

# (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  
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号  
**WO 2020/134740 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*C25B 11/06* (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)  
*B01J 23/652* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/119840
- (22) 国际申请日: 2019 年 11 月 21 日 (21.11.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201811581605.9 2018 年 12 月 24 日 (24.12.2018) CN
- (71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/  
CN]; 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道  
1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。
- (72) 发明人: 陆双龙(LU, Shuanglong); 中国江苏省无  
锡市滨湖区蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122  
(CN)。 杜明亮(DU, Mingliang); 中国江苏省无锡  
市滨湖区蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122  
(CN)。 朱罕(ZHU, Han); 中国江苏省无锡市滨

湖区蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。  
段芳(DUAN, Fang); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡  
湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 潘星  
星(PAN, Xingxing); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡  
湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 胡洪  
寅(HU, Hongyin); 中国江苏省无锡市滨湖区蠡湖  
大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代  
理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL  
PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省  
哈尔滨市松北区科技一街 99 号 18 栋 E 区 501  
张勇, Heilongjiang 150028 (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,

(54) Title: ELECTROLYSED WATER CATALYTIC MATERIAL OF PLATINUM-DOPED CARBIDE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料及其制备方法

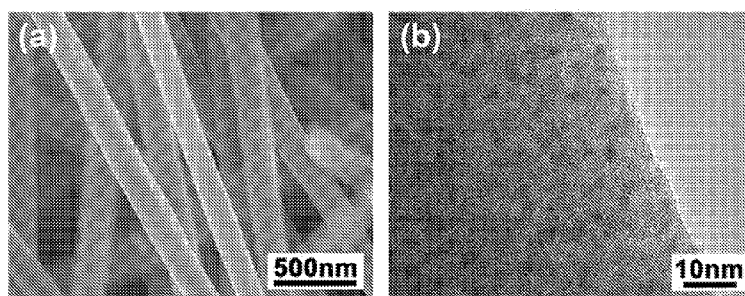


图 2

(57) Abstract: Disclosed is an electrolysed water catalytic material of platinum-doped carbide and a preparation method thereof. First, an electrostatic spinning method is used to prepare an ultrafine fiber membrane from a metal precursor, a carbide precursor, and an ultrafine fiber precursor. Next, a pre-oxidation or non pre-oxidation method and a high temperature carbonization method are employed to prepare the electrolysed water catalytic material of platinum-doped carbide. The electrolysed water catalytic material of platinum-doped carbide prepared therefrom has both the high conductivity of carbon fiber and the synergistic effect between carbide and metal, improving the catalytic activity and stability of hydrogen evolution, and is simple and safe by using electrostatic spinning in the preparation.

(57) 摘要: 一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料及其制备方法, 首先利用静电纺丝法将金属前驱体、碳化物前驱体和超细纤维前驱体制备得到超细纤维膜, 之后经过预氧化或非预氧化的方法和高温碳化的方式制备得到金属铂掺杂碳化物的电解水催化材料。制备得到的金属铂掺杂碳化物的电解水催化材料结合了碳纤维的高导电性和碳化物与金属之间的协同作用, 提高了其析氢催化活性以及稳定性; 采用静电纺丝进行制备, 既简单又安全。

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,  
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)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

## 一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料及其制备方法，属于电解水催化技术领域。

### 背景技术

在新能源发展中，氢气由于其具有零排放，来源丰富的特点而备受研究者喜爱。在众多产氢方法中，电解水制氢被认为是一种高效、便捷和最有前途的制备方法。在电解水制氢过程中，主要有两个基本的半反应：阴极析氢反应和阳极析氧反应。由于反应具有较大的动力学阻碍，所以这两个反应都需借助催化剂来完成。迄今为止，铂金属催化剂在电解水析氢方面的催化性能最优异，然而因其价格昂贵且在地球的储存量低，大大限制了它的应用。电解水制氢领域的研究者一直在找寻低成本、高性能、高稳定性的催化材料。

纳米碳纤维是由多层石墨片卷曲而成的纤维状纳米碳材料，因其具有高强度、高导电性以及较好的导热性而被应用于燃料电池电极、电容电极材料、重金属检测等领域；此外，纳米碳纤维还由于其制备简单、比表面积大、耐酸耐碱以及导电性好的优点，使得其被广泛应用于催化领域。

碳化物，尤其是金属碳化物具有较好的稳定性与较强的耐腐蚀性，但其催化活性较差，当在金属碳化物中引入其他的一些金属元素，如：Ni、Co 等元素，形成金属掺杂的碳化物，这时碳化物的催化性能大大提高，但是目前关于金属掺杂碳化物用于电解水催化的相关研究还相对较少。

目前金属掺杂碳化物的制备方法主要有：模板法、水热法、电沉积法等。这些制备方法相对来说较为繁琐，有些方法所需条件较为苛刻，所制备的金属掺杂碳化物存在分散不均匀，尺寸较大且不均一，协同催化效果不明显等问题。

需要寻找一种简单的、反应温度温和的制备金属掺杂碳化物的电解水催化材料的方法。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料及其制备方法，该方法工艺简单、成本较为低廉，制备的铂掺杂碳化物的催化剂中得铂掺杂碳化物得分散性好、颗粒尺寸小，制备得到催化剂得催化活性较高。

具体的，本发明提供的技术方案为：一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法，所述方法包括：

(1) 将超细纤维前驱体用溶剂配成质量浓度为 5~15% 的纺丝液, 将金属铂的前驱体和碳化物的前驱体溶解于纺丝液中, 两者质量比为 1:2~5, 然后采用静电纺丝法将纺丝液制备成超细纤维膜;

(2) 将超细纤维膜进行煅烧, 首先在 200~280℃ 下, 在空气中预氧化保温 1~3h, 或在惰性气体中无预氧化保温 1~3h, 保温结束后, 在惰性气氛下, 之后升温至 800~1200℃, 保温 3~6h, 最后在惰性气体保护下冷却至室温, 即得制备得到铂掺杂碳化物的电解水催化材料, 其中, 金属铂的负载量为 1~5wt%。

在本发明的一种实施方式中, 所述超细纤维前驱体为聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种。

在本发明的一种实施方式中, 所述金属铂的前驱体为氯铂酸、氯化铂、乙酰丙酮铂中的一种或几种。

在本发明的一种实施方式中, 所述碳化物的前驱体为磷钼酸、磷钨酸、偏钨酸铵、羰基钼中的一种。

在本发明的一种实施方式中, 所述溶剂为二甲基甲酰胺、乙醇或水中的任一种。

在本发明的一种实施方式中, 所述静电纺丝法的操作参数为: 纺丝电压为 4~20 kV, 纺丝针头到接收装置的距离为 5~20 cm, 溶液推速为 0.01~0.05mL/min。

在本发明的一种实施方式中, 所述煅烧为将超细纤维膜放置于刚玉舟中, 再放置在管式炉中部进行煅烧。

在本发明的一种实施方式中, 所述煅烧过程中的升温速率为 1~5℃/min。

本发明提供了上述制备方法制备得到的铂掺杂碳化物的电解水催化材料, 所述电解水催化剂材料由催化活性物和载体组成, 所述催化活性物为铂掺杂碳化物, 所述载体为超细碳纤维。

在本发明的一种实施方式中, 所述超细碳纤维的直径为 100~1000 nm。

在本发明的一种实施方式中, 所述铂掺杂碳化物的尺寸为 2~10 nm。

本发明还提供了上述铂掺杂碳化物的电解水催化材料在电解水领域的应用。

本发明与现有技术相比, 具有显著优点:

(1) 本发明采用静电纺丝法将超细纤维前驱体、金属盐和碳化物前驱体溶于溶剂中, 配成纺丝液, 随后利用静电纺丝法将纺丝液制备成超细纤维, 该方法简单, 易操作。

(2) 本发明所制备的铂掺杂碳化物的电解水催化材料, 其中金属 Pt 的质量比小于 5 wt%, Pt 掺杂碳化物粒子分散均匀, 尺寸均一, 为 2~10 nm; 本发明利用掺杂金属与碳化物粒子之

间的协同作用，能够显著提高催化剂的催化活性，在相同的测试条件下，Pt (1.7wt%) 掺杂碳化钼的电解水催化材料的催化性能(10 mA·cm<sup>-1</sup> 处的过电位为  $\eta_{10}=38$  mV)接近商业铂碳 (20wt%) 的催化性能(10 mA·cm<sup>-1</sup> 处的过电位为  $\eta_{10}=30$  mV)。

(3) 超细碳纤维可以有效保护掺杂金属以及碳化物免受电解液的侵蚀，赋予催化剂良好的稳定性与耐久性，在电解质溶液中，催化剂经过 5000 圈循环伏安测试后，其在 10 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下所对应的过电位只降低了 15 mV，仍能够保持较高的催化活性。

## 附图说明

图 1 电解水催化材料 Ar-Pt/MoC(2:1)-CNFs 和 Pt/MoC(2:1)-CNFs 在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的极化曲线(Ar 代表催化剂制备全程在氩气保护下；2:1 代表乙酰丙酮铂和磷钼酸的摩尔比)。

图 2 Pt/MoC(2:1)-CNFs 电解水催化材料的微观形貌，其中，(a)：场发扫描电镜照片；(b)：透射电镜照片。

图 3 Pt/MoC(2:1)-CNFs 电解水催化材料的 XRD 谱图。

图 4 实施例 2~4 制备得到的电解水催化材料的电催化活性，其中，(a)：电解水催化材料在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的极化曲线；(b)：电解水催化材料在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的 Tafel 斜率。

图 5 Pt/MoC(2:1)-CNFs 电解水催化材料的经过 5000 圈循环伏安测试后的极化曲线。

图 6 Pt/MoC(2:1)-NFs-4%电解水催化材料的场发扫描电镜照片。

图 7 电解水催化材料 Pt/MoC(0.08:1)-CNFs、Pt/MoC(2:1)-CNFs 和 Pt/MoC(3.8:1)-CNFs 在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的极化曲线。

## 具体实施方式

### 实施例 1

取 0.078g 乙酰丙酮铂、0.1857g 磷钼酸和 1g 聚丙烯腈加入到 6.8g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 12.8%)，然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝，控制纺丝电压为 12kV，接收装置到纺丝针头的距离为 12cm(即接收距离为 12cm)，溶液流速为 0.01mL/min，即得到超细纤维膜；

将一定量的超细纤维膜加入到刚玉舟中，并将刚玉舟置于管式炉中间部位；打开氩气通气 30min，随后运行程序，从室温升至 200℃，需要 4h，并在 200℃下保温 1h；然后以 5℃/min 升温速率升温至 1000℃，维持 3h，反应一直维持在氩气惰性气体中，最后在氩气保护下冷却至室温，得到金属掺杂在碳化物粒子中的电解水催化材料，命名为 Ar-Pt/MoC(2:1)-CNFs。

将其直接作为电极，在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性，所得数据如图 1 所示，图 1 中实心小正方形所表示的曲线为实施例 1 制备得到的 Ar-Pt/MoC(2:1)-CNFs 杂化材料在

0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的极化曲线，以  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度为基准，对比材料所对应的过电位来判定材料的催化析氢性能，过电位即为横坐标对应数值。通过极化曲线图，可得催化剂性能为  $\eta_{10}=59\text{mV}$ 。

## 实施例 2

取 0.078g 乙酰丙酮铂、0.1857g 磷钼酸和 1g 聚丙烯腈加入到 6.8g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 12.8%)，然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝，控制纺丝电压为 12kV，接收装置到纺丝针头的距离为 12cm(即接收距离为 12cm)，溶液流速为 0.01mL/min，即得到超细纤维膜。

将一定量的超细纤维膜加入到刚玉舟中，并将刚玉舟置于管式炉中间部位；在空气条件下，从室温升至  $200^\circ\text{C}$ ，需要 4h，并在  $200^\circ\text{C}$  下保温 1h；然后以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速率升温至  $1000^\circ\text{C}$ ，维持 3h，与此同时通氩气惰性气体，最后在氩气保护下冷却至室温，得到金属掺杂在碳化物粒子中的电解水催化材料，命名为 Pt/MoC(2:1)-CNFs。

将其直接作为电极，在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性，所得数据如图 1 所示，图 1 为实施例 1 制备得到的 Ar-Pt/MoC(2:1)-CNFs 和实施例 2 制备得到的 Pt/MoC(2:1)-CNFs 两种杂化材料在 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的极化曲线，以  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度为基准，对比材料所对应的过电位来判定材料的催化析氢性能，过电位（即为横坐标对应数值）越接近 0，说明催化性能越好，通过对比发现，预氧化后的材料，催化性能更好，由此，烧制条件优选预氧化。

图 2 为 Pt/MoC(2:1)-CNFs 杂化材料的微观形貌，其中，(a)为场发射扫描电镜照片，可见本发明制备得到的 Pt/MoC(2:1)-CNFs 杂化材料的纤维直径大概在 250nm，纤维表面较为光滑，无大粒子，(b)为透射电镜照片，可见，Pt/MoC(2:1)-CNFs 杂化材料的粒子均匀分散在碳纤维上，粒子尺寸在 2~3nm，粒径分布很窄，尺寸非常均一，优于其他方法制备得到的铂掺杂碳化物 (>5 nm，均一性较差)。

图 3 为 Pt/MoC(2:1)-CNFs 杂化材料的 XRD 谱图，谱图证明了在 Pt/MoC(2:1)-CNFs 杂化材料中 MoC 的存在，而图谱中没有出现金属铂的峰，这说明了铂粒子特别小，掺杂在 MoC 和碳纤维中，因而显现不出来。

将 Pt/MoC(2:1)-CNFs (Pt 含量为 1.7wt%) 直接作为电极，在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性，所得数据如图 4，在  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下，其过电位值为 38 mV，相同条件下，商业 Pt/C 电极 (Pt 含量为 20wt%) 在  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下，其过电位值为 30 mV，可见，本发明制备得到得电催化材料能够在少量 Pt 含量的情况下，达到商业 Pt/C 电极几乎一致的催化析氢活性。

将 Pt/MoC(2:1)-CNFs 直接作为电极, 在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢稳定性, 所得数据如图 5, 可见, 经过 5000 圈 CV 测试后, 在  $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下, 其过电位值仅降低 15mV, 可见, 本发明制备得到电催化材料具有优良的稳定性, 是一种有望替代商业 Pt/C 电极的材料。

### 对比例 1

取 0.1857g 磷钼酸和 1g 聚丙烯腈加入到 6.8g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 12.8%), 然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝, 控制纺丝电压为 12kV, 接收装置到纺丝针头的距离为 12cm (即接收距离为 12cm), 溶液流速为 0.01mL/min, 即得到超细纤维膜。

将一定量的超细纤维膜加入到刚玉舟中, 并将刚玉舟置于管式炉中间部位; 在空气条件下, 从室温升至 200℃, 需要 4h, 并在 200℃下保温 1h; 然后以 5℃/min 升温速率升温至 1000℃, 维持 3h, 与此同时通氩气惰性气体, 最后在氩气保护下冷却至室温, 得到金属掺杂在超细碳纤维中的电解水催化材料, 命名为 MoC-CNFs。

将其直接作为电极, 在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性, 所得数据如图 4, 可见, 未掺杂金属铂的碳化物电催化材料的析氢活性大大降低。

### 对比例 2

取 0.078g 乙酰丙酮铂和 1g 聚丙烯腈加入到 6.8g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 12.8%), 然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝, 控制纺丝电压为 12kV, 接收装置到纺丝针头的距离为 12cm(即接收距离为 12cm), 溶液流速为 0.01mL/min, 即得到超细纤维膜。

将一定量的超细纤维膜加入到刚玉舟中, 并将刚玉舟置于管式炉中间部位; 在空气条件下, 从室温升至 200℃, 需要 4h, 并在 200℃下保温 1h; 然后以 5℃/min 升温速率升温至 1000℃, 维持 3h, 与此同时通氩气惰性气体, 最后在氩气保护下冷却至室温, 得到金属掺杂在超细碳纤维中的电解水催化材料, 命名为 Pt-CNFs。

将其直接作为电极, 在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性, 所得数据如图 4, 可见单独使用金属 Pt 负载在碳纤维上, 制备得到的电催化材料的析氢活性较差, 综合比较实施例 1~2 和对比例 1~2, 可见, 本发明制备得到电催化材料具有较强的析氢活性, (b) 为商业化 Pt/C (20 wt%)、Pt/MoC(2:1)-CNFs、MoC-CNFs 和 Pt-CNFs 四种材料在 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的 Tafel 斜率, 这个图从动力学方面比较了电解水的催化性能, 即斜率值越低, 越有利于催化性能的提高。可见, 实施例 2 方法制备得到的 Pt/MoC(2:1)-CNFs 电解水催化材料的催化性能优异。

### 实施例 3

取 0.078g 乙酰丙酮铂、0.1857g 磷钼酸和 1g 聚丙烯腈加入到 6.8g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 12.8%), 然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝, 控制纺丝电压为 16kV, 接收装置到纺丝针头的距离为 12cm(即接收距离为 12cm), 溶液流速为 0.01mL/min, 即得到超细纤维膜。

将一定量的超细纤维膜加入到刚玉舟中, 并将刚玉舟置于管式炉中间部位; 在空气条件下, 从室温升至 200℃, 需要 4h, 并在 200℃下保温 1h; 然后以 5℃/min 升温速率升温至 1000℃, 维持 3h, 与此同时通氩气惰性气体, 最后在氩气保护下冷却至室温, 得到金属掺杂在碳化物粒子中的电解水催化材料。

将其直接作为电极, 在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性。结果发现, 所得催化剂性能( $\eta_{10}=90\text{mV}$ )与实施例 2 中催化剂( $\eta_{10}=38\text{mV}$ )相比, 过电位增大。所以, 纺丝电压优选为 12kV。

#### 实施例 4

取 0.078g 乙酰丙酮铂、0.1857g 磷钼酸和 1g 聚丙烯腈加入到 6.8g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 12.8%), 然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝, 控制纺丝电压为 12kV, 接收装置到纺丝针头的距离为 12cm(即接收距离为 12cm), 溶液流速为 0.01mL/min, 即得到超细纤维膜。

将一定量的超细纤维膜加入到刚玉舟中, 并将刚玉舟置于管式炉中间部位; 在空气条件下, 从室温升至 200℃, 需要 4h, 并在 200℃下保温 1h; 然后以 5℃/min 升温速率升温至 1100℃, 维持 3h, 与此同时通氩气惰性气体, 最后在氩气保护下冷却至室温, 得到金属掺杂在碳化物粒子中的电解水催化材料。将其直接作为电极, 在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性。结果发现, 所得催化剂( $\eta_{10}=52\text{mV}$ )与实施例 2 中催化剂( $\eta_{10}=38\text{mV}$ )相比, 过电位有所增大。

将同样纺丝条件下所得的超细纤维膜加入到刚玉舟中, 并将刚玉舟置于管式炉中间部位; 在空气条件下, 从室温升至 200℃, 需要 4h, 并在 200℃下保温 1h; 然后以 5℃/min 升温速率升温至 900℃, 维持 3h, 与此同时通氩气惰性气体, 最后在氩气保护下冷却至室温, 得到金属掺杂在碳化物粒子中的电解水催化材料。将其直接作为电极, 在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性。结果发现, 所得催化剂性能( $\eta_{10}=73\text{mV}$ )与实施例 2 中催化剂( $\eta_{10}=38\text{mV}$ )相比, 过电位有所增大。因而优选出催化剂最佳烧制温度为 1000℃。

#### 实施例 5

取 0.078g 乙酰丙酮铂、0.0931g 磷钼酸和 1g 聚丙烯腈加入到 6.8g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 12.8%), 然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝, 控制纺丝电压为

12kV, 接收装置到纺丝针头的距离为 12cm(即接收距离为 12cm), 溶液流速为 0.01mL/min, 即得到超细纤维膜。

将一定量的超细纤维膜加入到刚玉舟中, 并将刚玉舟置于管式炉中间部位; 在空气条件下, 从室温升至 200℃, 需要 4h, 并在 200℃下保温 1h; 然后以 5℃/min 升温速率升温至 1000℃, 维持 3h, 与此同时通氩气惰性气体, 最后在氩气保护下冷却至室温, 得到金属掺杂在碳化物粒子中的电解水催化材料。将其直接作为电极, 在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性。结果发现, 所得催化剂性能( $\eta_{10}=104\text{mV}$ )与实施例 2 中催化剂( $\eta_{10}=38\text{mV}$ )相比, 过电位有所增大。仅改变磷钼酸的加入量(0.2275g), 其它条件保持不变, 所得催化剂的性能( $\eta_{10}=60\text{mV}$ )与实施例 2 中催化剂( $\eta_{10}=38\text{mV}$ )相比, 过电位有所增大。因而, 优选出乙酰丙酮铂与磷钼酸的质量比为 1: 2.38。

### 实施例 6

取 0.078g 氯铂酸、0.1857g 磷钼酸和 1g 聚乙烯醇加入到 9mL 水溶液中, 然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝, 控制纺丝电压为 20 kV, 接收装置到纺丝针头的距离为 20 cm(即接收距离为 20 cm), 溶液流速为 0.04mL/min, 即得到超细纤维膜。

将一定量的超细纤维膜加入到刚玉舟中, 并将刚玉舟置于管式炉中间部位; 在空气条件下, 从室温升至 260℃, 需要 1 h, 并在 260℃下保温 3h; 然后以 5℃/min 升温速率升温至 1000℃, 维持 5h, 与此同时通氩气惰性气体, 最后在氩气保护下冷却至室温, 得到金属掺杂在碳化物粒子中的电解水催化材料。

将其直接作为电极, 在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性, 所得催化剂性能( $\eta_{10}=46\text{mV}$ )与实施例 2 中催化剂( $\eta_{10}=38\text{mV}$ )相比, 过电位有所增大。所以, 纤维前驱体优选为聚丙烯腈。

### 对比例 3

取 0.078g 乙酰丙酮铂、0.1857g 磷钼酸和 1g 聚丙烯腈加入到 24g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 4%), 然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝, 控制纺丝电压为 12kV, 接收装置到纺丝针头的距离为 12cm(即接收距离为 12cm), 溶液流速为 0.01mL/min, 所得材料命名为 Pt/MoC(2:1)-NFs-4%(NF 表示没有经过碳化过程的原始纤维)。在纺丝过程中, 滴液现象严重, 得到的催化材料纤维形貌差, 如图 6 所示。

取 0.078g 乙酰丙酮铂、0.1857g 磷钼酸和 1g 聚丙烯腈加入到 5.25g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 16%), 然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝, 控制纺丝电压为 12kV, 接收装置到纺丝针头的距离为 12cm(即接收距离为 12cm), 溶液流速为 0.01mL/min,

在纺丝过程中，由于纺丝液浓度大，纺丝针头易堵，难得到纤维。

可见，纺丝前驱体的质量浓度太低或者太高都影响能否纺出高品质的纤维。

#### 对比例 4

取 0.0312g 乙酰丙酮铂、0.1857g 磷钼酸和 1g 聚丙烯腈加入到 6.8g 二甲基甲酰胺溶液中(其中聚丙烯腈的质量浓度为 12.8%)，然后采用静电纺丝法对该溶液进行纺丝，控制纺丝电压为 12kV，接收装置到纺丝针头的距离为 12cm(即接收距离为 12cm)，溶液流速为 0.01mL/min，即得到超细纤维膜。

将一定量的超细纤维膜加入到刚玉舟中，并将刚玉舟置于管式炉中间部位；在空气条件下，从室温升至 200℃，需要 4h，并在 200℃下保温 1h；然后以 5℃/min 升温速率升温至 1000℃，维持 3h，与此同时通氩气惰性气体，最后在氩气保护下冷却至室温，得到金属掺杂在碳化物粒子中的电解水催化材料，命名为 Pt/MoC(0.08:1)-CNFs。

将其直接作为电极，在 0.5M 硫酸溶液中测试其电催化析氢活性，所得数据如图 7 所示。结果发现，所得催化剂性能( $\eta_{10}=153\text{mV}$ )与实施例 2 中催化剂( $\eta_{10}=38\text{mV}$ )相比，过电位有所增大。仅改变乙酰丙酮铂的加入量(0.1482g)，其它条件保持不变，所得催化材料命名为 Pt/MoC(3.8:1)-CNFs，催化剂的性能(Pt 含量为 3.32 wt%， $\eta_{10}=50\text{mV}$ )，与实施例 2 中催化剂(Pt 含量为 1.5 wt%， $\eta_{10}=38\text{mV}$ )相比，过电位有所增大。以 38mV 过电位为衡量标准，进行质量比活性计算，计算结果表明，实施例 2 中的催化剂质量比活性( $3.49 \text{ A mg}^{-1}$ )远大于 Pt/MoC(3.8:1)-CNFs( $0.32 \text{ A mg}^{-1}$ )。因而，优选出最优的乙酰丙酮铂用量为 0.078g。

其中，质量比活性的计算过程为：在 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中测得极化曲线，选取一定过电位，依据极化曲线得到各种材料所对应的电流密度  $J$  (单位为  $\text{mA cm}^{-2}$ )，然后计算出电流  $J_K=J*S/1000$  ( $S$  为所用电极的表面积， $J_K$  单位为 A)，再除以负载在电极上 Pt 的含量  $m$  ( $m=\text{滴加催化剂质量}*\text{Pt wt\%}$ ，单位为 mg，其中，Pt wt% 为各催化剂中的 Pt 含量，用 ICP 标定)。依据以上数据，计算得质量活性= $J_K/m$  (A/mg)。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

## 权 利 要 求 书

1. 一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法，其特征在于，所述方法包括：

(1) 将超细纤维前驱体用溶剂配成质量浓度为 5~15% 的纺丝液，将金属铂的前驱体和碳化物的前驱体溶解于纺丝液中，两者质量比为 1:2~5，然后采用静电纺丝法将纺丝液制备成超细纤维膜；

(2) 将超细纤维膜进行煅烧：首先在 200~280℃ 下，在空气中预氧化保温 1~3 h 或在惰性气体中无预氧化保温 1~3 h，保温结束后，在惰性气氛下升温至 800~1200℃，保温 3~6 h，最后在惰性气体保护下冷却至室温，即得制备得到铂掺杂碳化物的电解水催化材料，其中，金属铂的负载量为 1wt%~5wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法，其特征在于，所述超细纤维前驱体为聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法，其特征在于，所述金属铂的前驱体为氯铂酸、氯化铂、乙酰丙酮铂中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法，其特征在于，所述碳化物的前驱体为磷钼酸、磷钨酸、偏钨酸铵、羰基钼中的任一种或几种。

5. 根据权利要求 1~4 任一所述的一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法，其特征在于，所述静电纺丝法的操作参数为：纺丝电压为 4~20 kV，纺丝针头到接收装置的距离为 5~20 cm，溶液推速为 0.01~0.05 mL/min。

6. 根据权利要求 1~4 任一所述的一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法，其特征在于，所述预氧化或者无预氧化过程的升温的速率为 1~5℃/min。

7. 根据权利要求 5 所述的一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法，其特征在于，所述预氧化或者无预氧化过程的升温的速率为 1~5℃/min。

8. 权利要求 1~4 任一所述的一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法制备得到的铂掺杂碳化物的电解水催化材料。

9. 权利要求 5 所述的一种铂掺杂碳化物的电解水催化材料的制备方法制备得到的铂掺杂碳化物的电解水催化材料。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的铂掺杂碳化物的电解水催化材料，其特征在于，所述电解水催化材料包括超细碳纤维和铂掺杂碳化物，其中所述超细碳纤维的直径为 100~1000 nm，所述铂掺杂碳化物的尺寸为 2~10 nm。

11. 包含权利要求 8 或 9 所述的铂掺杂碳化物的电解水催化材料的电解水装置或者电极。

12. 包含权利要求 10 所述的铂掺杂碳化物的电解水催化材料的电解水装置或者电极。

13. 权利要求 8 或 9 所述的铂掺杂碳化物的电解水催化材料在电解水领域的应用。

14. 权利要求 10 所述的铂掺杂碳化物的电解水催化材料在电解水领域的应用。

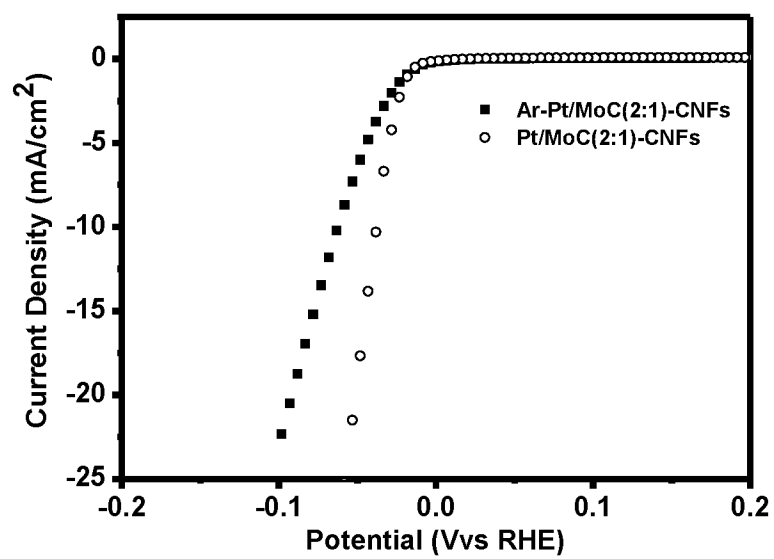


图 1

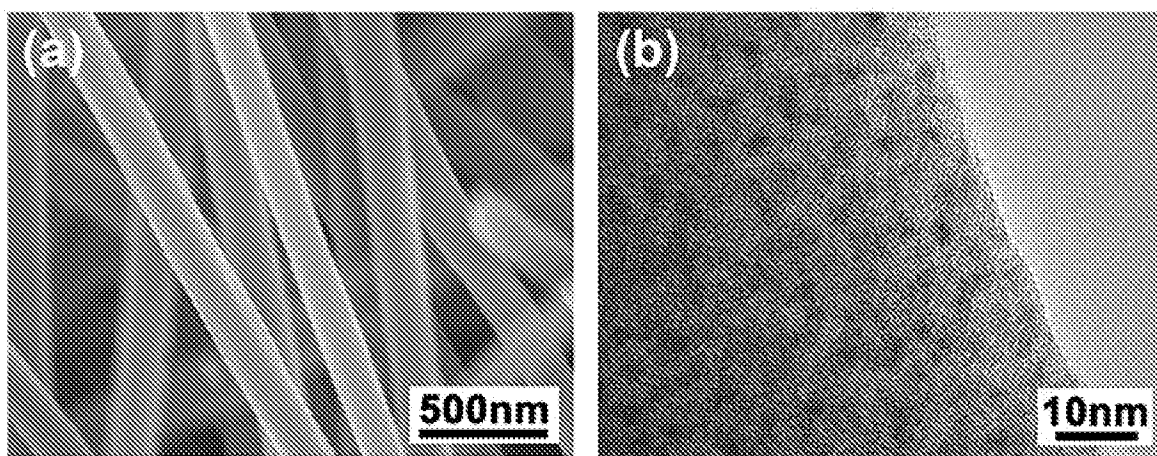


图 2

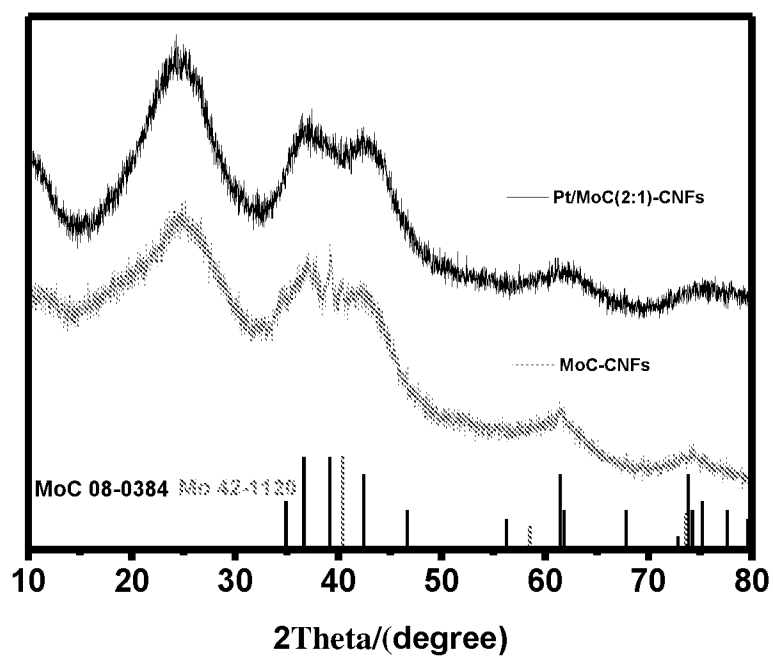


图 3

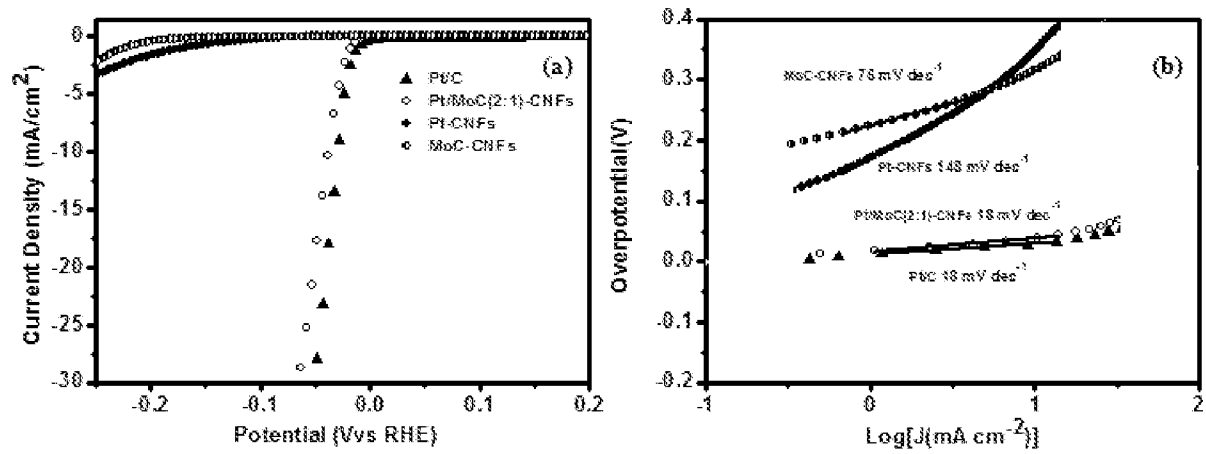


图 4

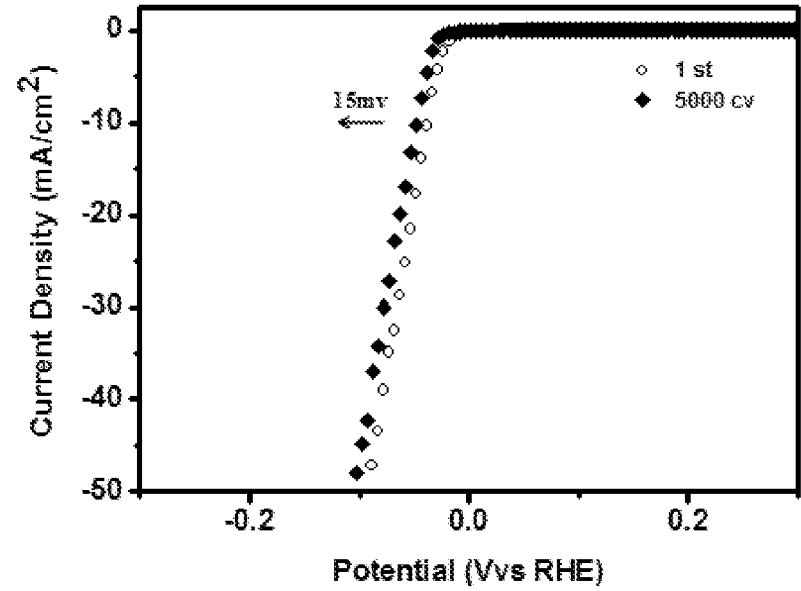


图 5

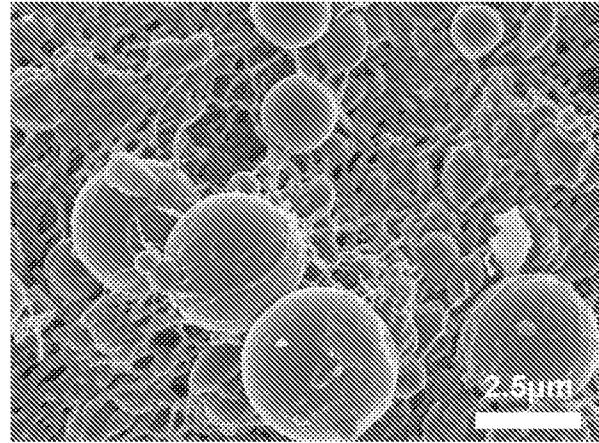


图 6

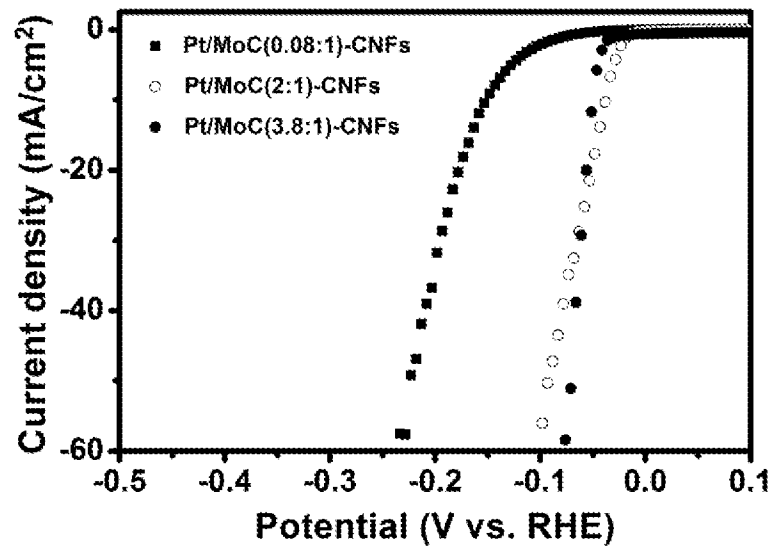


图 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/119840

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C25B 11/06(2006.01)i; B01J 23/652(2006.01)i; C25B 1/04(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)

C25B11/-; B01J23/-; C25B1/-

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, DWPI, SIPOABS, 中国期刊全文数据库, CJFD: 江南大学, 陆双龙, 杜明亮, 朱罕, 段芳, 潘星星, 胡洪寅, 电解水, 电催化, 电极, 制氢, 析氢, 析氧, 纤维, 电纺, 静电纺丝, 前驱体, 热处理, 煅烧, 焙烧, 炭化, 碳化物, 炭化物, 碳化钨, WC, TMC, MoC, 碳化钨, 碳化钼, 磷钼酸, 磷钨酸, 偏钨酸铵, 羰基钼, 铂, Pt, 氯铂酸, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, PtCl, 氯化铂, 乙酰丙酮铂, hydrogen evolution, electro 1w cataly+, electrochemi+, electrolyz+ 2d water, electrode, fiber, fibre, nanofiber, nanofibre, spin+, calcin+, bak+, heat+, combust+, furnace, carbide?, tungsten, molybdenum, platinum

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | CN 108823600 A (JILIN UNIVERSITY) 16 November 2018 (2018-11-16)<br>description, paragraphs 4-10                                       | 1-14                  |
| Y         | CN 1994560 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 11 July 2007 (2007-07-11)<br>description, page 2, paragraph 2 to page 5, paragraph 3 | 1-14                  |
| Y         | CN 104404652 A (JILIN UNIVERSITY) 11 March 2015 (2015-03-11)<br>description, paragraphs 4-18                                          | 1-14                  |
| Y         | CN 103357408 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 23 October 2013 (2013-10-23)<br>description, paragraphs 6-37                | 1-14                  |
| A         | CN 102513139 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 27 June 2012 (2012-06-27)<br>description, paragraphs 5-23                          | 1-14                  |
| A         | CN 106654301 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 10 May 2017 (2017-05-10)<br>description, paragraphs 4-12                                          | 1-14                  |



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

09 January 2020

Date of mailing of the international search report

12 February 2020

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/CN2019/119840****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | CN 102094260 A (LANZHOU INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 15 June 2011 (2011-06-15)<br>description, paragraphs 4-17 | 1-14                  |
| A         | US 2007018342 A1 (MICRON TECHNOLOGY INC.) 25 January 2007 (2007-01-25)<br>description, paragraphs 14-31                                       | 1-14                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2019/119840**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |            |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 108823600  | A  | 16 November 2018                     | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 1994560    | A  | 11 July 2007                         | CN                      | 100563823  | C  | 02 December 2009                     |
| CN                                        | 104404652  | A  | 11 March 2015                        | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 103357408  | A  | 23 October 2013                      | CN                      | 103357408  | B  | 17 June 2015                         |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2015018199 | A1 | 15 January 2015                      |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2013143326 | A1 | 03 October 2013                      |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 8969235    | B2 | 03 March 2015                        |
| CN                                        | 102513139  | A  | 27 June 2012                         | CN                      | 102513139  | B  | 02 July 2014                         |
| CN                                        | 106654301  | A  | 10 May 2017                          | None                    |            |    |                                      |
| CN                                        | 102094260  | A  | 15 June 2011                         | None                    |            |    |                                      |
| US                                        | 2007018342 | A1 | 25 January 2007                      | US                      | 7927948    | B2 | 19 April 2011                        |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/119840

## A. 主题的分类

C25B 11/06(2006.01)i; B01J 23/652(2006.01)i; C25B 1/04(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)

C25B11/-; B01J23/-; C25B1/-

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, DWPI, SIPOABS, 中国期刊全文数据库:江南大学, 陆双龙, 杜明亮, 朱罕, 段芳, 潘星星, 胡洪寅, 电解水, 电催化, 电极, 制氢, 析氢, 析氧, 纤维, 电纺, 静电纺丝, 前驱体, 热处理, 煅烧, 焙烧, 炭化, 碳化物, 炭化物, 碳化钨, WC, TMC, MoC, 碳化钨, 碳化钼, 磷钼酸, 磷钨酸, 偏钨酸铵, 羰基钼, 铂, Pt, 氯铂酸, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, PtCl, 氯化铂, 乙酰丙酮铂, hydrogen evolution, electro lw cataly+, electrochemi+, electro-lyz+ 2d water, electrode, fiber, fibre, nanofiber, nanofibre, spin+, calcin+, bak+, heat+, comburst+, furnace, carbide?, tungsten, molybdenum, platinum

## 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 |
|------|-------------------------------------------------------------------------|---------|
| Y    | CN 108823600 A (吉林大学) 2018年 11月 16日 (2018 - 11 - 16)<br>说明书第4-10段       | 1-14    |
| Y    | CN 1994560 A (浙江工业大学) 2007年 7月 11日 (2007 - 07 - 11)<br>说明书第2页第2段-第5页第3段 | 1-14    |
| Y    | CN 104404652 A (吉林大学) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11)<br>说明书第4-18段        | 1-14    |
| Y    | CN 103357408 A (浙江工业大学 等) 2013年 10月 23日 (2013 - 10 - 23)<br>说明书第6-37段   | 1-14    |
| A    | CN 102513139 A (浙江工业大学) 2012年 6月 27日 (2012 - 06 - 27)<br>说明书第5-23段      | 1-14    |
| A    | CN 106654301 A (苏州大学) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10)<br>说明书第4-12段        | 1-14    |

☒ 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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 1月 9日

国际检索报告邮寄日期

2020年 2月 12日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

授权官员

李文娟

电话号码 (86-10)53962727

| 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       | CN 102094260 A (中国科学院兰州化学物理研究所) 2011年 6月 15日 (2011 - 06 - 15)<br>说明书第4-17段            | 1-14    |
| A       | US 2007018342 A1 (MICRON TECHNOLOGY INC.) 2007年 1月 25日 (2007 - 01 - 25)<br>说明书第14-31段 | 1-14    |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/119840

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利          | 公布日<br>(年/月/日)  |
|-------------|------------|----|----------------|---------------|-----------------|
| CN          | 108823600  | A  | 2018年 11月 16日  | 无             |                 |
| CN          | 1994560    | A  | 2007年 7月 11日   | CN 100563823  | C 2009年 12月 2日  |
| CN          | 104404652  | A  | 2015年 3月 11日   | 无             |                 |
| CN          | 103357408  | A  | 2013年 10月 23日  | CN 103357408  | B 2015年 6月 17日  |
|             |            |    |                | US 2015018199 | A1 2015年 1月 15日 |
|             |            |    |                | WO 2013143326 | A1 2013年 10月 3日 |
|             |            |    |                | US 8969235    | B2 2015年 3月 3日  |
| CN          | 102513139  | A  | 2012年 6月 27日   | CN 102513139  | B 2014年 7月 2日   |
| CN          | 106654301  | A  | 2017年 5月 10日   | 无             |                 |
| CN          | 102094260  | A  | 2011年 6月 15日   | 无             |                 |
| US          | 2007018342 | A1 | 2007年 1月 25日   | US 7927948    | B2 2011年 4月 19日 |