

(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
2021 年 12 月 9 日 (09.12.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/243971 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 27/185 (2006.01) **C25B 1/04** (2021.01)
B01J 23/89 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/129538

(22) 国际申请日: 2020 年 11 月 17 日 (17.11.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202010496021.2 2020年6月3日 (03.06.2020) CN

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 王佳宏 (WANG, Jiahong); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 杨娜 (YANG, Na); 中

国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 喻学锋 (YU, Xuefeng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京中巡通大知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONG XUN TONG DA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国北京市海淀区杏石口路50号中间建筑1区148号, Beijing 100195 (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, IT, 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, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: COMPOSITE NANOMATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND CATALYST

(54) 发明名称: 一种复合纳米材料、制备方法及催化剂

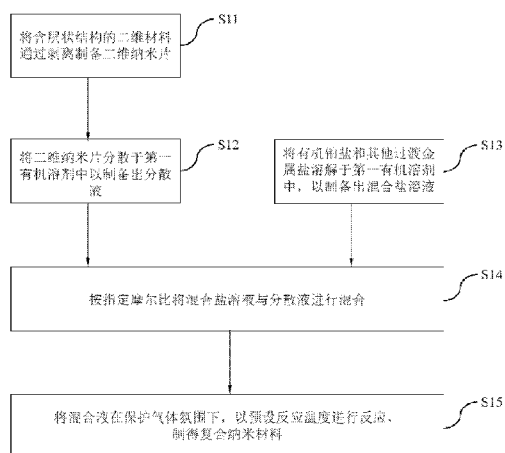


图 1

- S11 Prepare two-dimensional nanosheets from two-dimensional materials with a layered structure by means of exfoliation
S12 Disperse two-dimensional nanosheets in a first organic solvent to prepare a dispersion liquid
S13 Dissolve an organic platinum salt and other transition metal salts in the first organic solvent to prepare a mixed salt solution
S14 Mix the mixed salt solution and the dispersion liquid at a specified mole ratio
S15 React the mixed solution to prepare a composite nanomaterial under a protective gas atmosphere at a preset reaction temperature

(57) Abstract: Disclosed are a composite nanomaterial, a preparation method therefor and a catalyst. The method comprises: dispersing two-dimensional nanosheets in a first organic solvent to prepare a dispersion liquid, and dissolving an organic platinum salt and other transition metal salts in the first organic solvent to prepare a mixed salt solution; mixing the mixed salt solution and the dispersion liquid at a specified mole ratio; and reacting the mixed solution to prepare the composite nanomaterial under a protective gas atmosphere at a preset reaction temperature. According to the preparation method, a two-dimensional nanosheet/platinum-based alloy composite nanomaterial can be prepared as a catalyst for hydrogen production, which facilitates promotion of the chemical adsorption and activation of reactants and therefore can improve the catalytic performance of a hydrogen production reaction, thereby improving the hydrogen production efficiency so as to reduce the energy consumption.

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本申请公开了一种复合纳米材料、制备方法及催化剂。该方法包括: 将二维纳米片分散于第一有机溶剂中以制备出分散液, 并将有机铂盐和其他过渡金属盐溶解于所述第一有机溶剂以制备出混合盐溶液; 按指定摩尔比将所述混合盐溶液与所述分散液进行混合; 将混合液在保护气体氛围下, 以预设反应温度进行反应, 制得复合纳米材料。通过该制备方法, 能够制备出二维纳米片/铂基合金复合纳米材料作为制氢的催化剂, 有利于促进反应物的化学吸附与活化, 因此能够提升制氢反应的催化性能, 从而提高制氢效率以降低能耗。

一种复合纳米材料、制备方法及催化剂

技术领域

[0001] 本申请涉及纳米材料技术领域，尤其涉及一种复合纳米材料、制备方法及催化剂。

背景技术

[0002] 当前，化石能源的过度使用致使人们对环境和能源危机的焦虑日益加深，利用电解水方法制备清洁的氢能是实现可再生能源转化、进而解决能源与环境危机的一种有效策略。而电解水制氢技术目前最大的问题是高能耗。因此，提供能够用于电解水制氢的高效催化剂，从而提高制氢效率以降低能耗，是本申请所要解决的技术问题。

发明概述

技术问题

[0003] 本申请实施例提供一种复合纳米材料、制备方法及催化剂，用于解决现有技术中的问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 本申请提供一种复合纳米材料的制备方法，包括：

[0005] 将二维纳米片分散于第一有机溶剂中以制备出分散液，并将有机铂盐和其他过渡金属盐溶解于所述第一有机溶剂以制备出混合盐溶液；

[0006] 按指定摩尔比将所述混合盐溶液与所述分散液进行混合；

[0007] 将混合液在保护气体氛围下，以预设反应温度进行反应，制得复合纳米材料。

[0008] 优选的，所述二维纳米片，具体包括如下任意一种或多种：石墨烯纳米片、二维二硫化钼纳米片、二维黑磷纳米片、二维六方氮化硼的纳米片、二维类石墨相氮化碳的纳米片、二维过渡金属硫化物的纳米片、二维过渡金属碳化物的纳米片、二维过渡金属碳氮化物的纳米片、二维过渡金属氧化物的纳米片、二维过渡金属氢氧化物的纳米片。

- [0009] 优选的，将含层状结构的二维材料的颗粒分散于第二有机溶剂中，并通过超声剥离以生成所述二维纳米片。
- [0010] 优选的，所述第一有机溶剂具体包括：还原性的有机溶剂；以及，
- [0011] 所述第二有机溶剂具体包括如下任意一种：二甲基亚砷、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、无水乙醇。
- [0012] 优选的，在通过超声剥离以生成所述二维纳米片过程中，超声频率为15~60kHz、超声功率为300~1800W以及超声时长为20~720min。
- [0013] 优选的，所述有机铂盐具体包括：乙酰丙酮铂；以及，
- [0014] 所述其他过渡金属盐具体包括：Co、Ni、Fe、Cu、Mo或W的盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐或乙酰丙酮盐。
- [0015] 优选的，在所述混合盐溶液中，有机铂盐与其他过渡金属盐的摩尔浓度的总和为：1.0~100.0mM；以及，
- [0016] 在所述混合盐溶液中，有机铂盐与其他过渡金属盐的摩尔比为：0.1：1~1：1。
- [0017] 优选的，所述指定摩尔比具体包括：所述二维纳米片与金属盐前驱体的摩尔比为：1：0.1~1：5，其中：金属盐前驱体的物质的量具体为有机铂盐与其他过渡金属盐物质的量之和。
- [0018] 本申请还提供一种复合纳米材料，所述的复合纳米材料采用本申请实施例所提供的方法进行制备得到。
- [0019] 本申请还一种电解水制氢的催化剂，所述催化剂中包括本申请所提供的方法所制备出的复合纳米材料。

发明的有益效果

有益效果

- [0020] 采用本申请所提供的制备方法，将二维纳米片分散于第一有机溶剂中以制备出分散液，并将有机铂盐和其他过渡金属盐溶解于所述第一有机溶剂以制备出混合盐溶液，然后按指定摩尔比将混合盐溶液与分散液进行混合，之后将混合液在保护气体氛围下，以预设反应温度进行反应，从而制得复合纳米材料。通过该制备方法，能够制备出二维纳米片/铂基合金复合纳米材料作为制氢的高效催

化剂，其中以二维纳米片作为催化剂的载体，合金作为活性位点，由于作为载体的二维纳米片具有极大的比表面积，有利于反应物的扩散，能够暴露出更多的活性位点，有利于界面电荷的快速转移，提升制氢反应使得催化性能，从而提高制氢效率以降低能耗。另外，该制备方法工艺流程简单、重复性好，所得到的复合纳米材料结构稳定，相对于直接以金属铂作为制氢时的催化剂，大大减少了铂元素在催化剂中的含量，大大降低了催化剂的使用成本。

对附图的简要说明

附图说明

[0021] 此处所说明的附图用来提供对本申请的进一步理解，构成本申请的一部分，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。在附图中：

[0022] 图1为本申请实施例提供的复合纳米材料的制备方法的具体流程示意图；

[0023] 图2为本申请实施例提供的制备方法所制备出的，黑磷/铂铜合金复合纳米材料的透射电镜示意图；

[0024] 图3为本申请实施例提供的制备方法所制备出的，石墨烯/铂铜合金复合纳米材料的透射电镜示意图；

[0025] 图4为本申请实施例提供的制备方法所制备出的，二硫化钼/铂铜合金复合纳米材料的透射电镜示意图；

[0026] 图5为本申请实施例所制备出的复合纳米材料的酸性析氢反应性能测试图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0027] 为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请具体实施例及相应的附图对本申请技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

[0028] 以下结合附图，详细说明本申请各实施例提供的技术方案。

[0029] 如前所示，目前电解水制氢技术最大的问题是高能耗。因此，需要提供能够用

于电解水制氢的高效催化剂，从而提高制氢效率以降低能耗。基于此，本申请实施例提供一种复合纳米材料的制备方法，能够制备出电解水制氢的高效催化剂，从而解决该问题。

[0030] 如图1所示为该复合纳米材料的制备方法的具体流程示意图，该制备方法包括如下步骤：

[0031] 步骤S11：将含层状结构的二维材料通过剥离制备二维纳米片。

[0032] 其中，含层状结构的二维材料中通常包括多个层，可以通过将其各层进行剥离而制备出二维纳米片。在实际应用中，含层状结构的二维材料通常可以是如下中的任意一种晶体：石墨、黑磷、六方氮化硼（h-BN）、类石墨相氮化碳（g-C₃N₄）、二硫化钼、石墨相氮化碳过渡金属硫化物（TMD）、二维过渡金属碳化物、二维过渡金属碳氮化物（MXene）、过渡金属氧化物、过渡金属氢氧化物。

[0033] 对于从含层状结构的二维材料中通过剥离制备出二维纳米片的具体方式，其通常可以为，首先将块状（或粉末状）的含层状结构的二维材料磨碎，然后将其颗粒分散于第二有机溶剂中，之后通过超声剥离，从而生成出二维纳米片，为了使二维纳米片能够从含层状结构的二维材料中进行剥离，在通过超声剥离过程中，超声频率可以为15~60kHz、超声功率可以为300~1800W以及超声时长可以为20~720min。比如，以频率为40kHz、功率为1500W进行超声震荡200min。其中，第二有机溶剂具体包括如下任意一种：二甲基亚砜、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、无水乙醇。

[0034] 在超声剥离之后，通常还需要进行离心清洗，并将离心清洗后的产物进行真空干燥，从而最终得到二维纳米片。在离心洗涤过程中，离心速度可以为4000~10000rpm，离心时长可以为5~40min，所使用的溶剂可以为无水乙醇、丙醇等。

[0035] 另外，通常还可以采用机械剥离或电化学剥离等方式，从含层状结构的二维材料中剥离出二维纳米片。这里对具体剥离方式不做限定。

[0036] 步骤S12：将二维纳米片分散于第一有机溶剂中以制备出分散液。

[0037] 其具体方式可以为，称取一定量的二维纳米片并投入第一有机溶剂中，然后利用电磁搅拌或超声震荡，将二维纳米片分散于第一有机溶剂中，从而制备出分散液。其中，该第一有机溶剂通常可以为具有还原性的有机溶剂，从而能够更

好的在后续反应中的对金属离子进行还原，比如，该第一有机溶剂具体可以为N，N-二甲基甲酰胺。

[0038] 比如，称取50mg的二维纳米片投入200mL的N，N-二甲基甲酰胺中，然后以频率为50kHz、功率为1700W进行超声震荡300min，从而制备出该分散液。

[0039] 步骤S13：将有机铂盐和其他过渡金属盐溶解于第一有机溶剂中，以制备出混合盐溶液。

[0040] 其中，这里的有机铂盐通常能够溶解于第一有机溶剂中，比如其可以为乙酰丙酮铂。

[0041] 对于其他过渡金属盐，其阳离子为除Pt外的过渡金属的阳离子，比如可以为Co、Ni、Fe、Cu、Mo、W或其他过渡金属的阳离子，对于阳离子的价态并不限定，比如可以为2+、3+或5+等。另外，对于其他过渡金属盐，其阴离子可以为硫酸根、硝酸根、氯离子或其他阴离子等。比如，该其他过渡金属盐为Co、Ni、Fe、Cu、Mo或W的盐酸盐，硫酸盐或硝酸盐。另外，考虑到其他过渡金属盐在第一有机溶剂中的溶解度，该其他过渡金属盐也可以为其他过渡金属的有机盐，比如为其他过渡金属的乙酰丙酮盐。

[0042] 对于所配制出的混合盐溶液，有机铂盐与其他过渡金属盐的摩尔浓度的总和可以为：1.0~100.0mM（毫摩尔每升，mmol/L），比如为1mM、10mM、17mM、30mM、100mM或者介于1.0mM至100.0mM之间的其他浓度。

[0043] 当然，对于有机铂盐与其他过渡金属盐的浓度，两者之间的摩尔浓度比可以为：0.1：1~1：1。

[0044] 步骤S14：按指定摩尔比将混合盐溶液与分散液进行混合。

[0045] 在步骤S12制备出分散液和步骤S13制备出混合盐溶液之后，可以按指定摩尔比将两者进行混合，从而得到混合液。通常为了使两者进行充分的混合，可以通过磁力搅拌、机械搅拌等方式对混合液进行充分搅拌。

[0046] 其中，指定摩尔比可以具体为二维纳米片与金属盐前驱体的摩尔比为1：0.1~1：5，其中：金属盐前驱体的物质的量具体为有机铂盐与其他过渡金属盐物质的量之和。比如，二维纳米片与金属盐前驱体的摩尔比为1：0.1、1：0.3、1：0.5、1：0.8、1：1、1：1.2、1：1.5、1：1.7、1：2、1：2.4、1：2.8、1：3、

1: 3.5、1: 4、1: 4.4、1: 4.6、1: 4.9、1: 5或者介于1: 0.1至1: 5之间的其他值。

[0047] 在实际应用中，当二维纳米片与金属盐前驱体的摩尔比较小（比如在接近于1: 5左右）时，此时金属盐前驱体的比例相对较高，在二维纳米片上的负载量也相对较多，但也会出现较多的金属盐前驱体未负载的情况，从而导致部分金属盐前驱体的浪费；相反，当二维纳米片与金属盐前驱体的摩尔比较大（比如在接近于1: 0.1左右）时，此时金属盐前驱体的比例相对较低，但也可能导致二维纳米片上的负载量相对较少。因此，对于二维纳米片与金属盐前驱体的摩尔比，可以进一步为1: 0.3~1:1.5。

[0048] 步骤S15：将混合液在保护气体氛围下，以预设反应温度进行反应，制得复合纳米材料。

[0049] 其中，保护气体可以包括氩气、氮气或氦气等。通常可以预先向反应器中通入一定量的保护气体，以排出反应器中的空气，防止空气中的氧气对反应造成干扰。比如，可以预先向反应器中通入30min的氮气，从而在反应器内形成氮气氛围。

[0050] 对于该预设反应温度，其具体可以为80~200℃。比如为80℃、90℃、100℃、140℃、200℃或介于80℃至200℃之间的其他温度。

[0051] 另外，对于该反应的反应时长，其可以为10~480min，比如为260min。

[0052] 需要说明的是，对于该反应所制得的反应产物，可以先通过过滤或离心分离来获得。对于所获得的反应产物，还可以将其再通过超声震荡分散于无水乙醇中，然后进行离心洗涤，并重复超声震荡和离心洗涤2~3次，从而对反应产物进行清洗，其中，超声震荡时的超声频率为15~60kHz以及超声时长为1~3min；离心洗涤时的离心转速为6000~10000rpm/min以及离心时长为5~15min。之后，可以将最终离心洗涤后的反应产物置于真空干燥箱内进行干燥，干燥后得到所制得复合纳米材料。

[0053] 采用本申请实施例所提供的制备方法，将二维纳米片分散于第一有机溶剂中以制备出分散液，并将有机铂盐和其他过渡金属盐溶解于所述第一有机溶剂以制备出混合盐溶液，然后按指定摩尔比将混合盐溶液与分散液进行混合，之后将

混合液在保护气体氛围下，以预设反应温度进行反应，从而制得复合纳米材料。通过该制备方法，能够制备出二维纳米片/铂基合金复合纳米材料作为制氢的高效催化剂，有利于促进反应物的化学吸附与活化，提升制氢反应使得催化性能，从而提高制氢效率以降低能耗。

[0054] 本申请所提供的该制备方法，主要通过水热法在二维纳米片上生长铂基合金纳米颗粒，相对于直接以金属铂作为制氢时的催化剂，还大大减少了铂在催化剂中的含量，降低了成本；另一方面，该制备方法工艺流程简单、重复性好，所得到的复合纳米材料结构稳定，有利于促进反应物的化学吸附与活化，提升催化性能。

[0055] 并且所制备的复合纳米材料中，以二维纳米片作为催化剂的载体，铂基合金作为活性位点，由于作为载体的二维纳米片具有极大的比表面积，有利于反应物的扩散，能够暴露出更多的活性位点，有利于界面电荷的快速转移，提升制氢反应使得催化性能。

[0056] 在实际应用中，可以将本申请所提供的制备方法所制备出的复合纳米材料，直接作为电解水制氢的催化剂，从而提高制氢效率，也可以向该复合纳米材料中再次加入其它的助催化剂，或者将该复合纳米材料添加至其它的催化剂中，从而催化性能进行改进，均在本申请的保护范围之内。

[0057] 另外，对于该制备方法的各个步骤，其中，通过步骤S11和步骤S12主要用于制备出二维纳米片的分散液，通过步骤S13制备出混合盐溶液，因此可以不对这两个过程的执行顺序进行限定。比如，可以先通过步骤S11和步骤S12来制备出二维纳米片的分散液，然后通过步骤S13制备出混合盐溶液，也可以先通过步骤S13制备出混合盐溶液，然后通过步骤S11和步骤S12来制备出二维纳米片的分散液，也可以同步制备。

[0058] 为了便于说明本申请所提供的制备方法所制备出的复合纳米材料的效果，下面可以结合具体实施例进行说明。

[0059] 实施例1

[0060] 采用黑磷作为含层状结构的二维材料，从而制备出二维纳米片。并且，有机铂盐为乙酰丙酮铂；其他过渡金属盐为乙酰丙酮铜。三者之间的摩尔比为：二维

纳米片（称之为，二维黑磷纳米片）：乙酰丙酮铂：乙酰丙酮铜=1：0.25：0.25。

[0061] 具体制备步骤如下：

[0062] （1）将块体黑磷磨碎分散于N-甲基吡咯烷酮中超声剥离，超声频率为20kHz，超声时长为600min；超声结束后以5000rpm/min进行离心分离，时间为15min，取上清液以转速12000rpm/min离心15min，将沉淀物重新分散在无水级的N，N-二甲基甲酰胺得到二维纳米片的分散液。

[0063] （2）以N，N-二甲基甲酰胺为溶剂，乙酰丙酮铂和乙酰丙酮铜为溶质来配制混合盐溶液，其中乙酰丙酮铂和乙酰丙酮铜的摩尔比为0.25：0.25。

[0064] （3）按二维黑磷纳米片：乙酰丙酮铂：乙酰丙酮铜的摩尔比为1：0.25：0.25，将分散液与混合盐溶液混合均匀，所得混合液放入聚四氟乙烯密封反应管中，在惰性气体保护条件下加热至180℃，并保持240min，反应结束后用无水乙醇进行多次离心清洗，即可得到所制备出的复合纳米材料（称之为二维黑磷纳米片/铂铜合金复合纳米材料）。如图2所示为该二维黑磷纳米片/铂铜合金复合纳米材料的透射电镜示意图，其中，片层状结构为二维黑磷纳米片，黑色颗粒为铂铜合金。

[0065] 利用二维黑磷纳米片表面少量的磷氧键和加热后的N，N-二甲基甲酰胺将金属盐前驱体还原为金属单质。铂基合金复合结构的存在,有利于制氢反应物的扩散和活性位点的暴露,且各组分之间具有协同催化效应,有利于制氢反应时催化性能的提高。

[0066] 实施例2

[0067] 采用石墨作为含层状结构的二维材料，从而制备出二维纳米片（称之为，石墨烯纳米片）。并且，有机铂盐为乙酰丙酮铂；其他过渡金属盐为乙酰丙酮铜。三者之间的摩尔比为：石墨烯纳米片：乙酰丙酮铂：乙酰丙酮铜=1：0.25：0.25。

[0068] 具体制备步骤如下：

[0069] （1）将石墨粉末分散于N-甲基吡咯烷酮中超声剥离，超声频率为20kHz，超声时长为600min；超声结束后以5000rpm/min进行离心分离，时间为15min，取上

清液以转速12000rpm/min离心15min，将沉淀物重新分散在无水级的N，N-二甲基甲酰胺中，从而制得二维纳米片的分散液。

[0070] (2) 以N，N-二甲基甲酰胺为溶剂，乙酰丙酮铂和乙酰丙酮铜为溶质来配制混合盐溶液，其中乙酰丙酮铂和乙酰丙酮铜的摩尔比为0.25:0.25。

[0071] (3) 按石墨烯纳米片: 乙酰丙酮铂: 乙酰丙酮铜的摩尔比为1:0.25:0.25，将分散液与混合盐溶液混合均匀，所得混合液放入聚四氟乙烯密封反应管中，在惰性气体保护条件下加热至180℃，保持240min，反应结束后用无水乙醇进行多次离心清洗，即可得到所制备出的复合纳米材料（称之为石墨烯纳米片/铂铜合金复合纳米材料）。如图3所示为该石墨烯纳米片/铂铜合金复合纳米材料的透射电镜示意图，其中，片层状结构为石墨烯纳米片，黑色颗粒为铂铜合金。

[0072] 实施例3

[0073] 采用二硫化钼作为含层状结构的二维材料，从而制备出二维纳米片。并且，有机铂盐为乙酰丙酮铂；其他过渡金属盐为乙酰丙酮铜。三者之间的摩尔比为：二维纳米片（称之为，二维二硫化钼纳米片）：乙酰丙酮铂：乙酰丙酮铜=1:0.25:0.25。

[0074] 具体制备步骤如下：

[0075] (1) 将二硫化钼粉末分散于N-甲基吡咯烷酮中超声剥离，超声频率为20kHz，超声时长为600min；超声结束后以5000rpm/min进行离心分离，时间为15min，取上清液以转速12000rpm/min离心15min，将沉淀物重新分散在无水级的N，N-二甲基甲酰胺中，从而制得二维纳米片的分散液。

[0076] (2) 以N，N-二甲基甲酰胺为溶剂，乙酰丙酮铂和乙酰丙酮铜为溶质来配制混合盐溶液，其中乙酰丙酮铂和乙酰丙酮铜的摩尔比为0.25:0.25。

[0077] (3) 按二维二硫化钼纳米片: 乙酰丙酮铂: 乙酰丙酮铜的摩尔比为1:0.25:0.25，将分散液与混合盐溶液混合均匀，所得混合液放入聚四氟乙烯密封反应管中，在惰性气体保护条件下加热至180℃，保持240min，反应结束后用无水乙醇进行多次离心清洗，即可得到所制备出的复合纳米材料（称之为二维二硫化钼纳米片/铂铜合金复合纳米材料）。如图4所示为该二维二硫化钼纳米片/铂铜合金复合纳米材料的透射电镜示意图，其中，片层状结构为二维二硫化钼纳米

片，黑色颗粒为铂铜合金。

[0078] 图5为本申请上述的实施例1~3所制备出的二维黑磷纳米片/铂铜合金复合纳米材料（BP-PtCu）、石墨烯纳米片/铂铜合金复合纳米材料（G-PtCu）、二维二硫化钼纳米片/铂铜合金复合纳米材料（MoS₂-PtCu），在相同测试条件下的酸性析氢反应性能测试图，其中，横坐标为可逆氢电极（reversible hydrogen electrode, RHE，其单位为V），纵坐标为电流密度（Current Density，单位为mA cm⁻²）。并且，对比例为采用纯石墨电极（C），也在相同测试条件下的酸性析氢反应性能测试图。从该图5中可以看出，G-PtCu性能最佳，BP-PtCu其次，MoS₂-PtCu性能最差，但这三种材料均比纯石墨电极（C）的析氢性能更好。

[0079] 此外，在实际应用中，综合考虑到制备成本和催化性能，可以选取某些既符合成本需求，也符合催化性能需求的二维纳米片作为载体，从而制备出相应的复合纳米材料作为电解水制氢的催化剂。比如，考虑到石墨烯纳米片的成本较高，但同时催化性能较佳，当需要高催化性能的催化剂时，可以选取石墨烯纳米片作为载体。并且，该石墨烯纳米片较优的可以采用本申请实施例中的方法，将石墨粉末分散于N-甲基吡咯烷酮中超声剥离制得，其超声频率可以为15~60kHz、超声功率可以为300~1800W以及超声时长可以为20~720min。

[0080] 需要说明的是，术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、商品或者设备不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或者是还包括为这种过程、方法、商品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下，由语句“包括一个……”限定的要素，并不排除在包括要素的过程、方法、商品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0081] 以上仅为本申请的实施例而已，并不用于限制本申请。对于本领域技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原理之内所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的权利要求范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种复合纳米材料的制备方法，其特征在于，包括：
将二维纳米片分散于第一有机溶剂中以制备出分散液，并将有机铂盐和其他过渡金属盐溶解于所述第一有机溶剂以制备出混合盐溶液；
按指定摩尔比将所述混合盐溶液与所述分散液进行混合；
将混合液在保护气体氛围下，以预设反应温度进行反应，制得复合纳米材料。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述二维纳米片，具体包括如下任意一种或多种：石墨烯纳米片、二维二硫化钼纳米片、二维黑磷纳米片、二维六方氮化硼的纳米片、二维类石墨相氮化碳的纳米片、二维过渡金属硫化物的纳米片、二维过渡金属碳化物的纳米片、二维过渡金属碳氮化物的纳米片、二维过渡金属氧化物的纳米片、二维过渡金属氢氧化物的纳米片。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述方法还包括：
将含层状结构的二维材料的颗粒分散于第二有机溶剂中，并通过超声剥离以生成所述二维纳米片。
- [权利要求 4] 如权利要求3所述的制备方法，其特征在于，所述第一有机溶剂具体包括：还原性的有机溶剂；以及，
所述第二有机溶剂具体包括如下任意一种：二甲基亚砷、N，N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、无水乙醇。
- [权利要求 5] 如权利要求2所述的制备方法，其特征在于，在通过超声剥离以生成所述二维纳米片过程中，超声频率为15~60kHz、超声功率为300~1800W以及超声时长为20~720min。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，
所述有机铂盐具体包括：乙酰丙酮铂；以及，
所述其他过渡金属盐具体包括：Co、Ni、Fe、Cu、Mo或W的盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐或乙酰丙酮盐。
- [权利要求 7] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，在所述混合盐溶液中，

有机铂盐与其他过渡金属盐的摩尔浓度的总和为： $1.0 \sim 100.0 \text{ mM}$ ；以及，

在所述混合盐溶液中，有机铂盐与其他过渡金属盐的摩尔比为： $0.1 : 1 \sim 1 : 1$ 。

[权利要求 8] 如权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述指定摩尔比具体包括：所述二维纳米片与金属盐前驱体的摩尔比为： $1 : 0.1 \sim 1 : 5$ ，其中：金属盐前驱体的物质的量具体为有机铂盐与其他过渡金属盐物质的量之和。

[权利要求 9] 一种复合纳米材料，其特征在于，所述的复合纳米材料采用如权利要求1~8中任意一项所述的方法进行制备得到。

[权利要求 10] 一种电解水制氢的催化剂，其特征在于，所述催化剂中包括如权利要求1~8中任意一项所述的方法所制备出的复合纳米材料。

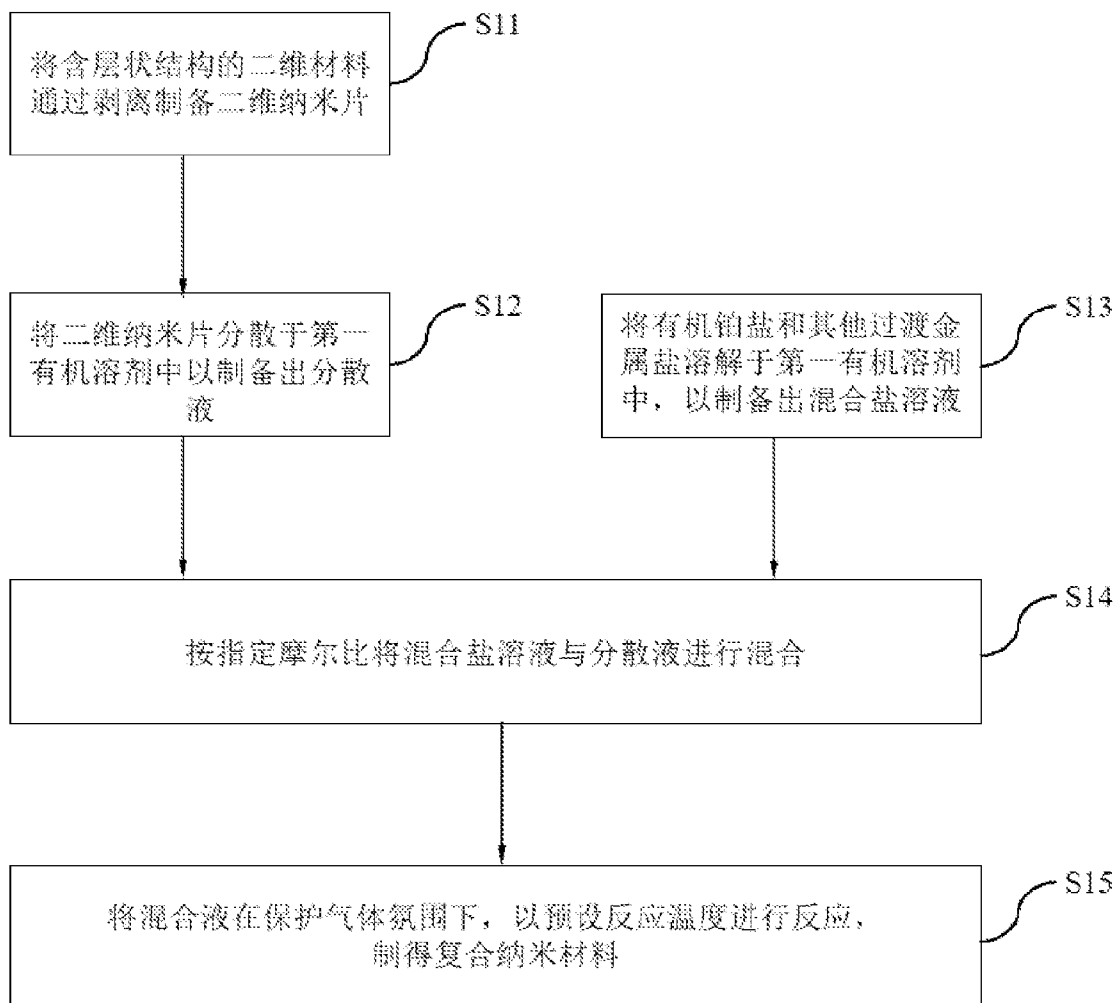


图 1

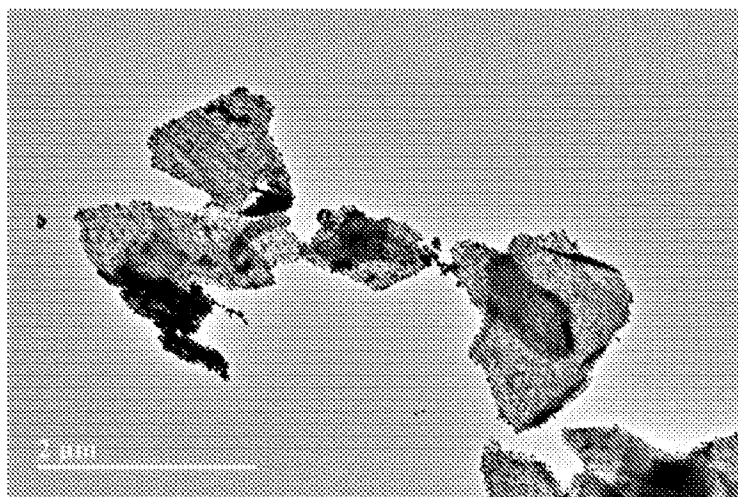


图 2

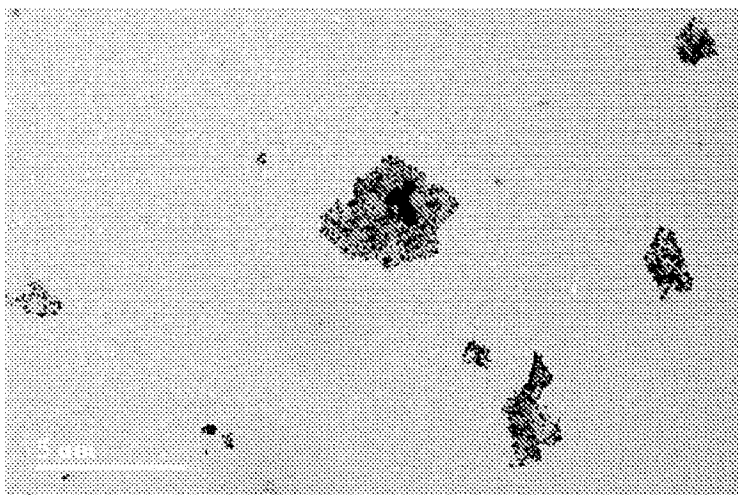


图 3

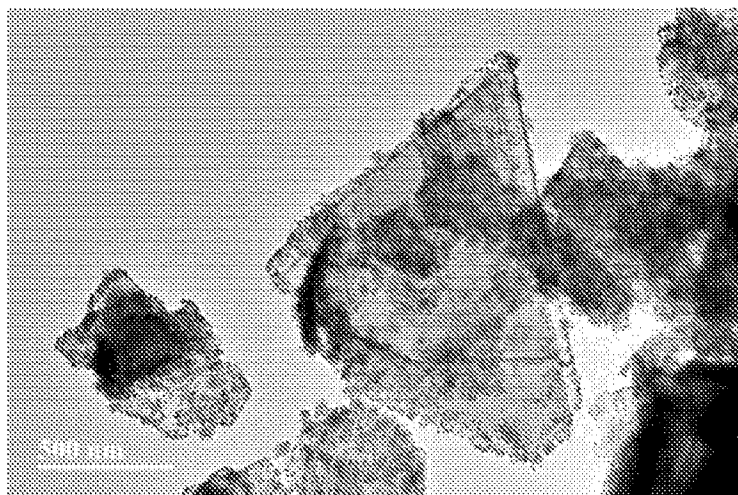


图 4

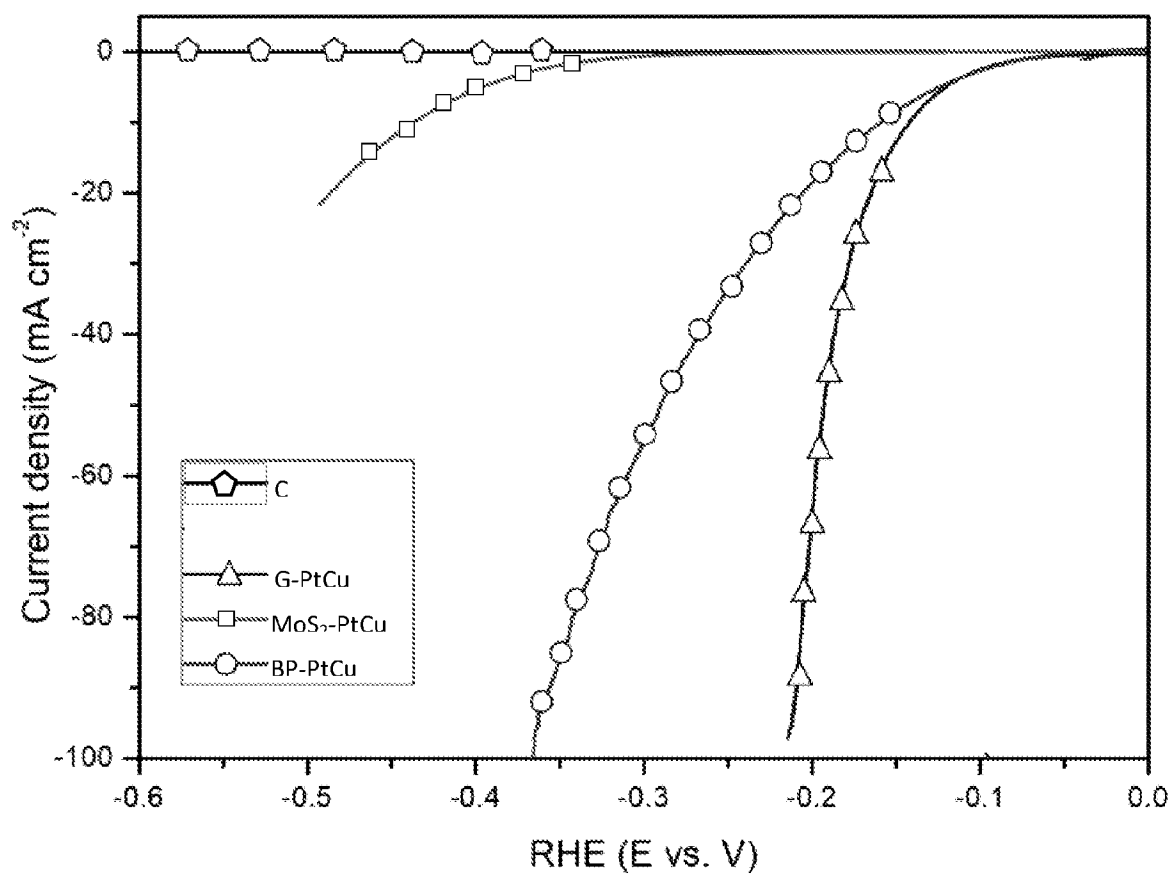


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/129538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/185(2006.01)i; B01J 23/89(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)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)

B01J:C25B

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)

CNABS, CNTXT, CNKI, EPTXT, WOTXT, SIPOABS, USTXT, VEN: 深圳先进技术研究, 喻学锋, 杨娜, 王佳宏, 纳米, 氮化碳, 六方氮化硼, 黑磷, 二硫化钼, mos2, 二维, 碳化物, 氮化物, 硫化物, 氧化物, 石墨烯, 氩气, 氮气, 惰性气, 保护气, 保护性气体, 氦气, he, N2, 铂, pt, 过渡金属, 钼, mo, 钴, co, 镍, ni, 铜, cu, 铁, fe, 钨, "w", 合金, 乙酰丙酮铂, 乙二醇, 酮, 醇, 醛, 乙醇, 有机溶剂, N, N-二甲基甲酰胺, N-甲基吡咯烷酮, 二甲基亚砜, 电解 s 水 s 氢, black phosphorus, inert gas, boron nitride, carbon nitride, "2d", mxene?, platinum, transition metal, molybdenum disulfide, graphene+, alloy, nitrogen, two-dimensional, nano, two dimensional

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102430413 A (NANJING NORMAL UNIVERSITY) 02 May 2012 (2012-05-02) claims 1-5, description paragraphs 3-6	1-10
X	CN 102000590 A (JIANGSU UNIVERSITY) 06 April 2011 (2011-04-06) description, paragraphs 3-7	1-10
X	CN 102728389 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 17 October 2012 (2012-10-17) description, paragraphs 5-12	1-10
X	CN 106475081 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 08 March 2017 (2017-03-08) description, paragraphs [0002]-[0019]	1-10
A	CN 106582712 A (CETECH (BEIJING) CO., LTD.) 26 April 2017 (2017-04-26) entire document	1-10



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

19 February 2021

Date of mailing of the international search report

03 March 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/129538

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 20130081130 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 16 July 2013 (2013-07-16) entire document	1-10
A	KR 20200001064 A (POSTECH RES & BUSINESS DEV FOUND) 06 January 2020 (2020-01-06) entire document	1-10
A	CN 107055497 A (INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 18 August 2017 (2017-08-18) entire document	1-10
A	CN 103007963 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 April 2013 (2013-04-03)	1-10
A	CN 109950564 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 28 June 2019 (2019-06-28) entire document	1-10
A	US 2012202683 A1 (FORD GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 09 August 2012 (2012-08-09) entire document	1-10
A	CN 107469845 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 15 December 2017 (2017-12-15) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/129538

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102430413	A	02 May 2012	CN	102430413	B	10 December 2014
CN	102000590	A	06 April 2011	CN	102000590	B	07 November 2012
CN	102728389	A	17 October 2012	CN	102728389	B	13 August 2014
CN	106475081	A	08 March 2017	WO	2017028520	A1	23 February 2017
CN	106582712	A	26 April 2017	None			
KR	20130081130	A	16 July 2013	KR	101340984	B1	12 December 2013
KR	20200001064	A	06 January 2020	None			
CN	107055497	A	18 August 2017	CN	107055497	B	23 August 2019
CN	103007963	A	03 April 2013	CN	103007963	B	03 December 2014
CN	109950564	A	28 June 2019	None			
US	2012202683	A1	09 August 2012	US	8796170	B2	05 August 2014
CN	107469845	A	15 December 2017	WO	2019024146	A1	07 February 2019
				CN	107469845	B	03 July 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/129538

A. 主题的分类 B01J 27/185(2006.01)i; B01J 23/89(2006.01)i; C25B 1/04(2021.01)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) B01J;C25B 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)) CNABS, CNTXT, CNKI, EPTXT, WOTXT, SIPOABS, USTXT, VEN: 深圳先进技术研究院, 喻学锋, 杨娜, 王佳宏, 纳米, 氮化碳, 六方氮化硼, 黑磷, 二硫化钼, mos2, 二维, 碳化物, 氮化物, 硫化物, 氧化物, 石墨烯, 氩气, 氮气, 惰性气, 保护气, 保护性气体, 氦气, he, N2, 铂, pt, 过渡金属, 钼, mo, 钴, co, 镍, ni, 铜, cu, 铁, fe, 钨, "w", 合金, 乙酰丙酮铂, 乙二醇, 酮, 醇, 醛, 乙醇, 有机溶剂, N, N-二甲基甲酰胺, N-甲基吡咯烷酮, 二甲基亚砜, 电解 s 水 s 氢, black phosphorus, inert gas, boron nitride, carbon nitride, "2d", mxene?, platinum, transition metal, molybdenum disulfide, graphene+, alloy, nitrogen, two-dimensional, nano, two dimensional																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 102430413 A (南京师范大学) 2012年 5月 2日 (2012 - 05 - 02) 权利要求1-5, 说明书第3-6段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102000590 A (江苏大学) 2011年 4月 6日 (2011 - 04 - 06) 说明书第3-7段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102728389 A (武汉理工大学) 2012年 10月 17日 (2012 - 10 - 17) 说明书第5-12段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106475081 A (华为技术有限公司) 2017年 3月 8日 (2017 - 03 - 08) 说明书第2-19段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106582712 A (碳能科技北京有限公司) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 102430413 A (南京师范大学) 2012年 5月 2日 (2012 - 05 - 02) 权利要求1-5, 说明书第3-6段	1-10	X	CN 102000590 A (江苏大学) 2011年 4月 6日 (2011 - 04 - 06) 说明书第3-7段	1-10	X	CN 102728389 A (武汉理工大学) 2012年 10月 17日 (2012 - 10 - 17) 说明书第5-12段	1-10	X	CN 106475081 A (华为技术有限公司) 2017年 3月 8日 (2017 - 03 - 08) 说明书第2-19段	1-10	A	CN 106582712 A (碳能科技北京有限公司) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 102430413 A (南京师范大学) 2012年 5月 2日 (2012 - 05 - 02) 权利要求1-5, 说明书第3-6段	1-10																		
X	CN 102000590 A (江苏大学) 2011年 4月 6日 (2011 - 04 - 06) 说明书第3-7段	1-10																		
X	CN 102728389 A (武汉理工大学) 2012年 10月 17日 (2012 - 10 - 17) 说明书第5-12段	1-10																		
X	CN 106475081 A (华为技术有限公司) 2017年 3月 8日 (2017 - 03 - 08) 说明书第2-19段	1-10																		
A	CN 106582712 A (碳能科技北京有限公司) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-10																		
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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																
* 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																		
2021年 2月 19日		2021年 3月 3日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员																		
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		吴成 电话号码 86-(20)-28950636																		

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
A	KR 20130081130 A (PUSAN NAT UNIV IND COOP FOUND) 2013年 7月 16日 (2013 - 07 - 16) 全文	1-10
A	KR 20200001064 A (POSTECH RES & BUSINESS DEV FOUND) 2020年 1月 6日 (2020 - 01 - 06) 全文	1-10
A	CN 107055497 A (中国科学技术大学先进技术研究院) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 全文	1-10
A	CN 103007963 A (合肥工业大学) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03)	1-10
A	CN 109950564 A (中山大学) 2019年 6月 28日 (2019 - 06 - 28) 全文	1-10
A	US 2012202683 A1 (FORD GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 2012年 8月 9日 (2012 - 08 - 09) 全文	1-10
A	CN 107469845 A (深圳先进技术研究院) 2017年 12月 15日 (2017 - 12 - 15) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/129538

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)
CN	102430413	A	2012年 5月 2日	CN	102430413	B	2014年 12月 10日
CN	102000590	A	2011年 4月 6日	CN	102000590	B	2012年 11月 7日
CN	102728389	A	2012年 10月 17日	CN	102728389	B	2014年 8月 13日
CN	106475081	A	2017年 3月 8日	WO	2017028520	A1	2017年 2月 23日
CN	106582712	A	2017年 4月 26日	无			
KR	20130081130	A	2013年 7月 16日	KR	101340984	B1	2013年 12月 12日
KR	20200001064	A	2020年 1月 6日	无			
CN	107055497	A	2017年 8月 18日	CN	107055497	B	2019年 8月 23日
CN	103007963	A	2013年 4月 3日	CN	103007963	B	2014年 12月 3日
CN	109950564	A	2019年 6月 28日	无			
US	2012202683	A1	2012年 8月 9日	US	8796170	B2	2014年 8月 5日
CN	107469845	A	2017年 12月 15日	WO	2019024146	A1	2019年 2月 7日
				CN	107469845	B	2020年 7月 3日