

초소형 연소기를 위한 촉매 합성, 담지방법 및 담지체

진정근* · 김충기* · 권세진*** · 이성호***

Catalyst Preparations, Coating Methods, and Supports for Micro Combustor

Jung Kun Jin*, Chung Ki Kim*, Sejin Kwon*** and Sungho Lee***

ABSTRACT

Catalytic combustion is one of the suitable methods for micro power source due to high energy density and it can be applied to micro structured chamber without consideration of quenching since it is flameless combustion. Catalyst loading in the micro structured combustion chamber is one of the most important issues in the development of micro catalytic combustors. In this research, to coat catalyst on the chamber wall, two methods were investigated. First, Al_2O_3 was selected as a support of Pt and Pt/Al_2O_3 was synthesized through the alumina sol-gel procedure. To improve the coating thickness and adhesion between catalyst and substrate, heat resistant and water solvable organic-inorganic hybrid binder was used. Porous silicon was also investigated as a catalyst support for platinum. Through the parametric studies of current density and etching time, fabrication process of $1\sim 2\ \mu m$ of diameter and about $25\ \mu m$ depth pores was confirmed.

Coated substrates were test in the micro channel combustor which was fabricated by the wet etching and machining of SUS 304. Using Pt/Al_2O_3 coated substrate and Pt coated porous silicon substrate, conversion rate of fuel was over 95 % for H_2/Air premixed gas.

Key Words : Micro catalytic combustor, Catalyst coating, Al_2O_3 sol-gel, Washcoat, Porous silicon.

기 호 설 명

PVD Physical Vapor Deposition	MFC Mass Flow Controller
AIP Aluminum Isopropoxide	DMF Dimethylformamide
SEM Scanning Electron Microscopy	EDS Energy Dispersive Spectroscopy

1. 서 론

최근 미세 가공 기술이 발달함에 따라 다기능 구현이 가능한 다양한 마이크로 시스템들이 개발되고 있다. 이러한 마이크로 시스템들은 그 크기

가 감소하고 구현 기능은 증가함에 따라 높은 에너지 밀도의 동력원을 요구하고 있다. 그러나 현재 널리 사용되고 있는 배터리는 에너지 밀도가 그 요구에 미치지 못하고 고출력을 발생하거나 고온이 필요한 마이크로 장치에 적용할 경우 동력원의 크기가 시스템에 비해 커지는 문제가 발생한다. 이에 대한 대안으로 고에너지 밀도의 동력원 구현을 위한 마이크로 연소 장치에 대한 연구가 진행되어 왔다. 화학 연료의 연소를 이용한 동력 장치는 일반적인 배터리에 비하여 적게는

* KAIST 기계항공시스템학부 항공우주공학전공 대학원

** KAIST 기계항공시스템학부 항공우주공학전공

*** 나노종합팩센터 바이오넵스팀

† 연락처, melody@kaist.ac.kr

수 배~수십 배의 에너지 밀도를 구현할 수 있다 [1~4].

촉매 연소는 마이크로 스케일의 연소 반응에 적합한 대안으로 알려져 있다. 촉매 연소는 화염 연소와 달리 연료와 산화제가 촉매 표면에 흡착되고 표면에서 화염없이 연소가 유지되는 방식으로 좁은 공간에서도 소염이나 화염 불안정성이 없어 안정적인 반응을 유지할 수 있으며, 반응의 활성화 에너지가 작아서 반응이 쉽게 일어난다는 장점이 있다. 또한 화염 연소에 비해 상대적으로 저온에서도 반응이 일어나기 때문에 외부로의 열 손실이 적다. 마이크로 연소기에 화염 연소를 적용할 경우 연소실 공간이 작아짐으로 인해 연소 반응이 불안정해지고 과도한 열손실이나 화염과 표면의 상호작용으로 인한 소염이 일어나게 되는데, 촉매 연소는 이러한 문제를 해결할 수 있어 마이크로 연소기에 적합한 연소 반응으로 주목받고 있다.

촉매를 연소기 내부에 삽입하는 방법은 마이크로 촉매 연소기 개발에 있어 중요한 이슈이다. 기존의 촉매 연소기는 연소 챔버에 삽입 가능하도록 미리 가공된 상태의 허니컴 모노리스나 다공성 지지체에 촉매를 담지하고 이를 연소기 내부에 삽입하는 방법을 사용한다. 그러나 이러한 방식은 지지체 가공 기술의 한계에 따라 연소기의 형상과 크기에 제한을 받는다는 단점이 있으며 수백 μm 크기의 채널에 적용하기에는 어렵다. 또한 MEMS 가공 기술로 제작된 구조체에 대하여 적용하기가 어렵다. 따라서 마이크로 연소기에 적합한 방법으로는 촉매를 채널 혹은 연소 챔버 벽면에 코팅하는 방법이다.

촉매 연소에서 가장 널리 쓰이는 촉매는 백금(Pt)이다. 백금은 대부분의 연료-산화제 조합에 대하여 연소 반응을 일으킬 수 있다. 백금을 코팅하는 방법으로는 먼저 평평한 기판(웨이퍼) 위에 스퍼터링이나 PVD를 이용하여 백금 박막을 코팅하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법은 기판의 면적을 그대로 촉매 활성점이 분포된 면적으로 사용하기 때문에 반응성이 좋지 못하다. 이에 대안으로 기판 위에 다공성 세라믹 박막을 형성하고, 이를 지지체로 하여 박막 세공 표면에 백금을 분포시키는 방법이 있다(washcoating, 이하 워시코팅). 워시코팅은 기판 위에 세공이 발달한 세라믹을 분포시킴으로서 시판 자체의 표면적보다 수십배에서 수백 배 정도로 넓힐 수 있다. 따라서 백금을 보다 넓은 표면에 분포시킬 수 있으며 이러한 특성으로 인해 반응성을 향상시킬 수 있다[5].

본 연구에서는 마이크로 촉매 연소기 개발에 앞서 촉매를 합성하고 반응물이 통과하는 채널의 벽면에 촉매를 코팅하는 방법 두 가지를 선정하

여 이에 대한 연구를 수행하였다. 또한 코팅된 시편의 반응성 확인을 위해 수소-공기 예혼합 기체를 이용하여 마이크로 채널에서의 연소 반응 특성을 확인하였다. 본 연구에서 사용한 두 가지 지지체 제작 및 촉매 코팅 방법에 대한 개략적인 설명을 Table 1에 제시하였다.

Table 1 사용된 촉매 지지체

지지체 종류	Al_2O_3	SiO_2
제작 방법	졸-겔법	전기화학적 식각

2. 알루미늄 졸-겔법을 이용한 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매 합성 및 코팅

2.1 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매 합성

2.1.1 알루미늄 졸-겔법

알루미늄 졸-겔법(Sol-Gel)법은 세라믹 재료를 만드는데 널리 사용되는 방법으로 촉매 지지체를 형성하는데 널리 사용되고 있다[7]. 졸-겔법은 반응성이 높은 금속 알콕사이드의 가수 분해와 축합 반응(알콜 축합과 수화 축합)을 통해 금속 산화물 망목을 형성하는 방법이다. 이때 금속 수산화물(metal hydroxide) 입자가 고르게 퍼진 액상의 졸(sol)이 얻어지게 되며, 졸에 열을 가하면 졸에 분산된 입자들 간에 연결이 이루어져 유동성을 잃은 겔(gel)이 얻어지게 된다. 금속산화물을 지지체로 한 촉매를 합성할 경우 졸의 형성 단계에서 촉매 전구체를 혼합함으로써 금속 산화물 입자 표면에 촉매를 분포시켜 균일한 촉매 입자를 형성할 수 있게 된다.

2.1.2 졸-겔법을 이용한 촉매 합성

본 연구에서는 알루미늄 졸-겔법을 수행하기 위하여 알루미늄 이소프로폭사이드(Sigma Aldrich, 98 %+)를 알콕사이드로 선정하였다. 촉매 합성 과정은 Yolda[8~10]가 제시한 방법을 변형하여 구성하였으며 그 과정은 다음과 같다.

먼저 1 wt%의 염산 수용액에 1 몰의 AIP를 혼합한 후 700 rpm 이상으로 잘 교반하면서 온도를 85°C까지 가열한다. 85°C를 유지하며 지속적으로 교반을 하여 가수 분해와 축합 반응을 진행시키고 투명한 졸을 얻는다. 졸은 상온으로 서냉하고 메탄올을 첨가하여 교반한다. 염화백금산(H_2PtCl_6) 수용액을 혼합하고 잘 교반한 뒤 밀봉하여 24시간 동안 실온에 방치한다.

24시간 후에는 졸에 퍼져있는 입자들의 백금

활성점들 간에 약한 결합력이 발생하고 클러스터가 형성되어 침전이 발생하게 된다. 본 과제에서는 침전물을 촉매 물질로 사용하였다.

합성된 촉매의 반응성을 정성적으로 확인하기 위하여 Fig. 1(a)와 같이 촉매 물질을 열처리하여 파우더 형태의 Pt/Al₂O₃를 얻었다. 백금 촉매에 80 % 이상의 과산화수소수를 가하면 촉매에 의해 산소와 수증기로 분해되는 분해 반응이 개시된다. Fig. 1(b)는 과산화수소수 드롭 테스트 결과로 과산화수소수가 격렬히 분해됨을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 연구에서 사용한 방법을 통해 합성된 촉매의 반응성을 정성적으로 확인하였다.

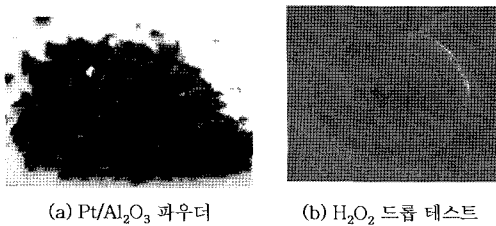


Fig. 1 Pt/Al₂O₃ 파우더의 반응성 확인



Fig. 2 Pt/Al₂O₃ 졸을 이용한 코팅 결과

2.2 촉매 코팅

2.2.1 코팅 용액의 제조 및 코팅

졸-겔법을 촉매 합성에 사용하는 많은 연구는 주로 코팅을 목적으로 사용되었다. 촉매를 코팅하기 위해서는 촉매 물질이 잘 분포된 용액을 형성하고 이 용액을 이용하여 기판 표면에 코팅한다. 졸-겔법을 이용한 기존의 코팅법에서는 졸의 형성 과정에서 산을 적절히 혼합하여 입자를 잘 분산시키고 침전이 발생하지 않도록 하고 졸을 코팅용액으로 사용한다. 이 경우 기판 표면 위에 코팅된 졸은 열처리를 통해 겔로 변하게 되는데 이 과정에서 솔벤트의 증발이 발생하며 수축이 발생하게 된다. 수축 현상은 박막의 두께가 1 μm 이하 인 경우 코팅 표면에서 수직한 방향으로 일어나지만, 두꺼운 박막의 경우 표면에서 수평 방향으로도 발생하기 때문에 코팅 박막에 균열이 발생하고 벗겨지게 된다. 코팅 박막의 두께는 촉매의 양에 비례하기 때문에 균열이 발생하지 않도록 얇은 박막을 코팅하게 되면 촉매 연소기로서

의 역할을 제대로 하지 못하게 된다. Fig. 2는 본 연구에서 졸을 이용하여 수행한 코팅 결과로 많은 양을 코팅하기 위해 코팅 횟수를 3회로 증가시킨 경우 그림과 같이 박막이 벗겨지는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 기존의 방법과 달리 졸 생성 과정에서 가수분해와 축합반응이 잘 일어나고 동시에 침전이 일어날 수 있는 정도의 산을 첨가하였다. 이 침전물은 바인더(binder)를 이용하여 기판 표면에 코팅하였다. 바인더는 촉매 물질과 코팅면 사이의 접합력을 증가시켜 코팅 박막이 표면에서 벗겨지지 않도록 하는 역할을 한다. 본 연구에서는 바인더로 내열 특성이 있는 수용성 유기 복합 바인더인 Silikophen P40/W를 사용하였다. 촉매와 같이 코팅 물질의 표면이 외부에 노출되어야 하는 경우에는 솔벤트 형태의 바인더 대신 수용성 바인더를 사용해야 한다[11].

바인더를 이용한 코팅 용액의 제조 과정은 다음과 같다. 먼저 바인더와 촉매 물질을 혼합하기 위해 10 % 메탄올 수용액에 분산제를 혼합한다. 메탄올은 코팅 과정에서 기판과 용액 간의 젖음성을 좋게 하기 위해 사용하였다. 분산제가 혼합된 수용액에 촉매 물질을 첨가하고 바인더를 혼합한다. 수용액을 교반할 경우 교반 과정에서 기포가 발생하게 된다. 기포는 코팅 막을 불균일하게 하고 균열을 발생시킬 수 있으므로 이를 제거하기 위해 소포제(Defoamer)를 혼합하였다. 또한 젖음성 증가를 위해 소지습윤제(Wetting agent)를 첨가하였다. 사용된 첨가물들은 Table 2에 제시하였다.

Table 2 코팅 용액 첨가물

종류	제품명	목적
분산제	Dispers 740W	촉매 물질 분산력 증대
소포제	Foamex 8030	기포 제거
소지습윤제	Wet 245KL	젖음성 향상

(제조회사 : Degussa, Germany)

제조된 코팅 용액을 이용하여 1×2 cm 크기의 SUS 304 시편 위에 코팅을 수행하였다. 먼저 스프레이건을 이용하여 적절 양의 코팅 용액을 시편 표면에 도포시킨 후, 1시간 정도의 안정화 시간을 준다. 그리고 250℃에서 12시간 동안 열처리 하여 바인더를 경화시킨다. 다음으로 500℃에서 12시간 동안 하소(calcination)한다. 알루미늄은 온도에 따라 그 상(phase)이 달라지는 데, 500℃ 이상의 온도에서 세공이 가장 발달한 γ-알루미늄이 형성된다[13].

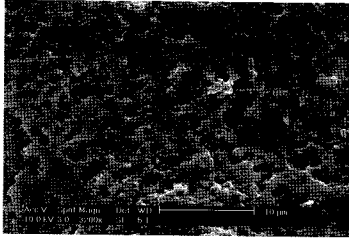


Fig. 3 Pt/Al₂O₃가 코팅된 시편의 상단부 SEM

코팅박막에 분포된 백금 활성점의 활성화를 위해 500℃, 5 % H₂/N₂ 혼합 기체의 흐름 하에서 7시간 동안 환원하였다. Fig. 3은 Pt/Al₂O₃가 코팅된 시편의 상단부에서 촬영한 SEM 이미지로 수 μm이하의 세공이 형성되었음을 확인할 수 있다. Fig. 4는 코팅된 시편의 단면에서 촬영한 SEM 이미지로 약 60 μm 두께의 박막이 형성됨을 확인하였다. 코팅 전후의 시편 무게 측정결과 제작된 시편에는 2wt%의 Pt/Al₂O₃가 20 mg 코팅되었다.

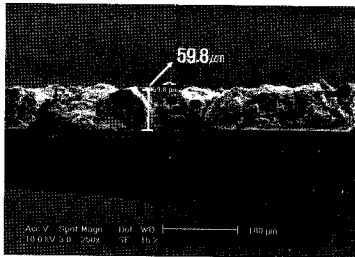


Fig. 4 Pt/Al₂O₃ 코팅 시편의 단면 SEM

2.2.2 촉매 연소 반응기 제작

코팅된 시편의 촉매 연소 특성을 확인하기 위하여 좁은 채널을 가지는 마이크로 채널 반응기를 제작하였다.

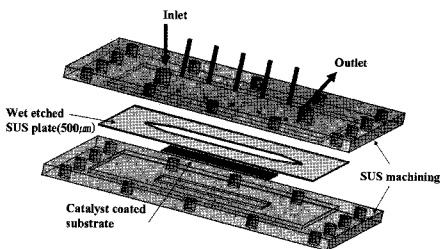


Fig. 5 마이크로 채널 연소기

Figure 5는 제작한 연소기의 개념도로 코팅된 시편은 연소기 내부에 삽입되며 500 μm 높이의 채널을 형성하기 위해 습식 식각을 통해 중간층을 제작하였다. 제작된 연소기의 채널의 크기는 20(L)×10(W)×0.5(H) mm이며 채널의 하단부에 촉매가 코팅된 면이 위치한다.

연소 실험 조건은 다음과 같다. MFC를 이용하여 수소와 공기의 유량을 조절한 후에 이론당량비의 혼합기체를 형성하여 연소기에 공급하였다. 연소기는 유일한 생성물인 물이 채널 내부에 축적되는 것을 막기 위해 85℃로 예열하였으며, 공급하는 유량에 의해 생성되는 열이 연소기의 열용량에 비해 매우 작기 때문에 반응을 유지하는 동안 온도를 유지하였다.

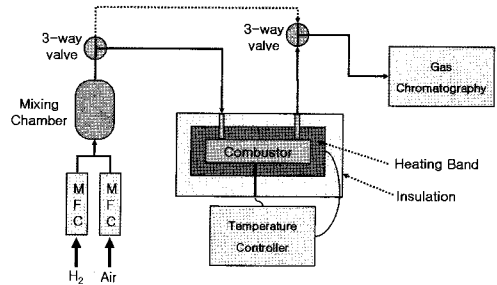


Fig. 6 실험 장치 구성

생성물 조성은 기체 크로마토그래피(Acme 6000, 영린산업)를 이용하여 분석하였다. 질소와 산소를 분리하기 위해 Molesieve 13X 칼럼을 사용하였으며 TCD를 이용하여 분석하였다.

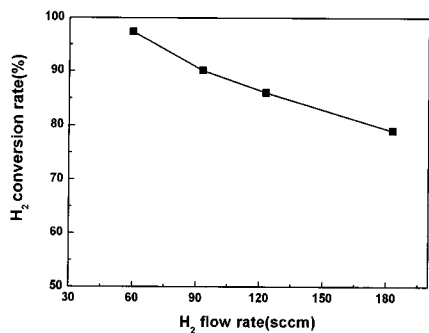


Fig. 7 유량 변화에 따른 전환율 측정

Figure 7은 수소 유량 변화에 따른 수소 전환율을 나타내고 있다. 수소 전환율은 공급한 수소 중 반응에 사용된 수소의 백분율로 반응 성능을 평가하는 기준이 된다. 실험결과 60 sccm 이하의 유량에 대하여 전환율은 95 % 이상이였으며 유량이 증가함에 따라 전환율은 감소하였다. 높

은 유량에 대하여 전환율이 감소하는 문제는 Pt/Al₂O₃ 층을 두껍게 하여 백금양을 증가시키거나 백금의 백분율을 증가시키는 것으로 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 다공성 실리콘을 이용한 지지체 생성 및 촉매 코팅

3.1 다공성 실리콘(Porous Silicon)

마이크로 디바이스를 제작하는데 있어서 가장 널리 쓰이는 재료는 실리콘이며 MEMS 가공 기술을 기반으로 마이크로 디바이스에 적용 가능한 초소형 연소기의 경우 실리콘을 이용한 MEMS 가공 기술을 적용하게 된다[17]. 따라서 연소기 제작 공정을 단순화하기 위해 실리콘 웨이퍼의 제작 공정에 직접 통합될 수 있는 촉매 코팅 기술의 개발이 요구된다. 본 연구에서는 전기화학적 식각(electro-chemical etching)을 이용한 다공성 실리콘 제작을 통해 실리콘 웨이퍼 위에 다공성 지지체를 형성하고 촉매를 담지하는 연구를 수행하였다.

3.1.1 다공성 실리콘

다공성 실리콘을 제작하기 위해서 전기화학적 식각방법을 사용하였다. Fig. 8은 다공성 실리콘 제작 공정의 개략도를 나타내고 있다.

다공성 실리콘은 실리콘 기판을 전해질에 담그고 전류를 흘려 이를 통해 실리콘 표면이 식각되는 방식으로 제작된다. 다공성 실리콘은 앞서 설명한 졸-겔법과 달리 전류밀도, 식각시간 그리고 전해질의 농도를 달리함에 따라 다양한 크기의 세공을 형성할 수 있다는 장점이 있다[14,15]. 촉매 지지체로 사용할 경우 세공이 너무 작으면 연구체를 이용한 촉매 담지 공정에 어려움이 있기 때문에 본 연구에서는 촉매 담지가 용이하도록 매크로 세공(1~2 μm의 직경)을 갖는 다공성 실리콘의 제작을 하였다.

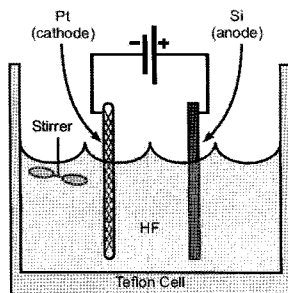


Fig. 8 다공성 실리콘 제작 공정

3.1.2 다공성 실리콘의 제작

본 연구에서는 p-type의 실리콘 웨이퍼를 사용하여 다공성 실리콘을 제작하였다. n-type의 실리콘 웨이퍼를 이용하여 매크로 크기의 세공을 형성하려는 경우 다공성 실리콘 제작 과정에서 광원이 추가로 필요하기 때문에 공정의 단순화를 위해 p-type 웨이퍼를 사용하였다. 전해질로는 DMF와 불산 용액을 혼합하여 사용하였다[16]. 이러한 전해질 조합은 실리콘 웨이퍼 표면위에 방향으로 매크로 사이즈의 균일한 세공을 형성할 수 있다는 장점이 있다. 먼저 500 μm의 p-type 실리콘(1~10 Ω-cm, (100))의 앞면을 polishing 하고 뒷면에 전극으로 사용될 Cr/Au 층을 e-beam을 이용하여 증착하였다. 촉매 연소기에 적용 가능한 다공성 실리콘을 얻기 위해 식각 시간과 전류 밀도를 달리하여 제작하였다. Table 3은 본 연구에서 사용된 제작 조건이며 실험을 통해 제작된 시편은 SEM 사진을 통해 그 결과를 분석하였다.

Table 3 다공성 실리콘 제작 조건

No.	시간(hr)	전류밀도 (mA/cm ²)	전해질 조성
1	1	6.2	DMF : 50% HF 92 : 8 (부피비)
2	2		
3	3		
4	1	3.1	
5		12.4	

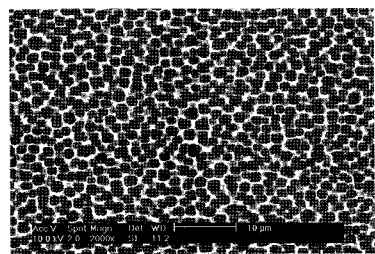


Fig. 9 Case 3 시편의 상단부 SEM 사진

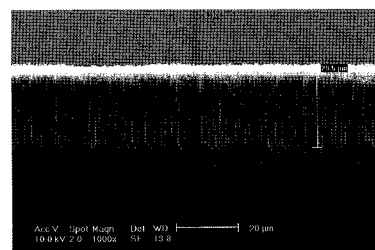


Fig. 10 Case 3 시편의 단면 SEM 사진

3.1.3 제작 결과

Figure 9, 10은 case 3 시편의 단면과 상단부에서 촬영한 SEM 사진이다. 전체적으로 균일한 두께의 실린더 형태의 세공이 형성되었으며 1 μm 직경의 세공이 형성되었다. SEM 측정 결과 case 1~3 시편에 대하여 세공의 직경에는 거의 차이가 없었으나 세공의 깊이는 Fig. 11과 같이 시간에 따라 거의 비례하여 증가하였다.

3.1 mA/cm^2 의 낮은 전류 밀도를 가한 경우에는 Fig. 12에서 보이는 바와 같이 불규칙한 세공이 형성되었으며 12.4 mA/cm^2 의 경우에는 인접한 세공간의 중첩 현상이 일어나서 하나의 큰 세공으로 형성되기 시작함을 확인하였다(Fig. 13). 이러한 현상은 세공의 내부 표면적을 극대화하는데 있어서 좋지 않은 현상이다.

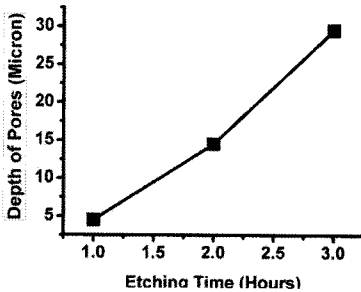


Fig. 11 식각시간에 따른 세공 깊이 변화

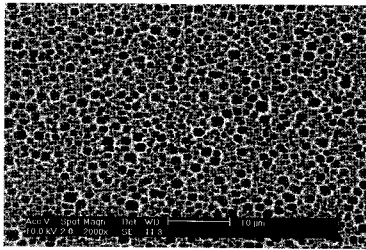


Fig. 12 Case 4 시편의 Top view

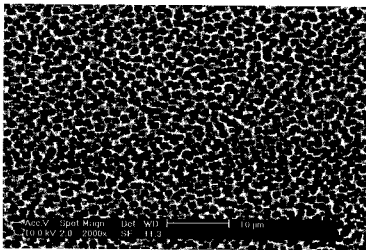


Fig. 13 Case 5 시편의 Top view

따라서 본 연구에서는 위와 같은 실험 결과를 바탕으로 촉매 연소 반응에 사용될 촉매 지지체

의 제작을 위해 3시간의 식각 시간과 6.2 mA/cm^2 의 전류밀도를 선정하였다(case 3).

3.2 백금 촉매 코팅

3.2.1 촉매 코팅

백금 담지를 위하여 전구체로 염화백금산을 사용하였다. 본 연구에서는 기존의 단순 침적법을 변형하여 사용하였다. 일반적인 단순 침적법에서는 지지체에 흡수 가능한 양의 용매에 전구체를 용해하여 흡수시키는 방법을 사용하였으나 다공성 실리콘의 경우에는 지지체에 흡수될 수 있는 용매의 양을 측정하는 점에 있어서 어려움이 많다. 따라서 촉매 전구체의 양을 결정한 다음, 이 전구체를 일정 양의 용매에 녹여서 반복적으로 소량씩 뿌리고 건조하는 과정을 거쳐서 촉매를 담지하고 열처리를 하였다.

촉매 담지 공정은 다음과 같다. 먼저 약 30 μm 의 깊이의 세공을 갖는 2.97 cm^2 의 다공성 실리콘 시편을 hot-plate를 사용하여 70 $^{\circ}\text{C}$ 까지 예열한 다음 이 시편에 9 mg의 염화백금산이 용해된 1 ml 아세톤을 10 μl 씩 마이크로 피펫을 사용하여 흡수시킨 후 건조하였다. 이 과정을 3회 반복하고 열처리 및 환원과정을 거쳐 3.3 mg의 백금을 담지 하였다. 촉매 담지의 여부를 평가하기 위해서 SEM 과 EDS 분석을 수행하였다.

3.2.2 촉매 코팅 결과

Figure 14는 촉매가 담지된 시편의 상단부에서 촬영한 SEM 사진이다. 전체적인 세공 분포의 사진을 보면 세공이 모두 보이는 것이 확인되었다. 이는 백금이 세공의 내부 벽면에 코팅이 되었다는 것을 의미한다. 또한 세공이 확대된 SEM 사진(Fig. 15)을 보면 세공의 표면에 백금이 담지되어서 표면이 거칠어 진 것이 확인 되었다. 보다 정량적인 분석을 위해 EDS 분석을 수행하였다. EDS 결과로부터 세공의 표면에서 바닥까지 백금이 담지된 것이 확인 되었고 그 양은 깊이가 깊어짐에 따라 줄어드는 것을 확인하였다.

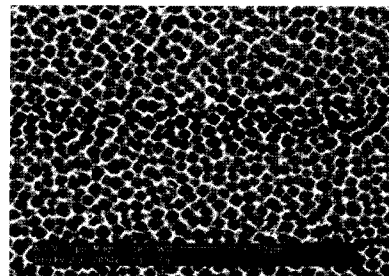


Fig. 14 Pt가 코팅된 다공성 실리콘

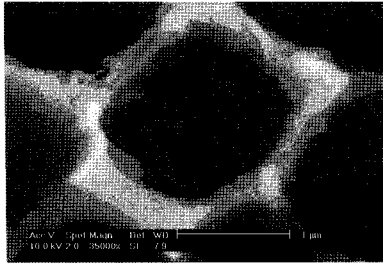


Fig 15 촉매 코팅 결과(SEM 확대 사진)

깊이	Pt(wt%)	Si(wt%)	O(wt%)
(a) 표면	7.72	84.8	7.49
(b) 10 μ m	3.56	92.47	3.97
(c) 20 μ m	2.18	97.19	0.63
(d) 바닥	1.13	97.36	1.5

Table 4 EDS 측정 결과

3.2.3 촉매 연소 실험 결과

2절의 Pt/Al₂O₃ 코팅 시편과 마찬가지로 같은 크기의 시편을 제작하여 마이크로 채널에서의 연소 특성 실험을 수행하였다. 실험 조건은 2.2절과 같다. 코팅된 시편의 백금 질량 밀도는 0.95 mg/cm² 이다.

Figure 16은 수소 유량 변화에 따른 전환율 측정 결과를 나타내고 있다. 실험 결과 150 sccm에 대하여 97 %이상의 수소 전환율이 측정되었으며 750 sccm의 수소가 공급된 경우에도 85 % 정도의 전환율이 측정되었다. 따라서 다공성 실리콘을 제작하여 백금 촉매를 담지하는 방식이 연소 반응에 사용하기에 적합함을 확인하였다.

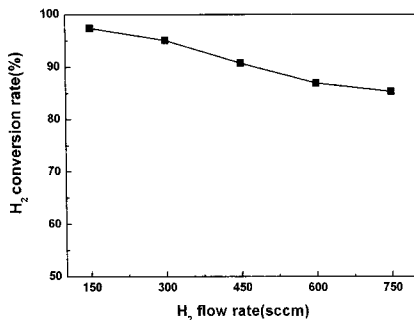


Fig. 16 유량 변화에 따른 전환율 측정

4. Pt/Al₂O₃가 코팅된 시편과 다공성 실리콘의 반응성 비교

Figure 7과 Fig. 16을 비교하면 다공성 실리콘에 백금을 코팅하여 이용할 경우 더 많은 유량에 대하여 더 높은 전환율을 얻었다는 결론을 얻을 수 있다. 그러나 위의 실험 결과로부터 백금이 코팅된 다공성 실리콘이 졸-겔 공정으로 합성된 Pt/Al₂O₃를 코팅한 시편 보다 더 반응성이 좋다는 결론을 내리기는 어렵다.

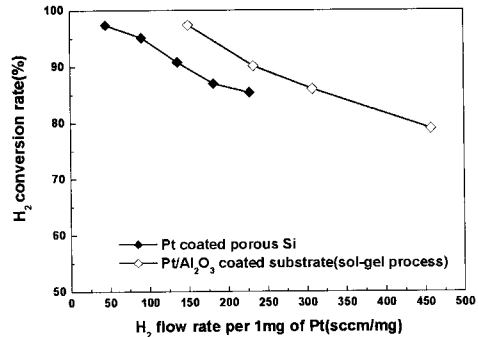


Fig. 17 Pt/Al₂O₃와 Pt가 코팅된 다공성 실리콘의 실험결과 비교

본 연구에서 연소 반응에 사용한 시편의 백금 양을 비교해보면 Pt/Al₂O₃의 경우 0.4 mg(20 mg의 코팅층 중 2 wt%) 백금이 코팅되었으며 다공성 실리콘의 경우 3.3 mg이 코팅되어 백금양에 있어서 8배 이상의 차이를 보이고 있다. 백금은 촉매 연소 반응에 필요한 활성점을 제공하고 있으므로 이러한 백금양의 차이는 반응성 차이에 큰 영향을 미친다. Fig. 17은 두 실험 결과를 하나의 그래프에 나타낸 것으로 백금양의 영향을 포함하기 위하여 수소 유량을 백금질량으로 나누어 가로축을 구성하였다. 그림에서 확인되는 바와 같이 백금양을 고려하면 졸겔법을 이용하여 합성한 경우에 전환율이 좀더 높게 나타남을 확인할 수 있다. 그러나 두 지지체 제작 공정의 반응성 차이를 정확히 비교하기 위해서는 백금양을 동일하게 하여 지지체의 영향만을 알아보는 실험을 추가할 필요가 있다고 판단된다.

5. 결론

마이크로 촉매 연소기 개발에 앞서 연소 챔버 벽면에 연소 촉매인 백금을 코팅하기 위한 기초 연구를 수행하였다.

Pt/Al₂O₃ 촉매를 졸겔법으로 합성하였으며 합

성된 촉매를 바인더를 이용하여 기판 표면 위에 코팅하였다. 그 결과 20~30 μm 두께의 촉매 박막 층을 얻을 수 있었으며 20 mg의 Pt/Al₂O₃ 촉매를 코팅하였다.

다음으로 MEMS 공정에서 가장 널리 사용되고 있는 실리콘 웨이퍼를 이용하여 전기화학적 식각 방법으로 직경 1~2 μm , 깊이 25 μm 의 실린더 형태의 세공을 형성하였으며 염화백금산을 이용하여 세공 표면에 백금을 코팅하였다. SEM 촬영과 EDS 분석을 통해 백금 촉매가 코팅되었음을 확인하였다.

500 μm 높이의 채널과 코팅된 시편을 이용하여 이론 당량비의 수소-공기 예혼합 기체의 연소 특성을 확인하였으며 그 결과 두 시편에 대해서 모두 연소 반응이 잘 일어남을 확인하였다. 상대적으로 다공성 실리콘에 백금을 코팅한 경우에 Pt/Al₂O₃를 기판 위에 코팅한 결과보다 더 많은 유량에 대해 높은 전환율을 보였으며 유량 증가에 따른 감소율 또한 작게 나타났다. 그러나 백금양을 고려할 경우 두 시편에 대한 반응성의 차이는 적다는 것을 확인하였다.

본 연구의 목적은 마이크로 연소기의 개발에 있어 가장 중요한 촉매 코팅 공정을 개발하는데 있다. 이상의 실험 결과로부터 본 연구에서 수행한 촉매 코팅 방법이 실제 마이크로 연소기 개발에 적용 가능함을 확인하였으며 향후 이를 미세 가공 기술과 통합하여 마이크로 촉매 연소기 제작을 수행할 예정이다.

후 기

본 연구는 방위사업청 지정 국방MEMS특화연구센터의 지원으로 수행되었음

참고문헌

- [1] Yuji SUZUKI, Joichi SAITO and Nobuhide KASAGI, "Development of Micro Catalytic Combustor with Pt/Al₂O₃ thin film," *JSME International Journal*, B, Vol. 47, No.3, 2004, pp. 522-527.
- [2] Janike et al., "Controlled Oxidation of Hydrogen from an Explosive Mixture of Gases Using a Microstructured Reactor/Heat Exchanger and Pt/Al₂O₃ Catalyst," *Journal of Catalysis*, 191, 2000, pp. 282-293.
- [3] Vican et al., "Development of a Micro-reactor as a Thermal Source for Microelectromechanical Systems Power Generation," *Proceeding of the Combustion Institute.*, Vol. 29, 2002, pp. 909-916.
- [4] Spadaccini, C.M., Zhang, X., Cadou, C.P., Miki, N. and Waitz, I.A., "Preliminary Development of a Hydrocarbon-Fueled Catalytic Micro-Combustor," *Sensors Actuators, A*, Vol.103, 2003, pp.219-224.
- [5] Richard D Gonzalez, "Sol-gel preparation of supported metal catalysts," *Catalysis Today*, 35, 1997, pp. 293-317.
- [6] Choi, Won Young, "Combustion Characteristics of Premixed Hydrogen-Air in Micro Scale Catalytic Combustors," KAIST, M.S. Thesis, 2005.
- [7] Rang, Seong Min, "Hybrid Hydrogen Peroxide Gas Generator using Vaporizer," KAIST, M.S. Thesis, 2006.
- [8] Bulent E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoixde," *Amer.Chem.Soc.Bull*, 54, 1975, pp. 289-290.
- [9] Bulent E. Yoldas, "A Transparent Porous Alumina," *Amer.Ceram.Soc.Bull*, 54, 1975, pp. 286-288.
- [10] Bulent E. Yoldas, "Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃," *J. Mater. Sci.*, 10, 1975, pp. 1856-1860.
- [11] Kim Tae Gyu, "Design, Fabrication and Performance Evaluation of Catalytic Reactor for Micro Fuel Reforming," KAIST, M.S. Thesis, 2005.
- [12] Michela Valenti et al, "The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramics and metallic supports for the preparation of structured catalysts", *Catalysis Today*, 69, 2001, pp. 307-314.
- [13] 전학제, 서 곤, "촉매개론 제 4판", 한림원, 서울, 2002
- [14] Z. Gaburro, N. Daldosso and L. Pavesi, "Porous silicon," *Dipartimento di Fisica, Universita di Trento*.
- [15] V. Lehmann, "POROUS SILICON A NEW MATERIAL FOR MEMS," IEEE, 1996.
- [16] Sung-Ho Lee and Ryutaro Maeda, "p-Type macroporous silicon having three-dimensional structure," *Chem. Commun.*, 2004, pp.1432-1433.
- [17] KURT E.PETERSEN, "Silicon as a Mechanical Material", *Proceedings of the IEEE*, Vol. 70, No. 5, 1982.