

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 4 月 30 日 (30.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/082410 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/66 (2006.01) *C07C 11/04* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *C01B 15/023* (2006.01)
C07C 5/09 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/113555

(22) 国际申请日: 2018 年 11 月 2 日 (02.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811234759.0 2018年10月23日 (23.10.2018) CN

(71) 申请人: 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人: 李殿卿 (LI, Dianqin); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 马瑞 (MA, Rui); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 贺宇飞 (HE, Yufei); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 冯拥军 (FENG, Yongjun); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 冯俊婷 (FENG, Junting); 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司 (BEIJING SIHAI TIANDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学旧图东配楼 302 室, Beijing 100124 (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,

(54) Title: SUPPORTED BIMETAL CORE-SHELL STRUCTURE CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种负载型双金属核壳结构催化剂及其制备方法

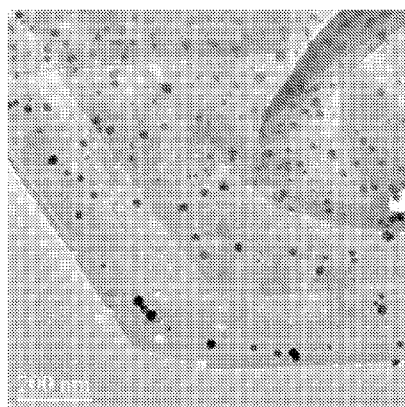


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a supported bimetal core-shell structure catalyst and a preparation method therefor. The used preparation method involves mixing a support, a metal salt and a reducer solution, and synthesizing an M@PdM/ZT core-shell structure catalyst in one step. M@PdM, as active metal particles in the catalyst, have a core-shell structure, wherein metal M is a core and M represents one of Ag, Pt, Au and Ir; a PdM alloy is a shell; and ZT represents the support and is one of Mg₂Al-LDH, Al₂O₃ and SiO₂. On the basis of the different reduction potentials of metal ions, the temperature and reaction time are changed during material synthesis to regulate the dynamic reduction behaviors of the two kinds of metal ions so as to construct the core-shell structure; and the metal ion concentration and ratio are regulated to arrive at the preparation of a shell alloy with a controllable composition and thickness. The bimetal core-shell structural catalyst has a better application effect on acetylene selective hydrogenation reactions and anthraquinone hydrogenation reactions.

(57) 摘要: 一种负载型双金属核壳结构催化剂及其制备方法, 所采用的制备方法是将载体、金属盐和还原剂溶液混合, 一步法合成 M@PdM/ZT 核壳结构催化剂。该催化剂的活性金属颗粒 M@PdM 为核壳结构, 金属 M 为内核, M 代表金属 Ag、Pt、Au、Ir 中的一种; 壳层为 PdM 合金; ZT 表示载体, Mg₂Al-LDH、Al₂O₃、SiO₂ 中的一种。基于金属离子还原电势的不同, 在材料合成过程中通过改变温度和反应时间调控两种金属离子还原的动力学行为, 实现核壳结构的构筑; 通过金属离子浓度和比例的调控, 实现壳层合金的组成和厚度可控制备。该双金属核壳结构催化剂用于乙炔选择性加氢反应和蒽醌加氢反应具有较好的应用效果。

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, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种负载型双金属核壳结构催化剂及其制备方法

技术领域

本发明属于催化剂制备领域，具体涉及负载型双金属核壳催化剂及其制备方法。

5

背景技术

作为能源转化的基础，多相催化在国民经济中占有举足轻重的地位，而新型高效的负载型催化剂一直是推动多相催化技术发展的重要作用力。双金属催化剂由于两种金属间的协同作用（包括几何效应和电子效应）使其具有组成、结构可调的特点，广泛应用于选择性加氢、氧化、氢解以及重整等反应中。

10

对于双金属催化剂，按照两种金属的分布情况可以分为合金结构、异质结构、核壳结构。双金属核壳结构，由于核层-壳层组成的不同使得该类材料组成更多元，组成可调变性强。相比于合金结构，核壳结构有其独特的化学性质：核层-壳层之间的电子转移，表面金属原子的晶格应变以及活性金属在表面的充分暴露等。然而，单一金属壳层的核壳结构 $M@N$ （ M 和 N 各代表一种金属）稳定性较差，在苛刻的反应条件下很难保持结构稳定。因此设计合成壳层为双金属合金，核为单一金属的双金属核壳结构，一方面能发挥核壳结构的优势，同时可利用合金的稳定性特点，对于提高双金属催化材料性能具有重要意义。但是，该类材料的可控制备仍具挑战。近年来利用晶种外延生长的方法制备负载型核壳结构已有报道。文献 Meng Min, Fang Zhicheng, Zhang Chao, Su Hongyang, He Rong, Zhang Renpeng, Li Hongliang, Li Zhi-Yuan, Wu Xiaojun, Ma Chao, Zeng Jie, Nano Letters, 2016, 16, 3036 以 Pd 立方块作为晶种，十六烷基三甲基氯化铵作为封端剂，以葡萄糖为还原剂，通过对 Au, Cu 离子还原动力学的调控，成功制备了 Pd@AuCu 核壳结构。Vismadeb Mazumder, Chi Maiofang, Karren L. More, Sun Shouheng, JACS, 2010, 132, 7848 中利用两步法，在表面活性剂存在的条件下，在 Pd 纳米颗粒表面生长 FePt 合金，最终得到了 Pd@PtFe 纳米颗粒。然而，外延生长法存在制备方法繁琐、表面活性剂残留覆盖活性位点等缺点。因此，设计简便可行的一步法，在无表面活性剂和保护剂条件下制备 $M@NM$ 双金属核壳结构仍是纳米材料领域研究的难点之一。

15

20

25

综上所述，负载型-核壳结构由于其独特的结构特点在多相催化领域表现出较高的研究价值，并辐射至电催化、光催化以及光学器件等领域，但现有文献报道的该类结构制备方法存在反应条件繁琐不易操作、制备成本高、物种残留等缺点。因此，负载型核壳双金属催化剂的可控制备，以及该类催化剂在多相催化反应的应用研究尚需进一步开展。

30

发明内容

本发明的目的是为了提供一种负载型双金属核壳结构催化剂，另一目的是提供该类负载型双金属核壳结构催化剂的制备方法。该催化剂用于石油化工和精细化工中。目前发现用于乙炔选择性加氢反应和蒽醌加氢反应具有较好的应用效果。

- 5 本发明所提供的负载型双金属核壳结构催化剂，表示为 $M@PdM/ZT$ ，其中活性金属颗粒 $M@PdM$ 为核壳结构， M 为内核，直径为 5-15nm， M 代表金属 Ag、Pt、Au、Ir 中的一种； PdM 合金为壳层，壳层厚度为 1-10nm； ZT 表示载体， ZT 是水滑石 ($Mg_2Al-LDH$)、氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化硅 (SiO_2) 中的一种；

本发明所提供的负载型双金属核壳结构催化剂的制备方法，具备步骤如下

- 10 A. 将 M 盐和 Pd 盐加入到还原性溶液中超声 4-5min 得到混合盐溶液；其中 M 和 Pd 离子总浓度为 0.01-20mmol/L， M : Pd 离子的摩尔比为 0.1-10；
所述的 M 为 Ag、Pt、Au、Ir 中的一种； M 盐为 $AgNO_3$ 、 H_2PtCl_6 、 $Pt(C_5H_7O_2)_2$ 、 $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $Ir(C_5H_7O_2)_3$ 、 $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 中的一种；所述的 Pd 盐为 $PdCl_2$ 、 $Pd(NO_3)_2$ 、 $Pd(C_5H_7O_2)_2$ 、 $Pd(CH_3COO)_2$ 中的一种；所述的还原性溶液是还原剂与去离子水的混合物，其中水的质量百分含量为 0-20%；所述的还原剂为：乙二醇、异丙醇、N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、甘油醛中的一种。

- 15 B. 将上述混合盐溶液于 40-50℃加热搅拌 10-30min，加入载体，继续搅拌 10-20min，升温至 100-160℃，保持该温度 0.5-24h 得到黑色沉淀的悬浊液，降至室温，离心，洗涤，干燥得到灰色或黑色粉末；经表征证明为 $M@PdM/ZT$ 催化剂；其活性组分金属颗粒为核壳结构，
20 其中 M 为核， PdM 合金为壳层。所述的载体为氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化硅 (SiO_2)、水滑石 ($Mg_2Al-LDH$)。

图 1 为实施例 1 制备的 $Ag@PdAg/Mg_2Al-LDH$ 的电镜照片，可以看出负载型催化剂中活性组分金属颗粒均匀分散在水滑石载体上，金属颗粒晶型完好，尺寸均一，平均粒径为 15.6nm。

- 图 2 为实施例 1 制备的 $Ag@PdAg/Mg_2Al-LDH$ 催化剂中金属颗粒的 X-射线能谱 (EDX)
25 金属 Pd 和 Ag 的线扫结果，对比元素 Pd 和 Ag 的分布可以看出， Ag 分布于整个金属颗粒而 Pd 集中分布在金属颗粒表面，因此可以判定该催化剂活性组分金属颗粒是 $PdAg$ 包覆于 Ag 表面的核壳结构。此外从图 2 中元素 Pd 的线扫结果可以看出， $PdAg$ 合金壳层厚度为 4 nm，内核直径为 8 nm。

- 图 3 为实施例 1 制备的 $Ag@PdAg/Mg_2Al-LDH$ 催化剂 Pd 元素的 X-射线光电子能谱图。
30 相比于单金属， Pd 电子结合能的偏移表明制备的催化剂金属颗粒表面 $PdAg$ 合金的形成。

图 4 为实施例 1 制备的 $\text{Ag@PdAg/Mg}_2\text{Al-LDH}$ 催化剂在乙炔选择性加氢反应中，目标产物乙烯选择性随温度变化曲线。从图中可以看出，该催化剂在 30-100℃ 温度范围内乙烯选择性都高于 95%。

图 5 为实施例 1 制备的 $\text{Ag@PdAg/Mg}_2\text{Al-LDH}$ 催化剂在乙炔选择性加氢反应中，乙炔转化率、乙烯选择性随时间变化曲线。从图中可以看出，催化剂在反应 50h 后并没有出现失活的现象，乙炔转化率一直保持 96% 以上。乙烯选择性表现出类似的趋势，在长时间反应后，催化剂选择性依然维持在 93% 以上。

图 6 为实施例 1 制备的 $\text{Ag@PdAg/Mg}_2\text{Al-LDH}$ 催化剂在乙炔选择性加氢反应 48 h 后的电镜照片。从照片中可以看出，经过长时间的反应催化剂并没有发生金属颗粒团聚的现象，活性组分金属颗粒均匀分散在水滑石载体表面。

图 7 为实施例 2 制备的 Au@PdAu/SiO_2 催化剂的金属颗粒的扫描透射电镜 (STEM) 照片。从照片中可以看出 Au@PdAu 金属颗粒尺寸约为 15nm。金属颗粒体相和表面的亮度不同 (STEM 照片的亮度由金属原子的原子序数决定的，原子序数大，亮度强)，金属颗粒的表面亮度低于中心部分，说明金属 Pd 集中分布于金属颗粒的表面。此外，通过量取晶格条纹可知，该金属颗粒的体相为 Au，即该金属颗粒是由 Au 为内核 PdAu 为壳的核壳结构，且壳层厚度约为 2nm。

图 8 为实施例 1 制备的 $\text{Ag@PdAg/Mg}_2\text{Al-LDH}$ 催化剂和实施例 2 制备的 Au@PdAu/SiO_2 催化剂在蒽醌加氢反应中氢化效率变化曲线。从图中可以看出，两个催化剂初始氢化效率均可到达 13.9g/L。并且，在反应 300min 后，催化剂的氢化效率均保持在 14.2g/L 以上，表明双金属核壳结构催化剂在该反应中具有优异的稳定性。

图 9 为实施例 1 制备的 $\text{Ag@PdAg/Mg}_2\text{Al-LDH}$ 催化剂和实施例 2 制备的 Au@PdAu/SiO_2 催化剂在蒽醌加氢反应中有效蒽醌选择性随时间变化曲线。从图中可以看出，核壳结构催化剂在反应 5h 以后，有效蒽醌选择性依然保持在 95% 以上。

本发明的有益效果是：通过使用一步合成法，将载体、金属盐和还原剂溶液混合，一步合成 M@PdM/ZT 催化剂，其中活性金属颗粒 M@PdM 为核壳结构，壳层组成为 PdM 合金。通过调控温度和反应时间调控两种金属离子还原的动力学行为，实现核壳结构的构筑；通过控制金属离子浓度调控活性金属颗粒组成和壳层厚度。该方法过程简单，通用性强，不仅可以使活性金属反应位点充分暴露，表面合金的构筑还可以充分发挥两种金属间的协同作用。该方法制备的双金属核壳机构催化剂在乙炔选择性加氢和蒽醌加氢反应中都表现出了优异的催化剂选择性和稳定性。

附图说明

图 1 为实施例 1 中 Ag@PdAg/Mg₂Al-LDH 催化剂的电镜照片。

图 2 为实施例 1 中 Ag@PdAg/Mg₂Al-LDH 催化剂金属颗粒 X-射线 Pd 和 Ag 的线扫谱图。

图 3 为实施例 1 中 Ag@PdAg/Mg₂Al-LDH 催化剂金属 Pd 的 X-射线光电子能谱图。

5 图 4 为实施例 1 中 Ag@PdAg/Mg₂Al-LDH 催化剂在乙炔选择性加氢反应中产物乙烯选择性随温度变化曲线。

图 5 为实施例 1 中 Ag@PdAg/Mg₂Al-LDH 催化剂在乙炔选择性加氢反应中乙炔转化率、乙烯选择性随时间变化曲线。

图 6 为实施例 1 中 Ag@PdAg/Mg₂Al-LDH 催化剂在乙炔选择性加氢反应 48 h 后的电镜照片。

10 图 7 为实施例 2 中 Au@PdAu/SiO₂ 催化剂金属颗粒的扫描透射电镜照片。

图 8 为实施例 1 中 Ag@PdAg/Mg₂Al-LDH 和实施例 2 中 Au@PdAu/SiO₂ 催化剂在蒽醌加氢反应中氢化效率随时间变化曲线。

图 9 为实施例 1 中 Ag@PdAg/Mg₂Al-LDH 和实施例 2 中 Au@PdAu/SiO₂ 催化剂在蒽醌加氢反应中有效蒽醌选择性随时间变化曲线。

15

具体实施方式：

以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述

实施例 1

0.008mmol Pd(C₅H₇O₂)₂, 0.08mmol 的 AgNO₃ 加入到 100 mL 的 N, N-二甲基甲酰胺中, 20 超声 5min 得到混合盐溶液。将上述混合溶液装于烧瓶中置于油浴锅上 50℃ 加热搅拌 10min, 加入 1g Mg₂Al-LDH 粉末, 继续搅拌 10min, 之后升温至 130℃, 保温 2h, 得到黑色沉淀的悬浊液, 降至室温, 离心, 洗涤, 干燥得到黑色粉末, 经过表征证明其为 Ag@PdAg/Mg₂Al-LDH 催化剂, 且金属颗粒为核壳结构, 壳层 PdAg 为合金。

25 实施例 2

将 0.01mmol Pd(CH₃COO)₂, 0.04mmol 的 H₂PAuCl₄·4H₂O 加入到 100ml 的乙二醇水溶液中 (其中水的质量分数为 20%), 搅拌, 超声 5min 得到混合盐溶液。将上述混合溶液装于烧瓶中置于油浴锅上, 50℃ 加热搅拌 0.5h, 加入 0.5g 无定型二氧化硅粉末(SiO₂), 继续搅拌 10min, 20 之后升温至 110℃, 在该温度下反应 12h, 得到黑色沉淀的悬浊液, 降至室温, 离心, 洗涤, 干燥得到黑色粉末, 经过表征证明其为 Au@PdAu/SiO₂ 催化剂, 且金属颗粒为核壳结构, 壳层 PdAu 为合金。

实施例 3

将 0.002mmol $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 0.06mmol 的 AgNO_3 加入到 100ml 的 N,N-二甲基甲酰胺水溶液中(其中水的质量分数为 10%); 搅拌, 超声 5min 得到混合盐溶液。将上述混合溶液装于烧瓶中置于油浴锅上 40℃加热搅拌 1h, 加入 1g 氧化铝粉末, 继续搅拌 10min, 之后升温至 130℃, 在该温度下反应 2h, 得到黑色沉淀的悬浊液, 降至室温, 离心, 洗涤, 干燥得到灰色粉末。经过表征证明其为 $\text{Ag}@\text{PdAg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 且金属颗粒为核壳结构, 壳层 PdAg 为合金。

实施例 4

将 0.005mmol $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 0.001mmol 的 PdCl_2 加入到 100ml 的异丙醇水溶液中(水的质量分数为 10%), 搅拌, 超声 5min 得到混合盐溶液。将上述混合溶液装于烧瓶中置于油浴锅上 40℃加热搅拌 0.5h, 加入 2g 水滑石($\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$)粉末, 继续搅拌 10min, 之后升温至 100℃, 在该温度下反应 1h, 得到黑色沉淀的悬浊液, 降至室温, 离心, 洗涤, 干燥得到灰色粉末。经过表征证明其为 $\text{Ir}@\text{PdIr}/\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ 催化剂, 且金属颗粒为核壳结构, 壳层 PdIr 为合金。

实施例 5

将 0.01mmol $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0.004mmol 的 HPtCl_6 加入到 100ml 的 N,N-二甲基乙酰胺溶液中, 搅拌, 超声 5min 得到混合盐溶液。将上述混合溶液装于烧瓶中置于油浴锅上 45℃加热搅拌 0.5h, 加入 2g 氧化铝粉末, 继续搅拌 10min, 之后升温至 160℃, 在该温度下反应 12h, 得到黑色沉淀的悬浊液, 降至室温, 离心, 洗涤, 干燥得到黑色粉末。经过表征证明其为 $\text{Pt}@\text{PdPt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 且金属颗粒为核壳结构, 壳层 PdPt 为合金。

应用例 1:

将实施例 1-5 催化剂与对比例样品进行乙炔选择性加氢反应性能评价

评价装置为天津先权公司的 WFS-3015 型微型反应床, 操作步骤如下:

分别称取 0.1g 催化剂样品, 并与 1.9 g 石英砂(40-80 目)充分混合, 装于石英反应管中。反应开始前, 先将反应床温度升到 150 °C 通氮气对催化剂进行预处理 1 小时, 氮气流速为 50 ml/min。预处理结束后, 待反应床温度降至室温, 通反应原料气, 即氮气、乙烯乙炔混合气、氢气, 流量分别为 111、55.5、1.0mL/min; 乙烯乙炔混合气乙炔的百分含量为 0.947%, 氢炔比约为 2。控制反应温度为 100 °C, 反应空速为 10050 h⁻¹, 反应体系的相对压力为 0.4 MPa。反应物与产物的浓度通过在线气相色谱进行分析, 毛细管柱规格为 0.53×50 mm, 检测器为氢火焰检测器。并采用归一化法进行数据处理。催化剂在 100℃条件下的乙炔转化率和乙烯选择

性结果见表 1

表 1

催化剂样品	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例
乙炔转化率 (%)	100	94	87	100	100	86
乙烯选择性 (%)	94	91	100	74	91	72

其中对比例样品是根据中国专利 CN 103977794 B 得到的 PdPtAg/Mg₂Al-LDH 催化剂, 该专利是本研究室申请的, 该催化剂是专用于乙炔选择性加氢反应。

5

应用例 2:

将实施例 1-5 催化剂与对比例样品应用于蒽醌加氢反应进行性能评价, 具体步骤如下:

评价装置为带有磁力搅拌和加热装置的聚四氟乙烯内胆反应釜, 将 25mg 催化剂和 60 mL 蒽醌工作液 (浓度为 100g/L 的蒽醌工作液由 100g 2-乙基蒽醌、1,3,5-三甲苯和 400mL 磷酸三辛酯组成) 加入到反应釜并封闭, 通过钢瓶向反应釜中通入氢气以置换反应釜中的空气, 重复 5 次。将反应釜升温至 50℃, 并通入氢气, 使压力达到 0.3 MPa, 搅拌转速调至 1200 r/min 后开始计时。反应 1.5h 后, 从反应气出口阀采集反应样品进行活性和选择性评价并计算 H₂O₂ 产率。催化剂的 H₂O₂ 产率和时空收率见表 2。

表 2

催化剂样品	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例
H ₂ O ₂ 产率 (g/mL)	14.30	13.58	13.09	14.10	12.69	11.00
时空收率 (gH ₂ O ₂ / (gPd·h))	2884	2715	2618	2618	2538	2200

15 其中对比例样品是根据中国专利 CN 103172097 A 得到的蒽醌加氢反应应用 Pd/Al₂O₃ 催化剂, 该专利是本实验室申请的, 该催化剂专用于蒽醌加氢反应。

1. 一种负载型双金属核壳结构催化剂的制备方法，具备步骤如下：

A. 将 M 盐和 Pd 盐加入到还原性溶液中超声 4-5min 得到混合盐溶液；所述的 M 为 Ag、Pt、Au、Ir 中的一种；M 盐为 AgNO_3 、 HPtCl_6 、 $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 、 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中的一种；所述的 Pd 盐为 PdCl_2 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 中的一种；还原性溶液是由还原剂与去离子水的混合物，其中水的质量百分含量为 0-20%，所述的还原剂为：乙二醇、异丙醇、N, N-二甲基乙酰胺、N, N-二甲基甲酰胺、甘油醛中的一种；所述的混合盐溶液中 M 离子和 Pd 离子总浓度为 0.01-20mmol/L，M: Pd 离子的摩尔比为 0.1-10；

B. 将上述混合盐溶液于 40-50℃加热搅拌 10-30min，加入载体，继续搅拌 10-20min，升温至 100-160℃，保持该温度 0.5-24h 得到有黑色沉淀的悬浊液，降至室温，离心，洗涤，干燥得到灰色或黑色粉末；经表征证明为 M@PdM/ZT 催化剂；其活性组分金属颗粒 M@PdM 为核壳结构，其中 M 为核，PdM 合金为壳层；所述的载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ 水滑石中的一种。

2. 一种根据权利要求 1 所述的方法制备的负载型双金属核壳结构催化剂，该催化剂表示为 M@PdM/ZT，其中活性金属颗粒 M@PdM 为核壳结构，M 为内核，直径为 5-15nm，M 代表金属 Ag、Pt、Au、Ir 中的一种；PdM 合金为壳层，壳层厚度为 1-10nm；ZT 表示载体，ZT 是水滑石 ($\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$)、氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化硅 (SiO_2) 中的一种。

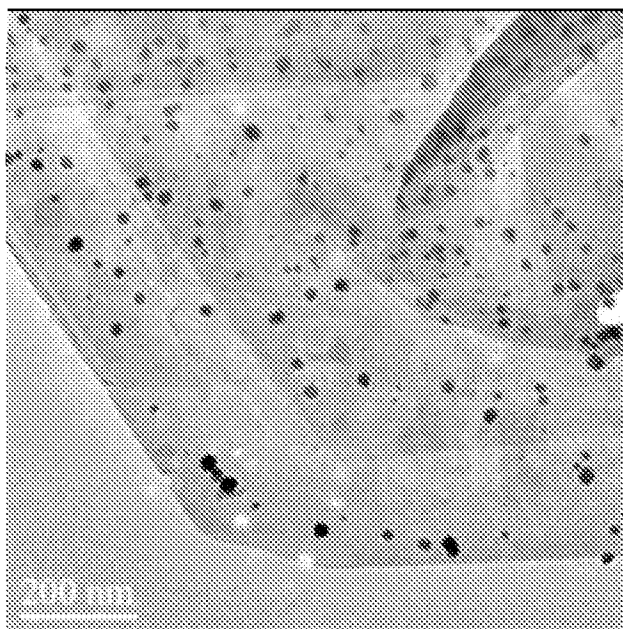


图 1

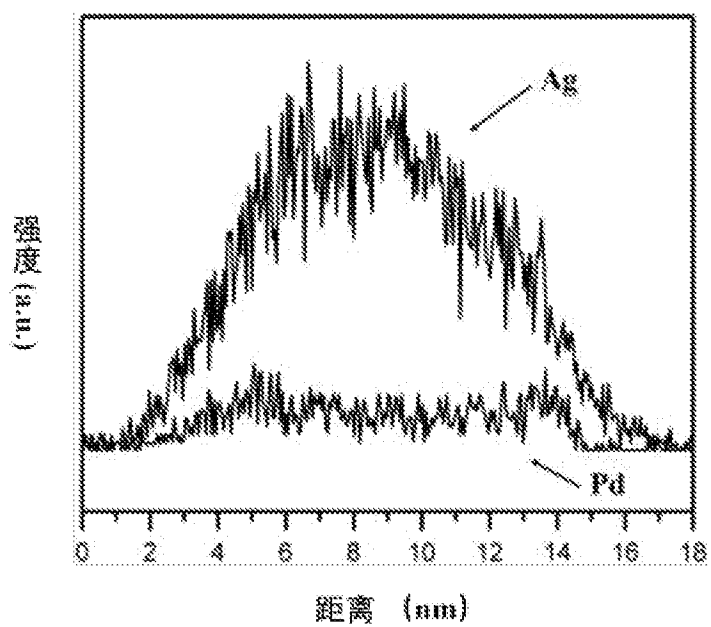


图 2

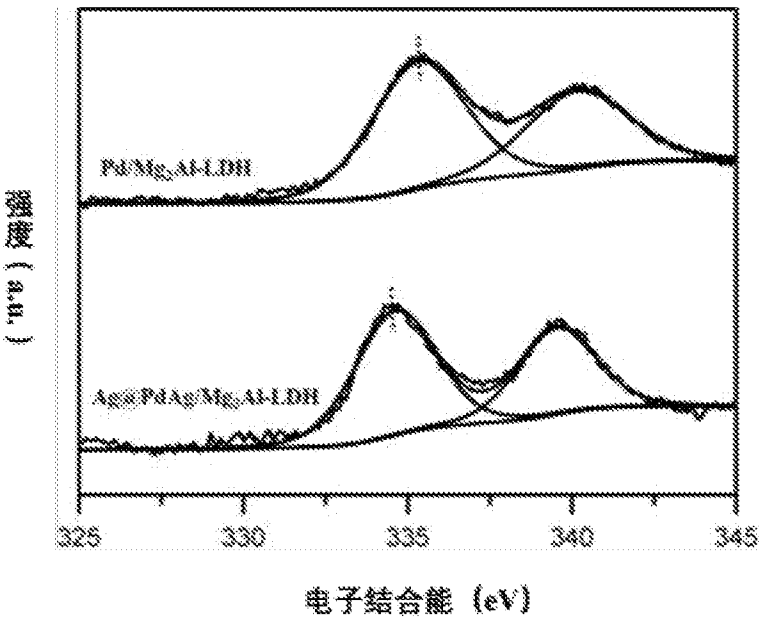


图 3

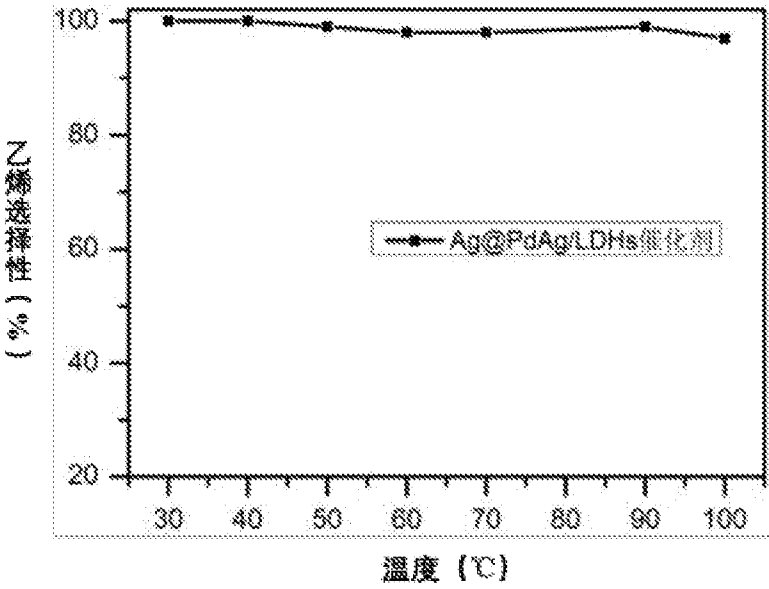


图 4

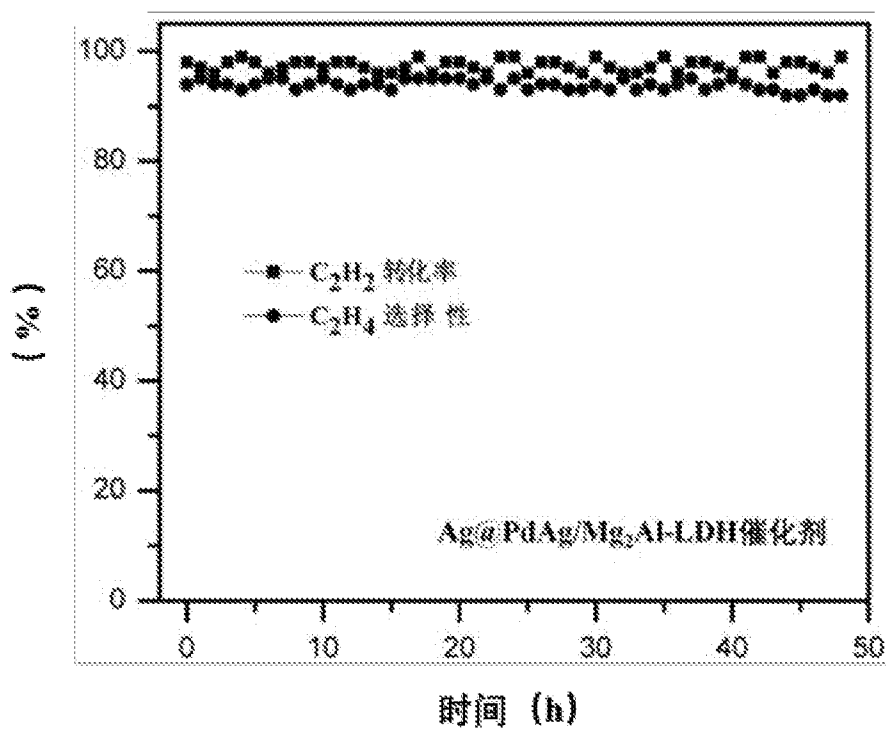


图 5

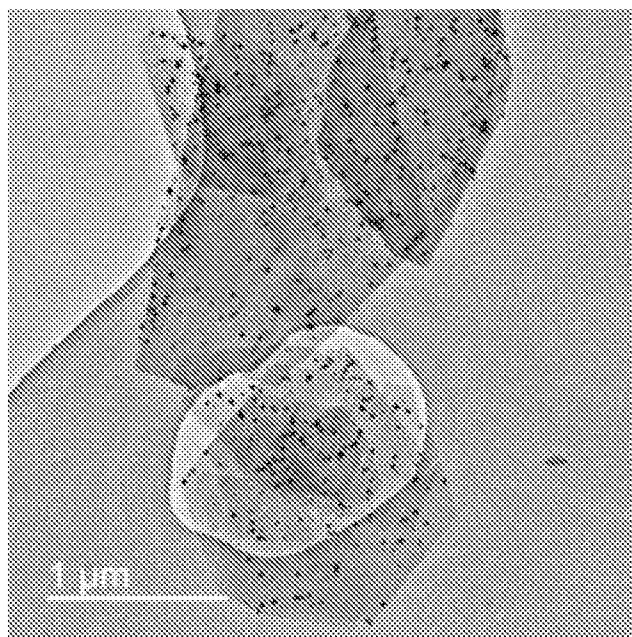


图 6

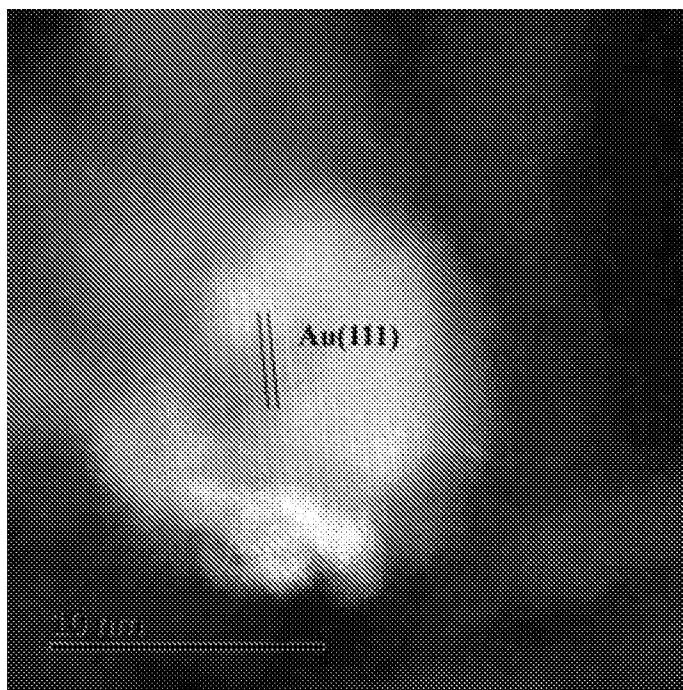


图 7

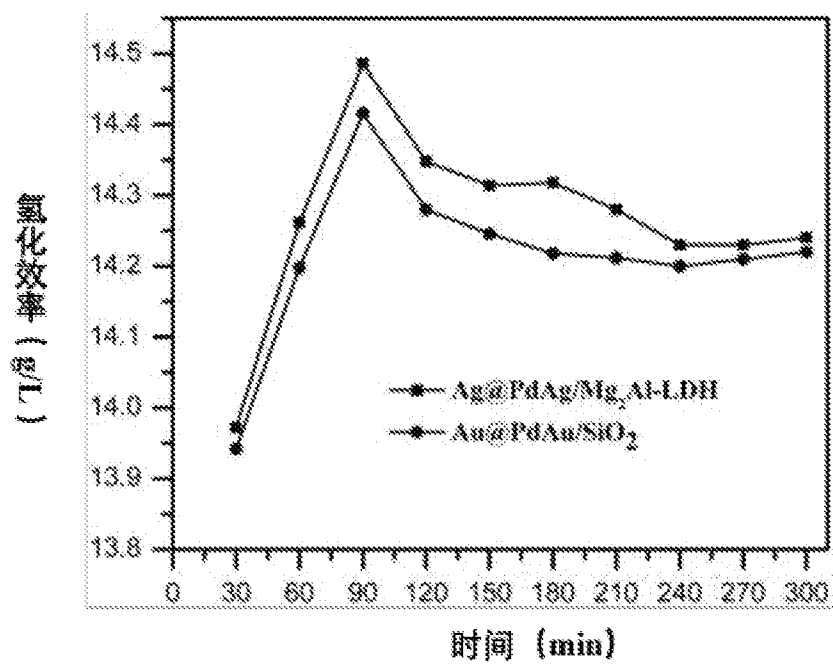


图 8

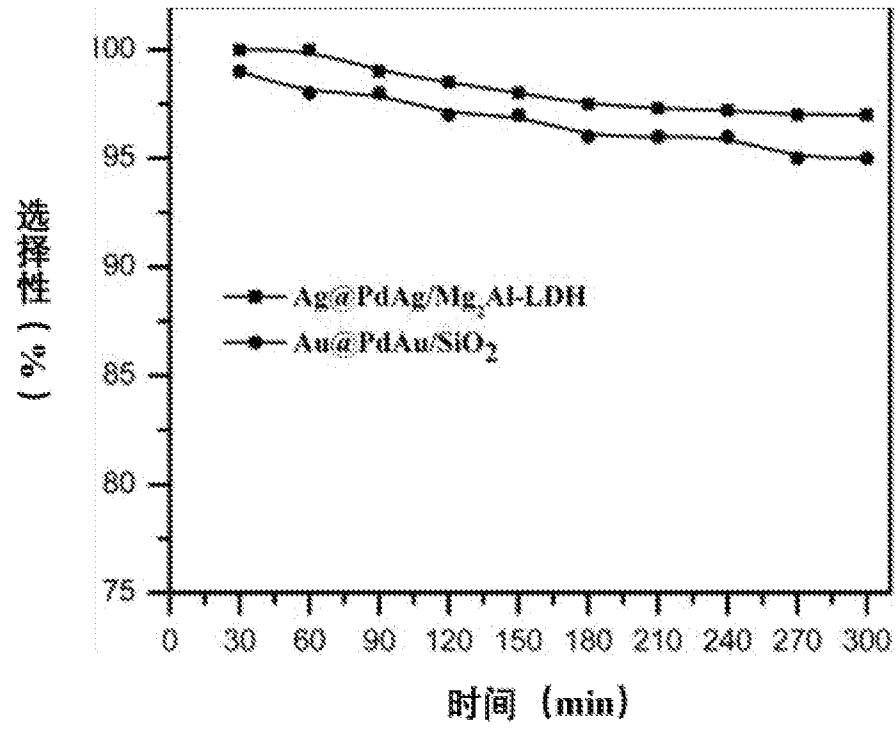


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/113555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/66(2006.01)i; B01J 37/16(2006.01)i; C07C 5/09(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i; C01B 15/023(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)

B01J23/-; B01J37/-; C07C5/-; C07C11/-; C01B15/-

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

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

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 催化, 负载, 载体, 核壳, 双金属, 合金, 还原, cataly+, carrier, support, core-shell, bimetallic, alloy, reduc+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107052359 A (ANHUI NORMAL UNIVERSITY) 18 August 2017 (2017-08-18) claim 1	1-2
A	CN 104226331 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION ET AL.) 24 December 2014 (2014-12-24) entire document	1-2
A	CN 101516550 A (UMICORE AG & CO. KG) 26 August 2009 (2009-08-26) entire document	1-2
A	CN 108579758 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 September 2018 (2018-09-28) entire document	1-2
A	WO 2018122569 A1 (THE HONG KONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 05 July 2018 (2018-07-05) entire document	1-2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 March 2019

Date of mailing of the international search report

29 April 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
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/CN2018/113555

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	107052359	A	18 August 2017	CN	107052359 B	20 November 2018
CN	104226331	A	24 December 2014	CN	104226331 B	17 August 2016
CN	101516550	A	26 August 2009	EP	2059360 A1	20 May 2009
				KR	101384650 B1	14 April 2014
				CN	101522345 B	29 August 2012
				CA	2661489 A1	06 March 2008
				US	2012316054 A1	13 December 2012
				BR	PI0715528 A2	25 June 2013
				EP	2059361 A1	20 May 2009
				CN	101516550 B	19 December 2012
				JP	5200020 B2	15 May 2013
				JP	2010501344 A	21 January 2010
				US	8227372 B2	24 July 2012
				KR	101436410 B1	01 September 2014
				US	8304362 B2	06 November 2012
				JP	5140672 B2	06 February 2013
				KR	20090049613 A	18 May 2009
				CN	102974820 A	20 March 2013
				KR	20090045412 A	07 May 2009
				US	2010092841 A1	15 April 2010
				BR	PI0716116 A2	01 October 2013
				US	2010086832 A1	08 April 2010
				JP	2010501345 A	21 January 2010
				WO	2008025750 A1	06 March 2008
				US	8691717 B2	08 April 2014
				WO	2008025751 A1	06 March 2008
				CN	101522345 A	02 September 2009
				CA	2661488 A1	06 March 2008
CN	108579758	A	28 September 2018	None		
WO	2018122569	A1	05 July 2018	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/113555

A. 主题的分类 B01J 23/66(2006.01)i; B01J 37/16(2006.01)i; C07C 5/09(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i; C01B 15/023(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) B01J23/-; B01J37/-; C07C5/-; C07C11/-; C01B15/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 催化, 负载, 载体, 核壳, 双金属, 合金, 还原, cataly+, carrier, support, core-shell, bimetallic, alloy, reduc+		
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 107052359 A (安徽师范大学) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 权利要求1	1-2
A	CN 104226331 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年 12月 24日 (2014 - 12 - 24) 全文	1-2
A	CN 101516550 A (尤米科尔股份公司及两合公司) 2009年 8月 26日 (2009 - 08 - 26) 全文	1-2
A	CN 108579758 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2018年 9月 28日 (2018 - 09 - 28) 全文	1-2
A	WO 2018122569 A1 (UNIV HONG KONG SCIENCE & TECHNOLOGY) 2018年 7月 5日 (2018 - 07 - 05) 全文	1-2
☐ 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 3月 29日		国际检索报告邮寄日期 2019年 4月 29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 杨秀娟 电话号码 86-010-62085013

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/113555

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	107052359	A	2017年 8月 18日	CN	107052359	B	2018年 11月 20日		
CN	104226331	A	2014年 12月 24日	CN	104226331	B	2016年 8月 17日		
CN	101516550	A	2009年 8月 26日	EP	2059360	A1	2009年 5月 20日		
				KR	101384650	B1	2014年 4月 14日		
				CN	101522345	B	2012年 8月 29日		
				CA	2661489	A1	2008年 3月 6日		
				US	2012316054	A1	2012年 12月 13日		
				BR	PI0715528	A2	2013年 6月 25日		
				EP	2059361	A1	2009年 5月 20日		
				CN	101516550	B	2012年 12月 19日		
				JP	5200020	B2	2013年 5月 15日		
				JP	2010501344	A	2010年 1月 21日		
				US	8227372	B2	2012年 7月 24日		
				KR	101436410	B1	2014年 9月 1日		
				US	8304362	B2	2012年 11月 6日		
				JP	5140672	B2	2013年 2月 6日		
				KR	20090049613	A	2009年 5月 18日		
				CN	102974820	A	2013年 3月 20日		
				KR	20090045412	A	2009年 5月 7日		
				US	2010092841	A1	2010年 4月 15日		
				BR	PI0716116	A2	2013年 10月 1日		
				US	2010086832	A1	2010年 4月 8日		
				JP	2010501345	A	2010年 1月 21日		
				WO	2008025750	A1	2008年 3月 6日		
				US	8691717	B2	2014年 4月 8日		
				WO	2008025751	A1	2008年 3月 6日		
				CN	101522345	A	2009年 9月 2日		
				CA	2661488	A1	2008年 3月 6日		
CN	108579758	A	2018年 9月 28日	无					
WO	2018122569	A1	2018年 7月 5日	无					

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)