

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-94545

(P2018-94545A)

(43) 公開日 平成30年6月21日 (2018. 6. 21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 37/34 (2006. 01)	B O 1 J 37/34	4 G 1 6 9
B O 1 J 35/08 (2006. 01)	B O 1 J 35/08	B 5 H O 1 8
B O 1 J 37/04 (2006. 01)	B O 1 J 37/04	1 O 2 5 H 1 2 6
B O 1 J 23/44 (2006. 01)	B O 1 J 23/44	M
H O 1 M 4/92 (2006. 01)	H O 1 M 4/92	
審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-129375 (P2017-129375)	(71) 出願人	508107087
(22) 出願日	平成29年6月30日 (2017. 6. 30)		コリア インスティテュート オブ エナ
(31) 優先権主張番号	10-2016-0166142		ジー リサーチ
(32) 優先日	平成28年12月7日 (2016. 12. 7)		大韓民国 3 O 5 - 3 4 3 デジョン ユ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		セオング ガジェオングーロ 1 5 2
		(74) 代理人	100110423
			弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100166235
			弁理士 大井 一郎
		(74) 代理人	100179914
			弁理士 光永 和宏
		(74) 代理人	100179936
			弁理士 金山 明日香
		最終頁に続く	

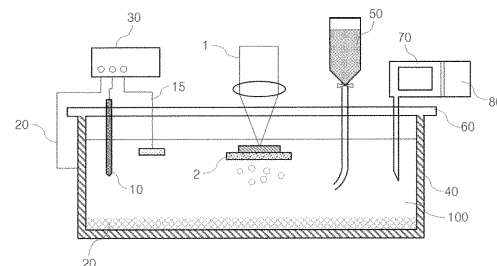
(54) 【発明の名称】 コアーシェル触媒の製造方法及びこの製造装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 コアーシェル触媒の製造方法及び製造装置の提供。

【解決手段】 金属インゴット (ingot) が含有された溶液にレーザ光源 1 を照射して金属ナノ粒子を製造するステップと、銅の酸化還元電位より高い電位を付与する方法で金属ナノ粒子に銅をコートするステップと、銅と白金を切り替えて、ガルバニック置換反応を誘導して、金属ナノ粒子上に白金がコートされたコアーシェル形態の粒子を製造するステップを含むことで、ナノサイズの均一なコアーシェル触媒を連続的に大量生産することができるコアーシェル触媒の製造方法及び製造装置。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属インゴットが含有された溶液にレーザ光源を照射して、金属ナノ粒子を製造するステップと、

前記製造された金属ナノ粒子の溶液に支持体を分散させ、この混合物に銅前駆体を含有する溶液を混合した後、銅の酸化還元電位よりも高い電位を付与して、金属ナノ粒子に銅をコートするステップと、

前記製造された銅がコートされた金属ナノ粒子を含有する溶液に、白金イオンが含有された溶液を混合し、ガルバニック置換反応を誘導して、金属ナノ粒子に白金がコートされたコアシェル形態の粒子を製造するステップとを含むことを特徴とするコアシェル触媒製造方法。

10

【請求項 2】

前記レーザ光源の出力は、 $0.1 \sim 40 \text{ J/cm}^2$ であることを特徴とする請求項 1 に記載のコアシェル触媒製造方法。

【請求項 3】

前記金属インゴットが含有された溶液は、水、硫酸、及び炭化水素系化合物より選ばれた 1 種以上の溶媒を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のコアシェル触媒製造方法。

【請求項 4】

前記支持体は、炭素又は金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載のコアシェル触媒製造方法。

20

【請求項 5】

前記金属ナノ粒子は、総固相粒子のうち、 $3 \sim 60$ 重量%が溶液内に含有されることを特徴とする請求項 3 に記載のコアシェル触媒製造方法。

【請求項 6】

前記銅前駆体を含有する溶液は、硫酸、過塩素酸、塩酸、及び電解質より選ばれた 1 種以上の溶媒を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のコアシェル触媒製造方法。

【請求項 7】

前記銅前駆体を含有する溶液は、 $10 \text{ mM} \sim 1 \text{ M}$ の銅前駆体を含有し、前記白金イオンが含有された溶液は、 $10 \text{ mM} \sim 1 \text{ M}$ の白金前駆体を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のコアシェル触媒製造方法。

30

【請求項 8】

前記金属ナノ粒子に銅をコートするステップは、標準電位を基準に、 $0.46 \text{ V} \sim 0.34 \text{ V}$ の範囲の電位を付与することを特徴とする請求項 1 に記載のコアシェル触媒製造方法。

【請求項 9】

前記金属ナノ粒子に白金がコートされたコアシェル形態の粒子の製造ステップは、銅がコートされた金属ナノ粒子を、白金イオンが存在する溶液と接触させる過程により、ガルバニック置換の機械が提供されることを特徴とする請求項 1 に記載のコアシェル触媒製造方法。

40

【請求項 10】

チャンバ上面の一部がガラス材質であり、下面が作業電極であり、左右面の 1 つに作業電極が接合したチタン反応チャンバと、

前記反応チャンバ内に収容された反応液と、

前記反応チャンバに収容された金属インゴットホルダーと、

前記金属インゴットホルダー上に収容された金属インゴットカプセルと、

前記反応液内に担持された基準電極及び相対電極と、

前記電極に電圧を印加する電源部と、

前記反応チャンバ内に、銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部と、

前記金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源と、

50

前記反応チャンバ内の銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加電圧、照射されたレーザ光源の出力を、実時間で測定し表示するディスプレイ部と、

前記反応チャンバ内の製造された金属ナノ粒子の粒径を測定する粒径測定装置とを含むことを特徴とするコアシェル触媒製造装置。

【請求項 1 1】

前記金属インゴットカプセルは、金属インゴットが反応液に含浸した密閉構造のカプセル形状であることを特徴とする請求項 1 0 に記載のコアシェル触媒製造装置。

【請求項 1 2】

第 1 の反応器と第 2 の反応器とを備えたコアシェル触媒製造装置であって、

前記第 1 の反応器は、

10

上面の一部がガラス材質であり、内部に金属インゴットが保持される金属ホルダーが形成された反応チャンバと、

前記金属インゴットホルダー上に収容された金属インゴットカプセルと、

前記反応チャンバ内に収容された反応液と、

前記金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源と、

前記反応チャンバ内に生成されたナノ粒子溶液を、第 2 の反応器のチタン反応チャンバに移動するためのポンプとを備え、

前記第 2 の反応器は、

チャンバ下面が作業電極であり、左右面の 1 つに作業電極が接合したチタン反応チャンバと、

20

前記反応チャンバ内に収容された反応液と、

前記反応液内に担持された基準電極及び相対電極と、

前記電極に電圧を印加する電源部と、

前記反応チャンバ内に、銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部と、

前記反応チャンバ内に、第 1 の反応器で生成されたナノ粒子を注入するナノ粒子注入部とを含むことを特徴とするコアシェル触媒製造装置。

【請求項 1 3】

前記金属インゴットカプセルは、金属インゴットが反応液に含浸した密閉構造のカプセル形状であることを特徴とする請求項 1 2 に記載のコアシェル触媒製造装置。

【請求項 1 4】

30

第 1 の領域と第 2 の領域とに区分され、前記第 2 の領域の高さ及び直径が、第 1 の領域の高さ及び直径よりも大きく、前記第 1 の領域と第 2 の領域が流線形に連結された反応チャンバと、

前記反応チャンバ内に収容された反応液と、

前記第 1 の領域の金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源と、

前記第 2 の領域内に、銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部と、

前記第 2 の領域内で銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加電圧、照射されたレーザ光源の出力を、実時間で測定し表示するディスプレイ部と、

前記第 2 の領域内で製造された金属ナノ粒子の粒径を測定する粒径測定装置と、

前記第 2 の領域内の反応液に担持された基準電極及び相対電極と、

40

前記電極に電圧を印加する電源部と、

前記第 2 の領域から排出される溶液を、第 1 の領域に循環するためのポンプとを含み、

前記反応チャンバの第 1 の領域は、上面の一部がガラス材質であり、内部に金属インゴットホルダー、及び前記金属インゴットホルダー上に金属インゴットカプセルが収容されることを特徴とするコアシェル触媒製造装置。

【請求項 1 5】

前記金属インゴットカプセルは、金属インゴットが反応液に含浸した密閉構造のカプセル形状であることを特徴とする請求項 1 4 に記載のコアシェル触媒製造装置。

【請求項 1 6】

第 1 の領域と第 2 の領域とに区分され、前記第 2 の領域の高さ及び直径が、第 1 の領域

50

の高さ及び直径よりも大きく、前記第１の領域内の端に、中央部が流線形に突設した可変オリフィスが設けられた反応チャンバと、

前記反応チャンバ内に収容された反応液と、

前記第１の領域の金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源と、

前記第２の領域内に、銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部と、

前記第２の領域内で銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加された電圧、照射されたレーザ光源の出力を、実時間で測定し表示するディスプレイ部と、

前記第２の領域内で製造された金属ナノ粒子の粒径を測定する粒径測定装置と、

前記第２の領域内の反応液に担持された基準電極及び相対電極と、

前記電極に電圧を印加する電源部と、

10

前記第２の領域から排出される溶液を、第１の領域に循環するためのポンプとを含み、

前記反応チャンバの第１の領域は、上面の一部がガラス材質であり、内部に金属インゴットホルダー、及び前記金属インゴットホルダー上に金属インゴットカプセルが収容されることを特徴とするコアシェル触媒製造装置。

【請求項１７】

前記金属インゴットカプセルは、金属インゴットが反応液に含浸した密閉構造のカプセル形状であることを特徴とする請求項１６に記載のコアシェル触媒製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

20

本発明は、均一なナノサイズのコアシェル触媒を大量生産可能な製造方法及びこの製造装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

化石燃料資源の枯渇による次世代エネルギー源に関する全世界の関心と研究が増大している現状で、水素燃料電池は、汚染物質を排出しない環境にやさしいエネルギー源であるということで、学术界と産業界で鋭意研究している。特に、自動車用の水素燃料電池が従来の石油に基づくエンジンを代替することと期待して、今後の莫大な影響力を有する市場潜在力の大きい産業であると言える。

【０００３】

30

高分子電解質燃料電池(PEMFC:Proton Exchange Membrane Fuel Cell)は、水素を直接に電気化学反応させて発電するシステムであり、陰極では、水素が酸化され、陽極では、酸素が還元されて、水が得られ、他の汚染物質は発生しない環境にやさしいエネルギー源であると言える。水素燃料電池の作動温度は、約５０～１００℃で比較的低温であり、高いエネルギー密度を有しているというメリットがある。このような理由により、自動車用エンジンとしての用途だけでなく、家庭用の小型エネルギー源としても使用可能である。しかし、低い反応速度による低出力のエネルギー密度、多量の白金触媒の使用、電極表面で生じる水分除去などの、解決しなければならないという問題点がある。

【０００４】

現在、水素燃料電池の商用化のために、前記のような問題点を改善するための多大な研究が行われており、特に、燃料電池触媒の改善により電力変換効率を向上させる研究が、極めて重要な部分として認識されている。このような燃料電池触媒に対して、酸素還元用いられる金属触媒の場合、白金触媒が最も高い活性を見えることと知られて来た。しかし、白金の需要が増加することにつれ、十年間のコストが５倍以上増えた。白金のコストが上がることに伴い、白金の使用量は減らし、純粋な白金よりも電気的活性の高い触媒合成が求められている。このようなニーズに応じて、コアシェル状の触媒合成に関する研究が活発に行われている。

40

【０００５】

従来、このようなコアシェル構造の触媒合成に関して、韓国公開特許第２００９－００４５４１２号では、Ｍコア／Ｍシェル構造を含む触媒粒子として、内部粒子のコアがパ

50

ラジウムであり、外部粒子のシェルが白金であり、支持台(カーボンブラック、黒鉛)上に、触媒粒子が支持された電極触媒について提案しているが、コロイド性分散液を除去せず、触媒活性が多少落ちるという不都合がある。

【0006】

また、韓国公開特許第2006-0082595号では、パラジウムからなる金属化合物粒子、粒子の表面の全部に形成された白金又は白金含有の合金コーティング層を含むコア-シェル構造の活性粒子で構成され、パラジウムを含む前駆体化合物を溶解させて前駆体溶液を製造し、金属化合物粒子を触媒担体に担持した状態で乾燥させる燃料電池用電極触媒の製造方法について提案しているが、触媒粒子の大きさが均一でないという不都合がある。

10

【0007】

また、従来に報告された論文において、UPD(Underpotential deposition)方法を用いて合成したパラジウム-白金コア-シェルナノ粒子触媒は、コア物質であるパラジウムの影響で、表面に存在する白金と、酸素還元時に発生する中間体との相互作用が弱くなって、5倍高い単位質量当たりの活性を見せると報告している[R.R.Adzic, et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 17298]。また、このように合成されたパラジウム-白金コア-シェルナノ触媒は、コア物質がシェルをなしている白金の安定性を高めて、触媒としての耐久性も高いと報告している[R.R.Adzic, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 8602]。

【0008】

具体的に、貴金属のコア粒子上に、白金よりも低い還元電位(reduction potential)の金属原子の薄層を被着するステップを含む。一部の製造業者は、より低い還元電位の金属として、銅原子を被着するために、アンダーポテンシャルデポジション工程(under potential deposition process)を使う。その後、コア粒子は、白金塩を含む溶液と混合する。溶液内の白金原子は、貴金属のコア上に白金原子の薄層を生成するため、貴金属コア上の銅原子に自発的に置き換えられる。

20

【0009】

前記で報告された論文による合成法は、触媒が作業電極である炭素電極上で合成されることで、大量生産が容易ではなく、均一な大きさのナノ粒子を形成することが困難であるという不都合がある。

【0010】

一方、液体(溶媒)上に支持されたターゲット(固体)にレーザー光を照射すると、固体表面が瞬時に高温蒸気化して、中性原子、分子、陽陰イオン、クラスター、電子、光子が爆発的に放出されうが、この現象をレーザーアブレーションと言う。前記レーザーアブレーションは、超微粒子の生成、微細加工、薄膜形成、元素分析、レーザー核融合等の分野で応用されている。しかし、ターゲットにレーザー光が照射すると、溶媒の流動が発生し、前記流動により、レーザー光の照射時に、予め制御された焦点で測定される溶媒の高さが異なることになり、レーザーの照射焦点が変わり、レーザーの屈折が誘発されるので、均一径の粒子製造が困難であるという不都合がある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0011】

本発明の目的は、均一なナノサイズの金属コア粒子を連続的に提供し、反応チャンバ上に電位制御が可能な面積を増やして、コア粒子の表面にコートされるシェル金属の厚みの均一性を向上させるナノサイズの均一なコア-シェル触媒の製造方法、及びこの装置を提供することである。

【0012】

また、本発明の他の目的は、レーザーの照射時に、溶液表面の高さの変化を最小化して、予め制御された焦点で持続的な作業が可能であることで、径が均一なコア粒子を製造することができるコア-シェル触媒の製造方法、及びこの装置を提供することである。

【0013】

50

本発明の更に他の目的は、単一反応チャンバ内でコア粒子の製造、及び前記コアにシェル形成の同時反応が可能であり、反応条件などの実時間確認、及び製造されたコア-シェル触媒の粒径の実時間測定が可能であることで、連続的な反応により生産性に優れており、コア-シェル触媒のサイズの均一性を維持することができるコア-シェル触媒の製造方法、及びこの装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、金属インゴットが含有された溶液にレーザ光源を照射して、金属ナノ粒子を製造するステップと、前記製造された金属ナノ粒子の溶液に支持体を分散させ、この混合物に銅前駆体を含有する溶液を混合した後、銅の酸化還元電位よりも高い電位を付与して、金属ナノ粒子に銅をコートするステップと、前記製造された銅がコートされた金属ナノ粒子を含有する溶液に、白金イオンが含有された溶液を混合し、ガルバニック置換反応を誘導して、金属ナノ粒子に白金がコートされたコア-シェル形態の粒子を製造するステップとを含むことを特徴とするコア-シェル触媒製造方法を提供する。

【0015】

また、本発明は、チャンバ上面の一部がガラス材質であり、下面が作業電極であり、左右面の1つに作業電極が接合したチタン反応チャンバと、前記反応チャンバ内に収容された反応液と、前記反応チャンバに収容された金属インゴットホルダーと、前記金属インゴットホルダー上に収容された金属インゴットカプセルと、前記反応液内に担持された基準電極及び相対電極と、前記電極に電圧を印加する電源部と、前記反応チャンバ内に銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部と、前記金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源と、前記反応チャンバ内の銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加された電圧、照射されたレーザ光源の出力を、実時間で測定し表示するディスプレイ部と、前記反応チャンバ内の製造された金属ナノ粒子の粒径を測定する粒径測定装置とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明のコア-シェル触媒の製造方法及びこの製造装置によると、更なる測定装置により、反応チャンバ内の反応物の含量、反応液の種類、照射されたレーザ光源の出力、印加された電圧、及び前記反応で得られたコア-シェル触媒の量を、実時間で確認可能であり、連続的に大量のコア-シェル触媒を製造することができる。

【0017】

また、本発明によると、レーザ照射時の溶媒の高さ変化を最小化して、制御された焦点距離で連続的に直径が均一なコア粒子の製造が可能である。

【0018】

更に、本発明によると、前記のように製造された均一な大きさのコア粒子を連続提供し、電位制御が可能な反応チャンバの面積を画期的に向上させて、コア粒子の表面にコートされるシェル金属の厚みが均一であって、製造されたコア-シェル触媒の粒子が均一なサイズを維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、本発明の一実施例によるコア-シェル触媒製造装置を示す図である。

【図2】図2は、本発明の一実施例によるコア-シェル触媒製造装置を示す図である。

【図3】図3は、本発明の一実施例によるコア-シェル触媒製造装置を示す図である。

【図4】図4は、本発明の一実施例によるコア-シェル触媒製造装置を示す図である。

【図5】図5は、本発明の一実施例により製造されたコア-シェル触媒のTEM写真を示している。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明は、均一なナノサイズのコア-シェル触媒を大量生産可能な製造方法、及びこの

10

20

30

40

50

製造装置に関する。

【0021】

本発明によるコアシェル触媒の製造方法は、金属インゴットが含有された溶液にレーザー光源を照射して、金属ナノ粒子を製造するステップと、前記製造された金属ナノ粒子溶液に支持体を分散させ、この混合物に銅前駆体を含有する溶液を混合した後、銅の酸化還元電位よりも高い電位を付与して、金属ナノ粒子に銅をコートするステップと、前記製造された銅コートされた金属ナノ粒子を含有する溶液に、白金イオンが含有した溶液を混合し、ガルバニック置換反応を誘導して、金属ナノ粒子に白金がコートされたコアシェル形態の粒子を製造するステップとを含む。

【0022】

以下、各ステップ別に具体的に説明すると、以下の通りである。

【0023】

まず、金属インゴットが含有された溶液にレーザー光源を照射して、金属ナノ粒子を製造する。

【0024】

前記金属インゴットは、コアとして使用する金属であって、目的とする触媒の種類によって、適切に選択して使用可能であり、例えば、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、金、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、クロム、バナジウム、チタン、ニオブイウム、モリブデン、及びタングステンからなる群より選ばれた1種以上を使用することができる。

【0025】

このような金属インゴットの形態は、当該分野にて通常使用されるもので、レーザー光源によって粒子生成が可能であるものなら、特別に限定せず、例えば、薄膜型又は導線型を使うことができる。

【0026】

前記レーザー光源は、金属インゴットの種類及び大きさなどにより、適切に調節可能であり、例えば、1～30nmサイズのパラジウムの金属インゴットは、パルス電磁気波を使う場合、0.1～40J/cm²のエネルギーを使用するのが望ましい。前記レーザー光源が前記範囲に満たさないと、粒子サイズが増加し、範囲を超えると、激しい発熱及び一定の焦点調節が困難であるなどの問題が発生する。

【0027】

前記金属インゴットが含有された溶液に用いられる溶媒は、レーザーアブレーションの効率に悪い影響をしないものなら、特に限定せず、金属インゴットの種類、密度、沸騰点、表面張力、誘電定数などによって、適切に調節することができる。このような溶媒は、一般的に酸性を有するか、環境及び目的によって、pHは調節される。一例として、パラジウムの金属インゴットは、水、硫酸、及びエタノール、アセトン、エチレングリコール、高分子物質などの様々な炭化水素系化合物より選ばれた1種以上の溶媒を含有するのが望ましい。

【0028】

前記金属インゴットは、反応チャンバの設計条件により、シート、ホイル、ワイヤなどの様々な形状を使用することができる。

【0029】

ついで、製造された金属ナノ粒子溶液に支持体を分散させ、この混合物に銅前駆体含有の溶液を混合した後、銅の酸化還元電位よりも高い電位を与えて、金属ナノ粒子に銅をコートする。

【0030】

前記支持体は、炭素、又は金属酸化物である。

【0031】

ナノ粒子製造時に用いられる溶媒は、レーザーアブレーションの効率に悪い影響をしないものなら、特に限定されない。反応液は、一般的に酸性を有するが、環境及び目的によ

10

20

30

40

50

って、pHは調節可能である

【0032】

前記銅前駆体含有の溶液に用いられる溶媒は、硫酸、過塩素酸、塩酸、及び様々な電解質より選ばれた1種以上の溶媒を含有する。

【0033】

この時、前記溶媒で存在する銅前駆体の量は、既に存在する金属ナノ粒子の量及び表面積に比例して存在し、白金前駆体も、金属ナノ粒子の量及び表面積に比例するが、やや超過して存在するのが望ましい。前記銅前駆体の含量が過度に少ないと、金属ナノ粒子の表面を十分コートすることができず、結果物である白金皮(Shell)が十分組成されない現象が発生する。

10

【0034】

望ましくは、金属ナノ粒子は、全ての固相粒子のうち、3～60重量%が溶液内に含有され、銅前駆体含有の溶液は、銅前駆体を10Mm～M含有するのが良い。

【0035】

前記金属ナノ粒子に銅をコートするステップは、銅の酸化還元電位よりも高い電位、具体的に0.34V～0.46B(vs.SHE)範囲の電位を与えて行われる。前記電位が0.24V未満であると、過度な水準の電気めっき現象が生じ、0.46Vを超えると、銅原子が金属ナノ粒子表面に還元されず、溶液中にイオン形態で維持されて、コアシェル形態の粒子が製造されないという問題が発生する。

【0036】

20

ついで、前記製造された銅コートされた金属ナノ粒子含有の溶液に、白金イオンが含有された溶液を混合し、ガルバニック置換(Galvanic Displacement)を誘導して、金属ナノ粒子に白金がコートされたコアシェル形態の粒子を製造する。

【0037】

前記金属ナノ粒子上にコートされた銅と白金の置換は、白金イオンが存在する溶液に銅がコートされた金属ナノ粒子を位置させる場合、白金の相対的に高い酸化還元電位により、自然に銅と白金の置換が起きる。

【0038】

前記白金イオンが含有した溶液に含有された白金前駆体は、金属ナノ粒子の量及び表面積に比例するが、やや超過して存在するのが望ましい。前記白金前駆体の含量が過度に少ないと、金属ナノ粒子の表面を十分にコートすることができず、含量が超えると、不規則な大塊の形成などを含めて、均一なシェルを有するコアシェル形態の電極触媒を得にくいという問題がある。望ましくは、白金前駆体は、10Mm～1Mの範囲で含有するのが良い。

30

【0039】

前記銅前駆体及び白金前駆体は、当該分野で通常使用されるもので、特に限定せず、各物質の平衡電位範囲を考えると、UPDによる1次コートとガルバニック置換によるコートが可能なペアをなすことができると、何らの物質を活用しても、目標を達成することができる。

【0040】

40

一方、本発明の特徴は、レーザを用いたコア粒子製造、及び前記で製造されたコア粒子を用いたコアシェル粒子製造のための装置にある。

【0041】

本発明は、前記コア粒子の製造、及び前記コア粒子にシェルを形成するコアシェル製造を、それぞれの装置を用いるか、前記を同時に行う装置を用いることができる。

【0042】

具体的に、図1は、1つの反応チャンバ内で、レーザを用いて、コア粒子を製造するステップと、前記コア粒子にシェルを形成するステップとが同時に行われる装置を示している。

【0043】

50

図 1 に示しているように、チャンバ上面の一部がガラス材質であり、下面が作業電極 20 であり、左右面の 1 つに作業電極 20 が接合されたチタン反応チャンバ 40 と、前記反応チャンバ内に収容された反応液 100 と、前記反応チャンバに収容された金属インゴットホルダー 2 と、前記金属インゴットホルダー上に収容された金属インゴットカプセルと、前記反応液内に担持された基準電極 10 及び相対電極 15 と、前記電極に電圧を印加する電源部 30 と、前記反応チャンバ内に銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部 50 と、前記金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源 1 と、前記反応チャンバ内の銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加された電圧、照射されたレーザ光源の出力を実時間で測定し表示するディスプレイ部 70 と、前記反応チャンバ内の製造された金属ナノ粒子の粒径を測定する粒径測定装置 80 とを含む。

10

【0044】

図 2 は、レーザを用いて、コア粒子を製造する反応器と、前記コア粒子にシェルを形成する反応器とが別に区分され、前記それぞれ別の反応で行われる装置を示している。

【0045】

また、本発明によるコア-シェル触媒の製造装置は、図 2 に示しているように、第 1 の反応器(A)と第 2 の反応器(B)とを備えたコア-シェル触媒製造装置において、前記第 1 の反応器(A)は、上面の一部がガラス材質 3 であり、内部に金属インゴットが保持される金属インゴットホルダー 2 が形成された反応チャンバと、前記金属インゴットホルダー上に収容された金属インゴットカプセルと、前記反応チャンバ内に収容された反応液 100 と、前記金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源 1 と、前記反応チャンバ内に生成されたナノ粒子溶液を、第 2 の反応器のチタン反応チャンバに移動するためのポンプ 4 とを備え、前記第 2 の反応器(B)は、チャンバの下面が作業電極 20 であり、左右面の 1 つに作業電極 20 が接合したチタン反応チャンバ 40 と、前記反応チャンバ内に収容された反応液と、前記反応液内に担持された基準電極 10 及び相対電極 15 と、前記電極に電圧を印加する電源部 30 と、前記反応チャンバ内に、銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部 50 と、前記反応チャンバ内に、第 1 の反応器(A)で生成されたナノ粒子を注入するナノ粒子注入部 90 とを含む。

20

【0046】

図 3 及び図 4 は、コア粒子の製造領域(第 1 の領域(a))と、シェル粒子製造領域(第 2 の領域(b))の高さ及び径を異にして、製造効率の向上を考えて設計されたものである。

30

【0047】

具体的に、コア粒子の製造領域は、相対的にその高さが低くて、金属インゴットに対するレーザ照射が容易であり、金属インゴットは、反応液に含浸された密閉構造のカプセル内に収容されて、レーザ照射による溶媒の流動を最小化し、予め制御された焦点で測定される溶媒の高さを一定に維持することができる。そこで、前記の通りに、溶媒の流動を最小化しながら、金属インゴットとレーザの間の距離を減らすことで、直径が均一なコア粒子を大量に製造することができる。

【0048】

ここで、前記金属インゴットカプセルは、一例として示した図 1 及び 2 においても、同様な構造及び機能として用いられる。

40

【0049】

図 3 に示しているように、第 1 の領域(a)と第 2 の領域(b)とに区分され、前記第 2 の領域の高さ及び直径が、第 1 の領域の高さ及び直径よりも大きく、前記第 1 の領域と第 2 の領域が流線形に連結された反応チャンバ 110 と、前記反応チャンバ内に収容された反応液 100 と、前記第 1 の領域の金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源 1 と、前記第 2 の領域内に銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部 50 と、前記第 2 の領域内に、銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加された電圧、照射されたレーザ光源の出力を実時間で測定し表示するディスプレイ部 70 と、前記第 2 の領域内に製造された金属ナノ粒子の粒径を測定する粒径測定装置 80 と、前記第 2 の領域内の反応液に担持された基準電極 10 及び相対電極 15 と、前記電極に電圧を印加する電

50

源部 30 と、前記第 2 の領域から排出される溶液を、第 1 の領域に循環するためのポンプ 4 とを含み、前記反応チャンバの第 1 の領域は、上面の一部がガラス材質であり、内部に金属インゴットホルダー、及び前記金属インゴットホルダー上に金属インゴットカプセルが収容される。

【0050】

また、図 4 に示してのように、第 1 の領域(a)と第 2 の領域(b)とに区分され、前記第 2 の領域の高さ及び直径が、第 1 の領域の高さ及び直径よりも大きく、前記第 1 の領域内の端は、中央部が流線形に突設した可変オリフィス 5 が設けられた反応チャンバ 110 と、前記反応チャンバ内に収容された反応液 100 と、前記第 1 の領域の金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源 1 と、前記第 2 の領域内に、銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部 50 と、前記第 2 の領域内に、銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加された電圧、照射されたレーザ光源の出力を実時間で測定し表示するディスプレイ部 70 と、前記第 2 の領域内に、製造された金属ナノ粒子の粒径を測定する粒径測定装置 80 と、前記第 2 の領域内の反応液に担持された基準電極 10 及び相対電極 15 と、前記電極に電圧を印加する電源部 30 と、前記第 2 の領域から排出される溶液を、第 1 の領域に循環するためのポンプ 4 とを含み、前記反応チャンバの第 1 の領域は、上面の一部がガラス材質で、内部に金属インゴットホルダー、及び前記金属インゴットホルダー上に金属インゴットカプセルが収容される。

10

【0051】

ここで、前記第 1 の領域と第 2 の領域の溶液を循環するポンプは、反応チャンバ回部の別の溶液循環ラインに含まれる。

20

【0052】

特に、本発明による図 3 及び図 4 の装置を用いると、従来の様々な化学薬品及び複雑な工程(分散、還元、水洗、フィルタリング、乾燥、熱処理など)により製造されたコア金属を、単なる単一工程により製造可能であり、コア物質の製造後、すぐ連続的にシェル物質をコートすることができ、工程の効率性が極大化される。

【0053】

前記金属インゴットホルダーは、金属インゴットを固定する役目を果たし、一例として、薄膜型を用いる場合、着脱式により、薄膜型金属インゴットを挿入及び固定することができ、導線型(ワイヤ型)を用いる場合、凹溝などを用いて、注入された導線型金属インゴットが安着して固定される。

30

【0054】

前記反応チャンバは、金属粒子の分散及び反応の効率性を向上するために、その内部に攪拌器を更に備える。

【0055】

前記ディスプレイ部及び粒径測定装置は、当該分野で通常使用されるものであれば、特に限定しない。ここで、ディスプレイ部は、反応チャンバ内に収容された反応液に担持されたセンサから感知されたデータを表示する。センサは、当該分野で通常使用されるもので、特に限定せず、反応チャンバ内の銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加された電圧、照射されたレーザ光源の出力を、実時間で測定可能な単一センサ又は複合センサを使用する。

40

【0056】

以下、本発明の理解を助けるために、好適な実施例を提示するが、下記の実施例は、本発明を例示するだけであり、本発明の範疇及び技術思想の範囲内で様々な変更及び修正が可能であることは、当業者において自明なことであり、このような変形及び修正が、添付の請求の範囲に属することも当然である。

【0057】

実施例 1

チャンバ上面の一部がガラス材質であり、下面が作業電極 20 であり、左面に作業電極 20 が接合したチタン反応チャンバ 40 と、前記反応チャンバ内に収容された反応液 10

50

0と、前記反応チャンバに収容された金属インゴットホルダー2と、前記反応液内に担持された基準電極10及び相対電極15と、前記電極に電圧を印加する電源部30と、前記反応チャンバ内に銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部50と、前記金属インゴットホルダー2にエネルギーを照射するレーザ光源1と、ディスプレイ部70と、前記粒径測定装置80とを含む装置を用いて、コアシェル触媒粒子を製造した。(図1の装置を利用)。

【0058】

まず、反応チャンバの金属インゴットホルダーに、大きさが $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ のパラジウムインゴットを保持し、50 mMの硫酸溶液を注入した。以後に、一定の時間の間、レーザ光源を照射して、パラジウムナノ粒子を製造した。

10

【0059】

以後に、前記反応チャンバに支持体の機能をする炭素物質を混合して、Pd/C形態でパラジウムを担持し、硫酸溶液に溶かした50 mM CuSO_4 を注入する。反応過程では、不活性気体の窒素又はアルゴンなどを持続的にバージさせた。製造されたPd/Cパウダー上のパラジウムを十分に還元された状態にするため、開回路電位(OCV)で低い電位(約0.46 V vs. SHE)領域に対する2回以上サイクル後、約0.46 Vで維持し、パラジウムを還元させるための電流値の変化がほぼ無いまで維持した。ここで、チタン材質の一電極とパウダーの間の物理的接触が行われるように、攪拌が1時間に1回行う。この過程で、Cu UPD反応が同時に進行されるが、必要によって、電圧を0.46 V以下に調節して、パラジウムの表面に銅が単原子層、あるいは2重原子層の水準でコートされるようにした。

20

【0060】

以後に、激しい攪拌によりパウダーを十分分散させ、50 mMの白金溶液を反応器に注入した。この時、別の電位操作は不要であり、注入された白金イオンは、銅と置換し、パラジウムナノ粒子の表面に白金がコートされたコアシェル形態の粒子が製造された。

【0061】

この時、前記反応は、ディスプレイ部及び粒径測定部により、前記反応チャンバ内の銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加された電圧、照射されたレーザ光源の出力、及び製造されたナノ粒子の粒径を、実時間で測定し実行した。

【0062】

30

実施例2

第1の反応器(A)と第2の反応器(B)とを備え、前記第1の反応器(A)は、上面の一部がガラス材質であり、内部に金属インゴットが保持される金属ホルダー2が形成された反応チャンバと、前記反応チャンバ内に収容された反応液100と、前記金属インゴットにエネルギーを照射するレーザ光源1と、前記反応チャンバ内に生成されたナノ粒子溶液を、第2の反応器のチタン反応チャンバに移動するためのポンプ4とを備え、前記第2の反応器(B)は、チャンバの下面が作業電極20であり、左右面の1つに作業電極20が接合したチタン反応チャンバ40と、前記反応チャンバ内に収容された反応液100と、前記反応液内に担持された基準電極10及び相対電極15と、前記電極に電圧を印加する電源部30と、前記反応チャンバ内に銅前駆体及び白金前駆体の混合溶液を注入する溶液注入部50と、前記反応チャンバ内に、第1の反応器(A)で生成されたナノ粒子を注入するナノ粒子注入部90とを含む装置を用いて、コアシェル触媒粒子を製造した(図2の装置を利用)。

40

【0063】

まず、第1の反応器の反応チャンバの金属インゴットホルダーに、大きさが $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ のパラジウムインゴットを保持し、50 mMの硫酸溶液を注入する。以後に、一定の時間の間、レーザ光源を照射し、パラジウムナノ粒子を製造する。

【0064】

以後に、第1の反応器で製造されたパラジウムナノ粒子を含有する溶液を、ポンプを用いて、第2の反応器のチタン反応チャンバに移動した。

50

【0065】

前記チタン反応チャンバに支持体の機能をする炭素物質を混合して、Pd/C形態でパラジウムを担持し、硫酸溶液に溶かした50mM CuSO₄を注入した。反応過程では、不活性気体の窒素又はアルゴンなどを持続的にパージさせた。製造されたPd/Cパウダー上のパラジウムを十分に還元状態にするため、開回路電位(OCV)で低い電位(約0.46V vs. SHE)領域に対して、2回以上サイクル後、約0.46Vで維持し、パラジウムを還元させるための電流値の変化がほぼ無いまで維持した。ここで、チタン材質の一電極とパウダーの間の物理的接触が行われるように、攪拌を1時間に1回水準で行った。この過程で、Cu UPD反応が同時に行われるが、必要によって、電圧を0.46V以下に調節して、パラジウム表面に銅が単原子層、又は2重原子層の水準でコートされるようにした。

10

【0066】

以後に、激しい攪拌により、パウダーを十分分散させ、50mMの白金溶液を反応器に注入した。この時、別の電位操作は不要であり、注入された白金イオンは、銅と置換し、パラジウムナノ粒子の表面に白金がコートされたコアシェル形態の粒子が製造された。

【0067】

この時、前記反応は、ディスプレイ部及び粒径測定部により、前記反応チャンバ内の銅前駆体及び白金前駆体の含量、反応液の種類、印加された電圧、照射された光源の出力、及び製造されたナノ粒子の粒径を、実時間で測定し実行した。

【0068】

20

図5は、本発明により製造されたコアシェル形態粒子のTEM写真であり、粒子の大きさが、2nmから8nmであることが確認できた。

【符号の説明】

【0069】

A: 第1の反応器

B: 第2の反応器

a: 第1の領域

b: 第2の領域

1: レーザ光源

2: 金属インゴットホルダー

3、60: ガラス材質の上面

4: ポンプ

5: 可変オリフィス

10: 基準電極

15: 相対電極

20: 作業電極

30: 電源部

40: チタン反応チャンバ

50: 溶液注入部

70: ディ스플레이部

80: 粒径測定装置

90: 金属ナノ粒子注入装置

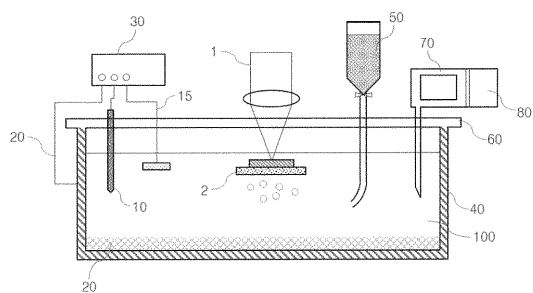
100: 反応液

110: 反応チャンバ

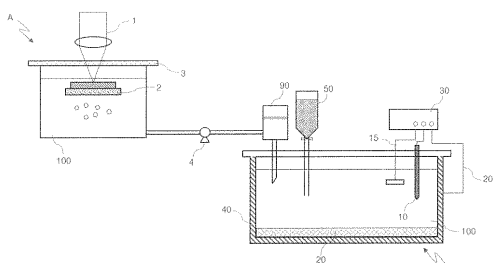
30

40

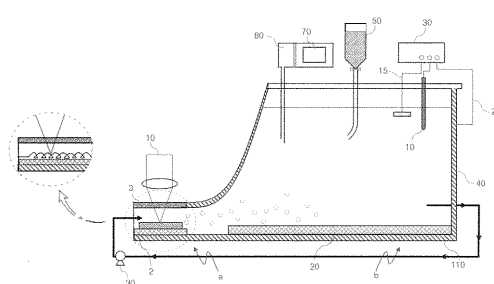
【図 1】



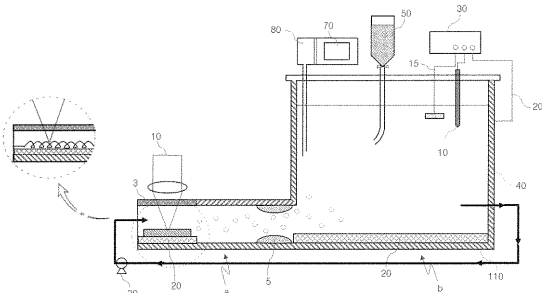
【図 2】



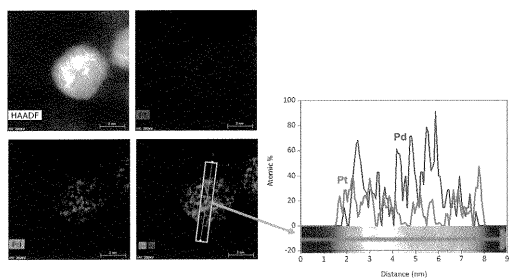
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
H 0 1 M	4/88	(2006.01)	H 0 1 M	4/88		K
H 0 1 M	4/86	(2006.01)	H 0 1 M	4/86		B
H 0 1 M	8/10	(2016.01)	H 0 1 M	8/10		

(72)発明者 バック グ ゴン
大韓民国 デジョンクァンヨクシ ユソンク エキスポロ 448、304-1402

(72)発明者 ファン ソン ミ
大韓民国 デジョンクァンヨクシ ユソンク ジゾクブクロ 33、108-2101

(72)発明者 イム ソン デ
大韓民国 デジョン ユソンク デトックデロ 541ボンギ 68、106-602

(72)発明者 キム チャン ス
大韓民国 インチョン ジュンク ホンイェムンロ 73-2

(72)発明者 イ ウォン ヨン
大韓民国 デジョン ユソンク ベウル2ロ 114、1102-802

(72)発明者 ヤン テ ヒョン
大韓民国 デジョン ユソンク カゾンロ 65、110-203

(72)発明者 バック ソク ヒ
大韓民国 デジョンクァンヨクシ ユソンク エキスポロ 448、303-1403

(72)発明者 キム ミン ジン
大韓民国 デジョンクァンヨクシ ユソンク バンソクドンロ 33

(72)発明者 ソン ヨン ジュン
大韓民国 デジョン ユソンク エキスポロ 448、304-803

(72)発明者 ベ ビョン チャン
大韓民国 デジョンクァンヨクシ ユソンク エキスポロ 448、402-204

(72)発明者 キム スン コン
大韓民国 デジョンクァンヨクシ ユソンク ノウンソロ 210ボンギル 32、412-1704

(72)発明者 シン ドン ウォン
大韓民国 デジョンクァンヨクシ ユソンク ジュクドンロ 321、107-1401

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA09 BA08A BA08B BA36A BB02A BB02B BB04A BC31C
BC72B BC75A BC75B CC32 EA01X EB18X EB18Y EE01 FA01 FB04
FB45 FB58 FB78 FB79 FC02 FC08 FC10
5H018 AA06 BB07 EE02 EE03 EE05 EE12 HH05 HH06
5H126 BB06