

(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
2022 年 5 月 5 日 (05.05.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/089669 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/34 (2006.01) **B01J 32/00** (2006.01)
B01J 23/656 (2006.01) **B01J 35/00** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/141006
- (22) 国际申请日: 2021 年 12 月 23 日 (23.12.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202011160066.9 2020 年 10 月 26 日 (26.10.2020) CN
- (71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号 5 楼孙周强, Jiangsu 215137 (CN)。
- (72) 发明人: 路建美(LU, Jianmei); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。 陈冬赞(CHEN, Dongyun); 中国江苏省苏州市相城区济学路 8 号, Jiangsu 215137 (CN)。
- (74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司(SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将西路 93 号 5 楼孙周强, Jiangsu 215002 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) **Title:** COMPOSITE MATERIAL OF STRONTIUM-DOPED ORDERED MESOPOROUS LANTHANUM MANGANITE LOADED WITH PRECIOUS METAL PALLADIUM, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF IN CATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE

(54) 发明名称: 锶掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料及其制备方法与在催化氧化甲苯中的应用

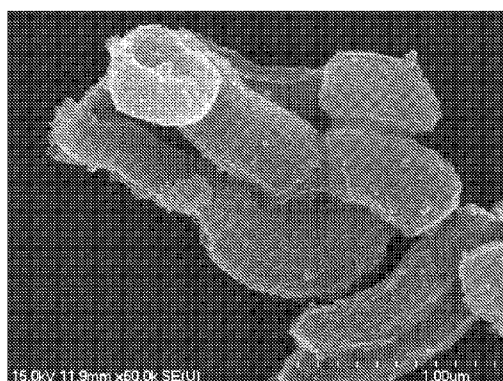


图 8

(57) **Abstract:** A composite material of strontium-doped ordered mesoporous lanthanum manganite loaded with the precious metal palladium, and a preparation method therefor and a use thereof in catalytic oxidation of toluene. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ are used as a lanthanum source, a manganese source and a strontium source, a silicon template molecular sieve is used as a hard template, and citric acid is used as a complexing agent. By means of evaporation, drying, calcination, and sodium hydroxide solution etching, an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanotube material is obtained. The $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ is taken as a carrier, a sodium tetrachloropalladate metal precursor is added, and by means of agitation and thermal evaporation of the solvent, and hydrogen gas reduction and calcination, an $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanotube composite material loaded with palladium is obtained. The introduction of strontium in the $\text{Pd}@\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ composite material of the present invention increases the content of tetravalent manganese, thereby promoting catalytic oxidation of toluene, and making possible high-efficiency catalytic oxidation of toluene at a lower temperature. The invention has good prospects for application in degrading the pollutant gas toluene emitted during industrial production and life.

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行，在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息(细则26之二.3和48.2(b)(vii))。

(57) 摘要：一种铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料及其制备方法与在催化氧化甲苯中的应用，以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 作为镧源、锰源、铈源，以硅模板分子筛作为硬模板，以柠檬酸作为络合剂，通过蒸发、干燥、煅烧、氢氧化钠溶液刻蚀得到 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米管材料；取 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 作为载体，加入氯钯酸钠金属前驱体，通过搅拌溶剂热蒸发以及氢气还原煅烧得到负载钯的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 纳米管复合材料。 $\text{Pd}@\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 复合材料中铈的引入增加了四价锰的含量从而促进甲苯的催化氧化，实现了在较低温度下的高效催化氧化甲苯，对降解工业生产、生活中所排放的污染气体甲苯有很好的应用前景。

铈掺杂有序介孔锰酸钡负载贵金属钯的复合材料及其制备方法与在催化氧化甲苯中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米复合材料技术领域，具体涉及一种铈掺杂有序介孔锰酸钡负载贵金属钯的复合材料及其制备方法与催化氧化甲苯中的应用。

背景技术

[0002] 挥发性有机物(VOCs)是导致城市雾霾与光化学污染等大气复合污染的重要前体物，对人类健康和生态环境产生重大影响，已经引起了政府和公众的广泛关注。目前针对VOCs的处理方法主要有：吸附、吸收、膜分离、等离子体、光催化、催化氧化法等。其中催化氧化法因具有低操作温度、高效且低能耗而被广泛应用，该方法的核心问题是开发与研制低温、高活性、热稳定性好和价廉的催化剂。贵金属催化剂因具有优异的催化性能而得以广泛研究，但由于贵金属容易发生团聚，在应用过程中会出现失活现象，因此需要具有较大表面积且稳定的载体来支撑贵金属材料。

[0003] 钙钛矿氧化物储量丰富且具有良好的氧化还原能力，而钙钛矿氧化物的制备过程中煅烧温度高导致其表面积较低，且锰的价态与甲苯催化氧化的性能联系密切，因此如何制备具有高表面积的钙钛矿氧化物锰酸钡以及调整锰的价态并将其作为负载贵金属催化剂的载体来实现甲苯的低温催化值得深入研究。

发明概述

技术问题

[0004] 本发明的目的是提供一种铈掺杂有序介孔锰酸钡负载贵金属钯的复合材料及其制备方法，采用纳米浇铸的方法制备了有序介孔锰酸钡并掺杂了不同比例的铈，再利用氢气还原的方法在锰酸钡的表面负载了不同比例的贵金属钯，以实现高效催化氧化甲苯。

问题的解决方案

技术解决方案

- [0005] 为了达到上述目的，本发明采用如下具体技术方案：一种铈掺杂有序介孔锰酸钪负载贵金属钯的复合材料，其制备方法包括以下步骤：(1) 将硅模板加入锰盐、钪盐、铈盐以及弱酸的混合溶液中，经过蒸发、干燥、煅烧、碱溶液刻蚀，得到铈掺杂有序介孔锰酸钪材料；(2) 将钯盐溶液加入到含有铈掺杂有序介孔锰酸钪材料的醇中，通过加热反应、氢气还原煅烧得到有铈掺杂有序介孔锰酸钪负载贵金属钯的复合材料。
- [0006] 一种低温热催化处理甲苯的方法，包括以下步骤：(1) 将硅模板加入锰盐、钪盐、铈盐以及弱酸的混合溶液中，经过蒸发、干燥、煅烧、碱溶液刻蚀，得到铈掺杂有序介孔锰酸钪材料；(2) 将钯盐溶液加入到含有铈掺杂有序介孔锰酸钪材料的醇中，通过加热反应、还原得到有铈掺杂有序介孔锰酸钪负载贵金属钯的复合材料；(3) 将铈掺杂有序介孔锰酸钪负载贵金属钯的复合材料置入含有甲苯的环境中，低温加热，完成催化氧化去除甲苯。
- [0007] 本发明中，锰盐为硝酸锰，钪盐为硝酸钪，铈盐为硝酸铈，弱酸为柠檬酸，碱为氢氧化钠，钯盐为氯钯酸钠；硝酸锰、硝酸钪、硝酸铈以及柠檬酸的混合溶液中，溶剂为水；氢氧化钠溶液以及氯钯酸钠溶液中，溶剂都为水；醇为乙醇。
- [0008] 本发明中，蒸发的温度为室温，时间为10~14小时，优选的蒸发温度为室温，蒸发时间为12小时；干燥的温度为60℃~100℃，时间为4~8小时，优选的干燥温度为80℃，干燥时间为6小时；煅烧在空气下进行，煅烧采取两段式升温，第一阶段升温速率为5℃/min，温度为500℃，时间为5h；第二阶段升温速率为5℃/min，温度为700℃，时间为8h；氢氧化钠溶液刻蚀的温度为70℃，时间为12小时。
- [0009] 本发明中，加热反应为50~70℃反应6~10小时，优选60℃反应8小时，溶剂热蒸发下同时去除溶剂；还原为氢气还原，还原处理时的温度为230~270℃，时间为1.5~2.5h，优选的，还原为氢气存在下煅烧，煅烧的温度为250℃，时间为2h，升温速率为5℃/min。
- [0010] 本发明中，步骤(1)中，硅模板、锰盐、钪盐、铈盐、弱酸的用量比为1 g:

4 mmol: (0~3.2) mmol: (0.8~4)mmol: 4 mmol, 制备的铈掺杂有序介孔锰酸镧材料为 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, x 为0~0.8。

[0011] 本发明中, 步骤(2)中钡盐与 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的质量比为(0.01~0.06):1。

[0012] 本发明中, 将硅酸酯与聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物在水、盐酸存在下进行反应, 再煅烧得到硅模板; 反应为38℃反应24h, 再于110℃反应24小时; 煅烧为550℃下煅烧6小时; 进一步的, 硅酸酯为原硅酸四乙酯。

[0013] 本发明首先采用硅模板作为硬模板的方法制备有序介孔锰酸镧, 获得了具有较高比表面积, 均一的孔径大小, 重复性好的纳米管阵列结构, 可作为优异的载体来负载贵金属钯纳米粒子, 较高的比表面积有利于催化反应的进行。还原煅烧处理是在氢气的氛围中进行的, 浸渍法负载的贵金属在煅烧中还原为纳米粒子负载到掺铈锰酸镧的纳米管中, 形成负载均匀, 粒径较小的纳米粒子, 可促进催化降解甲苯。本发明在还原煅烧处理后, 将定量的铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料置于具有一定浓度的甲苯环境中, 采用固定床反应器对其进行加热催化, 低温下, 完全催化氧化甲苯。

[0014] 本发明进一步公开了上述铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料在低温催化氧化甲苯中的应用。

[0015] 本发明公开的低温热催化处理甲苯的方法中, 将上述铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料置入含有甲苯的环境中, 利用固定床反应器完成甲苯的处理, 优选的, 低温完全催化氧化甲苯气体的最佳温度为150℃。

发明的有益效果

有益效果

[0016] 本发明的优点: 本发明公开的铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料具有较高的比表面积, 均一的孔径大小, 铈的掺杂有利于锰价态的升高; 贵金属钯纳米粒子负载到掺铈的锰酸镧上, 贵金属与纳米粒子之间的相互作用可提高催化甲苯的性能, 实现较低温度下的催化氧化甲苯, 具有良好的应用前景。

对附图的简要说明

附图说明

[0017] 图1 为硅模板的透射电镜图(TEM)。

- [0018] 图2 为硅模板的扫描电镜图 (SEM)。
- [0019] 图3 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的透射电镜图 (TEM)。
- [0020] 图4 为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的扫描电镜图 (SEM)。
- [0021] 图5为有序介孔锰酸镧 (N-LMO) 催化剂的扫描电镜图 (SEM)。
- [0022] 图6为锰酸镧 (LMO) 催化剂的扫描电镜图 (SEM)。
- [0023] 图7 为2 wt% Pd@ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 复合材料的透射电镜图 (TEM)。
- [0024] 图8 为2 wt% Pd@ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 复合材料的扫描电镜图 (SEM)。
- [0025] 图9 为铈掺杂有序介孔锰酸镧载体对甲苯气体的热催化效果曲线图。
- [0026] 图10为铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料对甲苯气体的热催化效果曲线图。
- [0027] 图11为制备过程中未添加柠檬酸合成的锰酸镧LMO' 的催化性能图。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0028] 本发明一种铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料的制备方法如下：
- (1) 将硅模板加入硝酸锰、硝酸镧、硝酸铈以及柠檬酸的混合溶液中，经过蒸发、干燥、煅烧、氢氧化钠溶液刻蚀步骤，得到有序介孔钙钛矿氧化物锰酸镧(掺铈)；(2) 将氯钯酸钠溶液加入到在乙醇溶液中分散均匀锰酸镧(掺铈)中，通过加热搅拌，氢气还原煅烧得到有序介孔钙钛矿氧化物锰酸镧负载贵金属钯复合材料。
- [0029] 本发明涉及的原料都为本领域常规产品，具体操作方法以及测试方法为本领域常规方法。
- [0030] 实施例一 有序介孔 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的制备，具体步骤如下：将4g聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物 (P123)、130ml超纯水和20ml浓盐酸 (37wt%) 混合，然后加入8.32g原硅酸四乙酯，在38℃下水浴搅拌反应24h，结束后，转移至反应釜中，于110℃下水热反应24小时，自然冷却至室温，将其抽滤并洗涤至中性，于80℃干燥，干燥后以10℃/min由室温升至550℃下煅烧6小时得到产物硅模板。
- [0031] 将3.2 mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，4 mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ，0.8 mmol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶

解在5ml蒸馏水和15 ml无水乙醇中，得到均匀溶液，然后，将4 mmol柠檬酸加入上述溶液中室温混合1小时，再加入1g硅模板并混合12小时；然后将溶液在80℃的烘箱中干燥6小时，充分研磨后，在马弗炉中于500℃下煅烧5 h，然后将其加热至700℃煅烧8 h。在整个加热过程中，加热速率为5℃/ min。最后，将所得固体产品分散在2 M NaOH溶液中70℃回流6 h，得到有序介孔掺锶锰酸镧，作为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 载体。

[0032] 附图1为硅模板的TEM图，附图2为硅模板的SEM图，附图3为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的TEM图，附图4为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 的SEM图。从图中可以看出管状孔道结构，且分布较均一。

[0033] 更改 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔量，采用同样的方法，得到 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 载体、 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ 载体。

[0034] 实施例二 制备锰酸镧 (LMO) 和纳米浇铸锰酸镧 (N-LMO)，具体步骤如下：将4 mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，4 mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ，溶解在5ml蒸馏水和15 ml无水乙醇中，得到均匀溶液，然后，将4 mmol柠檬酸加入上述溶液中室温混合1小时，然后将溶液在80℃的烘箱中干燥6小时，充分研磨后，在马弗炉中于500℃下煅烧5 h，然后将其加热至700℃煅烧8 h。在整个加热过程中，加热速率为5℃/ min。得到锰酸镧，作为 LaMnO_3 载体 (LMO)。

[0035] 将4 mmol $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，4 mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ，溶解在5ml蒸馏水和15 ml无水乙醇中，得到均匀溶液，然后，将4 mmol柠檬酸加入上述溶液中室温混合1小时，再加入1g 硅模板并混合12小时；然后将溶液在80℃的烘箱中干燥6小时，充分研磨后，在马弗炉中于500℃下煅烧5 h，然后将其加热至700℃煅烧8 h。在整个加热过程中，加热速率为5℃/ min。最后，将所得固体产品分散在2 M NaOH溶液中70℃回流6 h，得到有序介孔锰酸镧，作为 LaMnO_3 载体 (N-LMO)。

[0036] 附图5为有序介孔锰酸镧 (N-LMO) 催化剂的SEM图，附图6为锰酸镧 (LMO) 催化剂的SEM图。

[0037] 实施例三 锶掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料的制备，具体步骤如下：将一定量的氯钯酸钠溶液 (1wt%、2wt%、4wt%、6wt%，以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 载体为基数) 加入到分散在15mL乙醇的120mg $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

载体中，在60℃常规磁力搅拌8h，得到黑色粉末，再将黑色粉末在10vol% H₂/N₂气氛中煅烧，煅烧温度为250℃，煅烧时间为2h，升温速率为10℃/min，得到锆掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料，其中钯负载质量占La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ 2%的样品记为2 wt% Pd La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃。

[0038] 附图7为锆掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料的TEM图，附图8为锆掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料的SEM图。从图中可以看出钙钛矿氧化物的形貌得到很好的控制，并且负载贵金属后未发生明显变化。

[0039] 实施例四 在不添加柠檬酸的条件下合成锰酸镧，具体步骤为：将4 mmol La(NO₃)₃·6H₂O，4 mmol Mn(NO₃)₂，溶解在5ml蒸馏水和15 ml无水乙醇中，得到均匀溶液，然后，将溶液在80℃的烘箱中干燥6小时，充分研磨后，在马弗炉中于500℃下煅烧5 h，然后将其加热至700℃煅烧8 h。在整个加热过程中，加热速率为5℃/min。得到锰酸镧纳米颗粒，记为LMO'。

[0040] 实施例五 锆掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料对甲苯气体的热催化条件是：甲苯浓度为50 ppm，催化剂的量为 50毫克，将该催化剂通过U形管固定在固定床反应器上，通过气相色谱分析该复合材料在加热条件下对甲苯气体的催化效果。

[0041] 附图9 为锆掺杂有序介孔锰酸镧载体对甲苯气体的热催化效果曲线图。附图10 为锆掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料对甲苯气体的热催化效果曲线图。图11为制备过程中未添加柠檬酸合成的锰酸镧LMO' 的催化性能图。由附图9、10可知，本发明可应用于较低温度下甲苯的转化。空气中甲苯污染主要来源于建筑材料、室内装饰材料和生活及办公用品，室外的工业废气、汽车尾气、光化学烟雾等，具体的甲苯催化效果是通过气相色谱分析的，甲苯转化率的计算方法如方程 (1)：

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

；C₀和C分别为实验中甲苯的初始浓度和测试浓度(每15分钟测试一次)。

[0042] 附图9为锆掺杂有序介孔锰酸镧载体对甲苯气体催化效果的比较，可以看出锆的引入明显降低了催化反应温度；附图10 为锆掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属

钯的复合材料对甲苯气体的热催化效果曲线图，贵金属的负载进一步降低了催化温度，这说明贵金属与钙钛矿氧化物之间的强相互作用可促进甲苯的降解，150℃可以实现甲苯完全转化。将附图9与附图11相比可以发现柠檬酸的加入有利于甲苯的催化氧化。

[0043] 通过以上分析，说明采用本发明的技术方案可以成功控制锰酸钡的形貌，并且在锰酸钡中引入不同比例的锶可以调整锰的价态，具有较高比表面积的多孔锰酸钡可作为良好的载体均匀的负载贵金属钯纳米粒子，在载体与贵金属的相互作用下提高了催化剂的稳定性和效率，并且实现了较低温度下催化氧化甲苯，在实际应用过程中具有良好的应用前景。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料，其特征在于，所述铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料的制备方法包括以下步骤：
- (1) 将硅模板加入锰盐、镧盐、铈盐以及弱酸的混合溶液中，经过蒸发、干燥、煅烧、碱溶液刻蚀，得到铈掺杂有序介孔锰酸镧材料；
- (2) 将钯盐溶液加入到含有铈掺杂有序介孔锰酸镧材料的醇中，通过加热反应、氢气还原煅烧得到有铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料，其特征在于，锰盐为硝酸锰，镧盐为硝酸镧，铈盐为硝酸铈，弱酸为柠檬酸，碱为氢氧化钠，钯盐为氯钯酸钠。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料，其特征在于，蒸发的温度为室温，时间为10~14小时；干燥的温度为60℃~100℃，时间为4~8小时；煅烧在空气中进行，煅烧采取两段式升温。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料，其特征在于，加热反应为50~70℃反应6~10小时。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料，其特征在于，还原为氢气还原，还原时的温度为230~270℃，时间为1.5~2.5h。
- [权利要求 6] 根据权利要求1所述铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料，其特征在于，硅模板、锰盐、镧盐、铈盐、弱酸的用量比为1 g: 4 mmol: (0~3.2) mmol: (0.8~4) mmol: 4 mmol；钯盐与 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 的质量比为(0.01~0.06):1。
- [权利要求 7] 根据权利要求1所述铈掺杂有序介孔锰酸镧负载贵金属钯的复合材料，其特征在于，将硅酸酯与聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物在水、盐酸存在下进行反应，再煅烧得到硅模板。

- [权利要求 8] 权利要求1所述铈掺杂有序介孔锰酸钼负载贵金属钯的复合材料，其特征在于，在低温催化氧化甲苯中的应用。
- [权利要求 9] 一种低温热催化处理甲苯的方法，其特征在于，包括以下步骤：
- (1) 将硅模板加入锰盐、钼盐、铈盐以及弱酸的混合溶液中，经过蒸发、干燥、煅烧、碱溶液刻蚀，得到铈掺杂有序介孔锰酸钼材料；
- (2) 将钯盐溶液加入到含有铈掺杂有序介孔锰酸钼材料的醇中，通过加热反应、还原得到有铈掺杂有序介孔锰酸钼负载贵金属钯的复合材料；
- (3) 将铈掺杂有序介孔锰酸钼负载贵金属钯的复合材料置入含有甲苯的环境中，低温加热，完成催化氧化去除甲苯。
- [权利要求 10] 根据权利要求9所述的应用，其特征在于，低温加热的温度为140～160℃。

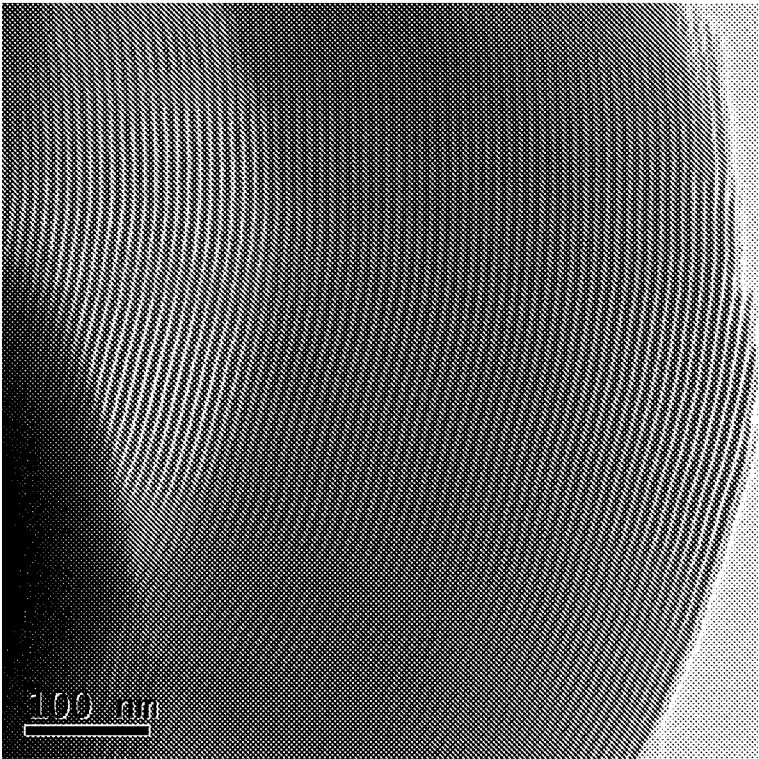


图 1

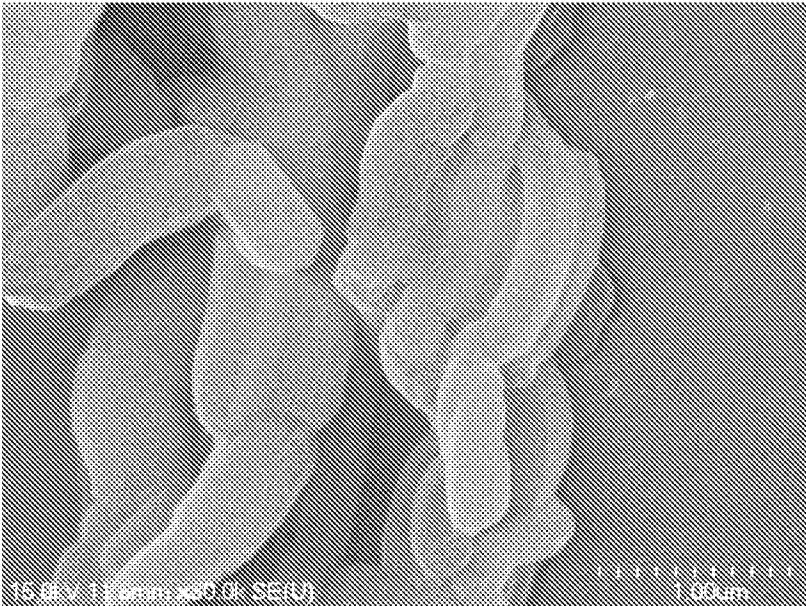


图 2

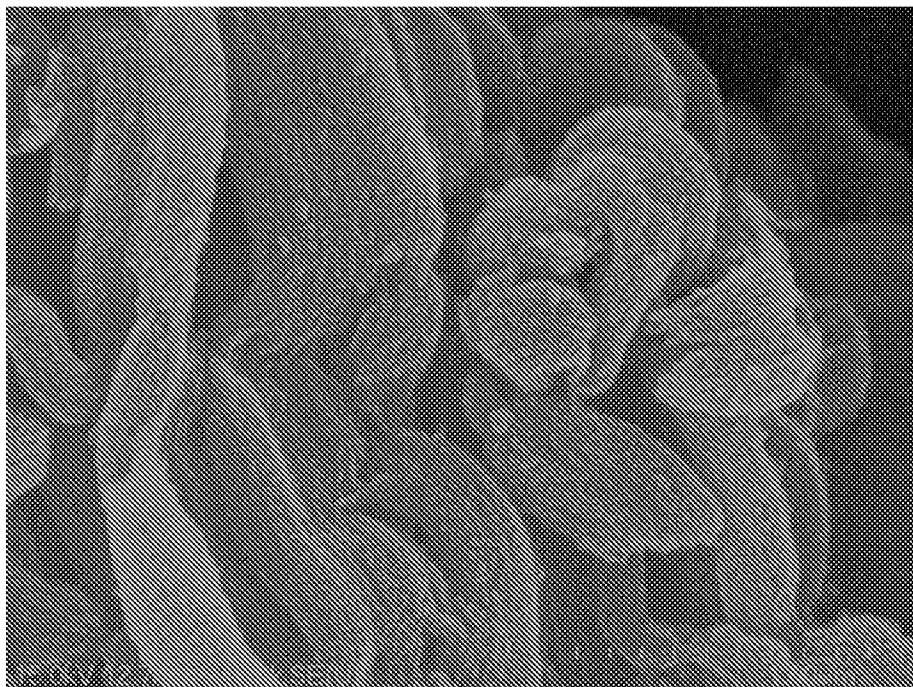


图 3

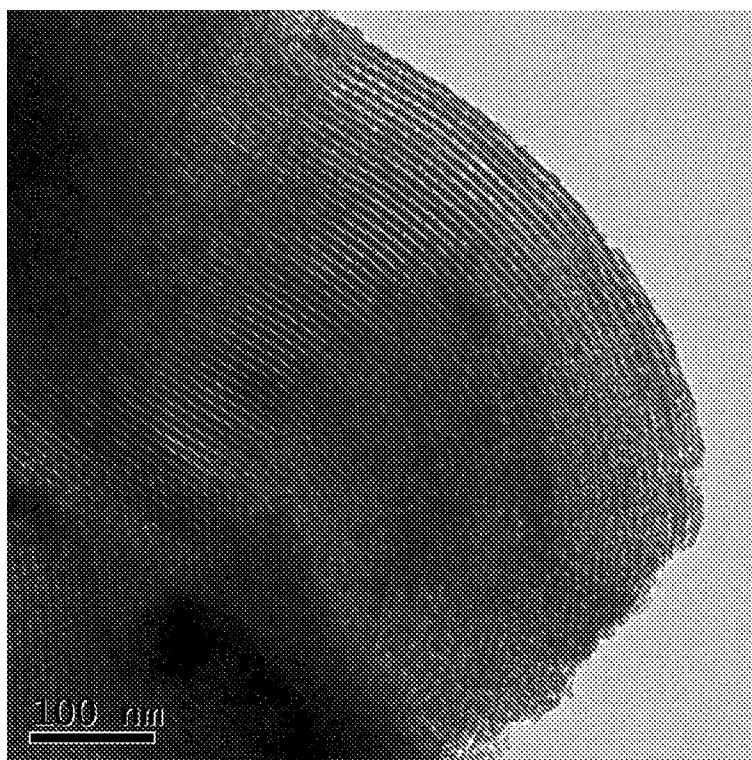


图 4

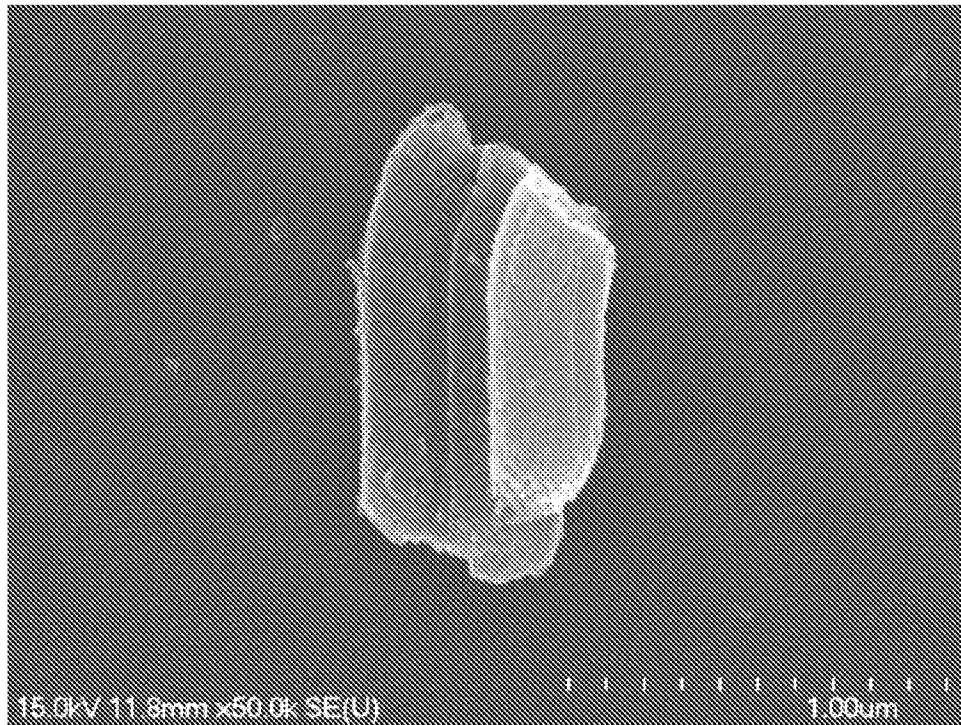


图 5

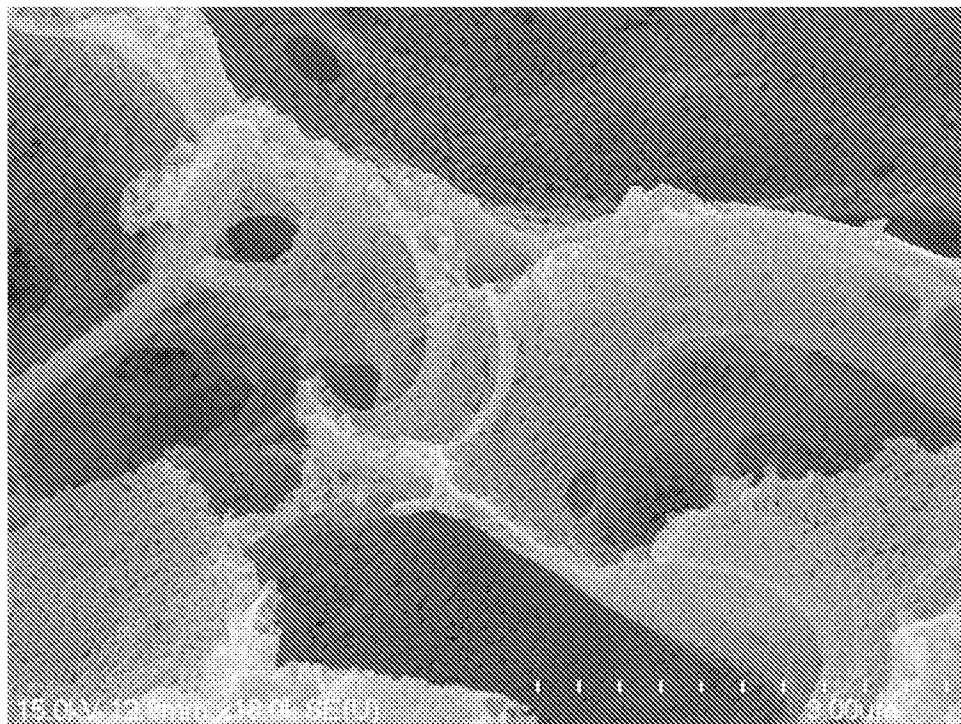


图 6

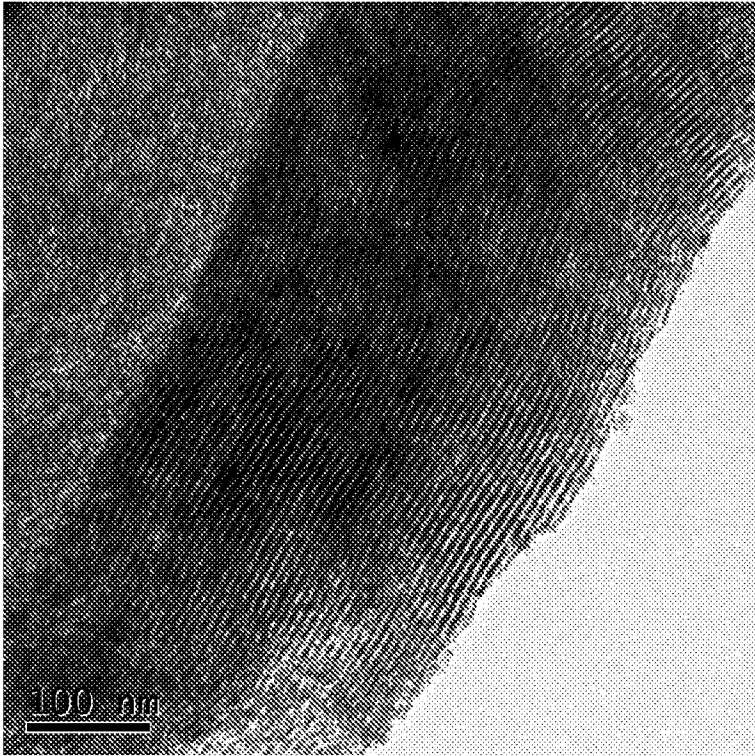


图 7

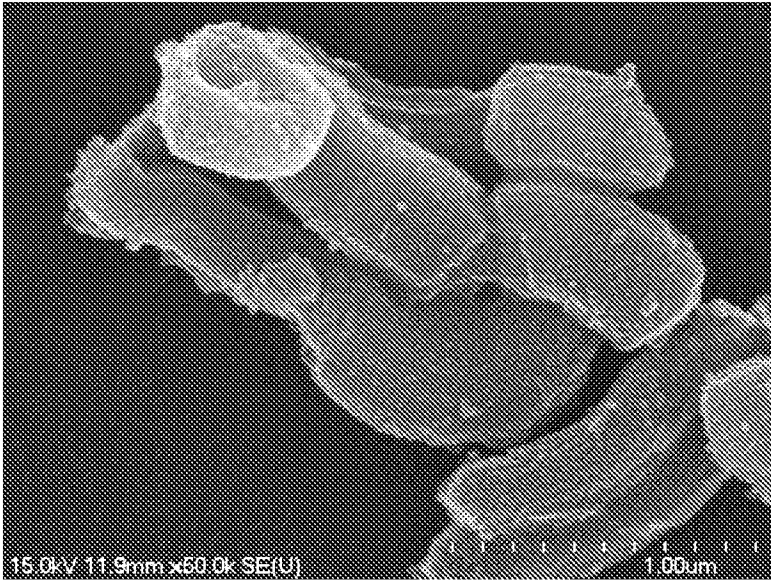


图 8

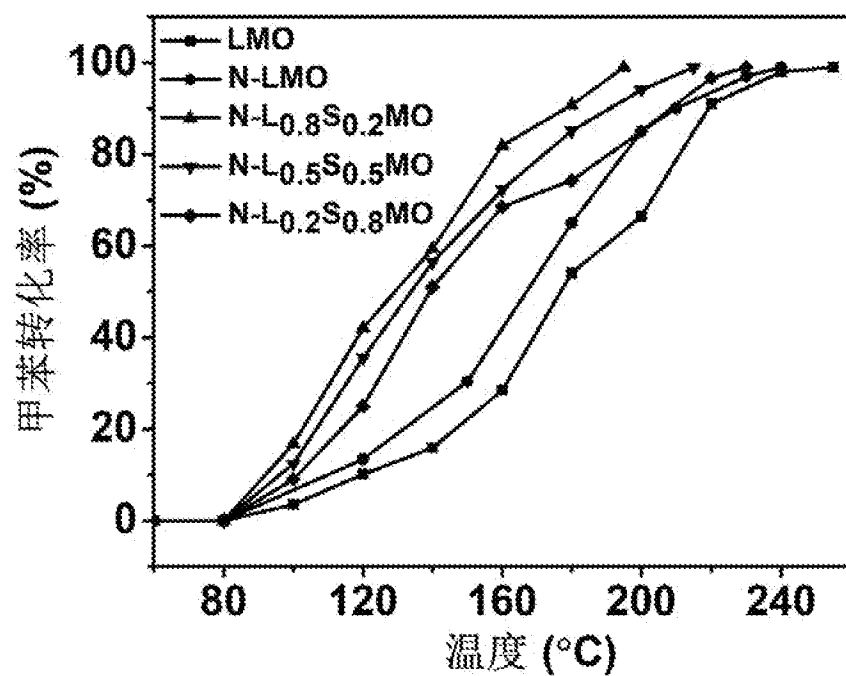


图 9

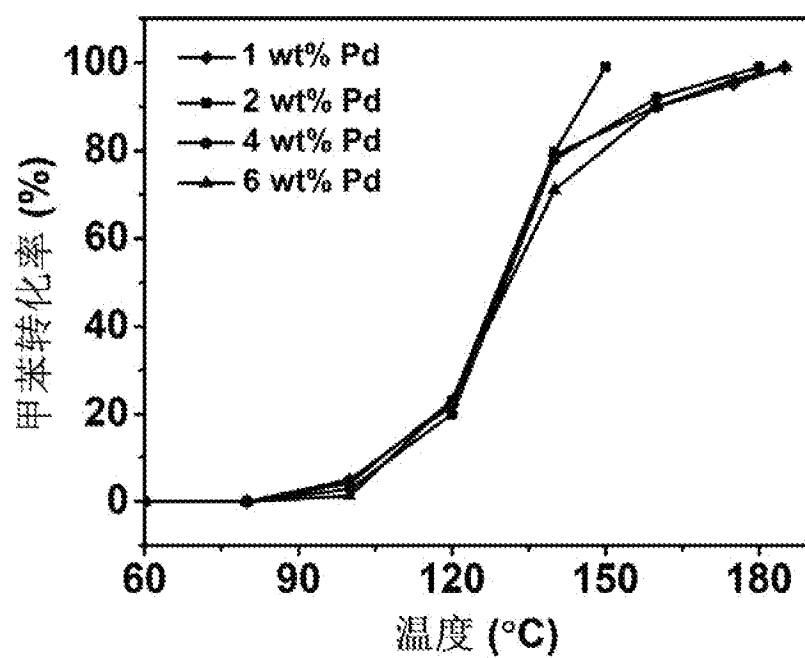


图 10

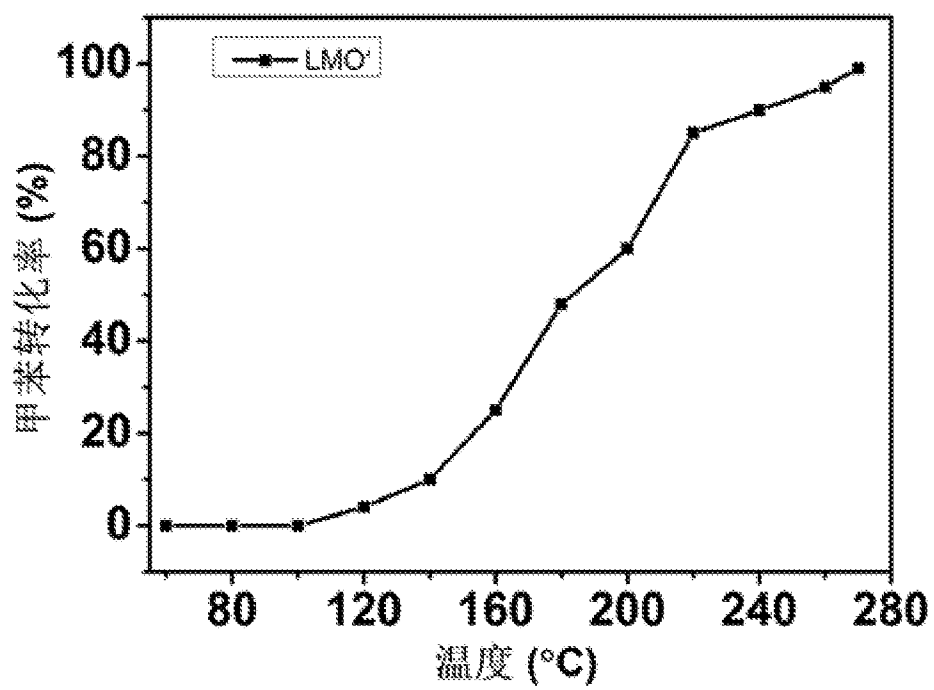


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/141006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/34(2006.01)i; B01J 23/656(2006.01)i; B01J 32/00(2006.01)i; B01J 35/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J

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

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

DWPI; SIPOABS; CNABS; CNTXT; USTXT; ISI WEB of Science; 中国期刊网全文数据库; 苏州大学, 路建美, 陈冬赞, 有序介孔, 多孔, 锰酸镧, LaMnO₃, 铈, 掺杂, La_{1-x}Sr_xMnO₃, 钯, Pd, 负载, 载体, 柠檬酸, 刻蚀, 氢氧化钠, NaOH, 模板, 硅模板, SBA-15, 还原, VOC, 催化氧化, 甲苯, mesoporous, porous, Sr, doped, support+, citrate, etch+, template, reduct+, cataly+ oxidation, toluene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112337461 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 09 February 2021 (2021-02-09) entire document	1-10
Y	HUANG Xuehui et al., "Structures and properties of La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ + α -zSBA-15(z=0, 1, 2, 4)perovskite catalysts" <i>Journal of Wuhan University of Technology-Mater.Sci.Edu.</i> , 28 February 2018 (2018-02-28), ISSN: 1000-2413, page 24, 2.1	1-10
Y	CN 105289602 A (FUJIAN ZIJIN ENVIRONMENT ENGINEERING TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 February 2016 (2016-02-03) description paragraphs 6, 17	1-10
A	CN 1947834 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 18 April 2007 (2007-04-18) entire document	1-10
A	CN 106410226 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 15 February 2017 (2017-02-15) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 March 2022

Date of mailing of the international search report

23 March 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/141006**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106881096 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 June 2017 (2017-06-23) entire document	1-10
A	CN 104607201 A (SHANGHAI NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER FOR NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) 13 May 2015 (2015-05-13) entire document	1-10
A	US 2015217275 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 06 August 2015 (2015-08-06) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/141006

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112337461	A	09 February 2021	None			
CN	105289602	A	03 February 2016	None			
CN	1947834	A	18 April 2007	CN	100431693	C	12 November 2008
CN	106410226	A	15 February 2017	None			
CN	106881096	A	23 June 2017	None			
CN	104607201	A	13 May 2015	None			
US	2015217275	A1	06 August 2015	JP	5885004	B2	15 March 2016
				JP	WO2014038294	A1	08 August 2016
				US	9352301	B2	31 May 2016
				CN	104602811	A	06 May 2015
				EP	2893979	A1	15 July 2015
				EP	2893979	A4	14 October 2015
				EP	2893979	B1	25 November 2020
				WO	2014038294	A1	13 March 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/141006

A. 主题的分类 B01J 23/34(2006.01)i; B01J 23/656(2006.01)i; B01J 32/00(2006.01)i; B01J 35/00(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI;SIPOABS;CNABS;CNTXT;USTXT;ISI WEB of Science;中国期刊网全文数据库;苏州大学, 路建美, 陈冬赞, 有序介孔, 多孔, 锰酸铜, LaMnO ₃ , 锶, 掺杂, La _{1-x} Sr _x MnO ₃ , 钯, Pd, 负载, 载体, 柠檬酸, 刻蚀, 氢氧化钠, NaOH, 模板, 硅模板, SBA-15, 还原, VOC, 催化氧化, 甲苯, mesoporous, porous, Sr, doped, support+, citrate, etch+, template, reduct+, cataly+ oxidation, toluene																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112337461 A (苏州大学) 2021年2月9日 (2021 - 02 - 09) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>HUANG Xuehui et al., . "Structures and properties of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+σ}-zSBA-15 (z=0, 1, 2, 4) perovskite catalysts" Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Edu., 2018年2月28日 (2018 - 02 - 28), ISSN: 1000-2413, 第24页2.1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105289602 A (福建紫荆环境工程技术有限公司) 2016年2月3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第6段、17段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1947834 A (北京工业大学) 2007年4月18日 (2007 - 04 - 18) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106410226 A (深圳大学) 2017年2月15日 (2017 - 02 - 15) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112337461 A (苏州大学) 2021年2月9日 (2021 - 02 - 09) 全文	1-10	Y	HUANG Xuehui et al., . "Structures and properties of La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3+σ} -zSBA-15 (z=0, 1, 2, 4) perovskite catalysts" Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Edu., 2018年2月28日 (2018 - 02 - 28), ISSN: 1000-2413, 第24页2.1	1-10	Y	CN 105289602 A (福建紫荆环境工程技术有限公司) 2016年2月3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第6段、17段	1-10	A	CN 1947834 A (北京工业大学) 2007年4月18日 (2007 - 04 - 18) 全文	1-10	A	CN 106410226 A (深圳大学) 2017年2月15日 (2017 - 02 - 15) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 112337461 A (苏州大学) 2021年2月9日 (2021 - 02 - 09) 全文	1-10																		
Y	HUANG Xuehui et al., . "Structures and properties of La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3+σ} -zSBA-15 (z=0, 1, 2, 4) perovskite catalysts" Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Edu., 2018年2月28日 (2018 - 02 - 28), ISSN: 1000-2413, 第24页2.1	1-10																		
Y	CN 105289602 A (福建紫荆环境工程技术有限公司) 2016年2月3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第6段、17段	1-10																		
A	CN 1947834 A (北京工业大学) 2007年4月18日 (2007 - 04 - 18) 全文	1-10																		
A	CN 106410226 A (深圳大学) 2017年2月15日 (2017 - 02 - 15) 全文	1-10																		
☒ 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		国际检索报告邮寄日期																		
2022年3月1日		2022年3月23日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																		
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		刘浩英 电话号码 86-(10)-53962753																		

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 106881096 A (武汉理工大学) 2017年6月23日 (2017 - 06 - 23) 全文	1-10
A	CN 104607201 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2015年5月13日 (2015 - 05 - 13) 全文	1-10
A	US 2015217275 A1 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2015年8月6日 (2015 - 08 - 06) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/141006

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	112337461	A	2021年2月9日	无			
CN	105289602	A	2016年2月3日	无			
CN	1947834	A	2007年4月18日	CN	100431693	C	2008年11月12日
CN	106410226	A	2017年2月15日	无			
CN	106881096	A	2017年6月23日	无			
CN	104607201	A	2015年5月13日	无			
US	2015217275	A1	2015年8月6日	JP	5885004	B2	2016年3月15日
				JP	W02014038294	A1	2016年8月8日
				US	9352301	B2	2016年5月31日
				CN	104602811	A	2015年5月6日
				EP	2893979	A1	2015年7月15日
				EP	2893979	A4	2015年10月14日
				EP	2893979	B1	2020年11月25日
				WO	2014038294	A1	2014年3月13日