

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-526650

(P2009-526650A)

(43) 公表日 平成21年7月23日(2009.7.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 23/68 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/68 Z N M M	4 G 1 6 9
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 3 O 1 P	5 H O 2 6
<b>B O 1 J 23/52 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/52 M	5 H O 2 7
<b>B O 1 J 23/66 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/66 M	
<b>B O 1 J 23/89 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/89 M	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 72 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-555383 (P2008-555383)  
 (86) (22) 出願日 平成19年2月13日 (2007.2.13)  
 (85) 翻訳文提出日 平成20年10月7日 (2008.10.7)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/004134  
 (87) 国際公開番号 W02008/076137  
 (87) 国際公開日 平成20年6月26日 (2008.6.26)  
 (31) 優先権主張番号 60/773,866  
 (32) 優先日 平成18年2月15日 (2006.2.15)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

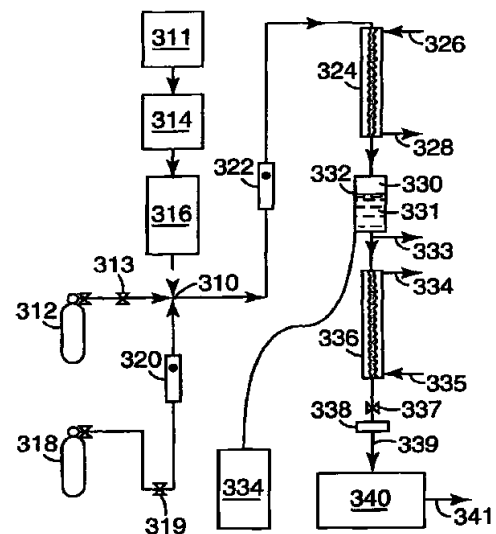
(71) 出願人 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国 55133-3427  
 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム  
 センター ポスト オフィス ボックス  
 33427  
 (74) 代理人 100081422  
 弁理士 田中 光雄  
 (74) 代理人 100101454  
 弁理士 山田 卓二  
 (74) 代理人 100088801  
 弁理士 山本 宗雄  
 (74) 代理人 100122297  
 弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒活性金を使用した、水素に対する一酸化炭素の選択的酸化

## (57) 【要約】

本発明は、ナノ粒子、結晶性チタニアから得られるものなどのナノ細孔性担体に提供される金の触媒活性を制御または調節するための技術を提供する。実践的な態様において、本発明の触媒システムに組み込まれるナノ粒子媒体の表面には、結果として生じる触媒システムが水素を酸化させる能力を劇的に抑制する、表面の化学修飾が提供される。しかしながら、このシステムはさらに一酸化炭素を容易に酸化させる。換言すれば、本発明の原理を通じてナノ粒子表面を選択および/または修正することにより、PROX触媒は、触媒活性金およびナノ粒子媒体を含む物質から容易に作製される。さらに、ナノ粒子担体は任意に熱処理されてもよく、水素に対する一酸化炭素の酸化の選択性をさらに強化する。かかる熱処理は化学修飾の前または後に行ってもよいが、望ましくは、触媒活性金をナノ粒子を組み込む担体へ付着する前に行う。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

電気を生成するためのシステムであって、

a) 担体上に付着した触媒活性金を含む触媒システムを保持する触媒容器であって、前記担体は複数個のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして前記担体に存在する、触媒容器；

b) 前記触媒容器の入り口に流動的に結合したガス供給の供給物であって、前記ガス供給がCOおよび水素を含む、供給物；並びに

c) 前記触媒容器下流の、前記触媒容器の出口に流動的に結合した電気化学電池、を含むシステム。

10

**【請求項 2】**

電気を生成するためのシステムであって、

a) 担体上に付着した触媒活性金を含む触媒システムを保持する触媒容器であって、前記担体は複数個のチタニアナノ粒子を含み、前記チタニアナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして前記担体に存在し、前記チタニアは少なくとも部分的に結晶性である、触媒容器；

b) 前記触媒容器の入り口に流動的に結合したガス供給の供給物であって、前記ガス供給はCOおよび水素を含む、供給物；並びに

c) 前記触媒容器下流の、前記触媒容器の出口に流動的に結合した電気化学電池、を含むシステム。

20

**【請求項 3】**

水素に対してCOを選択的に酸化させるシステムであって、

a) 担体上に付着した触媒活性金を含む触媒システムを保持する触媒容器であって、前記担体は複数個のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして前記担体に存在する、触媒容器；並びに

b) 前記触媒容器の入り口に流動的に結合したガス供給の供給物であって、前記ガス供給はCOおよび水素を含む、供給物、を含むシステム。

**【請求項 4】**

30

前記多重ドメインの表面は、前記金が付着する前記表面に近位の2つ以上の組成的に異なるドメインを含み、前記ドメインは、5nm未満の厚さおよび10nm未満の幅を有する、請求項3に記載のシステム。

**【請求項 5】**

前記多重ドメインの表面はチタニウムオキシ化合物を含む第1のドメインと、少なくとも1つの付加的な金属オキシ化合物を含む第2のドメインとを含む、請求項3または4に記載のシステム。

**【請求項 6】**

前記付加的な金属オキシ化合物はMg、Ca、Sr、Zn、Co、Mn、La、Nd、Al、Fe、Cr、Sn、W、Mo、Ce、またはこれらの組み合わせから選択される金属のオキシ化合物を含む、請求項5に記載のシステム。

40

**【請求項 7】**

前記付加的な金属オキシ化合物は亜鉛オキシ化合物を含む、請求項5に記載のシステム。

**【請求項 8】**

前記ナノ粒子は少なくとも部分的に結晶性であるチタニアを含む、請求項3～7のいずれか一項に記載のシステム。

**【請求項 9】**

前記ナノ粒子は亜鉛をさらに含む、請求項8に記載のシステム。

**【請求項 10】**

50

前記多重ドメインの表面は高チタン領域および高亜鉛領域を含む、請求項 3 ~ 9 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 1 1】

前記多重ドメインの表面は前記金の不動化を促す、請求項 3 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 1 2】

前記担体はナノ細孔をさらに含む、請求項 3 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 1 3】

前記ナノ細孔は 1 nm ~ 3 0 nm の範囲の大きさを有する、請求項 1 2 に記載のシステム。

10

【請求項 1 4】

前記ナノ細孔は前記金の不動化を促す、請求項 1 2 または 1 3 に記載のシステム。

【請求項 1 5】

前記担体は前記ナノ粒子が担持されるホストをさらに含む、請求項 3 ~ 1 4 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 1 6】

前記ホストは複数個のホスト粒子を含む、請求項 1 5 に記載のシステム。

【請求項 1 7】

前記触媒システムは前記金、前記ナノ粒子および前記ホストの総重量に基づいて 0 . 0 0 5 ~ 1 . 5 重量パーセントの金を含む、請求項 1 5 または 1 6 に記載のシステム。

20

【請求項 1 8】

前記ナノ粒子クラスタは 0 . 2 ミクロン ~ 3 ミクロンの範囲の大きさを有する、請求項 3 ~ 1 7 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 1 9】

前記金は約 0 . 5 nm ~ 約 5 0 nm の範囲の大きさを有するクラスタを含む、請求項 3 ~ 1 8 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 2 0】

水素に対して CO を選択的に酸化するための触媒システムであって、担体に付着した触媒活性金を含み、前記担体は複数個のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして存在する、触媒システム。

30

【請求項 2 1】

前記ナノ粒子は少なくとも部分的に結晶性であるチタニアを含む、請求項 2 0 に記載のシステム。

【請求項 2 2】

触媒システムを作製する方法であって、触媒活性金を担体上に付着させるための物理的蒸着技術を使用する工程を含み、前記担体は複数個のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして前記担体に存在する、方法。

40

【請求項 2 3】

前記金を前記担体上に付着することに先立って、前記ナノ粒子に熱処理を施す工程をさらに含む、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記熱処理は前記ナノ粒子が前記担体に組み込まれる前に行われる、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記熱処理は、前記ナノ粒子が前記担体に組み込まれた後に行われる、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記熱処理は、2 0 0 ~ 6 0 0 の範囲の温度で、3 0 秒間 ~ 1 5 時間の期間にわた

50

って行われる、請求項 23 ~ 25 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

前記金を前記担体上に付着させることに先立って、前記ナノ粒子が多重ドメインの表面を有するようにする工程をさらに含む、請求項 22 ~ 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

前記ナノ粒子が多重ドメインの表面を有するようにする工程は、少なくとも 1 つのオキソ化合物を前記ナノ粒子上へ付着させることを含む、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

前記ナノ粒子が多重ドメインの表面を有するようにする工程は、前記熱処理の前に行われる、請求項 27 または 28 に記載の方法。

10

【請求項 30】

前記ナノ粒子が多重ドメインの表面を有するようにする工程は、前記熱処理の後に行われる、請求項 27 または 28 に記載の方法。

【請求項 31】

前記金が付着した後に、前記触媒システムを熱処理する工程をさらに含む、請求項 22 ~ 30 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 32】

前記ナノ粒子は少なくとも部分的に結晶性であるチタニアを含む、請求項 22 ~ 31 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 33】

20

前記ナノ粒子は少なくとも 1 つの金属オキソ化合物をさらに含む、請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

前記金属オキソ化合物は、Mg、Ca、Sr、Zn、Co、Mn、La、Nd、Al、Fe、Cr、Sn、W、Mo、Ce、またはこれらの組み合わせから選択される金属のオキソ化合物を含む、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 35】

前記金属オキソ化合物は亜鉛オキソ化合物を含む、請求項 33 に記載の方法。

【請求項 36】

前記ナノ粒子をホスト上へ担持する工程をさらに含む、請求項 22 ~ 35 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 37】

前記ホストは複数個のホスト粒子を含む、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

前記担体はナノ細孔をさらに含む、請求項 22 ~ 37 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 39】

前記ナノ細孔は 1 nm ~ 30 nm の範囲の大きさを有する、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

電気を生成するための方法であって、

a) 担体上に付着した触媒活性金を含む触媒システムに接触する CO および水素ガスを含む混合流体を生じる工程であって、前記担体は複数個のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスターとして、前記担体に存在する、工程；並びに

40

b) 前記ガスを前記触媒システムに接触させた後、前記ガスを使用して電気を生成する工程、を含む方法。

【請求項 41】

触媒を調製する方法であって、

a) 複数個の金属酸化物ナノ粒子を提供する工程と、

b) 少なくとも第 1 および第 2 の組成的に異なる金属オキソドメインを含む複合粒子を形成するために有効な条件下で、第 2 の金属を含む物質を前記金属酸化物ナノ粒子へ加水

50

分解する工程と、

c) 前記複合粒子を前記複合粒子が触媒担体の表面の少なくとも一部分に凝集粒子のクラスタとして存在する触媒担体へ組み込む工程と、

d) 触媒活性金を前記複合粒子へ物理蒸着する工程と、を含む方法。

【請求項 42】

触媒システムを作製する方法であって、

a) 担体が過酸化物とどのように反応するかを示す情報を提供する工程と、

b) 前記情報を使用し、前記担体へ付着した触媒活性金を含む触媒システムを作製する工程と、を含む方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本発明の非暫定的特許出願は、ブレイ (Brey) により「触媒活性近を使用した水素に対する一酸化炭素の選択的酸化 (SELECTIVE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE RELATIVE TO HYDROGEN USING CATALYTICALLY ACTIVE GOLD)」の名称で、2006年2月15日に出願された、整理番号第60/773,866を有する米国仮特許出願の35 USC § 119 (e) の下優先権を主張し、該仮特許出願の全体は参照として本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

20

本発明は、水素の存在下における一酸化炭素の選択的酸化に有用な金系のナノ構造触媒システムに関する。結果として生じる精製されたストリームは、燃料電池および同等物のようなCO感知装置への供給物として使用できる。

【背景技術】

【0003】

プロトン交換膜燃料電池、センサ、電解槽、および電気化学反応器を含む電気化学電池は、当該技術分野において既知である。一般的に、そのような電池の中心性構成要素は膜電極接合体 (MEA) であり、イオン伝導膜 (ICM) によって隔てられる2つの触媒電極を含む。高出力密度の可能性を提供するMEA構造を組み込む燃料電池は、適切な温度で誘導可能であり、CO<sub>2</sub> および水を主に排出する。燃料電池は、自動車、海洋船、航空機、ノート型コンピュータおよび携帯電話、おもちゃ、道具並びに機器のような携帯用電子機器、宇宙船、建物、これらの構成要素などのための潜在的なクリーンエネルギー源として見られる。燃料電池のMEAが中央に高分子膜を組み込む際、燃料電池は固体高分子形燃料電池 (PEFC) と示されてもよい。燃料電池におけるMEAおよびそれらの使用の例は、米国特許番号第6,756,146号、第6,749,713号、第6,238,534号、第6,183,668号、第6,042,959号、第5,879,828号および第5,910,378号にさらに記載される。

30

【0004】

燃料電池において、水素ガス、または水素を含む燃料ガスは燃料極 (アノード) へ供給され、酸素または酸素を含む空気のようなガスは酸化剤極 (カソード) へ供給される。水素は結果として酸化され、電気を生成する。一般的に、触媒はアノードおよびカソードの1つまたは両方で使用され、本反応を促進する。一般的な電極触媒には、プラチナ、または1つ以上のパラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、金、タンゲステン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、合金若しくはこれらの金属間組成物との組み合わせで使用されるプラチナ、これらの組み合わせなどが挙げられる。

40

【0005】

燃料電池によって使用される水素は、1つ以上の水素含有燃料 (例: アルコールまたは炭化水素) を改質することによって得てもよい改質の方法の例としては、水蒸気改質、自己熱改質、および部分酸化改質が挙げられる。理想的には、改質の産物は水素および二酸化炭素のみを含む。実践において、一酸化炭素は改質副産物でもあり、さらに水および窒

50

素が存在することが多い。一例として、一般的な改質ガスは 45 ～ 75 容量パーセントの水素、15 ～ 25 容量パーセントの二酸化炭素、3 ～ 約 5 容量パーセントまでの水、3 ～ 約 5 容量パーセントまでの窒素、および 0.5 ～ 2 容量パーセントの一酸化炭素を含んでもよい。一酸化炭素は、残念ながら、燃料電池に使用されるプラチナ触媒を汚染する傾向があり、特に、燃料電池出力を減少させる。

#### 【 0 0 0 6 】

触媒の汚染を防ぐために、改質ガスの CO 含有量を僅か約 10 ppm ～ 約 100 ppm に削減することが望ましい。しかしながら、CO の低沸点および高臨界温度は、物理的吸着による除去を非常に困難にし、特に室温では非常に困難である。

#### 【 0 0 0 7 】

一酸化炭素を改質ガスから除去するための実現可能な一方法は、通常、水素に対する CO を選択的に酸化する触媒システムを使用し、CO を二酸化炭素へ転換する方法を含む  $[CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2]$ 。本触媒転換の後、改質ガスは、二酸化炭素形成が燃料電池触媒（例：プラチナ）に対して非常に害が少ないため、燃料電池へ直接供給されてもよい。水素に対して CO を選択的に酸化する方法は、選択的酸化または選択酸化（PROX）として既知であり、研究の高活性領域である。このような触媒の望ましい特徴は、パーク（Park）ら著、「ジャーナルオブパワーソース（Journal of Power Sources）」（132（2004）18 ページ～ 28 ページ）に記載され：

- （ 1 ） 低温での高 CO 酸化活性；
- （ 2 ）  $H_2$  の望ましくない酸化に関する良好な選択性；
- （ 3 ） CO の 99 % より大きい転換に対する広い温度領域；
- （ 4 ） 供給における  $CO_2$  および  $H_2O$  の存在に対する許容度が挙げられる。

CO 酸化活性は、CO 転換率（ $X_{CO}$ ）として表されることができ、以下のように計算される。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【 数 1 】

$$X_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100 \text{ パーセント}$$

#### 【 0 0 0 9 】

良好な PROX 触媒は、高活性であり、高選択的である。CO に対する選択性（ $S_{CO}$ ）は、CO 酸化に使用される  $O_2$  の  $O_2$  総消費量に対する比率として定義される。 $S_{CO}$  は以下のような割合で算出される。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 【 数 2 】

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

#### 【 0 0 1 1 】

もう 1 つの重要なパラメータは、化学量論的酸化過剰要因ラムダ であり、式中、 $\lambda = 2 \times [O_2] / [CO]$  である。 $\lambda = 1$  の場合、これは、酸素が CO を完全酸化するための化学量論的な量で存在することを意味する。 $\lambda > 1$  の場合、これは酸素が CO を完全酸化するために必要な量を超過することに相当する。99.5 % を超える CO 転換を維持しながらも、燃料電池動作時には、 $\lambda$  をできる限り低く保つことが好ましい。これは、水素燃料の希釈を最小化し、通常、PROX 触媒の選択性を最大化する。

#### 【 0 0 1 2 】

この種類の選択的酸化が可能である好適な触媒を設計するために、多大な努力が本産業において注がれてきている。多くの重要な課題に直面している。1 つの課題として、多くの従来の CO 触媒は、合理的な動作条件下で、不十分な活性および / または選択性である。例えば、多くの CO の酸化触媒は、150 °C 以上の温度においてのみ活性化するが、こ

10

20

30

40

50

の温度では選択性は不十分となりうる。このことは、一酸化炭素のみではなく水素もまた酸化し、 $[H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O]$ 、水素燃料を消耗することを意味する。このような高温で動作する触媒において、ある程度選択性が示された場合でも、触媒的に処理されたガスは、そのガスが燃料電池へ供給される前に、冷却される必要がある可能性がある。

#### 【 0 0 1 3 】

例えば約 70 °C 以下、さらには約 40 °C 以下の低温で機能する選択的 CO 触媒を有することがはるかにより望ましく、または、室温或いはそれ以下の温度がさらにより望ましい。しかし、このような低温では、活性および / または選択性である一酸化炭素酸化触媒は非常に少ない。CO<sub>2</sub> の酸化が熱力学的に好ましいといえども、これは事実である。さらに、触媒の中には損傷し、そうでなければ、CO<sub>2</sub> および / または水の存在下で阻害されるものもあるが、どちらも、通常、改質ガス中に存在する。その他の触媒は、短い実働および / または貯蔵寿命によって制限される。

10

#### 【 0 0 1 4 】

水素が豊富なストリームにおける一酸化炭素の選択的酸化のために提案される触媒の多くは、プラチナ族金属（特に、Pt、Rh、Ru、および Ir）を担持するアルミナである。担持された Pt 触媒は、CO 酸化に対して、40 % ~ 60 % の範囲のかなりの選択性を伴い、約 200 °C で、最大活性を示す。低温での高転換は、供給において、より多くの酸素を必要とする（高圧）。これは選択性をよりさらに低くする。

20

#### 【 0 0 1 5 】

コミノス (Cominos) ら著、「カタリシストゥデイ (Catalysis Today) 110」(2005: 140 ページ ~ 153 ページ) による報告は、吸入酸素と一酸化炭素の比率が 4 ( = 8 ) であり、140 ~ 160 °C で、一段反応器で 1.12 % の CO を 10 ppm まで還元することのできた アルミナ上の Pt - Rh 触媒を記載している。しかしながら、このような条件下での選択性はたった 12.5 % で、水素燃料の広範囲の欠損をもたらすものであった。

#### 【 0 0 1 6 】

低温活性は、チタニア、セリア、またはセリア - ジルコニア担体を使用することによって、またはコバルトおよび鉄のような塩基金属による促進によって改質されるが、選択性は通常 50 % 未満である。

30

#### 【 0 0 1 7 】

H<sub>2</sub>O および CO<sub>2</sub> が存在しない場合、CuO - CeO<sub>2</sub> などの塩基金属触媒は、少なくとも担持されるプラチナ族金属として PROX に対して活性であり非常に選択的であるということが証明されている。しかしながら、これらの触媒は改質ガスストリームにおいて CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O の存在により悪影響をもたらされる (ベエ (Bae) ら著『カタリシスコミュニケーションズ (Catalysis Communications) 6』(2005、507 ページ ~ 511 ページ)。この効果は、通常、かなり大きい。触媒活性はより高い温度での動作により回復できるが、これは選択性を減少させる。

#### 【 0 0 1 8 】

酸化鉄におけるナノゴールドは CO の選択的酸化に対して活性であるように作製できるということが観測されてきた。例えば、ランドン (Landon) ら著、「燃料電池における使用のための金を通じた H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、および CO<sub>2</sub> の存在下での選択的酸化 (Selective Oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> Via Gold For Use In Fuel Cells)」(2005、3385 ページ ~ 3387 ページ、ケミカルコミュニケーションズ (Chem. Commun.)) を参照。

40

#### 【 0 0 1 9 】

周囲温度から準周囲温度で、最良の金の触媒は、既知のほとんどの活性促進プラチナ族金属よりも、CO 酸化に対して非常に活性である。また、金はプラチナよりも非常に安い。しかしながら、触媒活性金は上述のプラチナ金属触媒とは非常に異なる。担持されるプラチナ族金属触媒の調製において使用される標準技術は、金に適用される際、不活性 CO

50

酸化触媒を提供する。それゆえ、異なる技術がさまざまな担体上へ超微粒子状の金を付着させるために開発されてきた。たとえそうであっても、高活性金触媒は再現性よく調製されることは難しい。小さい研究室での調製から大きなバッチへの拡大もまた困難であることが証明されている。

#### 【 0 0 2 0 】

これらの技術的課題は、金触媒の産業上の利用を大きく妨げてきた。周囲温度および準周囲温度でのCOの酸化のための金触媒の非常に高い活性および高水蒸気濃度に対するその許容度が、反対に、それらをCOの酸化が望ましい適用における使用についての有力候補にするため、このことは残念である。

#### 【 0 0 2 1 】

金の超微粒子は、一般的に非常に流動的であり大きな表面エネルギーを有するため、金の超微粒子は焼結しやすい。焼結のこの傾向は超微粒子の金の取り扱いを難しくする。さらに、金の触媒活性はその粒径が大きくなるほど低下する傾向にあるので、焼結は望ましくない。この問題は、金に対して比較的特異的なものであり、プラチナ(Pt)およびパラジウム(Pd)などのその他の貴金属に関しては問題の規模ははるかに小さい。つまり、均一に分散された状態で担体上に超微粒子の金を付着させ不動化させる方法を開発することが望ましい。

#### 【 0 0 2 2 】

触媒活性金をさまざまな担体上に付着させる既知の方法はボンド(Bond)およびトンプソン(Thompson)(G.C.ボンド(G.C.Bond)およびデービッドT.トンプソン(David T.Thompson)による、ゴールドブレットイン(Gold Bulletin)、2000、33(2)41)によって要約され、(i)担体および金前駆体が、おそらく水酸化物として、炭酸ナトリウムなどの塩基を加えることによって溶液からもたらされる共沈法と、(ii)金前駆体が、pHを上げることによって事前に形成された担体の懸濁液上に沈殿する付着沈殿法と、(iii)金ホスフィン錯体(例:[Au(PPh<sub>3</sub>)NO<sub>3</sub>])が新たに沈殿した担体前駆体と反応するように作られるイワサワ(Iwasawa)の方法と、を含む。コロイドの使用法、移植方法および蒸着の方法などのその他の方法は、さまざまな度合いの成功をみせた。

#### 【 0 0 2 3 】

しかしながら、これらの方法は、ウルフ(Wolf)およびシュース(Schueth)著『アプライドカタリシス(Applied Catalysis)A:概要』(、2002、226(1~2)1~13)(以下、ウルフ(Wolf)らの論説と称する)に適切に記述される課題を有する。ウルフ(Wolf)らの論説は、「ほとんど公開されてはいないが、高活性の金触媒の再現性は一般的に非常に低いということも、周知である。」と主張する。これらの方法に伴うこの再現性の問題に関して引用された理由としては、金の粒径の制御、Clなどのイオンによる触媒の毒作用、ナノサイズの金粒子付着の制御不能、基質の孔における活性金の損失、触媒を活性化するためのいくつかの熱処理における必要性、熱処理による特定の触媒部位の不活性化、金酸化状態の欠損、および塩基の追加による金溶液の加水分解の不均一性が挙げられる。

#### 【 0 0 2 4 】

要するに、金は触媒としての大きな可能性を提供するが、触媒活性金を処理することに伴う困難は、深刻に市場的に実現可能な金系触媒システムの開発を制限してきた。

#### 【 0 0 2 5 】

ドイツ特許公開DE 10030637 A1は、金を担持媒体へ付着させるためのPVD法の使用を記述する。しかしながら、この文書に記載される担持媒体は媒体がナノ細孔性を欠損する条件下で作られるセラミックチタン酸塩であるにすぎない。つまりは、この文書はPVD法を用いて付着される触媒活性金を担持するためのナノ細孔性媒体の使用の重要性を示すことができていない。国際PCT特許公開WO 99/47726およびWO 97/43042は、担持媒体、触媒活性金属、および/または触媒活性金属を担持媒体上に付着させる方法のリストを提供する。しかしながら、これらの2つの文書は、PVDを

10

20

30

40

50



通じて付着された触媒活性金のための担体としてナノ細孔性媒体を使用することの利益も正しく評価できていない。実際に、WO 99 / 4 7 7 2 6 がリストに挙げる多くの好ましい担体は、ナノ細孔性を欠く。

#### 【 0 0 2 6 】

比較的最近に、触媒活性金を使用した非常に有効な不均質触媒システムおよび関連する方法論は、譲受人同時係属出願の 2 0 0 4 年 9 月 2 3 日に出願されたラリー・ブレイ (Larry Brey) らの代理人整理番号第 5 8 9 0 5 U S 0 0 3 号を持つ、米国特許出願第 1 0 / 9 4 8 , 0 1 2 号の「特に、物理蒸着法を使用して担体媒体上に触媒を付着する際に触媒システムを作製するために有用な触媒、活性化剤、担持媒体、および関連方法論 (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)」および 2 0 0 5 年 1 月 4 日に提出された、ラリー・ブレイ (Larry Brey) らの代理人整理番号第 6 0 0 2 8 U S 0 0 2 号を有する、米国特許仮公開出願第 6 0 / 6 4 1 , 3 5 7 号「触媒活性金を使用する不均一合成炭素質触媒システムおよび方法 (HETEROGENEOUS, COMPOSITE, CARBONACEOUS CATALYST SYSTEM AND METHODS THAT USE CATALYTICALLY ACTIVE GOLD)」に記述されている。これら 2 つの同時係属特許出願の各全体は参照として組み込まれる。これらの特許出願に記述される触媒システムは、CO 酸化に関して優れた触媒性能を提供する。

10

#### 【 0 0 2 7 】

ナノ細孔性および/またはナノサイズであるチタニアは、これらの触媒活性金を組み込む方法を含め、多くの触媒処理のための担体として望ましい。ナノサイズのチタニアは、チタンアルコキシドの加水分解、チタン塩の加水分解、および揮発性チタン化合物のガス相酸化によって、簡単に調製できる。つまり、ナノサイズのチタニアは手頃な費用で市販され、容易に入手可能である。さらに、ナノサイズの形状のチタニアは、水に、またはその他の基質および担体粒子に適用させるためのその他の溶媒に、容易に分散でき、ナノ細孔性の形状のさまざまな基質においてコーティングとして提供できる。

20

#### 【 0 0 2 8 】

ナノ細孔性およびナノサイズの形状におけるその有用性に加えて、チタニアは、強力な触媒効果に適した表面特性を有する。チタニアは、酸素アニオン欠損などの欠陥部位を備える部分的に還元された表面構造を形成する能力で周知である。酸素アニオン欠損の高密度は酸素吸着のための部位を提供し、吸着酸素はチタニア上で移動可能であり、チタニアで担持される金属粒子を備える触媒上で酸素が活性酸化部位に移動することを可能にすることを明らかにしてきた (シュエユアン・ウー (Xueyuan Wu)、アンナベラ・セローニ (Annabella Selloni)、ミシェル・ラゼリ (Michele Lazzeri)、およびサロージ K . ナヤク (Saroj K. Nayak) 著『フィジカルレビュー (Phys. Rev.)』B 6 8、2 4 1 4 0 2 (R)、2 0 0 3 年)。酸素移動における補助に加えて、表面欠損はナノゴールド粒子の焼結を通じた非活性化に対する安定化を促進し、それゆえ、チタニア触媒における高分散の触媒活性金の生成を可能にする補助を行うことで既知である。チタニアは高活性の CO 酸化の触媒におけるナノゴールドおよびプロペンの直接エポキシ化に使用される触媒のための優れた担体であることが明らかとなっている (T . アレクサンダー・ネイハイス (Alexander Nijhuis)、トム・フィセル (Tom Visser)、およびベール・M・ヴェックホイセン (Bert M. Weckhuysen) 著『ジャーナル・オブ・フィジカルケミストリー (J. Phys. Chem.)』(B、1 0 9、2 0 0 5 年、1 9 3 0 9 ページ ~ 1 9 3 1 9 ページ))。

30

40

#### 【 0 0 2 9 】

チタニアを含む、さまざまな基質におけるナノゴールドは、PROX 触媒としての使用のために提案されてきた。多くの方法が試験されてきたが、この方法を使用した PROX 触媒の成功した市販化は生じていない。この状況の分析はユウ (Yu) らにより提供される (ウェン・ユエ・ユウ (Wen-Yueh Yu)、チェン・パン・ヤン (Chien-Pang Yang)、ジウン・ナン・リン (Jiunn-Nan Lin)、チェン・ナン・クオ (Chien-Nan Kuo) およびベン・ツー・ワン (Ben-Zu Wan) 著『ケミカルコミュニケーションズ (Chem. Commun.)』(2 0

50

05年、354ページ～356ページ)に記載され、

この文献におけるいくつかの報告は、 $\text{TiO}_2$ に担持される金の上を流れる $\text{H}_2$ の豊富なストリームにおける $\text{CO}$ に対する選択酸化を記載している。その中で、ハルタ(Haruta)らは付着沈殿(DP)法を使用し、チョーダリー(Choudhary)らは、移植方法を使用し、シューベルト(Schubert)らおよびシューマッハ(Schumacher)らは、担体における金の調製のための注入工法およびDP法を使用している。供給ストリームにおいて、 $\text{CO}$ の一部分のみが選択的に $\text{CO}_2$ に酸化され、いずれの触媒システムも予想される100%の転換の近くまで到達できないことが彼らのデータから示された。

#### 【0030】

ナノ粒子のチタニア上の金を備えるPROX触媒は、上述の参照文献においてユウ(Yu)らによって記載される。しかし、この作業は、チタニアが優れたPROX活性を示すように修飾される方法を露呈しなかった。結果として、ユウ(Yu)らの物質は二酸化炭素および水分に対する強力な感度を示した。選択性は温度および酸素含有量に非常に敏感であり、課題速度は適度のPROX特性を実現するために下げられなければならないことが示された。

#### 【0031】

マリック(Mallick)およびスクレール(Scurrrell)(コウシク・マリック(Kaushik Mallick)およびマイク・S・スクレール(Mike S. Scurrrell)著『アプライドカタリシス(Applied Catalysis)A』(2003)概要253527ページ～536ページ)は、ナノゴールド担体のために使用されるチタニアナノ粒子基質の修飾は、亜鉛をチタニアナノ粒子に加水分解することにより酸化亜鉛でコーティングされたチタニアナノ粒子を形成し、 $\text{CO}$ 酸化のために減少した触媒活性を引き起こすということを報告した。しかしながら、この作業に導入される酸化亜鉛量は、本明細書に示される必要とされるレベルに比べて、過剰であった。また、この作業は、本明細書に示されるような調製することのできる改質されたPROX物質を露呈しなかった。

#### 【0032】

しかしながら、ナノ細孔性チタニア粒子におけるナノゴールドは水素が酸素と反応するための強力な触媒であるということが明らかとなった。例えば、ランドン(Landon)ら(フィリップ・ランドン(Philip Landon)、ポール・J・コリア(Paul J. Collier)、アダム・J・パップワース(Adam J. Papworth)、クリストファー・J・カイリー(Christopher J. Kiely)、およびグラハム・J・ハッチング(Graham J. Hutchings)共著『ケミカルコミュニケーションズ(Chem. Commun.)』(2002年、2058ページ～2059ページ)は、チタニアにおける触媒活性金は $\text{H}_2$ および $\text{O}_2$ からの過酸化水素の直接合成に使用できることを示している。水素酸化のためのこの高活性のために、PROXの適用に適していないナノ細孔性チタニア担体に付着する触媒活性金を組み込むシステムであるように見える。PROXの適用において、触媒システムは、望ましくは、水素酸化を阻止する一方で $\text{CO}$ を酸化する。つまり、チタニア上の金がPROX触媒として試験されている一方で、この適用の市販的成功は理解されがたい。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0033】

したがって、PROX触媒のさらなる改良が望まれている。とりわけ、水素の存在下での $\text{CO}$ 酸化のための改良された活性および選択性を示す触媒システムを提供することが望ましい。二酸化炭素および水の存在に対して比較的反応しにくい触媒システムを提供することもまた望ましいだろう。そのような触媒システムは、改良水素から $\text{CO}$ を除去するために有用であるだろう。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0034】

本発明は、ナノ粒子、チタニアの誘導体のようなナノ細孔性担体に提供される金の触媒活性の制御または調節のための技術を提供する。触媒活性金などのナノ金属触媒を担持するために使用されるナノ粒子の表面の性質が、担持される触媒の触媒特性に強い効果を有

10

20

30

40

50

するということを発見した。特に、いくつかの実施態様において、本発明の触媒システムに組み込まれるナノ粒子媒体の表面には、結果として生じる触媒システムが水素を酸化する能力を劇的に抑制する、表面の化学修飾が提供される。しかしながら、このシステムはさらにCOを容易に酸化させる。

#### 【0035】

換言すれば、本発明の原理を通じてナノ粒子表面を選択および/または修正することにより、PROX触媒は触媒活性金を含む物質およびナノ粒子媒体から容易に作製される。そのような化学修飾に加えて、このナノ粒子担体は任意に熱処理されて水素に対するCOの酸化の選択性をさらに強化してもよい。かかる熱処理は化学修飾の前または後に行われてもよいが、望ましくは、触媒活性金をナノ粒子を組み込む担体へ置く前に行われる。

10

#### 【0036】

本発明は、望ましくは、金をナノ粒子を組み込む担体へ付着させるための物理蒸着(PVD)技術を使用するが、それはPVD法は金が付着する担体の表面特性を維持するのがより容易であるからである。金などの触媒活性金属はPVDによる付着後すぐに活性化するということも観測した。その他の方法論と同様に、金の付着後にそのシステムを熱処理する必要は無いが、望ましい場合は、そのような熱処理が実行されてもよい。さらに、金はCO酸化に関して比較的長期間の高触媒活性であるが、PVDを使用して金を付着する場合、担持媒体表面の近位のみが付着される傾向がある。

#### 【0037】

PROXの適用に関して、本発明の触媒システムは、水素に対する高CO酸化活性を有する。例えば、一実施形態において、触媒システムは、改良水素ガスの組成を有するガス(すなわち、水素が豊富であり、1~2容量パーセントのCOを含むガス)からCOを効果的に除去した。CO含有量は監視計測器の検出レベル以下のレベルまで減少した(すなわち、僅少な水素が消費される中、10ppm以下、さらには1ppm以下)。

20

#### 【0038】

PROX触媒システムは、他の既知のCOの選択的酸化に提案される触媒と関連する温度よりも低い温度を含む、広範囲の温度で機能する。例えば、本発明の例示的な実施形態は、比較的低い温度(例:約70以下、さらには約40~50以下)でCOに対する酸化活性を示す。ある実施形態は、水素に対してCOを酸化する優れた選択性を伴い、約22~約27、さらにはより低温(例:5未満)を含む、周囲温度または周囲温度以下で機能することができる。

30

#### 【0039】

PROX触媒システムは高温でも機能することができる。例えば、本発明の例示的な実施形態は、60よりも高い温度および、さらに85よりも高い温度でガスを含む水素におけるCO酸化に対する高選択性(例えば65%を超える)を示す。

#### 【0040】

PROX触媒システムの代表的な実施形態は、水分およびCO<sub>2</sub>の両方に対して比較的反応しない。これにより本発明は、通常CO<sub>2</sub>および水を含む改良水素においてCOを酸化するために使用される。触媒システムは非常に高い安定性を有し、長い貯蔵寿命を有し、長期間にわたる高レベルの触媒活性を提供する。したがって、燃料電池またはその他のCO反応装置の動作に使用される改良水素からCOを除去するためのPROX反応において本発明は非常に有用である。さらに触媒システムは湿潤環境において有効であり、室温(例:約22~約27)およびより低温(例:5度未満)を含む広範囲の温度で機能する。

40

#### 【0041】

本発明のPROX触媒システムは、高流量のCO含有ガスを課題とする際、優れた活性をさらに示す。1容量%のCOまたは、さらには2容量%以上のCOのレベルでのCOの課題は、PROX触媒システムによって、周囲温度および周囲圧で計測される際に、90%以上のCO/H<sub>2</sub>選択性および95%以上の選択性で10ppm以下、さらには1ppm以下のCOまで除去される(高流量2,600,000mLh<sup>-1</sup>g-Au<sup>-1</sup>、さ

50

らには  $5,000,000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ Au} \cdot^{-1}$  以上、さらには  $10,000,000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ Au} \cdot^{-1}$  以上で、20容量%の $\text{CO}_2$ 、30容量%以上の $\text{CO}_2$ の存在下で、試験された)。

#### 【0042】

そのような修飾を組み込むナノ細孔性担体の特定の一実施形態は、粒子表面に近位の1つ以上の追加的な種類の金属オキシ含有物を組み込むナノ粒子チタニア粒子を含む。追加的な金属オキシ含有物に加えて、チタニアは、望ましくは熱処理され、さらにPROX機能を強化する。金およびチタニアからのPROX触媒を有効にすることは達成の難しいゴールであった。今日まで当分野における多くの作業は、多くの従来の方法の不可能性により失敗したことで、担持された金の触媒特性上のナノ粒子表面の性質における変化の効果の制御研究を可能にしたと考えられている。この不可能性は、触媒活性金触媒を形成するために使用される多くの従来の方法は金を付着するためのPVD法を使用していないため、少なくとも一部分において生じる。むしろ、そのような方法は、例えば、その方法の中で供給される粒子またはその中に形成される粒子のいずれかの粒子上に金が付着するような方法で塩化第二金または類似物を含む溶液を加水分解する方法を含む。そのような付着は、通常、その後に金および金担体の相互作用の両方を変化させるために熱処理される。付着の条件変化およびそのような方法の変わりやすい結果により、基質表面および基質金相互作用における系統的变化は本質的に不可能であるということが証明された。

10

#### 【0043】

触媒活性金をチタニア上に付着させるための物理蒸着法を使用することによって、触媒活性にあるチタニア担体の表面の修飾の効果は容易に評価される。PVD技術を使用して触媒活性金をチタニアを含むさまざまな担体へ付着させることが、2004年9月23日出願の、ブレイ(Brey)らによる、代理人整理番号第58905US003号を持つ、譲受人係属出願米国特許出願第10/948,012号「特に、物理蒸着法を使用して担体媒体上に触媒を付着する際に触媒システムを作製するために有用な触媒、活性化剤、担持媒体、および関連方法論(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)」に記載されており、全ての目的において、参照としてその全体は本明細書に組み込まれる。

20

#### 【0044】

本発明のPROXおよびその他の態様に関して、所望の表面修飾が示された後、金はナノ構造担体粒子に付着される。場合によっては、本発明の原理は所望の表面特性を有する市販のナノ粒子担体を選択するために使用されてもよい。その他の場合において、本発明の原理は、生じる触媒が所望の活性を有するように担体を適切に調整するように使用してもよい。これらのナノ構造担体粒子は、立ち代って、さらにさまざまな種類の比較的大きなホスト構造および物質上に支えられてもよく、ないしはそれらに統合されてもよい。

30

#### 【0045】

一態様において、本発明は、電気を生成するためのシステムであって、

担体上に付着した触媒活性金を含む触媒システムを保持する触媒容器であって、前記担体は複数個のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして前記担体に存在する、触媒容器；

40

前記触媒容器の入り口に流動的に結合したガス供給の供給物であって、前記ガス供給はCOおよび水素を含む、供給物；並びに

前記触媒容器の出口からの、およびその出口に流動的に結合した電気化学電池の下流、を含むシステムに関する。

#### 【0046】

別の態様において、本発明は、電気を生成するためのシステムであって、

担体上に付着した触媒活性金を含む触媒システムを保持する触媒容器であって、前記担体は複数個のチタニアナノ粒子を含み、前記チタニアナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして前記担体に存在し

50

、前記チタニアは少なくとも部分的に結晶性である触媒容器；

前記触媒容器の入り口に流動的に結合したガス供給の供給物であって、前記ガス供給はCOおよび水素を含む、供給物；並びに

前記触媒容器の出口からの、およびその出口に流動的に結合した、電気化学電池の下流、を含むシステムに関する。

【0047】

別の態様において、本発明は、水素に対してCOを選択的に酸化させるシステムであって、

担体上に付着した触媒活性金を含む触媒システムを保持する触媒容器であって、前記担体は複数個のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして前記担体に存在する触媒容器と、

前記触媒容器の入り口に流動的に結合したガス供給の供給物であって、前記ガス供給はCOおよび水素を含む、供給物と、を含むシステムに関する。

【0048】

別の態様において、本発明は、水素に対してCOを選択的に酸化させるシステムであって、担体に付着する触媒活性金を含み、前記担体は複数のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして担体に存在するシステムに関する。

【0049】

別の態様において、本発明は、触媒システムを作製する方法であって、触媒活性金を担体上に付着させるための物理蒸着法を使用する工程を含み、前記担体は複数個のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして前記担体に存在する方法に関する。

【0050】

別の態様において、本発明は、電気を生成するためのシステムであって、

担体上に付着した触媒活性金を含む触媒システムに接触するCOおよび水素ガスを含む混合流体を生じ、前記担体は複数個のナノ粒子を含み、前記ナノ粒子は多重ドメインの表面を有するとともに前記触媒活性金が付着する凝集ナノ粒子のクラスタとして担体に存在する工程；並びに

前記ガスを前記触媒システムに接触させた後、前記ガスを使用して電気を生成する工程、を含む方法に関する。

【0051】

別の態様において、本発明は、触媒を調製する方法であって、

複数個の金属酸化物ナノ粒子を提供する工程と、

少なくとも第1および第2の組成的に異なる金属オキシドメインを含む複合粒子を形成するために有効な条件下で、第2の金属を含む物質を金属酸化物ナノ粒子へ加水分解する工程と、

前記複合粒子を前記複合粒子が前記担体の表面の少なくとも一部分に凝集粒子のクラスタとして存在する触媒担体へ組み込む工程と、

触媒活性金を前記複合粒子へ物理蒸着させる工程と、を含む方法に関する。

【0052】

別の態様において、本発明は、触媒システムを作製する方法であって、

担体が過酸化物とどのように反応するかを示す情報を提供する工程と、

前記情報を使用し、前記担体へ付着した触媒活性金を含む触媒システムを作製する工程と、を含む方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0053】

下記の本発明の実施形態は、以下に開示される厳密な式に本発明が包括的であることもまたは限定することも目的としない。むしろ、本実施形態は、当技術分野に精通するその他の者が本発明の原理および実施を評価および理解できるように選択され、記述される。

本明細書に引用される、全ての特許、公開出願、その他の刊行物、および係属中の特許出願は、全ての目的においてそれぞれの全体を参照として本明細書に組み込まれる。

【0054】

金などの触媒活性物質に使用されるナノ細孔性担体の表面の性質が担持される触媒活性物質の触媒特性に強い効果を有するということを発見した。我々は、水素に対するCOを酸化するための触媒選択性を調整するような方法で、選択的に担体表面の性質を変化させることができたということを示した。

【0055】

本発明のPROX触媒は1つ以上のナノ細孔性多重ドメインの担持物質（1種または複数種）上に提供される触媒活性金からなる。好ましくは、ナノ細孔性多重ドメイン担持物質は、任意に、より大きなホスト物質（1種または複数種）でさらに担持されるナノ粒子媒体を含む成分に由来する。このようなナノ粒子媒体から形成される担体のナノスケールトポグラフィー上への触媒活性金属の表面付着/コーティングは、優れた機能を伴うPROX触媒システムを提供するという事を見出した。例えば、金の場合、これらのナノスケール特徴は金を不動化することを助長し、機能の損失をもたらす可能性のある金の蓄積を防ぐようである。さらに、多重ドメイン特性はPROX選択性を有する合成触媒を提供する。

10

【0056】

ナノ細孔性多重ドメイン担持物質を形成するために少なくとも1つの成分として使用されるナノ粒子媒体は、通常、約100nm以下の粒径を有するナノサイズ粒子の形状であるが、本発明に使用される際のこれらの粒子の凝集体はこれより大きくてもよい。本明細書で使用する際、粒径とは粒子の最長の幅寸法を示し、そうでない場合は、明示的に記載される。好ましいナノ粒子媒体は、その最長の幅が望ましくは50ナノメートル未満であり、好ましくは25ナノメートル未満であり、最も好ましくは10ナノメートル未満である、非常に微細な粒子を含む。

20

【0057】

代表的な実施形態において、ナノ粒子はそれ自身にナノ細孔を含んでも含まなくてもよいが、それらは凝集してより大きなナノ細孔性凝集体構造を形成することができ、それらはさらにより大きな凝集体クラスタを形成することができる。これらの凝集体構造および凝集体クラスタにおいて、ナノ細孔は少なくとも凝集体を形成するナノ粒子の間隙空間により形成されることができる。これらの凝集体のクラスタは、通常、0.2ミクロンから3ミクロンの大きさ、より好ましくは0.2ミクロンから1.5ミクロンの大きさ、最も好ましくは0.2ミクロンから1.0ミクロンの大きさの粒径を有してもよい。代表的な実施形態において、凝集粒子のクラスタは下記のようにホスト物質上でさらに担持される。本発明の物質の特に有用な構成は、ナノ粒子凝集体は密集して複合モダール（例：バイモダールまたはトリモダールの細孔の分布）を有する層を形成する、処理されたナノ粒子の凝集体の使用を含むものである。

30

【0058】

本発明において有用なナノ細孔性凝集体構造および凝集体クラスタは、例えば、ナノ粒子ゾルの凝集・分散制御によって形成されることができる。凝集制御は使用されるナノ粒子の等電点でまたは近似値（例：約2pH単位内）でナノ粒子の機械的分散によって実現することができる。また、凝集制御は分散媒体のイオン強度を上げることを通じて、または当該技術分野において既知の凝集剤を追加することにより、誘導することもできる。

40

本発明のさまざまな態様における粒径は、現在における従来の実施またはこれ以降の実施に応じるいかなる適切な方法によっても計測されてもよい。一方法によると、粒径はTEM情報の検査によって決定される場合もある。派生するナノ粒子およびナノ細孔性担体媒体は、好ましくは、BETにより計測される際、高い表面積を有する。それぞれの表面積は、好ましくは約35m<sup>2</sup>/g以上であり、さらに好ましくは約100m<sup>2</sup>/g以上であり、最も好ましくは約250m<sup>2</sup>/g以上である。

【0059】

50

ナノ細孔性は、通常、担体（任意に粒子）が約 100 nm 以下の幅、さらに一般的には約 1 nm ~ 約 30 nm の範囲の幅を有する細孔を含むということを意味する。ナノ細孔は、担持物質において認められ、透過型電子顕微鏡（TEM）分析を通じて対応するナノ細孔の大きさが計測される。特に金が視線方向を通じて付着する際、すなわち PVD 技術の際、担持物質のみは担体の外部表面積においてナノ細孔性である必要があるということを留意することが重要である。好ましくは、ナノ細孔性は、そのような PVD 技術を通じて付着された金原子の浸透の深さに等しいまたはそれよりも大きい深度へ拡張する。

#### 【0060】

チタニアナノ粒子のナノ細孔性凝集体を含む担体（ナノ粒子自体はナノ細孔性を有しても有さなくてもよい）などの担体のナノ細孔性の性質は、窒素脱着等温線が触媒および触媒担体の孔経分布を約 1.5 nm ~ 100 nm の範囲で計算するように使用される ASTM 標準実務 D 4641 ~ 94 に記載されるような技術をさらに特徴とすることができる。本 ASTM 技術を使用する場合、好ましくはチタニア系のナノ細孔性担持物質は、通常、担体の表面またはその近位で、1 ~ 100 nm の大きさの孔を有する。さらに一般的には、このような担持物質は、その全体が参照として本明細書に組み込まれる、ASRMD 4641 ~ 94 からデータを伴う下記の式

#### 【0061】

#### 【数 3】

$$NPC = \frac{CPV_1 - CPV_{10}}{CPV_1 - CPV_{100}}$$

を使用して計算される際、好ましくは 1 ~ 100 nm の範囲のチタニア系担持物質の全細孔容積が 20 % 以上（例：上記の式を使用して約 0.20 以上）、さらに好ましくは 40 % 以上、最も好ましくは 60 % 以上の 1 ~ 10 nm の範囲の大きさの細孔の全ナノ細孔量を有し、式中、NPC はナノ細孔量を示し、 $CPV_n$  は  $cm^3/g$  の孔幅  $n$  で累積細孔容積を示し、 $n$  はナノメートルでの孔幅である。

#### 【0062】

ナノ細孔性に加えて、ナノ粒子媒体を含む成分から派生する担持物質は、『IUPAC 化学技術概論（UPAC Compendium of Chemical Technology）第 2 版』（1997）の適用条項に定義されるミクロ多孔性、メソ多孔性、および / またはマクロ多孔性の特徴をさらに有することができる。

#### 【0063】

ナノ粒子がチタニア粒子を含む好ましい実施形態において、チタニアナノ粒子は好ましくは 3 nm ~ 35 nm の範囲、さらに好ましくは 3 nm ~ 15 nm の範囲、最も好ましくは 3 nm ~ 8 nm の範囲の粒径を有する。チタニアナノ粒子はそれ自体に 1 nm ~ 5 nm の範囲のナノ細孔を含んでもよい。代表的なチタニアナノ粒子の凝集体は、非常に細かな、1 ~ 10 nm の範囲にあるナノ細孔を含んでもよい。凝集体構造は、より大きな（すなわち、10 ~ 30 nm の範囲）追加の孔をさらに含む傾向がある。30 ~ 100 nm の範囲のさらに大きい孔は、ナノ粒子凝集体をより大きいクラスターへ密集させることにより形成される。これらの凝集体の構造も、0.1 ミクロン ~ 2 ミクロンの範囲、さらに好ましくは 0.1 ミクロン ~ 1.0 ミクロンの範囲、最も好ましくは 0.1 ミクロン ~ 0.5 ミクロンの範囲の大きさのさらに大きい孔を有する傾向があってもよい。

#### 【0064】

これらの粒塊から形成される担持物質は、ナノ粒子媒体の容量が 20 ~ 70 % のレベルで、好ましくはナノ粒子媒体の容量が 30 ~ 60 % のレベルで、最も好ましくはナノ粒子媒体の容量が 35 ~ 50 % のレベルで存在するより大きな孔を有利に有する。より大きい孔の容量パーセントは、当業者に既知である SEM および水銀ポロシメータにより計測されることができる。

#### 【0065】

いくつかのレベルの大きさの孔を有することにより、非常に活性である触媒は、課題ガ

10

20

30

40

50

スによる活性金部位への容易な接近を可能にする一方、非常に微細な金粒子を担持するように作製される。これらの構造におけるより大きな孔はまた、PVD法により多孔質チタニアマトリックスの深部への金の付着を可能にする際に特に重要である。

#### 【0066】

高湿潤での特定の使用を適用する場合、水の毛管凝縮の阻害効果を限定するように孔経を最適化することが好ましいだろう。この場合、小さい孔（例：2 nmまたはそれ未満）の割合を低くする一方、高表面積を維持するように熱処理によって非常に小さい孔を増やすことが好ましいだろう。チタニア粒子の表面の性質を変化させるために使用される本発明の処理において、チタニアの特定の表面積は増えるか、同程度を維持するか、多少減る場合がある。好ましくは、これらの処理は粒子の表面積の大幅な減少をせずに、この表面の変化を有利に達成する。

10

#### 【0067】

本発明の担持物質を形成するために使用されるナノ粒子成分はナノ細孔性それ自身であってもよい。或いは、ナノ粒子は供給される際ナノ細孔性であってもよいが、凝集処理、コーティング処理、化学処理または熱処理、および/または同類のものによるナノ細孔性を特徴とする外部表面を有するように作製されることができる。例えば、代表的な方法論としては、所望のナノ細孔性を伴う合成物を形成するためのゲルおよびより大きいホスト物質の表面上のナノ粒子サイズのコロイドのようなナノ粒子物質の吸着、ナノ細孔性物質を形成するための物質の表面上の金属アルコキシドまたは金属塩の加水分解、およびナノ細孔性物質を形成するための物質の表面上の、例えばアルミニウム、チタン、スズ、アンチモンなどの金属の薄層コーティングの酸化が挙げられる。後者の場合、薄い金属膜は物理蒸着法により付着されることができ、酸化は乾燥空気または湿った空気によって基質上にナノ粒子膜を生成するために実行されることができる。

20

#### 【0068】

ナノ細孔性に加えて、本発明の担持物質は触媒活性金が付着する多重ドメイン表面を有する。多重ドメインとは担体の表面が金が付着する表面の少なくとも近位にある2つ以上の組成的に異なるドメインを組み込むことを意味する。我々のデータは、金が多重ドメイン表面に付着する際、水素に対するCOの酸化の選択的触媒活性が強化されることを示す。制限されるものではないが、表面上に生じるドメイン境界は、金を安定させるためだけでなく、ナノゴールドで活性化される際水素の低温酸化に關与する部位を阻害するために現れると考えられる。さらに、これらのドメイン境界はナノスケールで非常に微細に分散し、境界をナノスケールの触媒活性金を固定するために有効にすることを助長する。

30

#### 【0069】

ドメインは結晶性および/または非晶質であってもよく、できる限り小さいことが好ましい。好ましくは、ドメインはナノサイズであり、約5 nm未満、好ましくは約2 nm未満、さらに好ましくは約1 nmの粒子表面に対しておおまかに垂直の方向の寸法（例：厚さ）を有する。ドメインは、粒径に対しておおまかに並行の方向の寸法（例：幅）を有し、粒子の直径にほぼ等しい。好ましくは、この寸法は10 nm未満であり、さらに好ましくは5 nmであり、最も好ましくは2 nm未満である。

#### 【0070】

ドメインは通常TEM分析、XPS分析、IR分析またはその他の適した方法を使用して識別される。これらのドメインは極めて小さいため、多くの場合分析法の組み合わせが使用される。X線分析は本発明の方法によって修飾されるナノ粒子物質における変化を検査するために使用することができるが、多くの場合、本発明の方法により提供されるナノドメインを検出することができない。

40

#### 【0071】

多重ドメインの特徴を評価するために、処理されたナノ粒子のTEM分析は以下の方法で実行されてもよい。TEM検査のための試料はナノ粒子をエタノールに分散することにより調製される。一滴の生じる希釈粒子懸濁液は標準の200メッシュの3 mm直径の銅グリッドによって担持されるレイシーカーボン/フォームバル担持フィルム上に置かれる

50



。試料はTEM装置に置かれる前に数分間乾燥されることができる。撮像は300kVで動作する日立H9000透過型電子顕微鏡で実行される。画像はガタン(GATAN)社製ウルトラスキャン894CCDカメラによりデジタルで得られる。

#### 【0072】

本検査を実行するために、上記のようにTEMグリッド上に搭載された粒子は200~500kx倍率で検査される。載物台はナノ粒子の明晰な観測を可能にするように調節され、載物台は粒子格子線の明晰な観測を生じさせるように晶帯軸へ傾けられる。顕微鏡の焦点は精密な検査のため、粒子のさまざまな領域で絞った焦点を提供するように調節される。検査は観測される粒子の一部の明晰で遮断されない視界を提供しなければならない。ドメイン構造の縁部の検査の場合、縁部はその他の粒子または破片を重ねることはできず、或いは、その他の粒子または物質をその上に重ねることによって覆い隠されることはできない。

10

#### 【0073】

ドメインは格子線の脱線として、さらにこれらの線の断絶または電子ビームに対する配向結晶の透明性における変化として観測される。本明細書に記載される処理が多重ドメイン特徴を提供するために使用される場合、通常これらの粒子上で見られる観測ドメインと不規則領域を区別することができるように処理された粒子の画像と処理されていない粒子の画像を比較することは有用である。

#### 【0074】

さらに、TEMを使用してドメインを分析する際、選択された粒子の結晶性部分は照射されることができる一方、結晶性ドメインの回折電子をサンプリングすることにより、暗視野モードで観測できる。TEMの分野において精通する者に既知のそのような方法は、観測および特性化を可能にするように表面ドメインのさらなる差別化を提供するために使用できる。

20

#### 【0075】

さらに、エネルギー分散型X線微量分析は、それぞれのドメインを組織的に評価するために非常に高い空間解像度を用いて、検査試料上で実行されることができる。解像度をおおよそのドメインの寸法のサイズまで調節することによって、特定のドメイン領域の元素組成が検証できる。

#### 【0076】

これらの種類の分析は、ナノ粒子の表面上に存在するドメインが、幅が1nmの非常に小さい状態から幅が5nm以上の等角的な表面ドメインまでさまざまであることを示す。ドメインの大半は非常に薄く、例えば厚さが1nm未満である。観測される際、これらのより大きいドメインの厚さは1~3nmであってもよい。多重ドメイン特性が有する有益性および粒子のナノ粒子性が有する有益性が過度に減少および/または欠損する可能性があるので、粒子上に連続的なコーティングを形成し始めるより大きなドメインを有することは望ましくない。ナノ粒子の存在下における第一鉄前駆体の加水分解および酸化を含む処理の場合、表面粒子上のドメインに加えて、鉄水酸化物または鉄オキシ水酸化物の針状粒子が時々観測される。

30

#### 【0077】

XPS研究はナノ粒子の表面上に多重ドメインを含む金属元素の存在を確認するためにさらに使用され、表面金属カチオンの酸化状態に関する情報をさらに提供する。さらに、乾燥させられ表面の水分を除去された試料の拡散反射IR分析が使用されて、粒子の表面上の新しいヒドロキシル官能ドメインの存在を示す親ナノ粒子の吸収特性と比較して、表面ヒドロキシル種による吸収における変化を示すことができる。

40

#### 【0078】

チタニアナノ粒子が本明細書に記載されるように化学的におよび/または熱的に処理されるこれらの実施形態に関して、熱的または化学的に処理されたナノ粒子のXRD分析は、存在する主要な結晶性物質の同定および結晶サイズに関する情報を提供する。存在する唯一の主要な結晶相はアナターゼまたはルチルチタニアのいずれかであるということが観

50

測される。X線回折線幅増大分析によってチタニアのおおよそのサイズが決定される。結晶性チタニアのサイズは熱処理または化学処理によって多少増大することが観測される。過剰な増大は通常、表面積の望ましくない大きな減少を伴うため、X線回折線幅増大分析により決定される際、チタニアの増大は50%未満であることが好ましく、さらに好ましくは20%未満である。意外にも、X線回折線幅増大分析によって非常にわずかなチタニア結晶の増大を示した試料は、金で処理した後、必ずしも優れたPROX触媒担体を作製しなかった。同様に、より大きなチタニア結晶の増大を示した試料はPROX触媒担体としてさらに不十分には必ずしも機能しなかった。金で処理した後のPROX触媒としての物質の機能に関して、表面積が十分に高い場合、チタニア表面の性質はPROX機能に関してチタニア結晶の増大よりもより優れた決定要因であった。

10

#### 【0079】

そのようなドメインそれぞれは1つ以上の混合される構成要素に由来する場合がある。例えば、第1のドメインは成分Aおよび任意にBの組み合わせを含んでもよいが、Aの中において豊富である。第2のドメインは成分Bおよび任意にAの組み合わせを含んでもよいが、Bの中において豊富である。その他の場合、第1のドメインは成分AおよびBの組み合わせ（場合によっては、AまたはBの中において豊富である）を含んでもよく、一方、第2のドメインは成分CおよびDの組み合わせ（場合によっては、CまたはDの中において豊富である）を含んでもよい。さらに別の場合、第1のドメインは成分AおよびBの組み合わせ（場合によっては、AまたはBの中において豊富である）を含んでもよく、一方、第2のドメインは成分BおよびCの組み合わせ（場合によっては、BまたはCの中において豊富である）を含んでもよい。

20

#### 【0080】

ある実施形態において、ドメインは物理的または化学的に少なくともドメイン境界で結合されてもよい。例えば、下記の実施形態は、少なくともチタンの豊富なドメインおよび亜鉛の豊富なドメインを有する多重ドメイン合成物を形成するための亜鉛オキソ物質で表面処理されたチタニウムオキソ粒子を含む。これらの実施形態のドメインは場合によっては酸化結合および水酸化結合によって化学的に結合され、その他の場合においてファンデルワールス力または同様のものによって物理的に結合すると考えられる。

#### 【0081】

粒子の多重ドメイン特性が、入念に開発された表面特性を有するナノ細孔性担体構造の生成を可能にするのは、有利である。ナノ粒子チタン酸化物などの特定の担体は、CO酸化への高触媒活性を有するため、触媒活性金粒子に対する担体として良好に機能する。しかし、これらの物質は、水素、水および二酸化炭素の存在下で制御的にCOを酸化することのできる好都合な温度において、十分に選択的ではない場合がある。しかしながら、ナノ粒子チタン酸化物は、粒子状物質が過度に微細なサイズで一次寸法(primary dimensions)を有する際、その相安定性および有用性に関して非常に望ましい。つまり、本発明の1つの目的は、水素の存在下および使用目的によっては二酸化炭素ガスおよび水蒸気の存在下でのCOの選択的酸化のために触媒活性金を生じる優れた基質を提供するように、ナノ粒子チタニアなどの担体の活性を調整する方法を提供することである。つまり、本発明の触媒は、比較的安価な改良燃料電池ガス供給原料などの水素を含むガストリームにおける一酸化炭素の選択的除去に対して非常に有用である。

30

40

#### 【0082】

本発明による多重ドメイン構造においては提供されないが、触媒活性金の付着後に水素の酸化を触媒する傾向にある、ナノ粒子チタニアの表面特徴およびその他の特定のナノ粒子金属酸化物の表面特徴において固有の特性があるということが観測された。理論に束縛されるものではないが、これらの表面特徴は、酸素アニオン欠損クラスタ部位、転位部位、表面階段状部位、縁部位、非晶質ドメイン部位および不規則なドメイン部位およびその他のチタニア表面の水素吸着および部分的還元のための活性部位を提供する欠陥部位を含む活性部位を含んでもよい。これらの部位は水素の酸化のための触媒活性金粒子をさらに活性化してもよい。これらの部位は水素の非存在下でCOの酸化を強化することができ

50

るため、ナノ粒子チタニアを組み込む触媒活性金のための担体は、上記の譲受人係属出願に記載のように、水素を含まないガスからのCOの除去に非常に有用である。しかし、PROX適用に関して、水素の触媒酸化は非常に望ましくない。

#### 【0083】

触媒活性金による望ましくない水素の酸化は、多重組成ドメイン、好ましくはナノスケール組成ドメインを組み込むナノ細孔性担体表面を使用することにより強く抑制することができることを発見した。本発明は、担体の選択された表面修飾が、担体表面のさまざまな活性部位の量および/または反応性を覆い、または覆いを取り除く傾向を有するため、そうでなければそれらを調節する傾向を有するため、並びにこれらの活性部位の性質はそれに担持される金の触媒活性に影響を与えるため、少なくとも一部分において機能すると考えられる。

10

#### 【0084】

例えば、チタニアの場合、チタニア表面の性質は通常、表面部位および表面領域の化学的同一性、表面原子の配位、特定の分子と結合または反応する表面の能力、および関連する表面特性を特徴とする。特定のチタニアの共表面は、二重配位の $O^{2-}$ アニオンおよび五重配位の $Ti^{4+}$ カチオンによって終端化されることで知られる(レナルド・シャウブ(Renald Schaub)、エリック・ヴァルストローム(Erik Wahlstroem)、アンダーシュ・ロンナウ(Anders Roennau)、エリック・レギスガード(Erik Laegsgaard)、イヴァン・ステンスガード(Ivan Stensgaard)、およびフレミング・ベセンバカー(Flemming Besenbacher)、『サイエンス(Science)』(2003、229ページ、337~379ページ))。表面の部分的還元は単一の酸素欠陥を生成し、より強力な表面還元は酸素欠損クラスターおよびトラフを生成する。

20

#### 【0085】

これらの表面特徴は、本発明の触媒の触媒活性金粒子およびクラスターの不動態および活性化において非常に重要である。これらの特徴の一部は、ブロックないしは修飾されて、続いて付着される金が有する、低温で水素を酸化する能力を抑制してもよく、それにより高選択性PROX触媒システムを提供してもよいことを我々は発見した。特に、束縛されるものではないが、水素を酸化する金の能力は一般に、少なくとも部分的に、ナノ粒子チタニア表面の上またはその近位に存在する、不規則チタンまたは非晶質チタンのオキシドメインに関連すると考えられている。比較的より多くのそのようなドメインを含むチタニア上に付着された金は一酸化炭素と水素の両方を選択性なしにより容易に酸化する傾向にあり、それゆえにPROX機能にはより適していないということが観測された。

30

#### 【0086】

対照的に、チタニア表面への付加的な非チタンの非晶質金属オキシドメインの組み込みは、水素を酸化するこれらのチタンオキシドメインの能力をブロックないしは還元する場合がある。比較的より少ない量のそのような非晶質のチタンオキシドメインを含むチタニア上に付着された金は、一酸化炭素を容易に酸化する傾向があるが、水素を酸化する能力はより低いということが観測された。したがって、還元された量のそのようなドメインをチタニアが組み込む触媒システムは、PROX機能により適している傾向にあるだろう。

#### 【0087】

本発明の実践における適した多重ドメインナノ粒子の代表的な実施形態としては、触媒活性金が付着される少なくとも1つの多重ドメイン表面を生成するために、少なくとも1つの付加的な金属含有物質が付着され、ないしは組み込まれる金属含有ナノ粒子が挙げられる。好ましい実施形態において、金属含有のナノ粒子は、1つ以上の金属の酸化物化合物であり、その一方で、付加的な金属含有物質は1つ以上の金属の異なるオキシ化合物である。

40

#### 【0088】

金属含有ナノサイズ粒子としての使用に適したオキシ化合物の代表例としては、ナノ粒子チタニア、アルミナ、シリカ、クロミア、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉄、セリア、ジルコニアおよびナノメートルのサイズの範囲で生成されるか、または得られるその

50

他の酸化物が挙げられる。ナノ粒子チタニアが好ましい。本発明において有用なチタニアは、好ましくはアナターゼおよび/またはルチルの形態である。

【0089】

多重ドメイン粒子は、1つ以上の付加的な種類の金属含有物質（例：金属オキシ物質）をチタニアナノ粒子などのナノ粒子に付着させることにより形成するのが便利である。1つの観点から、ナノ粒子は、付加的な金属含有物質（1種または複数）で処理された表面である。付加的な組成のドメインによるナノ粒子表面上への付着は、ナノ粒子から結果として生じるナノ細孔性担体上の還元可能な表面部位をブロックすることを助長し、さらに水素の吸着および水素の酸化の触媒を可能にする部位をブロックすることを助長すると考えられる。代表的な実施形態において、チタニア粒子などのヘテロ（すなわち、チタン以外の金属を含む）金属オキシドドメインのナノ細孔性担体への付着により生成される表面構造は、ナノメートルサイズの範囲にあるドメインのサイズを有する。これらの組成的に異なるドメインおよび/またはこれらのドメイン間の境界はまた、CO酸化の高活性に対して望ましい触媒活性金を安定化させることを助長すると考えられる。

10

【0090】

ナノサイズ担体粒子を修飾するための好ましい物質には、さまざまな金属オキシ種が挙げられる。一般的に、本発明の金属オキシ種は、PROX触媒を使用する条件下で水素により還元されない金属オキシ物質から選択されてもよい。有用な金属の例としては、 $M^{2+}$  および  $M^{3+}$ （Mは1つ以上の金属を指定する）化合物およびこれらの金属の組み合わせが挙げられ、この金属は酸素との組み合わせで存在する。結果として生じる金属オキシドドメインにおいて、酸素は、一般的に、少なくとも  $O^{2-}$ 、 $OH^-$ 、および/または  $H_2O$  の形状を取る。COの酸化の触媒を過度に阻害しないその他のアニオンは、例えばドメインの約15モル・パーセントまでなど、微量で存在することができる。存在しうるその他のアニオンの例としては、リン酸塩、硝酸塩、フッ化物、アセテート、これらの組み合わせなどが挙げられる。

20

【0091】

$M^{2+}$  および  $M^{3+}$  金属は、触媒を使用する条件下で水素によって還元されない、典型金属、遷移金属、アルカリ土類金属および希土類金属から選択することができる。適した金属としては1つ以上の  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  および付着後にナノ粒子の表面に安定したオキシ種を形成するその他の低原子価金属イオンが挙げられる。 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 、 $Li^+$  などのアルカリ金属は、有益な効果を伴う付加的な金属オキシ物質に、さらに存在することができる。

30

【0092】

$M^{2+}$  および  $M^{3+}$  化合物に加えて、有効な金属システムとしては、スズおよびタングステンを含む金属システムが挙げられる。これらの場合、高酸化状態のスズおよびタングステン化合物は、ナノ粒子状で金属オキシドドメインを形成するために前駆体として有効に使用できるが、これらのシステムを使用して有効なPROX触媒を得るためには、スズまたはタングステンで処理されたナノ粒子の少なくとも部分的な還元が実行されるべきである。これは、窒素雰囲気または窒素-水素雰囲気などの不活性雰囲気または還元雰囲気における仮焼によって実現することができ、便利である。還元工程が含まれない場合、本発明の結果として生じる触媒は、供給ガスにおける二酸化炭素の追加に対して、望まれるよりも敏感である。

40

【0093】

修飾ドメインがセリウム系酸化物を含む場合、同様の効果が観測される。例えば、希土類酸化物および酸化ジルコニウムと希土類酸化物との混合物で修飾されるセリアドメインといった、容易な酸化還元化学反応を可能にするように修飾される酸化セリウムドメイン物質は、還元雰囲気または非酸化雰囲気で仮焼された後、本発明のPROX触媒において、有効ドメインとしてより良好に使用される（実施例28～33参照）。非ドーブのセリアまたはセリアジルコニアを含むオキシドドメインなどの、より還元が困難な形状にあるセ

50

リアを含むオキソドメインを修飾する場合、還元工程は、チタニアの表面上のこれらのセリウム含有オキソドメインの追加からは必ずしも有益な効果を有さない。このようなセリア修飾酸化物の還元は、当技術において既知の昇温還元法（TPR）により計測される。

【0094】

亜鉛、アルカリ土類、鉄、アルミニウム、還元スズ、還元タングステン、モリブデン、およびセリウムを含む金属酸化物、並びに鉄とアルカリ土類金属との合金は、ドメインを修飾するための物質として好ましい。これらの物質を含む表面ドメインを伴うナノ粒子は、ナノゴールドの担体として使用される場合、二酸化炭素に対する高選択性、高活性、および低感受性を示すということを示した。

【0095】

混合金属システムが本発明において有効に使用される一方、水素の酸化を過度に触媒する可能性がある形状に金属が付着しないように注意が払われなければならない。つまり、 $\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Mn}^{2+}$  が有効に使用されて、触媒活性金で処理した後、非常に有効な PROX 触媒を生成するナノ粒子担体上で金属オキソドメインを形成することができる一方、コバルトおよびマンガンは別の例においてその他の遷移金属と結合して、水素によって容易に還元されるとともに結果的に水素の酸化のための有効な触媒になることができる特定の混合酸化物を生成できる。実証的検定は、特定のレシピが水素に関して所望の選択性を有するかどうかを判断するために使用できる。

【0096】

大抵の燃料電池供給原料は、大量の二酸化炭素を含む。それゆえ、本発明の複合 PROX 触媒の重要な利点は、発明触媒の有する、二酸化炭素の存在に対する非感受性である。本発明の触媒の二酸化炭素に対する非感受性は、少なくとも部分的に、適切な多重ドメイン表面の存在に起因する。 $\text{CO}_2$  非感受性は、いくつかの実施形態において、金を有する触媒担体から塩素アニオン、臭化物アニオンおよび/またはヨウ化物アニオンのような有害アニオンを慎重に排除することにより、さらに強化される。触媒活性金を有する最終触媒担体からさらにアミンを排除することが望ましい。対照的に、二酸化炭素は、実質的に、触媒活性金を含む従来の触媒によって CO 酸化を阻害することができるということは既知である（ボンギュー・チャン（Bong-Kyu Chang）、ベン・W・ジャン（Ben W. Jang）、シェン・ダイ（Sheng Dai）、およびスティーブン・H・オーバーベリー（Steven H. Overbury）、ジェイ・キャタル（J. Catal）、236（2005）392～400）。

【0097】

触媒システムが二酸化炭素を含む供給原料を処理するために使用される場合、二酸化炭素の存在に対する触媒の活性に対し負の効果を有することを示した金属カチオンを制限および/または排除することが望ましい場合がある。このような金属カチオンの例としては、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、および上述の特定の形状のセリウムが挙げられる。

【0098】

本発明の複合多重ドメインナノ細孔性担持媒体は、好ましくは、ナノ粒子担体上に少なくとも1つの表面修飾金属オキソドメインを付着させることにより形成される。この付着は、さまざまな方法で実行される。これらの付着の具体的な方法は、1）溶液堆積法、2）化学蒸着法、または3）物理蒸着法を含む。

【0099】

溶液堆積法は、金属オキソドメイン前駆体がナノ粒子の表面上へ付着してその位置で付加的なドメイン（1つまたは複数）を形成するように、ナノ粒子の分散物を付加的な金属オキソドメイン（1つまたは複数）の前駆体（1つまたは複数）と反応させる工程を含む。最初の付着は、金属オキソドメイン前駆体の表面上の単純吸着によって、またはナノ粒子の表面に結果として生じる金属オキソドメインの結合をもたらす金属オキソドメイン前駆体を修正する化学反応によって行うことができる。この化学反応は、金属オキソドメイン前駆体における金属の加水分解、沈殿、錯化、酸化または還元、或いはこれらの反応の組み合わせを含むことができる。

【0100】

加水分解の場合、金属塩は、または、金属オキソドメインを形成するための錯体は、ナノ粒子担体またはナノ細孔性担体の表面上で非晶質の酸化物または水酸化物を形成するような方法で水と反応する。この例としては、酸可溶性金属カチオン（例： $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ などの水和錯体のようなカチオン）の塩基誘導加水分解が挙げられる。塩基誘導加水分解は、ナノ粒子担体の分散物に対して金属錯体または金属塩および塩基溶液を同時に、または順次に追加することにより実行できる。この場合、ナノ粒子媒体および/またはナノ細孔性媒体の存在下において、金属水酸化物種の塩基誘導形成の結果として金属オキソ種の付着が生じる。一般的に、形成される金属水酸化物種は、ナノ粒子基質物質の表面に沈殿するという結果を生じる、低溶解性を特徴とする。一般的に、ナノ粒子担体の分散は、この追加の間、金属オキソドメインがナノ細孔性担体へ均一に付着ことを確実にするために高撹拌の状態で保持される。

10

#### 【0101】

塩基安定金属アニオンの酸誘導加水分解の例としては、ケイ酸塩、アルミン酸塩、スズ酸塩、バナジウム酸塩などを含む塩基性溶液の酸誘導加水分解が挙げられる。この場合、金属オキソドメインの基質ナノ粒子上への付着は、ナノ粒子での金属オキソドメインの制御された沈殿が達成される点でpHを維持するために、同時にまたは順時に酸性溶液を追加するとともに、塩基性金属アニオン溶液を基質ナノ粒子の分散物へ導入することにより実行される。これらの反応において、酸性溶液の追加はナノ細孔性担体での金属ヒドロキシルアニオンの重合および発生したポリアニオン種の沈殿をもたらす。

20

#### 【0102】

金属錯体の加水分解およびナノ粒子担持物質上への金属オキソドメインの付着を誘導するために、塩基可溶性塩基金属アニオンへの酸の添加を用いるか、または酸可溶性金属カチオンへの塩基の添加を用いるかに関わらず、制御された沈殿のために選択されるpHは付着される金属の酸化物または水酸化物の性質（ $\text{M}_x\text{O}_y$ ）および使用される濃度により変わる。一般的に、pHは溶解性 $\text{M}_x\text{O}_y$  / pH（すなわちpHにおける変化に対する、金属オキソドメイン前駆体を形成するために使用される金属（M）の溶解性における変化）が高い点で選択されるだろう。ナノ粒子担体において金属オキソドメインを形成するために使用される金属オキソ前駆体の溶解性における急激な減少を引き起こす溶液付着の状態における非常に急激な変化は、表面修飾物質の非常に微細なドメインサイズの付着を引き起こす。

30

#### 【0103】

これらの加水分解は、室温、または低温、または高温のいずれかで実行できる。特定の場合において（例： $\text{Fe}^{3+}$ 塩の場合）、加水分解は金属塩-ナノ粒子混合物の温度を上げることにより操作できる。この場合、金属塩は混合物の温度を上げる前に混合して加水分解を誘導することができ、または金属塩溶液は高温の分散へ徐々に添加されてナノ粒子担体上で結果として生じる金属オキソドメインの均一な分配を確実にすることができる。

#### 【0104】

付加的な金属オキソドメインは、金属アルコキシドなどの金属錯体の加水分解によっても形成できる。この種類の加水分解は、一般的に、金属アルコキシドと水の反応を含み、水酸化物またはヒドロキシル官能基、特に、さらなる熱処理を通じて酸化物または水酸化物を形成することのできる加水分解アルコキシドを形成できる。これらの加水分解は、その後水蒸気または液体の導入が続く、ナノ粒子および/またはナノ細孔性担体上への金属アルコキシドの蒸気の吸着によって、或いは、基質物質のナノ粒子の分散の存在下におけるアルコキシドの溶液の加水分解のいずれかによって実行されることができる。

40

#### 【0105】

ナノ粒子および/またはナノ細孔性担体上の金属オキソドメインの化学蒸着の場合、担体を構成する物質は、揮発性前駆体の金属オキソドメインへの吸着および分解の間、撹拌される。例えば、トリメチルアルミニウムなどのガス状金属アルキルは、基質ナノ粒子上へ吸着および酸化されて、アルミニウム酸化物、オキシ水酸化物または水酸化物のナノドメインを形成することができる。この場合、金属オキソドメイン物質に対する前駆体とし

50

て使用される金属錯体は、ガス相を通じてこれらの物質の導入を可能にするのに十分な揮発性を有さなくてはならない。つまり、これらの前駆体は一般的に、金属アルコキシドなどの揮発性金属酸化物前駆体、塩化物などの金属ハロゲン化物、並びに、金属アルキルおよびアセチルアセトネートなどの有機錯体などを含む。

#### 【0106】

物理蒸着法もまた、付加的な金属オキシドメインをナノ粒子上に付着させるために使用できる。これらの方法には、スパッタリング法、プラズマアーク法、および蒸発法が挙げられる。

#### 【0107】

ナノ粒子チタニア上への付着後に、PROX行動における有益な効果を与えるために必要とされる修飾酸化物の量は、酸化物物質の性質および付着の方法により異なる。修飾剤の最適な量は、使用されるナノ粒子チタニアの表面積に自然に対応するものとする。高すぎる修飾酸化物（1つまたは複数）のレベルは、暴露されるチタニア表面の小さな領域を有する有益な効果を過度に覆う可能性があり、金属オキシドメイン-チタニア境界面を過度に保護する可能性がある。例えば、低表面積ナノ粒子チタニア（例：標準のBET測定により計測される際、約 $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の表面積を示すもの）の場合、修飾酸化物の上方量（the upper amount）は、修飾物質および修飾されるナノ粒子の総モル量に基づいて約15モル・パーセントを超えてはならない。修飾酸化物を加えて修飾されるナノ粒子の総モル量に基づいて計算される際、10モル・パーセント未満が使用されることが好ましい。高表面積ナノ粒子チタニア（例：約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有するもの）の場合、15モル・パーセント～20モル・パーセントの高量の修飾添加剤を有利に使用することができる。一般的に、修飾酸化物物質における金属の量は、修飾酸化物を加えたチタニアの総モル量に基づいて約0.2モル・パーセント～約10モル・パーセントである。例えば約30モル・パーセントまでなど、高い百分率が使用されるが、乾燥後に表面積の過度な欠損なく修飾酸化物の付着を達成するために注意が払われなければならない。好ましくは、修飾酸化物物質の量は約1～7モル・パーセントである。

#### 【0108】

ナノ粒子チタニアの表面上に結果として生じる付加的な金属オキシドメインは、一般的に結晶性ではない。粉末X線回折法を使用して検査される際、両方のX線に対して非晶質であり、TEMによって観測される際、電子に対して非晶質であることが観測された。

#### 【0109】

ナノ粒子チタニア上への修飾酸化物物質の付着後、処理された粒子は、任意に乾燥および仮焼されて、異物を除去する。加水分解法による修飾酸化物相の付着の場合、通常、処理される物質は、乾燥されて任意に仮焼される前に、加水分解反応の副産物の大部分を除去するために洗浄される。

#### 【0110】

通常、修飾ナノ粒子の乾燥は、静止炉または強制空気炉、または回転オーブンのいずれかで60 から250 で熱することにより、或いはスプレー乾燥またはその他の適した乾燥法により実現できる。乾燥および任意の仮焼の間、修飾ナノ粒子は静止層若しくは濾過ケーキ、さらさらの粉末または流動層若しくは攪拌層の形状であってもよい。

#### 【0111】

修飾ナノ粒子は一定時間にわたって200 以上で熱することにより任意に仮焼できる。一般的に、仮焼は、数秒～数時間、さらに典型的には、約3～約5分から約10時間～15時間の間、約250 ～600 で熱することにより実現される。任意の仮焼は、ナノ粒子の有益な熱処理を提供する。化学修飾なしでも、そのような熱処理は、結果として生じる触媒が水素に対してCOを酸化する選択性を著しく改善することが観測された。さまざまな熱処理の条件を使用してもよい。好ましくは、粒子表面の近位に存在しうる非晶質ドメインの容量を少なくとも部分的に還元する熱処理の条件が使用される。この量はTEM分析を使用して見積もってもよい。

#### 【0112】

10

20

30

40

50

例えば、チタニア担体粒子への熱処理の効果のTEM検査は、熱処理が処理される粒子の表面に近位にある非晶質の容量を還元することを確証する。本検査を実行するために、試料チタニア粒子はTEMグリッド上に搭載され、200～450kx倍率で検査される。載物台は、チタニア粒子の縁部の明晰な観測を可能にするように調節され、載物台はチタニア格子線の明晰な観測を生じさせるように晶帯軸へ傾けられる。顕微鏡の焦点は、粒子の縁部に鮮鋭な焦点を提供するように調節される。検査は望ましくは、明晰で遮るものがない、粒子の縁部の観測を提供する。縁部は、他の粒子または破片を重ね合わせるべきではなく、他の粒子または物質をその上に重ね合わせることによって不明瞭にすべきではない。観測される格子線が縁部の前で終了する場合、縁部から格子線の始まりまでの領域は非晶質表面領域として定義される。

10

#### 【0113】

本TEM検査は、これらの観測条件の下で、この表面領域の詳細をさらに検査する（例：階段状および波形になっているか、または外観において円形および非晶質であるか、など）。本検査を実行するために、それぞれの試料から少なくとも20以上の粒子が検査される。非処理のチタニア試料において、多くの結晶性表面は、粒子表面中に約0.5～1nmで広がる不規則な表面ドメインを特徴とするということが観測された。いくつかの場合において、これらの領域は、格子線を表示する領域によって画定されるように、結晶性領域の輪郭に沿うことが観測された。多くの場合において、これらの領域は不規則であり、結晶性部分よりも低い密度（電子ビームにおける低コントラストによって証明される）を有する円形の非晶質様物質を含んだ。いくつかの場合において、非晶質ドメインは5nmを超える大きさであり、ナノ粒子の大部分を含んだ。

20

#### 【0114】

試料の熱処理は非晶質のチタン含有表面物質の大部分の修飾をもたらし、観測されたチタニア結晶性表面境界の鮮鋭化を引き起こす。つまり、本発明による熱処理された粒子は、ほとんどの粒子に関して、チタニア結晶の格子線は粒子の非常に端まで広がることが観測される。いくつかの非晶質であるチタンオキソ表面領域では顕著であるが、熱処理された試料におけるこのようなドメインの密度およびこれらのドメインの大きさははるかに小さい。本方法で検査された試料において、約2nmを超える大きさの非晶質のチタンオキソ表面ドメインの順守率は、熱処理後少なくとも4倍減少した。

30

#### 【0115】

高温（例：550）が使用される場合、熱処理はより短い持続時間（例：30秒間～30分間）であり、それでも水素酸化活性の抑制を促進するのに有効でありうる。低温（例：275）が使用される場合、処理は有効であるためにより長い時間でありうる。熱処理は、環境雰囲気、不活性雰囲気、酸化性雰囲気および/または還元性雰囲気などの、さまざまな雰囲気条件において実行することができる。処理は、試料が最初に酸化性雰囲気において仮焼されて表面炭素種を除去し、それから還元性雰囲気において付加的な酸素アニオン欠損を導入するような、1種以上の雰囲気において順次に行われてもよい。

#### 【0116】

処理は、粒子の表面積を顕著に減少させないように実行されることが望ましい。高温処理は粒子を焼結させ、表面積を減少させるため、水素酸化活性において必要とされる減少を生じるのに、できる限り低い温度を使用することが好ましい。表面積測定と組み合わせ、熱処理状態を検査するために、本明細書に記載される過氧化物査定を使用することにより、触媒活性金PROX触媒のための担体を調製するための非常に有効な状態を同定できる。

40

#### 【0117】

適した組成的多重ドメイン特徴を有するナノ粒子も同様に市販されている。一例は、石原産業株式会社（Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.）（日本、大阪）からST-31という商標表記で市販されるチタニアである。これらのチタニア粒子は、それらの表面の近位に亜鉛オキソ含有物を含み、これらの粒子の熱処理された実施形態はPROX触媒システムに対して優れた担体を提供する。多重ドメイン粒子はまた、例えば金属オキソ物質など、

50



1つ以上の付加的な種類の金属含有物質を、供給される際に、組成的多重ドメインであってもそうでなくてもよいチタニア粒子などのナノ粒子上へ付着させることにより形成されてもよく、便利である。

#### 【0118】

ナノ細孔性担体のPROX機能は、ナノゴールドでの活性化の後、過酸化水素などの過氧化物と反応し結合する担体の機能とは逆相関する傾向にあるということも明らかとなった。例えば、PROX機能に対してより適している傾向にあるチタニア粒子は、過酸化水素とより反応性のあるチタニア粒子よりも低い程度で、過酸化水素と反応し結合する傾向にある。過酸化水素は、特定の種類の部位と反応することで知られ、この部位は非常に特異的にチタニア表面に存在することのでき、400nm~455nmでのUV-VIS拡散反射吸収を特徴とする黄色の表面錯体を生成する（ジミタル・クリスルスキ（Dimitar Klissurski）、コンスタンチン・ハッジイバノフ（Konstantin Hadjiivanov）、マルガリータ・カンチェワ（Margarita Kantcheva）、およびラルカ・ギュロバ（Lalka Gyurova）、『ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティー・ファラデー・トランス（J. Chem. Soc. Faraday Trans）』（1990年、86（2）、385ページ~388ページ））。さらに、結合過酸化水素の量は、クリスルスキ（Klissurski）らの方法（『ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサエティー・ファラデー・トランス（J. Chem. Soc. Faraday Trans）』（1990年、86（2）、385ページ~388ページ））を使用して、過マンガン酸カリウムとの反応によって定量的に計測できる。つまり、前駆体チタニア上の過氧化物結合部位は、過酸化水素との反応で形成される黄色の強度を定性的および/または定量的に計測することにより決定できる。

10

20

#### 【0119】

つまり、ナノゴールドでの活性化の後、比較的により強い黄色に変化するチタニア（すなわち、過酸化水素とより反応性がある）は、過酸化水素と反応する際、より薄い黄色に変化するチタニア、または色を変化させないチタニアよりも低い選択性を伴い、一酸化炭素および水素の両方を酸化させる傾向にある。したがって、PROX機能に対する金担体としての使用のためのチタニア物質の適性を査定するための1つの有用な方法としては、チタニア粒子が過酸化水素と反応し結合する程度を画定することにより表面プローブとして過酸化水素を使用する工程を含む。PROXの適用に関して、本発明のチタニアは過酸化水素とできる限り反応を示さないことが好ましい。

30

#### 【0120】

ナノ粒子チタニアの過酸化水素との反応の程度を査定するため、ナノ粒子チタニアは特定量の過酸化水素と反応させられ、結果として生じる物質は比色分析法を使用して分析される（下記参照）。良好に機能するスクリーニング検査は、過酸化水素との反応中に導入される黄色の程度を目視で検査することを含む。定量的検査は、拡散反射法でUV-VISスペクトロメーターを使用して過酸化水素との反応の前後両方で試料を分析することを含む。これらの測定値から、表面過氧化物活性値が決定される（本明細書に定義される方法）。修飾チタニアナノ粒子の表面過氧化物活性は約0.17未満であることが望ましく、さらに好ましくは約0.12未満であり、最も好ましくは0.09未満である。

40

#### 【0121】

過酸化水素とのチタニアの反応性とPROX機能の相関をさらに立証するために、チタニア表面の過酸化水素との反応を弱化する処理（例：熱処理および/または付加的な金属オキシドメインのチタニア表面への組み込み）は結果として生じるPROX触媒として機能する金処理チタニアの能力をさらに促進することが観測された。理論に束縛されるものではないが、過酸化水素と非常に強く反応する部位は、水素の低温酸化を促進する部位でもある可能性がある。チタニアナノ粒子の過酸化水素との反応は、溶液において過酸化水素の $Ti^{4+}$ 錯体との反応によって形成される種に類似する種を生じ、それは、過酸化水素のO-O部位にある酸素の両方に対して二座配位で結合されるチタンカチオンから構成されると考えられる。このような場合のため、この部位は単一のチタン表面カチオン上に2つの不安定な結合部位を有さなくてはならない。つまり、これは非晶質または不規則の

50

チタン部位または領域を示す。これらの非晶質の過酸化水素反応ドメインの存在は、例えば、水素を含まないガスにおけるCOの酸化、過酸化水素の合成、オレフィンのエポキシ化およびその他の有機酸化など、他の触媒酸化に対するチタニア触媒上の金の有用性を改善することができる一方、これらは、PROX適用に関してチタニア触媒上の金で発見された場合、有害である。本明細書に記載されるチタニア処理（熱処理および/または化学処理）は、過酸化水素と強化PROX機能の強い相互作用の減少によって証明されるようにナノ粒子チタニアの表面の性質を修正する。

#### 【0122】

驚くべきことに、本明細書に記載されるナノ粒子チタニアの修飾は、PVD法によってその上に付着される金ナノ粒子の大きさに悪影響を及ぼさない。例えば、金がPVDによりナノ粒子チタニア（ドイツのザハトレベンヘミー社（Sachtleben Chemie GmbH, DE）から入手可能であるホムビカット（Hombikat）UV100）上へ付着された後、特定の条件下で、ナノゴールド粒径は2.2nmであると画定された（標準偏差0.82nm、平均数375のナノゴールド粒子が計測された）。同様のPVD条件下で、空气中で450

で仮焼することによりナノゴールドで熱的に修飾された同様のチタニアの処理は、1.6nmの平均サイズのナノゴールドを有する触媒を作製した（標準偏差0.95、平均数541のナノゴールド粒子が計測された）。同様のPVD条件下で、窒素中で450で仮焼することによりナノゴールドで熱的に修飾された同様のチタニアの処理は、1.8nmの平均サイズのナノゴールドを有する触媒を作製した（標準偏差0.87、平均数162のナノゴールド粒子が計測された）。

#### 【0123】

化学修飾および/または熱修飾などのナノ粒子担体粒子の修飾の後、触媒活性金は多重ドメインのナノ細孔ナノ粒子上に付着された。所望により、以下にさらに記載されるように、ナノ粒子は最初に、金の付着の前に、さまざまなホスト物質（下記に記載）の中および/または上へさらに組み込まれてもよい。金は好ましくは、物理蒸着法によって本発明のナノ粒子担持物質上に付着される。活性金ナノ粒子は、より従来の溶液加水分解の手段によって、または化学蒸着法によって付着されることができ、物理蒸着法は低価格であり、ハロゲン化物イオンなどの有害なアニオンを含まずに金を付着することが可能である。さらに、物理蒸着法は、溶液からの金付着を使用した場合変化させることなく覆われることのできない表面 - 修飾ナノ粒子物質の使用を可能にする。

#### 【0124】

例えば、ナノ粒子チタニアは、酸可溶性表面種（例：亜鉛 - オキシ種）で表面修飾でき、触媒活性ナノ粒子金は、表面 - 修飾ナノ粒子チタニアのいかなる劣化も導入することなく、物理蒸着法を使用して本担体上に付着されることができ、一般的に使用される溶液経路において、金は塩化第二金を含む酸性溶液として担体上に導入される。このような溶液は、酸化亜鉛をナノ粒子チタニアから洗い流すだけでなく、不要な塩化物アニオンを導入する。本方法において、溶液経路はその適用において本発明の特定の態様へ制限される。

#### 【0125】

物理蒸着とは金含有源または金含有ターゲットから担体への金の物理的な移動を意味する。実践において、金は一体につき1つ以上の原子を含む極めて微細な物体として移動するが、物理蒸着は、原子1つずつの付着を含むと見なされてもよい。1度は表面において、金は物理的、化学的、イオンの、および/またはその他の方法で表面と接触することができる。ナノスケールの金を活性化ナノ細孔性担持媒体へ付着させるための物理蒸着方法論の使用は、触媒活性金の合成を劇的に容易にし、金系触媒システムの開発、作製および使用に関連する顕著な改良を可能にする。

#### 【0126】

物理蒸着法は、溶液状態の方法の場合と同じようにシステムへ導入される不純物はないという意味で、非常に清潔な状態である。特に、この方法は塩素が存在しないため、多くの溶液状態の付着の方法の場合と同じように、塩化物またはその他の不要イオン、分子ま

10

20

30

40

50

たは反応副産物を除去するための洗浄工程を必要としない。

【0127】

この方法を使用することにより、高活性に必要な触媒金属は非常に低いレベルで済む。本領域におけるほとんどの研究は、活性を達成するために少なくとも1重量%の金（付着された金に、ナノ粒子および、存在する場合にはホスト物質を加えた総重量に基づく）を使用し、多くの場合1重量%以上の金が高活性を達成するために使用する一方、本作業においては、我々は0.15重量%以下の金で非常に高い活性を達成した。高活性に必要とされる貴金属の減量は、非常に多大な費用削減を提供する。しかし、ゲスト/ホスト複合システムなどの本発明のその他の実施形態は、高レベルの金（例：0.3重量%～5重量%の金）を使用して高機能を提供する。本方法は、粒子あたりの貴金属濃度並びに金属ナノ粒子サイズおよびサイズ分布に関して非常に均一な産物を生じる。TEM研究は、我々の方法は分離性ナノ粒子および小クラスタを含む形態で、または所望により、より連続的な薄膜で、金を付着できることを示した。通常、ナノ粒子/小粒子金クラスタの形態で金を含むことが望ましい。

10

【0128】

この触媒調製法は触媒金属を、不均一なまたは不均質な表面上に、均一に付着させることができる。溶液状態での付着の方法が付着金属イオンと反対の電荷を有する表面上への付着に有利に作用する傾向があり、その他の表面をコーティングされない状態にするかせいぜい弱くコーティングされた状態にするということは事実ではない。

20

【0129】

金に加えて、PVD方法は、その他の金属を同時的または連続的に付着させるのに使用できるため、または多相性ターゲットを使用して金属の混合物を付着させるのに使用できるため、多相性ナノ粒子（例：例えば $M_1$ および $M_2$ （ $M_1$ および $M_2$ は異なる金属を表す）の原子混合物を含むナノ粒子）を含むように、または多機能触媒（例：分離性 $M_1$ 粒子および分離性 $M_2$ 粒子の混合物を含むナノ粒子混合物）に対する金属ナノ粒子の組み合わせを有するように、触媒粒子が形成できる。このやり方で、触媒粒子は1つ以上の反応を触媒できるように調製可能であり、これらの機能は実践において同時に実行できる。つまり、例えば、触媒粒子は $SO_2$ を効果的に酸化すると同時にCOを酸化するように調製できる。

30

【0130】

PVDの方法は、触媒活性金が炭素を含む担体上と、さらに他の酸化的に敏感な基質上に容易に付着することを可能にする。触媒粒子を添加し活性化するための加熱工程を必要とする当該技術分野において既知の方法では、酸化性雰囲気存在下の炭素は、多くの場合に使用される高温に十分に耐えることができない。つまり、炭素粒子は、この加熱工程中に酸素によって侵されるため、還元性雰囲気において処理されなければならない。そのような還元工程は、他の触媒構成成分（例：炭素または多孔性炭素に担持される酸化鉄のケース）を不要に還元する場合がある。本発明において、炭素粒子および他の非酸化物粒子は触媒ナノ粒子でコーティングでき、加熱工程はまたは後還元は必要とされない。このようにして、高表面積炭素はガストリームから他の不純物を除去するための多孔性炭素の吸着特性を失うことなくCO酸化のために触媒化することができる。

40

【0131】

PVDの方法は、微粒子がすでにより大きなホスト物質上でコーティングされている触媒で、極めて微細な粒子をコーティングするために、使用することができる。或いは、PVDの方法は、微粒子が第2の粒状相若しくは他のホスト上にコーティングされる前に、またはその後細孔性顆粒へ形成される前に、触媒を極めて微細な粒子上にコーティングするために使用することができる。いずれの方法によっても、結果として生じる複合物は、使用中に低背圧でCO酸化高活性を提供する。

【0132】

物理蒸着は好ましくは、金が非常に流動的になる温度および真空状態下で行う。結果として、金はいくつかの方法（例：担体表面上の部位またはそれに非常に近い部位へ付着す

50

る方法)で不動化されるまで、基質の表面上で移動する傾向を有するだろう。付着する部位は、表面欠損などの欠陥、段差および転位などの構造上の不連続性、相の境界面、または小粒金クラスタのような結晶若しくはその他の金種を含むことができると考えられる。付着された金は金が高レベルの触媒活性を保持する方法で有効に不動化されるということは、本発明の際立った利点である。これは、触媒活性が過度に低下または損失さえするような大きな物体へと金が蓄積してしまう従来の方法論とは、対照的である。

#### 【0133】

物理蒸着を実行するためのさまざまな方法が存在する。代表的な方法としては、スパッタ蒸着、蒸発、および陰極アーク蒸着が挙げられる。これらのうちのどれかが、または他のPVD方法が使用できるが、使用されるPVD法の性質は触媒活性に影響を与える可能性がある。例えば、使用される物理蒸着法のエネルギーは、付着される金の流動性に影響を与える可能性があり、したがって蓄積する傾向に影響を与える可能性がある。高エネルギーは、金の蓄積する傾向の増大に対応する傾向にある。増大した蓄積は、次に触媒活性を低減させる傾向にある。一般的に、付着種のエネルギーは、蒸発に関して最も低く、スパッタ蒸着(わずかな衝突金属種をイオン化するだけのイオン量を含みうる)に関してより高く、陰極アーク(数十パーセントのイオン量であってもよい)に関して最も高い。したがって、特定のPVD技術が、望ましい状態より流動性のある付着金をもたらす場合、代わりにより少ないエネルギーのPVD法を使用することが有用である場合がある。

#### 【0134】

物理蒸着は、一般的に、金源と担体の間の視線表面コーティング技術(line of sight surface coating technique)である。これは、十分に基質内にある内孔ではなく、曝露された担体の外側表面のみが直接コーティングされることを意味する。供給源の直接の視線内にない内側表面は、金で直接コーティングされる傾向にはない。しかしながら、TEM分析によって、細孔性基質の表面へ付着した後、金原子は拡散または他の機構によって触媒表面へ適度な距離を移動することができ、不動化される前に表面に直接隣接した領域における基質孔内でナノ粒子および金クラスタを提供できることを見出した。細孔性基質への平均浸透は、深さが50ナノメートルまで、または場合によっては深さが約70~約90nmなど、それ以上であってもよい。しかしながら一般的には、浸透の深さは50nm未満であり、15nm未満であってもよい。金浸透は典型的な担体サイズに比べて非常に浅い。

#### 【0135】

金または $C_t$ の全体的な厚さは、基質の表面に付着され拡散によって浸透されていない金の厚さを加えた金浸透の深さに等しい。この全体の厚さは、一般的に、50nm未満であり、多くの場合30nm未満であり、または、さらには10nm未満の場合もある。深さが約10nm~20nmを超える表面孔を有する物質上で、全体の金の厚さは50nm以上であるように見える可能性があるが、それは金の層が表面の輪郭をたどり、実際の表面輪郭はそれが有する細孔構造に反射するためである。活性金種は触媒粒子の最も外側部分で集められることが最も好ましいが、これはガス状反応物質と最も容易に相互作用するのが触媒の表面であるからである。

#### 【0136】

触媒担体粒径に対する金外殻領域の厚さは、式

$$PDR = C_t / UST$$

によって数量化され、上記の定義のように、式中、PDRは浸透の深さの割合であり、USTは下にある担体の厚さまたは粒径であり、 $C_t$ は金の総厚である。下にある担体の厚さは、触媒表面に対して垂直に計測される担体のサイズを表し、通常、粒径を示す。下にある担体の厚さは、光学顕微鏡法または走査電子顕微鏡法などの顕微鏡的方法によって画定してもよい。 $C_t$ の値は、薄膜の場合、透過電子顕微鏡法によって、厚膜の場合、高分解能走査電子顕微鏡法によって測定できる。総厚 $C_t$ はTEMデータの目視検査から容易に識別することができる。実際には、試料は多くの触媒表面断面図のTEM写真検査によって効果的に特徴付けられてもよい(下記参照)。好ましい実施形態において、PDR

は約  $1 \times 10^{-9} \sim 0.1$  の範囲にあり、好ましくは、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$  であり、金外殻領域は実際の担体の総厚に対して非常に薄いことを示す。上記のように、これは、通常、約 50 nm までの浸透の深さに一致し、好ましい担体上での約 30 nm に好ましくは一致する。

#### 【0137】

表面領域および金物体の特性化は、当触媒技術分野において既知の透過電子顕微鏡法を使用して行われる。顆粒上で担持される微粒子またはより大きな細孔性粒子の触媒表面を特性化するのに適した1つの方法は、以下の通りである：触媒粒子は、使い捨て埋め込みカプセルの3Mスコッチキャスト(3M Scotchcast)(商標)エレクトリカルレジン#5 (Electrical Resin #5)(エポキシ；スリーエム社(3M Company)(ミネソタ州、セントポール(St. Paul))に埋め込まれ、樹脂は24時間室温で硬化することが可能である。

10

#### 【0138】

それぞれの試料に関して、ランダムな、埋め込まれた顆粒は、ほとんどの顆粒が片側で切り落とされ、もう一方の側にエポキシを残すように顆粒の表面領域の中央まで切り落とされる(事前にイソプロピルアルコールで清拭されたステンレススチール製かみそりを使用)。小さな台形状の面(一辺が0.5ミリメートル未満)が選択され、エポキシ/顆粒境界面の原型を保つように、切り落とされる。この境界面の長さ方向はまた切削方向でもある。ライカ製ウルトラカットUCTミクロトーム(Leica Ultracut UCT microtome)(ライカマイクロシステムズ社(Leica Microsystems Inc.)(イリノイ州、バノックバーン(Bannockburn,))が面の切断に使用される。この面は顆粒表面がナイフの縁部に垂直になるように最初に調整される。約70 nmの厚さの部分は、0.08 mm/秒の速度で切削される。これらの部分は脱イオン水に浮かせることによって分離され、ミクロトームヘアツールを使用して集められ、「パーフェクトループ(Perfect Loop)」「(エレクトロンマイクロコピーサイエンス社(Electron Microscopy Sciences)(ペンシルベニア州、フォートワシントン(Fort Washington))より流通するループ)を使用して拾われる。試料は、このループを通じて、炭素/フォルムパールレーシー基質を伴う、直径3 mmの300メッシュ銅TEMグリッドへ移される。基質の穴に横たわる関心領域(界面領域を表す無傷の綺麗に切削された標本)は撮像され分析される。

20

#### 【0139】

ガタン製CCDカメラ(ガタン社(Gatan Inc.)(ペンシルベニア州、ウォレントン(Warrenton))およびデジタルマイクログラフィソフトウェアを使用して、300 K Vの加速電圧で、日立H-9000透過電子顕微鏡(Hitachi H-9000 transmission electron microscope)(TEM、日立ハイテクノロジーズアメリカ社(Hitachi High Technologies America)(カリフォルニア州、プレザントン(Pleasanton,))で、さまざまな倍率(50,000倍および100,000倍)で、画像が撮られる。代表的な領域(触媒表面の境界面は試料の表面に垂直である方法で明確に検査される選択された領域)が撮像される。目盛り付きマーカーおよび試料識別表示がそれぞれの画像に置かれる。多数の(>10)界面領域が検査された。

30

#### 【0140】

視線コーティングの結果として、結果として生じる本発明の触媒活性物質は、1つの観点からその外側表面上およびその近位に不連続な触媒金の比較的薄い外殻を有するナノ細孔触媒担体と見られてもよい。つまり、結果として生じる触媒活性物質は、表面に近位の、金の豊富な外殻領域と、微量の金を有する内側領域とを含む。好ましい実施形態において、この金の豊富な外殻領域は小さな(通常10 nm未満であり、最も好ましくは5 nm未満)分離性金物体を含む。

40

#### 【0141】

ナノ細孔性担体の表面にのみ触媒活性外殻領域を形成するというこの独創的な方法は、新規触媒物質を開発する際の一般通念に反しており、それゆえ、結果として生じる物質が触媒的に非常に活性であるという事実には非常に驚かされる。具体的には、本発明は高細

50

孔性担体の表面の近位のみ触媒機能を加える。内側の細孔性は意図的に使用されない。従来の観点からは、このやり方でナノ細孔性担体を活用しないことは意味がないように見える。触媒活性金属が担体表面にのみ付着するということを知っている場合、従来の先入観は、触媒活性金を担体に付着させる際、非細孔性基質を使用するものであるということになる場合がある。これは、いずれにしてもPVDが細孔性担体の内側に接近できない場合に特に当てはまる。本発明は、(1)金流動性はナノ細孔性担体の表面上で極めて制限され、(2)表面コーティングの方法から生じる非常に低い重量の荷重をもってしても、金は依然として触媒活性を有する、という認識の統合によってこの先入観を打開する。

#### 【0142】

結果として、たとえ担体の触媒能が完全に活用されていなくても、そのような担体の使用はナノ細孔性担体の表面領域上への金の付着に関して、非常に、特異的に有益である。このような理由から、触媒活性金は、それ自身はナノ細孔性であってもそうでなくてもよいが、ナノ細孔「ゲスト」粒子が「ホスト」物質上に付着される複合担体(下記に詳細を記載)上に容易に形成される。

#### 【0143】

一般的に、好ましくは、物理蒸着は、処理される担体が十分に混合される(例:回転、流動など)間に機能して、粒子表面が適切に処理されることを確実にすることを助長する。PVDによる付着のための粒子を回転させる方法は、米国特許番号第4,618,525号に要約される。特に触媒に対しての方法に関しては、ワイズ:「RFスパッタリングによる高分散性プラチナ触媒(High Dispersion Platinum Catalyst by RF Sputtering)」、『ジャーナルオブカタリシス(Journal of Catalysis)』(1983年)83巻、477~479ページおよびケアンズ(Cairns)らの米国特許番号第4,046,712号を参照されたい。

#### 【0144】

物理蒸着は、非常に広範囲の望ましい温度(1つまたは複数)で実行してもよい。しかしながら、金が比較的低い温度で(例:約150以下、好ましくは約50以下、さらに好ましくは周囲温度(例:約20~約27)以下)付着される場合に、付着された金はより大きな触媒活性を有する。周囲条件下での操作は、付着中に加熱または冷却を必要としないため、有効であり経済的であることから好ましい。

#### 【0145】

理論に束縛されるものではないが、低温での付着は、少なくとも2つの理由で、より多くの触媒活性金を生じると考えられる。第1に、低温は、幾何学的サイズおよび/または形状(傾斜度、ねじれ、段差など)に関してより多くの欠陥を伴う金を生じる。このような欠陥は、多くの触媒過程において役割を果たすと考えられる(Z. P. リュー(Z. P. Liu)およびP. フー(P. Hu)、『ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)』(2003、125、1958)を参照されたい)。一方で、高温での付着は、より秩序立って欠陥のない結晶構造を有しそれゆえより低い活性を有する金を生じる傾向にある。さらに、付着温度は金の流動性にも影響する。金は高温でより流動性を有する傾向にあり、それゆえ、蓄積し触媒活性をより失いやすい。

#### 【0146】

本発明は、本発明の不均一触媒システムを形成するために所望の担体(1つまたは複数)へ触媒活性金を提供する。金は黄色味を帯びた、比較的不活性な貴金属として周知である。しかしながら、金の特性は、金が高触媒活性であるナノスケールレジームにおいて劇的に変化する。金触媒の高反応性は、その他の金属触媒と比較して、周囲条件下でのCOの酸化、およびNOの還元、並びに不飽和炭化水素のエポキシ化および塩化水素化(hydrochlorize)などの反応によって、示される。

#### 【0147】

好ましい実施形態において、触媒活性金は、サイズ、色、および/または電気特性などの1つ以上の必要特性によって識別することができる。一般的に、金試料が、これらの必要特性を1つ以上有する場合、および、好ましくは2つ以上のこれらの特性を有する場合

10

20

30

40

50

、本発明の実施において触媒活性を有すると見なされるだろう。金の触媒活性は、金試料がナノスケールレジームにおいて厚さ寸法（例：粒子直径、繊維直径、膜厚など）を有するかどうかに大きく依存するため、ナノスケールサイズは、触媒活性金に関する主要な必要条件である。より小さな寸法を有する物体（文献上でクラスタとも示される）はより高い触媒活性を有する傾向にある。サイズが増大すると、触媒特性は急激に低下する。したがって、触媒活性金の好ましい実施形態は、高活性が望まれる際により好ましい、より小さなサイズであれば、広範囲のナノスケールサイズを有してもよい。一般指針として、触媒活性金は、約 0.5 nm ~ 約 50 nm、好ましくは約 1 nm ~ 約 10 nm の範囲の、粒子寸法またはクラスタ寸法を有する。好ましくは、金は、いかなる寸法においても、約 2 nm ~ 約 5 nm 以下のサイズを有する。

10

#### 【0148】

技術文献は、触媒活性は約 2 nm ~ 約 3 nm の範囲のサイズで最大となりうることを報告している。個々の金ナノ粒子の大きさは、当技術分野において既知であり本明細書に記載されるような、TEM 分析によって測定される。

#### 【0149】

色に関して、より大きなスケールサイズのレジームにおける金は黄色味を帯びている。しかしながら、金が触媒活性を有するナノスケールサイズのレジームにおいては、白色光の下で肉眼で観察される際、金の色は赤色調のピンクになり、それから紫色調の青になるが、非常に小さい金のクラスタおよび金表面種は無色である可能性がある。そのような無色の種は、非常に触媒性が強い可能性があり、そのような無色種の存在は通常、いくらかの有色の金のナノ粒子を伴う。結果的に、金試料の色が顕著な赤色調ピンクから紫色調青の構成成分を含むかどうか、および/または無色であるかどうかを画定することで、試料が触媒活性であるということが可能であるかどうかを示される。

20

#### 【0150】

金の付着後、通常白色のチタニアナノ粒子を組み込む触媒は、望ましくは青色相である。もちろん、修飾金属オキシドメインによって着色された触媒担体の場合、結果として生じる色は、ナノゴールドの青色と、下にある基質の色とを組み合わせた色である。我々の経験では、チタニアを含む青色ナノゴールド触媒はよりピンク調またはより赤色調である類似体よりも、活性が大きい。

#### 【0151】

担体上に提供された触媒活性金の量は、広範囲で変化することができる。しかしながら、実際の観点から、所望の重量荷重を選択する際、多くの要因を考慮しバランスをとることが有用である。例えば、触媒活性金は、本発明の実践によると、ナノ細孔性担体に提供される際に高活性である。つまり、非常に低い重量荷重のみが良好な触媒性能を実現するために必要とされる。金は高価なため、このことは幸運である。それゆえ、経済的な理由のため、所望の程度の触媒活性を実現するために合理的に必要な量以上の金を使用しないことが望ましい。さらに、ナノスケール金は PVD を使用して付着される際高流動性を有するため、より大きい物体への金の蓄積によって多すぎる量の金が使用された場合、触媒活性が損なわれる可能性もある。そのような要因を考慮し、さらに一般指針として、担体上の金の重量荷重は、担体および金の総重量に基づいて、好ましくは 0.005 ~ 5 重量 % の範囲であり、好ましくは 0.005 ~ 2 重量 % の範囲であり、最も好ましくは 0.005 ~ 1.5 重量 % の範囲である。担体が 2 つ以上の構成要素の複合物（例：1 種以上のホスト粒子に 1 種以上のゲスト粒子を複数提供することによって形成される複合物）である場合、担体の総重量は結果として生じる複合物の総重量を示す。

30

40

#### 【0152】

触媒活性金の担体上への付着は PVD 技術に非常に適合的である。金は自然にスパッタして、ナノ細孔性担体の表面上に触媒活性であるナノスケールの粒子およびクラスタを形成する。他の酸化状態が存在する可能性があるが、金は主に元素形態で付着されると考えられる。金は流動性であり、システムのエネルギーの総合的な低下を生じる表面上の部位に蓄積する傾向にあるが、本発明の実践において、担体のナノ細孔性特性および金属オキ

50

ソ境界の介在物の好ましい使用は、金の不動化を助長し、付着された金クラスタが分離されて好ましくは不連続である状態を保つことを助長する。このことは、金がより大きなサイズの物体に蓄積する場合に損なわれる可能性のある触媒活性を保護することを助長する。別の方法として、非常に薄い、ナノスケールの厚さの金膜は、所望に応じて、担体表面の一部若しくは全部に対しても形成してもよいが、膜厚の増加とともに触媒活性は減少することに注意が必要である。そのような膜は触媒活性を有したまま形成することができるが、不連続の分離した金クラスタはさらに高触媒活性である傾向にあり、多くの適用において好ましい。

#### 【0153】

触媒ナノ粒子における低配位金は有益であるということがさらに考えられる。低配位金とは  $Au_n$  を示し、平均で  $n \sim 1$  から 100 であり、好ましくは約 2 から 20 である。理論に束縛されるものではないが、我々は、金の極めて微小なクラスタの触媒活性は少なくともある程度まで低配位欠陥に関係するということ、並びに、これらの欠陥は、下にある担体および / または他の供給源から移動しうる電荷を蓄積するための部位を提供できるということを提案する。したがって、そのような欠陥および機構を考慮して、本発明の不均一触媒は、(a) 金および欠陥は、下にある担体の表面上に主に位置する；(b)  $n$  の平均値は約 2 よりも大きい；並びに、(c) 実際に可能な限り、金クラスタは分離するが、それにも関わらずお互いに接近する (約 1 nm ~ 約 2 nm またはそれ未満の距離内)、という特徴の 1 つ以上を含むことが好ましい。そのような特徴がより小さなサイズの金クラスタに関連する可能性がある一方で、そのような特性は大きいクラスタの段差または縁部で主に見られる可能性がある。

#### 【0154】

金に加えて、1 つ以上の他の触媒が、同一の担体上に、および / または金含有担体と混合される他の担体上に、提供されることもできる。例としては、1 つ以上の銀、パラジウム、プラチナ、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、銅、イリジウムなどが挙げられる。使用される場合、これらは同一の、または金供給源ターゲットと異なるターゲット源からの担体上に共付着してもよい。別の方法として、そのような触媒は金の前または後のいずれでも、担体上に付着してもよい。有利な活性化のための熱処理を必要とする他の触媒は、担体へ適用され、金が付着する前に熱処理されてもよい。特定の場合において、Rh, Pd および Pt などの触媒は本発明によって付着でき、金の存在なしに触媒として活用できる。

#### 【0155】

所望により、不均一触媒システムは、所望により、金の付着後に熱処理されてもよい。いくつかの従来の方法は、金触媒活性を生じるためにそのような熱処理を必要とする場合もある。しかしながら、本発明に従って付着された金は、熱処理されず付着された場合に高活性である。実際に、そのような金は、室温またはさらに低い温度でとても効果的に、触媒として CO を酸化させて、CO<sub>2</sub> を形成することができる。さらに、担体の性質、活性剤、金の量などの要因によって、高すぎる温度で熱処理された場合に、触媒活性はある程度損なわれる可能性がある。しかし、金の付着後に熱処理を行うことは 1 つの選択として残る。例えば、不均一触媒システムが加熱環境 (例：約 200 以上の温度を有する環境) において使用されることを目的とするいくつかの実践の方法に関して、本システムの触媒活性はそれらの温度で確定されるべきである。

#### 【0156】

本発明の多重ドメインのナノ細孔性触媒活性複合触媒は、例えば、燃料電池電源システムなどの CO 感知装置に接続して使用され、CO の CO<sub>2</sub> への触媒酸化によって CO 含有水素原料を精製する。触媒はさまざまに異なる方法によってそのようなシステムに統合できる。選択肢として、多重ドメインナノ細孔性触媒活性複合触媒は、いわゆる「ゲスト」物質として、より大きな「ホスト」媒体上および / またはその中に組み込まれてもよい。触媒の触媒活性金は、ゲスト / ホスト構造が形成される前またはその後に、ゲスト物質上に付着されることができる。これらのゲスト / ホスト構造において、ゲスト物質はナノ粒



子のナノ細孔性凝集体の形態で存在してもよい。これらはある程度凝集することができる。

【0157】

このゲスト/ホスト複合構造は、より大きな粒子間空隙部を有する構造の望ましい圧力低下を緩やかに維持しつつ、広い外側総表面積を提供する。さらに、これらのゲスト/ホスト構造を作製する際にナノ細孔性のより小さな粒子を使用することによって、安価な、非ナノ細孔性のより粗い媒体を使用できる。つまり、触媒床の容量のバルクは、安価で下にある媒体によって取り込まれるため、非常に安価な高活性触媒粒子が調製されることができる。

【0158】

広範囲の物質および構造がゲスト粒子を担持するホスト媒体として使用されてもよい。ホスト構造の例としては、粉末、粒子、ペレット、顆粒、押出品、繊維、殻、ハニカム、プレート、膜などが挙げられる。ゲスト/ホスト構造はナノ細孔性ゲスト物質を組み込むため、ホスト物質は細孔性である必要はないが、所望により細孔性であることも可能である。

【0159】

ホスト担持媒体の1つの好ましい実施形態は、1種類以上の粒子を含む。ホスト粒子は規則正しい形、不規則のもの、デンドライト状のもの、デンドライト状ではないものなどであることができる。ホスト粒子は通常、より微細なゲスト粒子に比べて比較的大きく、典型的には自立して3マイクロメートル~約2000マイクロメートルの範囲、より好ましくは約5マイクロメートル~約1000マイクロメートルの範囲の中央粒径を有する。しかしながら、より大きなホスト粒子がいくつかの適用において使用されてもよい。そのような範囲内で、ホスト粒子およびゲスト粒子の相対的サイズが秩序だった混合物 (ordered mixture) の形成に適していることがさらに望ましい。つまり、ホスト粒子のゲスト粒子に対する平均粒径の容量比は約3:1よりも大きいことが好ましく、より好ましくは約10:1よりも大きく、より好ましくは約20:1よりも大きい。

【0160】

実践のいくつかのやり方において、ホスト粒子の粒径は、メッシュサイズで示してもよく、これは便利である。典型的なメッシュサイズの表示は「a × b」で示され、「a」はほぼ全ての粒子が通り抜けるメッシュ密度を示し、「b」はほぼ全ての粒子を保持するのに十分な高さのメッシュ密度を示す。例えば、12 × 30のメッシュサイズは、ほぼ全ての粒子が2.5 cm (1インチ) あたりに12本のワイヤであるメッシュ密度を有するメッシュを通り抜け、ほぼ全ての粒子が2.5 cm (1インチ) あたりに30本のワイヤである密度を有するメッシュ密度によって保持されるということを示す。12 × 30のメッシュサイズで特徴付けられる担体粒子は約0.5 mm ~ 約1.5 mmの範囲の直径を有する粒子群を含む。

【0161】

基質粒子のための適切なメッシュサイズの選択は、空気流抵抗に対する触媒反応速度のバランスをとることを必要とする。一般的に、より細かいメッシュサイズ (すなわち、より小さい粒子) は、より早い触媒反応速度を提供するだけでなく、より高い空気流抵抗を提供する傾向にある。これらの懸念のバランスをとり、aとbの差は通常約8~約30の範囲であるという条件で、「a」は通常8~12の範囲であり、「b」は通常20~約40の範囲である。本発明の実施において適している特定のメッシュサイズとしては、12 × 20、12 × 30、および12 × 40が挙げられる。40 × 140のメッシュ若しくは80 × 325のメッシュと同じくらいの大きさの粒子またはそれよりも小さな粒子は、繊維とのもつれまたはその他の方法によって、粒子が構造内に保持される繊維性構造において使用してもよい。

【0162】

広範囲の物質が、本発明の実施において適したホスト粒子として機能を果たす可能性がある。代表的な例としては、炭素質物質、ポリマー物質、木材、紙材、綿材、石英、シリ

10

20

30

40

50

力、モレキュラーシーブ、キセロゲル、金属、金属合金、金属間金属組成物、非晶質金属、金属酸化物、金属窒化物または金属硫化物などの金属化合物、これらの組み合わせなどが挙げられる。代表的な金属酸化物（または硫化物）としては、1つ以上のマグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブウム、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、鉄、スズ、アンチモン、バリウム、ランタン、ハフニウム、タリウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、プラチナ、チタニア-アルミナ、ホプカライト ( $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ) などの二元酸化物、これらの組み合わせなどの酸化物（または硫化物）が挙げられる。

10

#### 【0163】

炭素質物質の例としては、活性炭およびグラファイトが挙げられる。適した活性炭粒子は、石炭、ココナッツ炭、泥炭、全ての源からの活性炭、これらの少なくとも2つの組み合わせ、および/または同類のものを含むさまざまな源から生じることができる。炭素質ホスト粒子の好ましい実施形態には、クラレケミカル株式会社 (Kuraray Chemical Co., Ltd.) (日本) より「クラレ (Kuraray) GG」の商標表記で市販されている活性炭が挙げられる。この炭素は主にミクロ多孔性であるが、炭素粒子を通る早い物質移動に必要なメソ多孔およびマクロ多孔（「フィーダー孔」）を含む。それは炭酸カリウムを含むが、ハロゲン化物含有量は低い。その物質はココナッツに由来する。

20

#### 【0164】

通常、さまざまな方法が、ゲストおよびホスト粒子からゲスト/ホスト構造を作製するために使用されうる。1つの方法において、ナノ細孔性ゲスト粒子は、溶液中で1つ以上の付着剤と混合され、それからこの混合物はより粗いホスト粒子と結合することができる。より粗い粒子が多孔性である場合、細小粒子-付着剤溶液混合物は多孔性のより大きな粒子の初期湿潤によって導入することができる。より大きな粒子が多孔性ではない場合、細小粒子-付着剤溶液混合物はより粗い粒子と混合され、溶液は混合と同時にまたは混合に続いてのいずれかで除去できる。いずれの場合にしても、ナノ細孔性の細小粒径物質、付着剤、およびより粗い粒子を結合し溶液から液体を除去した後、混合物は乾燥され、任意に仮焼され、または、加熱処理され、より粗い粒子の表面に付着したより小さなナノ細孔性粒子を有する複合粒子を提供する。

30

#### 【0165】

仮焼温度はナノ細孔性粒子が多孔性を失う温度を下回るように選択される。通常、仮焼温度は約200 ~ 約800 の範囲になるだろう。一般的に、低温が好ましい。試料は、付着剤と粒子の結合を生じさせるためには十分だが、顕著にコーティングのナノ細孔性性質を変化させるほど高い温度では加熱されない。

#### 【0166】

付着剤は、通常、ゲスト物質の100重量部あたり、0.1 ~ 約50重量部で含まれる。付着剤の例としては、塩基性金属塩、部分的加水分解されたアルコキシドなどの部分的に加水分解された金属錯体、含水金属オキシ水酸化物ナノ粒子、およびその他の金属塩が挙げられる。しかし、炭素を含む試料は、通常、例えば120 ~ 140 などの、より穏やかな温度で加熱される。複合担体媒体を作製するための別の作製方法として、ゲスト粒子は、部分的加水分解されたアルコキシド溶液、塩基性金属塩溶液、またはナノ粒子サイズのコロイド金属酸化物およびオキシ水酸化物を付着剤として使用してホスト粒子へ付着することができる。部分的加水分解されたアルコキシド溶液はゾル-ゲルの技術において既知の方法で調製される。有用な金属アルコキシドには、チタンのアルコキシド、アルミニウムのアルコキシド、シリコンのアルコキシド、スズのアルコキシド、バナジウムのアルコキシドおよびこれらのアルコキシドの混合物が挙げられる。塩基性金属塩には、チタンおよびアルミニウムの硝酸塩とカルボン酸塩が挙げられる。ナノ粒子サイズのコロイド物質には、酸化物のコロイド、およびアルミニウム、チタンのオキシ水酸化物およびシリコン、スズ並びにバナジウムの酸化物が挙げられる。

40

50

## 【 0 1 6 7 】

別の作製方法として、ゲスト - ホスト複合物は、ゲスト物質とホスト物質を物理的に混合することによって調製できる。これは、機械的混合および / または静電気による混合に関する方法によって行うことができる。この混合の結果として、ゲストとホストの複合物は、ゲスト物質が実質的に均一にホスト物質の表面をコーティングする所望の秩序だった混合物に、またはそのホスト物質の表面に結合する所望の秩序だった混合物に、結合するようになる傾向にある。所望により、1つ以上の液体成分は秩序だった混合物を作製するために使用される成分に含まれてもよいが、ほとんどまたは全く溶媒を伴わない乾燥が好適な複合物を提供することができる。束縛されるものではないが、ゲスト物質は、物理的、化学的および / または静電的にホスト物質と相互作用して秩序だった混合物を形成することができると考えられる。秩序だった混合物およびそのような混合物の作製方法は、フェファ（Pfeffer）ら著、「乾燥粒子コーティングを使用した改変された特性を伴う工学的微粒子の合成（Synthesis of engineered Particulates with Tailored Properties Using Dry Particle Coating）」（『パウダーテクノロジー（Powder Technology）』117（2001）40～67ページ）、およびハーシー（Hersey）著、「秩序だった混合：粉末混合の実施における新構想（Ordered Mixing: A New Concept in Powder Mixing Practice）」（『パウダーテクノロジー（Powder Technology）』11（1975）41～44ページ）に記載され、それぞれは参照として本明細書に組み込まれる。

10

## 【 0 1 6 8 】

他の代表的な実施形態において、多重ドメインナノサイズの複合触媒粒子および触媒活性金を含む粒子凝集体は、米国特許番号第6,752,889号（その全体は参照として本明細書に組み込まれる）に記載されるか、またはスリーエム社（3M Company）（ミネソタ州、セントポール（St. Paul））から3Mハイエアフロ（HAF）フィルターの商標表記で市販されているもののような濾材配列の表面の少なくとも一部分上をコーティングする。これらの媒体は一般的には、媒体の片側からその反対側に拡張する、複数の開経路、または流路を含む。複合触媒粒子はこれらの経路の表面に対してコーティングのみ行って、気流が通るための通路を通る大きな開口量を残したとしても、それにも関わらず、媒体を通る気流における実質的に全てのCOが実質的に圧力低下を伴わずに触媒酸化されるということが明らかとなった。

20

## 【 0 1 6 9 】

複合多重ドメインナノ細孔性触媒活性複合触媒を凝縮するための、さらに別の具体的な方法は、触媒を充填膜構造へ統合させる方法を含む。触媒充填膜は、米国特許番号第4,810,381号および第5,470,532号においてなど、当該技術分野において記載されてきた。しかしながら、本発明の複合多重ドメインナノ細孔性触媒活性複合触媒を使用するそのような充填膜のPROXシステムへの統合は、これらの物質は低背圧を示す一方、ともに過度に活性である形状で作製されることができると、とりわけ有利であるだろう。

30

## 【 0 1 7 0 】

本明細書に記載されるように、修飾チタニアのナノゴールドを含む触媒システムは優れたPROX触媒として機能する。これらのPROX触媒の適用を通じて、改質ガスによって作動する高効率燃料電池が作製される。これらの触媒は、燃料電池が改質ガス上で作動する際、一酸化炭素を含まず同量の水素含有量を有する精製水素ガス混合物において作動する際と比較して、効率をほとんど損なうことがないように、水素、一酸化炭素、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oを含む燃料原料からCOを除去する。

40

## 【 0 1 7 1 】

これらのPROXの適用において、酸素量は特定の機器の必要性に合うように変更することが可能である。酸素のCOに対するモル比は化学量論的であり、つまりは、0.5:1およびそれ以上、例えば、1:1、2:1またはさらにそれ以上である。

## 【 0 1 7 2 】

物質をPROX触媒として使用する間、触媒床の温度を制御することが望ましい場合が

50

ある。そのような熱維持装置の例としては、機械的な扇によって、または、受動的な空気流によって、使用中に空気が触媒容器の周囲または上を循環する空気循環扇；触媒の作動中に生じる過剰熱を除去するための、触媒容器に付けられたヒートシンクおよびヒートドレーンのような冷却フィンおよび冷却構造；触媒床における熱発生部位の密度を低下させるための非活性粒子による触媒床自体の希釈；触媒粒子床の内側から触媒床の外側への強化熱移動を提供するための、金属布、金属フォイル、金属繊維、金属フォームなどの高熱伝導性構造による触媒粒子の結合、が挙げられる。そのような方法は、触媒床の温度が、非常に高いCO選択性を維持しつつ、最大のCO酸化活性の温度領域に維持されることを可能にする。

#### 【実施例】

10

#### 【0173】

本発明は、ここで、以下の説明に役立つ実例に関してさらに記載される。

#### 【0174】

金の適用方法：金ナノ粒子を基質粒子上に付着させるプロセス

PVD技術を使用した触媒活性金を付着させるための装置10が図1および2に図示される。装置10は、粒子攪拌器16を含む真空槽14を定めるハウジング12を備える。必要に応じてアルミニウム合金から作られるハウジング12は、垂直方向の中空円筒（高さ45cm、直径50cm）である。基盤18は高真空ゲート弁22のためのポート20を含み、高真空ゲート弁22は、15.2cm（6インチ）の拡散ポンプ24と、さらに粒子攪拌器16のための担体26とに連絡する。槽14は、 $1.3 \times 10^{-7}$  kPa（ $10^{-6}$  トル）の範囲でバックグラウンド圧力に対して真空になることが可能である。

20

#### 【0175】

ハウジング12の上端部は、外部搭載の7.6cm（3インチ）直径のdcマグネトロンスパッタ蒸着ソース30（USガンII（US Gun II）（US社（US, INC.）（カリフォルニア州、サンノゼ（San Jose）））に取り付けられた取り外し可能なゴム製のLガスケット密閉プレート28を備える。ソース30に金スパッタターゲット32（直径7.6cm（3.0インチ）×厚さ0.48cm（3/16インチ））を固定する。スパッタソース30はアーク抑圧スパークル20（アドバンスドエナジーインダストリーズ社（Advanced Energy Industries, Inc）（コロラド州、フォートコリンズ（Fort Collins）））を取り付けられた、MDX-10マグネトロンドライブ（アドバンスドエナジーインダストリーズ社）によって作動する。

30

#### 【0176】

粒子攪拌器16は、長方形の開口部34（6.5cm×7.5cm）を上端部36に有する中空円筒（長さ12cm×水平の直径9.5cm）である。開口部34は、スパッタされた金原子が攪拌器容量38に入れるように金スパッタターゲット32の表面36の7cm下に直接置かれる。攪拌器16はその軸線にそえられたシャフト40を取り付けられる。シャフト40は混転される担体粒子のための攪拌機構またはパドルウィールを形成する4つの長方形のブレード42が連結される長方形の断面（1cm×1cm）を有する。ブレード42は、それぞれブレード42および攪拌器円筒16によって形成される4つの四分円のそれぞれに含まれる粒子容量間の伝達を促進するための2つのホール44（2cm直径）を含む。ブレード42の寸法は、攪拌器壁48と、側部および末端部との間隙の距離が2.7mmまたは1.7mmのいずれかになるように選択される。本装置の好ましい使用法は以下の実施例に記載される。

40

#### 【0177】

本装置は、別段の記載がない限り、以下の手順に従って、触媒物質を調製するために以下のように使用される。300ccの基質粒子は、残留水を除去するために一晩大気中で約150℃まで最初に加熱される。それから、それらは熱いままで粒子攪拌装置10に置かれ、続いて槽14は真空にされる。いったん槽の圧力が $1.3 \times 10^{-6}$  kPa（ $10^{-5}$  トル）の範囲（底面圧）になると、アルゴンスパッタリングガスは約0.0013kPa（10ミリトル）の圧力で槽14に入れられる。金の付着のプロセスは、予め設定された

50

電力をカソードへ印加することにより開始される。粒子攪拌シャフト40は、金の付着のプロセス中、約4rpmで回転する。電力は予め設定された時間の後に停止する。槽14は空気充填状態に戻され、金でコーティングされた粒子は装置10から除去される。金スパッタターゲット32はコーティングの前後に付着された金の量を画定するために計量される。一般的に、ターゲットの約20%の重量喪失は試料上に付着された金を表す。

#### 【0178】

付着プロセスの間、ブレード42と槽壁の間隙は予め設定された値2.7mmに設定された。スパッタ条件1では、スパッタ電力は0.12kWであり、付着時間は1時間である。スパッタ条件2では、スパッタ電力は0.24kWであり、付着時間は1時間である。

10

#### 【0179】

試験手順1：CO酸化活性に関する試験

代理人整理番号第60028US003号を有する、「不均一複合炭素質触媒システムおよび触媒活性金を使用する方法（HETEROGENEOUS, COMPOSITE, CARBONACEOUS CATALYST SYSTEM AND METHODS THAT USE CATALYTICALLY ACTIVE GOLD）」の名称で、ジョンT・ブラディ（John T. Brady）らの名前で、2005年12月30日に出願された譲受人同時係属出願の図4bは、少量の新規触媒製剤を活性に関して素早く検査するために使用される試験システム250を図示する。この同時係属出願の内容は全ての目的に関して参照として本明細書に組み込まれる。以下の手順において使用される参照の数字は係属出願の図4bに使用される参照の数字と同様である。3600ppmのCO/空気混合物は、典型的には64L/分および相対湿度>90%で、ライン285を通過して、箱280に流れ込む。この流量、9.6L/分は触媒試料290を含む管289を貫通する一方、過剰分は箱280の側部上の通気孔（図示せず）を通過して箱280の外へ放出される。

20

#### 【0180】

5mLの触媒の試料が、活性炭の見掛け密度のためのASTM D2854-96標準法に記載される方法を使用して、10mLのメスシリンダーにそれを取り込むことにより調製される。同様の方法を使用して、触媒試料290は、綿詮（図示せず）によって一末端部で長さ約8.9cm（3.5インチ）を封止された管289（内径1.6cm（5/8インチ）外径1.9cm（3/4インチ）、長さ8.9cmの銅管）に取り込まれる。

#### 【0181】

触媒試料290を含む管289は、開放端部が箱の方へ拡張するように、ポリカーボネート箱287の底部で29/42の内側嵌め合いを通過して導入される。管のもう一方の端部は、試験システム250への/からの簡単な接続と取り外しのための1.9cm（3/4インチ）のスウェージロック（Swagelok）（登録商標）ナットおよびフェール（図示せず）を装備する。ナットは、ロータメータ293および針弁294を通る真空ソース（図示せず）へブランチ296を通して接続される外径1.3cm（1/2インチ）の管295において雌の嵌め合い（図示せず）と嵌合する。管295は、試料をガスクロマトグラフィー計器のサンプリング弁と、CO検出システム284として使用されるCO検出器とに、誘導するブランチ297を通過して隔膜ポンプの入り口（図示せず）とさらに接続する。ガスクロマトグラフィー計器に対する少ない流量（約50mL/分）は触媒床を通る総流量と比較してごくわずかである。ロータメータ293は、ギリブレータ（Gilibrator）石鹸泡流量計（図示せず）を触媒を含む銅管への入り口に置くことによりカリブレートされる。

30

40

#### 【0182】

試験を開始するために、相対湿度>90%での安定した64L/分流量の3600ppmのCO/空気混合物は、ポリカーボネート箱280へ取り入れられる。針弁294は、それから、触媒試料290を通して9.6L/分の流量を生じるように調整される。触媒試料290を抜ける空気中のCO濃度はCO検出システム284によって分析される。結果はコンピュータ286によって処理される。CO検出システム284には、10ポートガスサンプリング弁を装備するSRI8610Cガスクロマトグラフ（SRIインスツル

50

メンツ社 (SRI Instruments) (カリフォルニア州、トーランス (Torrance)) が挙げられる。隔膜ポンプ (UNMP 830 KNI (KNF ノイベルガー (KNF Neuberger) 社、(ニュージャージー州、トレントン (Trenton, NJ))) は継続的に、ガスクロマトグラフのガスサンプリング弁を通じて約 50 mL / 分の試料を試験出口から引き出す。定期的に、弁は試料を 0.91 m (3 フィート) 13 X モレキュラーシーブカラムへ注入する。CO は空気から分離され、その濃度はメタナイザー / FID 検出器 (最小検出可能 CO 濃度は 1 ppm 未満) で計測される。ガスクロマトグラフィーは、空気中の認定標準 CO または 100 ~ 5000 ppm の範囲の CO の窒素混合物 (クオリティスタンダーズ社 (Quality Standards) (テキサス州パサディナ (Pasadena))) を使用して検量される。各 CO 分析は約 3 分かかる。分析の終了後、別の試料がカラム上へ注入され、分析が繰り返される。

10

#### 【0183】

試験手順 2 : PROX 触媒評価に関する試験

本試験の目的は、新規触媒の PROX における活性および選択性を迅速に評価することである。酸素の化学量論的過剰分 (60 mL / 分での加湿空気;  $\lambda = 4$ ) は、300 mL / 分で、水素に 2 % の CO を含む加湿ガス混合物と混合され、室温で触媒床を通過する。比較的に高  $\lambda$  の 4 が、高選択性 PROX 触媒と低選択性 PROX 触媒をより明確に区別するために選択された。

#### 【0184】

PROX 反応を実行する際、触媒床の温度は、酸化反応中に放出されるエネルギーの量に比例して増加する。酸化反応が触媒床を流れる CO のみを巻き込む場合、温度上昇は CO の完全酸化のための反応の熱に期待される温度上昇と等しい。PROX 試験の過程において、触媒が CO のみではなく、水素も酸化させ始めた場合、温度は酸化される水素の量に比例して上昇するだろう。つまり、PROX 試験において酸化されない一酸化炭素の量と触媒床の温度の両方を計測することにより、物質の PROX 触媒としての能力が画定される。反応管の最低温度を有しながら CO の最大量を触媒酸化する触媒は、これらの条件下での使用のための優れた PROX 触媒である。

20

#### 【0185】

触媒により CO が CO<sub>2</sub> に酸化する際、触媒床は素早く熱くなる。試験装置の外側温度は触媒床の上端部に一致する点で計測される。触媒床の出口の CO の濃度がさらに計測される。試験開始の約 35 分後、150 mL / 分での加湿 CO<sub>2</sub> は、CO 転換および選択性の効果を評価するために供給物へ加えられる。

30

#### 【0186】

良好な PROX 触媒は、CO<sub>2</sub> の供給物への追加の前と後の両方に、100 % に近い CO の転換を示す。上述のように、約 10 ppm を超える CO 濃度は PEF C のアノード触媒を害する可能性がある。

#### 【0187】

触媒床によって達成される温度は、触媒の選択性の尺度である。本試験が、 $\lambda$  値が 4 で、総流量が 360 mL / 分で、ヘリウム中において同量の純 CO (6 mL / 分) を使用して実行される際、熱電対読取器によって計測される安定状態温度は約 400 °C であった。本温度は CO のみの完全酸化 (水素なし) に対応する。約 400 °C より高い温度は、触媒がさらに H<sub>2</sub> を酸化させ、つまりは選択性が低いことを示す。

40

#### 【0188】

図 3 は触媒試料の PROX 活性および選択性を試験するために使用される試験システムを図示する。本試験手順に使用されるガス混合物は、スウェージロック (Swagelok) (登録商標) 0.32 cm (1 / 8 インチ) ステンレス製結合架橋嵌合 (スウェージロック社 (Swagelok Company) (オハイオ州、サロン (Salon)) 部品番号 SS - 200 - 4) 310 で 3 つの異なるガス流量を組み合わせることにより作製される。各ガス流量の嵌合は別々に接続および取り外しが可能である。プラグは使用されないポートを閉鎖するために使用される。試験混合物を作製するために使用される 3 つのガスは以下の通りである。

50

## 【 0 1 8 9 】

( 1 ) 圧力調節器および細針弁 3 1 3 ( ホワイトイ ( Whitey ) S S - 2 1 R S 2 ) を装備したタンク 3 1 2 に貯蔵される水素において 2 % ( v / v ) の高圧混合物 ( クオリティスタンダーズ ( Quality Standards ) 、テキサス州パサディナ ( Pasadena ) ) 。 ( 2 ) 建屋圧縮空気 3 1 1 ; 空気は、3 M W - 2 8 0 6 圧縮空気フィルター調節器パネル 3 1 4 によって濾過および調節され、質量流量制御器 3 1 6 ( シエラインスツルメンツ社モデル ( Sierra Instruments model ) 8 1 0 C - D R - 1 3 ( カリフォルニア州、モントレイ ( Monterey ) ) ) によって、試験システム中への量を計測される。 ( 3 ) 圧力調節器および細針弁 3 1 9 ( ホワイトイ ( Whitey ) S S - 2 1 R S 2 ( スウェージロック社 ( Swagelok Company ) ( オハイオ州、サロン ( Solon ) ) ) を装備した、工業グレードの  $\text{CO}_2$  のタンク 3 1 8 。  $\text{CO}_2$  流量は、結合架橋嵌合 3 1 0 に入る前に、ロータメータ 3 2 0 ( アルファガズ ( Alphagaz ) 3 5 0 2 流管、エアリキード社 ( Air Liquide ) ( ペンシルベニア州、モーリスビル ( Morrisville ) ) ) を通過する。

## 【 0 1 9 0 】

上記のガスは、結合架橋嵌合 3 1 0 で混合し、ロータメータ 3 2 2 ( 1 1 2 - 0 2 流管 ( オールボルグインスツルメンツ社 ( Aalborg Instruments ) ( ニューヨーク州、オレンジバーグ ( Orangeburg ) ) ) を通過する。本ロータメータは試験手順において使用されるガス混合物の総流量を計測する。

## 【 0 1 9 1 】

ガス混合物は、その後、示されるように、チューブインシェル型ナフィオン ( Nafion ) ( 登録商標 ) 加湿器 3 2 4 ( M H - 0 5 0 - 1 2 P - 2 ( パーマピュア ( Perma Pure ) 社 ( ニュージャージー州、トムスリバー ( Toms River ) ) ) ) の内側管を通過させることによって、室温で相対湿度 > 9 0 % まで ( 2 . 7 % 以下の水蒸気 ) 加湿される。液体水はライン 3 2 6 を通って加湿器へ導入され、ライン 3 2 8 を通って排出される。

## 【 0 1 9 2 】

次に、加湿ガス混合物は、試験される触媒試料 3 3 1 を含む外径 1 . 3 c m ( 0 . 5 インチ ) / 内径 1 . 1 c m ( 0 . 4 2 インチ ) 、長さ約 7 . 6 c m ( 3 インチ ) のステンレス製管 3 3 0 へ通される。管は、試験システムへの容易な取り付け / そのシステムからの取り外しのために、スウェージロック ( Swagelok ) ( 登録商標 ) 縮小結合圧縮嵌合 ( 1 . 3 c m ( 1 / 2 インチ ) ~ 0 . 6 c m ( 1 / 4 インチ ) ; 図示せず ) を装備する。触媒は、縮小結合嵌合の底部に支持されるグラスウールの層において管の中に保持される。タイプ K 熱電対 3 3 2 は、3 M タイプ 5 4 1 3 ポリイミド膜テープ ( スリーエム社 ( 3M Company ) ( ミネソタ州、セントポール ( St. Paul ) ) ) で、触媒床の上端部に一致する位置で、管の外側に付けられる。熱電対は、テープの層によって、管の金属表面に直接接触しないようにされる。熱電対読取器 3 3 4 ( モデル H H 5 0 9 R ( オメガエンジニアリング社 ( Omega Engineering ) ( コネティカット州、スタンフォード ( Stamford ) ) ) が熱電対接合の温度を読み取るために使用される。

## 【 0 1 9 3 】

触媒床から出た後、ほとんどのガス流量は、通気孔 3 3 3 を通じてドラフトへ放出されるが、約 5 0 m L / 分はシェル型ナフロン ( Nafion ) ( 登録商標 ) 乾燥器 3 3 6 ( M D - 0 5 0 - 1 2 P ( パーマピュア ( Perma Pure ) ( ニュージャージー州、トムスリバー ( Toms River ) ) ) 内の管を通過させることにより乾燥させられ、 $\text{CO}$  濃度の計測のためガスクロマトグラフへ通される。乾燥器は、低選択性 P R O X 触媒による  $\text{H}_2$  の酸化から生じる大量の水を除去する。そうでなければ、この水は移動ラインにおいて凝縮し、ガスクロマトグラフのガスサンプリング弁に入ってくることになる。乾燥室素のストリームは、この水を排出するための乾燥シェルを通過する (  $\text{N}_2$  入り口 3 3 5 ;  $\text{N}_2$  出口 3 3 4 ) 。 U N M P 3 0 K N I 隔膜ポンプ 3 3 8 ( K N F ノイベルガー ( KNF Neuberger ) ( ニュージャージー州、トレントン ( Trenton ) ) が乾燥ガスストリーム 3 3 9 をガスクロマトグラフガスサンプリング弁 ( 図示せず ) へ移動するために使用される。流量は、ステンレススチール絞り弁 3 3 7 ( 部品番号 S S - S S 2 ( スウェージロック社 ( Swagelok Company )

(オハイオ州、サロン (Solon)) によって調節される。ストリーム 339 は、ガスサンプリング弁を通過し、ストリーム 341 としてガスクロマトグラフから出る。

【0194】

ガスストリームの CO 含有量は、10 ポートガスサンプリング弁並びにメタナイザー / 水素炎イオン化検出器およびヘリウムイオン化 (HID) 検出器を装備した SRI 8610C ガスクロマトグラフ 340 (SRI インストルメンツ社 (SRI Instruments)) (カリフォルニア州、トランス (Torrance)) を使用してガスクロマトグラフィーによって画定される。定期的に、ガスサンプリング弁は、ストリーム 339 からの 0.5 mL 試料を 1.5 m x 0.04 m (5 フィート x 1 / 8 インチ) のシリカゲルカラムへ 125 で注入する。このカラムはガスクロマトグラフの主要炉区画に置かれる。その他の構成成分 (CO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、および H<sub>2</sub>) は、ガスクロマトグラフの炉区画の弁に位置する 0.91 m x 0.04 m (3 フィート x 1 / 8 インチ) のモレキュラーシーブ 5A カラムへ 125 で通過する一方、CO<sub>2</sub> および水蒸気は、シリカゲルカラム上で維持される。このカラムはこれらの構成成分を分離させ、ガスストリームはメタナイザー / FID まで通過する。水素はメタナイザーに入る前にガスストリームへ追加される。

10

【0195】

メタナイザーにおける 380 のニッケル触媒は、CO を CH<sub>4</sub> に転換させ、それは FID によって検出される。約 0.2 ~ 0.5 ppm までの CO レベルの低下が測定されることができる。CO が溶出した後、ガスサンプリング弁は切り替わり (作動の 4 分後)、検出器に対する 2 つのカラムの向きを逆にする (カラムを通る流れ方向は変えられないままである)。シリカゲルカラムからの溶出物は、ここで検出器まで直接通過する。シリカゲルカラムの温度は、CO<sub>2</sub> および水蒸気が溶出するまで、215 まで上げられる。CO<sub>2</sub> はさらに、メタナイザーによりメタンに転換され、FID により検出される。これらの実験における CO<sub>2</sub> レベルは非常に高く全ての CO<sub>2</sub> のピークが溶出する前に検出器エレクトロニクスは飽和することができる。1 つの測定は 9.25 分を必要とする。ガスサンプリング弁は切り替わり、続いてプロセスは次の試料のために繰り返される。次の作動の準備において、主要炉の温度を 125 まで下げるためにさらに 2 分が必要とされる。

20

【0196】

上述の 2 つのカラム配列は CO<sub>2</sub> がモレキュラーシーブカラムへ入らないことを確実にする。これは、この試験において、非常に高い CO<sub>2</sub> 濃度によるカラムの早い飽和を防ぐために必要である。その後のカラムからメタナイザーへの CO<sub>2</sub> の漏れは、低レベルの CO 測定を不可能にするおそれがある。

30

【0197】

メタナイザー / 炎イオン化検出器が本 PROX 試験において使用されたが、それは CO および CO<sub>2</sub> に対して選択性があり、超高感度 (検出制限 < 1 ppm) であり、安定性があり、約 1 ppm から 7000 ppm までの CO の線形反応を示すためである。ガスクロマトグラフィーは、空気中の CO または 50 ppm から 6500 ppm の範囲での窒素混合物 (クオリティスタンダーズ (Quality Standards)) (テキサス州パサディナ (Pasadena)) を使用して検量される。

【0198】

空気 316 の質量流量制御器、CO<sub>2</sub> ロータメータ 320、および CO / H<sub>2</sub> 混合物用の ロータメータ 322 は、触媒床の位置に置かれたギリブレータ (Giliberator) (登録商標) 泡流量計 (センシダイン社 (Sensidyne)) (フロリダ州、クリアウォーター (Clearwater)) (図示せず) を使用して、各ガスに対して実験環境 mL / 分で検量された。この時点で、ガスは約 2.7% (v / v) の水蒸気を含む。

40

【0199】

触媒試料は 25 メッシュよりも微細な粒子を除去するために、ASTME 11 米国標準ふるいを使用して、試験をする前にふるいにかけてられる。5 mL の触媒の試料が、活性炭の見掛け密度のための ASTM D 2854 - 96 標準法に記載される方法を使用して、10 mL のメスシリンダーで計測される。それから 5 mL の試料は、同様の方法を使用して

50



、外径  $1/2$  インチの触媒容器 330 へ取り込まれる。触媒質量は、典型的には約 2 グラムである。

【0200】

触媒容器 330 は試験システムに搭載され、 $\text{CO}_2$  は試験装置を約 1 分間通過する。これは、 $\text{CO}/\text{H}_2$  の流れが開始した場合、触媒床において爆発の可能性がある混合物が形成するのを防ぐ。熱電対読取器 334 によって示される温度は、水蒸気/ $\text{CO}_2$  混合物は乾燥活性炭触媒担体で吸着されるため、本手順の間に数度上昇する。

【0201】

$\text{H}_2$  中の 300 mL / 分の加湿 2 %  $\text{CO}$  は、ここで触媒床を通過する。 $\text{CO}_2$  の流れは結合架橋嵌合 310 から取り外され、ポートが差し込まれる。60 mL / 分の加湿空気がここで加えられる。加湿空気の酸素含有量は 20 . 4 % とみなされる。触媒への供給物は、360 mL / 分の流速で、 $\text{CO}$  が 1 . 63 %、 $\text{H}_2$  が 79 . 8 %、 $\text{O}_2$  が 3 . 32 %、 $\text{N}_2$  が 12 . 9 %、および  $\text{H}_2\text{O}$  が 2 . 7 % である。 $\text{O}_2$  の  $\text{CO}$  に対する比率は 2 であり、これは 値の 4 に相当する。

【0202】

約 1 分後、ガスクロマトグラフ 340 が開始し、最初のガス試料が分析のために注入される。熱電対読取器 334 によって示される温度は、ガスクロマトグラフ 340 によって測定される  $\text{CO}$  濃度のように記録される。これは、新規試料が分析のために注入される 11 . 25 分毎で繰り返される。

【0203】

約 35 分後、加湿  $\text{CO}_2$  が 150 mL / 分で供給物へ加えられる。それから、試験はさらに約 30 分間続けられる。これは、触媒の活性および選択性への  $\text{CO}_2$  の効果を観察するために行われる。 $\text{CO}_2$  の添加後、供給物は、510 mL / 分の速度で、 $\text{CO}$  が 1 . 15 %、 $\text{H}_2$  が 56 . 3 %、 $\text{O}_2$  が 2 . 35 %、 $\text{N}_2$  が 9 . 1 %、 $\text{CO}_2$  が 28 . 7 %、および  $\text{H}_2\text{O}$  が 2 . 7 % である。 は 2 を維持する。

【0204】

試験手順 3 :  $\text{H}_2$  酸化活性に関する試験

本試験の目的は、 $\text{CO}$  非存在下での水素酸化における触媒の活性を評価することである。チタニア表面化学修飾による、金触媒の  $\text{H}_2$  酸化活性への影響は興味深い。注目すべきは、 $\text{CO}$  の存在は水素に対する触媒の活性を緩和するというものである。

【0205】

本試験手順は、同様であるがいくつかの変更を伴って、図 3 に示される基本試験システムを使用する。水素中にある 2 %  $\text{CO}$  の円筒は、超高純度水素の円筒に置き換えられ、インライン形ギリブレータ (Giliblator) (登録商標) 石鹼泡流量計は、図 3 に示されるロータメータ 322 の代わりに、 $\text{H}_2$  流量を測定するために使用される。ガスクロマトグラフィ検出器は、メタナイザー / FID から HID へ切り替えられ、モレキュラーシーブ 5A カラムの温度は 65 まで低下する。

【0206】

HID は汎用検出器であるため、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、および  $\text{H}_2\text{O}$ 、並びに、 $\text{CO}$  および  $\text{CO}_2$  を検出できる。水素の酸素に対する大きな過剰分が本試験において使用されるため、触媒の前と後の  $\text{H}_2$  濃度の差が少なくなる。触媒の  $\text{H}_2$  酸化活性の尺度として、 $\text{O}_2$  濃度の変化を計測し  $\text{O}_2$  の % 転換 ( $X_{\text{O}_2}$ ) を使用することがより実用的である。

【0207】

【数 4】

$$X_{\text{O}_2} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}}{[\text{O}_2]_{\text{in}}} \times 100$$

【0208】

HID は、0 . 2 ~ 1 . 4 容量 % の範囲の酸素濃度を生じるために、試験システムにおいて空気および水素の計測された流量を混合することによって、酸素に対して検量される

10

20

30

40

50

。加湿空気の酸素含有量は 20.4%だとみなされる。

【0209】

420 mL / 分の加湿水素は、30 mL / 分の加湿空気と混合され、室温の触媒床を通過する。供給物の組成物は、450 mL / 分において、 $H_2$  が 91%、 $O_2$  が 1.3%、 $N_2$  が 5.2%、および  $H_2O$  が 2.7% である。 $CO_2$  は、試験手順 2 のように、 $H_2$  の流れを開始する前にシステムを通過する。

【0210】

約 1 分後、ガスクロマトグラフ 340 が開始し、最初のガス試料が分析のために注入される。ガスクロマトグラフ 340 によって測定される  $O_2$  濃度が記録される。これは、新規試料が分析のために注入される 4.25 分毎で繰り返される。

10

【0211】

過酸化水素比色試験 1

本試験は、本発明の方法で使用した修飾後の特定のタイプのナノ粒子チタニアにおける過酸化水素結合部位の除去または抑制の範囲を評価することである。

【0212】

非修飾前駆体ナノ粒子物質の 2.0 g の試料および修飾ナノ粒子物質の 2.0 g の試料が別々の 30 mL (内側容量) 透明ガラスバイアル瓶に置かれ、5.0 g の脱イオン水がそれぞれに加えられる。新鮮な 30% の過酸化水素 1.0 mL の試料 (マリネクロット社 (Mallinckrodt) (ケンタッキー州、パリス (Paris))) が、パスツールピペット (Pasteur pipette) を使用してそれぞれのバイアル瓶へ加えられた。バイアル瓶はゆるく蓋をされ、マキシミックス (MaxiMix) II 混合器 (バーンステッド / サーモライン社 (Barnstead/ThermoLyne Inc.)) (アイオワ州、ドゥビューク (Dubuque)) を使用して混合される。粒子を安定させた後、過酸化水素の添加によって生じる黄色 - オレンジ色の強度の差が 2 つの処理された物質を並べて比較することにより目視で推定される。評価は、粒子沈降物の黄色 / 黄色 - オレンジ色が同一または同一に近い色に見える場合、比色試験は「陰性」と評価する。

20

【0213】

非修飾粒子の沈降物の黄色 / 黄色 - オレンジ色の強度が修飾粒子のそれよりも多少強い場合、比色試験は「陽性」と評価する。非修飾粒子の沈降物の黄色 / 黄色 - オレンジ色の強度が修飾粒子のそれよりもはるかに強い場合、比色試験は「強度に陽性」と評価する。

30

【0214】

この試験は無色の試料に対して最大に機能する一方、試料の色が極度に強くない場合には、有色の試料において使用するのが便利となる可能性がある。この場合、修飾粒子の追加の試料が、6 g の水の中で 2.0 g の修飾試料を分散させることにより調製され、この試料を沈殿させた後に、過酸化水素と反応する修飾試料とも比較される。このやり方で比較することにより、非修飾参照で観察される増大と比較して色の黄色構成成分の強度の増大の規模を目視で画定できる。試料の色が、過酸化水素反応の結果として、色の黄色 - オレンジ構成成分の変化を隠す程強い場合、比色試験 2 が使用される必要がある。

【0215】

さらに、本発明に有用な鉄およびマンガンなどの特定の金属は、過酸化水素の分解を触媒することができる。一般的に、本発明のナノ粒子触媒担体によって誘発されるような過酸化水素の分解は、物質の検査を妨げるほど十分に活発ではない。それにも関わらず、全ての検査における過酸化水素の使用には注意を要する。セリウム含有ドメインも過酸化水素と反応してオレンジの錯体を形成することが可能である。強度な色を有さないセリウムを含むナノ粒子試料は比色試験 1 を使用して検査することが可能である一方、比色試験 2 は、過酸化水素と、セリウムで処理されたチタニア粒子との相互作用を正確に推定するために必要である。

40

【0216】

過酸化水素比色試験 2

本試験は、検査されるチタニア物質の試料と、過酸化水素で処理されたその同じ物質の

50

試料との、分光学的比較を含む。以下のように計算される過酸化水素 - 表面錯体の形成による吸収率の高さは、表面過酸化物活性値として定義される。

#### 【 0 2 1 7 】

これらの試料を調製するために、2つの別々の30 mL（内側容量）透明ガラスバイアル瓶が、検査される物質の2.0 gの試料で満たされる。対照物質となる試料を含むバイアル瓶へ、6.0 gの脱イオン水が加えられる。過酸化物処理試料となる試料へ、5.0 gの脱イオン水が1.0 mLの30%過酸化水素（マリנקロット社（Mallinckrodt）（ケンタッキー州、パリス（Paris）））とともに加えられる。バイアルはゆるく蓋をされ、マキシミックス（MaxiMix）II混合器（バーンステッド/サーモライン社（Barnstead/Thermolyne Inc.）（アイオワ州、ドゥビューク（Dubuque）））を使用して混合される。試料は濾過により分離され、5 mLの脱イオン水で洗浄され、室温で一晩空気乾燥され、続いて80℃で5分間乾燥される。乾燥後、試料は以下に記述される拡散反射UV - VIS分光法を使用して検査される。

#### 【 0 2 1 8 】

全視感反射率（TLR）は、150 mmの積分球アクセサリ（パーキンエルマー社（Perkin Elmer Inc.））を取り付けられたパーキンエルマラムダ（Perkin Elmer Lambda）950（#BV900ND0、パーキンエルマー社（Perkin Elmer Incorporated）（マサチューセッツ州、ウェルズリー（Wellesley）））を使用して、石英パウダーセルへ詰められた試料に対して8度の入射角で測定される。この積分球アクセサリは、『色および外観の測定におけるASTM標準（ASTM Standards on Color and Appearance Measurement）』第3版（1991年、ASTM）に公開されているように、ASTM方法E903、D1003、E308などに準拠している。この計器は、これらの測定のために作動する一般的な光線デオポライザを取り付けられる。データ収集の条件は以下の通りである。

#### 【 0 2 1 9 】

スキャン速度:	350nm/分
UV-Vis統合:	0.24s/pt
NIR統合:	0.24s/pt
データ間隔:	1nm
スリット幅:	5nm
モード:	%反射率

#### 【 0 2 2 0 】

データは830 nm ~ 250 nmで記録される。

#### 【 0 2 2 1 】

分析に向けて物質調製するため、試料は目視で判断して半無限の深さまで石英セルへ取り込まれる。平均の厚さは約2.5 mmである。試料は、ブラックデルリン（black Delrin）（商標）プラグ（E. I. デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー（E. I. DuPont de Nemours and Co.）（デルウェア州、ウェルミントン（Wilmington）））によって適切な位置に保持される。対照試料および過酸化物で処理された試料の試料調製は同一のものであり、試料は同じようにセルへ詰められる。

#### 【 0 2 2 2 】

データは対照ナノ粒子物質および過酸化水素に反応したナノ粒子物質両方に対してデジタルで集められる。表面過酸化物活性を画定するために、対照試料A（過酸化物との反応の前のナノ粒子物質）に対する反射率は、対応する過酸化物で処理された試料B（過酸化水素と反応したということを除き、対照試料と同一である物質）の反射率で割られ、この比率は10を底とする負の対数をとることにより、吸光度型の値へ変換された。

#### 【 0 2 2 3 】

つまり、触媒ナノ粒子試料（対照試料および過酸化物で処理された試料）の各対に対して、過酸化水素で処理された試料Bのi回目のデータポイントの吸収率の計算は、以下の通りである。

$$\text{波長 } i \text{ の吸収率} = -\log(B_i / A_i)$$

これは通常の、吸収率 =  $- \log (I_s / I_0)$  の計算であって、 $I_s$  は試料透過強度であり、 $I_0$  は元の入射光線強度である、計算である。結果として生じる曲線は、全ての波長  $\lambda$  に対する吸収率型のスペクトルを提供する。

#### 【0224】

これらの結果から、表面過酸化物活性は、上述のように生じる 390 ~ 410 nm 領域における吸収率型の曲線の最大の高さとして定義される。市販のチタニアに対する参照ポイントとして、ホムビカット (Hombikat) UV 100 (ザハトレベンヘミー社 (Sachtleben Chemie GmbH) (ドイツ、デュイスブルク (Duisburg))) は、0.1883 の表面過酸化物活性を示し、ナノ活性チタニア (ナノスケールマテリアルズ社 (Nanoscale Materials Inc.) (カンザス州、マンハッタン (Manhattan))) は 0.3905 の表面過酸化物活性を示す。本明細書に記載の修飾方法は、ナノ粒子チタニアの表面過酸化物活性を低下させる。修飾チタニアナノ粒子の表面過酸化物活性は、0.17 未満であることが望ましく、さらに好ましくは 0.12 未満であり、最も好ましくは 0.09 未満である。

10

#### 【0225】

比較実施例 1：非処理のナノ粒子チタニア

45.7 cm (18 インチ) RCD ロトコーン (Rotocone) 回転式混合乾燥器 (ポール O. アベ社 (Paul O. Abbe Co.) (ニュージャージー、ニューアーク (Newark))) は 5.00 kg の 12 x 20 クラレ (Kuraray) GG 炭素 (クラレケミカル株式会社 (Kuraray Chemical Company, Ltd.) (大阪、日本)) および 681 g のホムビカット (Hombikat) UV 100 ナノ粒子チタニア (ザハトレベンヘミー社 (Sachtleben Chemie) (ドイツ)) を充填された。その混合物はロトコーン (Rotocone) 混合乾燥器で 1 分間に 12 回転の速度で 30 秒間混合された。5.0 kg の蒸留水が、110 の送風扇のついた 0.2 mm (8 ミル) ノズルを通じて蠕動ポンプによって 10 分間炭素とホムビカット (Hombikat) の混合物へ噴射されながら、混合は続けられた。真空 (-425 kPa) および加熱 (140、Sterilco モデル F6016-MX 加熱器 (スターリング社 (Sterling Inc.) (ウィスコンシン州、ニューベルリン (New Berlin)) の設定点)) が混合物を乾燥させるためにロトコーンに適用された。混合物の攪拌は、ロトコーンでの乾燥の間、1 分間に 0.5 回転まで下げられた。乾燥は 7.5 時間後に完了した。

20

#### 【0226】

結果として生じたホムビカット (Hombikat) UV 100 でコーティングされた 12 x 20 クラレ (Kuraray) GG 炭素の 300 mL の部分は担持物質として使用され、スバッタ条件 1 に従って金で処理された。試料の重量は 151 g であり、底面圧は 1.0E-6 kPa (0.0000076 トル) であり、ターゲット重量減少は 3.59 g であった。

30

金の処理後、試料は CO 酸化触媒として試験手順 1 に従い試験された。4.25 分 ~ 30.5 分で測定される出口ストリームにおける CO 転換率 (%) の平均と一酸化炭素の平均濃度 (ppm) は表 1 に表示される。

#### 【0227】

表 1

	平均 CO 転換率 (%)	平均 CO 濃度 (ppm)
比較実施例 1	97.5	91

40

#### 【0228】

金コーティングされた試料は試験手順 2 に従って試験された。 $CO_{avg}$  および  $T_{avg}$ 、すなわち出口ストリームにおける CO の平均濃度 (ppm) および平均床温度 ( ) は、それぞれ、 $CO_2$  を添加する前後の時間に、それぞれの測定の CO 濃度または床温度を合計し、測定の回数で割ることによって計算された。 $CO_{max}$  および  $T_{max}$  は、 $CO_2$  を加えた前後に記録された最大 CO 濃度および最大の床温度である。一酸化炭素に対する最小の検出可能な濃度は 0.5 ppm の CO であった。試験の結果は、表 2 に含まれる。

#### 【0229】

50

表 2

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
比較実施例1	<0.5	66.8	<0.5	82.1	<0.5	74.6	<0.5	77.3

## 【0230】

実施例1～5並びに比較実施例2および3：可溶性塩基金属オキソ・アニオンの酸加水分解によるチタニア上の金属オキソドメイン

## 【0231】

表 3

	溶液Aの内容物	溶液Bの内容物	焼成雰囲気
実施例1	5.0g Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	30.2mL1M酢酸	空気
実施例2	5.0g Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	30.2mL1M酢酸	50% N <sub>2</sub> /50% H <sub>2</sub>
実施例3	5.0g K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	30.2mL1M酢酸	空気
実施例4	5.0g K <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	30.2mL1M酢酸	50% N <sub>2</sub> /50% H <sub>2</sub>
実施例5	3.0gケイ酸ナトリウム溶液	30.5mL1M酢酸	50% N <sub>2</sub> /50% H <sub>2</sub>
比較実施例2	3.0gケイ酸ナトリウム溶液	30.5mL1M酢酸	空気
比較実施例3	3.7g Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	30.5mL1M酢酸	50% N <sub>2</sub> /50% H <sub>2</sub>

## 【0232】

(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>OおよびNa<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O：マリנקロット社 (Mallinckrodt) (ニュージャージー州、フィリップスバーグ (Phillipsburg))；K<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O：アルドリッチケミカル社 (アルドリッチケミカル社) (ミズーリ州、セントルイス (St. Louis))；ケイ酸ナトリウム溶液：40重量% Na<sub>2</sub>O (SiO<sub>2</sub>)<sub>2.75</sub>、PQコーポレーション (PQ Corporation) (ペンシルベニア州、バレーフォージ (Valley Forge))

## 【0233】

金属塩溶液は金属塩 (溶液Aの内容物 (表3)) の必要量を100mLの脱イオン水中で分解することにより調製され、「溶液A」を形成する。酢酸溶液は28.5mLの濃縮酢酸を0.5リットルの最終容量になるまで水と混合することにより調製された。この酢酸溶液 (溶液Bの内容物 (表3)) の必要量は、さらに70mLの脱イオン水で希釈され「溶液B」を形成した。ナノ粒子チタニア分散液は30.0gのホムピカット (Hombikat) UV100チタニア (ザハトレーベンヘミー社 (Sachtleben Chemie GmbH) (ドイツ、デュイスブルク (Duisburg))) を300gの脱イオン水中で、19mmの分散器具を装着したIKA T18高エネルギー混合器 (IKAワークス社 (IKA Works, Inc.)) (ノースカロライナ州、ウィルミントン (Wilmington)) を使用して混合することにより調製された。ホムピカット (Hombikat) チタニアを素早く混合しながら、溶液Aおよび溶液Bはナノ粒子チタニア分散液に同じ速度で滴下により加えられた。その添加は約30分間にわたって完了した。追加の後、分散液は沈降させられ、濾過され繰り返し脱イオン水で洗浄された濾過ケーキを生じた。洗浄された試料は、一晚、130の炉で乾燥された。乾燥した試料は以下の計画に従って仮焼された。

## 【0234】

空气中で仮焼された試料は、3時間にわたり室温～300の炉で空気下で試料を加熱することにより焼成された。試料は1時間300で保持され、それから炉で冷却された。窒素/水素中で仮焼された試料は、試料を3時間にわたり室温～400の炉で50% N<sub>2</sub>/50% H<sub>2</sub>下で加熱することにより、焼成された。続いて試料は1時間にわたって400で保持され、水素ガスは停止され、試料は窒素下で炉で冷却させられた。

## 【0235】

実施例1～4および比較実施例2および3の試料の一部分は分離され過酸化物比色試験1に従って試験された。実施例1および4、並びに比較実施例2および3の修飾ナノ粒子物質は陽性であると評価された。実施例3および4の修飾ナノ粒子物質は強度に陽性であ

ると評価された。

#### 【 0 2 3 6 】

熱処理された試料はそれぞれ 11.0 g ずつ、I K A 高エネルギー混合器を使用して 70.0 g の脱イオン水に分散された。各分散液は、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、300 mL (約 124 g) の 12 × 20 クラレ (Kuraray) G G 炭素粒子 (クラレケミカル株式会社 (Kuraray Chemical Company, Ltd.) (日本、大阪) の床へ噴射された。炭素粒子の各床は、炭素粒子への分散液の均一なコーティングを確実にするために、2 噴射毎にへらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子へコーティングされた後、コーティングされた分散液は空气中で 130 で乾燥した。

10

#### 【 0 2 3 7 】

修飾ナノ粒子チタニアを運ぶ 300 mL の炭素粒子は、条件 2 の条件下で金でスパッタコーティングされた。試料重量、底面圧、および金ターゲット重量減少は表 4 に示される。

#### 【 0 2 3 8 】

表 4

	試料重量(g)	底面圧 (kPa(トル))	金ターゲット 重量減少(g)
実施例1	128	7.1E-6(0.000053)	6.73
実施例2	127.93	5.2E-6(0.000039)	6.68
実施例3	130	1.1E-5(0.00008)	6.67
実施例4	128.19	2.3E-5(0.00017)	6.6
実施例5	128.29	1.9E-5(0.00014)	6.62
比較実施例2	128	1.5E-5(0.00011)	6.58
比較実施例3	125.58	2.3E-5(0.00017)	6.53

20

#### 【 0 2 3 9 】

金の処理後、試料は CO 酸化触媒として試験手順 1 に従い試験された。この試験の結果は、表 5 に含まれる。

#### 【 0 2 4 0 】

表 5

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例1	96.6	122
実施例2	96.5	127
実施例3	97.7	82
実施例4	97.4	92.2
実施例5	94.9	182
比較実施例2	94.5	198
比較実施例3	83.7	586

30

#### 【 0 2 4 1 】

実施例 1 ~ 5 並びに比較実施例 2 および 3 の金でコーティングされた試料は、試験手順 2 に従って試験された。試験の結果は、表 6 に含まれる。CO<sub>2</sub> を加える前の最短サンプリング時間は 36 分であった。CO<sub>2</sub> を加えた後の最短サンプリング時間は 28 分であった。

40

#### 【 0 2 4 2 】

表 6

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例1	0.5	45.2	1.3	49.1	132.8	42.7	181	43
実施例2	<0.5	39.7	<0.5	45	73	40.3	81	41
実施例3	<0.5	39.1	<0.5	40.9	141	35.6	250.4	36.7
実施例4	<0.5	42	<0.5	48	28.6	45.3	32.6	46
実施例5	<0.5	40	<0.5	42.9	873	34.4	1120	36.2
比較実施例2	<0.5	43.3	<0.5	47.5	1922	35.3	2569	39.8
比較実施例3	<0.5	39.1	<0.5	39.6	2301	31.7	3144	32

10

## 【0243】

(実施例6～13)および比較実施例4：ナノ粒子チタニア上のM<sup>2+</sup>カチオンから生じる金属オキソドメイン

## 【0244】

表 7

	溶液A	溶液B	TiO <sub>2</sub> 分散	焼成雰囲気/ 温度
実施例6	1.47g Ca(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 20g H <sub>2</sub> O	0.75g NaOH 20g H <sub>2</sub> O	25.0g TiO <sub>2</sub> 100g H <sub>2</sub> O	空気/300°C
実施例7	2.32g Co(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 20g H <sub>2</sub> O	0.75g NaOH 20g H <sub>2</sub> O	25.0g TiO <sub>2</sub> 100g H <sub>2</sub> O	空気/400°C
実施例8	4.73g Co(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 100g H <sub>2</sub> O	4.03g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100g H <sub>2</sub> O	30.0g TiO <sub>2</sub> 200g H <sub>2</sub> O	空気/400°C
実施例9	2.0g Mn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 20g H <sub>2</sub> O	0.75g NaOH 20g H <sub>2</sub> O	25.0g TiO <sub>2</sub> 100g H <sub>2</sub> O	空気/300°C
実施例10	4.65g Mn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 100g H <sub>2</sub> O	4.03g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100g H <sub>2</sub> O	25.0g TiO <sub>2</sub> 200g H <sub>2</sub> O	空気/300°C
実施例11	2.05g Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 20g H <sub>2</sub> O	0.75g NaOH 20g H <sub>2</sub> O	25.0g TiO <sub>2</sub> 100g H <sub>2</sub> O	空気/300°C
実施例12	4.41g Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 100g H <sub>2</sub> O	2.13g NaOH 100g H <sub>2</sub> O	65.0g TiO <sub>2</sub> 500g H <sub>2</sub> O	空気/400°C
実施例13	2.50g Ca(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 100g H <sub>2</sub> O	1.13g NaOH 100g H <sub>2</sub> O	65.0g TiO <sub>2</sub> 500g H <sub>2</sub> O	空気/400°C
比較実施例4	3.0g Cu(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O 100g H <sub>2</sub> O	4.03g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100g H <sub>2</sub> O	30.0g TiO <sub>2</sub> 200g H <sub>2</sub> O	空気/400°C

20

30

## 【0245】

(Ca(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O：MPバイオメディカルズ社(MP Biomedicals)(イリノイ州、オーロラ(Aurora))；Co(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O：アルドリッチケミカル社(Aldrich Chemical Co)(ウィスコンシン州、ミルウォーキー(Milwaukee))；Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O：フィッシャー・サイエンティフィック社(Fisher Scientific Company)(ニュージャージー州、フェアローン(Fair Lawn))；Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O：マリンクロット社(Mallinckrodt Inc.)(ケンタッキー州、パリス(Paris))；TiO<sub>2</sub>：ホムピカット(Hombikat)UV100、ザハトレーベンヘミー社(Sachtleben Chemie GmbH)(ドイツ、デュイスブルク(Duisburg)))

40

## 【0246】

溶液Aおよび溶液Bは上記の表に表示されるように試薬を混合することによって調製された。溶液は固体が完全に溶解されるまで攪拌された。ナノ粒子チタニア分散液は、19mmの分散器具を装備したIKA T18高エネルギー混合器(IKAワークス社(IKA Works, Inc.)(ノースカロライナ州、ウィルミントン(Wilmington)))を使用して上記の表に表示されるようにTiO<sub>2</sub>分散液成分を混合することにより調製された。溶液Aおよび溶液Bはこの攪拌されたチタニアの分散液へ約30分にわたって滴下により加えられた。これらの2つの溶液の添加の速度は、両方の溶液をゆっくりと同じ速度で加えるように調節された。添加の後、分散液は沈降させられ、処理された粒子は濾過により除去さ

50

れた。物質は約 500 mL の脱イオン水で洗浄され、実施例 6 ~ 11 および比較実施例 4 の場合、物質は 100 の炉で乾燥された。実施例 12 および 13 の物質は炉で 130 で乾燥された。処理された粒子は、3 時間にわたり温度を室温から焼成温度に上昇させ、指定された温度（上記表参照）で 1 時間保持し、それから炉で冷却することにより仮焼した。

#### 【0247】

実施例 13 の修飾ナノ粒子の一部分は、分離され、過酸化水素比色試験 1 に従って試験され、この物質は強度の陽性であると評価された。比較実施例 4 の修飾ナノ粒子チタニア物質の試料は過酸化水素反応に関して過酸化水素比色試験 1 に従って試験された。試料は過酸化水素を加えることによりレンガを赤く変化させ、その色は、空気下に置くことにより徐々に元の薄い青に戻ることが観察された。この試験は何の結論ももたらさなかった。

10

#### 【0248】

実施例 8 の試料の一部分に対する、仮焼された表面 - 修飾ナノ粒子チタニアの結晶サイズは、X 線回折線幅拡大分析により画定され、結晶サイズは 16.0 nm であることが明らかとなった。XRD により観察された唯一の結晶相はアナターゼであった。

#### 【0249】

熱処理された試料はそれぞれ 11.0 g ずつ、IKA 高エネルギー混合器を使用して 70.0 g の脱イオン水に分散された。これらの分散液は、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、300 mL（約 124 g）の 12 x 20 クラレ（Kuraray）GG 炭素粒子（クラレケミカル株式会社（Kuraray Chemical Company, Ltd.）（日本、大阪）の各床へ噴射された。炭素粒子の各床は、炭素粒子への分散液の均一なコーティングを確実にするために、2 噴射毎にへらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子へコーティングされた後、コーティングされた分散液は空気中で 130 で乾燥した。

20

#### 【0250】

比較実施例 5：ナノ粒子チタニア上のコバルト - オキソドメインを含む触媒の触媒活性への酸洗浄の効果

#### 【0251】

実施例 8 の仮焼され冷却された物質の 15 g の試料は、脱イオン水中で、0.5 M の  $\text{HNO}_3$  50 mL と混合された。これは、0.25 N の  $\text{NaOH}$  を加えることにより pH が徐々に 7 に上げられた後、約 1 時間攪拌することを可能にした。洗浄された固体は濾過により分離され、脱イオン水で洗浄され、130 で乾燥された。

30

#### 【0252】

実施例 6 ~ 13 および比較実施例 4 の仮焼された担持物質 300 mL 並びに比較実施例 5 の 200 mL は、表 8 に記載の条件下で金で処理された。実施例 10 を除く全ての試料の乾燥時間は 24 時間であった。実施例 10 の乾燥時間は 20 時間であった。

#### 【0253】

表 8

	スパッタ条件	試料重量(g)	底面圧 (kPa(トル))	金ターゲット 重量減少(g)
実施例6	1	128.81	3.9E-6(0.000029)	3.57
実施例7	1	131.51	6.7E-7(0.000005)	3.61
実施例8	2	128.9	5.9E-6(0.000044)	6.94
実施例9	1	128.69	1.6E-5(0.00012)	3.47
実施例10	2	126.61	5.1E-6(0.000038)	7
実施例11	1	128.4	2.3E-6(0.000017)	3.58
実施例12	1	128.51	2.8E-5(0.00021)	3.57
実施例13	1	125.03	3.2E-5(0.00024)	3.46
比較実施例4	2	128.03	2.4E-5(0.00018)	6.59
比較実施例5	1	87.22	0.0003(0.0024)	3.47

40

#### 【0254】

50



金の処理後、試料はCO酸化触媒として試験手順1に従い試験された。この試験の結果は、表9に含まれる。

【0255】

表9

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例6	97.0	108
実施例7	96.3	133
実施例8	96.0	143
実施例9	96.9	112
実施例10	97.7	84
実施例11	96.9	113
実施例12	96.6	121
実施例13	95.6	158
比較実施例4	95.3	170
比較実施例5	93.2	245

10

【0256】

実施例6および8～13並びに比較実施例4および5の金でコーティングされた試料は試験手順2に従って試験された。試験の結果は、表10に含まれる。CO<sub>2</sub>を加える前の最短サンプリング時間は36分であった。CO<sub>2</sub>を加えた後の最短サンプリング時間は27分であった。

【0257】

20

表10

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例6	<0.5	34	<0.5	39	1.5	36.5	1.96	37
実施例8	<0.5	42.2	<0.5	43.5	<0.5	40.1	<0.5	40.3
実施例9	<0.5	37.8	<0.5	42	5	39	5.8	39
実施例10	<0.5	38.2	<0.5	39.6	<0.5	39.28	<0.5	39.7
実施例11	<0.5	37.8	0.5	47	<0.5	42.3	0.92	43
実施例12	<0.5	37	<0.5	38.8	<0.5	35.3	<0.5	36.5
実施例13	<0.5	39.8	<0.5	41.8	<0.5	40	<0.5	41
比較実施例4	<0.5	40.6	<0.5	43.5	7391	29.1	7792	30.7
比較実施例5	<0.5	40.4	<0.5	42.5	346	33.8	365	34

30

【0258】

(実施例14～16): Fe<sup>2+</sup>含有前駆体の加水分解および酸化によるナノ粒子チタニア上の鉄-オキソドメイン

【0259】

表11

	溶液A	溶液B	反応条件	酸化条件
実施例14	250gの脱イオン水中 15.0gの硫酸第一鉄	250gの脱イオン水中 4.53gのNaOH	窒素下で生じる反応	溶液AおよびBの 追加後の3mLの 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
実施例15	250gの脱イオン水中 15.0gの硫酸第一鉄	250gの脱イオン水中 4.53gのNaOH	窒素下で生じる反応	酸化剤の追加はなし
実施例16	250gの脱イオン水中 15.0gの硫酸第一鉄	250gの脱イオン水中 4.53gのNaOH	空気下で生じる反応	酸化剤の追加はなし

40

【0260】

(硫酸第一鉄七水和物: J. T. Baker社 (J. T. Baker) (ニュージャージー州、フィリップスバーグ (Phillipsburg))); H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: マリンクロット社 (Mallinckrodt Inc. (ニュージャージー州、フィリップスバーグ (Phillipsburg)))

【0261】

実施例14～16に関して、加水分解条件および試薬量は表11に要約される。それぞ

50

れの場合において、ナノ粒子チタニア分散液は、19 mmの分散器具を装備したIKA T 18エネルギー混合器（IKAワークス社）（IKA Works, Inc.）（ノースカロライナ州、ウィルミントン（Wilmington））を使用して、65.0 gのホムビカット（Hombikat）UV 100チタニア（ザハトレーベンヘミー社（Sachtleben Chemie GmbH）（ドイツ、デュイスブルク（Duisburg）））を500 gの脱イオン水に混合することにより調製された。溶液Aおよび溶液Bはこの攪拌されたチタニアの分散液へ約40分にわたって滴下により加えられた。これらの2つの溶液の追加の速度は、両方の溶液をゆっくりと同じ速度で加えるように調節された。実施例14および15において、溶液AおよびBは、窒素を泡立て、使用前に20分間溶液に通すことによって反応の前に脱酸素化され、塩基の追加による鉄溶液の加水分解は窒素シール下で行われた。実施例14の場合、溶液AおよびBの追加後、30%過酸化水素3 mLが追加され、分散液は薄い黄色味褐色に色を変更することが観察された。3つの場合全てにおいて、分散液は沈降させられ、処理された粒子は濾過により除去された。物質は約600 mLの脱イオン水で洗浄され、100の炉で乾燥された。

10

#### 【0262】

処理された粒子は、3時間にわたり温度を室温から400に上昇させ、400で1時間保持し、それから炉で冷却することにより仮焼した。

#### 【0263】

実施例14の処理されたナノ粒子の一部分は分離され、過酸化物比色試験1に従って試験された。試料は色が淡褐色であったが、比色試験1が実行された。実施例14の修飾ナノ粒子物質は陽性であると評価された。

20

#### 【0264】

実施例14の試料の一部分に対する、仮焼された表面・修飾ナノ粒子チタニアの結晶サイズは、X線回折線幅拡大分析により画定され、結晶サイズは15.5 nmであることが明らかとなった。XRDにより観察された唯一の結晶相はアナターゼであった。

#### 【0265】

熱処理された試料はそれぞれ11.0 gずつ、IKA高エネルギー混合器を使用して70.0 gの脱イオン水に分散された。これらの分散液は、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、300 mL（約121 g）の12×20クラレ（Kuraray）GG炭素粒子（クラレケミカル株式会社（Kuraray Chemical Company, Ltd.）（日本、大阪）の別々の床へ噴射された。炭素粒子の床は、炭素粒子への分散液の均一なコーティングを確実にするために、2噴射毎にへらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子へコーティングされた後、コーティングされた分散液は空気中で130で乾燥した。

30

#### 【0266】

炭素試料上の処理されたチタニアは、スパッタ条件1に従ってさらに金で処理された。試料重量、底面圧、および金ターゲット重量減少は表12に示される。

#### 【0267】

表12

	試料重量(g)	底面圧 (kPa(トル))	金ターゲット 重量減少(g)
実施例14	129.18	1.1E-5(0.000081)	3.41
実施例15	130.26	2.7E-5(0.0002)	3.37
実施例16	129.2	3.2E-5(0.00024)	3.39

40

#### 【0268】

実施例14および15の金で処理された粒子の一部分のSEM検査は、炭素顆粒が表面修飾ナノ粒子チタニアの半連続的コーティングでコーティングされていることを明らかにした。チタニアは炭素上に多孔質コーティングを形成するように凝集する0.1~3ミクロンの凝集体の形状で多く存在することが観察された。コーティングは、コーティングの35~65容量%で0.2~約1ミクロンの孔を含むと推測された。3~8ミクロンの直

50

径の表面の、より大きな孔は、コーティングの外側部分に粗い質感を提供する両方の試料に存在した。

# 【 0 2 6 9 】

金の処理後、試料はCO酸化触媒として試験手順1に従い試験された。この試験の結果は、表13に含まれる。

# 【 0 2 7 0 】

表13

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例14	95.1	176
実施例15	94.5	197
実施例16	95.4	166

10

# 【 0 2 7 1 】

実施例14～16の、金でコーティングされた試料は、試験手順2に従って試験された。試験の結果は、表14に含まれる。CO<sub>2</sub>を加える前のサンプリング時間は36分であった。CO<sub>2</sub>を加えた後のサンプリング時間は47分であった。

# 【 0 2 7 2 】

表14

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例14	<0.5	43.9	<0.5	45.1	<0.5	42.1	<0.5	42.6
実施例15	<0.5	43.3	<0.5	45.3	<0.5	40.75	<0.5	41.4
実施例16	<0.5	43	<0.5	44.7	<0.5	40	<0.5	40.4

20

(実施例17～20)：ナノ粒子チタニア上の混合金属オキソドメイン

# 【 0 2 7 3 】

表15

	溶液A	溶液B	酸化剤
実施例17	3.95g酢酸亜鉛二水和物 10.0g硫酸第一鉄七水和物 250.0g脱イオン水	4.95gNaOH 250.0g脱イオン水	空気
実施例18	3.95g酢酸カルシウム一水和物 10.0g硫酸第一鉄七水和物 250.0g脱イオン水	4.65g NaOH 250.0g脱イオン水	空気
実施例19	3.95g酢酸亜鉛二水和物 10.0g硫酸第一鉄七水和物 250.0g脱イオン水	4.56g NaOH 250.0g脱イオン水	10mL30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
実施例20	3.56g塩化マグネシウム六水和物 10.0g硫酸第一鉄七水和物 250.0g脱イオン水	4.53g NaOH 250.0g脱イオン水	空気

30

# 【 0 2 7 4 】

(硫酸第一鉄七水和物：J. T.ベーカー社(J. T.Baker)(ニュージャージー州、フィリップスバーグ(Phillipsburg))；H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>：マリנקロット社(Mallinckrodt Inc.)(ニュージャージー州、フィリップスバーグ(Phillipsburg))；Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O：マリנקロット社(Mallinckrodt Inc.)(ケンタッキー州、パリス(Paris))；Ca(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O：MPバイオメディカルズ社(MP Biomedicals)(イリノイ州、オーロラ(Aurora,))、MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O：EMDケミカルズ社(EMD Chemicals, Inc.)(ニュージャージー州、ジブスタウン(Gibbstown))

40

# 【 0 2 7 5 】

「溶液A」と示される鉄および第二金属カチオンを提供する溶液は、金属化合物の必要量を水中で分解することにより調製された(表15参照)。水酸化ナトリウム溶液(溶液B)は250gの脱イオン水中で水酸化ナトリウム溶液の必要量を溶解することにより調

50

製された（表 1 5 参照）。ナノ粒子チタニア分散液は、19 mm の分散器具を装備した I K A T 1 8 エネルギー混合器（I K A ワークス社）（I K A Works, Inc.）（ノースカロライナ州、ウィルミントン（Wilmington））を使用して、65.0 g のホムビカット（Homibikat）U V 1 0 0 チタニア（ザハトレーベンヘミー社（Sachtleben Chemie GmbH）（ドイツ、デュイスブルク（Duisburg））を500 g の脱イオン水に混合することにより調製された。溶液 A および溶液 B はこの攪拌されたチタニアの分散液へ約 40 分にわたって滴下により加えられた。これらの 2 つの溶液の追加の速度は、両方の溶液をゆっくりと同じ速度で加えるように調節された。追加の後、鉄に対する酸化剤が空気である実施例の場合、分散液は沈降し、処理された粒子は濾過により除去された。実施例 19 の場合、10 mL の 30 % 過酸化水素が、溶液 A および B を加えた後、酸化剤として分散液に加えられた。この物質はそれから別々にその他の試料へ処理され、濾過により分離された。それぞれの物質は約 600 mL の脱イオン水で洗浄され、100 の炉で乾燥された。

10

#### 【0276】

処理された粒子のそれぞれの試料は、3 時間にわたって温度を室温から 400 に上昇させ、400 で 1 時間保持し、それから炉で冷却することにより仮焼した。

#### 【0277】

実施例 19 および 20 の試料の一部分は分離され、過酸化物比色試験 1 に従って試験された。試料は色が淡褐色であったが、比色試験 1 が実行できた。実施例 19 および 20 の修飾ナノ粒子物質はこの比色試験で陽性であると評価された。試料は、過酸化水素の追加後のガス気泡の緩徐形成により証明されるように、過剰な過酸化物の緩徐分解を誘導するということが観察された。

20

#### 【0278】

実施例 21 の試料の一部分に対する、仮焼された表面 - 修飾ナノ粒子チタニアの結晶サイズは、X 線回折線幅拡大分析により画定され、結晶サイズは 16.0 nm であることが明らかとなった。XRD により観察された唯一の結晶相はアナターゼであった。

#### 【0279】

それぞれの実施例に関して、熱処理された試料の 11.0 g は、I K A 高エネルギー混合器を使用して 70.0 g の脱イオン水に分散された。これらの分散液のそれぞれは、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、300 mL（約 121 g）の 12 × 20 クラレ（Kuraray）G G 炭素粒子（クラレケミカル株式会社（Kuraray Chemical Company, Ltd.）（日本、大阪）の床へ噴射された。炭素粒子の床のそれぞれは、炭素粒子への分散液の均一なコーティングを確実にするために、2 噴射毎にへらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子へコーティングされた後、コーティングされた分散液は空气中で 130 で乾燥した。

30

#### 【0280】

仮焼された担持物質はスパッタ条件 1 に従って金で処理された。試料重量、底面圧、および金ターゲット重量減少は表 1 6 に表示される。

#### 【0281】

表 1 6

	試料重量(g)	底面圧 (kPa(トル))	金ターゲット 重量減少(g)
実施例 17	124.79	3.2E-5(0.00024)	3.44
実施例 18	127.12	3.3E-5(0.00025)	3.44
実施例 19	130.49	2.5E-5(0.00019)	3.54
実施例 20	130.16	3.1E-5(0.00023)	3.43

40

#### 【0282】

比較実施例 6：ナノ粒子チタニア上の鉄および亜鉛 - オキシドメインを含む触媒の触媒活性への酸洗浄の効果

#### 【0283】

実施例 17 の物質は 0.5 M 硝酸で洗浄され、加水分解法によって粒子上に付着された

50

金属オキシドメインの一部を除去した。実施例 17 の仮焼され冷却された物質の 15 g の試料は、脱イオン水中で、0.5 M の  $\text{HNO}_3$  50 mL と混合された。これは、0.25 M の  $\text{NaOH}$  の追加により pH が徐々に 7 に上げられた後、約 1 時間攪拌することを可能にした。洗浄された固体は濾過により分離され、脱イオン水で洗浄され、130 で乾燥された。

#### 【0284】

酸洗浄の後、触媒は実施例 17 に記載されるように炭素上で担持され、実施例 17 に記載されるように触媒活性金でコーティングされた。試料の重量は 126.61 g であり、底面圧は 5.6 E - 6 kPa (0.000045 トル) であり、ターゲット重量減少は 3.5 g であった。

10

#### 【0285】

比較実施例 7：ナノ粒子チタニア上の鉄およびマグネシウム - オキシドメインを含む触媒の触媒活性への酸洗浄の効果

#### 【0286】

実施例 20 の処理された粒子の一部は 0.5 M 硝酸で洗浄され、加水分解法によって粒子上に付着された金属オキシドメインの一部を除去した。実施例 20 の仮焼され冷却された物質の 15 g の試料は、脱イオン水中で、0.5 M の  $\text{HNO}_3$  50 mL と混合された。これは、0.25 M の  $\text{NaOH}$  の追加により pH が徐々に 7 に上げられた後、約 1 時間攪拌することを可能にした。洗浄された固体は濾過により分離され、脱イオン水で洗浄され、130 で乾燥された。

20

#### 【0287】

酸洗浄の後、触媒は実施例 20 に記載されるように炭素上で担持され、実施例 20 に記載されるように触媒活性金でコーティングされた。試料の重量は 126.04 g であり、底面圧は 3.1 E - 5 kPa (0.00023 トル) であり、ターゲット重量減少は 3.44 g であった。

#### 【0288】

金の処理後、実施例 17 ~ 20 並びに比較実施例 6 および 7 は、試験手順 1 に従って CO 酸化触媒として試験された。この試験の結果は、表 17 に含まれる。

#### 【0289】

表 17

30

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例17	95.7	156
実施例18	96.3	133
実施例19	95.6	160
実施例20	91.5	306
比較実施例6	95.4	165
比較実施例7	91.4	309

#### 【0290】

実施例 17 ~ 20 並びに比較実施例 6 および 7 の、金でコーティングされた試料は、試験手順 2 に従って試験された。試験の結果は、表 18 に含まれる。CO<sub>2</sub> を加える前の最小サンプリング時間は 36 分であった。CO<sub>2</sub> を加えた後の最短サンプリング時間は 47 分であった。

40

#### 【0291】

表 18

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例17	<0.5	41.9	<0.5	43.7	<0.5	41.6	<0.5	41.7
実施例18	<0.5	44.9	<0.5	47.8	<0.5	44.4	<0.5	45
実施例19	<0.5	43.6	<0.5	46	<0.5	42.9	<0.5	43.3
実施例20	<0.5	43	<0.5	44.4	128.9	38.4	136.5	38.5
比較実施例6	4.3	43.4	6.23	45.4	151	39.7	269	40.1
比較実施例7	<0.5	43.3	<0.5	44.9	651	37.7	787	38

## 【0292】

(実施例21～26)：第一鉄塩の加水分解／酸化による、ナノ粒子チタニア上の鉄-オキシドメインの量の変化

## 【0293】

表 19

	溶液Aの内容物	溶液Bの内容物
実施例21	1.0g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.288g NaOH
実施例22	2.5g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.72g NaOH
実施例23	5.0g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.44g NaOH
実施例24	7.5g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2.16g NaOH
実施例25	10.0g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2.88g NaOH
実施例26	20.0g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5.76g NaOH

## 【0294】

(硫酸第一鉄七水和物：J. T. ベーカー社 (J. T. Baker) (ニュージャージー州、フィリップスバーグ (Phillipsburg)))

## 【0295】

実施例21～26に関して、試薬量は表19に要約される。それぞれの場合において、ナノ粒子チタニア分散液は、19mmの分散器具を装備したIKA T18エネルギー混合器 (IKAワークス社) (IKA Works, Inc.) (ノースカロライナ州、ウィルミントン (Wilmington)) を使用して、65.0gのホムビカット (Hombikat) UV100チタニア (ザハトレベンヘミー社 (Sachtleben Chemie GmbH) (ドイツ、デュイスブルク (Duisburg))) を500gの脱イオン水に混合することにより調製された。溶液Aおよび溶液Bはこの攪拌されたチタニアの分散液へ約40分にわたって滴下により加えられた。これらの2つの溶液の追加の速度は、両方の溶液をゆっくりと同じ速度で加えるように調節された。全ての場合において、分散液は沈降させられ、処理された粒子は濾過により除去された。物質は約600mLの脱イオン水で洗浄され、100の炉で乾燥された。

## 【0296】

処理された粒子は、3時間にわたって温度を室温から400に上昇させ、400で1時間保持し、それから炉で冷却することにより仮焼した。

## 【0297】

実施例21、22および23の試料の一部は分離され、過氧化物比色試験1に従って試験された。これらの物質は色が淡褐色であったが過氧化物比色試験1によって検査できた。実施例21、22および23の修飾ナノ粒子物質は陽性であると評価された。試料は、過酸化水素の追加後のガス気泡の緩徐生成により証明されるように、過剰な過酸化物の緩徐分解を誘導するということが観察された。

## 【0298】

熱処理された試料の11.0gは、IKA高エネルギー混合器を使用して70.0gの脱イオン水に分散された。これらの分散液は、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、300mL (約121g) の12×20クラレ (Kuraray) GG炭素粒子 (クラレケミカル株式会社 (Kuraray Chemical Company, Ltd.) (日本、大阪)) の別々の床へ噴射された。炭素粒子の床は、炭素粒子上への分散液の均一なコー

10

20

30

40

50

ティングを確実にするために、2 噴射毎にへらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子へコーティングされた後、コーティングされた分散液は空気下で 1 3 0 で乾燥した。

#### 【0299】

実施例 2 1 ~ 2 6 の炭素試料上の処理されたチタニアは、スパッタ条件 1 に従って、金でさらに処理された。試料重量、底面圧、および金のターゲット重量減少量を表 2 0 に示す。

#### 【0300】

表 2 0

	試料重量(g)	底面圧 (kPa(トル))	金のターゲット 重量減少量(g)
実施例21	127	7.1E-6(0.000053)	3.6
実施例22	126.73	2.5E-5(0.00019)	3.37
実施例23	126.27	3.2E-5(0.00024)	3.42
実施例24	127.44	3.2E-6(0.000024)	3.24
実施例25	126.64	3.6E-5(0.00027)	3.32
実施例26	127.69	2.5E-5(0.00019)	3.47

10

#### 【0301】

実施例 2 3 および 2 5 の、金で処理した粒子の部分の S E M 検査は、炭素顆粒が、表面修飾ナノ粒子チタニアの半連続コーティングでコーティングされたことを明らかにした。チタニアは、炭素上に多孔質コーティングを形成するために凝塊形成した 0 . 1 ~ 1 . 5 ミクロンの凝集体の形状で主に存在することが観察された。コーティングは、コーティングの 3 5 ~ 5 0 容量%で、0 . 2 ~ 約 1 ミクロンの孔を含むと推定された。直径が 3 ~ 8 ミクロンのより大きな表面の孔は、コーティングの外側部分に粗い質感を提供した両方の試料に存在した。

20

#### 【0302】

金の処理後、実施例 2 1 ~ 2 5 は、試験手順 1 による C O 酸化触媒として試験された。この試験の結果は、表 2 1 に含まれる。

#### 【0303】

表 2 1

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例21	95.1	177
実施例22	94.4	203
実施例23	94.0	215
実施例24	94.8	185
実施例25	93.8	222

30

#### 【0304】

実施例 2 1 ~ 2 6 の、金でコーティングされた試料は、試験手順 2 によって試験された。試験の結果は、表 2 2 に含まれる。C O<sub>2</sub> を加える前のサンプリング時間は、3 6 分であった。次の C O<sub>2</sub> を加えた後のサンプリング時間は 4 7 分であった。

40

#### 【0305】

表 2 2

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例21	<0.5	40.3	<0.5	43.5	167	34.9	221	35.6
実施例22	<0.5	46.3	<0.5	49.9	<0.5	45.7	<0.5	46.6
実施例23	<0.5	38	<0.5	39.5	437	32.9	555	33.4
実施例24	<0.5	38	<0.5	39.5	49	35.8	102	36.3
実施例25	<0.5	40.7	<0.5	43.3	107	37.9	145	38.5
実施例26	<0.5	42.2	<0.5	45.1	5.3	37.4	21.0	38.3

50

## 【 0 3 0 6 】

( 実施例 2 7 ) : 不溶解性のシュウ酸カルシウム塩の形成を介したナノ粒子チタニア上に沈殿したシュウ酸カルシウムの熱的分解を介したナノ粒子チタニア上のカルシウムオキシドメイン

## 【 0 3 0 7 】

カルシウムイオンを含む溶液は、「溶液 A」を形成するために 1 0 0 m L の脱イオン水中の 5 . 0 g の  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( M P 生物医学社 ( M P Biomedicals ) ( イリノイ州オーロラ ( Aurora ) ) を分解することによって調製した。シュウ酸ナトリウム溶液は、1 0 0 g の水へ 1 . 0 g のシュウ酸ナトリウム ( フィッシャー・サイエンティフィック社 ( Fisher Scientific ) ( ニュージャージー州フェアローン ( Fair Lawn ) ) を混合することによって調製した。ナノ粒子チタニア分散液は、1 9 m m の分散器具を装備した I K A T 1 8 エネルギー混合器 ( I K A ワークス社 ) ( I K A Works, Inc. ) ( ノースカロライナ州、ウィルミントン ( Wilmington ) ) を使用して、6 5 . 0 g のホムビカット ( Hombikat ) U V 1 0 0 チタニア ( ザハトレーベンヘミー社 ( Sachtleben Chemie GmbH ) ( ドイツ、デュイスブルク ( Duisburg ) ) を 5 0 0 g の脱イオン水に混合することにより調製された。H o m b i k a t チタニアを素早く混合しながら、溶液 A および溶液 B は、同じ速度でナノ粒子チタニア分散中へ滴下により添加した。添加は、約 3 0 分で完了した。添加後、分散を沈降させ、濾過し、濾過ケーキを得、脱イオン水で繰り返し洗浄された。洗浄された試料は、1 3 0 のオーブンで一晩乾燥させた。乾燥させた試料を、次のスケジュールによって仮焼した。

## 【 0 3 0 8 】

試料は、3 時間にわたり室温から 4 0 0 の炉で試料を空气中で加熱することによって、空气中で仮焼した。試料は、1 時間 4 0 0 に保たれ、続いて炉で冷却した。

## 【 0 3 0 9 】

実施例 2 7 の処理されたナノ粒子の一部は、分離され、過氧化物比色試験 1 によって試験された。実施例 2 7 の修飾ナノ粒子物質は、この比色試験において陽性と評価された。

## 【 0 3 1 0 】

熱処理された試料の 1 1 . 0 g は、I K A 高エネルギー混合器を使用して 7 0 . 0 g の脱イオン水に分散された。各分散液は、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、3 0 0 m L ( 約 1 2 4 g ) の 1 2 × 2 0 クラレ ( Kuraray ) G G 炭素粒子 ( クラレケミカル株式会社 ( Kuraray Chemical Company, Ltd. ) ( 日本、大阪 ) の床へ噴射された。炭素粒子の床は、炭素粒子上の分散液の均一なコーティングを確実にするため、2 噴射毎に、へらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子上にコーティングされた後、コーティングされた分散液は、空气中で 1 3 0 の温度で乾燥された。

## 【 0 3 1 1 】

修飾ナノ粒子チタニアを運ぶ炭素粒子は、スパッタ条件 1 に従って、金で処理された。試料重量は、1 2 2 . 4 5 g、底面圧は、2 . 9 E - 5 k P a ( 0 . 0 0 0 2 2 トル )、およびターゲット重量減少量は 3 . 4 9 g であった。

## 【 0 3 1 2 】

金の処理後、試料は、試験手順 1 に従って C O 酸化触媒として試験された。この試験の結果は、表 2 3 に含まれる。

## 【 0 3 1 3 】

表 2 3

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例27	92. 2	282

## 【 0 3 1 4 】

実施例 2 7 の、金でコーティングされた試料は、試験手順 2 によって試験された。試験の結果は、表 2 4 に含まれる。

10

20

30

40

50



## 【 0 3 1 5 】

表 2 4

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例27	<0.5	44.2	<0.5	46.3	2.7	43.6	5.9	44.4

## 【 0 3 1 6 】

実施例 2 8 ~ 3 3 および比較実施例 8 ~ 9 : ナノ粒子チタニア上のセリウムを含むオキソドメイン - 組成物および焼成雰囲気の効果

## 【 0 3 1 7 】

表 2 5

	溶液A内容物	溶液B内容物	焼成雰囲気
実施例28	8.0g硝酸セリウム溶液	1.68g NaOH	空気
実施例29	8.0g硝酸セリウム溶液	1.68g NaOH	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
実施例30	5.9g硝酸セリウム溶液 5.0g酢酸ジルコニル溶液	1.21g NaOH	空気
実施例31	5.9g硝酸セリウム溶液 5.0g酢酸ジルコニル溶液	1.21g NaOH	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
実施例32	8.0g硝酸セリウム溶液 1.0g La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.68g NaOH	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
比較実施例8	8.0g硝酸セリウム溶液 1.0g La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.68g NaOH	空気
実施例33	5.0g硝酸セリウム溶液 5.0g酢酸ジルコニル溶液 1.0g La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.49g NaOH	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
比較実施例9	5.0g硝酸セリウム溶液 5.0g酢酸ジルコニル溶液 1.0g La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.49g NaOH	空気

## 【 0 3 1 8 】

(硝酸セリウム溶液: 20重量%のCe、シェファードケミカル社 (Shepherd Chemical) (オハイオ州、ノーウッド (Norwood)) ; 酢酸ジルコニル溶液: 22%のZrO<sub>2</sub>、マグネシウムエレクトロン社 (Magnesium Electron Inc.) (ニュージャージー州フレミントン (Flemington)) ; La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O: アルファアーサー社 (Alfa Aesar) (マサチューセッツ州ワードヒル (Ward Hill)) )

## 【 0 3 1 9 】

「溶液A」は、100gの脱イオン水中に、各実施例向けに上記表25に示される内容物を溶解することによって調製した。水酸化ナトリウム溶液(「溶液B」)は100gの脱イオン水中に、上記表に示される水酸化ナトリウムの必要量を溶解することによって調製した。各実施例に関し、ナノ粒子チタニア分散液は、19mmの分散器具を装備したIKA T18エネルギー混合器(IKAワークス社)(IKA Works, Inc.)(ノースカロライナ州、ウィルミントン (Wilmington))を使用して、30.0gのホムピカット (Hombikat) UV100チタニア(ザハトレベンヘミー社 (Sachtleben Chemie GmbH)(ドイツ、デュイスブルク (Duisburg)))を200gの脱イオン水に混合することにより調製された。溶液Aおよび溶液Bを、約30分間、このチタニアの攪拌された分散液へ滴下により添加した。これら2つの溶液の添加の速度は、両溶液をゆっくりと、同一の速度で添加するように調整された。追加の水酸化ナトリウム溶液は、溶液Bと同様に調製され、これを溶液のpHが8~9となるまで、混合物へ滴下により添加した。添加後、分散液を沈降させ、処理した粒子を濾過によって取り除いた。濾過の後、結果的に生じた物質のそれぞれを、約500mLの脱イオン水で洗浄し、100のオープンで乾燥させた。

## 【 0 3 2 0 】

処理した粒子は、3時間にわたり室温から400に温度を上げることによって、表に

示される必要雰囲気の中で仮焼し、400 で1時間保ち、その後炉で冷却した。

【0321】

実施例29の仮焼された試料の一部分に対する、仮焼された表面修飾ナノ粒子チタニアの結晶サイズは、X線回折線幅拡大分析によって画定され、結晶は、約14.5nmのサイズであることが明らかとなった。XRDによって観察された唯一の結晶相は、アナターゼであった。

【0322】

熱処理された試料はそれぞれ11.0gずつ、IKA高エネルギー混合器を使用して70.0gの脱イオン水に分散された。これらの分散液は、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、300mL(約124g)の12×20クラレ(Kuraray)GG炭素粒子(クラレケミカル株式会社(Kuraray Chemical Company, Ltd.)(日本、大阪)の床へ噴射された。炭素粒子の床は、炭素粒子上の分散液の均一なコーティングを確実にするため、2噴射毎に、へらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子上にコーティングされた後、コーティングされた分散液は空気中で100 で乾燥した。

10

【0323】

比較実施例10：反応セリウム表面の負の効果

【0324】

分散液は、19mmの分散器具を装備したIKA T18エネルギー混合器(IKAワークス社)(IKA Works, Inc.)(ノースカロライナ州、ウィルミントン(Wilmington))を使用して、75.0gのホムピカット(Hombikat)UV100チタニア(ザハトレーベンヘミー社(Sachtleben Chemie GmbH)(ドイツ、デュイスブルク(Duisburg)))を、20.0gの酢酸ジルコニル(22重量%の $ZrO_2$ 、マグネシウムエレクトロン社(Magnesium Elektron, Inc.)(ニュージャージー州フレミントン(Flemington)))、20.0gの硝酸セリウム(20重量%のCe、シェファードケミカル社(Shepherd Chemical)(オハイオ州ノーウッド(Norwood)))、5.0gの硝酸ランタン( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、アルファアサー社(Alfa Aesar)(マサチューセッツ州ワードヒル(Ward Hill)))とともに、500gの脱イオン水に混合することにより調製された。水酸化ナトリウム溶液は、500gの脱イオン水に、15.0gの水酸化ナトリウム(J.T.ベーカー社(J.T. Baker, Inc.)(ニュージャージー州フィリップスバーグ(Phillipsburg)))を溶解することによって調製した。水酸化ナトリウム溶液を、IKA T18混合器を使用して素早く攪拌しながら、金属塩を有するナノ粒子チタニアを含む分散液を、ゆっくりと添加した。混合した後、生成物を、濾過により分離し、pHが8~9になるまで、脱イオン水で繰り返し洗浄した。濾過した生成物を120 のオーブンで乾燥し、その後3時間にわたり室温から400 へ温度を上げることによって仮焼し、400 で1時間保ち、炉で冷却した。

20

30

【0325】

熱処理された試料の11.0gは、IKA高エネルギー混合器を使用して70.0gの脱イオン水に分散された。この分散液は、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、300mL(約121g)の12×20クラレ(Kuraray)GG炭素粒子(クラレケミカル株式会社(Kuraray Chemical Company, Ltd.)(日本、大阪)の床へ噴射された。炭素粒子の床は、炭素粒子上の分散液の均一なコーティングを確実にするために、2噴射毎にへらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子上にコーティングされた後、コーティングされた分散液は空気中で100 の温度で乾燥された。

40

【0326】

比較実施例10の、仮焼された表面修飾ナノ粒子チタニアの結晶サイズは、X線回折線幅拡大分析によって画定され、約9.5nmであることが明らかとなった。XRDによって観察された唯一の結晶相は、アナターゼであった。

【0327】

50

実施例 28 ~ 33 および比較実施例 8 ~ 10 の、仮焼された担持物質は、金で処理した。スパッタ条件、試料重量、底面圧、および金のターゲット重量減少量は、表 26 に示す。

#### 【0328】

表 26

	スパッタ条件	試料重量(g)	底面圧(kPa(トル))	金のターゲット重量減少量(g)
実施例28	2	121.71	1.3E-5(0.0001)	6.5
実施例29	2	114.24	2.3E-5(0.00017)	6.55
実施例30	2	122.09	1.3E-5(0.000098)	6.97
実施例31	2	128.81	1.3E-5(0.000098)	7.02
実施例32	2	130	1.9E-5(0.00014)	6.45
比較実施例8	2	129.17	1.3E-5(0.0001)	6.98
実施例33	2	128.72	1.6E-5(0.00012)	6.57
比較実施例9	2	118.49	1.6E-5(0.00012)	6.63
比較実施例10	1	126.19	1.7E-5(0.00013)	3.43

10

#### 【0329】

実施例 29 の金で処理した粒子の一部分の SEM 検査は、炭素顆粒が、表面修飾されたナノ粒子チタニアの半連続コーティングでコーティングされることを明らかにした。チタニアは、炭素上に多孔質コーティングを形成するために凝塊形成した 0.1 ~ 1.5 ミクロンの凝集体の形状で主に存在することが観察された。コーティングは、コーティングの 35 ~ 50 容量%で、0.2 ~ 約 1 ミクロンの孔を含むと推定された。直径が 3 ~ 8 ミクロンのより大きな表面の孔は、コーティングの外側部分に粗い質感を提供する両方の試料に存在した。

20

#### 【0330】

金の処理後、試料は、試験手順 1 に従って CO 酸化触媒として試験された。この試験の結果は、表 27 に含まれる。

#### 【0331】

表 27

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例28	98.0	73
実施例29	96.1	140
実施例30	97.5	89
実施例31	97.9	75
実施例32	97.3	97
比較実施例8	96.9	111
実施例33	98.1	68
比較実施例9	97.1	103
比較実施例10	95.2	174

30

#### 【0332】

実施例 28 ~ 33 および比較実施例 8 ~ 10 の、金でコーティングされた試料は、試験手順 2 に従って試験された。試験の結果は、表 28 に含まれる。CO<sub>2</sub>を加える前の最短サンプリング時間は 36 分であった。CO<sub>2</sub>を加えた後のサンプリング時間は 28 分であった。

40

#### 【0333】

表 2 8

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例28	<0.5	43.2	<0.5	44.4	4.5	39.5	3.6	40.3
実施例29	<0.5	41.7	<0.5	50	<0.5	44.3	<0.5	46
実施例30	<0.5	40.8	0.5	42.7	<0.5	40.6	<0.5	41.4
実施例31	<0.5	44.0	<0.5	46.8	71	40.2	152	41
実施例32	<0.5	41.2	<0.5	43.4	1.4	41	3.2	41.4
比較実施例8	<0.5	36.8	<0.5	38.3	1185	32.1	1955	33.6
実施例33	<0.5	39	<0.5	40.8	93	35.1	190	35.8
比較実施例9	<0.5	39.7	<0.5	42.2	377	35.2	605	36
比較実施例10	<0.5	40.7	<0.5	42.4	169	35	182	35

10

## 【0334】

(実施例34)：ナノ粒子チタニア上のアルミニウムオキシドメイン

硝酸アルミニウムの溶液(「溶液A」)は、100gの脱イオン水に5.0gの硝酸アルミニウム九水和物(マリンクロット社(Mallinckrodt)(ケンタッキー州、パリス(Paris)))を溶解することによって調製された。水酸化ナトリウム溶液(「溶液B」)は、100gの脱イオン水に1.60gの水酸化ナトリウムを溶解することによって調製された。ナノ粒子チタニア分散液は、19mmの分散器具を装備したIKA T18エネルギー混合器(IKAワークス社)(IKA Works, Inc.)(ノースカロライナ州、ウィルミントン(Wilmington))を使用して、65.0gのホムピカット(Hombikat)UV100チタニア(ザハトレベンヘミー社(Sachtleben Chemie GmbH)(ドイツ、デュイスブルク(Duisburg)))を500gの脱イオン水に混合することにより調製された。溶液AおよびBは、約30分間、このチタニアの攪拌された分散液へ滴下により添加された。これら2つの溶液の添加の速度は、両溶液をゆっくりと、同一の速度で添加するように調整された。添加後、分散液を沈降させ、処理した粒子を濾過により除去した。この物質は、約500mLの脱イオン水で洗浄され、100のオープンで乾燥された。

20

## 【0335】

処理した粒子は、3時間にわたり室温から400に温度を上げることによって、空气中で仮焼され、1時間にわたり400で保ち、その後炉で冷却した。実施例34の処理したナノ粒子の一部分は分離され、過酸化水素比色試験1に従って試験された。実施例34の修飾ナノ粒子物質は、この比色試験において陽性と評価された。実施例34の処理したナノ粒子の一部分を、過酸化水素比色試験2によってさらに試験した。過酸化水素の表面活性は、0.1132になることが明らかになった。

30

## 【0336】

熱処理された試料の11.0gは、IKA高エネルギー混合器を使用して70.0gの脱イオン水に分散された。この分散は、細かな霧を提供するために、指作動型噴霧器を使用して、300mL(約124g)の12×20、クラレGG炭素粒子(クラレケミカル株式会社(Kuraray Chemical Company, Ltd.)(日本、大阪))の床の上に噴射された。炭素粒子の床は、炭素粒子上の分散液の均一なコーティングを確実にするために、2噴射毎に、へらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子上にコーティングされた後、コーティングされた分散液は、空气中で100で乾燥された。

40

## 【0337】

仮焼された担持物質は、スパッタ条件1に従って、金で処理された。試料重量は、129.04g、底面圧は、2.9E-5kPa(0.00022トル)、およびターゲット重量減少量は3.43gであった。

## 【0338】

金の処理後、試料は、試験手順1に従って、CO酸化触媒として試験された。この試験の結果は、表29に含まれる。

## 【0339】

50

表 2 9

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例34	94.9	182

## 【 0 3 4 0 】

実施例 3 4 の金でコーティングされた試料は、試験手順 2 によって試験された。試験の結果は、表 3 0 に含まれる。

## 【 0 3 4 1 】

表 3 0

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例34	<0.5	41.0	<0.5	44.4	17.2	37.2	54.7	38.6

10

## 【 0 3 4 2 】

( 実施例 3 5 ) : 希釈加水分解を介して付着されたナノ粒子チタニア上のアルミニウムオキシドメイン

## 【 0 3 4 3 】

硝酸アルミニウムの溶液は、100 g の脱イオン水に、2.0 g の硝酸アルミニウム九水和物 ( マリンクロット社 ( Mallinckrodt ) ( ケンタッキー州、パリ ( Paris ) ) ) を溶解することによって調製された。ナノ粒子チタニアの分散液は、19 mm の分散器具を装備した I K A T 1 8 エネルギー混合器 ( I K A ワークス社 ) ( IKA Works, Inc. ) ( ノースカロライナ州、ウィルミントン ( Wilmington ) ) を使用して、65.0 g のホムビカット ( Hombikat ) U V 1 0 0 チタニア ( ザハトレーベンヘミー社 ( Sachtleben Chemie GmbH ) ( ドイツ、デュイスブルク ( Duisburg ) ) ) を 500 g の脱イオン水に混合することにより調製された。硝酸アルミニウム溶液を、約 30 分間、このチタニアの攪拌された分散液へ滴下により添加した。添加後、分散液を沈降させ、処理した粒子を濾過して除去した。この物質は、約 200 mL の脱イオン水で洗浄され、130 のオーブンで乾燥された。

20

## 【 0 3 4 4 】

処理した粒子は、3 時間にわたって室温から 400 に温度を上げることによって仮焼し、1 時間の間 400 で保ち、その後炉で冷却した。

30

## 【 0 3 4 5 】

熱処理された試料の 11.0 g は、I K A 高エネルギー混合器を使用して 70.0 g の脱イオン水に分散された。この分散液は、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、300 mL ( 約 124 g ) の 12 x 20 クラレ ( Kuraray ) G G 炭素粒子 ( クラレケミカル株式会社 ( Kuraray Chemical Company, Ltd. ) ( 日本、大阪 ) の床へ噴射された。炭素粒子の床は、炭素粒子上の分散液の均一なコーティングを確実にするために、2 噴射毎に、へらを使用して裏返された。粒子が、より大きな炭素粒子上にコーティングされた後、コーティングされた分散液は空気中で 100 で乾燥された。

40

## 【 0 3 4 6 】

仮焼された担持物質は、スパッタ条件 1 に従って、金で処理された。試料重量は 129.07 g、底面圧は 1.9 E - 5 k P a ( 0.00015 トル )、およびターゲット重量減少量は 3.41 g であった。

## 【 0 3 4 7 】

金の処理後、試料は試験手順 1 に従って、C O 酸化触媒として試験された。この試験の結果は、表 3 1 に含まれる。

## 【 0 3 4 8 】

表 3 1

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例35	96.0	144

## 【 0 3 4 9 】

実施例 3 5 の金でコーティングされた試料は、試験手順 2 に従って試験された。試験の結果は、表 3 2 に含まれる。

## 【 0 3 5 0 】

表 3 2

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例35	<0.5	39.8	<0.5	41.9	<0.5	39.9	<0.5	40.2

## 【 0 3 5 1 】

( 実施例 3 6 ~ 4 3 ) : 硝酸鉄 ( I I I ) の熱駆動加水分解により付着されたナノ粒子チタニア上の鉄オキシドメインの量の変動

## 【 0 3 5 2 】

硝酸鉄 ( I I I ) の溶液 ( J . T . ベーカー社 ( J . T . Baker, Inc. ) ( ニュージャージー州フィリップスバーグ ( Phillipsburg ) ) は、1 0 0 g の脱イオン水に硝酸鉄 ( I I I ) の必要量を溶解することによって調製した。各試料の硝酸鉄 ( I I I ) の量を、下の表 3 3 にまとめる。ナノ粒子チタニア分散液は、1 9 mm の分散器具を装備した I K A T 1 8 エネルギー混合器 ( I K A ワークス社 ) ( IKA Works, Inc. ) ( ノースカロライナ州、ウィルミントン ( Wilmington ) ) を使用して、6 5 . 0 g のホムビカット ( Hombikat ) U V 1 0 0 チタニア ( ザハトレーベンヘミー社 ( Sachtleben Chemie GmbH ) ( ドイツ、デュイスブルク ( Duisburg ) ) ) を 5 0 0 g の脱イオン水に混合することにより調製された。ナノ粒子チタニアの分散液は、8 0 ~ 9 0 まで加熱された。硝酸鉄 ( I I I ) 溶液は、約 3 0 分間、攪拌され加熱されたチタニアの分散液へ滴下により添加された。添加後、分散液は沈降させられ、処理された粒子は濾過により除去された。この物質は、約 5 0 0 m L の脱イオン水でそれぞれ洗浄され、1 3 0 のオープンで乾燥された。

## 【 0 3 5 3 】

表 3 3

	硝酸鉄(III)量
実施例36	1.0g
実施例37	2.5g
実施例38	5.0g
実施例39	7.5g
実施例40	10.0g
実施例41	15.0g
実施例42	20.0g
実施例43	25.0g

## 【 0 3 5 4 】

処理された粒子は、3 時間にわたって室温から 4 0 0 に温度を上げることによって、個々のるつぼの空气中で仮焼し、1 時間にわたって 4 0 0 で保ち、その後炉で冷却した。

## 【 0 3 5 5 】

実施例 3 6 ~ 3 9 および 4 1 ~ 4 3 の試料の一部に対する、仮焼された表面修飾ナノ粒子チタニアの結晶サイズは、X 線回折線幅拡大分析によって画定されたが、その結果を表 3 4 に示す。X R D によって観測された唯一の結晶相は、アナターゼであった。

## 【 0 3 5 6 】

表 3 4

	結晶サイズ
実施例36	12. 3nm
実施例37	14. 0nm
実施例38	12. 3nm
実施例39	12. 4nm
実施例41	12. 5nm
実施例42	12. 1nm
実施例43	11. 6nm

## 【 0 3 5 7 】

10

これらの結晶サイズの結果は、金属オキソドメインを形成するため、および熱処理に使用される試薬量におけるナノ粒子チタニアの最終結晶サイズの相対的な無反応性を明らかにする。

## 【 0 3 5 8 】

熱処理された試料の 1 1 . 0 g は、I K A 高エネルギー混合器を使用して 7 0 . 0 g の脱イオン水に分散された。これらの分散液は、分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、3 0 0 m L ( 約 1 2 4 g ) の 1 2 × 2 0 クラレ ( Kuraray ) G G 炭素粒子 ( クラレケミカル株式会社 ( Kuraray Chemical Company, Ltd. ) ( 日本、大阪 ) の個々の床へ噴射された。各炭素粒子の床は、炭素粒子上の分散の均一なコーティングを確実にするために、2 噴射毎に、へらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子上にコーティングされた後、コーティングされた分散液は空気中で 1 3 0 で乾燥した。

20

## 【 0 3 5 9 】

仮焼された担持物質は、スパッタ条件 1 に従って、金で処理された。試料重量、底面圧、および金のターゲット重量減少量を表 3 5 に示す。

## 【 0 3 6 0 】

表 3 5

	試料重量 (g)	底面圧 (kPa(トル))	金ターゲットの 重量減少量 (g)
実施例36	126. 2	3. 3E-5(0. 00025)	3. 38
実施例37	126. 78	2. 5E-5(0. 00019)	3. 39
実施例38	125. 65	2. 3E-5(0. 00017)	3. 56
実施例39	125. 81	6. 8E-6(0. 000051)	3. 61
実施例40	126. 85	2. 7E-5(0. 0002)	3. 53
実施例41	129. 3	2. 7E-6(0. 00002)	3. 73
実施例42	129. 42	3. 7E-5(0. 00028)	3. 44
実施例43	129. 44	2. 1E-5(0. 00016)	3. 45

30

## 【 0 3 6 1 】

金の処理後、試料を、試験手順 1 に従って、C O 酸化触媒として試験した。この試験の結果は、表 3 6 に含まれる。

## 【 0 3 6 2 】

40

表 3 6

	平均CO転換率 (%)	平均CO濃度 (ppm)
実施例36	94. 6	194
実施例37	95. 4	166
実施例38	95. 2	171
実施例39	95. 2	174
実施例40	95. 9	148
実施例41	95. 9	148
実施例42	95. 3	168
実施例43	95. 1	175

## 【 0 3 6 3 】

50

実施例 36 ~ 43 の、金でコーティングされた試料は、試験手順 2 に従って試験された。その試験の結果は、表 37 に含まれる。CO<sub>2</sub> を加える前のサンプリング時間は、36 分であった。次の CO<sub>2</sub> を加えた後のサンプリング時間は 47 分であった。

【0364】

表 37

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例36	<0.5	38.5	<0.5	41.3	225	33.3	347	34.2
実施例37	<0.5	41.7	<0.5	44.2	8.4	38.6	24.6	40.6
実施例38	<0.5	39.5	<0.5	43.1	4.8	38.4	19.4	39.1
実施例39	<0.5	40.1	<0.5	43.3	<0.5	36.7	<0.5	37.5
実施例40	<0.5	42.7	<0.5	45.1	<0.5	39.9	<0.5	40.2
実施例41	<0.5	43.5	<0.5	46	<0.5	42.1	<0.5	44.8
実施例42	<0.5	43.7	<0.5	46.6	<0.5	42.9	<0.5	43.9
実施例43	<0.5	44.8	<0.5	47.5	<0.5	42.7	<0.5	43.2

10

【0365】

(実施例 44 ~ 47) : ナノ粒子表面の熱修飾

実施例 44 ~ 4 のそれぞれは、ナノ粒子チタニアを修飾するために、ナノ粒子チタニアの熱処理を伴う。処理した粒子は、3 時間にわたり室温から目標温度に温度を上げることによって仮焼し、1 時間にわたって目標温度で保ち、その後炉で冷却した。実施例 44 および 45 の場合、目標温度は、400 であった。実施例 44 の場合の仮焼雰囲気は空気、実施例 45 の場合の仮焼雰囲気は窒素であった。実施例 46 において、仮焼環境は空気であり、目標温度は 550 であった。実施例 47 において、仮焼環境は窒素であり、目標温度は 550 であった。

20

【0366】

実施例 44、45 および 46 の仮焼されたナノ粒子チタニアの一部分を、過酸化水素比色試験 1 に従って試験した。実施例 44 および 45 の、仮焼されたナノ粒子チタニアは、実施例 45 がより陽性であるのに対し、陽性であり、すなわち、実施例 44 よりも黄色の程度が少ないことが明らかとなった。実施例 46 の、仮焼されたナノ粒子チタニアは、比色試験 1 によると、強度に陽性であることが明らかとなった。実施例 46 の仮焼されたナノ粒子チタニアは、過酸化水素の比色試験 2 によりさらに試験され、過酸化水素表面活性は、0.0539 であることが明らかとなった。

30

【0367】

熱処理された試料はそれぞれ 11.0 g ずつ、IKA 高エネルギー混合器を使用して 70.0 g の脱イオン水に分散された。分散液の細かい霧を提供するように設定された指作動型噴霧器を使用して、300 mL (約 124 g) の 12 × 20 クラレ (Kuraray) GG 炭素粒子 (クラレケミカル株式会社 (Kuraray Chemical Company, Ltd.)) (日本、大阪) の個々の床へ噴射された。各炭素粒子の床は、炭素粒子上への分散液の均一なコーティングを確実にするために、2 噴射毎に、へらを使用して裏返された。粒子がより大きな炭素粒子上にコーティングされた後、コーティングされた分散液は、空气中で 130 で乾燥した。

40

【0368】

仮焼された担持物質は、スパッタ条件 1 に従って、金で処理された。試料重量、底面圧、および金のターゲット重量減少量を表 38 に示す。

【0369】



表 3 8

	試料重量(g)	底面圧 (kPa(トル))	金のターゲット 重量減少量(g)
実施例44	125. 12	3. 2E-5(0. 00024)	3. 32
実施例45	128. 85	2. 9E-5(0. 00022)	3. 33
実施例46	129. 47	3. 9E-5(0. 00029)	3. 27
実施例47	127. 83	2. 7E-5(0. 0002)	3. 46

## 【 0 3 7 0 】

金の処理後、実施例 4 4 ~ 4 6 の試料は、試験手順 1 に従って、CO 酸化触媒として試験された。この試験の結果は、表 3 9 に含まれる。

10

## 【 0 3 7 1 】

表 3 9

	平均CO転換率(%)	平均CO濃度(ppm)
実施例44	95. 2	173
実施例45	97. 4	93
実施例46	96. 0	145

## 【 0 3 7 2 】

実施例 4 4 ~ 4 7 の、金でコーティングされた試料は、試験手順 2 に従って試験された。試験の結果は、表 4 0 に含まれる。CO<sub>2</sub>を加える前のサンプリング時間は、3 6 分であった。CO<sub>2</sub>を加えた後のサンプリング時間は 4 7 分であった。

20

## 【 0 3 7 3 】

表 4 0

	CO <sub>2</sub> を加える前				CO <sub>2</sub> を加えた後			
	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)	CO <sub>avg</sub> (ppm)	T <sub>avg</sub> (°C)	CO <sub>max</sub> (ppm)	T <sub>max</sub> (°C)
実施例44	<0. 5	39. 1	<0. 5	41. 3	<0. 5	37. 4	<0. 5	38. 1
実施例45	<0. 5	39. 2	<0. 5	40. 7	<0. 5	37. 9	<0. 5	38. 6
実施例46	<0. 5	44	<0. 5	47. 3	<0. 5	41. 6	<0. 5	42. 6
実施例47	<0. 5	45. 3	<0. 5	48. 1	<0. 5	43. 7	<0. 5	45. 5

## 【 0 3 7 4 】

30

( 実施例 4 8 ) : ナノ粒子チタニア上の亜鉛オキシドメイン

2 0 1 . 4 3 g の 1 2 × 2 0 メッシュクラレ (Kuraray) G G 炭素 (クラレケミカル株式会社 (Kuraray Chemical Company, Ltd. ) ( 日本、大阪 ) ) を、1 ガロンの金属塗料缶に配置した。2 2 . 6 1 g の S T - 3 1 チタニア (ST-31 titania) ( 石原産業株式会社 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. ) ( 日本、大阪 ) ) を、2 5 0 m L ビーカーの中へ計り入れた。1 6 0 . 4 1 g の脱イオン水を加え、その後、ビーカーの内容物を、設定 3 において 4 分間、T u r r a x T 1 8 混合器 (Turrax T18 mixer) ( I K A - ヴェルケ社 (IKA-Werke GmbH & Co. ) ( ドイツ、スタウフェン (Staufen) ) ) を使用して混合した。この缶は電動のローラー ( ボーダイネレクトリック社 (Bodine Electric Company) ( イリノイ州シカゴ (Chicago) ) ) 上に設置され、4 5 ° の角度につり上げられ、毎分 2 4 回転で回転させた。S T - 3 1 チタニア (ST-31 titania) 分散液は、炭素が遊離し乾燥状態であるように見えるまで、炭素がヒートガンによって徐々に乾燥する時に、分散の半分がなくなるまで、炭素上へ指作動型スプレーノズル ( 一般的な家庭用プラスチックのスプレーボトル ) を介してくみ上げた。全ての分散液が G G 炭素上へ噴射されるまで噴射し続けた。この炭素は続いて、3 分間ヒートガンで乾燥し、その後アルミ製の鍋へ配置した。鍋および炭素を、1 6 時間 1 2 0 に設定したオープンの中へ配置した。

40

## 【 0 3 7 5 】

試料は、金でコーティングされ、以下のように試験した。

## 【 0 3 7 6 】

( 実施例 4 9 ) : 供給物ストックから燃料電池への CO を取り除くための実施例 4 8 の

50

## 触媒の使用

## 【0377】

実施例48からの触媒3.0gは、以下に説明するように、水蒸気の存在下で、水素、二酸化炭素、一酸化炭素および窒素を含む燃料電池ガス流からのCOを洗浄するために使用した。

## 【0378】

1つの膜電極接合体(MEA)を実験の間、使用した。MEAは以下の構成要素から組み立てられた。

## 【0379】

膜：膜は、デュポンナフィオン(Nafion)溶液(登録商標)1000当量アイオノマー(E. I. du Pont de Nemours and Company)(デラウェア州、ウィルミントン(Wilmington))から3Mによって成形された。膜厚は、0.03mm(1.1ミル)であった。

## 【0380】

電極：アノードおよびカソードの両電極は、NECC(SA50BK型)(N. E. Chemcat株式会社(N. E. Chemcat Corporation)(日本、東京))から市販されている50%のPt/C触媒、およびナフィオン(Nafion)(登録商標)アイオノマー1100当量の水溶液から作製された。電極は、約71%のPt/C触媒および29%のアイオノマーを含む。電極の金属の荷重は、0.4mgPt/cm<sup>2</sup>である。

## 【0381】

ガス拡散層(GDL)：アノードおよびカソードの両ガス拡散層(GDL)は、60重量%のデュポン30B PTFEエマルジョン溶液の脱イオン水による希釈によって提供されるように、5重量%のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含む水溶液で含浸された不織布炭素紙(バラード(Ballard)(登録商標)、アヴカーブ(AvCarb)(商標)P50、バラードマテリアルプロダクツ社(Ballard Material Products, Inc.)(マサチューセッツ州ローウェル(Lowell))から成る。20%のPTFEから成るミクロ層および80%のバルカン(Vulcan)炭素(キャボット・コーポレーション(Cabot Corporation)(マサチューセッツ州ボストン(Boston)))は、不織布炭素紙で処理されたPTFEの上に、米国特許第6,703,068B2号に説明されるような水溶液でコーティングされ、続いて380℃で焼結され、GDLを作製した。

## 【0382】

MEAは、上記に挙げられるさまざまな構成要素から組み立てられた。第一に、触媒層を、転写積層法(decals lamination process)を介して膜へ移動した。2つの50cm<sup>2</sup>の電極は、シートから切り取られ、膜上に配列された。この接合体は、圧力設定12.4Mpaで101.7℃に設定したロール温度でラミネーターの中へ投入された。第二に、GDLを、MEAを作るために静電結合法(static bond process)を介し、触媒でコーティングされた膜へ取り付けられた。静電結合の条件は、10分間1361kg/50cm<sup>2</sup>で132.2℃、およびハードストップを介した30%GDL圧縮であった。

## 【0383】

この実施例に使用されたCO酸化システム400の図を図4に示す。このシステムは、窒素ガスの供給402、二酸化炭素の供給404、空気の供給406、および改質ガスの供給408へ結合される。改質には、場合によっては、2%または50ppmのCOを含む。N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、空気および改質ガスは、ライン411、412、413、414、および415を介して混合T管に向かう。質量流制御416、417、および418はこれらのガスの流量を制御することに役立つ。混合T管410から、供給物は、ライン422を介した切り替え弁420に運ばれる。

## 【0384】

切り替え弁420は、供給物を、ライン426を介した金の触媒を含む充填床カラム424、またはカラムバイパスライン428へ方向づけるように設定することが可能である。充填床カラム424は、試験手順2を使用した同一の触媒ホルダー330で押さえた実

10

20

30

40

50

施例 48 の触媒を全部で 3.0 g 含んだ。充填床カラム 424 は、処理された供給物および不処理のままの供給物が M E A の機能に影響をどのように与えるかを比較するためにバイパスされてもよい。室温（～露点約 23 ）で、気泡発生加湿器 430 は、充填カラム 424 から上流の供給物を加湿するようにライン 426 に含まれた。

#### 【0385】

ライン 432 を介した充填床カラム 424 から出たもの、またはバイパスライン 428 を介して供給された供給物は、逆流を避けるために、逆止弁（図示せず）に固定される、T 管 434 へ向かう。T 管 434 から、ガス流は T 管 436 へ向かうが、この T 管も逆流を避けるために逆止弁（図示せず）へ固定されている。流量は、ライン 438、440、442 を介して T 管 436 へ向かう。M E A への供給物の一部分は、M E A（図示せず）に達する前に供給物ストリームの構成要素を確認するために、ライン 440 上のガスクロマトグラフ（G C）444 を通じて供給される。G C 444 のガスサンプリング弁を出た後、ライン 440 を介して G C 444 を通じて運ばれた供給物は、接合点 445 で主要な流れと再度組み合わせられる。これは、上記試験手順 2 に説明されるメタナイザー / F I D と同一のガスクロマトグラフである。ライン 442 上の切り替え弁 446 によって、供給物がライン 448 を通じてバイパス M E A へ通気されることが可能となる。

10

#### 【0386】

別の供給経路 450 は、所望に応じて、M E A へ供給されるのに適した供給物（図示せず）から、純粋な H<sub>2</sub> の供給を可能とする。主要な供給物がライン 442 を通じて運ばれるように、代替の供給物も T 管 436 へ運ばれる。T 管 436 から、主要な供給物または代替の供給物は、場合によっては、ライン 452 を介して M E A（図示せず）へ向かう。M E A への入り口ガス流は、加湿器（図示せず）を使用して 100% 相対湿度まで加湿されてもよい。

20

#### 【0387】

M E A は、動電位走査（P D S）（初期電圧：0.9 V、最低電圧 0.3 V、間隔 0.05 V、各ポイント時間 10 秒 / p t）/ 定電位走査（potentiostatic scan）（P S S）（静電電圧 0.4 V、時間 10 分）制御下で作動する 800 / 1800 s c c m の H<sub>2</sub> / 空気の下に平衡化された。A u 触媒の有効性を評価するために、作動条件は、0.2 A / c m<sup>2</sup> に設定された。アノード流量は、入り口ガス組成物により、400 ~ 600 s c c m に変化した。カソード空気流は、417 s c c m に設定された。A u 触媒および M E A 出力電圧に対する入り口ガス組成物（乾燥基準）を、表 41 に示す。

30

#### 【0388】

表 41

ガスID	H <sub>2</sub> (%)	N <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	CO(%)	O <sub>2</sub> (%)	燃料電池の電圧 0.2A/cm <sup>2</sup> (mV)	燃料電池の電圧の変化 純H <sub>2</sub> -ガスID(mV)
1	100.0					774+/-2	該当なし
2	30.0	70.0				749+/-2	25(H <sub>2</sub> 希釈損失)
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

40

#### 【0389】

対照（ガス I D 1）と比較して、ガス I D 2 の 25 m v の燃料電池中に観察されたわずかな減少は、H<sub>2</sub> 希釈によるものである。ガス I D 9、10、および 11 の結果から、A u 触媒は、改質供給物ストリームから C O を除去するのに有効であるということが明白である。本質的に、電圧の損失は、どちらかの改質組成物を使用した C O 被毒によるものについては、観察されなかった；その代わりに、電圧の損失は、水素ガス希釈の観察された効果と一致する。触媒床の温度は、ガス組成物により、試験中に室温（23 ）から 50 へ変化した。触媒床の下流で測定された C O 濃度は、ガス I D 9、10、および 11 に対する G C（0.5 p p m）の検出限界未満であった。

#### 【0390】

50

本発明のその他の実施形態は、本明細書を検討すれば、または本明細書において開示される本発明の実践から、当業者には明白である。本明細書に記載された原理および実施形態に対するさまざまな省略、修正、および変更は、以下の特許請求の範囲に示される本発明の真の範囲および精神から逸脱することなく当業者により行われてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0391】

【図1】担体上の触媒活性金を付着させるためにPVD方法を実行するための装置の概略的透視図。

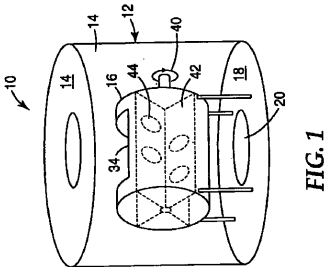
【図2】図1の装置の概略的側面図。

【図3】PROXの活性および選択性のための触媒試料を試験するために使用される試験システムの概略図。

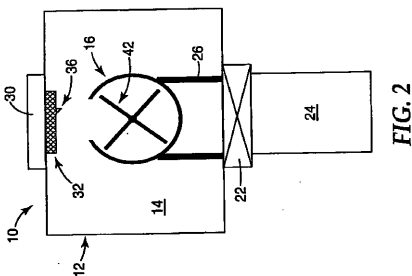
【図4】例えば、携帯用電気機器に使用される電力を生み出すための供給物ストックから燃料電池へ向かうCOを除去する、本発明のPROX触媒システムの概略図。

10

【図1】



【図2】



【図3】

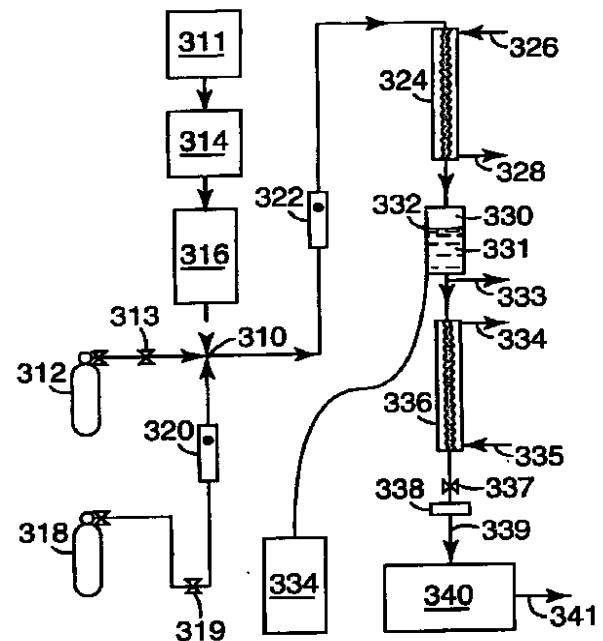




FIG. 3



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2007/004134</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 8/04(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8 H01M 8/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal) "gold", "reform", "nanoparticle"		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 1020030044329 A (LEE, JUN YUB) 09 June 2003 See abstract, pages 1-8, claims 1-16.	1-42
A	JP 07048101A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 21 February 1995 See abstract, paragraphs [0001]-[0056], claims 1-7.	1-42
A	JP 16146223A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 20 May 2004 See abstract, pages 1-9, claims 1-12, figures 1-4.	1-42
A	US 6620535B2 (SUBHASISH MUKERJEE, et al.) 16 September 2003 See abstract, columns 1-6, claims 1-25.	1-42
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 AUGUST 2008 (07.08.2008)		Date of mailing of the international search report <b>07 AUGUST 2008 (07.08.2008)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHOI Byung Chul Telephone No. 82-42-481-8402 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2007/004134**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 1020030044329A	09.06.2003	None	
JP 07048101A	21.02.1995	None	
JP 16146223A	20.05.2004	EP 1414089 A1	28.04.2004
		JP 3861146 B2	20.12.2006
		US 2004-0115515 A1	17.06.2004
US 6620535B2	16.09.2003	EP 1263071 A2	04.12.2002
		EP 1263071 A3	27.04.2005
		US 2002-0168555 A1	14.11.2002

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)

<b>B 0 1 J</b>	<b>37/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 0 1 J</b>	<b>37/08</b>	
<b>H 0 1 M</b>	<b>8/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 M</b>	<b>8/06</b>	<b>R</b>
<b>H 0 1 M</b>	<b>8/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H 0 1 M</b>	<b>8/10</b>	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100126789

弁理士 後藤 裕子

(72)発明者 トーマス・イー・ウッド

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ラリー・エイ・ブレイ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ジーナ・エム・ブッセラート

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ゲザヘン・ディ・ダンテ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 デュアン・ディ・ファンズラー

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 マービン・イー・ジョーンズ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 マーク・イー・ミュラー

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター  
ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA04A BA04B BA06A BA08B BB04A BC09A BC09B BC10A

BC10B BC12A BC16A BC16B BC22A BC22B BC33A BC33B BC35A BC35B

BC42A BC42B BC43A BC43B BC44A BC51B BC58A BC59A BC60A BC60B

BC62A BC62B BC66A BC66B BC67A BC67B BD05B CB81 CC32 EB15X

EC13X EC14X EC15X FA01 FA02 FB02 FB29 FC07

5H026 AA06

5H027 AA06 BA16 DD05 MM12