

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5306655号  
(P5306655)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>B01J 23/52</b>	<b>(2006.01)</b>	B01J 23/52	M
<b>B01J 37/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B01J 23/52	Z A B A
<b>B01D 53/94</b>	<b>(2006.01)</b>	B01J 37/02	3 O 1 P
<b>B01D 53/86</b>	<b>(2006.01)</b>	B01D 53/36	1 O 4 Z
		B01D 53/36	Z

請求項の数 5 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-550414 (P2007-550414)
(86) (22) 出願日	平成18年1月3日(2006.1.3)
(65) 公表番号	特表2008-526491 (P2008-526491A)
(43) 公表日	平成20年7月24日(2008.7.24)
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/000017
(87) 國際公開番号	W02006/074126
(87) 國際公開日	平成18年7月13日(2006.7.13)
審査請求日	平成20年12月17日(2008.12.17)
(31) 優先権主張番号	60/641,357
(32) 優先日	平成17年1月4日(2005.1.4)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	11/275,416
(32) 優先日	平成17年12月30日(2005.12.30)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 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、ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 輵二
(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】触媒的に活性な金を使用する不均一、複合、炭素質触媒系および方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ナノ多孔質ゲスト物質および炭素質のホスト物質を含む成分から誘導された複合、ナノ多孔質担体媒体の上に触媒的に活性な金を組み入れることを含む、不均一触媒系を製造する方法であって、

前記金が、元素の金の物理的蒸着法を用いて少なくとも前記ゲスト物質の上に堆積され、前記担体媒体上への金の担持量が、0.005~5重量%の範囲である、方法。

## 【請求項 2】

前記ゲスト物質がチタニアを含む、請求項1に記載の方法。 10

## 【請求項 3】

(a) 炭素質のホスト物質の上に担持されたナノ粒子のアグロメレートを含む複合担体、および

(b) 前記複合担体の上に0.005~5重量%の範囲の担持量で具備された触媒的に活性な金、但し前記金は、元素の金の物理的蒸着法を用いて少なくとも前記ゲスト物質の上に堆積されたものである、

を含み、前記アグロメレートがナノ多孔性を備える、一酸化炭素の酸化のための触媒系。

## 【請求項 4】

前記ホスト物質が活性炭粒子を含む、請求項3に記載の触媒系。

## 【請求項 5】

前記ナノ粒子がチタニアを含む、請求項 3 に記載の触媒系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金をベースとする触媒系に関し、ここで触媒的に活性な金が複合担体媒体上に備えられる。

【背景技術】

【0002】

一酸化炭素は有機物質の不完全燃焼によって形成される毒性ガスである。一酸化炭素は血中へモグロビンと結合して、一酸化炭素へモグロビンを形成するが、この一酸化炭素へモグロビンは酸素を体細胞に輸送することには効果がない。 $1 \sim 2$  容積% ( $10,000 \sim 20,000$  ppm) CO を含む空気を吸入すると、数分以内に死に至る。米国国立労働安全衛生研究所 (NIOSH) によれば、 $1200$  ppm を超える CO 濃度は、生命および健康に対して直ちに危険を及ぼすと考えられている。

10

【0003】

火災における死者の多くは、CO が原因である。閉じこめられた空間で爆発物を使用するような、鉱山作業においても、これが起こりうる。CO は、ガソリンまたはディーゼル動力の内燃機関の排気ガス中にも存在する。操作が不完全な、内燃機関、機器、加熱装置、排気装置、空調装置またはその他の装置でも、CO を排出する可能性があり、その建物または車両の中の空気を汚染する。したがって、人が CO ガスに遭遇するようなこれら、およびその他の環境において、CO に対する保護が強く要望されている。

20

【0004】

消防士およびその他の緊急事態に対処する作業者たちが、CO からの保護を得る目的で、ポンベに入れた圧縮空気または酸素を使用する独立式呼吸マスクを着用することが行われてきた。それらの装置は、重く、かさばり、高価であって、かつ効果的に使用するには特別なトレーニングを必要とする。ある領域の中の誰でもが、そのような装置をつけるということは、実行不能である。

【0005】

火災や、建物、公共の場所、車両内などの中において突然予期しない一酸化炭素が発生した場合には、個々の人が、そのガスを危険濃度で含んでいる領域から、速やかに退去することが必要である。このような場合には、一酸化炭素に対する保護が可能な媒体を備えた、容易に使用することが可能で、軽量の呼吸器またはマスクがあれば望ましい。

30

【0006】

さらに、乗用車、トラック、鉄道車両、船舶、またはその他の輸送手段の車室環境においても、CO に対する保護が望ましい。多くの交通渋滞のひどい場所やトンネルの中では、排気ガスが蓄積することによって CO が高い濃度となりうる。典型的には、起こりうる CO レベルは通常は、 $200 \sim 300$  ppm 未満ではあるが、そのような CO レベルであってさえも、運転者や乗客の頭痛、めまい、吐き気などの原因となりうる。このような用途においては、ガスが大量で高流速となる可能性がある。したがって、車室の空気の触媒上の滞留時間が短く、 $0.05$  秒未満、さらには  $0.03$  秒未満である。したがって、そのような条件下においても CO を除去することも可能な触媒が望ましい。

40

【0007】

しかしながら、CO の沸点が低く、臨界温度が高いために、CO が室温で存在している場合に、物理的な吸着によってそれを除去することは困難となる。従来から使用されてきた、活性炭吸着剤をベースとするガスマスク缶およびフィルターは、高濃度の一酸化炭素に対しては、実際上、かなり役に立たないものであった。

【0008】

人物用の呼吸器保護のための、高濃度および流速で空気から一酸化炭素を除去するための方法としては、接触酸化によって二酸化炭素とすることが、一つの実施可能な方法である。しかしながら、ほとんどの CO 酸化触媒は、 $150$  以上の温度になった場合にのみ

50

、活性が得られる。CO<sub>2</sub>への酸化が熱力学的には好ましい方向であるにもかかわらず、このことがあてはまる。室温以下で活性を有するCO酸化触媒は、極めて限られている。COに対する呼吸器保護に有用な触媒は、低温で機能するのが望ましい。

#### 【0009】

低温CO酸化のための公知の2種のタイプの触媒として、遷移金属酸化物（多くの場合、Cu、Mn、および／またはCoの混合酸化物）および担持された貴金属触媒が挙げられる。低温CO酸化のために広く使用されている一つの遷移金属酸化物は、ホプカライトである。ホプカライトは、マンガンと銅の混合酸化物であって、第一次世界大戦の際に、U.S. Bureau of Mines and the Chemical Warfare Service of the U.S. Armyによって開発された[非特許文献1]。ホプカライトは、-20 もの低温であっても、CO酸化に対して極めて活性の高い触媒である。ホプカライトの大きな欠点は、そのCO酸化性能が空気中の水分によって急速に破壊されてしまうことである。このことは、ホプカライト触媒を用いた呼吸マスクフィルターが、そのフィルターの入口側に乾燥剤床を含んでいなければならない、ということを意味している。その呼吸マスクフィルターの可使時間は、その乾燥剤床の容量と効率によって決まってくる。高い呼吸速度で短時間（約30分）使用することを目的として設計されたフィルターでさえも、触媒床自体よりも大きな容積の乾燥剤床を必要とするであろう。ホプカライトは、米国61354、イリノイ州、ペルー、フィフス・ストリート・315（315 Fifth Street, Peru, Illinois, 61354 USA）のカールス・ケミカル・カンパニー（Carus Chemical Company）から商品名カールライト（Carulite）300として市販されている。10

#### 【0010】

担持された白金族金属（ほとんどの場合、Pt、Pd、Rh、Ru、およびIr）上におけるCOの接触酸化については以前から知られている。しかしながら、それらの触媒のほとんどのものは、温度約150 にした場合にのみ、活性を有する。

#### 【0011】

最近になって、より低温で機能する、担持された白金族金属触媒が開発してきた。白金族金属に加えて、それらの触媒には、いわゆる「還元性金属酸化物」たとえばSnO<sub>x</sub>、CeO<sub>x</sub>、およびFeO<sub>x</sub>などが含まれていてもよい。その還元性酸化物が、O<sub>2</sub>を解離的に吸着し、それによって低温CO酸化を促進させるようなサイトを与えるのであると考えられる。特許文献1および特許文献2に、それらの触媒、ならびに呼吸器保護機器用具におけるそれらの使用についての記載がある。このタイプの低温CO酸化触媒は、英国エセックス・CM6 2LT・サクステッド・ミル・エンド（Mill End, Thaxted, Essex CM6 2LT, United Kingdom）のモレキュラーピロダクト・リミテッド（Molecular Products Ltd.）から商品名ソフノキャット（Softnacat）（登録商標）423として市販されている。それには、白金、パラジウム、およびSnO<sub>2</sub>が含まれる。30

#### 【0012】

それらの白金をベースとする触媒では、水に対する耐性はホプカライトよりもはるかに強い。しかしながら、低CO入口濃度、高い相対湿度（RH）で使用すると、触媒担体（通常はアルミナまたはシリカゲル）のミクロポアの中で、水蒸気の毛管凝縮が起きる。これが原因となって、活性サイトへのアクセスが凝縮した水によってブロックされるために、徐々に活性が失われる。これらの触媒の大きな欠点は、COに対する呼吸器の保護をするための要件を満たすには、高い担持量で高価な白金族金属を使用する必要があるということである。40

#### 【0013】

還元性酸化物担体の上に極めて微細に分割させた金のナノアイランドが、低温におけるCO酸化では極めて活性が高いことが観察された。周囲温度ないしは周囲温度以下の温度50

における、最良の金触媒は、CO酸化に対しては、公知の最も高活性とした白金族金属触媒よりもさらにかなり高活性である。さらに、金は白金よりもかなり安価である。しかしながら、触媒的に活性な金は、上述の白金族金属触媒とは全く異質である。担持された白金族金属触媒を調製するために使用される標準的な方法を金に適用しても、不活性なCO酸化触媒しか得られない。したがって、各種の担体の上に微細に分割された金を堆積させるための、別種の方法が開発されてきた。そうではあるが、高活性の金触媒を再現性よく調製することは困難であった。小さな実験室での調製から、より大きなバッチへのスケールアップもまた困難であることが判っている。

## 【0014】

それらの技術的難題のために、金触媒を工業的に適用することが大いに妨げられてきた。これは極めて不幸なことであるが、その理由は、金触媒が、周囲温度および周囲温度以下の温度におけるCO酸化に対して極めて高い活性を有し、また高い水蒸気濃度に対して耐性を有していることから、そのようなことさえなければ、それらが呼吸器保護フィルターおよびCOの酸化が望ましいであろうその他の用途における、強力な候補となり得るからである。

## 【0015】

金の超微細粒子は一般に、極めて移動しやすく、また高い表面エネルギーを有しているので、金の超微細粒子は容易にコアギュレートする傾向がある。このコアギュレート性があるという傾向があるために、超微細な金の取扱いが困難となる。コアギュレート性はさらに、金の粒子サイズが大きくなるにつれて、その触媒活性が低下してしまうという点からも望ましいものではない。この難点は、比較的に金独特のものであって、他の貴金属たとえば白金(Plt)およびパラジウム(Pd)ではほとんど問題とならない。したがって、超微細な金粒子を担体の上に堆積および固定させて、均一な分散状態とするための方法の開発が望まれる。

## 【0016】

各種の担体の上に触媒的に活性な金を堆積させるための公知の方法について、ボンド(Bond)およびトンプソン(Thompson)が最近まとめているが非特許文献2、それに含まれているのは、以下のような方法である：(i)共沈殿法(担体と金の前駆体を、炭酸ナトリウムのような塩基を添加することによって、溶液からおそらくは水酸化物として取り出す)；(ii)堆積-沈殿法(pHを高くすることによって、予め形成してある担体の懸濁体の上に金の前駆体を沈殿させる)；(iii)イワサワ法(Iwasa wa's method)(金-ホスフィン錯体(たとえば、[Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>)を製造して、フレッシュに沈殿させた担体前駆体と反応させる)。その他の方法、たとえばコロイドの使用、グラフト化、および蒸着を用いた場合も、その成功の程度は様々であった。

## 【0017】

しかしながら、それらの方法には困難を伴うが、それについては非特許文献3(以後ウルフ(Wolf)らの文献と呼ぶ)に適切な記載がある。そのウルフ(Wolf)らの文献には、「文献に記載されることは滅多にないが、高活性の金触媒の再現性は典型的には、極めて低いということを周知である」との記載がある。それらの方法に付随して、このような再現性の問題が提示された理由としては以下のようなことを挙げることができる：金粒子のサイズを調節するのが困難、たとえばC1のようなイオンによる触媒の被毒、それらの方法ではナノサイズの金粒子の堆積を調節することが不可能、基材の細孔の内部での金の活性の喪失、触媒を活性化させるために場合によっては加熱処理が必要、加熱処理によるある程度の触媒サイトの不活性化、金の酸化状態の調節不能、塩基の添加による金溶液の加水分解における不均質性。

## 【0018】

端的に言えば、金は触媒としては大きな可能性を有してはいるが、触媒的に活性な金を取り扱うのが困難であるために、商業的に使用可能な金ベースの触媒系を開発するには大きな制約があった。

10

20

30

40

50

## 【0019】

特許文献3には、担体媒体の上に金を堆積させるためにPVD法を使用することが記載されている。しかしながら、その文献に記載されている担体媒体は、それらの媒体がナノ多孔性に欠けるような条件下で製造されたセラミックチタネートのみである。したがって、この文献は、PVD法を用いて堆積させた触媒的に活性な金を担持するためには、ナノ多孔質媒体を使用することが重要であるということの示唆に欠ける。特許文献4および特許文献5には、担体媒体、触媒的に活性な金属、および/またはそれらの担体媒体の上に触媒的に活性な金属を備えるための方法が列挙されている。しかしながら、これらの2件の文献は、PVDによって堆積させる触媒的に活性な金のための担体としてナノ多孔質媒体を使用することの利点に関する認識に欠けている。事実、特許文献4では、好適な担体として、ナノ多孔性に欠けるものが多数挙げられている。10

## 【0020】

比較的最近になって、触媒的に活性な金を使用した、極めて効果の高い不均一触媒系および関連の方法が、譲受人の同時係属中出願の、ラリー・ブレイ(Larry Brey)ら、特許文献6(代理人整理番号第58905US003)発明の名称「キャタリスツ・アクティベーティング・エージェンツ・サポート・メディア・アンド・リレーテッド・メソドロジーズ・ユースフル・フォア・マイキング・キャタリスト・システムズ・エスペシャリー・ホエン・ザ・キャタリスト・イズ・デポジッテッド・オントウ・ザ・サポート・メディア・ユージング・フィジカル・ベーパー・デポジション(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)」(出願日:2004年9月23日)(以後、「譲受人の同時係属中出願」と呼ぶ)に記載されている(そのすべてを参考として引用し本明細書に組み入れる)。具体的には、譲受人の同時係属中出願には、比較的大きなアルミナ粒子(ホスト物質と呼ばれる)の表面に少なくとも部分的にコーティングされた、比較的微細なチタニア粒子(ゲスト物質と呼ばれる)から誘導された複合担体の上に触媒的に活性な金を備えることが記載されている。そのような複合系が、CO酸化に関しては優れた触媒性能を与えている。しかしながら、さらなる改良が求められている。とりわけ、入ってくるCOチャレンジ(CO challenge)の変化に、より素早い応答を示すような金をベースとする触媒系が得られれば望ましい。COに対してより長続きする保護作用を与えるような金をベースとする触媒が得られれば、さらに望ましい。さらに、COだけでなく、他の空中の汚染物からも同様に保護できるような呼吸器保護系においてそのような触媒が使用できれば、それも望ましい。30

【特許文献1】米国特許第4,536,375号明細書

【特許文献2】英国特許出願公開第2,141,349号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第10030637A1号明細書

【特許文献4】国際公開第99/47726号パンフレット

【特許文献5】国際公開第97/43042号パンフレット40

【特許文献6】米国特許出願第10/948,012号明細書

【非特許文献1】ラム(Lamb)、ブレイ(Bray)およびフレーザー(Frazer)、ジャーナル・オブ・インダストリアル・アンド・エンジニアリング・ケミストリー(J. Ind. Eng. Chem.)、12、213(1920)

【非特許文献2】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)、ゴールド・ブリテン(Gold Bullentin)、2000、33(2)41

【非特許文献3】ウルフ(Wolff)およびシュス(Schuth)、アプライド・キャタリシス・A:ジェネラル(Applied Catalysis A:General)、2002、226(1~2)、p.1~1350

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0021】**

本発明は、不均一触媒系、それらの系を製造する方法、およびそれらの系を使用する方法に関し、ここで触媒的に活性な金を複合担体媒体の上に堆積させている。その複合担体媒体は、炭素質のホスト物質の表面の少なくとも一部の上に、ナノ多孔質物質を備えることにより形成される。代表的な実施態様においては、比較的微細なナノ多孔質ゲスト粒子を、比較的により粗い活性炭粒子の表面上に、コーティングするかまたはその他の方法で備える。触媒的に活性な金を、ゲスト物質またはホスト物質の一方または両方の上に堆積させるのがよいが、それは、それらのゲスト物質およびホスト物質を組み合わせて複合ホスト物質を形成させるより前または後のいずれであってもよい。

10

**【課題を解決するための手段】****【0022】**

各種の理由から、炭素質物質、特に活性炭粒子が好ましいホスト物質である。第一には、アルミナホスト物質を組み入れた複合触媒に比較して、炭素質のホスト物質を組み入れた複合触媒は、COを段階的に増やしていくと、4倍にまで上げた場合においても、CO酸化のための顕著に早い応答時間を示した。さらに、炭素質のホスト物質を組み入れた複合触媒は、COに対する保護作用が極めて長続きした。さらに、本発明の複合触媒系は、周囲条件の空気流れの中のCOを触媒的に酸化させるが、COの接触酸化は熱を発生し、接觸酸化の間に、複合物の温度を上げる傾向がある。

20

**【0023】**

いくつかの他のホスト物質とは異なって、炭素質のホスト物質は、有機ガスおよび蒸気のための濾過媒体としても機能することが可能であって、それにより、空気またはその他のガス流れから有機性汚染物を濾過することができる。1種以上の含浸物を用いて、炭素質物質に含浸させて、さらなる濾過性能を与えることも可能である（後程、詳述する）。従来からの知見に従えば、少なくとも幾分かは顕著な程度にそのような他の濾過性能の一つ以上を犠牲にした上で、ゲスト物質の添加が達成されるであろうと、通常は考えるであろう。このことは、炭素質媒体は、追加の含浸物を保持するその能力が実質的に飽和してしまう前に、1種以上の反応性含浸物をある限定された量しか組み入れられないという状況にある程度基づいている。したがって、典型的には、担体の中に、別種の含浸物のどのようなタイプのものをどの程度の量で組み入れるかを決める際には、いくつかの所望する目的の中で、バランスをとり、妥協点を見出さねばならない。たとえば、塩化シアンに対するさらなる保護を得る目的で、炭素質担体へのトリエチレンジアミン（TEDA）含浸物をより多く加えようとすると、その過剰のTEDAが存在することによって、TEDAの使用量がより少なければ達成することが可能であった筈の有機物の保護のレベルが幾分かは低下してしまうことになるであろう。しかしながら、驚くべきことには、炭素質のホストの上にゲスト物質を加えても、本来の濾過性能（たとえば、有機物蒸気に対する保護性能）に関して、またはその炭素質物質の内部または上に組み入れられた1種以上の含浸物によって与えられる濾過性能に関して、その炭素質のホスト物質の有機物濾過性能には（たとえあるにしても）極めてわずかな影響しか与えない。端的に言えば、ゲスト物質は炭素質のホストに、そのホスト物質によって与えられる他の濾過のメリットを不当に限定することなく添加することが可能なのである。

30

**【0024】**

炭素質のホスト物質のまた別なメリットとしては、それらの物質が、たとえばチタニア粒子のようなゲスト物質と容易に会合することが挙げられる。さらに、炭素質物質は、アルミナのような他のホストに比較して、密度がかなり低い。したがって、炭素質のホストとの複合物を含むフィルターは、同容積のアルミナホストとの複合物よりも軽量である。さらに、炭素質のホスト物質は安価であって、そのために炭素質のホスト物質を使用すれば、極めて経済的である。

40

**【0025】**

50

本発明の金ベース触媒系は、優れた触媒性能を有している。これらの系は、人、車両、建造物の保護形態でのCOの低減、内燃機関からの排気ガス浄化のための触媒および触媒担体、燃料電池原料からのCOの除去の領域における応用、ならびに、ディーゼル排気流れ中の炭素質の煤の酸化、および有機化合物の選択的酸化のようなその他の酸化反応への触媒作用への応用が見出された。たとえばこれらの金ベース触媒系は、不飽和および飽和炭化水素の接触酸化のための触媒系として適している。「炭化水素」という用語は、不飽和または飽和炭化水素、たとえばオレフィンまたはアルカンを意味する。その炭化水素には、N、O、P、Sまたはハロゲンのようなヘテロ原子が含まれていてもよい。酸化される有機化合物は、非環式、単環式、2環式、または多環式のいずれであってもよく、また、モノオレフィン性、ジオレフィン性、またはポリオレフィン性のいずれであってもよい。二つ以上の二重結合を有する化合物の中の二重結合は共役していても、非共役であってもよい。10

#### 【0026】

一つの態様においては、本発明は、不均一触媒系を製造するための方法に関する。触媒的に活性な金を、ゲスト物質および炭素質のホスト物質を含む成分から誘導される、複合、ナノ多孔質担体媒体の中に組み入れる。好ましい実施態様においては、金と担体媒体との合計重量を基準にして、0.005～5重量パーセントの金を含むような条件下で、前記触媒的に活性な金を、担体媒体の上に堆積させる。そのホスト物質が活性炭粒子を含み、そのゲスト物質がチタニアを含んでいるのも好ましい。その方法にはさらに、ホスト物質の上に水溶性の塩を含浸させる工程がさらに含まれていてもよいが、ここでその含浸は金を堆積させるより前に実施する。20

#### 【0027】

また別な態様においては、本発明は不均一触媒系に関する。その系には、比較的細かいゲスト粒子と比較的粗い炭素質粒子を含む成分から誘導されるナノ多孔質、複合担体媒体が含まれる。触媒的に活性な金を、好ましくは物理的蒸着法を用いて、担体媒体の上に堆積させる。

#### 【0028】

また別な態様においては、本発明は、COを酸化させるための方法に関する。不均一触媒系が提供される。その系には、比較的細かいゲスト粒子と比較的粗い炭素質粒子を含む成分から誘導されるナノ多孔質、複合担体媒体；その複合担体媒体の上に存在する促進剤的量のアルカリ金属塩；およびその複合担体媒体の上に存在する触媒的に活性な金が含まれる。その不均一触媒系をCOと触媒的に接触させるようにする。30

#### 【0029】

また別な態様においては、本発明は、触媒系を製造するための方法に関する。比較的大きな炭素質のホスト粒子の上に複数の比較的細かいナノ多孔質ゲスト粒子を組み入れて、複数の複合粒子を形成させる。触媒的に活性な金を、物理的蒸着法を用いて、その複合粒子の上に堆積させる。

#### 【0030】

また別な態様においては、本発明は、触媒系を製造するための方法に関する。触媒的に活性な金を、物理的蒸着法を用いて、複数の比較的小さな、ナノ多孔質ゲスト粒子の上に堆積させる。金を堆積させた後に、複数の比較的大きな炭素質ホスト粒子の上に、ナノ多孔質ゲスト粒子を組み入れる。40

#### 【0031】

また別な態様においては、本発明は、不均一触媒系を製造するための方法に関する。複数の比較的細かい、ナノ多孔質粒子と、複数の比較的粗い炭素質粒子とを複数の複合粒子の中に組み入れる。触媒的に活性な金を、物理的蒸着法を用いて、その複合粒子の上に堆積させる。

#### 【0032】

また別な態様においては、本発明は、複数の複合した、触媒的に活性な粒子を含む不均一な触媒系に関し、ここで前記複合した、触媒的に活性な粒子は、比較的に細かい粒子お50

より、比較的により粗い、炭素質粒子を含む成分から誘導され、そしてここで、その複合粒子には、物理的蒸着法を用いて、その比較的に細かい粒子の上に堆積させた触媒的に活性な金が含まれる。

#### 【0033】

また別な態様においては、本発明は、比較的により粗い、炭素質の担体媒体の上に堆積させた複数の比較的に細かい粒子を含む不均一な触媒系に関し、ここでその系には触媒的に活性な金を含む。

#### 【0034】

また別な態様においては、本発明はさらに、本発明の原理に従って製造されたおよび／または本発明の不均一触媒系の特徴を組み入れた不均一触媒系を含む呼吸器保護系に関する。その保護系は、人物用呼吸器保護系、建築物呼吸器保護系、車両呼吸器保護系、マスク、避難用フード、空気清浄装置などの全部または一部を構成することができる。10

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0035】

以下において説明する本発明の実施態様は、すべてを網羅している訳ではなく、また、以下の詳細な説明において開示されるそのままの形態に本発明を限定するものでもない。むしろ、それらの実施態様は、選択されたものであって、本発明の原理と実施を当業者に評価させ、理解させるための説明である。金ベース触媒系の特定の文脈において本発明を説明するが、本発明の原理は、他の触媒系にも同様に適用することが可能である。

#### 【0036】

本発明の実施においては、触媒的に活性な金は、所望の担体（1種以上）の上にどのような方法で堆積させてもよいが、物理的蒸着法を用いて堆積させるのが好ましい。物理的蒸着とは、金含有のソースまたはターゲットから担体へと金を物理的に移行させることを言う。物理的蒸着は、原子1個ずつを堆積させているように見えるが、実際には、集積物（body）1個あたり1原子よりは多くからなる極端に微細な集積物として、金は移行していくよい。表面に達すると、その金はその表面と、物理的、化学的、イオン的および／またはその他の様式で相互に作用しあう。活性化ナノ多孔質担体媒体の上にナノスケールの金を堆積させるために物理的蒸着法を使用することによって、触媒的に活性な金が劇的に容易に合成できるようになり、金ベースの触媒系の開発、製造および使用に関連して顕著な改良への道が開けた。20

#### 【0037】

いくつかの実施モード、特により低い量の堆積させた金を使用するモードでは、その担体媒体を1種以上の活性化剤および／またはその他の含浸剤（1種以上）を用いて含浸させ、乾燥させ、場合によってはか焼するかまたは別な方法で熱処理をした後ではじめて、PVD法により金を堆積させることが含まれる。このことは、触媒的に活性な金属と組み合わせて使用することが可能な活性化剤の範囲を大幅に広げることになる。本願発明者らは、別な方法としての、金を堆積させるために使用する湿式法では、反応してしまったり、溶液の中に溶解しそうたりする成分も、使用することができた。たとえば、本発明のプロセスでは、極めて塩基性または水溶性の物質を含む媒体の上にも、金またはその他の金属を堆積させることができる。このことは、水溶性の金属塩を活性化剤として試験し、使用することに道を開いたことになるが、その理由は、次いで金をPVDを用いて堆積せん際に、それらの金属塩が洗い流されてしまうことがないからである。担体媒体の上に金を溶液プロセスによって含浸させるような場合には、そのような塩を活性化剤として使用することは、極めて非実用的なものとなるであろうが、その理由は、その金溶液がその水溶性物質を洗い流してしまうか、および／またはその金溶液がそれらの活性化剤とは化学的に両立しないからである（たとえば、金溶液は、たとえば、 $\text{HgCl}_4$ の場合のように、強酸性となりやすい）。

#### 【0038】

本願発明者らの観察したところでは、金のような触媒的に活性な金属は、PVDにより堆積させたときに、ただちに活性を示す。いくつかの他の同様の方法では必要とされるの40

50

に対して、金を堆積させた後にその系を熱処理する必要はないが、望むならばそのような熱処理を実施してもよい。さらに、PVDを用いて金を堆積させた場合に、金は担体媒体の表面に近いところだけに堆積される傾向があるにもかかわらず、CO酸化に関しては、金は比較的長期間にわたって触媒的に高い活性を有している。その触媒系はさらに、高温度の環境でも効果を有し、また、広い温度範囲、たとえば室温（たとえば、約22～約27）から、さらに低温（たとえば、5未満）においてさえ、機能する。

#### 【0039】

溶液状態のプロセスの場合とは異なって、物理的蒸着プロセスは、系の中に不純物が導入されないという点から、極めてクリーンである。具体的には、そのプロセスは塩化物を含まないようにすることができ、そのため、溶液状態での堆積プロセスではほとんどの場合必要とされる、塩化物あるいはその他望ましくないイオン、分子あるいは反応副生物などを除去するための洗浄工程を必要としない。10

#### 【0040】

このプロセスを使用することによって、高い活性を得るためにあっても、極めて低レベルの金属しか必要としない。この領域の研究においてはほとんどの場合、活性を得るためにには少なくとも1重量%の金を使用し、高い活性を達成するためには1重量%をはるかに超える金を使用することも多いが、本発明の検討では、0.15重量%またはそれ以下の金でも極めて高い活性を本願発明者らは得た。高い活性を得るために必要な貴金属の量を減らすことによって、大幅なコストダウンが可能となる。さらに、本発明の他の実施態様たとえば、ゲスト／ホスト複合系では、より高いレベルの金、たとえば0.5%～5重量%の金を用いることにより、高い性能が得られる。20

#### 【0041】

このプロセスによって、粒子あたりの貴金属濃度、ならびに金属ナノ粒子の粒径および粒径分布において、極めて均質な製品が得られる。TEMの検討から、本願発明者らのプロセスでは、所望に応じて、ばらばらのナノ粒子の形態および小さなクラスターの形態、あるいはより連続な薄膜の形態に、金を堆積させることができることが判った。一般的には、ナノ粒子／小さな金クラスターの形態で金を含んでいるのが望ましい。

#### 【0042】

この触媒調製方法では、不均質（non-uniform）または不均一（non-homogeneous）な表面上に、触媒金属を均質に堆積させることが可能である。溶液状態での堆積プロセスでは、このようにはならないが、その理由は、そのようなプロセスでは、堆積していく金属イオンと逆の電荷を有する表面の上に堆積しやすく、その他の表面は被覆されないままか、せいぜいのところ弱く被覆されるに過ぎないからである。30

#### 【0043】

金に加えて、PVDプロセスを用いて、他の金属を同時にまたは順次に堆積させたり、多相ターゲットを使用することによって金属の混合物を堆積させたりすることが可能であり、それによって、多相ナノ粒子、たとえばM<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>との原子混合物（ここでM<sub>1</sub>とM<sub>2</sub>は異なる金属を表す）を含むナノ粒子を含むように触媒粒子を形成させたり、あるいは、多機能触媒のための金属ナノ粒子の組合せ、たとえば、ばらばらのM<sub>1</sub>粒子とばらばらのM<sub>2</sub>粒子を混合して含むようなナノ粒子混合物を含むような触媒粒子を形成させたりすることが可能となる。このやり方で、二つ以上の反応に対して触媒作用を有するような触媒粒子を調製することが可能で、使用時にそれらの機能を同時に発揮させることができある。したがって、たとえば、COを酸化させながら、同時にSO<sub>2</sub>も効果的に酸化させるような触媒粒子を調製することも可能となる。40

#### 【0044】

PVD法を用いることによって、担体媒体のさらに広い範囲、たとえば、粒子だけではなく、ハニカム、繊維、スクリム、布、紙などの上に触媒的に活性な金属を効率よく堆積させることができる。繊維は、溶液コーティングプロセスによってもコーティングすることが可能ではあるが、そのようなプロセスにおいては、繊維をパルプ状にし、分散させるために使用する剪断力が原因となって、通常は、ダストが形成されると共に、そのコート50

イングプロセスの間の纖維の摩擦のためにコーティングの効率が低下する。この点に関して、PVD法がはるかに使用しやすい。

#### 【0045】

このPVDプロセスでは、炭素を含む担体、さらには他の酸化を受けやすい基材の上に、触媒的に活性な金を容易に堆積させることができるとなる。触媒粒子に固定し、活性化させるための加熱工程を必要とする当業者公知のプロセスにおいては、そのために通常使用される高温では、酸化性の雰囲気の存在下における炭素は充分に耐えることができない。したがって、炭素粒子がその加熱工程の間に酸素の攻撃を受けるために、炭素粒子は還元性の雰囲気で扱わねばならなかった。そのような還元工程では、他の触媒構成成分（たとえば、炭素上または多孔質炭素内に担持させた酸化鉄の場合）を還元してしまうので望ましくないことがある。本発明においては、炭素粒子およびその他の非酸化物粒子は、触媒ナノ粒子によってコーティングされ、加熱工程や後還元は必要ない。この方法においては、高表面積炭素に、ガス流れから他の不純物を除去するための多孔質炭素の吸着性能を失うことなく、CO酸化のための触媒性能を付与することが可能となる。

10

#### 【0046】

PVD法を使用することによって、極めて細かい粒子に触媒をコーティングすることができるが、ここでその微細粒子はより大きなホスト物質の上にすでにコーティングされているものである。別な方法として、PVD法を使用することによって、極めて細かい粒子の上に触媒をコーティングしてから、その微細粒子を、第二の粒状相または他のホストの上にコーティングするか、または、多孔質粒状物の中に成形することも可能である。いずれの方法を用いても、得られる複合物は高いCO酸化性能を与え、かつ使用時の背圧も低い。

20

#### 【0047】

物理的蒸着は、金が極めて易動性であるような温度条件および真空条件のもとで実施するのが好ましい。したがって、金が極めて易動性で、何らかの形、たとえばその担体の表面の上またすぐ近傍にある、あるサイトに付着することによって、固定されるまでは、基材の表面上を移動する傾向がある。付着のためのサイトとしては、表面空孔のような欠陥、段や転位のような構造的不連続部分、相または結晶の境界面、あるいは小さな金クラスターのような別種の金の化学種などがあると考えられる。堆積された金が高いレベルの触媒活性を維持したままの状態で、その金が効果的に固定されているということは、本発明の明瞭な効果である。このことは、従来の方法では金が集積して大きな集積物となり、触媒活性が過度に損なわれたり、さらには失われたりするのとは、対照的である。

30

#### 【0048】

物理的蒸着を実施するためのまた別なアプローチ方法も存在する。代表的なアプローチ方法としては、スパッタ堆積法、蒸発法、およびカソードアーク堆積法が挙げられる。これら、あるいはその他のPVDアプローチ方法のいずれを用いてもよいが、使用したPVD法の性質によって、触媒活性には大きな影響が出る可能性がある。たとえば、使用した物理的蒸着技術のエネルギーが、堆積させる金の易動性、したがってその金の集積性に影響する可能性がある。エネルギーが大きいほど、金の集積性を高くする傾向がある。集積が強いほど、今度は触媒活性が低下する傾向につながる。一般的に言って、化学種を堆積させるエネルギーは、蒸発では一番低く、スパッタ堆積（衝突する金属化学種の内の少量がイオン化されて、幾分かのイオン含量を有している）ではそれより高く、カソードアーク（数十パーセントのイオン含量となりうる）では最も高い。したがって、ある特定のPVD法で生成される金の堆積物の易動性が、望んでいるよりも高いような場合には、それに代えてよりエネルギーの低いPVD法を使用すると効果があるであろう。

40

#### 【0049】

物理的蒸着は一般に、金のソースと担体との間での、視線／表面コーティング技術である。これは、担体の露出している外側表面のみが直接コーティングされ、基材の充分に内側にある内部細孔はコーティングされない、ということを意味している。ソースからの直接的な視野に入らないような内部表面は、金による直接的なコーティングはされにくい。

50

しかしながら、本願発明者らがTEM解析によって見出したところでは、多孔質基材の表面上に堆積させた後で、金の原子が拡散またはその他のメカニズムによってその触媒の表面の中にある程度の距離を移行することが可能であって、それによって、表面にすぐ隣接している領域に存在する基材の細孔の中でナノ粒子および金クラスターを形成してから、固定される。多孔質基材の中への平均の浸透は、深さ50ナノメートルまで、場合によってはもっと深くたとえば約70～約90nmまでになりうる。しかしながら一般的には、浸透深さは50nm未満、場合によっては30nm未満である。金の浸透は、典型的な担体サイズに比較して極めて浅い。

#### 【0050】

金の全厚み、すなわち $C_t$ は、金の浸透深さに、基材の表面に堆積されたが拡散によって浸透はしていない金の厚みを加えたものに等しい。この全厚みは一般に、50nm未満であり、多くの場合30nm未満、さらには20nm未満となることもある。深さが約10nm～20nmよりも深い表面細孔を有する物質の上では、金の全厚みは、見かけ上50nmよりも大きくなることがあるが、その理由は、金の層が表面の輪郭に沿い、実際の表面の輪郭は、それが有している細孔構造を反映しているからである。活性な金の化学種が触媒粒子の最も外側の部分の上に集中しているのが最も好ましいが、それは、ガス状の反応物質に対して最も容易に作用できるのがこの触媒表面だからである。

#### 【0051】

触媒担体の粒子径に対するこの金のシェル領域の厚みは、次式で定量化される。

$$PDR = C_t / UST$$

ここで、PDRは浸透深さ比、USTはその下にある担体の厚みまたは粒子径、 $C_t$ は先に説明したように金の全厚みである。下にある担体の厚みとは、触媒表面に対して垂直に測定した担体のサイズを表すもので、通常は粒子径を表す。下にある担体の厚みは、光学顕微鏡法または走査型電子顕微鏡法などの、顕微鏡的な方法を用いて測定することができる。 $C_t$ の値は、薄膜の場合には透過型電子顕微鏡法、もっと厚い膜の場合には高分解能走査型電子顕微鏡法により測定することができる。全厚み $C_t$ は、TEMデータから目視により極めて容易に求めることができる。金のコーティングが均質であるために、代表的なTEM写真1枚だけからでも、そのコーティングの特性を判定することができる。実際のところでは、触媒表面の断面の数枚のTEM写真を調べることにより、サンプルの特性解析を行うことができる（下記参照）。好ましい実施態様においては、PDRは約 $1 \times 10^{-9} \sim 0.1$ 、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ の範囲にあって、その金のシェル領域が、担体全体の厚みに比較して極めて薄いことが判る。先にも述べたように、このことは一般に、好適な担体の上での浸透深さが約50nmまで、好ましくは約30nmまでであることに相当する。

#### 【0052】

表面領域および金の集積物の特性解析は、触媒業界では周知のように、透過型電子顕微鏡法を使用して実施することができる。触媒表面の特性解析に適した一つの方法としては、以下のような方法がある：触媒粒子を、使い捨て埋め込みカプセルの中で、スリー・エム・スコッチキャスト（Scotchcast）（商標）エレクトリック・レジン#5（Electric Resin #5）（エポキシ；ミネソタ州セントポール（St. Paul, MN）のスリー・エム・カンパニー（3M Company））に包埋させ、その樹脂を室温で24時間かけて硬化させる。

#### 【0053】

それぞれのサンプルについて、ランダムに包埋された粒子をその粒子の内部表面まで（予めイソプロピルアルコールを用いて清浄化しておいたステンレス鋼の剃刀刃を用いて）切断して、片面ではその粒子のほとんどが切断されており、もう一方の側にはエポキシが残るようにする。小さな台形状（1辺が0.5ミリメートル未満）の面を選択して切断して、エポキシ／粒子の界面がそのままの状態を保つようにする。その界面の長手方向もまた、切断方向である。ライカ・ウルトラカット・UCT・ミクロトーム（Leica Ultracut PCT microtome）（イリノイ州バノックバーン（Bann

10

20

30

40

50

ockburn, IL) のライカ・ミクロシステムズ・インコーポレーテッド (Leica Microsystems Inc.) 製) を使用して、表面を切断する。その表面をまず、その粒子の表面がナイフエッジに垂直になるように配置する。厚み約 70 nm のセクションを、0.08 mm / 秒の速度で切断する。それらのセクションを脱イオン水上に浮かべて分離し、ミクロトームヘアツールを用いて集め、「パーフェクト・ループ (Perfect Loop)」(ペンシルバニア州フォート・ワシントン (Fort Washington, PA) エレクトロン・マイクロスコピー・サイエンシズ (Electron Microscopy Sciences) により販売されているループ) を用いて取り出す。このループを介してサンプルを、炭素 / ホルムバールレース状基材を有する直径 3 mm、300 メッシュ銅 TEM グリッドに移す。基材の穴の上にある、対象の領域 (界面領域を示す、完全な、きれいにカットされた試験片) の画像を得て、解析する。  
10

#### 【0054】

画像は、各種の倍率 (50,000 倍および 100,000 倍) で撮影したが、それに  
は、ヒタチ H-9000 (Hitachi H-9000) 透過型電子顕微鏡 (TEM; カリフォルニア州プレザントン (Pleasanton, CA) のヒタチ・ハイ・テクノロジーズ・アメリカ (Hitachi High Technologies America) 製) (加速電圧 300 KV)、ガタン (Gatan) CCD カメラ (ペンシルバニア州ワレントン (Warrenton, PA) のガタン・インコーポレーテッド (Gatan Inc.) 製) およびデジタル・マイクログラフ (Digital Micrograph) ソフトウェアを用いた。代表的な領域 (触媒表面の界面が、サンプルの表面に垂直な状態で鮮明に表示できるように選択した領域) の画像を撮影する。それぞれの画像の上には、キャリブレーションマーカーとサンプル名をつけておく。複数の (>10) 界面領域を調べる。  
20

#### 【0055】

本発明の代表的な触媒 (上述の譲受人の同時係属中出願の実施例 3 の物体) の表面の断面の TEM 画像の例を図 1 に示す。金のナノ粒子が、担体の表面と、担体の表面のすぐ下の領域の両方に認められる。金のナノ粒子を含む領域は極めて薄く、金の堆積が担体の表面の輪郭に沿っているように見える。  
30

#### 【0056】

視線型コーティングの結果として、それによって得られる本発明の触媒的に活性な物質は、一つの見地からは、その外側表面の上および近傍に不連続な、触媒の金の比較的薄いシェルを有するナノ多孔質触媒担体とみなすことができる。すなわち、得られる触媒的に活性な物質は、表面に近いところでは金リッチなシェル領域を含むが、内部の領域での金は無視できる程度である。好ましい実施態様においては、この金リッチなシェル領域には、小さな (一般的には 10 nm 未満、最も好ましくは 5 nm 未満の)、分散された金の集積物が含まれる。  
30

#### 【0057】

ナノ多孔質担体の表面上だけに触媒的に活性なシェル領域を形成させるという本発明のアプローチは、新規な触媒物質を開発する際の一般的常識とは相反するもので、そのため、得られる物質が高い触媒的な活性を有しているという事実は、極めて驚くべきことである。具体的には、本発明では、高度に多孔質な担体の表面に近い部分だけに触媒的機能を与えるものである。内部の多孔性は、意識的に使用していない。従来的な見方をすれば、このようにしてナノ多孔質担体を充分に活用しないというのは、的はずれのように見える。触媒的に活性な金属が担体の表面にだけ堆積されるということを知れば、従来的な偏見からは、触媒的に活性な金を担体に堆積させる際に、非多孔質な基材を使用すれば、ということになる。PVD が、いかなることがあってもその多孔質担体の内部に接近することが不可能な場合には、これは特によくあることである。(1) 金の移動はナノ多孔質担体の表面上においては強く制約されること、および (2) この表面コーティングアプローチにより得られる極めて低い担持量においてさえ、金は依然として触媒的に高活性であるこ  
40  
50

と、という認識を組み合わせることにより、本発明はこの偏見を打ち破った。したがって、そのような担体を使用するということが、ナノ多孔質担体の表面領域の上に金を堆積させるという文脈においては、その担体の触媒的な容量を完全に利用していないにもかかわらず、高度かつユニークに有利となる。この理由から、触媒的に活性な金が、ナノ多孔質「ゲスト」粒子が「ホスト」物質（それ自体はナノ多孔質であっても、ナノ多孔質でなくてもよい）の上に堆積されている、複合担体の上に容易に形成される（以下において詳述する）。

#### 【0058】

一般的には、処理すべき担体を（たとえば、タンブリング、流動化などにより）充分に混合して、粒子表面が充分に処理されるようにしてやりながら、物理的蒸着を実施するのが好ましい。PVDにおいて堆積のために粒子をタンブリングする方法については、米国特許第4,618,525号明細書にまとめられている。特に触媒を目的とした方法については、ワイズ(Wise)の「ハイ・ディスパーション・プラチナム・キャタリスト・バイ・RF・スパッタリング(High Dispersion Platinum Catalyst by RF Sputtering)」(ジャーナル・オブ・キャタリシス(Journal of Catalysis)、第83巻、p.477~479(1983)、および米国特許第4,046,712号明細書(ケーンズ(Cairns)ら)を参照されたい。PVDプロセスの少なくとも一部の間に、担体に対して、タンブリングまたは別な方法としては流動化させることと、さらには微粉化（たとえば、ある程度まで粉碎または磨碎）させることの両方を行うのがより好ましい。この操作により、粒子の表面にある程度の機械的な摩耗を与え、金堆積の際に幾分かの微細粉(fines)を発生をもたらす。本願発明者らのデータからは、微粉化をさせながら堆積を実施すると、触媒性能が向上することが示唆されている。これらのプロセス、すなわち、微細粉の発生とグリットが互いに機械的に相互作用することによって、得られる触媒物質尾活性が向上すると、本願発明者らは考えている。理論に束縛されることはないが、そのような微細粉が、高活性のための高い表面積を与えていているというのが、本願発明者らの考えである。担体のフレッシュな表面が露出されるので、これもまた性能向上に寄与しているのであろう。

#### 【0059】

得られる触媒系の表面特性に及ぼすそのような微粉化の影響を、TEMを解析することによって検討した。本発明の活性化剤を含む炭素上の金の場合、金をコーティングした粒子の表面上に、金のナノ粒子とクラスター、および炭素質物質を含むと考えられるユニークな2相構造が存在していることが、TEMから明らかになった。金／活性剤および炭素というこのナノ複合体が、CO酸化の触媒作用に極めて高い活性を与えていると考えられる。

#### 【0060】

しかしながら、そのような微粉化は、ゲスト物質およびホスト物質を含む成分から作り出された複合担体の上に金を堆積させるような実施態様においては、望ましくない場合もあり得る。摩碎することによって、それらの複合物ベースの触媒系の活性が低下する傾向がある。炭素ホスト物質の上にコーティングされたチタニアゲスト物質を含む複合構造の場合においては、束縛されることを望むものではないが、その活性の低下の原因是、炭素の微細物が発生し、チタニアの上に堆積されるためである可能性がある。これが、より高い活性に関連する、金／チタニア界面の量を低減させる傾向がある。

#### 【0061】

好適なPVDプロセスを実施するための装置10を、図2および3に示す。装置10には、粒子搅拌器16を含む真空チャンバー14を画定するハウジング12が含まれる。そのハウジング12（所望によりアルミニウム合金製であってもよい）は、垂直に配置された中空円筒である（高さ45cm、直径50cm）。底部18には、高真空ゲートバルブ22（さらにその先で6インチ拡散ポンプ24に接続されている）のためのポート20、さらには粒子搅拌器16のための支持物26が含まれる。チャンバー14は、排気するこ

10

20

30

40

50

とによって、バックグラウンド圧力を10 - 6トルの範囲とすることができます。

#### 【0062】

ハウジング12の頂部には、取り外し可能な、ゴム製L字型ガスケットでシールした平板28があり、それに外部取り付け式の直径3インチの直流マグネットロンスパッタ堆積ソース30(US・ガン・II(US Gun II)、カリフォルニア州サン・ホセ(San Jose, CA)のUS・インコーポレーテッド(US Inc.)製)が取り付けられている。ソース30の中に金のスパッタターゲット32(直径7.6cm(3.0インチ)×厚み0.48cm(3/16インチ))が固定されている。スパッタソース30は、アーク消弧スパークル(arc suppressing Sparc-ule)20(コロラド州フォート・コリンズ(Fort Collins, CO)のアドバンスド・エナジー・インダストリーズ・インコーポレーテッド(Advanced Energy Industries, Inc.)製)を取り付けた、MDX-10・マグネットロン・ドライブ(MDX-10 Magnetron Drive、コロラド州フォート・コリンズ(Fort Collins, CO)のアドバンスド・エナジー・インダストリーズ・インコーポレーテッド(Advanced Energy Industries, Inc.)製)により、駆動する。

#### 【0063】

粒子攪拌器16は中空の円筒(長さ12cm×直径9.5cm、水平)で、頂部36に矩形の開口部34(6.5cm×7.5cm)がある。その開口部34は、金のスパッタターゲット32の表面36の直下7cmのところに位置していて、スパッタされた金原子が、攪拌器の空間38に入ることができるようになっている。攪拌器16には、その軸に合わせたシャフト40が取り付けられている。シャフト40は、正方形(1cm×1cm)の断面を有していて、それに4枚の長方形のブレード42がボルト止めしてあり、そのブレードが、担体粒子をタンブリングさせるための攪拌メカニズムすなわちパドルホールを形成している。それぞれのブレード42には二つの穴44(直径2cm)が開いていて、ブレード42と攪拌器の円筒16により形成される、四つの四分円のそれぞれに含まれる粒子空間の間での往来を促進している。ブレード42の寸法を選択して、攪拌器の壁48との間に、それぞれ2.7mmまたは1.7mmの側面ギャップおよび末端ギャップ距離を与えるようにする。この装置の好ましい使用モードについては、後に実施例において説明する。

#### 【0064】

物理的蒸着は、広い範囲にわたって、所望の温度で実施することができる。しかしながら、金を比較的低い温度、たとえば、約150未満、好ましくは約50未満、より好ましくは周囲温度(たとえば、約20～約27)以下で堆積させると、その堆積させた金の触媒的な活性をより高くすることができる。周囲条件下で操作をすれば、効果も高く、また堆積の際に加熱や冷却をする必要もないためにコストがかからないので、好ましい。

#### 【0065】

理論に束縛されることは望まないが、より低い温度で堆積させると、触媒的に活性な金が得られるということには、少なくとも二つの理由が考えられる。第一の理由は、低温では、幾何学的なサイズおよび/または形状(角ができる、よじれる、段差ができるなど)の面で、より欠陥の多い金が生成する。そのような欠陥は、多くの触媒プロセスでは重要な役割を果たすと考えられる(Z.P.リュー(Z.P.Liu)およびP.ヒュー(P.Hu)、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(J.Am.Chem.Soc.)、2003、125、1958)。他方、より高い温度で堆積させると、より組織化され欠陥の少ない結晶構造を有する金が生成する傾向があり、そのため活性がより低くなる。さらに、堆積温度は金の移動性にも影響する可能性がある。高温になるほど金は移動しやすくなり、そのためにより集積しやすくなつて、触媒活性を失いやすい。

#### 【0066】

10

20

30

40

50

本発明では、所望の担体（1種以上）の上に触媒的に活性な金を備えて、本発明の不均一触媒系を形成させる。金は、黄色の貴金属で、比較的不活性であることはよく知られている。しかしながら、ナノスケールの領域になると金の特性が劇的に変化して、金の触媒的な活性が極めて高くなる。他の金属触媒に比較して金の触媒が高い活性を有していることについては、周囲条件下でのCOの酸化、およびNOの還元、さらには不飽和炭化水素のエポキシ化および塩化水素化のような反応を例に挙げることができる。

#### 【0067】

好ましい実施態様においては、触媒的に活性な金は、サイズ、色および／または電気的特性など、一つ以上の必要な特性により、特徴付けることができる。一般的には、金のサンプルがこれらの必要な特性の一つ以上、好ましくはこれらの特性の二つ以上を有しているならば、それは、本発明を実施において触媒的に活性であると考えられる。サイズがナノスケールであるということは、触媒的に活性な金に付随する重要な要件であって、金の触媒活性は、その金のサンプルの厚みの寸法（たとえば、粒子の直径、纖維の直径、膜の厚みなど）がナノスケールの領域にあるかどうかに関わる部分が大きい。サイズがより小さい集積物（文献においてはクラスターと呼ばれていることもある）ほど、触媒的な活性がより高くなる傾向がある。サイズが大きくなっていくと、触媒特性が急速に低下する。したがって、触媒的に活性な金の好ましい実施態様は、広い範囲でナノスケールのサイズを有していて、より高い活性を望むなら、より小さなサイズとするのが好ましい。一般的なガイドラインとしては、触媒的に活性な金は、約0.5nm～約50nm、好ましくは約1nm～約10nmの範囲の粒子またはクラスター寸法を有している。金が、どの方向にも、約2nm以下から約5nmまでのサイズであるのが好ましい。技術文献では、約2nm～約3nmの範囲のサイズにすると、触媒活性を最大とすると能够ると報じられている。個々の金のナノ粒子のサイズは、TEM解析によって求めることができると、これは当業者には周知のことと、本明細書においても説明している。

#### 【0068】

色に関しては、金は、より大きなサイズ領域では黄色に近い色を有している。しかしながら、金が触媒的な活性を有しているようなナノスケールのサイズ領域においては、金の色は、白色光の下で見ると赤みがかったピンク色、次いで紫がかったブルーとなるが、ただし、非常に小さな金のクラスターおよび金の表面化学種は無色となることもある。そのような無色の化学種は、極めて高い触媒能を有することができ、またそのような無色の化学種が存在すると、いくぶんか着色した金のナノ粒子を伴っていることが多い。従って、金のサンプルの色が明らかに赤みがかったピンク色の成分ないしは紫がかったブルーを含んでいたり、および／または無色であったりしたら、それは、そのサンプルが触媒的に活性である可能性を示唆している。

#### 【0069】

担体の上に担持させる触媒的に活性な金の量は、広い範囲で変化させることができるのである。しかしながら、実務的な見地からは、所望の担持量を選択する際には、いくつかの因子を考慮しバランスさせるのがよい。たとえば、触媒的に活性な金は、本発明の実施によるナノ多孔質担体の上に担持させると、極めて活性が高い。したがって、極めて少量を担持させるだけで、良好な触媒性能を達成することが可能である。金が高価であるので、このことは幸運である。したがって、経済的な理由から、所要のレベルの触媒活性を達成させるのに合理的に必要とされる以上の金を使用するのは、望ましいことではない。さらに、PVDを使用して堆積させた場合、ナノスケールの金は極めて移動しやすいので、金を必要以上に使用すると、金が集まって大きな集積物を形成するために、触媒活性が損なわれる可能性がある。そのような因子を配慮し、一般的なガイドラインに沿うと、担体上への金の担持量は、担体と金を合計重量を基準にして、0.005～5重量%、好ましくは0.005～2重量%、最も好ましくは0.005～1.5重量%の範囲の範囲である。その担体が2種以上の構成成分の複合物、たとえば1種以上のタイプのホスト粒子の上に複数の1種以上のタイプのゲスト粒子を設けることによって形成される複合物である場合には、その担体の全重量は、得られる複合物の全重量を意味する。

10

20

30

40

50

## 【0070】

担体の上に触媒的に活性な金を堆積させるには、PVD法が極めて適合している。金をスパッタさせると、そのまで、ナノ多孔質担体の表面上に触媒的に活性な、ナノスケールの粒子およびクラスターが生成する。金は主として元素の形態で堆積されると考えられるが、他の酸化状態が存在していてもよい。金は移動しやすく、その表面の低エネルギーサイトに集積しやすいが、その担体のナノ多孔質の特性および本発明の実施において好ましいとされる活性化剤を使用することが、金を固定させ、堆積させた金のクラスターを独立させたまま、好ましくは不連続な状態で維持するのに役立つ。このことは、他の方法で、金が集まってより大きなサイズの集積物になったとしたら損なわれることになる、触媒活性を維持するのに役立つ。別な方法として、ナノスケールの厚みを有する極めて薄い金の膜を、所望により担体表面の一部または全部の上に形成させることも可能であるが、膜の厚みが増えると触媒活性が低下することには注意しておく必要がある。そのような膜を触媒活性が有るように作ることはできるが、不連続で、孤立した金のクラスターの方が、触媒的にははるかに高い活性とすることができる、ほとんどの用途では好ましい。

10

## 【0071】

場合によっては、所望により、金を堆積させた後でその不均一触媒系を熱処理することもできる。従来の方法のいくつかでは、金に触媒的な活性を与えるためには、そのような加熱処理を必要とした。しかしながら、本発明により堆積させた金は、堆積させたままで活性が高く、加熱処理を一切必要としない。事実、そのような金は、室温あるいはもっと低い温度でも、極めて効果的にCOを触媒的に酸化させてCO<sub>2</sub>を生成させることができる。さらに、担体の性質、活性化剤、金の量などのような因子によっては、あまりにも高い温度で加熱処理すると、触媒活性がある程度損なわれる可能性もある。事実、不均一触媒系を加熱環境、たとえば約200℃を超えるような温度環境下で使用するような、いくつかの実施モードにおいては、そのような温度におけるその系の触媒活性は確認しておく必要がある。

20

## 【0072】

触媒のナノ粒子の中では、低配位の金が有利であるとも考えられる。低配位の金とは、Au<sub>n</sub>で、nが平均して1～100の範囲、好ましくは約2～20の範囲にあるものを指す。理論に束縛されることは望まないが、非常に小さな金のクラスターの触媒活性は、少なくともある程度は、低配位の欠陥に関わるものであり、また、それらの欠陥は、下にある担体および/または他の供給源から移動してくる電荷を貯蔵するためのサイトを与えることが可能である、と本願発明者らは提案する。したがって、そのような欠陥およびメカニズムを考慮に入れると、本発明の不均一系触媒が以下の特徴の一つ以上を含んでいるのが好ましい：(a)金、したがってその欠陥が、その下にある担体の表面上に主として位置すること；(b)nの平均値が約2よりも大きいこと；および(c)可能な限りにおいて、金のクラスターが分離しているが、それにも関わらず互いに接近している(約1nm～約2nmまたはそれ以下の距離の内)こと。そのような特徴は、より小さなサイズの金クラスターに付随するものであるので、そのような特性は、より大きなクラスターの段または縁に主として認められる。

30

## 【0073】

金に加えて、1種以上のその他の触媒も、同一の担体上および/または金含有担体と混ぜ合わせたその他の担体の上に得ることができる。そのような例としては、銀、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、銅、イリジウム、その他の1つ以上が挙げられる。使用するのならば、それらは、金ソースターゲットと同じであるかあるいは別のターゲットソースから担体の上に共堆積させることができる。別な方法として、そのような触媒を金を担持させるより前、または担持させた後にその担体の上に得ることも可能である。その他の触媒で、活性化のために加熱処理する必要があるようなものは、担体上に塗布し、加熱処理して、その後で金を堆積させるのが好都合である。ある種のケースでは、Rh、PdおよびPtのような触媒は、本発明に従って堆積させ、金を存在させることなく触媒として使用することもできる。

40

50

## 【0074】

本発明の実施にあたっては、触媒的に活性な金をナノ多孔質である1種以上の担体の上に堆積させる。ナノ多孔質媒体のナノスケールトポグラフィー上へ、触媒的に活性な金属を表面堆積／コーティングさせると、その触媒系に優れた性能が与えられるということを、本願発明者らは見出した。たとえば金の場合、それらのナノスケールの特性が金を固定するのに役立ち、別な方法では性能低下をもたらす可能性のある金の集積を防ぐと思われる。

## 【0075】

透過型電子顕微鏡法によって、ナノ細孔を観察することができ、またナノ細孔のサイズを測定することができる。担体のナノ多孔質としての性質は、ASTM標準試験法D4641-94に記載の技術によって特性解析することも可能であるが、そこでは、窒素の等温脱着を用いて、約1.5~100nmの範囲の触媒および触媒担体の細孔径分布を計算する。ナノ多孔質とは、ASTM D4641-94から得られるデータを用い、下記の式を用いて計算した1~100nmの範囲の担体物質の全細孔容積を基準にして、サイズの範囲が1~10nmの範囲にある細孔の全ナノ多孔質容積が20%より大きい（すなわち、下記の式を用いて約0.20より大きい）ことを意味している（このASTMを参考として引用し本明細書に組み入れる）：

## 【数1】

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

ここで、NPCはナノ多孔質容積であり；CP<sub>n</sub>は、細孔半径nにおける累積細孔容積（単位cm<sup>3</sup>/g）であり；そしてnは、細孔半径（単位ナノメートル）である。

## 【0076】

担体がナノ多孔質の特性を有していることが、担体表面上の金のクラスターの固定に役立っている。極めて小さな金の粒子およびクラスターが安定化されていることは、ナノ多孔質表面を有する物質のTEMの検討でより小さな金の粒子が直接観察されることと、空気の存在下でCOをCO<sub>2</sub>へ転化させる触媒性能で測定される高い触媒活性を有していることとの両方から、証明される。

## 【0077】

担体がナノ多孔質の特性を有していることが、担体表面上の金のクラスターの固定に役立っている。極めて小さな金の粒子およびクラスターが安定化されていることは、ナノ多孔質表面を有する物質のTEMの検討でより小さな金の粒子が直接観察されることと、空気の存在下でCOをCO<sub>2</sub>へ転化させる触媒性能で測定される高い触媒活性を有していることとの両方から、証明される。有利なことには、PVDを使用すれば、加熱処理やその他の活性化処理をさらに必要とすることなく、ナノ多孔質担体の上に触媒的に活性な状態で金を容易に堆積させることができる。場合によっては基材粒子は、ナノ多孔性に加えてさらに、IUPAC・コンペニティアム・オブ・ケミカル・テクノロジー(IUPAC Compendium of Chemical Technology)第2版(1997)に定義されているような、ミクロ多孔質、メゾ多孔質、および／またはマクロ多孔質な特性を有することができる。活性炭またはアルミナ担体粒子の典型的な母集団では、ナノ多孔質、ミクロ多孔質、メゾ多孔質、およびマクロ多孔質的な性質が組み合わさっている傾向が強い。

## 【0078】

本発明において注目すべき重要なことは、担体物質では、金原子の浸透深さに等しいかまたはそれより深い、担体の外部表面領域の中だけが、ナノ多孔質である必要がある、ということである。したがって、本発明には、通常では表面積が小さく、非ナノ多孔質である物質を、ナノ多孔性を特徴とする外部表面を有するようにすることができるようになる方法が含まれる。それらの方法の例としては、より大きなホスト物質の表面上にゲルやナノ粒子サイズのコロイドのようなナノ多孔質を吸着させて、所望のナノ多孔性を有する複

10

20

30

40

50

合物を形成させる方法；物質の表面上で金属アルコキシドまたは金属塩を加水分解させて、ナノ多孔質物質を形成させる方法；および、物質の表面上の金属、たとえば、アルミニウム、チタン、スズ、アンチモンなどの薄いコーティングを酸化させて、ナノ多孔質物質を形成させる方法、などが挙げられる。上記最後の場合では、薄い金属膜を物理的蒸着法により堆積させ、乾燥または湿潤空気によって酸化させて、その基材の上にナノ粒子膜を形成させることができる。

#### 【0079】

担体（1種以上）は、たとえば、粉体、粒子、ペレット、細粒、押し出し物、纖維、シェル、ハニカム、平板などのような、各種の形状または形状の組合せで使用することができる。それらの粒子は形状が規則的であっても、不規則的であっても、樹枝状であっても、あるいは非樹枝状であってもよい。本質的に粒子状または粉体のものが、担体としては好みしい。10

#### 【0080】

担体媒体の粒子の実施態様では、幅広い範囲のサイズが採用できる。担体の粒子径は一般に、メッシュサイズという用語で表すことができる。メッシュサイズにおける典型的な表現は「 $a \times b$ 」として表されるが、ここで「 $a$ 」は、実質的に全部の粒子が通過するメッシュ密度（mesh density）を指し、「 $b$ 」は、実質的に全部の粒子が篩上となるほどに高いメッシュ密度を指す。たとえば、メッシュサイズが $12 \times 30$ であるということは、1インチあたり12本のワイヤのメッシュ密度を有するメッシュを実質的に全部の粒子が通過し、1インチあたり30本のワイヤの密度を有するメッシュ密度によって実質的に全部の粒子が篩上となる、ということを意味している。メッシュサイズが $12 \times 30$ であることを特性とする担体粒子は、直径が約0.5mm～約1.5mmの範囲の粒子の集団を含んでいることになる。20

#### 【0081】

基材粒子に適切なメッシュサイズを選択することによって、密度および触媒速度（catalytic rate）と、空気流抵抗との間のバランスをとることができる。一般的には、メッシュサイズが細かい程（すなわち、粒子が小さい程）、触媒速度と濾過容量が大きくなるだけではなく、空気流抵抗も高くなる。これらのバランスを考慮に入れると、「 $a$ 」は典型的には8～12の範囲で、「 $b$ 」は典型的には20～約40の範囲とするが、ただし、 $a$ と $b$ との差は一般に約8～約30とする。本発明の実施において好適であると見出された具体的なメッシュサイズとしては、 $12 \times 20$ 、 $12 \times 30$ 、および $12 \times 40$ などが挙げられる。30

#### 【0082】

ナノ多孔性に加えて、本発明の担体媒体にはさらに、一つ以上の特性が含まれているのが好みしい。たとえば、担体媒体の好みしい実施態様では、多相、たとえば、2相表面を特徴とする。「多相」とは、表面に2相以上の相を有することを意味する。本願発明者らのデータからは、金を多相表面上に堆積させると、触媒活性が向上することが見出されている。理論に束縛されることは望まないが、表面の上に形成される相の境界が金を安定化させるのに役立つと考えられる。本明細書に記載するようなTEMの検討から、および当業者では周知のことであるが、表面が2相であるかどうかを評価することができる。それらの相の境界は、ナノスケールで極めて細かく分散されていて、それによって、その境界が金を効果的に固定するのに役立っている、と考えられる。40

#### 【0083】

本発明の実施においては、各種広い範囲の物質を好適な担体として使用することができる。代表的な例を挙げれば、炭素質物質、シリケート系物質（たとえばシリカ）、金属化合物たとえば金属酸化物または硫化物、それらの組合せなどがある。代表的な金属酸化物（または硫化物）としては、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、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  
50

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、および白金の1つ以上の酸化物(硫化物)を挙げることができる。

#### 【0084】

炭素質物質の例としては、活性炭およびグラファイトを挙げることができる。好適な活性炭粒子は、石炭、ココヤシ、ピート、各種出発物質からの各種活性炭、それらの少なくとも2種の組合せ、など、広い範囲の出発物質から誘導することができる。

#### 【0085】

好ましい担体媒体の実施態様は、酸化アルミニウム、チタニア、チタニア・アルミナ、活性炭、二元系酸化物たとえばホブカライト( $\text{CuMnO}_2$ )、モレキュラーシーブなどから選択することができる。これらの内でも、アルミナ、チタニアおよび活性炭が特に好適な担体物質である。活性炭、チタニアおよびアルミナは、ナノ多孔性を有する形態で見出され、そのため、それらの形態が好ましい担体物質なのである。活性炭は、触媒活性のための担体となるのに加えて、炭素が有害ガスの吸着剤としても機能するので、好ましい。濾過性能を向上させるさらなる含浸物を、慣用される方法に従って炭素質物質の中に容易に組み入れることができる(以下において詳述する)。活性アルミナもまた、経時変化や加熱に対して極めて堅牢であるので、好ましい担体物質である。一般的には、その触媒系を高温で使用しようとするときには、本発明の触媒系は、アルミナ担体を含む成分から製造するのが有利である。その他の方法としては、多くの実施態様においては、活性炭を含む担体が、一般的に可使寿命が長いので好ましい。

#### 【0086】

特に好適な担体は、細かい(100マイクロメートル未満、好ましくは50マイクロメートル未満、最も好ましくは10マイクロメートル未満)ナノ多孔質粒子を、より大きな物質、繊維、ハニカム物質、それらの組合せなどの上に、吸着または接着させることにより調製される、複合物である。その比較的細かい物質を、本明細書においては「ゲスト」物質と呼び、それに対して比較的大きな担体物質を、本明細書においては「ホスト」物質と呼ぶ。一つの変法としては、触媒的に活性な金をゲスト物質の上に堆積させた後に、そのゲスト物質をホスト物質と組み合わせることもできる。別な方法としては、触媒的に活性な金を、複合物質を形成させている途中または形成後に、得られる複合物質の上に堆積させてもよい。

#### 【0087】

このゲスト/ホスト複合構造物は、より粗い方の粒子の望ましい通気特性、すなわち低圧力損失を維持しながらも、全外部表面積を劇的に増やすことができる。さらに、それらの複合粒子を構成するのにナノ多孔質の小粒子を使用することによって、安価な非ナノ多孔質の粗い粒子を使用することが可能となる。したがって、触媒床の容積の大部分を、安価な、下積みの粗い粒子が占めるために、極めて安価で、かつ高い活性を有する触媒粒子を調製することが可能となる。

#### 【0088】

そのような複合担体媒体を構成させるためには通常、各種の方法を使用することができる。一つの方法においては、ナノ多孔質のゲスト粒子を溶液中で、1種以上の接着剤と混合してから、その混合物をより粗いホスト粒子と組み合わせる。その粗い粒子が多孔質ならば、小粒子-接着剤溶液混合物は、多孔質の大粒子を初期湿潤(*incipient wetting*)させることにより導入することができる。その大粒子が多孔質ではない場合には、小粒子-接着剤溶液混合物を、その粗い粒子と混合し、その溶液の液体を、混合と同時あるいは混合させた後のいずれかで除去することができる。いずれの場合においても、ナノ多孔質の小粒子サイズ物質、接着剤、および粗粒子を組合せ、その溶液から液体を除去した後で、その混合物を乾燥させ、場合によってはか焼するかまたは他の熱処理を行うことによって、粗い粒子の表面上に小さなナノ多孔質粒子を有する複合粒子が得られる。そのか焼温度としては、そのナノ多孔質粒子が多孔性を失う温度よりは低い温度を選択する。一般的にか焼温度は、約200～約800の範囲である。一般的には、低温が好ましい。そのサンプルを、接着剤と粒子の間に結合が生じさせるに充分ではあるが

10

20

30

40

50

、そのコーティングのナノ多孔質的性質を顕著に変化させることはない温度に加熱する。その接着剤は一般に、ゲスト物質100重量部を基準にして、0.1～約50重量部の量で加える。接着剤の例としては、塩基性金属塩、部分的に加水分解させた金属錯体たとえば部分加水分解アルコキシド、含水金属オキシ水酸化物ナノ粒子、および他の金属塩などが挙げられる。しかしながら、炭素を含むサンプルは、より穏和な温度たとえば、120

～140に加熱されるのが普通である。複合担体媒体を製造するためのその他の構成方法としては、接着剤として、部分加水分解アルコキシド溶液、塩基性金属塩溶液、またはコロイド状金属酸化物およびオキシ水酸化物のサイズとしたナノ粒子を使用して、ゲスト粒子をホスト粒子に接着させることも可能である。部分加水分解アルコキシド溶液は、ゾルゲル法において周知の方法により調製される。有用な金属アルコキシドとしては、チタン、アルミニウム、ケイ素、スズ、バナジウムのアルコキシド、およびそれらのアルコキシドの混合物が挙げられる。塩基性金属塩としては、チタンおよびアルミニウムの硝酸塩およびカルボン酸塩を挙げることができる。ナノ粒子サイズのコロイド状物質としては、アルミニウム、チタンの酸化物およびオキシ水酸化物、およびケイ素、スズ、およびバナジウムの酸化物のコロイドを挙げることができる。

#### 【0089】

それに代わる構成方法としては、ゲスト物質とホスト物質とを物理的に混合することにより、ゲスト・ホスト複合物を調製することもできる。これは、機械的および／または静電的混合を含む方法によって起こすことができる。その混合の結果として、そのゲスト成分とホスト成分とが、ゲスト物質がホスト物質の表面を実質的に均質にコーティングするかまたは他の方法でそれと会合されて、所望の規則的な混合物となるように、会合されるようになる。場合によっては、規則的な混合物を製造するために使用される成分の中に、1種以上の液状成分を加えるが、溶媒をほとんどまたは全く使用しないドライブレンド法でもまた、適切な複合物を与えることができる。理論に束縛されることは望まないが、ゲスト物質が、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その規則的な混合物を形成すると考えられる。規則的な混合物およびそのような混合物の製造方法は、ペッファー (Pfeffer) らによる「シンセシス・オブ・エンジニアード・パーティキュレーツ・ウィズ・テイラード・プロパティーズ・ユージング・ドライ・パーティクル・コーティング (Synthesis of engineered Particulates with Tailored Properties Using Dry Particle Coating)」(パウダー・テクノロジー (Power Technology)、117 (2001)、40～67)；およびハーシー (Hershey) による「オーダード・ミキシング：ア・ニュー・コンセプト・イン・パウダー・ミキシング・プラクティス (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に記載がある(これらの文献のそれぞれを、参考として引用し本明細書に組み入れる)。

#### 【0090】

1種以上のタイプのナノ多孔質ゲスト粒子がナノ微粒子の形態で存在するのが好ましく、それぞれが独立して、約3nm～約35nm、より好ましくは約3nm～約15nm、最も好ましくは約3nm～約8nmの範囲の中央粒子径を有していてもよい。そのゲスト粒子が、BETによって測定して、高い表面積を有しているのが好ましい。その表面積は、好ましくは約50m<sup>2</sup>/gより大、より好ましくは約150m<sup>2</sup>/gより大、最も好ましくは約300m<sup>2</sup>/gより大である。

#### 【0091】

ゲスト粒子は、ナノ粒子のナノ多孔質アグリゲートの形態で存在していてもよい。それらのナノ多孔質アグリゲート粒子は、約0.2マイクロメートル～約3マイクロメートルの範囲、より好ましくは約0.2マイクロメートル～約1.5マイクロメートルの範囲、最も好ましくは約0.2マイクロメートル～約1.0マイクロメートルの範囲の中央粒子系を有しているのがよい。

10

20

30

40

50

## 【0092】

ゲスト粒子および／またはアグリゲート化されたゲスト粒子は、ホスト粒子の上に、金を蒸着させるための、ナノ多孔質で、露出された高表面積のコーティングを与える。

## 【0093】

図6および7に見られるように、炭素ホスト粒子の上にゲスト物質としてコーティングされたチタニア粒子およびチタニアアグリゲートを含むゲスト／ホスト実施態様のSEM画像は、多重レベルにおける（on multiple level）多孔性を示している。図8は、PVD法を用いて金を堆積させた、そのような粒子の上に堆積された金を示している。

## 【0094】

ホスト物質が粒子状の構成成分を含む実施態様においては、1種以上のタイプのホスト粒子は、使用されるゲスト物質よりも大きく、典型的には独立して、3マイクロメートル～約1000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500マイクロメートルの範囲の中央粒子径を有することができる。しかしながら、いくつかの用途においてはより大きなホスト粒子を使用してもよい。そのような範囲の中で、ホスト粒子とゲスト粒子との相対的な大きさが、規則的な混合物を形成させるのに好適であるのも望ましい。したがって、ホスト粒子のゲスト粒子に対する容積平均粒子径の比率は、好ましくは約3：1より大、より好ましくは約10：1より大、より好ましくは約20：1より大である。

## 【0095】

粒子径は、現在慣用される方法または将来実施される方法に従った、各種の好適な方法で測定してもよい。一つのアプローチ方法としては、TEM情報を検討することにより、粒子径を求めることができる。乾燥粉体フィーダーモジュールを使用する、レーザー光回折粒子径分析器（たとえば、モールバーン・マスターサイザー・X（Malvern Mastersizer X））を使用して粒子径測定を実施するのが好ましい。この方法による測定からは粒子径分布曲線が得られるが、これは、等価な球体の容積として表される。報告される数値は、その測定された粒子の計算上の容積に等価な容積を有する球体の直径である。たとえば、D<sub>10</sub>、D<sub>50</sub>、およびD<sub>90</sub>の値は、その分布曲線に具体化された情報から求めることができる。D<sub>10</sub>の値は、分布曲線の面積の10%が、その値と同じまたはそれより小さいような直径を示す。D<sub>50</sub>およびD<sub>90</sub>の値はそれぞれ、同様にして50%および90%について求めたものである。本明細書を通じて、特に断らない限り、粒子径といえば、D<sub>50</sub>（平均粒子径）を指す。

## 【0096】

本発明の複合担体媒体におけるホスト物質としては、各種の物質を単独または組合せで使用することができる。そのような例としては、粒子、粉体、ペレット、顆粒、押出し加工物、纖維、シェル、ハニカム、平板、それらの組合せなど広く各種の物質が挙げられる。それらの粒子は形状が規則的であっても、不規則的であっても、樹枝状であっても、あるいは非樹枝状であってもよい。好ましい実施態様においては、その複合物にはナノ多孔質ゲスト物質をさらに組み入れるが、そのホスト物質は、ナノ多孔質でなければならないという訳ではないが、所望によりナノ多孔質とすることができる。ホスト物質の具体的な実施態様としては、アルミナ、活性炭、アルミニシリケート、シリケート、遷移金属酸化物、それらの組合せなどが挙げられる。アルミナおよび活性炭が好ましい。

## 【0097】

ホスト粒子の好ましい実施態様としては、日本国（株）クラレ（Kuraray Chemical Co., Ltd.）から商品名「クラレGG（Kuraray GG）」として入手可能な活性炭が挙げられる。この物質はナノ多孔質で、メソ多孔質である。この物質には炭酸カリウムを含むが、ハライド含量は低い。この物質は、ココヤシから誘導される。

## 【0098】

本発明のゲスト物質には、物理的、化学的、静電的接着またはその他の手段によってホ

10

20

30

40

50

スト物質の表面の全部または一部にコーティングするか、またはその他の方法で会合させることが可能な、ナノ多孔質粒子または粉体を含んでいるのが好ましい。ゲスト粒子の代表例としては、チタニア（この場合、チタニアの少なくとも一部がアナターゼ結晶形であるのが好ましい）；酸化亜鉛；セリア；酸化鉄；アルミナ；酸化スズ、酸化ケイ素；ゾルゲル法で作った小粒子；ナノ多孔質、微細粒子径のゼオライト；高表面積エーロゲル粒子；それらの組合せなどが挙げられる。チタニアが好ましい。

#### 【0099】

好ましい実施態様においては、本発明の複合触媒粒子は、濾過媒体アレイの表面の少なくとも一部の上にコーティングされるが、そのような濾過媒体アレイとしては、たとえば、米国特許第6,752,889号明細書（その内容をすべて、参考として引用し本明細書に組み入れる）に記載されているもの、またはミネソタ州セントポール（St. Paul, MN）のスリー・エム・カンパニー（3M Company）から、商品名スリー・エム・ハイ・エア・フロー（3M High Air Flow）（HAF）フィルターとして市販されているものが挙げられる。それらの媒体は一般に、その媒体の片側から反対側につながる、複数の開口通路（open pathway）または流通チャンネルを有している。複合触媒粒子はそのようなチャンネルの表面をコーティングしているだけであって、空気流が通過できるようなチャンネルの大量の開口容積を残してはいるものの、それにも関わらず、その媒体を通過する空気流中の実質的に全部のCOが、事実上圧力損失ゼロで触媒的に酸化されることが見出された。この実施態様の複合触媒粒子が、炭素ホスト粒子（たとえば、クラレGG（Kuraray GG）活性炭粒子）の上にコーティングされたチタニアゲスト粒子から形成されているのが、最も好ましい。触媒的に活性な金をそのチタニア粒子の上に堆積させた後で、その複合粒子を組み合わせてもよい。別な方法として、組み合わせた複合粒子の上に金を堆積させることも可能である。

#### 【0100】

場合によっては、本発明の不均一触媒系に1種以上の活性化剤を組み入れて、その系の触媒性能を向上させることもできる。本明細書で使用するとき、「活性化剤」とは一般に、それ自体は触媒性能を有さないが、系の中にその活性化剤（1種以上）と触媒の両方を組み入れたときに触媒の性能を向上させることが可能な各種成分を指す。好ましい実施態様においては、金の堆積前、堆積中、または堆積後に、所望の担体の中に活性化剤（1種以上）を組み入れてもよい。この組み入れを、金を堆積させるよりも前に実施するのが好ましい。ホスト物質の上に備えられたゲスト物質を含む複合担体物質の場合には、その活性化剤（1種以上）は、ホスト物質および／またはゲスト物質の中に組み入れてもよい。

#### 【0101】

本発明における一つの好適なタイプの活性化剤としては、1種以上の金属塩を挙げることができる。アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩のような水溶性の塩は、安価で、容易に入手でき、そして本発明を実施する場合には触媒系の中に容易に組み込むことが可能である。特にナノ多孔質炭素担体媒体を活性化させるために使用した場合には、金ベースの触媒の作用に対して、それらの塩が有力な活性化剤であることが見出されたのは、極めて重要なことである。前もって担体媒体を活性化させておくことと、触媒的に活性な金をPVD堆積させることとを分けておくことが、金ベースの触媒作用のために活性化塩を含む炭素媒体担体を使用することにおいて、この進歩を可能とするためのキーとなる。

#### 【0102】

そのような金属塩を使用すれば明らかに触媒性能が向上するのであるが、性能向上の正確なメカニズムについては不明である。束縛されることは望まないが、金属カチオンが担体の表面と反応して、（たとえば、多相表面を与えることによって）金の固定化に役立つたり、および／またはその金属カチオンが電子受容体として機能したりなんらかの形で触媒反応の流れに参与したりするのであろう、と考えられるその金属カチオンが、触媒反応を促進させるために水を供給する、水吸着サイトを与えてよい。

#### 【0103】

10

20

30

40

50

金属塩の例としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、たとえば、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、および／またはバリウムなどの塩を挙げることができる。その他の金属としては、Cs、Rbなども挙げられる。それらの金属塩を各種組み合わせたものも使用することができる。いくつかの実施態様においては、活性化剤には、少なくとも1種のアルカリ金属塩と少なくとも1種のアルカリ土類金属塩とを含み、そこでアルカリ金属塩のアルカリ土類金属塩に対する重量比が、約1：19から約19：1まで、好ましくは約1：3から約3：1までである。

#### 【0104】

これらの金属塩には、各種適切なカウンターアニオン（1種以上）が含まれていてよい。例を挙げれば、硝酸塩、水酸化物、酢酸塩、炭酸塩、それらの組合せなどである。炭酸塩または水酸化物のいずれかが特に好ましいアニオンであるが、その理由は、それが安全で使用しやすく、極めて活性の高い担体を形成するからである。硝酸塩アニオンを用いる場合には、その基材を充分な高温にまでか焼して、その硝酸塩アニオンを分解させて、担体を活性化させる。炭酸塩は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と組み合わせて使用すると、さらに一層効果的である。したがって、本発明における好適な活性化剤としては、炭酸塩、特に好ましくは、アルカリ金属の炭酸塩またはアルカリ土類金属の炭酸塩が挙げられる。

#### 【0105】

炭酸カリウムは、たとえば金触媒を含む活性炭上で使用した場合に特に効果があるが、他のタイプの担体、たとえばアルミナなどを用いた系でも同様に効果がある。炭酸カリウムが炭素-金系を活性化させるというのは、極めて驚くべきことである。第一に、炭素または他のナノ多孔質担体が存在しない状態で、 $K_2CO_3$ の上に金を堆積させても、その系の触媒活性は、たとえあったとしても、極めて低い。さらに、 $K_2CO_3$ が存在しない状態で、活性炭の上に金を堆積させても、その系の触媒活性は、たとえあったとしても、やはり極めて低い。さらに、それらの3成分を組み合わせると、極めて効果的な触媒系が得られる。実際のところ、活性炭を触媒的に活性な金のための担体とするためのこのような単純で、効果的な方法を見つけたということは、顕著な進歩である。硫酸カリウムが活性化剤としての効果に乏しい（ただし、硫酸カリウムを含浸させた担体を熱処理にかけてから金を堆積させれば、その性能は改良されるとも考えられるが）ということを示すデータからも、炭酸塩の利点が浮き彫りになる。

#### 【0106】

さらに、本明細書で言及される炭酸カリウムおよび多くの他の塩は、水溶液中に易溶性である。PVDを用いて基材の上に金を堆積させることによって、金とそのような活性化物質との両方を含む系を、容易に製造することが可能となる。 $K_2CO_3$ のような水溶性活性化剤は、通常の水系含浸法または沈殿法では使用することができない。その理由は、それらが水溶媒に溶解して、担体媒体から洗い出されてしまうからである。

#### 【0107】

また別なタイプの好適な活性化剤としては、アルコキシド物質、特に、多孔質性の低いホスト粒子の上にナノ多孔質表面特性を与えることに関する上に述べたようなもの、を挙げができる。好適なアルコキシドとしては、TiおよびAlのアルコキシドが挙げられる。アルコキシド物質は、上に挙げた水溶性の塩物質の1種以上と組み合わせて使用するのが有利である。この二つのタイプの物質を併用すると、それらを担体の上に、同時または順次（その順は問わない）に含浸させることができるが、ただし、担体の上に、塩（1種以上）を含浸させた後にアルコキシド物質（1種以上）を含浸させる方が好ましい。代表的なプロセスにおいては、水溶性の塩を担体の上に含浸させ、次いでその担体を乾燥させ、場合によってはか焼する。次いでアルコキシドをそのゲスト粒子の上に含浸させ、生成物を加水分解させ、乾燥させ、そして場合によってはか焼する。このようにして調製した後で、その活性化させた担体の上に金を堆積させる。

#### 【0108】

本願発明者らがTEMで検討したところでは、含浸剤／活性化剤としてアルコキシドを

10

20

30

40

50

使用することによって、担体の結晶構造が変化すると思われる。具体的には、担体表面に近い部分の担体の結晶粒構造が、そのコアの領域よりも細かく、また別な方法としてアルコキシドなしで調製した同一の系よりも細かくなっているように見える。その構造の変化は、多くの場合、担体の中に金より深いところまで、たとえば 50 nm 以上 の深さまで及んでいる。場合によっては、変化した表面領域と、変化していないコア領域との境界が容易に観察される。

#### 【0109】

すべてのアルコキシドが、すべての条件下で効果があるという訳ではない。たとえば、Ti および Al のアルコキシドは、実施例にも見られるように、触媒系の中に組み込むと触媒性能を向上させることができることが見出された。しかしながら、それらの配合の中で Zr 系のアルコキシドに置きかえると、CO を酸化させる系の性能の向上は全く見られない。

10

#### 【0110】

同様にして、いくつかの水溶性の塩の活性化剤、特に硫酸塩、シュウ酸塩、およびリン酸塩は、本願発明者らの検討のいくつかにおいては、活性化性能を示さないが、ただし、その含浸させた担体をか焼することによって、少なくとも硫酸塩およびシュウ酸塩の性能は改良される可能性はあると考えられる。理論に束縛されることは望まないが、これらの種類のアニオンは配位しやすい傾向があり、担体の表面電荷に影響して、金を固定する表面の能力を損なうことになったと考えられる。ただし、硫酸塩およびシュウ酸塩アニオンは適当なか焼温度で容易に分解されるので、このことが、それらの物質の活性化性能がか焼によって向上させられるであろうと、本願発明者らが考えている理由である。

20

#### 【0111】

鉄塩もまた、PVD 法を使用して金を堆積させる際に唯一の活性化剤として使用するための候補としては、性能の低いものである。溶液法により金を粒子の上に含浸させる場合には、鉄塩は効果的な活性化剤であるので、これは予想外の現象である。このことは、一つの状況、たとえば溶液法においては容易に機能する成分も、他の状況、たとえば PVD 法においては同じように機能しない、ということを示している。

#### 【0112】

同様にして、他の担体媒体ではうまく機能したのと同じ条件下であっても、すべての多孔質担体で容易に活性化できるとは必ずしも限らない。たとえば、ある種のゼオライト、たとえば、ナトリウム Y 型ゼオライトは、アルミナ、炭素、シリカ、ホブカライトなどでは有効な方法で処理しても、形成される担体媒体の性能は低い。塩を用いて活性化させても、アルミナにおいては有効な処理をゼオライト媒体に適用しても、CO 酸化に対する触媒活性は低いか、全くない。ゼオライトはより規則的な構造を有しており、他の酸化物のような欠陥は有していないことが知られている。シリカライトは、ZSM-5 タイプゼオライトでアルミニウムを含まない形であるが、本発明においては、良好に機能することが見出された。したがって、担体媒体として使用するある種のゼオライト物質では、その表面の金を固定する能力を向上させるような表面処理をしておくのが好ましい。

30

#### 【0113】

この不均一触媒系において使用する活性化剤の量は、広い範囲で変化させることが可能であって、活性化剤の性質、系の中に組み込まれる金の量、担体の性質などの各種の因子に依存する。一般的には、使用する活性化剤が少なすぎると、活性化剤を使用する本来の利点が充分に発揮されないということもあり得る。その一方で、ある量以上になると、活性化剤を余計に使用しても顕著な利点が追加されず、触媒性能をある程度損ねてしまう可能性もある。したがって、ガイドラインとして示したように、本発明の代表的な実施態様では、活性化剤および担体の全重量を基準にして、0.25 ~ 1.5、好ましくは 1 ~ 5 重量パーセントの活性化剤を含む。1 種以上の水溶性の塩と、1 種以上のアルコキシド物質とを組み合わせて使用する場合、塩(1 種以上)のアルコキシド(1 種以上)成分に対するモル比は、1 : 100 から 100 : 1 まで、好ましくは 1 : 5 から 5 : 1 までの範囲である。

40

#### 【0114】

50

活性化剤は不均一触媒系の中に、各種の方法で組み込むことができる。場合によっては、使用する担体がもともと、適切な活性化剤を含んでいてもよい。たとえば、ココヤシ殻から誘導される活性炭には、天然成分として炭酸カリウムを含んでいる。このタイプの活性炭は、さらなる活性化成分を必要とすることなく、金触媒のための優れた担体となる。

#### 【0115】

本願発明者らは、ココヤシ殻からの活性炭を使用するメリット、さらには炭酸カリウムを活性化剤として使用するメリットについて述べてきた。クラレGC (Kuraray GC) 活性炭およびクラレGG (Kuraray GG) 活性炭はいずれも、ココヤシ殻から得られたものである。クラレGG (Kuraray GG) 活性炭は、炭酸カリウムを含む天然のままで得られた活性炭である。クラレGC (Kuraray GC) 活性炭も同様であるが、ただし、酸洗いをし、次いで水を用いて充分に洗い流してあるので、炭酸カリウムならびにその他の酸および水溶性の構成成分が除去されている。 PVD を使用してこれら 2 種の活性炭の上に金を堆積させると、クラレGG (Kuraray GG) 活性炭 (炭酸カリウムを含む) から誘導される系は、特により湿度の高い条件下では、極めて良好な CO 酸化のための触媒である。その一方で、クラレGC (Kuraray GC) 活性炭 (炭酸カリウムを実質的に含まない) から誘導される系は、乾燥環境、湿潤環境のいずれにおいても、CO 酸化に対する活性が低い。さらに、クラレGG (Kuraray GG) 活性炭を洗浄してカリウム塩を除去すると、得られる系の触媒性能は、顕著に損なわれている。そのような洗浄したクラレGG (Kuraray GG) 活性炭を、金を堆積させる前に、活性化剤を用いて含浸させたり、特に、その含浸させた活性炭を、金を堆積させる前に熱処理 (以下において説明する) したりすると、触媒活性を復活させることができる。  
10  
20

#### 【0116】

物理的蒸着によってクラレGG (Kuraray GG) 炭素粒子の上に堆積させた金を、TEM (透過型電子顕微鏡写真) により観察すると、担体のじかの表面上および担体表面の直近の細孔中の両方に、ナノ粒子およびプロトドット (proto dot) とは、金の極めて小さなクラスターである) が存在していることが判った。透過型電子顕微鏡写真からもわかるように、金は、ナノ粒子および極めて細かいクラスターの両方の形態で存在していた。金粒子が、活性炭の小さな溝や裂け目状になっている細孔に優先的に形成されていることが、活性炭の表面上に金の粒子が直線状でネックレスのようなパターンで配列されていたことから判る。同じ領域の暗視野像は、金リッチなしわを明瞭に示していた。金の堆積が均質であること、TEM 画像から鮮明に判った。TEM により観察された金のクラスターは、小さいもので 1 nm 以下、大きなもので約 5 nm であった。金がリッチになっている溝またはしわは、幅が約 7 nm で、長さが約 50 ~ 100 nm であった。暗視野像の中でベール状の明るい領域として見える、極端に微細な金のアレーを含む金リッチな領域もまた存在した。これらの領域が、性質的には完全に結晶性であるにもかかわらず、単一の金の結晶に凝集しない理由については、不明である。  
30

#### 【0117】

理論に束縛されることは望まないが、炭酸カリウムの挙動によって、水が吸着できるサイトを炭酸カリウムが与えている、と説明することも可能である。事実、いくつかのケースでは、湿分の存在下では金触媒がより高い活性を有することを、本願発明者らは見出した。  
40

#### 【0118】

クラレGG (Kuraray GG) 活性炭の場合とは異なり、その他の多くの望ましい担体では、天然由来の活性化剤を含んでいるようなことはない。したがって、場合によつては、所望の担体の中に、1種以上の構成成分を含む活性化剤を組み込むのが望ましい。そのような組込みは、どのような方法で実施してもよい。初期湿潤法含浸 (incipient wetness impregnation) は一つの好適な方法であつて、溶液含浸を使用する方法については、以下の実施例で説明する。簡潔に言えば、初期湿潤法含浸には、所望の活性化剤を含む溶液を、攪拌しながら乾燥担体粒子に徐々に添加する  
50

ことが含まれる。その溶液は一般に、飽和に達するまで加えるが、溶液を過剰に加えることは避けるのが望ましい。そのような溶液は典型的には水溶液であり、その溶液中の活性化剤の化学種の濃度は一般に、約0.2M～約1.0Mの範囲である。活性化剤の2種以上の化学種を添加する場合には、それらは、同時、別個、あるいは重なる様に加えることができる。含浸させた後、その粒子を乾燥させ、場合によってはか焼（加熱処理）する。

#### 【0119】

本発明のいずれの実施態様においても、その触媒系には、系の濾過性能を向上させるための1種以上の薬剤がさらに含まれていてもよい。多くの実施態様においては、そのような薬剤は、ナノ多孔質担体媒体の中に組み入れられることが可能な1種以上の含浸剤の形態となっている。ナノ多孔質担体媒体がゲスト／ホスト複合構造を有しているようなそれらの実施態様においては、そのような含浸剤は、ゲスト物質および／またはホスト物質の中に組み入れられてもよい。特にホストが活性炭粒子のような炭素質物質を含んでいるような場合には、その含浸剤は少なくともその炭素質物質の中に組み入れるのが最も好ましい。

10

#### 【0120】

含浸剤の例としては、1種以上の金属、金属合金、金属間組成物、および／またはCu、Zn、Mo、Cr、Ag、Ni、V、W、Y、Co、それらの組合せなどの1種以上を含む化合物が挙げられる。しかしながら、6価の形のCrは有力な発ガン物質として認定されているので、本発明の触媒系には、検出可能な量のCr(VI)を含まないのが好ましく、さらには、他の形態のCr、たとえば、Cr(IV)が酸化されてCr(VI)となりうる危険性もあるために、いかなる原子価状態のCrも検出されないのがより好ましい。金属は典型的には、塩として含浸され、おそらくは、含浸のいくつかのモードの間に他の形態たとえば酸化物に転換させることができある。

20

#### 【0121】

1種以上の遷移金属化合物の内のどれをその触媒系に組み入れるかの選択は、各種の遷移金属のそれぞれが、特定の空気汚染物に対する保護作用を与えるので、所望する濾過性能の範囲に依存する。たとえば、Cr、Mo、V、およびYまたはWは独立して、Cu含浸剤と組み合わせて使用した場合、空気流れの中の塩化シアンおよびシアン化水素のようなガスを濾過するのに役立つ。代表的な触媒系粒子には、0.1～10重量パーセントの、Mo、V、W、および／またはCrを含む1種以上の含浸剤が含まれていてもよい。Crには毒性の危険性があるので、Mo、V、および／またはW原料を使用するのが好ましい。本明細書および添付の特許請求項を通じて、含浸剤に関する重量パーセントは、特に断らない限り、含浸させた粒子の全重量を基準とする。

30

#### 【0122】

Cuは傾向として、空気流れからHCN、H<sub>2</sub>S、酸性ガスなどの多くのガスを濾過するのに役立つ。代表的なフィルター媒体粒子には、0.1～15重量パーセントのCuを含む1種以上の含浸剤が含まれていてよい。

#### 【0123】

各種の形態のZnは傾向として、空気流れからHCN、塩化シアン、シアン、およびNH<sub>3</sub>を濾過するのに役立つ。本発明の代表的なフィルター媒体粒子には、1～20重量パーセントのZnを含む1種以上の含浸剤が含まれていてよい。

40

#### 【0124】

Agは傾向として、空気流れからヒ素系のガスを濾過するのに役立つ。Agは触媒的に作用して、一般的には、濾過操作の間に消耗することはない。したがって、フィルター媒体粒子には、比較的少ない触媒量、たとえば、約0.01～1、好ましくは0.1重量パーセントの、1種以上のAg含有含浸剤が含まれていてよい。

#### 【0125】

NiおよびCoは独立して、空気流れからHCNを濾過するのに役立つ。代表的なフィルター媒体粒子には、0.1～15重量パーセントの1種以上のNi含有含浸剤および／またはCo含有含浸剤が含まれていてよい。

50

## 【0126】

遷移金属を含む1種以上の含浸剤に加えて、第一の複数の基材粒子には、場合によっては、1種以上の他のタイプの含浸剤が含まれる。たとえば、含浸溶液の中のアンモニアまたはアンモニウム塩は、粒子を製造する際に遷移金属化合物の溶解性を改良するのに役立つばかりではなく、残存する吸着された量が、空気流れから酸性ガスを除去することにも役立つ。硫酸塩は、フィルター媒体を使用している際のpHの調節に役立っていると考えられている。たとえば硫酸アンモニウムは、炭素のような基材の上に含浸させて145で乾燥させると、酸性硫酸塩を形成する。酸性硫酸塩は、アンモニアと反応するには充分な酸性を有していて、空気またはその他のガスの流れから容易にアンモニアを除去する。含浸および乾燥の間で、強度に酸性のアンモニウム塩が、形成される塩基性の酸化物／水酸化物含浸剤を損なうことなく、乾燥プロセスの際に炭素を含浸させる。このことの結果として、得られる含浸された炭素を含むカートリッジのアンモニア用使用寿命が延長される。代表的なフィルター媒体粒子には、0.1～10、好ましくは2.5～4.5重量パーセントの硫酸塩が含まれていてよい。

## 【0127】

湿分は、空気流れから酸性ガスを除去することに有利に働く。したがって場合によっては、第一の複数のフィルター媒体粒子には、最高約15重量パーセントまで、好ましくは約6～12重量パーセントの水が含まれていてよい。

## 【0128】

含浸剤は、慣用される方法に従って、触媒系の中に組み入れられる。そのような含浸剤は典型的には、塩、酸化物、炭酸塩などとして供され、溶液プロセス、昇華プロセス、流動床プロセスなどによって含浸される。金を堆積させる前に、そのような含浸を実施するのが好ましい。そのようなプロセスの代表的な方法は、本明細書の背景技術の項に引用した特許および文献などを含め、文献類に広く記載されている。

## 【0129】

ホスト物質または構造物を少なくとも1種のゲスト物質（この用語を使用した場合はホスト／ゲスト複合構造物に関する）を用いて含浸、コーティング、乾燥、および場合によつてはか焼させた後で、PVDによって、金の堆積を実施するのが好ましい。多くの理由から、含浸と金の堆積とを分離することには、明らかに利点がある。第一に、金を溶液含浸法によって粒子に添加する場合には、使用可能な活性化剤の種類が限定される。たとえば、比較的安価であることが理由で溶液法において一般的に使用される金の化学種である、HAuCl<sub>4</sub>は、極めて酸性が強く、好適なアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩のような塩基性の活性化剤とは、両立しない。塩基性の金の化学種を使用するようなケースでは、水性の含浸法では、所望の活性化イオンをある程度洗い流してしまう傾向がある。したがって、活性化剤を用いた含浸とは分けて、その後でPVD（非溶液プロセス）を用いて金を堆積させるということは、それらの極端に有効な活性化剤と組み合わせて、金を実質的にはるかに容易に使用することを可能とする、という点で優れたプロセス特性を有する。さらなる利点としては、この方法では、すでに配置してある活性化剤を含む担体の上に金を堆積することができる。本願発明者らが考えるところでは、このことは、本願発明者らの発明にしたがって堆積させた金が、堆積させたままでその後の加熱処理を必要とすることなく高い活性を有している、一つの理由であろう。

## 【0130】

しかしながら、金を堆積させる前に、活性化処理をした担体を加熱処理（か焼）することは、極めて効果的となりうる。場合によっては、か焼するまでは、活性化剤が所望の程度の機能を有さない可能性もある。たとえば、活性化剤が硝酸塩を含んでいるような場合には、か焼が明らかに改良を生む傾向がある。他の場合としては、有効な活性化剤の性能がさらに向上することもある。たとえば、一般的に効果のある炭酸塩の性能を、か焼することによってある程度まで挙げることが可能である。さらに、炭酸カリウムのような塩は、含浸させた時に既に活性な形態となっていることが多く、そうして得られた活性化担体は、たとえば約200までの温度で乾燥させればよく、か焼処理を実施する必要はない

10

20

30

40

50

。

**【0131】**

一般的には加熱処理には、温度は125～約1000の範囲、時間は1秒～40時間、好ましくは1分～6時間の範囲で、各種好適な雰囲気たとえば空気；不活性な雰囲気たとえば、窒素、二酸化炭素、アルゴン、あるいは還元性雰囲気たとえば水素などの中で、含浸させた担体を加熱することが含まれる。使用する具体的な加熱条件は、担体の性質および含浸剤（1種以上）の性質などの因子に依存する。一般的には、加熱処理は、含浸させた担体の構成成分が分解したり、劣化したり、あるいは、さもなくば過度に熱的な損傷を受けるような温度より低い温度で行うべきである。いくつかの含浸させた担体のか焼処理については、下記の実施例において説明する。

10

**【0132】**

活性化剤は塩などとして供給されるが、不均一触媒系の中に組み込まれた後における、それらからの塩またはその成分イオンの形態については、確かなことは判らない。X線回折による分析では、明白な金属の酸化物や炭酸塩の相は認められないが、本質的に炭酸塩であるものが幾つか認められる。したがって、金属イオンが担体表面と反応して、変性しているものと考えられる。

**【0133】**

本発明の触媒においては、幅広い用途が存在する。これらの触媒の用途としては、自動車排気ガスの処理触媒として、水素化触媒として、炭化水素を酸化するための触媒として、および、窒素酸化物除去のための触媒として、ならびに、ガスや上記の検出と測定のためのセンサー、居住空間からのCOの除去などの分野があると、本願発明者らは考えている。呼吸保護装置たとえば防煙マスクや避難用フードなどでは、呼吸空気から有害なCOまたはその他のガスを除去するために、本発明の触媒を使用することができよう。

20

**【0134】**

本発明の触媒は、自動車の車室の空気清浄化においてガス流れからCOを除去するという困難な用途にも適していることが判った。この用途においては、ガスが大量で高流速となる可能性がある。したがって、車室の空気の触媒上での滞留時間が短く、0.05秒未満、さらには0.03秒未満である。典型的には、その場合のCOレベルは低く、通常200ppm未満である。本発明の触媒は、そのような条件下においても極めて良好な機能を果たし、広い範囲の車両および乗客を運ぶ乗り物における車室内空気清浄化において、種々の構成で使用することができる。

30

**【0135】**

ここで本発明を、以下の実施例においてさらに説明する。

**【0136】****試験手順1：取付具中50～200mLの粒状触媒のCOチャレンジ試験**

図4aに、触媒サンプルをCOチャレンジにかけて、CO酸化触媒としてのその性能を評価するために使用する試験システム50を示している。供給配管52からの高圧圧縮空気を、調節器54（スリー・エム・モデル・W-2806・エア・フィルトレーション・アンド・レギュレーション・パネル（3M Model W-2806 Air Filtration and Regulation Panel）、ミネソタ州セントポール（St. Paul, MN）のスリー・エム（3M）製）を用いて、減圧、調節、濾過して、粒子状物およびオイル分を除去する。バルブ（Valve）56（サウスカロライナ州スpartanburg, SCのホーク・インコーポレーテッド（Hoke Inc.）製）を用いて所望のメイン空気流量に設定して、流量計58（ギルモント（Gilmont）（登録商標）、イリノイ州バーリントン（Barrington, IL）のバーナント・カンパニー（Barnant Co.）製）により測定して、0～90LPMの範囲になるようにする。流量計58は、乾燥ガス試験計（アメリカン・メーター（American Meter）のモデルDTM-325；図示せず）を用いて較正した。メインの空気流れは、容器64の加熱蒸留水浴62の上のヘッドスペース60を通り、次いで配管57および77を経て、500mLの混合フラスコ66に入る。そ

40

50

の混合フラスコの中の相対湿度を R H センサー 6 8 ( タイプ ( T y p e ) 8 5 0 - 2 5 2 、ゼネラル・イースタン ( G e n e r a l E a s t e r n ) ( マサチューセッツ州ウィルミントン ( W i l m i n g t o n , M A ) ) 製 ) を用いてモニターする。その R H センサー 6 8 が、湿度コントローラ 7 0 ( コネチカット州スタンフォード ( S t a m f o r d , C T ) のオメガ・エンジニアリング・インコーポレーテッド ( O m e g a E n g i n e e r i n g I n c . ) からの、オメガ・エンジニアリング ( O m e g a E n g i n e e r i n g ) P I D コントローラ・シリーズ CN 1 2 0 0 ) に電気信号を送り、そのコントローラが、配線 7 1 を経由して水中ヒーター 7 2 に電力を送って、 R H を設定値に維持する。特に断らない限り、その相対湿度は > 9 0 % に調節する。

## 【 0 1 3 7 】

C O 供給に適した調節器 7 6 を取り付けた一酸化炭素のボンベ ( コネチカット州ダンバー ( D a n b u r y , C T ) のプラクスエア・インコーポレーテッド ( P r a x a i r , I n c . ) 、 9 8 . 5 % ) 7 4 から、配管 7 3 を介して C O ガスを調整しながら流す。ギリブレーター ( G i l i b r a t o r ) ( 登録商標 ) 泡流量計 7 5 ( フロリダ州クリアウォーター ( C l e a r w a t e r , F L ) のセンシダイン・インコーポレーテッド ( S e n s i d y n e , I n c . ) 製 ) を用いて、 2 0 m L / 分 ~ 6 L / 分 の範囲の C O 容積流量を測定する。ステンレス鋼製の、精密定量バルブ 7 8 ( オハイオ州ソロン ( S o l o n , O H ) のスウェイジロック・カンパニー ( S w a g e l o k C o . ) 、パーツ S S - S S 2 ) を用いて、所望の C O 流量に設定する。混合フラスコ 6 6 の中で、計量した C O を加湿空気と組み合わせる。このシステムでは、濃度約 1 0 0 0 p p m C O ~ 約 2 0 , 0 0 0 p p m C O の C O と空気の混合物を、 R H 値約 5 % ~ 約 9 5 % で、流速約 1 5 L / 分 ~ 約 8 0 L / 分 で送ることができる。検出器の較正のためのより低濃度の混合物は、一酸化炭素 7 4 のボンベを、空気または窒素中 C O の認定濃度混合物のボンベ ( 典型的には、 5 0 0 ~ 5 0 0 0 p p m C O ; テキサス州パサデナ ( P a s a d e n a , T X ) のクオリティ・スタンダーズ ( Q u a l i t y S t a n d a r d s ) ) に置き換えることにより発生させた。

## 【 0 1 3 8 】

次いで、そのように組み合わせた流れを、配管 8 5 を介して、試験チャンバー 8 1 を画定する、支持プラットフォーム 8 3 と密に係合する 2 9 / 4 2 外側ジョイントを頂部に溶接した、逆向きにした 1 2 クオートのステンレス鋼ビーカー 8 0 の中に流す。ビーカー 8 0 の内側には、取付具 8 2 を設ける。ビーカー 8 0 は、フォームガスケット ( 図示せず ) を使用して、支持プラットフォーム 8 3 に対して封止させる。二つのクランプ ( 図示せず ) を用いて、支持プラットフォーム 8 3 への密封を確保する。そのビーカー 8 0 は、触媒試験取付具を、試験のために中に入れ、また試験完了後に取り出すために、取り外し可能となっている。その支持プラットフォーム 8 3 には、試験する触媒を含む取付具 8 2 がその上に搭載できるように、内寸 2 9 / 4 2 のテーパー付きフィッティングが備わっている。取付具 8 2 の図面は、 A S T M D 5 1 6 0 - 9 5 ( スタンダード・ガイド・フォア・ガス - フェース・アドソーブション・テスティング・オブ・アクティベーテッド・カーボン ( S t a n d a r d G u i d e f o r G a s - P h a s e A d s o r p t i o n T e s t i n g o f A c t i v a t i n g C a r b o n ) の図 2 に示されている。

## 【 0 1 3 9 】

試験チャンバーの出口から排出される試験流れの C O 濃度を、 C O 検出器システム 8 4 により測定する。その結果をコンピュータ 8 6 を用いて加工する。 C O 検出器システム 8 4 では 2 種の実施態様が好ましい。一つの実施態様においては、 C O 検出器システム 8 4 に、ガスサンプリングバルブおよび C O に応答する検出器を備えたエス・アール・アイ ( S R I ) 8 6 1 0 C ガスクロマトグラフ ( カリフォルニア州トランス ( T o r r a n c e , C A ) のエス・アール・アイ・インストラメンツ ( S R I I n s t r u m e n t s ) 製 ) が含まれている。ダイヤフラムポンプ ( ニュージャージー州トレントン ( T r e n t o n , N J ) のケイ・エヌ・エフ・ノイベルガー・インコーポレーテッド ( K N F N e

10

20

30

40

50

uberg er , Inc . ) 製、 UNMP830KNI ) を用いて、試験出口から約 50 mL / 分のサンプルを連続的に抜き出して、 GC のガスサンプリングバルブへ送る。そのバルブが、一定時間ごとにサンプルを 3 フィートの 13 X モレキュラーシーブカラムに注入する。 CO が空気から分離され、その濃度は、ヘリウムイオン化検出器（最低 CO 検出濃度約 10 ppm ）か、メタナイザー / FID 検出器（最低 CO 検出濃度 1 ppm 未満）のいずれかによって測定される。 GC の較正は、上述の試験システムを使用して、空气中 CO 混合物を用いて行う。この較正の結果は、 500 ~ 5000 ppm CO の範囲の空気または窒素中認定標準 CO ( クオリティ・スタンダーズ ( Quality Standard ) 、テキサス州パサデナ ( Pasadena , TX ) ) からのものと、 3 % の範囲内で一致する。 1 回の CO 分析には約 3 分かかる。分析が完了したら、次のサンプルをカラムに注入し、分析を繰り返す。

#### 【 0140 】

もう一つの実施態様においては、 CO 検出システム 84 に、 CO を検出するための光学フィルター #984 を取り付けた、ブルイール・アンド・ケアエル・マルチガス・モニター ( Brueel & Kjaer Multigas Monitor ) タイプ 1302 ( デンマーク国ナエルム ( Naerum , Denmark ) のブルイール・アンド・ケアエル ( Brueel & Kjaer ) 製；図示せず ) を使用する。そのマルチガス・モニター ( Multigas Monitor ) は、上述の試験システムを用いて較正する。空気流れの温度は、試験取付具の下流側で、 K 型の熱電対 ( 図示せず ) と、デジタル読み取り装置 ( 図示せず ) ( ワシントン州エベレット ( Everett , WA ) のフルーケ・コーポレーション ( Fluke Corporation ) からの、フルーケ・ 51K/J ・サーモミター ( Fluke 51K/J Thermometer ) ) とを用いてモニターする。

#### 【 0141 】

触媒サンプルは試験の前に篩にかけて微粉を除去する。特に断らない限り、サンプルを、 ASTM E11 米国標準篩を用いて篩分けて、 25 メッシュよりも細かい粒子は除去する。所定の触媒容積、典型的には 100 mL を、内径 3.5 インチのアルミニウム製試験取付具 82 の中に担持させる。その取付具に触媒を担持させるには、スノーストーム充填法 ( snowstorm filling technique ) を用いて、金網を組み入れた担持カラムを通して床全体に触媒が均等に分散されるようにして、試験取付具 82 の中へ触媒を落とす。典型的なベッドの深さは約 1.6 cm ( 0.6 インチ ) である。試験を開始するには、触媒を入れた試験取付具 82 を、支持プラットフォーム 83 の上の 29/42 フィッティングに取り付ける。ビーカー 80 をもう一度置き、支持プラットフォーム 83 に対して密閉する。 CO / 空気混合物を試験チャンバー 81 に導入したときに、出口 CO 濃度の測定を開始する。測定を所定の時間、典型的には 30 分間続ける。

#### 【 0142 】

試験手順 2 : 2.5 ~ 10 mL の粒状触媒の CO チャレンジ試験 ( 管式試験 )

図 4 b に、少量の新規な触媒配合について、活性を迅速にスクリーニングするために使用する試験システム 250 を示している。試験手順 1 において使用するシステム 50 ( 図 4 a を参照 ) では、約 50 ~ 200 mL のサンプルを必要としているのに対して、この手順におけるシステム 250 では、約 2.5 ~ 約 10 mL の範囲の少量のサンプルについて試験することが可能となる。この手順において CO / 空気混合物を試験するのに使用されるシステム 250 は、システム 50 に類似しているが、いくつかの点で異なっている。類似の図 4 b の構成と同じであるシステム 250 の構成を、同じ参照番号に 200 を加えて表示してある。頂部と底部に 29/42 接続具 ( 図示せず ) を備えたポリカーボネートボックス 287 を、システム 50 のステンレス鋼ビーカー 80 および支持プラットフォーム 83 と置き換える。配管 285 を介して、所望の濃度の CO / 空気混合物を、典型的には 64 L / 分、 > 90 % RH で、そのボックス 287 の中に流す。この流れの一部 ( 約 1 L / 分 ~ 約 10 L / 分 ) を触媒サンプル 290 を含む管 289 を通して吸引し、過剰な分はベント 291 を介してボックス 287 の外へ排気する。

10

20

30

40

50

## 【0143】

既知の容積の触媒サンプル290を、管289（内径5/8インチ（外径3/4インチ）の銅管、長さ約3.5インチ、一端は綿プラグ（図示せず）をもちいてシール）の中に担持させる。サンプルの容積は、ASTM D2854-96「スタンダード・メソッド・フォア・アパレント・デンシティ・オブ・アクティベーテッド・カーボン（Standard Method for Apparent Density of Activated Carbon）」に記載されている方法を用いて、メスシリンダーの中にそれを入れることによって求める。次いでこのようにして測定した容積を、同一の方法を用いて銅管の中に担持させる。

## 【0144】

触媒サンプル290を入れた管289を、ポリカーボネートボックス287の底部にある29/42内側フィッティングを通して導入して、その開口部がボックスの中に延在するようとする。その管のもう一方の端には、3/4インチのスウェイジロック（Swage lock）（登録商標）ナットおよびフェルール（図示せず）を備えていて、試験システム250に対して容易に着脱できるようになっている。そのナットは、雌フィッティング（図示せず）を外径1/2インチの管295に係合させて、分岐296を介して、ロータメーター293およびニードルバルブ294を通して真空源（図示せず）に接続されている。管295はさらに、分岐297を介してダイヤフラムポンプ（図示せず）の入口に接続されていて、それがCO検出システム284として使用されるガスクロマトグラフィー機器およびCO検出器のサンプリングバルブにサンプルを吸引している（試験手順1にまったく同じ）。ガスクロマトグラフィー機器への少量の流れ（約50mL/分）は、触媒床を通過する全流量に比較すれば、通常は無視できる。ロータメーター293は、触媒を含む銅管の入口で、ギリプレーター（Gillibrator）泡流量計（図示せず）を置くことにより較正する。

## 【0145】

試験を開始するには、所望の濃度およびRHのCO/空気混合物の64L/分の一定な流れを、ポリカーボネートボックス287の中に導入する。次いでニードルバルブ294を調節して、触媒サンプル290の中を通過する所望の流量が得られるようになる。触媒サンプル290から出てくる空気の中のCO濃度を、試験手順1と同様にして、CO検出システム284により分析する。

## 【0146】

## 試験手順3：粉体サンプル（1mL未満）のCOチャレンジ試験

図5に、微細な粉体の形状の触媒の触媒特性を分析するために使用される、システム100を示す。システム100は、タンク102の中に貯蔵されている高圧の空气中CO混合物（1.9%v/v）を含み、また配管106を介して建造物の圧縮空気の供給源104にも接続されている。圧力調節器兼閉め切りバルブ101と、微量用ニードルバルブ103を用いて、配管105を通過する空气中COの流量を調節する。空气中COの流量は、ロータメーター107（ペンシルバニア州モリスビル（Morristown, PA）のアルファガツ（Alphagaz）（エア・リクイデ（Air Liquide））3502フローチューブ）により測定する。

## 【0147】

配管106からの建造物の圧縮空気を、調節器110（ミネソタ州セントポール（St. Paul, MN）のスリー・エム・カンパニー（3M Company）からのスリー・エム・モデル・W-2806・エア・フィルトレーション・アンド・レギュレーション・パネル（3M Model W-2806 Air Filtration and Regulation Panel））によって減圧、調節、濾過する。微細ニードルバルブ112を用いて、配管106を通る空気流量を所望の値に設定する。

## 【0148】

空气中COと建造物の圧縮空気の流れを接続点108で合わせて、所望の濃度と流量の空气中CO混合物を得る。配管116にあるロータメーター114（ニューヨーク州オレ

10

20

30

40

50

ンジバーグ(Orangeburg, NY)のアールボルグ・インストラメンツ(Aalborg Instruments)、112-02フローチューブ)で、その組み合わせた流れの合計の流量を測定する。これらのロータメーターは、触媒床においてギリブレーター(Gilibrator)(登録商標)気泡流量計(図示せず)を用いて較正する。107と114の2本のロータメーターは、実験室の環境条件下で、流速約100mL/分~約500mL/分で約1000~20,000ppmのCO濃度が得られるように選択する。

#### 【0149】

次いで、配管116の中の空気中希釈CO混合物を、図に示したようなチューブ・イン・シェル(tube in shell)ナフィオン(Nafion)(登録商標)加湿器118(ニュージャージー州トムス・リバー(Toms River, New Jersey)のパーマ・ピュア(Perma Pure)MH070-12P)の内側チューブにその空気混合物を通過させることによって、所望のRHに加湿する。その加湿器118には水を、配管120から入れ、配管122から出す。この加湿器は、最高少なくとも400mL/分までの流量では、CO/空気流れを90%よりも高いRHに加湿する。RHは、ゼネラル・イースタン・ハイグロ-M1(General Eastern Hygro-M1)光学鏡露点湿度計(マサチューセッツ州ウィルミントン(Wilmington, MA)のGE・ゼネラル・イースタン・インストラメンツ(GE General Eastern Instruments)製)を用いて実証された。

#### 【0150】

触媒のサンプル(通常は深さ約1~2cm)を、厚壁で内径4mm、長さ約8cmのポリエチレンチューブ124の中に雪片状に詰めて、触媒床125を形成させる。チューブ124の一方の端部は、綿のプラグ(図示せず)でシールする。空気中COの混合物は、触媒床を通過し、次いで粒状物カートリッジフィルター126(バルストン・DFU・サンプルフィルター・グレード・BQ(Balston DFU sample filter grade BQ)、マサチューセッツ州チューカスペリ(Tewksbury, MA)のパークー・ハニフィン・コーポレーション(Parker Hannifin Corporation)製)を通して、ガスサンプリングバルブおよびCOに応答する検出器を備えたSRI8610Cガスクロマトグラフ(エス・アール・アイ・インストラメンツ(SRI Instruments)、カリフォルニア州トランス(Torrance, CA))に送る。粒子フィルター126によって、触媒床から漏れだした粒子によってガスサンプリングバルブが破損されることから、保護する。

#### 【0151】

ガスサンプリングバルブによって、3フィートのモレキュラーシープ13Xカラムに、触媒床から出てくる流れを定期的に注入する。これがCOと空気を分離する。CO濃度は、ヘリウムイオン化検出器(CO検出限界約10ppm)またはメタナイザー/水素炎イオン化検出器(CO検出限界1ppm未満)のいずれかにより求める。試験の間、CO濃度は約4分おきに測定して表示し、データファイルに記録する。較正は、試験手順1に記載の方法による。

#### 【0152】

金の付着方法：基材粒子の上へ金のナノ粒子を堆積させるためのプロセス：

詳細に説明し、図2および3に示した装置を以下のようにして用い、特に断らない限り、以下の手順にしたがって触媒物質を調製する。300ccの基材粒子をまず、空気中約200(活性炭機材の場合は120)で一夜加熱して残存している水分を除去する。次いでそれらを、熱いうちに粒子搅拌器装置10の中に入れ、次いでチャンバー14を真空にする。チャンバーの圧力が $10^{-5}$ トルの範囲にまで低下したら、アルゴンスパッタリングガスをチャンバー14に導入して約10ミリトルの圧力とする。次いで、カソードに予め定められた電力を印加して、金堆積プロセスを開始させる。その金堆積プロセスの間、粒子搅拌器のシャフト40を約4rpmで回転させる。所定の時間が経過したら、電力を切断する。空気を用いてチャンバー14の圧力を戻し、金をコーティングした粒子を

10

20

30

40

50

装置 10 から取り出す。金スパッタターゲット 32 をコーティングの前後に秤量して、堆積させた金の量を測定する。一般的には、ターゲットで約 20 % の重量損失が起きれば、サンプルに金が堆積されたことを表す。

#### 【0153】

微粉化を避けるのが望ましい場合には、その堆積プロセスの間は、ブレード 42 とチャンバーの壁面との間のギャップを予め定められた値、たとえば、1.7 mm ~ 2.7 mm またはそれ以上に設定した。

#### 【実施例】

#### 【0154】

実施例 1

10

TiO<sub>2</sub> / クラレ GG (Kuraray GG) 炭素の上にスパッタされた Au : CO 入口濃度における段階的变化の影響

このサンプルは、DI 水中に分散させた 10 % イシハラ (Ishihara) ST-31 チタニアを用いて予めコーティングした 300 mL のクラレ GG (Kuraray GG) 12 × 20 メッシュ、活性炭に上に金をスパッタコーティングすることにより調製した。

#### 【0155】

イカ・ウルトラ・ツラックス (IKA Ultra Turrax) T18 ホモジナイザー (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE) のイカ・ワークス・インコーポレーテッド (IKA Works, Inc.) 製) を使用して、22.1 グラムの ST-31 チタニア (日本国東京 (Tokyo, Japan) の石原産業 (株) (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) 製) を 160 グラムの脱イオン水の中に分散させた。そのチタニア分散体を、ペリスタポンプ (イリノイ州シカゴ (Chicago, IL) のコール・パーマー・インストラメンツ・カンパニー (Cole Palmer Instruments Co.) モデル wz1r057 ) を用い、150 g / 分でポンプ輸送し、クオルパック (Qorpak) 指駆動トリガースプレー器 (ペンシルバニア州ブリッジビル (Bridgeville, PA) のクオルパック (Qorpak) 製) を通して細かなミストとして) そのスラリーを、20 度の角度、18 rpm で回転している 1 ガロンの鋼製反応器の中で混合されている 200 グラムのクラレ GG (Kuraray GG) 12 × 20 メッシュ活性炭の上に振りかけた。その粒状物をコーティングした後に、ヒートガンを用いて水を充分に除去して、その粒状物が回転反応器の中で自由に流動できるようにした。そのコーティングした粒状物をオープン中 120 で約 2 時間乾燥させると、均質な白色のコーティングが得られた。そのサンプルを 150 で 24 時間さらに乾燥させた。PVD を介して、129.54 グラムのサンプルに、0.88 グラムの金 (ターゲットの重量損失からの計算値) を堆積させてコーティングした。コーティングとしては高さ 2.7 cm、ブレードギャップ 1.7 mm 搅拌器を使用し、穴あきブレードの回転速度を 4 rpm とした。バックグラウンド圧力は、8.7 × 10<sup>-5</sup> トルであった。スパッタ動力は、1 時間で 0.03 kW であった。

20

30

#### 【0156】

100 mL のサンプル (43.1 g) について、直径 3.5 インチのアルミニウム試験取付具中で、30 L / 分の流量で CO チャレンジに対する試験を実施した (試験手順 1)。試験の際の相対湿度 (RH) は 93 % であった。フィルター出口の熱電対を用いて空気温度を測定した。この試験に使用した GC には、1 ppm 未満のレベルの CO を検出することが可能なメタナイザー / FID 検出器が取り付けられている。試験の開始時の最初の CO チャレンジ濃度は 2500 ppm であった。このチャレンジの間では、フィルター出口では CO は一切検出されなかった。フィルター出口における空気の温度 (グラフ上では白丸) は、徐々に上昇していく、約 40 分後には約 41 °C に達した。試験開始後約 42 分のところで、入口 CO 濃度を突然増やして、10,000 ppm とした。それでもなお、フィルター出口では CO は観察されなかった。出口における空気温度が急上昇しはじめて、試験終了時には約 96 °C に達した。この試験におけるこの触媒で観察された、入口 CO

40

50

O<sub>2</sub>濃度の突然の変化に対する速やかな応答は、CO用の呼吸マスクフィルターにおいては高度に望ましい。試験結果を図10に示す。

#### 【0157】

白丸で表されているデータは、試験の際の出口における温度を示している。黒三角で表されているデータは、出口において測定されたCO含量を示している。チャレンジ流れにおけるCOの段階的な増加に対する、このフィルターシステムの応答は極めて迅速であって、出口におけるCOには、識別可能なスパイクは認められなかった。

#### 【0158】

##### 実施例2

TiO<sub>2</sub>/クラレGG(Kuraray GG)炭素の上にスパッタされたAu:

10

##### 少量触媒物質

実施例1の試験を繰り返したが、ただし、同一の触媒を50mLしか使用しなかった。さらに、COチャレンジは2500ppmに保持した（この試験では、10,000ppmへの段階的増加を用いなかった）。試験結果を図11に示す。白丸で表されているデータは、出口における温度のデータを示し、黒三角で表されているデータは、出口において検出されたCOのデータを示す。試験時間の120分の間ずっと、フィルター出口ではCOは一切検出されなかった。フィルター出口における空気の温度（グラフ上の白丸）はわずかに上昇したが、やがて約42.7一定にとどまった。この実施例は、本発明の触媒が、極めて高いCO酸化活性を有していることを示している。

#### 【0159】

20

##### 実施例3

TiO<sub>2</sub>/クラレGG(Kuraray GG)炭素の上にスパッタされたAu:

##### 高流量の場合のCO入口濃度における段階的变化の影響

このサンプルは、DI水中に分散させた10%ホンビカット(Hombikat)UV100チタニアを用いて予めコーティングした300mLのクラレGG(Kuraray GG)12×20メッシュ、活性炭に上に金をスパッタコーティングすることにより調製した。イカ・ウルトラ・ツラックス(IKA Ultra Turrax)T18ホモジナイザー(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE)のイカ・ワークス・インコーポレーテッド(IKA Works, Inc.)製)を用いて、22.1グラムのホンビカット(Hombikat)UV100(独国デュースブルク(Duisburg, Germany)のザハトレーベン・ヘミー・GmbH(Sachtleben Chemie GmbH)製)を、150グラムの脱イオン水の中に分散させた。そのチタニア分散体を、ペリスタポンプ(イリノイ州シカゴ(Chicago, IL)のコール・パマー・インストラメンツ・カンパニー(Cole Palmer Instruments Co.)モデルwz1r057)を用い、150g/分でポンプ輸送し、クオルパック(Qorpak)指駆動トリガースプレー器(ペンシルバニア州ブリッジビル(Bridgeville, PA)のクオルパック(Qorpak)製)を通して細かなミストとして)そのスラリーを、20度の角度、18rpmで回転している1ガロンの鋼製回転反応器の中で混合されている200グラムのクラレGG(Kuraray GG)12×20メッシュ活性炭の上に振りかけた。その粒状物をコーティングした後に、ヒートガンを用いて水を充分に除去して、その粒状物が回転反応器の中で自由に流動できるようにした。そのコーティングした粒状物をオープン中120で約2時間乾燥させると、均質な白色のコーティングが得られた。そのサンプルを150で24時間さらに乾燥させた。126グラムのサンプルに、1.34グラムの金(ターゲットの重量損失からの計算値)を用いてコーティングした。コーダーとしては高さ2.7cm、ブレードギャップ2.7mm搅拌器を使用し、穴あきブレードの回転速度を4rpmとした。バックグラウンド圧力は、8.50×10<sup>-5</sup>トルであった。スパッタ動力は、1時間で0.04kWであった。

30

#### 【0160】

50mLのサンプルを、実施例1におけると同様にして試験(試験方法1)したが、た

40

50

だし、30 L / 分に代えて64 L / 分の流量とした。さらなる違いとしては、試験開始時のCOチャレンジ濃度が1200 ppmであり、そして約60分のところで、入口CO濃度を突然10,000 ppmにまで上げた。取付具中のサンプルのPは、85 L / 分のときに、18.5 mmH<sub>2</sub>Oとなった。試験RHは90%よりも高かった。

#### 【0161】

それらの結果を図12のグラフに示す。白丸で表されているデータは、出口における温度のデータを示し、黒三角で表されているデータは、出口において検出されたCOのデータを示す。フィルターの出口におけるCO濃度は、速やかに約10~11 ppmの平坦域に達した。湿時チャレンジにおける水蒸気の乾燥触媒に対する相互作用からくる、温度スパイクはほとんど観察されなかった。フィルター出口における空気の温度（白丸）は約36一定に保たれた。COチャレンジを段階的に10,000 ppmに増加させた後では、出口におけるCO濃度は上向きの中程度のスパイクを見せたが、速やかに12~15 ppmまで戻った。出口における空気の温度は、急激に上昇はじめ、約109に達した。約90分後に、CO入口濃度を1200 ppmに戻した。その触媒は、温度が50未満にまで低下しても、機能し続けた。この実施例における触媒は、試験時間の間に0.8 gの增量があった。

#### 【0162】

この試験の間の出口CO濃度もまた、B & Kガス分析計（B & K gas analyz er）を用いてモニターした。この装置では、約1分ごとにサンプルのCO含量を分析することができたが、それに対してGCでは、分析を完了するのに約3分かかった。B & Kにより測定された最高CO濃度は、111 ppmであった。

#### 【0163】

この試験におけるこの触媒で観察された、入口CO濃度の突然の変化に対する速やかな応答は、CO用の呼吸マスクフィルターにおいては高度に望ましい。段階的な濃度上昇に対するこのサンプルの応答は、アルミナホストを使用した比較例A（後述）におけるサンプルの応答に比較して、かなり早く、かつはるかに穏やかであった。

#### 【0164】

##### 実施例4

脱イオン水スラリー中でコーティングした、GG炭素上12.5重量パーセントホンピカット（Hombikat）

イカ・ウルトラ・ツラックス（IKA Ultra Turrax）T18 ホモジナイザー（デラウェア州ウィルミントン（Wilmington, DE）のイカ・ワークス・インコーポレーテッド（IKA Works, Inc.）製）を用いて、28.5グラムのホンピカット（Hombikat）UV100（独国のザハトレーベン（Sachtleben, Germany）製）を、160グラムの脱イオン水の中に分散させた。そのチタニア分散体を、ペリスタポンプ（イリノイ州シカゴ（Chicago, IL）のコール・パマー・インストラメンツ・カンパニー（Cole Palmer Instruments Co.）モデルwz1r057）を用い、150g / 分でポンプ輸送し、クオルパック（Qorpak）指駆動トリガースプレー器（ペンシルバニア州ブリッジビル（Bridgeville, PA）のクオルパック（Qorpak）製）を通して細かなミストとしてそのスラリーを、20度の角度、18 rpmで回転している1ガロンの鋼製反応器の中で混合されている200グラムのクラレGG（Kuraray GG）12×20メッシュ活性炭の上に振りかけた。その粒状物をコーティングした後に、ヒートガンを用いて水を充分に除去して、その粒状物が回転反応器の中で自由に流動できるようにした。そのコーティングした粒状物をオープン中120で約2時間乾燥させると、均質な白色のコーティングが得られた。そのサンプルを150で24時間さらに乾燥させた。PVD法を用いて、126グラムのサンプルに、6.98グラムの金（ターゲットの重量損失からの計算値）を用いてコーティングした。そのコーティングでは、高さ2.7 cmを有する攪拌器を使用し、その穴あきブレードは4 rpmで回転させた。バックグラウンド圧力は、7.90×10⁻⁵トルであった。スパッタ動力は、2時間で0.12 kWであつ

10

20

30

40

50

た。

### 【0165】

#### 実施例5

脱イオン水スラリー中でコーティングしたGG炭素上10重量パーセントST-31

イカ・ウルトラ・ツラックス(IKA Ultra Turrax)T18ホモジナイザー(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE)のイカ・ワークス・インコーポレーテッド(IKA Works, Inc.)製)を使用して、22.1グラムのST-31(日本国の大原(Ishihara, Japan)製)を160グラムの脱イオン水の中に分散させた。そのチタニア分散体を、ペリスタポンプ(イリノイ州シカゴ(Chicago, IL)のコール・パマー・インストラメンツ・カンパニー(Cole Palmer Instruments Co.)モデルwz1r057)を用い、150g/分でポンプ輸送し、クオルパック(Qorpak)指駆動トリガースプレー器(ペンシルバニア州ブリッジビル(Bridgeville, PA)のクオルパック(Qorpak)製)を通して細かなミストとしてそのスラリーを、20度の角度、18rpmで回転している1ガロンの鋼製反応器の中で混合されている200グラムのクラレGG(Kuraray GG)12×20メッシュ活性炭の上に振りかけた。その粒状物をコーティングした後に、ヒートガンを用いて水を充分に除去して、その粒状物が回転反応器の中で自由に流動できるようにした。そのコーティングした粒状物をオープン中120で約2時間乾燥させると、均質な白色のコーティングが得られた。そのサンプルを150で24時間さらに乾燥させた。PVD法を用いて、133グラムのサンプルに、3.56グラムの金(ターゲットの重量損失からの計算値)を用いてコーティングした。そのコーティングでは、高さ2.7cmを有する攪拌器を使用し、その穴あきブレードは4rpmで回転させた。バックグラウンド圧力は、 $1.020 \times 10^{-5}$ トルであった。スパッタ動力は、1時間で0.12kWであった。

### 【0166】

#### 実施例6

0.5MのKOHスラリー中でコーティングしたGG炭素上12.5重量パーセントST-31

イカ・ウルトラ・ツラックス(IKA Ultra Turrax)T18ホモジナイザー(デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE)のイカ・ワークス・インコーポレーテッド(IKA Works, Inc.)製)を使用して、28.5グラムのST-31(日本国の大原(Ishihara, Japan)製)を160グラム0.5MのKOHの中に分散させた。そのチタニア分散体を、ペリスタポンプ(イリノイ州シカゴ(Chicago, IL)のコール・パマー・インストラメンツ・カンパニー(Cole Palmer Instruments Co.)モデルwz1r057)を用い、150g/分でポンプ輸送し、クオルパック(Qorpak)指駆動トリガースプレー器(ペンシルバニア州ブリッジビル(Bridgeville, PA)のクオルパック(Qorpak)製)を通して細かなミストとしてそのスラリーを、20度の角度、18rpmで回転している1ガロンの鋼製反応器の中で混合されている200グラムのクラレGG(Kuraray GG)12×20メッシュ活性炭の上に振りかけた。その粒状物をコーティングした後に、ヒートガンを用いて水を充分に除去して、その粒状物が回転反応器の中で自由に流動できるようにした。そのコーティングした粒状物をオープン中120で約2時間乾燥させると、均質な白色のコーティングが得られた。そのサンプルを150で24時間さらに乾燥させた。PVD法を用いて、143グラムのサンプルに、6.56グラムの金(ターゲットの重量損失からの計算値)を用いてコーティングした。そのコーティングでは、高さ2.7cmを有する攪拌器を使用し、その穴あきブレードは4rpmで回転させた。バックグラウンド圧力は、 $9.0 \times 10^{-5}$ トルであった。スパッタ動力は、1時間で0.24kWであった。

### 【0167】

#### 実施例7

10

20

30

40

50

0.5 M の KOH スラリー中でコーティングした GG 炭素上 10 重量パーセント ST - 3  
1

イカ・ウルトラ・ツラックス (IKA Ultra Turrax) T18 ホモジナイザー (デラウェア州 ウィルミントン (Wilmington, DE) のイカ・ワークス・インコーポレーテッド (IKA Works, Inc.) 製) を使用して、22.1 グラムの ST - 31 (日本国 の石原 (Ishihara, Japan) 製) を 160 グラム 0.5 M の KOH の中に分散させた。そのチタニア分散体を、ペリスタポンプ (イリノイ州 シカゴ (Chicago, IL) のコール・パーマー・インストラメンツ・カンパニー (Cole Palmer Instruments Co.) モデル wz1r057) を用い、150 g / 分でポンプ輸送し、クオルパック (Qorpak) 指駆動トリガースプレー器 (ペンシルバニア州 ブリッジビル (Bridgeville, PA) のクオルパック (Qorpak) 製) を通して細かなミストとしてそのスラリーを、20 度の角度、18 rpm で回転している 1 ガロンの鋼製回転反応器の中で混合されている 200 グラムのクラレ GG (Kuraray GG) 12 × 20 メッシュ活性炭の上に振りかけた。その粒状物をコーティングした後に、ヒートガンを用いて水を充分に除去して、その粒状物が回転反応器の中で自由に流動できるようにした。そのコーティングした粒状物をオープン中 120 で約 2 時間乾燥させると、均質な白色のコーティングが得られた。そのサンプルを 150 で 24 時間さらに乾燥させた。PVD 法を用いて、137 グラムのサンプルに、6.34 グラムの金 (ターゲットの重量損失からの計算値) を用いてコーティングした。そのコーティングでは、高さ 2.7 cm を有する攪拌器を使用し、その穴あきブレードは 4 rpm で回転させた。バックグラウンド圧力は、 $1.06 \times 10^{-5}$  トルであった。スパッタ動力は、1 時間で 0.24 kW であった。

#### 【0168】

##### 実施例 8

##### サンプル 4 ~ 7 における CO 触媒性能

次の表に、CO 酸化に関するサンプル 4 ~ 7 の性能を示す。それらのサンプルの性能は、図 9 にも示されている。

#### 【0169】

サンプル番号	サンプルの内容	C0% T0.5	C0% T5	C0% T10	C0% T15	C0% T20	C0% T25	C0% T30
4	GG 炭素の上に DI 分散 スプレーした 12.5 % ホンピカット (Hom b i k a t) 、 6.98 g 金	99.9	99.8	99.8	99.7	99.6	99.5	99.5
4	GG 炭素の上に DI 分散 スプレーした 12.5 % ホンピカット (Hom b i k a t) 、 6.98 g 金、70°C で 7 日間エージング	98	99	99.5	99.9	99.9	99.9	99.9
5	GG 炭素の上に DI 分散 スプレーした 10 % ST - 31 、3.56 g 金	91	99	99	99	99	99	99
6	GG 炭素の上に 0.5 M の KOH 分散スプレーした 12.5 % ST - 31 、 6.56 g 金	86.3	99.6	99.5	99.4	99.4	99.3	99.3
7	GG 炭素の上に 0.5 M の KOH 分散スプレーした 10 % ST - 31 、 6.34 g 金	92.8	99.4	99.3	99.2	99.1	99	98.9

#### 【0170】

##### 比較例 A

10

20

30

40

50

TiO<sub>2</sub> / 洗浄アルコア (Alcoa) 450 アルミナの上にスパッタさせたAu : CO入口濃度における段階的变化の影響

このサンプルは、0.5MのK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液に分散させて、10%ホンビカット (Hombikat) UV100チタニアを用いて予めコーティングされている、洗浄アルコア (Alcoa) 450 アルミナビーズ状成形物 300mL の上に、金をスパッタコーティングすることにより調製した。

#### 【0171】

チタニアコーティングしたアルコア (Alcoa) 450 アルミナビーズ状成形物は以下の方法により調製した。遠心器により、500mLの脱イオン水を用いて30.07gの - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, WI) のシグマ・アルドリッヂ・ファイン・ケミカルズ (Sigma Aldrich Fine Chemicals) 製) を洗浄することにより、水中に - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む着色剤分散体を調製した。次いでこの物質を、3.0gの炭酸カリウムを500mLの脱イオン水に溶解させて調製した、500mLの炭酸カリウム溶液を用いて洗浄した。最後にその物質を、500mLの脱イオン水を用いて洗浄し、遠心器により分離した。その回収した固形物を脱イオン水の中に再分散させて、酸化鉄を1.64重量%の濃度とした。この分散体を使用してチタニア分散体を着色し、アルコア (Alcoa) 450 アルミナビーズ状成形物の上にコーティングしたチタニアの均質性がモニターできるようにした。

#### 【0172】

使用するアルコア (Alcoa) 450 アルミナビーズ状成形物を調製するために、約1リットルのビーズ状成形物を2リットルの脱イオン水の中に浸漬させた。それらを、濾過フラスコに取り付けた大きなブナーロートに注ぎ込んだ。洗浄水は、重力の作用によって、ロートからフラスコへ落ちるにまかせた。そのビーズ状成形物を、8リットルの脱イオン水を徐々に加えながらさらに洗浄した。次いで、ロートにアスピレーター減圧を加えて、そのビーズ状成形物を洗浄水から分離した。ビーズ状成形物をオープン中140で乾燥させ、密閉容器に入れて冷却し、使用するまで保存した。

#### 【0173】

チタニア分散体は、高剪断ミキサー (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE) のイカ・ワークス・インコーポレーテッド (IKA Works, Inc.) 製のイカ・ウルトラ・ツラックス (IKA Ultra Turrax) T18ミキサー) を用いて、10.0gのホンビカット (Hombikat) UV100チタニア (德国デュースブルク (Duisburg, Germany) のザハトレーベン・ヘミー・GmbH (Sachtleben Chemie GmbH) 製) と、10.1gの - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 着色剤分散体、5.0gの炭酸カリウム、および90.2gの脱イオン水を混合することにより調製した。クオルパック (Qorpak) 指駆動トリガースプレー器 (ペンシルバニア州ブリッジビル (Bridgeville, PA) のクオルパック (Qorpak) 製) を用いて、ガラストレーの上に均等に広げたアルコア (Alcoa) 450 アルミナビーズ状成形物の薄い床の上に、微細なミストとしてその分散体をスプレーすることにより、この混合物を、215.0gの洗浄済みのアルコア (Alcoa) 450 アルミナビーズ状成形物に適用した。2スプレーが終わるごとに、そのアルミナビーズ状成形物の床をゴム製のポリスマンを使用して穏やかに混合して、チタニア分散体を用いて均質にコーティングされたビーズ状成形物を得た。適用した後で、コーティングされたビーズ状成形物をオープン中で、100で1時間、次いで140で2時間かけて乾燥させた。

#### 【0174】

この物質の触媒サンプルは、チタニアコーティングされたアルコア (Alcoa) 450 アルミナビーズ状成形物の300mLのサンプルに金をスパッタコーティングすることによって調製したが、その堆積条件は以下のとおりである：カソード電力0.03kW；スパッタ時間60分；ブレードギャップ6.9mm；金ターゲットの重量損失1.14g。

10

20

30

40

50

## 【0175】

100mLのサンプルについて、実施例3と同一の条件下に試験した（試験手順1）。取付具中のサンプルのPは、85L／分のときに、5.2mmH<sub>2</sub>Oとなった。試験RHは90%よりも高かった。試験結果を図13に示している。白菱形で表されているデータは、出口における温度のデータを示し、黒三角で表されているデータは、出口において検出されたCOのデータを示す。フィルターの出口におけるCO濃度（黒三角）は、0から約12ppmまで1時間かけて徐々に上昇した。フィルター出口における空気の温度（白丸）は約54までスパイクしているが、これは、湿分を含むチャレンジ空気が乾燥した触媒に接触したところである。この温度におけるスパイクは、ホストが炭素であって実施例3の活性化触媒サンプルでは起こらなかった。次いで温度は1時間かけて徐々に低下して、約36.5となっ<sup>10</sup>た。

## 【0176】

試験開始後約60分のところで、入口CO濃度を突然増やして、10,000ppmとした。出口におけるCO濃度で顕著な上向きのスパイクが認められた後で、再び約6ppmにまで戻った。このサンプルにおける回復時間は、実施例3の場合よりも遅かった。

## 【0177】

この試験の間の出口CO濃度もまた、B&Kガス分析計（B&K gas analyz er）を用いてモニターした。この装置では、約1分ごとにサンプルのCO含量を分析することができたが、それに対してGCでは、分析を完了するのに約3分かかった。B&Kで測定された最高CO濃度は1170ppmであったが、これは、実施例3において観察されたより穏やかなスパイクよりも1桁高い。出口における空気の温度は、急激に上昇しあじめ、約105に達した。<sup>20</sup>

## 【0178】

約90分後に、CO入口濃度を1200ppmに低下させた。その触媒は、温度が50未満にまで低下しても、機能し続けた。この試験の間において、触媒は7.7g重量が増加した。この実施例におけるアルミナ触媒は、実施例3の活性炭触媒の場合よりは、より多くのCOを低いCO出口濃度に再び戻るまでの間に床からスリップさせた。

## 【0179】

## 実施例9

TiO<sub>2</sub>/クラレGG（Kuraray GG）炭素の上にスパッタされたAu：

シクロヘキサンの物理的吸着に対する影響

触媒について、シクロヘキサンチャレンジに関する試験を行って、有機蒸気の物理的吸着におけるその性能を評価した。未処理のクラレGG（Kuraray GG）12×20活性炭を対照として試験した。高剪断ミキサー（イカ・ウルトラ・ツラックス（IKA Ultra Turrax）T18ミキサー、デラウェア州ウィルミントン（Wilmington, DE）の（イカ・ワークス・インコーポレーテッド（IKA Works, Inc.）製）を用い、10.0gのホンビカット（Hombikat）UV100チタニア（、独国デュースブルク（Duisburg, Germany）のザハトレーベン・ヘミー・GmbH（Sachtleben Chemie GmbH）製）を60gの脱イオン水と混合することにより、チタニア分散体を調製した。クオルパック（Qorpak）指駆動トリガースプレー器（ペンシルバニア州ブリッジビル（Bridgeville, PA）のクオルパック（Qorpak）製）を用いて、ガラストレーの上に均等に広げたGG炭素の薄い床の上に、微細なミストとしてその分散体をスプレーすることにより、この混合物を、100グラムの12×20メッシュクラレGG（Kuraray GG）炭素粒子に適用した。1～2回のスプレーが終わるごとに、ゴム製のスパチュラを用いて炭素粒子の床を穏やかに混合して、炭素粒子の上にチタニア分散体が均質にコーティングされるようにした。チタニアの添加後、そのチタニアコーティングされた粒子をオープン中で、100で30分、次いで150で1時間かけて乾燥させた。<sup>40</sup>

## 【0180】

それぞれ5mL（2.1g）について、1.6L／分の1000ppmシクロヘキサン

50

チャレンジに対する試験を実施したが、それには試験手順 2 に記載の方法を使用した。 C O に代えてシクロヘキサンを分析するために、 G C には、長さ 6 フィートの 10 % S E - 30 / クロモソルブ ( Chromosorb ) W - H P 80 / 100 のカラムを取り付けた。

#### 【 0181 】

それらの結果を表 14 に示す。シクロヘキサンに対する保護では、いずれのサンプルの能力もまったく同じである。驚くべきことには、その複合触媒系のチタニアコーティングは、活性炭担体ホストの内部細孔容積の中へ、有機蒸気分子を速やかに移動させることに関しては、不都合な妨害を示さない。このことは、本発明の複合触媒の中に組み入れられた炭素ホストが、物理的吸着のためのかなりの容量を保持しているということを示している。この二重機能性は、呼吸マスクフィルターに使用するには有利である。10

#### 【 0182 】

本明細書を考慮したり、本明細書に開示された本発明を実施したりすれば、本発明のその他の実施態様は当業者には自明であろう。当業者であれば、冒頭の特許請求項に示された本発明の範囲と精神から外れることなく、本明細書に記載の原理および実施態様に、各種の省略、修正および変更を加えることが可能であろう。

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0183 】

【 図 1 】本発明の代表的触媒表面（上述の譲受人の同時係属中出願の実施例 3 の物質）の断面の T E M 画像である。20

【 図 2 】図 2 の装置の概略透視図である。

【 図 3 】担体の上に触媒的に活性な金を堆積させるための、 P V D プロセスを実施するための装置の、概略側面図である。

【 図 4 a 】 C O 酸化のための触媒的特性を評価するための、サンプルを C O チャレンジにかけるのに使用した試験システムの概略図である。

【 図 4 b 】 C O 酸化のための触媒的特性を評価するための、サンプルを C O チャレンジにかけるのに使用した試験システムの概略図である。

【 図 5 】サンプルの触媒特性をクロマトグラフ的に解析するために使用したシステムの概略図である。

【 図 6 】ナノ多孔質チタニア粒子およびそのアグリゲートを炭素ホスト粒子の上にコーティングした、本発明の複合粒子の S E M を示す図である。30

【 図 7 】ナノ多孔質チタニア粒子およびそのアグリゲートを炭素ホスト粒子の上にコーティングした、本発明の複合粒子の S E M を示す図である。

【 図 8 】ナノ多孔質チタニア粒子（そのチタニアの上に P V D 法を用いて金が予め堆積させてある）およびそのアグリゲートを炭素ホスト粒子の上にコーティングした本発明の複合粒子の S E M を示す図である。

【 図 9 】実施例 4 ~ 7 の触媒が C O の触媒反応に有効であることを示すグラフである。

【 図 10 】実施例 1 に内容を示された条件下で、 C O 入口濃度を段階的に変化させた場合の効果を示すグラフである。

【 図 11 】実施例 2 の結果を示すグラフである。

【 図 12 】実施例 3 の結果を示すグラフである。

【 図 13 】比較例 A の結果を示すグラフである。

【 図 14 】実施例 9 の結果を示すグラフである。40

【図1】

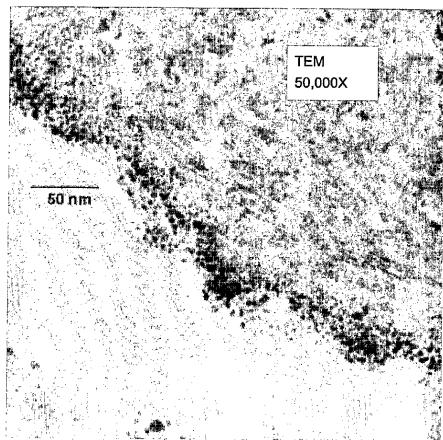


FIG. 1

【図2】

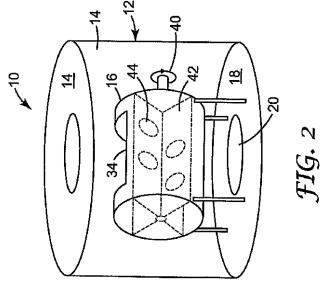


FIG. 2

【図4 b】

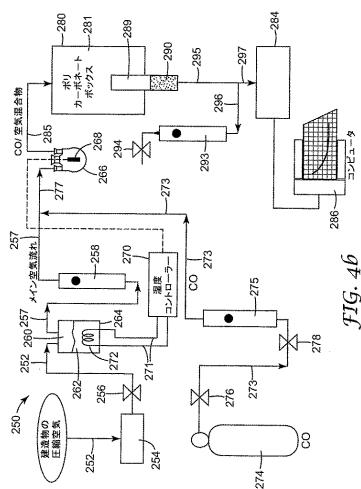


FIG. 4b

【図3】

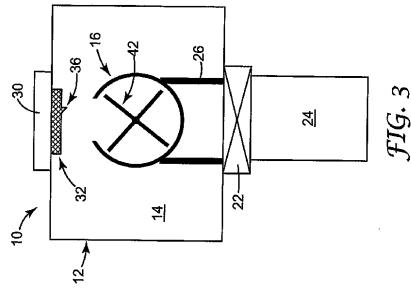


FIG. 3

【図4 a】

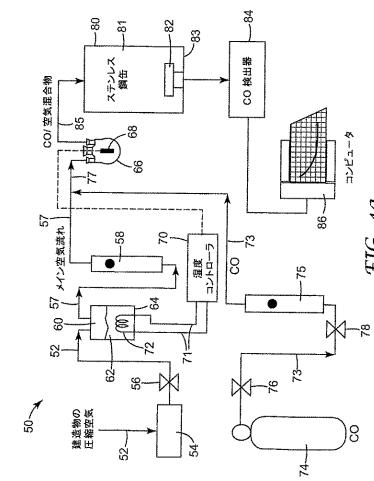


FIG. 4a

【図5】

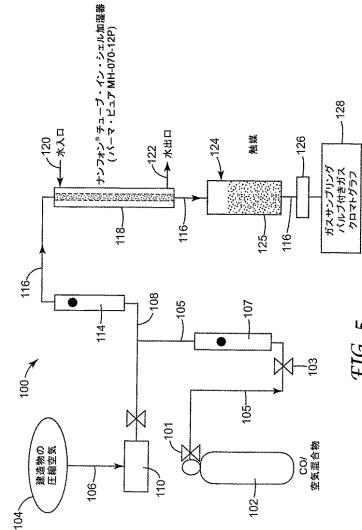


FIG. 5

【図6】

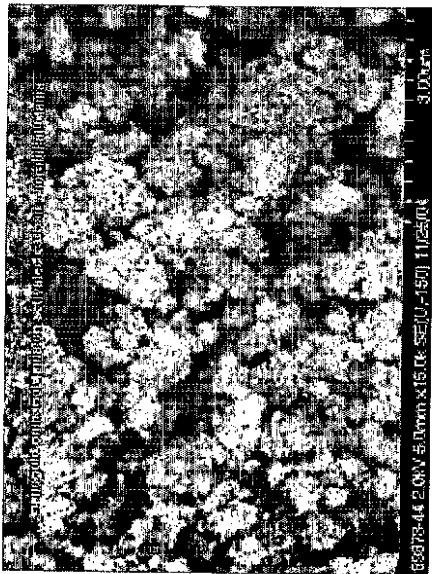


FIG. 6

【図7】



FIG. 7

【図8】

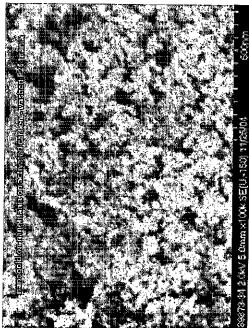


FIG. 8

【図9】

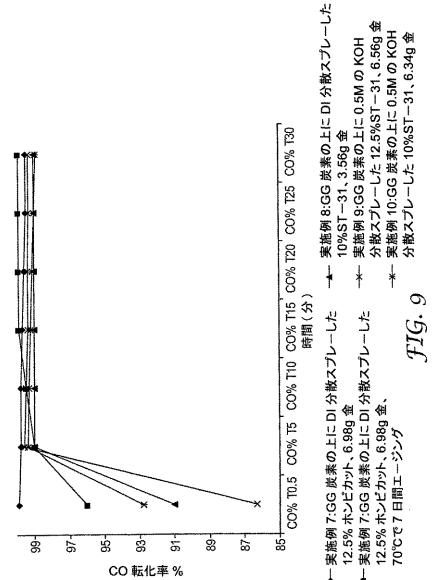


FIG. 9

【図 10】

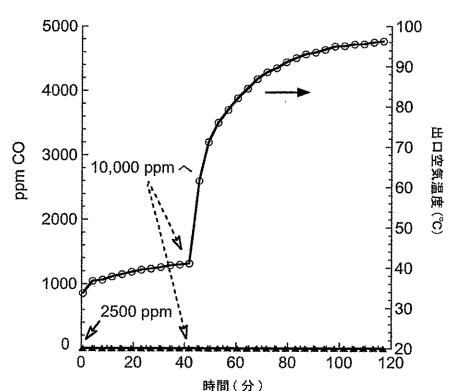


FIG. 10

【図 11】

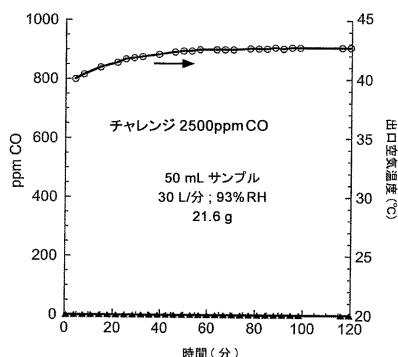


FIG. 11

【図 12】

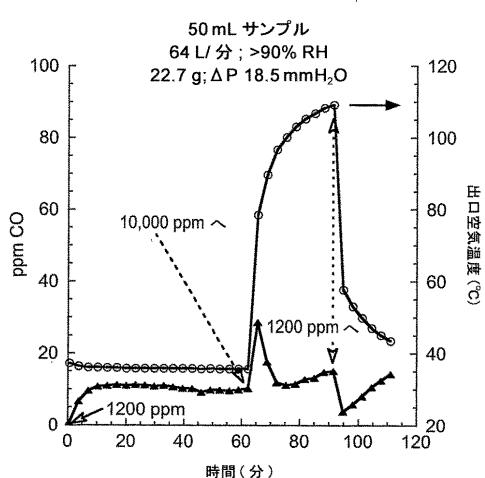


FIG. 12

【図 13】

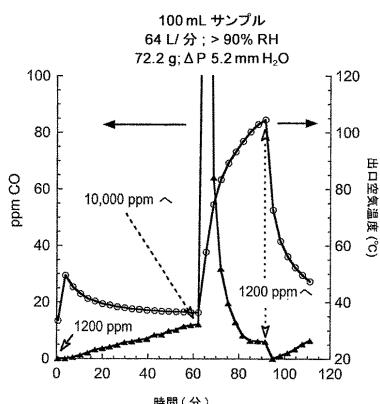


FIG. 13

【図 1 4】

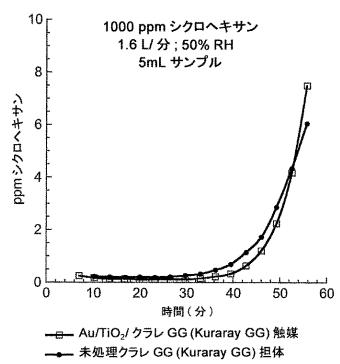


FIG. 14

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 0 1 D 53/36

G

(74)代理人 100126789

弁理士 後藤 裕子

(72)発明者 ジョン・ティ・ブレイディ

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427、スリーエム・センター

(72)発明者 マービン・イー・ジョーンズ

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427、スリーエム・センター

(72)発明者 ラリー・エイ・ブレイ

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427、スリーエム・センター

(72)発明者 ジーナ・エム・ブッセラート

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427、スリーエム・センター

(72)発明者 クレイグ・エス・チェンバレン

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427、スリーエム・センター

(72)発明者 ジョン・エス・ヒューバーティ

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427、スリーエム・センター

(72)発明者 アレン・アール・シードル

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427、スリーエム・センター

(72)発明者 トーマス・イー・ウッド

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427、スリーエム・センター

(72)発明者 バドリ・ベーララガバン

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427

(72)発明者 デュエイン・ディ・フランズラー

アメリカ合衆国55133-3427ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス3  
3427

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開2004-188243(JP,A)

特開2004-146223(JP,A)

特開2003-299965(JP,A)

特表2002-542030(JP,A)

特開平09-122478(JP,A)

特開平03-097623(JP,A)

特開平10-226509(JP,A)

特開2001-300347(JP,A)

特開平10-085588(JP,A)

特表2000-510042(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J      2 1 / 0 0    -    3 8 / 7 4  
B 0 1 D      5 3 / 8 6  
B 0 1 D      5 3 / 9 4