

(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  
2024 年 11 月 28 日 (28.11.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/239574 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**B01J 23/89** (2006.01) **C07C 211/52** (2006.01)  
**B01J 35/00** (2024.01) **B01J 31/02** (2006.01)  
**C07C 209/36** (2006.01) **B01J 27/02** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/134959

(22) 国际申请日: 2023 年 11 月 29 日 (29.11.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202310602919.7 2023年5月25日 (25.05.2023) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION**) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。中石化石油化工科学研究所有限公司 (**SINOPEC RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 18 号三区, Beijing 100083 (CN)。

(72) 发明人: 吴耿煌 (**WU, Genghuang**); 中国北京市海淀区学院路 18 号三区, Beijing 100083 (CN)。荣峻峰 (**RONG, Junfeng**); 中国北京市海淀区学院路 18 号三区, Beijing 100083 (CN)。张云阁 (**ZHANG, Yunge**); 中国北京市海淀区学院路 18 号三区, Beijing 100083 (CN)。王凡非 (**WANG, Fanfei**); 中国北京市海淀区学院路 18 号三区, Beijing 100083 (CN)。于鹏 (**YU, Peng**); 中国北京市海淀区学院路 18 号三区, Beijing 100083 (CN)。周宇翔 (**ZHOU, Yuxiang**); 中国北京市海淀区学院路 18 号三区, Beijing 100083 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理 (香港) 有限公司 (**CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.**); 中国香港

特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 字楼, Hong Kong 999077 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

(54) **Title:** CARBON-COATED NICKEL-PALLADIUM ALLOY NANOPARTICLE COMPOSITE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 碳包覆镍钯合金纳米粒子的复合材料及其制备方法和应用

(57) **Abstract:** The present invention relates to a carbon-coated nickel-palladium alloy nanoparticle composite material, a preparation method therefor, and use thereof. The composite material comprises a core-shell structure comprising a shell layer and a core; the shell layer is a graphitized carbon layer, and the core is a nickel-palladium alloy nanoparticle. The composite material has intrinsic safety, can prevent the metal particles from inactivation and loss due to agglomerating, and shows a higher catalytic activity than a carbon-coated nickel nanoparticle composite material in a hydrogenation reaction.

(57) 摘要: 本发明涉及碳包覆镍钯合金纳米粒子的复合材料及其制备方法和应用, 其中的复合材料含有具有壳层和内核的核壳结构, 壳层为石墨化碳层, 内核为镍钯合金纳米粒子。该复合材料具有本征安全性, 可避免金属粒子聚结失活和流失的问题, 而且在加氢反应中表现出高于碳包覆镍纳米粒子复合材料的催化活性。

WO 2024/239574 A1

## 碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料及其制备方法和应用

### 技术领域

本发明涉及碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料及其制备方法和应用。更具体而言，涉及具有核壳结构的碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料，该复合材料的制备方法，以及该复合材料在催化反应中的应用。

### 背景技术

金属粒子作为催化剂活性组分的历史悠久、应用广泛。在催化加氢领域，通常钨比镍的催化活性更高，如在加氢脱氯反应中，公认钨的催化活性最高。

金属粒子聚结是催化剂失活的主要原因之一，金属粒子的粒径越小，催化活性越高，但表面能更大，更容易聚结失活。当粒径减小到一定程度时甚至还会带来安全隐患，如纳米级的镍和钨都能在空气中自燃。另外，金属中毒是催化剂失活的另一个主要原因，加氢原料如氢气和反应底物都可能含有含硫成分，而含硫成分是镍和钨的常见毒物，钨比镍更容易被含硫成分毒化。

已有较多文献报道了具有石墨化碳包覆镍纳米粒子核壳结构的复合材料，其核壳结构一般是由厚度 10nm 以下的石墨烯层包覆的镍纳米粒子，将这种复合材料用于催化加氢反应时，兼具碳纳米材料的稳定性和镍纳米粒子的高活性。CN114425341A 较早公开了石墨烯包覆镍纳米粒子的抗硫毒化性能，石墨化碳层的严密包覆是其具备抗硫毒化能力的关键因素之一。尽管现有技术公开了大量的石墨化碳包覆镍纳米材料，但是很难制造出石墨化碳包覆钨的复合材料，涉及石墨化碳包覆钨的文献比较罕见，现有技术中仍缺乏简单有效的石墨化碳包覆钨的制造方法。因此，如何既利用钨催化活性高的优点，又能克服其容易聚结、容易中毒失活的缺点，是现有技术尚未很好解决的技术问题。

提高反应选择性的方法大致可分为两类，一类是在催化剂制造过程中，通过改变催化剂性质来实现；另一类是在反应过程中通过控制反应条件或加入选择性调节剂来实现。大量关于反应选择性的文献是针对金属或金属氧化物催化的反应，罕有关于通过调节碳包覆金属材料

来改善催化反应选择性的文献。

卤代芳胺是重要的有机中间体，卤代硝基芳烃催化加氢是其最重要的合成方法，钯和镍都是卤代硝基芳烃催化加氢常用的金属。卤代硝基芳烃催化加氢最主要的问题是容易发生脱卤反应。现有技术关注的重点在反应的原子经济性；然而，即使仅发生少量脱卤反应，生成的卤化氢仍能导致催化剂卤素中毒和金属流失，导致催化剂性能下降，因此仍有必要改进。

卤代硝基芳烃催化加氢是一个复杂的反应过程，催化体系不同，反应机理也不同。现有技术解决脱卤问题的一个主要途径是在反应过程中加入脱卤抑制剂。脱卤抑制剂通常是含氮、硫、磷的化合物，通过这些杂原子与金属表面结合来封闭部分高活性位点，从而抑制脱卤反应。其不足之处在于，这些杂原子与金属表面的作用强，很容易形成化学吸附键或直接与活性中心反应，因此其种类和用量都十分关键，选择不当会造成催化剂性能严重下降，甚至丧失催化能力。现有技术通常只能在反应时加入脱氯抑制剂，这些有毒化合物往往存在反应产物组分中，很难完全去除它们。

另一方面，催化加氢脱氯可以在气相进行，也可以在液相进行，一般脂肪碳上的氯易脱除，芳香碳上的氯难脱除。目前，已有大量报道公开了铂、钯、铑、钌、镍等催化剂在加氢脱氯反应中的应用，其中钯的催化活性最高，但是钯的价格昂贵，须考虑钯的损耗及回收利用问题。而且，在催化加氢脱氯过程中会产生大量 HCl，易造成催化剂中毒，现有技术一般加入碱性物质来保护催化剂的活性位点。现有技术中，已有文献报道了石墨化碳层包覆镍纳米颗粒的复合材料，这种具有核壳结构的复合材料能高效催化不饱和基团加氢，但是，这类复合材料通常无法用于脱氯。

## 发明内容

本发明的第一个目的是提供一种催化加氢活性更高、性能更稳定、抗硫毒化能力更强的碳包覆镍钯合金纳米粒子的复合材料。本发明的第二个目的是提供用含硫化合物改性上述复合材料而得的改性复合材料。本发明的第三个目的是提供在含硫化合物的存在下将上述复合材料或改性复合材料作为催化剂进行加氢反应的方法和应用。本发明的

第四个目的是提供上述复合材料或改性复合材料作为催化剂用于硝基化合物加氢的方法和应用。本发明的第五个目的是提供上述复合材料或改性复合材料作为催化剂用于卤代硝基芳烃选择性加氢的方法和应用。本发明的第六个目的是提供上述复合材料作为催化剂用于催化加氢脱除有机氯的方法和应用。

为实现上述目的，本发明提供了如下技术方案。

1. 一种碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料，该复合材料包含具有壳层和内核的核壳结构，所述壳层为石墨化碳层，所述内核为镍钨合金纳米粒子；所述复合材料中，镍与钨的质量比为 3:1 ~ 100:1；以所述复合材料的质量为基准，镍和钨的总质量分数为 1% ~ 80%。

2. 按照前述的复合材料；其中，所述镍与钨的质量比为 4:1 ~ 100:1，优选为 4:1 ~ 9:1。

3. 按照前述任一的复合材料；其中，以所述复合材料为基准，镍和钨的总质量分数为 30% ~ 80%，优选为 50% ~ 78%。

4. 按照前述任一的复合材料；其中，所述复合材料为介孔和/或大孔材料，介孔和/或大孔体积占总孔体积的 50%以上。

5. 按照前述任一的复合材料；其中，所述镍钨合金纳米粒子的粒径为 1nm ~ 50nm，优选为 2nm ~ 25nm，更优选为 3nm ~ 15nm。

6. 按照前述任一的复合材料；其中，所述石墨化碳层的厚度为 0.5nm ~ 10nm，优选为 0.5nm ~ 5nm，更优选为 1nm ~ 5nm。

7. 按照前述任一的复合材料；其中，所述复合材料的 XRD 谱图中， $2\theta$  在  $40.1^\circ$  ~  $44.5^\circ$  范围内仅有一个衍射峰。

8. 按照前述任一的复合材料；其中，所述复合材料的 XRD 谱图中，在  $2\theta$  为  $24^\circ$  至  $26^\circ$  范围内存在衍射峰；和/或，所述复合材料的 XRD 谱图中，在  $2\theta$  为  $43^\circ$  至  $45^\circ$ 、 $50^\circ$  至  $54^\circ$ 、 $75^\circ$  至  $80^\circ$  范围内存在衍射峰。

9. 按照前述任一的复合材料；其中，所述复合材料的 XRD 谱图中，在  $40.0^\circ \pm 0.1^\circ$  范围内没有衍射峰。

10. 一种碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料的制备方法，包括以下步骤：

S1 在第一溶剂的存在下，将镍源、钨源与有机多元羧酸混合，得到前驱体溶液，然后除去所述第一溶剂，得到前驱体；

S2 将所述前驱体在惰性气体中进行热解。

11. 按照前述的制备方法；其中，所述第一溶剂为水和/或乙醇，优选为水。

12. 按照前述任一的制作方法；其中，所述镍源为乙酸镍、碱式碳酸镍和碳酸镍中的一种或多种。

5 13. 按照前述任一的制作方法；其中，所述钨源为乙酸钨，优选为乙酸钨的冰醋酸溶液。

14. 按照前述任一的制作方法；其中，所述有机多元羧酸为柠檬酸、乙二胺四乙酸、2,5-吡啶二羧酸、苹果酸、酒石酸和对苯二甲酸中的一种或多种。

10 15. 按照前述任一的制作方法；其中，以金属元素计，所述镍源与钨源的质量比为 3:1 ~ 100:1，优选为 4:1 ~ 100:1，更优选为 4:1 ~ 9:1。

16. 按照前述任一的制作方法；其中，镍源和钨源的总量与有机多元羧酸的摩尔比为 0.1:1 ~ 3:1，优选为 0.3:1 ~ 1.5:1，其中，镍源和钨源的总量以金属元素的总摩尔量计。

15 17. 按照前述任一的制作方法；其中，S2 中，热解温度为 500°C ~ 800°C，优选为 500°C ~ 700°C，更优选为 550°C ~ 650°C。

18. 按照前述任一的制作方法；其中，包括在 S2 之后的酸处理步骤。

20 19. 一种改性的碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料；其中，包括 1 所述的复合材料和负载于其上的含硫化合物。

20. 按照 19 所述的改性复合材料；其中，所述含硫化合物为硫脲。

21. 按照 19 或 20 所述的改性复合材料；其中，元素分析的硫元素的质量分数为 0.5% ~ 5%。

25 22. 一种改性的碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料的制备方法，其包括：在 1 所述的复合材料上负载含硫化合物的步骤。

23. 按照 22 所述的制备方法；其中，所述含硫化合物为硫脲。

24. 按照 22 或 23 所述的制备方法；其中，相对于 1 所述的复合材料中 1mol 的钨元素，所述含硫化合物以硫元素计的用量为 0.01mol ~ 20mol。

30 25. 10 ~ 18 中任一所述的制备方法所制得的复合材料。

26. 22 ~ 24 中任一所述的制备方法所制得的改性复合材料。

27. 在含硫化合物的存在下前述任一复合材料或前述任一的改

性复合材料作为加氢催化剂用于催化加氢的应用。

28. 按照 27 的应用；其中，氢气和/或加氢底物中含有含硫化合物。

29. 前述任一的复合材料或前述任一的改性复合材料在催化加氢  
5 有机化合物中的硝基的应用。

30. 一种对卤代硝基芳烃中的硝基进行选择性的加氢的方法，包括  
以下步骤：在液相催化加氢的条件下，在含硫化合物的存在下，将氢  
气与卤代硝基芳烃与催化剂接触，进行液相催化加氢反应；所述的催  
化剂为 1~9 和 25 中任一所述的复合材料；所述的含硫化合物为硫氰  
10 酸盐和/或硫脲，所述含硫化合物与卤代硝基芳烃的质量比为 1: 100 ~  
1: 10000。

31. 按照 30 所述的方法，其中，所述含硫化合物与卤代硝基芳烃  
的质量比为 1: 100 ~ 1: 150。

32. 一种对卤代硝基芳烃中的硝基进行选择性的加氢的方法，包括  
15 以下步骤：在液相催化加氢的条件下，将氢气与卤代硝基芳烃与催  
化剂接触，进行液相催化加氢反应；所述的催化剂为 19~21 和 26 中任  
一所述的复合材料。

33. 按照 30~32 所述的对卤代硝基芳烃中的硝基进行选择性的加氢  
的方法，其特征在于，进一步包括采用磁分离对复合材料或改性复合  
20 材料进行分离的步骤。

34. 一种催化加氢脱除有机氯的方法，包括以下步骤：在液相催  
化加氢脱氯的反应条件下，将含氯的饱和或芳香有机化合物，与氢气  
和催化剂接触反应；所述催化剂为 1~9 和 25 中任一所述的复合材料。

35. 按照 33 所述的脱氯方法，其特征在于，所述液相催化加氢脱  
25 氯的反应条件为：温度范围 40-120℃，优选 60-100℃，氢气压力范围  
0.1-3MPa，优选 1-2MPa。

36. 按照 33 所述的脱氯方法，其特征在于，所述含氯的芳香有机  
化合物为选自一氯代苯酚、二氯代苯酚、三氯代苯酚、氯代芳香烃、  
2,4-二氯苯氧乙酸和氯代硝基苯中的一种或几种。

37. 按照 33 所述的脱氯方法，其特征在于，所述含氯的饱和有机  
30 化合物为选自氯代饱和脂肪烃中的一种或几种。

38. 按照 33 所述的脱氯方法，其特征在于，所述方法中使用溶剂；

所述溶剂为选自异丙醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃、环己烷和水中的一种或多种。

39. 按照 33 所述的脱氯方法, 其特征在于, 催化剂与作为反应底物的含氯的饱和或芳香有机化合物的质量比为 0.05-0.8:1, 优选 0.1-0.3:

5 1。

40. 按照 33 所述的脱氯方法, 其特征在于, 进一步包括采用磁分离对复合材料进行分离的步骤。

41. 按照 33 所述的脱氯方法, 其特征在于, 所述复合材料中, 镍与钯的质量比为 3:1 ~ 10:1, 优选为 3:1 ~ 6:1。

10 42. 按照 33 所述的脱氯方法, 其特征在于, 以所述复合材料为基准, 镍和钯的总质量分数为 20% ~ 80%, 优选为 50% ~ 80%。

与现有技术相比, 本发明有以下有益技术效果。

本发明利用镍的促进碳石墨化能力, 结合有机多元羧酸的特定络合作用和还原能力, 由此, 可以以简单方法将镍钯合金以纳米粒子的形式包覆在碳外壳之中, 而且包覆比较严密。因此, 在镍源化合物的基础上, 进一步配合钯源化合物时, 可以以简单方法得到一种碳包覆镍钯合金纳米粒子的复合材料, 从而实现了对钯的有效包覆。该复合材料兼具纳米碳材料的稳定性和钯金属纳米粒子的催化特点。具体而言, 该复合材料具有本征安全性, 理论上不存在金属粒子聚结失活和流失的问题, 也不存在金属活性成分中毒的问题, 而且在加氢反应中表现出高于碳包覆镍纳米粒子复合材料的催化活性。

本发明还可以方便地根据需要对该复合材料进行改性, 从而调变该复合材料的催化性质, 进而使其适用于不同用途, 例如可以对有机化合物中的硝基进行选择性的加氢; 对于有机化合物中的氯原子进行加氢脱除。其中, 对于硝基进行选择性的加氢时, 不论是在反应过程中加入含硫化合物, 还是预先在复合材料表面负载含硫化合物, 均可实现对有机化合物中硝基进行高选择性加氢。对有机化合物进行加氢脱氯时, 催化剂具有本征的抗氯中毒能力和抗活性金属流失能力, 因此, 能够表现出优异的催化效果。另一方面, 催化活性组分为合金且钯含量较低, 但仍具备钯的催化加氢脱氯能力; 反应中不使用碱, 仍具备很高的脱氯活性; 溶剂含水或不含水时的脱氯活性都很高。

另外, 由于本发明的复合材料、以及各类改性复合材料中存在镍,

因此，复合材料、改性复合材料中具有较强磁性，在作为催化剂参与的反应完毕后，可以采用磁分离，方便地回收作为催化剂的复合材料、改性复合材料。

本发明的其他特征和优点将在具体实施方式部分中详细说明。

5

## 附图说明

图 1 为按照制备例 3 制备的复合材料的球差电镜图片；图 1(a)球差电镜照片，图 1 (b)明场像，图 1(c) C、Pd、Ni 元素的混合分布图，图 1(d) C 元素的分布图，图 1 (e) Pd 元素的分布图；图 1 (f) Ni 元素分布图。

10

图 2 为按照制备例 3 制备的复合材料的 XRD 图谱。

图 3 为按照制备例 4 制备的复合材料的 XPS 宽谱图。

图 4 为按照制备例 1 制备的复合材料在磁场存在下的形态照片。

## 15 具体实施方式

以下结合具体实施方式详述本发明，但需说明的是，本发明的保护范围不受这些具体实施方式和原理性解释的限制，而是由权利要求书来确定。

本发明中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的内容而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

25 本发明所公开的所有特征可以任意组合，这些组合应理解为本发明所公开或记载的内容，除非本领域技术人员认为该组合明显不合理，均应被视为被本发明所具体公开和记载。本说明书所公开的数值点，除特别指明外，不仅包括实施例中具体公开的数值点，还包括说明书中各数值范围的端点，这些数值点所任意组合的范围都应被视为本发明已公开或记载的范围。

30

本发明中的技术和科学术语，给出定义的以其定义为准，未给出定义的则按本领域的通常含义理解。

术语“石墨化碳层”是指在高分辨透射电镜下可明显观察到层状碳结构，而非无定型结构。

术语“介孔”定义为孔径在 2nm ~ 50nm 范围的孔。孔径小于 2nm 的孔定义为微孔，大于 50nm 的孔定义为大孔。

5 术语“酸处理”是指在制备碳包覆镍钯合金纳米粒子的复合材料时对高温热解步骤后生成的产物在接近酸溶液沸腾温度下进行酸洗的操作。

术语“惰性气体”定义为对复合材料的催化加氢性能不构成可察觉影响的气体。例如包括但不限于，氮气、氦气、氩气等。

10 术语“可溶”是指在使用时的溶剂中可溶。

符号“PPMw”代表重量百万分比。

术语“任选”是指可以有或没有，如 A 和任选的 B，是指“有 A 且没有 B”或“同时有 A 和 B”。

15 本发明的第一方面提供了一种碳包覆镍钯合金纳米粒子的复合材料，该复合材料含有具有壳层和内核的核壳结构，所述壳层为石墨化碳层，所述内核为镍钯合金纳米粒子；所述复合材料中，镍与钯的质量比为 3:1 ~ 100:1；以所述复合材料的质量为基准，镍和钯的总质量分数为 1% ~ 80%。

20 根据第一方面的复合材料，其由镍、钯、碳和氧组成。应当理解到，本发明的复合材料主要由零价的镍、钯和碳组成，由于合成原料中的碳源含氧，不可避免地在复合材料的表层碳中会掺有少量氧；复合材料存放于空气中表面也会吸附氧，少量或微量的镍、钯可能以氧化态的形式存在，合成原料中的杂质也可能导致含有少量或微量的其他元素，但这些因素对复合材料的性能都没有明显影响；本发明认为没有  
25 必要对这些进行特定。

根据第一方面的复合材料，其中镍与钯的质量比为 3:1 ~ 100:1，优选为 4:1 ~ 100:1；如果需要相对更高的催化加氢活性，可将镍与钯的质量比进一步控制在 4:1 ~ 9:1 之间，还可以控制在 3:1 ~ 10:1 之间，或者 3:1 ~ 6:1 之间。在上述比例范围内，复合材料的 XRD 图谱中只有 fcc  
30 NiPd 合金的衍射峰。若钯含量若过高则会在 XRD 图谱中出现单质钯的特征峰，并且这些单质钯未被碳严密包覆，不具有抵抗聚结、抵抗中毒失活的能力。

根据第一方面的复合材料，以所述复合材料为基准，镍和钯的总质量分数为 1%~80%，优选为 20%~80%，进一步优选为 30%~80%，进一步优选为 50%~80%，更优选为 50%~78%。本发明已发现，即使在镍中掺杂 1%左右的钯，也明显提高了所述复合材料的催化加氢能力。在本发明的一些实施方式中，即使进行了酸处理，所述复合材料中的镍钯总质量分数仍可达到 75%左右。

根据第一方面的复合材料，其所述壳结构由石墨化碳层构成，换言之，本发明的壳结构中，不掺杂其他元素。但是，需要说明的是，本发明的复合材料中，可能含有微量的无定形碳，该无定形碳只是作为杂质而存在，本发明无意对其进行限定。

根据第一方面的复合材料，其为介孔和/或大孔材料，介孔和/或大孔体积占总孔体积的 50%以上。一些实施方式中，所述复合材料具有介孔结构或介孔和大孔结构。本领域熟知，孔结构为催化剂的宏观性质。

根据第一方面的复合材料，其比表面积为  $50\text{m}^2/\text{g}$ ~ $500\text{m}^2/\text{g}$ ，优选  $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $300\text{m}^2/\text{g}$ 。

根据第一方面的复合材料，在透射电镜观测下，所述镍钯合金纳米粒子的粒径为  $1\text{nm}$ ~ $50\text{nm}$ ，一般为  $2\text{nm}$ ~ $25\text{nm}$  之间，优选为  $3\text{nm}$ ~ $15\text{nm}$ 。一些实施方式中，镍钯合金纳米粒子的粒径分布较窄，基本在  $4\text{nm}$ ~ $10\text{nm}$  之间。

根据第一方面的复合材料，在透射电镜观测下，所述石墨化碳层的厚度为  $0.5\text{nm}$ ~ $10\text{nm}$ ，优选为  $0.5\text{nm}$ ~ $5\text{nm}$ ，一般在  $1\text{nm}$ ~ $5\text{nm}$  之间。

根据第一方面的复合材料，所述核壳结构呈球形或类球形。

根据第一方面的复合材料，一些实施方式的 XRD 谱图中  $2\theta$  在  $40.1^\circ$ ~ $44.5^\circ$  范围内仅有一个衍射峰。

根据第一方面的复合材料，所述复合材料的 XRD 谱图中，在  $2\theta$  为  $24^\circ$ 至  $26^\circ$  范围内存在衍射峰；和/或，所述复合材料的 XRD 谱图中，在  $2\theta$  为  $43^\circ$ 至  $45^\circ$ 、 $50^\circ$ 至  $54^\circ$ 、 $75^\circ$ 至  $80^\circ$  范围内存在衍射峰。

根据第一方面的复合材料，其中，所述复合材料的 XRD 谱图中，在  $40.0^\circ\pm 0.1^\circ$  范围内没有衍射峰。

本发明的第二方面提供了一种改性碳包覆镍钯合金纳米粒子的复合材料(以下，有时也称为改性复合材料)，其包括第一方面的复合材料

和负载于其上的含硫化合物。

根据第二方面的改性复合材料,其由第一方面的复合材料和负载于其上的含硫化合物组成。

根据第二方面的改性复合材料,所述含硫化合物的分子量一般小于 200。所述含硫化合物既可以是有机硫化合物,也可以是无机硫化合物;所述有机硫化合物中,碳硫键既可以为双键,也可以为单键。所述含硫化合物优选为硫脲。

以第二方面的改性复合材料为基准,通过元素分析得到的硫的质量分数可以为 0.1%~10%,优选为 0.5%~5%,更优选为 0.8%~1.8%。

10 本发明的第三方面提供了第一方面复合材料的制备方法,包括以下步骤:

S1 在第一溶剂的存在下,将镍源、钼源与有机多元羧酸混合,得到前驱体溶液,然后除去所述第一溶剂,得到前驱体;

S2 将所述前驱体在惰性气体中进行热解。

15 根据第三方面的制备方法,所述第一溶剂为水和/或乙醇,优选为水。

根据第三方面的制备方法,所述镍源为可溶性镍盐,可以为乙酸镍、碱式碳酸镍和碳酸镍中的一种或多种。

20 根据第三方面的制备方法,所述钼源为含钼溶液,可以为乙酸钼的溶液,优选为乙酸钼的冰醋酸溶液。

根据第三方面的制备方法,所述有机多元羧酸为复合材料提供碳源,并且发挥络合剂的作用。优选为分子中同时含有羟基的有机多元羧酸。所述有机多元羧酸可以为柠檬酸、乙二胺四乙酸、2,5-吡啶二羧酸、酒石酸或对苯二甲酸中的一种或多种,优选为柠檬酸。

25 根据第三方面的制备方法,以金属元素计,所述镍源与钼源的质量比为 3:1~100:1,优选为 4:1~100:1,更优选为 4:1~9:1。

根据第三方面的制备方法, S1 中,镍源和钼源的总量与有机多元羧酸的摩尔比为 0.1:1~3:1,优选为 0.3:1~1.5:1,其中,镍源和钼源的总量以金属元素的总摩尔量计。

30 根据第三方面的制备方法, S1 中,所述前驱体溶液可以按以下方法制得:将镍源、钼源和作为碳源的有机多元羧酸加入到水和/或乙醇中,在 40°C~100°C下搅拌 8h~16h,优选在 50°C~90°C下搅拌 10h~

12h; 其中, 钪源按每 100mL 冰醋酸溶解有以钪计为 0.5g ~ 1.1g 的乙酸钪的冰醋酸溶液的形式提供, 镍源以乙酸镍(可以含或不含结晶水)的形式提供。此时, 调节镍源的用量以使得以金属元素计, 镍源与钪源的质量比为 3:1 ~ 100:1, 优选为 4:1 ~ 100:1, 更优选为 4:1 ~ 9:1; 调节多元羧酸的用量, 以使得镍源和钪源的总量与有机多元羧酸的摩尔比为 0.1:1 ~ 3:1, 优选为 0.3:1 ~ 1.5:1。

根据第三方面的制备方法, S1 中, 优选采用直接蒸发的方式除去所述前驱体溶液中的第一溶剂, 例如, 可以在旋转蒸发仪上将所述前驱体溶液中的第一溶剂蒸干和/或在烘箱中干燥。

10 根据第三方面的制备方法, S2 中满足以下条件中的至少一个: 热解温度为 500°C ~ 800°C, 优选为 500°C ~ 700°C, 更优选为 550°C ~ 650°C; 和/或, 热解时间为 1h ~ 4h, 优选为 1.5h ~ 3h; 和/或, 升温速率为 1°C/min ~ 10°C/min, 优选为 2°C/min ~ 5°C/min。

15 根据第三方面的制备方法, S2 中, 所述惰性气体可以为氮气、氩气或氦气。

根据第三方面的制备方法, 还包括在 S2 之后的任选的酸处理步骤。本发明对酸处理所使用的酸种类、用量及处理时间没有限制, 本领域技术人员可根据现有知识和/或简单试验选择。一般使用非氧化性强酸进行酸处理, 如盐酸或硫酸。本发明的一些实施方式中使用了盐酸, 20 浓度可以为 0.5mol/L ~ 2mol/L, 温度可以为 60°C ~ 100°C, 可以接近酸溶液的沸腾温度, 时间可以为 3h ~ 24h, 还可以为 3h ~ 10h。

根据第三方面的制备方法, 还包括对产品进行酸洗的后处理步骤, 如过滤、洗涤、干燥等。

25 本发明的第四方面提供了第二方面的改性复合材料的制备方法(以下, 有时也称为“改性复合材料的制备方法”), 其包括使第一方面的复合材料与含硫化合物接触的步骤。

通过本发明的改性复合材料的制备方法, 得到的改性复合材料中, 第一方面的复合材料上负载有含硫化合物。

30 根据第四方面的改性复合材料的制备方法, 对含硫化合物的接触方式没有特别的限制, 本领域技术人员可采用任何现有已知的方式, 使第一方面的复合材料与含硫化合物接触, 以将含硫化合物负载于第一方面的复合材料上。一种优选的方式是, 将第一方面的复合材料先分

散于第二溶剂中，将含硫化合物溶解于第三溶剂，制成溶液；然后将两种液体混合；为使二者的接触充分、均匀，可以采用机械搅拌混合，也可以采用超声混合；或者将二者结合，先超声混合，然后再机械搅拌混合。接触时间可以为 12h~24h。

5 根据第四方面的改性复合材料的制备方法，所述的第二溶剂为水和/或醇类溶剂，优选为水。

根据第四方面的改性复合材料的制备方法，所述的第三溶剂为水和/或醇类溶剂，优选为水。

一些实施方式中，含硫化合物为硫脲。一些实施方式中，第一溶剂  
10 和第二溶剂优选为水。一些实施方式中，超声时间为 0.5h~3h，机械搅拌的时间为 2h~24h，负载温度为 25°C~90°C。

根据第四方面的改性复合材料的制备方法，所述含硫化合物的种类和用量可在较大范围内变化。本发明已发现，采用含硫化合物处理第一方面的复合材料后，可以明显影响催化加氢反应时的选择性，本领域  
15 技术人员可根据实际需要，通过试验选择恰当的含硫化合物并确定其用量。但不同的小分子含硫化合物对复合材料的影响是不同的，比如选用硫脲时在对卤代硝基苯进行催化加氢反应中，选择性可达 100%。

根据第四方面的改性复合材料的制备方法，可以采用浸渍的方法负载含硫化合物。为了有更高的选择性，相对于第一方面的复合材料中  
20 1mol 的钯元素，所述含硫化合物以硫元素计的用量可以为 0.01mol~20mol，优选为 0.3mol~5mol。

根据第四方面的制备方法，还包括对完成负载后产品进行后处理的步骤，如过滤、洗涤、干燥等。

25 本发明的第五方面提供了前述任一方面的制备方法制得的碳包覆镍钯合金纳米粒子的复合材料。

本发明的第六方面提供了前述任一方面的改性复合材料的制备方法制得的改性的碳包覆镍钯合金纳米粒子的复合材料。

本发明的第七方面提供了前述任一方面的复合材料、前述任一方面的  
30 的改性复合材料作为加氢催化剂在催化加氢体系含硫时的应用。

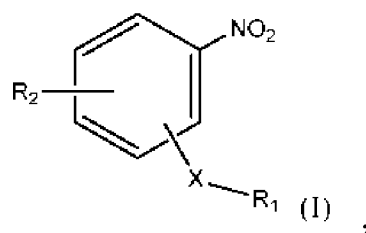
根据第七方面的应用，氢气和/或加氢底物中可以含硫。化石燃料制取氢气是石油化工领域获得工业氢的主要方式，这类原料在制氢过

程中不可避免的会产生含硫化合物，尽管变压吸附(PSA)技术可以使氢气纯度达到 99.9%以上，但氢气中仍有含硫化合物；某些反应底物本身就含硫，如硫代硝基芳烃等；反应底物中也可能存在含硫杂质，这些含硫化合物对加氢催化剂的影响仍然不能忽视。本发明已经发现，即  
5 使用浓度很高、毒性很大的硫脲处理本发明的复合材料，其仍具备很高的催化加氢活性，因此将其作为加氢催化剂用于这些含硫化合物存在条件下的催化加氢体系时有独特的优势。

根据第七方面的应用，加氢底物中含有硝基、碳碳双键、碳碳三键、酮基、醛基和芳环中的一种或几种官能团。现有技术已经实现用碳包  
10 覆镍纳米粒子复合材料或者改性复合材料对上述官能团的加氢，本发明的复合材料、改性复合材料比碳包覆镍纳米粒子复合材料的催化加氢活性更高，因此同样可以对有机化合物中含有的上述官能团进行催化加氢。

本发明的第八方面提供了对硫代硝基芳烃的硝基进行选择性的加氢  
15 的方法，包括以下步骤：在液相催化加氢的条件下，将氢气与硫代硝基芳烃与催化剂接触，进行液相催化加氢反应；所述的催化剂为第一、第五方面的复合材料或者第二、第六方面的改性复合材料。

根据第八方面的应用，所述硫代硝基芳烃具有如式(I)所示结构：



其中，X选自硫、砷基中的一种或多种，R1选自氢、C1-C6 烷基、  
20 C1-C3 卤代烷基、C1-C3 羟基烷基、巯基、C6-C10 芳基和 C6-C10 芳基  
巯基中的一种或多种，R2选自氢、C1-C6 烷基、羟基、羧基、卤素、  
氨基、巯基、C6-C10 芳基、C6-C10 芳基巯基和硝基中的一种或多种，  
所述芳基未被取代或者被下述基团中的一种或多种取代：硝基、C1-C6  
25 烷基、羟基、羧基、卤素、氨基或巯基。

在本发明的一个实施方式中，所述烷基可以为烷基、烯基或者炔基，  
优选为烷基。本发明的一个实施方式中，所述芳基可以列举苯基、萘  
基。本发明的一个实施方式中，所述卤素和所述卤代中的卤素可以为

氟、氯、溴、碘。

常见的硫代硝基芳烃有 4-硝基茴香硫醚、2-硝基二苯硫醚、4-硝基苯硫酚、3,3'-二硝基二苯砜和 4,4'-二硝基二苯砜。现有技术已经实现用碳包覆镍纳米粒子复合材料对上述化合物的加氢，本发明的复合材料、改性复合材料比碳包覆镍纳米粒子复合材料的催化加氢活性更高，因此也能对上述有机化合物进行催化加氢。

本发明的第九方面提供了一种对卤代硝基芳烃中的硝基进行选择性的加氢的方法，包括以下步骤：在液相催化加氢的条件下，在含硫化合物的存在下，将氢气与卤代硝基芳烃与催化剂接触，进行液相催化加氢反应；所述的催化剂为本发明第一或者第五方面的复合材料；所述的含硫化合物为硫氰酸盐和/或硫脲，所述含硫化合物与卤代硝基芳烃的质量比为 1: 100 ~ 1: 10000。

本发明已发现，加入含硫化合物后，可以明显影响催化加氢反应时的选择性，本领域技术人员可根据实际需要，通过试验选择恰当的含硫化合物并确定其用量。根据第九方面的方法，一般含硫化合物的分子量在 200 以下，此时操作更方便；一般用量范围比较宽，使控制更容易。但不同的小分子含硫化合物对反应选择性的影响是不同的，比如对氯代硝基苯选择性加氢制造氯代苯胺而言，选用硫化钠的选择性只有 70%至 80%，选用硫氰酸盐的选择性在 98%以上，而选用硫脲的选择性可达 100%。

根据第九方面的方法，所述硫氰酸盐通常为硫氰酸钾和/或硫氰酸钠。

根据第九方面的方法，所述含硫化合物与卤代硝基芳烃的质量比优选为 1: 100 ~ 1: 150。

根据第九方面的方法，所述催化剂与卤代硝基芳烃的质量比为 1: 1 ~ 1: 15，优选为 1: 1 ~ 1: 7。

根据第九方面的方法，所述液相催化加氢的条件为：温度为 20°C ~ 100°C，优选为 40°C ~ 60°C；和/或，氢气压力为 0.5MPa ~ 4MPa，优选为 0.8MPa ~ 2MPa。

根据第九方面的方法，所述液相加氢反应使用溶剂，所述溶剂选自异丙醇、乙醇、丙酮和水中的一种或多种，优选为异丙醇和/或水，更优选为异丙醇与水的体积比为 10: 1 ~ 5: 1 的混合溶剂。

根据第九方面的方法,所述卤代硝基芳烃为氯代硝基苯,优选为间氯硝基苯或对氯硝基苯。

本发明的第十方面提供了另一种对卤代硝基芳烃中的硝基进行选择性加氢的方法,包括以下步骤:在液相催化加氢的条件下,将氢气  
5 与卤代硝基芳烃与催化剂接触,进行液相催化加氢反应;所述的催化剂为本发明第二或第六方面的改性复合材料。

根据第十方面的方法,所述催化剂与卤代硝基芳烃的质量比为 1: 1~1: 15,优选为 1: 1~1: 7。

根据第十方面的方法,所述液相催化加氢的条件为:温度为 20°C ~  
10 100°C,优选为 40°C ~ 60°C;和/或,氢气压力为 0.5MPa ~ 4MPa,优选为 0.8MPa ~ 2MPa。

根据第十方面的方法,所述液相加氢反应使用溶剂,所述溶剂选自异丙醇、乙醇、丙酮和水中的一种或多种,优选为异丙醇和/或水。

根据第十方面的方法,所述卤代硝基芳烃为氯代硝基苯,优选为间  
15 氯硝基苯或对氯硝基苯。

本发明的第十一方面提供了一种催化加氢脱除有机氯的方法,包括:在液相催化加氢脱氯的反应条件下,将含氯的饱和或芳香有机化合物,与氢气和催化剂接触反应;所述催化剂为本发明第一或者第五方面的复合材料。

20 根据第十一方面的方法,所述复合材料中,镍与钯的质量比为 3:1 ~ 10:1,优选为 3:1 ~ 8:1,更优选为 3:1 ~ 6:1。

根据第十一方面的方法,所述复合材料中,以所述复合材料为基准,镍和钯的总质量分数为 20% ~ 80%,优选为 30% ~ 80%,更优选为 50% ~ 80%。

25 根据第十一方面的方法,所述液相催化加氢脱氯的反应条件为:温度范围 40-120°C,优选 60-100°C,氢气压力范围 0.1-3MPa,优选 1-2MPa。

根据第十一方面的方法,所述含氯的芳香有机化合物优选氯原子直接连接在芳环上,更优选选自一氯代苯酚、二氯代苯酚、三氯代苯酚、氯代芳香烃、2,4-二氯苯氧乙酸和氯代硝基苯中的一种或几种。

30 根据第十一方面的方法,所述含氯的饱和有机化合物为选自氯代饱和脂肪烃中的一种或几种。

根据第十一方面的方法,所述方法中可以使用或不使用溶剂。是否

使用溶剂取决于反应底物本身是否在加氢条件下为适宜的液态，以及本领域技术人员的需要；选用何种溶剂取决于保证反应底物能溶解，这些都是本领域已知的。如果用于处理废水中溶解的有机氯化物，则水本身即为溶剂。另外，可以用于本发明第十一方面的溶剂包括但不限于：异丙醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃、环己烷和水中的一种或多种。如果有有机氯化物溶于醇但不溶于水，则优选采用醇和水的混合溶剂，醇与水的体积比优选为 10: 1 ~ 5: 1。

根据第十一方面的方法，催化剂与作为反应底物的含氯的饱和或芳香有机化合物的比例以质量比计为 0.05 ~ 0.8: 1，优选为 0.1 ~ 0.3: 1。

10 根据第十一方面的方法，为了保证脱氯效率，反应体系中不存在含硫化合物。

根据第十一方面的方法，所述脱氯方法可用于污水脱氯处理、原油脱氯预处理、有机副产物脱氯回收和有机合成等领域。

由于本发明的复合材料、改性复合材料中具有较强磁性，因此在本发明的上述各方法中，在反应完成后，可以采用磁分离，方便地回收作为催化剂的复合材料、改性复合材料。

### 分析和表征

通过高分辨透射电镜(HRTEM，日本电子株式会社，JEM-2100)表征材料的表面形貌，加速电压为 200kV。

20 通过球差电镜(STEM)表征材料中的各元素分布。所采用球差电镜的型号为 JEM-ARM200F(日本电子株式会社)，测试条件为：加速电压为 200kV。

通过 XRD 获得材料的成分、材料内部原子或分子的结构或形态等信息。所采用的 XRD 衍射仪为购自荷兰 PA Nalytical 的型号为 X'Pert Pro 的 X 射线衍射仪，测试条件为：Cu 靶，K $\alpha$  射线，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，2 $\theta$  扫描范围为 5°至 80°。

通过 X 射线光子能谱分析仪(XPS)检测材料表面的元素。所采用 X 射线光子能谱分析仪为 VG Scientific 公司生产配备有 Advantage V5.926 软件的 ESCALab220i-XL 型射线电子能谱仪，X 射线光子能谱分析测试条件为：激发源为单色化 AlK $\alpha$ X 射线，功率为 330W，分析测试时基础真空为 3 $\times$ 10<sup>-9</sup>mbar。

通过 Brunauer-Emmett-Taller 法(BET, Quantachrome AS-6B 型分析

仪)测定材料的比表面积和孔径分布。

碳、氢、氧、氮、硫元素的含量测试在 Elementar Vario EL Cube 元素分析仪上进行,具体操作方法如下:样品在锡杯中称量 5mg 左右,放入自动进样盘,通过球阀进入燃烧管燃烧,燃烧温度 1000°C(为排除进样时大气干扰,采用氦气吹扫),样品中的 C、H、N、S 分别转化为二氧化碳、水、氮气、二氧化硫。混合气体通过色谱柱进行分离,最后通过热导池检测。氧元素测定时,样品在装有碳粉的高温裂解管中裂解,样品中的氧转化为一氧化碳,载气携带裂解产物进入串联的洗涤器中,以除去酸气和水蒸气,最后进入红外检测器进行检测。

5 镍、钯元素的含量测定采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES),具体方法如下:(1)硝解:量取催化剂样品 10mg 放入烧瓶里,加入新鲜配置的 16mL 王水,加入磁力搅拌子,将烧瓶放入油浴锅中,120°C 冷凝回流 12h,冷却至室温后,玻璃注射器吸取溶液,用孔径 0.22 $\mu$ m 的一次性滤头过滤,滤液加入 500mL 容量瓶中,超纯水定容。(2)含量测试:取硝解定容后的溶液 10mL,采用仪器 Agilent 5110 进行金属含量测试。

如无特殊说明,本发明所用试剂均为分析纯,所用试剂均为市售可得。

制备例 1~5 用于说明本发明的复合材料及其制备方法

20 制备例 1

1)称取 0.040g 乙酸钯并量取 3mL 冰醋酸。加入到 170mL 去离子水中,在 50°C 下搅拌溶解。按照镍源与钯源的质量比为 100:1(以金属元素计),镍钯总摩尔量与络合剂的摩尔比为 1:1,称取一水柠檬酸和四水乙酸镍加入到上述溶液中,在 70°C 下搅拌得到均相溶液,并继续加热蒸干,将固体研磨后得到前驱体。

2)将步骤 1)得到的前驱体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入氮气,流量 150mL/min,并以 2.5°C/min 的速率升温至 600°C,恒温 2h 后停止加热,在氮气气氛下冷却至室温,得到热解产物。

3)将步骤 2)得到热解产物加入 200mL 1mol/L HCl 溶液中,在 90°C 下搅拌并回流 4h 后将溶液进行抽滤,并用去离子水洗至中性后将粉末置于 100°C 烘箱干燥 2h,得到碳包覆镍钯纳米复合材料。

制备例 2

按照制备例 1 的方法，不同的是，步骤 1) 中，称取 0.657g 乙酸钯并量取 35mL 冰醋酸。加入到 170mL 去离子水中，在 50°C 下搅拌溶解。按照镍源与钯源的质量比为 17: 3 (以金属元素计)，镍钯总摩尔量与络合剂的摩尔比为 1: 1，称取一水柠檬酸和四水乙酸镍加入到上述溶液中，在 70°C 下搅拌得到均相溶液，并继续加热蒸干，将固体研磨后得到前驱体，其余均与制备例 1 相同，得到碳包覆镍钯纳米复合材料。

#### 制备例 3

按照制备例 1 的方法，不同的是，步骤 1) 中，称取 0.943g 乙酸钯并量取 60mL 冰醋酸。加入到 170mL 去离子水中，在 50°C 下搅拌溶解。按照镍源与钯源的质量比为 4: 1 (以金属元素计)，镍钯总摩尔量与络合剂的摩尔比为 1: 1，称取一水柠檬酸和四水乙酸镍加入到上述溶液中，在 70°C 下搅拌得到均相溶液，并继续加热蒸干，将固体研磨后得到前驱体，其余均与制备例 1 相同，得到碳包覆镍钯纳米复合材料。

#### 制备例 4

本制备例用于说明含硫的碳包覆镍钯纳米复合材料。

称取 0.5g 按照制备例 3 方法获得的复合材料，加入 10mL 去离子水中，超声 1h 使纳米材料分散均匀；称取 0.036g 硫脲加入 10mL 去离子水中，超声 1h 使硫脲完全溶解；将上述两种液体混合后超声 1h，然后进行机械搅拌 12h，转速为 800rpm，抽滤，用去离子水洗涤 5 次后冷冻干燥，得到负载有含硫化合物(硫脲)的碳包覆镍钯纳米复合材料(改性复合材料)，元素分析测得硫元素的质量百分含量为 1.67%，BET 测得材料的比表面积为 145.0m<sup>2</sup>/g。

#### 制备例 5

1) 称取 0.411g 乙酸钯并量取 30mL 冰醋酸，加入到 170mL 去离子水中，在 50°C 下搅拌溶解。按照镍源与钯源的质量比为 9: 1 (以金属元素计)，镍钯总摩尔量与络合剂的摩尔比为 1: 1，称取一水柠檬酸和四水乙酸镍加入到上述溶液中，在 70°C 下搅拌得到均相溶液，并继续加热蒸干，将固体研磨后得到前驱体。

2) 将步骤 1) 得到的前驱体置于瓷舟内，然后将瓷舟置于管式炉的恒温区，通入氮气，流量 150mL/min，并以 2.5°C/min 的速率升温至 600°C，恒温 2h 后停止加热，在氮气气氛下冷却至室温，得到热解产物。

3) 将步骤 2) 得到热解产物加入 200mL 1mol/L HCl 溶液中，在 90°C

下搅拌并回流 4h 后将溶液进行抽滤，并用去离子水洗至中性后将粉末置于 100°C 烘箱干燥 2h，得到碳包覆镍钨合金纳米复合材料。

实施例 1~3 用于说明本发明的复合材料作为催化剂催化对氯硝基苯选择性加氢合成对氯苯胺的方法

- 5        分别将 100 mg 按照制备例 1~3 方法制得的碳包覆镍钨纳米复合材料、315 mg 对氯硝基苯、2.4 mg 硫脲、27 mL 异丙醇、3 mL 水加入反应釜中，通入 H<sub>2</sub> 置换反应釜 4 次后，低压下搅拌升温，升温至预定反应温度 60°C，再次通入 H<sub>2</sub> 使反应釜内压力为 1.0MPa，持续反应至压力 10 分钟不变化，冷却至室温后排压，打开反应釜取出产物进行色谱  
10    分析。通过以下公式计算反应物转化率及目标产物选择性：

转化率 = 已反应的反应物质量/反应物加入量×100%

选择性 = 目标产物质量/反应生成物质量×100%

实施例 1 反应至压力 10 分钟无变化的时长为 180 分钟，产物经分析后，得到对氯硝基苯转化率为 100%，对氯苯胺选择性为 100%。

- 15        实施例 2 反应至压力 10 分钟无变化的时长为 77 分钟，产物经分析后，得到对氯硝基苯转化率为 100%，对氯苯胺选择性为 100%。

实施例 3 反应至压力 10 分钟无变化的时长为 50 分钟，产物经分析后，得到对氯硝基苯转化率为 100%，对氯苯胺选择性为 100%。

实施例 4

- 20        按照实施例 3 的方法，不同的是，将硫脲替换为硫氰酸钾，其余均与实施例 3 相同，在同样的条件下催化对氯硝基苯加氢反应，对氯硝基苯转化率为 100%，对氯苯胺选择性为 98.84%。

实施例 5

- 25        按照实施例 1 的方法，不同的是，不加入硫脲，其余均与实施例 1 相同，在同样的条件下催化对氯硝基苯加氢反应，对氯硝基苯转化率为 100%，对氯苯胺选择性为 65.5%，其余为苯胺。

实施例 6

- 30        按照实施例 3 的方法，不同的是，催化剂为制备例 4 的改性复合材料，用量为 100mg，不加入硫脲，对硝基氯苯为 157.5 mg，其余均与实施例 3 相同，在同样的条件下催化对氯硝基苯加氢反应，对氯硝基苯转化率为 100%，对氯苯胺选择性为 100%。

对比例 1

按照实施例 1 的方法，不同的是，将催化剂替换为商用钯碳催化剂 (10wt% Pd，含水 55%)，其余均与实施例 1 相同，进行同样条件的催化加氢反应，对氯硝基苯转化率为 0%。可见传统的负载型 Pd 催化剂在含硫毒物存在的情况下完全丧失催化活性，不具备抗硫中毒的能力。

5 对比例 2

按照实施例 1 的方法，不同的是，将催化剂替换为商用钯碳催化剂 (10wt% Pd，含水 55%)，且不加入硫脲，其余均与实施例 1 相同，在同样的条件下催化对氯硝基苯加氢反应，对氯硝基苯转化率为 100%，产物中对氯苯胺含量≈0。可见传统的负载型 Pd 催化剂对于对氯苯胺的选择性很差。

表 1 本发明复合材料中的镍、钯质量分数及镍钯质量比

|       | Ni 质量分数 | Pd 质量分数 | 质量比 Ni/Pd |
|-------|---------|---------|-----------|
| 制备例 1 | 75.10%  | 0.90%   | 83.44     |
| 制备例 2 | 63.30%  | 11.41%  | 5.55      |
| 制备例 3 | 56.80%  | 17.56%  | 3.23      |
| 制备例 5 | 65.90%  | 8.38%   | 7.86      |

由表 1 可见，尽管进行了酸洗且镍与钯的质量比在较大范围内变化，制备例的复合材料中金属含量均为 75%左右，即本发明的复合材料中金属含量很高，并且具备抗酸腐蚀能力，可避免酸性环境下应用时活性金属的流失。

由图 1 的球差电镜各图片可见，按照制备例 3 制备的复合材料中，金属纳米粒子由镍元素和钯元素在原子尺度混合而成，本发明的其他制备例也有相同的特征，即本发明的复合材料中金属纳米粒子为镍钯合金；本发明的其他制备例也有相同的特征。由图 1 中左上角的图片可见，金属纳米粒子粒径在 2nm~25nm 之间，石墨化碳层的厚度在 1nm~5nm 之间，碳包覆镍钯纳米粒子核壳结构为球形或类球形；本发明的其他制备例也有相同的特征。

由图 2 的 XRD 图谱可见，按照制备例 3 制备的复合材料只有 fcc NiPd 合金的衍射峰，没有单质镍和单质钯的衍射峰，本发明的其他制备例也有相同的特征，即本发明的复合材料中金属纳米粒子为镍钯合

金。

由图 3 的 XPS 谱图可见，按照制备例 4 制备的改性复合材料的表层有碳、氧、镍、钯、硫和氮元素。

由图 4 的图片可见，按照制备例 1 制备的复合材料在磁场作用下，  
5 被吸引到磁铁一侧的管壁。当撤去磁铁，复合材料在重力作用下平铺管内。本发明的其他制备例也有相同的特征，即本发明的复合材料具有较强的铁磁性，并有很好的流动性。

由实施例 5 可知，尽管在金属纳米粒子中掺入很少量的钯，但可以脱掉约 35% 的氯，表明复合材料的催化加氢能力明显增加，而金属纳  
10 米粒子仅为单质镍时基本没有加氢脱氯能力。

由对比例 2 可知，商用钯碳催化剂的加氢活性很高，在催化对氯硝基苯加氢时几乎将氯全部脱除。由对比例 1 可知，商用钯碳催化剂不具有抗硫毒化能力，加入约 80PPMw 的硫化物即可使之失去全部活性。

由实施例 1~4 可知，在反应体系中加入微量硫化物时，本发明的  
15 复合材料表现出良好的抗硫毒化能力，在催化对氯硝基苯加氢时保持很高的催化活性，同时具备高选择性的催化加氢能力；即采用本发明的复合材料可以高活性、高选择性地催化卤代硝基芳烃加氢制造卤代芳胺。

由实施例 6 可知，即使在制造改性复合材料的过程中，用高浓度的  
20 硫化物处理，本发明的改性复合材料具备高活性催化加氢能力，表明本发明的复合材料具有极强的抗硫毒化能力，并且处理后的复合材料，不需要在反应体系中再加入硫化物，就可高选择性地催化对氯硝基苯选择性加氢制造对氯苯胺；即采用本发明的经含硫化合物处理的改性复合材料可直接高活性、高选择性地催化卤代硝基芳烃加氢制造卤代  
25 芳胺，避免有毒物质混入加氢产品。

实施例 7~8 说明以本发明的复合材料为催化剂的催化加氢脱氯方法

分别将 100 mg 按照制备例 5 和制备例 3 方法制得的碳包覆镍钯合金纳米复合材料、315 mg 对氯硝基苯、27 mL 异丙醇、3 mL 水加入反  
30 应釜中，通入 H<sub>2</sub> 置换反应釜 4 次后，低压下搅拌升温，升温至预定反应温度 60℃，再次通入 H<sub>2</sub> 使反应釜内压力为 1.0MPa，持续反应至压力 10 分钟不变化，冷却至室温后排压，打开反应釜取出产物进行色谱

分析。

实施例 7 的产物经分析后，对氯硝基苯转化率为 100%，脱氯率(也即苯胺产率)为 93.0%。

5 实施例 8 的产物经分析后，对氯硝基苯转化率为 100%，脱氯率(也即苯胺产率)为 97.9%。

#### 实施例 9

10 将 100 mg 制备例 3 的复合材料、129 mg 4-氯苯酚、30 ml 乙醇加入反应釜中，通入 H<sub>2</sub> 置换反应釜 4 次后，低压下搅拌升温，升温至预定反应温度 80℃，再次通入 H<sub>2</sub> 使反应釜内压力为 1.0MPa，持续反应至压力 10 分钟不变化(约 60min)，冷却至室温后排压，打开反应釜取出产物进行色谱分析。结果表明，4-氯苯酚转化率为 100%，脱氯率为 100%。

15 由实施例 7~9 可知，尽管制备例的复合材料用盐酸在较高温度下进行了长时间酸洗，但仍具备很高的催化加氢脱氯能力，说明本发明的复合材料具备良好的抗氯毒化能力。

由实施例 9 可知，尽管仅使用有机溶剂，但本发明的方法仍然具备很高的催化加氢脱氯能力。

## 权 利 要 求

1. 一种碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料，该复合材料包含具有壳层和内核的核壳结构，所述壳层为石墨化碳层，所述内核为镍钨合金纳米粒子；所述复合材料中，镍与钨的质量比为 3:1 ~ 100:1，优选 4:1 ~ 100:1，进一步优选 4:1 ~ 9:1，更优选；以所述复合材料的质量为基准，镍和钨的总质量分数为 1% ~ 80%，优选为 30% ~ 80%，更优选为 50% ~ 78%。
2. 按照权利要求 1 所述的复合材料；其特征在于，其中，  
10 所述镍钨合金纳米粒子的粒径为 1nm ~ 50nm，优选为 2nm ~ 25nm，更优选为 3nm ~ 15nm，和/或  
所述石墨化碳层的厚度为 0.5nm ~ 10nm，优选为 0.5nm ~ 5nm，更优选为 1nm ~ 5nm，和/或  
所述复合材料为介孔和/或大孔材料，介孔和/或大孔体积占总孔体  
15 积的 50%以上。
3. 按照权利要求 1 所述的复合材料；其特征在于，所述复合材料的 XRD 谱图中：  
2θ 在 40.1° ~ 44.5° 范围内仅有一个衍射峰；和/或  
在 2θ 为 24° 至 26° 范围内存在衍射峰；和/或，  
20 在 2θ 为 43° 至 45°、50° 至 54°、75° 至 80° 范围内存在衍射峰；和/或  
在 40.0° ± 0.1° 范围内没有衍射峰。
4. 一种碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料的制备方法，包括以下步骤：  
25 S1 在第一溶剂的存在下，将镍源、钨源与有机多元羧酸混合，得到前驱体溶液，然后除去所述第一溶剂，得到前驱体；  
S2 将所述前驱体在惰性气体中进行热解。
5. 按权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，其中，  
所述第一溶剂为水和/或乙醇，优选为水；和/或  
30 所述镍源为乙酸镍、碱式碳酸镍和碳酸镍中的一种或多种；和/或  
所述钨源为乙酸钨，优选为乙酸钨的冰醋酸溶液；和/或  
所述有机多元羧酸为柠檬酸、乙二胺四乙酸、2,5-吡啶二羧酸、苹

果酸、酒石酸和对苯二甲酸中的一种或多种，优选为柠檬酸；和/或

以金属元素计，所述镍源与钨源的质量比为 3:1 ~ 100:1，优选为 4:1 ~ 100:1，更优选为 4:1 ~ 9:1；和/或

5 镍源和钨源的总量与有机多元羧酸的摩尔比为 0.1:1 ~ 3:1，优选为 0.3:1 ~ 1.5:1，其中，镍源和钨源的总量以金属元素的总摩尔量计；和/或

S2 中，热解温度为 500℃ ~ 800℃，优选为 500℃ ~ 700℃，更优选为 550℃ ~ 650℃。

6. 按权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，包括在 S2 之后的  
10 酸处理步骤。

7. 一种改性的碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料，其特征在于，包括权利要求 1 所述的复合材料和负载于其上的含硫化合物。

8. 按照权利要求 7 所述的改性的碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料，其特征在于，其中，

15 硫元素的质量分数为 0.1% ~ 10%，优选为 0.5% ~ 5%，更优选为 0.8% ~ 1.8%；和/或

所述含硫化合物为硫脲。

9. 一种改性的碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料的制备方法，包括：使权利要求 1 所述的复合材料与含硫化合物接触的步骤。

20 10. 按照权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，其中，

相对于权利要求 1 所述的复合材料中 1mol 的钨元素，所述含硫化合物以硫元素计的用量为 0.01mol ~ 20mol，优选为 0.3mol ~ 5mol；和/或

所述含硫化合物为硫脲；和/或

25 所述接触以浸渍方式进行。

11. 一种对卤代硝基芳烃中的硝基进行选择性的加氢的方法，包括以下的步骤：在液相催化加氢的条件下，在含硫化合物的存在下，将氢气与卤代硝基芳烃与催化剂接触，进行液相催化加氢反应；所述的催化剂为权利要求 1 所述的复合材料；优选所述的含硫化合物为硫氰酸盐和/或硫脲，优选所述含硫化合物与卤代硝基芳烃的质量比为 1: 100 ~ 1: 10000，更优选质量比为 1: 100 ~ 1: 150。

12. 一种对卤代硝基芳烃中的硝基进行选择性的加氢的方法，包括以

下的步骤：在液相催化加氢的条件下，将氢气与卤代硝基芳烃与催化剂接触，进行液相催化加氢反应；所述的催化剂为权利要求 7 所述的改性的碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料。

13. 一种对硫代硝基芳烃中的进行选择性加氢硝基的方法，包括以下的步骤：在液相催化加氢的条件下，将氢气与硫代硝基芳烃与催化剂接触，进行液相催化加氢反应；所述的催化剂为权利要求 1 所述的复合材料，优选所述硫代硝基芳烃为选自 4-硝基茴香硫醚、2-硝基二苯硫醚、4-硝基苯硫醚、3,3'-二硝基二苯砜和 4,4'-二硝基二苯砜中的至少一种。

14. 一种催化加氢脱除有机氯的方法，包括以下的步骤：在液相催化加氢脱氯的反应条件下，将含氯的饱和或芳香有机化合物，与氢气和催化剂接触反应；所述催化剂为权利要求 1 所述的复合材料。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中，

所述液相催化加氢脱氯的反应条件为：温度范围 40-120℃，优选 60-100℃，氢气压力范围 0.1-3MPa，优选 1-2MPa；和/或

所述含氯的芳香有机化合物选自一氯代苯酚、二氯代苯酚、三氯代苯酚、氯代芳香烃、2,4-二氯苯氧乙酸和氯代硝基苯中的一种或几种；和/或

所述含氯的饱和有机化合物为选自氯代饱和脂肪烃中的一种或几种；和/或

所述方法中使用溶剂，且所述溶剂为选自异丙醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃、环己烷和水中的一种或多种；和/或

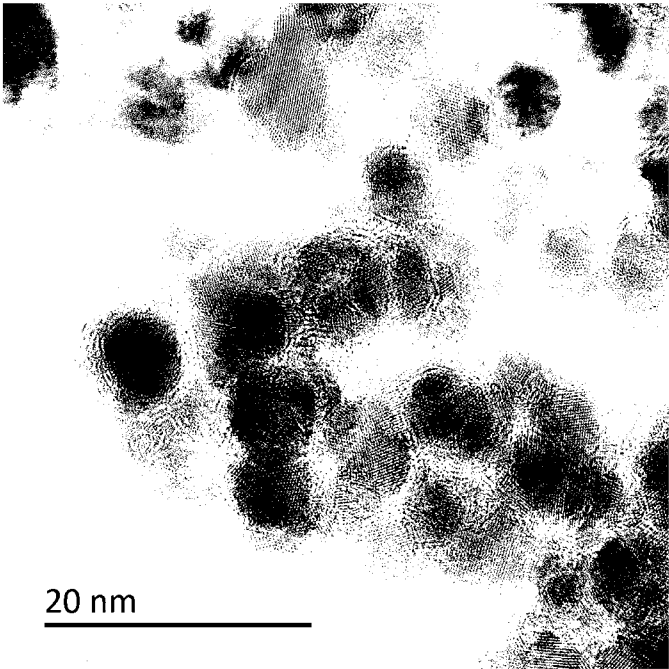
催化剂与作为反应底物的含氯的饱和或芳香有机化合物的质量比为 0.05-0.8:1，优选 0.1-0.3: 1；和/或

所述复合材料中，镍与钨的质量比为 3:1 ~ 10:1，优选为 3:1 ~ 6:1；和/或

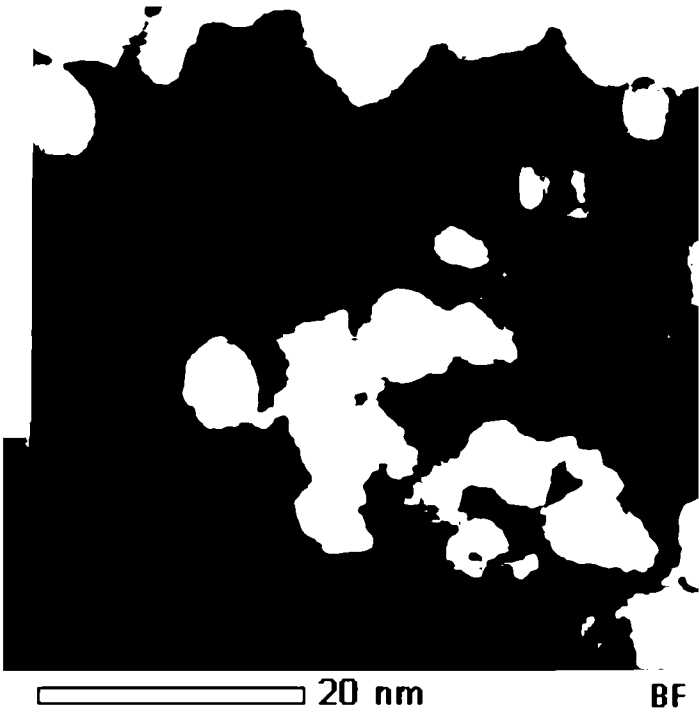
以所述复合材料为基准，镍和钨的总质量分数为 20% ~ 80%，优选为 50% ~ 80%。

16. 根据权利要求 11-14 中任一项所述的方法，其进一步包括以下步骤：采用磁分离从反应产物中对权利要求 1 所述的复合材料、权利要求 7 所述的改性的碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料进行分离的步骤。

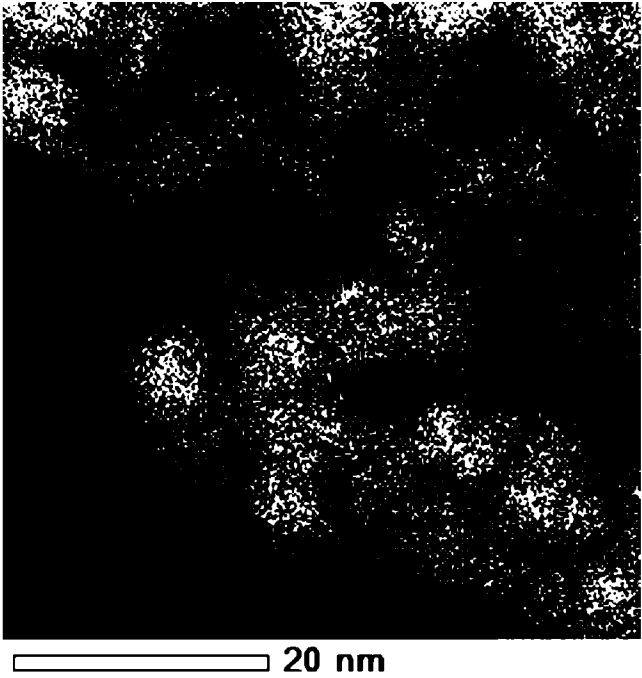
17. 权利要求 1 所述的复合材料或权利要求 7 所述的改性的碳包覆镍钨合金纳米粒子的复合材料作为加氢催化剂用于催化加氢的应用，优选的是氢气和/或加氢底物中含有含硫化合物。



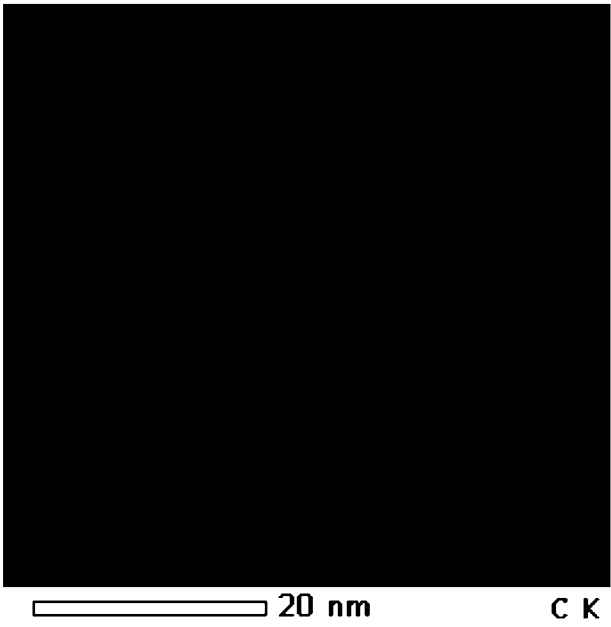
(a)



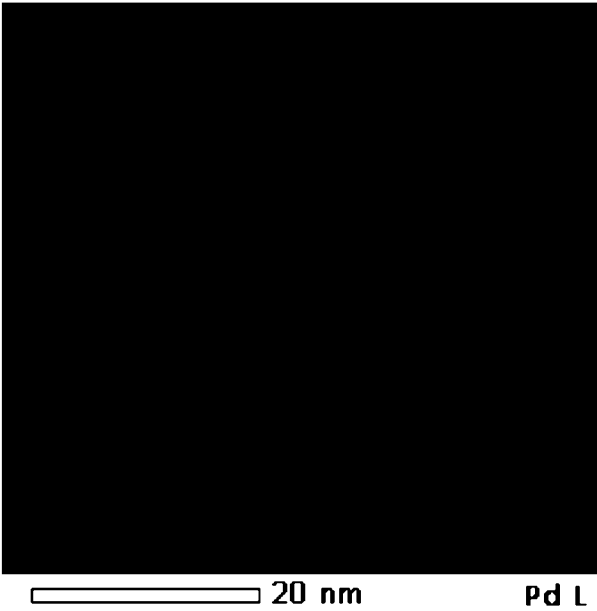
(b)



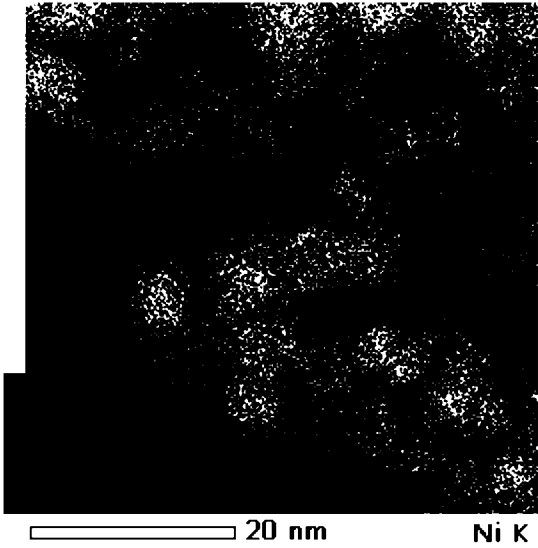
(c)



(d)



(e)



(f)

图 1

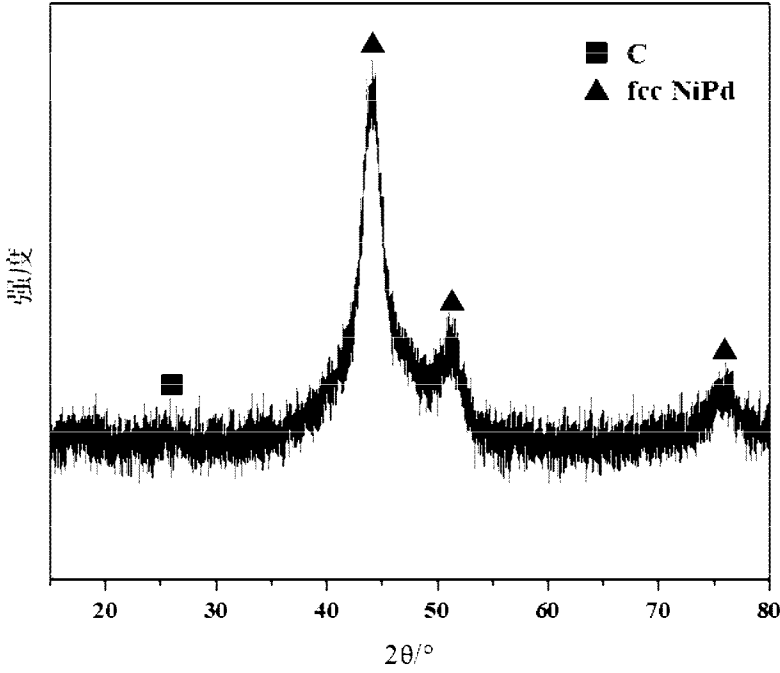


图 2

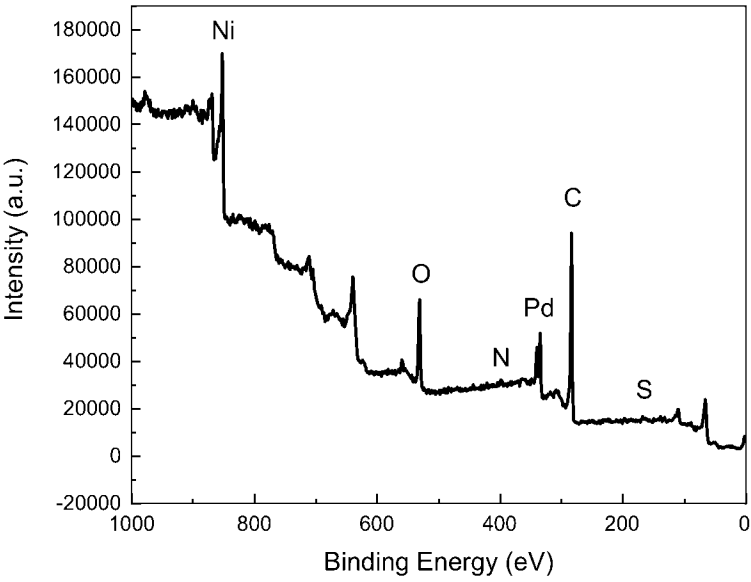


图 3

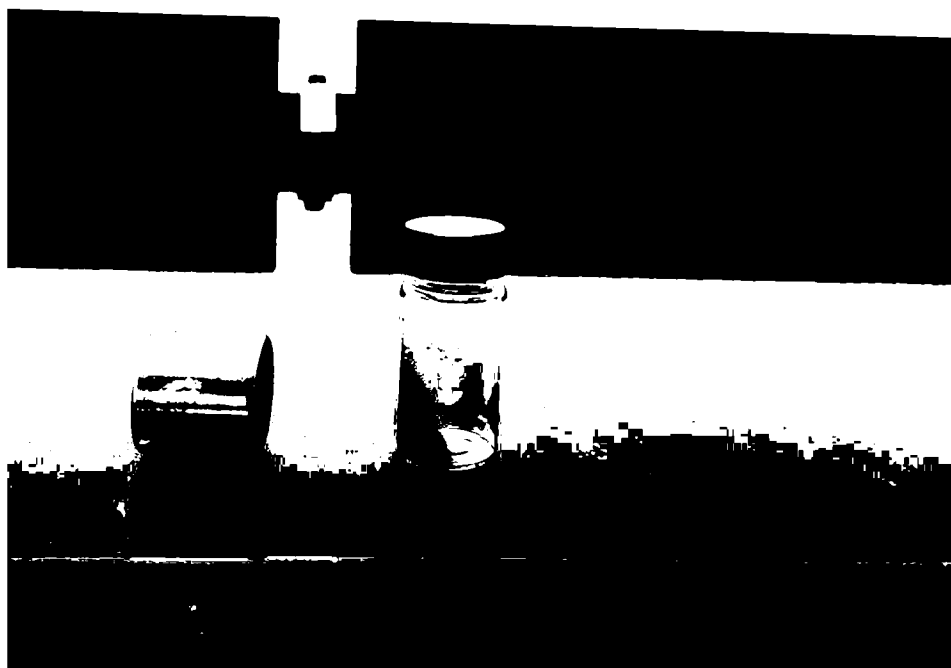


图 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/134959

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| B01J23/89(2006.01)i; B01J35/00(2024.01)i; C07C209/36(2006.01)i; C07C211/52(2006.01)i; B01J31/02(2006.01)i; B01J27/02(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| IPC: B01J C07C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| 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; DWPI; WPABS; CNKI; CNTXT; USTXT; WOTXT; EPTXT; ISI_Web of Science: 中石化石油化工科学研究院有限公司, 中国石油化工股份有限公司, 吴耿煌, 荣峻峰, 张云阁, 王凡非, 于鹏, 周宇翔, 碳, 炭, 石墨化, 包覆, 包裹, 核, 壳, 镍钨, 钨镍, 合金, 加氢, 氢化, 硫, 硫脲, 热解, 碳化, 炭化, 酸处理, 面心立方, carbon, graphit+, coat+, core, shell, nickel, Ni, palladium, Pd, alloy, sulfur, sulphur, thiourea, pyrolysis, carbonizat+, Fcc                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No.                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Alicia Martínez de Yuso et al. "Facile and Rapid One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of Pd-Ni Magnetic Nanoalloys Confined in Mesoporous Carbons"<br><i>Journal of Nanoparticle Research</i> , Vol. 18, No. 380, 13 December 2016 (2016-12-13), pages 1-14<br>ISSN: 1572-896X,<br>page 3, left-hand column, paragraph 2 to page 4, left-hand column, paragraph 1, page 5, left-hand column, paragraph 3, and page 12, right-hand column, paragraph 3, and figure 2 | 4                                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CN 114425341 A (SINOPEC CORP. et al.) 03 May 2022 (2022-05-03)<br>description, paragraphs 0007-0077                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-3, 5-17                                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CN 114426506 A (SINOPEC CORP. et al.) 03 May 2022 (2022-05-03)<br>description, paragraphs 0008-0025                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-17                                                                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"D" document cited by the applicant in the international application<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                            |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>07 April 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Date of mailing of the international search report<br><b>17 April 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN<br><b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)<br/>China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Authorized officer<br><br><br>Telephone No.                                |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2023/134959**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Relevant to claim No |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| A         | <p>YUAN, Ying et al. "Revealing the Crystal Phase-Activity Relationship on NiRu Alloy Nanoparticles Encapsulated in N-Doped Carbon towards Efficient Hydrogen Evolution Reaction"</p> <p><i>Chemistry - A European Journal</i>, Vol. 29, 23 March 2023 (2023-03-23), pages 1-7</p> <p>ISSN: 1521-3765,</p> <p>page 1, right-hand column, paragraph 2 to page 2, left-hand column, paragraph 1, and page 6, left-hand column, paragraph 4</p> | 1-6                  |

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

International application No.  
**PCT/CN2023/134959**

| Patent document<br>cited in search report |           |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CN                                        | 114425341 | A | 03 May 2022                          | CN 114425341 B          | 11 July 2023                         |
| CN                                        | 114426506 | A | 03 May 2022                          | None                    |                                      |

A. 主题的分类

B01J23/89(2006.01)i; B01J35/00(2024.01)i; C07C209/36(2006.01)i; C07C211/52(2006.01)i; B01J31/02(2006.01)i; B01J27/02(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)

IPC: B01J C07C

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;DWPI;WPABS;CNKI;CNTXT;USTXT;WOTXT;EPTXT;ISI\_Web of Science; 中石化石油化工科学研究院有限公司, 中国石油化工股份有限公司, 吴耿煌, 荣峻峰, 张云阁, 王凡非, 于鹏, 周宇翔, 碳, 炭, 石墨化, 包覆, 包裹, 核, 壳, 镍钯, 钯镍, 合金, 加氢, 氢化, 硫, 硫脲, 热解, 碳化, 炭化, 酸处理, 面心立方, carbon, graphit+, coat+, core, shell, nickel, Ni, palladium, Pd, alloy, sulfur, sulphur, thiourea, pyrolysis, carbonizat+, Fcc

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   | Alicia Mart í nez de Yuso 等. "Facile and rapid one-pot microwave-assisted synthesis of Pd-Ni magnetic nanoalloys confined in mesoporous carbons"<br>J Nanopart Res, 第18卷, 第380期, 2016年12月13日 (2016 - 12 - 13), 第1-14页<br>ISSN: 1572-896X,<br>第3页左栏第2段至第4页左栏第1段、第5页左栏第3段、第12页右栏第3段及图2 | 4        |
| A   | CN 114425341 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2022年5月3日 (2022 - 05 - 03)<br>说明书第0007-0077段                                                                                                                                                                                                         | 1-3、5-17 |
| A   | CN 114426506 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2022年5月3日 (2022 - 05 - 03)<br>说明书第0008-0025段                                                                                                                                                                                                         | 1-17     |

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年4月7日

国际检索报告邮寄日期

2024年4月17日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

叶金胜

电话号码 (+86) 0512-88996748

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

|         |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |         |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 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       | Ying Yuan 等. "Revealing the Crystal Phase–Activity Relationship on NiRu Alloy Nanopar-<br>ticles Encapsulated in N–Doped Carbon towards Efficient Hydrogen Evolution Reaction"<br>Chem. Eur. J., 第29卷, 2023年3月23日 (2023 - 03 - 23), 第1–7页<br>ISSN: 1521–3765,<br>第1页右栏第2段至第2页左栏第1段、第6页左栏第4段 | 1–6     |
|         |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |         |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2023/134959

| 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          | 114425341 | A | 2022年5月3日      | CN 114425341 B | 2023年7月11日     |
| CN          | 114426506 | A | 2022年5月3日      | 无              |                |