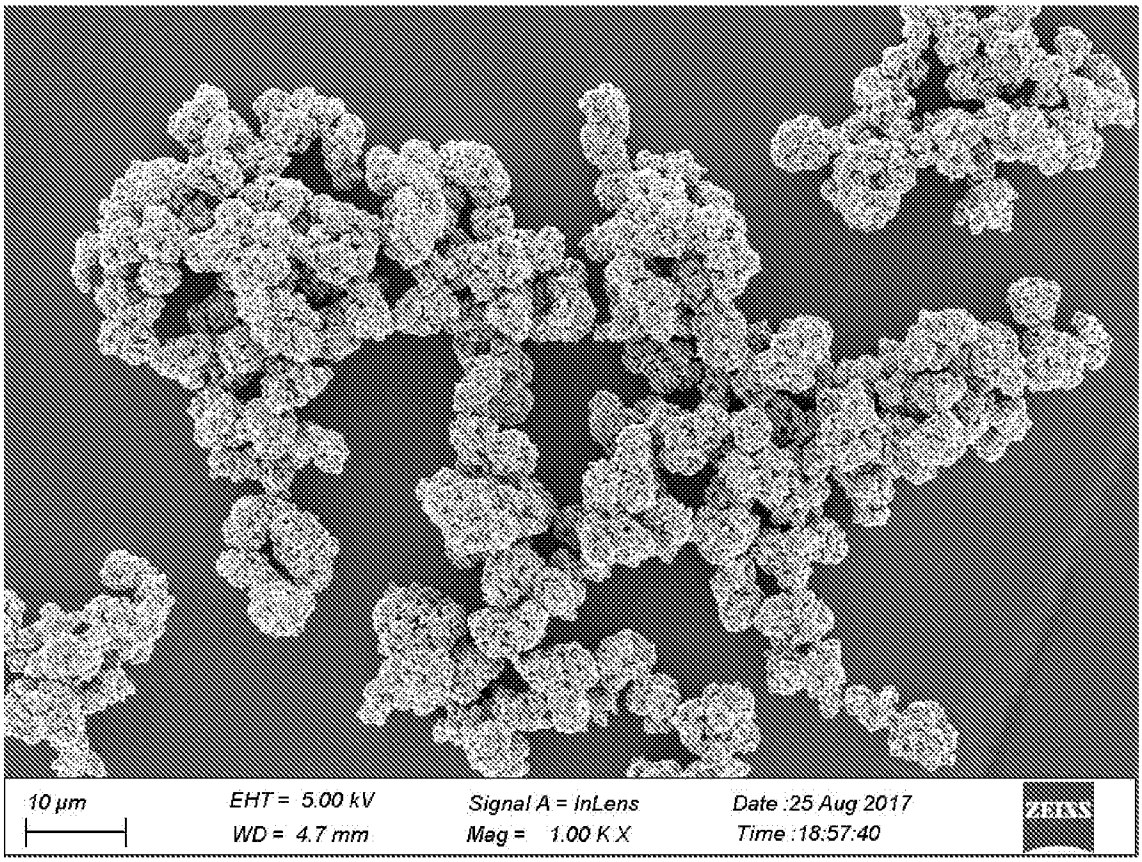
10 µm
EHT = 5.00 kV
WD = 4.7 mm
Signal A = InLens
Mag = 1.00 K X
Date :25 Aug 2017
Time :18:57:40

图 1

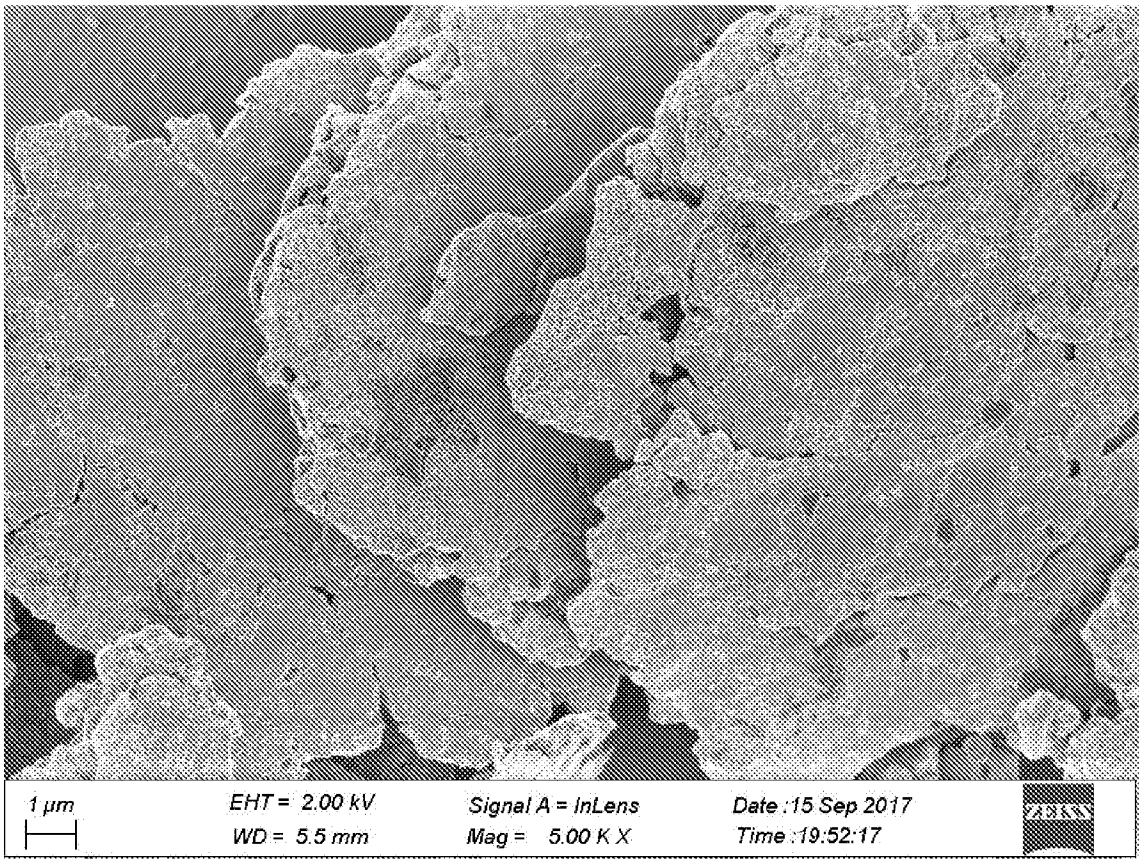
1 µm
EHT = 2.00 kV
WD = 5.5 mm
Signal A = InLens
Mag = 5.00 K X
Date :15 Sep 2017
Time :19:52:17

图 2

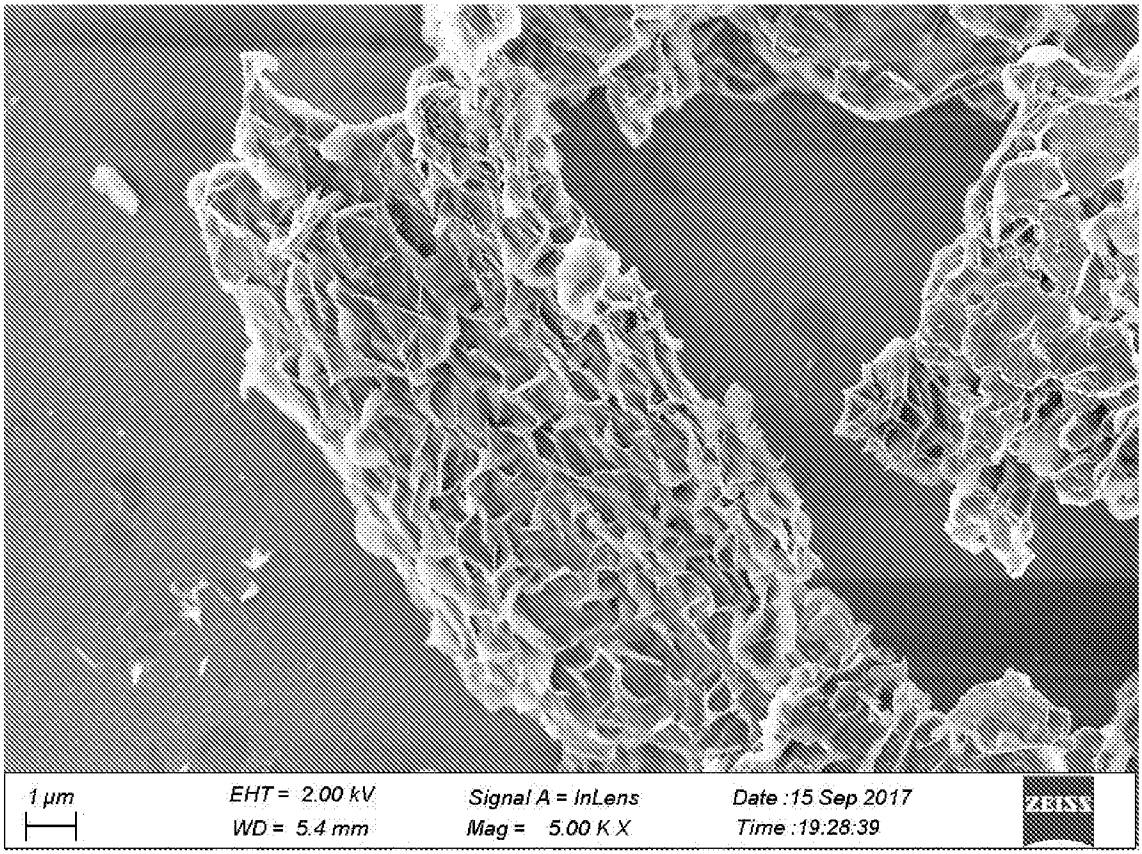
1 μm
EHT = 2.00 kV
WD = 5.4 mm
Signal A = InLens
Mag = 5.00 K X
Date :15 Sep 2017
Time :19:28:39

图 3

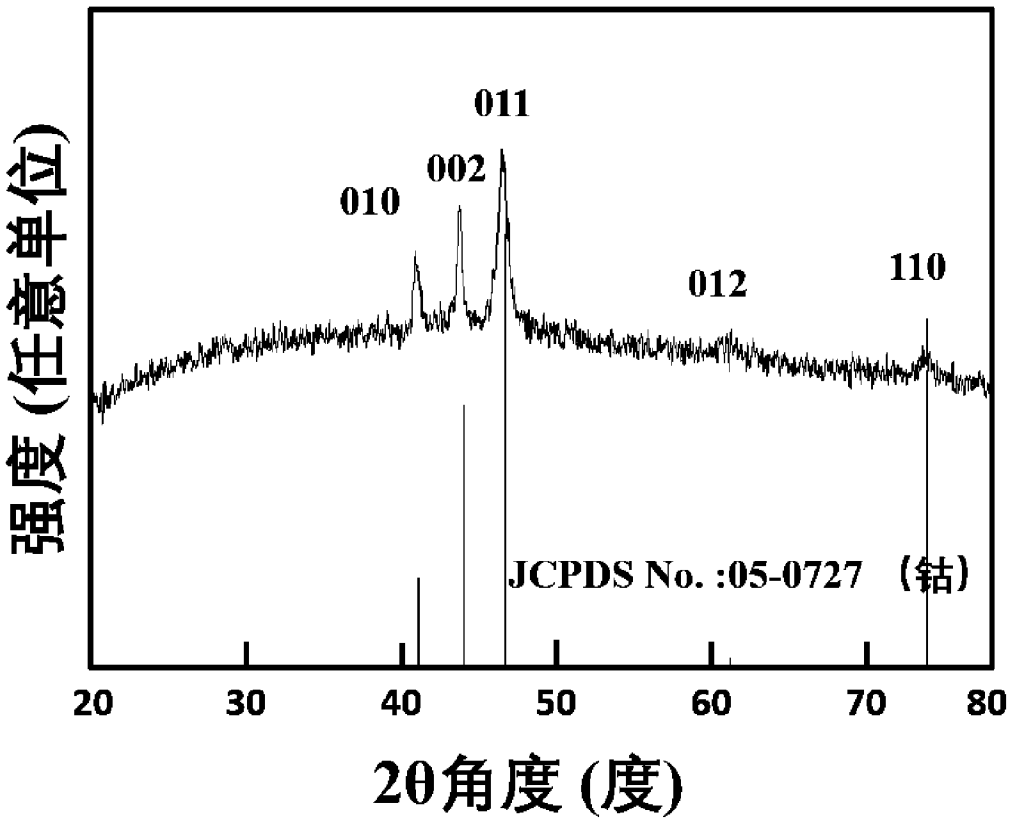
011
002
010
012
110
JCPDS No. :05-0727 (钴)
强度 (任意单位)
20
30
40
50
60
70
80
2θ角度 (度)

图 4

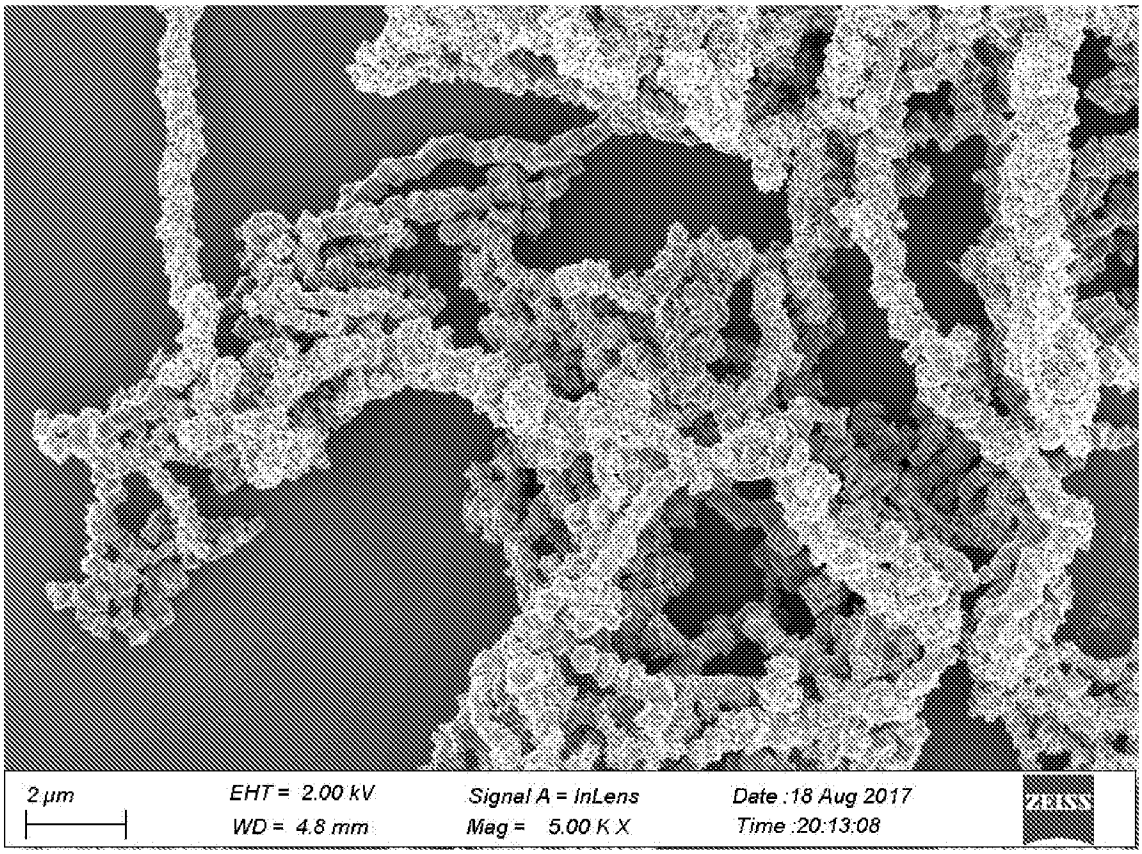
2 µm
EHT = 2.00 kV
WD = 4.8 mm
Signal A = InLens
Mag = 5.00 K X
Date :18 Aug 2017
Time :20:13:08

图 5

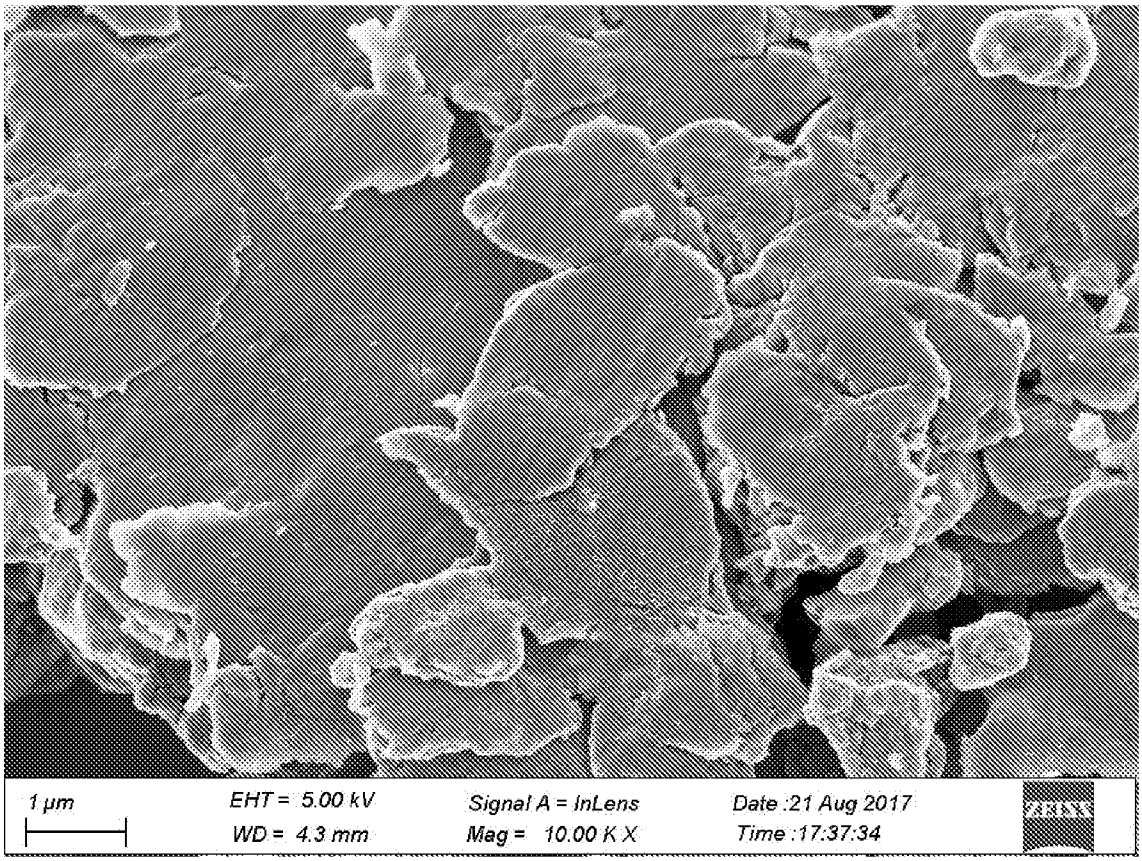
1 µm
EHT = 5.00 kV
WD = 4.3 mm
Signal A = InLens
Mag = 10.00 K X
Date :21 Aug 2017
Time :17:37:34

图 6

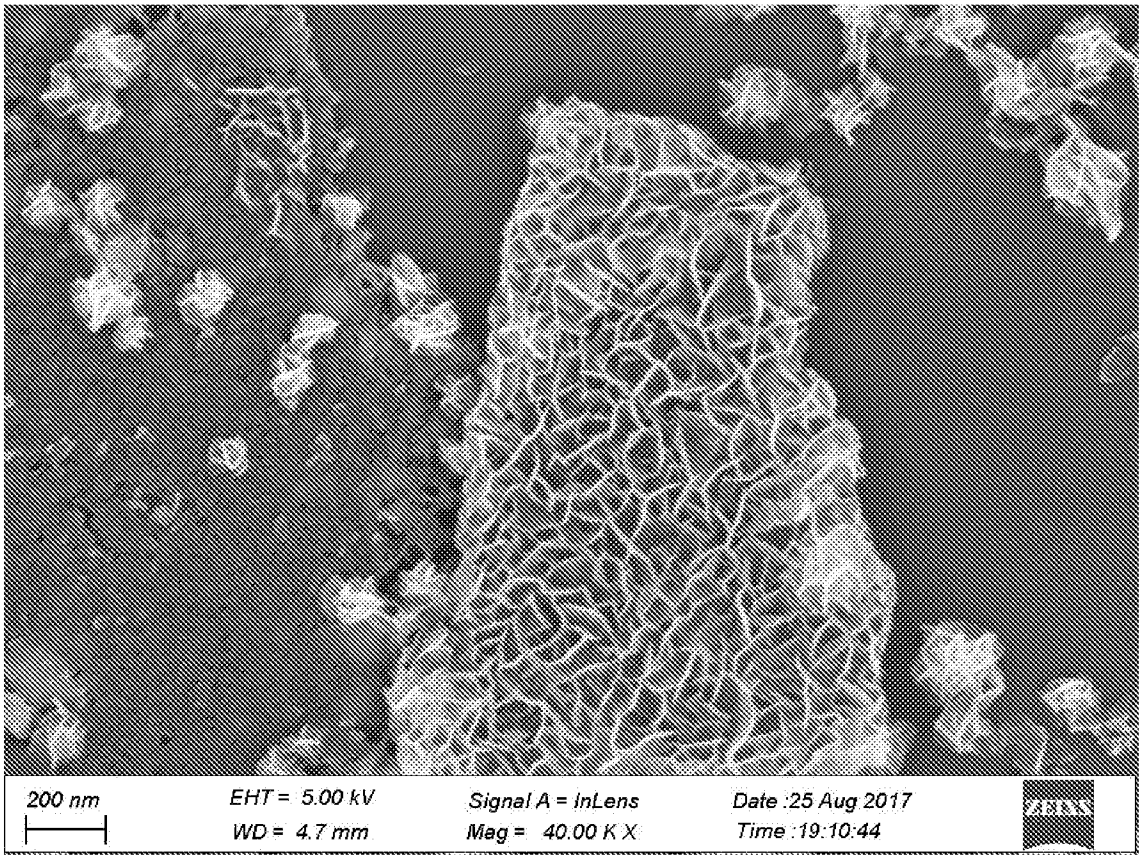
200 nm
EHT = 5.00 kV
WD = 4.7 mm
Signal A = InLens
Mag = 40.00 K X
Date :25 Aug 2017
Time :19:10:44

图 7

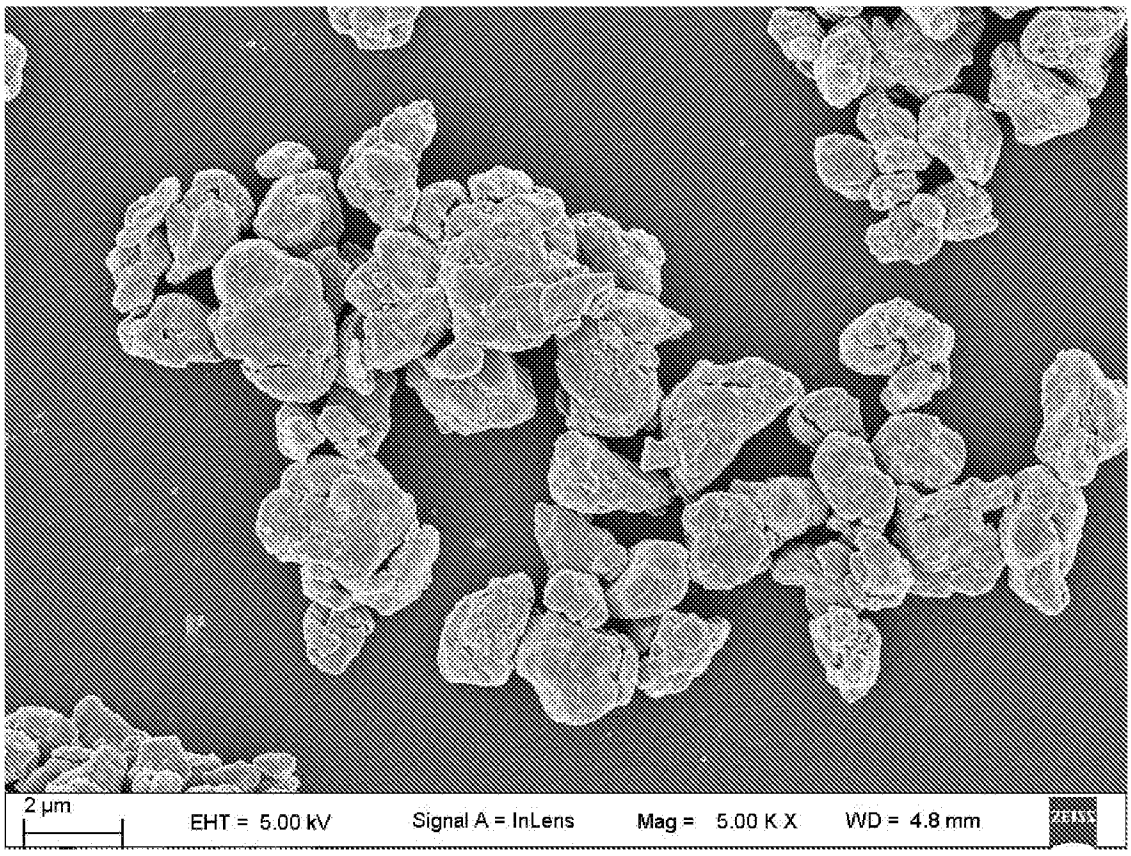
2 µm
EHT = 5.00 kV
Signal A = InLens
Mag = 5.00 K X
WD = 4.8 mm

图 8

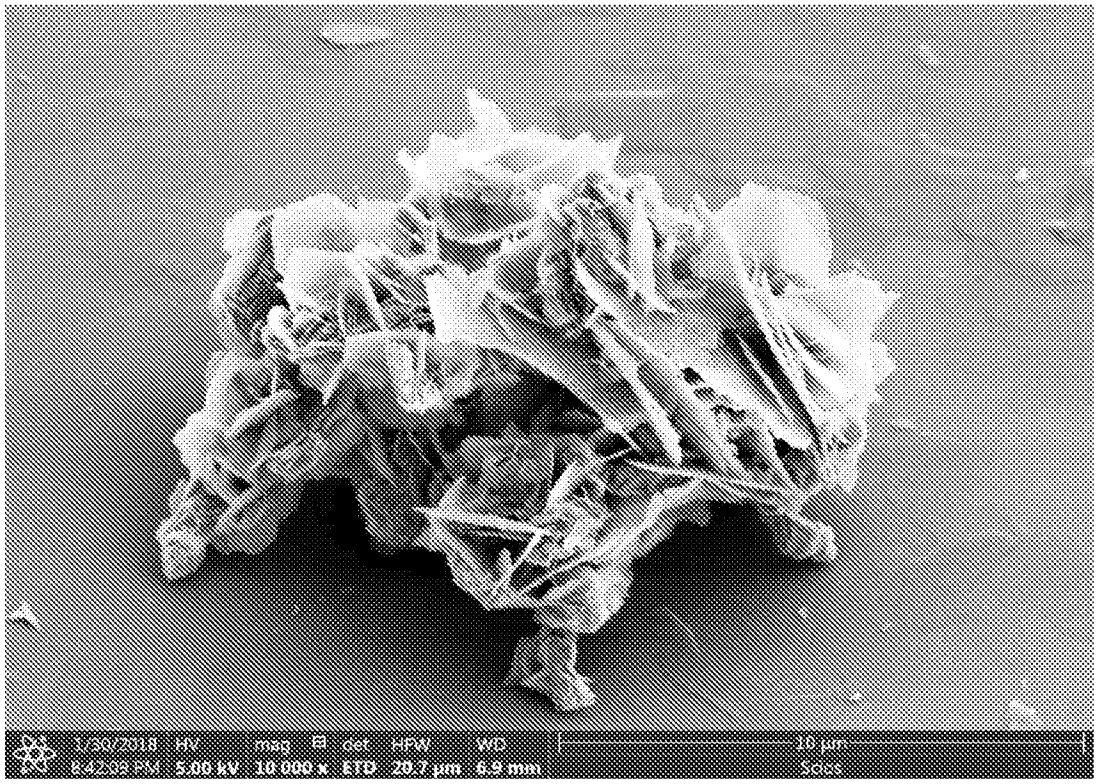
3/30/2018 HV mag det HFW WD
8:42:08 PM 5.00 kV 10 000 x ETD 20.7 µm 6.9 mm
10 µm
SEM

图 9

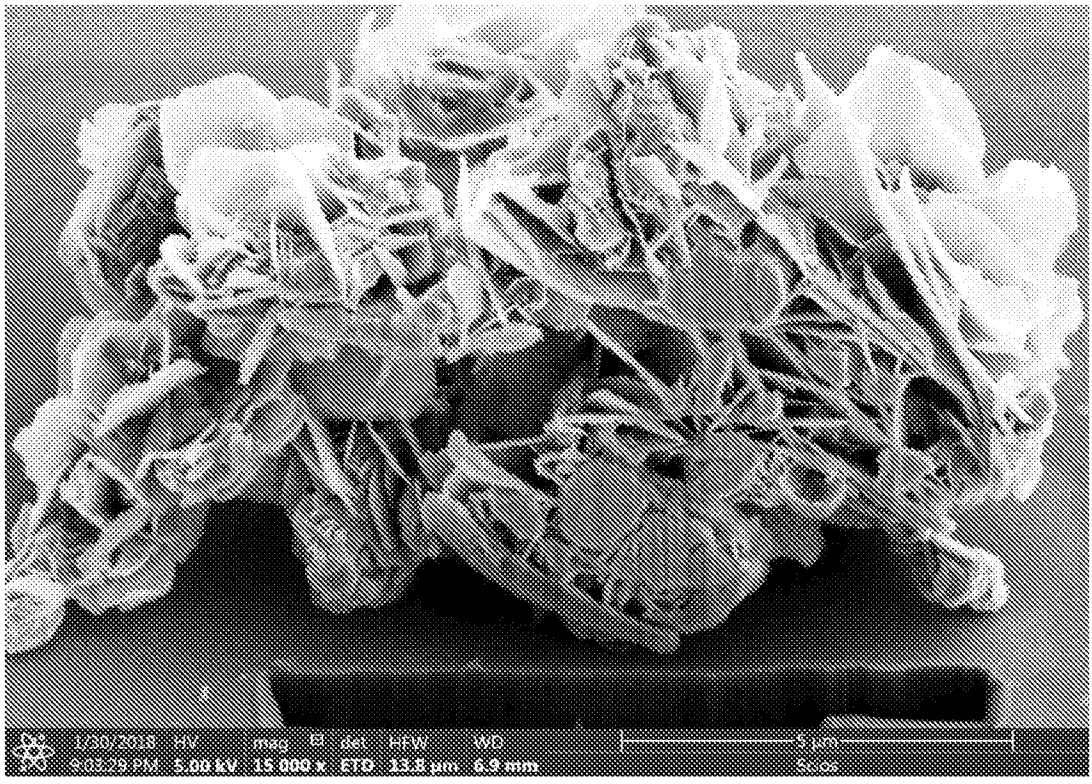
3/30/2018 HV mag det HFW WD
8:03:29 PM 5.00 kV 15 000 x ETD 13.8 µm 6.9 mm
5 µm
SEM

图 10

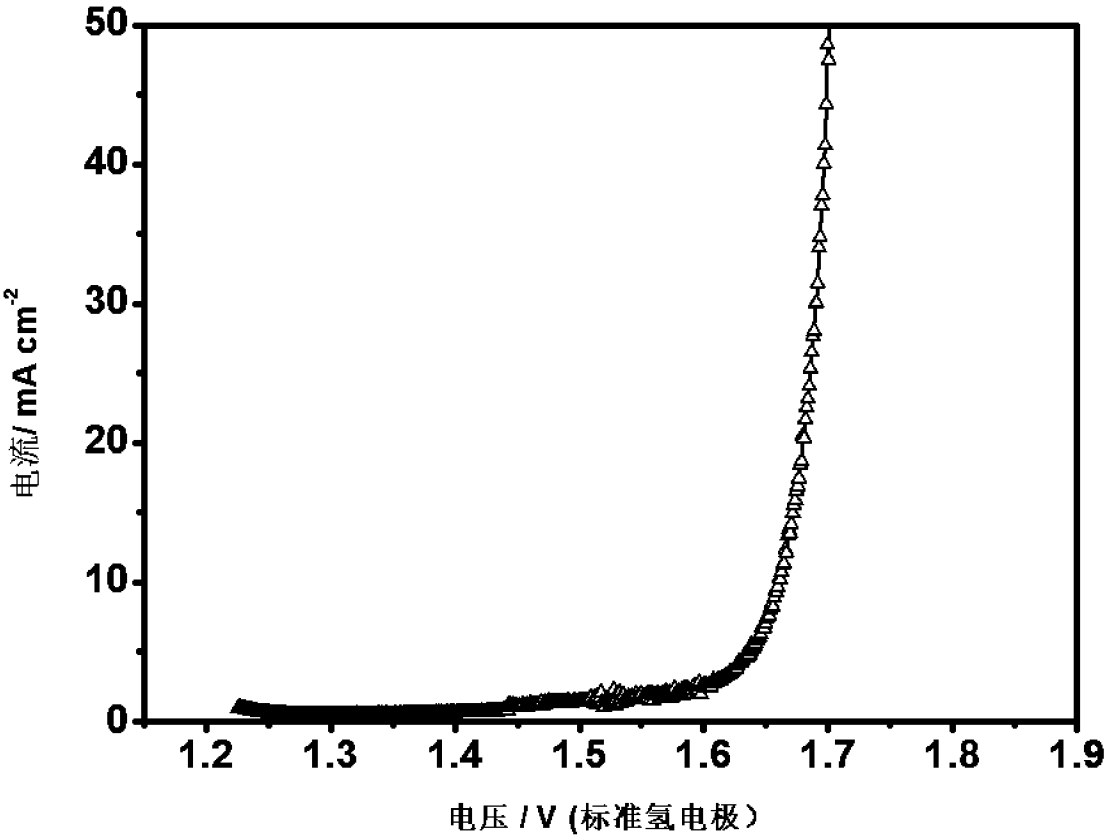
50
40
30
20
10
0
电流/ mA cm-2
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
电压 / V (标准氢电极)

图 11

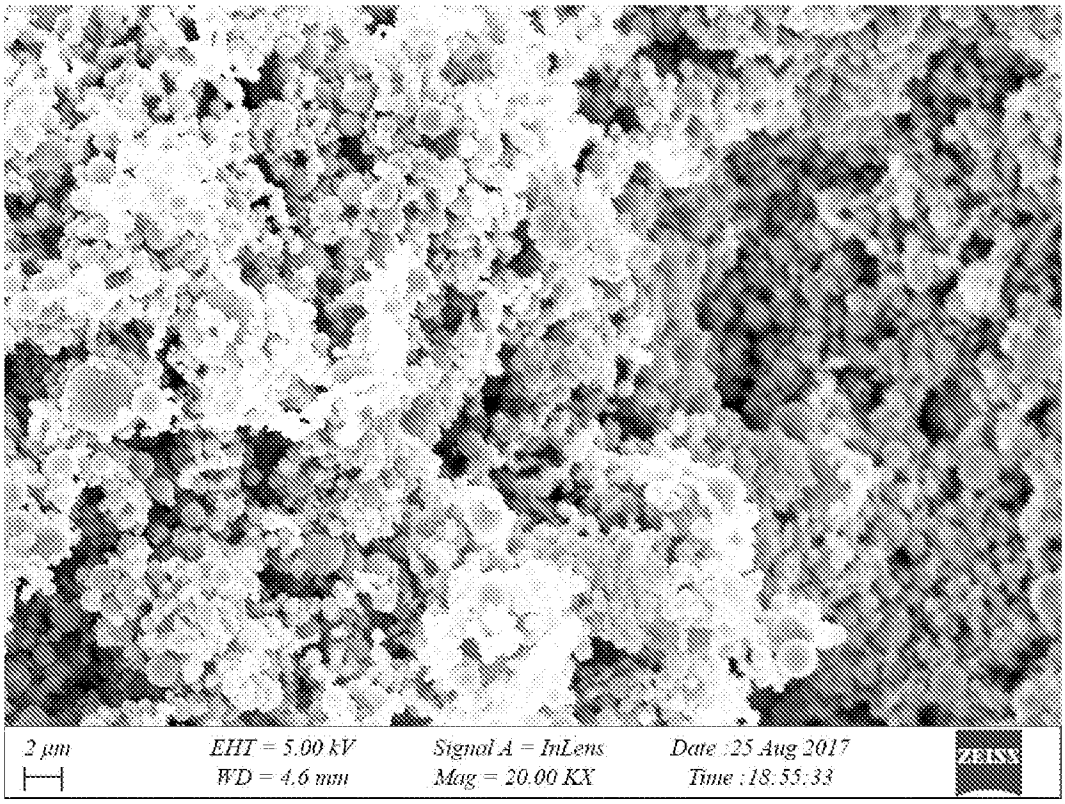
2 μm
EHT = 5.00 kV
WD = 4.6 mm
Signal A = InLens
Mag = 20.00 KX
Date :25 Aug 2017
Time :18:55:33
ZEISS

图 12

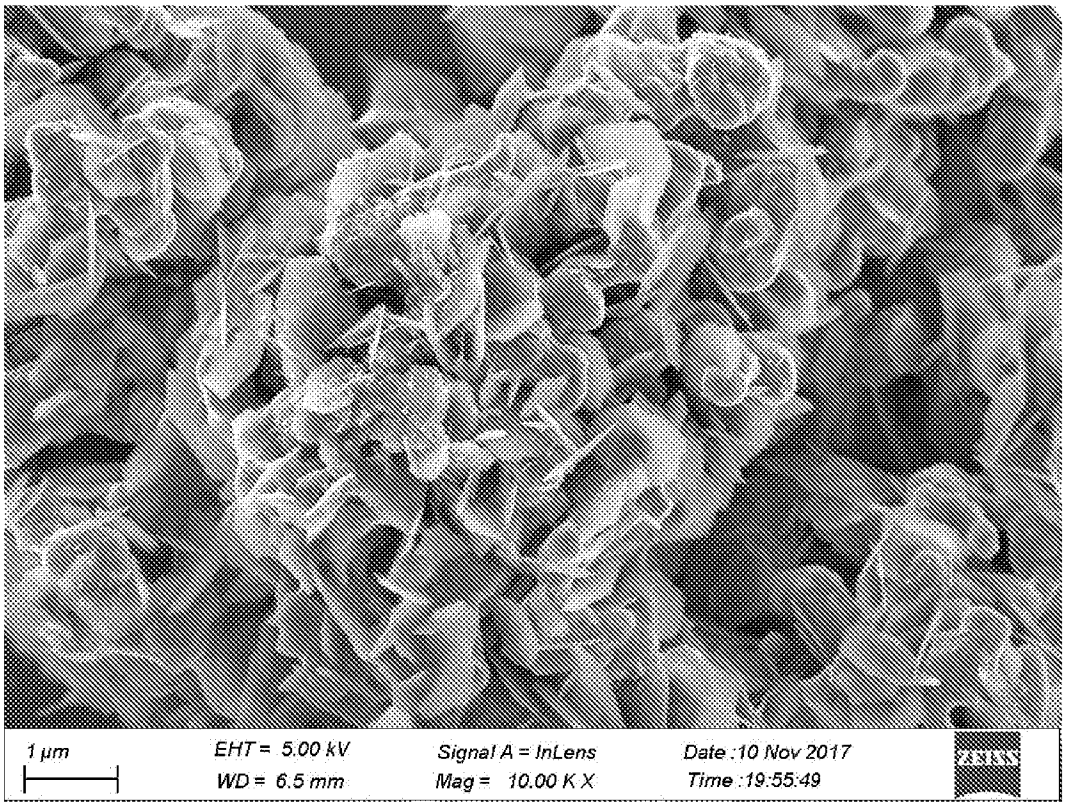
1 µm
EHT = 5.00 kV
WD = 6.5 mm
Signal A = InLens
Mag = 10.00 K X
Date :10 Nov 2017
Time :19:55:49

图 13

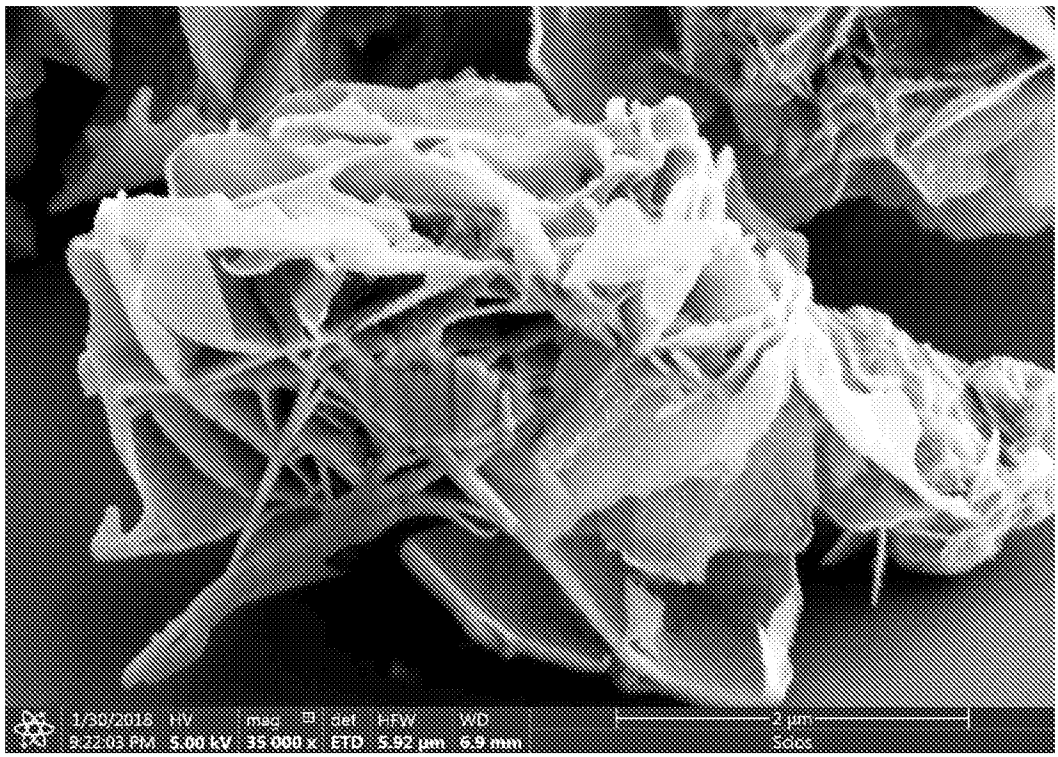
1/30/2018 HV mag det HFW WD
5.00 kV 35 000 x ETD 5.92 µm 6.9 mm
2 µm

图 14

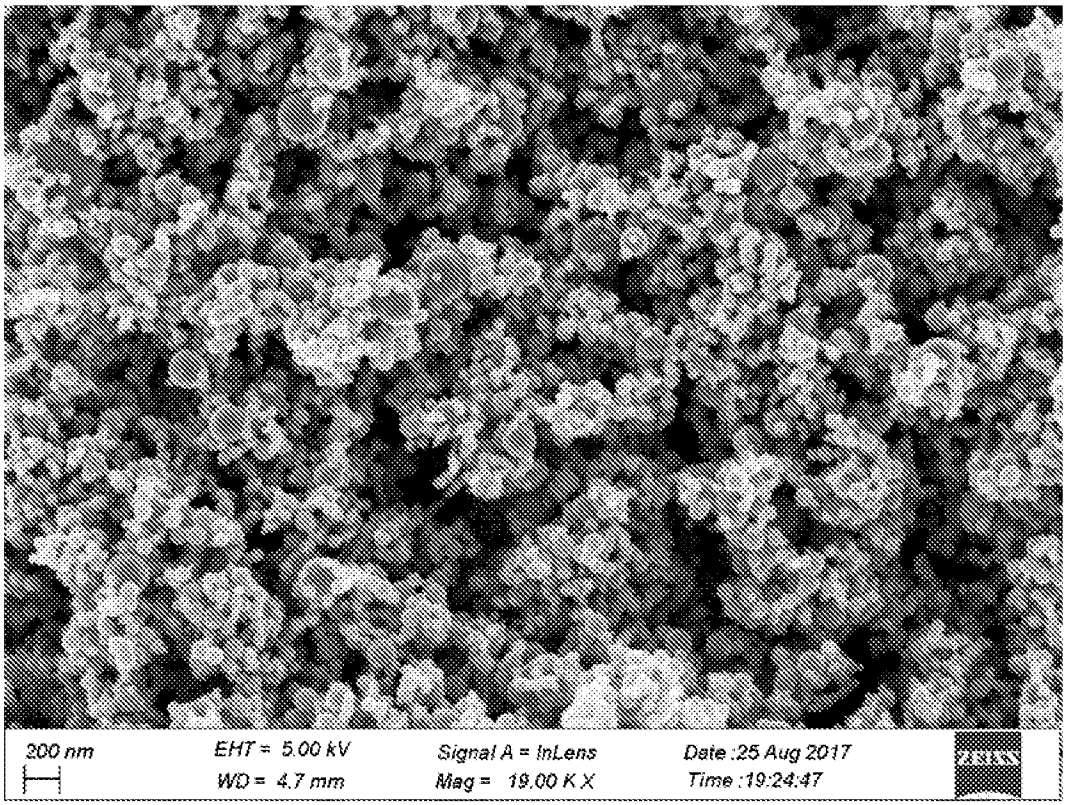
200 nm
EHT = 5.00 kV
WD = 4.7 mm
Signal A = InLens
Mag = 19.00 K X
Date :25 Aug 2017
Time :19:24:47

图 15

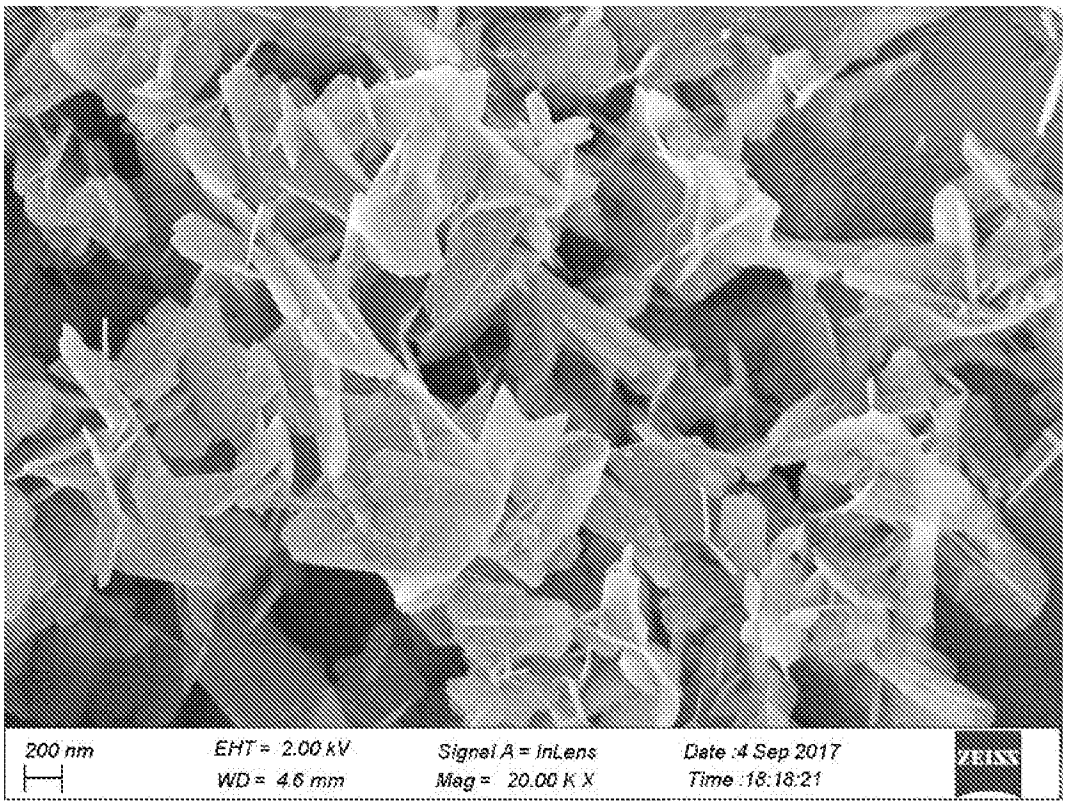
200 nm
EHT = 2.00 kV
WD = 4.6 mm
Signal A = InLens
Mag = 20.00 K X
Date :4 Sep 2017
Time :18:18:21

图 16

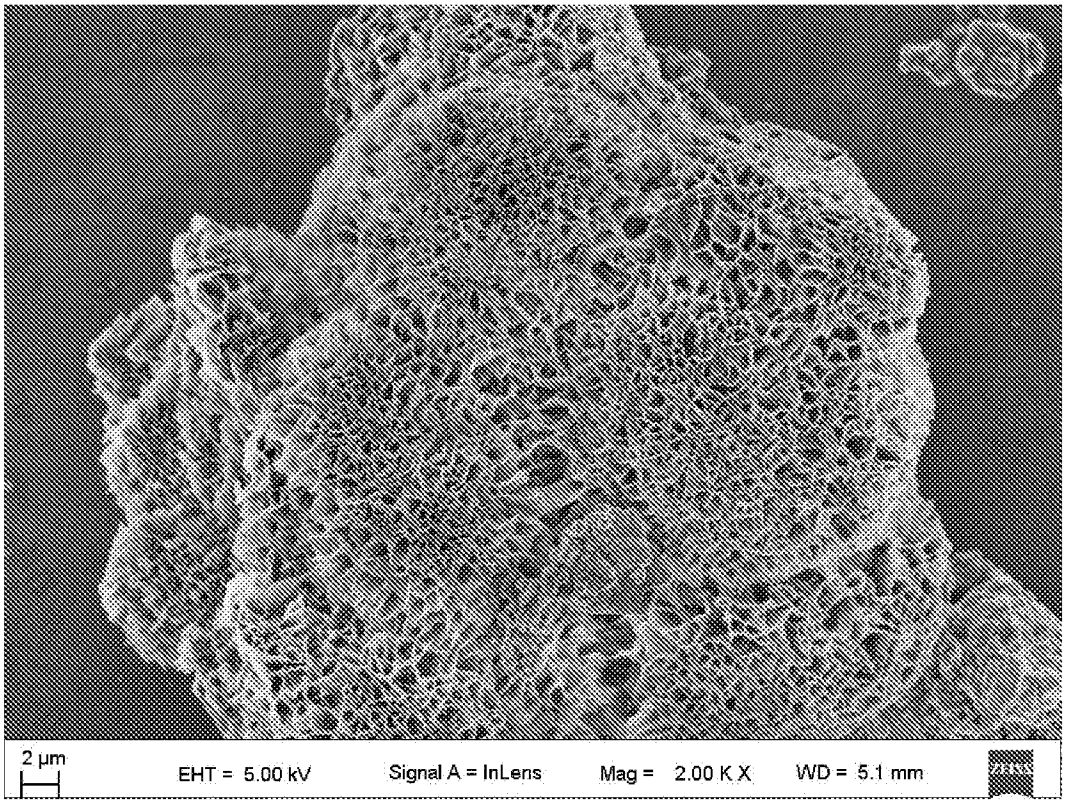
2 µm
EHT = 5.00 kV
Signal A = InLens
Mag = 2.00 K X
WD = 5.1 mm

图 17

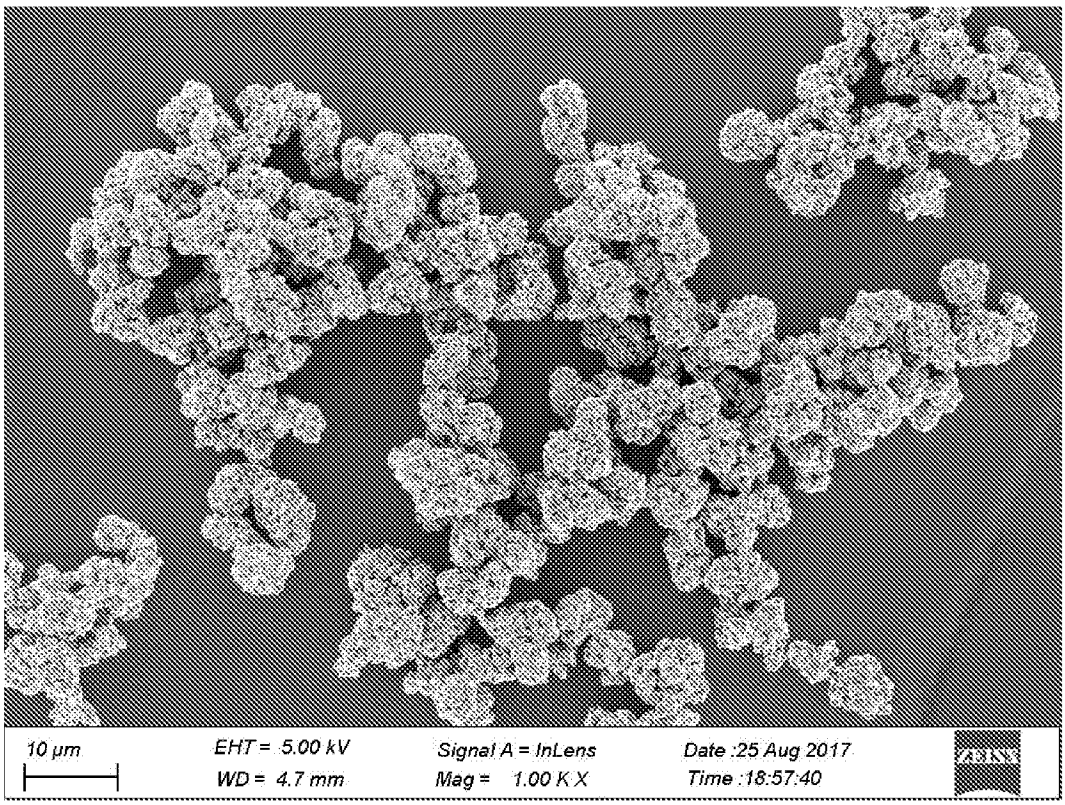
10 µm
EHT = 5.00 kV
WD = 4.7 mm
Signal A = InLens
Mag = 1.00 K X
Date :25 Aug 2017
Time :18:57:40

图 18

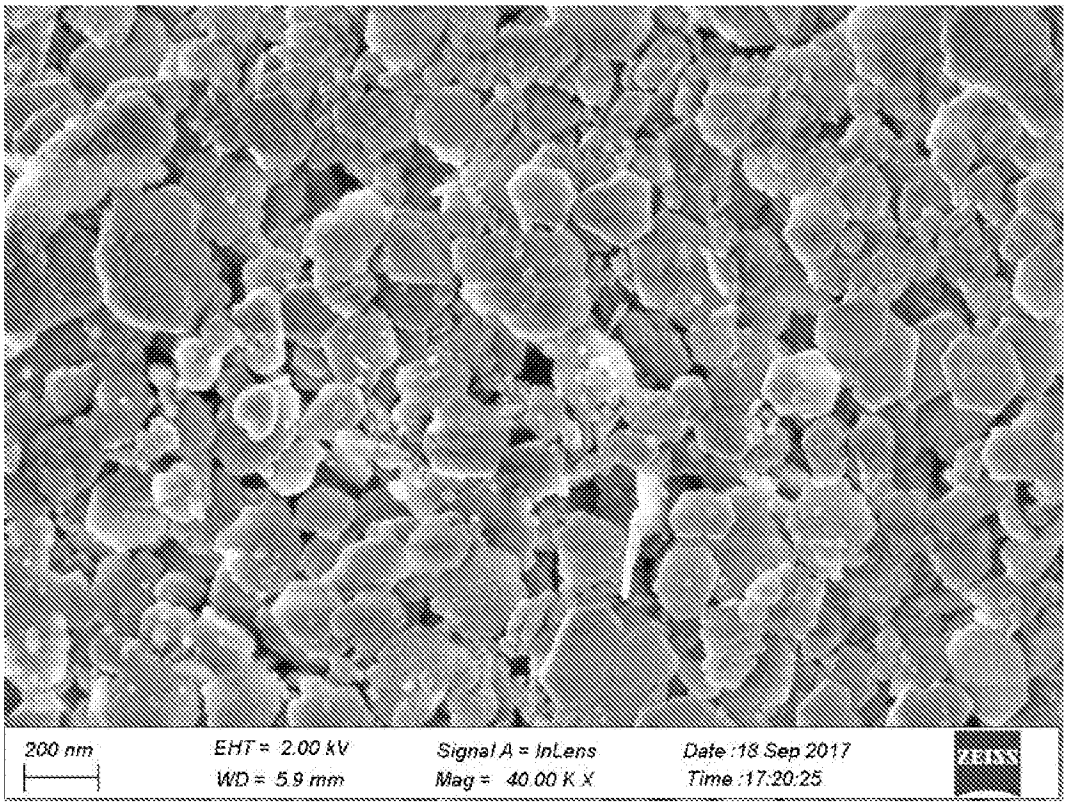
200 nm
EHT = 2.00 kV
WD = 5.9 mm
Signal A = InLens
Mag = 40.00 K X
Date :18 Sep 2017
Time :17:20:25

图 19

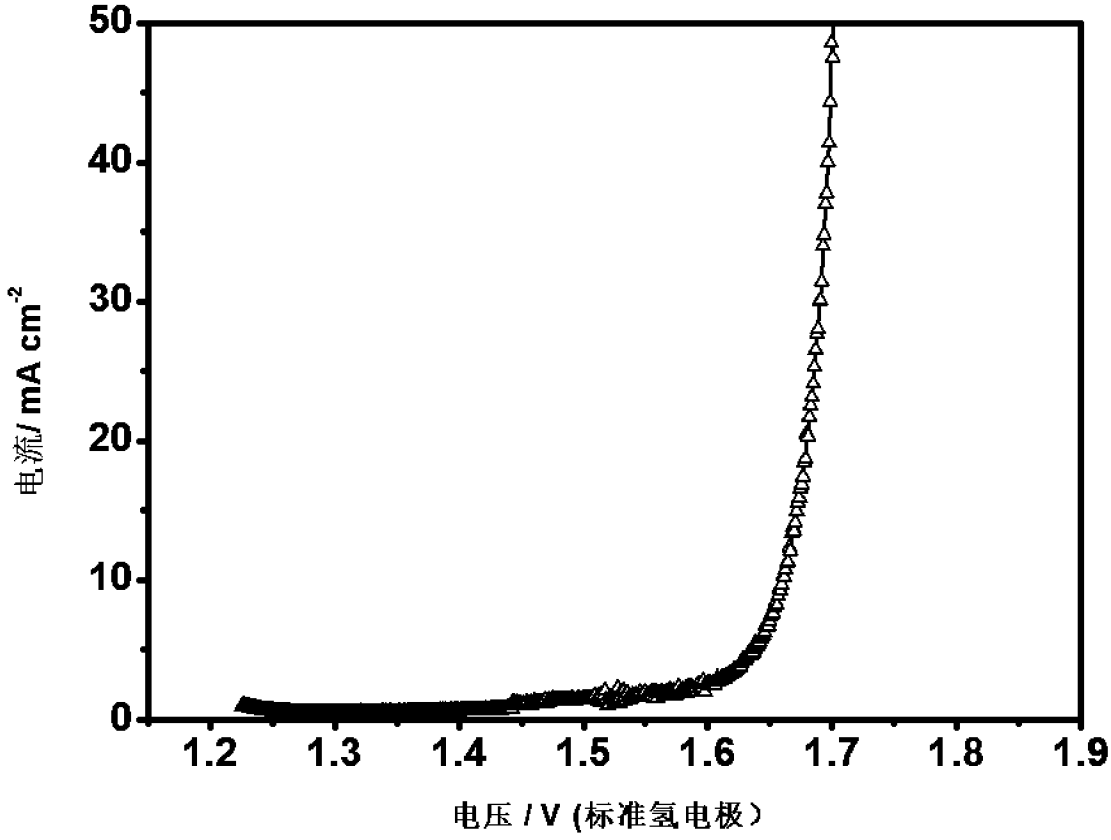
50
40
30
20
10
0
电流/ mA cm-2
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
电压 / V (标准氢电极)

图 20

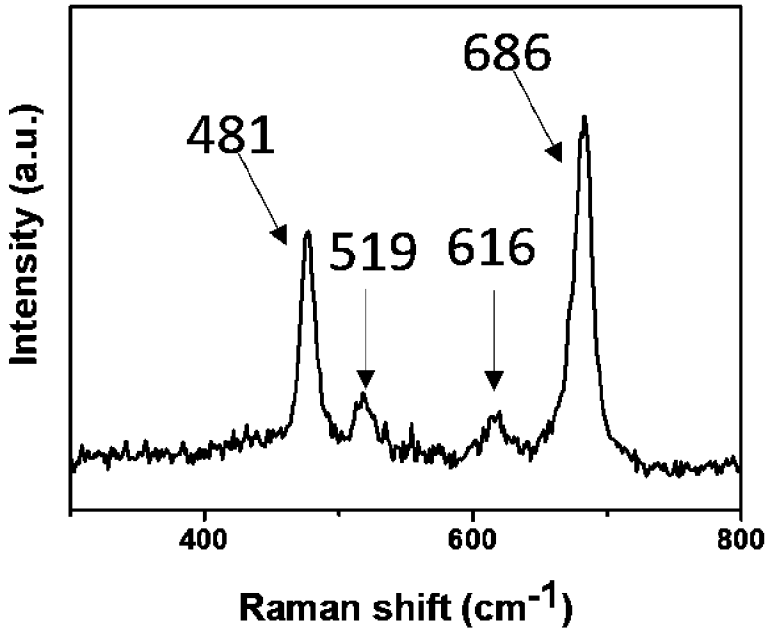

图 21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/083020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G 51/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G; C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, SIPOABS, CPRSABS, CNKI: 金属, 氧化物, 水, metal, oxide, water

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017040355 A1 (UNIV MASSACHUSETTS) 09 March 2017 (2017-03-09) description, paragraphs [0055]-[0058]	1-8, 19
X	CN 105469901 A (YANSHAN UNIVERSITY) 06 April 2016 (2016-04-06) description, paragraphs [0018]-[0025]	9-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 December 2018	**14 January 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing** **100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/083020

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2017040355 A1	09 March 2017	None	
CN 105469901 A	06 April 2016	CN 105469901 B	04 August 2017

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2018/083020

A. 主题的分类

C01G 51/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01G; C01G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

DWPI,SIPOABS,CPRSABS,CNKI:金属，氧化物，水，metal,oxide,water

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	WO 2017040355 A1 (UNIV MASSACHUSETTS) 2017年 3月 9日 (2017-03-09) 说明书第[0055]-[0058]段	1-8，19
X	CN 105469901 A (燕山大学) 2016年 4月 6日 (2016-04-06) 说明书第[0018]-[0025]段。	9-19

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2018年 12月 26日	2019年 1月 14日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	王浩 电话号码 62411546

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/083020

检索报告引用的专利文件	公布日（年/月/日）	同族专利	公布日（年/月/日）
WO 2017040355 A1	2017年 3月 9日	无	
CN 105469901 A	2016年 4月 6日	CN 105469901 B	2017年 8月 4日