



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0044901
(43) 공개일자 2010년04월30일

(51) Int. Cl.

C23C 14/06 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)

C23C 16/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7006030

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년08월12일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년03월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/072867

(87) 국제공개번호 WO 2009/026035

국제공개일자 2009년02월26일

(30) 우선권주장

11/841,362 2007년08월20일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

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

(72) 발명자

비라라가반 바드리

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

우드 토마스 이

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

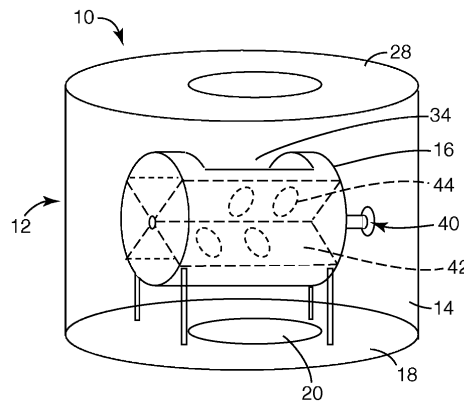
전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 촉매 생성 방법

(57) 요약

금 기반의 이중 촉매 시스템을 생성하는 방법은 산화 분위기에서 물리적 증착에 의해 나노입자 지지 매체 상에 미세 나노스케일 금을 침착시키는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

참베를레인 크레이그 에스

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

바나췌 셔릴 에이

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

특허청구의 범위

청구항 1

산화 분위기에서 물리적 증착에 의해 나노입자 지지 매체 상에 미세 나노스케일 금을 침착하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 침착하는 단계는 스퍼터 침착, 증발, 캐소드 아크 침착 및 이의 조합으로부터 선택된 기술에 의해 수행되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산화 분위기는 적어도 하나의 산소 함유 가스를 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 산소 함유 가스는 산소, 물, 과산화수소, 오존 및 이의 조합으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 산소 함유 가스는 상기 산화 분위기에서 모든 가스의 총 중량에 기초하여 0.05 중량% 내지 60 중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 미세 나노스케일 금은 모든 치수가 4 나노미터 크기 이하인 금 바디(body)를 포함하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 미세 나노스케일 금은 생성된 촉매 시스템이 상기 미세 나노스케일 금 및 상기 나노입자 지지 매체의 총 중량에 기초하여 0.005 내지 10 중량% 금을 포함하는 조건 하에 상기 나노입자 지지 매체 상에 침착되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 촉매 시스템은 상기 미세 나노스케일 금 및 상기 나노입자 지지 매체의 총 중량에 기초하여 0.005 내지 5 중량% 금을 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 적어도 2개의 치수가 30 나노미터 크기 이하인 나노입자를 포함하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 평균 직경이 50 나노미터보다 크고 100 나노미터보다 작은 나노입자를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 나노입자의 응집체를 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 응집체는 모든 치수가 0.1 마이크로미터 내지 15 마이크로미터의 평균 크기 범위에 있는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 0.4보다 큰 공극률을 갖는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 나노다공성인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 1 나노미터 내지 100 나노미터 크기 범위의 기공의 총 체적의 20% 보다 큰 1 나노미터 내지 10 나노미터 크기 범위의 기공에 대한 총 나노다공 용량을 갖는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 분말, 입자, 펠릿, 과립, 압출물, 섬유, 셀, 벌집, 플레이트, 스크림(scrim), 천, 종이 및 이의 조합으로부터 선택되는 형태를 갖는 지지체 재료를 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 지지체 재료의 상기 형태는 분말, 입자 및 이의 조합으로부터 선택되는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 탄소질 재료, 규소질 재료, 금속 산화물, 및 이의 조합으로부터 선택되는 재료를 포함하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 호스트 재료의 입자 상에 담지된 게스트 재료의 입자를 포함하는 복합 지지 매체이며, 호스트 재료의 입자는 상기 게스트 재료의 입자보다 평균 직경이 더 큰 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 게스트 재료의 입자는 평균 직경이 1 나노미터 내지 30 나노미터이고, 상기 호스트 재료의 입자는 평균 직경이 3 마이크로미터 내지 5000 마이크로미터인 방법.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 게스트 재료의 입자는 다공성인 방법.

청구항 22

제19항에 있어서, 상기 게스트 재료는 금속 산화물을 포함하고, 상기 호스트 재료는 탄소질 재료, 금속 산화물, 또는 이의 조합을 포함하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 게스트 재료는 티타늄, 세륨, 또는 이의 조합을 포함하는 산화물을 포함하고, 상기 호스트 재료는 탄소질 재료를 포함하는 방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체에 활성화제를 적용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체를 열처리하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 26

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체는 상기 침착의 적어도 일부 중에 혼합되고 분쇄되는 방법.

청구항 27

제1항에 있어서, 상기 나노입자 지지 매체 상에 상기 미세 나노스케일 금에 더하여 적어도 하나의 금속을 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 28

나노입자 금속 산화물, 나노입자 금속 산화물 게스트 재료와 활성탄 호스트 재료를 포함하는 복합 지지 매체, 및 이의 조합으로부터 선택되는 나노입자 지지 매체 상에 미세 나노스케일 금을 침착하는 단계를 포함하고,

상기 침착하는 단계는 산소, 물, 과산화수소, 오존, 및 이의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 산소 함유 가스를 포함하는 산화 분위기에서 스퍼터 침착에 의해 수행되는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 금속 산화물은 티타늄의 산화물 및 이의 조합으로부터 선택되는 방법.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 산소 함유 가스는 산소, 물 및 이의 조합으로부터 선택되는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 산소 함유 가스는 산소인 방법.

청구항 32

나노입자 티타니아 상에 미세 나노스케일 금을 포함하는 촉매 시스템으로서,

상기 미세 나노스케일 금은 상기 미세 나노스케일 금과 상기 나노입자 티타니아의 총 중량에 기초하여 1 중량% 보다 큰 양으로 존재하고, 상기 나노입자 티타니아 상의 미세 나노스케일 금은 CIE 색 좌표 세트 L^* , a^* , 및 b^* 에 의해 기술되는 색을 나타내며, $d/8^\circ$ 지오메트리를 사용한 총 반사율 측정에 의해 결정되는 바와 같이 상기 L^* 색 좌표는 64보다 크고, 상기 a^* 색 좌표는 0보다 작고, 상기 b^* 색 좌표는 0보다 작은 촉매 시스템.

청구항 33

제32항의 촉매 시스템을 포함하는 호흡 보호 용품.

청구항 34

- (a) 제1항의 방법에 의해 생성된 촉매 시스템을 제공하는 단계와;
- (b) 상기 촉매 시스템을 사용하여 상기 촉매 시스템과 접촉하는 재료를 산화시키는 단계를 포함하는 촉매 방법.

청구항 35

- (a) 제28항의 방법에 의해 생성된 촉매 시스템을 제공하는 단계와;
- (b) 상기 촉매 시스템을 사용하여 상기 촉매 시스템과 접촉하는 재료를 산화시키는 단계를 포함하는 촉매 방법.

청구항 36

- (a) 제32항의 촉매 시스템을 제공하는 단계와;
- (b) 상기 촉매 시스템을 사용하여 상기 촉매 시스템과 접촉하는 재료를 산화시키는 단계를 포함하는 촉매 방법.

명세서

기술 분야

본 발명은 금 기반 촉매 시스템을 생성하기 위한 방법, 그에 의해 생성된 촉매 시스템, 촉매 시스템을 포함하는 용품, 및 촉매 방법에서의 촉매 시스템의 사용에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 나노스케일 금 입자는 통상의 조대한 금 그레인과는 상이한 물리적 및 화학적 특성을 나타낸다. 특히, 나노스케일 금은 촉매 활성이고, 일산화탄소를 산화시켜 이산화탄소를 형성하기 위한 촉매로서 사용될 수 있다. 촉매 활성 금은 또한 디젤 배기가스 흐름의 탄소질 매연의 산화, 불포화 및 포화 탄화수소의 산화 등과 같은 다른 산화 반응을 촉매하는데 사용하도록 제안되었다.
- [0003] 일반적으로, 금의 나노입자는 매우 유동적이고 큰 표면 에너지를 가지며, 쉽게 유착하려는 경향이 있다. 유착을 방지하는 것은 어려워서, 금을 나노입자 형태로 유지하는 것을 어렵게 하였다. 금의 입자 크기가 증가함에 따라 금의 촉매 활성은 떨어지는 경향이 있기 때문에 이러한 유착은 바람직하지 못하다. 이러한 문제는 금에 있어서 비교적 독특하며, 백금 및 팔라듐과 같은 다른 귀금속의 경우에는 훨씬 덜 문제가 된다. 따라서, 균일하게 분산된 상태로 담체 상에 금 나노입자를 침착시키고 고정시키기 위한 방법을 찾아왔다.
- [0004] 다양한 지지체 상에 촉매 활성 금을 침착시키기 위해 지금까지 개발된 주요 방법들로는, (i) 예를 들어 탄산나트륨과 같은 염기를 첨가함으로써, 지지체와 금 전구체를 수산화물로서 용액으로부터 끌어내는 공침법, (ii) pH의 증가에 의해 금 전구체를 예비 형성된 지지체의 현탁액에 침전시키는 침착-침전법, 그리고 (iii) 금-포스핀 착물(예를 들어, $[Au(PPh_3)]NO_3$)을 새로 침전된 지지 전구체와 반응시키도록 하는 방법을 포함한다. 콜로이드의 사용, 그래프팅 및 증착과 같은 다른 절차들이 다양한 정도의 성공을 거두었다.
- [0005] 그러나, 상기 언급한 방법들은 심각한 재현성 문제를 갖는다. 이러한 재현성 문제는, 금 입자 크기 제어의 어려움, 염화물과 같은 이온에 의한 금 촉매의 독성화, 지지체의 기공에서의 활성 금의 감소, 일부 경우 금 촉매를 활성화시키기 위한 열처리의 필요성, 열처리에 의한 특정 촉매 부위의 불활성화, 금 산화 상태의 제어 결여, 및 수성 염기의 첨가에 의한 금 용액의 가수분해의 불균질 특성으로부터 야기되었다.
- [0006] 상기 언급한 침착-침전 방법에 의해 생성된 금 촉매는 전형적으로 공기 중의 열처리에 의해 활성화되었다. 그러나, 적어도 하나의 경우에, 이러한 열처리는 오존을 포함하는 분위기에서 수행되었다. 후자의 공정은 공기 중에 활성화된 대응하는 촉매보다는 더 안정적이지만 덜 활성인 촉매를 산출하였다.
- [0007] 나노다공성(nanoporosity)이 없도록 하기 위한 조건 하에 제조된 세라믹 티탄산염과 같은 다양한 나노 다공질이 아닌 지지 매체 상에 금을 침착시키는데 물리적 증착(PVD) 기술이 사용되었다. 보다 최근에는, 더 큰 알루미늄 또는 활성탄 입자(호스트 재료라 함)의 표면을 적어도 부분적으로 코팅하는 상대적으로 작은 티타니아 입자(게스트 재료라 함)로부터 유도된 복합 지지체를 포함하는 나노 다공질 지지체 상에 촉매 활성 금을 제공함으로써 효과적인 이중 촉매 시스템이 생성되었다. 이들 복합 시스템은 일산화탄소 산화에 관하여 효과적인 촉매 성능을 제공하였다.
- [0008] 요약하면, 금은 촉매로서 엄청난 잠재력을 제공하지만, 나노입자 형태의 금을 생성하고 유지하는데 수반되는 어려움이 상업적으로 실현 가능한 금 기반의 촉매 시스템의 개발을 계속해서 방해해 왔다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

- [0009] 따라서, 개선된 금 기반의 촉매 시스템 및 그의 생성을 위한 방법이 필요하다는 것이 인식된다. 특히, 향상된 촉매 활성, 또는 금의 비교적 높은 가격을 고려하여 현행 시스템 및 방법보다 낮은 비용으로 동등하거나 더 나은 촉매 활성을 내놓을 수 있는 금 기반의 시스템 및 방법에 대한 필요성이 인식된다.
- [0010] 간략하게, 일 태양에서, 본 발명은 금 기반의 이중 촉매 시스템을 생성하기 위한 방법을 제공한다. 본 방법은 산화 분위기에서 물리적 증착에 의해 나노입자 지지 매체 상에 미세 나노스케일 금을 침착시키는 것을 포함한다. 바람직하게는, 산화 분위기는 적어도 하나의 산소 함유 가스(보다 바람직하게는, 산소, 물, 과산화수소, 오존 및 이의 조합으로부터 선택된 산소 함유 가스)를 포함한다.
- [0011] 나노입자 지지 매체(예를 들어, 나노입자들의 다공성 응집체, 비교적 높은 표면적의 졸-겔-유도된 재료, 비교적 높은 표면적의 감마 알루미늄 등) 상에 미세 나노스케일 금을 침착시키기 위해 물리적 증착(PVD) 방법을 사용하면 촉매 활성 금의 사용을 상당히 용이하게 할 수 있고, 금 기반의 촉매 시스템을 개발하고 형성하고 사용하는 데 있어서 상당한 개선을 제공할 수 있다는 것이 발견되었다. 특히, 산화 분위기에서 나노입자 기재 상에 미세 나노스케일 금의 물리적 증착을 (예를 들어, 스퍼터링에 의해) 수행하면, 대단히 향상된 촉매 활성을 나타내는

금 기반 촉매 시스템을 제공할 수 있다는 것이 발견되었다.

- [0012] 본 발명의 방법은, 소정량의 침착된 금에 대하여, 비산화 분위기(예를 들어, 아르곤 가스만으로 구성됨)에서 제조된 대응하는 시스템보다 산화 공정(예를 들어, 일산화탄소의 산화)의 더 양호한 촉매 작용을 달성하는 촉매 시스템을 제공할 수 있다. 이는 더 적은 금의 로딩(loading)에 대해 효과적인 산화 촉매 활성을 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 단지 소량의 금만이 비교적 높은 활성을 위해 일반적으로 필요하다. 따라서, 본 발명의 방법의 적어도 일부 실시 형태는 현행 시스템 및 방법보다 낮은 비용으로 동등하거나 더 나은 촉매 활성을 나타내는 금 기반 촉매 시스템을 제공하는 방법에 대한 상기 언급한 필요성을 충족시킬 수 있다.
- [0013] 본 발명의 방법은 불균일 또는 불균질 지지체 표면이 이용되는 경우에도 강건하고(예를 들어, 비교적 긴 기간 동안 촉매 활성이고), 일관적이고, 비교적 균일한(예를 들어, 입자당 금 농도, 입자 크기 및 입자 크기 분포에 대해) 촉매 시스템을 제공할 수 있다. 방법에 사용된 나노입자 지지 매체는 높은 표면적을 가질 뿐만 아니라 금을 고정시키도록 명백하게 돕는 나노스케일 특징을 포함함으로써, 달리 성능 손실을 초래할 수 있는 금 입자 유착을 방지한다.
- [0014] 바람직한 지지 매체는 호스트 재료(예를 들어, 더 조대한 활성탄 입자)의 표면의 적어도 일부 상에 담지되는 게스트 재료(예를 들어, 티타니아 나노입자)를 포함하는 복합 지지 매체를 포함한다. 미세 나노스케일 금의 크기, 크기 분포 및 특성(예를 들어, 이산 입자들 또는 원자 클러스터)은 지지체 표면의 특성 및 금 침착 중의 스퍼터링 조건을 제어함으로써 제어될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 방법은 PVD에 의한 침착시 활성인 금을 제공할 수 있다. 일반적으로 일부 다른 방법의 경우와 같이 촉매를 활성화시키기 위한 열처리의 필요성이 없으며, 방법을 산화 민감성 지지체(예를 들어, 그렇지 않다면 종종 환원 분위기의 사용을 요구하는 탄소)와 함께 사용하기에 매우 적합하게 한다. 생성된 촉매 시스템은 습한 환경에서 효과적일 수 있고, 상온(예를 들어, 약 22℃ 내지 약 27℃) 및 더 낮은 온도(예를 들어, 5℃보다 낮음)를 포함하는 넓은 온도 범위에 걸쳐 작용할 수 있다.
- [0016] 용액 상태 공정과는 달리, 물리적 증착 방법은 매우 청정하고 본질적으로 촉매 시스템 내로 어떠한 불순물도 도입하지 않는다. 일반적으로 염화물이나 기타 바람직하지 않은 이온, 분자, 또는 반응 부산물을 제거할 세정 단계에 대한 필요성이 없다. 원한다면, (일산화탄소 및 SO₂와 같은 기타 공기 중의 오염물의 동시 산화와 같은) 하나 초과 반응의 촉매 작용을 가능하게 하도록 다른 금속이 동시에 또는 순차적으로 침착될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 방법에 의해 생성된 금 기반의 촉매 시스템은 (예를 들어, 개인용 인공호흡기는 물론 차량 및 빌딩 보호물에서의 사용을 통해) 비용 효과적인 일산화탄소 감소를 제공할 수 있다. 또한, 시스템은 연료 전지 공급 원료로부터의 일산화탄소 제거를 위해 내부 연소 엔진으로부터의 배기 가스의 정화를 위해서 사용될 수 있고 디젤 배기가스 흐름의 탄소질 매연의 산화 및 유기 화합물(예를 들어, 불포화 및 포화 탄화수소)의 선택적 산화와 같은 기타 산화 반응을 촉진시키는데 사용될 수 있다.
- [0018] 다른 태양에서, 본 발명은 또한 나노입자 티타니아 상에 미세 나노스케일 금을 포함하는 촉매 시스템을 제공하는데, 미세 나노스케일 금은 미세 나노스케일 금과 나노입자 티타니아의 총 중량에 기초하여 약 1중량%보다 큰 (그리고 바람직하게는 약 10중량%보다 작은) 양으로 존재하고, 나노입자 티타니아 상의 미세 나노스케일 금은 CIE 색 좌표 세트 L*, a*, 및 b*에 의해 기술되는 색을 나타내며, 여기에서 d/8° 지오메트리를 사용한 총 반사율 측정에 의해 결정되는 바와 같이 L* 색 좌표는 약 64보다 크고 a* 색 좌표는 약 0보다 작고 b* 색 좌표는 약 0보다 작다.
- [0019] 또 다른 태양에서, 본 발명은 본 발명의 상기한 촉매 시스템을 포함하는 호흡 보호 용품을 추가로 제공한다.
- [0020] 또 다른 태양에서, 본 발명은 (a) 본 발명의 상기한 촉매 시스템 또는 본 발명의 상기한 방법에 의해 제조된 촉매 시스템을 제공하는 단계와, (b) 촉매 시스템을 사용하여 촉매 시스템과 접촉하는 재료를 산화시키는 단계를 포함하는 촉매 작용을 위한 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 다음의 상세한 설명, 첨부된 특허청구범위 및 첨부 도면에 관하여 본 발명의 이들 및 다른 특징, 태양 및 이점을 보다 잘 이해할 것이다.

<도 1>

도 1은 본 발명의 방법의 실시 형태를 수행하기 위한 장치의 측단면도.

<도 2>

도 2는 도 1의 장치의 사시도.

<도 3>

도 3은 아래의 실시예 섹션에서 기재된 방법에 의해 제조된 촉매 시스템의 일산화탄소 산화 촉매 특성을 평가하는데 사용된 테스트 시스템의 개략도.

<도 4>

도 4는 3개의 CIE 색 좌표(L*, a* 및 b*)의 그래프에 따른 색의 배열을 구성하는 색 트리(color tree)의 개략도.

<도 5>

도 5는 아래의 실시예 섹션에서 기재한 방법에 의해 제조된 촉매 시스템의 색 특성을 평가하는데 사용된 총 반사율 측정 지오메트리($d/8^\circ$)의 개략도.

이상화된 이들 도면들은 실제 축척으로 도시되지 않고 단지 예시적이고 비한정적인 것으로 의도된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

금

본 발명의 방법은 이중 촉매 시스템을 형성하도록 나노입자 지지체(들) 상의 미세 나노스케일 금을 제공할 수 있다. 금은 황색 계열의 색을 갖는 비교적 불활성인 귀금속으로 널리 알려져 있다. 그러나, 금의 특성은 나노스케일(100 나노미터 미만) 수준에서 (특히 나노스케일 수준의 하단에서, 예를 들어 적어도 하나의 치수가 약 10 나노미터(nm) 크기보다 작은 것을 특징으로 하는 크기 범위에서) 급격하게 변할 수 있으며, 금은 촉매 활성이 될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "미세 나노스케일 금"은 모든 치수가 5 나노미터(nm) 크기 이하인 금 바디(gold body)(예를 들어, 입자 또는 원자 클러스터)를 나타낸다.

촉매 활성 금은 특정 크기, 색 및/또는 전기적 특성을 포함하는 하나 이상의 특성에 의해 식별될 수 있다. 일반적으로, 금 샘플이 이들의 필요한 특성 중 하나 이상을 가지며 바람직하게는 이들 특성 중 둘 이상을 갖는 경우, 이는 본 발명의 방법의 실시예에 있어서 촉매 활성인 것으로 간주될 것이다.

금의 촉매 활성이 주로 금 샘플이 나노스케일 수준의 적어도 하나의 치수(예를 들어, 입자 직경, 섬유 직경, 막 두께 등)를 갖는지 여부와 함수 관계에 있다는 점에서 나노스케일 크기는 촉매 활성 금과 연관된 특성이다. 더 작은 치수를 갖는 바디(때때로 문헌에서 클러스터라 하기도 함)일수록 더 촉매 활성인 경향이 있다. 크기가 증가함에 따라, 촉매 특성은 일반적으로 빠르게 떨어진다.

따라서, 촉매 활성 금의 바람직한 실시 형태는 상기 지정한 범위에 걸친 미세 나노스케일 크기를 가질 수 있으며, 더 높은 활성을 원하면 더 작은 크기가 더 바람직하다. 바람직하게, 촉매 활성 금은 모든 치수(예를 들어, 입자 직경 또는 원자 클러스터 직경)가 최대 약 5 nm(보다 바람직하게는 최대 약 4 nm, 보다 더 바람직하게는 최대 약 3 nm)(이하)의 평균 크기 범위이다. 가장 바람직하게는, 개별 금 나노입자는 어떠한 치수도 약 2 nm 크기 이하이다. 바람직한 실시 형태는 적어도 하나의 치수가 적어도 약 0.1 nm(보다 바람직하게는, 적어도 약 0.5 nm)이며 어떠한 치수든 상기한 상한 이하인 나노입자를 포함할 수 있다.

가장 바람직한 실시 형태에서, 금의 적어도 일부는 초나노스케일(ultra-nanoscale)(즉, 적어도 2개의 치수가 0.5 nm 크기보다 작고 모든 치수가 1.5 nm 크기보다 작음)이다. 개별 금 나노입자의 크기는 당업계에 잘 알려진 바와 같이 투과 전자 현미경(TEM) 분석에 의해 측정될 수 있다.

지지체 상에 제공된 금의 양은 넓은 범위에 걸쳐 다양할 수 있다. 금은 고가이기 때문에, 원하는 정도의 촉매 활성을 얻는데 적절하게 필요한 것보다 많은 금을 사용하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 나노스케일 금은 PVD를 사용하여 침착될 때 매우 유동적이기 때문에, 너무 많은 금이 사용되면 금의 적어도 일부가 큰 바디로 유착되어 촉매 활성이 손상될 수 있다.

이러한 이유로, 나노입자 지지체 상의 금의 중량 로딩은, 나노입자 지지체와 금의 총 중량에 기초하여, 바람직

하게 약 0.005(보다 바람직하게는 0.05) 내지 약 10 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.005(보다 더 바람직하게는 0.05) 내지 약 5 중량%, 그리고 보다 더 바람직하게는 약 0.005(가장 바람직하게는, 0.05) 내지 약 2.5 중량%의 범위에 있다. 나노입자 지지체가 둘 이상 성분의 복합체인 경우(예를 들어, 아래에 기재되는 바와 같이, 한 종류 이상의 호스트 입자 상에 복수의 한 종류 이상의 게스트 입자를 제공함으로써 형성된 복합체), 나노입자 지지체의 총 중량은 생성된 복합 지지 매체의 총 중량을 나타낸다. 따라서, 이러한 복합 지지체를 사용하는 경우, 금의 바람직한 로딩은 상기 범위의 하단에 속할 수 있다(예를 들어, 약 0.005 내지 약 1 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.005 내지 약 0.5 중량%). 소정량의 침착된 금에 대한 향상된 촉매 활성을 달성하기 위하여 본 발명의 방법이 사용될 수 있어서, 더 적은 비용으로 동등하거나 더 나은 성능을 제공할 수 있다.

[0030] 금은 나노입자 지지체 표면 상에 촉매 활성 미세 나노스케일 입자 또는 원자 클러스터를 형성하도록 PVD 기술에 의해 (예를 들어, 스퍼터링에 의해) 침착될 수 있다. 금은 주로 원소 형태로 침착되지만, 다른 산화 상태도 존재할 수 있다고 믿어진다. 금은 유동적이고 표면의 저에너지 부위에 축적되는 경향이 있을 것이지만, 본 발명의 방법에 있어서 지지체의 나노입자 특성과 활성화제의 바람직한 사용은 명백하게 금을 고정시키도록 돕고, 침착된 금 입자와 클러스터를 격리시키거나 분리시키도록 그리고 바람직하게는 불연속 상태로 유지하는 것을 돕는다. 이는 금이 더 큰 크기의 바디로 유착하였다면 달리 손상되었을 촉매 활성을 보존하는 것을 도울 수 있다.

[0031] 금 외에도, 하나 이상의 다른 금속이 또한 동일한 나노입자 지지체 상에 그리고/또는 금 함유 지지체와 혼합된 다른 지지체 상에 제공될 수 있다. 이러한 다른 금속의 예는, 은, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 구리, 이리듐 등과 이의 조합을 포함한다. 사용되는 경우, 이들 다른 금속은 사용되는 금 소스 타겟(gold source target)과 동일하거나 상이한 타겟 소스로부터 지지체 상에 공침착될 수 있다. 대안적으로, 이러한 금속은 금이 침착되기 전이나 후에 지지체 상에 제공될 수 있다. 유리하게 활성화를 위해 열처리를 필요로 하는 금속은 금이 침착되기 전에 지지체에 적용되어 열처리될 수 있다.

[0032] 지지 매체

[0033] 본 발명의 방법에 사용하기에 적합한 지지 매체는 나노입자형인 지지 매체를 포함한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "나노입자 지지 매체"는 50 나노미터(nm) 미만의 평균 직경을 갖는 나노입자를 포함하는 지지 매체를 의미하며, 여기에서 "직경"은 실질적으로 구형인 입자의 직경은 물론, 구형이 아닌 입자의 가장 긴 치수를 가리킨다. 바람직하게, 나노입자는 적어도 2개의 치수가 약 30 nm 크기 이하(보다 바람직하게는 약 15 nm 이하, 가장 바람직하게는 약 10 nm 이하)이다. 나노입자 지지 매체는 더 큰 입자(예를 들어, 50 nm보다 크고 100 nm보다 작은 평균 직경을 갖는 나노입자, 또는 훨씬 더 큰 입자)를 소량으로 (즉, 나노입자 지지 매체의 총 중량의 50% 미만, 보다 바람직하게는 약 20% 미만, 가장 바람직하게는 약 10% 미만) 또는 복합 지지 매체(아래에서 기술됨)가 이용되는 경우 소량보다 더 많은 양으로 선택적으로 추가로 포함할 수 있다.

[0034] 이러한 지지체를 사용하여 금의 더 작은 입자 크기와 더 높은 촉매 활성이 관찰될 수 있기 때문에, 지지체의 나노입자 특성은 지지체 표면 상에 침착된 금을 고정시키는 것을 돕는 것으로 보인다. 또한, 일반적으로 활성화를 위한 추가적인 열 또는 다른 처리의 필요 없이, 금은 촉매 활성 상태에서 PVD를 사용하여 나노입자 지지체 상에 침착될 수 있다.

[0035] 나노입자 지지 매체의 나노입자는 바람직하게 응집체를 형성하도록 일부 방식으로 회합된다. 예를 들어, 나노입자는 (예를 들어, 분산력(London force) 또는 수소 결합을 통해) 물리적으로 또는 (예를 들어, 공유 결합 또는 이온 결합을 통해) 화학적으로 회합될 수 있다. 생성된 응집체는 바람직하게 모든 치수가 약 0.1 마이크로미터 내지 약 15 마이크로미터의 평균 크기 범위에 있다. 응집체는 응집체 네트워크(network)를 형성하도록 (예를 들어, 접착제를 사용하여 또는 접착제의 사용 없이, 스프레이 건조, 졸-겔 공정, 또는 코팅을 통해) 추가로 조합될 수 있다.

[0036] 응집체는 일반적으로 그들이 형성되는 나노입자의 대체로 불완전한 패키징으로 인해 (비다공성 나노입자로 형성된 경우에도) 다공성일 수 있다. 바람직하게는, 나노입자 또는 생성된 응집체(또는 둘 모두)는 다공성이다. 응집체는 (예를 들어, 나노입자 졸 전구체를 사용하여 졸-겔 공정에 의해 형성된 경우) 상대적으로 강건하거나 (예를 들어, 건조 분말 베드 내에서 또는 액상 응집체의 분산액의 건조에 의해 형성된 경우) 상대적으로 취성일 수 있다. 졸-겔 형성 공정은 건조 및/또는 열처리를 포함할 수 있으며, 이는 중간 겔에서 나노 입자의 불완전한 패키징에 의해 생성된 다공성을 제거하지 않고 나노입자를 함께 결합시킬 수 있다.

[0037] 바람직하게, 본 발명의 방법에 사용된 나노입자 지지 매체는 약 0.4보다 큰 (바람직하게는, 약 0.5보다 큰) 공극률(porosity)(즉, 지지 매체의 총 체적에 대한 기공 공간의 체적 비율)을 갖는다. 공극률은 투과 전자 현미

경(TEM)을 통하여 관찰되고 측정될 수 있다.

[0038] 보다 바람직하게는, 나노입자 지지 매체는 나노다공성(즉, 공극률이 약 0.4보다 크고, 기공 직경이 약 1 nm 내지 약 100 nm 크기의 범위에 있음)이다. 가장 바람직하게는, 나노입자 지지 매체는 (예를 들어, TEM에 의해 얻은 데이터로) 다음 공식을 사용하여 계산할 때, 1 내지 100 nm 크기 범위의 기공의 총 체적의 약 20%보다 큰 (즉, 아래의 공식을 사용하여 약 0.20보다 큰) 1 내지 10 nm의 크기 범위의 기공에 대한 총 나노다공 용량을 가질 수 있다:

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

[0039]

[0040] 여기에서, NPC는 지지 매체의 총 나노다공 용량을 나타내고, CPv_n 은 그램당 세제곱 센티미터(cm^3/g) 단위의 기공 반경 n 에서의 누적 기공 체적을 나타내고, n 은 나노미터의 기공 반경이다.

[0041]

바람직한 나노입자 지지 매체는 PVD에 의해 침착된 금 원자의 침투 깊이 이상의 깊이로 지지 매체의 외부 표면 영역에서 다공성인 것을 포함한다. 통상 낮은 표면적의 비나노다공성 재료는 다양한 방법에 의해(예를 들어, 복합체를 형성하도록 더 큰 호스트 재료의 표면 상에 나노입자 크기의 콜로이드와 같은 나노다공성 재료의 흡착에 의해; 재료 표면 상의 금속 알콕사이드 또는 금속 염의 가수분해에 의해; 그리고 재료 표면 상에 알루미늄, 티타늄, 안티몬 등과 같은 금속 박막의 산화에 의해) 나노다공성을 특징으로 하는 외부 표면을 갖도록 제조될 수 있다. 후자의 경우, 금속 박막은 PVD 방법에 의해 침착될 수 있고, 산화가 건조 또는 습한 공기에 의해 수행되어 재료 상에 나노다공성 막을 생성할 수 있다.

[0042]

유용한 나노입자 지지 매체는 (분말, 입자, 펠릿, 과립, 압출물, 섬유, 셀, 벌집, 플레이트, 스크림(scrim), 천, 종이 등, 및 이의 조합과 같은) 다양한 형태 또는 형상의 지지체 재료를 포함할 수 있다. 입자는 형상이 규칙적이거나, 불규칙적이거나, 수지상이거나, 비수지상이거나, 기타 등등일 수 있다. 바람직한 지지체는 입자, 분말, 및 이의 조합을 포함한다.

[0043]

나노입자에 더하여, 나노입자 지지 매체의 입자 실시 형태는 임의의 광범위한 입자 크기의 입자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 나노입자 및/또는 나노입자 응집체는 나노입자 지지 매체의 특성을 추가로 개선시키도록 다른 입자 촉매 또는 흡착제와 조합될 수 있다. 이러한 첨가제는, 예를 들어 평균 나노입자 또는 나노입자 응집체 크기의 약 1/10 미만 내지 약 10배의 평균 크기의 범위일 수 있다. 그러나, 종종 첨가제는 나노입자 또는 나노입자 응집체의 평균 크기와 평균 크기가 비슷하다. 적합한 크기를 선택하는 것은 공기 유동 저항에 대한 촉매 속도 및 밀도를 균형 맞추는 것을 수반할 수 있다. 일반적으로, 더 미세한 크기(즉, 더 작은 입자 크기)일수록 더 큰 촉매 속도 및 필터 용량뿐만 아니라 더 높은 공기 유동 저항을 제공하는 경향이 있다.

[0044]

바람직한 나노입자 지지 매체는 다상 (예를 들어, 2상) 표면을 갖는 나노입자 지지체를 포함한다. 다상은 지지체의 표면이 (예를 들어, TEM에 의해 측정될 때) 하나 초과와 상을 갖는 것을 의미한다. 이러한 지지체는 PVD에 의한 금 침착시 향상된 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0045]

나노입자 지지 매체로서 (단독으로 또는 다른 재료와 함께) 유용한 재료의 대표적인 예로는, 탄소질 재료, 실리카질 재료(예를 들어, 실리카, 실리카-티타니아(실리카 나노입자와 티타니아 나노입자의 혼합물, 규소와 티타늄 둘 모두를 포함하는 산화물의 나노 입자 등), 실리카-알루미나 등), 금속 화합물(예를 들어, 금속 산화물 등) 등, 및 이의 조합을 포함한다. 유용한 금속 산화물은 세륨, 알루미늄, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 갈륨, 이트륨, 질코늄, 니오븀, 몰리브덴, 철, 주석, 안티몬, 란탄, 텅스텐, 및 이의 조합 중 하나 이상의 산화물을 포함한다. 칼슘, 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 게르마늄, 스트론튬, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 은, 인듐, 바륨, 하프늄, 탈륨, 레늄, 백금, 및 이의 조합 중 하나 이상의 산화물이 또한 전술한 산화물 중 하나 이상과의 혼합에 유용할 수 있다.

[0046]

유용한 탄소질 물질의 예는 활성탄 및 그래파이트(graphite)를 포함한다. 적합한 활성탄 입자는 석탄, 코코넛, 이탄(peat), 임의의 공급원(들)으로부터의 임의의 활성탄(들) 등, 및 이의 조합을 포함하는 매우 다양한 공급원(들)으로부터 유도될 수 있다.

[0047]

나노입자 지지 매체로서 (단독으로 또는 다른 재료와 함께) 사용하기에 바람직한 재료는 산화알루미늄, 티타니아, 티타니아-알루미나, 실리카, 티타니아-실리카, 활성탄, 흡칼라이트(CuMnO_2)와 같은 2성분 산화물, 분자체 등, 및 이의 조합을 포함한다. 이들 중, 알루미늄(바람직하게는 알루미나), 티타늄(바람직하게는 티타니아),

및 이의 조합을 포함하는 산화물이 특히 바람직하다. 티타니아 및 알루미늄은 나노입자 형태로 구매가능하다. 티타니아가 보다 바람직하다(가장 바람직하게는, 티타니아의 적어도 일부가 예추석(anatase) 결정질 형태이다).

[0048] 이러한 산화물 이외에, 촉매 활성을 위한 지지체를 제공하고 상대적으로 긴 서비스 수명을 나타내는 것에 더하여 탄소가 유해 가스에 대한 흡착제로서 기능을 할 수 있기 때문에, 활성탄은 나노입자 지지 매체의 추가 성분으로서 유용할 수 있다. 필터링 능력을 증대시키는 함침제가 또한 종래의 실시예에 따라 탄소질 재료로 쉽게 혼합될 수 있다. 활성화된 알루미늄은 일반적으로 에이징 및 열에 매우 강건할 수 있으므로 승온에서 유용하다.

[0049] 본 발명의 방법에 사용하기에 특히 바람직한 나노입자 지지 매체는, 제1 재료(예를 들어, 다공성 또는 비다공성 나노입자를 포함하는 상대적으로 미세한 재료, 바람직하게는 다공성 또는 비다공성 나노입자의 다공성 나노입자 또는 다공성 응집체)를 제1 재료보다 평균 크기가 더 조대하거나 더 큰 (제1 재료와 화학적으로 동일하거나 상이할 수 있는) 제2 재료(예를 들어, 더 큰 입자, 섬유, 벌집 재료 등, 및 이의 조합) 상에 흡착시키거나 접촉시킴으로써 제조될 수 있는 복합 지지 매체이다. 제1 재료는 본 명세서에서 "게스트" 재료라 하며, 상대적으로 더 조대한 제2 재료는 본 명세서에서 "호스트" 재료라 한다. 게스트 재료의 양은 일반적으로 복합 지지 매체의 게스트 재료 및 호스트 재료의 총 중량에 기초하여 약 3 중량% 내지 약 40 중량%(바람직하게는, 약 8 중량% 내지 약 20 중량%)일 수 있다. 하나의 대안으로서, 촉매 활성 금은 게스트 재료가 호스트 재료와 조합되기 전에 게스트 재료 상에 침착될 수 있다. 또 다른 대안으로서, 촉매 활성 금은 복합 지지 매체의 형성 중이나 그 후에 생성된 복합 지지 매체 상에 침착될 수 있다.

[0050] 이러한 게스트/호스트 복합 구조는 더 조대한 재료의 바람직한 가스 통과 특성(즉, 저압 강하)을 본질적으로 유지하면서 현저하게 더 높은 총 외부 표면적을 제공할 수 있다. 더욱이, 그에 따라 촉매 베드의 체적의 대부분은, 비다공성일 수 있는 덜 고가의 조대한 입자를 포함할 수 있다. 그러나, 바람직하게는 호스트 재료는 다공성인데, 이는 게스트 재료의 적용 및 촉매 베드의 가열과 냉각을 용이하게 하기 때문이다. 게스트 재료와 호스트 재료는 둘 모두 비다공성이며, 입자 패키징에 의해서만 다공성이 제공될 수 있지만, 가장 바람직하게는 게스트 재료가 다공성 응집체의 형태이고 호스트 재료는 다공성이다.

[0051] 일반적으로 다양한 방법이 복합 지지 매체를 구성하는데 사용될 수 있다. 하나의 방법에서, 다공성 또는 비다공성 게스트 입자가 용액 상태의 하나 이상의 접착제와 혼합될 수 있으며, 그 다음 생성된 혼합물은 조대한 호스트 입자와 조합될 수 있다. 호스트 입자가 다공성인 경우, 혼합물은 호스트 입자의 초기 습윤에 의해 도입될 수 있다. 호스트 입자가 다공성이 아닌 경우, 혼합물은 호스트 입자와 혼합될 수 있고, 혼합과 동시에 또는 혼합에 이어 용액 액체가 제거될 수 있다.

[0052] 어느 경우이든, 게스트 입자, 접착제(들), 및 호스트 입자를 조합하고 용액으로부터 액체를 제거한 후에, 생성된 혼합물은 건조되고 선택적으로 하소되거나 또는 달리 열처리되어 호스트 입자의 표면의 적어도 일부 상에 접착되거나 코팅된 게스트 입자를 갖는 복합 지지 매체를 제공할 수 있다. 하소 온도는 접착제와 입자 사이의 접합을 생성하기에 충분하도록 하지만 다공성 입자가 다공성을 잃게 되는 온도 미만에서 선택될 수 있다. 일반적으로 하소 온도는 약 200℃ 내지 약 800℃ 범위일 수 있다. 일반적으로, 저온이 바람직할 수 있다. 일반적으로 탄소를 포함하는 지지 매체는 보다 적합한 온도(예를 들어, 약 120℃ 내지 약 140℃)에서 가열될 수 있다.

[0053] 접착제는 일반적으로 게스트 재료의 100 중량부에 기초하여 약 0.1 내지 약 50 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 접착제의 예는 염기성 금속염, 부분 가수분해된 알콕사이드와 같은 부분 가수분해된 금속 착물, 가수 금속 옥시수산화물 나노입자, 기타 금속염 등, 및 이의 조합을 포함한다. 부분 가수분해된 알콕사이드 용액은 졸겔 분야에서 잘 알려진 방법에 의해 제조될 수 있다. 유용한 금속 알콕사이드는 티타늄, 알루미늄, 규소, 주석, 바나듐, 및 이의 혼합물의 알콕사이드를 포함한다. 염기성 금속염은 티타늄 및 알루미늄의 질산염 또는 카르복실레이트염을 포함한다. 나노입자 크기의 콜로이드 재료는 알루미늄 및 티타늄의 산화물 및 옥시수산화물과, 규소, 주석 및 바나듐의 산화물의 콜로이드를 포함한다.

[0054] 또 다른 구성 방법에 있어서, 복합 지지 매체는 (예를 들어, 기계적 및/또는 정전기적 혼합을 포함하는 기술에 의해) 게스트 및 호스트 입자를 물리적으로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 이러한 혼합의 결과로서, 게스트 및 호스트 입자는 게스트 입자가 호스트 입자의 표면을 실질적으로 균일하게 코팅하거나 달리 회합되어 있는 요구되는 규칙 혼합물(ordered mixture)로 회합되려는 경향이 있다. 선택적으로, 혼합물에 하나 이상의 액체 성분이 포함될 수 있지만, 용매가 거의 없거나 전혀 없는 건식 블렌딩이 적합한 복합체를 제공할 수 있다. 규칙 혼합물 및 이러한 혼합물의 제조 방법은 문헌["Synthesis of Engineered Particulates with Tailored Properties Using Dry Particle Coating", Powder Technology 117, 40-67 (2001)]에서 페퍼(Pfeffer) 등에 의해, 그리고 문헌["Ordered Mixing: A New Concept in Powder Mixing Practice", Powder Technology 11, 41-44 (1975)]에

서 허시(Hersey) 등에 의해 설명되었으며, 이들 내용은 참고로 본 명세서에 포함된다.

- [0055] 게스트 재료는 바람직하게는 물리적, 화학적, 정전기 접촉, 또는 기타 수단을 통하여 호스트 재료의 표면의 일부 또는 전부에 코팅되거나 또는 달리 그와 회합될 수 있는 다공성 입자, 입자 응집체, 또는 분말을 포함한다. 적합한 게스트 입자의 대표적인 예로는, 예를 들어 티타니아(바람직하게는 티타니아의 적어도 일부가 예측적 결정질 형태임), 산화아연, 산화철, 알루미늄, 및 산화주석과 같은 금속 산화물, 산화규소, 졸 겔 유도된 입자, 지올라이트, 에어로졸 입자 등, 및 이의 조합을 포함한다. 금속 산화물 및 이의 조합이 바람직할 수 있다(티타늄을 포함하는 산화물 및 이의 조합이 더 바람직하며, 티타니아가 가장 바람직함).
- [0056] 바람직하게, 게스트 재료는 약 1 nm 내지 약 30 nm 평균 직경(보다 바람직하게는 약 3 nm 내지 약 30 nm, 보다 더 바람직하게는 약 3 nm 내지 약 15 nm, 가장 바람직하게는 약 3 nm 내지 약 10 nm)의 나노입자를 포함한다. 게스트 재료는 바람직하게 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법(질소 가스 분자의 물리적 흡착에 의한 고체 표면적의 계산)에 의해 측정될 때 높은 표면적을 갖는다. 게스트 재료의 나노입자 부분의 표면적은 바람직하게 약 35 m²/g보다 크고, 보다 바람직하게는 약 150 m²/g보다 크고, 가장 바람직하게는 약 300 m²/g보다 크다.
- [0057] 게스트 재료는 다공성(바람직하게, 나노다공성) 응집체나 다공성 또는 비다공성 나노입자의 응집체의 형태로 존재할 수 있다. 이들 다공성 응집체는 모든 치수가 약 0.1 마이크로미터 내지 약 15 마이크로미터의 평균 크기 범위(보다 바람직하게는 약 0.2 마이크로미터 내지 약 3 마이크로미터 범위, 보다 더 바람직하게는 약 0.2 마이크로미터 내지 약 1.5 마이크로미터 범위, 가장 바람직하게는 약 0.2 마이크로미터 내지 약 1.0 마이크로미터 범위)에 있을 수 있다.
- [0058] 게스트 입자 및/또는 응집된 게스트 입자는 금의 증착을 위해 호스트 입자 상에 다공성의 노출된 고표면적 코팅을 제공할 수 있다. 생성된 복합 지지 매체는 다수 레벨의 다공성(예를 들어, 입자들 사이의 공간으로부터 야기되는 다공성뿐만 아니라 게스트 입자 자체의 다공성)을 나타낼 수 있다.
- [0059] 다양한 재료가 단독으로 또는 조합하여 복합 지지 매체의 호스트 재료로서 사용될 수 있다. 예로는 입자, 분말, 펠릿, 과립, 압출물, 섬유, 셀, 벌집, 플레이트 등, 및 이의 조합과 같은 광범위한 형태 또는 형상을 포함한다. 호스트 입자는 형상이 규칙적이거나, 불규칙적이거나, 수지상이거나, 비수지상이거나, 기타 등등일 수 있다. 복합 지지 매체의 바람직한 실시 형태는 다공성 게스트 재료를 추가로 혼입시킬 것이기 때문에, 호스트 재료가 다공성일 필요는 없지만, 원한다면 다공성(바람직하게는, 나노다공)일 수 있다.
- [0060] 유용한 호스트 재료로는 금속 산화물(예를 들어, 알루미늄), 탄소질 재료(예를 들어, 활성탄), 알루미늄-실리케이트, 실리케이트, 전이 금속 산화물 등, 및 이의 조합을 포함한다. 금속 산화물(예를 들어, 알루미늄) 및 탄소질 재료(예를 들어, 활성탄), 및 이의 조합이 바람직할 수 있으며, 탄소질 재료가 더 바람직하다.
- [0061] 호스트 재료가 입자 성분을 포함하는 실시 형태에서, 한 종류 이상의 호스트 입자는 사용되는 게스트 재료보다 더 클 수 있고, 전형적으로는 독립적으로 약 3 마이크로미터 내지 약 5000 마이크로미터 범위, 보다 바람직하게는 약 5 마이크로미터 내지 약 2000마이크로미터 범위의 평균 입자 크기(직경)를 가질 수 있다. 그러나, 일부 응용에서는 더 큰 호스트 입자가 사용될 수 있다. 이러한 범위 내에서, 호스트 및 게스트 입자의 상대 크기가 규칙 혼합물을 형성하기에 적합한 것이 또한 바람직할 수 있다. 따라서, 호스트 입자 대 게스트 입자의 체적 평균 입자 크기 비율은 약 3:1보다 큰 것이 바람직할 수 있고, 보다 바람직하게는 약 10:1보다 크고, 가장 바람직하게는 약 20:1보다 클 수 있다.
- [0062] 호스트 입자의 바람직한 실시 형태는 쿠라레이 케미컬 컴퍼니 엘티디.(Kuraray Chemical Co., Ltd.)(일본)로부터의 상품명 "쿠라레이 GG"로 구매가능한 활성탄을 포함한다. 이 재료는 다공성이고 탄산 칼륨을 포함하지만, 할로겐화물 함량은 낮다. 이 재료는 코코넛으로부터 유도된다.
- [0063] 상기한 나노입자 지지 매체의 성분의 입자 크기는 현재 또는 이후에 실시되는 통상의 실시예에 따라서 임의의 적합한 방식으로 측정될 수 있다. 예를 들어, 나노입자의 평균 직경은 TEM 정보의 검사에 의해 측정될 수 있고, 약 0.1 마이크로미터 내지 약 25 마이크로미터 범위의 나노입자 응집체의 평균 직경은 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 측정될 수 있고, (약 5 마이크로미터보다) 더 큰 평균 직경의 입자 또는 응집체는 광학 현미경에 의해 측정될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 방법에 사용하기 위한 특히 바람직한 나노입자 지지 매체는 나노입자 금속 산화물(들)(바람직하게는, 티타니아), 게스트 재료(들)로서 나노입자 금속 산화물(바람직하게는, 티타니아)과 호스트 재료로서 활성탄을 포함하는 복합 지지 매체, 및 이의 조합을 포함한다.

- [0065] 침착 공정
- [0066] 물리적 증착은 금 함유 공급원 또는 타겟으로부터 지지 매체로의 금의 물리적 전달을 나타낸다. 물리적 증착은 원자-대-원자 침착을 포함하는 것으로 볼 수 있지만, 실제 실시에 있어서 금은 바디당 하나보다 많은 개수의 원자를 구성하는 극히 미세한 바디로서 전달될 수 있다. 침착된 금은 물리적으로, 화학적으로, 이온으로, 그리고/또는 다른 방식으로 지지 매체의 표면과 상호작용할 수 있다.
- [0067] 물리적 증착은 바람직하게 금이 완전히 유동적이고 어떠한 방식으로 (예를 들어, 지지 표면 상에 또는 그에 매우 가까운 부위에 접촉시킴으로써) 고정될 때까지 지지 매체의 표면 상에서 이동하려는 경향이 있을 온도 및 진공 조건 하에 일어난다. 침착 부위는 표면 균열과 같은 결함, 계단이나 전위와 같은 구조적 불연속, 및 상 또는 결정 또는 작은 금 클러스터와 같은 다른 금 종 사이의 계면 경계를 포함할 수 있다. 명백하게 본 발명의 방법에 의해 침착된 금은 금이 높은 정도의 촉매 활성을 유지할 수 있기에 충분히 고정된다. 대조적으로, 종래의 방법은 종종 촉매 활성이 손상되거나 심지어는 손실될 수도 있는 큰 바디로 금을 유착시킨다.
- [0068] 물리적 증착은 다양한 상이한 방식으로 수행될 수 있다. 대표적인 접근법은 (바람직한) 스퍼터 침착, 증발, 및 캐소드 아크 침착을 포함한다. 이들 또는 기타 PVD 접근법 중의 임의의 접근법이 본 발명의 방법에 사용될 수 있지만, PVD 기술의 특성이 생성된 촉매 활성에 영향을 미칠 수 있다.
- [0069] 예를 들어, 물리적 증착 기술의 에너지는 침착된 금의 이동성과 그에 따른 금이 유착하려는 경향에 영향을 미칠 수 있다. 더 높은 에너지일수록 유착하려는 금의 증가된 경향에 대응하기 쉽다. 이어서, 증가된 유착일수록 촉매 활성을 감소시키는 경향이 있다. 일반적으로, 침착 종의 에너지는 증발의 경우 가장 낮고, (충돌 금속 종의 적은 분율이 이온화된 약간의 이온 함량을 포함할 수 있는) 스퍼터 침착의 경우 더 높으며, (수십 % 의 이온 함량을 포함할 수 있는) 캐소드 아크 침착의 경우 가장 높다. 따라서, 특정 PVD 기술이 원하는 바보다 더 유동적인 침착된 금을 산출하는 경우, 더 적은 에너지의 PVD 기술을 대신 사용하는 것이 유용할 수 있다.
- [0070] 물리적 증착은 바람직하게 지지체 표면의 적합한 처리를 보장하기 위해 처리될 지지 매체가 잘 혼합(예를 들어, 텀블링(tumble), 유동화, 밀링, 등)되어 있는 동안에 수행된다. PVD에 의한 침착을 위해 입자를 텀블링시키는 방법은 미국 특허 제4,618,525호(챔버레인(Chamberlain) 등)에 기재되어 있으며, 이의 설명은 참고로 본 명세서에 포함된다. 구체적으로 촉매와 관련되는 기재된 방법에 대하여, 와이즈(Wise)의 문헌["High Dispersion Platinum Catalyst by RF Sputtering," Journal of Catalysis 83, 477-479 (1983)] 및 미국 특허 제4,046,712호(케언즈(Cairns) 등)를 참조하며, 이의 설명은 참고로 본 명세서에 포함된다.
- [0071] 미세 입자 또는 미세 입자 응집체(예를 들어, 평균 직경이 약 10 마이크로미터보다 작음) 상에 PVD를 수행하는 경우, 지지 매체는 바람직하게 PVD 공정의 적어도 일부 동안 혼합되고 분쇄된다(예를 들어 어느 정도까지 연마되거나 밀링됨). 이는 침착 동안 입자 또는 응집체의 분리 및 자유 유동을 유지하는 것을 도울 수 있다.
- [0072] 그러나, 이러한 분쇄는 금이 상기한 복합 지지 매체 상에 침착되는 이들 실시 형태에서 바람직하지 않을 수 있다. 연마는 이들 복합체 기반의 촉매 시스템의 활성을 감소시키는 경향이 있다. 따라서, 복합 지지 매체 상에 PVD를 수행하는 경우에는, 교반 속도가 일반적으로 다른 지지 매체(예를 들어, 미세 입자 또는 미세 입자 응집체)를 코팅할 때 사용되는 것보다 낮을 수 있다. 미세 입자 또는 미세 입자 응집체의 경우에, 입자들의 혼합은 금의 제어된 침착을 여전히 유지하면서 가능한 활발하고 빠른 것이 유리할 수 있다.
- [0073] 본 발명 방법의 바람직한 실시 형태를 수행하기 위한 장치(10)가 도 1 및 도 2에 도시되어 있다. 장치(10)는 입자 교반기(16)를 포함하는 진공 챔버(14)를 형성하는 하우징(12)을 포함한다. 원한다면 알루미늄 합금으로 제조될 수 있는 하우징(12)은 수직 배향된 중공 실린더(예를 들어, 45 cm 높이 및 50 cm 직경)이다. 기부(18)는 고진공 게이트 밸브(22)에 이어서 6인치 확산 펌프(24)뿐만 아니라 입자 교반기(16)에 대한 지지체(26)를 위한 포트(20)를 포함한다. 진공 챔버(14)는 1333^{-800} Pa(10^{-6} Torr) 범위의 배경 압력(background pressure)까지 배기될 수 있다.
- [0074] 하우징(12)의 상부는 외부 장착 3인치 직경의 직류(dc) 마그네트론 스퍼터 침착 소스(30)(미국 캘리포니아주 산호세 소재의 US 건(Gun) II, US, 인크.(INC.))가 설치되어 있는 탈착가능한 고무 L-개스킷으로 밀봉된 플레이트(28)를 포함한다. 스퍼터 침착 소스(30) 내에 금 스퍼터 타겟(32)(예를 들어 7.6 cm(3.0 인치) 직경 x 0.48 cm(3/16 인치) 두께)이 고정된다. 스퍼터 침착 소스(30)에는 스파크-리(Spark-le) 20 아크 억제 시스템(미국 콜로라도주 포트 콜린스 소재의 어드밴스트 에너지 인더스트리즈, 인크.(Advanced Energy Industries, Inc.))이 설치된 MDX-10 마그네트론 드라이브(Magnetron Drive)(미국 콜로라도주 포트 콜린스 소재의 어드밴스트 에너지 인

더스트리츠, 인크)에 의해 동력이 공급된다.

- [0075] 입자 교반기(16)는 직사각형 개구(34)(예를 들어, 6.5 cm x 7.5 cm)를 갖는 중공 실린더(예를 들어, 12 cm 길이 x 9.5 cm 수평 직경)이다. 개구(34)는 금 스퍼터 타깃(32)의 표면(36) 바로 아래로 약 7 cm에 위치되어 있어서, 스퍼터링된 금 원자가 교반기 체적부(38) 내로 들어갈 수 있다. 교반기(16)에는 그의 축과 정렬된 샤프트(40)가 설치된다. 샤프트(40)는 텀블링되는 지지 입자를 위한 교반 메커니즘 또는 패들 휠을 형성하는 4개의 직사각형 블레이드(42)가 볼트 결합되어 있는 직사각형 단면(예를 들어, 1 cm x 1 cm)을 갖는다. 블레이드(42)는 각각 블레이드(42)와 입자 교반기(16)에 의해 형성된 4개의 사분역 각각에 포함된 입자 체적부들 사이의 분쇄를 촉진하도록 2개의 홀(44)(예를 들어, 2 cm 직경)을 포함한다. 블레이드(42)의 치수는 교반기 벽(48)과 2.7 mm 또는 1.7 mm의 측면 및 단부 갭 거리를 제공하도록 선택된다. 이 장치의 바람직한 사용 모드는 하기 실시예에 기재된다.
- [0076] 물리적 증착은 매우 넓은 범위에 걸쳐 본질적으로 임의의 원하는 온도(들)에서 수행될 수 있다. 그러나, 침착된 금은, 금이 상대적으로 낮은 온도에서 (예를 들어, 약 150°C 미만의 온도, 바람직하게는 약 50°C 미만의 온도, 보다 바람직하게는 주변 온도(예를 들어, 약 20°C 내지 약 27°C) 이하의 온도에서) 침착되는 경우, (아마도 더 많은 결합 및/또는 더 낮은 이동성 및 유착으로 인해) 더 촉매 활성일 수 있다. 주변 조건 하에서의 작업은 일반적으로, 침착 동안 가열이나 냉각이 필요하지 않으므로, 효과적이고 경제적이기 때문에 바람직할 수 있다.
- [0077] 물리적 증착은 산화 분위기에서 수행된다. 바람직하게, 산화 분위기는 적어도 하나의 산소 함유 가스(보다 바람직하게는, 산소, 물, 과산화수소, 오존, 및 이의 조합으로부터 선택된 산소 함유 가스, 보다 더 바람직하게는, 산소, 물, 및 이의 조합으로부터 선택된 산소 함유 가스, 가장 바람직하게는 산소)를 포함한다. 산화 분위기는 아르곤, 헬륨, 크세논, 라돈, 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물(바람직하게는, 아르곤)과 같은 불활성 스퍼터링 가스를 추가로 포함한다. PVD 공정 동안 진공 챔버 내의 총 가스 압력(모든 가스)은 약 0.13 kPa 내지 약 3.3 kPa(1 mTorr 내지 약 25 mTorr)(바람직하게, 약 0.6 kPa 내지 약 2 kPa(5 mTorr 내지 약 15 mTorr))일 수 있다. 산화 분위기는 진공 챔버 내의 모든 가스의 총 중량에 기초하여 약 0.05 중량% 내지 약 60 중량%의 산소 함유 가스(바람직하게는, 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 25 중량%)를 포함할 수 있다.
- [0078] 선택적인 공정 단계들
- [0079] 상기 언급한 바와 같이, PVD 공정은 다상 타깃을 사용함으로써 (금 이외의) 다른 금속을 동시에 또는 순차적으로 침착하거나 금속 혼합물을 침착시키는데 사용될 수 있어서, 다상 나노입자(예를 들어, M_1 및 M_2 의 원자 혼합물을 포함하는 나노입자, 여기에서 M_1 및 M_2 는 상이한 금속을 나타냄)를 포함하거나, 하나 초과와 반응을 촉매할 수 있는 다기능 촉매를 위한 금속 나노입자의 조합(예를 들어, 분리된 M_1 입자 및 분리된 M_2 입자를 포함하는 나노입자 혼합물)을 포함하는 촉매 시스템이 형성될 수 있다. 이들 상이한 촉매 기능은 실제로 동시에 수행될 수 있다. 따라서, 예를 들어, CO를 산화시키고 동시에 SO₂를 효율적으로 산화시킬 촉매 시스템이 제조될 수 있다.
- [0080] 일부 실시 모드, 특히 보다 적은 양의 침착된 금을 사용하는 실시 모드에서는, 지지 매체가 하나 이상의 활성화제 및/또는 기타 함침제(들)로 함침되고 건조되고 선택적으로 하소되거나 달리 열처리된 후에만 PVD를 통하여 금을 침착하는 것을 수반한다. PVD의 사용은 금을 침착하는데 습식 방법이 사용될 때 달리 반응하거나 용액에 지나치게 가용성일 재료를 포함시키도록 촉매 활성 금과 함께 사용될 수 있는 활성화제의 범위를 크게 확장시킨다.
- [0081] 따라서, 본 발명의 방법은 생성된 촉매 시스템의 촉매 성능을 향상시키도록 지지 매체에 하나 이상의 활성화제의 적용을 선택적으로 포함할 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 활성화제는 일반적으로 그 자체로는 촉매가 아니지만 활성화제(들) 및 촉매 둘 모두가 시스템 내로 혼입될 때 촉매의 성능을 향상시킬 수 있는 임의의 재료를 나타낸다.
- [0082] 바람직한 실시 형태에서, 활성화제(들)는 금 증착 전에, 그 중에, 또는 그 후에 원하는 지지체 내로 혼입될 수 있다. 바람직하게, 이러한 혼입은 금 침착 전에 일어난다. 호스트 재료 상에 제공된 게스트 재료를 포함하는 복합 지지 매체의 경우, 활성화제(들)는 호스트 재료 및/또는 게스트 재료 내로 혼입될 수 있다.
- [0083] 활성화제의 바람직한 부류는 하나 이상의 금속 염을 포함한다. 알칼리 금속염 및/또는 알칼리 토금속염과 같은 수용성 염은 저렴하고 쉽게 입수가능하며 촉매 시스템 내로 쉽게 혼입된다. 이러한 염은 금 기반의 촉매에 대하여, 특히 다공성 탄소 지지 매체를 활성화하는데 사용될 때, 강력한 활성화제일 수 있다.

- [0084] 유용한 금속 염의 예로는 알칼리 또는 알칼리 토금속(예를 들어, 리튬, 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 및/또는 바륨)의 염을 포함한다. 기타 유용한 금속은 Cs, Rb, 등을 포함한다. 이들 금속 염 중 임의의 것의 조합이 사용될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 활성화제는 적어도 하나의 알칼리 금속염 및 적어도 하나의 알칼리 토금속 염을 포함할 수 있으며, 알칼리 금속염 대 알칼리 토금속 염의 중량비는 약 1:19 내지 약 19:1, 바람직하게는 약 1:3 내지 약 3:1 범위에 있다.
- [0085] 금속염은 임의의 적합한 상대 음이온(들)을 포함할 수 있다. 예로는 질산염, 수산화물, 아세테이트, 카르보네이트 등, 및 이의 조합을 포함한다. 카르보네이트 및 수산화물은 이러한 염들이 일반적으로 안전하고 취급이 편리하며 매우 활성인 지지체를 형성하므로 바람직한 음이온일 수 있다. 질산염 음이온이 포함되는 경우, 기재는 바람직하게 지지체를 활성화하도록 질산염 음이온을 분해할 만큼 충분히 높은 온도까지 하소될 수 있다. 카르보네이트는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 함께 사용될 때 훨씬 더 효과적이다. 따라서, 바람직한 활성화제는 카르보네이트 염(보다 바람직하게는, 알칼리 금속 카르보네이트 염 또는 알칼리 토금속 카르보네이트 염)을 포함한다. 탄산칼륨이 바람직한 염인데, 이는 금 촉매로 활성탄에 대해 사용될 때는 물론 다른 유형의 지지체(예를 들어, 알루미나)에 대해 사용될 때에도, 매우 효과적일 수 있기 때문이다.
- [0086] 활성화제의 다른 유리한 부류로는 알콕사이드, 특히 덜 다공성인 호스트 입자 상에 나노다공성 표면 특징을 형성하는 것에 대하여 상기 인용한 금속 알콕사이드를 포함한다. 바람직한 알콕사이드는 티타늄 및 알루미늄의 알콕사이드를 포함한다. 알콕사이드는 상기한 수용성 염들 중 하나 이상과 함께 사용될 수 있다. 두 종류의 재료가 함께 사용되는 경우, 이들은 동시에 또는 임의의 순서로 순차적으로 지지체 상에 함침될 수 있지만, 알콕사이드(들)는 염(들)의 함침 후에 지지체 상에 함침되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0087] 이중 촉매 시스템에 사용되는 활성화제의 양은 넓은 범위에 걸쳐 다양할 수 있고, 활성화제의 특성, 시스템 내로 혼입될 금의 양, 지지체의 특성 등을 포함하는 다양한 요인에 따라 좌우될 것이다. 일반적으로, 너무 적은 활성화제가 사용되면, 활성화제를 사용하는 것의 잠재적인 이점을 완전히 얻지 못할 수 있다. 반면에, 어느 정도를 넘어, 추가의 활성화제 사용은 중요한 추가적인 이점을 제공하지 않을 수 있고, 어느 정도 촉매 성능을 악화시킬 수 있다.
- [0088] 따라서, 제안된 지침대로, 본 발명의 방법의 대표적인 실시 형태는 활성화제 및 지지 매체의 총 중량에 기초하여 예를 들어 약 0.25 내지 약 15(바람직하게는, 약 1 내지 약 5) 중량%의 활성화제의 사용을 포함할 수 있다. 하나 이상의 수용성 염 및 하나 이상의 알콕사이드가 함께 사용되는 경우, 염(들) 대 알콕사이드(들)의 몰비는, 예를 들어 약 1:100 내지 약 100:1(바람직하게, 약 1:5 내지 약 5:1)의 범위에 있을 수 있다.
- [0089] 활성화제는 여러 상이한 방식으로 이중 촉매 시스템 내로 혼입될 수 있다. 예를 들어, 지지 매체가 적합한 활성화제를 본질적으로 포함할 수 있다. 코코넛 껍질로부터 유도된 활성탄은 본래 구성성분으로서 탄산칼륨을 포함한다. 이러한 유형의 활성탄(예를 들어, 일본 쿠라레이 케미컬 컴퍼니 엘티디.로부터 입수가 가능한 쿠라레이 GG 탄소)은 추가적인 활성화제(들)를 필요로 하지 않고 금 촉매에 대한 우수한 지지체를 제공할 수 있다.
- [0090] 쿠라레이 GG 탄소와는 달리, 많은 다른 바람직한 지지체는 본래 활성화제를 포함하지 않는다. 따라서, 원하는 지지체 내로 하나 이상의 구성성분을 포함하는 활성화제를 혼입시키는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 혼입은 임의의 원하는 방식으로 일어날 수 있다. 초기 습식 함침이 하나의 적합한 기술이다. 이는 혼입하면서 건식 지지 매체에 원하는 활성화제를 포함하는 용액을 천천히 첨가하는 것을 포함할 수 있다. 하나보다 많은 종의 활성화제가 첨가될 것이라면, 이들은 함께, 개별적으로, 또는 중첩 방식으로 첨가될 수 있다. 함침 후에, 지지 매체가 건조될 수 있고 선택적으로 하소(열처리)될 수 있다.
- [0091] 하나 이상의 함침제 또는 기타 작용제가 생성된 촉매 시스템의 필터링 성능을 향상시키도록 나노입자 지지 매체 내로 혼입될 수 있다. 복합 지지 매체가 이용되는 경우, 이러한 함침제는 게스트 및/또는 호스트 재료에 혼입될 수 있다. 가장 바람직하게는, 특히 호스트가 활성탄 입자와 같은 탄소질 재료를 포함하는 경우, 함침제는 적어도 탄소질 재료 내로 혼입된다.
- [0092] 유용한 함침제의 예로는 하나 이상의 금속, 금속 합금, 금속간 조성물, 및/또는 Cu, Zn, Mo, Ag, Ni, V, W, Y, Co 등 중 하나 이상을 함유하는 화합물, 및 이의 조합을 포함한다. 금속은 전형적으로 염으로서 함침될 수 있고, 일부 함침 모드 중에 다른 형태(예를 들어, 산화물)로 변환될 수 있다.
- [0093] 촉매 시스템 내로 혼입시킬 하나 이상의 전이 금속 화합물의 선택은 필터링 성능의 원하는 범위에 따라 좌우될 것인데, 다양한 전이 금속의 각각이 특정 공기 오염물에 대한 보호를 제공하는 경향이 있기 때문이다. 예를 들어, Mo, V, 및 Y 또는 W는 독립적으로 Cu 함침제와 함께 사용될 때 공기 흐름으로부터 염화시안 및 시안화수소

와 같은 가스를 필터링하는 것을 돕는다.

- [0094] 함침제는 종래의 실시예에 따라 촉매 시스템 내로 혼입될 수 있다. 이러한 함침제는 전형적으로 염, 산화물, 카르보네이트 등으로서 제공될 수 있고, 용액 처리, 승화 처리, 유동층 처리 등을 통하여 함침될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 함침은 금 침착 전에 일어난다. 이용된 함침제의 양은 함침제의 특성, 지지체의 특성, 및 원하는 특성에 따라 다양하게 변할 수 있다(예를 들어, 함침된 지지 매체의 총 중량에 기초하여 약 0.01 내지 약 20 중량%).
- [0095] 금의 침착은 바람직하게 (만약 있다면) 함침, (사용된 경우, 복합 지지 매체에 관련하여) 적어도 하나의 게스트 재료로 호스트 재료 또는 구조체의 코팅, (필요하거나 원한다면) 건조, 및 선택적 하소 후에 PVD를 통하여 일어난다. 금은 PVD를 통해 침착될 때 바로 활성화되기 때문에, 일부 다른 방법의 경우와 같이 금 침착 후에 시스템을 열처리할 필요는 없다. 그러나, 촉매 활성을 향상시키기 위해 원하는 경우 이러한 열처리 또는 하소가 수행될 수 있다.
- [0096] 일반적으로, 열처리하는 약 1초 내지 약 40 시간, 바람직하게는 약 1 분 내지 약 6 시간 범위의 기간 동안, 약 125°C 내지 약 1000°C 범위의 온도에서, 공기와 같은 임의의 적합한 분위기, 질소, 이산화탄소, 아르곤과 같은 불활성 분위기, 수소와 같은 환원 분위기 등에서 함침된 지지체를 가열하는 것을 포함할 수 있다. 사용될 특정 열 조건은 지지체의 특성 및 함침제(들)의 특성을 포함하는 요인에 따라 좌우될 수 있다.
- [0097] 일반적으로, 열처리하는 함침된 지지체의 성분이 분해되거나, 열화되거나, 또는 달리 지나치게 열 손상될 온도 미만에서 수행될 수 있다. 지지체의 특성, 활성화제, 금의 양 등과 같은 요인에 따라, 시스템이 너무 높은 온도에서 열처리된다면 촉매 활성이 어느 정도 손상될 수 있다.
- [0098] 촉매 시스템 및 그의 특성화
- [0099] 촉매 시스템의 특성화는 촉매 분야에서 잘 알려져 있는 바와 같이 투과 전자 현미경을 사용하여 이루어질 수 있다. TEM 분석에서는, 나노입자 지지체 상의 침착시, 지지체의 기공에 금 나노입자 및/또는 원자 클러스터를 제공하도록, 금 원자가 고정되기 전에 확산 또는 기타 메커니즘에 의해 지지체로 어느 정도의 거리로 이동할 수 있다는 것을 보여주었다.
- [0100] 가장 바람직한 실시 형태에서, 적어도 하나의 치수가 약 1.5 nm보다 크고 모든 치수가 5 nm 이하인 금 나노입자가 높은 수의 밀도로 존재하는 촉매 시스템의 영역이 존재한다. 예를 들어, 투과 전자 현미경에 의해 측정되는 바와 같은 (아래의 설명 참조) 나노입자 수 밀도로서 100 nm^{-2} 영역 내에 약 3개 초과와 나노입자, 보다 바람직하게는 100 nm^{-2} 영역 내에 약 4개 초과와 나노입자, 가장 바람직하게는 100 nm^{-2} 영역 내에 약 5개 초과와 나노입자가 있을 수 있다. 이론에 구속되는 것을 원하지는 않지만, 나노입자의 조밀한 패키징은 더 많은 활성 나노입자들이 사용 중에 덜 활성인 나노입자의 활성화 개시를 허용할 수 있다.
- [0101] 복합 지지 매체 상의 미세 나노스케일 금을 포함하는 실시 형태에서, 금은 몇몇 상이한 형태로 존재할 수 있다. 게스트 나노입자 코팅에 수직으로 절단된 과립 복합 지지 매체의 얇은 단면의 TEM 검사에서, 호스트 입자의 표면까지 그리고 일부 경우에는 호스트 입자 표면을 포함하는 나노입자 게스트 코팅에서의 다양한 깊이의 나노입자 금의 존재를 보여주었다. 그러나, 금은 일반적으로 게스트 나노입자 코팅 전반에 걸쳐 균일하게 분포되지 않는다.
- [0102] 이러한 실시 형태에서, 게스트 나노입자 코팅의 최외측 영역을 포함하는 이들 게스트 나노입자 및 게스트 나노입자 응집체 상에 금이 종종 농후해질 수 있다. 게스트 나노입자 응집체 내에서, 금 나노입자의 분포는 또한 일반적으로 균일하지 않다. 각각의 게스트 나노입자 응집체 상의 금의 대부분을 응집체의 외부 영역에서 찾을 수 있으며, 통상 금의 가장 높은 밀도는 호스트 입자로부터 멀리 지향된 표면 상에 있다.
- [0103] 이러한 실시 형태에서, 게스트 나노입자 코팅의 외주연부 상의 게스트 나노입자 응집체의 대부분의 표면은 직경이 약 3 nm보다 작은 평균 입자 크기를 갖는 분리된 금 나노입자들을 포함할 수 있다. 이들 표면 영역에서, 초나노스케일 금이 또한 관찰될 수 있다. 금 나노입자들이 과립형 금 막을 형성하도록 합쳐진, 특정 게스트 나노입자 응집체의 표면에 더 높은 금 로딩의 얇은 영역(통상 약 3 nm와 약 10 nm사이, 비교적 드문 경우에는 최대 약 20 nm 두께)이 또한 있을 수 있다. 대부분의 경우, 이들 과립형 막은 폭이 약 200 nm보다 작을 수 있지만, 최대 약 400 nm의 폭을 갖는 가끔 더 넓은 막이 관찰되었다.
- [0104] 색에 대하여, 더 큰 스케일의 크기 수준의 금은 황색 계열의 색을 갖는다. 그러나, 금이 일반적으로 촉매 활성

인 나노스케일 크기 수준에서, 금의 색이 백색광 아래에서 볼 때 적색계 분홍색이 된 다음 자색계 청색이 될 수 있지만, 금의 매우 작은 클러스터 및 금 표면 중은 무색일 수 있다. 이러한 무색 중은 상당한 촉매일 수 있고, 이러한 무색 중의 존재는 통상 어느 정도의 색을 띠는 금의 나노입자를 동반한다. 따라서, 금 샘플이 적색계 분홍색 내지 자색계 청색을 나타내고 그리고/또는 무색인 경우, 샘플이 촉매 활성일 수 있다.

[0105] 인간의 색 인지감을 정량화하고 설명하는데 비색 측정(colorimetry measurement)이 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 생성된 촉매 시스템의 색채 특성이 색 측정 표준을 참조함으로써 정량적으로 기술될 수 있다.

[0106] 비색법에 대한 기본은 CIE(Commission Internationale de l'Eclairage, the International Commission on Illumination)에 의해 확립되었고, 색 측정에 대하여 유일하게 국제적으로 용인된 측정 기준을 유지한다. 인간의 눈에는 적색(R), 녹색(G) 및 청색(B)(RGB 원색)에 대응하는 스펙트럼 감도를 갖는 3가지 유형의 추상체(cone)가 있다. CIE는 RGB원색을 가상의 3색 자극 원색(XYZ)으로 변환하였으며, 이는 광원의 에너지 분포와 반사율(또는 투과율) 곡선으로 가시 스펙트럼을 포괄하는 3개의 분포 함수의 적분으로서 수학적으로 결정된 RGB 원색의 조합이다.

[0107] 3색 자극 원색을 사용하여, 색은 색도(chromaticity)라고 하는 2차원 평면에 표현될 수 있다. 그러나, 물체 색의 정확한 지정이 가능하도록, CIE는 색도 평면에 '밝기'를 포함한 3차원의 균일한 색 공간을 권장하였다.

[0108] 3가지 색 속성인 색조(주요 색 또는 색 이름), 채도(색 순도와 관련됨) 및 명도(표면에 의해 반사되는 입사광의 비율, 따라서 색의 흑색도, 회색도, 또는 백색도)는 산업 표준 색 기술자(descriptor)로서 사용되는 색 좌표 세트 'CIELAB' (L^* , a^* , b^*)에 의해 지정될 수 있다. 색 공간에서, 좌표 L^* 는 명도를 나타내고, a^* 및 b^* 는 색도 좌표이다. a^* 의 증가하는 양의 값은 색조 적색의 채도가 깊어지는 것을 의미하고, a^* 에 대한 증가하는 음의 값은 색조 녹색의 채도가 깊어지는 것을 나타낸다. b^* 축을 따라서, 증가하는 양의 값은 색조 황색의 채도가 깊어지는 것을 나타내고, 증가하는 음의 값은 색조 청색의 채도가 깊어지는 것을 나타낸다. 3가지 CIE 색 좌표의 그래프(도 4에 도시됨)는 3차원 색 공간 또는 "색 트리(color tree)"를 형성한다.

[0109] 채도가 없는 색(백색, 회색, 및 흑색)의 경우, $a^*=b^*=0$ 이다. 채도(C^*_{ab}) 및 색조 각도(h_{ab})는 다음 공식을 사용하여 a^* 및 b^* 에 대한 값으로부터 계산될 수 있다.

$$[0110] \quad C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

$$[0111] \quad h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*)$$

[0112] 물체의 색은 총 (반사 및 확산) 반사율 측정에 의해 측정되고, 3가지 CIE 색 좌표에 대하여 표현될 수 있다. 분광반사계(Spectroreflectometer)는 주어진 세트의 기하학적 조건 하에 샘플의 총 반사율을 측정할 수 있다. CIE는 색 및/또는 외관을 평가하기 위한 4가지 측정 지오메트리를 정의하였다. (물체의 외관에 영향을 미칠 수 있는) 표면 평탄도 특성의 영향을 배제하기 위해, 색 측정은 적분구형 지오메트리를 사용함으로써 이루어질 수 있다. 상이한 물체들이나 샘플들 사이의 색 비교를 행하기 위해 통상 " $d/8^\circ$ " 지오메트리가 이용된다(도 5에 도시된 바와 같이, 확산 반구형 조명 및 8° 시야 각도).

[0113] 의외로, (특히 산화 분위기가 산소 또는 오존을 포함하는 경우) 본 발명의 방법에 의해 생성된, 나노입자 티타니아 상에 적어도 약 1 중량% 미세나노스케일 금(바람직하게는, 금 및 티타니아의 총 중량에 기초하여 약 10 중량%보다 작은 금)을 포함하는 바람직한 금-담지 티타니아 촉매 시스템은, 동일한 PVD 공정(금의 동일한 양, 티타니아의 동일한 유형 및 양, 동일한 시간 동안 동일한 침착 기술)에 의해 생성되지만 산화 분위기를 사용하지 않은 대응하는 촉매 시스템보다 현저하게 덜 자색 또는 청색이고 오히려 더 회색인 색을 나타낸다. 따라서 본 발명의 이러한 바람직한 금-담지 티타니아 촉매 시스템은, 대응하는 촉매 시스템보다(그리고 당업계에서 색이 청색 내지 자색인 것으로 기재하였던 PVD가 아닌 공정에 의해 생성된 종래의 금-담지 티타니아 촉매 시스템보다) 더 큰 L^* 값(더 큰 명도 또는 휘도; 약 64보다 큰 L^*)과 훨씬 더 낮은 a^* 및 b^* 의 값(둘 모두 약 0보다 작음)을 갖는다. 본 발명의 바람직한 금-담지 티타니아 촉매 시스템은, 탄소와 같은 호스트 재료를 추가로 포함하는 경우에도, PVD(동일한 금의 양, 동일한 유형 및 양의 티타니아 및 호스트 재료, 동일한 시간 동안 동일한 증착 기술)에 의해 생성되지만 산화 분위기를 사용하지 않은 대응하는 촉매 시스템에 비해 유사한 회색계 색 시프트(하지만, 호스트 재료의 존재로 인해, 3색 좌표의 값이 상이함)를 나타낸다.

- [0114] TEM 검사에서, 나노입자 티타니아 상에 금을 스퍼터링함으로써 제조된 촉매 시스템은 스퍼터링이 아르곤 단독 또는 산화 분위기에서 수행되든지 여부와 관계없이 미세 나노스케일 및 초나노스케일 금 둘 모두를 포함한다는 것을 보여주었다. 또한, 두 가지 유형 모두의 분위기에서 생성된 촉매 시스템의 X 레이 광전자 분광계는 어떠한 양이온성 금의 존재 증거도 없음을 보여주었다. 따라서, 이론에 구속되는 것을 원하지는 않지만, 상기한 색차이는, 산화 분위기에서 나노입자 티타니아 상에 금을 스퍼터링하는 것이 산화 분위기 없이 스퍼터링이 수행되는 경우에는 생성되지 않는 금과 티타니아 사이의 고유의 상호작용을 생성한다는 것을 나타낼 수 있다. 본 명세서에 기재되는 관찰된 성능 향상은 이러한 상호작용으로 인한 것일 수 있다.
- [0115] 촉매 시스템을 포함하는 용품
- [0116] 본 발명의 방법을 수행함으로써 생성된 촉매 시스템은, 자동차 배기가스의 처리를 포함하는 다수의 영역에서, 수소화 촉매에서, 탄화수소의 산화를 위한 촉매로서, 질소의 산화물의 제거를 위한 촉매로서, 가스 및 증기의 흡출 및 측정을 위한 센서에서, 거주 영역으로부터의 CO 제거에서, 기타 등등에서 응용을 찾을 수 있다. 특히, 촉매 시스템은 호흡하기 위한 공기로부터 유해한 CO 또는 기타 가스의 제거를 위해 호흡 보호 용품(예를 들어, 인공호흡기, 안면 마스크, 집단 보호 장치, 실내 공기 필터, 비상 탈출용 보호구 등)에 유용할 수 있다.
- [0117] 이러한 호흡 보호 용품의 일 실시 형태는, 착용자의 적어도 코와 입을 전반적으로 둘러싸는 내측부와, 내측부 주변 공기를 공급하기 위한 공기 흡입 경로와, 이러한 공급된 공기를 필터링하도록 공기 흡입 경로를 가로질러 배치된 다공성 시트 용품을 갖는 호흡 보호 장치이며, 이 장치는 공급된 공기와 상호작용하도록 공기 흡입 경로를 가로질러 배치된 본 발명의 촉매 시스템(또는 본 발명의 방법에 의해 생성된 촉매 시스템)을 추가로 포함한다. 이러한 호흡 보호 용품의 다른 실시 형태로는 호흡 장치용 교체가능 필터 요소가 있으며, 이 필터 요소는 장치에 이 요소를 장착시키기 위한 지지 구조와, 하우징과, 장치를 통과하는 공기를 요소가 필터링할 수 있도록 하우징 내에 배치된 다공성 시트 용품을 포함하고, 교체가능 필터 요소는 촉매 시스템이 장치 내로 그리고 그를 통하여 지나가는 공기와 상호작용할 수 있도록 하우징 내에 또한 배치된 본 발명의 촉매 시스템(또는 본 발명의 방법에 의해 생성된 촉매 시스템)을 추가로 포함한다.
- [0118] 예를 들어, 바람직한 용품에서, 상기한 복합 지지 매체는, 예를 들어 미국 특허 제6,752,889호(인슬리(Insley) 등; 이의 내용은 참고로 본 명세서에 포함됨)에 기재된 것들이나, 상품명 쓰리엠 하이 에어 플로우(3M™ High Air Flow (HAF)) 필터(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 입수가가능함)로 구매 가능한 것들과 같은 여과 매체 어레이 표면의 적어도 일부 상에 코팅될 수 있다. 이러한 여과 매체 어레이는 일반적으로 매체의 일 측에서 타 측으로 연장하는 복수의 개방된 경로 또는 유동 채널을 포함한다. 복합 지지 매체가 이들 채널의 표면만을 코팅하여 공기 흐름이 통과하는 채널을 통해 큰 개방 체적을 남긴다고 하더라도, 매체를 통과하는 공기 흐름 내의 실질적으로 모든 CO가 본질적으로 압력 강하 없이 촉매 산화될 수 있다는 것을 발견하였다. 가장 바람직하게는, 복합 지지 매체는 (상기한 쿠라레이 GG 활성탄 입자와 같은) 탄소 호스트 입자 상에 코팅된 티타니아 게스트 입자를 포함한다.
- [0119] 실시예
- [0120] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0121] 특성화 및 테스트 방법
- [0122] 투과 전자 현미경(TEM)
- [0123] 복합 지지 매체를 포함하는 촉매 시스템의 테스트 샘플을 다음과 같이 제조하였다. 즉, 촉매 입자를 일회용 내장 캡슐에 쓰리엠 스카치캐스트 일렉트릭얼 레진(Scotchcast™ Electrical Resin) #5 에폭시 수지(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 입수가가능함)에 내장하고 수지를 진공 함침하고 상온에서 24 시간 동안 경화시켰다.
- [0124] 각각의 샘플에 대하여, 랜덤한 내장된 과립을 과립의 대부분이 일 측에서 잘리고 타 측에는 에폭시가 남아 있도록 과립의 중간 표면 영역까지 아래로 (아이소프로필 알코올로 미리 세정한 스테인리스 스틸 면도날로) 트리밍하였다. 작은 사다리꼴 형상의 면(한 변이 1/2 밀리미터보다 작음)을 선택하여 에폭시/과립 계면이 온전한 채로 남도록 트리밍하였다. 이 계면의 장방향이 또한 절단 방향이었다. 라이카 울트라컷(Leica Ultracut) UCT 마이크로톰(미국 일리노이주 바노크번 소재의 라이카 마이크로시스템즈 인크.(Leica Microsystems Inc.))을 사용하여 면을 횡절단하였다. 먼저 과립 표면이 칼날에 수직이 되도록 면을 정렬하였다. 0.08 mm/초의 속도로

대략 70 nm 두께의 섹션들을 절단하였다. 이들 섹션을 탈이온수에 부유시킴으로써 분리하고, 박편제작 헤어 공구를 사용하여 수집하고 "퍼펙트 루프(Perfect Loop)"(미국 펜실베이니아주 포트 워싱턴 소재의 일렉트론 마이크로스코피 사이언시스(Electron Microscopy Sciences)에 의해 순환 분배됨)를 사용하여 집었다. 이 루프를 통하여 샘플들을 탄소/폼바(formvar) 레이스(lacey) 기재를 갖는 직경이 3 mm이고 300 메시의 구리 TEM 그리드에 전달하였다. 기재의 홀 위에 놓인 관심 영역(계면 영역을 나타내는 손상되지 않고 깨끗하게 절단된 단편)을 이미지 형성하고 분석하였다.

[0125] TEM 검사를 위해 비복합 나노입자 분말 지지 매체를 포함하는 촉매 시스템을 제조하기 위해, 파우더를 메탄올에 분산시키고, 생성된 분산액의 작은 액적을 TEM 그리드와 접촉하도록 하였다. 여분의 메탄올을 제거하고, 생성된 촉매 시스템 테스트 샘플을 검사 전에 완전히 건조시켰다.

[0126] 가탄(Gatan) CCD 카메라 및 디지털 마이크로그래프(Digital Micrograph) 소프트웨어(미국 펜실베이니아주 워렌톤 소재의 가탄 인크.)를 사용하여 300 KV 가속 전압으로 투과 전자 현미경(TEM)(미국 캘리포니아주 폴리산톤 소재의 히타치 하이 테크놀로지스 아메리카(Hitachi High Technologies America)로부터 입수가능한 H-9000)으로 다양한 배율(50,000X 및 100,000X)로 이미지를 촬영하였다. 대표적인 영역들(예를 들어, 촉매 표면의 계면이 샘플의 표면에 수직인 방식으로 명확하게 표시되는 선택된 영역)을 이미지 형성하였다. 다수의 (예를 들어, 10보다 많은 수의) 계면 영역들을 검사하였다.

[0127] TEM에 의해 측정 영역의 매우 얇은 샘플 섹션에서 금 나노입자의 수를 카운팅함으로써 금 나노입자 수 밀도를 측정하였다. 이러한 측정을 행하기 위해, 적합하게 얇은 (약 10 nm 미만의) 샘플 영역을 선택하였고, 영역을 200,000 X 이상으로 이미지 형성하였다. 기하학적으로 측정된 영역 내에서 모든 치수가 5 nm 크기 이하인 명확하게 정의된 금 나노입자의 수를 카운팅하고, 100 nm² 면적당 관찰된 나노입자의 수를 측정하였다. 금 나노입자 수 밀도를 100 nm² 면적에서 카운팅된 나노입자의 수로서 정의하였다. 각각의 측정에 대하여 최소한의 검사 면적은 300 nm²이었다.

[0128] 비색법

[0129] 마이크로플래시 모델(Microflash Model) No. 100 분광 광도계(미국 뉴저지주 로렌스빌 소재의 데이터컬러 인터내셔널(Datacolor International))을 사용하여 촉매 시스템 샘플이 나타내는 CIE L*, a*, 및 b* 값을 측정하였다. 분광 광도계를 반사율 표준으로서 표준 백색 배경(압축 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 분말을 포함하는 데이터컬러 인터내셔널 백색 교정 표준 일련 번호 2508)으로 교정하였다. 각각의 샘플을 백색 종이 시트 상에 펼치고, 비교적 평탄하도록 유리 플레이트로 가압하였다. 각각의 샘플은 두께가 적어도 약 5 mm였고, 분광 광도계의 개구를 본질적으로 완전히 덮을 만큼 크기가 충분히 크다(그리하여 측정된 반사율은 종이의 배경 시트보다 오�히려 샘플의 반사율일 것이다). d/8° 지오메트리(도 5에 도시됨)를 사용하여 적어도 3개의 상이한 위치에서 각각의 샘플에 대해 총 반사율 측정을 행하고 평균화하였다. 분광 광도계는 0에서 100까지의 명도 값(L*)(0의 값은 흑색이고, 100의 값은 백색임), -60에서 +60까지의 a*에 대한 색도 좌표 값(-60는 녹색이고, +60은 적색임), 그리고 -60에서 +60까지의 b*에 대한 색도 좌표 값(-60는 청색이고, +60은 황색임)을 제공하였다.

[0130] 일산화탄소(CO) 챌린지 테스트

[0131] 도 3은 CO 산화 촉매로서의 성능을 평가하기 위해 촉매 시스템 샘플이 CO 챌린지를 견도록 하는데 사용된 테스트 시스템(50)을 도시한다. 공급 라인(52)으로부터의 고압 압축 공기는 레귤레이터(54)(미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니의 쓰리엠 모델 W-2806 에어 필터레이션 앤드 레귤레이션 패널(Air Filtration and Regulation Panel))에 의해 압력이 감소되고 조정되고 필터링되어 미립자 및 오일을 제거하였다. 레귤레이터 밸브(36)(미국 사우스캐롤라이나주 스파르탄버그 소재의 호크 인크.(Hoke Inc.))를 사용하여 분당 0 내지 90 리터(0 내지 90 LPM)의 범위로 길몬트(Gilmont™) 유량계(38)(미국 일리노이주 배링턴 소재의 바르난트 컴퍼니(Barnant Co))에 의해 측정되는 원하는 주 공기 유량을 설정하였다. 건조 가스 테스트기(아메리칸 미터(American Meter), 모델 DTM-325)(도시되지 않음)를 사용하여 유량계(38)를 보정하였다. 달리 표시되지 않는다면, 사용된 주 공기 유량은 분당 64 리터(64 LPM)였다.

[0132] 주 공기 유동은 용기(64)의 가열된 증류수 욕(62) 위의 헤드스페이스(60)를 통과한 다음, 라인(57, 73)을 통하여 500 ml 혼합 플라스크(66) 안으로 지나갔다. 혼합 플라스크 내의 상대 습도(RH)를 RH 센서(68)(미국 마이애미주 월밍턴 소재의 제너럴 이스턴(General Eastern)의 타입(Type) 850-252)를 사용하여 모니터링하였다. RH 센서(68)는 상대 습도를 설정점에 유지시키도록 라인(71)을 통하여 잠겨있는 히터(72)에 동력을 전달하는 습도 제

어기(70)(미국 코네티컷주 스탬포드 소재의 오메가 엔지니어링 인크.(Omega Engineering Inc.)로부터의 오메가 엔지니어링 PID 제어기 시리즈 CN1200)에 전기 신호를 제공하였다. 달리 표시되지 않는다면, 상대 습도는 90퍼센트(%) 보다 크게 제어하였다.

[0133] CO 공급에 적합한 레귤레이터 밸브(36)가 설치된 일산화탄소의 실린더(74)(미국 텍사스주 휴스턴 소재의 에어리폼(Aeriform), 98.5 %)가 조정된 유동의 CO 가스를 라인(73)을 통하여 제공하였다. 길리브레이터(Gilibrator™) 버블 유량계(미국 플로리다주 클리어워터 소재의 센시다인 인크.(Sensidyne, Inc.))는 20 ml/분 내지 6 L/분 범위의 체적 기준 CO 유량을 측정하였다. 스테인리스 스틸 정밀 계량 밸브(78)(미국 오하이오주 솔론 소재의 스웨겔록 컴퍼니(Swagelok Co) 파트(part) SS-SS2)를 사용하여 원하는 CO 유량을 설정하였다. 계량된 CO를 혼합 플라스크(66)에서 습한 공기와 조합하였다. 이 시스템은 약 5% 내지 대략 95%의 RH 값에서 약 15 L/분 내지 약 80 L/분의 유량으로 약 1000 ppm CO 내지 약 20,000 ppm CO의 농도로 CO와 습한 공기의 혼합물을 전달할 수 있었다. 일산화탄소 실린더(74)를 공기 또는 질소 중의 CO의 인증된 혼합물(전형적으로 500 내지 5000 ppm의 CO; 미국 텍사스주 파사데나 소재의 퀄리티 스탠다즈(Quality Standards))의 실린더로 교체함으로써 검출기 교정을 위한 보다 묽은 혼합물을 생성하였다.

[0134] 그 다음, 조합된 가스 흐름이, 테스트 챔버(80)를 형성하도록 29/42 외부 조인트가 상부에 밀봉되게 결합된 지지 플랫폼(83) 내에 용접된 역전형 12 쿼트의 스테인리스 스틸 비커(81) 내로 유동하였다. 비커(81) 내측에는 테스트 고정구(82)가 있었다. 발포 개스킷(도시되지 않음)을 사용하여 비커(81)를 지지 플랫폼(83)에 밀봉시켰다. 2개의 클램프(도시되지 않음)는 지지 플랫폼(83)에 단단히 밀봉을 보장하였다. 비커(81)는 촉매 시스템 테스트 샘플을 테스트를 위해 내측에 배치시키고 테스트가 완료된 후에 뺄 수 있도록 제거될 수 있었다. 지지 플랫폼(83)은 테스트될 촉매 샘플을 포함하는 고정구(82)가 장착된 내부 29/42 테이퍼 형성된 부속물(도시되지 않음)이 설치되었다. 고정구(82)의 도면은 문헌[ASTM Standard Guide for Gas-Phase Adsorption Testing of Activated Carbon D5160-95]의 도 2에 도시되어 있다.

[0135] 가스 샘플링 밸브 및 메탄화 장치/화염 이온화 검출기가 설치된 SRI 8610C 가스 크로마토그래프(미국 캘리포니아주 토렌스 소재의 에스알아이 인스트루먼츠(SRI Instruments))를 사용하여 테스트 챔버(80)의 배출구에서 CO의 농도를 측정하였다. 격막식 펌프(미국 뉴저지주 트랜톤 소재의 케이엔에프 뉴베르거 인크.(KNF Neuberger Inc.))의 UNMP830 KNI가 배출구로부터 가스 크로마토그래프(GC)의 가스 샘플링 밸브를 통하여 대략 50 ml/분의 가스를 연속적으로 끌어올렸다. 주기적으로 밸브는 가스 샘플을 91.4 cm(3 ft) 13X 알루미늄노규산나트륨 분자체 칼럼 상에 주입하였다. CO를 공기로부터 분리하였고, CO의 농도를 메탄화 장치/화염 이온화 검출기(최소 검출 가능 CO 농도가 1 ppm보다 작음)로 측정하였다. 상기한 테스트 시스템을 사용하여 생성된 공기 혼합물 내의 CO를 사용하여 GC를 교정하였다. 이 교정의 결과는 500 내지 5000 ppm CO 범위의 공기 또는 질소 혼합물 중의 인증된 표준 CO(미국 텍사스주 파사데나 소재의 퀄리티 스탠다즈)로부터의 결과의 3% 이내로 일치하였다. 각각의 CO 분석에는 약 3 분이 걸렸다. 분석을 완료한 후에, 다른 가스 샘플을 칼럼 상에 주입하고 분석을 반복하였다.

[0136] 테스트 전에 미세 입자를 제거하기 위해 촉매 시스템 샘플을 체질하였다. 달리 지정하지 않는 한, 샘플은 ASTM E 11 U.S. 표준 체를 이용하여 25 메시(0.707 mm)보다 미세한 입자를 제거하도록 체질하였다. CO 변환을 100% 미만으로 유지하기 위하여, 촉매 시스템을 테스트 조건 하에 CO 산화에 대하여 촉매 비활성인 재료로 희석하였다. 사용된 재료는 과립 활성탄(일본 오사카 소재의 쿠라레이 케미컬 컴퍼니 엘티디.의 타입 GG 탄소 12x20 US 메시(1.68 mm x 0.841 mm))이었다. ASTM D2854-96 활성탄의 겉보기 밀도에 대한 표준 방법에 기재된 방법을 사용하여 15 ml의 촉매 시스템을 눈금 실린더 내로 로딩하였다. 그 다음, 15 ml 촉매 시스템 샘플을 500 ml 삼각 플라스크에 포함된 10.0 g의 활성탄에 첨가하였다. 플라스크를 덮은 다음, 두 성분을 혼합하도록 흔들었다. 이어서, 생성된 혼합물을 8.89 cm(3.5 인치) 내径의 알루미늄 테스트 고정구(82) 내로 로딩하였다. 고정구의 베드를 가로질러 혼합물을 균일하게 분포시키도록 스크린을 포함하는 로딩 칼럼을 통하여 혼합물을 테스트 고정구(82) 내에 떨어뜨리는 스노우스톰(snowstorm) 충전 기술을 사용하여 혼합물을 고정구에 로딩하였다. 전형적인 베드 깊이는 대략 0.6 cm(0.25 인치)였다. 테스트를 시작하기 위해, 혼합물을 포함하는 테스트 고정구(82)를 지지 플랫폼(83) 상의 29/42 부속물 상에 배치하였다. 비커(81)를 제자리에 놓고 지지 플랫폼(83)에 밀봉시켰다. CO/공기 혼합물이 테스트 챔버(80) 내로 도입될 때 배출구 CO 농도 측정을 시작하였다. 측정은 지정된 기간, 전형적으로 30분 동안 계속하였다.

[0137] 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1

[0138] 나노입자 지지 매체의 제조

[0139] 본질적으로 국제 특허 공개 W02006/074126 A2호(쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴퍼니(3M Innovative Properties Company); 브래디(Brady) 등)에 기재된 방법에 따라 복합 나노입자 지지 매체를 제조하였다. 35 kg의 탈이온수에 약 3.4 kg의 예추석 TiO_2 (독일 사크틀레벤 케미 게엠베하(Sachtleben Chemie GmbH)로부터 입수된 홈비핀(Hombifine) N; 평균 입자 크기가 10 nm보다 작고; 평균 표면적이 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 크고; 평균 응집체 크기가 대략 1 마이크로미터임)를 분산시켰다. 생성된 슬러리를 25 kg의 12x20 메시(1.68 mm x 0.841 mm) 활성탄 과립(일본 오사카 소재의 쿠라레이 케미컬 컴퍼니 엘티디.로부터 입수된 쿠라레이 GG; 탄산칼륨 함유)과 혼합하고, 스틸 반응기에서 분당 1회전(1 rpm)으로 회전시키고 히터를 사용하여 건조시켰다. 생성된 건조 지지 매체는 활성탄 과립 상에 코팅된 상대적으로 높은 표면적의 TiO_2 (건조된 지지 매체의 총 중량에 기초하여 약 10 내지 13 중량%의 TiO_2)를 포함하였다.

[0140] 금 침착

[0141] 건조된 지지 매체의 일련의 샘플들(각각 약 140 g)을 잔류 물을 제거하기 위해 150°C 의 오븐에서 24시간 동안 더 건조시켰다. 각각의 생성된 건조 샘플을 고온인 동안에 2.7 mm의 블레이드 갭을 갖는 입자 교반기를 구비한 상세한 설명에서 상기한 PVD 장치 안에 배치하였다. 그 다음, 장치의 진공 챔버를 약 6.67 mPa ($5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$)의 배경 압력으로 배기시키고, 아르곤 스퍼터링 가스를 포함하는 가스를 약 1.3 kPa(10 mTorr)의 압력에서 챔버로 수용시켰다.

[0142] 비교예 1의 샘플에 사용된 가스는 아르곤 스퍼터링 가스 단독이었고, 실시예 1 내지 실시예 6의 샘플의 경우에는 아르곤을 포함하는 다양한 산화 분위기를 이용하였다. 산화 분위기는 아르곤 스퍼터링 가스와 함께 진공 챔버로 산소를 도입시킴으로써 생성하였다. (미국 메사추세츠주 윌링톤 소재의 엠케이에스 인스트루먼트즈 인크.(MKS Instruments, Inc.)로부터 입수된) 정보 판독이 가능한 질량 유량 제어기를 사용하여 진공 챔버로의 아르곤 및 산소의 유량을 제어하였다. 아르곤 유량은 100 sccm으로 유지하였다. 실시예 1 내지 실시예 6의 경우 산소 유량은 각각 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 및 10.0 sccm이었다. 스퍼터링 공정 중의 총 가스 압력은 진공(확산) 펌프에 대해 게이트 밸브 개구를 조정함으로써 1.3 kPa(10 mTorr)로 유지하였다. 생성된 산화 분위기는 (산소 및 아르곤의 총 중량에 기초하여) 최대 8 중량%의 산소 레벨을 가졌다.

[0143] 이어서, 미리 설정된 기간 동안 장치의 캐소드에 동력을 가함으로써 금 침착 공정을 수행하였으며, 장치의 입자 교반기 샤프트 및 홀이 있는 블레이드는 0.12 kW의 제어된 동력에서 금의 DC 마그네트론 스퍼터 코팅 동안 4 rpm으로 회전하였다. 스퍼터 코팅의 지속시간은 1시간이었다. 스퍼터 코팅이 완료된 후에, 진공 챔버를 주변 조건으로 통기시켰고, 생성된 금 코팅된 샘플을 PVD 장치로부터 제거하고 25 메시(0.707 mm) 스크린을 통해 체질하여 공정 중에 생성된 미세 입자들을 분리하였다. 이용된 금 스퍼터링 타겟의 중량을 (침착 공정 전과 후 둘 모두) 측정함으로써 샘플 상에 침착된 금의 양을 측정하였다. 일반적으로, 타겟의 약 20 %의 중량 감소가 샘플 상에 침착된 금을 나타냈다(유도 결합 플라즈마 분석에 기초함).

[0144] 색 분석

[0145] 상기한 절차를 사용하여 각각의 금 코팅된 샘플에 대해 비색 측정을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다. 낮은 산소 도입에서도(예를 들어, 실시예 1), a^* 파라미터는 산소가 존재하지 않는 샘플(비교예 1)과 비교하여 상당히 감소하였다. 실시예 1 내지 실시예 6의 경우, 산소 농도가 증가함에 따라 일반적으로 명도(L^*)의 단조 증가, a^* 의 감소, 그리고 b^* 의 증가가 관찰되었다.

표 1

실시예 번호	스퍼터 분위기: Ar(sccm) / O_2 (sccm)	L^*	a^*	B^*
C-1	100 / 0	42.89	1.64	-2.10
1	100 / 1.0	46.72	0.52	-1.92
2	100 / 3.0	47.14	-0.65	-1.82
3	100 / 5.0	48.40	-0.82	-1.71
4	100 / 7.0	50.29	-1.10	-1.54
5	100 / 9.0	50.44	-1.18	-1.16
6	100 / 10.0	48.36	-1.19	-1.37

[0146]

[0147] 일산화탄소 테스트

[0148] 각각의 금 코팅된 샘플에 대해 3600 ppm CO 챌린지, 분당 64 리터의 유량, 및 92% 상대 습도로 상기한 절차를 사용하여 일산화탄소(CO) 산화 촉매 테스트를 행하였다. 그 결과가 하기 표 2에 예시되어 있다. 산화 분위기에서 더 적은 금이 침착된 것으로 보이더라도, 아르곤 단독으로 스퍼터링된 샘플(비교예 1)에 비해 산화 분위기에서 스퍼터링된 샘플(실시예 1 내지 실시예 6)의 경우 일반적으로 향상된 촉매 성능이 관찰되었다.

표 2

실시예 번호	스퍼터링 중의 산소 유량(sccm)	금 스퍼터 타겟의 중량 감소(g)	다양한 시간에서의 CO 변환 퍼센트				
			0.5 분	5 분	10 분	20 분	30 분
C-1	0	3.71	90.7	90.4	90.1	89.6	88.8
1	1.0	3.55	93.7	93.8	93.2	92.7	91.7
2	3.0	3.31	96.3	96.1	95.5	95.1	94.4
3	5.0	3.22	97.3	97.6	97.6	97.4	97.1
4	7.0	3.10	90.6	91.7	92.5	92.8	92.5
5	9.0	3.00	93.7	93.8	93.1	92.6	91.9
6	10.0	3.02	95.6	95.2	94.6	94.0	93.1

[0149]

[0150] TEM 분석

[0151] 샘플 제조의 마이크로톰 방법을 사용하여 TEM에 의해 실시예 5의 금 코팅된 샘플을 검사하였다. 샘플은, 나노 입자 티타니아 응집체 표면의 많은 영역에서, 3 nm보다 작은 평균 입자 크기를 갖는 금 나노입자를 포함하고(특정 영역에서 50개보다 많은 수의 입자가 카운팅되고 크기 측정됨), 100 nm²당 5개보다 많은 나노입자, 일부 면적에서는 100 nm²당 7개보다도 많은 나노입자가 있는 금 나노입자 수 밀도를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0152] 실시예 7 및 실시예 8과 비교예 2

[0153] 더 높은 금 로딩을 갖는 샘플을 생성하기 위해 스퍼터 동력을 0.24 kW로 증가시킨 것을 제외하고는, 본질적으로 실시예 3 및 실시예 6과 비교예 1에 대하여 상기한 바와 같이 촉매 시스템을 제조하였다. 본질적으로 상기한 바와 같이, 각각의 샘플에 대하여 비색 측정 및 일산화탄소 테스트를 수행하였다. 그 결과가 하기 표 3 및 4에 예시되어 있다. 상기한 바와 유사한 색 경향이 관찰되었다. 산화 분위기에서 더 적은 금이 침착된 것으로 보이더라도, 아르곤 단독으로 스퍼터링된 샘플(비교예 2)에 비해 산화 분위기에서 스퍼터링된 샘플(실시예 7 및 실시예 8)의 경우 일반적으로 다시 향상된 촉매 성능이 관찰되었다.

표 3

실시예 번호	스퍼터 분위기: Ar(sccm) / O ₂ (sccm)	L*	a*	B*
C-2	100 / 0	34.11	1.28	-4.40
7	100 / 5.0	37.53	-1.38	-2.95
8	100 / 10.0	40.46	-1.46	-2.65

[0154]

표 4

실시에 번호	스퍼터링 중의 산소 유량(sccm)	금 스퍼터 다짓의 증량 감소(g)	다양한 시간에서의 CO 변환 퍼센트				
			0.5 분	5 분	10 분	20 분	30 분
C-2	0	6.70	96.6	96.6	96.5	96.3	95.9
7	5	6.15	98.4	98.2	98.0	97.7	97.4
8	10	5.62	98.4	98.3	98.0	97.7	97.3

[0155]

[0156]

실시에 9 내지 실시에 11

[0157]

산소를 각각 수증기, 과산화수소 및 오존으로 교체함으로써 산화 분위기의 특성을 변화시킨 것을 제외하고는, 본질적으로 실시에 1 내지 실시에 6에 대하여 상기한 바와 같이 촉매 시스템을 제조하였다. 실시에 9의 샘플에 대하여, 아르곤 스퍼터 가스와 함께 진공 챔버에 수증기를 도입하였다. 25℃로 유지된 액체 물을 함유하는 밀봉된 플라스크(33 mm 공칭 직경 및 152 mm 길이를 갖는 밀봉된 유리 튜브로 형성됨)를 수증기 공급원으로서 사용하였다. 먼저, 임의의 용존 가스를 제거하도록 플라스크를 배기시켰다. 그 다음, 플라스크로부터의 수증기를 진공 챔버로 도입하여, 챔버 내의 압력을 제어하도록 수동 제어 밸브를 사용함으로써 수증기 함유 분위기(진공 챔버 내의 모든 가스의 총 증량에 기초하여, 약 50 중량% 수증기)를 생성하였다. 아르곤 유량은 100 sccm으로 유지하였고, 진공 펌프에 대한 게이트 밸브 개구를 조정하여 스퍼터링 공정 동안 1.3 kPa(10 mTorr)의 총 가스 압력을 유지하였다. 실시에 10의 샘플의 경우, 물 대신 과산화수소(H₂O₂) 액체를 사용하여 본질적으로 동일한 방식으로 과산화수소 함유 분위기(진공 챔버 내의 모든 가스의 총 증량에 기초하여, 약 50 중량% 과산화수소)를 생성하였다.

[0158]

실시에 11의 샘플의 경우, 두 칸의 스테인리스 스틸 탱크(25.4 cm(10 인치)의 직경 및 30 cm(12 인치)의 높이를 가짐)를 하부 칸에 일정한 10 sccm의 산소 유동이 유지될 수 있도록 설계하였다. 상부 칸에 오존 생성기(미국 버지니아주 수폴크 소재의 에어-존 인크(Air-Zone Inc.)의 XT-120)를 배치하였고, 2개의 칸을 분리하는 플레이트에 직경이 5.08 cm(2 인치)인 홀을 천공하였다. 이 홀은 오존이 풍부한 구역이 상부 칸에 생성될 수 있도록 하부 칸에서의 산소가 상부 칸으로 들어갈 개구를 제공하였다. 둘 모두의 칸이 처음에 배기되었고, 그 다음에 하부 칸으로 산소를 도입시켰다. 15분 후에, 오존 생성기를 켜고, 생성된 오존이 상부 칸에서 진공 챔버로 공급되어 수동 제어 밸브를 통하여 오존 함유 분위기(진공 챔버 내의 모든 가스의 총 증량에 기초하여, 약 40 중량% 오존)를 생성하였다.

[0159]

본질적으로 실시에 1 내지 실시에 6에 대하여 상기한 바와 같이 금 스퍼터링 후에, 본질적으로 상기한 바와 같이 각각의 생성된 샘플에 대해 비색 측정 및 일산화탄소 테스트를 수행하였다. 그 결과가 하기 표 5 및 표 6에 예시되어 있다.

표 5

실시에 번호	스퍼터 분위기	L*	a*	B*
C-1	Ar (100 sccm)	42.89	1.64	-2.10
9	Ar (100 sccm)/ H ₂ O	43.78	1.94	-1.82
10	Ar (100 sccm)/ H ₂ O ₂	44.04	1.92	-1.48
11	Ar (100 sccm)/ Ozone	45.47	0.57	-1.63

[0160]

표 6

실시에 번호	스퍼터 분위기	금 스퍼터 타겟의 중량 감소(g)	다양한 시간에서의 CO 변환 퍼센트				
			0.5 분	5 분	10 분	20 분	30 분
C-1	Ar	3.71	90.7	90.4	90.1	89.6	88.8
9	Ar /H ₂ O	3.21	95.5	95.1	94.4	93.8	92.9
10	Ar /H ₂ O ₂	2.78	91.2	91.6	92.2	91.8	90.8
11	Ar /Ozone	3.28	88.5	91.6	92.0	92.2	92.0

[0161]

[0162]

비교예 3

[0163]

300 cc(135 g)의 홈바이캣(Hombikat) UV-100 티타니아(스케러(Scherer) 방법에 의한 10 nm보다 작은 평균 일차 결정질 크기; 250 m²/g보다 큰 평균 표면적)를 24시간 동안 150℃에서 건조시켰다. 생성된 건조 분말을 1.7 mm의 블레이드 갭을 갖는 입자 교반기를 갖는 상세한 설명에서의 상기한 PVD 장치 내로 로딩하였다. 그 다음, 장치의 진공 챔버를 1x10⁻⁴ Torr의 배경 압력까지 하룻밤 동안 배기하였다. 100 sccm의 유량으로 아르곤 스퍼터 가스를 챔버로 수용시키고, 진공(확산) 펌프에 대한 게이트 밸브 개구를 1.3 kPa(10 mTorr) 공정 압력으로 조정하였다. 0.10 kW의 동력 레벨에서 금 스퍼터링을 시작하였고, 6 rpm의 블레이드 회전 속도를 사용하여 본질적으로 상기한 바와 같이 수행하였다. 스퍼터링의 지속 시간은 5시간이었다. 본질적으로 상기한 바와 같이 비색 측정을 수행하였다. 그 결과가 하기 표 7에 나타나 있다.

[0164]

실시예 12

[0165]

300 cc(126 g)의 홈바이캣 UV-100 티타니아 분말을 24 시간 동안 150℃에서 건조시켰다. 스퍼터 가스가 아르곤 뿐만 아니라 산소를 함유하는 것을 제외하고는, 본질적으로 비교예 3에 대하여 상기한 바와 같이 생성된 건조 분말을 금으로 스퍼터링하였다. 아르곤의 유량은 100sccm으로 유지하였고, 산소의 유량은 5 sccm으로 유지하였다. 총 가스 압력은 1.3 kPa(10 mTorr)이었고, 0.12 kW의 스퍼터 동력을 이용하였다. 본질적으로 상기한 바와 같이 비색 측정을 수행하였다. 그 결과가 하기 표 7에 나타나 있다.

[0166]

실시예 12와 비교예 3의 금 코팅된 샘플의 TEM 검사에서 둘 모두의 샘플이 미세 나노스케일 금 뿐 아니라 초나노스케일 금을 함유하는 것을 보여주었다. 실시예 12의 경우 평균 금 나노입자 크기는 1.9 nm이었고, 비교예 3의 경우 평균 금 나노입자 크기는 1.7 nm인 것으로 밝혀졌다. 둘 모두의 샘플은 주로 나노스케일 금을 함유하며, 많은 영역들이 100 nm²당 5개보다 많은 나노입자가 있는 금 나노입자 수 밀도를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0167]

실시예 13

[0168]

300 cc(121 g)의 홈바이캣 UV-100 티타니아 분말을 24 시간 동안 150℃에서 건조시켰다. 스퍼터 가스가 아르곤 뿐만 아니라 수증기를 함유하는 것을 제외하고는, 본질적으로 비교예 3에 대하여 상기한 바와 같이 생성된 건조 분말을 금으로 스퍼터링하였다. 아르곤의 유량을 100 sccm으로 유지하였고, 본질적으로 실시예 9에 대하여 상기한 바와 같이 수증기를 생성하여 진공 챔버로 수용시켰다. 총 가스 압력은 2 kPa(15 mTorr)이었고, 0.12 kW의 스퍼터 동력을 이용하였다. 본질적으로 상기한 바와 같이 비색 측정을 수행하였다. 그 결과가 하기 표 7에 나타나 있다.

[0169]

비교예 4

[0170]

영국 런던 소재의 월드 골드 카운셀(World Gold Council)로부터 티타니아 나노입자 상에 지지된 금 나노입자로 구성되는 촉매 샘플(일본 수드 케미(Sud Chemie)에 의해 제조된 샘플 85A, #02-06)을 획득하였다. 샘플은 데구사(Degussa) P25 티타니아(3:1비율의 예추석과 루틸 결정질 형태의 혼합물; 순도 99퍼센트; 50 m²/g의 평균 특정 표면적; 25 내지 35 nm의 평균 결정 크기; 약 500 nm의 평균 응집체 크기) 상의 약 1.5 중량% 나노입자 금(표준 편차가 0.28 nm인 3.6 nm의 평균 입자 크기)인 것으로 제조자에 의해 설명되었다. 촉매는 티타니아가 고정 pH 7에서 적합한 양의 HAuCl₄(Au 함량이 3 중량%)의 수용액에 분산되는 화학적 침착-침전 방법에 의해 제조되었다고 한다. 생성된 분산액은 70℃에서 한 시간 동안 에이징되고 여러 번 증류수로 세정되었다고 한다. 생

성된 고품 재료는 분리되어 120℃에서 5시간 동안 공기 중에서 건조된 다음 400℃에서 4시간 동안 공기 중에서 하소되었다고 한다.

[0171] 본질적으로 상기한 바와 같이 촉매 샘플에 대해 비색 측정을 수행하였다. 그 결과가 하기 표 7에 나타나 있다.

표 7

실시에 번호	스퍼터 분위기	금 스퍼터 타겟의 중량 감소(g)	L*	a*	B*
C-3	Ar	14.19	63.46	1.11	0.10
12	Ar/O ₂	15.33	65.13	-0.63	-0.39
13	Ar/H ₂ O	13.97	67.00	2.08	0.15
C-4	N/A*	N/A*	30.60	2.41	-9.33

* N/A = 해당 없음

[0172]

[0173] 주사 전자 현미경(SEM)

[0174] 주사 전자 현미경을 사용하여 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 6, 실시예 7, 실시예 9, 실시예 10, 및 실시예 11의 티타니아 코팅된 탄소 과립의 표면을 검사하였다. 모든 실시예에 대하여 과립의 표면은 매우 유사한 것으로 보였다. 표면은 불규칙한 형상의 티타니아 나노입자 응집체의 개방 네트워크를 포함하는 것으로 밝혀졌다. 가장 작은 응집체는 직경이 0.1 마이크로미터보다 작았고, 더 큰 응집체는 크기(가장 긴 치수)가 5 내지 6 마이크로미터였다. 응집체는 특성상 과립으로 보이며, 대부분의 과립 형상은 크기가 0.25 내지 1 마이크로미터였다. 개방 네트워크에서의 더 큰 기공은 크기가 2 내지 5 마이크로미터였으며, 0.2 내지 0.5 마이크로미터 크기 범위의 많은 기공들이 개방 네트워크 구조 전반에 걸쳐 분포되었다. 고배율에서, 매우 작은 기공(크기가 0.1 마이크로미터보다 작음)이 응집체 전반에 걸쳐 관찰되었다. 더 낮은 배율에서(예를 들어, 1000X), 티타니아 나노입자 코팅은 두께가 비균일하며, 두께의 더 큰 변동이 3 내지 12 마이크로미터마다 발생하여 1 내지 4 마이크로미터의 두께로 랜덤 변동을 갖는 표면 지형을 생성한 것으로 관찰되었다.

[0175] 실시예 12 및 실시예 13과 비교예 3의 티타니아 분말도 또한 SEM으로 검사하였다. 아크릴 접착제로 미리 처리한 알루미늄 SEM 스텐드(stub) 상에 분말을 뿌림으로써 테스트 샘플을 제조하였다. SEM 검사에서는 모든 샘플들이 형태가 본질적으로 동일한 것으로 보인다고 밝혀졌다. 분말은 응집체들의 더 큰 클러스터와 함께 0.2 내지 1.0 마이크로미터 티타니아 나노입자 응집체로 주로 구성되었다. 더 작은 응집체들은 크기가 약 0.05 내지 약 0.2 마이크로미터인 것으로 보이는 더 작은 입자들로 구성되었다. 응집체들의 더 큰 클러스터는 크기가 약 2 내지 25 마이크로미터 범위에 있었다. 기공의 격자 세공(lattice-work)은 크고 작은 모든 응집체에서 관찰되었다. 응집체의 더 큰 클러스터의 경우, 0.1 내지 1 마이크로미터의 기공이 관찰되었고, 이는 클러스터를 구성하는 더 작은 응집체들의 패키징에 의해 생성된 것이다. 더 작은 응집체에서는 크기가 0.1 마이크로미터보다 작은 기공들이 관찰되었다.

[0176] 실시예 14 및 실시예 15와 비교예 5 및 비교예 6

[0177] 상기의 비교예 3 및 비교예 4와 실시예 12 및 실시예 13에 기재된 촉매 시스템(금-담지 티타니아)의 2.14 g을 17.86 g의 12x20 US 메시(1.68 mm x 0.841 mm) 활성탄 과립(일본 오사카 소재의 쿠라레이 케미컬 컴퍼니 엘티디.로부터 입수된 쿠라레이 GG; 탄산칼륨 함유)과 각각 혼합함으로써, 복합 나노입자 지지 매체를 포함하는 4개의 촉매 시스템(각각의 촉매 시스템은 촉매 시스템의 총 중량에 기초하여 11 중량%의 금-담지 티타니아를 가짐)을 제조하였다. 혼합은 100 ml 유리 바이알(vial)에서 약 10분 동안 또는 시각적 검사에서 본질적으로 모든 금-담지 티타니아 입자가 활성탄 과립 상에 코팅되었다고 나타낼 때까지 (뚜껑을 갖는 바이알을 고정시킨 후에 손으로) 강하게 흔들어서 수행하였다. 본질적으로 상기한 바와 같이, 생성된 복합 촉매 시스템에 대하여 비색 측정 및 일산화탄소 테스트(92% 상대 습도 및 분당 64리터의 유량으로 3600 ppm CO 셀린지 하에서)를 수행하였다. 그 결과가 하기 표 8 및 표 9에 예시되어 있다.

표 8

실시예 번호.	스퍼터 분위기 (금-담지 티타니아의 실시예 번호)	L*	a*	B*
C-5	Ar (C-3)	58.98	0.51	-3.93
14	Ar/O ₂ (실시예 12)	60.79	-1.17	-3.79
15	Ar/H ₂ O (실시예 13)	58.34	0.30	-3.67
C-6	N/A* (C-4)	32.69	0.45	-5.02

* N/A = 해당 없음

[0178]

[0179]

비교예 7 내지 비교예 9

[0180]

촉매 활성에 대한 오존 후처리의 영향을 판단하기 위해 비교예 3과 실시예 12 및 실시예 13의 금 코팅된 티타니아 분말을 오존으로 처리하였다(각각, 비교예 7 내지 비교예 9). 오존은 XT-800 오존 생성기(미국 버지니아주 수폴크 소재의 에어-존 인크)(분당 1.05 세제곱미터(37 CFM)에서 890 mg/hr)에 의해 생성되었다. 공기/오존의 유동을 비교예 3과 실시예 12 및 실시예 13의 각각의 3.0 g 분말을 함유하는 개방된 바이알을 보유하는 4 리터 비커 내로 지향시켰다. 분말을 30분 동안 오존 유동에 노출시킨 다음, 쿠라레이 GG 탄소 상에 장착시켜(본질적으로 실시예 14 및 실시예 15에 대하여 상기한 바와 같이) 상기한 바와 같이 촉매 활성에 대해 테스트하였다. 92 % 상대 습도 및 분당 64 리터의 유량으로 3600 ppm CO 챌린지 하에서, CO 테스트의 결과가 하기 표 9에 예시되어 있다.

표 9

실시예 번호	스퍼터 분위기 (금-담지 티타니아의 실시예 번호)	금-담지 티타니아의 오존 후처리	다양한 시간에서의 CO 변환 퍼센트		
			0.5 분	8 분	15.5 분
C-5	Ar (C-3)	아니오	52.4	35.1	39.3
14	Ar/O ₂ (실시예 12)	아니오	44.5	42.0	50.5
15	Ar/H ₂ O (실시예 13)	아니오	61.8	45.6	47.3
C-7	Ar (C-3)	예	32.6	28.7	33.5
C-8	Ar/O ₂ (실시예 12)	예	25.4	27.8	32.7
C-9	Ar/H ₂ O (실시예 13)	예	34.2	28.1	31.3

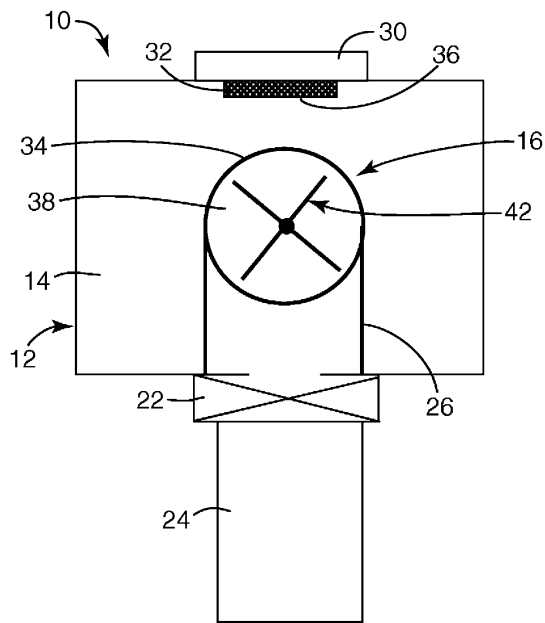
[0181]

[0182]

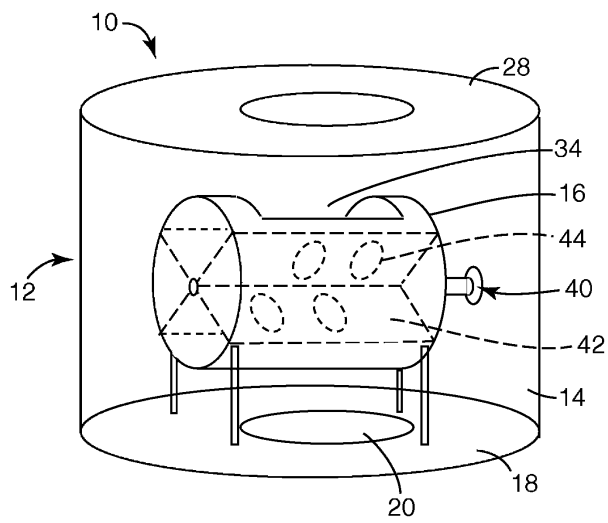
본 명세서에 인용된 특허, 특허 문서, 및 간행물에 포함된 참고 설명은 마치 각각이 개별적으로 포함되는 것처럼 전체적으로 참고로 포함된다. 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 예측할 수 없는 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 특허청구범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범위와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다.

도면

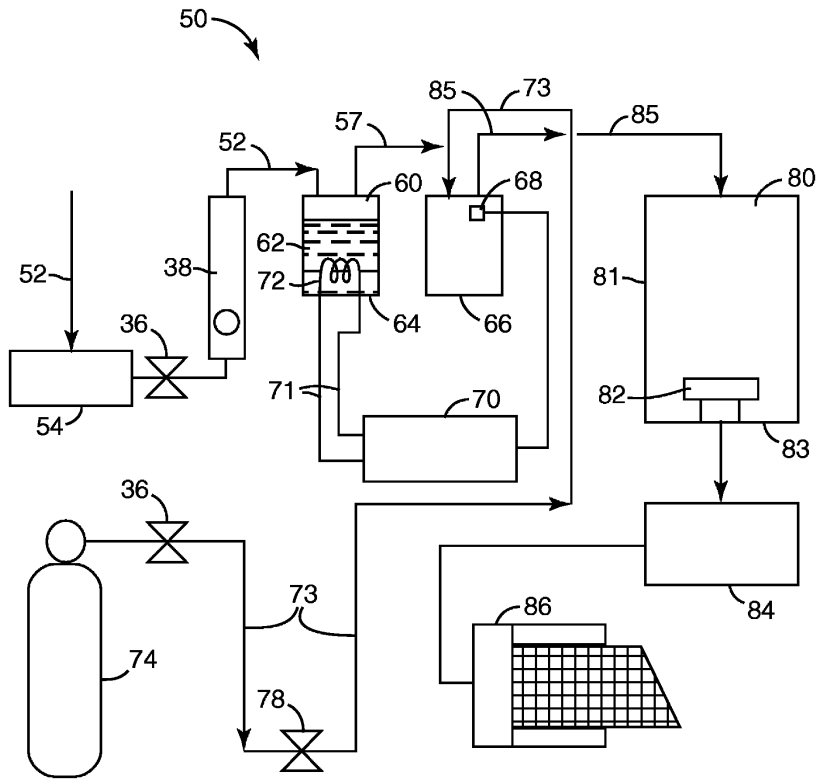
도면1



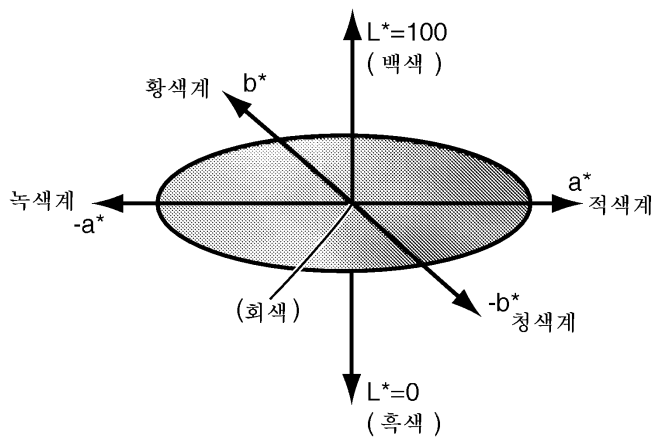
도면2



도면3



도면4



도면5

