(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0121739
(43) 공개일자 2018년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *B01J 37/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0225 (2013.01)
B01J 35/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0055508
(22) 출원일자 2017년04월28일
심사청구일자 2017년04월28일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
윤중열
경상남도 창원시 성산구 대암로 253 107동 1103호 (성주동,일신대동프리빌리지아파트)
박다희
경상남도 창원시 의창구 원이대로206번길 78
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 9 항

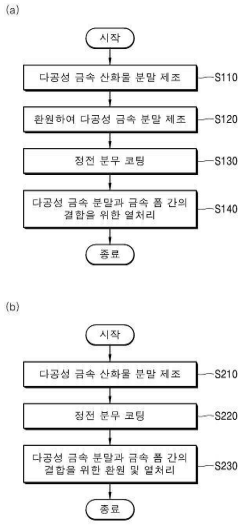
(54) 발명의 명칭 **다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법**

(57) 요 약

다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법은 (a) 다공성 금속 산화물 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 분말을 환원하여 다공성 금속 분말을 제조하는 단계; (c) 정전 분무 코팅(Electrostatic Spray Coating)을 이용하여, 금속 폼의 스트럿(strut) 표면에 다공성 금속 분말을 코팅하는 단계; 및 (d) 상기 코팅된 결과물을 열처리하여 금속 폼의 스트럿과 다공성 금속 분말을 결합시키는 단계;를 포함하고, 상기 금속 폼의 스트럿(strut)은 제1기공을 포함하고, 상기 다공성 금속 분말은 제2기공을 포함하며, 상기 제2기공의 평균 입경은 제1기공의 평균 입경보다 작고, 상기 다공성 금속 분말은 단층 또는 복층으로 코팅되는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 37/0244 (2013.01)
B01J 37/082 (2013.01)
B01J 37/16 (2013.01)

(72) 발명자
이혜문
경상남도 창원시 성산구 원이대로 449, 102동 1104호 (반림동,노블파크아파트)

양상선
경상남도 창원시 성산구 대암로 253, 103동 2004호 (성주동, 프리빌리지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10050964
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재원천기술개발사업
연구과제명 수소 첨가 공정용 다공성 금속 분말 촉매 구조체 제조 기술 개발(3/3)
기 여 율 1/1
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2016.09.01 ~ 2017.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 다공성 금속 산화물 분말을 제조하는 단계;

(b) 상기 분말을 환원하여 다공성 금속 분말을 제조하는 단계;

(c) 정전 분무 코팅(Electrostatic Spray Coating)을 이용하여, 금속 폼의 스트럿(strut) 표면에 다공성 금속 분말을 코팅하는 단계; 및

(d) 상기 코팅된 결과물을 열처리하여 금속 폼의 스트럿과 다공성 금속 분말을 결합시키는 단계;를 포함하고,

상기 금속 폼의 스트럿(strut)은 제1기공을 포함하고, 상기 다공성 금속 분말은 제2기공을 포함하며,

상기 제2기공의 평균 입경은 제1기공의 평균 입경보다 작고,

상기 다공성 금속 분말은 단층 또는 복층으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법.

청구항 2

(a) 다공성 금속 산화물 분말을 제조하는 단계;

(b) 정전 분무 코팅(Electrostatic Spray Coating)을 이용하여, 금속 폼의 스트럿(strut) 표면에 다공성 금속 산화물 분말을 코팅하는 단계; 및

(c) 상기 코팅된 결과물을 환원 및 열처리하여, 금속 폼의 스트럿과 다공성 금속 분말을 결합시키는 단계;를 포함하고,

상기 금속 폼의 스트럿(strut)은 제1기공을 포함하고, 상기 다공성 금속 분말은 제2기공을 포함하며,

상기 제2기공의 평균 입경은 제1기공의 평균 입경보다 작고,

상기 다공성 금속 산화물 분말은 단층 또는 복층으로 코팅되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다공성 금속 산화물 분말은 분무 열분해를 이용하여 제조되고,

상기 분무 열분해는

(a1) 금속염 전구체와 기공 형성제를 유기 용매에 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및

(a2) 상기 전구체 용액으로부터 액적을 형성한 후, 500~700℃에서 열분해하여 다공성 금속 산화물 분말을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

정전 분무 코팅은

(b1) 다공성 금속 분말이 유기 용매에 분산된 용액을 제조하는 단계; 및

(b2) 상기 용액을 노즐에 주입하고 상기 용액에 전압을 인가하여, 노즐을 통해 용액을 금속 폼의 스트럿(strut) 상에 분사하는 단계;를 포함하고,

상기 (b2) 단계에서, 용액과 금속 폼의 스트럿(strut) 사이의 정전기적 인력에 의해 용액에 포함된 다공성 금속 분말 또는 다공성 금속 산화물 분말이 금속 폼의 스트럿(strut) 상에 코팅되되, 상기 분말은 서로 이격되어 코팅되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계의 환원은 수소(H_2) 가스 분위기 및 400~800℃에서 수행되고,

상기 (d) 단계의 열처리는 100~600℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 (c) 단계의 환원 및 열처리는 수소(H_2) 가스 분위기 및 400~800℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다공성 금속 분말은 평균 입경이 0.1~10㎛인 것을 특징으로 하는 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1기공은 연속 기공(opened cell)인 것을 특징으로 하는 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다공성 금속 분말은 평균 입경이 500㎚ 이하인 제2기공을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 금속 분말을 이용한 수소화 반응용 촉매 구조체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 수소화 반응에 이용되는 촉매는 석유화학 제품의 기초 원료, 중간체 등을 제조하는 과정에서 사용되며, 사용량과 사용되는 범위가 점차 증가하고 있다. 촉매의 사용량과 사용되는 범위가 넓어짐에 따라, 저렴하고 비표면적이 높고, 촉매 활성도가 향상된 촉매의 개발이 필요하다.

[0004] 대표적인 촉매로는 Co, Pt 및 Ni 등이 있으며, 최근에는 촉매의 활성을 증가시키기 위해 반응 면적을 증가시키는 방법으로 다공성 금속 분말이 주로 사용되고 있다.

[0005] 다공성 금속 분말을 제조하기 위한 기존 공정으로는 금속 알칼리 에칭 공정이 주로 사용되고 있으며, 이 공정은 합금 분말을 제조한 후 침출(leaching)에 의해 분말 표면에 기공을 형성하여 다공성 금속 분말을 제조하며, 공정이 비교적 단순하고 분말 표면의 기공에 의해 분말의 비표면적이 증가하는 특징이 있다. 예를 들어, Ni-Al의 합금 분말을 알칼리 용액으로 에칭하여 다공성 니켈 분말을 제조할 수 있다.

[0006] 하지만, 이 공정으로 제조된 분말은 입자의 평균 크기가 10~100㎛으로 크고 불균일하며 용액 에칭 시 분말의 내부까지 Al이 제거되지 않아 Al이 20% 이상 잔존하여 불순물을 포함하는 문제점이 있다. 또한, 용액 에칭에 의한 방법은 기공의 크기와 형상을 제어하기 어려운 문제점이 있으며, 다량의 원료 사용에 따른 원가가 상승하게 된다.

[0007] 한편, 다양한 방법으로 제조된 다공성 금속 분말은 분말 또는 박막에 코팅된 2차원 구조 등으로 촉매 반응에 활용되고 있다. 예를 들어, 전구체가 분산되어 있는 용액을 이용하여 박막 형태의 지지체에 금속 입자를 코팅하는 방법이 있다. 그러나, 이러한 코팅 방법은 금속 입자가 코팅되는 과정에서 금속 입자의 뭉침 현상이 발생하여 불균일한 코팅층을 형성하게 된다.

[0008] 따라서, 입자의 크기가 균일하고 다공성 분말의 형상 및 기공 크기가 제어 가능한 고순도의 다공성 금속 분말 촉매 제조 공정의 개발과 함께, 미세한 크기의 다공성 금속 분말을 뭉침 현상 없이 균일하게 지지체에 코팅할 수 있는 기술이 필요하다. 또한, 촉매 반응 동안 다공성 분말의 비표면적이 유지되고 촉매 활성도를 높일 수 있는 3차원 구조의 촉매 구조체 개발이 필요하다.

[0009] 본 발명에 관련된 배경기술로는 대한민국 등록특허공보 10-1305451호(2013.09.02.등록)가 있으며, 상기 문헌에는 금속 구조체 표면에 다공성 담체층을 형성하는 방법 및 그로부터 제조된 촉매 모듈이 개시되어 있다.

[0010]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 제1실시예에 따른 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법은 (a) 다공성 금속 산화물 분말을 제조하는 단계; (b) 상기 분말을 환원하여 다공성 금속 분말을 제조하는 단계; (c) 정전 분무 코팅(Electrostatic Spray Coating)을 이용하여, 금속 폼의 스트럿(strut) 표면에 다공성 금속 분말을 코팅하는 단계; 및 (d) 상기 코팅된 결과물을 열처리하여 금속 폼의 스트럿과 다공성 금속 분말을 결합시키는 단계;를 포함하고, 상기 금속 폼의 스트럿(strut)은 제1기공을 포함하고, 상기 다공성 금속 분말은 제2기공을 포함하며, 상기 제2기공의 평균 입경은 제1기공의 평균 입경보다 작고, 상기 다공성 금속 분말은 단층 또는 복층으로 코팅되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 제2실시예에 따른 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법은 (a) 다공성 금속 산화물 분말을 제조하는 단계; (b) 정전 분무 코팅(Electrostatic Spray Coating)을 이용하여, 금속 폼의 스트럿(strut) 표면에 다공성 금속 산화물 분말을 코팅하는 단계; 및 (c) 상기 코팅된 결과물을 환원 및 열처리하여, 금속 폼의 스트럿과 다공성 금속 분말을 결합시키는 단계;를 포함하고, 상기 금속 폼의 스트럿(strut)은 제1기공을 포

함하고, 상기 다공성 금속 분말은 제2기공을 포함하며, 상기 제2기공의 평균 입경은 제1기공의 평균 입경보다 작고, 상기 다공성 금속 산화물 분말은 단층 또는 복층으로 코팅되는 것을 특징으로 한다.

[0014] 제1실시예 또는 제2실시예에 있어서, 상기 다공성 금속 산화물 분말은 분무 열분해를 이용하여 제조되고, 상기 분무 열분해는 (a1) 금속염 전구체와 기공 형성제를 유기 용매에 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 및 (a2) 상기 전구체 용액으로부터 액적을 형성한 후, 500~700℃에서 열분해하여 다공성 금속 산화물 분말을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0015] 제1실시예 또는 제2실시예에 있어서, 정전 분무 코팅은 (b1) 다공성 금속 분말이 유기 용매에 분산된 용액을 제조하는 단계; 및 (b2) 상기 용액을 노즐에 주입하고 상기 용액에 전압을 인가하여, 노즐을 통해 용액을 금속 폼의 스트럿(strut) 상에 분사하는 단계;를 포함하고, 상기 (b2) 단계에서, 용액과 금속 폼의 스트럿(strut) 사이의 정전기적 인력에 의해 용액에 포함된 다공성 금속 분말 또는 다공성 금속 산화물 분말이 금속 폼의 스트럿(strut) 상에 코팅되되, 상기 분말은 서로 이격되어 코팅될 수 있다.

[0016] 제1실시예에 있어서, 상기 (b) 단계의 환원은 수소(H_2) 가스 분위기 및 400~800℃에서 수행되고, 상기 (d) 단계의 열처리는 100~600℃에서 수행될 수 있다.

[0017] 제2실시예에 있어서, 상기 (c) 단계의 환원 및 열처리는 수소(H_2) 가스 분위기 및 400~800℃에서 수행될 수 있다.

[0018] 제1실시예 또는 제2실시예에 있어서, 상기 다공성 금속 분말은 평균 입경이 0.1~10㎛일 수 있다.

[0019] 제1실시예 또는 제2실시예에 있어서, 상기 제1기공은 연속 기공(opened cell)일 수 있다.

[0020] 제1실시예 또는 제2실시예에 있어서, 상기 다공성 금속 분말은 평균 입경이 500nm 이하인 제2기공을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 정전 분무 코팅을 이용하여 다공성 금속 분말 간의 응집 현상 없이, 금속 폼의 스트럿(strut) 표면에 균일한 코팅층을 형성할 수 있다.

[0022] 본 발명의 다공성 금속 분말이 코팅된 촉매 구조체는 비표면적이 $100m^2/L$ 이상으로, 기존 금속 폼의 비표면적 대비 높은 비표면적을 나타낼 수 있다.

[0023] 아울러, 다공성 금속 분말이 코팅된 촉매 구조체는 수소화 반응에 사용되어, 향상된 촉매 구조체의 효율을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 정전 분무 코팅 장치를 이용하여 금속 폼의 스트럿(strut) 상에 다공성 금속 분말을 코팅하는 모식도를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 정전 분무 코팅을 통해 다공성 금속 분말이 코팅된 촉매 구조체를 나타낸 사진이다.

도 4는 본 발명의 다공성 금속 분말이 코팅된 촉매 구조체의 SEM 사진이다.

도 5는 본 발명의 다공성 금속 분말이 코팅된 촉매 구조체의 열처리 온도에 따른 분말 형상 변화 및 구조체 소결성 변화에 대한 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 다공성 금속 분말의 열처리 온도에 따른 분말의 XRD결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0026] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 촉매 구조체의 제조 방법을 나타낸 순서도로, 도 1의 (a)는 본 발명의 제1실시예에 따른 제조 방법이고, 도 1의 (b)는 본 발명의 제2실시예에 따른 제조 방법이다.

[0028] 도 1의 (a)를 참조하면, 본 발명에 따른 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법은 다공성 금속 산화물 분말 제조 단계(S110), 환원하여 다공성 금속 분말 제조 단계(S120), 정전 분무 코팅 단계(S130) 및 다공성 금속 분말과 금속 폼 간의 결합을 위한 열처리 단계(S140)를 포함한다.

[0029] **제1실시예**

[0030] 다공성 금속 산화물 분말 제조 단계(S110)

[0031] 분무 열분해를 이용하여 다공성 금속 산화물 분말을 제조한다.

[0032] 분무 열분해는 (a1) 금속염 전구체와 기공 형성제를 유기 용매에 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계 및 (a2) 상기 전구체 용액으로부터 액적을 형성한 후, 500~700℃에서 열분해하여 다공성 금속 산화물 분말을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0033] 예를 들어, 분무 열분해를 이용하여 다공성 금속 산화물 분말을 제조한다.

[0034] 상기 분무 열분해는 원하는 조성의 물질을 증류수나 알코올 등의 유기 용매에 용해시켜 용액을 제조한 후, 초음파 액적 발생장치를 이용하여 용액으로부터 0.1~10㎛ 크기의 미세 액적을 발생시킬 수 있다. 액적은 액적 내에 성분이 분자 수준으로 균일하게 분산되어 있기 때문에 다공성 분말을 제조하는데 유리한 공정이다.

[0035] 분무 열분해에 의해, 분말의 고순도화 및 불순물을 최소화할 수 있으며, 분말의 크기 및 형상을 용이하게 제어할 수 있는 장점이 있다.

[0036] 다공성 분말을 제조하기 위해서는 용액 제조시, 고분자 비즈(polymer beads)와 같은 기공 형성제를 첨가할 수 있다. 이에 따라, 금속 산화물 분말의 표면 뿐만 아니라 분말의 내부까지 다른 기공과 상호 연결된 기공(inter-connected pore)이 형성된 다공성 금속 산화물 분말을 제조할 수 있다.

[0037] 환원하여 다공성 금속 분말 제조 단계(S120)

[0038] 다음으로, 상기 다공성 금속 산화물 분말을 수소(H_2) 가스 분위기 하에서 400~800℃에서 환원시킴으로써, 다공성 금속 분말을 제조할 수 있다.

[0039] 온도가 400℃ 미만인 경우, 다공성 금속 산화물 분말의 환원 처리가 불충분하고, 소결의 안정화된 촉매의 형상을 제조하기 어려울 수 있다. 반대로, 열처리 온도가 800℃를 초과하는 경우, 온도가 증가함에 따라 분말 내 소결성이 증가하여 분말의 형상이 무너질 수 있다.

[0040] 이러한 열처리는 평균승온속도 1~5℃/min, 대략 1시간 이하로 수행될 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다. 환원 처리된 분말은 아르곤 분위기로 상온까지 유지시킨 후 꺼낸다.

[0041] 정전 분무 코팅 단계(S130)

[0042] 먼저, 금속 폼의 스트럿(strut) 표면에 다공성 금속 분말을 코팅한다. 상기 금속 폼은 금속 뼈대인 스트럿

(strut)에 제1기공이 형성된 구조를 갖는다.

[0043] 상기 다공성 금속 분말은 제2기공을 포함하는데, 이때, 제2기공의 평균 입경은 제1기공의 평균 입경보다 작은 것이 바람직하다.

[0044] 일반적으로 기공은 기공의 벽면이 모두 닫힌 구조인 독립 기공(closed cell) 또는 기공의 벽면 중 일부가 열린 구조인 연속 기공(opened cell)으로 분류될 수 있다.

[0045] 본 발명의 제1기공과 제2기공은 열린 기공, 즉, 연속 기공(opened cell)으로, 기공의 벽면 중 일부가 열린 구조로 형성되어 다른 기공과 상호 연결된 기공(inter-connected pore)이다. 제1기공과 제2기공은 연속 기공에 해당하기 때문에, 금속 폼의 비표면적과 다공성 금속 분말의 비표면적이 향상되는 효과가 있다. 특히, 다공성 금속 분말에 포함되는 제2기공이 연속 기공임에 따라, 분말의 내부까지 상호 연결된 기공이 형성되어 비표면적이 크게 향상되는 효과가 있다.

[0046] 상기 다공성 금속 분말은 평균 입경이 500㎚ 이하인 제2기공을 포함할 수 있으며, 제2기공의 평균 입경은 기공 형성제의 형상에 따라 조절할 수 있다. 기공 형성제 제조 시, 용액 조성, 반응 온도, 반응 시간에 따라 500㎚ 이하의 기공 형성제를 제조할 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본 발명에서는 금속 폼의 스트럿(strut) 표면에 분말의 응집 없이 균일한 코팅층을 형성하기 위해, 정전 분무 코팅(Electrostatic Spray Coating)을 이용한다.

[0048] 도 2는 정전 분무 코팅 장치를 이용하여 금속 폼 상에 다공성 금속 분말을 코팅하는 모식도를 나타낸 것이다. 도 2를 참조하면, 정전 분무 코팅은 모세관 노즐 속에 콜로이드 용액을 주입하고 노즐과 기판 사이에 고전압을 인가하여, 정전기력으로 기판 상에 액적을 분무하는 기술이다. 정전 분무 코팅은 액적의 응집 없이 기판 상에 액적을 코팅할 수 있으며, 3차원 다공성 폼(foam)에도 코팅이 용이한 장점이 있다. 또한, 도 2에 도시한 바와 같이, 복수의 멀티노즐을 이용하여 대면적 코팅이 가능한 특징이 있다.

[0049] 본 발명의 정전 분무 코팅은 다음과 같은 단계를 포함한다.

[0050] 먼저, 유기 용매에 다공성 금속 분말이 분산된 용액을 제조한다.

[0051] 유기 용매는 에탄올, 메탄올, 에틸아세테이트 등의 용매가 사용될 수 있으며, 용액 100중량%에 대하여, 다공성 금속 분말 0.1~60중량%을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 다음으로, 상기 용액을 노즐에 주입하고 상기 용액에 전압을 인가하여, 노즐을 통해 용액을 금속 폼의 스트럿(strut) 상에 분사한다.

[0053] 이때, 스트럿(strut)을 포함하는 금속 폼과 용액 사이의 정전기적 인력에 의해, 용액에 포함된 다공성 금속 분말이 금속 폼의 스트럿(strut) 상에 코팅되되, 상기 분말은 서로 이격되어 코팅될 수 있다. 예를 들어, 10~15kV의 전압을 가하여 노즐 내부의 용액에는 (+) 전하가 형성되고, 스트럿(strut)을 포함하는 금속 폼에는 (-) 전하가 형성되며, 정전기적 인력에 의해 분사 시 용액이 금속 폼의 스트럿(strut) 상에 코팅된다. 이때, 용액에 포함된 다공성 금속 분말은 (+) 전하에 의해, 응집 없이 서로 이격되어 코팅된다.

[0054] 금속 폼 상의 분말 코팅은 0.1~5g/m^2을 분사하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 전술한 바와 같이, 다공성 금속 분말의 평균 입경은 분무 열분해 공정의 액적의 크기에 따라 조절되며, 대략 0.1~10㎛일 수 있다. 다공성 금속 분말의 평균 입경이 금속 폼의 스트럿(strut)의 두께보다 작은 것이 바람직하며, 다공성 금속 분말의 평균 입경이 0.1~10㎛를 벗어나는 경우, 분말의 입경이 너무 작거나 커지기 때문에 코팅층의 형성이 어려울 수 있다.

[0056] 본 발명에서는 정전 분무 코팅에 의해, 금속 폼의 내부에도 다공성 금속 분말이 단층(monolayer) 또는 복층(multilayer)으로 균일하게 코팅될 수 있으며, 코팅 시 분사 노즐의 분사 면적이 겹쳐지면서 주로 복층으로 코팅될 수 있다.

[0057] 공정 변수를 제어하여 단층으로 코팅되는 경우, 사용되는 분말의 양이 감소하여 불필요한 분말의 양이 감소하기

때문에, 경제적 효율을 높일 수 있다. 복층(다층)으로 코팅되는 경우, 촉매의 작용점이 많아지기 때문에 촉매의 효율이 증가하게 된다.

[0058] 다공성 금속 분말과 금속 폼 간의 결합을 위한 열처리 단계(S140)

[0059] 다음으로, 상기 촉매 구조체를 열처리한다.

[0060] 다공성 금속 분말과 금속 폼 간의 결합력을 높이고자 100~600℃에서 열처리를 수행하는 것이 바람직하다. 이 온도 범위에서 완전한 다공성 금속 분말의 상과 함께 소결의 안정화된 구조체의 형상을 가질 수 있다.

[0061] 열처리가 100℃ 미만에서 수행되는 경우, 다공성 금속 분말과 금속 폼 간의 결합이 진행되지 않아 열처리 후에도 다공성 금속 분말이 떨어질 가능성이 있다. 600℃를 초과하는 경우, 다공성 금속 분말 내 기공의 소결 수축이 일어날 수 있어 적절하지 못하다.

[0062] 이러한 열처리는 승온 속도 유지 시간에 따라 제한되는 것은 아니다.

[0063] 도 1을 참조하면, 본 발명의 제2실시예에 따른 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법은 다공성 금속 산화물 분말 제조 단계(S210), 정전 분무 코팅 단계(S220) 및 다공성 금속 분말과 금속 폼 간의 결합을 위한 환원 및 열처리 단계(S230)를 포함한다.

[0064] 제2실시예에 따르면, 분무 열분해로 제조된 다공성 금속 산화물 분말을 정전 분무 코팅을 이용하여 금속 폼의 스트럿 표면에 코팅한 후, 환원 및 열처리를 수행함으로써, 환원과 열처리를 한 번에 수행할 수 있다.

[0065] **제2실시예**

[0066] 다공성 금속 산화물 분말 제조 단계(S210)

[0067] 다공성 금속 산화물 분말 제조 단계는 상기 다공성 금속 산화물 분말 제조 단계(S110)에서 전술한 바와 같다.

[0068] 정전 분무 코팅 단계(S220)

[0069] 먼저, 금속 폼의 스트럿(strut) 표면에 다공성 금속 산화물 분말을 코팅한다.

[0070] 상기 다공성 금속 산화물 분말은 제2기공을 포함하고, 이 분말이 환원되어 형성된 다공성 금속 분말도 제2기공을 포함하며, 이때, 제2기공의 평균 입경은 제1기공의 평균 입경보다 작은 것이 바람직하다.

[0071] 전술한 바와 같이, 다공성 금속 분말에 포함되는 제2기공이 연속 기공임에 따라, 분말의 내부까지 상호 연결된 기공이 형성되어 비표면적이 크게 향상되는 효과가 있다.

[0072] 상기 다공성 금속 산화물 분말은 평균 입경이 500㎚ 이하인 제2기공을 포함할 수 있으며, 제2기공의 평균 입경은 기공 형성제의 형상에 따라 조절할 수 있다. 기공 형성제 제조 시, 용액 조성, 반응 온도, 반응 시간에 따라 500㎚ 이하의 기공 형성제를 제조할 수 있으나, 이제 제한되는 것은 아니다.

[0073] 정전 분무 코팅에 의해, 상기 다공성 금속 산화물 분말은 금속 폼의 스트럿을 지지체로 하여 대면적에 단층 또는 복층으로 코팅되며, 정전 분무 코팅에 대한 사항은 상기 정전 분무 코팅 단계(S130)에서 전술한 바와 같다.

[0074] 다공성 금속 분말과 금속 폼 간의 결합을 위한 환원 및 열처리 단계(S230)

[0075] 상기 코팅된 결과물을 환원 및 열처리하여, 금속 폼의 스트럿과 다공성 금속 분말을 결합시킨다,

[0076] 다공성 금속 산화물 분말의 환원과 동시에 다공성 금속 분말과 금속 폼 간의 결합력을 높이고자 환원 분위기에서 400~800℃에서 열처리를 수행하는 것이 바람직하며, 이 온도 범위에서 완전한 다공성 금속 분말의 상과 함께 소결의 안정화된 구조체의 형상을 가질 수 있다.

[0077] 열처리가 400℃ 미만에서 수행되는 경우, 다공성 금속 산화물 분말이 완전히 환원되지 못하고, 상기 분말과 금

속 폼 간의 완전한 결합이 진행되지 못할 수 있다. 800℃를 초과하는 경우, 온도가 증가함에 따라 분말 내 소결성이 증가하여 기공의 소결 수축으로 인한 다공성 형상이 무너질 수 있다.

[0078] 이러한 열처리는 평균승온 속도 1~5℃/min, 대략 1시간 이하로 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 열처리된 시편은 아르곤 분위기로 상온까지 유지시킨 후 꺼낸다.

[0079] 이처럼, 본 발명의 다공성 금속 분말이 코팅된 촉매 구조체는 기존 금속 폼의 비표면적보다 높은 비표면적을 나타낼 수 있다.

[0080] 이와 같이 다공성 금속 분말을 이용한 촉매 구조체의 제조 방법에 대하여 그 구체적인 실시예를 살펴보면 다음과 같다.

[0081] **1. 다공성 금속 분말이 코팅된 촉매 구조체**

[0082] 1) 금속 폼의 스트럿(strut) 상에 다공성 금속 분말 코팅 및 열처리

[0083] 정전 분무 코팅 실험에서는 1wt%의 다공성 니켈 및 코발트 분말이 에탄올에 분산된 용액을 사용하였으며, quartz microfibre filter와 groove nozzle을 3개 이용하여 코팅을 진행하였다. 콜로이드 용액의 분사 거리는 30mm로 고정하였으며, 전압 15kV을 가하여 금속 폼 위에 다공성 금속 분말을 코팅하였다.

[0084] 촉매 구조체의 환원 실험은 열처리 튜브로를 이용하여 실시하였으며, 반응부는 길이 1000mm, 직경 100mm의 알루미나 관을 사용하였다.

[0085] 환원 조건은 반응 온도 400℃, 600℃, 800℃(승온속도 5/min)에서 수소 가스를 1L/min으로 주입해주며 진행하였다. 촉매 구조체는 아르곤 분위기로 상온까지 유지시킨 후 회수하였다.

[0086] 환원된 촉매 구조체는 FE-SEM(JSM-7001F, JEOL) 분석을 통해 형상을 관찰하였으며, XRD (D/Max-2500VL/PC, Rigaku International Corporation) 분석을 통해 상변화를 확인하였다. 또한, 비표면적 측정 장치를 통해 촉매 구조체의 비표면적 값을 확인하였다.

[0087] 제1기공이 형성된 스트럿(strut)을 포함하는 금속 폼의 크기는 도 3에서와 같이, 5cm x 5cm 크기로 제조되었으며, 도 4의 SEM 사진을 통해 다공성 금속 분말이 금속 폼에 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있다. 제조된 촉매 구조체의 비표면적 특성을 표 1에 나타내었다.

[0088] [표 1]

[0089]

구분	비표면적(m^2/g)	밀도 (g/cm^3)	비표면적(m^2/L)
금속 폼	0.1424	0.690	98.3
다공성 니켈 분말/금속 폼	0.2055	0.808	166.1
다공성 코발트 분말/금속 폼	0.1471	0.809	118.9

[0090] 금속 폼의 비표면적은 $0.1424m^2/g$을 나타냈으며, 밀도 $0.690g/cm^3$을 가지기 때문에 단위환산을 통해 $98.27m^2/L$의 비표면적을 나타내었다.

[0091] 다공성 니켈 분말을 코팅한 촉매 구조체의 경우, 밀도 $0.808g/cm^3$에서 비표면적 $0.2055m^2/g$을 나타내 단위환산을 통해 $166.1m^2/L$의 비표면적을 나타내었다. 다공성 코발트 분말을 코팅한 촉매 구조체의 경우, 밀도 $0.809\ g/cm^3$에서 비표면적 $0.1471m^2/g$을 나타내 단위환산을 통해 $118.9m^2/L$의 비표면적을 가졌다.

[0092] 이를 통해, 다공성 금속 분말이 코팅된 경우 촉매 구조체의 비표면적이 100㎡/L 이상으로 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 다공성 니켈 금속 분말을 코팅한 경우 코발트 분말을 코팅한 경우보다 높은 비표면적을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0093] 환원, 소결 열처리를 통해 코팅된 분말과 금속 폼 간의 결합을 도모하였다. 도 5 및 도 6을 참조하면, 환원 온도가 증가함에 따라 분말 내 소결성이 증가하여 800℃에서는 분말 형상이 무너지는 것을 확인하였다. 낮은 온도인 400℃에서는 코팅된 분말이 완전히 환원되지 못한 상을 가졌으며, 600℃ 환원 열처리를 통한 다공성 금속 촉매 구조체의 경우 완전한 금속 분말의 상과 함께 소결 안정화된 구조체의 형상을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 전술한 바와 같이, 본 발명의 촉매 구조체는 정전 분무 코팅을 통해, 금속 폼 상에 다공성 금속 분말을 단층 또는 복층으로 코팅할 수 있다. 특히, 다공성 금속 분말의 뭉침 현상을 방지하여, 금속 폼의 표면 뿐 아니라 내부까지도 균일한 코팅층을 형성할 수 있다.

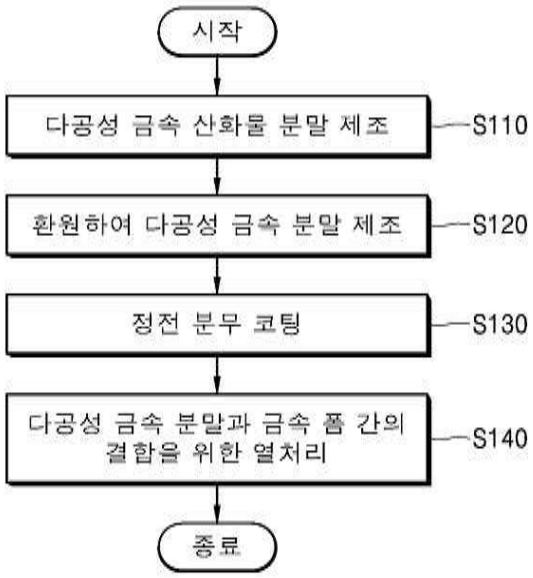
[0095] 아울러, 다공성 금속 분말이 코팅된 촉매 구조체가 높은 비표면적을 가짐에 따라, 수소화 반응에서 높은 촉매 구조체의 효율을 나타낼 수 있다.

[0096] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

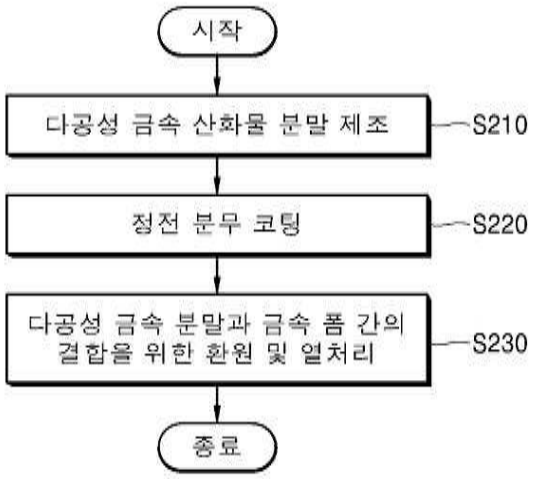
도면

도면1

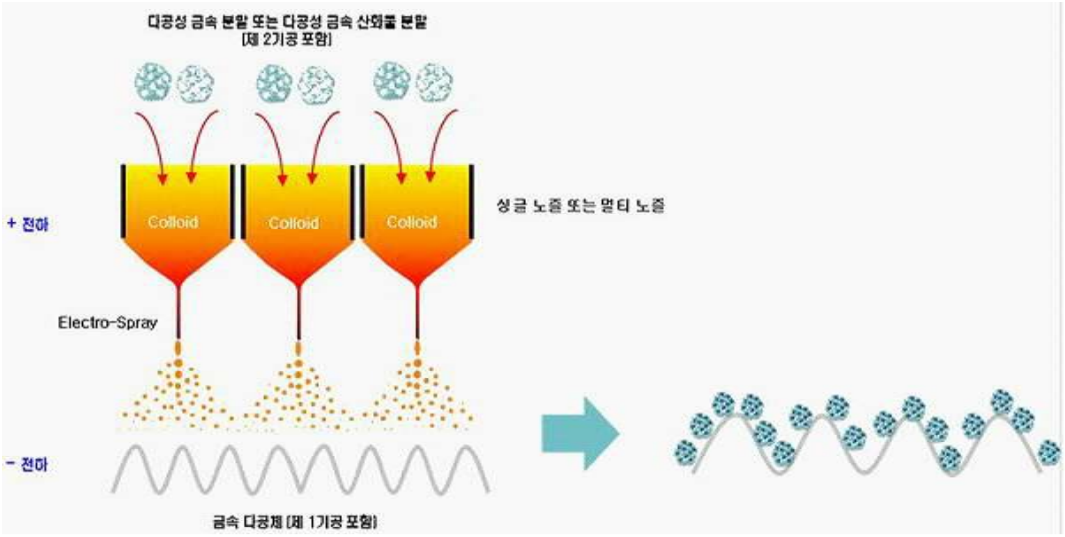
(a)


시작
다공성 금속 산화물 분말 제조
S110
환원하여 다공성 금속 분말 제조
S120
정전 분무 코팅
S130
다공성 금속 분말과 금속 폼 간의 결합을 위한 열처리
S140
종료

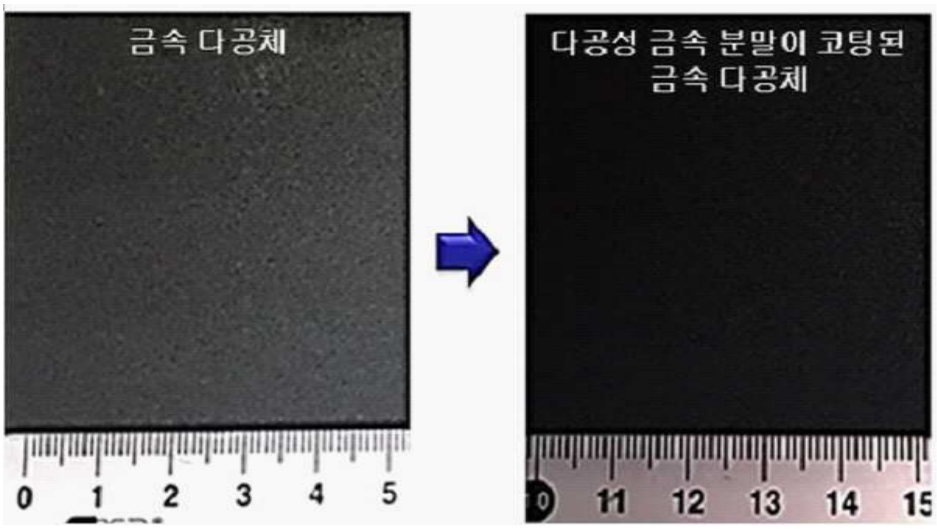
(b)


시작
다공성 금속 산화물 분말 제조
S210
정전 분무 코팅
S220
다공성 금속 분말과 금속 폼 간의 결합을 위한 환원 및 열처리
S230
종료

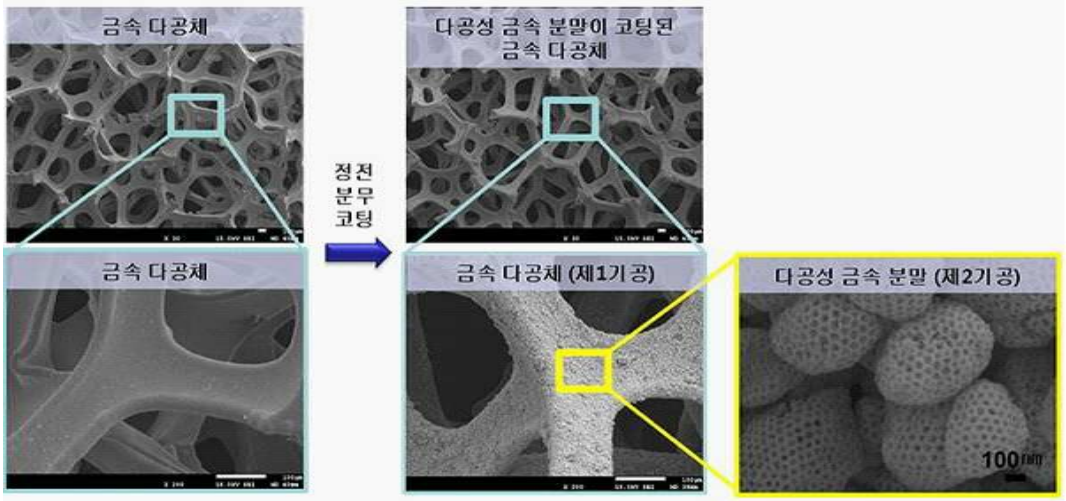
도면2


다공성 금속 분말 또는 다공성 금속 산화물 분말
(제 2기공 포함)
+ 전하
Colloid
Colloid
Colloid
싱글 노즐 또는 멀티 노즐
Electro-Spray
- 전하
금속 다공체 (제 1기공 포함)

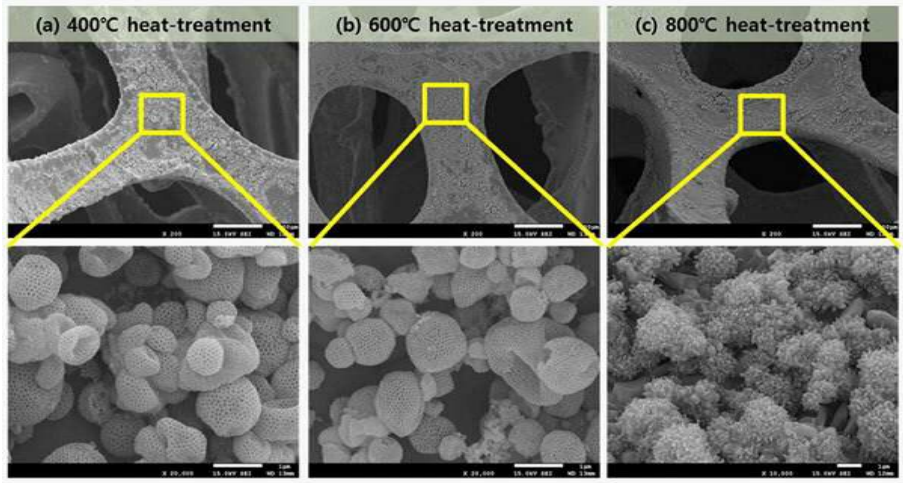
도면3


금속 다공체
다공성 금속 분말이 코팅된
금속 다공체
0 1 2 3 4 5
0 11 12 13 14 15

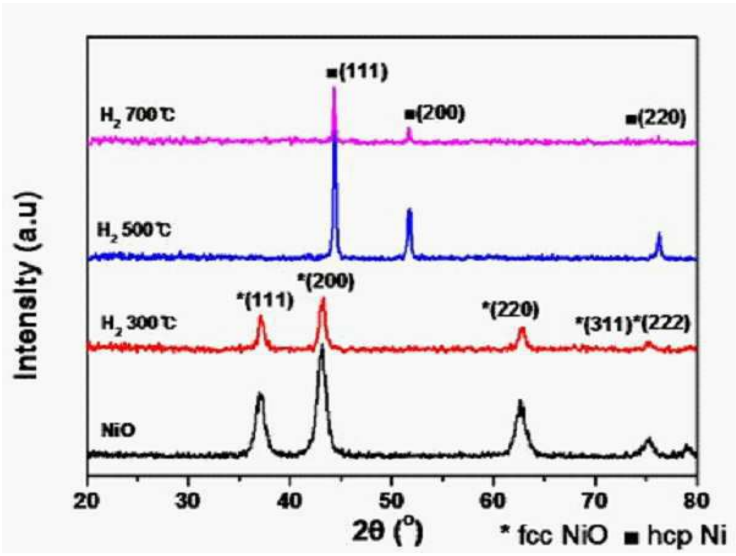
도면4


금속 다공체
금속 다공체
정전
분무
코팅
다공성 금속 분말이 코팅된
금속 다공체
금속 다공체 (제1기공)
다공성 금속 분말 (제2기공)
100㎚

도면5


(a) 400℃ heat-treatment
(b) 600℃ heat-treatment
(c) 800℃ heat-treatment

도면6


■(111)
H2 700℃
■(200)
■(220)
H2 500℃
*(200)
*(111)
H2 300℃
*(220)
(311)(222)
NiO
Intensity (a.u)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (°)
* fcc NiO ■ hcp Ni