



- (51) 국제특허분류:
C23C 24/04 (2006.01) B01J 23/22 (2006.01)
C23C 4/12 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002152
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 23일 (23.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0026162 2011년 3월 24일 (24.03.2011) KR
10-2011-0026750 2011년 3월 25일 (25.03.2011) KR
10-2012-0029586 2012년 3월 22일 (22.03.2012) KR
10-2012-0029587 2012년 3월 22일 (22.03.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한국 기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동), 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **최준환 (CHOI, Joon Hwan)** [KR/KR]; 경상남도 창원시 성산구 상남동 44-1 대동아파트 112 동 605 호, 641-777 Gyeongsangnam-do (KR). **박동수 (PARK, Dong Soo)** [KR/KR]; 경상남도 창원시 성산구 남양동 17 우성아파트 107 동 902 호, 642-

934 Gyeongsangnam-do (KR). **류정호 (RYU, Jung Ho)** [KR/KR]; 경상남도 창원시 성산구 가음정동 재료연구소아파트 306 호, 641-800 Gyeongsangnam-do (KR). **최종진 (CHOI, Jong Jin)** [KR/KR]; 부산광역시 해운대구 우동 1435-2 대우월드마크 해운대 101 동 3106 호, 612-020 Busan (KR). **윤운하 (YOON, Woon Ha)** [KR/KR]; 경상남도 창원시 성산구 성주동 푸르지오아파트 107 동 302 호, 641-120 Gyeongsangnam-do (KR). **한병동 (HAN, Byung Dong)** [KR/KR]; 경상남도 창원시 성산구 성주동 유니온빌리지 아파트 116-702, 641-120 Gyeongsangnam-do (KR). **김종우 (KIM, Jong Woo)** [KR/KR]; 경상남도 창원시 성산구 가음정동 재료연구소아파트 406 호, 641-800 Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: **이인행 (LEE, In-Haeng)** 등; 서울특별시 서초구 서초동 1551-5 석천빌딩 4층 올민국제특허법률사무소, 137-873 Seoul (KR).

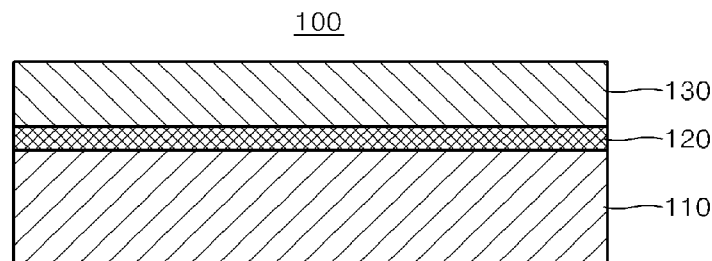
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR COATING A METAL SUBSTRATE WITH CERAMIC, METAL SUBSTRATE COATED WITH CERAMIC, METHOD FOR PRODUCING A SUBSTRATE COATED WITH A CATALYST LAYER, SUBSTRATE COATED WITH A CATALYST LAYER, AND CATALYST STRUCTURE

(54) 발명의 명칭 : 금속기판의 세라믹 코팅방법, 세라믹 코팅 금속기판, 촉매층 코팅기판의 제조방법, 촉매층 코팅기판 및 촉매 구조체

[Fig. 1]



(57) Abstract: According to one aspect of the present invention, provided is a method for coating a metal substrate with ceramic, comprising: a step of providing a metal substrate; a step of forming an underlayer on at least one side of the metal substrate by means of an aerosol deposition method; and a step of forming a ceramic layer on the underlayer. Here, the underlayer may be made of a ceramic material. In addition, the underlayer and the ceramic layer may be formed so as to contain ceramic materials from the same family. According to another aspect of the present invention, provided is a method for producing a substrate coated with a catalyst layer, comprising: a step of providing a metal substrate; a step of forming an underlayer on at least one side of the metal substrate by means of an aerosol deposition method; and a step of forming a catalyst layer made of a catalyst-material-supported ceramic material on the underlayer. Here, the underlayer may be made of a ceramic material, and further, the underlayer and the catalyst layer may be formed so as to contain ceramic materials from the same family.

(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, MD, 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 발명의 일 관점에 의하면, 금속기판을 제공하는 단계; 상기 금속기판의 적어도 일면 상에 에어로졸 성막법을 이용하여 하지층을 형성하는 단계; 및 상기 하지층 상에 세라믹층을 형성하는 단계;를 포함하는, 금속기판의 세라믹 코팅방법이 제공된다. 이때 상기 하지층은 세라믹 재료로 형성할 수 있다. 또한 상기 하지층 및 세라믹층은 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하도록 형성할 수 있다. 본 발명의 다른 관점에 의하면, 금속기판을 제공하는 단계; 상기 금속기판의 적어도 일면 상에 에어로졸 성막법을 이용하여 하지층을 형성하는 단계; 및 상기 하지층 상에 촉매층을 담지한 세라믹 재료로 이루어진 촉매층을 형성하는 단계;를 포함하는, 촉매층 코팅기판 제조방법이 제공된다. 이때 상기 하지층은 세라믹 재료로 형성할 수 있으며, 더 나아가 하지층 및 촉매층은 서로 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하도록 형성할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 금속기판의 세라믹 코팅방법, 세라믹 코팅 금속기판, 촉매층 코팅기판의 제조방법, 촉매층 코팅기판 및 촉매 구조체 기술분야

- [1] 본 발명은 금속기판 상에 이종물질을 코팅하는 기술에 대한 것으로서, 더욱 상세하게는 금속기판 상에 높은 접착력을 가지는 세라믹 코팅층을 형성하는 기술에 대한 것이다. 또한, 본 발명은 기판의 일면 또는 양면에 촉매층을 형성하는 기술에 대한 것으로서, 더욱 상세하게는 금속기판 상에 촉매층이 코팅된 기판을 형성하는 방법, 이러한 방법에 의해 제조된 촉매층 코팅기판 및 이를 포함하는 촉매 구조체에 대한 것이다.

배경기술

- [2] 금속기판 상에 이종물질을 코팅함으로써 새로운 기능을 부여할 수 있다. 예를 들어 금속기판 상에 이종의 특성을 가지는 세라믹 재료를 코팅함으로써 기계적, 화학적으로 새로운 기능의 발휘를 가능하게 할 수 있다. 예를 들어, 내마모 특성을 요하는 금속기판 상에 높은 경도를 가지는 세라믹 코팅층을 형성하여 내마모성을 향상시킬 수 있다. 또는 금속기판 상에 특유의 화학적 특성, 예를 들어 촉매특성 등을 가지는 세라믹 코팅층을 형성함으로써 촉매반응을 요구하는 여러 장치 등에 응용될 수 있다. 이러한 촉매반응을 이용하는 것으로서, 유해가스 저감용 촉매 구조체 또는 연료전지용 연료 개질기(fuel reformer) 등을 예를 들 수 있다.
- [3] 일반적으로 자동차, 운송기기, 선박 등의 엔진이나 발전소, 소각장 등으로부터 발생되는 배기가스에는 대기오염 물질인 NO_x (NO, NO₂), CO, 탄화수소(unburned hydrocarbons), SO_x 등의 유해가스 및 CO₂ 등 다량의 온실가스가 포함되어 있다. 이러한 유해가스들은 여러 반응을 통해 무해한 가스, 예를 들어 N₂, H₂O 등으로 변환시켜 외부로 배출하게 되며, 이때 이러한 반응은 촉매물질로 이루어진 촉매 구조체를 통해 일어나게 된다.
- [4] 예를 들어, 최근 들어 세계적으로 규제가 강화되는 NO_x는 선택적촉매환원(selective catalytic reduction, SCR) 장치에서 NH₃에 의해 N₂ 및 H₂O로 환원되어 외부로 배출될 수 있다. 이때 선택촉매환원장치에는 주로 담체와 상기 담체 상에 포함되는 NO_x 저감용 촉매물질로 이루어진 촉매 구조체가 장착되게 된다.
- [5] 또한 연료전지에 연료로서 사용되는 메탄(CH₄) 등과 같은 탄화수소는 연료 개질기를 통해 수소로 개질되게 되며, 이때 이러한 연료 개질기는 촉매물질을 담지한 세라믹층이 코팅된 비드(bead)가 팩킹(packing)된 구조물을 포함한다. 이러한 팩킹된 비드를 탄화수소가 지나가면서 수소로의 개질되는 반응이 일어나게 되는데, 이 경우 탄화수소가 비드를 통과하면서 가스의 배압(back

pressure)이 증가하는 문제가 발생할 수 있다. 이에 최근 담체 상에 촉매물질을 담지한 촉매층을 코팅한 촉매 구조체를 이용하는 연료 개질기가 연구되고 있다.

- [6] 이러한 촉매 구조체의 대부분의 부피를 차지하는 담체는 우수한 내진동성과 낮은 엔진배압을 가져야 하며, 가능한 차지하는 부피가 작아야 한다. 이러한 담체로서 주로 세라믹 재료가 이용되고 있으나, 이러한 세라믹 재료로 이루어진 담체는 높은 취성으로 인해 내열충격성 및 내진동성이 약하며, 분산되는 촉매의 부피를 고려할 때 담체의 부피를 감소시키기에 한계가 있다. 또한 성형 자유도가 높지 않으며 열전달 특성도 우수하지 못한 문제점이 있다.
- [7] 이러한 문제점을 해결하기 위해 세라믹 재료에 비해 내열충격성 및 내진동성이 우수하며 성형자유도 및 열전달 특성이 우수한 금속기판을 담체로 이용하고, 이러한 금속담체 상에 촉매물질을 포함하는 세라믹층을 코팅하는 방법을 생각할 수 있다.
- [8] 이러한 세라믹 코팅층은 세라믹 분말이 현탁된 용액에 침지시킨 후 건조하여 코팅하는 슬러리 코팅법, 콜로이드나 무기물 단분자들이 현탁된 졸(sol)을 점도가 낮은 겔(gel) 상태에서 열처리하여 코팅하는 졸-겔법 또는 세라믹 분말을 고온의 플라즈마에 반응용 상태로 만든 후 이를 기판에 분사하여 코팅하는 용사코팅법 등에 의해 형성될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 그러나 종래의 코팅방법을 이용하여 금속기판 상에 세라믹층을 코팅하는 경우, 금속과 세라믹 간의 원자결합특성, 열팽창계수 등의 차이로 인해 접착력이 불량하여 코팅된 세라믹이 외부에서 인가되는 응력이나 열충격, 기타 화학적인 원인 등에 의해 박리되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [10] 본 발명을 이러한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 금속기판 상에 세라믹층을 코팅함에 있어서 금속기판과 세라믹층과의 접착력을 향상시키고, 나아가 내산화성까지 향상시킬 수 있는 세라믹 코팅방법 및 이러한 코팅방법에 의해 제조된 세라믹 코팅 금속기판의 제공을 목적으로 한다. 나아가, 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 금속기판과 세라믹 재료로 이루어진 촉매층을 코팅함에 있어서 금속기판과 촉매층과의 접착력을 향상시키고, 나아가 내산화성까지 향상시킬 수 있는 촉매층 코팅기판의 제조방법, 이러한 방법에 의해 제조된 촉매층 코팅기판 및 이를 포함하는 촉매 구조체의 제공을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 관점에 의하면, 금속기판을 제공하는 단계; 상기 금속기판의 적어도 일면 상에 에어로졸 성막법을 이용하여 하지층을 형성하는 단계; 및 상기 하지층 상에 세라믹층을 형성하는 단계;를 포함하는, 금속기판의 세라믹

코팅방법이 제공된다.

- [12] 이때 상기 하지층은 세라믹 재료로 형성할 수 있다. 또한 상기 하지층 및 세라믹층은 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하도록 형성할 수 있다.
- [13] 이때 상기 세라믹층은 슬러리 코팅법, 졸-겔 코팅법 및 용사코팅법 중 어느 하나의 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [14] 본 발명의 다른 관점에 의하면, 금속기판 상에 세라믹층을 코팅하는 방법으로서, 상기 금속기판 및 상기 세라믹층 사이에 세라믹 재료를 포함하는 하지층을 에어로졸 성막법으로 형성하여 상기 금속기판 및 세라믹층간의 접착력을 향상시키는, 금속기판 코팅방법이 제공된다.
- [15] 이때 상기 하지층은 상기 세라믹층을 구성하는 세라믹 재료와 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하도록 형성할 수 있다.
- [16] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면, 금속기판; 상기 금속기판의 적어도 일면 상에 형성된 하지층; 및 상기 하지층 상에 형성된 세라믹층을 포함하며, 상기 하지층은 에어로졸 성막법에 의해 형성된, 세라믹 코팅 금속기판이 제공된다.
- [17] 이때 상기 하지층은 세라믹 재료로 이루어질 수 있으며, 상기 하지층은 상기 세라믹층에 포함된 세라믹 재료와 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함할 수 있다.
- [18] 또한 상기 하지층은 $100\text{\AA}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 범위의 두께를 가질 수 있다.
- [19] 또한 상기 하지층은 Al_2O_3 계, TiO_2 계, 제올라이트계, SiO_2 계, ZrO_2 계, CeO_2 계 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [20] 한편 상기 금속기판은 표면에 요철이 형성된 것일 수 있다.
- [21] 이러한 상기 세라믹 코팅 금속기판은 상기 하지층이 형성되지 않은 것에 비해 더 높은 접착력을 나타내는 것일 수 있다.
- [22] 또한 상기 세라믹 코팅 금속기판은 상기 하지층이 형성되지 않은 것에 비해 더 높은 내산화성을 나타내는 것일 수 있다.
- [23] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면, 금속기판을 제공하는 단계; 상기 금속기판의 적어도 일면 상에 에어로졸 성막법을 이용하여 하지층을 형성하는 단계; 및 상기 하지층 상에 촉매물질을 담지한 세라믹 재료로 이루어진 촉매층을 형성하는 단계;를 포함하는, 촉매층 코팅기판 제조방법이 제공된다.
- [24] 이때 상기 하지층은 세라믹 재료로 형성할 수 있으며, 더 나아가 하지층 및 촉매층은 서로 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하도록 형성할 수 있다.
- [25] 구체적으로 상기 하지층은 Al_2O_3 계, TiO_2 계, 제올라이트계, SiO_2 계, ZrO_2 계 및 CeO_2 계 중 어느 하나 이상으로 형성할 수 있다.
- [26] 한편, 상기 촉매층은 예를 들어 V_2O_5 입자와 TiO_2 입자의 혼합체를 이용하여 형성할 수 있다. 또는 다른 예로서, 상기 촉매층은 Al_2O_3 입자로 이루어진 워시코트층에 1종 이상의 촉매물질이 함유되도록 형성할 수 있다. 또 다른 예로서, 상기 촉매층은 일부가 하나 이상의 촉매원소로 이온 치환된 제올라이트 입자로 형성할 수 있다.
- [27] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면, 금속기판 및 촉매층 사이에 세라믹 재료를

- 포함하는 하지층을 에어로졸 성막법으로 형성하여 상기 금속기판 및 촉매층간의 접착력을 향상시키는, 촉매층 코팅기판 제조방법이 제공된다.
- [28] 이때 상기 하지층은 상기 촉매층을 구성하는 세라믹 재료와 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하도록 형성할 수 있다.
- [29] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면, 금속기판; 상기 금속기판의 적어도 일면 상에 형성된 하지층; 및 상기 하지층 상에 형성된 촉매층을 포함하며, 상기 하지층은 에어로졸 성막법에 의해 형성된, 촉매층 코팅기판이 제공된다.
- [30] 이때 상기 하지층은 세라믹 재료로 이루어질 수 있으며, 더 나아가 상기 하지층은 상기 촉매층에 포함된 세라믹 재료와 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함할 수 있다.
- [31] 이때 상기 촉매층은 예를 들어, 유해배기가스 저감용 촉매층일 수 있다. 또 다른 예로서, 상기 촉매층은 탄화수소를 수소로 개질하기 위한 연료개질용 촉매층일 수 있다.
- [32] 한편, 상기 하지층은 Al_2O_3 계, TiO_2 계, 제올라이트계, SiO_2 계, ZrO_2 계 및 CeO_2 계 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [33] 또한, 상기 촉매층은 예를 들어, V_2O_5 입자와 TiO_2 입자의 혼합체를 포함하는 것일 수 있다. 다른 예로서 Al_2O_3 입자로 이루어진 위시코트층에 1종 이상의 촉매물질이 포함되는 것일 수 있다. 또 다른 예로서 상기 촉매층은 일부가 하나 이상의 촉매원소로 이온 치환된 제올라이트를 포함하는 것일 수 있다.
- [34] 본 발명의 또 다른 관점에 의하면, 전술한 촉매층 코팅기판 중 어느 하나를 이용하여 제조한 촉매 구조체가 제공된다.

발명의 효과

- [35] 본 발명의 실시예들에 의할 시, 금속기판과 상기 금속기판 상에 코팅된 세라믹층과의 접착력을 획기적으로 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예들에 의할 시, 금속기판과 세라믹 재료로 이루어진 촉매층 간의 접착력 및 내산화성을 획기적으로 향상시킬 수 있다. 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 것으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [36] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 세라믹 코팅 금속기판의 단면도이다.
- [37] 도 2는 에어로졸 성막장치의 개략도이다.
- [38] 도 3은 촉매층이 코팅된 금속박판을 이용한 촉매 구조체 제조방법의 일예를 도시한 것이다.
- [39] 도 4는 도 3의 제조방법에 의해 제조된 원통형 구조체의 사시도 이다.
- [40] 도 5는 촉매 구조체 내부에 형성된 관통로를 도시한 것이다.
- [41] 도 6은 에릭슨 시험 전후의 TiO_2 하지층이 코팅된 STS444 기판을 관찰한

결과이다.

- [42] 도 7은 에릭슨 시험 전후의 TiO_2 층을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.
- [43] 도 8은 에릭슨 시험 전후의 코팅층의 성분을 EDS로 분석한 결과이다.
- [44] 도 9의 (a) 및 (b)는 STS430 기판 및 STS444 기판에 제올라이트를 에어로졸 성막법으로 코팅한 시편의 표면을 관찰한 결과이다.
- [45] 도 10의 (a) 및 (b)에는 각각 STS430 기판 및 STS444 기판에 SiO_2 를 코팅한 경우의 표면상태를 관찰한 결과가 나타나 있다.
- [46] 도 11의 (a) 및 (b)는 STS430 기판에 TiO_2 를 에어로졸 성막법으로 코팅한 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이며, 도 11의 (c)는 코팅하지 않은 STS430 기판의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.
- [47] 도 12의 (a) 내지 (c)는 STS430 기판에 제올라이트를 에어로졸 성막법으로 코팅한 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.
- [48] 도 13은 STS444 기판에 제올라이트를 에어로졸 성막법으로 코팅한 시편의 다면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.
- [49] 도 14는 코팅하지 않은 STS430 기판 및 STS430 기판에 제올라이트를 에어로졸 성막법으로 코팅한 시편의 고온산화 시험 후 표면을 관찰한 결과이다.
- [50] 도 15a 및 도 15b에는 STS444 기판 상에 하지층으로 에어로졸 성막법에 의하여 코팅한 후에, 하지층 상에 촉매층을 코팅한 시편을 주사전자현미경으로 표면을 관찰한 결과가 나타나 있다.
- [51] 도 16은 STS444 기판의 표면에 에어로졸 성막법에 의해 하지층을 형성한 금속담체를 촬영한 사진이다.
- [52] 도 17은 본 발명의 실험예에 따른 제올라이트 촉매층 코팅기판을 포함하는 선택적촉매환원 장치에서 온도에 따른 NO_x 의 환원반응특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [53] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.
- [54] 본 명세서에서 세라믹 코팅 금속기판은 금속기판의 적어도 일면 상부에 세라믹이 코팅된 구조물을 의미한다.
- [55] 도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 코팅 금속기판(100)의 단면도가 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 세라믹 코팅 금속기판(100)은 금속기판(110), 금속기판(110)의 일면 상에 형성된 하지층(120) 및 상기 하지층(120) 상에 형성된 세라믹층(130)을 포함한다.

- [56] 도 1에는 금속기판(110)의 일면에만 하지층(120)이 형성되어 있으나, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 금속기판(110)의 양면에 모두 하지층(120) 및 세라믹층(130)이 형성된 것도 포함한다.
- [57] 금속기판(110)은 순수한 금속 또는 합금을 모두 포함하며, 표면적을 증가시키기 위하여 표면에 엠보싱과 같은 요철이 형성되어 있을 수 있다.
- [58] 한편 도 1에는 금속기판(110)이 판상으로 도시되어 있으나, 이에 한정되지 않으며 하지층(120)이 형성될 수 있는 표면을 가진 형태를 가진 것이면 어떤 형상이라도 무방하다.
- [59] 하지층(120)은 에어로졸 성막법(aerosol deposition)에 의해 형성될 수 있다. 에어로졸 성막법은 분말 형태의 미세입자를 코팅 대상물을 향해 고속으로 분사시켜 코팅하는 방법으로서, 도 2에는 에어로졸 성막장치(200)가 도시되어 있다.
- [60] 도 2를 참조하면, 에어로졸 성막장치(200)는 캐리어 가스 저장탱크(210), 미세입자형태를 가진 코팅물질이 캐리어 가스에 의해 부유된 상태인 에어로졸(221)을 형성하는 에어로졸 챔버(220), 에어로졸 챔버(220)로부터 공급된 에어로졸(221)이 코팅 대상물(231)로 분사되어 코팅 대상물(231)의 표면에 코팅되는 성막 챔버(230)로 구성된다. 이때 코팅 챔버(230)는 작업 중에 진공상태를 유지하며, 이를 위해 진공펌프(240)가 연결되어 있다.
- [61] 캐리어 가스로는 공기, 산소, 질소, 헬륨 등이 이용될 수 있지만 그 종류에 제한되지는 않는다. 캐리어 가스는 캐리어 가스 저장탱크(210)로부터 파이프(211)를 통해 에어로졸 챔버(220)로 공급된다. 이때 유량조절기(250)에 의해 그 유량이 조절될 수 있다.
- [62] 이렇게 캐리어 가스가 공급됨에 따라 에어로졸 챔버(220) 내에 미리 장입되어 있던 미세입자가 부유되면서 에어로졸(221)이 된다. 한편, 성막 챔버(230)는 수 내지 수십 Torr의 진공상태를 유지하게 됨에 따라 성막 챔버(230)와 에어로졸 챔버(220) 사이에 압력차가 형성된다. 이러한 압력차에 의해 에어로졸 챔버(220) 내의 에어로졸(221)이 파이프(222)를 통해 화살표 방향을 따라 성막 챔버(230)로 고속으로 공급되며, 성막 챔버(230) 내부의 노즐(232)을 통해 코팅 대상물(231)의 표면으로 분사되게 된다.
- [63] 노즐(232)을 통해 분사되는 에어로졸은 예를 들어 약 100 내지 600 m/sec의 범위 높을 속도를 가지며, 이렇게 고속으로 분사된 에어로졸은 코팅 대상물(231)의 표면에 충돌하면서 극히 미세한 크기를 가지는 입자로 분쇄되어 코팅된다.
- [64] 이때 에어로졸을 구성하는 미세입자는 세라믹 재료일 수 있으며, 따라서 도 1의 하지층(120)은 극미세한 세라믹 입자들이 치밀하게 결합된 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 하지층(120)은 Al_2O_3 계, TiO_2 계, 제올라이트계, SiO_2 계, ZrO_2 계, CeO_2 계 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [65] 이러한 에어로졸 성막법에 의해 형성된 하지층(120)은 종래의 세라믹 코팅법에 의해 형성된 세라믹층에 비해 기공, 균열 등과 같은 결함의 밀도가 현저하게

낮은 수준을 가지며, 더 우수한 접착력을 나타낼 수 있다.

[66] 이때 노즐(232) 또는 코팅 대상물(231) 중 어느 하나 이상의 이동을 통해 1회 이상의 코팅을 수행할 수 있으며, 노즐에서의 에어로졸 분사량, 분사속도, 왕복속도 또는 왕복횟수 등을 제어하여 하지층(120)의 두께를 조절할 수 있다. 이러한 두께는 예를 들어 100Å 내지 10 μ m 범위를 가질 수 있다.

[67] 하지층(120) 상에 형성되는 세라믹층(130)은 목적하는 기능을 구현하기에 적합한 방법으로 형성될 수 있다. 예를 들어 슬러리 코팅법, 졸-겔법 또는 용사코팅법등에 의해 형성될 수 있다. 세라믹층(130)을 에어로졸 성막법에 의해 형성한 하지층(120) 상에 코팅함에 따라 세라믹층(130)의 접착력을 크게 향상시킬 수 있다.

[68] 예를 들어, 에어로졸 성막법을 이용하여 세라믹 재료로 이루어진 하지층(120)을 형성하는 경우, 하지층(120)은 금속기판(110)에 대해 우수한 접착력을 나타내게 된다. 이러한 하지층(120) 상에 세라믹층(130)을 형성하는 경우, 하지층(120)과 세라믹층(130)은 서로 유사한 세라믹 재료간의 결합이 이루어지게 되므로 하지층(120)과 세라믹층(130)간의 접착력도 우수한 특성을 나타내게 된다.

[69] 즉, 하지층(120)은 금속기판(110)에 대해 우수한 접착력을 나타내며, 하지층(120) 및 세라믹층(130)은 세라믹 재료간의 결합에 기인하여 접착력이 향상되므로, 결과적으로, 세라믹층(130)을 직접 금속기판(110)에 코팅하는 경우에 비해, 우수한 접착력을 확보할 수 있게 된다. 이 경우 하지층(120)은 금속기판(110)과 세라믹 재료로 이루어진 세라믹층(130)의 접착력을 향상시키는 접착층으로서의 역할을 수행할 수 있다.

[70] 더 나아가, 하지층(120) 및 세라믹층(130)은 서로 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함할 수 있다. 여기서 '동일한 계열'이라 함은 동일한 화학성분을 가지는 것을 의미함은 물론, 화학양론적으로 완전히 일치하지는 않거나 혹은 일부의 원자가 다른 원자로 치환되거나 일부의 다른 원소나 화합물이 첨가되더라도 세라믹 재료를 구성하는 주된 원소가 동일한 경우를 모두 포함한다.

[71] 예를 들어, 하지층(120)이 Al₂O₃일 경우 세라믹층(130)은 Al₂O₃ 또는 La₂O₃와 같은 다른 원소나 화합물이 첨가된 Al₂O₃ 등으로 이루어 질 수 있으며, 다른 예로서 하지층(120)이 제올라이트(zeolite)로 형성된 경우, 세라믹층(130)은 제올라이트를 구성하는 원소 중 수% 정도의 중량비가 Fe, Cu 등과 같은 원소로 치환된 제올라이트 계열 세라믹일 수 있다.

[72] 물론, 본 발명은 하지층(120)과 세라믹층(130)이 동일한 계열인 경우에 한정되지 않으며, 서로 이종의 세라믹 재료인 경우, 예를 들어 하지층(120)은 TiO₂로 이루어지고 세라믹층(130)은 제올라이트로 이루어진 경우도 포함함은 자명하다.

[73] 본 발명의 다른 실시예에서, 세라믹층(130)은 촉매층일 수 있다. 따라서 세라믹층(130)에 대하여 앞에서 설명한 내용은 상기 촉매층에 적용할 수 있으며,

도 1에 도시된 구조는 촉매층 코팅기판(100)의 단면에 대응될 수도 있다. 즉, 촉매층 코팅기판(100)은 금속기판(110), 금속기판(110)의 일면 상에 형성된 하지층(120) 및 상기 하지층(120) 상에 형성된 촉매층(130)을 포함한다. 이 경우 금속기판(110)은 촉매 구조체의 담체로서, 순수한 금속 또는 합금을 모두 포함할 수 있다. 예를 들어, 예를 들어 스테인레스강 또는 FeCrAl계 합금일 수 있으며, 표면적을 증가시키기 위하여 표면에 엠보싱과 같은 요철이 형성되어 있을 수 있다.

- [74] 하지층(120) 상에 형성되는 촉매층(130)은 촉매물질을 담지한 세라믹 재료로 이루어 질 수 있다. 예를 들어, 촉매층(130)은 세라믹 입자로 이루어진 워시코트(washcoat)층과 상기 워시코트층 내에 함유되는 1종 이상의 촉매물질을 포함할 수 있다. 이때 워시코트층은 상기 미세한 입자형태의 촉매물질을 담지하기 위한 담지층(support layer)으로서의 역할을 수행한다.
- [75] 촉매층(130)을 구성하는 워시코트층은 촉매물질의 효과적인 분산을 위해 가능한 넓은 표면적을 가지는 것이 유리하며, 따라서 워시코트층을 구성하는 입자들 사이에 미세한 기공을 다수 포함하도록 형성할 수 있다. 이를 위해 세라믹 입자를 용매에 현탁시킨 용액을 하지층(120) 상에 도포한 후 이를 열처리하는 과정을 거쳐 촉매층(130)을 형성할 수 있다.
- [76] 이때 상기 용액에 촉매물질을 함께 현탁시킨 후 이를 하지층(120) 상부에 도포할 수 있다. 또는 하지층(120) 상에 워시코트층을 형성한 후 상기 워시코트층에 촉매물질을 용해한 용액을 함침시켜 상기 워시코트층 내부에 촉매물질을 분산시킬 수 있다.
- [77] 이러한 촉매층(130)에는 V_2O_5/TiO_2 계열 촉매, 알루미나(Al_2O_3) 계열 촉매, 제올라이트(zeolite) 계열 촉매 등이 형성될 수 있다.
- [78] V_2O_5/TiO_2 계열 촉매는 NO_x 환원용 촉매인 V_2O_5 입자 및 TiO_2 입자의 혼합체로서, 워시코트층을 이루는 TiO_2 입자 위 또는 사이에 촉매물질인 V_2O_5 가 분산되어 분포되는 구조를 이루게 된다. 이때 V_2O_5 입자는 전체 입자 무게의 수% 정도를 차지할 수 있으며, 나머지 90% 이상을 TiO_2 입자가 차지할 수 있다.
- [79] 알루미나 계열 촉매는 알루미나 입자로 이루어진 워시코트층 내부에 촉매물질로서, 미세한 크기를 가지는 Pt, Rh, Pd 등과 같은 귀금속 촉매가 1종 이상 부착되어 있는 구조를 이룬다. 이러한 알루미나 계열 촉매는 NO_x 저감용 촉매층 또는 연료전지의 연료 개질용 촉매층으로 이용될 수 있다.
- [80] 제올라이트 계열 촉매층은 워시코트층을 이루는 제올라이트 중 일부가 Fe, Cu 등과 같은 촉매물질로 이온 교환된 구조를 이룬다. 이때 상기 촉매물질은 제올라이트 내에 약 수% 정도의 중량비를 차지할 수 있다.
- [81] 각 촉매층에는 촉매성능 향상을 위해 다른 성분의 원소나 입자들이 첨가 될 수 있다.
- [82] 이러한 촉매층(130)을 에어로졸 성막법에 의해 형성한 하지층(120) 상에 코팅함에 따라 촉매층(130)의 접착력을 크게 향상시킬 수 있다.

- [83] 예를 들어, 에어로졸 성막법을 이용하여 세라믹 재료로 이루어진 하지층(120)을 형성하는 경우, 하지층(120)은 금속기판(110)에 대해 우수한 접착력을 나타내게 된다.
- [84] 또한 촉매층(130) 부피의 대부분은 대부분 세라믹 입자로 이루어진 위시코트층이 차지한다. 따라서 하지층(120)을 세라믹 재료로 형성하는 경우, 하지층(120)과 촉매층(130)간에는 물리적, 화학적 특성이 유사한 세라믹 재료간의 결합이 형성되므로, 하지층(120)과 촉매층(130)간의 접착력이 우수한 특성을 나타낼 수 있다.
- [85] 즉, 하지층(120)은 금속기판(110)에 대해 우수한 접착력을 나타내며, 하지층(120) 및 촉매층(130)은 세라믹 재료간의 결합에 기인하여 접착력이 향상되므로, 결과적으로, 촉매층(130)을 종래의 방법으로 직접 금속기판(110)에 직접 코팅하는 경우에 비해, 우수한 접착력을 확보할 수 있게 된다. 이 경우 하지층(120)은 금속기판(110)과 세라믹 재료로 이루어진 촉매층(130)의 접착력을 향상시키는 접착층으로서의 역할을 수행할 수 있다.
- [86] 더 나아가, 하지층(120)은 촉매층(130) 중 위시코트층과 동일한 계열의 세라믹 재료를 이용하여 형성할 수 있다. 여기서 '동일한 계열'이라 함은 동일한 화학성분을 가지는 것을 의미함은 물론, 화학양론적으로 완전히 일치하지는 않거나 혹은 일부의 원자가 다른 원자로 치환되더라도 세라믹 재료를 구성하는 주된 원소가 동일한 경우를 모두 포함한다.
- [87] 예를 들어, 하지층(120)이 Al_2O_3 일 경우 촉매층(130)은 Al_2O_3 또는 La_2O_3 와 같은 다른 원소나 화합물이 첨가된 Al_2O_3 등으로 이루어 질 수 있으며, 다른 예로서 하지층(120)이 제올라이트(zeolite)로 형성된 경우, 촉매층(130)은 제올라이트를 구성하는 원소 중 수% 정도의 중량비가 Fe, Cu 등과 같은 원소로 치환된 제올라이트 계열 세라믹일 수 있다. 또 다른 예로서, 촉매층(130)이 V_2O_5/TiO_2 계열 세라믹으로 형성하는 경우, 이에 대응하여 하지층(120)은 TiO_2 층으로 형성할 수 있다.
- [88] 물론, 본 발명은 하지층(120)과 촉매층(130)이 동일한 계열인 경우에 한정되지 않으며, 서로 이종의 세라믹 재료인 경우, 예를 들어 하지층(120)은 TiO_2 로 이루어지고 촉매층(130)은 제올라이트로 이루어진 경우도 포함함은 자명하다.
- [89] 촉매층(130) 부피의 대부분을 차지하는 위시코트층과 하지층(120)을 동일한 계열의 세라믹 재료로 형성하여 동일한 계열의 세라믹 재료 간의 결합을 유도함으로써 촉매층(130)과 하지층(120)과의 접착력을 더욱 개선할 수 있게 된다.
- [90] 이러한 촉매층 코팅기판(100)을 이용하여 촉매반응을 이용하는 여러 장치에 적용될 촉매 구조체를 제조할 수 있다. 일 예로서 요철을 가진 박판 형상의 금속기판(이하 금속박판)을 담체로 이용하여 내부에 촉매층이 형성된 원통형의 촉매 구조체를 형성할 수 있다. 이때 금속박판은 스테인레스강 또는 FeCrAl계 합금일 수 있다. 도 3은 이러한 원통형 촉매 구조체를 제조하는 방법을 예시한

것이며, 도 4는 이러한 방법에 의해 제조된 촉매 구조체(300)의 사시도를 나타낸 것이다.

- [91] 도 3을 참조하면, 주기적인 요철을 형성한 제1금속박판(301)과 편평한 제2금속박판(302)의 일면 또는 양면에 상술한 방법으로 하지층을 형성한 후, 금속박판(301, 302)을 서로 번갈아 가면 권취함으로써 내부에 원통형 일단부에서 타단부까지 연장되는 관통로(303)가 주기적으로 형성된 원통형 구조체를 형성할 수 있다. 이때 관통로(303) 내벽 상에는 하지층이 형성되어 있다.
- [92] 다음, 원통형 구조체의 관통로(303) 내부로 촉매층을 이루는 세라믹 입자가 현탁된 용액을 공급하여 하지층 상부에 도포한 후 열처리하여 촉매층을 형성함으로써 촉매 구조체(300)을 제조할 수 있다(도 4).
- [93] 이때 상기 용액을 관통로(303) 내부로 공급하기 위해서, 원통형 구조체를 상기 용액 내부에 침지시키거나 혹은 상기 용액을 관통로(303)로 직접 주입할 수 있다. 또 다른 예로서 진공을 이용하여 상기 용액을 관통로(303)로 흡입하는 방법을 이용할 수 있다.
- [94] 도 5에는 원통형 촉매 구조체(300)의 길이방향에 수직한 단면도로서, 관통로(303)의 내벽을 이루는 제1금속박판(301) 및 제2금속박판(302) 표면에 하지층(120) 및 촉매층(130)이 순차로 적층되어 형성된 것을 나타낸 것이다.
- [95] 이러한 촉매 구조체(300)는 담체가 금속재료이므로 권취와 같은 성형이 자유로울 뿐 아니라, 하지층이 금속기판과 강하게 접착하고 있어 성형과정에서 하지층 및 그 상부의 촉매층이 금속기판으로부터 박리되거나 균열이 발생하는 현상을 방지할 수 있다.
- [96] 이러한 본 발명의 실시예를 따르는 촉매 구조체는 배기가스 저감용 또는 연료전지의 연료 개질기에 이용될 수 있다. 특히 종래의 세라믹 담체를 이용하는 촉매 구조체에 비해 내진동성이나 열전달 특성이 우수하며, 부피를 감소시킬 수 있어 자동차, 운송기기 뿐만 아니라 특히 공간의 제약과 외부로부터의 기계적, 열적 충격이 심한 선박용에 사용되는 배기가스 저감용 장치에 효과적으로 적용될 수 있다.
- [97] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 실험예들을 제공한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실험예들에 의해서 한정되는 것은 아니다.
- [98] 본 실험예에서는 금속기판(110)으로 스테인레스강 박판을 이용하고, 그 일면에 에어로졸 성막법에 의해 하지층을 형성하였다. 스테인레스강으로는 STS430 및 STS444가 이용되었다. 이때 STS444는 표면적을 증가시키기 위하여 압연롤을 이용하여 요철(엠보싱)을 형성하였다. 또한 하지층으로서 TiO_2 층 및 제올라이트층을 형성하였다.
- [99] 위 실시예에 따라 제조된 TiO_2 층의 접착력을 평가하기 위하여 에릭슨 시험(Erichsen Test)을 수행하였다. 접착력 평가를 위해 제조된 TiO_2 층은 STS444 상에 형성되었으며, 단면 관찰 및 성분 프로파일 분석으로부터 약 $1.7\mu\text{m}$ 의

두께를 가지고 있었다.

- [100] 도 6의 (a)에는 에릭슨 시험 전 TiO_2 층이 코팅된 STS444 기판이 나타나 있으며, 도 6의 (b)에는 상기 STS444 기판이 에릭슨 시험에 의해 성형 후 파괴된 모습이 나타나 있다.
- [101] 도 6의 (b)에 나타난 바와 같이, 강판이 편치에 의해 성형되어 파괴된 후에도 성형부위에서 TiO_2 층의 박리는 육안으로 관찰되지 않았다. 도 7의 (a) 및 (b)에는 각각 성형전후의 TiO_2 층을 주사전자현미경으로 관찰한 결과가 나타나 있으며, 도 8의 (a) 및 (b)에는 각각 성형전후의 성형부위의 코팅층의 성분을 EDS(energy disperse spectroscopy)로 분석한 결과가 나타나 있다. 도 7 및 도 8을 참조하면, 강판이 파괴에 이를 정도의 극심한 소성가공을 받더라도 그 위에 형성된 TiO_2 층은 박리되지 않고 소성 전과 마찬가지로 그대로 TiO_2 코팅층을 유지하고 있음을 알 수 있다.
- [102] 이로부터 에어로졸 성막법에 의해 금속기판 상에 형성된 하지층은 세라믹 재료로 이루어져 있음에도 매우 우수한 접착력을 가짐을 알 수 있다.
- [103] 도 9의 (a) 및 (b)에는 각각 STS430 기판 및 STS444 기판에 제올라이트를 코팅한 경우의 표면상태를 관찰한 결과가 나타나 있다. 양 기판에 모두 제올라이트가 전체적으로 균일하게 코팅되어 있음을 볼 수 있다.
- [104] 도 10의 (a) 및 (b)에는 각각 STS430 기판 및 STS444 기판에 SiO_2 를 코팅한 경우의 표면상태를 관찰한 결과가 나타나 있다. 양 기판에 모두 SiO_2 가 전체적으로 균일하게 코팅되어 있음을 볼 수 있다.
- [105] 도 11의 (a) 및 (b)는 STS430 기판에 TiO_2 를 각각 왕복 1회 및 4회 코팅한 경우의 표면상태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이며, 도 11의 (c)는 코팅하지 않은 STS430의 표면을 주사전자현미경으로 관찰할 결과이다. 왕복 1회 코팅으로도 기판을 균일하게 코팅하고 있음을 확인할 수 있으며, 왕복 1회와 4회 코팅 모두 비슷한 미세구조를 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [106] 또한 도 11의 (a) 및 (b)를 참조하면, 에어로졸 성막법으로 TiO_2 층을 형성함에 따라 TiO_2 층이 형성되기 전에 비해 표면이 매우 거칠게 바뀌었음을 알 수 있다. 즉, 다수의 미세한 TiO_2 입자가 최상층부에 분포되어 표면의 조도가 매우 거칠게 되었다. 이와 같이 표면이 거칠수록 표면적이 증가하고, 그 상부에 형성되는 세라믹층과의 계면에서의 기계적 결합효과(anchoring effect)가 증가하여 세라믹층과의 접착성 및 내구성이 향상될 수 있다.
- [107] 도 12의 (a) 내지 (c)는 STS430 기판에 제올라이트를 각각 왕복 1회, 2회 및 4회 코팅한 경우의 표면상태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 왕복 1회 코팅으로도 기판을 균일하게 코팅하고 있음을 알 수 있고, 특히 왕복 1회 코팅의 경우 표면 조도가 전체적으로 매우 균일하고 뚜렷한 것을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 후속하는 단계에서 세라믹층을 형성하는 경우, 계면에서의 접착성 및 내구성이 증가될 수 있다. 한편, 코팅 횟수가 증가함에 따라 표면 조도가 다소 줄어들었지만 여전히 거친 상태로 유지하고 있음을 알 수 있다.

- [108] 도 13은 STS444 기판 상에 제올라이트를 왕복 1회 코팅한 후 그 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 표면에 약 0.5 내지 1 μm 정도의 제올라이트층(화살표)이 기판과 매우 잘 결합되어 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [109] 한편 에어로졸 성막법에 의해 형성된 하지층은 기공, 균열 등과 같은 결함의 밀도가 낮은 치밀한 조직을 가지며, 따라서 이러한 하지층을 금속기판 상에 형성함에 따라 외부로부터의 산소의 확산을 효과적으로 차단하여 내산화성을 향상시킬 수 있다.
- [110] 도 14의 (a) 내지 (c)에는 각각 코팅되지 않은 STS430 기판과 STS430 기판 상에 제올라이트 및 TiO_2 를 코팅한 시편을 500°C에서 4시간 동안 대기 중에서 열처리한 후 광학현미경으로 표면을 관찰한 결과가 나타나 있다.
- [111] 도 14의 (a)를 참조하면, 코팅되지 않은 STS430 기판은 표면이 심하게 산화되었음을 확인할 수 있으나, 도 14의 (b) 및 (c)를 참조하면, 제올라이트와 TiO_2 로 코팅한 시편은 거의 산화가 일어나지 않았음을 확인할 수 있다.
- [112] 고온 산화 정도를 보다 정량적으로 조사하기 위해 STS430 및 STS444기판과, STS430 및 STS444기판에 제올라이트 및 TiO_2 를 코팅한 시편, STS444 기판에 SiO_2 를 코팅한 시편을 800°C, 850°C 및 900°C에서 40 시간 동안 대기 중에서 열처리한 후 산화에 의한 무게 증가율을 측정하였고 이 결과를 표 1에 나타내었다.
- [113] 표 1

[Table 1]

시편	800°C/40h 열처리 후 무게 증가율	850°C/40h 열처리 후 무게 증가율	900°C/40h 열처리 후 무게 증가율
STS430 기판	0.24%	3.9%	43.5%
STS444 기판	0.16%	0.91%	2.0%
제올라이트 코팅된 STS430		0.17%	
제올라이트 코팅된 STS444	0.06%		0.73%
TiO_2 코팅된 STS430		0.80%	
TiO_2 코팅된 STS444	0.06%		0.89%
SiO_2 코팅된 STS444		0.26%	

- [114] 표면이 코팅 되지 않은 STS444에 비해 제올라이트, TiO_2 및 SiO_2 가 코팅된 STS444 시편의 산화열처리에 의한 무게 증가율이 1/3정도에 불과하였다. 또한 표면이 코팅 되지 않은 STS430에 비해 제올라이트 및 SiO_2 가 코팅된 STS430 시편의 산화열처리에 의한 무게 증가율이 1/10정도에 불과하였다. 이를 통해 제올라이트, TiO_2 및 SiO_2 등을 에어로졸 성막법에 의해 코팅한 경우에 내산화성이 크게 증가되었음을 알 수 있다. 이는 에어로졸 성막법에 의해 형성된 코팅층이 극히 미세한 입자들이 결합된 매우 치밀한 조직을 가짐에 따라 대기 중의 산소가 기관으로 확산되는 것이 차단되거나 억제되었기 때문으로 판단된다.
- [115] 본 발명의 다른 실험예에서, 본 발명의 기술적 사상에 따라, 금속기관(110)의 일면 상에 코팅된 하지층(120) 상에 세라믹층(130)을 형성하였다. 세라믹층(130)은, 예를 들어, 촉매층일 수 있다. 도 15a 내지 15b에는 STS444 기관 상에 하지층(120)을 에어로졸 성막법에 의하여 코팅한 후에, 하지층(120) 상에 촉매층(130)을 코팅한 시편을 주사전자현미경으로 표면을 관찰한 결과가 나타나 있다. 하지층(120)은 13X 타입의 제올라이트로 형성하였고 촉매층(130)은 베타-제올라이트계인 Fe-BEA-35로 형성하였다. 이때 촉매층(130)은 결합제 6 wt%를 사용하여 슬러리 코팅으로 형성하였다.
- [116] 기관이 스테인레스강의 박판임에 따라 취성파괴를 이용하여 시편을 절단하기 어려웠으며, 이에 시편을 저온의 액체 질소 내에서 반복적으로 굽힘하중을 인가하여 찢어서 준비하였다. 도 15a 내지 15b를 참조하면, 하지층(120) 상에 약 $10\mu\text{m}$ 의 두께의 촉매층(130)이 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [117] 본 발명의 기술적 사상에서 하지층(120) 및 촉매층(130)을 구성하는 소재가 상술한 물질에 의하여 한정되지 않음은 자명하다. 예를 들어, 하지층(120)은 4A 타입의 저가 제올라이트를 포함할 수 있다. 또한, 촉매층(130)은 제올라이트를 구성하는 원소 중 수% 정도의 중량비의 Fe나 Cu와 같은 촉매 원소로 치환된 제올라이트 계열 세라믹을 포함하며, 예를 들어, Fe나 Cu 촉매가 치환된 ZSM-5계나 베타-제올라이트(BEA)계 등을 포함할 수 있다.
- [118] 도 16은 STS444 기관의 표면에 에어로졸 성막법에 의해 하지층을 형성한 금속담체를 촬영한 사진으로서, 도 4에 도시된 원통형 촉매 구조체의 일부를 구성할 수 있다. 도 16을 참조하면, 좌측은 하지층이 형성되지 않은 금속담체이며 우측은 하지층이 형성된 금속담체이다. 이러한 금속담체는 주기적인 요철을 형성한 제1금속박판과 편평한 제2금속박판의 일면 또는 양면에 에어로졸 성막법에 의해 하지층을 형성한 후, 금속박판을 서로 번갈아가면서 권취함으로써 내부에 원통형 일단부에서 타단부까지 연장되는 관통로가 주기적으로 형성된 원통형 구조체에 대응된다. 이때 관통로 내벽 상에는 하지층이 형성되어 있다. 이러한 촉매 구조체는 담체가 금속재료이므로 권취와 같은 성형이 자유로울 뿐 아니라, 하지층이 금속기관과 강하게 접착하고 있어 성형과정에서 하지층 및 그 상부의 촉매층이 금속기관으로부터 박리되거나

균열이 발생하는 현상을 방지할 수 있다.

[119] 도 17은 본 발명의 실험예에 따른 제올라이트 촉매층 코팅기판을 사용하여 도 16의 형태로 제작된 선택적환원촉매의 온도에 따른 NO_x의 환원반응특성 즉 NO_x 저감성능 테스트 결과를 나타낸 그래프이다. 도 17을 참조하면, 주입 가스(inlet gas)로 NH₃ 가스와 NO_x 가스(NO와 NO₂ 가스의 혼합 가스)를 각각 약 500 ppm 농도로 하고 O₂ (산소)는 10%로 하며 N₂ 가스로 밸런스를 맞추어 총 유량 약 4 liter/min으로 투입하고 가스 온도는 상온(26°C)에서 약 400°C 범위에서 측정하였다. 통상적으로 250°C에서 NO_x 전환성능이 80% 이상이면 촉매의 저온성능이 우수하다고 볼 수 있는데, 도 17에서 보듯이 본 발명의 실험예를 통해 제작된 샘플의 저온성능이 우수함을 볼 수 있다.

[120] 하지층의 유무에 따른 촉매층의 접착력을 비교평가하였다. 50 μ m두께의 금속기판(STS444 박판) 상에 에어로졸 성막법에 의해 TiO₂로 하지층을 형성한 뒤 제올라이트로 촉매층을 슬러리 코팅한 시편과 하지층을 코팅하지 않고 금속기판 위에 직접 제올라이트를 슬러리 코팅한 시편의 부착성 테스트를 실시하였다. 부착성 테스트는 초음파세척기(500W) 내에 아세톤을 채우고 촉매층이 코팅된 각 시편을 아세톤 내에 위치시킨 후 30분 동안 초음파를 인가하는 초음파테스트를 실시하였다. 초음파테스트가 완료된 시편은 건조한 후 무게를 측정하여 초음파 테스트 전후의 무게 변화를 측정하여 초음파테스트에 의한 촉매층 분리 정도를 조사하였고 이 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2를 참조하면, 하지층을 코팅한 시편이 하지층을 코팅하지 않고 직접 금속기판 상에 촉매층을 코팅한 시편에 비해 초음파테스트 전후의 무게 변화율이 낮음을 알 수 있다. 이는 촉매층과 금속기판 사이에 하지층을 개재한 경우가 초음파에 의한 촉매층의 분리가 상대적으로 적기 때문이며, 이로부터 하지층을 코팅한 경우에 촉매층의 결합력이 더 우수함을 확인할 수 있다.

[121] 표 2

[Table 2]

기판	하지층유무	초음파 테스트 전 시편무게 (g)	초음파 세척 전후 무게 변화율 (%)
STS444	없음	0.1620	64% 감소
STS444	있음	0.1493	24% 감소

[122] 상기 부착성 테스트에서는, 하지층(120)과 촉매층(130)은 각각 TiO₂와 제올라이트인 이중 계열의 세라믹 재료로 구성된 경우에 하지층(120)이 없는 경우보다 촉매층(130)의 결합력이 우수함을 확인하였다. 물론, 앞에서 이미 언급한 바와 같이, 하지층(120)과 촉매층(130)이 '동일한 계열'의 재료로 구성되는 경우에 하지층(120)이 없는 경우보다 촉매층(130)의 결합력이 우수하다는 것은 본 발명의 기술적 사상에 의하여 명백하다.

- [123] 발명의 특정 실시예들에 대한 이상의 설명은 예시 및 설명을 목적으로 제공되었다. 따라서 본 발명은 상기 실시예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 상기 실시예들을 조합하여 실시하는 등 여러 가지 많은 수정 및 변경이 가능함은 명백하다.

청구범위

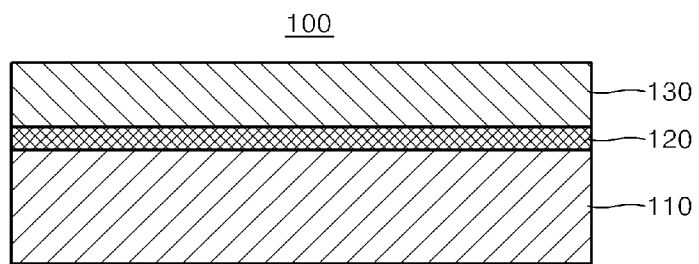
- [청구항 1] 금속기판을 제공하는 단계;
상기 금속기판의 적어도 일면 상에 에어로졸 성막법을 이용하여
하지층을 형성하는 단계; 및
상기 하지층 상에 세라믹층을 형성하는 단계;
를 포함하는, 금속기판의 세라믹 코팅방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 하지층은 세라믹 재료로 형성하는,
금속기판의 세라믹 코팅방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 하지층 및 세라믹층은 동일한 계열의 세라믹
재료를 포함하도록 형성하는, 금속기판의 세라믹 코팅방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 세라믹층은 슬러리 코팅법, 졸-겔 코팅법 및
용사코팅법 중 어느 하나의 방법에 의해 형성하는, 금속기판의
세라믹 코팅방법.
- [청구항 5] 금속기판 상에 세라믹층을 코팅하는 방법으로서,
상기 금속기판 및 상기 세라믹층 사이에 세라믹 재료를 포함하는
하지층을 에어로졸 성막법으로 형성하여 상기 금속기판 및
세라믹층간의 접착력을 향상시키는, 금속기판 코팅방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 하지층은 상기 세라믹층을 구성하는 세라믹
재료와 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하도록 형성하는,
금속기판 코팅방법.
- [청구항 7] 금속기판;
상기 금속기판의 적어도 일면 상에 형성된 하지층; 및
상기 하지층 상에 형성된 세라믹층을 포함하며,
상기 하지층은 에어로졸 성막법에 의해 형성된, 세라믹 코팅
금속기판.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 하지층은 세라믹 재료로 이루어진, 세라믹
코팅 금속기판.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 하지층은 상기 세라믹층에 포함된 세라믹
재료와 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하는, 세라믹 코팅
금속기판.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 하지층은 100Å 내지 10 μ m 범위의 두께를
가지는, 세라믹 코팅 금속기판.
- [청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 하지층은 Al₂O₃계, TiO₂계, 제올라이트계,
SiO₂계, ZrO₂계 및 CeO₂계 중 어느 하나 이상을 포함하는,
금속기판의 세라믹 코팅방법.
- [청구항 12] 제7항에 있어서, 상기 금속기판은 표면에 요철이 형성된 것인,
세라믹 코팅 금속기판.

- [청구항 13] 제7항에 있어서, 상기 세라믹 코팅 금속기판은 상기 하지층이 형성되지 않은 것에 비해 더 높은 접착력을 나타내는, 세라믹 코팅 금속기판.
- [청구항 14] 제7항에 있어서, 상기 세라믹 코팅 금속기판은 상기 하지층이 형성되지 않은 것에 비해 더 높은 내산화성을 나타내는, 세라믹 코팅 금속기판.
- [청구항 15] 금속기판을 제공하는 단계;
상기 금속기판의 적어도 일면 상에 에어로졸 성막법을 이용하여 하지층을 형성하는 단계; 및
상기 하지층 상에 촉매물질을 담지한 세라믹 재료로 이루어진 촉매층을 형성하는 단계;
를 포함하는, 촉매층 코팅기판 제조방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 하지층은 세라믹 재료로 형성하는, 촉매층 코팅기판 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서, 상기 하지층 및 촉매층은 서로 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하도록 형성하는, 촉매층 코팅기판 제조방법.
- [청구항 18] 제16항에 있어서, 상기 하지층은 Al_2O_3 계, TiO_2 계, 제올라이트계, SiO_2 계, ZrO_2 계 및 CeO_2 계 중 어느 하나 이상으로 형성하는, 촉매층 코팅기판 제조방법.
- [청구항 19] 제18항에 있어서, 상기 촉매층은 V_2O_5 입자와 TiO_2 입자의 혼합체를 이용하여 형성하는, 촉매층 코팅기판 제조방법.
- [청구항 20] 제18항에 있어서, 상기 촉매층은 Al_2O_3 입자로 이루어진 워시코트층에 1종 이상의 촉매물질이 함유되도록 형성하는, 촉매층 코팅기판 제조방법.
- [청구항 21] 제18항에 있어서, 상기 촉매층은 일부가 하나 이상의 촉매원소로 이온 치환된 제올라이트 입자로 형성하는, 촉매층 코팅기판 제조방법.
- [청구항 22] 금속기판 및 촉매층 사이에 세라믹 재료를 포함하는 하지층을 에어로졸 성막법으로 형성하여 상기 금속기판 및 촉매층간의 접착력을 향상시키는, 촉매층 코팅기판 제조방법.
- [청구항 23] 제22항에 있어서, 상기 하지층은 상기 촉매층을 구성하는 세라믹 재료와 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하도록 형성하는, 촉매층 코팅기판 제조방법.
- [청구항 24] 금속기판;
상기 금속기판의 적어도 일면 상에 형성된 하지층; 및
상기 하지층 상에 형성된 촉매층을 포함하며,
상기 하지층은 에어로졸 성막법에 의해 형성된, 촉매층 코팅기판.
- [청구항 25] 제24항에 있어서, 상기 하지층은 세라믹 재료로 이루어진, 촉매층

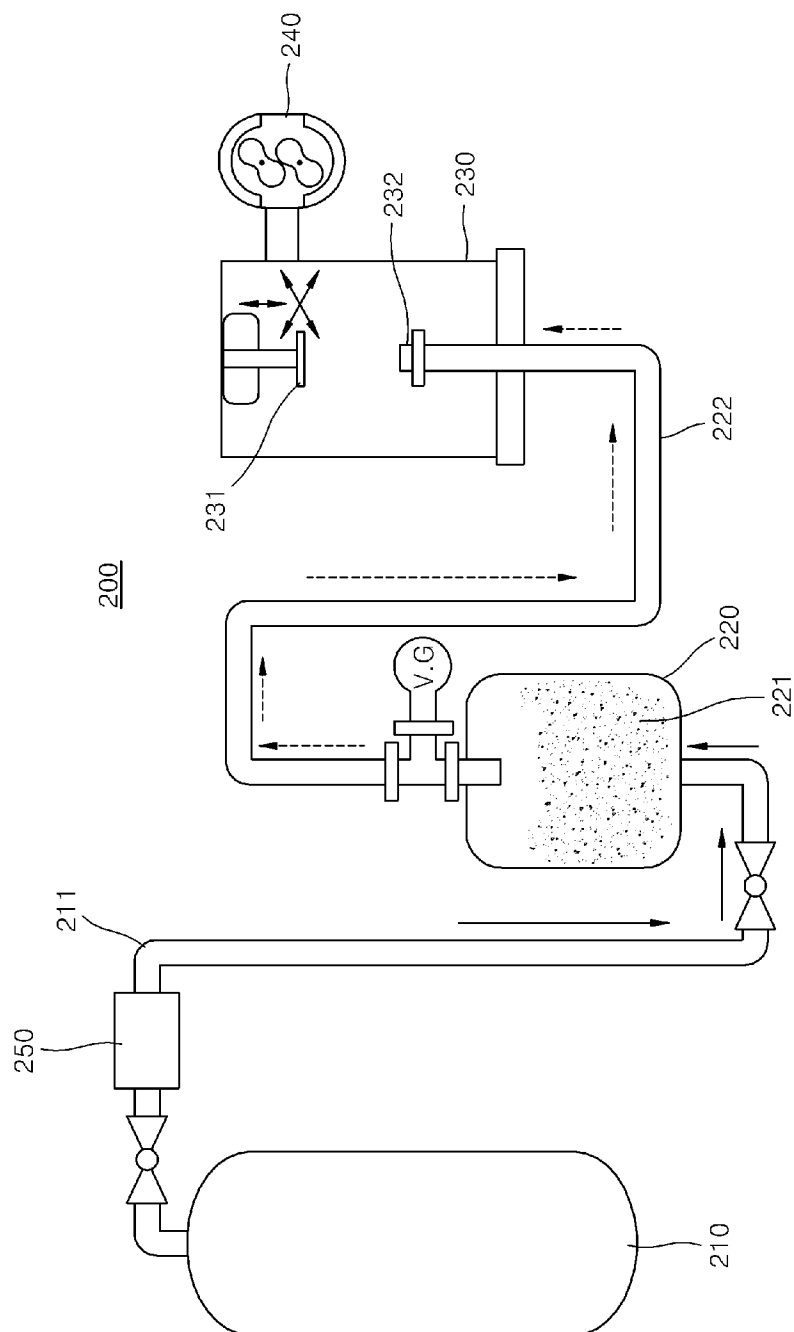
코팅기판.

- [청구항 26] 제24항에 있어서, 상기 하지층은 상기 촉매층에 포함된 세라믹 재료와 동일한 계열의 세라믹 재료를 포함하는, 촉매층 코팅기판.
- [청구항 27] 제24항에 있어서, 상기 촉매층은 배기가스 저감용 촉매층인, 촉매층 코팅기판.
- [청구항 28] 제24항에 있어서, 상기 촉매층은 탄화수소를 수소로 개질하기 위한 연료 개질용 촉매층인, 촉매층 코팅기판.
- [청구항 29] 제24항에 있어서, Al_2O_3 계, TiO_2 계, 제올라이트계, SiO_2 계, ZrO_2 계 및 CeO_2 계 중 어느 하나 이상을 포함하는, 촉매층 코팅기판.
- [청구항 30] 제24항에 있어서, 상기 촉매층은 V_2O_5 입자와 TiO_2 입자의 혼합체를 포함하는, 촉매층 코팅기판.
- [청구항 31] 제24항에 있어서, 상기 촉매층은 Al_2O_3 입자로 이루어진 위시코트층에 1종 이상의 촉매물질이 포함되는, 촉매층 코팅기판.
- [청구항 32] 제24항에 있어서, 상기 촉매층은 일부가 하나 이상의 촉매원소로 이온 치환된 제올라이트를 포함하는, 촉매층 코팅기판.
- [청구항 33] 제24항 내지 제32항 중 어느 하나의 촉매층 코팅기판을 이용하여 제조한 촉매 구조체.

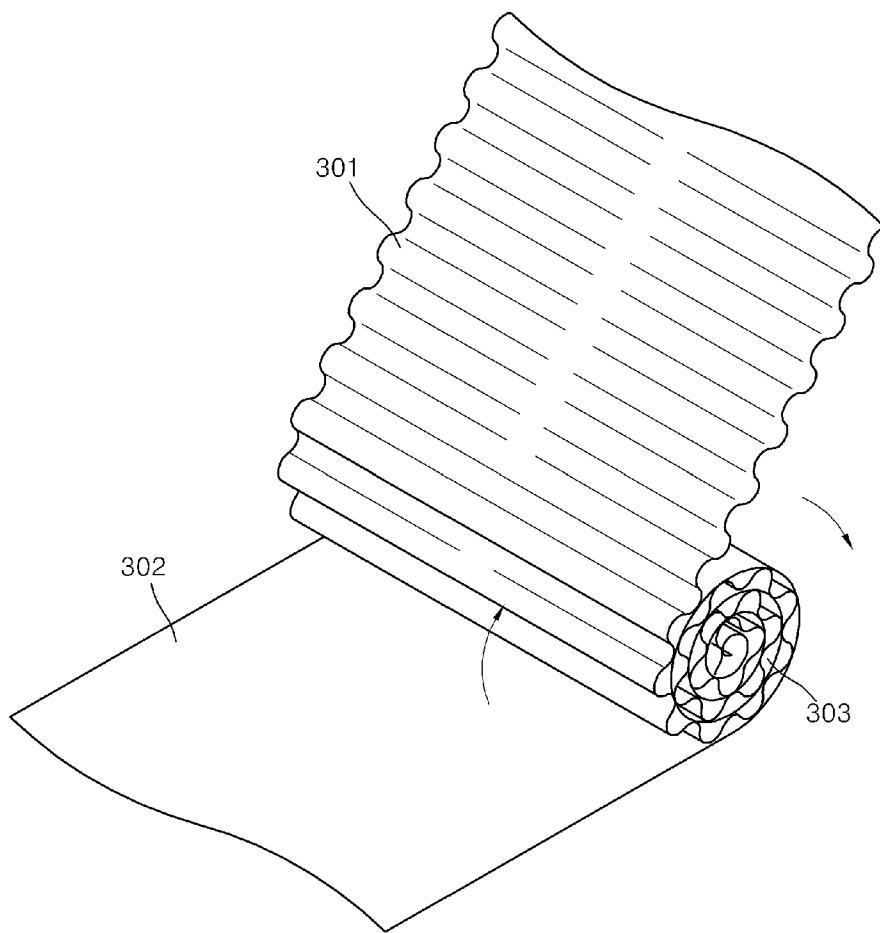
[Fig. 1]



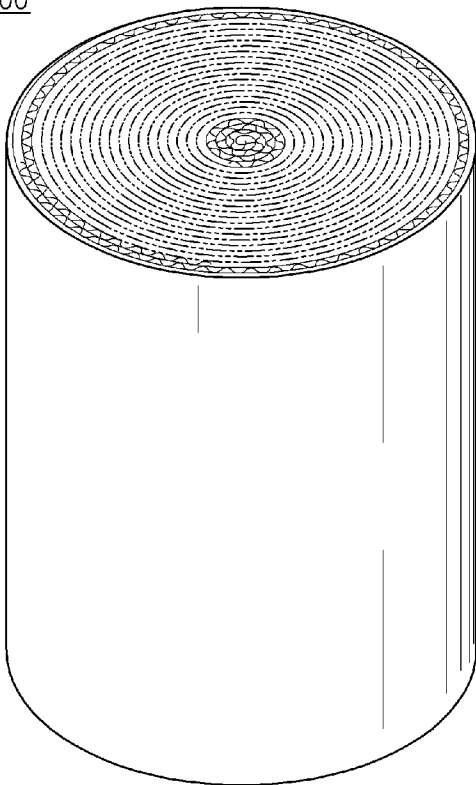
[Fig. 2]



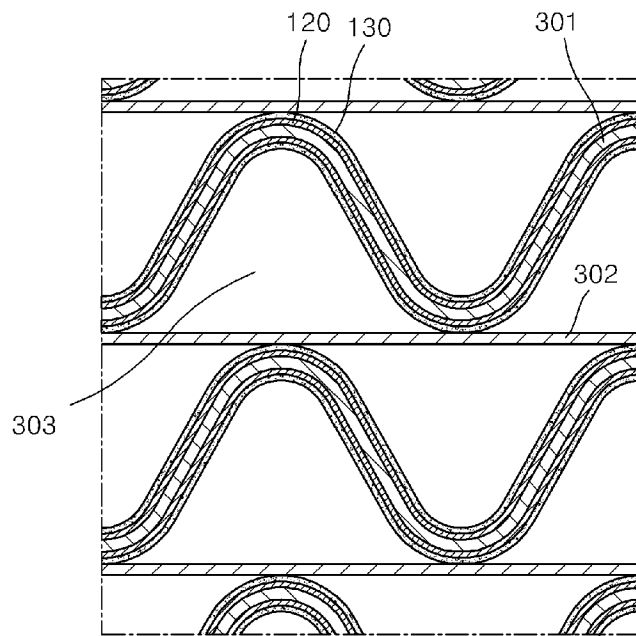
[Fig. 3]



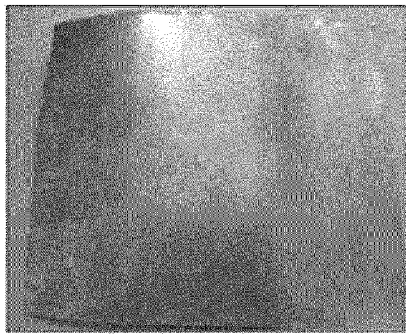
[Fig. 4]

300

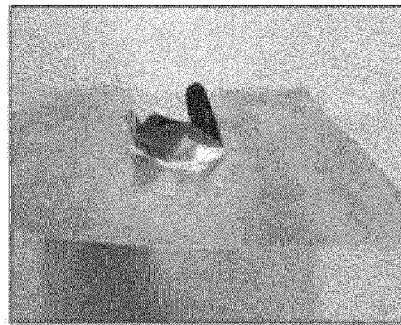
[Fig. 5]



[Fig. 6]

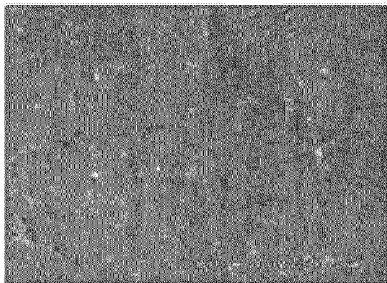


(a)



(b)

[Fig. 7]

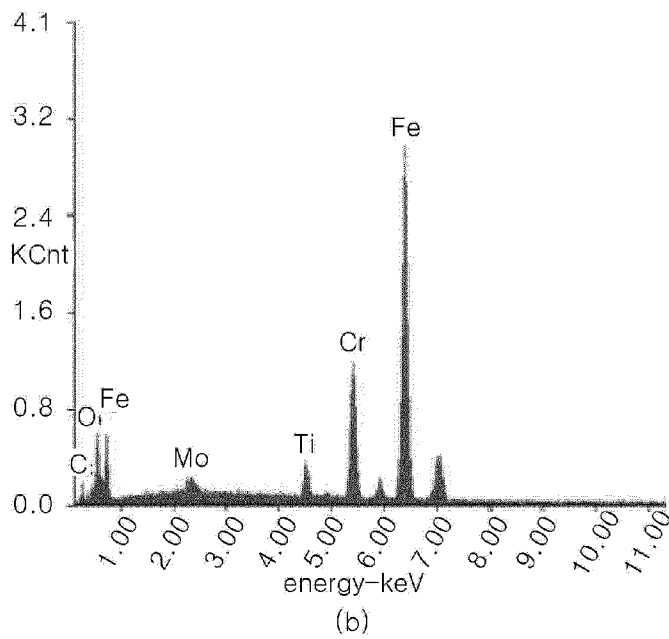
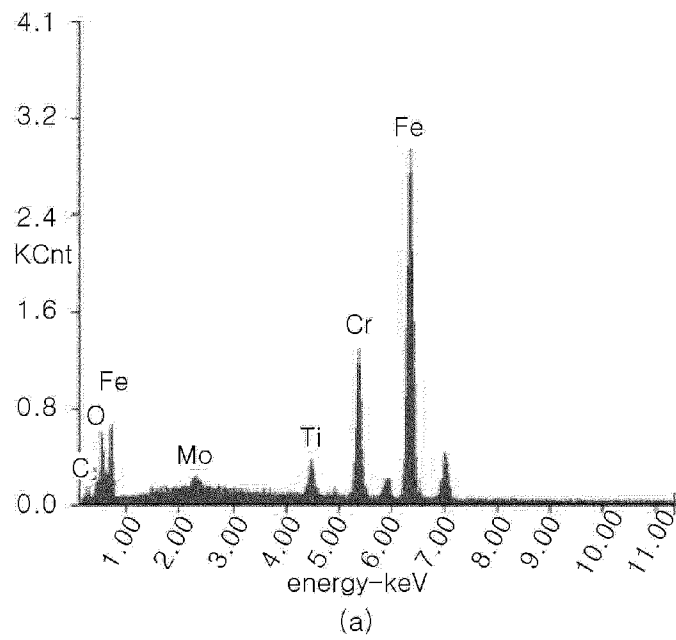


(a)

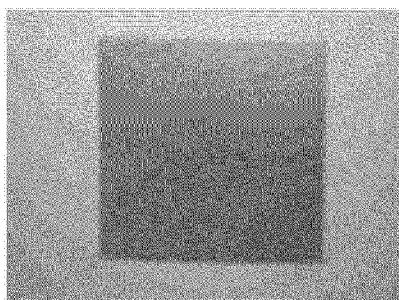


(b)

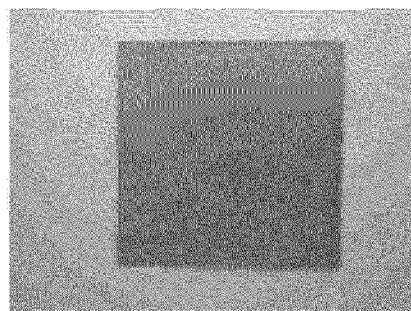
[Fig. 8]



[Fig. 9]

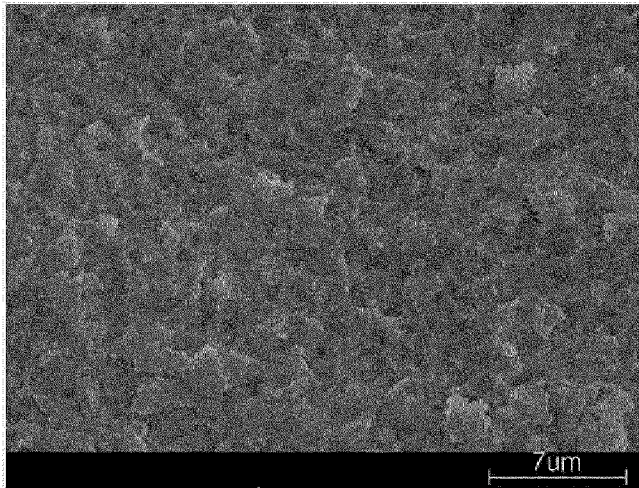


(a)

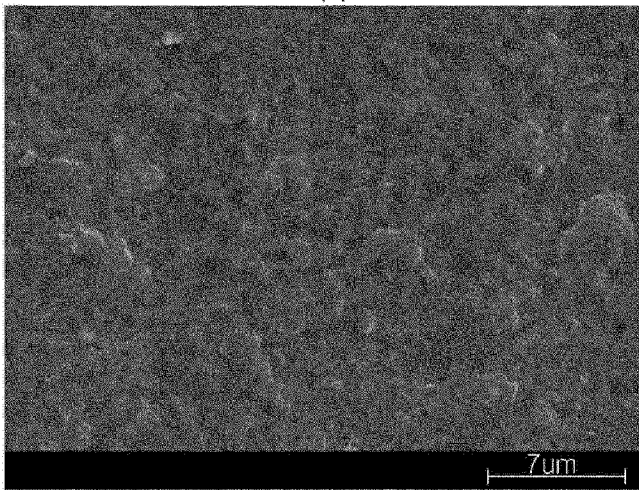


(b)

[Fig. 10]

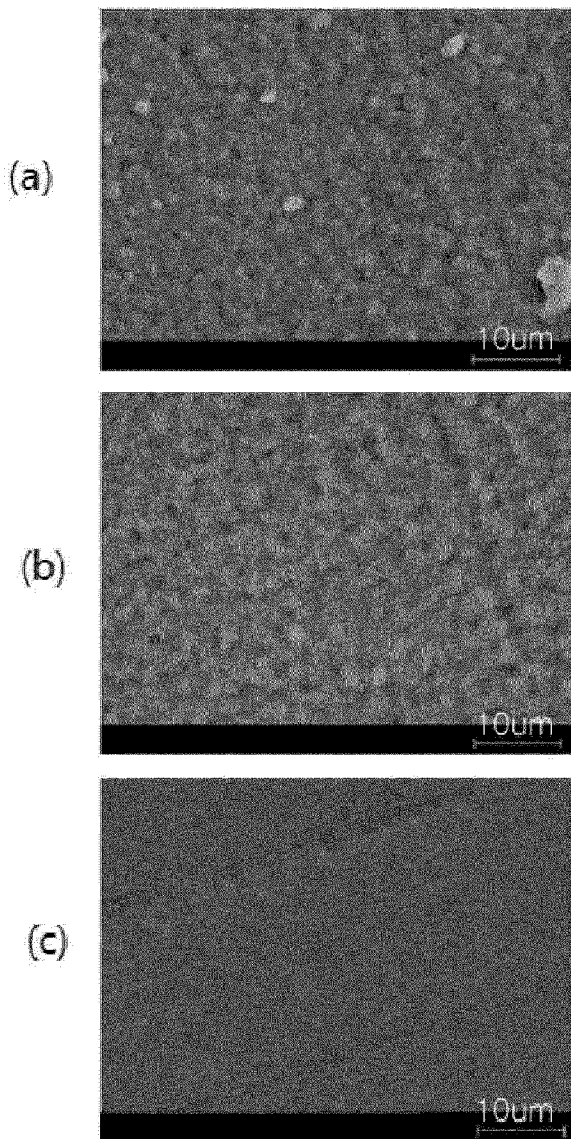


(a)

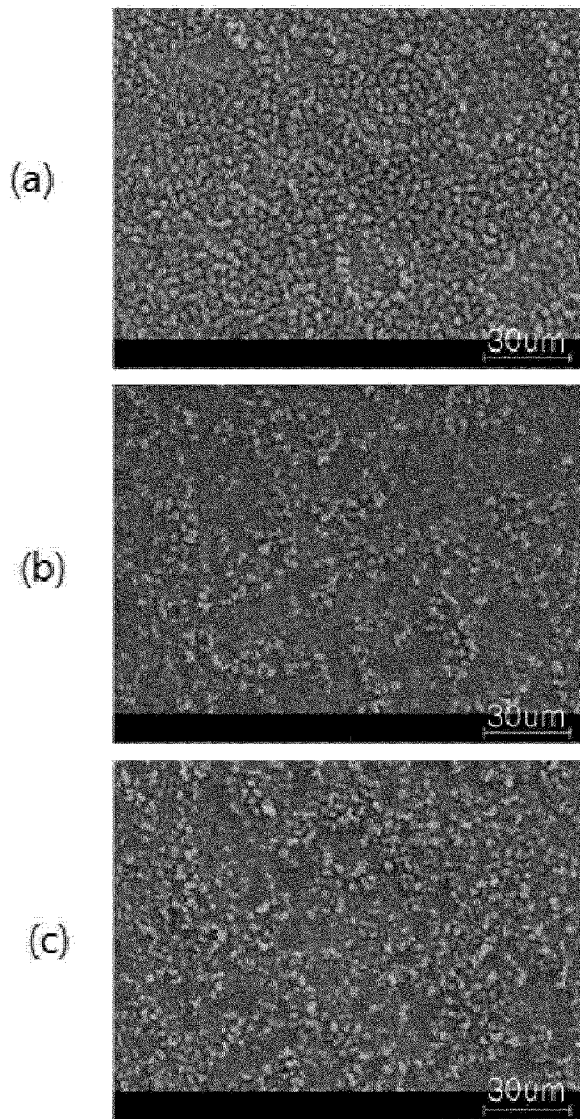


(b)

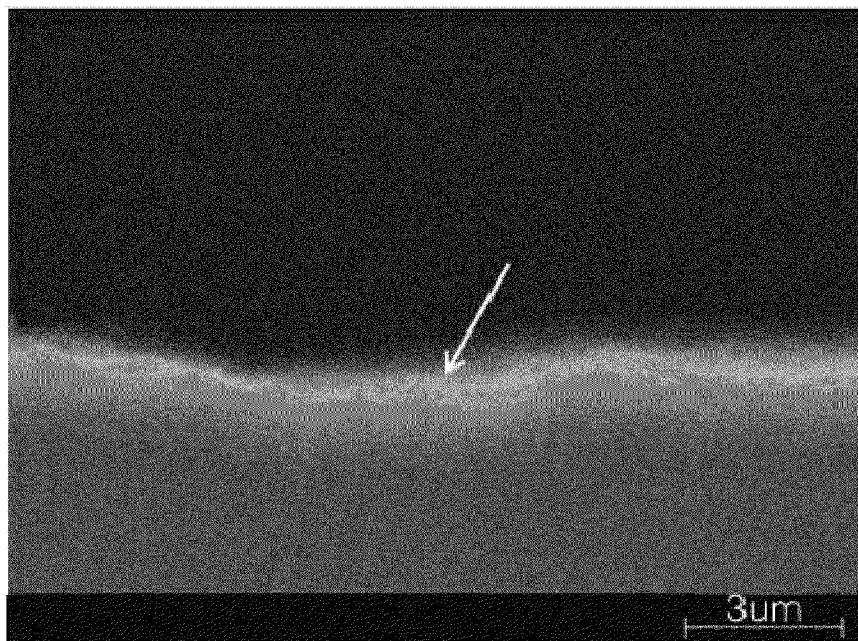
[Fig. 11]



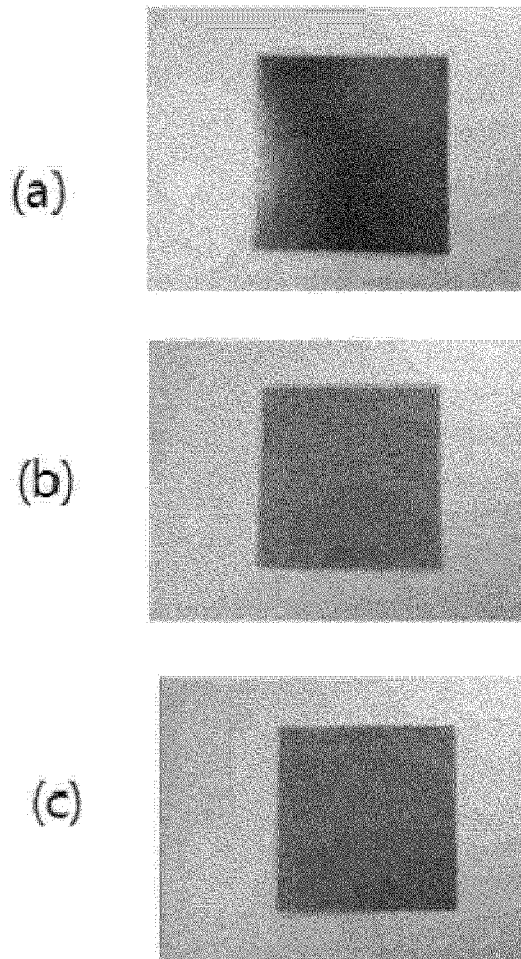
[Fig. 12]



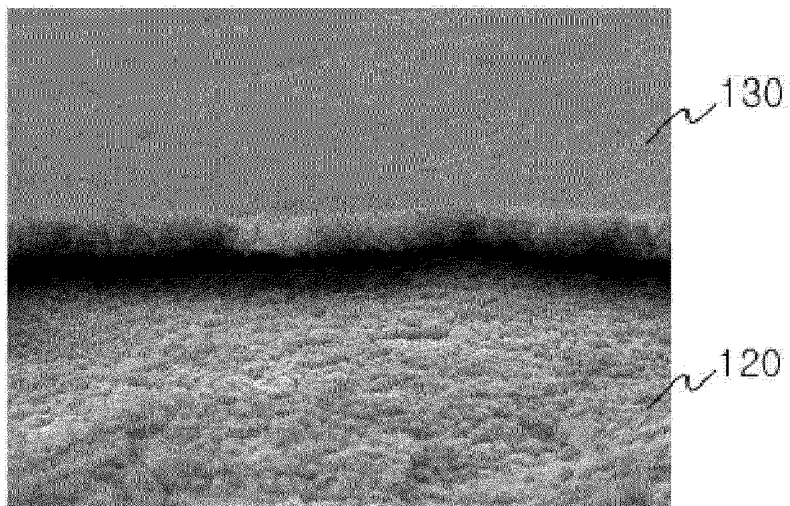
[Fig. 13]



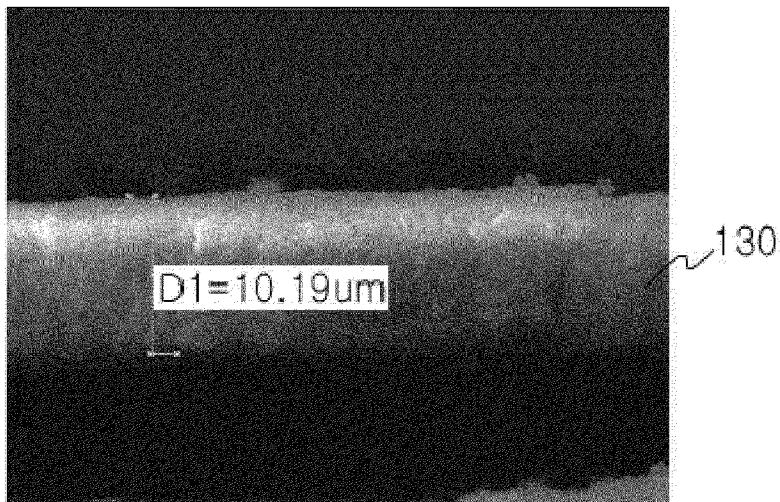
[Fig. 14]



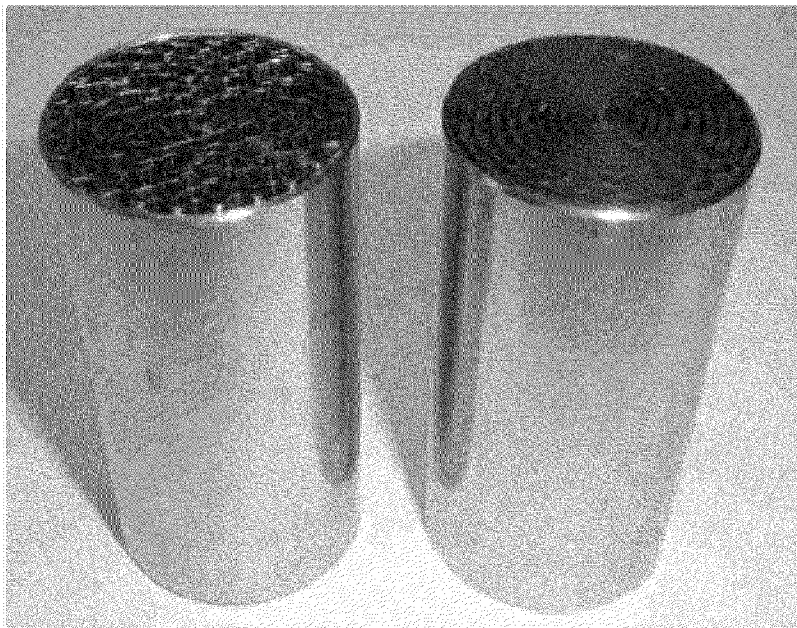
[Fig. 15a]



[Fig. 15b]



[Fig. 16]



[Fig. 17]

