



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I432260 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：100112493

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 11 日

(51) Int. Cl. : **B01J23/38 (2006.01)****B01J37/10 (2006.01)**

(30) 優先權：2010/04/13 美國

12/759,320

(71) 申請人：克里斯朵美國公司 (美國) CRISTAL USA INC. (US)

美國

(72) 發明人：傅古億 FU, GUOYI (US)；瓦特森 馬克 B WATSON, MARK B. (US)；穆爾伯格

查爾斯 B MUEHLBERGER, CHRALES B. (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

Malose Peter Mokhonoana, "THE SYNTHESIS AND STUDY OF SOME METAL CATALYSTS SUPPORTED ON MODIFIED MCM-41", Johannesburg, March 2005.

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：4 共 0 頁

(54) 名稱

經水熱沉積之受載貴重金屬觸媒

SUPPORTED PRECIOUS METAL CATALYSTS VIA HYDROTHERMAL DEPOSITION

(57) 摘要

本發明係關於一種製造具有沉積於載體上之貴金屬奈米微粒之觸媒的方法，該方法包括先提供載體微粒之水性分散液。使該載體微粒之水性分散液與水溶性貴金屬前驅物及還原劑混合來製得預處理漿料。於介於約 40°C 至約 220°C 範圍內之溫度下經歷一段足以使貴金屬奈米微粒沉積於該等載體微粒之表面上之時間來水熱處理該預處理漿料，該等貴金屬奈米微粒具有小於約 50 nm 之平均粒度。

A process for making a catalyst having precious metal nanoparticles deposited on a support includes first providing an aqueous dispersion of support particles. A pre-treatment slurry is prepared by mixing the aqueous dispersion of support particles with a water-soluble precious metal precursor and a reducing agent. The pre-treatment slurry is hydrothermally treated at a temperature in the range of from about 40°C to about 220°C for a time sufficient to deposit precious metal nanoparticles on the surface of the support particles, the precious metal nanoparticles having an average particle size less about 50 nm.

經於400°C下煅燒6小時之Au/TiO<sub>2</sub>樣品之TEM圖像。

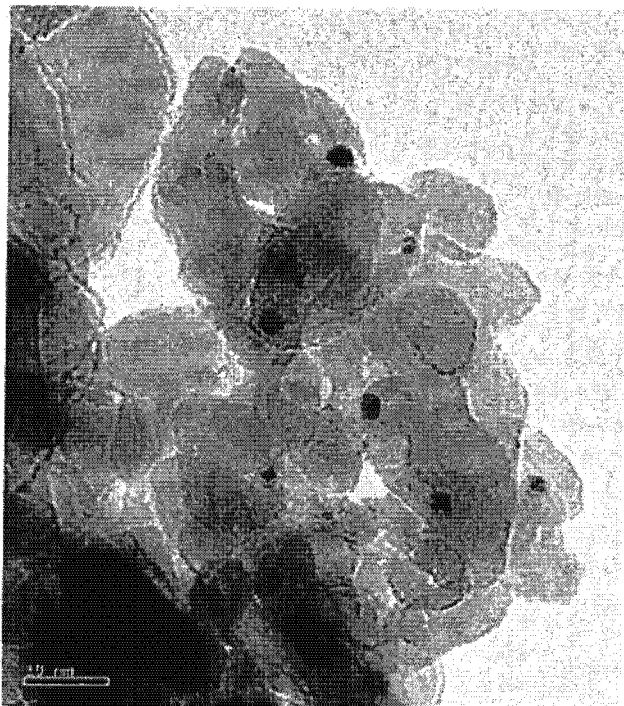


圖 1

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

目前主張及揭示之發明概念大體上係關於觸媒及觸媒之製法，且更具體言之(但非限制性地)，係關於觸媒及製造受載於金屬氧化物微粒上之貴金屬奈米微粒之觸媒之方法。

### 【先前技術】

受載於金屬氧化物上之貴金屬奈米微粒可提供適用於眾多同時具環境及工業重要性之反應之活性觸媒。例如，Rodriguez等人[1]教示沉積於二氧化鈦上之金奈米微粒為適用於低溫氧化一氧化碳，選擇性氧化丙烯，及用於環境淨化之光催化氧化之活性觸媒。

受載貴金屬觸媒一般係經由以下製程類型中之一者製得：a)共沉澱，b)沉積/沉澱，或c)浸漬製程。此等技術之細節描述於由G. Ertl等人編輯之「Preparation of Solid Catalysts」(Wiley-VCH, 1999; 第4章, 第315至388頁)中。在共沉澱製程中，載體及貴金屬兩者之可溶性前驅物係一起從溶液中沉澱出來(例如，藉由調節pH)，接著乾燥，煅燒，及將貴金屬沉澱物還原成金屬形式。沉積-沉澱法包括在載體懸浮液存在下(例如，藉由調節pH)沉澱出貴金屬之鹽或氫氧化物，接著乾燥，煅燒且還原(一般係高溫氣體還原)形成金屬微粒。最後的製程類型(浸漬)係經由用溶解貴金屬之溶液潤濕乾載體微粒，以使此種貴金屬溶液浸入該載體之孔隙中來實現。浸漬之後，將該載體乾

燥，從而使貴金屬鹽沉澱於孔隙中。然後使該載體經煅燒並曝露於還原氣體從而於孔隙中形成金屬微粒。

直至最近日本教授Masatake Haruta報告高活性金觸媒[2,3]，從前一直認為金具有相對低的催化活性。其後有大量有關受載金觸媒之論文經發表[4-6]。美國專利第4,698,324號描述一種用於製造受載金觸媒之沉積-沉澱法，該方法包括：先將載體浸漬於金前驅物及鹼之前驅物(諸如脲)之水溶液中，於高溫(例如70°C)下熟化此混合物，然後分離出固體，乾燥並煅燒。據聲稱，由於用於金沉澱之鹼係藉由分解脲於原位生成，因此沉澱出高度均勻之氫氧化金微粒。類似地，如上相同發明者之美國專利第4,839,327號進一步描述用於製造受載金觸媒之沉積-沉澱製程之改良。據報告已藉由於恒定控制pH(7至11)條件下沉澱金物種而使超細氫氧化金微粒強力結合於載體上。再者，美國專利申請公開案第2007/0219090號揭示一種改良之初濕含浸法，該方法包括先用金溶液(諸如四氯金酸)及鹼溶液(諸如碳酸鈉)浸漬多孔載體，然後用水或鹼溶液沖洗材料以移除氯物種。

受載鉑觸媒已被廣泛使用多年。雖然已報告許多其他技術，但製造鉑觸媒之常用方法仍為浸漬法。美國專利第3,210,296號(1965)揭示經由用鉑化合物之非水溶液浸漬氧化鋁載體來製造經氧化鋁負載之鉑觸媒。該方法據稱有利於維持載體材料之表面積。美國專利第4,370,260號(1983)揭示一種採用一步浸漬法使包括鉑、鈀及銠之多種鉑系金

屬沉積於金屬氧化物載體(諸如氧化鋁)上之方法。該觸媒係用於汽車排氣處理。最近，UK專利申請案第2 443 895 A號(2008)揭示一種受載於經鈹強化之氧化鋁上之鉑觸媒。該方法包括用含觸媒金屬之溶劑浸漬乾載體材料。添加還原劑以於該載體之孔隙中形成金屬微粒，然後使受載金屬觸媒與鈹化合物混合形成經鈹強化之受載金屬觸媒。

亦已存在將銀觸媒用於DeNO<sub>x</sub>應用之重大當前興趣及研究[7-13]。銀觸媒製法係描述於美國專利第3,575,888號(1971)中，該專利揭示經由用可還原銀化合物之溶液水性浸漬多孔載體，於中溫條件下乾燥，然後於非水性溶劑中用還原劑處理經乾燥之物質而製得銀觸媒。美國專利第4,772,578號(1988)揭示一種銀沉積法，包括：首先經由氣相沉積法沉積受載金屬(諸如鋅)，然後於觸媒金屬離子物種之溶液中處理該受載金屬物質，該物種經由電化學機制沉積於該載體上。

先前技術方法之局限在於無法嚴密控制受載貴金屬觸媒微粒之粒度及尺寸分佈。沉積通常係發生於未充分曝露於受控條件下之載體孔隙內。再者，所沉積之物種通常係非金屬性，因此，該等微粒需要二次處理以轉化為金屬形式。此等二次處理一般亦導致分散度降低，且因此進一步使得該等貴金屬觸媒微粒之有效表面積減小。目前主張及揭示之發明概念藉由提供受載貴金屬觸媒之改良製法而解決此等問題。

### 【發明內容】

目前主張及揭示之發明概念係關於一種製造具有沉積於載體上之貴金屬奈米微粒之觸媒之方法。該方法包括以下步驟。提供載體微粒之水性分散液。藉由使該載體微粒之水性分散液與水溶性貴金屬前驅物及還原劑混合而製備預處理漿料。然後藉由使該預處理漿料經歷介於約40°C至約220°C範圍內之溫度歷時一段足以使貴金屬奈米微粒沉積於該等載體微粒之表面上之時間來水熱處理該預處理漿料，且該等貴金屬奈米微粒具有小於約50 nm之平均粒度。

一種控制受載催化貴金屬奈米微粒之粒度及有效表面積之方法包括以下步驟。提供載體微粒之水性分散液及藉由使該載體微粒之水性分散液與水溶性貴金屬前驅物及還原劑混合來製備預處理漿料。然後藉由使該預處理漿料經歷介於約40°C至約220°C範圍內之預定溫度歷時一段足以使具有預選定粒度之貴金屬奈米微粒沉積於該等載體微粒之表面上之時間來水熱處理該預處理漿料。溫度係基於貴金屬及選定粒度來決定。

因此，利用(1)相關技藝中悉知之技術；(2)目前主張及揭示之發明概念之以上提及的一般描述；及(3)隨後之本發明之詳細描述，熟習此項相關技術者當可輕易明瞭目前主張及揭示之發明概念之優點及新穎性。

### 【實施方式】

在詳細說明本發明之至少一個實施例之前，應瞭解本發明在其應用上並非受限於以下描述中闡述之構造、實驗、

例示性數據、及/或組分配置之細節。本發明可包括其他實施例或可以多種方式實施或完成。此外，應瞭解文中所用術語係爲了描述之目的而不應視為具限制性。

在觸媒之製造中，催化性能一般係藉由使反應可用之催化組分表面積最大化，同時使所用之該催化組分的量及成本最小化而最佳化。對於既定量之貴金屬觸媒，較小粒度之貴金屬提供較大之催化反應可用表面積。較佳地，貴金屬活性組分具有且維持極小之粒度且係均勻地分散於載體之表面上。使用黏附至且均勻地分佈於載體材料之表面上之奈米微粒級貴金屬觸媒有助於減少所需貴金屬之總量。

目前主張及揭示之發明概念提供一種製造具有沉積於載體上之貴金屬奈米微粒之觸媒之方法。該方法包括提供載體微粒之水性分散液。然後藉由使該載體微粒之水性分散液與水溶性貴金屬前驅物及還原劑混合來製備預處理漿料。然後經由使該預處理漿料經歷介於約40°C至約220°C範圍內之溫度歷時一段足以使貴金屬奈米微粒沉積於該等載體微粒之表面上之時間來水熱處理該預處理漿料。選擇該溫度以提供具有平均粒度小於約50 nm之貴金屬奈米微粒。

水溶性貴金屬前驅物在與載體微粒之水性分散液混合之前可存在於水溶液中，或可將其直接加入載體微粒之水性分散液中。可將還原劑與貴金屬前驅物水溶液，與載體微粒之水性分散液，或與貴金屬前驅物及載體微粒之組合混合物混合。

重要的是應注意該方法包括提供一種高度均勻的金屬沉積機制。藉由升高載體微粒及可溶性貴金屬前驅物之水性預混物上之溫度及壓力來驅動沉澱。遍及反應系統之溫度及壓力均勻分佈確保金屬粒度、分散及黏附之高度均勻性。此點與依賴化學沉澱機制(共沉澱及沉積-沉澱)或溶劑/水蒸發機制(浸漬)之先前技術相當不同。

亦重要的是應注意貴金屬係以還原金屬形式沉積於載體微粒上，此點不同於沉積貴金屬鹽或氫氧化物/氧化物之大多數先前技術程序。先前技術之貴金屬鹽或氫氧化物/氧化物沉澱物需要二次處理來將其等轉化為金屬形式，且此等二次處理一般亦會降低該等貴金屬微粒之分散程度。吾人已發現在將載體微粒曝露於貴金屬之前潤濕該等載體微粒以形成水性漿料，與使用還原劑藉由水熱處理來將貴金屬以金屬形式沉積於該等載體微粒之表面上之組合協同提供最佳及可控的貴金屬粒度、分佈及於載體微粒之表面上之黏附。

### 定義

除非另外提供，否則文中所用之所有術語意欲具有其等之一般含義。

術語「觸媒載體」、「載體微粒」或「載體材料」意欲具有其等於技藝中之標準含義且係指於其表面上沉積催化金屬或金屬氧化物組分之微粒。

術語「活性金屬觸媒」或「活性組分」係指沉積於載體材料之表面上之貴金屬催化組分。

術語「觸媒」及「催化組合物」意欲具有其等於技藝中之標準含義且係指受載觸媒組分與觸媒載體微粒之組合。

除非另外規定，否則文中提及之所有百分比(%)係指重量%。術語「負載率」係指特定組分於整體催化組合物上之負載率。例如，金於觸媒上之負載率為金重量對觸媒總重量(包括載體材料)之比率，此比率一般表示為百分比形式(%)。

術語「水熱」係指在包含水作為反應介質且溫度及壓力高於環境(且一般明顯高於環境)之封閉系統中之處理條件。

術語「自生壓力」係指液體在既定溫度下之自生成壓力。

市售經微粒負載之觸媒一般使用二氧化鈦基載體材料。儘管可使用其他金屬氧化物作為載體，然二氧化鈦為較佳的金屬氧化物載體，其非限制性實例包括氧化鋁、二氧化矽、氧化鋁-二氧化矽、氧化鋯、氧化鎂、氧化鈣、氧化釧及其類似物。熟習此項相關技術者知曉該等載體材料及其製法及用途。

在使用微粒二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )作為載體時，對於所用 $\text{TiO}_2$ 之種類並無限制。二氧化鈦可包括銳鈦礦型二氧化鈦及/或金紅石型二氧化鈦。然而，銳鈦礦型產品通常被視為優於金紅石型產品，因為在許多催化應用中，其等表現較好。具有小的主要粒度及高比表面積之微粒 $\text{TiO}_2$ 載體亦因良好的催化性能而為較佳。合適之 $\text{TiO}_2$ 載體微粒係(例如)

採用硫酸鹽製程製得之 Tiona® G1、Tiona® G5 及 DT-51D™ (購自 Millennium Inorganic Chemicals)。P25™ 為另一合適之載體產品。P25™ 為藉由氣相反應製得之微粒 TiO<sub>2</sub> 且係購自 Evonik。

在引入貴金屬之前，將載體微粒分散於水中。若需要增進載體微粒之分散，則可添加任意合適之分散劑。例如，對 TiO<sub>2</sub> 載體微粒極其有效之一種分散劑為丙烯酸酯共聚物分散劑，其可以 Tamol 1124™ 於市面購得且係由 Rohm and Haas 製造。若需要，可使用任何常用之酸 (諸如硝酸或草酸) 及鹼 (諸如氨溶液或氫氧化鈉溶液) 來調節水性分散液之 pH。

如前面所述，預處理漿料係藉由使載體微粒之水性分散液與水溶性貴金屬前驅物及還原劑混合來製備。熟習此項相關技術者熟知混合程序及設備。

所用之實際貴金屬及貴金屬前驅物係取決於催化應用。採用目前主張及揭示之發明概念沉積於載體上之合適貴金屬之非限制性實例包括金、鈮、鉑及銀。該預處理漿料中亦可添加其他化學品。例如，許多飽和及不飽和脂肪酸均可使用作為金屬粒度控制劑。合適之粒度控制劑包括 (但不限於) 硬脂酸及油酸。亦可如所述調節 pH 以使載體微粒分散。

取決於特定之貴金屬、總溶液化學及期望的貴金屬粒度，用於貴金屬沉積之水熱處理時間及溫度一般係介於約 50°C 至約 220°C 及 2 小時至約 24 小時之範圍內。藉由控制水

熱處理溫度及在較低程度上控制水熱處理時間，所得貴金屬奈米微粒之粒度受到控制且達成該等貴金屬奈米微粒對載體微粒之優異黏附。此外，水熱處理確保該等載體微粒之解凝聚及所沉積貴金屬奈米微粒之高結晶度。

水熱處理一般係在密閉容器中利用自生壓力進行。此處理製程可為分批式或連續且預處理漿料係採用熟習此項相關技術者習知之設備及程序加熱及混合。在一實施例中，控制溫度以提供具有介於約1奈米(nm)至約100 nm範圍內之平均粒徑之貴金屬奈米微粒。在另一實施例中，控制溫度以提供具有介於約1 nm至約10 nm範圍內之平均粒徑之貴金屬奈米微粒。

可溶性貴金屬前驅物可廣泛地變化。合適之金金屬前驅物之實例包括(但不限於)四氯金酸鈉、四溴金酸鉀、四硝基金酸、金硫代蘋果酸鈉及其組合。在一實施例中，貴金屬前驅物為四氯金酸鈉、四溴金酸鉀或四硝基金酸。用於金前驅物之合適之還原劑亦廣泛地變化，且可包括乙醇、異丙醇、丁二醇及許多高碳數單-及二醇。因為金係相對易被還原的，故較佳之還原劑包括乙醇、異丙醇、丁二醇及其類似物。適用於金金屬奈米微粒沉積之水熱處理溫度一般係介於約50°C至約130°C之範圍內，且可介於約60°C至約80°C之範圍內。

合適之鉑金屬前驅物包括(但不限於)六氯鉑酸、四氯鉑酸鈉、硫酸鉑及其組合。適用於金前驅物之合適之還原劑亦廣泛地變化，且可包括乙醇、異丙醇、丁二醇及其他高

碳數醇及二醇。如同金，因為鉑係相對較易被還原的，故較佳之還原劑包括乙醇、異丙醇及其類似物。適用於鉑金屬奈米微粒沉積之水熱處理溫度一般係介於約50°C至約150°C之範圍內，且可介於約80°C至約120°C之範圍內。

合適之鉑金屬前驅物包括(但不限於)氯化鉑、四氯鉑酸鈉、硫酸鉑及其組合。適用於鉑前驅物之合適之還原劑亦廣泛地變化，且可包括乙醇、異丙醇、四氫硼酸鈉、次磷酸鈉及其類似物。因為鉑更難被還原，故較佳之還原劑包括四氫硼酸鈉及次磷酸鈉。用於鉑金屬奈米微粒沉積之水熱處理溫度一般係介於約50°C至約180°C之範圍內，且可介於約80°C至約120°C之範圍內。

可使用任何可溶性含銀化合物，且合適之銀金屬前驅物包括(但不限於)硝酸銀、過氯酸銀、硫酸銀、氰化銀鉀及其組合。在一些實施例中，由於價格及易取得性，硝酸銀、過氯酸銀及硫酸銀係理想的。適用於銀前驅物之合適之還原劑亦廣泛地變化，且可包括乙醇、異丙醇、四氫硼酸鈉及高碳數醇。因為銀易被還原，故較佳之還原劑包括乙醇、異丙醇及其類似物。用於銀金屬奈米微粒沉積之水熱處理溫度一般係介於約50°C至約200°C之範圍內，且可介於約90°C至約130°C之範圍內。

為進一步說明目前主張及揭示之發明概念，給出以下實例。然而，應瞭解該等實例僅係用於說明目的，而不應視為限制本發明之範圍。

### 實例 1

藉由以下程序製造於TiO<sub>2</sub>載體上之2重量%金觸媒。利用氬溶液將Tiona® G1(由Millennium Inorganic Chemicals採用所謂之「硫酸鹽製程」製造之超細TiO<sub>2</sub>產品)之漿料中和達到pH 9，然後徹底沖洗以移除該漿料中之硫酸根離子。接著利用216 g去離子水再漿化經沖洗之含24 g TiO<sub>2</sub>之Tiona® G1之樣品得到10% TiO<sub>2</sub>漿料。另外將0.97 g NaAuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(0.48 g金，Alfa Aesar)溶於40 g去離子水中，於其中依次加入20 g乙醇(Fisher，試藥級)及7 g硬脂酸(99%，Alfa Aesar)。使金溶液攪拌約15分鐘繼而加入以上所製得之TiO<sub>2</sub>漿料中。使該Au/TiO<sub>2</sub>混合物在轉移至內襯鐵氟龍(Teflon)杯及蓋之3個不鏽鋼彈形反應器(125 ml，Parr Instruments)內之前再攪拌15分鐘。將該等彈形反應器置於輓子爐(roller oven)內且於60°C之爐溫下進行沉積反應12小時，且滾動速度為25 rpm。在水熱處理之後，藉由過濾分離出Au/TiO<sub>2</sub>樣品，利用去離子水沖洗繼而於110°C下乾燥過夜。使一部分經乾燥之樣品於400°C下煅燒6小時。TEM測量顯示小於10 nm之金奈米微粒沉積於TiO<sub>2</sub>微粒之表面上。TEM影像示於圖1中。X射線繞射(XRD)測量進一步證實於TiO<sub>2</sub>載體上形成金奈米微粒(圖2)。

## 實例2

藉由與實例1相同之程序製得於TiO<sub>2</sub>載體上之1重量%鉑觸媒，除了使用0.57 g Na<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O(0.24 g鉑，Alfa Aesar)於進行鉑沉積之外。鉑沉積係以水熱方式於80°C下進行18小時。經於400°C下煅燒6小時之Pt/TiO<sub>2</sub>樣品之TEM

影像(圖2)顯示具有小於5 nm之平均粒度之Pt微粒沉積於TiO<sub>2</sub>之表面上。

### 實例3

藉由與實例1相同之製程製得於TiO<sub>2</sub>載體上之4重量%銀觸媒，除了使用1.5 g AgNO<sub>3</sub>(0.96 g Ag, Alfa Aesor)於進行銀沉積之外。沉積反應係於水熱條件下在90°C下進行18小時。經400°C煅燒之Ag/TiO<sub>2</sub>樣品之TEM測量指示具有小於5 nm之平均粒度之銀微粒沉積於TiO<sub>2</sub>之表面上。

從以上描述中，明瞭目前揭示及主張之發明概念極其適用於實現目標並獲得文中所述之優點，以及目前揭示及主張之發明概念中所固有之彼等優點。雖然為了本發明之目的，已描述所提出之實施例，但應瞭解可作出許多修改，其本身為熟習此項相關技術者所可輕易明瞭的且其係在目前揭示及主張之發明概念之精神範圍內完成。

### 參考文獻

1. Rodriguez, H.等人，「Activation of Gold on Titania : Adsorption and Reaction of SO<sub>2</sub> on Au/TiO<sub>2</sub>」, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124 (18), 5242-5250。
2. Haruta, M.等人，「Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far below 0°C」, Chem. Lett., 1987, 405。
3. Haruta, M.等人，"Low Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>", J. Catal. 1993, 144(1), 175。

4. Bond, G.C.及Thompson, D.T. 「Catalysis by Gold」, Catal. Rev.-Sci. Eng., 41(3 & 4), 319-388 (1999)。
5. Haruta, M. 「Gold as Novel Catalysts in the 21<sup>st</sup> Century: Preparation, Working Mechanisms and Application」, Gold Bull., 第37卷, 編號1(2004)。
6. Hutchings, G.J.及Haruta, M. 「A Golden Age of Catalysis:A Perspective」, Appl. Cat. A, 291, 2-5(2005)。
7. K. Shimizu等人, Applied Catalysis B: Environmental 25 (2000) 239-247。
8. F. C. Meunier等人, Applied Catalysis B: Environmental 30 (2001) 163-172。
9. L.E. Lindfors等人, Topics in Catalysis, 28 (2004) 185-189。
10. R. Burch等人, Topics in Catalysis, 30/31 (2004) 19-25。
11. F. Klingstedt等人, Topics in Catalysis, 30/31 (2004) 27-30。
12. K. Arve等人, Topics in Catalysis, 30/31 (2004) 91-95。
13. K. Eranen等人, Journal of Catalysis, 227(2004) 328-343。

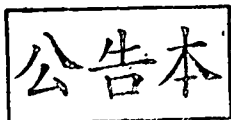
#### 【圖式簡單說明】

圖1為於400°C下煅燒6小時之後，實例1之觸媒(於二氧化鈦載體上之金奈米微粒(2重量%))之TEM影像。

圖 2 為於 400°C 下煅燒 6 小時之後，實例 1 之觸媒(於二氧化鈦載體上之金奈米微粒(2 重量%))之 X 射線繞射圖。標識峰係源自金及其餘峰係源自銳鈦礦  $\text{TiO}_2$ 。

圖 3 為於 400°C 下煅燒 6 小時之後，實例 2 之觸媒(於二氧化鈦載體上之鉑奈米微粒(1 重量%))之 TEM 影像。

圖 4 為於 400°C 下煅燒 6 小時之後，實例 3 之觸媒(於二氧化鈦載體上之銀奈米微粒(4 重量%))之 TEM 影像。



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100112493

※ 申請日： 100. 4. 11

※IPC 分類：B01J <sup>23/38</sup> (2006.01)  
<sub>37/10</sub> (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

經水熱沉積之受載貴重金屬觸媒

SUPPORTED PRECIOUS METAL CATALYSTS VIA  
HYDROTHERMAL DEPOSITION

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製造具有沉積於載體上之貴金屬奈米微粒之觸媒的方法，該方法包括先提供載體微粒之水性分散液。使該載體微粒之水性分散液與水溶性貴金屬前驅物及還原劑混合來製得預處理漿料。於介於約 40°C 至約 220°C 範圍內之溫度下經歷一段足以使貴金屬奈米微粒沉積於該等載體微粒之表面上之時間來水熱處理該預處理漿料，該等貴金屬奈米微粒具有小於約 50 nm 之平均粒度。

## 三、英文發明摘要：

A process for making a catalyst having precious metal nanoparticles deposited on a support includes first providing an aqueous dispersion of support particles. A pre-treatment slurry is prepared by mixing the aqueous dispersion of support particles with a water-soluble precious metal precursor and a reducing agent. The pre-treatment slurry is hydrothermally treated at a temperature in the range of from about 40°C to about 220°C for a time sufficient to deposit precious metal nanoparticles on the surface of the support particles, the precious metal nanoparticles having an average particle size less about 50 nm.

八、圖式：

經於400°C下煅燒6小時之Au/TiO<sub>2</sub>樣品之TEM圖像



圖 1

經於400 C下煅燒6小時之Au/TiO<sub>2</sub>樣品之XRD圖像。

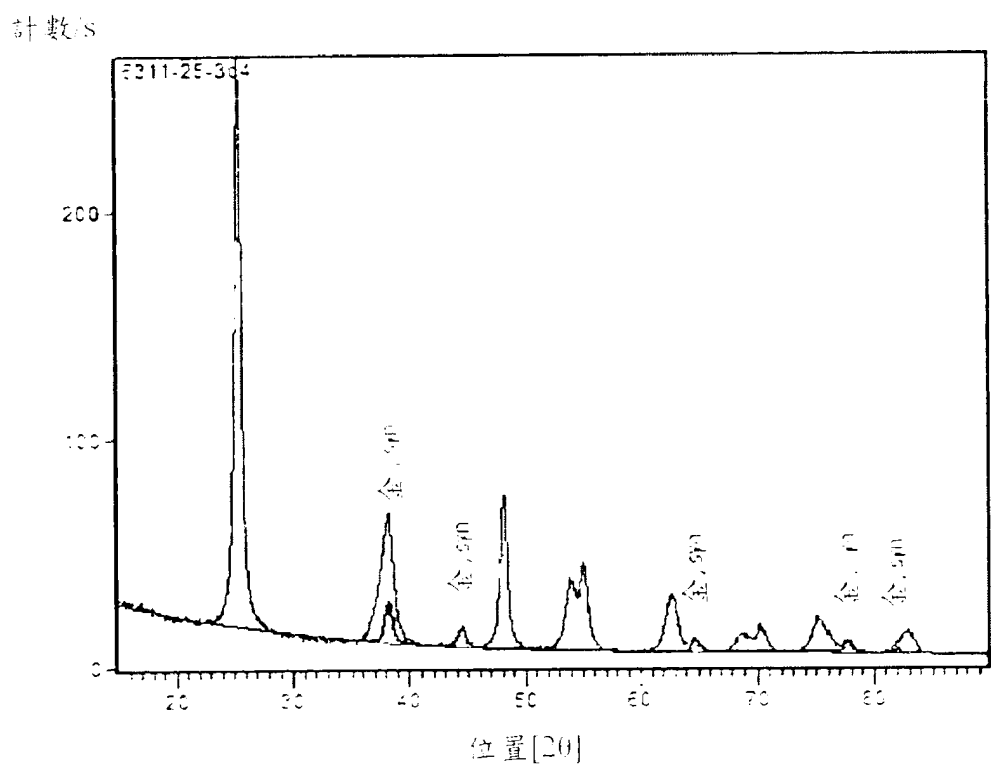


圖 2

經於400°C下煅燒6小時之Pt/TiO<sub>2</sub>樣品之TEM圖像



圖 3

經於400°C下煅燒6小時之Ag/TiO<sub>2</sub>樣品之TEM圖像



圖 4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

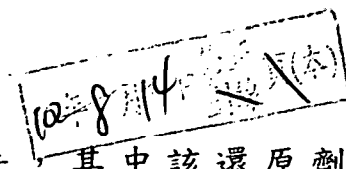
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 七、申請專利範圍：

1. 一種製造具有沉積於載體上之貴金屬奈米微粒之觸媒的方法，該方法包括如下步驟：
  - (a) 製備載體微粒水性分散液、水溶性貴金屬前驅物及還原劑之漿料；
  - (b) 藉由在封閉系統中將該漿料於自生壓力下加熱至約40°C至約220°C範圍內之溫度歷時一段足以使金屬形式之貴金屬奈米微粒沉積於該等載體微粒之至少一部分的表面上之時間來水熱處理該漿料，該等貴金屬奈米微粒具有小於約50 nm之平均粒度。
2. 如請求項1之方法，其中該等載體微粒包括微粒金屬氧化物。
3. 如請求項2之方法，其中該微粒金屬氧化物為微粒二氧化鈦。
4. 如請求項3之方法，其中該二氧化鈦主要係呈銳鈦礦型。
5. 如請求項1之方法，其中該貴金屬前驅物係選自由金、鈮、鉑及銀之金屬前驅物組成之群。
6. 如請求項1之方法，其中該貴金屬前驅物包括金屬金前驅物，且其中該等所得金屬金奈米微粒之粒度係部分藉由於水熱處理步驟中將該漿料加熱至約50°C至約130°C範圍內之溫度而控制。
7. 如請求項6之方法，其中該貴金屬前驅物係選自由四氯金酸鈉、四溴金酸鉀、四硝基金酸及其組合組成之群。

8. 如請求項6之方法，其中該還原劑係選自由乙醇、異丙醇、丁二醇及其組合組成之群。
9. 如請求項1之方法，其中該貴金屬前驅物包括金屬鉑前驅物，且其中該等所得金屬鉑奈米微粒之粒度係部分藉由於水熱處理步驟中將該漿料加熱至約50°C至約150°C範圍內之溫度而控制。
10. 如請求項9之方法，其中該貴金屬前驅物係選自由六氯鉑酸、四氯鉑酸鈉、硫酸鉑及其組合組成之群。
11. 如請求項9之方法，其中該還原劑係選自由乙醇、異丙醇、丁二醇及其組合組成之群。
12. 如請求項1之方法，其中該貴金屬前驅物包括金屬鈮前驅物，且其中該等所得金屬鈮奈米微粒之粒度係部分藉由於水熱處理步驟中將該漿料加熱至約50°C至約180°C範圍內之溫度而控制。
13. 如請求項12之方法，其中該貴金屬前驅物係選自由氯化鈮、四氯鈮酸鈉、硫酸鈮及其組合組成之群。
14. 如請求項12之方法，其中該還原劑係選自由四氫硼酸鈉、次磷酸鈉及其組合組成之群。
15. 如請求項1之方法，其中該貴金屬前驅物包括金屬銀前驅物，且其中該等所得金屬銀奈米微粒之粒度係部分藉由於水熱處理步驟中將該漿料加熱至約50°C至約200°C範圍內之溫度而控制。
16. 如請求項15之方法，其中該貴金屬前驅物係選自由硝酸銀、過氯酸銀、硫酸銀及其組合組成之群。



17. 如請求項15之方法，其中該還原劑係選自由乙醇、異丙醇及其組合組成之群。
18. 如請求項1之方法，其中該漿料進一步包含選自由硬脂酸、油酸、亞油酸及其組合組成之群之粒度控制劑。
19. 如請求項1之方法，其中該漿料進一步包含分散劑。
20. 如請求項1之方法，其進一步包括如下之步驟：
  - (c) 過濾該經水熱處理之漿料；及
  - (d) 煅燒其上沉積有金屬貴金屬奈米微粒之經過濾的載體微粒。
21. 一種控制受載催化貴金屬奈米微粒之粒度及有效表面積之方法，該方法包括：
  - (a) 製備載體微粒水性分散液、水溶性貴金屬前驅物及還原劑之漿料；
  - (b) 藉由在封閉系統中將該漿料於自生壓力下加熱至約40°C至約220°C範圍內之預定溫度歷時一段足以使具有預選定粒度且為金屬形式之貴金屬奈米微粒沉積於該等載體微粒之至少一部分的表面上之時間來水熱處理該漿料，該溫度係基於該貴金屬及該選定粒度來決定。