



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0003218
(43) 공개일자 2009년01월09일

(51) Int. Cl.

H01M 8/04 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

B01J 23/52 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7022356

(22) 출원일자 2008년09월12일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년09월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/004134

국제출원일자 2007년02월13일

(87) 국제공개번호 WO 2008/076137

국제공개일자 2008년06월26일

(30) 우선권주장

60/773,866 2006년02월15일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

우드, 토마스, 이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

브레이, 래리, 에이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

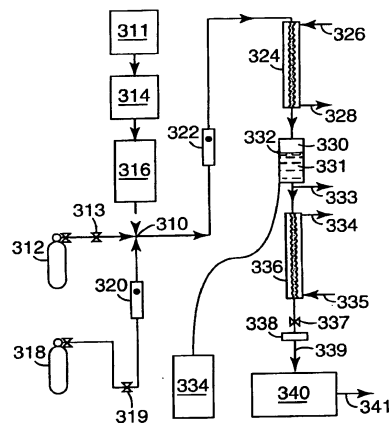
전체 청구항 수 : 총 42 항

(54) 촉매 활성 금을 이용한, 수소에 비하여 일산화탄소의 선택적인 산화

(57) 요약

본 발명은 나노미립자형 결정성 티타니아로부터 유도되는 것과 같은 나노다공성 지지체 상에 제공된 금의 촉매 활성을 제어 또는 조정하는 기술을 제공한다. 몇몇 실시 태양에서, 본 발명의 촉매 시스템 내로 혼입되는 나노미립자형 매체의 표면에는, 생성된 촉매 시스템이 수소를 산화시키는 능력을 극적으로 억제하는 화학적 표면 변형이 제공된다. 그러나, 본 시스템은 여전히 쉽게 CO를 산화시킨다. 바꾸어 말하면, 본 발명의 원리에 의해 나노미립자 표면을 선택 및/또는 변경함으로써, 나노미립자형 매체 및 촉매 활성 금을 포함하는 물질로부터 PROX 촉매가 쉽게 제조된다. 게다가, 나노미립자형 지지체는 또한 수소와 관련하여 CO 산화에 대한 선택성을 추가로 향상시키도록 선택적으로 열처리될 수도 있다. 그러한 열처리는 화학적 변형 전 또는 후에 일어날 수도 있지만, 바람직하게는 나노입자를 포함하는 지지체 상에 촉매 활성 금을 증착시키기 이전에 일어난다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

부셀라토, 지나, 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

담테, 게자헤근, 디.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

판슬러, 두안, 디.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

존스, 마빈, 이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

무엘러, 마크, 이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 지지체 상에 증착된 촉매 활성金を 포함하는 촉매 시스템을 보유하는 촉매 용기 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 나노입자는 촉매 활성金이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터(cluster)로서 지지체에 존재함 - ;
- b) 촉매 용기의 입구에 유동가능하게 결합된 가스 공급물의 공급원 - 상기 가스 공급물은 CO 및 수소를 포함함 - ; 및
- c) 촉매 용기의 출구로부터 하류측에서 상기 출구에 유동가능하게 결합된 전기화학 전지를 포함하는 발전 시스템.

청구항 2

- a) 지지체 상에 증착된 촉매 활성金を 포함하는 촉매 시스템을 보유하는 촉매 용기 - 상기 지지체는 복수의 티타니아 나노입자를 포함하며, 상기 티타니아 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 티타니아 나노입자는 촉매 활성金이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 지지체에 존재하며, 상기 티타니아는 적어도 부분적으로 결정성임 - ;
- b) 촉매 용기의 입구에 유동가능하게 결합된 가스 공급물의 공급원 - 상기 가스 공급물은 CO 및 수소를 포함함 - ; 및
- c) 촉매 용기의 출구로부터 하류측에서 상기 출구에 유동가능하게 결합된 전기화학 전지를 포함하는 발전 시스템.

청구항 3

- a) 지지체 상에 증착된 촉매 활성金を 포함하는 촉매 시스템을 보유하는 촉매 용기 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 나노입자는 촉매 활성金이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 지지체에 존재함 - ; 및
- b) 촉매 용기의 입구에 유동가능하게 결합된 가스 공급물의 공급원 - 상기 가스 공급물은 CO 및 수소를 포함함 -
- 을 포함하는, 수소에 비하여 CO를 선택적으로 산화시키는 시스템.

청구항 4

제3항에 있어서, 다중-도메인 표면은 금이 증착되는 표면에 근접한, 조성 면에서 특유한 2개 이상의 도메인을 포함하며, 상기 도메인은 두께가 5 nm 미만이고, 폭이 10 nm 미만인 시스템.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 다중-도메인 표면은 티타늄 옥소(titanium oxo) 화합물을 포함하는 제1 도메인과, 적어도 하나의 추가의 금속 옥소(metal oxo) 화합물을 포함하는 제2 도메인을 포함하는 시스템.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 추가의 금속 옥소 화합물은 Mg, Ca, Sr, Zn, Co, Mn, La, Nd, Al, Fe, Cr, Sn, W, Mo, Ce 또는 그 조합으로부터 선택되는 금속의 옥소 화합물을 포함하는 시스템.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 추가의 금속 옥소 화합물은 아연 옥소 화합물을 포함하는 시스템.

청구항 8

제3항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자는 적어도 부분적으로 결정성인 티타니아를 포함하는 시스템.

템.

청구항 9

제8항에 있어서, 나노입자는 아연을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 10

제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 다중-도메인 표면은 티타늄 풍부 영역 및 아연 풍부 영역을 포함하는 시스템.

청구항 11

제3항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 다중-도메인 표면은 금의 고정을 돕는 시스템.

청구항 12

제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 지지체는 나노기공을 추가로 포함하는 시스템.

청구항 13

제12항에 있어서, 나노기공은 크기가 1 nm 내지 30 nm 범위인 시스템.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 나노기공은 금의 고정을 돕는 시스템.

청구항 15

제3항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 지지체는 나노입자를 지지하는 호스트(host)를 추가로 포함하는 시스템.

청구항 16

제15항에 있어서, 호스트는 복수의 호스트 입자를 포함하는 시스템.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 촉매 시스템은 금의 총 중량을 기준으로 0.005 내지 1.5 중량%의 금과, 나노입자와, 호스트를 포함하는 시스템.

청구항 18

제3항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자 클러스터는 크기가 0.2 마이크로미터 내지 3 마이크로미터 범위인 시스템.

청구항 19

제3항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 금은 크기가 약 0.5 nm 내지 약 50 nm 범위인 클러스터를 포함하는 시스템.

청구항 20

지지체 상에 증착된 촉매 활성 금 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 나노입자는 촉매 활성 금이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 존재함 - 을 포함하는, 수소에 비하여 CO를 선택적으로 산화시키는 촉매 시스템.

청구항 21

제20항에 있어서, 나노입자는 적어도 부분적으로 결정성인 티타니아를 포함하는 시스템.

청구항 22

물리적 증착 기술을 이용하여 지지체 상에 촉매 활성 금을 증착시키는 단계 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 나노입자는 촉매 활성 금이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 지지체에 존재함 - 를 포함하는 촉매 시스템의 제조 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 금을 지지체 상에 증착시키기 이전에 나노입자를 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 열처리하는 나노입자를 지지체 내로 혼입하기 전에 일어나는 방법.

청구항 25

제23항에 있어서, 열처리하는 나노입자를 지지체 내로 혼입한 후에 일어나는 방법.

청구항 26

제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 열처리하는 200℃ 내지 600℃ 범위의 온도에서 30초 내지 15시간의 기간 동안 일어나는 방법.

청구항 27

제22항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 금을 지지체 상에 증착시키기 이전에 나노입자가 다중-도메인 표면을 갖게 하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 나노입자가 다중-도메인 표면을 갖게 하는 단계는 적어도 하나의 옥소 화합물을 나노입자 상에 증착시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 29

제27항 또는 제28항에 있어서, 나노입자가 다중-도메인 표면을 갖게 하는 단계는 열처리 전에 일어나는 방법.

청구항 30

제27항 또는 제28항에 있어서, 나노입자가 다중-도메인 표면을 갖게 하는 단계는 열처리 후에 일어나는 방법.

청구항 31

제22항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 금을 증착시킨 후 촉매 시스템을 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 32

제22항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자는 적어도 부분적으로 결정성인 티타니아를 포함하는 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 나노입자는 적어도 하나의 금속 옥소 화합물을 추가로 포함하는 방법.

청구항 34

제33항에 있어서, 금속 옥소 화합물은 Mg, Ca, Sr, Zn, Co, Mn, La, Nd, Al, Fe, Cr, Sn, W, Mo, Ce 또는 그 조합으로부터 선택되는 금속의 옥소 화합물을 포함하는 방법.

청구항 35

제33항에 있어서, 금속 옥소 화합물은 아연 옥소 화합물을 포함하는 방법.

청구항 36

제22항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 나노입자를 호스트 상에서 지지하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 호스트는 복수의 호스트 입자를 포함하는 방법.

청구항 38

제22항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 지지체는 나노기공을 추가로 포함하는 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 나노기공은 크기가 1 nm 내지 30 nm 범위인 방법.

청구항 40

a) CO 및 수소 가스를 포함하는 유체 혼합물을, 지지체 상에 증착된 촉매 활성金を 포함하는 촉매 시스템과 접촉시키는 단계 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 나노입자는 촉매 활성 금이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 지지체에 존재함 - ; 및

b) 가스를 촉매 시스템과 접촉시킨 후, 가스를 사용하여 전기를 생성하는 단계를 포함하는 발전 방법.

청구항 41

a) 복수의 금속 산화물 나노입자를 제공하는 단계;

b) 조성 면에서 특유한 적어도 제1 및 제2의 금속 옥소 도메인을 포함하는 복합 입자를 형성하기에 효과적인 조건 하에 제2 금속을 포함하는 물질을 금속 산화물 나노입자 상으로 가수분해하는 단계;

c) 복합 입자를 촉매 지지체 내로 혼입하는 단계 - 복합 입자는 응집된 입자의 클러스터로서 지지체 표면의 적어도 일부분 상에 존재함 - ; 및

d) 촉매 활성 금을 복합 입자 상에 물리적으로 증착시키는 단계를 포함하는 촉매의 제조 방법.

청구항 42

a) 지지체가 과산화물과 어떻게 반응하는지를 나타내는 정보를 제공하는 단계; 및

b) 상기 정보를 이용하여, 지지체 상에 증착된 촉매 활성 금을 포함하는 촉매 시스템을 제조하는 단계를 포함하는 촉매 시스템의 제조 방법.

명세서

<1> 우선권 청구

<2> 본 정규 특허 출원은, 브레이(Brey)에 의해 2006년 2월 15일자로 출원되고 발명의 명칭이 "촉매 활성 금을 이용한, 수소에 비하여 일산화탄소의 선택적 산화(SELECTIVE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE RELATIVE TO HYDROGEN USING CATALYTICALLY ACTIVE GOLD)"인 미국 가특허 출원 제60/773,866호로부터의 우선권을 35 USC § 119(e) 하에 주장하며, 상기 가특허 출원의 전체 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

기술분야

<3> 본 발명은 수소의 존재 하에서의 일산화탄소의 선택적 산화에 유용한 금-기반의 나노구조화 촉매 시스템에 관한 것이다. 얻어진 정제된 스트림(purified stream)이 CO 민감성 기기, 예를 들어 연료 전지 등에서의 공급물로서 사용될 수 있다.

배경 기술

- <4> 양성자 교환막 연료 전지, 센서, 전해조 및 전기화학 반응기를 비롯한 전기화학 전지가 당업계에 공지되어 있다. 전형적으로, 그러한 전지의 중심적인 구성 요소는, 이온 전도막(ion-conducting membrane, ICM)에 의해 분리되는 2개의 촉매 작용 전극(catalyzing electrode)을 포함하는 막전극 집합체(membrane electrode assembly, MEA)이다. MEA 구조체를 포함하는 연료 전지는 높은 출력 밀도를 위한 전위를 제공하며, 적정 온도에서 구동가능하고, 주로 CO₂ 및 물을 배출한다. 연료 전지는 자동차류, 선박, 항공기, 휴대용 전자 기기, 예를 들어 노트북 컴퓨터 및 휴대폰, 장난감, 공구 및 장비, 우주선, 건물, 이들의 구성요소 등의 잠재적인 청정 에너지원으로서 여겨진다. 연료 전지의 MEA가 중심 중합체 막을 포함할 때, 이 연료 전지는 중합체 전해질 연료 전지(polymer electrolyte fuel cell, PEFC)로 지칭될 수도 있다. MEA의 예 및 연료 전지에서의 그의 사용은 미국 특허 제6,756,146호; 미국 특허 제6,749,713호; 미국 특허 제6,238,534호; 미국 특허 제6,183,668호; 미국 특허 제6,042,959호; 미국 특허 제5,879,828호; 및 미국 특허 제5,910,378호에 또한 기재되어 있다.
- <5> 연료 전지에서, 수소 가스, 또는 수소를 포함하는 연료 가스는 연료 전극 (애노드)에 공급되고, 산소 또는 산소를 포함하는 공기와 같은 가스는 산화 전극 (캐소드)에 공급된다. 결과적으로, 수소는 산화되어 전기가 발생된다. 전형적으로, 촉매가 애노드 및 캐소드 중 하나 또는 이 둘 모두에서 사용되어 이 반응을 촉진한다. 일반적인 전극 촉매는 백금, 또는 하나 이상의 팔라듐, 로듐, 이리듐, 루테튬, 오스뮴, 금, 텅스텐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 이들의 합금 또는 금속간 조성물, 그 조합 등과 조합되어 사용되는 백금을 포함한다.
- <6> 연료 전지에 의해 사용되는 수소는 하나 이상의 수소-함유 연료, 예를 들어 알코올 또는 탄화수소의 개질에 의해 얻어질 수도 있다. 개질 방법의 예에는 스팀 개질법, 자열(autothermal) 개질법, 및 부분 산화 개질법이 포함된다. 이상적으로는, 개질 생성물은 수소 및 이산화탄소만을 포함한다. 실제 실시에서, 일산화탄소가 또한 개질 부산물이며, 물 및 질소가 또한 흔히 존재한다. 예로서, 전형적인 개질 가스는 45 내지 75 부피%의 수소, 15 내지 25 부피%의 이산화탄소, 최대 3 부피%에서 약 5 부피%까지의 물, 최대 3 부피%에서 약 5 부피%까지의 질소, 및 0.5 내지 2 부피%의 일산화탄소를 포함할 수도 있다. 불행하게도, 일산화탄소는 연료 전지에서 사용되는 백금 촉매를 피독(poison)시켜서 연료 전지 출력을 유의하게 감소시키는 경향이 있다.
- <7> 촉매 피독을 피하기 위해서는, 개질 가스의 CO 함량을 약 10 ppm 내지 약 100 ppm 이하로 감소시키는 것이 바람직하다. 그러나, CO의 낮은 비등점 및 높은 임계 온도는 특히 실온에서 물리적 흡착에 의한 그의 제거를 매우 어렵게 한다.
- <8> 일반적으로, 개질 가스로부터 일산화탄소를 제거하는 한 가지 가능한 방법은, 수소에 비하여 CO를 선택적으로 산화시켜 CO를 이산화탄소로 변환시키는 $[CO + \frac{1}{2} O_2 \Rightarrow CO_2]$ 촉매 시스템을 사용하는 것을 포함하였다. 이러한 촉매적 변환 후, 개질된 가스는, 형성되는 이산화탄소가 연료 전지 촉매, 예를 들어 백금에 훨씬 덜 유해하기 때문에 연료 전지에 직접적으로 공급될 수도 있다. 수소에 비하여 CO를 선택적으로 산화시키는 방법은 선택적 산화 또는 우선적 산화(preferential oxidation, PROX)로 공지되어 있으며, 매우 활발한 연구 분야이다. 그러한 촉매의 바람직한 특징들은, 하기를 포함하는 바와 같이 문헌[Park et al, Journal of Power Sources 132 (2004) 18-28]에 기재되어 있다:
- <9> (1) 저온에서의 높은 CO 산화 활성;
- <10> (2) H₂의 원하지 않는 산화와 관련한 우수한 선택성;
- <11> (3) CO의 99% 초과 변환율에 있어서의 넓은 온도 범위; 및
- <12> (4) 공급물에 CO₂ 및 H₂O가 존재하는 것에 대한 허용오차.
- <13> CO 산화 활성은 CO 변환 백분율(X_{CO})로서 표시될 수도 있으며, 하기와 같이 계산된다:

$$X_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100 \text{ 퍼센트}$$

<14>

- <15> 우수한 PROX 촉매는 고도의 활성 및 고도의 선택성 둘 모두를 갖는다. CO에 대한 선택도(S_{CO})는 총 O₂ 소모량에 대한 CO 산화에 사용된 O₂의 비로서 정의된다. S_{CO}는 하기와 같이 백분율로서 계산된다:

$$S_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{2 \times ([O_2]_{in} - [O_2]_{out})} \times 100 \text{ 퍼센트}$$

<16>

<17> 다른 중요한 파라미터는 화학량론적 산소 과량 인자 람다 λ 이며, 여기서, $\lambda = 2 * [O_2] / [CO]$ 이다. $\lambda = 1$ 일 때, 이는 산소가 완전한 CO 산화를 위한 화학량론적 양으로 존재함을 의미한다. $\lambda > 1$ 일 때, 이는 완전한 CO 산화에 필요한 것보다 많은 산소 과량에 상응한다. 연료 전지 작동에서 99.5% 초과 CO 변환율을 여전히 유지하면서 λ 를 가능한 한 낮게 유지하는 것이 바람직하다. 이는 수소 연료의 회색을 최소화하며, 일반적으로 PROX 촉매의 선택도를 최대화한다.

<18>

이러한 종류의 선택적 산화가 가능한 적합한 촉매를 설계하기 위하여 당해 산업계에서 상당한 노력이 기울여졌다. 다수의 상당한 난제에 직면하고 있다. 한 가지 난제로서, 다수의 통상적인 CO 촉매가 적정 작동 조건 하에서 불충분한 활성 및/또는 선택성을 갖는다. 예를 들어, 많은 CO 산화 촉매는 단지 150°C 이상의 온도에서 활성을 가지며, 상기 온도에서는 선택성은 부적당할 수도 있다. 이는, 일산화탄소뿐만 아니라 수소도 산화되어 $[H_2 + \frac{1}{2} O_2 \Rightarrow H_2O]$, 수소 연료를 낭비하게 됨을 의미한다. 그러한 보다 높은 온도에서 작동하는 촉매가 어느 정도의 선택성을 나타낸다고 할지라도, 촉매에 의해 처리된 가스는 이 가스가 연료 전지에 공급되기 전에 냉각되어야 할 수도 있다.

<19>

보다 낮은 온도, 예를 들어, 약 70°C 미만, 또는 심지어 약 40°C 미만, 또는 더욱 더 바람직하게는 실온 또는 그 이하의 온도에서 기능하는 선택적 CO 촉매를 갖는 것이 더욱 더 바람직하다. 그러나, 극소수의 CO 산화 촉매가 그러한 낮은 온도에서 활성 및/또는 선택성을 갖는다. 이는, CO₂로의 산화가 열역학적으로 유리할지라도 그러하다. 게다가, 몇몇 촉매는 CO₂ 및/또는 수분의 존재 하에서 손상되거나 다르게는 저해되는데, 전형적으로 상기 CO₂ 및 수분 둘 모두는 개질 가스에 존재한다. 다른 촉매는 짧은 유효 수명(service life) 및/또는 저장 수명에 의해 제한된다.

<20>

수소 풍부 스트림에서의 일산화탄소의 선택적 산화를 위한 제안된 대부분의 촉매는 알루미늄이 지지된 백금족 금속 (특히, Pt, Rh, Ru, 및 Ir)이었다. 지지된 Pt 촉매는 대략 200°C에서 CO 산화에 대하여 최대 활성을 나타내며, 40-60% 범위의 중간 정도의(fair) 선택도를 갖는다. 보다 낮은 온도에서의 높은 변환율은 공급물 중 더 많은 산소(높은 λ 를 필요로 한다. 이는 선택도를 더욱 더 많이 저하시킨다.

<21>

문헌[Cominos et al., Catalysis Today 110 (2005) 140-153]에 의한 보고에는 γ -알루미늄 상의 Pt-Rh 촉매가 기재되어 있으며, 상기 촉매는 140-160°C에서 일산화탄소에 대한 유입 산소의 비를 4로 하여 ($\lambda=8$) 1단계 반응기(single stage reactor)에서 1.12% CO를 10 ppm으로 감소시킬 수 있었다. 그러나, 이들 조건 하에서의 선택도는 단지 12.5%여서, 수소 연료가 엄청나게 손실되었다.

<22>

저온 활성은 티타니아, 세리아 또는 세리아-지르코니아 지지체의 사용에 의해 또는 코발트 및 철과 같은 비금속 (base metal)을 이용한 촉진에 의해 향상될 수 있지만, 선택도는 일반적으로 50% 미만이다.

<23>

H₂O 및 CO₂의 부재 하에, CuO-CeO₂와 같은 비금속 촉매는 적어도 지지된 백금족 금속만큼 PROX에 대하여 활성을 가지며, 상당히 더 선택적인 것으로 밝혀졌다. 그러나, 이들 촉매는 가스 개질물 스트림(reformate gas stream)에서의 CO₂ 및 H₂O의 존재에 의해 악영향을 받는다 (문헌[Bae et al., Catalysis Communications 6 (2005) 507-511]). 이러한 영향은 흔히 꽤 크다. 촉매 활성은 보다 높은 온도에서의 작동에 의해 회복될 수 있지만, 이는 선택성을 감소시킨다.

<24>

산화철 상의 나노 금은 선택적 CO 산화에 있어서 활성을 갖도록 만들어질 수 있음이 관찰되었다. 예를 들어, 문헌[Landon et al. (2005) Chem. Commun., "Selective Oxidation of CO in the presence of H₂, H₂O, and CO₂ Via Gold For Use In Fuel Cells", 3385-3387]을 참조한다.

<25>

주위 온도 내지는 주위 온도 이하의 온도에서, 최상의 금 촉매는 공지된 가장 큰 활성을 갖는 촉진된 백금족 금속 촉매보다 CO 산화에 대하여 상당히 더 큰 활성을 갖는다. 또한, 금은 백금보다 상당히 더 저렴하다. 그러나, 촉매 활성 금은 상기에 논의된 백금족 금속 촉매와 꽤 다르다. 지지된 백금족 금속 촉매의 제조에서 사용되는 표준 기술은 금에 적용될 때 불활성인 CO 산화 촉매를 생성한다. 그러므로, 상이한 기술이 다양한 지지체 상에 미분화 금이 증착되는 것에 대하여 개발되어 왔다. 그렇다 하더라도, 고도 활성 금 촉매는 재현가능하게 제조하는 것이 어려웠다. 작은 실험실형 제제로부터 보다 큰 배치(batch)로의 정률 증가(scaleup)가 또한 어

려운 것으로 입증되었다.

- <26> 이들 기술적 난제는 금 촉매의 산업적 응용을 크게 방해하였다. 이는 불행한 것인데, 그 이유는, 그렇지 않다면 주위 온도 및 주위 이하 온도에서 CO 산화에 있어서의 금 촉매의 매우 높은 활성과, 높은 수증기 농도에 대한 상기 촉매의 허용오차는 상기 촉매가 CO 산화가 요구되는 응용에서 사용하기 위한 매우 강력한 후보가 되게 하기 때문이다.
- <27> 금의 초미립자는 일반적으로 매우 이동성이며, 큰 표면 에너지를 갖기 때문에, 금의 초미립자는 용이하게 소결되는 경향이 있다. 이러한 소결 경향은 초미세 금의 취급을 곤란하게 한다. 소결은 또한 금의 촉매 활성이 그 입자 크기가 증가함에 따라 저하되는 경향이 있으므로, 바람직하지 못하다. 이러한 문제는 상대적으로 금에 독특한 것이며, 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)과 같은 다른 귀금속에서보다 훨씬 덜한 쟁점이다. 따라서, 담체 상에 초미세 금 입자를 균일하게 분산된 상태로 증착 및 고정시키는 방법을 개발하는 것이 요구된다.
- <28> (i) 지지체 및 금 전구체를, 탄산나트륨과 같은 염기의 첨가에 의해 아마도 수산화물로서 용액에서 초래되는 공침; (ii) pH의 상승에 의해 금 전구체가 사전 형성된 지지체의 현탁액 상으로 침전되는 증착-침전, 및 (iii) 금-포스핀 착물 (예를 들어, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NO}_3$)을 새롭게 침전된 지지체 전구체와 반응하도록 하는 이와사와법 (Iwasawa's method)을 포함하는 것으로서 촉매 활성 금을 다양한 지지체 상에 증착시키는 공지된 방법이 최근에 본드(Bond) 및 톰슨(Thompson)에 의해 요약되었다 (문헌[G. C. Bond and David T. Thompson, Gold Bulletin, 2000, 33(2) 41]). 다른 절차, 예를 들어 콜로이드의 사용, 그래프팅 및 증착이 다양한 정도로 성공하였다.
- <29> 그러나, 이들 방법은 문헌[Wolf and Schüth, Applied Catalysis A: General, 2002, 226 (1-2) 1-13] (이하, 울프(Wolf) 등의 논문)에 적절히 기재된 어려움으로 고통을 겪고 있다. 울프 등의 논문에는 "간행물에는 거의 표현되어 있지 않지만, 고도 활성 금 촉매의 재현성은 전형적으로 매우 낮음이 또한 잘 알려져 있다"라고 진술되어 있다. 이들 방법에서의 이러한 재현성 문제에 대하여 언급된 이유는 금 입자 크기의 제어의 어려움, Cl과 같은 이온에 의한 촉매의 피독, 이들 방법이 나노 크기의 금 입자의 증착을 제어하는 것에 대한 무능력, 기재의 가공에서의 활성 금의 손실, 몇몇 경우, 촉매를 활성화하기 위한 열처리 필요성, 열처리에 의한 특정 촉매 부위의 불활성화, 금 산화 상태 제어의 결여, 및 염기의 첨가에 의한 금 용액의 가수분해의 불균일한 성질을 포함한다.
- <30> 간단히 말하면, 금은 촉매로서 큰 잠재성을 제공하지만, 촉매 활성 금의 취급과 관련된 어려움에 의해 상업적으로 가능성 있는 금-기반의 촉매 시스템의 개발이 심하게 제한되었다.
- <31> 독일 특허 공개 제10030637 A1호에는 PVD 기술을 이용하여 금을 지지 매체 상에 증착시키는 것이 개시되어 있다. 그러나, 상기 문서에 개시된 지지 매체는 매체에 나노다공성이 결여되는 조건 하에 만들어진 세라믹 티타네이트일 뿐이다. 그와 같이, 이 문서는 PVD 기술을 이용하여 증착되는 촉매 활성 금을 지지하기 위하여 나노다공성 매체를 사용하는 중요성을 나타내지 못하고 있다. 국제특허 공개 WO 99/47726호 및 국제특허 공개 WO 97/43042호에는 지지 매체, 촉매 활성 금속, 및/또는 촉매 활성 금속의 지지 매체 상으로의 증착 방법이 열거되어 있다. 그러나, 이들 두 문서도 PVD를 통하여 증착되는 촉매 활성 금을 위한 지지체로서 나노다공성 매체를 사용하는 이득을 인식하지 못하고 있다. 실제, 국제특허 공개 WO 99/47726호에는 나노다공성이 결여된 많은 바람직한 지지체가 열거되어 있다.
- <32> 상대적으로 최근에, 촉매 활성 금을 사용한 매우 효과적인 불균일 촉매 시스템 및 관련 방법이, 대리인 관리 번호가 58905US003이고, 발명의 명칭이 "촉매, 활성화제, 지지 매체, 및 특히 촉매가 물리적 증착법을 이용하여 지지 매체 상에 증착될 때 촉매 시스템의 제조에 유용한 관련 방법(CATALYSTS, ACTIVATING AGENTS, SUPPORT MEDIA, AND RELATED METHODOLOGIES USEFUL FOR MAKING CATALYST SYSTEMS ESPECIALLY WHEN THE CATALYST IS DEPOSITED ONTO THE SUPPORT MEDIA USING PHYSICAL VAPOR DEPOSITION)"이며, 2004년 9월 23일자로 출원된, 양수인의 공히 계류 중인 래리 브레이(Larry Brey) 등의 명의의 미국 특허 출원 제10/948,012호와; 대리인 관리 번호가 60028US002이고, 발명의 명칭이 "불균일 복합 탄소질 촉매 시스템 및 촉매 활성 금을 사용하는 방법(HETEROGENEOUS, COMPOSITE, CARBONACEOUS CATALYST SYSTEM AND METHODS THAT USE CATALYTICALLY ACTIVE GOLD)"이며, 2005년 1월 4일자로 출원된 래리 브레이 명의의 미국 가특허 출원 제60/641,357호에 개시되었다. 이들 특허 출원에 개시된 촉매 시스템은 CO 산화와 관련하여 우수한 촉매 성능을 제공한다.
- <33> 나노다공성이고/이거나 나노크기인 티타니아는, 촉매 활성 금이 포함된 것을 포함하는 다수의 촉매 공정에 있어서 지지체로서 매우 바람직하다. 나노크기의 티타니아는 티타늄 알콕사이드의 가수분해, 티타늄염의 가수분해, 및 휘발성 티타늄 화합물의 기체상 산화에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 그와 같이, 나노크기의 티타니아는

적당한 가격으로 쉽게 구매가능하다. 게다가, 나노크기 형태의 티타니아는 다른 기재 및 담체 입자 상에의 적용을 위하여 물 또는 기타 용매에 쉽게 분산될 수 있으며, 나노다공성 형태의 다양한 기재 상의 코팅으로서 제공될 수 있다.

- <34> 나노다공성 및 나노크기의 형태로의 이용가능성 외에, 티타니아는 강한 촉매 효과를 따르는 표면 특성을 갖는다. 티타니아는 산소 음이온 공공과 같은 결함 부위를 포함하는 부분적으로 환원된 표면 구조를 형성하는 그의 능력에 대하여 잘 알려져 있다. 고밀도의 산소 음이온 공공은 산소 흡착 부위를 제공하며, 흡착된 산소는 티타니아 상에서 이동성이어서, 티타니아 상에 지지된 금속 입자를 포함하는 촉매 상의 활성 산화 부위로의 산소의 운반을 허용하는 것으로 밝혀졌다 (문헌[Xueyuan Wu, Annabella Selloni, Michele Lazzeri, and Saroj K. Nayak, Phys. Rev. B 68, 241402(R), 2003]). 산소 운반을 돕는 것 외에, 당해 표면 공공은 나노 금 입자를 소결을 통하여 불활성화에 대하여 안정화시키는 것을 돕고 그에 따라 고도로 분산된, 티타니아 상의 촉매 활성 금 촉매의 생성을 가능케 하는 것을 돕는 것으로 공지되어 있다. 티타니아는 고도 활성 CO 산화 촉매 중 나노 금을 위한 그리고 프로펜의 직접적 에폭시화에 사용되는 촉매를 위한 우수한 지지체인 것으로 밝혀졌다 (문헌 [T. Alexander Nijhuis, Tom Visser, and Bert M. Weckhuysen, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 19309-19319]).
- <35> 티타니아를 비롯한 다양한 기재 상의 나노 금은 PROX 촉매로서의 사용용으로 제안되었다. 다수의 방법이 검토되었지만, 이 접근법을 사용한 PROX 촉매의 성공적인 상업화는 일어나지 않았다. 이 상황의 분석이 유(Yu) 등에 의해 제공된다 (문헌[Wen-Yueh Yu, Chien-Pang Yang, Jiunn-Nan Lin, Chien-Nan Kuo and Ben-Zu Wan, Chem. Commun., 2005, 354-356]).
- <36> 상기 문헌 내의 여러 보고에는 TiO_2 상에 지지된 금에 비하여 H_2 풍부 스트림 중 CO의 우선적인 산화가 기재되어 있다. 이들 중, 지지체 상의 금의 제조에 있어서 하루타(Haruta) 등은 증착-침전(deposition-precipitation, DP) 방법을 이용하였으며, 코드하리(Choudhary) 등은 그래프팅 방법을 이용하였고, 슈버트(Schubert) 등 및 슈마허(Schumacher) 등은 함침 및 DP 방법을 이용하였다. 공급 스트림 중 CO의 일부분만이 CO_2 로 선택적으로 산화되었으며, 촉매 시스템 중 어느 것도 기대되는 100% 변환율에 가까운 변환율을 달성할 수 없다는 것이 이들의 데이터로부터 밝혀졌다.
- <37> 나노미립자형 티타니아 상의 금을 포함하는 PROX 촉매는 상기에 참고된 논문에서 유 등에 의해 개시되어 있다. 그러나, 이 연구는 티타니아를 우수한 PROX 활성을 나타내도록 개질할 수 있는 방법을 보여주지 않았다. 결과적으로, 유 등의 물질은 이산화탄소 및 수분에 대하여 강한 민감성을 나타내었다. 선택성은 온도 및 산소 함량의 변화에 매우 민감하였으며, 도전 속도(challenge velocity)는 적당한 PROX 특징을 달성하기 위하여 저하되어야 한다.
- <38> 말릭(Mallick) 및 스쿠렐(Scurrrell) (문헌[Kaushik Mallick and Mike S. Scurrrell, Applied Catalysis A, General 253 (2003) 527-536])은, 티타니아 나노입자 상으로 아연을 가수분해함으로써 나노 금 지지체에 사용되는 티타니아 나노입자 기재를 개질하여 산화아연-코팅된 티타니아 나노입자를 형성하는 것은 CO 산화에 대한 촉매 활성의 감소를 야기함을 보고하였다. 그러나, 이 연구에서 도입된 산화아연의 양은 본 발명에서 예시된 필요한 수준에 비하여 과량이었다. 이 연구는 또한 본 발명에서 예시되는 바와 같이 제조될 수 있는 개선된 PROX 물질을 보여주지 않았다.
- <39> 그러나, 나노다공성 티타니아 입자 상의 나노 금은 수소와 산소와의 반응에 있어서 강력한 촉매인 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 랜던(Landon) 등 (문헌[Philip Landon, Paul J. Collier, Adam J. Papworth, Christopher J. Kiely, and Graham J. Hutchings, Chem. Commun. 2002, 2058-2059])은, 티타니아 상의 촉매 활성 금이 H_2 및 O_2 로부터의 과산화수소의 직접적 합성에 사용될 수 있음을 보여주었다. 수소 산화에 있어서의 이러한 높은 활성은 겉보기에는 나노다공성 티타니아 지지체 상에 증착된 촉매 활성 금을 포함하는 시스템이 PROX 응용에 부적당하게 한다. PROX 응용에서, 당해 촉매 시스템은 바람직하게는 수소 산화를 피하면서 CO를 산화시킨다. 그와 같이, 티타니아 상의 금이 PROX 촉매로서 검토되었지만, 이 응용의 상업적 성공은 어려웠었다.
- <40> 따라서, PROX 촉매에 대하여 개선이 여전히 요구된다. 특히, 수소의 존재 하에서 CO 산화에 있어서 개선된 활성 및 선택성을 나타내는 촉매 시스템을 제공하는 것이 바람직하다. 이산화탄소 및 물의 존재에 대하여 상대적으로 둔감한 촉매 시스템을 제공하는 것이 또한 바람직하다. 그러한 촉매 시스템은 개질 수소로부터 CO를 제거하는 데 매우 유용하다.
- <41> 발명의 개요

- <42> 본 발명은 나노미립자형 티타니아로부터 유도되는 것과 같은 나노다공성 지지체 상에 제공된 금의 촉매 활성을 제어 또는 조정하는 기술을 제공한다. 나노-금속 촉매, 예를 들어 촉매 활성 금의 지지체에 사용되는 나노입자의 표면의 성질은 지지된 촉매의 촉매 특성에 심오한 영향을 미친다는 것이 밝혀졌다. 구체적으로는, 몇몇 실시태양에서, 본 발명의 촉매 시스템 내로 혼입되는 나노미립자형 매체의 표면에는, 생성된 촉매 시스템이 수소를 산화시키는 능력을 극적으로 억제하는 화학적 표면 변형이 제공된다. 그러나, 본 시스템은 여전히 쉽게 CO를 산화시킨다.
- <43> 바꾸어 말하면, 본 발명의 원리에 의해 나노미립자 표면을 선택 및/또는 변경함으로써, 나노미립자형 매체 및 촉매 활성 금을 포함하는 물질로부터 PROX 촉매가 쉽게 제조된다. 그러한 화학적 변형 외에, 나노미립자형 지지체는 또한 수소와 관련하여 CO 산화에 대한 선택성을 추가로 향상시키도록 선택적으로 열처리될 수도 있다. 그러한 열처리는 화학적 변형 전 또는 후에 일어날 수도 있지만, 바람직하게는 나노입자를 포함하는 지지체 상에 촉매 활성 금을 증착시키기 이전에 일어난다.
- <44> 본 발명에서는 바람직하게는 물리적 증착(PVD) 기술을 이용하여 금을 나노입자를 포함하는 지지체 상에 증착시키며, 그 이유는 PVD 기술이 금이 증착되는 지지체의 표면 특징의 유지를 보다 용이하게 하기 때문이다. 본 출원인은 또한 금과 같은 촉매 활성 금속이 PVD를 통하여 증착될 때 즉시 활성을 갖게 됨을 관찰하였다. 몇몇 다른 방법에서의 경우에서와 같이 금 증착 후 당해 시스템을 열처리할 필요가 전혀 없지만, 원할 경우 그러한 열처리를 실시할 수도 있다. 게다가, 금은 금을 증착시키기 위하여 PVD를 이용할 때 지지 매체 표면에 단지 근접하여 증착되는 경향이 있다 해도, 금은 CO 산화와 관련하여 상대적으로 오랜 기간 동안 고도의 촉매 활성을 갖는다.
- <45> PROX 응용에 있어서, 본 발명의 촉매 시스템은 수소에 비하여 CO의 산화 활성이 높다. 예를 들어, 일 실시 형태에서, 촉매 시스템은 개질 수소 가스, 즉, 수소가 풍부한 가스의 조성을 갖고 또한 약 1 내지 2 부피%의 CO를 포함하는 가스로부터 CO를 효과적으로 제거하였다. CO 함량은 모니터링 장비의 검출 수준보다 낮은, 즉, 10 ppm 미만의, 그리고 심지어 1 ppm 미만의 수준으로 감소된 반면, 근소한 수소가 소모되었다.
- <46> PROX 촉매 시스템은, 선택적 CO 산화용으로 제안되었던 이전에 공지된 다른 촉매와 관련된 것보다 더 낮은 온도를 포함하는 광범위한 온도 범위에 걸쳐 작동한다. 예를 들어, 본 발명의 예시적 실시 형태는 상대적으로 낮은 온도, 예를 들어 약 70°C 미만, 그리고 심지어 약 40°C 미만 내지 50°C의 온도에서 CO에 대하여 산화 활성을 나타낸다. 몇몇 실시 형태는, 약 22°C 내지 약 27°C 범위의 온도, 그리고 심지어 훨씬 더 낮은 온도 (예를 들어, 5°C 미만)를 포함하는 주위 온도 또는 주위 온도 미만의 온도에서 수소와 관련하여 CO를 산화시키는 데 있어서 탁월한 선택성으로 기능할 수 있다.
- <47> PROX 촉매 시스템은 또한 승온에서 작동할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 예시적인 실시 형태는 60°C보다 높은 온도, 그리고 85°C보다 훨씬 더 높은 온도에서 수소 함유 가스에서 CO 산화에 대하여 높은 선택성, 예를 들어 65% 초과 선택성을 나타낸다.
- <48> PROX 촉매 시스템의 대표적인 실시 형태는 수분 및 CO₂ 둘 모두에 대하여 상대적으로 둔감하다. 이는, 본 발명이 개질 수소 중 CO의 산화에 사용되는 것을 허용하는데, 상기 개질 수소는 흔히 CO₂ 및 물을 포함한다. 당해 촉매 시스템은 매우 안정하며, 저장 수명이 길고, 장기간 동안 높은 수준의 촉매 활성을 제공한다. 따라서, 본 발명은 연료 전지 또는 기타 CO 민감성 기기의 작동에서 사용될 개질 수소로부터 CO를 제거하기 위한 PROX 반응에서 꽤 유용하다. 또한, 본 촉매 시스템은 습한 환경에서 효과적이며, 실온 (예를 들어, 약 22°C 내지 약 27°C) 및 훨씬 더 낮은 온도 (예를 들어, 5°C 미만)를 포함하는 광범위한 온도 범위에 걸쳐 작용한다.
- <49> 또한, 본 발명의 PROX 촉매 시스템은, 심지어 큰 유량의 CO-오염된 가스를 이용하여 도전될 때에도 현저한 활성을 나타낸다. 1 부피%의 수준의 CO 또는 심지어 2 부피%의 CO 또는 그 이상의 수준의 CO의 도전은, 주위 온도 및 압력에서 측정될 때 20 부피%의 CO₂, 30 부피%의 CO₂ 또는 그보다 훨씬 많은 CO₂의 존재 하에, 2,600,000 ml h⁻¹ g-Au.⁻¹ 초과, 심지어 5,000,000 ml h⁻¹ g-Au.⁻¹ 초과, 그리고 심지어 10,000,000 ml h⁻¹ g-Au.⁻¹ 초과의 높은 유량으로 시험될 경우 90% 초과 선택도, 그리고 심지어 95% 초과 선택도로 PROX 촉매 시스템에 의해 10 ppm 미만의 수준으로 그리고 심지어 1 ppm 미만의 CO로 제거된다.
- <50> 그러한 변형을 포함하는 나노다공성 지지체의 한 가지 구체적인 실시 형태는 입자 표면에 근접하여 하나 이상의 추가의 종류의 금속-옥소 내용물을 포함하는 나노미립자형 티타니아 입자를 포함한다. 추가의 금속-옥소 내용물 외에, 티타니아는 바람직하게는 PROX 성능을 추가로 향상시키기 위하여 열처리된다. 금 및 티타니아로부터

효과적인 PROX 촉매를 제조하는 것은 달성하기가 어려운 목표였었다. 이 분야의 현재까지의 연구의 상당 부분은, 상부에 지지된 금의 촉매 활성에 대한 나노입자 표면의 성질 변화 영향에 대하여 통제된 연구를 허용하는 다수의 종래의 공정들의 무능력으로 인하여 실패하였다고 여겨진다. 이러한 무능력은 적어도 부분적으로는, 촉매 활성 금 촉매의 형성에 사용되는 다수의 종래의 공정들이 금의 증착을 위하여 PVD 기술을 사용하지 않았기 때문에 생긴다. 오히려, 그러한 공정들은, 예를 들어 당해 공정 중에 공급되거나 내부에서 형성되는 입자 상에 금을 증착시키는 방식으로 염화제2금 등을 포함하는 용액을 가수분해하는 것을 포함하였다. 그러한 증착 이후에는 흔히 열처리를 하여 금 및 금-지지체 상호작용 둘 모두를 변화시키려고 시도하였다. 증착 조건의 변화 및 그러한 공정의 번덕스러운 결과 때문에, 기재 표면 및 기재-금 상호작용에서의 조직적인 변화는 본질적으로 불가능한 것으로 입증되었다.

- <51> 촉매 활성 금을 티타니아 상으로 증착시키는 물리적 증착 기술을 이용함으로써, 티타니아 지지체의 표면을 변형하는 것의 촉매 활성에 대한 영향은 쉽게 평가된다. 티타니아를 비롯한 다양한 지지체 상에 촉매 활성 금을 증착시키기 위한 PVD 기술의 사용은, 대리인 관리 번호가 58905US003이며, 발명의 명칭이 "촉매, 활성화제, 지지매체, 및 특히 물리적 증착법을 이용하여 지지매체 상에 촉매를 증착시킬 때 촉매 시스템의 제조에 유용한 관련 방법(CATALYSTS, ACTIVATING AGENTS, SUPPORT MEDIA, AND RELATED METHODOLOGIES USEFUL FOR MAKING CATALYST SYSTEMS ESPECIALLY WHEN THE CATALYST IS DEPOSITED ONTO THE SUPPORT MEDIA USING PHYSICAL VAPOR DEPOSITION)"이고, 2004년 9월 23일자로 출원된, 양수인의 공히 계류 중인 브레이 등의 명의의 미국 특허 출원 제10/948,012호에 기재되어 있으며, 그의 전체 내용은 모든 목적에 있어서 본 명세서에 참고로 포함된다.
- <52> PROX 및 본 발명의 기타 태양에 있어서, 금은, 원하는 표면 변형이 제공된 후 나노구조화 지지체 입자 상에 증착된다. 몇몇 예에서, 본 발명의 원리를 이용하여, 원하는 표면 특징을 갖는 구매가능한 나노미립자형 지지체를 선택할 수도 있다. 다른 예에서, 본 발명의 원리를 이용하여 지지체를 적절하게 조정하여, 생성된 촉매가 원하는 활성을 갖도록 할 수도 있다. 이들 나노구조화 지지체 입자는 이어서 추가로 상대적으로 보다 큰 매우 다양한 호스트(host) 구조체 및 재료 상에 지지되거나 그렇지 않으면 그 내부로 일체화될 수도 있다.
- <53> 일 태양에서, 본 발명은
- <54> 지지체 상에 증착된 촉매 활성 금을 포함하는 촉매 시스템을 보유하는 촉매 용기 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 나노입자는 촉매 활성 금이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터(cluster)로서 지지체에 존재함 - ;
- <55> 촉매 용기의 입구에 유동가능하게 결합된(fluidly coupled) 가스 공급물의 공급원 - 상기 가스 공급물은 CO 및 수소를 포함함 - ; 및
- <56> 촉매 용기의 출구로부터 하류측에서 상기 출구에 유동가능하게 결합된 전기화학 전지를 포함하는 발전 시스템에 관한 것이다.
- <57> 다른 태양에서, 본 발명은
- <58> 지지체 상에 증착된 촉매 활성 금을 포함하는 촉매 시스템을 보유하는 촉매 용기 - 상기 지지체는 복수의 티타니아 나노입자를 포함하며, 상기 티타니아 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 티타니아 나노입자는 촉매 활성 금이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 지지체에 존재하며, 상기 티타니아는 적어도 부분적으로 결정성임 - ;
- <59> 촉매 용기의 입구에 유동가능하게 결합된 가스 공급물의 공급원 - 상기 가스 공급물은 CO 및 수소를 포함함 - ; 및
- <60> 촉매 용기의 출구로부터 하류측에서 상기 출구에 유동가능하게 결합된 전기화학 전지를 포함하는 발전 시스템에 관한 것이다.
- <61> 다른 태양에서, 본 발명은
- <62> 지지체 상에 증착된 촉매 활성 금을 포함하는 촉매 시스템을 보유하는 촉매 용기 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 촉매 활성 금이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 지지체에 존재함 - ; 및
- <63> 촉매 용기의 입구에 유동가능하게 결합된 가스 공급물의 공급원 - 상기 가스 공급물은 CO 및 수소를 포함함 - 을 포함하는, 수소에 비하여 CO를 선택적으로 산화시키는 시스템에 관한 것이다.

- <64> 다른 태양에서, 본 발명은 지지체 상에 증착된 촉매 활성 금 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 촉매 활성 금이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 존재함 - 을 포함하는, 수소에 비하여 CO를 선택적으로 산화시키는 시스템에 관한 것이다.
- <65> 다른 태양에서, 본 발명은 물리적 증착 기술을 이용하여 지지체 상에 촉매 활성 금을 증착시키는 단계 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 나노입자는 촉매 활성 금이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 지지체에 존재함 - 를 포함하는 촉매 시스템의 제조 방법에 관한 것이다.
- <66> 다른 태양에서, 본 발명은
- <67> CO 및 수소 가스를 포함하는 유체 혼합물을, 지지체 상에 증착된 촉매 활성 금을 포함하는 촉매 시스템과 접촉시키는 단계 - 상기 지지체는 복수의 나노입자를 포함하며, 상기 나노입자는 다중-도메인 표면을 갖고, 상기 나노입자는 촉매 활성 금이 증착되는 응집된 나노입자의 클러스터로서 지지체에 존재함 - ; 및
- <68> 가스를 촉매 시스템과 접촉시킨 후, 가스를 사용하여 전기를 생성하는 단계를 포함하는 발전 방법에 관한 것이다.
- <69> 다른 태양에서, 본 발명은
- <70> 복수의 금속 산화물 나노입자를 제공하는 단계;
- <71> 조성 면에서 특유한 적어도 제1 및 제2의 금속 옥소 도메인을 포함하는 복합 입자를 형성하기에 효과적인 조건 하에 제2 금속을 포함하는 물질을 금속 산화물 나노입자 상으로 가수분해하는 단계;
- <72> 복합 입자를 촉매 지지체 내로 혼입하는 단계 - 복합 입자는 응집된 입자의 클러스터로서 지지체 표면의 적어도 일부분 상에 존재함 - ; 및
- <73> 촉매 활성 금을 복합 입자 상에 물리적으로 증착시키는 단계를 포함하는 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- <74> 다른 태양에서, 본 발명은
- <75> 지지체가 과산화물과 어떻게 반응하는지를 나타내는 정보를 제공하는 단계; 및
- <76> 상기 정보를 이용하여, 지지체 상에 증착된 촉매 활성 금을 포함하는 촉매 시스템을 제조하는 단계를 포함하는 촉매 시스템의 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

- <81> 하기에 설명되는 본 발명의 실시 형태는, 총망라하고자 하거나 본 발명을 하기의 발명의 상세한 설명에 개시되는 정확한 형태에 한정시키고자 하는 것이 아니다. 오히려, 본 실시 형태들은 당업자가 본 발명의 원리 및 실시를 인식하고 이해할 수 있도록 선택되고 설명된다. 본 명세서에 인용된 모든 특허, 공개된 출원, 기타 간행물, 및 계류 중인 특허 출원은 모든 목적에 있어서 그의 각각의 전체 내용이 본 명세서에 참고로 포함된다.
- <82> 본 발명자들은 금과 같은 촉매 활성 물질에 사용되는 나노다공성 지지체의 표면의 성질이 지지된 촉매 활성 물질의 촉매 특성에 심오한 영향을 준다는 것을 발견하게 되었다. 본 발명자들은 수소에 비하여 CO를 산화시킴에 있어서 촉매 선택성이 조정되도록 하는 방식으로 지지체 표면의 성질을 선택적으로 변경할 수 있음을 또한 발견하였다.
- <83> 본 발명의 PROX 촉매는 하나 이상의 나노다공성, 다중-도메인 지지체 물질(들) 상에 제공된 촉매 활성 금으로 이루어진다. 바람직하게는, 나노다공성 다중-도메인 지지체 물질은 보다 큰 호스트 물질(들) 상에 선택적으로 추가로 지지된 나노미립자형 매체를 포함하는 성분들로부터 유도된다. 본 발명자들은 그러한 나노미립자형 매체로부터 형성되는 지지체의 나노규모 표면 형상(topography)에 촉매 활성 금속을 표면 증착/코팅하는 것이 탁월한 성능을 갖는 PROX 촉매 시스템을 제공함을 밝혀 내었다. 예를 들어, 금의 경우, 이들 나노 규모의 특징부는 금의 고정을 도와 금 축적을 방지하는 것으로 보이며, 금 축적이 방지되지 않을 경우 금 축적은 성능 손실로 이어질 수도 있다. 게다가, 다중-도메인 특징은 생성된 촉매에 PROX 선택성을 제공한다.
- <84> 나노다공성, 다중-도메인 지지체 물질을 형성하기 위한 성분들 중 적어도 하나로서 사용되는 나노미립자형 매체는 일반적으로 입자 크기가 대략 약 100 nm 이하 정도인 나노 크기 입자의 형태이지만, 본 발명에서 사용되는 이들 입자의 응집체는 이것보다 더 클 수도 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 입자 크기는, 달리 명백하게

나타내지 않는 한, 입자의 최대 폭 치수를 말한다. 바람직한 나노미립자형 매체는 최대 폭이 바람직하게는 50 나노미터 미만, 바람직하게는 25 나노미터 미만, 그리고 가장 바람직하게는 10 나노미터 미만인 매우 미세한 입자를 포함한다.

<85> 대표적인 실시 형태에서, 나노입자는 그 자신이 나노다공성을 포함할 수도 있고 포함하지 않을 수도 있지만, 나노입자는 응집되어 보다 큰 나노다공성 응집 구조체를 형성할 수도 있으며, 상기 구조체는 훨씬 더 큰 응집체 클러스터를 추가로 형성할 수도 있다. 이들 응집 구조체 및 응집체 클러스터에서, 나노기공은 적어도 나노입자들 사이의 틈새 공간(interstitial space)에 의해 형성되어 응집체를 형성할 수 있다. 이들 응집체의 클러스터는 일반적으로 크기가 0.2 마이크로미터 내지 3 마이크로미터 범위, 더 바람직하게는 크기가 0.2 마이크로미터 내지 1.5 마이크로미터 범위, 그리고 가장 바람직하게는 크기가 0.2 마이크로미터 내지 1.0 마이크로미터 범위인 입자 크기를 가질 수도 있다. 대표적인 실시 형태에서, 응집된 입자의 클러스터는 하기에 기재되는 바와 같이 호스트 물질 상에 추가로 지지된다. 본 발명의 물질의 특히 유용한 구성은 처리된 나노입자의 집적체의 사용을 포함하는 것인데, 여기서, 나노입자 집적체는 기공의 다봉(multi-modal) 분포, 예를 들어, 이봉(bi-modal) 분포 또는 삼봉(tri-modal) 분포를 갖는 층을 형성하도록 패키징된다.

<86> 본 발명에서 유용한 나노다공성 응집 구조체 및 응집체 클러스터는 예를 들어 나노입자 줄 및 분산물의 제어된 응집에 의해 형성될 수 있다. 제어된 응집은, 사용되는 나노입자의 등점점에서의, 또는 등전점 근처에서의, 예를 들어 약 2 pH 단위 내에서의 나노입자의 기계적 분산에 의해 달성될 수 있다. 제어된 응집은 또한 당업계에 공지된 바와 같이 분산 매체의 이온 강도를 상승시킴에 의해 또는 침전제(flocculating agent)의 첨가에 의해 유도될 수 있다.

<87> 본 발명의 다양한 태양에서의 입자 크기는 현재 또는 차후에 실시되는 통상적인 실시예에 따라 임의의 적절한 방식으로 측정될 수도 있다. 한 가지 접근법에 따르면, 입자 크기는 TEM 정보의 검사에 의해 결정될 수 있다. 나노입자 및 그로부터 유도되는 나노다공성 지지 매체는 BET에 의해 측정될 때 바람직하게는 표면적이 크다. 각각의 표면적은 각각 바람직하게는 약 35 m²/g 초과, 더 바람직하게는 약 100 m²/g 초과, 그리고 가장 바람직하게는 약 250 m²/g 초과이다.

<88> 나노다공성은 일반적으로 지지체 (선택적으로, 입자)가 폭이 약 100 nm 이하, 더 전형적으로는 폭이 약 1 nm 내지 약 30 nm 범위인 기공을 포함함을 의미한다. 나노기공은 지지체 물질에서 관찰될 수 있으며, 상응하는 나노기공 크기는 투과 전자 현미경 분석법(transmission electron microscopy(TEM) analysis)을 통하여 측정될 수 있다. 지지체 물질은, 특히 가시선(line of sight) PVD 기술에 의해 금이 증착될 때, 지지체의 외부 표면 영역에서 단지 나노다공성일 필요가 있음을 아는 것이 중요하다. 바람직하게는, 나노다공성은 그러한 PVD 기술에 의해 증착되는 금 원자의 침투 깊이와 동일하거나 그보다 큰 깊이까지 연장된다.

<89> 티타니아 나노입자 (여기서, 상기 나노입자 그 자체는 나노다공성을 포함할 수도 있고 포함하지 않을 수도 있음)의 나노다공성 집적체를 포함하는 지지체와 같은 지지체의 나노다공성 성질은 ASTM 표준 실무 D 4641-94에 설명된 것과 같은 기술을 또한 그 특징으로 할 수도 있으며, 여기서, 질소 탈착 등온선을 이용하여 약 1.5 내지 100 nm 범위의 촉매 지지체 및 촉매의 기공 크기 분포를 계산한다. 이러한 ASTM 기술을 사용할 때, 나노다공성의, 바람직하게는 티타니아-기반의 지지체 물질은 전형적으로 지지체의 표면에서 또는 지지체 표면에 근접하여 1 내지 100 nm 크기 범위의 기공을 갖는다. 더 전형적으로는, 그러한 지지체 물질은, 본 명세서에 그 전체 내용이 참고로 포함된 ASTM D4641-94로부터 얻어지는 데이터를 가지고 하기 식을 사용하여 계산될 때, 1 내지 10 nm의 크기 범위의 기공의 전체 나노다공 용량(nanoporous capacity)이, 바람직하게는 1 내지 100 nm 범위의 티타니아-기반 지지체 물질의 전체 기공 부피의 20% 초과 (즉, 하기 식을 이용하면 약 0.20 초과), 더 바람직하게는 40% 초과, 그리고 가장 바람직하게는 60% 초과일 수도 있다:

$$NPC = \frac{CP_{V_1} - CP_{V_{10}}}{CP_{V_1} - CP_{V_{100}}}$$

<90>

<91> 여기서, NPC는 나노다공 용량을 말하며; CP_{V_n}은 cm³/g 단위의, 기공 폭 n에서의 누적 기공 부피를 말하고; n은 나노미터 단위의 기공 폭이다.

<92>

나노다공도 외에, 나노미립자형 매체를 포함하는 성분들로부터 유도되는 지지체 물질은 문헌[IUPAC Compendium of Chemical Technology, 2d edition (1997)]의 응용가능한 규정에 정의된 바와 같은 미세다공성, 중다공성 및/또는 거대다공성 특징을 추가로 가질 수도 있다.

- <93> 나노입자가 티타니아 입자를 포함하는 바람직한 실시 형태에서, 티타니아 나노입자는 바람직하게는 입자 크기가 3 nm 내지 35 nm 범위, 더 바람직하게는 크기가 3 nm 내지 15 nm 범위, 그리고 가장 바람직하게는 크기가 3 nm 내지 8 nm 범위이다. 티타니아 나노입자는 그 자신이 1 nm 내지 5 nm 범위의 약간의 나노기공을 포함할 수도 있다. 티타니아 나노입자의 대표적인 집적체는 매우 미세한 1 내지 10 nm 범위의 나노기공을 포함할 수도 있다. 응집 구조체는 또한 보다 큰, 즉, 10 내지 30 nm 범위의 추가의 기공을 추가로 포함하는 경향이 있을 것이다. 30 내지 100 nm 범위의 훨씬 더 큰 기공은 나노입자 응집체의 보다 큰 클러스트로의 패킹에 의해 형성된다. 이들 응집체로부터 형성되는 구조체는 크기가 0.1 마이크로미터 내지 2 마이크로미터 범위, 더 바람직하게는 0.1 마이크로미터 내지 1.0 마이크로미터, 그리고 가장 바람직하게는 0.1 마이크로미터 내지 0.5 마이크로미터 범위의 훨씬 더 큰 기공을 포함하는 경향이 또한 있을 수도 있다.
- <94> 이들 집적체로부터 형성되는 지지체 물질은, 유리하게는 보다 큰 기공이 나노미립자형 매체의 부피의 20 내지 70% 수준으로 존재하며, 바람직하게는 나노미립자형 매체의 부피의 30 내지 60% 수준으로 존재하며, 가장 바람직하게는 나노미립자형 매체의 부피의 35 내지 50%의 수준으로 존재한다. 보다 큰 기공의 부피%는 당업자에게 알려진 바와 같이 SEM 및 수은 다공도 측정법(mercury porosimetry)에 의해 측정될 수 있다.
- <95> 여러 수준의 크기의 기공을 가짐으로써, 매우 미세한 금 입자를 지지하면서 도전 가스(challenge gas)에 의한 활성 금 부위에서의 손쉬운 접근을 또한 허용하는 매우 활성이 큰 촉매가 제조될 수 있다. 또한, 이들 구조체 내의 보다 큰 기공은 PVD 방법에 의해 다공성 티타니아 매트릭스의 깊이 내로 금을 증착하는 것을 허용하는 데 특히 중요하다.
- <96> 높은 습도에서 사용하는 특정 응용에서, 물의 모세관 응축의 저해 효과를 제한하도록 기공 크기를 최적화하는 것이 바람직할 수도 있다. 이 경우, 매우 작은 기공, 즉, 2 nm 이하의 범위의 것의 백분율을 저하시키면서 큰 표면적을 유지하도록 열처리에 의해 매우 작은 기공을 성장시키는 것이 바람직할 수도 있다. 티타니아 입자의 표면의 성질의 변경에 사용되는 본 발명의 처리에서, 티타니아의 비표면적은 증가하거나, 동일하게 남아있거나, 약간 저하될 수 있다. 바람직하게는, 이들 처리는 유리하게는 입자의 표면적을 유의하게 감소시키지 않고서 이 표면적 변경을 달성한다.
- <97> 본 발명의 지지체 물질의 형성에 사용되는 나노미립자형 성분은 그 자체가 나노다공성일 수도 있다. 대안적으로, 나노입자는 공급된 대로 비다공성일 수도 있지만, 응집, 코팅, 및/또는 화학적 또는 열적 처리 등에 의해 나노다공성을 특징으로 하는 외부 표면을 갖도록 만들어질 수 있다. 예를 들어, 대표적인 방법은 나노미립자 물질, 예를 들어 젤라, 나노입자 크기의 콜로이드가 보다 큰 호스트 물질의 표면 상에 흡착하여 원하는 나노다공성을 갖는 복합체를 형성하는 것; 물질의 표면 상의 금속 알콕사이드 또는 금속 염을 가수분해하여 나노다공성 물질을 형성하는 것; 및 물질의 표면 상의 금속, 예를 들어 알루미늄, 티타늄, 주석, 안티몬 등의 얇은 코팅을 산화시켜 나노다공성 물질을 형성하는 것을 포함한다. 후자의 경우, 얇은 금속 필름은 물리적 증착 방법에 의해 증착될 수 있으며, 산화는 기재 상에 나노입자 필름을 생성하기 위하여 건조하거나 습한 공기에 의해 수행될 수 있다.
- <98> 나노다공성 외에, 본 발명의 지지체 물질은 촉매 활성 금이 증착되는 다중도메인 표면을 갖는다. 다중-도메인은, 금이 증착되는 지지체 표면에 적어도 근접한, 조성 면에서 상이한 2개 이상의 도메인을 지지체 표면이 포함함을 의미한다. 본 발명자들의 데이터는, 금이 다중-도메인 표면 상에 증착될 때 수소에 비하여 CO 산화에 있어서 선택적 촉매 활성이 향상됨을 보여 준다. 구애되고자 함이 없이, 상기 표면 상의 생성된 도메인 경계는 금의 안정화를 도울 뿐만 아니라, 나노 금으로 활성화될 때 수소의 저온 산화에 참가하는 부위를 차단하기도 하는 것으로 보인다고 여겨진다. 또한, 이들 도메인 경계는 나노규모로 매우 미세하게 분산되어, 상기 경계가 나노규모의 촉매 활성 금의 고정에 효과적이게 하는 것을 돕는 것으로 여겨진다.
- <99> 도메인은 결정성이고/이거나 비결정성일 수 있으며, 바람직하게는 가능한 한 작다. 바람직하게는, 도메인은 치수가 일반적으로 입자 표면에 수직인 방향 (예를 들어, 두께 방향)으로 약 5 nm 미만, 바람직하게는 약 2 nm 미만, 더 바람직하게는 약 1 nm 미만인 나노크기의 것이다. 도메인은 일반적으로 입자 표면에 평행한 방향 (예를 들어, 폭 방향)에서의 치수가 입자의 직경에 육박할 수 있다. 바람직하게는, 이 치수는 10 nm 미만, 더 바람직하게는 5 nm 미만, 그리고 가장 바람직하게는 2 nm 미만이다.
- <100> 도메인은 일반적으로 TEM 분석, XPS 분석, IR 분석 또는 기타 적합한 기술을 이용하여 구별할 수 있다. 이들 도메인은 대단히 작기 때문에, 흔히 분석 기술들의 조합이 이용된다. X-선 분석은 본 발명의 방법에 의해 변형되는 나노입자 물질에서의 변경을 조사하기 위하여 사용될 수 있지만, 이것은 흔히 본 발명의 방법에 의해 제공

되는 나노-도메인을 탐지할 수 없다.

- <101> 다중-도메인 특색의 평가를 위하여, 처리된 나노입자의 TEM 분석이 하기 방식으로 수행될 수도 있다. TEM 연구용 샘플은 나노입자를 에탄올 내에 분산시킴으로써 제조된다. 생성된 묽은 입자 현탁액의 한 드롭(drop)은 표준 200 메쉬, 3 mm 직경의 Cu 그리드(grid)에 의해 지지되는 레이스 카본(lacey carbon)/폼바(formvar) 지지필름 상에 두어진다. 샘플을 수분 동안 건조시킨 후 이것을 TEM 장치 내에 넣는다. 이미징(Imaging)은 300 kV에서 작동하는 히타치(Hitachi) H9000 투과 전자 현미경에서 실시된다. 이미지는 가탄 울트라스캔(GATAN Ultrascan) 894 CCD 카메라를 이용하여 디지털 방식으로 획득된다.
- <102> 이 조사를 수행하기 위하여, 상기에 설명된 바와 같이 TEM 그리드 상에 탑재된 입자가 200 - 500 kx 배율로 조사된다. 스테이지는 나노입자를 선명하게 볼 수 있도록 조정되며, 스테이지는 입자 격자선을 선명하게 볼 수 있게 하기 위하여 정대축(zone axis)으로 기울어진다. 현미경의 초점은, 철저한 조사를 위하여 입자의 상이한 영역에서 정확한 초점을 제공하도록 조정된다. 이 조사에서는 보고 있는 입자의 부분들이 선명하고 환하게 보여야 한다. 도메인 구조체에 있어서 에지를 조사하는 경우, 에지는 다른 입자 또는 잔해의 위에 위치할 수 없거나 에지 위에 다른 입자 또는 물질이 겹쳐져 놓임에 의해 가려지지 않을 수 있다.
- <103> 도메인은 격자선의 수차(aberration)뿐만 아니라 이들 선의 불연속성 또는 배향된 결정의 전자 빔에 대한 투과성의 변화로서 관찰된다. 본 명세서에 개시된 처리를 이용하여 다중-도메인 특성을 제공할 때, 처리된 입자의 이미지를 미처리 입자의 이미지와 비교하여, 관찰된 도메인과 이들 입자 상에서 보통 발견되는 무질서 영역을 구별할 수 있게 하는 것은 매우 도움이 된다.
- <104> 게다가, TEM을 이용한 도메인의 분석에서, 선택된 입자의 결정 부분은 결정 도메인의 회절된 전자를 샘플링함으로써 암시야 모드(dark field mode)로 보면서 조명될 수 있다. TEM 기술 분야의 숙련자에게 공지된 그러한 기술을 이용하여 표면 도메인의 추가적인 구별을 제공하여서 관찰 및 특성화를 가능하게 할 수 있다.
- <105> 또한, 각각의 도메인을 조성 면에서 평가하기 위하여 매우 높은 공간 분해능을 이용하여 에너지 분산형 X-선 미시 분석을 시편에서 수행할 수도 있다. 분해능을 도메인의 치수의 대략적인 크기로 감소시켜 조정함으로써 특정 도메인 영역의 원소 조성을 확인할 수 있다.
- <106> 이들 종류의 분석은, 나노입자의 표면 상에 존재하는 도메인은 폭이 매우 작은, 1 nm 미만의 도메인으로부터 폭 5 nm 이상의 정각(conformal) 표면 도메인까지 다양할 수 있음을 보여준다. 대부분의 도메인은 매우 얇으며, 예를 들어 두께가 1 nm 미만이다. 관찰될 때, 이러한 보다 큰 도메인의 두께는 1 내지 3 nm일 수도 있다. 입자 위에 연속 코팅을 형성하기 시작하는 보다 큰 도메인을 갖는 것은 바람직하지 못하며, 그 이유는 입자의 나노미립자 성질 및 다중-도메인 특색의 효과가 부당하게 감소 및/또는 손실될 수 있기 때문이다. 나노입자의 존재 하에 철 전구체(ferrous precursor)의 가수분해 및 산화를 포함하는 처리의 경우, 표면 입자 상의 도메인 외에 산화철 또는 옥시수산화철의 침상 입자가 가끔 관찰되었다.
- <107> 나노입자의 표면 상에 다수의 도메인을 포함하는 금속 원소의 존재를 확인하고 또한 표면 금속 양이온의 산화 상태에 관한 정보를 제공하기 위하여 XPS 연구가 또한 이용될 수 있다. 게다가, 입자의 표면 상의 새로운 하이드록실-작용성 도메인의 존재를 나타내는, 부모 나노입자의 흡광 특성과 비교하여, 표면 하이드록실 화학종으로 인한 흡광도 변화를 보여주기 위하여, 표면 수분을 제거하도록 건조된 샘플의 확산 반사 IR 분석이 이용될 수 있다.
- <108> 티타니아 나노입자가 본 명세서에 설명된 바와 같이 화학적으로 및/또는 열적으로 처리되는 실시 형태와 관련하여, 열적으로 또는 화학적으로 처리된 나노입자의 XRD 분석에 의하면 존재하는 주요 결정성 물질의 아이덴티티(identity) 및 결정 크기에 대한 정보가 제공된다. 존재하는 유일한 주요 결정 상은 예추석 또는 금홍석 티타니아 중 어느 하나인 것으로 관찰된다. x-선 선폭 증가 분석법(x-ray line-broadening analysis)에 의해 티타니아의 대략적인 크기가 결정된다. 결정성 티타니아의 크기는 열적 또는 화학적 처리를 이용하면 약간 증대되는 것으로 관찰된다. 티타니아의 증대율은 x-선 선폭 증가 분석법으로 결정할 때 50% 미만, 그리고 더 바람직하게는 20% 미만인 것이 바람직하며, 그 이유는 과도한 증대에는 바람직하지 못한 큰 표면적 감소가 보통 수반되기 때문이다. 놀랍게도, x-선 선폭 증가 분석법에 의해 매우 적은 티타니아 결정 성장을 나타내는 샘플은 금을 이용한 처리 후 탁월한 PROX 촉매 지지체를 반드시 만드는 것은 아니었다. 유사하게, 보다 큰 티타니아 결정 성장을 나타낸 샘플이 PROX 촉매 지지체로서 반드시 더 열등하게 작동하는 것은 아니었다. 금을 이용한 처리 후 PROX 촉매로서의 물질의 성능과 관련하여, 표면적이 충분히 클 경우, 티타니아 표면의 성질은 PROX 성능에 관하여 티타니아 정자(crystallite) 성장보다 더 큰 결정 요인이었다.

- <109> 각각의 그러한 도메인은 상호 혼합되는 하나 이상의 성분들로부터 유도될 수도 있다. 예를 들어, 제1 도메인은 성분 A와 선택적으로 성분 B의 조합을 포함하지만, A가 전체에 걸쳐 풍부할 수 있다. 제2 도메인은 성분 B와 선택적으로 성분 A의 조합을 포함하지만, B가 전체에 걸쳐 풍부할 수 있다. 다른 예에서, 제1 도메인은 성분 A와 성분 B의 조합(경우에 따라 A 또는 B가 전체에 걸쳐 풍부함)을 포함할 수도 있는 반면, 제2 도메인은 성분 C와 성분 D의 조합(경우에 따라 C 또는 D가 전체에 걸쳐 풍부함)을 포함할 수도 있다. 또 다른 예에서, 제1 도메인은 성분 A와 성분 B의 조합(경우에 따라 A 또는 B가 전체에 걸쳐 풍부함)을 포함할 수도 있는 반면, 제2 도메인은 성분 B와 성분 C의 조합(경우에 따라 B 또는 C가 전체에 걸쳐 풍부함)을 포함할 수도 있다.
- <110> 몇몇 실시 형태에서, 도메인은 적어도 도메인 경계에서 물리적으로 또는 화학적으로 함께 결합될 수도 있다. 예를 들어, 하기에 설명된 실시 형태는 아연-옥소 물질로 표면 처리되어 적어도 티타늄 풍부 도메인 및 아연 풍부 도메인을 갖는 다중-도메인 복합체를 형성하는 티타늄-옥소 입자를 포함한다. 이들 실시 형태의 도메인은 몇몇 예에서 옥사이드 및 하이드록사이드 결합체를 통하여 함께 화학적으로 결합되고, 다른 것에서는 반 데르 발스 힘(van der Waals force) 등을 통하여 물리적으로 결합된다고 여겨진다.
- <111> 입자의 다중-도메인 특색은 유리하게는 조심스럽게 조작된 표면 특성을 갖는 나노다공성 지지체 구조체의 생성을 허용한다. 나노미립자형 산화티타늄과 같은 특정 지지체는 이들이 CO 산화에 있어서 높은 촉매 활성을 갖기 때문에 촉매 활성 금 입자의 지지체로서 매우 잘 기능한다. 그러나, 이들 물질은 수소, 물 및 이산화탄소의 존재 하에 CO를 제어가능하게 산화시킬 수 있기에 편리한 온도에서 충분히 선택적이지 않을 수도 있다. 그러나, 나노입자형 산화티타늄 물질은 그의 상 안정성과, 대단히 미세한 크기의 범위의 일차 치수를 갖는 미립자형 물질로서의 이용가능성과 관련하여 매우 바람직하다. 그와 같이, 본 발명의 한 가지 목적은 수소의 존재 하에, 그리고 몇몇 응용에서 이산화탄소 가스 및 수증기의 존재 하에 CO의 선택적 산화용 촉매 활성 금을 지니도록 우수한 기재를 제공하기 위하여 나노미립자형 티타니아와 같은 지지체의 활성을 맞추는 방법을 제공하는 것이다. 그와 같이, 본 발명의 촉매는 상대적으로 저렴한 개질 연료 전지 가스 공급물 스트림과 같이 수소를 포함하는 가스 스트림 중 일산화탄소의 선택적 제거에 매우 유용하다.
- <112> 본 발명에 따라 다중-도메인 형태로 제공되지 않으면, 나노미립자형 티타니아와, 특정의 다른 나노미립자형 금속 산화물 - 촉매 활성 금의 증착 후 수소의 산화를 촉매하는 경향이 있음 - 의 표면 특징부에 고유한 특성이 있다는 것이 관찰되었다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 이들 표면 특징부는 산소 음이온 공공(vacancy) 클러스터, 전위(dislocation), 표면 단차, 에지, 비결정성 물질서 도메인, 및 티타니아 표면의 수소 흡착과 부분적 환원을 위한 활성 부위를 제공하는 기타 결합을 포함하는 활성 부위를 포함할 수도 있다. 이들 부위는 수소의 산화에 대하여 촉매 활성 금 입자를 또한 활성화할 수도 있다. 이들 부위는 또한 수소의 부재 하에 CO 산화를 향상시킬 수 있기 때문에, 나노미립자형 티타니아를 포함하는 촉매 활성 금을 위한 지지체는 양수인의 공히 계류 중인 상기에 인용된 특허 출원에 개시된 바와 같이 수소를 포함하지 않는 가스로부터의 CO의 제거에 매우 유용할 수 있다. 그러나, PROX 응용에 있어서, 수소의 촉매적 산화는 매우 바람직하지 못하다.
- <113> 본 발명자들은 촉매 활성 금에 의한 수소의 바람직하지 못한 산화가 다수의 구성의 도메인, 바람직하게는 나노 규모 구성의 도메인을 포함하는 나노다공성 지지체 표면의 사용에 의해 완전히 억제될 수 있음을 발견하였다. 본 발명은, 적어도 부분적으로는, 지지체의 선택된 표면 변형은 지지체 표면 상의 다양한 활성 부위의 양 및/또는 반응성을 차폐, 비차폐, 또는 다르게는 조절하는 경향이 있을 수도 있으며, 이들 활성 부위의 성질은 그 위에 지지된 금의 촉매 활성에 영향을 주기 때문에 작용하는 것으로 여겨진다.
- <114> 예를 들어, 티타니아의 경우, 티타니아 표면의 성질은 일반적으로 표면의 부위 및 영역의 화학적 아이덴티티(identity), 표면 원자들의 배위, 특정 분자와 결합 또는 반응하는 표면의 능력, 및 관련된 표면 특징을 그 특징으로 한다. 티타니아의 특정한 일반적인 표면은 이중 배위(two-fold coordinated) O^{2-} 음이온 및 오중 배위(5-fold coordinated) Ti^{4+} 양이온으로 종결되는 것으로 알려져 있다 (문헌[Renald Schaub, Erik Wahlström, Anders Rønnau, Erik Lægsgaard, Ivan Stensgaard, and Flemming Besenbacher, Science, 299, 377-379 (2003)]). 당해 표면의 부분적 환원에 의해 단일 산소 공공이 생성되며, 보다 강한 표면 환원에 의해 산소 공공 클러스터 및 트로프(trough)가 생성된다.
- <115> 이들 표면 특징부는 본 발명의 촉매에서 촉매 활성 금의 입자 및 클러스터의 고정 및 활성화에 매우 중요하다. 본 발명자들은 특정한 이들 표면 특징부가, 저온에서 수소를 산화시키는 후속적으로 증착되는 금의 능력을 억제하도록 차단되거나 다르게는 변형되고, 그럼으로써 고도로 선택적인 PROX 촉매 시스템을 제공할 수 있음을 발견하였다. 특히, 그리고 구애되고자 함이 없이, 금이 수소를 산화시키는 능력은 일반적으로 적어도 부분적으로는

나노미립자형 티타니아 표면 상에 존재하거나 그에 근접하여 존재하는 물질서 또는 비결정성 티타늄 옥소-도메인과 관련된다고 여겨진다. 상대적으로 더 많은 그러한 도메인을 포함하는 티타니아 상으로 증착된 금은 선택성이 많지 않아도 일산화탄소 및 수소 둘 모두를 보다 쉽게 산화시키는 경향이 있으며, 따라서 PROX 작용에 덜 적합할 수도 있음이 관찰되었다.

<116> 이와는 대조적으로, 추가의 비-티타늄, 비결정성 금속-옥소 도메인을 티타니아 표면 상에 포함시키는 것은 이들 티타늄-옥소 도메인이 수소를 산화시키는 능력을 차단하거나 다르게는 감소시킬 수도 있다. 상대적으로 더 적은 양의 그러한 비결정성, 티타늄-옥소 도메인을 포함하는 티타니아 상에 증착된 금은 일산화탄소를 쉽게 산화시키는 경향이 있지만, 수소를 산화시키는 능력은 덜하다는 것이 관찰되었다. 따라서, 티타니아가 감소된 양의 그러한 도메인을 포함하는 촉매 시스템은 PROX 작용에 더 적합한 경향이 있을 것이다.

<117> 본 발명의 실시에서 적합한 다중-도메인 나노입자의 대표적인 실시 형태는 적어도 하나의 추가의 금속-함유 물질이 증착되거나 다르게는 포함되어 적어도 다중-도메인 표면 - 여기에 촉매 활성 금이 증착됨 - 을 생성하는 금속-함유 나노입자를 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 금속-함유 나노입자는 하나 이상의 금속의 산화물 화합물인 반면, 추가의 금속-함유 물질은 하나 이상의 금속의 상이한 옥소 화합물이다.

<118> 금속을 함유하는 나노 크기의 입자로서 사용하기에 적합한 옥시 화합물의 대표적인 예에는 나노미립자형 티타니아, 알루미늄, 실리카, 크로미아, 산화마그네슘, 산화아연, 산화철, 세리아, 지르코니아 및 나노미터 크기 범위로 생성되거나 얻어질 수 있는 기타 산화물이 포함된다. 나노입자형 티타니아가 바람직하다. 본 발명에서 유용한 티타니아는 바람직하게는 예추석 및/또는 금홍석 형태이다.

<119> 다중-도메인 입자는 편리하게는 하나 이상의 추가의 종류의 금속-함유 물질, 예를 들어 금속-옥소 물질을 티타니아 나노입자와 같은 나노입자 상에 증착시킴으로써 형성된다. 하나의 관점으로부터, 나노입자는 추가의 금속 함유 물질(들)로 표면 처리된다. 본 발명자들은, 추가의 구성 도메인의 나노입자 표면 상의 증착은 나노입자로부터 유도되는 생성된 나노다공성 지지체 상의 환원가능한 표면 부위의 차단을 도우며, 게다가, 수소의 흡착 및 수소 산화의 촉매 작용을 허용하는 부위의 차단을 돕는다고 여기고 있다. 대표적인 실시 형태에서, 헤테로 (즉, 티타늄 이외의 금속을 포함함) 금속-옥소 도메인의 나노다공성 지지체, 예를 들어 티타니아 입자 상의 증착에 의해 생성되는 표면 구조체는 나노미터 크기 범위의 도메인 크기를 갖는다. 조성 면에서 특유한 이들 도메인 및/또는 이들 도메인들 사이의 경계는 높은 CO 산화 활성에 있어서 바람직한 촉매 활성 금의 안정화를 또한 돕는 것으로 여겨진다.

<120> 나노 크기의 지지체 입자를 변형시키기에 바람직한 물질은 광범위한 범위의 금속-옥소 화학종을 포함한다. 일반적으로, 본 발명의 금속-옥소 화학종은 PROX 촉매의 사용 조건 하에 수소에 의해 환원되지 않는 금속-옥소-물질로부터 선택될 수도 있다. 유용한 금속의 예에는 M^{2+} 및 M^{3+} (여기서, M은 하나 이상의 금속을 나타냄) 화합물과, 이들 금속의 조합이 포함되며, 여기서, 금속은 산소와 조합되어 존재한다. 생성된 금속-옥소 도메인에서, 산소는 전형적으로 적어도 O^{2-} , OH^- , 및/또는 H_2O 형태이다. CO 산화의 촉매 작용을 과도하게 저해하지 않는 다른 음이온이 보다 적은 양으로, 예를 들어, 도메인의 최대 약 15 몰%로 존재할 수 있다. 존재할 수도 있는 다른 음이온의 예에는 포스페이트, 니트레이트, 플루오라이드, 아세테이트, 이들의 조합 등이 포함된다.

<121> M^{2+} 및 M^{3+} 금속은 주족 금속, 전이 계열 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속 - 이는 촉매의 사용 조건 하에서 수소에 의해 환원되지 않음 - 으로부터 선택될 수 있다. 적합한 금속은 하나 이상의 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 및 증착 후 나노입자의 표면 상에 안정한 옥소-화학종을 형성하는 기타 낮은 원자가의 금속 이온을 포함한다. 알칼리 금속, 예를 들어 Na^+ , K^+ , Rb^+ , Li^+ 도 유익한 효과를 갖는 추가의 금속-옥소 물질에 또한 존재할 수 있다.

<122> M^{2+} 및 M^{3+} 화합물 외에, 효과적인 금속 시스템은 주석 및 텅스텐을 포함하는 것을 포함한다. 이러한 경우, 보다 높은 산화 상태의 주석 및 텅스텐 화합물은 전구체로서 효과적으로 사용되어 나노입자 상에 금속-옥소 도메인을 형성할 수 있지만, 이들 시스템을 이용하여 효과적인 PROX 촉매를 얻기 위해서는 주석- 또는 텅스텐-처리된 나노입자의 적어도 부분적인 환원이 수행되어야 한다. 이는 편리하게는, 질소 또는 질소-수소 분위기에서와 같은 불활성 또는 환원 분위기에서 하소(calcining)에 의해 달성될 수 있다. 환원 단계가 포함되지 않는 경우, 생성된 본 발명의 촉매는 요구될 수 있는 것보다 공급 가스 중 이산화탄소의 첨가에 더 민감해질 수도 있다.

- <123> 변형 도메인이 세륨-기반 산화물을 포함할 때 유사한 효과가 관찰된다. 손쉬운 산화-환원 화학 반응을 허용하도록 변형된 산화세륨 도메인 물질, 예를 들어, 희토류 산화물과, 산화지르코늄 및 희토류 산화물의 혼합물로 변형된 세리아 도메인은 환원 또는 비-산화 분위기에서 하소된 후 본 발명의 PROX 촉매에서 효과적인 도메인으로서 더욱 우수하게 사용된다 (실시예 28-33 참조). 미도핑 세리아 또는 세리아 지르코니아를 포함하는 것과 같이 환원이 보다 어려운 형태의 세리아를 포함하는 옥소 도메인을 변형시키는 경우, 환원 단계는 티타니아의 표면 상에 이들 세륨-함유 옥소 도메인을 부가하는 것으로부터의 유익한 효과를 가질 필요가 없다. 그러한 세리아-변형된 산화물의 환원가능성은 당업계에 공지된 바와 같이 승온 환원(temperature programmed reduction, TPR)에 의해 측정될 수 있다.
- <124> 아연, 알칼리 토류, 철, 알루미늄, 환원된 주석, 환원된 텅스텐, 몰리브덴, 및 세륨과, 알칼리 토금속과 조합된 철을 포함하는 금속 산화물은 변형 도메인을 위한 물질로서 바람직하다. 이들 물질을 포함하는 표면 도메인을 갖는 나노입자는 나노 금의 지지체로서 사용될 때 높은 선택성, 높은 활성 및 이산화탄소에 대한 낮은 민감성을 제공하는 것으로 밝혀졌다.
- <125> 혼합된 금속 시스템이 본 발명에서 효과적으로 사용되지만, 수소의 산화를 과도하게 촉매할 수도 있는 형태로 금속을 증착하지 않도록 주의하여야 한다. 따라서, Co^{2+} 및 Mn^{2+} 는 촉매 활성 금속을 이용한 처리 후 매우 효율적인 PROX 촉매를 생성하는 나노미립자형 지지체 상의 금속-옥소 도메인을 형성하는 데 효과적으로 사용될 수 있지만, 코발트 및 망간은 다른 예에서 기타 전이 금속과 조합되어 특정한 혼합 산화물을 생성하며, 상기 혼합 산화물은 수소에 의해 용이하게 환원되고 따라서 수소의 산화에 효율적인 촉매일 수 있다. 실험적 시험을 이용하여, 특정 레시피(recipe)가 수소와 관련하여 원하는 선택성을 갖는지를 결정할 수 있다.
- <126> 대부분의 연료 전지 공급물 스톱은 상당량의 이산화탄소를 포함한다. 그러므로, 본 발명의 복합 PROX 촉매의 중요한 이점은 이산화탄소의 존재에 대한 본 발명의 촉매의 둔감성이다. 이산화탄소의 존재에 대한 본 발명의 촉매의 둔감성은, 적어도 부분적으로는 적절한 다중-도메인 표면의 존재로 인한 것이다. 몇몇 실시 형태에서, CO_2 둔감성은 금속을 지니는 촉매 지지체로부터의 유해한 음이온, 예를 들어 클로라이드, 브로마이드 및/또는 요오다이드 음이온의 조심스러운 배제에 의해 추가로 향상된다. 촉매 활성 금속을 지니는 최종 촉매 지지체로부터 아민을 배제하는 것이 또한 바람직하다. 이와는 대조적으로, 이산화탄소는 촉매 활성 금속을 비롯한 통상적인 촉매에 의해 CO 산화를 사실상 저해할 수 있음이 잘 알려져 있다. (문헌[Bong-Kyu Chang, Ben W. Jang, Sheng Dai, and Steven H. Overbury, J. Catal., 236 (2005) 392 - 400]).
- <127> 촉매 시스템이 이산화탄소를 포함하는 공급물 스톱의 처리에 사용될 때, 이산화탄소의 존재에 대한 촉매의 활성에 대하여 부정적인 영향을 미치는 것으로 밝혀진 금속 양이온을 제한 및/또는 배제하는 것이 바람직할 수도 있다. 상기에 논의된 바와 같이, 그러한 금속 양이온의 예에는 Cu^{2+} , Ba^{2+} , 및 특정한 형태의 세륨이 포함된다.
- <128> 바람직하게는, 본 발명의 복합, 다중-도메인 나노다공성 지지 매체는 적어도 하나의 표면 변형 금속-옥소 도메인을 나노미립자형 지지체 상에 증착시킴으로써 형성된다. 이러한 증착은 다수의 방법으로 수행될 수 있다. 이들 증착에 있어서 예시적인 방법은 1) 용액 증착, 2) 화학적 증착, 또는 3) 물리적 증착을 포함한다.
- <129> 용액 증착은 나노입자의 분산물을 추가의 금속-옥소 도메인(들)의 전구체와 반응시켜 나노입자의 표면 상에 금속-옥소 도메인 전구체를 부착시켜 원위지에서 추가의 도메인(들)을 형성하는 것을 포함한다. 초기 부착은 금속-옥소 도메인 전구체의 표면 상에의 단순 흡착을 통하여 또는 생성된 금속-옥소 도메인의 나노입자의 표면 상에의 결합으로 이어지는 금속-옥소 도메인 전구체를 변경하는 화학 반응을 통하여 일어날 수 있다. 이러한 화학 반응은 금속-옥소 도메인 전구체 중 금속의 가수분해, 침전, 착화, 산화 또는 환원 또는 이들 반응의 조합을 포함할 수 있다.
- <130> 가수분해의 경우, 금속-옥소 도메인을 형성하는 금속 염 또는 착물은, 나노미립자형 또는 나노다공성 지지체의 표면 상에 비결정성 산화물 또는 수산화물을 형성하는 방식으로 물과 반응한다. 이것의 예에는 산 용해성 금속 양이온, 예를 들어 Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} 등의 아쿠오 착이온(aquo complex)과 같은 양이온의 염기-유도된 가수분해가 포함된다. 염기-유도된 가수분해는 금속 착물 또는 염의 용액 및 염기 용액을 나노미립자형 지지체의 분산물에 동시에 또는 순차적으로 첨가하는 것에 의해 수행될 수 있다. 이 경우, 금속-옥소 화학종의 증착은 나노미립자형 및/또는 나노다공성 매체의 존재 하에 금속 수산화물 화학종의 염기-유도된 형성의 결과로서 일어난다. 일반적으로, 형성되는 금속 수산화물 화학종은 보다 낮은 용해도를 특징으로 하며, 그 결과로 이들은 나노미립자형 기재 물질의 표면 상에 침전된다. 일반적으로, 나노미립자형 지지체의 분산물은, 나노다공

성 지지체 상에의 금속-옥소 도메인의 균일한 증착을 보장하도록 이 첨가 동안 계속해서 고도로 교반된다.

- <131> 염기 안정성 금속 음이온의 산-유도된 가수분해의 예는 규산염, 알루미늄산염, 주석산염, 바나드산염 등을 포함하는 염기성 용액의 산 유도된 가수분해를 포함한다. 이 경우, 기재 나노입자 상에의 금속-옥소 도메인의 증착은, 염기성 금속 음이온 용액을 기재 나노입자의 분산물에 도입하고, 이와 함께 상기 산 용액을 동시에 또는 순차적으로 첨가하여 나노입자 상에의 금속-옥소 도메인의 제어된 침전이 달성되는 지점에서 pH를 유지함에 의해 수행된다. 이들 반응에서, 산 용액의 첨가는 금속 하이드록실-음이온의 중합과, 나노다공성 지지체 상에의 발생기 다중음이온 화학종의 침전으로 이어진다.
- <132> 금속 착물의 가수분해 및 금속-옥소 도메인의 나노입자형 지지체 물질 상에의 증착을 유도하기 위하여 산을 염기 용해성 금속 음이온에 첨가하는 것을 이용하든지, 염기를 산 용해성 금속 양이온에 첨가하는 것을 이용하는 것 간에, 제어된 침전을 위하여 선택되는 pH는 증착될 금속의 산화물 또는 수산화물 (M_xO_y)의 성질 및 사용되는 농도에 따를 것이다. 일반적으로, pH는 $\Delta \text{용해도 } M_xO_y / \Delta \text{pH}$, 즉, pH 변화에 대한, 금속-옥소 도메인 전구체의 형성에 사용되는 금속(M)의 산화물의 용해도의 변화가 큰 지점의 pH로 선택될 것이다. 나노입자 지지체 상에 금속-옥소 도메인을 형성하기 위하여 사용되는 금속-옥소 전구체의 용해도를 빠르게 감소시키는 증착 용액 상태의 매우 빠른 변화는 매우 미세한 도메인의 크기의 표면 변형 물질의 증착으로 이어진다.
- <133> 이들 가수분해는 실온, 감소된 온도 또는 상승된 온도에서 수행될 수 있다. 특정한 경우, 예를 들어, Fe^{3+} 염의 경우, 금속 염 - 나노입자 혼합물의 온도를 상승시킴으로써 가수분해되게 할 수 있다. 이 경우, 금속 염을 혼합한 후 혼합물의 온도를 상승시켜 가수분해를 유도하거나, 금속 염 용액을 나노입자 지지체 상의 생성된 금속-옥소 도메인의 균일한 분포를 보장하도록 소정 기간에 걸쳐 고온 분산물에 점진적으로 첨가할 수 있다.
- <134> 추가의 금속-옥소 도메인은 또한 금속 알콕사이드와 같은 금속 착물의 가수분해를 통하여 형성될 수 있다. 이러한 유형의 가수분해는 일반적으로 물이 금속 알콕사이드와 반응하여 하이드록사이드 또는 하이드록실-작용성의, 부분적으로 가수분해된 알콕사이드를 형성하는 것을 포함하며, 상기 가수분해된 알콕사이드는 추가의 열처리를 통하여 산화물 또는 수산화물을 형성할 수 있다. 이들 가수분해는, 나노입자형 및/또는 나노다공성 지지체 상에 금속 알콕사이드 증기를 흡착시키고, 이어서 수증기 또는 액체를 도입하거나, 기재 물질의 나노입자의 분산물의 존재 하에 알콕사이드의 용액을 가수분해시킴에 의해 수행될 수 있다.
- <135> 나노입자형 및/또는 나노다공성 지지체 상에의 금속-옥소 도메인의 화학적 증착의 경우, 지지체를 구성하는 물질은 휘발성 전구체의 금속-옥소 도메인에의 흡착 및 분해 동안 교반된다. 예를 들어, 트라이메틸 알루미늄과 같은 가스질 금속 알킬은 기재 나노입자 상으로 흡착되고 산화되어 산화알루미늄, 옥시-수산화알루미늄 또는 수산화알루미늄의 나노-도메인을 형성할 수 있다. 이 경우, 금속-옥소 도메인 물질에 대한 전구체로서 사용되는 금속 착물은 가스상을 통한 이들 물질의 도입을 허용하기에 충분한 휘발성을 가져야 한다. 그와 같이, 일반적으로 이들 전구체는 휘발성 금속 산화물 전구체, 예를 들어 금속 알콕사이드, 금속 할라이드, 예를 들어 클로라이드, 및 유기 착물, 예를 들어 금속 알킬 및 아세틸아세토네이트 등을 포함한다.
- <136> 또한, 물리적 증착 방법은 나노입자 상에 추가의 금속-옥소 도메인을 증착시키기 위하여 사용될 수 있다. 이들 방법은 스퍼터링법, 플라즈마 아크법, 및 증발법을 포함한다.
- <137> 나노미립자형 티타니아 상에의 증착 후 PROX 거동에서 유익한 효과를 발휘하는 데 필요한 산화물의 변형 양은 산화물 물질의 성질 및 증착 방법에 따라 달라진다. 변형체의 최적 양은 사용되는 나노미립자형 티타니아의 표면에 자연스럽게 견주어질 것이다. 너무 높은 수준의 변형 산화물(들)은 노출된 티타니아 표면의 작은 영역을 갖는 유익한 효과를 과도하게 차폐시킬 수 있으며, 금속-옥소 도메인 - 티타니아 경계면을 과도하게 덮을 수 있다. 예를 들어, 보다 작은 표면적의 나노입자형 티타니아, 예를 들어 표준 BET 측정법으로 측정할 때 약 55 m^2/g 이하의 표면적을 나타내는 것인 경우, 변형 산화물의 상한 양(upper amount)은 변형 물질과 변형되는 나노입자의 총 물을 기준으로 약 15 몰%를 초과하지 않아야 한다. 변형되는 나노입자에 더하여 변형 산화물의 총 물을 기준으로 계산할 때 10 몰% 미만이 사용되는 것이 바람직하다. 보다 큰 표면적의 나노입자형 티타니아, 예를 들어 표면적이 약 250 m^2/g 인 것의 경우, 보다 많은 양, 15 몰% 초과 그리고 심지어 최대 20 몰%까지의 변형 첨가제가 유리하게 이용될 수 있다. 일반적으로, 변형 산화물 물질 중 금속의 양은 티타니아에 더하여 변형 산화물의 총 물을 기준으로 약 0.2 몰% 초과 그리고 약 10 몰% 미만이다. 보다 큰 백분율, 예를 들어 최대 약 30 몰%가 사용될 수 있지만, 건조 후 표면적의 과도한 손실 없이 변형 산화물의 증착을 달성하도록 주의력을 발휘해야 한다. 바람직하게는, 변형 산화물 물질의 양은 약 1 내지 7 몰%이다.
- <138> 나노미립자형 티타니아의 표면 상의 생성된 추가의 금속-옥소 도메인은 전형적으로 결정이 아니다. 상기 도메

인은 x-선 분말 회절을 이용하여 조사될 때의 x-선과, TEM을 통하여 관찰될 때의 전자 둘 모두에 관하여 비결정성인 것으로 관찰되었다.

- <139> 나노미립자형 티타니아 상에 변형 산화물 물질을 증착한 후, 처리된 입자는 선택적으로 건조 및 하소시켜 외래 물질을 제거한다. 가수분해 기술에 의해 변형 산화물 상을 증착하는 경우, 처리된 물질은 또한 일반적으로 세척하여 가수분해 반응의 대부분의 부산물을 제거한 후 건조시키고 선택적으로 하소시킨다.
- <140> 일반적으로, 변형된 나노입자의 건조는 정적 또는 강제 공기 순환로(forced air furnace), 회전식 오븐에서 또는 분무 건조 또는 임의의 기타 적합한 건조 기술에 의해 60℃ 내지 250℃에서 가열함으로써 성취될 수 있다. 건조 및 선택적으로 하소 동안, 변형된 나노입자는 정지층 또는 필터 케이크, 루스 파우더(loose powder) 또는 유동층 또는 교반층의 형태일 수 있다.
- <141> 변형된 나노입자는 소정 기간 동안 200℃ 초과와 온도로 가열함으로써 선택적으로 하소시킬 수 있다. 일반적으로, 하소는 수소 내지 여러 시간의 기간 동안, 더 전형적으로는 약 3 내지 약 5분으로부터 약 10 내지 15시간까지의 기간 동안 약 250℃ 내지 600℃로 가열함으로써 성취된다. 선택적 하소는 나노입자의 유익한 열처리를 제공한다. 심지어 화학적 변형 없이도, 그러한 열처리는 생성된 촉매가 수소와 관련하여 CO를 산화시키는 선택성을 유의하게 향상시키는 것으로 관찰되었다. 다양한 열처리 조건이 이용될 수도 있다. 바람직하게는, 입자 표면에 근접하여 존재할 수도 있는 비결정성 도메인의 함량을 적어도 부분적으로 감소시키는 열처리 조건이 이용된다. 이 함량은 TEM 분석을 이용하여 평가될 수도 있다.
- <142> 예를 들어, 티타니아 지지체 입자에 대한 열처리의 영향의 TEM 조사는, 열처리가, 처리된 입자의 표면에 근접한 비결정성 함량을 감소시킴을 확인해 준다. 이 조사를 수행하기 위해, 티타니아 입자 샘플이 TEM 그리드 상에 탑재되고, 200 - 450 kx 배율로 조사된다. 스테이지는 티타니아 입자의 에지를 선명하게 볼 수 있도록 조정되며, 스테이지는 티타니아 격자선을 선명하게 볼 수 있게 하기 위하여 정대축으로 기울어진다. 현미경의 초점은 입자 에지에 정확한 초점을 제공하도록 조정된다. 당해 조사는 바람직하게는 입자 에지를 선명하고 환하게 볼 수 있게 한다. 에지는 다른 입자 또는 잔해 상부에 위치하지 않아야 하거나 다른 입자 또는 물질이 에지 위에 겹쳐짐에 의해 가려지지 않아야 한다. 관찰된 격자선이 에지 이전에 종결될 경우, 에지로부터 격자선의 시작부까지의 영역은 비결정성 표면 영역으로서 정의된다.
- <143> 이러한 TEM 조사에서는 이들 관찰 조건 하에서 이 표면 영역에 대한 상세 사항이 추가로 검사된다(예를 들어, 이것이 단차형이고 톱니형인지 또는 이것의 외관이 둥글고 비결정성인지 등). 이 조사를 수행하기 위하여, 각각의 샘플로부터의 적어도 20개 또는 그 이상의 입자를 검사한다. 미처리 티타니아 샘플에서, 정자 표면들 중 다수는 입자 표면 내로 약 0.5 내지 1 nm 연장하는 무질서 표면 도메인을 특징으로 함이 관찰된다. 몇몇 경우, 이들 영역들은 격자선을 나타내는 영역에 의해 정의되는 결정 영역의 윤곽을 따르는 것으로 관찰되었다. 다수의 경우, 이들 영역은 불규칙적이며, (전자 빔에서 보다 낮은 콘트라스트(contrast)로 입증되는 바와 같이) 결정 부분보다 밀도가 더 작은, 둥근 비결정성-외관의 물질을 포함하였다. 몇몇 경우, 비결정성 도메인은 크기가 5 nm 초과이고, 상당 부분의 나노입자로 이루어져 있었다.
- <144> 샘플의 열처리는 대다수의 비결정성, 티타늄-함유 표면 물질을 변형시키고, 관찰된 티타니아 정자 표면 경계가 예리해지게 한다. 따라서, 본 발명에 따라 열처리된 입자에서, 대부분의 입자에 있어서, 티타니아 정자의 격자선은 입자의 바로 에지까지 연장하는 것으로 관찰된다. 몇몇 비결정성, 티타늄-옥소 표면 영역들을 볼 수 있지만, 열처리된 샘플에서 그러한 도메인의 밀도 및 이들 도메인의 크기는 훨씬 더 작았다. 이러한 방식으로 조사된 샘플에서, 크기가 약 2 nm 초과인 비결정성 티타늄-옥소 표면 도메인의 관찰 빈도는 열처리 후 적어도 4배만큼 감소하였다.
- <145> 보다 높은 온도, 예를 들어 550℃가 이용될 때, 열처리는 보다 짧은 지속 기간, 예를 들어 30초 내지 30분의 것 이면서도, 수소 산화 활성의 억제를 돕는 데 매우 효과적일 수 있다. 보다 낮은 온도, 예를 들어, 275℃가 이용될 때, 당해 처리는 효과적이게 되도록 보다 오랜 지속 기간의 것일 수도 있다. 열처리는 주위, 불활성, 산화 및/또는 환원 분위기를 비롯한 다양한 분위기 조건에서 수행될 수 있다. 당해 처리는, 처음에 표면 탄소 화학종의 제거를 위하여 산화 분위기에서, 그리고 이어서 추가의 산소 음이온 공공의 도입을 위하여 환원 분위기에서 샘플을 하소시키는 것과 같이, 하나 초과와 종류의 분위기에서 순서대로 일어날 수도 있다.
- <146> 당해 처리는 입자의 표면적을 유의하게 감소시키지 않도록 수행되는 것이 바람직하다. 보다 높은 온도 처리는 입자의 소결 및 표면적의 저하를 야기할 수도 있기 때문에, 수소 산화 활성의 필요한 감소를 초래할만큼 가능한 한 낮은 온도를 이용하는 것이 바람직하다. 열처리 조건을 스크리닝하기 위하여 본 명세서에 설명된 과산화물

평가를 표면적 측정과 조합하여 이용함으로써, 촉매 활성 금 PROX 촉매용 지지체를 제조하기에 매우 효과적인 조건들을 확인할 수 있다.

<147> 조성 면에서 적합한 다중-도메인 특성을 갖는 나노입자가 또한 구매가능하다. 일례로는 상표명 ST-31로 일본 오사카 소재의 이시하라 산교 가이샤 리미티드(Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.)로부터 구매가능한 티타니아가 있다. 이들 티타니아 입자는 그 표면에 근접하여 아연-옥소 내용물을 포함하며, 이들 입자의 열처리된 실시 형태는 PROX 촉매 시스템을 위한 탁월한 지지체를 제공한다.

<148> 또한, 다중-도메인 입자는 하나 이상의 추가의 종류의 금속-함유 물질, 예를 들어 금속-옥소 물질을, 조성 면에서 다중-도메인일 수도 있고 그렇지 않을 수도 있는 공급된 대로의 티타니아 입자와 같은 나노입자 상에 증착시킴으로써 편리하게 형성시킬 수도 있다. 또한, 나노 금을 이용한 활성화 후 나노다공성 지지체의 PROX 능력은 과산화수소와 같은 과산화물과 반응하여 결합하는 지지체의 능력과 반비례하는 상관 관계가 있는 경향이 있음이 밝혀졌다. 예를 들어, PROX 작용에 보다 적합한 경향이 있는 티타니아 입자는, 과산화수소와의 반응성이 더 큰 티타니아 입자보다 더 적은 정도로 과산화수소와 반응하여 결합하는 경향이 있다. 과산화수소는 400 nm 및 455 nm에서 UV-VIS 확산 반사 흡광을 특징으로 하는 황색 표면 복합체를 생성하기 위하여 매우 특정한 방식으로 티타니아 표면 상에 존재할 수 있는 특정한 유형의 부위와 반응하는 것으로 공지되어 있다 (문헌[Dimitar Klissurski, Konstantin Hadjiivanov, Margarita Kantcheva, and Lalka Gyurova, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, 86(2), 385-388]). 게다가, 결합된 과산화수소의 양은 문헌[Klissurski et al, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, 86(2), 385-388]의 방법을 사용하여 과망간산칼륨과의 반응에 의해 정량적으로 측정될 수 있다. 그와 같이, 전구체 티타니아 상의 과산화물-결합 부위는 과산화수소와의 반응시 형성되는 황색의 강도를 측정함으로써 정성적으로 및/또는 정량적으로 결정할 수 있다.

<149> 그와 같이, 나노 금을 이용한 활성화 후 상대적으로 더 강한 황색으로 되는(즉, 과산화수소와의 반응성이 더 큰) 티타니아는, 과산화수소와 반응할 때 보다 옅은 황색으로 되거나, 색이 변하지 않는 티타니아보다 덜한 선택성으로 일산화탄소 및 수소 둘 모두를 산화시키는 경향이 있다. 따라서, PROX 작용용 금 지지체로서 사용하기 위한 티타니아 물질의 적합성을 평가하는 한 가지 유용한 방법은 티타니아 입자가 과산화수소와 반응하여 결합하는 정도를 측정함으로써 표면 프로브로서 과산화수소를 이용하는 것을 포함한다. PROX 응용에 있어서, 본 발명의 티타니아는 과산화수소와의 반응성을 가능한 한 적게 나타내는 것이 바람직하다.

<150> 나노미립자형 티타니아가 과산화수소와 반응하는 정도를 평가하기 위하여, 나노미립자형 티타니아를 특정한 양의 과산화수소와 반응시킴, 생성된 물질은 비색 분석법(colorimetric method) (하기 참조)을 이용하여 분석한다. 잘 작용하는 스크리닝 시험은 과산화수소와의 반응 동안 도입되는 황색의 정도의 시각적 조사를 포함한다. 정량적 시험은 확산 반사 모드에서 UV-VIS 분광계를 이용하여 과산화수소와의 반응 전 및 후에 샘플을 분석하는 것을 포함한다. 이들 측정치로부터 표면 과산화물 활성 값이 결정된다 (본 명세서에 정의된 방법). 변형된 티타니아 나노입자의 표면 과산화물 활성은 약 0.17 미만, 더 바람직하게는 약 0.12 미만, 그리고 가장 바람직하게는 0.09 미만인 것이 바람직하다.

<151> 과산화수소와의 티타니아 반응성과 PROX 능력 사이의 상관 관계를 추가로 확인하기 위하여, 본 발명자들은 티타니아 표면의 과산화수소와의 반응을 약화시키는 처리들(예를 들어, 열처리 및/또는 티타니아 표면 내로의 추가의 금속-옥소 도메인의 혼입)이 생성된 금-처리된 티타니아가 PROX 촉매로서 기능하는 능력을 또한 향상시킴을 관찰하였다. 이론에 의해 구애되고자 함이 없이, 과산화수소와 매우 강하게 반응하는 부위가 또한 수소의 저온 산화를 촉진하는 부위일 가능성이 있다. 티타니아 나노입자와 과산화수소와의 반응은 용액 중의 Ti^{4+} 복합체와의 과산화수소의 반응에 의해 형성되는 것과 유사한 화학종을 생성하는 것으로 여겨지는데, 상기 용액은 과산화수소의 0-0 부분의 둘 모두의 산소에 두자리(bidentate) 방식으로 결합된 티타늄 양이온으로 이루어진다. 이것이 맞기 위해서는, 이 부위는 단일한 티타늄 표면 양이온 상에 2개의 불안정한 결합 부위를 가져야 한다. 그와 같이, 이것은 비결정성 또는 무질서 티타늄 부위 또는 영역을 나타낸다. 이들 비결정성의, 과산화수소-반응성 도메인의 존재가 다른 촉매적 산화, 예를 들어, 수소를 함유하지 않는 가스 중 CO의 산화, 과산화수소의 합성, 올레핀의 에폭시화 및 기타 유기적 산화를 위한, 티타니아 상의 금 촉매의 유용성을 개선할 수 있지만, 이들은 PROX 응용을 위한 티타니아 상의 금 촉매에서 발견될 때 유해하다. 본 발명에서 개시되는 티타니아 처리(열 및/또는 화학)는 과산화수소와의 강한 상호작용의 감소 및 향상된 PROX 능력에 의해 입증되는 바와 같이 나노미립자형 티타니아의 표면 특성을 변경시킨다.

<152> 놀랍게도, 본 발명에서 개시된 바와 같은 나노입자형 티타니아의 변형은 PVD 법에 의해 그 위에 증착되는 금 나노입자의 크기에는 악영향을 미치지 않는다. 예를 들어, 나노입자형 티타니아(독일 소재의 사흐틀레벤 쉬미 게

엠베하(Sachtleben Chemie GmbH)로부터 입수가 가능한 홈비캣(Hombikat) UV100)에 금을 PVD 증착한 후, 특정 세트의 조건 하에서, 나노 금 입자 크기는 2.2 nm로 측정되었다(표준 편차 0.82 nm, 375개의 나노 금 입자를 측정함). 공기 중에서 450℃에서 하소시켜 열적으로 변형시킨 동일한 티타니아를 동일한 PVD 조건 하에서 나노 금을 이용하여 처리하면 1.6 nm의 평균 크기(표준 편차 0.95, 평균 541개의 나노 금 입자를 측정함)를 가진 나노 금을 갖는 촉매가 생성되었다. 질소 중에서 450℃에서 하소시켜 열적으로 변형시킨 동일한 티타니아를 동일한 PVD 조건 하에서 나노 금을 이용하여 처리하면 1.8 nm의 평균 크기(표준 편차 0.87, 평균 162개의 나노 금 입자를 측정함)를 가진 나노 금을 갖는 촉매가 생성되었다.

<153> 화학적 및/또는 열적 변형에 의한 것과 같은 나노미립자형 지지체 입자의 변형 후, 촉매 활성 금이 다중-도메인의 나노다공성 나노입자 상에 증착된다. 선택적으로, 이하에서 추가로 개시되는 바와 같이, 나노입자는 금 증착 이전에 먼저 추가로 다양한 호스트 물질(이하에서 개시함) 내로 및/또는 호스트 물질 상에 혼입될 수 있다. 금은 바람직하게는 물리적 증착 방법을 통해 본 발명의 나노미립자형 지지체 물질에 증착된다. 활성 금 나노입자는 보다 통상적인 용액 가수분해 경로 또는 화학적 증착 방법을 통해 증착될 수 있지만, 물리적 증착 방법이 더 저렴하며 할라이드 이온과 같은 해로운 음이온의 포함 없이 금이 증착되도록 한다. 게다가, 물리적 증착 방법은 용액으로부터의 금 증착을 이용하여 변경 없이 코팅될 수 없는 표면-변형된 나노미립자 물질의 사용을 가능하게 한다.

<154> 예를 들어, 나노미립자형 티타니아는 산 용해성 표면 화학종, 예를 들어, 아연-옥소 화학종을 이용하여 표면 변형될 수 있으며, 촉매 활성 나노미립자형 금은 표면-변형된 나노미립자형 티타니아의 임의의 분해의 도입 없이 물리적 증착 방법을 이용하여 이 지지체에 증착될 수 있다. 일반적으로 이용되는 용액 경로에서는, 금은 염화금을 포함하는 산성 용액으로서 지지체 상에 도입된다. 그러한 용액은 나노미립자형 티타니아로부터 산화아연을 씻어낼뿐만 아니라, 바람직하지 못한 클로라이드 음이온을 도입하기도 한다. 이러한 방식으로 용액 경로는 본 발명의 특정한 태양에 대한 그의 응용이 제한된다.

<155> 물리적 증착은 금을 금-함유 공급원 또는 목표로부터 지지체에 물리적으로 전달하는 것을 말한다. 물리적 증착은 원자가 하나씩 증착되는 것으로 볼 수 있지만, 실제 실시에서는 금은 덩어리(body) 당 하나보다 많은 원자로 구성되는 극히 미세한 덩어리로서 전달될 수 있다. 일단 표면에 있으면, 금은 물리적으로, 화학적으로, 이온에 의해, 및/또는 다르게 표면과 상호작용할 수도 있다. 나노규모의 금을 활성화 나노다공성 지지 매체에 증착하기 위해 물리적 증착 방법을 이용하면, 촉매 활성 금의 합성이 극적으로 더 용이해지게 되며, 금-기반 촉매 시스템의 개발, 제조, 및 이용과 관련된 상당한 개선이 가능하게 된다.

<156> 물리적 증착 공정은 용액 상태의 공정의 경우에서와 같이 당해 시스템 내로 불순물이 전혀 도입되지 않는다는 점에서 매우 청정하다. 구체적으로, 이 공정은 클로라이드가 없을 수도 있으며, 따라서 대부분의 용액 상태 증착 공정의 경우에서와 같이 클로라이드 또는 다른 바람직하지 못한 이온, 분자 또는 반응 부산물을 제거하기 위한 세척 단계가 필요하지 않다.

<157> 이 공정을 이용함으로써, 높은 활성에 있어서 매우 낮은 수준의 촉매 금속이 필요하다. 이 분야의 대부분의 연구가 활성을 성취하기 위하여 적어도 1 중량%의 금(증착된 금에 더하여 나노입자와, 만약에 있다면 호스트 물질의 총 중량 기준)을 이용하며, 흔히 높은 활성을 성취하기 위하여 1 중량%를 훨씬 초과하는 금을 이용하지만, 본 발명에서는 0.15 중량% 이하의 금에서 매우 높은 활성을 성취하였다. 높은 활성을 위해 필요한 귀금속의 양을 이렇게 감소시킴에 의해 비용이 매우 크게 절감된다. 그러나, 게스트(guest)/호스트 복합 시스템과 같은 본 발명의 다른 실시 형태는 더 높은 수준의 금, 예를 들어, 0.3 중량% 내지 5 중량%의 금을 이용하여 높은 성능을 제공한다. 이 공정은 입자 당 귀금속 농도와, 금속 나노입자 크기 및 크기 분포와 관련하여 매우 균일한 생성물을 생성한다. TEM 연구에 의하면, 본 공정이 원하는 바에 따라, 불연속 나노입자 및 작은 클러스터를 포함하는 형태로 또는 보다 연속적인 박막으로 금을 증착시킬 수 있음이 밝혀졌다. 일반적으로, 나노입자/작은 금 클러스터 형태로 금을 포함하는 것이 요구된다.

<158> 이 촉매 제조 방법은 촉매 금속을 불균일 또는 불균질 표면 상에 균일하게 증착시킬 수 있다. 이것은, 증착되는 금속 이온에 반대되는 전하를 갖는 표면에서의 증착을 유리하게 하여 다른 표면은 코팅되지 않게 하거나 기껏해야 약하게 코팅되게 하는 경향이 있는 용액 상태 증착 공정에 있어서는 그러하지 않다.

<159> 금 외에, PVD 공정을 이용하여 다른 금속들을 동시에 또는 순차적으로 증착시키거나, 또는 다중상 목표의 이용에 의해 금속의 혼합물을 증착시켜서, 다중상 나노입자, 예를 들어, M1과 M2 (여기서 M1과 M2는 다른 금속을 나타냄)의 원자 혼합물을 포함하는 나노입자를 포함하거나, 또는 다기능 촉매를 위한 금속 나노입자의 조합, 예를 들어, 불연속 M1 입자 및 불연속 M2 입자의 혼합물을 포함하는 나노입자 혼합물을 갖는 촉매 입자가 형성될 수

있도록 할 수 있다. 이러한 방식으로, 하나보다 많은 반응을 촉매할 수 있는 촉매 입자가 제조될 수 있으며 이러한 기능은 실제로 동시에 수행될 수 있다. 따라서, 예를 들어, CO를 산화시키며 이와 동시에 효율적으로 SO₂를 산화시키는 촉매 입자가 제조될 수 있다.

<160> PVD 접근법은 촉매 활성 금이 탄소를 함유한 지지체 뿐만 아니라 다른 산화 민감성 기재에 용이하게 증착되게 한다. 촉매 입자를 고정 및 활성화하기 위해 가열 단계를 필요로 하는 당업계의 공지된 공정에서는, 산화 환경의 존재 하에서 탄소가 흔히 이용되는 상승된 온도를 적절하게 견디어 낼 수 없다. 따라서, 탄소 입자는 이 가열 단계 동안 산소에 의해 공격받기 때문에 환원 분위기에서 처리되어야 한다. 그러한 환원 단계는 (예를 들어, 탄소 또는 다공성 탄소 상에 지지된 산화철의 경우에서와 같이) 다른 촉매 성분을 바람직하지 못하게 환원시킬 수도 있다. 본 발명에서는, 탄소 입자 및 다른 비-산화물 입자는 촉매 나노입자로 코팅될 수 있으며, 가열 단계 또는 사후 환원이 필요하지 않다. 이러한 방식으로, 높은 표면적의 탄소는 가스 스트림으로부터 다른 불순물의 제거를 위한 다공성 탄소의 흡착 특성의 손실 없이 CO 산화에 대하여 촉매 작용성을 갖게 될 수 있다.

<161> PVD 접근법은 보다 큰 호스트 물질 상에 이미 코팅된 매우 미세한 입자를 촉매로 코팅하기 위해 이용될 수 있다. 대안적으로, PVD 접근법은 매우 미세한 입자가 제2 과립상 또는 다른 호스트 상에 코팅되거나 후에 다공성 과립으로 형성되기 전에 상기 미세 입자 상에 촉매를 코팅하는 데 이용될 수 있다. 어느 접근법에서든지, 생성된 복합체는 사용 동안 낮은 배압(back pressure)을 가지고 높은 CO 산화 활성을 제공한다.

<162> 물리적 증착은 바람직하게는 금이 매우 이동성인 온도 및 진공 조건 하에서 일어난다. 따라서, 금은, 예를 들어 지지체 표면 상의 부위 또는 지지체 표면에 매우 가까운 부위에 부착시킴으로써 어느 정도 고정될 때까지, 기재의 표면 상에서 이동하는 경향이 있을 것이다. 부착 부위는 결함, 예를 들어 표면 공공, 구조적 불연속부, 예를 들어 단차 및 전위, 상들 또는 결정들 사이의 계면 경계 또는 기타 금 화학종, 예를 들어, 작은 금 클러스터를 포함할 수 있다고 여겨진다. 증착된 금이 높은 수준의 촉매 활성을 보유하는 방식으로 효과적으로 고정되는 것은 본 발명의 특유한 이점이다. 이것은 금이 그러한 큰 덩어리 내로 축적되어 촉매 활성이 과도하게 손상되거나 또는 심지어 손실되는 종래의 방법들과 대조를 이룬다.

<163> 물리적 증착을 수행하는 다른 접근법이 있다. 대표적인 접근법은 스퍼터 증착법(sputter deposition), 증발법, 및 음극 아크 증착법(cathodic arc deposition)을 포함한다. 이용되는 PVD 기술의 성질이 촉매 활성에 영향을 줄 수 있지만, 임의의 이들 또는 기타 PVD 접근법이 이용될 수 있다. 예를 들어, 이용되는 물리적 증착 기술의 에너지는 증착되는 금의 이동성, 그리고 따라서 축적 경향에 영향을 줄 수 있다. 보다 높은 에너지는 금이 축적되는 경향의 증가에 상응하는 경향이 있다. 증가된 축적은 다시 촉매 활성을 감소시키는 경향이 있다. 일반적으로, 증착 화학종의 에너지는 증발의 경우 최하이며, (작은 분율의 충돌 금속 화학종이 이온화되는 일부 이온 함량을 포함할 수 있는) 스퍼터 증착에 있어서 더 높으며, (이온 함량이 수십퍼센트일 수 있는) 음극 아크의 경우 최고이다. 따라서, 만일 특정 PVD 기술이 요구될 수 있는 것보다 더 이동성인 증착 금속을 생성한다면, 대신, 더 적은 에너지의 PVD 기술을 이용하는 것이 유용할 수 있다.

<164> 물리적 증착은 일반적으로 금 공급원과 지지체 사이의 가시선 표면 코팅 기술이다. 이것은 지지체의 노출된 외측 표면만이 직접 코팅되며, 기재내의 내부 기공은 잘 코팅되지 않음을 의미한다. 상기 공급원과 직접적 가시선 내에 있지 않은 내측 표면은 금으로 직접 코팅되지 않는 경향이 있을 것이다. 그러나, 본 발명자들은 다공성 기재의 표면 상의 증착 후 금 원자가 확산 또는 다른 메커니즘에 의해 촉매 표면 내로 일부 알맞은 거리를 이동하여 고정 이전에 표면에 바로 인접한 영역의 기재 기공 내에 나노입자와 금 클러스터를 제공할 수 있음을 TEM 분석에 의해 발견하였다. 다공성 기재 내로의 평균 침투 깊이는 최대 50 나노미터 또는 때때로 그 이상일 수 있으며, 예를 들어, 상기 깊이는 최대 약 70 내지 약 90 nm일 수 있다. 일반적으로, 침투 깊이는 50 nm 미만이며, 15 nm 미만일 수 있다. 금 침투는 전형적인 지지체 크기에 비교하여 매우 얇다.

<165> 금의 총 두께, 즉 C_t는 금 침투 깊이와, 기재의 표면 상에 증착되며 확산에 의해 침투하지 않은 금의 두께의 합과 같다. 이 총 두께는 일반적으로 50 nm 미만이며 흔히 30 nm 미만 또는 심지어 10 nm 미만일 수 있다. 깊이가 약 10 nm 초과 내지 20 nm인 표면 기공을 가진 물질 상에서, 금 층은 표면의 윤곽을 따르며 실제 표면 윤곽은 표면이 갖는 기공 구조에 의해 반영되기 때문에, 총 금 두께는 50 nm보다 큰 것으로 나타날 수 있다. 활성 금 화학종은 촉매 입자의 최외측부에 수집되는 것이 가장 바람직한데, 그 이유는 최외측부가 가스질 반응물질과 가장 쉽게 상호작용하는 촉매의 표면이기 때문이다.

<166> 촉매 지지체 입자 크기에 대한 금 셸(shell) 영역의 두께는 하기 식에 의해 정량화된다:

- <167> $PDR = C_t / UST$
- <168> 여기서, PDR은 침투 깊이 비이며, UST는 하부에 위치하는 지지체의 두께 또는 입자의 크기이며, C_t 는 상기에서 정의된 바와 같이 금의 총 두께이다. 하부에 위치하는 지지체의 두께는 촉매 표면에 수직으로 측정되는 지지체의 크기를 나타내며, 일반적으로 입자 크기를 나타낸다. 하부에 위치하는 지지체의 두께는 광학 현미경 분석법 또는 주사 전자 현미경 분석법을 비롯한 현미경적 방법에 의해 측정할 수 있다. C_t 값은 박막의 경우에는 투과 전자 현미경에 의해 그리고 더 두꺼운 필름의 경우에는 고분해능 주사 전자 현미경 분석법에 의해 측정할 수 있다. 총 두께 C_t 는 TEM 데이터의 시각적 검사로부터 매우 용이하게 구별된다. 실제로, 샘플은 촉매 표면 단면의 많은 TEM 사진의 조사를 통해 효과적으로 특성화될 수 있다(하기 참조). 바람직한 실시 형태에서는, PDR은 약 1×10^{-9} 내지 0.1, 바람직하게는 1×10^{-6} 내지 1×10^{-4} 의 범위 내에 있으며, 이는 금 셀 영역이 전체 지지체 두께에 비하여 실로 매우 얇음을 나타낸다. 상기에 나타난 바와 같이, 이것은 일반적으로 바람직한 지지체 상에서 대략적으로 최대 약 50 nm, 바람직하게는 약 30 nm의 침투 깊이에 해당한다.
- <169> 표면 영역과 금 덩어리의 특성화는 촉매 분야에서 잘 알려진 바와 같이 투과 전자 현미경을 이용하여 달성된다. 과립 상에 지지된 미세 입자를 위한 또는 더 큰 다공성 입자를 위한 촉매 표면을 특성화하는 데 적합한 한 가지 방법은 다음과 같다: 촉매 입자를 일회용 매립 캡슐(embedding capsules) 내의 쓰리엠 스카치캐스트(3M Scotchcast™) 일렉트릭얼 레진(Electrical Resin) #5(에폭시; 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company))에 매립시키고, 실온에서 24시간 동안 수지를 경화시킨다.
- <170> 각 샘플에 있어서, 랜덤한 매립된 과립을 과립의 중간 표면 영역까지 (아이소프로필 알코올로 이전에 세정된 스테인레스강 면도날을 이용하여) 트리밍하여(trimmed) 과립의 대부분이 일측에서 잘라내어 타측에 에폭시가 남겨지도록 한다. 작은 사다리꼴-모양의 면(face)(한 변이 0.5 mm 미만)을 선택하여 트리밍하여 에폭시/과립 계면이 그대로 남도록 한다. 이 계면의 긴 방향이 또한 절단 방향이다. 레이카 울트라컷(Leica Ultracut) UCT 마이크로톰(미국 일리노이주 배녹번 소재의 레이카 마이크로시스템즈 인크.(Leica Microsystems Inc.))을 이용하여 상기 면을 횡단 절단한다. 상기 면은 먼저 과립 표면이 나이프 에지에 수직이 되도록 정렬된다. 약 70 nm 두께의 절편을 0.08 mm/초의 속도로 절단한다. 이들 절편을 탈이온수 상에 부유시킴으로써 분리하고, 마이크로톰 헤어 도구(microtomy hair tool)를 이용하여 수집하고 "퍼펙트 루프(Perfect Loop)"(미국 펜실베이니아주 포트 워싱턴 소재의 일렉트론 마이크로스코피 사이언시스(Electron Microscopy Sciences)에 의해 공급되는 루프)를 이용하여 픽업한다. 이 루프를 통하여 카본/폼바(formvar) 레이스 기재를 가진 3 mm 직경, 300 메쉬의 구리 TEM 그리드로 샘플을 옮긴다. 기재 내의 구멍 위에 놓인 관심 영역(계면 영역을 보여주는 그대로의 깨끗이 절단된 시편)을 이미지화하여 분석한다.
- <171> 가탄(Gatan) CCD 카메라(미국 펜실베이니아주 워렌톤 소재의 가탄 인크.(Gatan Inc.)) 및 디지털 마이크로그래프 소프트웨어를 이용하여, 300 kV 가속 전압으로 히타치(Hitachi) H-9000 투과 전자 현미경 (TEM; 미국 캘리포니아주 플리산톤 소재의 히타치 하이 테크놀로지스 아메리카(Hitachi High Technologies America))에서 다양한 배율(50,000X 및 100,000X)로 이미지를 촬영한다. 대표적인 영역(촉매 표면의 계면이 샘플의 표면에 수직인 방식으로 깨끗하게 검사되는 선택된 영역)을 이미지화한다. 보정된 마커와 샘플 식별자를 각 이미지 상에 둔다. 많은(10개 초과) 계면 영역을 조사한다.
- <172> 가시선 코팅의 결과로서, 한 관점에서 본 발명의 생성된 촉매 활성 물질은 불연속적인 촉매적 금의 상대적으로 얇은 셀을 그 외측 표면 상에 그리고 외측 표면에 근접하여 갖는 나노다공성 촉매 지지체로서 볼 수 있다. 즉, 생성된 촉매 활성 물질은 표면에 근접한 금-풍부 셀 영역 및 무시할 수 있는 금을 포함하는 내부 영역을 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 이러한 금-풍부 셀 영역은 작은(일반적으로 10 nm 미만, 가장 바람직하게는 5 nm 미만) 불연속 금 덩어리를 포함한다.
- <173> 촉매 활성 셀 영역을 나노다공성 지지체의 표면 상에서만 형성하는 본 발명의 접근법은 새로운 촉매 물질을 개발할 때 종래의 지식과는 대조적이며, 따라서 생성된 물질이 그렇게 촉매적으로 활성이라는 사실은 상당히 놀랍다. 구체적으로, 본 발명은 촉매 기능성을 고도로 다공성인 지지체의 표면 근처에만 둔다. 내부 다공성은 의도적으로 사용되지 않는다. 종래의 관점에서, 이러한 방식으로 나노다공성 지지체를 충분히 활용하지 않는 것은 무의미한 것으로 보인다. 촉매 활성 금속이 지지체 표면에서만 증착될 것임을 안다면, 종래의 편견은 촉매 활성 금을 지지체 상에 증착할 때 비다공성 기재를 사용하였을 수도 있다. 이것은 특히 PVD가 어떠한 경우에도 다공성 지지체의 내부에 접근할 수 없을 때 그러하다. 본 발명은 (1) 금 이동성이 나노다공성 지지체의 표면에서 고도로 제한되며, (2) 금은 표면 코팅 접근법에서 생기는 매우 낮은 중량의 로딩에서도 여전히 촉매 활

성을 가짐을 조합적으로 이해함으로써 이 편견을 극복한다.

- <174> 따라서, 그러한 지지체의 이용은 지지체의 전체 촉매 용량이 이용되지는 않지만 나노다공성 지지체의 표면 영역 상에 금을 증착시키는 정황에서는 매우 그리고 독특하게 유익하다. 이러한 이유로, 촉매 활성 금은 복합 지지체(이하에서 추가로 개시함) 상에 쉽게 형성되며, 여기서 나노다공성 "게스트" 입자는 그 자체가 나노다공성일 수도 있고 아닐 수도 있는 "호스트" 물질 상에 증착된다.
- <175> 일반적으로, 물리적 증착은 바람직하게는 입자 표면의 적당한 처리를 보장하는 것을 돕기 위하여, 처리될 지지체를 잘 혼합하면서(예를 들어, 텀블링, 유동화 등) 수행된다. PVD에 의한 증착을 위해 입자를 텀블링시키는 방법은 미국 특허 제4,618,525호에 요약되어 있다. 구체적으로 촉매에 관한 방법에 대해서는, 문헌[Wise: "High Dispersion Platinum Catalyst by RF Sputtering," Journal of Catalysis, Vol. 83, pages 477-479 (1983)] 및 케언스(Cairns) 등의 미국 특허 제4,046,712호를 참고한다.
- <176> 물리적 증착은 광범위한 범위에 걸쳐 임의의 원하는 온도(들)에서 실시될 수 있다. 그러나, 증착된 금은 금이 상대적으로 낮은 온도, 예를 들어 약 150℃ 미만의 온도, 바람직하게는 약 50℃ 미만, 더욱 바람직하게는 주위 온도(예를 들어, 약 20℃ 내지 약 27℃) 이하의 온도에서 증착되면 더욱 큰 촉매 활성을 가질 수도 있다. 주위 조건 하에서의 작업이 효과적이고 경제적인 것으로서 바람직한데, 그 이유는 증착 동안 가열 또는 냉각 요건이 수반되지 않기 때문이다.
- <177> 이론에 의해 구해되고자 함이 없이, 보다 낮은 온도에서의 증착은 적어도 두 가지 이유로 보다 큰 촉매 활성을 갖는 금을 생성하는 것으로 여겨진다. 먼저, 보다 낮은 온도는 기하학적 크기 및/또는 형상(각형, 꼬임, 단차 등) 관점에서 더 많은 결함을 가진 금을 생성한다. 그러한 결함은 많은 촉매 과정에서 그 역할을 하는 것으로 여겨진다(문헌[Z. P. Liu and P. Hu, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 1958] 참고). 반면, 보다 높은 온도에서의 증착은 보다 조직화되고 결함이 없는 결정 구조를 가지며 따라서 활성이 덜한 금을 생성하는 경향이 있다. 게다가, 증착 온도는 또한 금 이동성에 영향을 줄 수 있다. 금은 보다 높은 온도에서 더 이동성인 경향이 있으며 따라서 축적되어 촉매 활성을 손실할 가능성이 더 크다.
- <178> 본 발명은 원하는 지지체(들) 상에 촉매 활성 금을 제공하여 본 발명의 불균일 촉매 시스템을 형성한다. 금은 황색을 가진 상대적으로 불활성인 귀금속으로 널리 알려져 있다. 그러나, 금의 특성은 나노규모 형태에서는 극적으로 변화하며, 이때 금은 고도로 촉매 활성이 된다. 다른 금속 촉매와 비교할 때 금 촉매의 높은 반응성은 주위 조건 하에서의 CO의 산화 및 NO의 환원, 및 불포화 탄화수소의 에폭시화 및 염화수소첨가와 같은 반응에 의해 예시된다.
- <179> 바람직한 실시 형태에서, 촉매 활성 금은 크기, 색, 및/또는 전기적 특성을 비롯한 하나 이상의 필요한 특성에 의해 식별될 수 있다. 일반적으로, 금 샘플이 이들 필요한 특성들 중 하나 이상, 바람직하게는 이들 특성 중 둘 이상을 가진다면, 금 샘플은 본 발명의 실시에서 촉매 활성인 것으로 간주될 것이다. 나노규모 크기는, 상당하게는 금의 촉매 활성은 금 샘플이 나노규모 형태의 두께 치수(예를 들어, 입자 직경, 섬유 직경, 필름 두께 등)를 갖는지 여부의 함수라는 점에서, 촉매 활성 금과 관련된 핵심 필수요소이다. 더 작은 치수를 갖는 덩어리(문헌에서는 클러스터로도 불림)가 더 촉매 활성인 경향이 있다. 크기가 증가함에 따라, 촉매적 특성은 급격히 떨어진다. 따라서, 촉매 활성 금의 바람직한 실시 형태는 넓은 범위에 걸쳐 나노규모 크기를 가질 수 있으며, 더 높은 활성이 필요할 경우 더 작은 크기가 더 바람직하다. 일반적인 지침으로서, 촉매 활성 금은 약 0.5 nm 내지 약 50 nm, 바람직하게는 약 1 nm 내지 약 10 nm 범위의 입자 또는 클러스터 치수를 갖는다. 바람직하게는, 금은 임의의 치수에서 약 2 nm 내지 약 5 nm 이하의 크기를 갖는다.
- <180> 기술 문헌은 촉매 활성이 약 2 nm 내지 약 3 nm 범위의 크기에서 최대일 수 있음을 보고하고 있다. 개별적인 금 나노입자의 크기는 당업계에서 잘 알려진 그리고 본 명세서에서 개시된 TEM 분석에 의해 측정될 수 있다.
- <181> 색의 관점에서, 더 큰 규모 크기 형태의 금은 황색을 갖는다. 그러나, 금이 촉매 활성인 나노규모 크기 형태에서, 금의 색은 백색광 하에서 육안으로 볼 때 적색을 띤 분홍색이 되고 이어서 보라색을 띤 청색이 되지만, 매우 작은 금 클러스터 및 금 표면 화학종은 무색일 수 있다. 그러한 무색 화학종은 상당히 촉매성일 수 있으며, 그러한 무색 화학종의 존재는 보통 금의 일부 유색 나노입자를 수반한다. 결과적으로, 금 샘플의 색이 뚜렷한 적색을 띤 분홍색 내지 보라색을 띤 청색 성분을 포함하는지 및/또는 무색인지를 결정하는 것은 샘플이 촉매 활성일 수 있음을 나타낸다.
- <182> 일반적으로 백색인 티타니아 나노입자를 금 증착 후 포함한 촉매는 바람직하게는 청색 색조이다. 물론, 변형 금속-옥소 도메인에 의해 착색된 촉매 지지체의 경우에는, 생성된 색은 나노 금의 청색과 하부의 기재의 색의

조합이다. 본 발명자들의 경험상, 티타니아를 포함하는 청색 나노 금 촉매는 더 분홍색이거나 더 붉은 유사체보다 훨씬 더 활성이 크다.

<183> 지지체 상에 제공된 촉매 활성 금의 양은 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 그러나, 실무적 관점에서, 원하는 중량 로딩을 선택할 때 많은 인자를 고려하여 균형을 맞추는 것이 도움이 된다. 예를 들어, 촉매 활성 금은 본 발명의 실시예에 따라 나노다공성 지지체 상에 제공될 때 고효율이다. 따라서, 양호한 촉매 성능을 얻기 위하여 단지 매우 낮은 중량 로딩만이 필요하다. 이는 다행인데, 그 이유는 금이 고가이기 때문이다. 따라서, 경제적인 이유로, 원하는 촉매 활성 정도를 얻기 위해 합리적으로 필요한 것보다 더 많은 금을 이용하지 않는 것이 바람직할 것이다. 추가로, 나노규모 금은 PVD를 이용하여 증착될 때 매우 이동성이므로, 너무 많은 금이 이용되면 금이 큰 덩어리로 축적되어 촉매 활성이 손상될 수 있다. 그러한 인자를 염두에 두고, 그리고 일반적인 지침으로서, 지지체 상에서의 금의 중량 로딩은 지지체와 금의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0.005 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 2 중량%, 그리고 가장 바람직하게는 0.005 내지 1.5 중량% 범위이다. 지지체가 2 이상의 구성 성분의 복합체, 예를 들어, 하나 이상의 종류의 호스트 입자에 복수의 하나 이상의 종류의 게스트 입자를 제공함으로써 형성된 복합체인 경우, 지지체의 총 중량은 생성된 복합체의 총 중량을 말한다.

<184> 지지체 상에 촉매 활성 금을 증착하는 것은 PVD 기술과 매우 상용가능하다. 금은 자연적으로 스퍼터링되어 촉매 활성인 나노규모 입자 및 클러스터를 나노다공성 지지체 표면 상에 형성한다. 금은 주로 원소 형태로 증착되지만 다른 산화 상태도 존재할 수 있는 것으로 여겨진다. 금은 이동성이며 시스템의 에너지를 전체적으로 낮추는 표면 상의 부위에 축적되는 경향이 있지만, 지지체의 나노다공성 특성 및 본 발명의 실시예에서 금속-옥소 경계를 포함시키는 바람직한 사용은 금을 고정하는 것을 도와, 증착된 금 클러스터가 단리되어 바람직하게는 불연속적이라도 하는 것을 돕는다. 이는 그렇지 않다면 금이 더 큰 크기의 덩어리로 축적되는 경우에 손상될 수도 있는 촉매 활성을 보존하는 것을 돕는다. 대안으로서, 필요하다면 매우 얇은 나노규모 두께의 금 필름이 또한 지지체 표면의 일부 또는 전체에 걸쳐 형성될 수 있으며, 촉매 활성은 필름 두께가 증가함에 따라 감소함을 염두에 두어야 한다. 그러한 필름이 촉매 활성을 가지고 형성될 수 있지만, 불연속적이고 단리된 금 클러스터는 훨씬 더 촉매 활성인 경향이 있으며 대부분의 적용에서 바람직하다.

<185> 또한 촉매 나노입자에서 저-배위 금이 유익한 것으로 여겨진다. 저 배위 금은 평균적으로 n 이 1 내지 100, 바람직하게는 약 2 내지 20 범위인 Au_n 을 말한다. 이론에 구애되고자 함이 없이, 본 발명자들은 금의 매우 작은 클러스터의 촉매 활성이 적어도 어느 정도는 저-배위 결합과 관련되며, 이들 결합이 하부에 위치하는 지지체 및/또는 다른 공급원으로부터 전달될 수 있는 전하를 저장하기 위한 부위를 제공할 수 있음을 제안한다. 따라서, 그러한 결합과 메커니즘을 염두에 두고, 본 발명의 불균일 촉매는 하기 특징 중 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다: (a) 금 및 이에 따른 결합은 주로 하부에 위치하는 지지체의 표면에 위치하며; (b) n 의 평균 값은 약 2보다 크며; (c) 실제로 가능한 만큼 많이, 금 클러스터는 단리되지만 그럼에도 불구하고 서로 밀접하여 있다 (약 1 nm 내지 약 2 nm 이하의 거리 이내). 그러한 특징은 더 작은 크기의 금 클러스터와도 관련될 수 있지만, 그러한 특성은 주로 더 큰 클러스터의 단차 또는 에지에서 발견될 수 있음이 가능하다.

<186> 금에 더하여, 하나 이상의 다른 촉매가 동일한 지지체 상에 및/또는 금-함유 지지체와 상호 혼합된 다른 지지체 상에 또한 제공될 수 있다. 예로는 은, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 구리, 이리듐 등 중 하나 이상을 들 수 있다. 사용된다면, 이들은 금 공급원 표적과 동일하거나 상이한 표적 공급원으로부터 지지체 상으로 공동 증착될 수 있다. 대안적으로, 그러한 촉매는 금 이전에 또는 이후에 지지체 상에 제공될 수 있다. 활성화를 위하여 열처리를 필요로 하는 다른 촉매는 유리하게는 금이 증착되기 전에 지지체 상에 적용되어 열처리될 수 있다. 소정 경우에, Rh, Pd 및 Pt와 같은 촉매는 본 발명에 따라 증착되어 금의 존재없이 촉매로서 이용될 수 있다.

<187> 선택적으로, 불균일 촉매 시스템은 필요하다면 금 증착 후 열처리될 수 있다. 일부 종래 방법은 금에 촉매 활성을 부여하기 위하여 그러한 열처리를 필요로 할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따라 증착된 금은 열처리에 대한 어떠한 필요성도 없이 증착된 그대로 고효율이다. 사실, 그러한 금은 실온에서 또는 심지어 훨씬 더 낮은 온도에서 CO를 매우 효과적으로 촉매 산화시켜 CO_2 를 형성할 수 있다. 추가로, 지지체의 특성, 활성화제, 금의 양 등과 같은 인자에 따라, 너무 높은 온도에서 열처리되면 촉매 활성은 어느 정도 손상될 수 있다. 그러나, 금 증착 후 열처리를 수행하는 것은 선택 사양으로 남겨진다. 예를 들어, 불균일 촉매 시스템이 가열된 환경, 예를 들어, 약 200°C 보다 높은 온도를 갖는 환경에서 사용되고자 하는 일부 실시 모드에 있어서, 시스템의 촉매 활성은 이들 온도에서 확인되어야 한다.

- <188> 본 발명의 다중-도메인의 나노다공성 촉매 활성 복합 촉매는 CO의 CO₂로의 촉매 산화를 통해 CO-오염된 수소 공급 스톱을 정화하기 위하여 CO 민감성 기기, 예를 들어 연료 전지 전원 시스템과 관련하여 유리하게 사용된다. 촉매는 다양한 상이한 방식으로 그러한 시스템 내로 통합될 수 있다. 선택 사양으로서, 다중-도메인의 나노다공성 촉매 활성 복합 촉매는 더 큰 "호스트" 매체 상에 및/또는 매체 내에 소위 "게스트" 물질로서 혼입될 수 있다. 촉매의 촉매 활성 금은 게스트/호스트 구조물이 형성되기 전 또는 후에 게스트 물질 상으로 증착될 수 있다. 이들 게스트/호스트 구조물에서, 게스트 물질은 나노입자의 나노다공성 응집체 형태로 존재할 수 있다. 이들은 어느 정도 응집될 수 있다.
- <189> 이 게스트/호스트 복합 구조물은 높은 총 외부 표면적을 제공하면서, 더 큰 입자간 간격을 갖는 구조물의 바람직한 낮은 압력 강하를 유지한다. 또한, 이들 게스트/호스트 구조물을 구성할 때 나노다공성의 작은 입자를 사용함으로써, 저렴하고 비-나노다공성인 더 굵은 매체가 이용될 수 있다. 따라서, 촉매층 부피의 대부분을 저렴한 하부 매체가 차지하므로, 매우 저렴한 고효율의 촉매 입자가 제조될 수 있다.
- <190> 광범위한 물질과 구조물이 게스트 입자를 지지하기 위한 호스트 매체로서 이용될 수 있다. 호스트 구조물의 예로는 분말, 입자, 펠릿, 과립, 압출물, 섬유, 셀, 벌집형상체, 플레이트, 막 등을 들 수 있다. 게스트/호스트 구조물은 나노다공성 게스트 물질을 포함하므로, 호스트 물질은 나노다공성일 필요는 없지만 필요하다면 나노다공성일 수 있다.
- <191> 호스트 지지 매체의 바람직한 하나의 실시 형태는 하나 이상의 종류의 입자를 포함한다. 호스트 입자는 모양이 규칙적이거나, 불규칙적이거나, 수직상이거나, 수직상 결정이 없거나 등등일 수 있다. 호스트 입자는 일반적으로 더 미세한 게스트 입자에 비하여 상대적으로 크며 전형적으로는 독립적으로 3 마이크로미터 내지 약 2000 마이크로미터 범위, 더욱 바람직하게는 약 5 마이크로미터 내지 약 1000 마이크로미터 범위의 중간값 입자 크기를 가질 수 있다. 그러나, 더 큰 호스트 입자가 일부 적용에서 사용될 수 있다. 그러한 범위내에서, 호스트 및 게스트 입자의 상대적인 크기들이 질서를 갖춘 혼합물을 형성하는 데 적합한 것이 또한 바람직하다. 따라서, 호스트 입자 대 게스트 입자의 부피 평균 입자 크기의 비가 약 3:1 초과, 더욱 바람직하게는 약 10:1 초과, 그리고 더욱 바람직하게는 약 20:1 초과인 것이 바람직하다.
- <192> 일부 실시 모드에서, 호스트 입자의 입자 크기는 편리하게 메쉬 크기에 의하여 표현될 수 있다. 메쉬 크기를 위한 전형적인 표현은 "a x b"로 주어지는데, 여기서 "a"는 실질적으로 모든 입자가 통과하는 메쉬 밀도를 말하며, "b"는 실질적으로 모든 입자를 보유하기에 충분히 높은 메쉬 밀도를 말한다. 예를 들어, 12 x 30의 메쉬 크기는 실질적으로 모든 입자가 12개 와이어/2.5 cm(1 인치)의 메쉬 밀도를 갖는 메쉬를 통과하며, 실질적으로 모든 입자가 30개 와이어/2.5 cm(1 인치)의 밀도를 갖는 메쉬 밀도에 의해 보유됨을 의미한다. 12 x 30의 메쉬 크기를 특징으로 하는 지지체 입자는 약 0.5 mm 내지 약 1.5 mm 범위의 직경을 갖는 입자 집단을 포함할 것이다.
- <193> 기재 입자를 위한 적절한 메쉬 크기의 선택은 공기 유동 저항에 대해 촉매 반응 속도의 균형을 맞추는 것과 관련된다. 일반적으로, 보다 미세한 메쉬 크기(즉, 더 작은 입자)는 큰 촉매 반응 속도를 제공할 뿐만 아니라, 높은 공기 유동 저항을 제공하는 경향이 있다. 이들 관심 사항의 균형을 맞추기 위하여, "a"는 전형적으로 8 내지 12의 범위이며 "b"는 전형적으로 20 내지 약 40의 범위인데, 단 a와 b 사이의 차이는 일반적으로 약 8 내지 약 30 범위이다. 본 발명의 실시예에 적합한 특정 메쉬 크기는 12 x 20, 12 x 30, 및 12 x 40을 포함한다. 40 X 140 또는 80 X 325 메쉬처럼 작은 입자 또는 심지어 더 작은 입자가 섬유 구조물에 이용될 수 있으며 이때 입자는 섬유와의 얽힘에 의해 또는 다른 수단에 의해 구조물 내에 보유된다.
- <194> 매우 다양한 물질이 본 발명의 실시에서 적합한 호스트 입자로서 역할할 수 있다. 대표적인 예로는 탄소질 물질, 중합체 물질, 목재, 종이, 먼, 석영, 실리카, 분자체, 크세로겔, 금속, 금속 합금, 금속간 금속 조성물, 비결정성 금속, 금속 화합물, 예를 들어, 금속 산화물, 질화물 또는 황화물, 이들의 조합, 등을 들 수 있다. 대표적인 금속 산화물(또는 황화물)은 마그네슘, 알루미늄, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 스트론튬, 이트륨, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 테크네튬, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 카드뮴, 인듐, 철, 주석, 안티몬, 바륨, 란탄, 하프늄, tantalum, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금 중 하나 이상의 산화물(또는 황화물), 티타니아-알루미나, 이원 산화물, 예를 들어, 홉칼라이트(hopcalite)(CuMn₂O₄), 이들의 조합 등을 들 수 있다.
- <195> 탄소질 물질의 예로는 활성탄 및 흑연을 들 수 있다. 적합한 활성탄 입자는 석탄, 코코넛, 토탄(peat), 임의의 공급원(들)으로부터의 임의의 활성탄(들), 이들 중 적어도 두 가지의 조합 등을 포함한 매우 다양한 공급원

(들)으로부터 유래될 수 있다. 탄소질 호스트 입자의 바람직한 실시 형태는 구라레이 케미칼 컴퍼니, 엘티디.(Kuraray Chemical Co., Ltd.)(일본 소재)로부터 상표명 "구라레이 GG"로 구매가능한 활성탄을 포함한다. 이 탄소는 주로 미공성(microporous)이지만 또한 탄소 입자 전체에 걸친 신속한 질량 전달에 필요한 중간기공(mesopore) 및 거대기공("공급 기공")을 포함한다. 이 탄소는 탄산칼륨을 함유하지만 할라이드 함량은 낮다. 이 물질은 코코넛으로부터 유래된다.

<196> 일반적으로, 게스트 및 호스트 입자로부터 게스트/호스트 구조를 구성하기 위하여 다양한 방법을 이용할 수 있다. 하나의 방법에서는, 나노다공성 게스트 입자를 용액 중의 하나 이상의 접착제와 혼합하고 나서, 이 혼합물을 더 굵은 호스트 입자와 조합한다. 더 굵은 입자가 다공성이면, 작은 입자-접착제 용액 혼합물은 다공성의 더 큰 입자를 초기에 습윤시킴으로써 도입될 수 있다. 더 큰 입자가 다공성이 아니면, 작은 입자-접착제 용액 혼합물을 더 굵은 입자와 혼합할 수 있으며, 혼합과 동시에 또는 혼합에 이어서 용액 액체를 제거할 수 있다. 어느 경우든, 나노다공성의 작은 입자 크기 물질, 접착제 및 더 굵은 입자를 조합하고 용액으로부터 액체를 제거한 후, 혼합물을 건조시키고 선택적으로 하소시키거나 또는 달리 열처리하여, 더 작은 나노다공성 입자가 더 굵은 입자 표면에 접착된 복합체 입자를 제공한다.

<197> 하소 온도는 나노다공성 입자가 다공성을 잃게 되는 온도 미만인 되도록 선택된다. 일반적으로 하소 온도는 약 200℃ 내지 약 800℃ 범위일 것이다. 일반적으로, 저온이 바람직하다. 샘플은 접착제와 입자 사이에 접합을 생성하기에 충분하지만 코팅의 나노다공성 특성을 유의하게 변화시키기에 충분할 정도로 높지는 않도록 가열된다.

<198> 접착제는 일반적으로 100 중량부의 게스트 물질을 기준으로 0.1 내지 약 50 중량부의 양으로 포함된다. 접착제의 예로는 염기성 금속염, 부분 가수분해된 금속 착물, 예를 들어, 부분 가수분해된 알콕사이드, 수화 금속-옥소-하이드록사이드 나노입자, 및 기타 금속염을 들 수 있다. 그러나, 탄소를 함유한 샘플은 일반적으로 보다 적당한 온도, 예를 들어, 120℃ 내지 140℃에서 가열된다. 복합체 지지 매체의 제조를 위한 다른 구성 방법으로서, 부분 가수분해된 알콕사이드 용액, 염기성 금속염 용액, 또는 나노입자 크기의 콜로이드 금속 산화물 및 옥시-하이드록사이드를 접착제로서 이용하여 게스트 입자를 호스트 입자에 부착시킬 수 있다. 부분 가수분해된 알콕사이드 용액은 졸-겔 기술분야에서 잘 알려진 대로 제조된다. 유용한 금속 알콕사이드는 티타늄, 알루미늄, 규소, 주석, 바나듐의 알콕사이드 및 이들 알콕사이드의 혼합물을 포함한다. 염기성 금속염은 티타늄과 알루미늄의 질산염 및 카르복실레이트 염을 포함한다. 나노입자 크기 콜로이드 물질은 알루미늄, 티타늄의 산화물 및 옥시-하이드록사이드와, 규소, 주석 및 바나듐의 산화물의 콜로이드를 포함한다.

<199> 대안적인 구성 방법으로서, 게스트-호스트 복합체는 게스트 및 호스트 물질을 물리적으로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 이는 기계적 및/또는 정전기적 혼합을 포함하는 기술에 의해 일어날 수 있다. 이 혼합의 결과로서, 게스트 및 호스트 성분은 원하는 질서를 갖춘 혼합물로 회합되는 경향이 있는데, 여기서 게스트 물질은 호스트 물질의 표면을 실질적으로 균일하게 코팅하거나 또는 표면과 달리 회합된다. 선택적으로는, 질서를 갖춘 혼합물을 제조하기 위해 이용되는 성분들 내로 하나 이상의 액체 성분을 포함시킬 수 있지만, 용매가 거의 없거나 전혀 없는 건식 블렌딩이 적합한 복합체를 제공할 수 있다. 구애되고자 하지 않지만, 게스트 물질은 호스트 물질과 물리적, 화학적 및/또는 정전기적으로 상호작용하여 질서를 갖춘 혼합물을 형성할 수 있는 것으로 여겨진다. 질서를 갖춘 혼합물 및 그러한 혼합물의 제조 방법은 문헌[Pfeffer et al., "Synthesis of engineered Particulates with Tailored Properties Using Dry Particle Coating", Powder Technology 117 (2001) 40-67]; 및 문헌[Hersey, "Ordered Mixing: A New Concept in Powder Mixing Practice, " Powder Technology, 11 (1975) 41-44]에서 기술되었으며, 이들 각각은 본 명세서에 참고로 포함된다.

<200> 다른 대표적인 실시 형태에서, 촉매 활성 금속 함유한, 다중-도메인의 나노크기 복합 촉매 입자 및 입자 집적체는 미국 특허 제6,752,889호(그 전체 내용이 본 명세서에 참고로 포함됨)에 기술된 것과 같은 또는 미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 상표명 쓰리엠 하이 에어 플로우(High Air Flow, HAF) 필터로 구매가능한 것과 같은 여과 매체 어레이의 표면의 적어도 일부분 상으로 코팅된다. 이들 매체는 일반적으로 매체의 일측으로부터 타측으로 연장하는 복수의 개방 통로 또는 유동 채널을 포함한다. 복합 촉매 입자는 이들 채널의 표면을 단지 코팅시켜 공기 스트림이 통과하는 채널을 통해 큰 개방 체적을 남길지라도, 매체를 통과하는 공기 스트림 중의 실질적으로 모든 CO가 사실상 압력 강하없이 촉매적으로 산화됨이 밝혀졌다.

<201> 복합 다중-도메인의 나노다공성 촉매 활성 복합 촉매를 패키징하는 또 다른 예시적인 방식은 충전된 막 구조 내로 촉매를 통합시키는 것을 포함한다. 촉매 충전된 막은 미국 특허 제4,810,381호 및 제5,470,532호에서와 같이 당업계에서 기술되었다. 그러나, 본 발명의 복합 다중-도메인의 나노다공성 촉매 활성 복합 촉매를 이용하

여 PROX 시스템 내로 그러한 충전된 막을 통합시키는 것은 이들 물질이 단지 낮은 배압을 나타내면서도 극히 활성인 형태로 만들어질 수 있기 때문에 특히 유리하게 될 것이다.

- <202> 본 명세서에서 기술된 바와 같이 나노 금을 변형된 티타니아 상에서 포함하는 촉매 시스템은 우수한 PROX 촉매로서 기능한다. 이들 PROX 촉매의 적용을 통해, 가스 개질물에 의해 작동되는 매우 효율적인 연료 전지가 생성될 수 있다. 이들 촉매는 수소, 일산화탄소, CO₂ 및 H₂O를 포함하는 연료 공급물 스트림으로부터 CO를 제거하여, 일산화탄소를 함유하지 않으며 동일한 수소 함량을 갖는 정화된 수소 가스 혼합물에서 실행될 때와 비교하여 연료 전지가 가스 개질물에서 실행될 때 효율의 손실이 거의 관찰되지 않게 한다.
- <203> 이들 PROX 적용에서, 산소의 양은 특정 기기의 필요성에 적합하도록 변할 수 있다. 산소 대 CO의 몰 비는 화학량론적일 수 있는데, 즉 0.5:1일 수 있으며, 그리고 더 높을 수 있는데, 예를 들어, 1:1, 2:1 또는 심지어 더 높을 수 있다.
- <204> PROX 촉매로서 상기 물질을 사용하는 동안 촉매층의 온도를 제어하는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 열 유지 기기의 예로는 하기를 들 수 있다: 기계적 팬(fan)의 적용을 통해 또는 수동식(passive) 공기 유동을 통해 사용 동안에 촉매 용기 주위 또는 용기 위에서 공기가 순환되는 공기 순환 팬; 촉매 작용 동안에 생성되는 과다한 열을 제거하기 위하여 촉매 용기에 부착된 히트 싱크(heat sink) 및 히트 드레인(heat drain)과 같은 냉각 구조물 및 냉각 핀(fin); 촉매층에서 열 발생 부위의 밀도를 낮추기 위하여 비활성 입자를 이용한 촉매층 자체의 희석; 촉매 입자층 내부로부터 촉매층 외부로의 향상된 열전달을 제공하기 위하여 금속 천, 호일(foil), 섬유, 폼(foam) 등과 같은 높은 열전도성 구조물과 촉매 입자의 조합. 그러한 접근법은 촉매층의 온도가 최고의 CO 산화 활성의 온도 구역에서 유지될 수 있게 하면서 매우 높은 CO 선택성을 또한 유지할 수 있다.
- <205> 본 발명은 이제 하기의 예시적인 실시예와 관련하여 추가로 설명될 것이다.
- <206> 금 적용 방법: 기재 입자 상으로의 금 나노입자의 증착을 위한 공정:
- <207> PVD 기술을 이용하여 촉매 활성 금을 증착하기 위한 장치(10)가 도 1 및 도 2에 도시되어 있다. 장치(10)는 입자 교반기(16)를 포함한 진공 챔버(14)를 한정하는 하우징(12)을 포함한다. 필요하다면 알루미늄 합금으로 만들 수 있는 하우징(12)은 수직 배향된 중공 원통(높이 45 cm 및 직경 50 cm)이다. 기부(18)는 15.2 cm (6-인치) 확산 펌프(24)가 뒤따르는 고 진공 게이트 밸브(22)를 위한 포트(20)뿐만 아니라 입자 교반기(16)를 위한 지지체(26)를 포함한다. 챔버(14)는 1.3E-7 kPa (10⁻⁶ torr) 범위의 백그라운드 압력(background pressure)까지 진공으로 할 수 있다.
- <208> 하우징(12)의 상부는 외부 장착식 7.6 cm(3-인치) 직경 dc 마그네트론 스퍼터 증착원(30)(미국 캘리포니아주 새너제이 소재의 유에스 건 투, 유에스, 인크.(US Gun II, US, INC.))이 구비된 착탈가능한 고무 L-개스킷 밀봉판(28)을 포함한다. 증착원(30) 내로는 금 스퍼터 표적(target, 32)(7.6 cm (3.0 인치) 직경 x 0.48 cm (3/16 인치) 두께)을 체결시킨다. 스퍼터 증착원(30)은 아크 억제 스파크-르(Spark-le) 20 (미국 콜로라도주 포트 콜린스 소재의 어드밴스드 에너지 인더스트리즈, 인크.(Advanced Energy Industries, Inc.))을 구비한 MDX-10 마그네트론 드라이브 (미국 콜로라도주 포트 콜린스 소재의 어드밴스드 에너지 인더스트리즈, 인크.)에 의해 작동된다.
- <209> 입자 교반기(16)는 상부(36)에 직사각형 개구(34)(6.5 cm x 7.5 cm)를 갖는 중공 원통(길이 12 cm x 수평 직경 9.5 cm)이다. 개구(34)는 금 스퍼터 표적(32)의 표면(36) 바로 아래 7 cm에 위치하여 스퍼터링된 금 원자가 교반기 용적(38) 내로 들어갈 수 있게 한다. 교반기(16)는 그 축과 정렬된 샤프트(40)를 구비한다. 샤프트(40)는 직사각형 횡단면(1 cm x 1 cm)을 가지며, 여기에는 교반 기구를 형성하는 4개의 직사각형 블레이드(42) 또는 지지 입자가 텀블링(tumbling)되게 하는 패들 휠(paddle wheel)이 고정된다. 각각의 블레이드(42)는 블레이드(42)와 교반기 실린더(16)에 의해 형성된 4개의 4분원호(quadrant) 각각에 포함된 입자 분량(volume)들 사이의 연통을 촉진하기 위한 2개의 구멍(44)(직경 2 cm)을 포함한다. 블레이드(42)의 치수는 교반기 벽(48)에 대하여 2.7 mm 또는 1.7 mm의 측면 및 단부 간격 거리를 제공하도록 선택된다. 이 장치의 바람직한 사용 모드를 실시예에서 후술한다.
- <210> 이 장치는 달리 명시되지 않으면, 하기 절차에 따라 촉매 물질을 제조하기 위해 하기와 같이 사용된다. 300 cc의 기재 입자를 먼저 하룻밤 동안 공기 중에서 약 150℃로 가열하여 잔류 물을 제거한다. 그리고 나서, 이들을 고온 상태에서 입자 교반기 장치(10) 내에 두고 나서, 챔버(14)를 진공으로 만든다. 일단 챔버 압력이 1.3E-6 kPa(10⁻⁵ torr) 범위 (기저 압력)가 되면, 아르곤 스퍼터링 가스를 약 0.0013 kPa (10 millitorr)의 압력에서 챔

버(14)로 진입시킨다. 그리고 나서, 미리 설정된 전력을 캐소드에 인가함으로써 금 증착 공정을 시작한다. 입자 교반기 샤프트(40)는 금 증착 공정 동안에 약 4 rpm으로 회전된다. 미리 설정된 시간 후 전력을 차단한다. 챔버(14)를 공기로 다시 채우고, 금 코팅된 입자를 장치(10)로부터 제거한다. 증착된 금의 양을 결정하기 위하여 금 스퍼터 표적(32)을 코팅 전과 후에 칭량한다. 일반적으로, 표적의 약 20 %의 중량 손실은 샘플에 금이 증착되었음을 나타낸다.

<211> 증착 공정 동안, 블레이드(42)와 챔버 벽 사이의 간극을 2.7 mm의 미리 설정된 값으로 설정하였다. 스퍼터 조건 1에 대해, 스퍼터 전력은 0.12 kW이고 증착 시간은 1 시간이다. 스퍼터 조건 2에 대해, 스퍼터 전력은 0.24 kW이고 증착 시간은 1 시간이다.

<212> 시험 절차 1: CO 산화 활성화에 대한 시험

<213> 존 티.브래디(John T. Brady) 등의 명의로 2005년 12월 30일자로 출원되고 발명의 명칭이 "촉매 활성화 금을 이용한 불균일 복합 탄소질 촉매 시스템 및 방법(HETEROGENEOUS, COMPOSITE, CARBONACEOUS CATALYST SYSTEM AND METHODS THAT USE CATALYTICALLY ACTIVE GOLD)"이며 대리인 관리 번호가 60028US003인, 양수인의 공히 계류 중인 출원의 도 4b는 활성을 위한 소량의 새로운 촉매 제형을 신속하게 스크린하기 위해 이용되는 시험 시스템(250)을 도시한다. 이러한 공히 계류 중인 출원의 내용은 모든 목적에 있어서 본 명세서에 참고로 포함된다. 하기 절차에서 사용되는 도면 부호는 공히 계류 중인 출원의 도 4b에 사용된 동일한 도면 부호이다. 3600 ppm CO/공기 혼합물은 전형적으로 64 l/min 및 90% RH 초과로 라인(285)을 통해 박스(280)내로 유동한다. 9.6 l/min의 이 유동은 촉매 샘플(290)을 포함한 튜브(289)를 통해 끌어 당겨지면서, 과량은 박스(280)의 측면상의 배출구(도시되지 않음)를 통해 박스(280) 외부로 배출된다.

<214> 5 ml 촉매 샘플은 활성탄의 겉보기 밀도를 위한 ASTM D2854-96 표준 방법에 개시된 방법을 이용하여 10 ml 눈금 실린더 내로 로딩하여 제조한다. 동일한 방법을 이용하여, 촉매 샘플(290)을 튜브(289)(면 플러그(cotton plug)(도시되지 않음)로 일단부가 밀봉된 길이 약 8.9 cm(3.5 인치)인 1.6 cm(5/8 인치) ID (1.9 cm(3/4 인치) OD) 구리 튜브) 내로 로딩한다.

<215> 촉매 샘플(290)을 포함한 튜브(289)를 폴리카르보네이트 박스(287)의 바닥에서 29/42 내부 피팅(fitting)을 통해 위로 도입하여 개방 단부가 박스 내로 연장하도록 한다. 튜브의 타단부에는 시험 시스템(250)에 대한 용이한 연결 및 분리를 위하여 1.9 cm(3/4 인치) 스웨이저록(Swagelok)(등록상표) 너트 및 페룰(ferrule)(도시되지 않음)이 구비되어 있다. 너트는 로터미터(rotameter, 293) 및 니들 밸브(294)를 통해 진공원(도시되지 않음)에 분로(branch, 296)를 통해 연결된 1.3 cm(1/2 인치) OD 튜브(295)에 암형(female) 피팅(도시되지 않음)과 결합한다. 튜브(295)는 또한 가스 색층 분석 장비 및 CO 검출 시스템(284)으로서 이용되는 CO 검출기의 샘플링 밸브로 샘플을 이끄는 분로(297)를 통해 다이어프램 펌프(도시되지 않음)의 입구에 연결된다. 가스 색층 분석 장비로의 작은 유동(약 50 ml/min)은 촉매층을 통한 전체 유동에 비할 때 무시할만하다. 로터미터(293)는 촉매를 포함하는 구리 튜브로의 입구에 길리브레이터(Gilibrator) 비누 거품 유량계(도시되지 않음)를 씌움으로써 보정된다.

<216> 시험을 시작하기 위하여, 90% RH 초과로 3600 ppm CO/공기 혼합물의 64 l/min 정상 유동을 폴리카르보네이트 박스(280)내로 도입한다. 그리고 나서, 니들 밸브(294)를 조정하여 촉매 샘플(290)을 통해 9.6 l/min의 유동을 제공한다. 촉매 샘플(290)을 빠져 나가는 공기 중의 CO 농도를 CO 검출 시스템(284)에 의해 분석한다. 결과를 컴퓨터(286)를 통해 처리한다. CO 검출기 시스템(284)은 10-포트 가스 샘플링 밸브를 구비한 SRI 8610C 가스 색층 분석기(미국 캘리포니아주 토렌스 소재의 에스알아이 인스트루먼트즈(SRI Instruments))를 포함한다. 다이어프램 펌프(케이엔에프 노이베르거(KNF Neuberger) UNMP830 KNI, 미국 뉴저지주 트랜톤)는 GC의 가스 샘플링 밸브를 통해 시험 출구로부터 대략 50 ml/min의 샘플을 연속적으로 뽑아낸다. 주기적으로 밸브는 샘플을 0.91 m(3 ft) 13X 분자체 컬럼(molecular sieve column) 상으로 주입한다. CO를 공기로부터 분리하여 그 농도를 메타나이저(methanizer)/FID 검출기(검출가능한 최소 CO 농도는 1 ppm 미만임)에 의해 측정한다. GC는 100 내지 5000 ppm CO 범위의 질소 혼합물 또는 공기 중의 인증된 표준 CO(미국 텍사스주 파사데나의 퀄리티 스탠다즈(Quality Standards))를 이용하여 보정한다. 각 CO 분석은 약 3 분 걸린다. 분석 완료 후, 다른 샘플을 컬럼 상으로 주입하고 분석을 반복한다.

<217> 시험 절차 2: PROX 촉매 평가에 대한 시험

<218> 이 시험의 목적은 PROX에서 활성과 선택성을 위한 새로운 촉매를 신속하게 평가하기 위한 것이다. 화학양론적 과량의 산소(60 ml/min의 가습된 공기; λ=4)를 수소 중 300 ml/min 2% CO의 가습된 가스 혼합물과 혼합하고

실온에서 촉매층을 통과시켰다. 상대적으로 높은 λ 값인 4를 선택하여, 매우 선택성인 PROX 촉매와 덜 선택성인 촉매 사이에서의 구별을 보다 명확히 하였다.

- <219> PROX 반응을 실시함에 있어서, 촉매층의 온도는 산화 반응동안 방출되는 에너지의 양에 비례하여 증가한다. 산화 반응이 촉매층을 통해 유동하는 CO에만 관련된다면, 온도 상승은 CO의 완전한 산화를 위한 반응의 열에 대해 예상되는 온도 상승과 동일하다. PROX 시험 과정에서, 촉매가 CO뿐만 아니라 수소를 산화하기 시작하면, 온도는 산화되는 수소의 양에 비례하여 증가할 것이다. 따라서, PROX 시험에서 산화되지 않은 일산화탄소의 양과 촉매층의 온도 둘 모두를 측정함으로써, PROX 촉매로서의 물질의 능력이 결정된다. 가장 낮은 반응 튜브 온도를 가지면서 최대량의 CO를 촉매적으로 산화하는 촉매가 이들 조건하에서 사용하기 위한 우수한 PROX 촉매이다.
- <220> CO가 촉매에 의해 CO₂로 산화될 때 층은 신속하게 가열된다. 시험 설비의 외부 온도는 촉매층의 상부에 해당하는 지점에서 측정한다. 촉매층의 출구에서의 CO의 농도를 또한 측정한다. 시험 시작 후 약 35분에, 150 ml/min의 가습된 CO₂를 공급물에 첨가하여 CO 변환 및 선택성에 대한 효과를 평가한다.
- <221> 양호한 PROX 촉매는 CO₂를 공급물에 첨가하기 전 및 후에 100%에 가까운 CO 변환을 나타낼 것이다. 전술된 바와 같이, 약 10 ppm 초과 CO 농도는 PEFC의 애노드 촉매를 피독시킬 수 있다.
- <222> 촉매층에 의해 얻어진 온도는 촉매의 선택성의 척도이다. 이 시험을 4의 λ 값에서 헬륨 중 당량의 순수 CO(6 ml/min) 및 360 ml/min의 전체 유동을 이용하여 실시하였을 때, 열전쌍 관독기에 의해 측정된 정상-상태 온도는 약 40°C였다. 이 온도는 CO 단독(수소 없음)의 완전한 산화에 해당한다. 약 40°C 초과 온도는 촉매가 또한 H₂를 산화시키고 있음, 즉 선택성이 낮음을 나타낸다.
- <223> 도 3은 PROX 활성과 선택성에 대하여 촉매 샘플을 시험하기 위하여 사용되는 시험 시스템을 도시한다. 이 시험 절차에 이용되는 가스 혼합물은 스웨이저록(등록상표) 0.32 cm (1/8 인치) 스테인레스 유니온 크로스 피팅(union cross fitting)(미국 오하이오주 솔론 소재의 스웨이저록 컴퍼니(Swagelok Company), 부품 번호 SS-200-4)(310)에서 세 가지의 상이한 가스 유동을 조합함으로써 만들어진다. 각 가스 유동은 피팅에 별개로 연결되고 분리될 수 있다. 미사용 포트를 밀폐하기 위해 플러그를 이용한다. 시험 혼합물을 생성하기 위해 이용된 세 가지 가스는 하기와 같다:
- <224> (1) 압력 조절기와 미세 니들 밸브(313)(화이트(Whitey) SS-21RS2)를 구비한 탱크(312)에 저장된 수소 중 2% (v/v) CO의 고압 혼합물(미국 텍사스주 파사데나 소재의 켈리티 스탠다즈). (2) 빌딩 압축 공기(311) - 공기는 3M W-2806 압축 공기 필터 조절기 패널(314)에 의해 여과되고 조절되며 질량 유동 제어기(316)(시에라 인스트루먼트(Sierra Instruments) 모델 810C-DR-13, 미국 캘리포니아주 몬테레이)에 의해 시험 시스템 내로 계량된다. (3) 압력 조절기 및 미세 니들 밸브(319)(화이트 SS-21RS2, 미국 오하이오주 솔론 소재의 스웨이저록 컴퍼니)를 구비한, 산업용 등급 CO₂ 탱크(318). CO₂ 유동은 유니온 크로스 피팅(310)으로 들어가기 전에 로터미터(320)(미국 펜실베이니아주 모리스빌 소재의 에어 리퀴드(Air Liquide)의 알파가스(Alphagaz) 3502 유동 튜브)를 통과한다.
- <225> 상기 가스들은 유니온 크로스 피팅(310)에서 혼합되며 로터미터(322)(알보르그 인스트루먼트(Aalborg Instruments) 112-02 유동 튜브, 미국 뉴욕주 오렌지버그)를 통과한다. 로터미터는 시험 절차에서 사용되는 가스 혼합물의 총 유동을 측정한다.
- <226> 그리고 나서, 가스 혼합물을, 도시된 바와 같이 튜브-인-셸(tube-in-shell) 나피온(Nafion)(등록상표) 가습기(324)(페르마 퓨어(Perma Pure) MH-050-12P-2, 미국 뉴저지주 톰스 리버)의 내부 튜브를 통과시켜 실온에서 90% RH 초과로 가습시킨다(약 2.7% 수증기). 액체 물은 라인(326)을 통해 가습기 내로 도입되고 라인(328)을 통해 빠져 나간다.
- <227> 그리고 나서, 가습된 가스 혼합물은 시험될 촉매 샘플(331)을 포함한, 약 7.6 cm(3 인치) 길이의 1.3 cm(0.5 인치) OD/1.1 cm(0.42 인치) ID 스테인레스 튜브(330) 내로 통과한다. 튜브는 시험 시스템에 대한 용이한 부착/용이한 제거를 위해 스웨이저록(등록상표) 축소 유니온 압축 피팅(1.3 cm(1/2 인치) 내지 0.6 cm(¼ 인치); 도시되지 않음)을 구비한다. 촉매는 하부 축소 유니온 피팅 상에 지지된 유리층 층 상에서 튜브 내에 보유된다. K형 열전쌍(332)을 촉매층의 상부에 해당하는 위치에서 3M 타입 5413 폴리이미드 필름 테이프(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니)를 이용하여 튜브의 외부에 부착시킨다. 열전쌍은 테이프 층에 의해 튜브의 금속 표면과 직접 접촉하지 않게 된다. 열전쌍 관독기(334)(모델 HH509R, 미국 코네티컷주 스탬포드 소재의 오

메가 엔지니어링(Omega Engineering))를 이용하여 열전쌍 접합부의 온도를 관측한다.

- <228> 촉매층을 빠져 나온 후, 가스 유동의 대부분은 배출구(333)를 통해 흡 후드(fume hood) 내로 배출되지만, 약 50 ml/min은 튜브-인-셸 나피온(등록상표) 건조기(336)(페르마 퓨어 MD-050-12P, 미국 뉴저지주 톰스 리버)를 통과함으로써 건조되고 CO 농도 측정을 위해 GC로 보내진다. 건조기는 저 선택성 PROX 촉매에 의한 H₂ 산화로부터 생겨난 다량의 물을 제거한다. 그렇지 않으면, 이 물은 전달 라인에서 응축하여 GC의 가스 샘플링 밸브로 들어갈 수 있을 것이다. 건조 질소 스트림은 건조기 셸을 통해 유동하여 이 물을 멀리 운반한다(N₂ 입구(335); N₂ 출구(334)). UNMP830 KNI 다이아프램 펌프(338)(미국 뉴저지주 트랜톤 소재의 케이엔에프 노이베르거)를 이용하여 건조된 가스 스트림(339)을 GC 가스 샘플링 밸브(도시되지 않음)로 전달한다. 유동은 스테인레스강 계량 밸브(337)(부품 번호 SS-SS2, 미국 오하이오주 솔론 소재의 스웨이저록 컴퍼니)에 의해 조절된다. 스트림(339)은 가스 샘플링 밸브를 통과하여 스트림(341)으로서 GC를 빠져 나간다.
- <229> 가스 스트림의 CO 함량은 10-포트 가스 샘플링 밸브 및 메타나이저/수소 불꽃 이온화 및 헬륨 이온화(HID) 검출기를 구비한 SRI 8610C 가스 색층 분석기(340)(미국 캘리포니아주 토렌스 소재의 SRI 인스트루먼트)를 이용하여 가스 색층 분석에 의해 측정한다. 주기적으로 가스 샘플링 밸브는 스트림(339)으로부터의 0.5 ml 샘플을 125℃에서 1.5 m x 0.04 m(5 ft x 1/8 인치) 실리카 겔 컬럼 상으로 주입한다. 이 컬럼은 GC의 주 오븐 구역에 위치한다. CO₂와 수증기는 실리카 겔 컬럼 상에 유지되는 반면에, 다른 성분들(CO, O₂, N₂, 및 H₂)은 GC의 밸브 오븐 구역에 위치한 125℃의 0.91 m x 0.04 m(3 ft x 1/8 인치) 분자체 5A 컬럼으로 통과한다. 이 컬럼은 이들 성분을 분리하며 가스 스트림은 메타나이저/FID로 통과한다. 수소는 메타나이저로 들어가기 전에 가스 스트림에 첨가된다.
- <230> 메타나이저 내의 380℃ 니켈 촉매는 CO를 FID에 의해 검출되는 CH₄로 변환시킨다. 약 0.2-0.5 ppm까지 낮은 CO 수준을 측정할 수 있다. CO가 용출된 후, 가스 샘플링 밸브는 (작동 후 4분에) 전환되어 검출기에 대한 두 컬럼의 배향을 역전시킨다(컬럼을 통한 유동 방향은 변하지 않은 채로 유지됨). 실리카 겔 컬럼으로부터의 유출물은 이제 검출기 내로 직접 통과한다. 실리카 겔 컬럼의 온도는 CO₂와 수증기가 용출할 때까지 215℃로 상승된다. CO₂는 또한 메타나이저에 의해 메탄으로 변환되어 FID에 의해 검출된다. 이 실험들에서 CO₂ 수준이 너무 높아서 모든 CO₂ 피크가 용출되기 전에 검출기 전자장치가 포화된다. 한 번의 측정은 9.25분을 필요로 한다. 가스 샘플링 밸브는 다시 전환되고 이어서 다음 샘플에 대해 공정이 반복된다. 다음 작동을 위한 준비에서 주 오븐 온도를 125℃로 다시 낮추기 위해 추가의 2분이 필요하다.
- <231> 전술된 두 개의 컬럼 배열은 CO₂가 분자체 컬럼으로 결코 진입하지 않도록 한다. 이는 이 시험에서 매우 높은 CO₂ 농도에 의해 컬럼이 빨리 포화되는 것을 방지하기 위해 필요하다. 컬럼에서 메타나이저 내로의 CO₂의 후속적인 누출은 낮은 수준의 CO 측정을 불가능하게 할 것이다.
- <232> 메타나이저/불꽃 이온화 검출기는 CO와 CO₂에 선택적이며, 극히 민감하며(검출 한계 1 ppm 미만), 안정하며, 대략 1 ppm으로부터 7000 ppm 초과인 CO (증폭기 포화)까지 선형 반응을 나타내므로 이 PROX 시험에서 이용되었다. GC는 50 내지 6500 ppm 범위의 질소 혼합물 또는 공기 중의 CO(미국 텍사스주 파사데나 소재의 웰리티 스탠다즈)를 이용하여 보정한다.
- <233> 공기를 위한 질량 유동 제어기(316), CO₂ 로터미터(320), 및 CO/H₂ 혼합물을 위한 로터미터(322)는 촉매층의 위치에 놓인 길리브레이터(등록상표) 거품 유량계(미국 플로리다주 클리어워터 소재의 센시다인(Sensidyne))(도시되지 않음)를 이용하여 각 가스에 대해 실험실 주위 ml/min에서 보정하였다. 이때, 가스는 약 2.7% (v/v) 수증기를 함유한다.
- <234> 촉매 샘플을 시험에 앞서 ASTM E11 U.S. 표준 체를 이용하여 25 메쉬보다 미세한 입자를 제거하기 위하여 체질하였다. 5 ml 촉매 샘플을 활성탄의 겉보기 밀도를 위한 ASTM D2854-96 표준 방법에 개시된 방법을 이용하여 10 ml 눈금 실린더에서 측정해 낸다. 그리고 나서, 5 ml 샘플을 동일한 방법을 이용하여 1/2 인치 OD 촉매 홀더(330) 내로 로딩한다. 촉매 질량은 전형적으로 약 2 그램이다.
- <235> 촉매 홀더(330)는 시험 시스템에 장착되며 CO₂는 약 1 분동안 시험 장치를 통과한다. 이는 CO/H₂ 유동이 시작될 때 촉매층에서 가능하게는 폭발성인 혼합물의 형성을 방지한다. 수증기/CO₂ 혼합물이 건식 활성탄 촉매 지지체에 흡착됨에 따라, 열전쌍 판독기(334)가 나타내는 온도는 이 절차 동안에 몇 도 상승한다.

<236> 300 ml/min의 가습된 H₂ 중 2% CO는 이제 촉매층을 통과한다. CO₂ 유동을 유니온 크로스 피팅(310)으로부터 단절시키며 포트를 막는다. 60 ml/min의 가습된 공기를 이제 첨가한다. 습한 공기의 산소 함량은 20.4%로 추정된다. 촉매에의 공급물은 360 ml/min의 유량으로 1.63% CO, 79.8% H₂, 3.32% O₂, 12.9% N₂, 및 2.7% H₂O이다. O₂ 대 CO의 비는 4의 λ 값에 해당하는 2이다.

<237> 약 1분 후, GC(340)를 시동시키고 첫번째 가스 샘플을 분석을 위해 주입한다. 열전쌍 판독기(334)에 의해 표시되는 온도는 GC(340)에 의해 측정된 CO 농도처럼 기록된다. 이는 새로운 샘플이 분석을 위해 주입될 때 매 11.25분마다 반복된다.

<238> 약 35분 후, 150 ml/min의 가습된 CO₂를 공급물에 첨가한다. 그리고 나서, 대략 추가 30분동안 시험을 계속한다. 이는 촉매의 활성 및 선택성에 대한 CO₂의 효과를 관찰하기 위하여 이루어진다. CO₂의 첨가 후, 공급물은 510 ml/min의 유량으로 1.15% CO, 56.3% H₂, 2.35% O₂, 9.1% N₂, 28.7% CO₂, 및 2.7% H₂O이다. λ는 4로 유지된다.

<239> 시험 절차 3: H₂ 산화 활성에 대한 시험

<240> 이 시험의 목적은 CO가 존재하지 않을 때 수소 산화에서의 활성에 대해 촉매를 평가하기 위한 것이다. 금 촉매의 H₂ 산화 활성에 대한 티타니아 표면의 화학적 변형의 효과가 관심 대상이다. CO의 존재는 수소에 대한 촉매의 활성을 변형시킬 수 있음을 주목해야 한다.

<241> 이 시험 절차는 몇몇 변경을 가지고서 도 3에 도시된 동일한 기본 시험시스템을 이용한다. 수소 중 2% CO의 원통이 초고순도 수소의 원통으로 대체되며, 도 3에 도시된 로터미터(322) 대신 인-라인 길리브레이터(등록상표) 비누 거품 유량계를 이용하여 H₂ 유동을 측정한다. GC 검출기를 메타나이즈/FID로부터 HID로 전환시키며 분자체 5A 컬럼의 온도를 65°C로 낮춘다.

<242> HID는 보편적인 검출기여서, CO와 CO₂뿐만 아니라 H₂, O₂, N₂, 및 H₂O를 검출할 수 있다. 산소에 비해 크게 과량인 수소를 이 시험에서 이용하여서, 촉매 전과 후의 H₂ 농도의 차이는 작다. 촉매의 H₂ 산화 활성의 척도로서 O₂ 농도의 변화를 측정하고 O₂의 % 변환율(X_{O2})을 사용하는 것이 보다 실용적이다.

<243>
$$X_{O_2} = \frac{[O_2]_{in} - [O_2]_{out}}{[O_2]_{in}} \times 100$$

<244> 0.2 내지 1.4 부피% 범위의 산소 농도를 제공하기 위하여 공기 및 수소의 계량된 유동을 시험 시스템에서 혼합 시킴으로써 HID를 산소에 대해 보정한다. 습한 공기의 산소 함량은 20.4%로 추정된다.

<245> 420 ml/min의 가습된 수소를 30 ml/min의 가습된 공기와 혼합하고 실온에서 촉매층을 통과시킨다. 공급물의 조성은 450 ml/min의 91% H₂, 1.3% O₂, 5.2% N₂, 및 2.7% H₂O이다. 시험 절차 2에서처럼 H₂ 유동을 시작하기 전에 CO₂를 시스템에 통과시킨다.

<246> 약 1분 후, GC(340)를 시동시키고 첫번째 가스 샘플을 분석을 위해 주입한다. GC(340)에 의해 측정된 O₂ 농도를 기록한다. 이는 새로운 샘플이 분석을 위해 주입될 때 매 4.25분마다 반복된다.

<247> 과산화수소 색 시험 1

<248> 이 시험은 본 발명의 방법을 이용하여 변형 후에 주어진 유형의 나노미립자형 티타니아 상의 과산화물-결합 부위의 제거 또는 저해의 정도를 개산하기 위한 것이다.

<249> 비변형된 전구체 나노미립자 물질의 2.0 g 샘플 및 변형된 나노미립자 물질의 2.0 g 샘플을 별도의 30 ml (내부 부피)의 청결한 유리 바이알에 넣고, 5.0 g의 탈이온수를 각각에 첨가한다. 신선한 30% 과산화수소 (몰린크로트(Mallinckrodt), 미국 켄터키주 패리스 소재)의 1.0 ml 샘플을 파스퇴르(Pasteur) 피펫을 사용하여 각각의 바이알에 첨가한다. 이 바이알에 느슨하게 뚜껑을 덮고, 맥시믹스(MaxiMix) II 혼합기 (반스테드/서모라인 인크.(Barnstead/Thermolyne Inc.), 미국 아이오와주 더뷰크 소재)를 이용하여 혼합한다. 입자를 침강시킨 후, 과산화물의 첨가에 의해 생성되는 황색-오렌지색의 강도에서의 차이를 2가지의 처리된 물질을 시각적으로 나란히 비교함으로써 개산한다. 등급은 다음과 같다: 입자 침강물의 황색/황색-오렌지색이 동일하거나 동일함에 가

까운 것으로 보이면, 색 시험은 "음성"으로서 등급화된다.

<250> 비변형된 입자의 침강물의 황색/황색-오렌지색의 강도가 변형된 입자의 것보다 강도 면에서 다소 더 강한 것으로 보이면, 색 시험은 "양성"으로서 등급화된다. 비변형된 입자의 침강물의 황색/황색-오렌지색의 강도가 변형된 입자의 것보다 강도 면에서 훨씬 더 강한 것으로 보이면, 색 시험은 "강한 양성"으로서 등급화된다.

<251> 이 시험은 비착색 샘플에 있어서 최상으로 작용하지만, 이는 샘플의 색이 과도하게 강렬하지 않을 경우 착색된 샘플에서 이익을 얻기 위하여 사용될 수 있다. 이 경우, 변형된 입자의 추가의 샘플은 6 g의 물에 2.0 g의 변형된 샘플을 분산시킴으로써 제조하며, 이 샘플의 침강 후 과산화수소와 반응하는 변형된 샘플과 또한 비교한다. 이러한 방식으로 비교함으로써, 이것은 비변형된 참조물질에 대하여 관찰되는 증가와 비교하여 황색 성분의 색의 강도의 증가 크기를 시각적으로 결정할 수 있다. 샘플의 색이 과산화물 반응의 결과로서의 황색-오렌지색 성분의 색의 변화를 감출 정도로 길다면, 이때 색 시험 2가 이용되어야 한다.

<252> 본 발명에서 유용한 철 및 망간과 같은 특정한 금속도 과산화수소의 분해를 촉매할 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 나노미립자형 촉매 지지체에 의해 유도되는 과산화물의 분해는 물질의 조사를 방해할만큼 충분히 강력하지 못하다. 그럼에도 불구하고, 모든 조사에서 과산화물의 사용에서 주의력을 발휘해야 한다. 세륨 함유 도메인은 또한 과산화물과 반응하여 오렌지색 복합체를 형성할 수 있다. 강하게 착색되지 않는 세륨 함유 나노입자 샘플은 색 시험 1을 이용하여 조사할 수 있지만, 과산화수소와, 세륨으로 처리된 티타니아 입자와의 상호작용의 정확한 개산에는 색 시험 2가 필요하다.

<253> 과산화수소 색 시험 2

<254> 이 시험은 조사될 티타니아 물질의 샘플을 과산화수소로 처리된 동일 물질의 샘플과 분광 분석 비교하는 것을 포함한다. 하기에 예시한 바와 같이 계산한 과산화수소-표면 복합체의 형성으로 인한 흡광도의 극치(height of the absorbance)가 표면 과산화물 활성 값으로서 정의된다.

<255> 이들 샘플의 제조를 위하여, 2개의 별도의 30 ml (내부 부피)의 청결한 유리 바이알에 조사할 물질의 2.0 g 샘플을 충전시킨다. 대조 물질이 될 샘플을 포함하는 바이알에 6.0 g의 탈이온수를 첨가한다. 과산화물-처리 샘플이 될 샘플에 5.0 g의 탈이온수를 1.0 ml의 30% 과산화수소 (몰린크로트, 미국 켄터키주 패리스 소재)와 함께 첨가한다. 이 바이알에 느슨하게 뚜껑을 덮고, 맥시믹스 II 혼합기 (반스테드/서모라인 인크., 미국 아이오와주 더뷰크 소재)를 이용하여 혼합한다. 샘플을 여과로 분리하고, 5 ml의 탈이온수로 세척하고, 실온에서 하룻밤 공기 건조시키고, 이어서 80℃에서 5분 동안 건조시킨다. 건조 후, 샘플을 하기에 설명한 확산 반사 UV-VIS 분광법을 이용하여 조사한다:

<256> 총 시감 반사율(Total Luminous Reflectance, TLR)은, 150 mm 적분구 부속품(integrating sphere accessory) (퍼킨 엘머 인크.(Perkin Elmer Inc.))을 구비한 퍼킨 엘머(Perkin Elmer) 람다(Lambda) 950 (#BV900ND0, 퍼킨 엘머 인코포레이티드, 미국 매사추세츠주 웰즐리 소재)을 이용하여 석영 분말 셀 내로 패키징된 샘플에 대하여 8도의 입사각에서 측정한다. 이 적분구 부속품은 문헌["ASTM Standards on Color and Appearance Measurement", Third Edition, ASTM, 1991]에 공개된 바와 같이 ASTM 방법 E903, D1003, E308 등에 따른다. 이 장비는 이들 측정을 위해 온(on) 상태로 된 일반적인 빔 탈편광기(beam depolarizer)를 구비하고 있다. 데이터 수집에 있어서의 조건은 다음과 같다:

스캔 속도:	350 nm/분
UV-Vis 적분:	.24 s / pt
NIR 적분:	.24 s / pt
데이터 간격:	1 nm
슬릿 폭:	5 nm
모드:	반사율 (%)

<257>

<258> 830 nm로부터 250 nm까지의 데이터를 기록한다.

<259> 분석용 물질의 제조를 위하여, 샘플을 반무한(semi-infinite) 깊이 - 육안으로 판단 - 까지 석영 셀 내로 로딩한다. 평균 두께는 대략 2.5 mm이다. 샘플을 블랙 델린(Delrin)TM 플러그 (이.아이. 듀폰 드 네므와 앤드 컴퍼니(E.I. DuPont de Nemours and Co.)), 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)로 적소에 유지한다. 과산화물 처리된 샘플 및 대조 샘플에 있어서 샘플 제조는 동일하며, 샘플들을 셀 내로 동일하게 패키징한다.

<260> 데이터는 대조용 나노미립자형 물질과, 과산화수소와 반응시킨 나노미립자형 물질 둘 모두에 대하여 디지털 방

식으로 수집한다. 표면 과산화물 활성의 측정을 위하여, 대조 샘플인 A (과산화물과의 반응 이전의 나노미립자 물질)의 반사율을 매칭되는 과산화물-처리된 샘플인 B (과산화물과 반응하였다는 것을 제외하고는 대조 샘플과 동일한 물질)의 반사율로 나누고, 음의 상용 로그를 취함으로써 상기 비를 흡광도-유형의 값으로 환산하였다.

<261> 따라서, 각각의 쌍의 측매 나노입자 샘플 (대조 샘플 및 과산화물-처리된 샘플)에 있어서, 과산화수소-처리된 샘플 B의 i번째 데이터점에 대한 흡광도 계산은 다음과 같다:

<262> 파장 i에 있어서의 흡광도 = $-\log (B_i / A_i)$

<263> 이는, 흡광도 = $-\log (I_s / I_0)$ 의 일반적인 계산에 상응하며, 여기서, I_s 는 샘플 투과된 강도이고, I_0 는 원래의 입사광 강도이다. 생성된 곡선은 모든 파장 i에 있어서 흡광도-유형의 스펙트럼을 제공한다.

<264> 이들 결과로부터, 표면 과산화물 활성은, 상기에 설명되는 바와 같이 생성된 390 - 410 nm 영역에서의 흡광도-유형 곡선의 최대의 극치로서 정의된다. 시판 티타니아에 있어서의 평가 기준(reference point)으로서, 홈비캇 UV100 (사흐틀레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)은 0.1883의 표면 과산화물 활성을 나타내며, 나노엑티브 티타니아(Nanoactive Titania) (나노스케일 머티리얼즈 인크.(Nanoscale Materials Inc.), 미국 캔자스주 맨해튼 소재)는 0.3905의 표면 과산화물 활성을 나타낸다. 본 명세서에 설명된 변형 방법은 나노입자형 티타니아의 표면 과산화물 활성을 저하시킨다. 변형된 티타니아 나노입자의 표면 과산화물 활성은 0.17 미만, 더 바람직하게는 0.12 미만, 그리고 가장 바람직하게는 0.09 미만인 것이 바람직하다.

<265> 비교예 1: 미처리된 나노미립자형 티타니아

<266> 45.7 cm (18") RCD 로토콘 회전식 혼합기-건조기 (폴 오. 아베 컴퍼니(Paul O. Abbe Co.), 미국 뉴저지주 뉴어크 소재)에 5.00 kg의 12 X 20 쿠라레이(Kuraray) GG 탄소 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드(Kuraray Chemical Company, Ltd.), 일본 오사카 소재) 및 681. g의 홈비캇 UV100 나노입자형 티타니아 (사흐틀레벤 쉬미, 독일 소재)를 충전시켰다. 상기 조합을 12 rpm(revolutions per minute)에서 30초 동안 로토콘 혼합기-건조기에서 혼합시켰다. 110° 팬을 갖춘 0.2 mm (8 mil) 노즐을 통하여 연동 펌프에 의해 10분의 기간에 걸쳐 탄소와 홈비캇의 혼합물 상에 5.0 kg의 증류수를 분무하면서 혼합을 계속하였다. 진공 (-425 kPa) 및 열 (140℃의 스텔코(Sterlco) 모델 F6016-MX 히터 (스털링 인크.(Sterling Inc.), 미국 위스콘신주 뉴베를린 소재)의 설정점)을 로토콘에 가하여 혼합물을 건조시켰다. 혼합물의 교반은 로토콘을 이용한 건조 동안 0.5 rpm으로 감소시켰다. 건조를 7.5시간 후에 완료하였다.

<267> 생성된 홈비캇 UV100 -코팅된 12 X 20 쿠라레이 GG 탄소의 300 ml 부분을 지지체 물질로서 사용하고, 스퍼터 조건 1에 따라 금으로 처리하였다. 샘플 중량은 151 g이었고, 기저 압력은 1.0E-6 kPa (0.0000076 Torr)이고, 목표 중량 손실량은 3.59 g이었다.

<268> 금 처리 후, 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 측매로서 시험하였다. 4.25분 내지 30.5분에 측정된 유출 스트림에서의 평균 CO 변환율 (%) 및 평균 CO 농도 (ppm)를 표 1에 나타낸다.

표 1

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
비교예 1	97.5	91

<269>

<270> 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 유출 스트림에서의 평균 CO 농도 (ppm) 및 평균 층온도(℃)인 CO_{avg} 및 T_{avg} 를, 각각의 측정에 있어서의 CO 농도 또는 층 온도를 합하고 CO₂ 첨가 전 및 후의 시간 기간 동안의 측정 횟수로 나눔으로써 계산하였다. CO_{max} 및 T_{max} 는 CO₂ 첨가 전 및 후에 기록한 최대 CO 농도 및 층 온도이다. CO의 최소 검출가능 농도는 0.5 ppm의 CO였다. 시험 결과가 표 2에 포함되어 있다.

표 2

	CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
비교예 1	<0.5	66.8	<0.5	82.1	<0.5	74.6	<0.5	77.3

<271>

<272> 실시예 1-5와 비교예 2 및 3 염기 용해성 금속-옥소-음이온의 산 가수분해에 의한 티타니아 상의 금속-옥소 도메인

표 3

	용액 A 내용물	용액 B 내용물	발화 분위기
실시예 1	5.0 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30.2 ml 의 1 M 아세트산	공기
실시예 2	5.0 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30.2 ml 의 1 M 아세트산	50 % N_2 /50% H_2
실시예 3	5.0 g $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30.2 ml 의 1 M 아세트산	공기
실시예 4	5.0 g $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30.2 ml 의 1 M 아세트산	50 % N_2 /50% H_2
실시예 5	3.0 g의 규산나트륨 용액	33.5 ml 의 1 M 아세트산	50 % N_2 /50% H_2
비교예 2	3.0 g의 규산나트륨 용액	33.5 ml 의 1 M 아세트산	공기
비교예 3	3.7 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.5 ml 의 1 M 아세트산	50 % N_2 /50% H_2

($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 몰린크로트, 인크.; $\text{K}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company); 규산나트륨 용액: 40 중량%의 $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_{2.75}$, 미국 펜실베이니아주 벨리 포지 소재의 피큐 코포레이션(PQ Corporation))

금속염 용액을 필요량의 금속염 (용액 A 내용물, 표 3)을 100 ml의 탈이온수에 용해시켜 "용액 A"를 형성함으로써 제조하였다. 아세트산 용액은 28.5 ml의 진한 아세트산을 0.5리터의 최종 부피가 되도록 물과 혼합함으로써 제조하였다. 필요량의 이 아세트산 용액 (용액 B 내용물, 표 3)을 70 ml의 탈이온수로 추가로 희석시켜 "용액 B"를 형성하였다. 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이 에이 워크스, 인크.(IKA Works, Inc.), 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재)를 이용하여 300 g의 탈이온수 중에 30.0 g의 흠비캣 UV100 티타니아 (사흐틀레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 혼합함으로써 제조하였다. 흠비캣 티타니아를 빠르게 혼합하면서, 용액 A 및 용액 B를 동일한 속도로 나노입자형 티타니아 분산물에 적가하였다. 약 30분의 기간에 걸쳐 첨가를 완료하였다. 첨가 후, 상기 분산물을 침강시키고, 여과하여 필터 케이크를 생성하고, 상기 필터 케이크를 탈이온수로 반복적으로 세척하였다. 세척한 샘플을 130℃에서 오븐에서 하룻밤 건조시켰다. 건조시킨 샘플을 하기 일정에 따라 하소시켰다.

공기 중에서 하소시킨 샘플은, 노 내의 공기 중에서 3시간의 기간에 걸쳐 실온 내지 300℃로 샘플을 가열함으로써 발화시켰다. 샘플을 300℃에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시켰다. 질소/수소에서 하소시킨 샘플을 실온 내지 400℃에서 노에서 3시간의 기간에 걸쳐 50 % N_2 /50% H_2 에서 샘플을 가열함으로써 발화시켰다. 이어서 400℃에서 1시간 동안 유지하고, 수소 가스를 오프 상태로 하고, 샘플을 질소 하에 노를 이용하여 냉각시켰다.

실시예 1 - 4와, 비교예 2 및 3의 샘플의 부분들을 나누어서, 과산화물 색 시험 1에 따라 시험하였다. 비교예 2 및 3과, 실시예 1 및 4의 변형된 나노미립자형 물질은 양성으로서 등급화되었다. 실시예 3 및 4의 변형된 나노미립자형 물질은 강한 양성으로서 등급화되었다.

11.0 g의 각각의 열처리 샘플을 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 각각의 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 124 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 탄소 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스펀저를 이용하여 각각의 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 130℃에서 건조시켰다.

변형된 나노미립자형 티타니아를 담지한 탄소 입자 300 ml를 조건 2 하에서 금으로 스퍼터 코팅하였다. 샘플 중량, 기저 압력, 및 금 목표 중량 손실량이 표 4에 주어져 있다.

표 4

	샘플 중량 (g)	기저 압력 (kPa (Torr))	금 목표 중량 손실량 (g)
실시예 1	128	7.1E-6 (0.000053)	6.73
실시예 2	127.93	5.2E-6 (0.000039)	6.68
실시예 3	130	1.1E-5 (0.00008)	6.67
실시예 4	128.19	2.3E-5 (0.00017)	6.6
실시예 5	128.29	1.9E-5 (0.00014)	6.62
비교예 2	128	1.5E-5 (0.00011)	6.58
비교예 3	125.58	2.3E-5 (0.000017)	6.53

<280>

<281>

금 처리 후, 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 5에 포함되어 있다.

표 5

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 1	96.6	122
실시예 2	96.5	127
실시예 3	97.7	82
실시예 4	97.4	92.2
실시예 5	94.9	182
비교예 2	94.5	198
비교예 3	83.7	586

<282>

<283>

비교예 2 및 3과 실시예 1 내지 5의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험 결과가 표 6에 포함되어 있다. CO₂ 첨가 전의 최소 샘플링 시간은 36분이었다. CO₂ 첨가 이후 최소 샘플링 시간은 28분이었다.

표 6

	CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 1	0.5	45.2	1.3	49.1	132.8	42.7	181	43
실시예 2	<0.5	39.7	<0.5	45	73	40.3	81	41
실시예 3	<0.5	39.1	<0.5	40.9	141	35.6	250.4	36.7
실시예 4	<0.5	42	<0.5	48	28.6	45.3	32.6	46
실시예 5	<0.5	40	<0.5	42.9	873	34.4	1120	36.2
비교예 2	<0.5	43.3	<0.5	47.5	1922	35.3	2569	39.8
비교예 3	<0.5	39.1	<0.5	39.6	2301	31.7	3144	32

<284>

<285>

실시예 -6-13 및 비교예 4 나노미립자형 티타니아 상의 M²⁺ 양이온으로부터 유도된 금속-옥소 도메인

표 7

	용액 A	용액 B	TiO ₂ 분산물	발화 분위기/ 온도
실시예 6	1.47 g Ca(CH ₃ CO ₂) ₂ ·H ₂ O 20. g H ₂ O	0.75 g NaOH 20. g H ₂ O	25.0 g TiO ₂ 100. g H ₂ O	공기/300°C
실시예 7	2.32 g Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O 20. g H ₂ O	0.75 g NaOH 20. g H ₂ O	25.0 g TiO ₂ 100. g H ₂ O	공기/400°C
실시예 8	4.73 g Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O 100. g H ₂ O	4.03 g Na ₂ CO ₃ 100. g H ₂ O	30.0 g TiO ₂ 200. g H ₂ O	공기/400°C
실시예 9	2.0g Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O 20. g H ₂ O	0.75 g NaOH 20. g H ₂ O	25.0 g TiO ₂ 100. g H ₂ O	공기/300°C
실시예 10	4.65 g Mn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O 100. g H ₂ O	4.03 g Na ₂ CO ₃ 100. g H ₂ O	25.0 g TiO ₂ 200. g H ₂ O	공기/300°C
실시예 11	2.05 g Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·2H ₂ O 20. g H ₂ O	0.75 g NaOH 20. g H ₂ O	25.0 g TiO ₂ 100. g H ₂ O	공기/300°C
실시예 12	4.41 g Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ ·2H ₂ O 100. g H ₂ O	2.13 g NaOH 100. g H ₂ O	65.0 g TiO ₂ 500. g H ₂ O	공기/400°C
실시예 13	2.50 g Ca(CH ₃ CO ₂) ₂ ·H ₂ O 100. g H ₂ O	1.13 g NaOH 100. g H ₂ O	65.0 g TiO ₂ 500. g H ₂ O	공기/400°C
비교예 4	3.0 g Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ ·H ₂ O 100. g H ₂ O	4.03 g Na ₂ CO ₃ 100. g H ₂ O	30.0 g TiO ₂ 200. g H ₂ O	공기/400°C

<286>

<287>

(Ca(CH₃CO₂)₂·H₂O: 미국 일리노이주 오로라 소재의 엠피 바이오메디칼스(MP Biomedicals); Co(CH₃CO₂)₂·4H₂O: 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니; Mn(CH₃CO₂)₂·4H₂O: 미국 뉴저지주 페어 론 소재의 피셔 사이언티픽 컴퍼니(Fisher Scientific Company); Zn(CH₃CO₂)₂·2H₂O: 미국 켄터키주 패리스 소재의 몰린크로트 인크.; TiO₂: 흠비캇 UV100, 독일 뒤스부르크 소재의 사흐틀레벤 쉬미 게엠베하)

<288>

용액 A 및 용액 B를 상기 표에 예시된 바와 같이 시약들을 혼합함으로써 제조하였다. 고체가 완전히 용해될 때까지 용액들을 교반시켰다. 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기(아이케이에이 엑스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재)를 이용하여 상기 표에 예시된 TiO₂ 분산물 성분들을 혼합함으로써 제조하였다. 용액 A 및 용액 B를 약 30분에 걸쳐 티타니아의 상기 교반된 분산물에 첨가하였다. 이들 두 용액의 첨가 속도는 둘 모두의 용액이 서서히 그리고 동일한 속도로 첨가되도록 조정하였다. 첨가 후, 상기 분산물을 침강시키고, 처리된 입자를 여과로 제거하였다. 이 물질을 약 500 ml의 탈이온수로 세척하고, 실시예 6 - 11 및 비교예 4의 경우에서는 이 물질을 100°C에서 오븐에서 건조시켰다. 실시예 12 및 13의 물질을 오븐에서 130°C에서 건조시켰다. 처리된 입자는, 온도를 실온으로부터 발화 온도로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 표기된 온도(상기 표 참조)에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다.

<289>

실시예 13의 변형된 나노입자의 일부분을 나누어서, 과산화물 색 시험 1에 따라 시험하고, 이 물질을 강한 양성으로서 등급화하였다. 비교예 4의 변형된 나노입자형 티타니아 물질의 샘플을 과산화물 색 시험 1에 따라 과산화수소 반응에 대하여 시험하였다. 샘플은 과산화수소의 첨가시 붉은 벽돌색으로 변하는 것으로 관찰되었으며, 공기 중에 정치시 색이 서서히 원래의 연한 청색으로 다시 되돌아갔다. 이 시험에 대해서는 결론이 나지 않았다.

<290>

실시예 8의 샘플의 일부분에 있어서 하소된, 표면-변형된 나노입자형 티타니아의 정자 크기를 x-선 선폭 증가 분석법으로 측정하였으며, 정자 크기는 16.0 nm인 것으로 밝혀졌다. XRD에 의해 관찰되는 유일한 결정 상은 예추석이었다.

<291>

11.0 g의 각각의 열처리 샘플을 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 이들 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml(약 124 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 탄소 입자(쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 개개의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스페큘라를 이용하여 각각의 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 130°C에서 건조시켰다.

- <292> 비교예 5 나노미립자형 티타니아 상의 코발트-옥소 도메인을 포함하는 촉매의 촉매 활성에 대한 산 세척의 영향
- <293> 실시예 8의 하소되고 냉각된 물질의 15 g 샘플을 탈이온수 중 0.5 M HNO₃ 50 ml과 혼합하였다. 이것을 약 1시간 동안 교반시킨 후, pH를 0.25 N NaOH의 첨가에 의해 7로 서서히 상승시켰다. 세척된 고체를 여과로 분리하고, 탈이온수로 세척하고, 130℃에서 건조시켰다.
- <294> 비교예 4 및 실시예 6 -13의 하소된 지지체 물질 300 ml과 200 ml의 비교예 5를 표 8에 설명한 조건 하에 금으로 처리하였다. 실시예 10의 건조 시간을 제외한 모든 샘플의 건조 시간은 24시간이었다. 실시예 10의 건조 시간은 20시간이었다.

표 8

	스퍼터 조건	샘플 중량 (g)	기저 압력 (kPa (Torr))	금 목표 중량 손실량 (g)
실시예 6	1	128.81	3.9E-6 (0.000029)	3.57
실시예 7	1	131.51	6.7E-7 (0.000005)	3.61
실시예 8	2	128.9	5.9E-6 (0.000044)	6.94
실시예 9	1	128.69	1.6E-5 (0.00012)	3.47
실시예 10	2	126.61	5.1E-6 (0.000038)	7
실시예 11	1	128.4	2.3E-6 (0.000017)	3.58
실시예 12	1	128.51	2.8E-5 (0.00021)	3.57
실시예 13	1	125.03	3.2E-5 (0.00024)	3.46
비교예 4	2	128.03	2.4E-5 (0.00018)	6.59
비교예 5	1	87.22	0.0003 (0.0024)	3.47

- <295>
- <296> 금 처리 후, 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 9에 포함되어 있다.

표 9

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 6	97.0	108
실시예 7	96.3	133
실시예 8	96.0	143
실시예 9	96.9	112
실시예 10	97.7	84
실시예 11	96.9	113
실시예 12	96.6	121
실시예 13	95.6	158
비교예 4	95.3	170
비교예 5	93.2	245

- <297>
- <298> 비교예 4 및 5와 실시예 6 및 8 내지 13의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험 결과가 표 10에 포함되어 있다. CO₂ 첨가 전의 최소 샘플링 시간은 36분이었다. CO₂ 첨가 이후 최소 샘플링 시간은 27분이었다.

표 10

	CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 6	<0.5	34	<0.5	39	1.5	36.5	1.96	37
실시예 8	<0.5	42.2	<0.5	43.5	<0.5	40.1	<0.5	40.3
실시예 9	<0.5	37.8	<0.5	42	5	39	5.8	39
실시예 10	<0.5	38.2	<0.5	39.6	<0.5	39.28	<0.5	39.7
실시예 11	<0.5	37.8	0.5	47	<0.5	42.3	0.92	43
실시예 12	<0.5	37	<0.5	38.8	<0.5	35.3	<0.5	36.5
실시예 13	<0.5	39.8	<0.5	41.8	<0.5	40	<0.5	41
비교예 4	<0.5	40.6	<0.5	43.5	7391	29.1	7792	30.7
비교예 5	<0.5	40.4	<0.5	42.5	346	33.8	365	34

<299>

<300> 실시예 -14-16 Fe²⁺-함유 전구체의 가수분해 및 산화에 의한 나노미립자형 티타니아 상의 철-옥소 도메인

표 11

	용액 A	용액 B	반응 조건	산화 조건
실시예 14	250. g의 탈이온수 중 15.0 g의 황산제1철	250. g의 탈이온수 중 4.53 g의 NaOH	질소 하에 수행되는 반응	용액 A 및 B의 첨가 후 3 mL의 30% H ₂ O ₂
실시예 15	250. g의 탈이온수 중 15.0 g의 황산제1철	250. g의 탈이온수 중 4.53 g의 NaOH	반응을 질소 하에 수행	추가의 산화제를 첨가하지 않음
실시예 16	250. g의 탈이온수 중 15.0 g의 황산제1철	250. g의 탈이온수 중 4.53 g의 NaOH	반응을 공기 중에서 수행	추가의 산화제를 첨가하지 않음

<301>

<302> (황산제1철 철수화물: 미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이. 티. 베이커(J. T. Baker); H₂O₂: 미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 몰린크로트, 인크.)

<303> 실시예 14-16에 있어서, 가수분해 조건 및 시약의 양은 표 11에 요약되어 있다. 각각의 경우, 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이에이 웍스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재)를 이용하여 500 g의 탈이온수 중에 65.0 g의 홈비캇 UV100 티타니아 (사흐틀레벤 쉬미 게 엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 혼합함으로써 제조하였다. 용액 A 및 용액 B를 약 40분에 걸쳐 티타니아의 상기 교반 분산물에 적가하였다. 이들 두 용액의 첨가 속도는 둘 모두의 용액이 서서히 그리고 동일한 속도로 첨가되도록 조정하였다. 실시예 14 및 15에서, 용액 A 및 B는 사용 전에 20분 동안 용액에 질소를 버블링시킴으로써 반응 전에 산소를 제거하고, 질소 블랭킷 하에 염기의 첨가에 의해 철 용액의 가수분해를 수행하였다. 실시예 14의 경우, 용액 A 및 용액 B의 첨가 후, 3 mL의 30% 과산화수소를 첨가하였으며, 이 분산물의 색은 연한 누르스름한 황갈색(yellowish-tan)으로 변하는 것으로 관찰되었다. 모든 세 가지 경우에서, 분산물을 침강시키고, 처리된 입자를 여과로 제거하였다. 이 물질을 약 600 mL의 탈이온수로 세척하고, 100℃에서 오븐에서 건조시켰다.

<304> 처리된 입자는, 온도를 실온으로부터 400℃로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 400℃에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다.

<305> 실시예 14의 처리된 나노입자의 일부분을 나누어서, 과산화물 색 시험 1에 따라 시험하였다. 샘플의 색은 연한 황갈색이었지만, 색 시험 1을 수행할 수 있었다. 실시예 14의 변형된 나노미립자형 물질은 양성으로 등급화되었다.

<306> 실시예 14의 샘플의 일부분에 있어서 하소된, 표면-변형된 나노미립자형 티타니아의 정자 크기를 x-선 선폭 증가 분석법으로 측정하였으며, 정자 크기는 15.5 nm인 것으로 밝혀졌다. XRD에 의해 관찰되는 유일한 결정 상은 예추석이었다.

<307> 11.0 g의 열처리 샘플들을 각각 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 mL (약 121 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 탄소 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 별도의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스페틀라를 이용하여 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 130℃에서 건조시켰다.

<308> 탄소 상의 처리된 티타니아의 샘플을 스퍼터 조건 1 하에 금으로 추가로 처리하였다. 샘플 중량, 기저 압력, 및 금 목표 중량 손실량이 표 12에 주어져 있다.

표 12

	샘플 중량 (g)	기저 압력 (kPa (Torr))	금 목표 중량 손실량 (g)
실시예 14	129.18	1.1E-5 (0.000081)	3.41
실시예 15	130.26	2.7E-5 (0.0002)	3.37
실시예 16	129.2	3.2E-5 (0.00024)	3.39

<309>

<310>

실시예 14 및 15의 금 처리된 입자의 일부분의 SEM 조사에 의하면, 탄소 과립이 표면 변형된 나노미립자형 티타니아의 반연속 코팅으로 코팅되었음이 나타났다. 티타니아는 대부분 0.1 내지 3 마이크로미터 응집체의 형태로 존재하는 것으로 관찰되었으며, 상기 응집체는 집적되어 탄소 상에 다공성 코팅을 형성하였다. 이 코팅은 코팅의 35 내지 65 %의 부피 퍼센트의 0.2 내지 약 1 마이크로미터 기공을 포함하는 것으로 계산되었다. 직경이 3 내지 8 마이크로미터인 보다 큰 표면 기공은 둘 모두의 샘플에서 존재하였으며, 이는 코팅의 외측 부분에 거친 텍스처(texture)를 제공하였다.

<311>

금 처리 후, 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 13에 포함되어 있다.

표 13

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 14	95.1	176
실시예 15	94.5	197
실시예 16	95.4	166

<312>

<313>

실시예 14 내지 16의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험 결과가 표 14에 포함되어 있다. CO₂ 첨가 전의 샘플링 시간은 36분이었다. CO₂ 첨가 이후 샘플링 시간은 47분이었다.

표 14

	CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 14	<0.5	43.9	<0.5	45.1	<0.5	42.1	<0.5	42.6
실시예 15	<0.5	43.3	<0.5	45.3	<0.5	40.75	<0.5	41.4
실시예 16	<0.5	43	<0.5	44.7	<0.5	40	<0.5	40.4

<314>

<315>

실시예 17 - 20 나노미립자형 티타니아 상의 혼합된 금속-옥소 도메인

표 15

	용액 A	용액 B	산화제
실시예 17	3.95 g의 아세트산아연 이수화물 10.0 g의 황산제1철 침수화물 250.0 g의 탈이온수	4.95 g NaOH 250.0 g의 탈이온수	공기
실시예 18	3.95 g의 아세트산칼슘 이수화물 10.0 g의 황산제1철 침수화물 250.0 g의 탈이온수	4.65 g NaOH 250.0 g의 탈이온수	공기
실시예 19	3.95 g의 아세트산아연 이수화물 10.0 g의 황산제1철 침수화물 250.0 g의 탈이온수	4.56 g NaOH 250.0 g의 탈이온수	10 ml 30% H ₂ O ₂
실시예 20	3.56 g의 염화마그네슘 옥수화물 10.0 g의 황산제1철 침수화물 250.0 g의 탈이온수	4.53 g NaOH 250.0 g의 탈이온수	공기

<316>

<317>

(황산제1철 침수화물: 미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이. 티. 베이커; H₂O₂: 미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 몰린크로트, 인크.; Zn(CH₃CO₂)₂·2H₂O: 미국 켄터키주 패리스 소재의 몰린크로트 인크.; Ca(CH₃CO₂)₂·H₂O: 미국 일리노이주 오로라 소재의 엠피 바이오메디칼스; MgCl₂·6H₂O: 미국 뉴저지주 김스타운 소재의 이엠디 케미

칼스, 인크.(EMD Chemicals, Inc.))

- <318> "용액 A"로 표기되는, 철 및 제2 금속 양이온을 제공하는 용액을, 필요량의 금속 화합물을 물에 용해시킴으로써 제조하였다 (표 15 참조). 수산화나트륨 용액 ("용액 B")을, 필요량의 수산화나트륨을 250 g의 탈이온수에 용해시킴으로써 제조하였다 (표 15 참조). 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이에이 워크스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재)를 이용하여 500 g의 탈이온수 중에 65.0 g의 흠비캇 UV100 티타니아 (사흐틀레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 혼합함으로써 제조하였다. 용액 A 및 용액 B를 약 40분에 걸쳐 티타니아의 상기 교반 분산물에 적가하였다. 이들 두 용액의 첨가 속도는 둘 모두의 용액이 서서히 그리고 동일한 속도로 첨가되도록 조정하였다. 첨가 후, 철을 위한 산화제가 공기인 실시예의 경우, 분산물을 침강시키고, 처리된 입자를 여과로 제거하였다. 실시예 19의 경우, 용액 A 및 B의 첨가 후 10 ml의 30 % 과산화수소를 처리된 분산물에 산화제로서 첨가하였다. 이어서, 이 물질을 다른 샘플과 동일하게 처리하고, 여과로 분리하였다. 이 물질 각각을 약 600 ml의 탈이온수로 세척하고, 100℃에서 오븐에서 건조시켰다.
- <319> 처리된 입자의 샘플 각각은, 온도를 실온으로부터 400℃로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 400℃에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다.
- <320> 실시예 19 및 20의 샘플의 부분을 나누어서, 과산화물 색 시험 1에 따라 시험하였다. 샘플의 색은 연한 황갈색이었지만, 색 시험 1을 수행할 수 있었다. 실시예 19 및 20의 변형된 나노미립자 물질은 상기 색 시험에서 양성으로서 등급화되었다. 과산화수소의 첨가 후 가스 버블의 느린 형성에 의해 입증되는 바와 같이, 상기 샘플은 과량의 과산화물의 느린 분해를 유도하는 것으로 관찰되었다.
- <321> 실시예 21의 샘플의 일부분에 있어서 하소된, 표면-변형된 나노미립자형 티타니아의 정자 크기를 x-선 선폭 증가 분석법으로 측정하였으며, 정자 크기는 16.0 nm인 것으로 밝혀졌다. XRD에 의해 관찰되는 유일한 결정 상은 예추석이었다.
- <322> 각각의 실시예에 있어서, 11.0 g의 열처리 샘플을 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 이들 분산물 각각을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 121 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 탄소 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스펙트라를 이용하여 각각의 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 130℃에서 건조시켰다.
- <323> 하소된 지지체 물질을 스퍼터 조건 1 하에 금으로 처리하였다. 샘플 중량, 기저 압력, 및 금 목표 중량 손실량이 표 16에 주어져 있다.

표 16

	샘플 중량 (g)	기저 압력 (kPa (Torr))	금 목표 중량 손실량 (g)
실시예 17	124.79	3.2E-5 (0.00024)	3.44
실시예 18	127.12	3.3E-5 (0.00025)	3.44
실시예 19	130.49	2.5E-5 (0.00019)	3.54
실시예 20	130.16	3.1E-5 (0.00023)	3.43

- <324>
- <325> 비교예 6 나노미립자형 티타니아 상의 철 및 아연-옥소 도메인을 포함하는 촉매의 촉매 활성에 대한 산 세척의 영향
- <326> 실시예 17의 물질을 0.5 M 질산으로 세척하여, 가수분해 공정을 통해 입자 상에 증착된 금속-옥소 도메인의 일부분을 제거하였다. 실시예 17의 하소되고 냉각된 물질의 15 g 샘플을 탈이온수 중 0.5 M HNO₃ 50 ml과 혼합하였다. 이것을 약 1시간 동안 교반시킨 후, pH를 0.25 M NaOH의 첨가에 의해 7로 서서히 상승시켰다. 세척된 고체를 여과로 분리하고, 탈이온수로 세척하고, 130℃에서 건조시켰다.
- <327> 산 세척 후, 촉매는 정확하게 실시예 17에서와 같이 탄소 상에 지지되었으며, 이는 실시예 17에서와 같이 촉매 활성 금으로 코팅하였다. 샘플 중량은 126.61 g이고, 기저 압력은 5.6E-6 kPa (0.000045 Torr)이고, 당해 목표 중량 손실량은 3.5 g이었다.

비교예 7 나노미립자형 티타니아 상의 철 및 마그네슘-옥소 도메인을 포함하는 촉매의 촉매 활성에 대한 산 세척의 영향

실시에 20의 처리된 입자의 일부분을 0.5 M 질산으로 세척하여, 가수분해 공정을 통해 입자 상에 증착된 금속-옥소 도메인의 일부분을 제거하였다. 실시예 20의 하소되고 냉각된 물질의 15 g 샘플을 탈이온수 중 0.5 M HNO₃ 50 ml과 혼합하였다. 이것을 약 1시간 동안 교반시킨 후, pH를 0.25 M NaOH의 첨가에 의해 7로 서서히 상승시켰다. 세척된 고체를 여과로 분리하고, 탈이온수로 세척하고, 130℃에서 건조시켰다.

산 세척 후, 촉매는 정확하게 실시예 20에서와 같이 탄소 상에 지지되었으며, 이는 실시예 20에서와 같이 촉매 활성 금으로 코팅하였다. 샘플 중량은 126.04 g이고, 기저 압력은 3.1E-5 kPa (0.00023 Torr)이고, 당해 목표 중량 손실량은 3.44 g이었다.

금 처리 후, 실시예 17-20과 비교예 6 및 7을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험 결과가 표 17에 포함되어 있다.

표 17

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 17	95.7	156
실시예 18	96.3	133
실시예 19	95.6	160
실시예 20	91.5	306
비교예 6	95.4	165
비교예 7	91.4	309

비교예 6 및 7과 실시예 17 내지 20의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험 결과가 표 18에 포함되어 있다. CO₂ 첨가 전의 최소 샘플링 시간은 36분이었다. CO₂ 첨가 이후 최소 샘플링 시간은 47분이었다.

표 18

	CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 17	<0.5	41.9	<0.5	43.7	<0.5	41.6	<0.5	41.7
실시예 18	<0.5	44.9	<0.5	47.8	<0.5	44.4	<0.5	45
실시예 19	<0.5	43.6	<0.5	46	<0.5	42.9	<0.5	43.3
실시예 20	<0.5	43	<0.5	44.4	128.9	38.4	136.5	38.5
비교예 6	4.3	43.4	6.23	45.4	151	39.7	269	40.1
비교예 7	<0.5	43.3	<0.5	44.9	651	37.7	787	38

실시예 21 - 26 철 염의 가수분해/산화로부터의 나노미립자형 티타니아 상의 다양한 양의 철-옥소 도메인

표 19

	용액 A 내용물	용액 B 내용물
실시예 21	1.0 g FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.288 g NaOH
실시예 22	2.5 g FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.72 g NaOH
실시예 23	5.0 g FeSO ₄ ·7H ₂ O	1.44 g NaOH
실시예 24	7.5 g FeSO ₄ ·7H ₂ O	2.16 g NaOH
실시예 25	10.0 g FeSO ₄ ·7H ₂ O	2.88 g NaOH
실시예 26	20.0 g FeSO ₄ ·7H ₂ O	5.76 g NaOH

(황산제1철 철수화물: 미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이. 티. 베이커)

실시예 21-26에 있어서, 시약의 양이 표 19에 요약되어 있다. 각각의 경우, 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이에이 워크스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 월밍턴 소재)를 이용하여 500 g의 탈이온수 중에 65.0 g의 흡비캣 UV100 티타니아 (사프트레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 혼합함으로써 제조하였다. 용액 A 및 용액 B를 약 40분에 걸쳐 티타니아의 상기 교반 분산물에 적가하였다. 이들 두 용액의 첨가 속도는 둘 모두의 용액이 서서히 그리고 동일한 속도로 첨가되도록 조정하였다. 모든 경우에서, 분산물을 침강시키고, 처리된 입자를 여과로 제거하였다. 상기 물질을 약 600 ml의 탈이온수로 세척하고, 100℃에서 오븐에서 건조시켰다.

<339> 처리된 입자는, 온도를 실온으로부터 400℃로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 400℃ 에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다.

<340> 실시예 21, 22 및 23의 샘플의 부분을 나누어서, 과산화물 색 시험 1에 따라 시험하였다. 이들 물질의 색은 연한 황갈색이었지만, 과산화물 색 시험 1을 이용하여 시험할 수 있었다. 실시예 21, 22 및 23의 변형된 나노미립자형 물질은 양성으로서 등급화되었다. 과산화수소의 첨가 후 가스 버블의 느린 생성에 의해 입증되는 바와 같이, 상기 샘플은 과량의 과산화물의 느린 분해를 유도하는 것으로 관찰되었다.

<341> 11.0 g의 열처리 샘플들을 각각 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 121 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 탄소 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 별도의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스패툴라를 이용하여 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 130℃ 에서 건조시켰다.

<342> 실시예 21 내지 26의 탄소 상의 처리된 티타니아의 샘플을 스퍼터 조건 1 하에 금으로 추가로 처리하였다. 샘플 중량, 기저 압력, 및 금 목표 중량 손실량이 표 20에 주어져 있다.

표 20

	샘플 중량 (g)	기저 압력 (kPa (Torr))	금 목표 중량 손실량 (g)
실시예 21	127	7.1E-6 (0.000053)	3.6
실시예 22	126.73	2.5E-5 (0.00019)	3.37
실시예 23	126.27	3.2E-5 (0.00024)	3.42
실시예 24	127.44	3.2E-6 (0.000024)	3.24
실시예 25	126.64	3.6E-5 (0.00027)	3.32
실시예 26	127.69	2.5E-5 (0.00019)	3.47

<343>

<344> 실시예 23 및 25의 금 처리된 입자의 일부분의 SEM 조사에 의하면, 탄소 과립이 표면 변형된 나노미립자형 티타니아의 반연속 코팅으로 코팅되었음이 나타났다. 티타니아는 대부분 0.1 내지 1.5 마이크로미터 응집체의 형태로 존재하는 것으로 관찰되었으며, 상기 응집체는 집적되어 탄소 상에 다공성 코팅을 형성하였다. 이 코팅은 코팅의 35 내지 50 %의 부피 퍼센트의 0.2 내지 약 1 마이크로미터 기공을 포함하는 것으로 개산되었다. 직경이 3 내지 8 마이크로미터인 보다 큰 표면 기공은 둘 모두의 샘플에서 존재하였으며, 이는 코팅의 외측 부분에 거친 텍스처를 제공하였다.

<345> 금 처리 후, 실시예 21 내지 25를 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 21에 포함되어 있다.

표 21

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 21	95.1	177
실시예 22	94.4	203
실시예 23	94.0	215
실시예 24	94.8	185
실시예 25	93.8	222

<346>

<347> 실시예 21 내지 26의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험 결과가 표 22에 포함되어 있다. CO₂ 첨가 전의 샘플링 시간은 36분이었다. CO₂ 첨가 이후 샘플링 시간은 47분이었다.

표 22

CO ₂ 첨가 전					CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 21	<0.5	40.3	<0.5	43.5	167	34.9	221	35.6
실시예 22	<0.5	46.3	<0.5	49.9	<0.5	45.7	<0.5	46.6
실시예 23	<0.5	38	<0.5	39.5	437	32.9	555	33.4
실시예 24	<0.5	38	<0.5	39.5	49	35.8	102	36.3
실시예 25	<0.5	40.7	<0.5	43.3	107	37.9	145	38.5
실시예 26	<0.5	42.2	<0.5	45.1	5.3	37.4	21.0	38.3

실시예 27 불용성 옥살산칼슘염의 형성을 통한 나노미립자형 티타니아 상에 침전된 옥살산칼슘의 열분해에 의한 나노미립자형 티타니아 상의 칼슘-옥소 도메인

칼슘 이온을 포함하는 용액은 100 ml의 탈이온수에 5.0 g의 Ca(CH₃CO₂)₂·H₂O (엠펜 바이오메디칼스, 미국 일리노이주 오로라 소재)를 용해시켜 "용액 A"를 형성함으로써 제조하였다. 옥살산나트륨 용액은 100. g의 물 중에 1.0 g의 옥살산나트륨 (피셔 사이언티픽, 미국 뉴저지주 페어 론 소재)을 혼합함으로써 제조하였다. 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이에이 콕스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재)를 이용하여 500 g의 탈이온수 중에 65.0 g의 홈비캣 UV100 티타니아 (사프트레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 혼합함으로써 제조하였다. 홈비캣 티타니아를 빠르게 혼합하면서, 용액 A 및 용액 B를 동일한 속도로 나노입자형 티타니아 분산물에 적가하였다. 약 30분의 기간에 걸쳐 첨가를 완료하였다. 첨가 후, 상기 분산물을 침강시키고, 여과하여 필터 케이크를 생성하고, 상기 필터 케이크를 탈이온수로 반복적으로 세척하였다. 세척한 샘플을 130°C에서 오븐에서 하룻밤 건조시켰다. 건조시킨 샘플을 하기 일정에 따라 하소시켰다:

샘플은, 공기 중에서 노에서 3시간의 기간에 걸쳐 실온 내지 400°C로 샘플을 가열함으로써 공기 중에서 하소시켰다. 샘플을 400°C에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시켰다.

실시예 27의 처리된 나노입자의 일부분을 나누어서, 과산화물 색 시험 1에 따라 시험하였다. 실시예 27의 변형된 나노미립자형 물질은 이 색 시험에서 양성으로 등급화되었다.

11.0 g의 열처리 샘플을 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 이 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 124 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 탄소 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스펙틀라를 이용하여 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 130°C에서 건조시켰다.

변형된 나노미립자형 티타니아를 담지한 탄소 입자를 스퍼터 조건 1 하에서 금으로 처리하였다. 샘플 중량은 122.45 g이고, 기저 압력은 2.9E-5 kPa (0.00022 Torr)이고, 목표 중량 손실량은 3.49 g이었다.

금 처리 후, 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 23에 포함되어 있다.

표 23

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 27	92.2	282

실시예 27의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험의 결과가 표 24에 포함되어 있다.

표 24

CO ₂ 첨가 전					CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 27	<0.5	44.2	<0.5	46.3	2.7	43.6	5.9	44.4

실시예 -28-33 및 비교예 8 - 9 나노미립자형 티타니아 상의 세립 함유-옥소 도메인 - 조성물 및 발화 분위기의 영향

표 25

	용액 A 내용물	용액 B 내용물	반화 분위기
실시예 28	8.0 질산세륨 용액	1.68 g NaOH	공기
실시예 29	8.0의 질산세륨 용액	1.68 g NaOH	N ₂ /H ₂
실시예 30	5.9 g의 질산세륨 용액 5.0 g의 지르코닐 아세테이트 용액	1.21 g NaOH	공기
실시예 31	5.9 g의 질산세륨 용액 5.0 g의 지르코닐 아세테이트 용액	1.21 g NaOH	N ₂ /H ₂
실시예 32	8.0 g의 질산세륨 용액 1.0 g La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1.68 g NaOH	N ₂ /H ₂
비교예 8	8.0 g의 질산세륨 용액 1.0 g La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1.68 g NaOH	공기
실시예 33	5.0 g의 질산세륨 용액 5.0 g의 지르코닐 아세테이트 용액 1.0 g La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1.49 g NaOH	N ₂ /H ₂
비교예 9	5.0 g의 질산세륨 용액 5.0 g의 지르코닐 아세테이트 용액 1.0 g La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1.49 g NaOH	공기

<360>

<361>

(질산세륨 용액: 20 중량%의 Ce, 미국 오하이오주 노우드 소재의 셰퍼드 케미칼(Shepherd Chemical); 지르코닐 아세테이트 용액: 22% ZrO₂, 미국 뉴저지주 플레밍턴 소재의 마그네슘 일렉트론 인크.(Magnesium Electron Inc.); La(NO₃)₃·6H₂O: 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 아에사르(Alfa Aesar))

<362>

"용액 A"는 각각의 실시예에 대하여 상기 표 25에 예시된 내용물들을 100 g의 탈이온수에 용해시킴으로써 제조하였다. 수산화나트륨 용액 ("용액 B")을, 상기 표에 예시된 바와 같이 필요량의 수산화나트륨을 100. g의 탈이온수에 용해시킴으로써 제조하였다. 각각의 실시예에 있어서, 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이에이 워크스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재)를 이용하여 200 g의 탈이온수 중에 30.0 g의 흙비갓 UV100 티타니아 (사흐틀레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 혼합함으로써 제조하였다. 용액 A 및 용액 B를 약 30분에 걸쳐 티타니아의 상기 교반된 분산물에 적가하였다. 이들 두 용액의 첨가 속도는 둘 모두의 용액이 서서히 그리고 동일한 속도로 첨가되도록 조정하였다. 추가의 수산화나트륨 용액을 용액 B에서와 같이 제조하고, 상기 용액의 pH가 8 - 9가 될 때까지 이것을 혼합물에 적가하였다. 첨가 후, 분산물을 침강시키고, 처리된 입자를 여과로 제거하였다. 여과 후, 각각의 생성된 물질을 약 500 ml의 탈이온수로 세척하고, 100℃에서 오븐에서 건조시켰다.

<363>

처리된 입자는 표에 예시된 바와 같이 필요한 분위기에서, 온도를 실온으로부터 400℃로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 400℃ 에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다.

<364>

실시예 29의 하소된 샘플의 일부분에 있어서 하소된, 표면-변형된 나노미립자형 티타니아의 정자 크기를 x-선 선폭 증가 분석법으로 측정하였으며, 정자 크기는 14.5 nm인 것으로 밝혀졌다. XRD에 의해 관찰되는 유일한 결정 상은 예추석이었다.

<365>

11.0 g의 각각의 열처리 샘플들을 각각 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 이 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 124 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 탄소 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스페틀라를 이용하여 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 100℃에서 건조시켰다.

<366>

비교예 10 반응성 세륨 표면의 부정적인 영향

<367>

분산물은, 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이에이 워크스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재)를 이용하여, 75.0 g의 흙비갓 UV100 티타니아 (사흐틀레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 20.0 g의 지르코닐 아세테이트 (22% 중량%의 ZrO₂, 마그네슘 일렉트론, 인크., 미국 뉴저지주 플레밍턴 소재), 20.0 g의 질산세륨 용액 (20 중량%의 Ce, 셰퍼드 케미칼, 미국 오하이오주 노우드 소재), 5.0 g의 질산란탄 (La(NO₃)₃·6H₂O, 알파 아에사르, 미국 매사추세츠주 워드 힐 소재)과 함께 500 g의 탈이온수 중에 혼합함으

로써 제조하였다. 15.0 g의 수산화나트륨 (제이. 티. 베이커, 인크., 미국 뉴저지주 필립스버그 소재)을 500 g의 탈이온수에 용해시킴으로써 수산화나트륨 용액을 제조하였다. IKA T18 혼합기를 이용하여 빠르게 수산화나트륨 용액을 교반시키면서, 나노입자형 티타니아를 금속 염과 함께 포함하는 분산물을 서서히 첨가하였다. 혼합 후, 생성물을 여과로 분리하고, pH가 8 내지 9가 될 때까지 탈이온수로 반복적으로 세척하였다. 여과된 생성물을 오븐에서 120℃에서 건조시키고, 그 후 이것을 온도를 실온으로부터 400℃로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 400℃에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다.

<368> 11.0 g의 열처리 샘플을 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 이 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 121 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 카본 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스펀저를 이용하여 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 100℃에서 건조시켰다.

<369> 비교예 10의 하소된, 표면-변형된 나노미립자형 티타니아의 정자 크기를 x-선 선폭 증가 분석법으로 측정하였더니 9.5 nm인 것으로 밝혀졌다. XRD에 의해 관찰되는 유일한 결정 상은 예추석이었다.

<370> 비교예 8-10 및 실시예 28-33의 하소된 지지체 물질을 금으로 처리하였다. 스퍼터 조건, 샘플 중량, 기저 압력 및 금 목표 중량 손실량이 표 26에 주어져 있다.

표 26

	스퍼터 조건	샘플 중량 (g)	기저 압력 (kPa (Torr))	금 목표 중량 손실량 (g)
실시예 28	2	121.71	1.3E-5 (0.0001)	6.5
실시예 29	2	114.24	2.3E-5 (0.00017)	6.55
실시예 30	2	122.09	1.3E-5 (0.000098)	6.97
실시예 31	2	128.81	1.3E-5 (0.000098)	7.02
실시예 32	2	130	1.9E-5 (0.00014)	6.45
비교예 8	2	129.17	1.3E-5 (0.0001)	6.98
실시예 33	2	128.72	1.6E-5 (0.00012)	6.57
비교예 9	2	118.49	1.6E-5 (0.00012)	6.63
비교예 10	1	126.19	1.7E-5 (0.00013)	3.43

<371>

<372> 실시예 29의 금 처리된 입자의 일부분의 SEM 조사에 의하면, 탄소 과립이 표면 변형된 나노미립자형 티타니아의 반연속 코팅으로 코팅되었음이 나타났다. 티타니아는 대부분 0.1 내지 1.5 마이크로미터 응집체의 형태로 존재하는 것으로 관찰되었으며, 상기 응집체는 집적되어 탄소 상에 다공성 코팅을 형성하였다. 이 코팅은 코팅의 35 내지 50 %의 부피 퍼센트의 0.2 내지 약 1 마이크로미터 기공을 포함하는 것으로 개산되었다. 직경이 3 내지 8 마이크로미터인 보다 큰 표면 기공은 둘 모두의 샘플에서 존재하였으며, 이는 코팅의 외측 부분에 거친 텍스처를 제공하였다.

<373> 금 처리 후, 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 27에 포함되어 있다.

표 27

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 28	98.0	73
실시예 29	96.1	140
실시예 30	97.5	89
실시예 31	97.9	75
실시예 32	97.3	97
비교예 8	96.9	111
실시예 33	98.1	68
비교예 9	97.1	103
비교예 10	95.2	174

<374>

<375> 비교예 8 내지 10과 실시예 28 내지 33의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험 결과가 표 28에 포함되어 있다. CO₂ 첨가 전의 최소 샘플링 시간은 36분이었다. CO₂ 첨가 이후 샘플링 시간은 28분이었다.

표 28

		CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
		CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 28		<0.5	43.2	<0.5	44.4	4.5	39.5	3.6	40.3
실시예 29		<0.5	41.7	<0.5	50	<0.5	44.3	<0.5	46
실시예 30		<0.5	40.8	0.5	42.7	<0.5	40.6	<0.5	41.4
실시예 31		<0.5	44.0	<0.5	46.8	71	40.2	152	41
실시예 32		<0.5	41.2	<0.5	43.4	1.4	41	3.2	41.4
비교예 8		<0.5	36.8	<0.5	38.3	1185	32.1	1955	33.6
실시예 33		<0.5	39	<0.5	40.8	93	35.1	190	35.8
비교예 9		<0.5	39.7	<0.5	42.2	377	35.2	605	36
비교예 10		<0.5	40.7	<0.5	42.4	169	35	182	35

실시예 34 나노미립자형 티타니아 상의 알루미늄-옥소 도메인

질산알루미늄의 용액 ("용액 A")은 5.0 g의 질산알루미늄 구수화물 (몰린크로트, 미국 켄터키주 패리스 소재)을 100. g의 탈이온수에 용해시킴으로써 제조하였다. 수산화나트륨 용액 ("용액 B")을, 1.60 g의 수산화나트륨을 100. g의 탈이온수에 용해시킴으로써 제조하였다. 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이에이 웍스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 월밍턴 소재)를 이용하여 500 g의 탈이온수 중에 65.0 g의 흠비캣 UV100 티타니아 (사흐틀레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 혼합함으로써 제조하였다. 용액 A 및 용액 B를 약 30분에 걸쳐 티타니아의 상기 교반된 분산물에 적가하였다. 이들 두 용액의 첨가 속도는 둘 모두의 용액이 서서히 그리고 동일한 속도로 첨가되도록 조정하였다. 첨가 후, 상기 분산물을 침강시키고, 처리된 입자를 여과로 제거하였다. 이 물질을 약 500 ml의 탈이온수로 세척하고, 100℃에서 오븐에서 건조시켰다.

처리된 입자는, 공기 중에서, 온도를 실온으로부터 400℃로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 400℃에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다. 실시예 34의 처리된 나노입자의 일부분을 나누어서, 과산화물 색 시험 1에 따라 시험하였다. 실시예 34의 변형된 나노미립자형 물질은 이 색 시험에서 양성으로 등급화되었다. 실시예 34의 처리된 나노입자의 일부분을 과산화수소 색 시험 2에 따라 추가로 시험하였다. 과산화물 표면 활성은 0.1132인 것으로 밝혀졌다.

11.0 g의 열처리 샘플을 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 이 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 124 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 카본 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스페큘라를 이용하여 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 100℃에서 건조시켰다.

하소된 지지체 물질을 스퍼터 조건 1 하에서 금으로 코팅하였다. 샘플 중량은 129.04 g이고, 기저 압력은 2.9E-5 kPa (0.00022 Torr)이고, 목표 중량 손실량은 3.43 g이었다.

금 처리 후, 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 29에 포함되어 있다.

표 29

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 34	94.9	182

실시예 34의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험의 결과가 표 30에 포함되어 있다.

표 30

	CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 34	<0.5	41.0	<0.5	44.4	17.2	37.2	54.7	38.6

실시예 35 희석 가수분해에 의해 증착된 나노미립자형 티타니아 상의 알루미늄-옥소 도메인

질산알루미늄의 용액은 2.0 g의 질산알루미늄 구수화물 (몰린크로트, 미국 켄터키주 패리스 소재)을 100. g의

탈이온수에 용해시킴으로써 제조하였다. 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이에이 워크스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재)를 이용하여 500 g의 탈이온수 중에 65.0 g의 흙비트 UV100 티타니아 (사흐틀레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 혼합함으로써 제조하였다. 질산알루미늄 용액을 약 30분에 걸쳐 티타니아의 상기 교반 분산물에 적가하였다. 첨가 후, 상기 분산물을 침강시키고, 처리된 입자를 여과로 제거하였다. 이 물질을 약 200 ml의 탈이온수로 세척하고, 130℃에서 오븐에서 건조시켰다.

<388> 처리된 입자는, 온도를 실온으로부터 400℃로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 400℃에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다.

<389> 11.0 g의 열처리 샘플을 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 이 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 124 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 카본 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스펀저를 이용하여 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 100℃에서 건조시켰다.

<390> 하소된 지지체 물질을 스퍼터 조건 1 하에서 금으로 코팅하였다. 샘플 중량은 129.07 g이고, 기저 압력은 1.9E-5 kPa (0.00015 Torr)이고, 목표 중량 손실량은 3.41 g이었다.

<391> 금 처리 후, 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 측매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 31에 포함되어 있다.

표 31

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 35	96.0	144

<392>

<393> 실시예 35의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험의 결과가 표 32에 포함되어 있다.

표 32

	CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 35	<0.5	39.8	<0.5	41.9	<0.5	39.9	<0.5	40.2

<394>

<395> 실시예 36-43 질산철(III)의 열-유도된 가수분해에 의해 증착된 나노미립자형 티타니아 상의 다양한 양의 철-옥소 도메인

<396> 질산철(III) (제이. 티. 베이커, 인크., 미국 뉴저지주 필립스버그 소재)의 용액은 필요량의 질산철(III)을 100. g의 탈이온수에 용해시킴으로써 제조하였다. 각각의 샘플에 있어서 질산철(III)의 양이 하기 표 33에 요약되어 있다. 나노입자형 티타니아 분산물은 19 mm 분산 도구를 갖춘 IKA T18 고에너지 혼합기 (아이케이에이 워크스, 인크., 미국 노스캐롤라이나주 윌밍턴 소재)를 이용하여 500 g의 탈이온수 중에 65.0 g의 흙비트 UV100 티타니아 (사흐틀레벤 쉬미 게엠베하, 독일 뒤스부르크 소재)를 혼합함으로써 제조하였다. 나노입자형 티타니아 분산물을 80 - 90℃로 가열하였다. 질산철(III) 용액을 티타니아의 교반 및 가열된 분산물에 약 30분에 걸쳐 적가하였다. 첨가 후, 상기 분산물을 침강시키고, 처리된 입자를 여과로 제거하였다. 이 물질을 각각 약 500 ml의 탈이온수로 세척하고, 130℃에서 오븐에서 건조시켰다.

표 33

	질산철(III)의 양
실시예 36	1.0 g
실시예 37	2.5 g
실시예 38	5.0 g
실시예 39	7.5 g
실시예 40	10.0 g
실시예 41	15.0 g
실시예 42	20.0 g
실시예 43	25.0 g

<397>

<398> 처리된 입자는, 공기 중에서 개별적인 도가니에서, 온도를 실온으로부터 400℃로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 400℃에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다.

<399> 실시예 36 - 39 및 41 - 43의 샘플의 일부분에 있어서 하소된, 표면-변형된 나노미립자형 티타니아의 정자 크기를 x-선 선풍 증가 분석법으로 측정하였으며, 그 결과는 표 34에 예시되어 있다. XRD에 의해 관찰되는 유일한 결정 상은 예추석이었다.

표 34

	정자 크기
실시예 36	12.3 nm
실시예 37	14.0 nm
실시예 38	12.3 nm
실시예 39	12.4 nm
실시예 41	12.5 nm
실시예 42	12.1 nm
실시예 43	11.6 nm

<400>

<401> 이들 정자 크기 결과는 금속 옥소 도메인의 형성에 사용되는 시약의 양 및 열처리에 대한 나노미립자형 티타니아의 최종 정자 크기의 상대적인 둔감성을 나타낸다.

<402> 11.0 g의 각각의 열처리 샘플을 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 124 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 카본 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 개개의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스페큘라를 이용하여 각각의 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 130℃에서 건조시켰다.

<403> 하소된 지지체 물질을 스퍼터 조건 1 하에 금으로 처리하였다. 샘플 중량, 기저 압력, 및 금 목표 중량 손실량이 표 35에 주어져 있다.

표 35

	샘플 중량 (g)	기저 압력 (kPa (Torr))	금 목표 중량 손실량 (g)
실시예 36	126.2	3.3E-5 (0.00025)	3.38
실시예 37	126.78	2.5E-5 (0.00019)	3.39
실시예 38	125.65	2.3E-5 (0.00017)	3.56
실시예 39	125.81	6.8E-6 (0.000051)	3.61
실시예 40	126.85	2.7E-5 (0.0002)	3.53
실시예 41	129.3	2.7E-6 (0.00002)	3.73
실시예 42	129.42	3.7E-5 (0.00028)	3.44
실시예 43	129.44	2.1E-5 (0.00016)	3.45

<404>

<405> 금 처리 후, 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 36에 포함되어 있다.

표 36

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 36	94.6	194
실시예 37	95.4	166
실시예 38	95.2	171
실시예 39	95.2	174
실시예 40	95.9	148
실시예 41	95.9	148
실시예 42	95.3	168
실시예 43	95.1	175

<406>

<407> 실시예 36 내지 43의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험 결과가 표 37에 포함되어 있다.

CO₂ 첨가 전의 샘플링 시간은 36분이었다. CO₂ 첨가 이후 샘플링 시간은 47분이었다.

표 37

	CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 36	<0.5	38.5	<0.5	41.3	225	33.3	347	34.2
실시예 37	<0.5	41.7	<0.5	44.2	8.4	38.6	24.6	40.6
실시예 38	<0.5	39.5	<0.5	43.1	4.8	38.4	19.4	39.1
실시예 39	<0.5	40.1	<0.5	43.3	<0.5	36.7	<0.5	37.5
실시예 40	<0.5	42.7	<0.5	45.1	<0.5	39.9	<0.5	40.2
실시예 41	<0.5	43.5	<0.5	46	<0.5	42.1	<0.5	44.8
실시예 42	<0.5	43.7	<0.5	46.6	<0.5	42.9	<0.5	43.9
실시예 43	<0.5	44.8	<0.5	47.5	<0.5	42.7	<0.5	43.2

실시예 44-47 나노입자 표면의 열 변형

각각의 실시예 44-47은 나노입자형 티타니아를 열처리하여 그의 반응성을 변경하는 것을 포함한다. 각각의 경우, 홈비캇 UV100 티타니아의 65 g 샘플은, 온도를 실온으로부터 목표 온도로 3시간에 걸쳐 상승시키고, 목표 온도에서 1시간 동안 유지하고, 이어서 노를 이용하여 냉각시킴으로써 하소시켰다. 실시예 44 및 45의 경우, 목표 온도는 400℃였다. 실시예 44의 경우, 하소 분위기는 공기이고, 실시예 45의 경우, 하소 분위기는 질소였다. 실시예 46의 경우, 하소 분위기는 공기이고, 목표 온도는 550℃였다. 실시예 47의 경우, 하소 분위기는 질소이고, 목표 온도는 550℃였다.

실시예 44, 45 및 46의 하소된 나노미립자형 티타니아의 일부분을 과산화수소 색 시험 1에 따라 시험하였다. 실시예 44 및 45의 하소된 나노미립자형 티타니아는 양성인 것으로 밝혀졌으며, 실시예 45가 실시예 44보다 더 양성, 즉, 덜 황색이었다. 실시예 46의 하소된 나노입자형 티타니아는 색 시험 1에 따르면 강한 양성인 것으로 밝혀졌다. 실시예 46의 하소된 나노입자형 티타니아를 과산화수소 색 시험 2에 따라 추가로 시험하였으며, 표면 과산화물 함량은 0.0539인 것으로 밝혀졌다.

11.0 g의 각각의 열처리 샘플을 IKA 고에너지 혼합기를 사용하여 70.0 g의 탈이온수에 분산시켰다. 분산물을, 분산물의 미세 연무를 제공하도록 설정된 손가락 작동식 분무기를 이용하여 300 ml (약 124 g)의 12 X 20 쿠라레이 GG 카본 입자 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)의 개개의 층 상에 분무하였다. 매 2회의 분무 후 스페큘라를 이용하여 각각의 탄소 입자 층을 뒤집어서 탄소 입자 상에의 분산물의 균일한 코팅을 보장하였다. 상기 입자를 보다 큰 탄소 입자 상에 코팅한 후, 코팅된 분산물을 공기 중에서 130℃에서 건조시켰다.

하소된 지지체 물질을 스퍼터 조건 1 하에 금으로 처리하였다. 샘플 중량, 기저 압력, 및 금 목표 중량 손실량이 표 38에 주어져 있다.

표 38

	샘플 중량 (g)	기저 압력 (kPa (Torr))	금 목표 중량 손실량 (g)
실시예 44	125.12	3.2E-5 (0.00024)	3.32
실시예 45	128.85	2.9E-5 (0.00022)	3.33
실시예 46	129.47	3.9E-5 (0.00029)	3.27
실시예 47	127.83	2.7E-5 (0.0002)	3.46

금 처리 후, 실시예 44 내지 46의 샘플을 시험 절차 1에 따라 CO 산화 촉매로서 시험하였다. 이 시험의 결과가 표 39에 포함되어 있다.

표 39

	평균 CO 변환율 (%)	평균 CO 농도 (ppm)
실시예 44	95.2	173
실시예 45	97.4	93
실시예 46	96.0	145

실시예 44 내지 47의 금-코팅된 샘플을 시험 절차 2에 따라 시험하였다. 시험 결과가 표 40에 포함되어 있다.

CO₂ 첨가 전의 샘플링 시간은 36분이었다. CO₂ 첨가 이후 샘플링 시간은 47분이었다.

표 40

	CO ₂ 첨가 전				CO ₂ 첨가 후			
	CO ₂ _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO ₂ _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO ₂ _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO ₂ _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
실시예 44	<0.5	39.1	<0.5	41.3	<0.5	37.4	<0.5	38.1
실시예 45	<0.5	39.2	<0.5	40.7	<0.5	37.9	<0.5	38.6
실시예 46	<0.5	44	<0.5	47.3	<0.5	41.6	<0.5	42.6
실시예 47	<0.5	45.3	<0.5	48.1	<0.5	43.7	<0.5	45.5

실시예 48- 나노미립자형 티타니아 상의 아연-옥소 도메인

201.43 g의 12 X 20 메쉬 쿠라레이 GG 카본 (쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드, 일본 오사카 소재)를 1-갤런 금속 페인트 통에 넣었다. 22.61 g의 ST-31 티타니아 (이시하라 산교 가이샤, 리미티드, 일본 오사카 소재)를 칭량하여 250 ml 비이커 내에 넣었다. 160.41 g의 탈이온수를 첨가하고, 이어서 설정치 3에서 터락스(Turrax) T18 혼합기 (아이케이에이-베르케 게엠베하 앤드 컴퍼니(IKA-Werke GmbH & Co.), 독일 스타우펜 소재)를 이용하여 4분 동안 혼합하였다. 이어서, 상기 통을 전동식 롤러(motorized roller) (미국 일리노이주 시카고 소재의 보딘 일렉트릭 컴퍼니(Bodine Electric Company)) 상에 두고, 45° 각도로 상승시키고, 24 rpm에서 회전시켰다. 이어서, 분산물의 절반이 사라질 때까지 ST-31 티타니아 분산물을 손가락 작동식 분무 노즐 (일반적인 가정용 플라스틱 분무병)을 통하여 탄소 상에 펌핑하고, 이때, 탄소가 유리되고 건조한 것으로 보일 때까지 탄소를 히트 건(heat gun)으로 부드럽게 건조시켰다. 이어서, 모든 분산물이 GG 상으로 분무될 때까지 분무를 계속하였다. 이어서, 탄소를 히트건으로 3분 동안 건조시키고, 이어서 알루미늄 팬 내에 넣었다. 팬 및 탄소를 16시간 동안 120°C로 설정한 오븐 내에 넣었다.

샘플을 금으로 코팅하고, 하기에 설명된 바와 같이 시험하였다.

실시예 49 연료 전지로의 공급물 스톱으로부터 CO를 제거하기 위한 실시예 48의 촉매의 사용.

하기에 설명되는 바와 같이 수증기의 존재 하에 수소, 이산화탄소, 일산화탄소 및 질소를 포함하는 연료 전지 가스 스트림으로부터 CO를 제거하기 위하여 실시예 48로부터의 3.0 g의 촉매를 사용하였다.

하나의 막전극 조립체(membrane electrode assembly, MEA)를 실험 동안 사용하였다. MEA를 하기 구성요소로부터 조립하였다:

막 - 막은 듀폰 나피온(DuPont Nafion)(등록상표) 1000 당량 이오노머 (이. 아이. 듀폰 드 네프와 앤드 컴퍼니, 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)의 용액으로부터 쓰리엠에 의해 주조되었다. 막의 두께는 0.03 mm (1.1 mil)였다.

전극 - 애노드 및 캐소드 전극 둘 모두를, 엔이씨시 (NECC) (타입 SA50BK) (엔. 이. 캄캇 코퍼레이션(N. E. Chemcat Corporation), 일본 도쿄 소재)로부터 구매가능한 50% Pt/C 촉매 및 1100 당량의 나피온(등록상표) 이오노머의 수용액으로부터 제조하였다. 전극은 대략적으로 71%의 Pt/C 촉매 및 29%의 이오노머를 포함한다. 전극의 금속 로딩량은 0.4 mg Pt/cm²이다.

가스 확산층(Gas Diffusion Layer, GDL) - 애노드 및 캐소드 가스 확산층 (GDL) 둘 모두는, 탈이온수를 이용하여 듀폰 30 B PTFE 에멀전의 60 중량% 용액을 희석함에 의해 제공되는 5% (중량 기준)의 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)을 포함하는 수용액으로 함침된 부직 카본지 (밸러드(Ballard)(등록상표) AvCarb™ P50, 밸러드 머티리얼 프로덕츠, 인크.(Ballard Material Products, Inc.), 미국 매사추세츠주 로웰 소재)로 이루어졌다. 이어서, 20% PTFE 및 80% 불칸 카본(Vulcan carbon) (캐보트 코퍼레이션(Cabot Corporation), 미국 매사추세츠주 보스턴 소재)으로 이루어진 마이크로층을, 미국 특허 제6,703,068 B2호에 설명된 수성 분산물로부터 PTFE 처리 부직 카본지 상에 코팅하고, 이어서 380°C에서 소결시켜 GDL을 제조한다.

MEA를 상기에 열거한 다양한 구성요소로부터 조립하였다. 첫째, 촉매층을 전사 적층(decals lamination) 공정에 의해 막으로 전사시켰다. 2개의 50 cm² 전극을 시트로부터 절단하여 막 상에 정렬하였다. 이어서, 이 조립체를, 물 온도를 101.7°C로 설정하고 압력을 12.4 MPa로 설정하여 라미네이터 내로 공급하였다. 둘째, GDL을 정적 접합(static bond) 공정에 의해 촉매-코팅된 막에 부착시켜 MEA를 제조하였다. 정적 접합 조건은 1361 kg/50 cm² 및 하드 스톱(hard stop)에 의한 30% GDL 압축에서 132.2°C, 10분이었다.

본 실시예에서 사용되는 CO 산화 시스템(400)의 다이어그램이 도 4에 도시되어 있다. 이 시스템은 질소 가스

공급원(402), 이산화탄소 공급원(404), 공기 공급원(406), 및 가스 개질물 공급원(408)에 결합되어 있다. 개질물은 경우에 따라 2% 또는 50 ppm의 CO를 포함한다. N₂, CO₂, 공기 및 가스 개질물은 라인(411, 412, 413, 414, 415)을 통해 혼합 티(mixing tee, 410)로 안내된다. 질량 유동 제어기(416, 417, 418)는 이들 가스의 유동의 제어를 돕는다. 혼합 티(410)로부터, 공급물은 라인(422)을 통해 절환 밸브(420)로 운반된다.

<430> 절환 밸브(420)는 라인(426)을 통하여 금 촉매를 포함하는 패킹층 컬럼(packed bed column, 424)으로, 또는 컬럼 바이패스 라인(428)으로 공급물을 지향시키도록 설정될 수 있다. 패킹층 컬럼(424)은 시험 절차 2에 사용된 동일한 촉매 홀더(330)에 보유되는 실시예 48의 총 3.0 g의 촉매를 포함하였다. 패킹층 컬럼(424)은 처리 및 미처리 공급물이 MEA의 성능에 어떻게 영향을 주는지를 비교하기 위하여 바이패스될 수도 있다. 실온 (대략 23 °C의 이슬점), 가스 버블러 가습기(gas bubbler humidifier, 430)는 패킹층 컬럼(424)으로부터 상류측의 공급물에 가습하기 위하여 라인(426) 내에 포함된다.

<431> 라인(432)을 통한 패킹층 컬럼(424)의 출력 또는 바이패스 라인(428)을 통해 공급되는 공급물은 티(434) 내로 안내되는데, 상기 티는 역류를 피하기 위하여 체크 밸브(도시되지 않음)를 구비하고 있다. 티(434)로부터, 가스 유동은 티(436)로 안내되는데, 티(436)도 역류를 피하기 위하여 체크 밸브(도시되지 않음)를 구비하고 있다. 이 유동은 라인(438, 440, 442)을 통하여 티(436)로 안내된다. MEA로의 공급물의 일부분은, 그가 MEA(도시되지 않음)에 도달하기 전에 공급물 스트림의 조성을 확인하기 위하여 라인(440) 상의 가스 색층 분석기(gas chromatograph, GC)(444)로 공급된다. GC(444)의 가스 샘플링 밸브를 빠져나간 후에, 라인(440)을 경유해 GC(444)를 통해 운반된 공급물은 연결부(445)에서 주 유동 스트림과 다시 합쳐진다. 이는 시험 절차 2에서 전술한, 메타나이저/FID를 구비한 동일한 GC이다. 라인(442) 상의 절환 밸브(446)는 공급물이 MEA를 바이패스하도록 라인(448)을 통해 배출되게 한다.

<432> 대안적인 공급 경로(450)는 필요하다면, 적합한 공급원(도시되지 않음)으로부터의 순수한 H₂ 공급물이 MEA로 공급되게 한다. 라인(442)을 통해 운반되는 주 공급물처럼, 대안적인 공급물은 또한 티(436)로 운반된다. 티(436)로부터, 주 공급물 또는 대안적인 공급물은 경우에 따라 라인(452)을 통해 MEA(도시되지 않음)로 안내된다. MEA로의 유입 가스 스트림은 가습기(도시되지 않음)를 사용하여 100% RH로 가습될 수도 있다.

<433> MEA들은 변전위 스캔(potentiodynamic scan, PDS) (초기 전압: 0.9 V, 최소 전압 0.3 V, 간격 0.05 V, 각 점에서의 시간 10 sec/pt)/정전위 스캔(potentiostatic scan, PSS) (정전압 0.4 V, 시간 10 분) 제어 하에 작동하는 800/1800 sccm에서의 H₂/공기 하에서 평형을 이루었다. Au 촉매의 유효성을 평가하기 위하여, 작동 조건을 0.2 A/cm²로 설정하였다. 애노드 유동은 유입 가스 조성에 따라 400 내지 600 sccm으로 변화하였다. 캐소드 공기 유동을 417 sccm으로 설정하였다. MEA의 출력 전압 및 Au 촉매에 대한 유입 가스 조성(건조 기준)이 표 41에 나타나 있다.

표 41

가스 ID	H ₂ (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)	O ₂ (%)	연료 전지 전압 0.2 A/cm ² (mV)	연료 전지 전압의 변화 순수 H ₂ - 가스 ID (mV)
1	100.0					774 +/- 2	NA
2	30.0	70.0				749 +/- 2	25(H ₂ 희석 손실)
9	39.5	39.5	20.7	0.005	0.3	749 +/- 2	25
10	38.1	40.9	20.0	0.005	1.0	747 +/- 2	27
11	29.7	45.4	20.8	1.3	2.8	747 +/- 1	27

<434> 대조 (가스 ID 1)에 비하여 가스 ID 2에 있어서 25 mV의 적은 연료 전지 전압 감소가 관찰되는 것은 H₂ 희석으로 인한 것이다. 가스 ID 9, 10, 및 11에 대한 결과로부터, Au 촉매는 개질물 공급 스트림으로부터 CO를 제거하는 데 효과적이었음이 명백하다. 본질적으로, 어느 개질물 조성물을 사용하든 CO의 피독으로 인한 전압 손실이 전혀 관찰되지 않았으며, 대신, 전압 손실은 관찰된 수소 가스 희석 효과와 일치된다. 촉매층의 온도는 시험 동안 가스 조성에 따라 실온(23°C)으로부터 50°C까지 다양하였다. 촉매층의 하류측에서 측정되는 CO의 농도는 가스 ID 9, 10, 및 11에 있어서 GC의 검출 한계(0.5 ppm) 미만이었다.

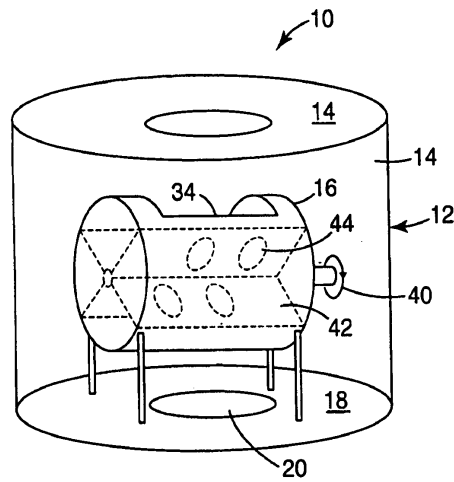
<436> 본 발명의 다른 실시 형태는 본 명세서의 고려시에, 또는 본 명세서에 개시된 본 발명의 실시로부터 당업자에게 명백하게 될 것이다. 하기의 청구의 범위가 나타내는 본 발명의 진정한 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 명세서에 기술된 원리 및 실시 형태에 대한 다양한 생략, 변경 및 변화가 당업자에 의해 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

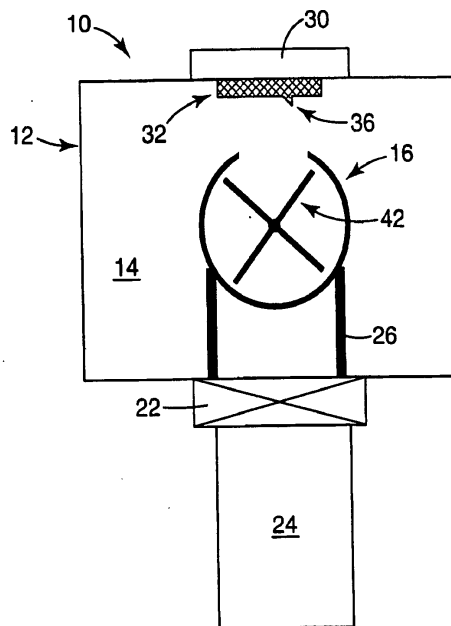
- <77> 도 1은 촉매 활성 금속을 지지체 상에 증착시키는 PVD 공정을 수행하기 위한 장치의 개략적 사시도.
- <78> 도 2는 도 1의 장치의 개략적 측면도.
- <79> 도 3은 PROX 활성 및 선택성에 대하여 시험 촉매 샘플을 시험하기 위하여 사용되는 시험 시스템을 개략적으로 도시한 도면.
- <80> 도 4는 공급물 스톡(stock)으로부터 예를 들어 휴대용 전자 기기에 의해 사용될 전기의 발생에 유용한 연료 전지까지의 CO를 제거하는 본 발명의 PROX 촉매 시스템의 개략도.

도면

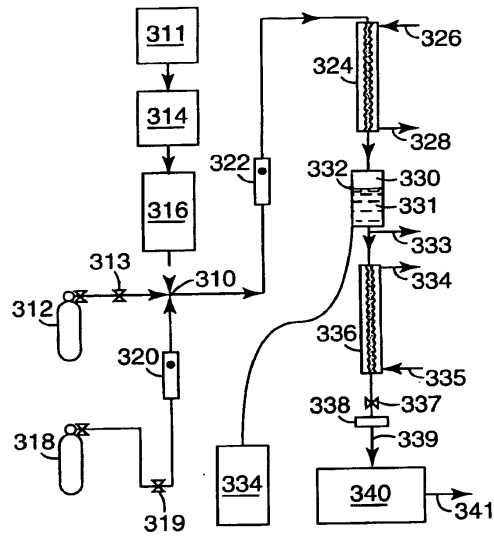
도면1



도면2



도면3



도면4

