

백금을 코팅한 마이크로 다공성 실리콘 촉매지지체의 제작과 연소특성 평가

김충기* · 양계병* · 권세진**†

Fabrication of the platinum coated porous silicon substrate and evaluation of combustion characteristics.

Chung Ki Kim*, Gyaе Byung Yang*, Sejin Kwon**†

ABSTRACT

The characteristics of a micro catalytic combustor of mm scale was investigated. The nano-porous surface structure was fabricated on the p-type silicon substrate by electrochemical etching and was used as the catalyst support. Through parametric study of current density and etching time, the optimum fabrication process for porous silicon with diameter of 1 ~ 2 μ m and average pore of 25 μ m was determined. The coated substrate was tested in a micro channel combustor made of SUS 304. The exhaust gas was sampled and analyzed for the combustion efficiency. The temperature of the micro channel combustor over was 400 $^{\circ}$ C after 30 minutes of operation. The conversion rate of hydrogen was over 95%. Based on the results, the platinum coated porous silicon demonstrated a good candidate for catalyst support in a MEMS combustor.

Key Words : Micro-combustor, catalyst, Platinum coating, Porous silicon. Washcoat, Hydrogen gas, MEMS.

1. 서 론

마이크로 전기기계시스템(MEMS)은 1960년초 실리콘 가공기술에서 시작된 후 1970년대에는 이방성 에칭을 이용한 여러 가지 기구(Device)들이 연구되었고 이를 이용한 3차원 구조를 가진 각종 센서 및 기구 등이 제작되었다. 1980년대 이후 LIGA(Lithographie, Galvanoformung, Abformung), LASER, 전기방전 등의 여러 제작기술이 개발됨에 따라 이를 이용한 3차원 구조물 및 여러 초소형 정밀 기계시스템들이 고안되고 있다. 이와 더불어 이들을 구동할 수 있는 동력장치에 대한 필요성도 대두되고 있다.

이러한 초소형 정밀기계 시스템을 구현하기 위해서는 기존의 배터리로 공급할 수 있는 출력의 수 배 ~ 수십 배 이상의 출력을 내는 초소형 동력장치가 필요하다. 따라서 고에너지 밀도의 화석연료(Hydro-carbon)를 이용한 마이크로 연소기에 대한 많은 연구가 진행되어 오고 있다.[1 ~ 4]

일반적인 화염연소를 마이크로 연소기에 적용할 경우 연소실 공간이 작아짐으로 인해 연소반응이 불안정해 지고 과도한 열손실이나 화염과 표면의 상호작용으로 인한 소멸이 일어나게 되는데[5], 촉매연소는 이러한 문제를 해결할 수 있어 마이크로 연소기에 적합한 연소반응으로 주목받고 있다. 촉매 연소는 화염연소와 달리 연료와 산화제가 촉매표면에 흡착되고 표면에서 화염없이 연소가 유지되는 방식으로 좁은 공간에서도 소멸이나 화염 불안정성이 없어 안정적인 반응을 유지할 수 있으며, 반응의 활성화 에너지가 작아서 반응이 쉽게 일어나는 장점이 있다.[6]

* KAIST 기계항공시스템학부 항공우주공학전공 대학원

** KAIST 기계항공시스템학부 항공우주공학전공

† 연락처, trumpet@kaist.ac.kr

Sitzki et al.[7]은 연소기 열손실을 줄이기 위해 소위 스위스 롤(Swiss Roll)을 개발하였고, Wang et al.[8]은 마이크로세라믹 연소기를 개발하여 팔라듐/알루미나촉매에서 부탄에 대한 반응속도를 측정하였다. Arana et al.[9]은 졸-겔 방법으로 채널벽면에 촉매 층을 코팅한 관형태의 반응기를 제작하여 열손실을 대폭적으로 줄였으며 온도구배를 2000℃/mm까지 유지하였다. Spadaccini et al.[10]은 MEMS 가스터빈엔진을 위한 촉매연소기를 개발하였다. 백금을 코팅한 폼을 사용하여 수소에 대해 60 ~ 70%의 연소효율을 얻었다. 프로판이나 에틸렌의 경우 낮은 반응속도로 10 ~ 30%로 연소 효율이 줄어들었다.

촉매를 연소기 내부에 삽입하는 방법은 마이크로 촉매연소기 개발에 있어 중요한 문제이다. 기존의 촉매연소기는 연소챔버에 삽입 가능하도록 미리 가공된 상태의 허니컴 모노리스나 다공성 지지체에 촉매를 코팅하고 이를 연소기 내부에 삽입한다. 그러나 이러한 방식은 지지체 가공기술의 한계에 따라 연소기의 형상과 크기에 제한을 받는 단점이 있으며 수백 μm크기의 채널에 적용하기에는 어려움이 있다. 또한 MEMS 가공기술로 제작된 구조체에 적용하기도 어렵다. 따라서 촉매를 채널 또는 연소기 챔버 벽면에 코팅하는 방법이 마이크로 연소기에 적합하다. 촉매연소에서 백금을 코팅하는 방법에는 평판(웨이퍼)위에 스퍼터링이나 PVD(Physical vapor deposition)를 이용하여 백금박막을 코팅하는 방법이 있다. 그러나 이러한 방법은 기판의 면적을 그대로 촉매 활성점이 분포된 면적으로 사용하기 때문에 반응성이 좋지 못하다. 대안으로 기판위에 다공성 세라믹 박막을 형성하고, 이를 지지체로 하여 박막세공표면에 백금을 코팅시키는 방법이 있다(washcoating, 이하 워시코팅). 워시코팅은 기판위에 세공이 발달된 세라믹을 분포시킴으로써 기판자체의 표면적을 수십에서 수백 배 정도로 넓힐 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 마이크로 스케일의 다공성 세라믹을 만들고 이에 백금을 코팅하는 방법을 개발하였다. 또한 코팅된 시편의 반응성 확인을 위해 수소-공기 예혼합 기체를 이용하여 마이크로 채널에서의 연소반응 특성을 조사하였다.

2. 다공성 실리콘 지지체 제작 및 촉매코팅 방법 개발

2.1 다공성 실리콘(Porous Silicon) 제작

다공성 실리콘은 1956년에 Uhlir에 의해 발견

되었다. 실리콘에 전기화학적(Electrochemical etching) 식각을 수행하여 실리콘 표면에 다공성을 생성한다. 다공성 실리콘은 일반적으로 다공성과 세공의 직경으로 분류하는데 이를 table 1에 표시하였다.[11]

Table 1. IUPAC classification of porous materials

Pore width(mm)	Classification
≤ 2	Micro porous
2 - 50	Meso porous
> 50	Macro porous

세공의 직경 크기와 다공성은 전류크기, HF(Hydrofluoric acid) 농도 및 산화시간 등에 의해 조절될 수 있다. 촉매 지지체로 사용할 경우 세공이 너무 적으면 전구체를 이용한 촉매코팅공정에 어려움이 있기 때문에 매크로세공(1 ~ 2 μm의 직경)을 갖는 다공성 실리콘을 제작하였다. Figure 1은 다공성 실리콘 제작공정의 개략도를 나타내고 있다.

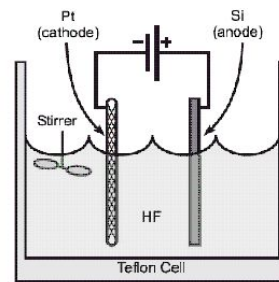


Fig. 1 Schematic of experiment apparatus

기존에는 매크로 세공을 제작하기 위해서는 n-type의 실리콘 웨이퍼를 이용[12]하였으나, 이 경우 제작과정에서 추가적인 광원이 필요하기 때문에 p-type의 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 또한 전해질로는 DMF(Dimethylformamide)와 불화수산용액을 혼합하여 사용하였다[11]. Figure 2와 같이 먼저 500 μm의 p-type 실리콘(1 ~ 10 Ω-cm, (100))의 앞면을 polishing하고 뒷면에 전극으로 사용될 Cr/Au 층을 e-beam을 이용하여 증착하였다.

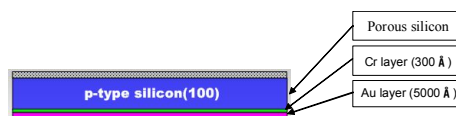


Fig. 2 Porous silicon on the surface of Silicon

촉매연소기에 적용 가능한 매크로 다공성 실리콘의 제작공정을 정립하기 위해 식각시간, 전류밀도, 전해질 조성을 변수로 선정하였다. 시간은 1시간, 2시간, 3시간으로 하고, 전류밀도는 3.1 mA/cm², 6.2 mA/cm², 12.0 mA/cm²로 변화시켜 가면서 그 영향성을 보았다. 또한 전해질 조성을 DMF 96%, 92% 및 84%로 변화시켜 보았다. Figure 3은 시간, 전류밀도 및 전해질 조성에 따른 세공의 영향성을 그래프로 나타내었다.

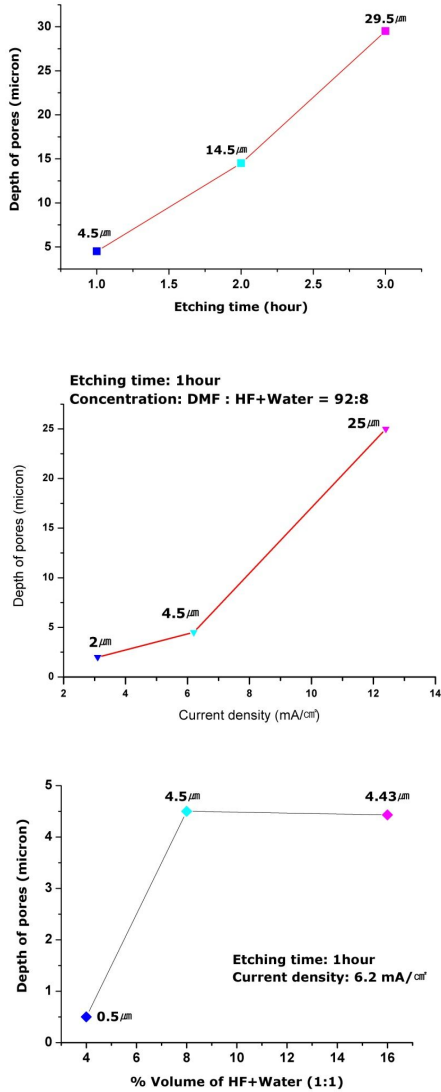


Fig. 3 Effects of variables for pore depth

식각시간 및 전류밀도 증가에 따라 세공의 깊이는 비례적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나 전

해질 조성에서 HF와 Water의 양이 8%이하인 경우 세공의 깊이가 얇았고, 8% 이상인 경우 세공들이 서로 합쳐지면서 붕괴되는 양상이 발생되어 지지체로 적절하지 않았다. 따라서 본 실험 결과를 바탕으로 촉매연소에 사용될 다공성 실리콘의 제작방법은 3시간의 식각시간과 6.2mA/cm² 전류밀도 및 전해질 조성(DMF : HF+Water)을 92 : 8로 결정하였고, 실험을 통해 제작된 시편은 Fig. 4와 같다[6].

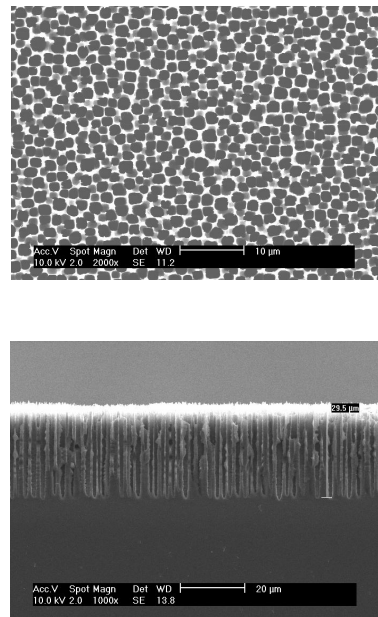


Fig. 4 SEM images of porous silicon after electrochemical etching

2.2 촉매 코팅 과정

백금코팅을 위하여 전구체로 염화백금산을 사용하였다. 본 연구에서는 기존의 단순 침적법을 변형하여 사용하였다. 일반적인 단순 침적법에서는 지지체에 흡수가능한 양의 용매에 전구체를 용해하여 흡수시키는 방법을 사용하나 다공성 실리콘의 경우에는 지지체에 흡수될 수 있는 용매의 양을 측정하는데 어려움이 많다. 따라서 촉매전구체의 양을 결정한 다음, 이 전구체를 일정양의 용매에 녹여 반복적으로 소량씩 뿌리고 건조하는 과정을 거쳐서 촉매를 코팅하고 열처리를 하였다. 촉매코팅의 상태를 평가하기 위해서는 SEM(Scanning electron microscopy) 및 EDS(Energy dispersive spectroscopy) 분석을 수행하였다. Figure 5는 백금이 코팅된 다공성 실리콘의 SEM 영상을 보여 주고 있다.

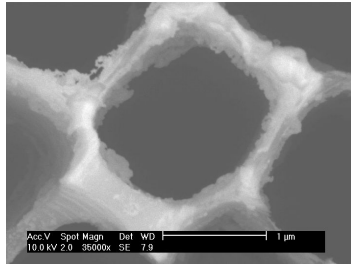
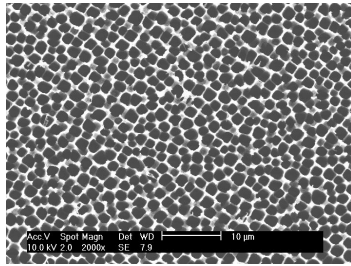


Fig. 5 SEM images of porous silicon with Pt-coating from the top view

그러나 세공 속으로 들어갈수록 백금의 코팅량은 줄어들 것으로 판단되어 이를 정량적으로 분석하기 위해 EDS방법을 적용하였다. EDS 분석 결과 Fig. 6과 같이 백금양이 세공의 깊이가 깊어짐에 따라 줄어들었음을 확인하였다.

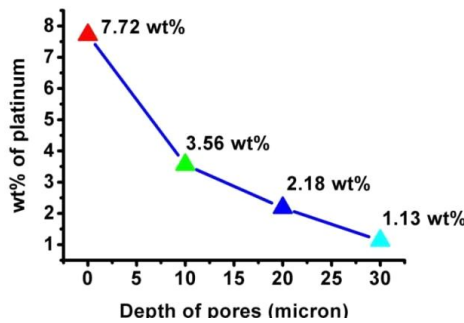


Fig. 6 Variation of platinum wt% along the pore in the porous silicon

3. 촉매연소 실험결과 및 검토

백금이 코팅된 다공성 실리콘을 가지고 촉매연소시험을 하였다. 따라서 내부 연소기 챔버 크기가 20mm x 10mm x 1.0mm인 SUS 반응기내에 백금이 담지된 다공성 실리콘 시편을 삽입하여 반응기 층을 구성하였으며 실험장치 구성은 Fig. 7에 도시되어 있다.

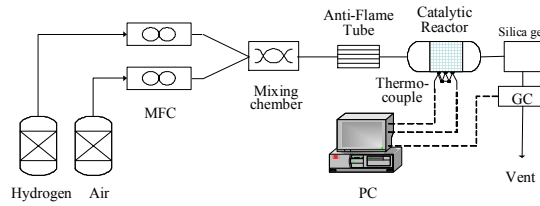


Fig. 7 Schematic of catalytic combustion experiment apparatus

수소와 공기를 Mixing 챔버에서 혼합한 후 SUS 반응기에 주입하였다. 반응기내 마이크로 연소기 채널의 연소효율을 평가하기위해 반응기 입력단과 출력단의 수소 전환율을 GC(Gas chromatography)로 측정하였다. 백금이 코팅된 크기가 20mm x 10mm x 0.5 mm인 다공성 실리콘을 SUS 반응기에 장착한 결과 연소기의 내부 챔버의 크기는 20mm x 10mm x 0.5 mm이다. 촉매연소기의 효율에 영향을 미치는 변수는 당량비, 유량, 다공성 실리콘에 대한 백금의 중량비(wt%) 등이 있다. 본 실험에서는 백금의 중량비를 10 wt% 고정하면 소요되는 백금량은 0.68mg/cm²이다. Figure 8은 각각의 당량 비에 대한 수소 전환율을 나타내고 있다. 당량비 0.2, 0.5에서 수소 전환율이 거의 100%에 가깝게 나타났다. Figure 9는 당량비 1.0, 0.5의 조건에서 측정된 온도를 보여주고 있다. 당량비가 높은 1.0 조건에서는 온도상승의 기울기가 당량비가 낮은 조건보다 훨씬 크게 나타났다. 이는 수소의 양이 많을수록 촉매작용이 더 많이 일어나는 것으로 판단된다. Figure 10은 반응기에서의 입력부와 출력부의 온도차를 나타내고 있는데 약 50℃ 정도로 나타났다. 이것으로 베드(Bed)타입의 마이크로 촉매연소기에서 잘 나타나는 과열점(Hot spot) 문제가 크지 않음을 간접적으로 유추 할 수 있다.

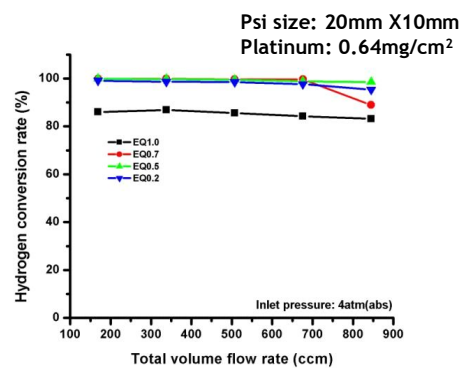
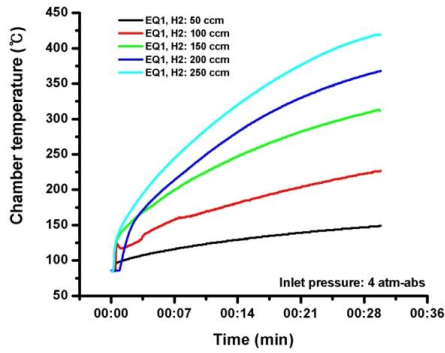
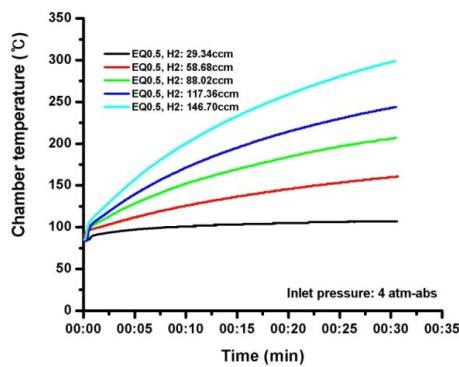


Fig. 8 Variation of platinum wt% along the pore in the porous silicon



(a)



(b)

Fig. 9 Temperature of SUS reactor with equivalent 1.0(a), 0.5(b)

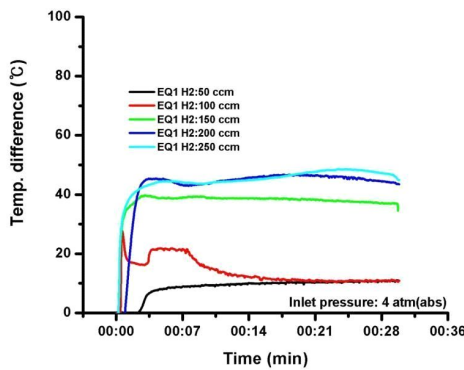


Fig. 10 Temperature difference in SUS reactor with equivalent 1.0 ratio

4. 결론

마이크로 연소기의 반응면을 백금이 코팅된 다공성 실리콘으로 가공하여 촉매 연소시험을 수행하였다. p-type 실리콘에 전기화학적 식각방법을 이용하여 매크로세공 (1 ~ 2 μm 의 직경)을 갖는 다공성 실리콘의 제작방법을 개발하였으며, 다공성 실리콘 표면에 백금을 코팅하여 SEM 및 EDS로 촉매코팅 상태를 확인하였다. 이를 20mm x 10mm x 0.5 mm 크기인 SUS 반응기내 연소기 채널에 장착하고 수소-공기 예혼합가스의 연소특성을 조사하였다. 실험결과 당량비에 따라 수소 전환율이 85%에서 최대 100% 가깝게 나타났다. 또한 반응기 입구와 출구의 온도차가 약 50°C 정도로 나타나 촉매연소기에서 잘 나타나는 과열점 문제가 크지 않음을 유추 할 수 있었다. 또한 연소 실험 후의 다공성 촉매지지체의 표면을 확인한 결과 세공의 분포가 균일하였고 백금 촉매 입자가 잘 고정되어 있는 것을 확인하였다. 이상의 실험결과에서 볼 때 본 연구 결과인 백금 촉매를 코팅한 다공성 실리콘 제작방법이 마이크로 촉매연소기개발에 적용 가능성을 확인하였다.

참고문헌

[1] Epstein, A.H., Senturia, S. D., Al-Midani, O., Anathasuresh, G., Ayon, A., Breuer, K., Chen, K.-S., Ehrich, F. E., Esteve, E., Frechette, L., Gauba, G., Ghodssi, R., Groshenry, C., Jacobson, S., Kerrebrock, J. L., lang, J. H., Lin, C.-C., London, A., Lopata, J., Piekos, E., Schmidt, M. A., Shirley, G., Spearing, S. M., Tan, C. S., Tzeng, Y.-S., and Waitz. I. A., "Micro-heat engines, gas turbines, and rocket engines - the MIT micro engine project," 28th AIAA Paper 97-1773, (1997), pp. 1-12

[2] Dae Hoon Lee, Kwon Hyoung Choi, Sejin Kwon, 2002, "Design and Development of Micro Combustor (I) Combustion Characteristics in Scale-Downed Combustor," *Transaction of KSME (B)*, Vol.26, No.1, pp.74-81

[3] A. Carlos Fernandez-pello, "Micro-Power generation Using Combustion: Issue and Approaches," *Twenty-Ninth International Symposium on Combustion, July 21-26, 2002*,

Sapporo, Japan, 2002.

[4] Wonyoung Choi and Sejin Kwon, "Combustion Characteristics of Premixed Hydrogen-Air in Micro Scale Catalyst Combustors," *MS Thesis*, 2005.

[5] Kyu Tae Kim and Sejin Kwon, "Effect of Thermal and Chemical Flame-Surface Interaction on Flame Quenching," *MS Thesis*, 2005.

[6] Jung Kun Jin, Chung Ki Kim, Sejin Kwon and Sungho Lee, "Catalyst Preparations, Coating methods, and Supports for Micro Combustor," *J. Korean Chembusion Soc.*, (2006), 11-2, pp. 7 ~ 14.

[7] Lars Sitzki, Kevin Borer, Ewald Schuster and Paul D. Ronney, "Combustion in Microscale Heat-Recirculating Burners," *The Third Asia-Pacific Conference on Combustion, June 24-27, 2001, Seoul, Korea*, 2001.

[8] Wang, X., Zhu, J., Bau, H., and Gorte, R. J., "Fabrication of micro-reactors using tape-casting methods," *Catalysis Lett.*, 77, (2001), pp. 173-176.

[9] Arana, L. R., Schaevitz, S. B., Franz, A. J., Jensen, K. F., and Schmidt, M. A., "A microfabricated suspended-tube chemical reactor for fuel processing," *Proc. IEEE Int. Conf. MEMS '02 Las Vegas*, (2002), pp.232-235.

[10] Spadaccini, C. M., Zhang, X., cadou, C. P., Miki, N., and Waitz, I. A., "Preliminary development of a hydrocarbon fueled catalytic micro-combustor," *Sensors and Actuators, A*, 103, (2003), pp.219-224.

[11] Z. Gaburro, N. Daldosso and L. Pavesi, "Porous silicon," Dipartimento di Fisica, Universita di Trento.

[12] V. Lehmann, "Porous silicon - a new material for MEMS," *IEEE*, 1996.