

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4315857号
(P4315857)

(45) 発行日 平成21年8月19日(2009.8.19)

(24) 登録日 平成21年5月29日(2009.5.29)

(51) Int.Cl.		F I		
CO1G 55/00	(2006.01)	CO1G	55/00	Z A B
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D	53/36	I O 4 A
BO1J 23/42	(2006.01)	BO1J	23/42	A
FO1N 3/10	(2006.01)	FO1N	3/10	Z

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-129858 (P2004-129858)	(73) 特許権者	000104607
(22) 出願日	平成16年4月26日 (2004.4.26)		株式会社キャタラー
(65) 公開番号	特開2005-306700 (P2005-306700A)		静岡県掛川市千浜7800
(43) 公開日	平成17年11月4日 (2005.11.4)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成19年3月26日 (2007.3.26)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100117019
			弁理士 渡辺 陽一
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白金溶液及びそれを用いた触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 g / Lの白金濃度で、420 nmにおける吸光度が1.5 ~ 3であることを特徴とするジニトロジアンミン白金硝酸溶液。

【請求項2】

アルカリ消費量が0.15 ~ 0.35であることを特徴とする、請求項1に記載のジニトロジアンミン白金硝酸溶液。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のジニトロジアンミン白金硝酸溶液中に、担体を浸漬して白金を担体上に担持することを特徴とする、白金触媒の製造方法。

【請求項4】

担体が、アルミナ、ジルコニア、セリア、及びその複合酸化物から成る群から選択される、請求項3に記載の白金触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液、及び当該溶液を用いた白金触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関から排出される有害ガス成分、HC、CO、NO_xを効率よく浄化することを目的として、一般的に貴金属触媒が使用されている。その調製において、貴金属元素は重要な役割を担っており、用途に応じて各種貴金属化合物が選択されている。

【0003】

貴金属触媒の1つである白金触媒は、白金化合物溶液中に触媒用担体を浸漬して還元担持することによって製造されうる。中でもジニトロジアンミン白金硝酸溶液は、塩素を含まず、化合物が分解されやすいという特性により一般的に利用されている。

【0004】

ジニトロジアンミン白金硝酸溶液は、一般的に、出発物質であるジニトロジアンミン白金結晶を硝酸水溶液に添加し、60~100 で溶解し、熟成を行うことによって調製される。尚、この調製段階における熟成とは白金錯体の重合を意味するものであり、ジニトロジアンミン白金[(NH₃)₂(NO₂)₂Pt]のニトロ基が硝酸の添加により増大することを表している。

10

【0005】

しかしながら、当該溶液の調製は、ジニトロジアンミン白金結晶が硝酸に溶解しにくく、且つ高温での調製により白金化合物の沈殿が生じるという欠点を有している。これらの欠点を改善することを目的とした白金溶液の製法も提案されているが(特許文献1及び2参照)、当該製法により調製されたジニトロジアンミン白金硝酸溶液はシントリングしやすく、その結果担体に対する担持効率が低く、更には当該溶液によって得られる触媒が性能劣化しやすいという問題点を有していた。

20

【特許文献1】特許第3362872号

【特許文献2】特開平2-74530号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来、このような問題の原因となるシントリングを解消するためには、白金が担体に対し高分散に担持し、且つ白金粒子の比表面積が広い触媒、すなわち白金粒子が小さい触媒を調製することが必要であると考えられており、そのような触媒を調製することに主眼が置かれていた。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

しかしながら、本発明者は、上記シントリングの解消にはある程度の白金粒子の大きさが必要であると考え、白金触媒の製造において一般的に使用されているジニトロジアンミン白金硝酸溶液を調製する際の熟成条件を変えることによって、錯体の重合度を調節することを試みた。その結果、従来ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を調製するのに必要とされていた白金：硝酸の重量比=1:0.7~1.6(特許文献1参照)を、白金：硝酸の重量比=1:0.7未満にして調製された溶液が、担体に高効率で担持し、且つその結果得られた触媒の浄化特性が向上することが明らかとなった。更に、このように調製されたジニトロジアンミン白金硝酸溶液が、420nmの吸光度において一定の値を示すことも明らかとなった。

40

【0008】

上記発見に基づき、本発明は、1L当たり白金1gとなるように純水で希釈した場合に、420nmにおける吸光度が1.5~3であることを特徴とするジニトロジアンミン白金硝酸溶液を提供する。更に、本発明は、当該白金溶液を担持させることにより耐久性が向上した白金担持触媒を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のジニトロジアンミン白金硝酸溶液は、従来の製法によって調製した溶液よりも高効率で担体に担持する。このような効果は、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を調製する際の白金当たりの硝酸添加量を従来のものより減少させることで白金溶液の熟成条件が

50

変化したためであると考えられる。具体的には、この熟成条件の変更の結果、白金錯体の重合度が高く、初期粒径が比較的大きくシタリングしにくい白金溶液が高効率で担持した担体をもたらすものと思われる。事実、本発明の白金溶液は、上述のように硝酸の添加量を調節した結果、初期粒径が適当な大きさに調節されることがESI-MS、SAXS、XRD等の分析から確認されている。また、粒径の大きさが比較的均一であるため、粗大粒子を形成しにくいことも上記効果の原因と考えられる。

【0010】

更に、本発明の白金溶液を担持させた触媒の浄化特性が向上したことの理由としては、あらかじめ初期粒径を比較的大きなものに調節した白金を担持することにより、シタリングが抑制された結果であると考えられる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

第一の側面として、本発明は、1g/Lの白金濃度となるように純水で希釈した場合に、420nmにおける吸光度が1.5~3であることを特徴とするジニトロジアンミン白金硝酸溶液を提供する。

【0012】

本発明のジニトロジアンミン白金硝酸溶液を調製するためには、調製の際に以下の条件を用いて熟成条件を変化させる必要がある。

【0013】

最初に、1)白金：純硝酸の重量比が1：0.7未満となり、且つ白金濃度が50~200g/Lとなるようにジニトロジアンミン白金結晶を硝酸と純水の混合溶液に添加して溶解する。

20

【0014】

尚、前記重量比以上に硝酸を添加することは、熟成進行速度が非常に遅くなるため好ましくない。また、上記白金濃度以外の範囲では熟成の調整が困難である。

【0015】

続いて、2)上記溶液を常圧下90~105℃、好ましくは97~102℃の温度で、5~100時間煮沸する。

【0016】

当該段階において、溶液中の白金の価数が2価から4価へと増大する反応が進行し、白金溶液の熟成が行われる。ここで、上記温度以外では当該反応の効率が低いため好ましくない。

30

【0017】

上記1)及び2)の段階により調製される本発明の白金溶液は、第一の特性として、当該溶液を1g/Lの白金濃度となるように純水で希釈した場合に、420nmにおける吸光度が1.5~3であることを特徴とする。ここで、420nmの波長は、本発明において貴金属の重合度を判断する指標として使用され、この波長における吸光度が高い程重合度は高く、そして吸光度が低いほど重合度は低いと考えられる。本発明の溶液を担体に担持させたときの白金の初期粒径分布、担持効率、及び触媒の浄化効率の観点から、当該範囲が好ましい。

40

【0018】

本発明における吸光度は、上記濃度に調整した試料を石英セル中で分光光度計U-2000A(日立製作所)において420nmの吸光度で測定することによって実施した。また、対照液には純水を使用した。ここで、本発明の白金溶液の吸光度は、上記分光光度計を用いて上記方法により測定したものであり、別の分光光度計を用いて上記のものとは異なる条件で測定した場合に、吸光度が異なることは当業者にとって自明であろう。

【0019】

続いて、第二の側面として、本発明は、アルカリ消費量が0.15~0.35であることを特徴とするジニトロジアンミン白金硝酸溶液を提供する。

【0020】

50

本明細書において使用するアルカリ消費量とは、本発明の溶液の酸濃度を示す指標であり、本明細書においては、0.1 Nの水酸化ナトリウムによる中和滴定反応に基づいて以下の式：

【数 1】

$$\text{アルカリ消費量 (g/g. Pt)} = \frac{\text{滴下した水酸化ナトリウム量 (g)}}{\text{試料中の白金量 (g)}}$$

10

から算出される。具体的には、50 mlメスフラスコ中で5 mlの試料を純水で50 mlにメスアップし、この溶液を5 ml分取して100 mlビーカーに注ぎ、エタノールを約75 ml添加したものを、電位差自動滴定装置AT-400、ATB-410（京都電子工業（株））において0.1 Nの水酸化ナトリウムをpH7になるまで添加した量を測定することによってアルカリ消費量が算出される。

【0021】

上記アルカリ消費量は、好ましくは0.15～0.3である。当該範囲内にある本発明のジニトロジアンミン白金硝酸溶液は、当該溶液中に高濃度で白金が含まれている場合にもそれらを高効率で担体に担持させることができる。

20

【0022】

更に、第三の側面において、本発明は、上記ジニトロジアンミン白金硝酸溶液中に担体を浸漬して白金を担体上に担持することを特徴とする白金触媒の製造方法を提供する。

【0023】

上記白金触媒は、白金溶液中に担体を浸漬担持することによって調製される。尚、本発明において使用される担体は、例えば、アルミナ、ジルコニア、セリア、及びその複合酸化物等であり、その他にもシリカ、チタニア、ゼオライトが挙げられる。尚、担体はハニカム等の基材上にコーティングしたものでよい。

【0024】

本発明における浸漬担持方法は、触媒の製造において一般的な方法によって行うことが可能であり、具体的には上記担体を白金溶液中に浸し、白金成分を担体表面に吸着させ、乾燥、焼成、還元することによって行うことができる。

30

【0025】

上記浸漬担持方法の担持効率は、原子吸光分光法（AA）によって担持前の白金溶液中の白金濃度から担持後の白金溶液中の白金濃度を差し引くことによって算出される。

【0026】

尚、本発明の白金溶液は、排ガス浄化用の触媒に限定されず、白金を高効率で担持することが必要とされるあらゆる触媒に適用可能である。

【0027】

以下の実施例を用いて、本発明の発明を更に具体的に説明し、本発明の白金溶液の担体に対する担持効率及び当該溶液を担持させた触媒のモデルガスに対する浄化特性を実証する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

40

【実施例】

【0028】

実施例1～3及び比較例1, 2

ジニトロジアンミン白金結晶167 gに対し、白金：硝酸の重量比が1：0.7未満となり、且つ最終的に所定のアルカリ消費量となるように、硝酸を添加し、続いて全体で1 lとなるように純水を添加する。この溶液を攪拌しながら100 前後で所定時間過熱し、実施例1～3を調製した。尚、上記方法において、白金：硝酸の重量比が1：0.7以

50

上となるように硝酸を添加して同様に調製したものを比較例 1 , 2 とした。

【 0 0 2 9 】

比較例 3

ジニトロジアンミン白金結晶 1 6 7 g に対し、白金：硝酸の重量比が 1 : 0 . 7 以上となり、且つ最終的に所定のアルカリ消費量となるように、硝酸を添加し、続いて全体で 1 L となるように純水を添加する。この溶液を攪拌しながら約 9 5 °C で 2 0 時間過熱し、比較例 3 を調製した。

【 0 0 3 0 】

比較例 4

ジニトロジアンミン白金結晶 8 3 . 3 g に対し、白金：硝酸の重量比が 1 : 0 . 7 以上となり、且つ最終的に所定のアルカリ消費量となるように、硝酸を添加し、続いて全体で 1 L となるように純水を添加する。この溶液を攪拌しながら約 9 5 °C で 1 5 時間過熱し、比較例 3 を調製した。

【 0 0 3 1 】

以下の表 1 に上記実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 , 2 の溶液の吸光度、アルカリ消費量、加熱時間、及び各溶液の安定性を示す。表 1 に記載のように、実施例 1 ~ 3 の溶液は、いずれも 4 2 0 n m における吸光度が 1 . 5 ~ 3 . 0 の範囲内にあるが、比較例 1 ~ 4 の溶液はいずれも当該範囲外である。

【表 1】

	実施例			比較例				単位及び備考
	1	2	3	1	2	3	4	
吸光度	1.5	2.2	2.98	1.3	3.1	1.3	0.8	Pt1g/L時、 420nm
アルカリ消費量	0.307	0.294	0.171	0.349	0.157	0.386	1.533	g硝酸/g Pt
安定性	○	○	○	○	×	○	○	調製後の沈殿 の有無
時間 (hrs)	9	38	89	7	168	20	15	

【 0 0 3 2 】

続いて、上述のようにして得られた実施例及び比較例の白金溶液のアルミナ粉末に対する担持効率について検討した。担持効率は、アルミナ粉末添加前及び添加後の白金溶液濃度を原子吸光分析法 (AA) で測定し、以下の計算式：

$$[(\text{担持前の溶液中の白金濃度}(a)) - (\text{担持後の溶液中の白金濃度}(b))] \div a \times 100$$

により算出した。上記担持は、アルミナ粉末を 1 又は 4 重量% となるように各白金溶液中に添加した後、1 時間攪拌することで行った。結果を以下の表 2 に示す。尚、比較例 2 は前記調製段階において沈殿が生じたために実施していない。

【表 2】

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
1wt%	99.6	99.9	99.8	99.9	—	99.5	99.4
4wt%	95.1	98.5	98.6	90.5	—	93.3	35.2

【 0 0 3 3 】

上述のように調製した1重量%の白金担持アルミナ粉末をペレットにし、これを用いてモデルガスに対する本発明の白金担持アルミナに対する浄化特性の評価を行った。浄化特性の評価は、900の大気中で白金担持アルミナ粉末のペレットを5時間耐久させた後に、400のストイキ時のモデルガス（NO：800ppm、CO：5000ppm、及びHC：1000ppm）の浄化率を測定することによって行った。尚、浄化率は、上記モデルガスを入りガスとし、そして当該ガスが上記ペレットを詰めたガラスカラムを通過した際に排出されるものを出口ガスとし、それらのガス中に含まれる各成分の濃度の差異から算出した。評価結果を以下の表3に示す。

【表3】

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
NO	94.7	96.7	93.3	85.0	—	85.1	83.4
CO	93.8	97.3	94.8	90.5	—	89.5	86.8
HC	91.8	96.2	93.1	85.3	—	84.7	82.8

10

【0034】

この結果、本発明の白金担持触媒は、NO、CO、又はHCのいずれのガスに対しても比較例のものと比較して高い浄化特性を示すことが明らかとなった。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 内藤 功
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 株式会社キャタラー内
- (72)発明者 名波 鋭幸
静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 株式会社キャタラー内

審査官 壺内 信吾

- (56)参考文献 特許第3362872(JP, B2)
特開平02-074530(JP, A)
特開昭58-051940(JP, A)
特開昭59-102439(JP, A)
特開昭55-088848(JP, A)
特開平05-285385(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G25/00-47/00, 49/10-57/00
B01J21/00-38/74