

(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 12 月 5 日 (05.12.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/227340 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 35/08 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2018/089028

(22) 国际申请日:

2018 年 5 月 30 日 (30.05.2018)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(71) 申请人: 南方科技大学(SOUTHERN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1088 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 谷猛(GU, Meng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1088 号, Guangdong 518055 (CN)。 蔡超(CAI, Chao); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1088 号, Guangdong 518055 (CN)。 韩韶波(HAN, Shaobo); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1088 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳中一专利商标事务所(SHENZHEN

ZHONGYI PATENT AND TRADEMARK OFFICE); 中国广东省深圳市福田区深南中路 1014 号老特区报社四楼 (5 号信箱), Guangdong 518028 (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, 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,

(54) Title: NANO ELECTROCATALYST OF GOLD-NICKEL-SULFIDE CORE-SHELL STRUCTURE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 金硫化镍核壳结构纳米电催化剂及其制备方法

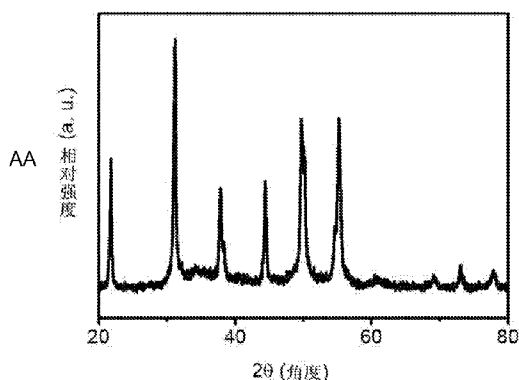


图 1

(57) Abstract: A method for preparing an electrocatalyst, comprising the following steps: providing a gold source, dissolving said gold source in a ligand solution, and carrying out a mixing treatment to form a precursor solution of gold and the ligand; carrying out a first heating reaction on the precursor solution under an inert atmosphere; after a reaction system subjected to the first heating reaction is subject to a cooling treatment, adding a nickel salt, and mixing to obtain a first mixed solution; carrying out a second heating reaction on the first mixed solution under the inert atmosphere; after the reaction system subjected to the second heating reaction is subject to a cooling treatment, adding a sulfur source, and mixing to obtain a second mixed solution; carrying out a third heating reaction on the second mixed solution under the inert atmosphere, and performing an extraction and purification treatment to obtain a nano electrocatalyst of a gold-nickel-sulfide core-shell structure.

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：一种电催化剂的制备方法，包括以下步骤：提供金源，将所述金源溶于配体溶液中，混合处理形成金与配体的前驱体溶液；在惰性气氛下，将所述前驱体溶液进行第一加热反应；将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液；在惰性气氛下，将所述第一混合溶液进行第二加热反应；将经所述第二加热反应后的反应体系降温处理后，加入硫源，混合后得到第二混合溶液；在惰性气氛下，将所述第二混合溶液进行第三加热反应，经提取纯化处理，得到金硫化镍核壳结构纳米电催化剂。

金硫化镍核壳结构纳米电催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机材料技术领域，尤其涉及一种金硫化镍核壳结构纳米电催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 电催化氧化技术以电作为能量来源，在催化剂作用下促进水分解制备氢气（或者促进水分解氧析出半反应速率，以提高制氢效率），所以，高效催化剂的制备在利用剩余电量方面是极为重要的。

[0003] 过渡族金属硫族化合物是一类重要的多功能材料，在储存器件、催化剂等方向中有着非常广阔的应用前景，因此受到广大科研人员的关注。然而，纯相的过渡族金属硫族化合物，其性质趋向于单一化，如用作电催化剂时单位活性质量较低，不能满足更加广阔的需求。因此，研发单位活性质量高的电催化剂显得尤为重要。

发明概述

技术问题

[0004] 本发明实施例提供了一种金硫化镍核壳结构纳米电催化剂及其制备方法，以解决纯相过渡族金属硫族化合物性质趋向于单一化，作为电催化剂使用时单位活性质量较低，使用受限的问题。

问题的解决方案

技术解决方案

[0005] 本发明实施例是这样实现的，第一方面，提供了一种电催化剂，所述电催化剂为金硫化镍核壳结构纳米电催化剂，所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂包括内核和包覆在所述内核表面的壳层，其中，所述内核为金核，所述外壳为硫化镍，且所述金核由纳米金颗粒组成。

[0006] 第二方面，提供了一种电催化剂的制备方法，所述电催化剂为金硫化镍核壳结构纳米电催化剂，所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂包括内核和包覆在所述

内核表面的亮层，其中，所述内核为金核，所述外壳为硫化镍；所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂的制备方法，包括以下步骤：

- [0007] 提供金源，将所述金源溶于配体溶液中，混合处理形成金与配体的前驱体溶液；在惰性气氛下，将所述前驱体溶液进行第一加热反应；
- [0008] 将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120°C后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液；在惰性气氛下，将所述第一混合溶液进行第二加热反应；
- [0009] 将经所述第二加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120°C后，加入硫源，混合后得到第二混合溶液；在惰性气氛下，将所述第二混合溶液进行第三加热反应，经提取纯化处理，得到金硫化镍核壳结构纳米电催化剂。

发明的有益效果

有益效果

- [0010] 本发明提供的电催化剂，以硫化镍作为外壳。不同于传统过渡族金属硫化物，硫化镍是一种传统带金属，因此，硫化镍相对于其他大部分硫化物而言电阻非常小，且其有一定的水电解催化能力。在此基础上，以所述纳米金颗粒组成的金核作为内核。本发明金硫化镍核壳结构纳米电催化剂，不同于体相金，金核中的纳米金颗粒在电催化过程中形成 Au^+ ，与硫化镍纳米颗粒协同，加速催化过程中电子流速。而核壳结构，在保持纳米金颗粒（Au）与硫化镍纳米颗粒（Ni-S）协同作用的同时，能够提高Ni-S有效催化面积，提供Ni原子利用率。由此形成的金硫化镍核壳结构纳米颗粒，可以作为电催化剂，且作为电催化剂使用时，具有很高的单位活性质量，且具有适应性广的优点。
- [0011] 本发明提供的电催化剂的制备方法，金源与配体溶液混合后反应制备前驱体，将前驱体加热反应后，依次加入镍盐、硫源反应，制备内核为金、外壳为硫化镍的纳米电催化剂。该方法操作简单，条件温和易控，且制备得到的金硫化镍核壳结构纳米颗粒，用作电催化剂使用时，具有很高的单位活性质量。

对附图的简要说明

附图说明

- [0012] 图1是本发明实施例1提供的金硫化镍核壳结构纳米颗粒的X射线衍射图；

[0013] 图2是本发明实施例1提供的金硫化镍核壳结构纳米颗粒的电子显微镜扫描透射图；

[0014] 图3是本发明实施例1提供的金硫化镍核壳结构纳米颗粒的电化学测试图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0015] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0016] 在本发明的描述中，需要理解的是，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中，“多个”的含义是两个或两个以上，除非另有明确具体的限定。

[0017] 本发明实施例一方面提供了一种电催化剂，所述电催化剂为金硫化镍核壳结构纳米电催化剂，所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂包括内核和包覆在所述内核表面的壳层，其中，所述内核为金核，所述外壳为硫化镍，且所述金核由纳米金颗粒组成。

[0018] 本发明实施例提供的电催化剂，以具有电催化活性的硫化镍作为外壳（实际发挥催化性能的物质设置为壳层参与反应）。不同于传统过渡族金属硫化物，硫化镍是一种传统带金属，因此，硫化镍相对于其他大部分硫化物而言电阻非常小，且其有一定的水电解催化能力。在此基础上，以所述纳米金颗粒组成的金核作为内核，来促进硫化镍的催化活性。本发明实施例金硫化镍核壳结构纳米电催化剂，不同于体相金，金核中的纳米金颗粒在电催化过程中形成 Au^+ ，与硫化镍纳米颗粒协同，加速催化过程中电子流速。而核壳结构，在保持纳米金颗粒（Au）与硫化镍纳米颗粒（Ni-S）协同作用的同时，能够提高Ni-S有效催化面积，提供Ni原子利用率。由此形成的金硫化镍核壳结构纳米颗粒，可以作为电催化剂，且作为电催化剂使用时，具有很高的单位活性质量，且具有适应性广的优点。

[0019] 具体的，所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂的整体尺寸即粒径范围为18-32nm。进一步的，本发明实施例中，所述纳米金颗粒的粒径尺寸为6-10nm，所述壳层的厚度为0.2-8nm（壳层以外的粒径大小为金核的粒径范围），所述壳层的厚度更优选为2-8nm。本发明实施例中，由于Au在金硫化镍核壳结构纳米电催化剂中发挥协同作用，其本身并不直接地参与催化反应，因此，Au: Ni摩尔比例越小，单位水分解需要用到的镍原子越少（比如1 ummol水分解），即Ni原子利用率越高。于电催化剂本身而言，过薄的外壳厚度，会导致催化剂过早失活（电催化过程中电氧化刻蚀Ni原子），所以，形成一定厚度的硫化镍外壳对保持电催化剂的催化效率和稳定性非常重要。

[0020] 本发明实施例提供的所述电催化剂，可以通过下述方法制备获得。

[0021] 相应的，本发明实施例提供了一种电催化剂的制备方法，所述电催化剂为金硫化镍核壳结构纳米电催化剂，所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂包括内核和包覆在所述内核表面的壳层，其中，所述内核为金核，所述外壳为硫化镍；所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0022] S01.提供金源，将所述金源溶于配体溶液中，混合处理形成金与配体的前驱体溶液；在惰性气氛下，将所述前驱体溶液进行第一加热反应；

[0023] S02.将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120°C后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液；在惰性气氛下，将所述第一混合溶液进行第二加热反应；

[0024] S03.将经所述第二加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120°C后，加入硫源，混合后得到第二混合溶液；在惰性气氛下，将所述第二混合溶液进行第三加热反应，经提取纯化处理，得到金硫化镍核壳结构纳米电催化剂。

[0025] 本发明实施例提供的电催化剂的制备方法，金源与配体溶液混合后反应制备前驱体，将前驱体加热反应后，依次加入镍盐、硫源反应，制备内核为金、外壳为硫化镍的纳米电催化剂。该方法操作简单，条件温和易控，且制备得到的金硫化镍核壳结构纳米颗粒，用作电催化剂使用时，具有很高的单位活性质量。

[0026] 具体的，上述步骤S01中，提供制备所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂的金源，所述金源为含金离子的金盐。优选的，所述金盐为氯金酸，包括水合氯金

酸，具体结构式可表征为 $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

[0027] 提供配体溶液，将所述金源与所述配体溶液进行混合处理，促使配体与金离子结合，形成金与配体的前驱体。其中，所述配体溶液为含有配体的有机溶剂，所述配体在本发明中，不仅作为分散金源、以及后续添加的镍盐、硫源的溶剂，同时，作为还原剂，用于还原金离子和镍离子。优选的，所述配体为油胺。所述油胺作为溶剂的同时，还作为本发明实施例第一加热反应、第二加热反应过程中的还原剂和表面活性剂，用于还原金离子与镍离子，促使其成为纳米粒子，并提高纳米粒子的分散性。进一步优选的，所述油胺在所述配体溶液中的质量百分含量大于20%，从而有利于其还原剂和表面活性剂作用的有效发挥。当然，应当理解，所述配体溶液可以直接选择油胺。

[0028] 金源与配体溶液形成的混合溶液或所述前驱体溶液中，金离子的摩尔浓度为0.01-20mmol/L。若所述金离子的摩尔浓度过高，将导致形成大范围的金颗粒，从而无法形成核壳该结构。优选的，金源与配体溶液形成的混合溶液，金离子的摩尔浓度为1-15mmol/L。

[0029] 本发明实施例中，优选的，为了更好地促使配体与金离子充分结合，形成稳定的金与配体的前驱体，采用磁力搅拌进行混合处理。

[0030] 在惰性气氛下，将所述前驱体溶液进行第一加热反应。所述第一加热反应过程中，溶液中的金离子被配体（优选为油胺）还原形成产物纳米金颗粒，同时，所述配体油胺由还原剂角色彻底转变为表面活性剂，促进纳米金颗粒的均匀分散，为后续形成核壳结构提供优异的分散状态。本发明实施例所指的惰性气氛，是指无氧体系（不含氧气等氧化剂的气体体系），无氧体系中的气体与反应溶液、气体与金属源（金源、镍源）在整个制备方法过程中，不会发生物理化学反应。具体的，所述惰性气氛选自氩气气氛、氮气气氛、氢气气氛、二氧化氮气氛中的一种，优选采用氩气气氛。进一步优选的，第一加热反应过程中，以0.01-50ml/s的气流速度在反应体系中通入惰性气体，有利于形成颗粒均一化的纳米材料。若流速过高情况下，会导致形成的纳米材料尺寸差异过大，无法形成均一化的纳米材料（即纳米颗粒过快生长，导致部分颗粒、甚至全部颗粒尺寸超出纳米尺寸范围）。更优选的，第一加热反应过程中，以10-40ml/s的气流

速度在反应体系中通入惰性气体。

- [0031] 优选的，所述金离子被所述配体还原的所述第一加热反应在120-200°C条件下进行，反应时间为0.01-5小时。若反应温度过高，则还原反应无法有效进行，或者反应效率偏低；若反应温度过高会导致纳米金颗粒的二次生长，无法形成均一化纳米材料（即纳米颗粒二次生长形成大尺寸颗粒，导致部分颗粒、甚至全部颗粒尺寸超出纳米尺寸范围）。
- [0032] 上述步骤S02中，将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理，使反应体系的温度低于120°C。若降温处理后的温度过高，则添加镍盐后，镍离子迅速参与反应，快速成核，从而无法获取均一化纳米材料。具体的，降温后的温度可在15-120°C之间。降温后，加入镍盐。所述镍盐选自但不限于氯化镍 NiCl_2 、硫酸镍 NiSO_4 、硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、醋酸镍 $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ 、乙酰丙酮镍 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 及其水合物中的至少一种，也可选择其他镍化合物作为镍盐。优选的，所述镍盐的添加量满足：加入所述镍盐后的混合溶液中，金与镍的摩尔比为0.1-20:1，从而使得得到的金硫化镍核壳结构纳米电催化剂中，金核的粒径、外壳层的厚度在合适的范围内，用作电催化剂时，具有高单位活性质量。
- [0033] 进一步的，加入所述镍盐后的混合溶液或所述第一混合溶液中，镍离子的摩尔浓度为0.01-400mmol/L。若所述镍离子的浓度过高，成核反应过快，无法获得均一化纳米颗粒。更优选的，加入所述镍盐后的混合溶液或所述第一混合溶液中，镍离子的摩尔浓度为50-300mmol/L。
- [0034] 本发明实施例中，优选的，为了更好地促使纳米金颗粒与镍离子均匀分散、充分结合，进而获得均一化材料，采用搅拌进行混合处理。搅拌时间为0.1-5小时，更优选为1-3小时；搅拌时的温度可控制在15-180°C，优选在60-100°C条件下进行搅拌处理。
- [0035] 在惰性气氛下，将所述第一混合溶液升温处理，进行第二加热反应。所述第二加热反应过程中，溶液中的镍离子被还原，与溶液中的纳米金颗粒结合生成金镍纳米粒子，此时，溶液中的金、镍均由被还原为纳米粒子，以合金形式存在。本发明所指的惰性气氛，及其惰性气体的选择、优选添加方式，均可参照步骤S01进行。优选的，所述第二加热反应在220-350°C条件下进行，反应时间为0.

1-5小时。若反应温度过低，则镍离子无法还原；若反应温度过高，则溶液沸腾，容易发生二次团聚，无法获取均一化纳米材料。

[0036] 上述步骤S02中，在上述实施例的基础上，作为一种优选实施方式，将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120°C后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液的步骤中，在加入所述镍盐后，加入硼烷基有机化合物，混合后得到第一混合溶液。所述硼烷基有机化合物作为还原剂，可以提升反应速率。优选的，所述硼烷基有机化合物时，所述硼烷基有机化合物选自硼烷氨、叔丁基胺中的至少一种。进一步优选的，引入硼烷基有机化合物后的混合溶液中，所述硼烷基有机化合物与金的摩尔比为5:1-40:1，从而可以提供较好的还原效果，且也不会因为所述硼烷基有机化合物的添加量过高造成二次生长。

[0037] 作为另一种优选实施方式，将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120°C后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液的步骤中，在加入所述镍盐后，加入表面活性剂，混合后得到第一混合溶液。所述表面活性剂有助于提高纳米粒子的分散性和均匀性。优选的，所述表面活性剂选自油酸OA、三辛基氧化膦TOPO、三辛基膦TOP中的至少一种。进一步优选的，引入表面活性剂后的混合溶液中，所述表面活性剂与金的摩尔比为2:1-100:1，从而可以在保证较好的分散效果，防止纳米粒子团聚，同时，也不会因为所述表面活性剂含量过高而影响还原反应的发生，最终得到均一化纳米材料。

[0038] 作为再一种优选实施方式，将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120°C后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液的步骤中，在加入所述镍盐后，加入硼烷基有机化合物和表面活性剂，混合后得到第一混合溶液。优选的，引入硼烷基有机化合物和表面活性剂后的混合溶液中，所述硼烷基有机化合物与金的摩尔比为5:1-40:1，所述表面活性剂与金的摩尔比为2:1-100:1。

[0039] 上述步骤S03中，将经所述第二加热反应后的反应体系降温处理，使反应体系的温度低于120°C。若降温处理后的温度过高，则添加硫源后，容易引发爆炸，存在安全隐患。降温后，加入硫源。所述硫源为能与配体溶液特别是油胺溶液互溶的含硫化合物，选自但不限于正十二硫醇、硫脲、硫粉中的至少一种。优选的，所述硫源的添加量满足：加入所述硫源后的混合溶液中，硫摩尔含量为

摩尔含量镍的1.5~20倍，即镍与硫的摩尔比为1:1.5-20，从而促使硫化镍纳米颗粒的形成。

[0040] 作为具体优选实施例，采用乙酰丙酮镍与正十二硫醇分别作为镍盐和硫源，反应制备硫化镍纳米粒子，由此得到的金硫化镍核壳结构纳米电催化剂具有均一的尺度和很好的分散性，有利于提高催化性质。当然，其他镍盐和硫源的组合也可以用于本发明中，合成的金硫化镍核壳结构纳米颗粒不能很好的保证分散性，催化性质不如采用乙酰丙酮镍与正十二硫醇分别作为镍盐和硫源制备的金硫化镍核壳结构纳米电催化剂好，但仍然较现有的电催化剂具有很好的催化活性。

[0041] 本发明实施例中，优选的，为了更好地金镍合金与硫源充分结合，采用搅拌进行混合处理。搅拌时间为0.1-5小时，更优选为1-3小时；搅拌时的温度可控制在15-140℃，优选在60-100℃条件下进行搅拌处理。

[0042] 在惰性气氛下，将所述第二混合溶液升温处理，进行第三加热反应，促使金镍合金与硫源结合，生成硫化镍纳米颗粒包覆在金属纳米颗粒表面的核壳结构。该步骤所指的惰性气氛，及其惰性气体的选择、优选添加方式，均可参照步骤S01进行。优选的，所述第二加热反应在220-250℃条件下进行，反应时间为0.1-2小时。若反应温度过低，则无法反应成核，得不到核壳结构；若反应温度过高，则无法获取均一化纳米材料。

[0043] 反应结束后，将反应体系降温处理，使温度低于60℃，持续通入惰性气体，保持惰性气氛。

[0044] 进一步的，将反应体系中的黑色产物即金硫化镍核壳结构纳米电催化剂进行提取纯化，收集产物。具体的，可以经过超声、离心、过滤等普适性方法实现清洗，将金硫化镍核壳结构纳米颗粒保存在液体中或者以粉末形式进行保存。

[0045] 得到的金硫化镍核壳结构纳米电催化剂为核壳结构，其中，所述内核为金核，所述外壳为硫化镍。所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂的整体尺寸即粒径范围为18-32nm。

[0046] 下面结合具体实施例进行说明。

[0047] 实施例1

- [0048] 一种电催化剂的制备方法，所述电催化剂为金硫化镍核壳结构纳米电催化剂，所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂包括内核和包覆在所述内核表面的壳层，其中，所述内核为金核，所述外壳为硫化镍；所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂的制备方法，包括以下步骤：
- [0049] S11.称量0.04克的氯金酸 $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，加入到10毫升油胺 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ 纯度大于百分之二十的溶液中，持续进行磁力搅拌，直到形成金与油胺配位的前驱体；在惰性气氛（氩气气流速度为10ml/s）下，加热混合溶液到120℃，反应0.5小时（第一加热反应）；
- [0050] S12.将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于25℃后，加入4毫摩尔的乙酰丙酮镍，140℃条件下持续搅拌0.5小时；在惰性气氛气流速度为10 ml/s的条件下，加热混合溶液到220℃，反应1小时（第二加热反应）；
- [0051] S13.将经所述第二加热反应后的反应体系降温处理至温度低于25℃后，加入加入10毫摩尔正十二硫醇，80℃条件下持续搅拌0.5小时；在惰性气氛气流速度为10 ml/s的条件下，加热混合溶液到220℃，反应0.5小时，将溶液降温到25℃。
- [0052] S14.将40 毫升异丙醇倒入反应液中，充分搅拌，通过超声、离心反复洗涤5次。之后使用1:1 体积比的正己烷和乙醇混合溶液再次超声离心洗涤2 次，最后样品用乙醇分散保存。整个洗涤过程中，超声频率为100kHz，时间为5 分钟，离心速度为10000转每秒，离心时间为3 分钟。
- [0053] S15.将步骤S14所得产物分散液置于鼓风干燥箱中干燥12小时，得到产物粉末即为目标产物。
- [0054] 本发明实施例1制备得到的金硫化镍核壳结构纳米颗粒，整体物质构成如X射线衍射（附图1）所示；整体尺寸18~32纳米，为核壳构型，其中金为内核，壳层为硫化镍，核与壳之间含有空洞，形貌具体构型如扫描透射电子显微镜表征图（如附图2）所示。
- [0055] 将实施例1制备得到的金硫化镍核壳结构纳米颗粒剂催化碱性电解水分解实验中，在0.53伏特其单位活性质量能够达到256 安培每克催化剂，如电化学测试结果（附图3）所示；耐久性实验中，施加电压为0.5~1.2伏特，电压扫描速度为0.002伏特每秒，经过两万个循环，其单位活性质量仍然能达到250安培每克催化剂

。

[0056] 其中，金硫化镍核壳结构纳米颗粒剂催化碱性电解水分解实验采用常规方法进行，具体的：取一定浓度的电催化剂分散液（1-10 mg/mL），滴在玻碳电极表面（3-6 mm直径），自然干燥，而后选取三电极系统，在1mol/L的 KOH溶液中测试。

[0057] 以上所述实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种电催化剂的制备方法，其特征在于，所述电催化剂为金硫化镍核壳结构纳米电催化剂，所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂包括内核和包覆在所述内核表面的壳层，其中，所述内核为金核，所述外壳为硫化镍；所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂的制备方法，包括以下步骤：
- 提供金源，将所述金源溶于配体溶液中，混合处理形成金与配体的前驱体溶液；在惰性气氛下，将所述前驱体溶液进行第一加热反应；
- 将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120℃后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液；在惰性气氛下，将所述第一混合溶液进行第二加热反应；
- 将经所述第二加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120℃后，加入硫源，混合后得到第二混合溶液；在惰性气氛下，将所述第二混合溶液进行第三加热反应，经提取纯化处理，得到金硫化镍核壳结构纳米电催化剂。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，所述第一加热反应的温度为120-200℃，反应时间为0.01-5小时。
- [权利要求 3] 如权利要求1所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，所述第二加热反应的温度为220-350℃，反应时间为0.1-5小时。
- [权利要求 4] 如权利要求1所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，所述第三加热反应的温度为220-250℃，反应时间为0.1-2小时。
- [权利要求 5] 如权利要求1-4任一项所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，所述配体溶液中的配体为油胺，且所述油胺在所述配体溶液中的质量百分含量大于20%。
- [权利要求 6] 如权利要求1-4任一项所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120℃后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液的步骤中，在加入所述镍盐后，加入硼烷基有机化合物，混合后得到第一混合溶液；或

将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120°C后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液的步骤中，在加入所述镍盐后，加入表面活性剂，混合后得到第一混合溶液；或

将经所述第一加热反应后的反应体系降温处理至温度低于120°C后，加入镍盐，混合后得到第一混合溶液的步骤中，在加入所述镍盐后，加入硼烷基有机化合物和表面活性剂，混合后得到第一混合溶液。

- [权利要求 7] 如权利要求6所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，当添加有所述硼烷基有机化合物时，所述硼烷基有机化合物选自硼烷氨、叔丁基胺中的至少一种。
- [权利要求 8] 如权利要求7所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，所述硼烷基有机化合物与金的摩尔比为5:1-40:1。
- [权利要求 9] 如权利要求6所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，当添加有所述表面活性剂时，所述表面活性剂选自油酸、三辛基氧化膦、三辛基膦中的至少一种。
- [权利要求 10] 如权利要求9所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，所述表面活性剂与金的摩尔比为2:1-100:1。
- [权利要求 11] 如权利要求1-4任一项所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，所述金源、所述镍盐、所述硫源的添加量满足：
金与镍的摩尔比为0.1-20: 1；
镍与硫的摩尔比为1:1.5-20。
- [权利要求 12] 如权利要求1-4任一项所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，所述前驱体溶液中，金离子的摩尔浓度为0.01-20mmol/L。
- [权利要求 13] 如权利要求1-4任一项所述的电催化剂的制备方法，其特征在于，所述第一混合溶液中，镍离子的摩尔浓度为50-300mmol/L。
- [权利要求 14] 一种电催化剂，其特征在于，所述电催化剂为金硫化镍核壳结构纳米电催化剂，所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂包括内核和包覆在所述内核表面的壳层，其中，所述内核为金核，所述外壳为硫化镍，且所述金核由纳米金颗粒组成。

[权利要求 15] 如权利要求14所述的电催化剂，其特征在于，所述所述金硫化镍核壳结构纳米电催化剂的粒径为18-32nm，其中，所述纳米金颗粒的粒径尺寸为6-10nm，所述壳层的厚度为0.2-8nm。

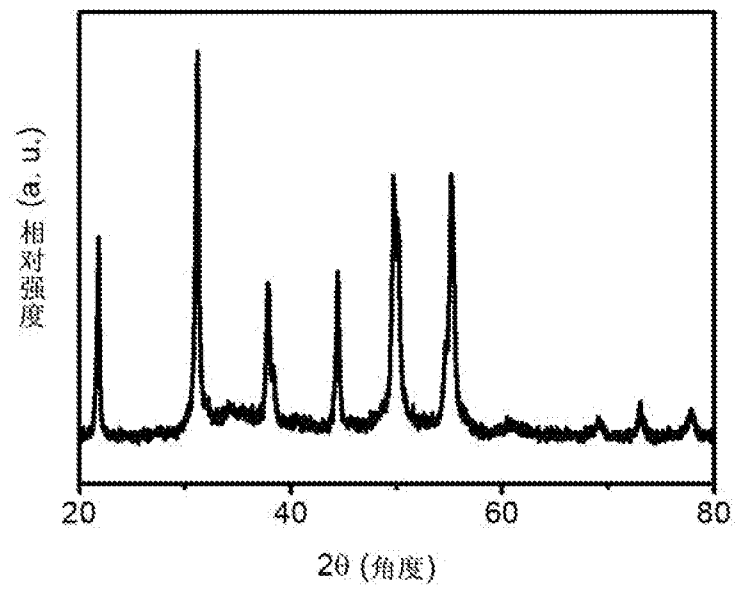


图 1

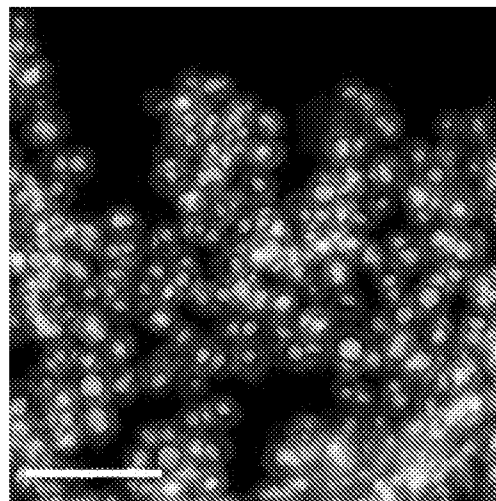


图 2

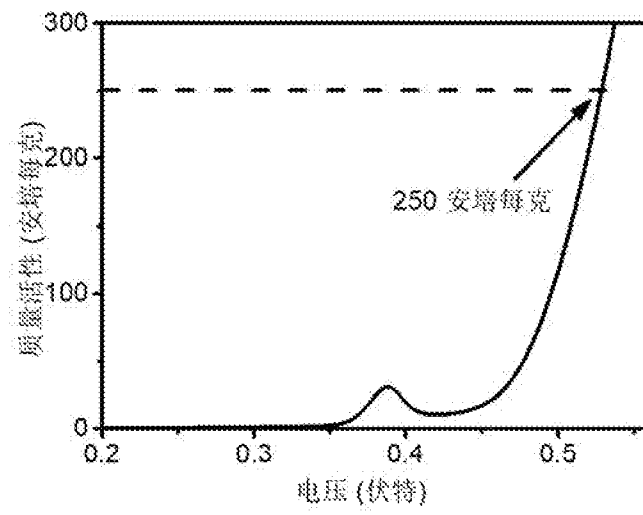


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/089028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 35/08(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) B01J 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, CJFD, CNTXT, SIPOABS, DWPI, 中国期刊网全文数据库, CJFD, google scholar: 金, 镍, 硫化, 催化, 壳, 核, 芯, 包覆, gold+, Au, nickel, Ni, sulfur+, catal+, shell, core, clad+																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 103241763 A (TIANJIN UNIVERSITY) 14 August 2013 (2013-08-14) description, paragraphs [0005] and [0006]</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105536814 A (BEIJING GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS) 04 May 2016 (2016-05-04) entire document</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104226374 A (TIANJIN UNIVERSITY) 24 December 2014 (2014-12-24) entire document</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 9440224 B2 (UMICORE AG. & CO. KG.) 13 September 2016 (2016-09-13) entire document</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010139596 A2 (BASF SE. ET AL.) 09 December 2010 (2010-12-09) entire document</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	CN 103241763 A (TIANJIN UNIVERSITY) 14 August 2013 (2013-08-14) description, paragraphs [0005] and [0006]	1-15	A	CN 105536814 A (BEIJING GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS) 04 May 2016 (2016-05-04) entire document	1-15	A	CN 104226374 A (TIANJIN UNIVERSITY) 24 December 2014 (2014-12-24) entire document	1-15	A	US 9440224 B2 (UMICORE AG. & CO. KG.) 13 September 2016 (2016-09-13) entire document	1-15	A	WO 2010139596 A2 (BASF SE. ET AL.) 09 December 2010 (2010-12-09) entire document	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
A	CN 103241763 A (TIANJIN UNIVERSITY) 14 August 2013 (2013-08-14) description, paragraphs [0005] and [0006]	1-15																		
A	CN 105536814 A (BEIJING GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS) 04 May 2016 (2016-05-04) entire document	1-15																		
A	CN 104226374 A (TIANJIN UNIVERSITY) 24 December 2014 (2014-12-24) entire document	1-15																		
A	US 9440224 B2 (UMICORE AG. & CO. KG.) 13 September 2016 (2016-09-13) entire document	1-15																		
A	WO 2010139596 A2 (BASF SE. ET AL.) 09 December 2010 (2010-12-09) entire document	1-15																		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																				
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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																
* 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 13 January 2019		Date of mailing of the international search report 25 February 2019																		
Name and mailing address of the ISA/CN National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/089028

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103241763	A	14 August 2013	None			
CN	105536814	A	04 May 2016	CN	105536814	B	27 July 2018
CN	104226374	A	24 December 2014	None			
US	9440224	B2	13 September 2016	US	2014171297	A1	19 June 2014
				DE	102013225793	A1	03 July 2014
				DE	102013225793	B4	14 July 2016
WO	2010139596	A2	09 December 2010	KR	20120024889	A	14 March 2012
				JP	2012529135	A	15 November 2012
				CN	102458653	A	16 May 2012
				EP	2437883	A2	11 April 2012
				US	2012094199	A1	19 April 2012
				WO	2010139596	A3	24 February 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/089028

A. 主题的分类

B01J 35/08 (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)

B01J

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, CJFD, CNTXT, SIPOABS, DWPI, 中国期刊网全文数据库, google scholar: 金, 镍, 硫化, 催化, 壳, 核, 芯, 包覆, gold+, Au, nickel, Ni, sulfur+, catal+, shell, core, clad+,

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 103241763 A (天津大学) 2013年 8月 14日 (2013 - 08 - 14) 说明书第5-6段	1-15
A	CN 105536814 A (北京有色金属研究总院) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文	1-15
A	CN 104226374 A (天津大学) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 全文	1-15
A	US 9440224 B2 (UMICORE AG. & CO. KG.) 2016年 9月 13日 (2016 - 09 - 13) 全文	1-15
A	WO 2010139596 A2 (BASF SE. 等) 2010年 12月 9日 (2010 - 12 - 09) 全文	1-15

☐ 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

2019年 1月 13日

国际检索报告邮寄日期

2019年 2月 25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

受权官员

容淦

电话号码 (86-10)53962880

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/089028

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	103241763	A	2013年 8月 14日	无	
CN	105536814	A	2016年 5月 4日	CN	105536814 B 2018年 7月 27日
CN	104226374	A	2014年 12月 24日	无	
US	9440224	B2	2016年 9月 13日	US	2014171297 A1 2014年 6月 19日
				DE	102013225793 A1 2014年 7月 3日
				DE	102013225793 B4 2016年 7月 14日
WO	2010139596	A2	2010年 12月 9日	KR	20120024889 A 2012年 3月 14日
				JP	2012529135 A 2012年 11月 15日
				CN	102458653 A 2012年 5月 16日
				EP	2437883 A2 2012年 4月 11日
				US	2012094199 A1 2012年 4月 19日
				WO	2010139596 A3 2011年 2月 24日