



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I434736 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：098100060

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 05 日

(51)Int. Cl. : *B01J37/00 (2006.01)* *B01J21/06 (2006.01)*
B01J23/60 (2006.01) *B01J23/52 (2006.01)*
B01J27/20 (2006.01) *B01J35/10 (2006.01)*
C07B33/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/01/14 世界智慧財產權組織 PCT/US2008/050966

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國(72)發明人：范斯勒 督恩 道格拉斯 FANSLER, DUANE DOUGLAS (US)；伍德 湯瑪士
艾德華 WOOD, THOMAS EDWARD (US)

(74)代理人：陳長文；簡秀如

(56)參考文獻：

US 5624667A WO 2005/115612A1
 WO 2007/007075A2

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

多功能氧化觸媒及其製法

MULTIFUNCTIONAL OXIDATION CATALYSTS AND METHODS OF MAKING

(57)摘要

申請者揭示多功能、高活性氧化觸媒及製備該等觸媒之方法。該等方法包含提供包括鈦-側氧基及鋅-側氧基組合物之奈米顆粒(例如表面上具有鋅-側氧基結構域之結晶銳鈦礦二氧化鈦奈米顆粒)及蝕刻該等奈米顆粒。該方法亦包含藉由(例如)物理氣相沈積將催化活性金沈積於該等奈米顆粒上。

Applicant discloses multifunctional, highly active oxidation catalysts and methods of making such catalysts. Such methods include providing nanoparticles comprising titanium-oxo and zinc-oxo compositions, such as crystalline anatase titania nanoparticles with zinc-oxo domains on their surfaces, and etching the nanoparticles. The method also includes depositing catalytically active gold onto the nanoparticles, by, for example, physical vapor deposition.

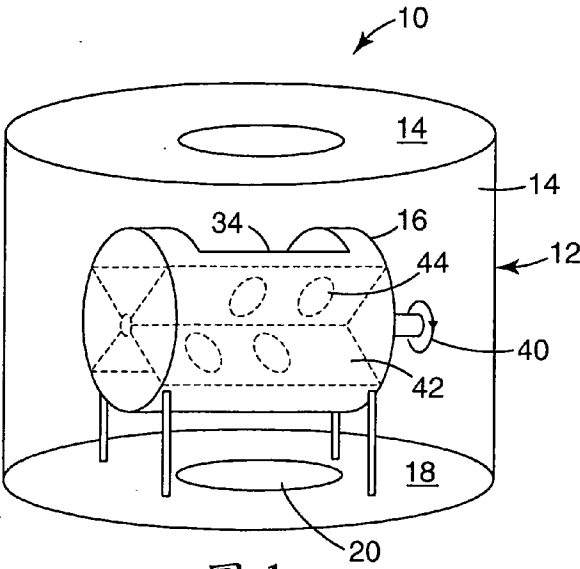


圖 1

- 10 . . . 裝置
- 12 . . . 外殼
- 14 . . . 真空室
- 16 . . . 顆粒攪拌器
- 18 . . . 基座
- 20 . . . 埠
- 34 . . . 矩形開口
- 40 . . . 軸桿
- 42 . . . 矩形葉片
- 44 . . . 孔

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 981 00 06 0 B01J 37/00 (2006.01)
 ※申請日： 98.1.5 ※IPC 分類： B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/60 (2006.01)
 一、發明名稱：(中文/英文) B01J 23/52 (2006.01)
 多功能氧化觸媒及其製法 B01J 27/00 (2006.01)
 MULTIFUNCTIONAL OXIDATION CATALYSTS AND METHODS OF
 MAKING B01J 35/00 (2006.01)
 二、中文發明摘要： C01B 33/00 (2006.01)

申請者揭示多功能、高活性氧化觸媒及製備該等觸媒之方法。該等方法包含提供包括鈦-側氧基及鋅-側氧基組合物之奈米顆粒(例如表面上具有鋅-側氧基結構域之結晶銳鈦礦二氧化鈦奈米顆粒)及蝕刻該等奈米顆粒。該方法亦包含藉由(例如)物理氣相沈積將催化活性金沈積於該等奈米顆粒上。

三、英文發明摘要：

Applicant discloses multifunctional, highly active oxidation catalysts and methods of making such catalysts. Such methods include providing nanoparticles comprising titanium-oxo and zinc-oxo compositions, such as crystalline anatase titania nanoparticles with zinc-oxo domains on their surfaces, and etching the nanoparticles. The method also includes depositing catalytically active gold onto the nanoparticles, by, for example, physical vapor deposition.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	裝置
12	外殼
14	真空室
16	顆粒攪拌器
18	基座
20	埠
34	矩形開口
40	軸桿
42	矩形葉片
44	孔

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【先前技術】

已知多種基於氧化鈦與氧化鋅組合之觸媒。舉例而言，Irick、Jr等人之美國專利第5,254,596號揭示鋅鈦氧化物觸媒及該等觸媒在製造甲醇及二甲醚中的用途。Maruo之美國專利第5,624,667號揭示包括氧化鈦基質微粒之氧化鈦顆粒，該微粒氧化鈦基質上支撐有鋅氧基化合物或鋅氧基化合物與矽氧基化合物之組合。據教示該等顆粒可用作顏料、觸媒、觸媒載體及吸收劑。

【發明內容】

申請者在本文中揭示多功能、高活性氧化觸媒及製備該等觸媒之方法。該觸媒係由至少包括鈦-側氧基及鋅-側氧基組份之奈米顆粒製得。具體而言，該等奈米顆粒具有至少含有鈦-側氧基結構域及鋅-側氧基結構域之多結構域複合物結構。

在一實施例中，本文所揭示之多功能觸媒係藉由對上述奈米顆粒實施蝕刻製程來製得。申請者已發現，此一蝕刻製程意外地可製得能有效催化不同化合物(例如，CO及H₂)氧化之觸媒。因此，此一多功能觸媒可用於自氣體流同時去除一氧化碳及氫氣二者，且可用於處理適於呼吸之空氣及/或多種工業製程中。在該等用途中，多功能觸媒可降低與使用多種觸媒相關之費用及複雜性。

在本文所揭示之觸媒中，於經蝕刻之奈米顆粒上提供催化活性金(如本文所述)。在一實施例中，藉由物理氣相沈

積將催化活性金沈積於奈米顆粒上。

在一實施例中，奈米顆粒係以奈米顆粒團聚物形式存在。在各實施例中，如本文所述，奈米顆粒及/或奈米顆粒團聚物具有孔隙率、具有奈米孔隙率，及/或具有至少20%之奈米孔容量(Nanoporous Capacity)。

在一實施例中，於較大主體材料上提供奈米顆粒以構成客體/主體結構。

申請者由此在本文中揭示製備觸媒之方法，其包括以下步驟：提供複數個奈米顆粒，其中至少一些奈米顆粒至少包括鋅-側氧基結構域及鈦-側氧基結構域；用酸性蝕刻劑蝕刻該等奈米顆粒以自至少一些奈米顆粒去除至少一部分鋅-側氧基結構域；及將約0.5 nm至約50 nm尺寸之金團簇沈積於經蝕刻奈米顆粒上。

此外，申請者在本文中揭示包括複數個經蝕刻奈米顆粒之多功能高活性觸媒，其係由包括以下步驟之方法製得：提供複數個奈米顆粒，其中至少一些奈米顆粒至少包括鋅-側氧基結構域及鈦-側氧基結構域；用酸性蝕刻劑蝕刻該等奈米顆粒以自至少一些奈米顆粒去除至少一部分鋅-側氧基結構域；及，將約0.5 nm至約50 nm尺寸之金團簇沈積於經蝕刻奈米顆粒上。

在特定實施例中，與鈦-側氧基材料相比，蝕刻製程優先去除鋅-側氧基材料。在另一實施例中，在蝕刻製程後在奈米顆粒上檢測不到鋅-側氧基成份。在替代實施例中，在蝕刻製程後可在奈米顆粒上檢測到鋅-側氧基成

份。

【實施方式】

鈦-側氧基/鋅-側氧基結構域

申請者在本文中揭示多功能、高活性氧化觸媒及製備該等觸媒之方法。此一觸媒係由包括鈦-側氧基成份及鋅-側氧基成份之奈米顆粒製得。本文所用術語鈦-側氧基表示與至少一個氧原子相結合之鈦原子，且包含氧化鈦(例如 TiO_2)。同樣，術語鋅-側氧基表示與至少一個氧原子相結合之鋅原子，且包含氧化鋅(例如 ZnO)。(氧通常至少呈 O^{2-} 、 OH^- 及/或 H_2O 形式)。

具體而言，此一觸媒係由具有多結構域複合物結構之奈米顆粒製得，該結構至少具有富含鈦-側氧基之結構域及富含鋅-側氧基之結構域。在該上下文中，多結構域意指顆粒表面表現兩種或更多種不同結構域，該等結構域在組成上其鈦-側氧基與鋅-側氧基之含量有所不同。舉例而言，第一結構域可包含鈦-側氧基及鋅-側氧基成份二者，但富含鈦-側氧基。第二結構域可包含鈦-側氧基及鋅-側氧基，但富含鋅-側氧基。(在具體實施例中，鈦-側氧基結構域基本不含鋅-側氧基成份，且鋅-側氧基結構域基本不含鈦-側氧基成份。)

申請者進一步指出，本文中廣泛使用之術語"鋅-側氧基結構域"係指任何富含鋅-側氧基之結構域(例如，包括至少約50%之鋅-側氧基者，如藉由適宜量測技術(例如，X射線微量分析)所確定)，即使其可能亦含有其他材料亦是如

此。術語"鈦-側氧基結構域"係以類似方式廣泛使用。

在各實施例中，該等結構域可在與顆粒表面大體平行之方向上具有最長尺寸(即長度，或在大致環形結構域情形中為直徑)，該尺寸可小於約10 nm、小於約5 nm、或小於約2 nm。在其他實施例中，該等結構域之寬度可大於約0.5 nm，或大於約1.0 nm。

可使用TEM分析、XPS分析、IR分析或其他適宜技術來鑑別及/或表徵最初存於奈米顆粒中及/或在下述蝕刻製程後保留的該等鋅-側氧基結構域及鈦-側氧基結構域。一種尤其適於評價多結構域特徵之方法係TEM(透射型電子顯微鏡)分析，其係以以下例示性方式實施。將試樣(包括奈米顆粒)分散於乙醇中。將一滴所得稀顆粒懸浮液置於藉由標準200目、3 mm直徑之Cu網格支撐之網狀碳/聚乙烯醇縮甲醛(formvar)支撐膜上。將試樣乾燥數分鐘且然後將其置於TEM裝置中。於(例如)在300 kV下運行之Hitachi H9000透射型電子顯微鏡上實施成像，且用GATAN Ultrascan 894 CCD照相機以數位方式獲得圖像。

以約200-500 kx之放大率檢查置於上述TEM網格上之顆粒。調節載物台以便可清楚地觀看到各個給定奈米顆粒並將載物台向晶帶軸傾斜以清楚地觀看顆粒晶格鏈。調節顯微鏡焦距以在不同顆粒區域提供清晰焦點以進行完全檢查。該檢查應能清楚、無遮擋地觀看到所觀看顆粒部分，且該部分應未被其他顆粒或材料遮蔽。此外，在檢查顆粒邊緣之情況下，若邊緣不與其他顆粒重疊從而不會使得更

難以區分邊緣特徵則較為有利。

在藉由該等方法分析奈米顆粒時，可藉由在包括該奈米顆粒之材料之晶體結構的晶格鏈中存在之像差或間斷，及/或藉由在不同位置所觀察到的定向晶體對電子束之透明性差異的存在來鑒定不同結構域。此外，亦可以極高空間解析率對樣品實施能量色散X-射線微量分析以在組成上評價各個結構域。藉由將解析率調低至大約結構域尺寸的大小便可確定特定結構域之元素組成。

結構域邊界可存在於結構域之相交處。結構域可至少在結構域邊界處以物理或化學方式結合在一起。舉例而言，在表面經鋅-側氧基材料處理以形成具有鈦-側氧基結構域及鋅-側氧基結構域之多結構域複合物之鈦-側氧基顆粒的情況下，至少某些該等結構域可經由氧化物及氫氧化物連接以化學方式互相結合，及/或經由範德華(van der Waals)力或類似作用力以物理方式結合。儘管不希望受限於理論或機制，但申請者推測該等結構域邊界可以奈米規模極精細地分散且由此可有效地幫助固定沈積於奈米顆粒表面上之奈米級催化活性金團簇，如下文所述。

本文所述之奈米顆粒亦可包括其他組份，例如矽、矽-側氧基、鐵、鐵-側氧基、鈾、鈾-側氧基、鋁、鋁-側氧基等等。該等組份可存在於上述結構域中(例如，矽-側氧基可存在於富含矽-側氧基結構域中)；或其可以可檢測但不會形成可觀察到之結構域的量存在。

當然，除上述可製備觸媒之奈米顆粒外，亦可存在其他

顆粒或奈米顆粒(例如，不含鈦-側氧基及/或鋅-側氧基成份之顆粒)。

鋅-側氧基結構域之沈積

可藉由任何適宜方法提供至少包括鈦-側氧基結構域及鋅-側氧基結構域之多結構域奈米顆粒。在一實施例中，該等奈米顆粒係藉由將鋅-側氧基材料沈積於富含鈦-側氧基之奈米顆粒上形成。該等適宜沈積方法包含：1)溶液沈積，2)化學氣相沈積，或3)物理氣相沈積。

溶液沈積涉及使富含鈦-側氧基之奈米顆粒分散液與鋅-側氧基結構域之一或多個前體反應以將鋅-側氧基結構域前體沈積並黏著於奈米顆粒表面上以形成富含鋅-側氧基之結構域。可藉由將鋅-側氧基結構域前體簡單吸附在表面上來進行初始沈積，或藉由化學反應來改變鋅-側氧基結構域前體從而使得所得鋅-側氧基結構域與奈米顆粒表面相結合來進行初始沈積。此化學反應可涉及鋅-側氧基結構域前體中鋅的水解、沈澱、錯合等，或該等反應之組合。

在水解之情況下，使欲形成鋅-側氧基結構域之金屬鹽或錯合物以可在鈦-側氧基奈米顆粒表面上形成非晶氧化物或氫氧化物之方式與水發生反應。此方法之實例包含鹼誘導水解酸溶性鋅陽離子(例如，藉由將諸如乙酸鋅、氯化鋅、硫酸鋅、硝酸鋅等鋅化合物溶解於適宜酸溶液中形成之 Zn^{2+} 陽離子)。該等鹼誘導水解可藉由將鋅錯合物或鋅鹽之溶液與鹼溶液同時或依次添加至鈦-側氧基奈米顆粒

之分散液中來實施。在此情況下，因鹼誘導形成氫氧化鋅物質而發生鋅-側氧基物質之沈積。在經適當控制之反應條件下，所形成之氫氧化鋅物質在該等條件下之溶解度低至足以使其沈澱於奈米顆粒表面上。(在該添加過程期間，可持續劇烈攪拌奈米顆粒分散液以增加鋅-側氧基結構域在奈米顆粒表面上的沈積均勻性)。

用於此過程之適宜鹼包含鹼金屬及鹼土金屬之水溶性化合物；例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、氫氧化鋇等。通常，所選擇pH之範圍使得其中鋅化合物溶解度隨pH而快速變化。亦即，快速改變沈積溶液條件而使得鋅-側氧基前體溶解度快速降低可合意地導致將鋅-側氧基材料沈積於大小極小(例如，最長尺寸小於約5 nm，或最長尺寸小於約2 nm)結構域中。此一操作之適宜pH可在(例如)6-11之範圍內。可在室溫、低溫或高溫下實施該等製程。

在將富含鋅-側氧基之結構域沈積於富含鈦-側氧基之奈米顆粒上後，視需要乾燥該等顆粒。在藉由水解技術沈積鋅-側氧基結構域之情況下，通常亦洗滌經處理材料以去除水解反應之大部分副產物，然後乾燥。通常，可藉由在60°C至250°C下於(例如)固定式或強迫式鼓風爐或旋轉式烘箱中加熱或藉由噴霧乾燥或任何其他適宜乾燥技術來完成經修飾奈米顆粒的乾燥。在乾燥期間，經修飾奈米顆粒可呈固定床或濾餅、鬆散粉末或流化床或攪拌床形式。

將富含鋅-側氧基結構域沈積於富含鈦-側氧基顆粒上之

適宜方法進一步闡述於(例如)Maruo等人之美國專利第5,624,667號中。

蝕刻製程

在一實施例中，本文所揭示之多功能觸媒係由如下方法製備：提供奈米顆粒，至少某些該等奈米顆粒包括至少具有鈦-側氧基結構域及鋅-側氧基結構域之多結構域複合物結構，且對該等奈米顆粒實施蝕刻製程。

不受限於理論或機制，申請者推測在包括鈦-側氧基結構域及鋅-側氧基結構域之奈米顆粒上實施此一蝕刻製程可具有若干種可能效應中之任一種或全部效應，其可使觸媒具有經改良多功能氧化活性。舉例而言，可改變鋅-側氧基結構域之結構及性質；可去除某些鋅-側氧基結構域之一部分(由此使結構域更小)；可完全去除某些鋅-側氧基結構域；可暴露奈米顆粒中先前難以到達之富含(鈦-側氧基)的表面；可暴露含其他組份(例如，矽-側氧基)之先前難以到達之表面；及/或可改變結構域邊界。

在一實施例中，在蝕刻製程中至少去除部分鋅-側氧基結構域材料。在特定實施例中，在實施蝕刻製程後於奈米顆粒表面上仍可檢測到鋅-側氧基成份。該鋅-側氧基成份可呈結構域形式；或可存在可檢測量之鋅-側氧基，但其不呈可觀察到之結構域形式。

在替代實施例中，實施蝕刻製程以便蝕刻後在觸媒顆粒表面上檢測不到鋅-側氧基成份。不受限於理論或機制，申請者推測去除鋅-側氧基之蝕刻製程可具有諸如上述彼

等效應等微小效應，從而使得已經受此一製程且導致檢測不到鋅-側氧基之奈米顆粒可包括意想不到之高催化活性。

該蝕刻可藉由多種方法實施。在一實施例中，使用可優先去除鋅-側氧基材料同時去除相對較少之鈦-側氧基材料之蝕刻製程。舉例而言，鑒於以下事實可使用酸性蝕刻劑：通常鋅較鈦更易於由酸性試劑蝕刻及/或溶解。在特定實施例中，蝕刻係藉由將奈米顆粒表面暴露於硝酸(例如，硝酸水溶液)來實施。

蝕刻後，可洗滌奈米顆粒或以其他方式處理以自該等奈米顆粒去除蝕刻劑及/或任何游離(經溶解等)材料。在一實施例中，用非酸性(例如，中性或弱酸性)水溶液洗滌該等奈米顆粒。(當然，洗滌過程本身應不會將任何不期望組份沈積於奈米顆粒上)。

在一實施例中，乾燥經蝕刻且視需要經洗滌之奈米顆粒。可藉由(例如)在(例如)固定式或強迫式鼓風爐或旋轉式烘箱中將奈米顆粒加熱至約 60°C 至約 250°C 並保持數分鐘至若干小時或藉由噴霧乾燥或任何其他乾燥技術來達成該乾燥。

在一實施例中，除乾燥步驟外，奈米顆粒亦經受煅燒步驟，例如，高溫處理。舉例而言，此一煅燒步驟可涉及將奈米顆粒加熱至約 250°C 至約 800°C 並持續數分鐘至若干小時。

奈米顆粒

本文所述之奈米顆粒通常包括(初級)粒徑(舉例而言，藉由諸如透射型電子顯微鏡或TEM等任何習用已知方法所量測)小於約100 nm之顆粒。在各實施例中，奈米顆粒包括至少約3 nm之平均粒徑。在其他實施例中，奈米顆粒包括至多約35 nm、至多約15 nm、或至多約8 nm之平均粒徑。

在一實施例中，奈米顆粒係以奈米顆粒團聚物形式存在。在特定實施例中，該等團聚物包括約0.1 μm 至約3 μm 之平均粒徑。本發明之申請者在本揭示內容中指出，當使用術語"奈米顆粒"時(例如在例如闡述該等奈米顆粒性質或闡述處理該等奈米顆粒之方法時)，該術語可係指個別奈米顆粒或指共同呈團聚物形式之奈米顆粒。

在各實施例中，該等奈米顆粒包括至少約40 m^2/g 、至少約150 m^2/g 或至少約200 m^2/g 之(BET)比表面積(可藉由ISO 9277:1995中所闡述之程序來測定)。在其他實施例中，該等顆粒團聚物包括至多約1500 m^2/g 、至多約1000 m^2/g 或至多約500 m^2/g 之比表面積。

在一實施例中，奈米顆粒及/或奈米顆粒團聚物具有孔隙率。在特定實施例中，奈米顆粒具有大於約0.4之孔隙率(亦即，孔空間與奈米顆粒之總聚集體積之體積比率)。該孔隙率可包含每個單一奈米顆粒內所存在孔隙率之貢獻，及/或呈團聚形式時各奈米顆粒間之間隙空間所提供孔隙率之貢獻。舉例而言，可經由透射型電子顯微鏡(TEM)來觀察與量測該等孔隙率。

在一實施例中，奈米顆粒及/或奈米顆粒團聚物具有奈

米孔隙率。亦即，其具有大於約0.4之孔隙率與約1 nm至約100 nm之平均孔徑(藉由TEM表徵)之組合。

在特定實施例中，奈米顆粒具有1至10 nm尺寸範圍之孔的奈米孔容量，其超過1至100 nm尺寸範圍之孔之總體積的約20%(亦即，使用下式計算大於約0.20)，如使用下式所計算：

$$NPC = \frac{CPv_1 - CPv_{10}}{CPv_1 - CPv_{100}}$$

其中，NPC係指奈米顆粒之奈米孔容量； CPv_n 係指孔半徑為 n 之累積孔體積(以立方公分/克(cm^3/g)表示)；且 n 為以奈米表示之孔半徑。

在具體實施例中，奈米孔容量係使用藉由TEM所獲得之數據來計算。在替代實施例中，所用數據係根據ASTM標準應用D4641-94中所闡述技術使用氮脫附等溫線來獲得。

申請者指出，評價本文所述之粒徑、孔隙率、奈米孔隙率及奈米孔容量之各種方法可在製程之任何階段中實施(亦即，可在蝕刻後等階段所得之奈米顆粒上量測該等參數)。

在一實施例中，奈米顆粒包括結晶銳鈦礦二氧化鈦。在具體實施例中，奈米顆粒包括含有結晶銳鈦礦二氧化鈦奈米顆粒之材料，該等奈米顆粒具有鋅-側氧基結構域，且該材料可以名稱ST-31得自Ishihara Sangyo Kaisha有限公司，Osaka，Japan。製造商已報告該產品具有81重量%之 TiO_2 含量、7 nm之X射線直徑(藉助Scheller之方程來計算)

及 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 之比表面積。

客體/主體結構

在一實施例中，將奈米顆粒置於(例如，沈積、吸附、黏著)相對較大之主體顆粒(例如，較大之顆粒、粉末、片劑、粒子、及其組合)上、或置於相對較大之奈米顆粒主體材料(例如，織物及非織物介質、膜、板、過濾介質陣列、及其組合)上以形成所謂的客體-主體結構。此一客體/主體結構可提供較高之總外部表面積同時保留較大顆粒之期望氣流特性，例如低壓力降。

若使用此一客體/主體結構，則主體可具有孔隙率或奈米孔隙率，如本文所定義(除奈米顆粒之上述多孔性質及/或奈米多孔性質外)。主體可由任何適宜材料製成。在各實施例中，主體包括氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦或活性炭。在特定實施例中，主體包括可以名稱GG得自 Kuraray Chemical 有限公司，Osaka, Japan 之活性炭。

可使用多種方法來構造此一客體/主體結構。在一實施例中，將奈米顆粒與一或多種黏著劑於溶液中混合且然後合併該混合物與較大主體顆粒。在另一實施例中，客體-主體複合物係藉由以物理方式混合奈米顆粒與主體材料而製得。可使用黏著劑將奈米顆粒(例如，奈米顆粒團聚物)黏著於主體材料上。適宜黏著劑可包含部分水解之金屬醇鹽、鹼金屬鹽及膠體金屬氧化物及氧基-氫氧化物。在各實施例中，可對客體/主體結構實施煅燒或進行熱處理以將奈米顆粒更牢固地黏著至主體材料上。

在客體/主體結構之特定情況下，可在將奈米顆粒沈積於主體上之前在該等奈米顆粒上實施上述鋅-側氧基沈積過程及/或鋅-側氧基去除過程。或者，可在形成客體/主體結構之後實施該等過程之一或二者。

金沈積

在一實施例中，奈米顆粒包括催化活性金。在此上下文中，催化活性金表示大小為約0.5 nm至約50 nm之金顆粒(例如，團簇)。在各實施例中，該等金團簇包括最長尺寸小於約5 nm或最長尺寸小於約2.5 nm之平均尺寸。在多個其他實施例中，對金實施沈積以使得少於約20重量%之沈積金由大小大於約3 nm之金顆粒組成、使得少於約10重量%之金由大小大於約3 nm之金顆粒組成、或使得少於約5重量%之金由大小大於約3 nm之金顆粒組成。

可以多種方法將以上粒徑之催化活性金沈積於奈米顆粒上，該等方法包含所謂的濕式方法(包含溶液沈積及諸如此類)及化學氣相沈積。在具體實施例中，藉由物理氣相沈積(PVD)對金實施沈積，例如下文所述具體方法。在各實施例中，在催化活性金之流動性足夠強及/或奈米顆粒充分混合(例如，藉由翻滾、流化或諸如此類)之溫度及真空條件下實施PVD。PVD之代表性方式包含蒸發、濺鍍沈積及陰極電弧沈積。

不受限於理論及機制，申請者推測，在藉由物理氣相沈積實施沈積後，藉由將催化活性金黏著於各種位點(例如，缺陷、結構間斷、介面邊界、結構域邊界及諸如此

類)上而使其在奈米顆粒表面上變得相對固定。因此，催化活性金通常不經受熱處理即可具有相對高的催化活性，但若需要可實施該處理。甚至在濕潤環境下，催化活性金亦可在相對長時間及較寬溫度範圍內保持極高活性，該溫度範圍包含室溫(例如，約22°C至約27°C)及更低溫度(例如，低於約5°C)。

使用相對低之催化活性金含量即可獲得此高活性。舉例而言，約0.005重量%至約5重量%之催化活性金(基於奈米顆粒總重量)可提供高催化性能。在各實施例中，催化活性金係以約0.005%至約2%、或約0.005%至約1.5%之重量百分比存在。在一實施例中，在低於約150°C之溫度下對催化活性金實施沈積；在其他實施例中，在約20°C至約27°C或更低之環境溫度下對金實施沈積。

在各實施例中，可將其他催化活性金屬(例如，銀、鈮、鉑、銻、鈦、鐵、銅、鋇、及其組合)與催化活性金一起同時或依次沈積以提供額外催化功能。

在觸媒系統包括客體/主體結構之特定實施例中，可將金沈積於奈米顆粒上，然後將該等奈米顆粒沈積於主體上。在替代實施例中，可將奈米顆粒沈積於主體上，然後沈積金。在各實施例中，金可存在於主體以及奈米顆粒上。

其他組份

本文所述之該等觸媒系統(例如，奈米顆粒團聚物，或在主體材料上包括奈米顆粒之客體/主體結構)可根據需要

包括多種其他組份。舉例而言，所謂活化劑可存在於奈米顆粒或主體材料上，或同時存於二者上。本文所用活化劑通常係指在將活化劑及觸媒二者納入系統中時通常自身無催化性但可增強觸媒性能之任何成份。在各實施例中，活化劑包含諸如鹼金屬鹽或鹼土金屬鹽等水溶性金屬鹽，例如鋰、鉀、鈉、鎂、鈣及/或鋇之鹽。可使用任何該等金屬鹽之組合。在各實施例中，觸媒系統基於活化劑及該觸媒系統之總重量可包含約0.25至約15重量%之活化劑。在客體/主體觸媒系統之情況下，可將活化劑納入(例如，浸漬)於奈米顆粒、主體材料或二者之上或之中。亦可選擇某些本身即含有一定量活化劑之主體材料。舉例而言，據信前文所述之GG活性炭含有碳酸鉀。

在某些實施例中，可對活化劑實施熱處理(煅燒)以獲得最佳性能。可(例如)在約125°C至約1000°C範圍之溫度及任何適宜氣氛(例如空氣；惰性氣氛，例如氮氣、二氧化碳及氬氣；還原性氣氛，例如氫氣；或諸如此類)中將該煅燒實施約1秒至約40小時範圍、較佳約1分鐘至約6小時之時間。

該等觸媒系統亦可含有所謂的過濾劑。過濾劑通常係指任何在納入觸媒系統中時可幫助自氣流過濾一或多種不希望氣體之成份。適宜過濾劑之代表性實例包含金屬、金屬合金、金屬間組合物、含有銅、鋅、鉬、銀、鎳、鈮、鎢、鈇及鈷中之一或多種之化合物、及其組合。Cu可幫助過濾HCN、H₂S及酸性氣體；Zn可幫助過濾HCN、氯化

氟、氯及 NH_3 ；Ag可幫助過濾含砷氣體；且Ni及Co可各自獨立地幫助過濾HCN。

在各實施例中，觸媒系統基於過濾劑及該觸媒系統之總重量可包含約0.1重量%至約20重量%之過濾劑。在客體/主體觸媒系統之情況下，可將過濾劑納入(例如，浸漬)於奈米顆粒、主體材料或二者之上或之中。

申請者指出，由於諸多原因，其他顆粒及/或奈米顆粒可與上述經蝕刻之奈米顆粒一起存在於觸媒系統中。

本文所揭示之觸媒或觸媒系統可用於衆多種過濾介質中，例如彼等闡述於美國專利第6,752,889號(其全文以引用方式併入本文中)中者，該等過濾介質通常包含複數個自介質一側延伸至另一側之開放路徑或流動通路。

實例

下文將參照實例進一步闡述本發明之實施。提供該等實例以進一步闡釋各種具體實施例及技術。然而，應瞭解，可在仍保持在本發明範圍內的同時作出諸多變化及修改。

金施加方法：將金奈米顆粒沈積於基質顆粒上之方法

使用PVD技術沈積催化活性金之裝置10示於圖1及2中。裝置10包含外殼12，其界定含有顆粒攪拌器16之真空室14。若需要可由鋁合金製得之外殼12係垂直定向之中空圓筒(45 cm高且直徑為50 cm)。基座18含有高真空閘閥22之埠20以及顆粒攪拌器16之支架26，其中高真空閘閥22之後為6英吋擴散幫浦24。室14能夠抽真空至 10^{-6} 托範圍之背景壓力。

外殼12頂部包含可卸下的橡膠L襯墊密封板28，該板安裝有外部安裝之3英吋直徑之直流磁控管濺鍍沈積源30 (US Gun II, US, INC., San Jose, CA)。源30內部緊固有金濺鍍靶32(7.6 cm(3.0英吋)直徑 x 0.48 cm(3/16英吋)厚)。濺鍍源30係由安裝有消弧 Sparc-le 20(Advanced Energy Industries公司, Fort Collins, CO)之MDX-10磁控管驅動器(Advanced Energy Industries公司, Fort Collins, CO)提供動力。

顆粒攪拌器16係在頂部具有矩形開口34(6.5 cm x 7.5 cm)之中空圓筒(12 cm長 x 9.5 cm水平直徑)。開口34位於金濺鍍靶32之表面36正下方7 cm處以使濺鍍金原子可進入攪拌器體積38內。攪拌器16安裝有對準其軸之軸桿40。軸桿40具有矩形橫截面(1 cm x 1 cm)，其上用螺栓連接有4個矩形葉片42，該等葉片形成攪拌機構或漿輪以使顆粒翻滾。葉片42各自含有2個孔44(直徑為2 cm)以促進由葉片42及攪拌器圓筒16形成之4個象限中各自所含顆粒體積間之流通。對葉片42之尺寸加以選擇以使與攪拌器壁48之側面及兩端間隙距離為2.7 mm或1.7 mm。

根據以下程序如下所述使用該裝置來製備催化材料。首先在空氣中將300 cc之基質顆粒加熱至約150°C過夜以去除殘餘水分。然後趁熱將其置於顆粒攪拌器裝置10中，且然後將室14抽真空。室壓處於 10^{-5} 托範圍(底壓)後，立即在約10毫托壓力下使氫濺鍍氣體進入室14中。然後藉由對陰極施加預設功率開始金沈積過程。在金沈積過程期間使顆

粒攪拌器軸桿40以約4 rpm旋轉。經過預設時間後停止功率。使用空氣回填室14且自裝置10移出塗佈金之顆粒。在塗佈之前及之後稱量金濺鍍靶32以確定沈積金的量。通常，沈積於試樣上之金佔靶重量損失之約20%。

在沈積過程期間將葉片42與室壁間之間隙設置為2.7 mm之預設值。濺鍍功率為0.12 kW且工作實例1之沈積時間為2小時且工作實例2之沈積時間為1小時。

測試程序1；測試CO氧化活性

用於根據活性迅速篩選少量新觸媒調配物之測試系統250示於圖3中。3600 ppm CO/空氣混合物通常以64 L/min及>90%的RH經由管線285流入箱280中。以9.6 L/min將該流體引入含有觸媒試樣290之管289中，同時經由箱280側面之排氣口(未圖示)將過量者排出。

使用活性炭表觀密度之ASTM D2854-96標準方法中所述之方法藉由將5 mL觸媒試樣載入10 mL量筒中來製備該試樣。使用相同方法將觸媒試樣290載入管289(長度為約8.9 cm(3.5英吋)且一端用棉塞(未圖示)密封之5/8英吋ID(3/4英吋OD)的銅管)中。

將含有觸媒試樣290之管289引導穿過聚碳酸酯箱底部287之29/42內部接頭以使開口端延伸至該箱中。管的另一端配備有3/4英吋之Swagelok®螺母與套圈(未圖示)以便與測試系統250連接或脫離。該螺母嚙合1/2英吋OD之管295中之內螺紋管接頭(未圖示)，該管295經由分支296通過轉子流量計293及針型閥294與真空源(未圖示)相連。管295亦

經由分支297與隔膜幫浦(未圖示)之入口相連，該隔膜幫浦將試樣吸入用作CO檢測系統284之氣相層析設備及CO檢測器之進樣閥中。與穿過觸媒床之總流量相比，流向氣相層析設備之較小流量(約50 mL/min)可以忽略不計。藉由將Giliblator皂泡流量計(未圖示)置於含有觸媒之銅管入口處來對轉子流量計293進行校準。

為開始測試，在>90%的RH下將3600 ppm CO/空氣混合物之64 L/min穩定流量引入聚碳酸酯箱280中。然後調節針型閥294以產生穿過觸媒試樣290之9.6 L/min流量。藉由CO檢測系統284分析離開觸媒試樣290之空氣中的CO濃度。經由電腦286處理結果。CO檢測系統284包含配備有10埠氣體進樣閥之SRI 8610C氣相層析儀(SRI設備，Torrance, CA)。隔膜幫浦(KNF Neuberger UNMP830 KNI, Trenton, NJ)經由GC氣體進樣閥自測試出口持續吸入約50 mL/min的試樣。該閥週期性地將試樣注入至0.91 m (3 ft) 13 X分子篩管柱上。將CO自空氣中分離且藉由甲烷化器/FID檢測器(最小可檢測CO濃度小於1 ppm)量測其濃度。使用以100至5000 ppm CO範圍存於空氣或氮氣混合物中之經認可標準CO對GC進行校準(質量標準(Quality Standards)，Pasadena, TX)。分析完成後，將另一試樣注入至管柱上並重複該分析。

使用該方法量測出口流中之CO濃度(以ppm計)，且藉此計算藉由觸媒所達成之相關CO轉化率(以%計)。在試樣之CO曝光開始後約4分鐘至試樣之CO曝光開始後約30分鐘之

間之時間內週期性地重複實施該等量測/計算。然後報告此時間內出口流中之平均CO濃度及藉由觸媒所達成之平均CO轉化率。

測試程序2：測試多功能催化活性

用於測試觸媒試樣多功能催化活性(氧化CO與H₂二者)之系統示於圖4中。在室溫下將化學計量過量之氧氣(60 mL/min之濕潤空氣； $\lambda=4$ (即，化學計量氧氣過量比率為4))與300 mL/min存於氫氣中之2% CO的濕潤氣體混合物混合並使其流經觸媒床。在實施該測試時，觸媒床溫度隨氧化反應期間釋放之能量的量成比例地升高。若氧化反應僅涉及CO，則期望將溫度升至可提供完全氧化CO所需反應熱之程度。若在測試過程中觸媒不僅氧化CO且亦氧化氫氣，則使溫度隨被氧化氫氣之量成比例地升高額外量。因此，藉由量測測試中未被氧化之一氧化碳的量及觸媒床溫度二者便可確定材料之多功能催化活性。具體而言，當在 λ 值為4及總流量為360 mL/min下使用存於氫氣中之等效量純CO(6 mL/min)實施該測試時，由熱電偶讀取器所量測之穩態溫度通常為約40°C。該溫度對應於CO之單獨完全氧化(亦即，不存在任何氫氣氧化)。因此，在通常測試條件下，高於約40°C之測試床溫度表明觸媒正在氧化H₂(除氧化CO外)。

為進一步評價觸媒性質，在開始測試後約35分鐘，以150 mL/min將濕潤CO₂添加至進料中以評價CO₂對觸媒氧化CO及/或H₂能力的影響。

總之，高CO轉化率(表現為輸出氣體流中之低CO濃度)與高H₂轉化率(表現為測試床溫度升高)之組合可表明試樣觸媒具有相對高的多功能活性。若甚至在存在CO₂時觸媒催化CO及H₂二者氧化之能力仍相對較高，則此亦可表明觸媒具有相對高的多功能活性。

該測試進一步詳細闡述於下文中。該測試程序中所用之氣體混合物係藉由在Swagelok® 1/8英吋不銹鋼四通管接頭310(Swagelok公司，Solon, OH，零件號碼SS-200-4)中合併三種不同氣流而製得。各氣流可與接頭分別連接或脫離。使用塞子封閉未使用埠。

用以產生測試混合物之三種氣體係如下所述：(1)儲存於罐312中且存於氫氣(質量標準，Pasadena, TX)中之2% (v/v) CO高壓混合物，該罐配備有壓力調節器及精細針型閥313(Whitey SS-21RS2)；(2)建立的壓縮空氣311-藉由3M W-2806壓縮空氣過濾調節面板314對空氣實施過濾及調節且藉由質量流量控制器316(Sierra Instruments model 810C-DR-13, Monterey, CA)將其計量入測試系統中；(3)配備有壓力調節器及精細針型閥319(Whitey SS-21RS2, Swagelok公司，Solon, OH)之工業級CO₂罐318。CO₂流體流經轉子流量計320(Alphagaz 3502流量管，Air Liquide, Morrisville, PA)然後進入四通管接頭310。

以上氣體在四通管接頭310中混合並流經轉子流量計322(Aalborg Instruments 112-02流量管，Orangeburg, NY)。該轉子流量計可量測測試程序中所用之氣體混合物的總流

量。

然後在室溫下藉由使氣體混合物流經所示管殼式 Nafion®增濕器 324(Perma Pure MH-050-12P-2, Toms River, NJ)之內管將其潤濕至 >90% RH(約 2.7% 水蒸氣)。藉助管線 326 將液態水引入增濕器並經由管線 328 使其流出。

然後使濕潤氣體混合物流入含有待測試觸媒試樣 331 且長度為約 3 英吋之 0.5 英吋 OD/0.42 英吋 ID 的不銹鋼管 330。該管配備有 Swagelok®異徑壓合接頭(1/2 英吋至 1/4 英吋，未圖示)以使其易於附接/脫離測試系統。在管中將觸媒保持於底部異徑接頭上所支撐之玻璃棉層上。使用 3M 型 5413 聚醯亞胺薄膜膠帶(3M 公司，St. Paul, MN)將 K 型熱電偶 332 附接於管外側對應於觸媒床頂部的位置上。藉由膠帶層使熱電偶不與管金屬表面直接接觸。使用熱電偶讀取器 334(HH509R 型，Omega Engineering, Stamford, CT)來讀取熱電偶接面之溫度。

離開觸媒床後，大部分氣流經由排氣口 333 將排入通風櫥中，但藉由使其以約 50 mL/min 流經管殼式 Nafion®乾燥器 336(Perma Pure MD-050-12P, Toms River, NJ)來對其實施乾燥且使其流經 GC 以量測 CO 濃度。乾燥器去除了大量在觸媒試樣進行有效 H₂ 氧化情形下所產生的水分。否則該水分會在傳輸管線中濃縮並可進入 GC 之氣體進樣閥中。使乾燥氮氣流流經乾燥器殼以帶走該部分水分(N₂入口 335；N₂出口 334)。使用 UNMP830 KNI 隔膜幫浦 338(KNF Neuberger, Trenton, NJ)將乾燥氣流 339 傳輸至 GC 氣體進樣

閥(未圖示)。藉由不銹鋼計量閥337(零件號碼SS-SS2, Swagelok公司, Solon, OH)來調節流量。流339流經氣體進樣閥並作為流341離開GC。

使用SRI 8610C氣相層析儀340(SRI Instruments, Torrance, CA)藉由氣相層析測定氣流之CO含量, 該氣相層析儀配備有10埠氣體進樣閥及甲烷化器/氫火焰離子化及氫氣離子化(HID)檢測器。在125°C下, 氣體進樣閥週期性地將0.5 mL來自流339的試樣注入至5 ft x 1/8英吋矽膠管柱上。該管柱位於GC之主爐室中。在125°C下, 將CO₂及水蒸氣保持於矽膠管柱上同時使其他組份(CO、O₂、N₂及H₂)流經位於GC之閥爐室中之3 ft x 1/8英吋分子篩5A管柱。該管柱分離該等組份且氣流流經甲烷化器/FID。將氫氣添加至氣流中然後使其進入甲烷化器。

甲烷化器中之380°C鎳觸媒將CO轉化為CH₄, 此係藉由FID來檢測。最低可量測約0.2-0.5 ppm之CO含量。將CO洗脫後, 切換氣體進樣閥(在運行4分鐘時)且顛倒兩根管柱相對於檢測器之定向(穿過管柱之流動方向不變)。此時矽膠管柱之流出物直接流入檢測器中。將矽膠管柱之溫度斜坡上升至215°C直至將CO₂及水蒸氣洗脫。亦藉由甲烷化器將CO₂轉化為甲烷且藉由FID來檢測。(在該等實驗之某些條件下, CO₂含量如此高以致在洗脫出所有CO₂峰之前檢測器電子器件即已飽和)。在通常測試條件下, 單次量測需要約9.25分鐘。切換回氣體進樣閥且然後對下一試樣重複實施該過程。在準備下一次運行時另外需要2分鐘以將主

爐溫度降至最低125°C。

上述兩根管柱之佈置方式可確保CO₂不會進入分子篩管柱中。在該測試中如果CO₂濃度極高，則必須防止管柱迅速飽和(CO₂隨後自管柱洩漏進入甲烷化器將使得不可能量測低含量CO)。

在該測試中使用甲烷化器/火焰離子化檢測器，此乃因其對CO及CO₂具有選擇性、極其敏感(檢出限<1 ppm)、穩定、且自約1 ppm至>7000 ppm CO(放大器飽和)表現線性反應。使用以50至6500 ppm範圍存於空氣或氮氣混合物中之CO(質量標準，Pasadena, TX)對GC進行校準。

在用於每種氣體之實驗室環境mL/min下使用位於觸媒床位置之Giliberator®皂泡流量計(Sensidyne, Clearwater, FL)(未圖示)來校準用於空氣之質量流量控制器316、用於CO₂之轉子流量計320及用於CO/H₂混合物之轉子流量計322。(舉例而言，在通常測試條件下，氣體可含有約2.7% (v/v)之水蒸氣)。

使用ASTM E11 U.S.標準篩篩選觸媒試樣以去除小於25目之顆粒然後進行測試。使用活性炭表觀密度之ASTM D2854-96標準方法中所述之方法用10 mL量筒量測出5 mL觸媒試樣。然後使用相同方法將該5 mL試樣載入½英吋OD之觸媒容器330中。觸媒質量通常為約2克。

將觸媒容器330安裝於測試系統中並使CO₂流經測試裝置約1分鐘。此可防止在CO/H₂流動開始時在觸媒床中形成可能的爆炸性混合物。在該程序期間，由於水蒸氣/CO₂混合

物被吸附於乾燥活性炭觸媒支撐物上，熱電偶讀取器334所示之溫度會升高若干度。

此時，使濕潤的存於 H_2 中之2%CO以300 mL/min流經觸媒床。使 CO_2 流與四通管接頭310脫離並塞緊埠。此時以60 mL/min添加濕潤空氣。假定濕潤空氣之氧氣含量為20.4%。觸媒進料為360 mL/min流速下之1.63%之CO、79.8%之 H_2 、3.32%之 O_2 、12.9%之 N_2 、及2.7%之 H_2O 。 O_2 與CO之比率為2，此與 λ 值為4一致。

約1分鐘後，GC 340開始運行且注入第一氣體試樣進行分析。記錄熱電偶讀取器334顯示之溫度，並記錄藉由GC 340量測之CO濃度。每隔11.25分鐘在注入新試樣進行分析時重複此過程。

約35分鐘後，以150 mL/min將濕潤 CO_2 添加至進料中。然後將該測試再繼續進行約30分鐘以觀察 CO_2 對觸媒活性之影響。添加 CO_2 後，進料為510 mL/min流速下之1.15%之CO、56.3%之 H_2 、2.35%之 O_2 、9.1%之 N_2 、28.7%之 CO_2 、及2.7%之 H_2O 。 λ 仍為4。

測試程序3；測試 H_2 氧化活性

該測試之目的為在不存在CO之情況下評價觸媒氧化氫之活性。

該測試程序使用圖4中所示之相同基本測試系統，但作出某些改動。使用超高純度氫圓筒代替存於氫氣中之2%CO的圓筒，且使用串聯式Giliblator®皂泡流量計代替圖4中所示之轉子流量計322來量測 H_2 流量。將GC檢測器自甲

烷化器/FID切換至HID並將分子篩5A管柱之溫度降至65℃。

HID係通用檢測器，因此其可檢測H₂、O₂、N₂及H₂O以及CO及CO₂。在該測試中使用遠遠超過氧氣量之氫氣量以使在觸媒使用前後之H₂濃度差異較小。更為可行的是量測O₂濃度變化且使用O₂之%轉化率(X_{O2})(使用下列方程來計算)作為觸媒之H₂氧化活性的代表：

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

因此，所量測氧轉化率(X_{O2})較高表示觸媒試樣催化H₂氧化之能力較高。

藉由在測試系統中混合經計量空氣及氫氣流來校準用於氧之HID，而得出0.2體積%-1.4體積%範圍內之氧濃度。假定濕潤空氣之氧氣含量為20.4%。

在室溫下混合420 mL/min之濕潤氫氣與30 mL/min之濕潤空氣並使其流經觸媒床。450 mL/min之進料的組成為91%之H₂、1.3%之O₂、5.2%之N₂及2.7%之H₂O。正如測試程序2中一般，使CO₂流經系統然後啟動H₂流。

約1分鐘後，GC 340開始運行且注入第一氣體試樣進行分析。記錄藉由GC 340量測之O₂濃度。每隔4.25分鐘在注入新試樣進行分析時重複此過程。

工作實例1

根據下列程序使用稀硝酸蝕刻ST-31二氧化鈦(Ishihara Sangyo Kaisha有限公司, Osaka, Japan)。將ST-31(30 g，據

信包括約0.300莫耳TiO₂及0.074莫耳ZnO)稱量加入配備有磁力攪拌之玻璃燒杯中。將0.1 M HNO₃ (815 g, JT Baker, Phillipsburg, NJ)添加至燒杯中直至相對於ZnO達成1.1莫耳當量。在環境溫度下容許使用中等速度攪拌16小時。將經蝕刻之ST-31分為兩部分且經由多孔漏斗(D孔隙率)進行真空過濾。使用去離子水將每部分清洗六次，每次清洗使用約150 ml。在鋁盤中於110°C下將經合併試樣乾燥2小時。

將158 g 12 X 20 Kuraray GG碳(Kuraray Chemical有限公司, Osaka, Japan)置於鋁盤(7.6 cm x 10.1 cm x 3.8 cm)中。將21.6 g經蝕刻之ST-31二氧化鈦稱量加入250 mL燒杯中。添加221 g去離子水且然後使用Turrax T18混合器(IKA-Werke GmbH & Co., Staufen, DE)以設定3將燒杯內容物混合4分鐘。然後經由手指驅動噴霧噴嘴(常見家庭塑料噴霧瓶)將二氧化鈦分散液抽吸至碳上。每兩次噴霧後使用刮勺轉動碳顆粒床以確保分散液均勻塗佈於碳顆粒上。

將盤及經處理之碳置於設為110°C之烘箱中並保持2小時。將額外100 g去離子水噴霧至輕微乾燥的經塗佈碳上，同時每隔若干次噴霧使用壓舌板攪拌碳顆粒以勻化塗層。藉由在110°C下另外乾燥2小時達成最終乾燥。

然後使用上述之金施加方法用金塗佈碳試樣上之二氧化鈦。表1中給出試樣重量、底壓、及金靶重量損失。

試樣重量(g)	底壓(托)	金靶重量損失(g)
124.79	0.000082	3.42

表 1

在金處理後，根據上述測試程序1測試作為CO氧化觸媒之試樣。該測試之結果展示於表2中。

平均CO轉化率(%)	平均CO濃度(ppm)
98.6	50.3

表 2

亦根據上述測試程序2測試塗佈金之試樣。測試結果展示於表3中。添加CO₂前之最小取樣時間為38分鐘。添加CO₂後之最小取樣時間為28分鐘。

添加CO ₂ 前				添加CO ₂ 後			
CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
92.9	62.8	136	73	110	74.6	126	76

表 3

此外，根據上述測試程序3測試塗佈金之試樣。表4中給出相對於時間之氧轉化率。

時間(分鐘)	氧轉化率(%)
1	25.8
5.25	21.8
9.5	19.9
13.75	18.7
18	18.1
22.25	18.2

表 4

對照實例1

將201.43 g 12 X 20目 Kuraray GG碳置於1加侖金屬塗料罐中。將22.61 g ST-31二氧化鈦稱量加入250 mL燒杯中。

添加 160.41 g 去離子水且然後使用 Turrax T18 混合器以設定 3 將燒杯內容物混合 4 分鐘。然後將罐置於機動輓 (Bodine Electric 公司, Chicago, IL) 上、升高至 45° 角並以 24 rpm 旋轉。然後藉助手指驅動噴霧噴嘴 (常見家庭塑料噴霧瓶) 將 ST-31 二氧化鈦分散液抽吸至碳上直至消耗一半分散液, 此時用加熱槍緩慢乾燥碳直至碳出現鬆動及乾燥。然後繼續噴霧直至將所有分散液噴塗至 GG 上。然後使用加熱槍將碳乾燥 3 分鐘且然後將其置於鋁盤中。將盤及碳置於設為 120°C 之烘箱中並保持 16 小時。

然後使用上述之金施加方法用金塗佈碳試樣上之二氧化鈦。表 5 中給出試樣重量、底壓、及金靶重量損失。

試樣重量(g)	底壓(托)	金靶重量損失(g)
137.51	0.000092	6.9

表 5

在金處理後, 根據上述測試程序 1 測試作為 CO 氧化觸媒之試樣。該測試之結果展示於表 6 中。

平均 CO 轉化率(%)	平均 CO 濃度(ppm)
99.6	14.9

表 6

亦根據上述測試程序 2 測試塗佈金之試樣。測試結果展示於表 7 中。添加 CO_2 前之最小取樣時間為 38 分鐘。添加 CO_2 後之最小取樣時間為 28 分鐘。

添加CO ₂ 前				添加CO ₂ 後			
CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)	CO _{avg} (ppm)	T _{avg} (°C)	CO _{max} (ppm)	T _{max} (°C)
<0.5	38.6	<0.5	41	<0.5	39	<0.5	39

表 7

此外，根據上述測試程序3測試塗佈金之試樣。圖8中給出相對於每個時間之氧轉化率。

時間(分鐘)	氧轉化率(%)
1	5.15
5.25	5.44
9.5	5.79
13.75	5.08
18	5.81

表 8

至此已參照本發明之若干實施例闡述了本發明。僅出於清晰理解之目的已給出前述詳細說明及實例。不應將其理解為具有不必要之限制。熟習此項技術者將明瞭，可在不背離本發明範圍之情形下對所闡述之實施例作出諸多修改。因此，本發明之範圍不應限定為本文所闡述之確切細節及結構，而係受申請專利範圍內容中所闡述之結構及彼等結構之等效物限制。

【圖式簡單說明】

圖1係實施沈積催化活性金之PVD製程之裝置的示意性透視圖。

圖2係圖1裝置之示意性側視圖。

圖3示意性展示用於測試觸媒試樣氧化CO之能力的測試系統。

圖4示意性展示用於測試觸媒試樣在混合CO/H₂環境中氧化CO及H₂之能力的測試系統。

【主要元件符號說明】

10	裝置
12	外殼
14	真空室
16	顆粒攪拌器
18	基座
20	埠
22	高真空閘閥
24	擴散幫浦
26	支架
30	直流磁控管濺鍍沈積源
32	金濺鍍靶
34	矩形開口
36	表面
40	軸桿
42	矩形葉片
44	孔
250	測試系統
280	箱

284	CO檢測系統
285	管線
286	電腦
289	管
290	觸媒試樣
293	轉子流量計
294	針型閥
295	管
296	分支
297	分支
310	四通管接頭
311	建立的壓縮空氣
312	罐
313	精細針型閥
314	壓縮空氣過濾調節面板
316	質量流量控制器
318	工業級CO ₂ 罐
319	精細針型閥
320	轉子流量計
322	轉子流量計
324	管殼式Nafion®增濕器
326	管線
328	管線
330	不銹鋼管

331	觸媒試樣
332	K型熱電偶
333	排氣口
334	熱電偶讀取器(N ₂ 出口)
335	N ₂ 入口
336	管殼式Nafion®乾燥器
337	不銹鋼計量閥
338	隔膜幫浦
339	乾燥氣流
340	氣相層析儀
341	流

七、申請專利範圍：

1. 一種製造觸媒之方法，其包括以下步驟：

提供複數個奈米顆粒，

其中至少某些該等奈米顆粒至少包括鋅-側氧基結構域及鈦-側氧基結構域；

用酸性蝕刻劑蝕刻該等奈米顆粒以自至少某些該等奈米顆粒去除至少部分該等鋅-側氧基結構域；及，

將約 0.5 nm 至約 50 nm 尺寸之金團簇沈積於該等經蝕刻奈米顆粒上；

其中與鈦-側氧基材料相比，該蝕刻製程優先去除鋅-側氧基材料。

2. 如請求項 1 之方法，其中該蝕刻劑包括硝酸。

3. 如請求項 1 之方法，其另外包括乾燥該等經蝕刻奈米顆粒之步驟。

4. 如請求項 1 之方法，其中經由物理氣相沈積法沈積該等金團簇。

5. 如請求項 1 之方法，其中該等奈米顆粒包括結晶銳鈦礦二氧化鈦奈米顆粒，該等結晶銳鈦礦二氧化鈦奈米顆粒在其表面上具有鋅-側氧基結構域且 TiO_2 含量為約 81% 且比表面積為約 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

6. 如請求項 1 之方法，其另外包括將該等經蝕刻奈米顆粒沈積於主體材料上以形成包括客體/主體結構之觸媒系統之步驟。

7. 如請求項 6 之方法，其另外包括將至少一種活化劑納入

103 年 11 月 19 日 修正頁(本)

觸媒系統之步驟。

8. 如請求項6之方法，其另外包括將至少一種過濾劑納入觸媒系統之步驟。
9. 如請求項6之方法，其中該主體材料包括活性炭。
10. 如請求項1之方法，其中該等經蝕刻奈米顆粒之平均粒徑在約3 nm至約15 nm之範圍內。
11. 如請求項1之方法，其中該等經蝕刻奈米顆粒具有奈米孔隙率。
12. 如請求項1之方法，其中該等經蝕刻奈米顆粒係以團聚物形式存在，其平均粒徑在約0.1 μm 至約3 μm 之範圍內。
13. 如請求項12之方法，其中該等團聚物具有奈米孔隙率。
14. 一種包括複數個經蝕刻奈米顆粒之多功能高活性觸媒，其係藉由包括以下步驟之方法製得：
 - 提供複數個奈米顆粒，
 - 其中至少一些該等奈米顆粒至少包括鋅-側氧基結構域及鈦-側氧基結構域；
 - 用酸性蝕刻劑蝕刻該等奈米顆粒以自至少一些該等奈米顆粒去除至少一部分該等鋅-側氧基結構域；及，
 - 將約0.5 nm至約50 nm尺寸之金團簇沈積於該等經蝕刻奈米顆粒上；
 - 其中與鈦-側氧基材料相比，該蝕刻製程優先去除鋅-側氧基材料。
15. 如請求項14之觸媒，其中在實施該蝕刻製程後在該等奈

102年1月7日修正頁(本)

米顆粒上可檢測到鋅-側氧基成份。

16. 如請求項14之觸媒，其中在實施該蝕刻製程後在該等奈米顆粒上未檢測到鋅-側氧基成份。

17. 如請求項14之觸媒，其中該等奈米顆粒包括結晶銳鈦礦二氧化鈦奈米顆粒，該等結晶銳鈦礦二氧化鈦奈米顆粒在其表面上具有鋅-側氧基結構域且 TiO_2 含量為約81%且比表面積為約 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

18. 如請求項14之觸媒，其中經由物理氣相沈積法沈積該等金團簇。

八、圖式：

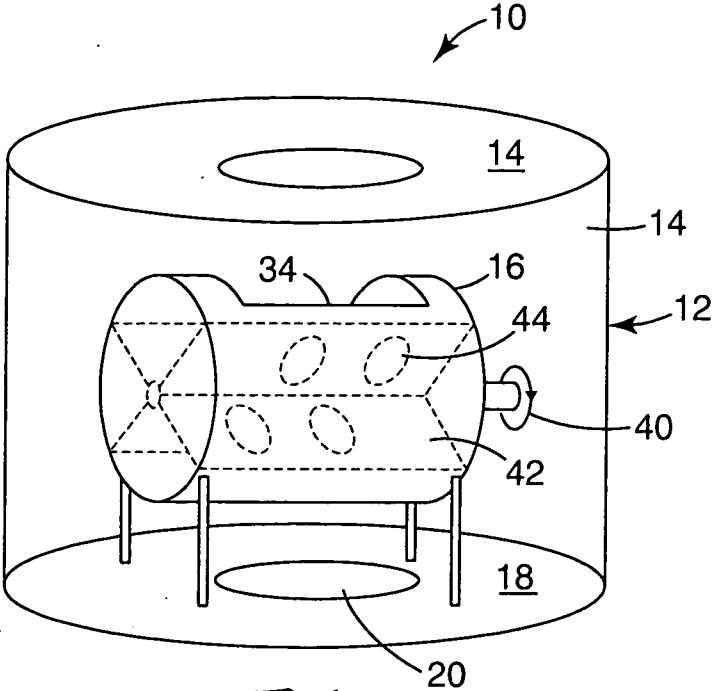


圖 1

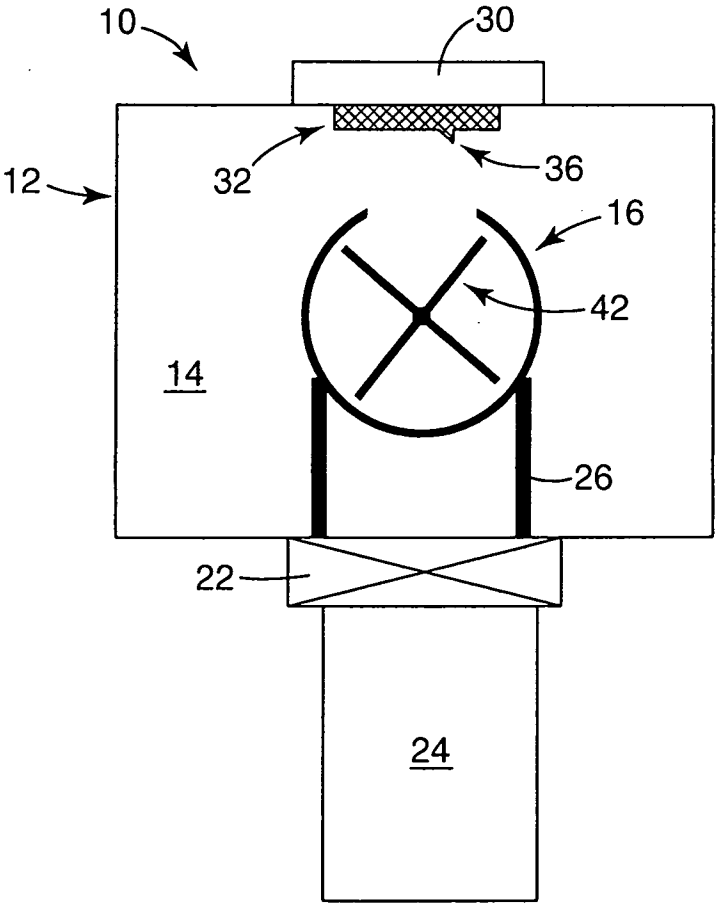


圖 2

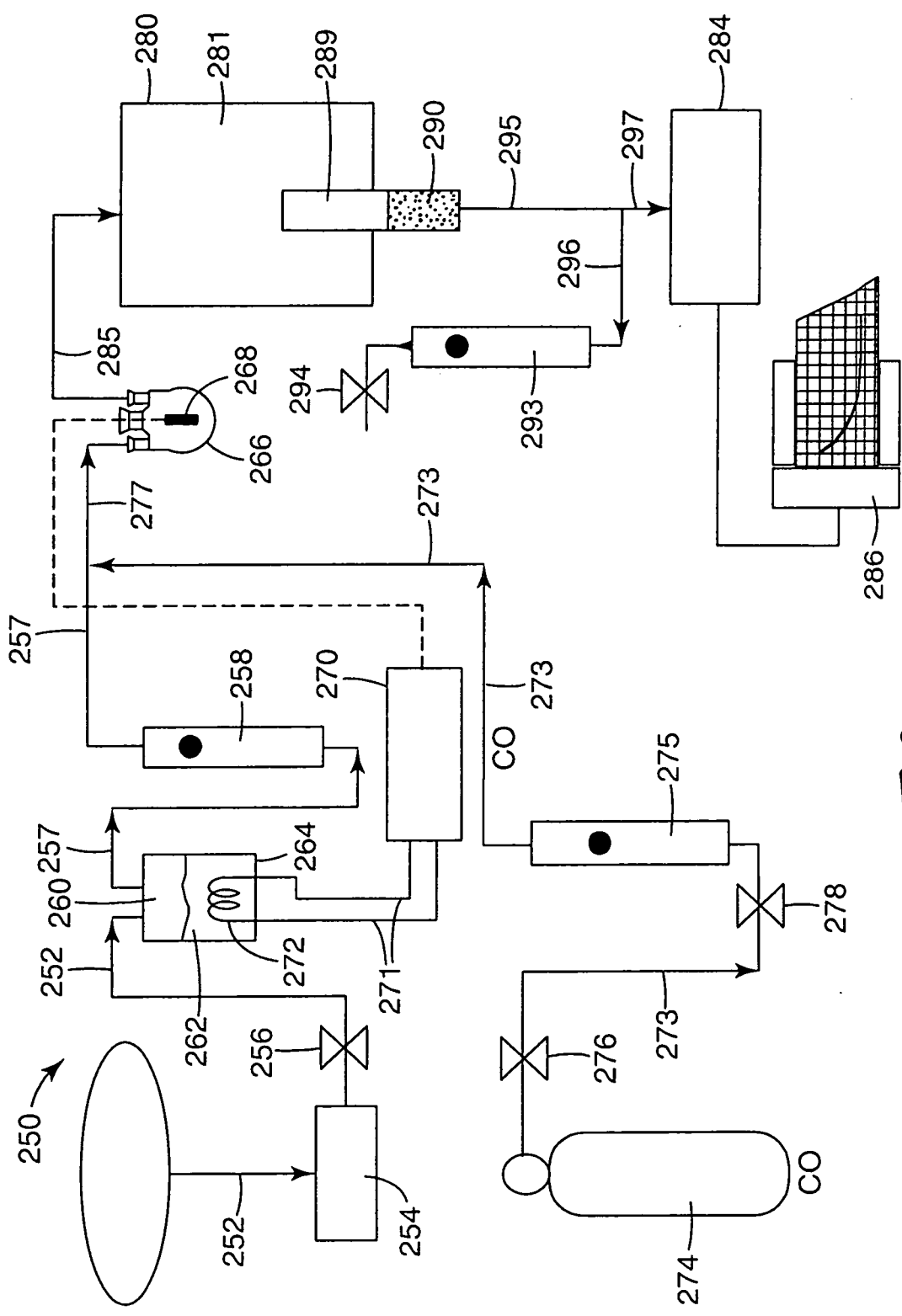


圖 3

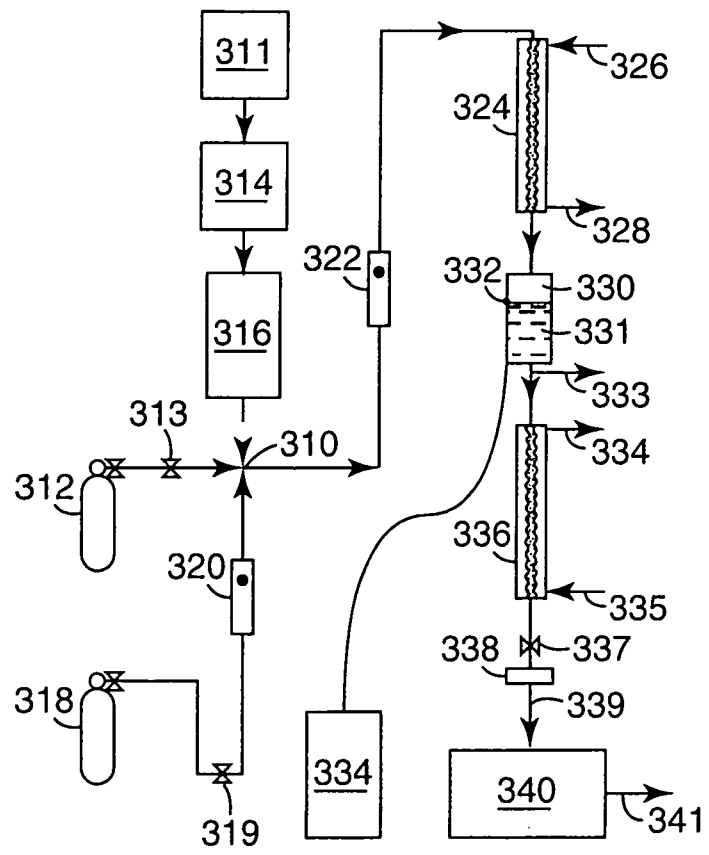


圖 4