



- (51) 국제특허분류:
B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) B01J 37/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003569
- (22) 국제출원일: 2012년 5월 7일 (07.05.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0044053 2011년 5월 11일 (11.05.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국과학기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1, 136-791 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 변지영 (BYUN, Ji Young) [KR/KR]; 서울특별시 송파구 방이동 89 올림픽션수촌아파트 128 동 703 호, 138-050 Seoul (KR). 유병용 (YU, Byung Yong) [KR/KR]; 서울특별시 노원구 월계 2 동 주공아파트 215 동 209 호, 139-052 Seoul

(KR). 하헌필 (HA, Heon Phil) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 하월곡동 KIST 아파트 A 동 402 호, 136-130 Seoul (KR). 김상훈 (KIM, Sang Hoon) [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 청덕동 물푸레마을 경남아너스빌 402 동 1004 호, 446-915 Gyeonggi-Do (KR). 김도형 (KIM, Do Hyung) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 석관동 202-16 2 층 앞쪽, 136-150 Seoul (KR). 임채선 (LIM, Chae Sun) [KR/KR]; 인천광역시 계양구 작전동 769-45 한영빌라 23 동 102 호, 407-060 Incheon-Si (KR). 김강원 (KIM, Jang Won) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 장위 1 동 231-498, 136-141 Seoul (KR).

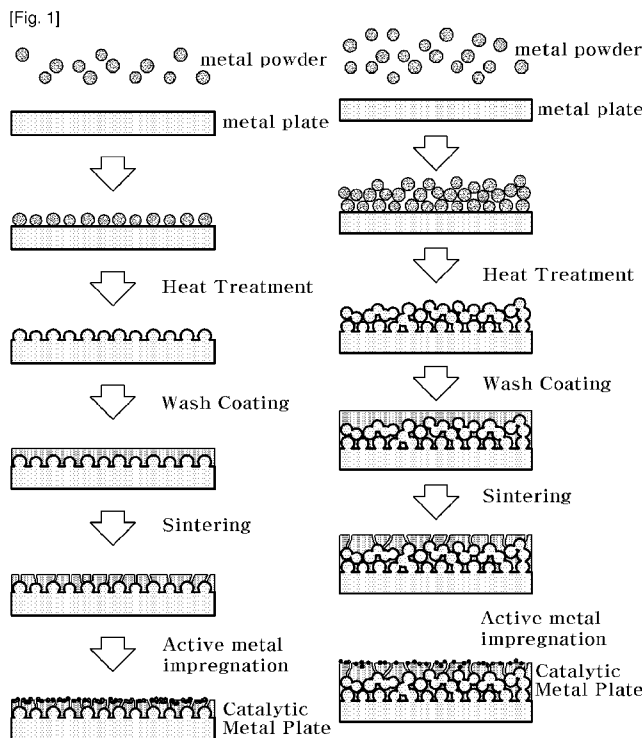
(74) 대리인: 정태훈 (JEONG, Tae Hoon) 등; 서울시 강남구 대치동 968 안양빌딩 7 층 TNI 특허법률사무소, 135-848 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR FORMING A POROUS CARRIER LAYER ON THE SURFACE OF A METAL STRUCTURE, AND CATALYST MODULE MANUFACTURED BY THE METHOD

(54) 발명의 명칭: 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는 방법 및 그로부터 제조된 촉매 모듈



(57) Abstract: The present invention relates to a method for forming a concavo-convex structure on the surface of a metal structure, and for forming a porous material layer or a carrier layer on the concavo-convex structure so as to maintain strong adhesive force between the metal structure and a porous carrier in a catalyst module in which the metal structure is used as a catalyst support. The present invention also relates to a catalyst module manufactured by the method. The concavo-convex structure formed on the surface of the metal structure prevents the porous carrier from being detached from the surface of the metal structure by a difference in thermal stress coefficients when repeatedly exposed to a high-temperature environment. Consequently, the catalyst module manufactured by the method of the present invention is advantageous in that catalytic activity may be stably maintained in a high-temperature usage environment.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 금속 구조체를 촉매 지지체로 사용하는 촉매 모듈에 있어서, 금속 구조체와 다공성 담체 간의 부착력을 견고하게 유지시키기 위하여 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성한 후 다공성 물질층 또는 담체층을 형성하는 방법 및 그로부터 제조된 촉매 모듈을 제공한다. 본 발명에서 금속 구조체 표면에 형성된 요철 구조는 열 변형 계수 차로 인하여 고온 환경에 반복하여 노출되었을 때 금속 구조체 표면으로부터 다공성 담체가 탈리되는 현상을 방지한다. 따라서, 본 발명에 의해 제조된 촉매 모듈은 고온의 사용 환경에서도 촉매 활성이 안정적으로 유지되는 장점을 갖는다.

명세서

발명의 명칭: 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는 방법 및 그로부터 제조된 촉매 모듈

기술분야

- [1] 본 발명은 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는 방법 및 상기 방법으로부터 제조되는 촉매 모듈에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 금속판, 금속망 등 금속 구조체 표면에 다공성 담체층 및 활성 촉매 성분을 부착하여 제조되는 촉매 모듈은 종래 세라믹 허니콤 반응기에 비해 열전도율이 높아 빠른 온도 응답 특성을 가지며, 단위 부피당 표면적이 높고, 쉽게 제작될 수 있으며, 기계적 강도가 높은 장점이 있다.
- [3] 그러나, 금속 구조체에 촉매를 피복하는 경우 부착 강도가 약하여 많은 양의 바인더를 사용해야 하며, 그로 인하여 촉매 활성이 저하되는 문제가 있다.
- [4] 이를 해결하기 위하여 한국특허출원 제2002-0068210호에서는 금속 구조체 표면에 다공성의 금속 입자-금속 산화물 층상 입자층을 피복한 뒤 촉매 활성 성분을 부착하는 방법을 제시하고 있다. 상기 방법에서는 금속 구조체에 금속입자를 먼저 코팅하고, 금속입자가 코팅된 금속구조체를 400~1200°C에서 산화시켜 금속산화물을 형성시키고, 이를 촉매담체용 금속-금속산화물 층상입자 피복층이라 불렀다.
- [5] 그러나, 상기 방법으로 제조되는 촉매 모듈의 경우 촉매 입자의 부착 강도 증가에는 유리하지만, 생성시킬 수 있는 산화물의 종류가 한정되고 생성된 산화물의 비표면적을 넓히는 데에 한계가 있다.
- [6] 그러나, 상기 방법으로 제조되는 촉매 모듈의 경우 촉매 입자의 부착 강도 증가에는 유리하지만 특히 촉매가 사용되는 고온 반응의 환경에 노출되었을 때 금속 구조체로부터 다공성의 금속 입자-금속 산화물 피복층 및 촉매 활성 성분의 탈리가 일어나 촉매 활성이 저하되는 문제가 발생한다.
- [7] 또한, 한국특허출원 제2004-0085867호에서는 금속 구조체 표면의 부식 방지 보호막 및 다공성 촉매 담체층의 형성 방법에 대해 개시하고 있다. 상기 방법에서는 금속 구조체 표면에 10 내지 100 μ m 두께의 실질적으로 기공이 없는 치밀한 구조의 제1금속 부식 방지 보호층, 그 위에 다공성의 제2금속 촉매 담체층 및 이들 표면에 형성된 산화막을 형성한 후 상기 산화막 표면에 부착된 촉매를 포함하는 촉매 모듈을 제공한다.
- [8] 그러나, 상기 촉매 모듈은 제1금속 부식 방지 보호층 및 제2금속 촉매 담체층을 형성해야 하는 과정에서 여러 차례 소성 과정을 거쳐야 하는 등 공정상 복잡하다는 단점이 있다. 또한, 제1금속 부식 방지 보호층 및 제2금속 촉매 담체층을 형성하기 위해 지르코늄, 티타늄 등 고가의 금속을 사용하므로 촉매

제조에 있어 비용이 많이 들게 되는 단점도 있다. 이 또한 생성시킬 수 있는 산화물의 종류가 한정되고 생성된 산화물의 비표면적을 넓히는 데에 한계가 있다.

- [9] 따라서, 금속 구조체를 지지체로 하는 촉매 모듈에서 촉매의 담체 및 활성 성분의 부착 강도 및 고온에서 장시간 사용할 때 안정적으로 촉매 활성을 보장할 수 있으며, 비교적 용이하고 저렴한 비용으로 우수한 촉매 활성을 나타내는 촉매 모듈을 제조하는 방법 및 촉매 모듈에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 금속 구조체를 지지체로 이용하는 촉매 모듈의 제조에 있어서, 용이한 방법으로 금속 구조체 및 다공성 담체 간의 접착력을 향상시킴으로써 고온의 촉매 사용 환경에 반복적으로 노출되더라도 다공성 담체 또는 촉매 활성 성분의 이탈 및 그로 인한 촉매 활성의 저하가 일어나지 않는, 안정적인 촉매 활성을 나타내는 촉매 모듈의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [11] 또한, 본 발명은 빠른 온도 응답 특성을 가지며, 단위 부피당 표면적이 높고, 고온의 사용 환경에서 안정적으로 사용될 수 있는 촉매 모듈을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명은 금속 구조체를 촉매 지지체로 사용하는 촉매 모듈에 있어서, 금속 구조체와 다공성 담체 간의 부착력을 견고하게 유지시키기 위하여 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성한 후 다공성 물질층 또는 담체층을 형성하는 방법 및 그로부터 제조된 촉매 모듈을 제공한다.
- [13] 본 발명에서 금속 구조체 표면에 형성된 요철 구조는 열 변형 계수 차로 인하여 고온 환경에 반복하여 노출되었을 때 금속 구조체 표면으로부터 다공성 담체가 탈리되는 현상을 방지한다. 따라서, 본 발명에 의해 제조된 촉매 모듈은 고온의 사용 환경에서도 촉매 활성이 안정적으로 유지되는 장점을 갖는다.
- [14] 구체적으로, 본 발명은 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성하는 단계 및 요철 구조가 형성된 금속 구조체 표면에 다공성 물질층을 형성하는 단계를 포함하는 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는 방법을 제공한다.
- [15] 바람직하게, 상기 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성하기 위해 금속 구조체 표면에 금속 입자를 코팅한 후, 200°C 내지 1200°C의 온도로 0.5 내지 24시간 열처리한다.
- [16] 바람직하게, 상기 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성하기 위해 금속 구조체 표면에 금속 입자를 뿌리고 불활성 기체 또는 환원분위기에서 소결하거나, 금속 구조체 표면에 금속 입자의 슬러리를 코팅한 후 소결하여 접합시키거나, 금속 구조체 표면에 고온 또는 상온에서 금속 입자를 용사하여 접합시키거나, 또는 금속 구조체 표면에 금속 입자를 뿌리고 압연 후 소결하여 접합시키는 방법으로 이루어지며, 상기 금속 입자층의 두께는 5~300 μ m 범위이다.

- [17] 바람직하게, 상기 금속 입자는 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 범위의 직경을 갖는 것이다.
- [18] 바람직하게, 상기 금속 구조체는 금속판, 금속막대, 금속파이프, 금속망 또는 금속폼 형태이다.
- [19] 바람직하게, 상기 요철 구조를 형성한 후 요철 구조를 가진 금속 구조체 표면을 산화시키는 과정을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [20] 바람직하게, 상기 요철 구조가 형성된 금속 구조체 표면에 다공성 물질층을 형성하기 위하여 감마 알루미나(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 타이타니아(TiO_2), 지올라이트, 세리아(Ce_2O_3), 마그네시아, 바나테이트(V_2O_5), 산화코발트(CoOx), 산화철(FeOx), 산화텅스텐(WO_3), 산화몰리브데넘(MoO_3), 산화안티몬(SbO_2) 및 희토류산화물(Sc, Y, La계 원소 산화물)로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종 이상의 담체 성분 슬러리로 위시 코팅한다.
- [21] 바람직하게, 상기 요철 구조가 형성된 금속 구조체 표면에 담체 성분 슬러리로 위시 코팅한 후 150도 내지 900도에서 열처리하여 다공성 물질층을 균열시킨다.
- [22] 또한, 본 발명은 상기 금속 구조체 표면에 형성된 담체층 위에 촉매 활성 성분을 담지하여 촉매 모듈을 제조하는 방법을 제공한다.
- [23] 바람직하게, 상기 촉매 활성 성분을 담지하기 위하여 촉매 활성 성분의 슬러리로 위시 코팅한다.
- [24] 또한, 본 발명은 금속 구조체; 상기 금속 구조체 표면에 형성된 요철 구조; 상기 요철 구조를 포함하는 금속 구조체 표면에 형성된 균열을 포함하는 다공성 담체층 및 상기 다공성 담체층에 담지된 촉매 활성 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 모듈을 제공한다.
- [25] 바람직하게, 상기 요철 구조는 금속판, 금속막대, 금속파이프, 금속망 또는 금속폼 형태의 금속 구조체 표면에 금속 입자가 코팅된 형태이다.

발명의 효과

- [26] 본 발명에 의하면, 금속 구조체를 지지체로 사용하는 촉매 모듈의 제조과정에 있어서 비교적 간단하고 용이한 방법으로 금속 구조체와 다공성 담체 간의 부착력을 향상시킬 수 있다.
- [27] 따라서, 본 발명에 의하면 고온의 촉매 사용 환경에 반복적으로 노출되는 경우에도 금속 구조체로부터 다공성 담체 성분 또는 촉매 활성 성분의 탈리가 일어나지 않음으로써 안정적인 촉매 활성의 특성을 나타내는 촉매 모듈이 제공될 수 있다.
- [28] 그러므로, 본 발명이 제공하는 촉매 모듈은 빠른 온도 응답 특성을 갖고, 단위 부피당 표면적이 넓으며, 고온의 환경에서 안정적으로 사용될 수 있다는 장점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도1은 금속 구조체 위에 요철 구조를 형성하는 단계를 포함하는 촉매 모듈의 제작 공정도이다.

- [30] 도2는 요철 구조를 포함하는 금속 구조체를 지지체로 포함하는 촉매 모듈의 단면도이다.
- [31] 도3은 실시예에서 제조된 시료 단면 및 표면의 SEM 사진이다.
- [32] 도4는 비교예에서 제조된 시료 표면의 SEM 사진이다.
- [33] 도5는 시료에 가해진 열적 충격의 양상을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [34] 본 발명은 금속 구조체를 지지체로 하는 촉매 모듈에서 상기 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성함으로써 금속 구조체 위에 형성되는 다공성 담체층의 금속 구조체에 대한 부착력을 향상시킨다. 요철 구조를 포함하는 금속 구조체 표면은 평평한 경우에 비해 물리적으로 담체층을 금속구조체에 잡아줄 수 있는 장점이 있다.
- [35] 금속 구조체를 포함하는 촉매 모듈이 고온의 사용 환경에 반복적으로 노출되었을 때 금속 구조체로부터 다공성 담체층이 이탈되는 현상은 열 변형 계수의 차이에 기인한다. 금속구조체로 사용할 수 있는 여러 합금의 열팽창계수는 다음과 같다: Al합금 $\sim 24 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Cu합금 $17 \sim 19 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Mg합금 $26 \sim 27 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Ni합금 $12 \sim 14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Ti합금 $8 \sim 10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Zr합금 $5 \sim 6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 탄소강/저합금강/고합금강(ferritic) $10 \sim 14 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, austenitic 고합금강 $14 \sim 18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. 한편 상기의 합금 중 하나 또는 그 이상으로 이루어진 금속 구조체에 코팅될 세라믹의 열팽창계수는 다음과 같다: ZrO_2 $15.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Mullite $5.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Al_2O_3 $8 \sim 9.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, CeO_2 $13 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, TiO_2 $9.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [X.Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoever, "Ceramic materials for thermal barrier coating", J. Europ. Ceram. Soc., 24(1) (2004) 1-10]. 예로써, 고온에서 사용 가능한 SUS430과 같은 ferritic 스테인레스 강에 산화 알루미늄 촉매 담체를 코팅하는 것을 고려해 보자. SUS430의 열팽창계수는 $12 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 정도이고, Al_2O_3 는 $8 \sim 9.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 정도이다. 산화 알루미늄이 피복된 SUS430 구조체에 온도차가 발생하면 두 물질의 열팽창계수 차에 기인한 열응력이 산화 알루미늄과 SUS430 계면에 집중된다. 큰 열 변형 계수를 갖는 금속 구조체의 부피 변화에 비해 작은 열 변형 계수를 갖는 다공성 담체는 부피 변화가 적으므로, 외부 온도의 급격한 변화가 발생한 경우 두 물질 계면에 열응력이 쌓임으로써 층간 분리 현상이 발생하는 것이다. 즉, 계면에 쌓인 열응력이 두 물질간의 접합력보다 커지면 박리가 일어나게 된다.
- [36] 한편, 산화 알루미늄층 전체가 하나로 이루어진 것과 수많은 조각으로 나누어져 있는 때를 구분하여 보면, 하나로 되어 있을 때의 금속 구조체와의 접합계면적은 나누어진 조각 하나에서의 접합계면적에 비해 훨씬 커진다. 열응력은 동일한 온도차에서 접합계면적에 비례하여 증가하므로, 접합계면적이 증가하면 적은 온도차에서도 쉽게 박리된다. 따라서, 세라믹 담체층은 가능하면 작은 조각으로 나누어져 계면에서의 열응력 집중을 줄일 필요가 있다.
- [37] 본 발명에서 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하고 촉매 모듈을

- 제조하는 방법은 도1에 도시된 바와 같다.
- [38] 상기 다공성 담체층을 형성하는 과정은 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성하는 단계 및 요철 구조가 형성된 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [39] 본 발명에서 사용하는 금속 구조체는 금속판, 금속망, 금속폼 등 촉매 모듈의 지지체로 기능할 수 있는 어떠한 형태의 것이라도 제한 없이 사용 가능하다. 또한, 금속 구조체 재료로는 다양한 금속소재를 선택되는 것을 사용할 수 있다. 예로서, Al합금, Co합금, Cu합금, Cr합금, Mg합금, Ni합금, Ti합금, Zr합금, 탄소강, 저합금강, 고합금강(ferritic과 austenitic) 및 그 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 금속소재를 금속구조체로 사용할 수 있다.
- [40] 바람직하게, 본 발명에서 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성하는 데에는 금속 구조체 표면에 금속 입자를 코팅시키는 방법을 사용할 수도 있고, 금속소재 표면을 표면이 거칠게 화학적 방법이나 물리적 방법으로 에칭할 수도 있다.
- [41] 금속 입자를 코팅할 때의 상기 금속 입자는 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성하기 위한 것이므로, 구조체 표면을 치밀하게 덮도록 코팅하는 것보다 어느 정도 입자들 사이에 공간이 형성되도록 다소 성기게 코팅하는 것이 바람직하다.
- [42] 바람직한 요철 구조의 형성을 위해서는 금속 입자의 크기 및 코팅 방법과 조건을 잘 선택하는 것이 중요하다.
- [43] 금속 입자는 고온에서 사용할 수 있는 금속에서 선택되는 것으로 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 범위의 것을 사용한다. 상기 범위보다 작은 사이즈의 금속 입자를 사용할 경우에는, 금속 입자 코팅을 하였을 때 구조체 표면에 요철 구조가 형성되기보다 금속 입자로 이루어진 치밀한 코팅막이 형성되기 쉽고, 반면 상기 범위보다 큰 사이즈의 금속 입자를 사용하는 경우에는, 금속 입자의 구조체 표면에 대한 부착력이 떨어지고, 금속 입자에 의해 구조체 표면에서 다공성 담체와의 접촉 면적이 향상되는 효과가 나타나지 않는다.
- [44] 금속 입자의 코팅을 위해서는 금속 구조체 표면에 금속 입자를 뿌리고 불활성 기체 또는 환원분위기에서 소결하거나, 금속 구조체 표면에 금속 입자의 슬러리를 코팅한 후 소결하여 접합시키거나, 금속 구조체 표면에 고온 또는 상온에서 금속 입자를 용사하여 접합시키거나, 또는 금속 구조체 표면에 금속 입자를 뿌리고 압연 후 소결하여 접착시키는 방법을 사용할 수 있다. 이때 각 방법에서의 코팅 속도 및 시간 등 조건을 선택하여 바람직한 요철 구조를 형성할 수 있다. 예를 들어, 금속 구조체로 ferritic 고합금강을 사용하는 때에는 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 의 금속 분말을 뿌리고 환원 분위기 또는 비활성 분위기에서 1000°C 에서 3시간 정도 소결하여 1층 이상의 금속 입자층이 이루어지게 한다. 이 과정에서 금속 구조체와 코팅된 금속입자 사이에도 확산에 의해 소결이 일어나고, 금속입자는 금속 구조체에 접합된다.
- [45] 융점이 낮은 Al합금이나 Mg합금을 금속 구조체로 사용하는 때에는 금속 입자를 코팅한 후의 열처리 온도를 $200\sim 600^{\circ}\text{C}$ 범위로 제어하고, Cu합금과 같이

용점이 1,000°C 근방인 합금에서는 열처리온도가 300~800°C 범위로 하고, Ni합금이나 Fe합금에서는 600~1200°C 범위로 하는 것이 좋다. 또한 열처리 시간은 금속구조체의 종류 및 코팅하는 금속입자의 종류에 따라 변한다. 열처리온도가 증가하면 열처리 시간은 감소하고, 온도가 감소하면 그 시간은 증가하나, 통상 0.5시간 이상으로 하고 24시간은 초과하지 않는 것이 바람직하다. 열처리 시간이 너무 짧으면 충분한 접합이 일어나지 않아 금속입자가 금속구조체에서 쉽게 박리되는 현상이 생기고, 너무 길면 접합이 완벽히 되기는 하나 금속입자간 합체화가 일어나 요철의 선명성이 저하하는 등의 금속입자 및 금속구조체에 변형이 일어날 염려가 있다. 또한 시간의 증대로 불필요한 에너지를 사용하게 되어 경제성을 악화시키는 요인이 되기도 한다.

- [46] 금속 입자층의 두께는 통상 수~수백 μm 정도면 좋다. 바람직하게, 5~300 μm 으로 한다. 두께가 300 μm 보다 두꺼우면 금속입자층을 형성하는데 소요되는 금속입자의 양이 증대하고, 그 후 형성되는 다공성 담체층의 코팅 양이 불필요하게 증대되는 문제가 있고, 5 μm 보다 얇으면 담체층을 물리적으로 붙잡는 힘이 감소하여 코팅층과 금속구조체와의 결합력을 저하시키게 된다.
- [47] 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성한 다음에는 다공성 담체를 코팅하는 공정을 수행한다. 상기 코팅되는 다공성 담체 성분으로는 감마 알루미나(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 타이타니아(TiO_2), 지올라이트, 세리아(Ce_2O_3), 마그네시아(MgO), 바나데이트(V_2O_5), 산화코발트(CoOx), 산화철(FeOx), 산화텅스텐(WO_3), 산화몰리브덴(MoO_3), 산화안티몬(SbO_2) 및 희토류산화물(Sc, Y, La계 원소산화물)로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [48] 다공성 담체를 코팅하기 위해서는 실시예의 하나로 다공성 담체 입자를 위시 코팅하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 위시 코팅에 사용하는 다공성 담체 성분 입자의 크기, 슬러리 농도 및 용매는 이 기술분야의 당업자들에게 일반적으로 알려져 있다. 또한, 코팅 효과를 향상시키기 위해 다공성 담체 슬러리에는 계면활성제, 점결제 등 보조제를 추가로 포함시켜 사용할 수도 있다.
- [49] 한편, 다공성 담체를 코팅시킬 때에는 상기 요철 구조를 형성할 때와 다르게 요철 구조를 포함하는 금속 구조체 표면에 다공성 담체의 코팅막이 형성될 수 있을 정도로 치밀하게 코팅시킨다. 바람직하게 금속 구조체 표면에는 10 μm 내지 100 μm 두께 범위의 다공성 담체 코팅막이 이루어지도록 한다.
- [50] 다음으로, 상기 다공성 담체 코팅막이 형성된 금속 구조체를 가열하여 다공성 담체에 함유된 수분, 점결제 등의 성분을 제거한다. 이 과정에서 다공성 담체 성분이 부분적으로 소결되면서 구조체 표면에 접착되며, 아울러 코팅막이 균열되어 수 μm 에서 수백 μm 의 간격으로 균열된 구조의 다공성 담체 코팅막이 이루어진다. 이때 가열온도가 너무 높으면 다공성 담체 자체에서 소결이 일어나 다공성 담체의 비표면적을 낮추게 되므로 그 온도는 900°C를 넘지 않도록 하는 것이 바람직하다. 또한 그 온도가 너무 낮으면 수분이나 점결제 등의 첨가제의 제거가 곤란하므로 150°C 이상의 온도에서 가열처리를 해 주는 것이 바람직하다.

- [51] 상기 과정을 통해 요철 구조를 포함하는 금속 구조체 위에 형성된 다공성 담체층은 도2에 도시된 바와 같이 요철 구조 사이 사이에 부착되어 있으므로, 고온의 촉매 사용 환경에 노출된 후에도 그 부착력이 견고하게 유지되며, 이후 촉매 활성 성분이 담지되기에 바람직한 환경을 제공한다.
- [52] 상기에서는 금속 구조체에 요철 구조를 만들고 다공성 담체층을 코팅하는 것에 의해 다공성 담체층의 금속 구조체에의 부착력을 증대시킬 수 있음에 대해 기술하였다. 상기의 방법으로도 다공성 담체층과 금속구조체와의 접착력은 충분하지만, 보다 더 접착력을 증대시키기 위해 요철 구조를 형성한 후 산화성 분위기에서 일정시간 유지하여 요철 구조를 가진 금속 구조체 표면을 산화시킨 후 거기에 다공성 담체층을 코팅하는 방법도 있다.
- [53] 다공성 담체층을 형성한 후에는 도 1에 보인 바와 같이 촉매 활성 성분을 담지하는 과정을 수행함으로써 촉매 모듈의 제조를 완성한다.
- [54] 다공성 담체층에 담지되는 촉매 활성 성분은 귀금속 또는 전이원소 등 이 기술분야에서 통상 사용되는 촉매 성분은 제한 없이 사용 가능하다.
- [55] 다공성 담체층에 촉매 활성 성분을 담지하기 위해서는 촉매성분이 용해된 용액에 다공성 담체를 담그어 그 용액이 다공질 구조 속으로 침투해 들어가도록 하거나, 촉매 성분이 분산된 슬러리 상에 다공성 담체를 담그어 촉매 입자가 다공질 구조 속으로 들어가도록 하는 방법을 사용할 수 있다. 또는 활성성분이 균일하게 분포된 다공성 담체를 형성시키고, 이를 상기 요철이 있는 금속구조체에 코팅하는 방법을 사용할 수도 있다
- [56] 본 발명의 방법에 의해 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성한 다음 다공성 담체층을 코팅하고 촉매를 담지시킨 경우에는, 금속 구조체 표면에 바로 다공성 담체를 코팅하는 경우에 비해 훨씬 견고하게 부착되어 있을 수 있어, 고온에서 수회에 걸쳐 촉매 반응을 시키더라도 담체층이 탈리되어 발행하는 촉매 활성의 저하되는 현상을 방지한다.
- [57] 이하 실시예를 통하여 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 이는 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것으로 여겨져서는 안된다.
- [58] 실시예
- [59] 금속 구조체로 FeCrAl 합금판 위에 FeCrAl 분말을 뿌리고 비활성가스(알곤) 또는 환원분위기의 전기로에서 1000°C로 3시간 가열한 후 냉각시켰다. 형성된 금속 입자층의 두께는 50 μ m이었다.
- [60] 상기 제조된 요철 구조를 갖는 금속판에 다공성 담체를 코팅하기 위하여 위시 코팅 방법을 사용했다. 이를 위해 증류수 60g과 감마 알루미나 40g을 잘 혼합한 후 감마 알루미나의 입경이 50nm 내지 100nm이 될 때까지 습식 분쇄기(Attrition Mill)로 분쇄하여 슬러리를 제조하였다. 금속판을 상기 제조된 슬러리에 담근 후 꺼내어 표면에 남아있는 슬러리를 압축공기로 제거했다.
- [61] 그런 다음 다공성 담체가 코팅되어있는 요철 구조의 금속판을 120°C에서 1시간 건조하여 실제 코팅된 알루미나의 무게를 측정 한 후, 750°C에서 2시간 소성하여

담체층 형성을 완성하였다.

[62] 비교예

[63] 금속판 위에 금속 입자를 형성하는 단계를 제외하고 상기 실시예와 동일한 금속판 위에 동일한 방법으로 다공성 담체층을 형성하였다.

[64] 다공성 담체층 관찰

[65] 실시예 및 비교예에서 금속판 위에 형성된 다공성 담체층을 전자 현미경으로 관찰하였다. 촬영 결과를 도3 및 4에 나타냈다.

[66] 도3의 좌측그림에서는 요철 구조 사이 사이에 부착되어 있는 균열된 구조의 담체층을 확인할 수 있다. 우측 사진은 표면구조를 나타내는 것으로 일정한 크기의 균열을 가진 다공성 담체층이 요철구조의 금속구조체에 잘 부착되어 있는 것을 확인할 수 있다. 반면 도4에서는 다공성 담체층이 균열되어 작은 조각으로 존재하기는 하나 요철구조가 없기 때문에 작은 조각들을 금속구조체가 물리적으로 고정시키지 못해 많은 부분이 표면에서 박리되어 다공성 담체층이 듬성 듬성 존재하고 있는 것을 보여준다.

[67] 열피로 시험

[68] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 다공성 담체층을 포함하는 금속판 시료를 열피로 시험기에 넣고 도5에서와 같이 700°C 및 100°C 사이를 1000회 왕복하면서 노출시킨 다음 시료의 물리적 특성을 비교하였다. 실시예에서 제조된 요철을 가진 금속구조체에 코팅된 산화 알루미늄에 대한 결과를 하기 표1에 나타내었다.

[69] 표 1

[Table 1]

사이클 회수	0	200	400	600	800
비표면적(m ² /g)	106	101	94	96	95
무게(g)	0.3084	0.3075	0.3080	0.3078	0.3080

[70] 상기 표에서 보듯 실시예 시료의 경우 1000회의 열적 충격 후에도 비표면적 값이 크게 변하지 않았으며, 질량 감소가 일어나지 않았다. 그러나, 비교 예 시료는 200회의 열적 충격에도 금속표면에 코팅되어 있던 다공성층이 탈리되어 무게가 크게 감소하여 그 이후로 실험을 계속 진행할 수 없었다.

[71] 이로부터 본 발명에 따라 금속 구조체 위에 형성된 요철 구조는 다공성 담체에 대한 부착력을 견고하게 유지시키는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성하는 단계; 및
요철 구조가 형성된 금속 구조체 표면에 다공성 물질층을
형성하는 단계를 포함하는 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을
형성하는 방법.
- [청구항 2] 제1항에서,
상기 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성하기 위해 금속 구조체
표면에 금속 입자를 코팅한 후, 200°C 내지 1200°C의 온도로 0.5
내지 24시간 열처리하는 것을 특징으로 하는 금속 구조체 표면에
다공성 담체층을 형성하는 방법.
- [청구항 3] 제1항에서,
상기 금속 구조체 표면에 요철 구조를 형성하기 위해 금속 구조체
표면에 금속 입자를 뿌리고 불활성 기체 또는 환원분위기에서
소결하거나, 금속 구조체 표면에 금속 입자의 슬러리를 코팅한 후
소결하여 접합시키거나, 금속 구조체 표면에 고온 또는 상온에서
금속 입자를 용사하여 접합시키거나, 또는 금속 구조체 표면에
금속 입자를 뿌리고 압연 후 소결하여 접촉시키는 방법으로
이루어지며, 상기 금속 입자층의 두께는 5~300 μ m 범위로 하는
것을 특징으로 하는 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을
형성하는 방법.
- [청구항 4] 제3항에서,
상기 금속 입자는 1 μ m 내지 100 μ m 범위의 직경을 갖는 것을
특징으로 하는 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는
방법.
- [청구항 5] 제1항에서,
상기 금속 구조체는 금속판, 금속막대, 금속파이프, 금속망 또는
금속폼 형태인 것을 특징으로 하는 금속 구조체 표면에 다공성
담체층을 형성하는 방법.
- [청구항 6] 제1항에서,
상기 요철 구조를 형성한 후 요철 구조를 가진 금속 구조체 표면을
산화시키는 과정을 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속
구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는 방법.
- [청구항 7] 제1항에서,
상기 요철 구조가 형성된 금속 구조체 표면에 다공성 물질층을
형성하기 위하여 감마 알루미나(Al_2O_3), 실리카(SiO_2),
타이타니아(TiO_2), 지올라이트, 세리아(Ce_2O_3), 마그네시아,
바나테이트(V_2O_5), 산화코발트(CoOx), 산화철(FeOx),

산화텅스텐(WO_3), 산화몰리브데넘(MoO_3), 산화안티몬(SbO_2) 및 희토류산화물(Sc, Y, La계 원소 산화물)로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종 이상의 담체 성분 슬러리로 위시 코팅하는 것을 특징으로 하는 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는 방법.

[청구항 8]

제7항에서,

상기 요철 구조가 형성된 금속 구조체 표면에 담체 성분 슬러리로 위시 코팅한 후 150°C 내지 900°C 에서 열처리하여 다공성 물질층을 균열시키는 것을 특징으로 하는 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는 방법.

[청구항 9]

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 의해 금속 구조체 표면에 형성된 담체층 위에 촉매 활성 성분을 담지하여 촉매 모듈을 제조하는 방법.

[청구항 10]

제9항에서,

상기 촉매 활성 성분을 담지하기 위하여 촉매 활성 성분의 슬러리로 위시 코팅하는 것을 특징으로 하는 촉매 모듈의 제조방법.

[청구항 11]

금속 구조체;

상기 금속 구조체 표면에 형성된 요철 구조;

상기 요철 구조를 포함하는 금속 구조체 표면에 형성된 균열을 포함하는 다공성 담체층 및

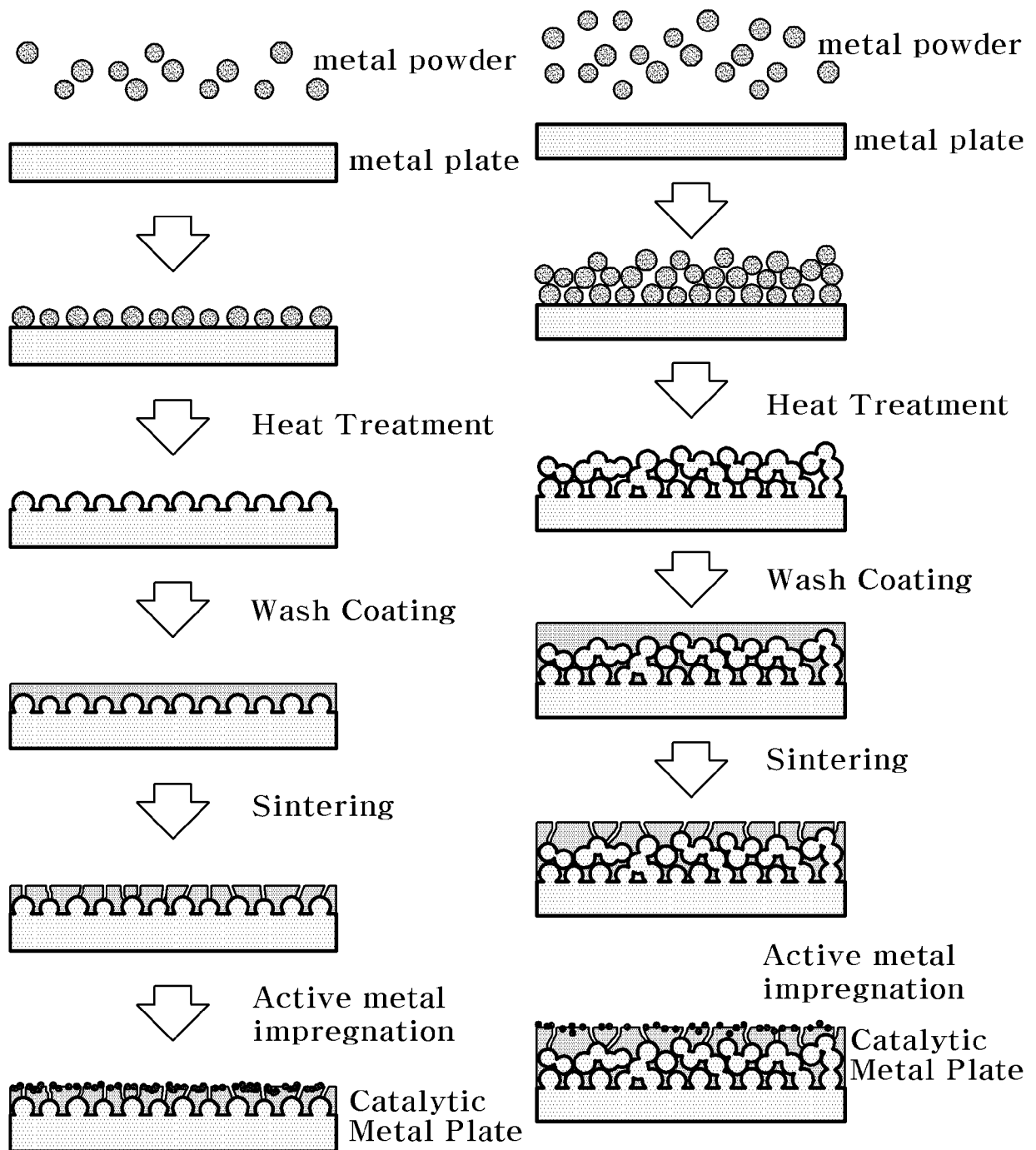
상기 다공성 담체층에 담지된 촉매 활성 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 모듈.

[청구항 12]

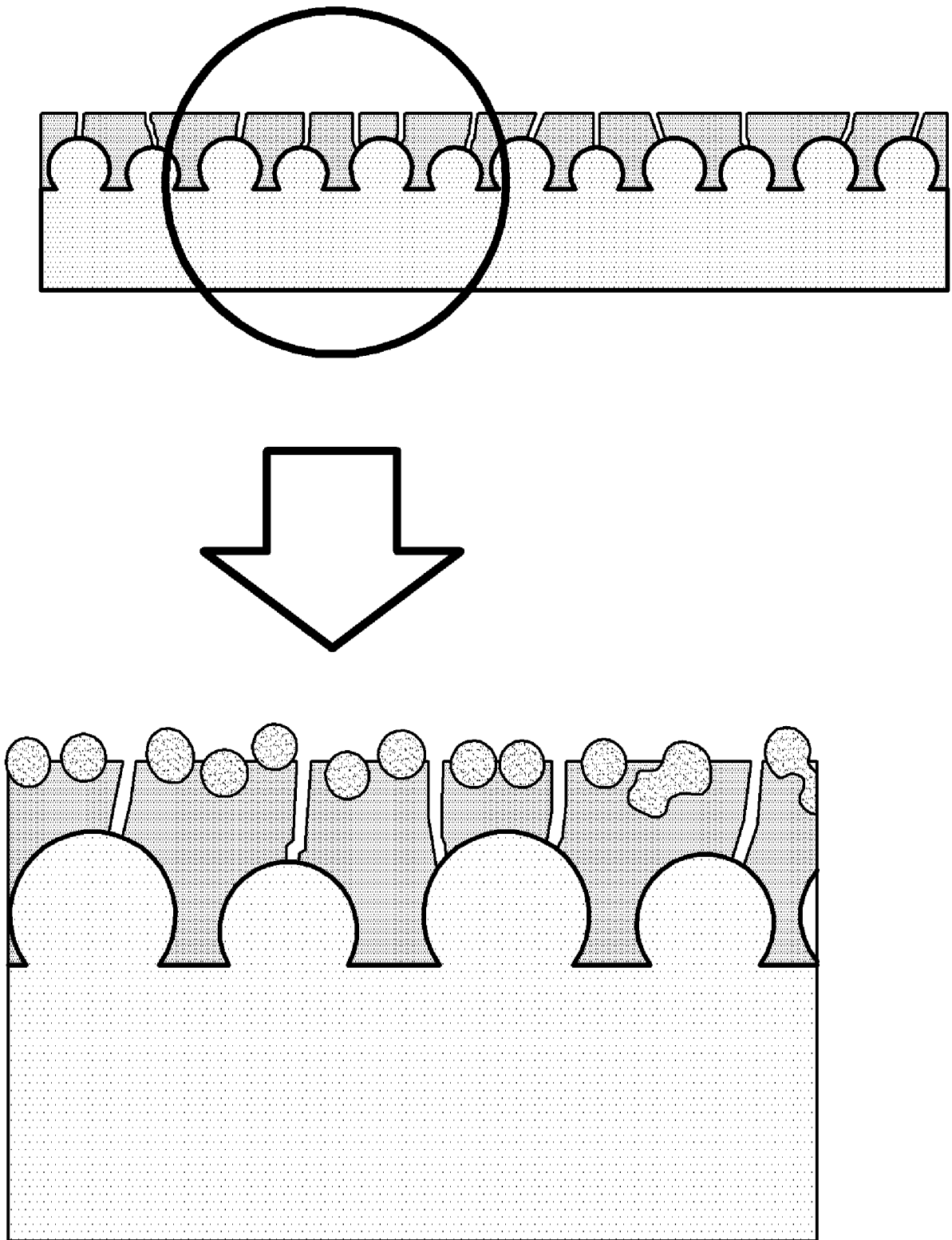
제10항에서,

상기 요철 구조는 금속판, 금속막대, 금속파이프, 금속망 또는 금속폼 형태의 금속 구조체 표면에 금속 입자가 코팅된 형태인 것을 특징으로 하는 촉매 모듈.

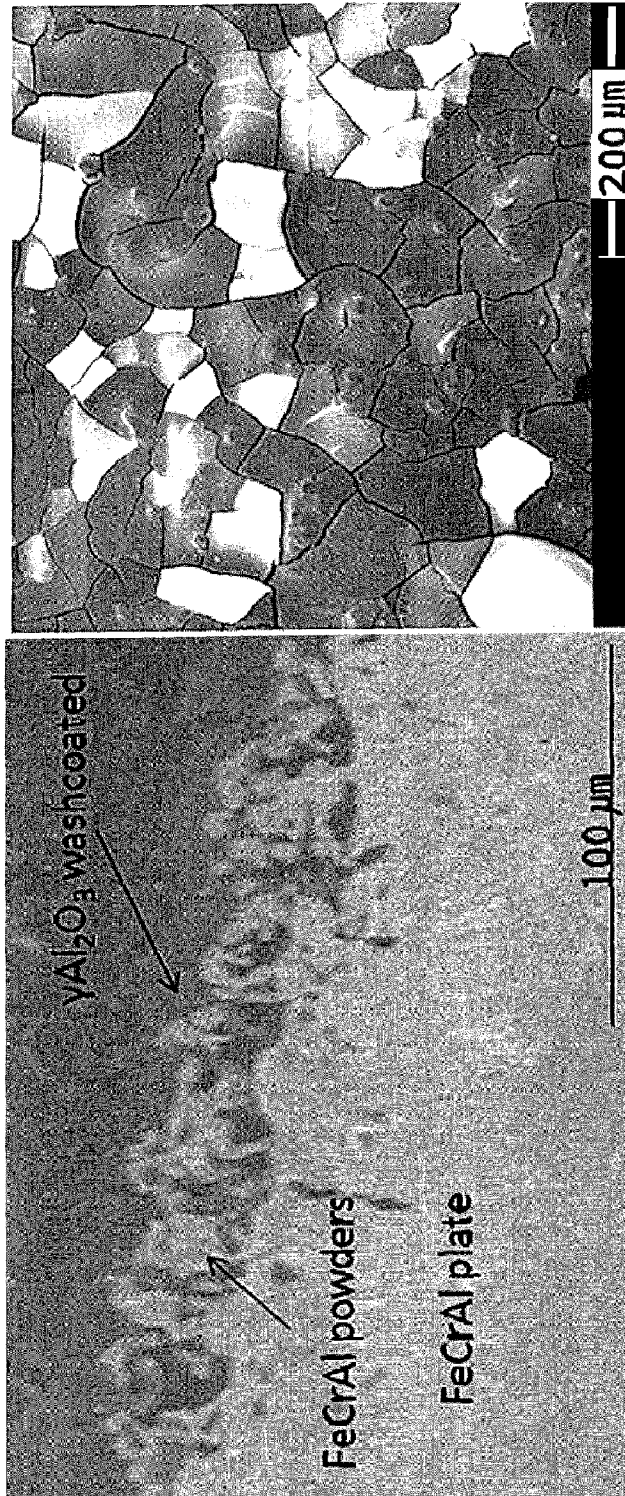
[Fig. 1]



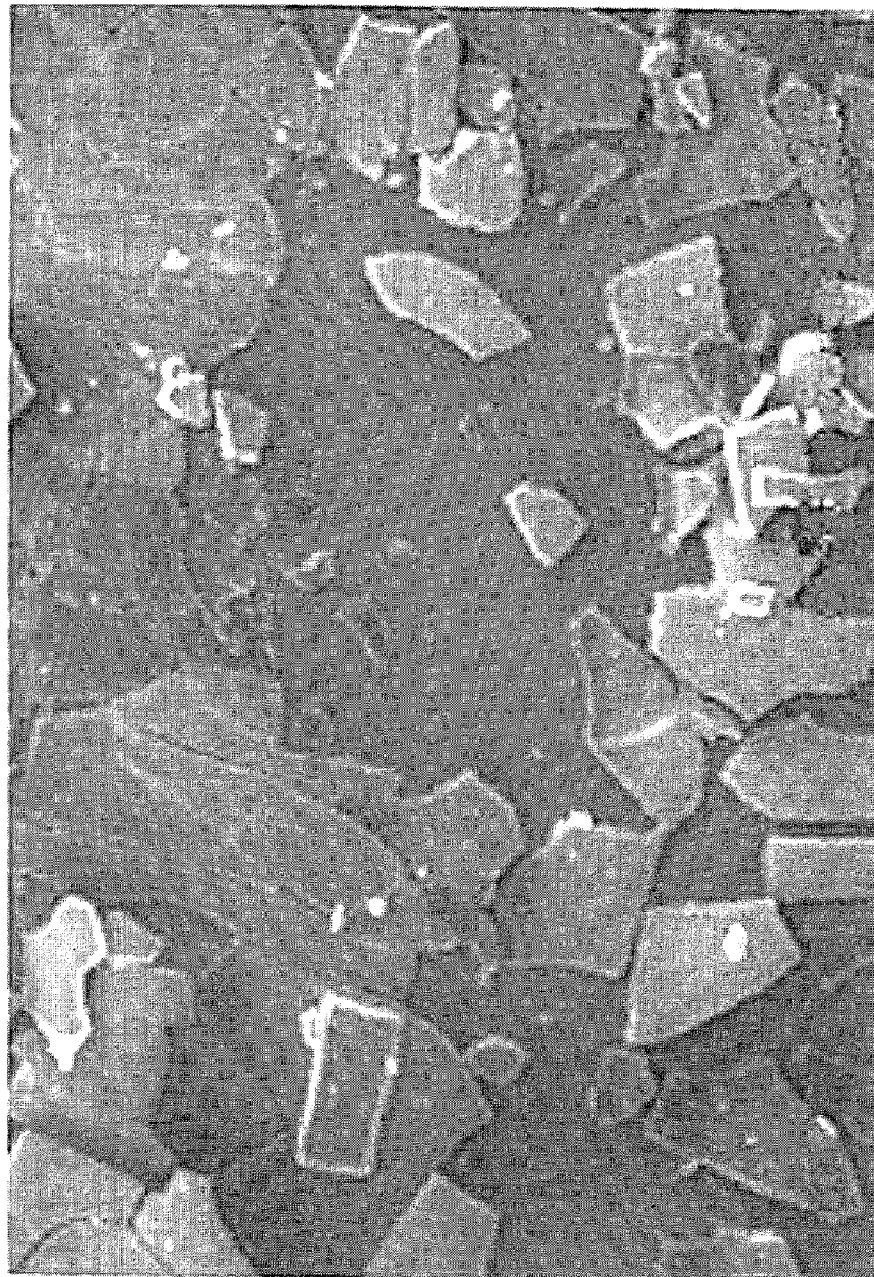
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

