J. Korean Soc. Combust. 26(3) (2021) 42-50

《학술논문》 DOI: https://doi.org/10.15231/jksc.2021.26.3.042 ISSN 1226-0959
eISSN 2466-2089

촉매의 조건에 따른 수소/산소 혼합 기체의 점화 특성 연구

황민식* · 신종민* · 노태성* · 이형진*†
*인하대학교 항공우주공학과

Study on Various Catalytic Conditions for the Ignition of Hydrogen/Oxygen Mixture

Minsig Hwang*, Jongmin Shin*, Tae Seong Roh* and Hyoung Jin Lee*†
*Department of Aerospace Engineering, Inha University

(Received 28 July 2021, Received in revised form 17 August 2021, Accepted 10 September 2021)

ABSTRACT

A fundamental study was conducted to develop a combustor system using hydrogen catalyst reaction as an ignition source. Several variable conditions were selected to analyze the ignition characteristics using the catalyst; the main catalyst component, reduction temperature and reaction surface area of catalysts, and the equivalent ratio of the mixture gas. The platinum(Pt) catalyst was finally selected because of its excellent reactivity. The ignition performance was best when catalysts were reduced at 300°C. Moreover, the ignition performance was improved with a larger surface area and low equivalence ratio of mixture gas. XRD analysis and SEM photography were performed to identify the formation and crystallization of nano Pt particles. The analysis showed that Pt (111) crystals had the highest distribution at a reduction temperature of 300°C. Nano Pt particles were well-formed in the catalysts, but excessive heating degrades the catalysts' performance. This study identified the ignition characteristics of Pt catalysts, and successful catalytic ignition was observed in the designed experimental system.

Key Words : Hydrogen catalyst, Catalytic ignition, Nano Pt particle

1. 서 론

수소는 산소와의 연소 과정에서 높은 발열량을 가지면서도 이산화탄소 및 기타 오염 물질의 배출 가능성이 낮아, 다양한 산업 분야에 활용하고자 많은 노력이 증대되고 있다. 그러나 높은 발열량으로 인해 단열 화염 온도가 매우 높기 때문에, 실제 산업 현장에서는 적용하는 소재의 기술적 한계와 질소산화물과 같은 오염물질의 배출로 대부분은 낮은 당량비로 운용하며, 이에 점화에 어려움이 발생하기도 한다. 이 외에, 연소기나 챔버와 같이 제한된 공간 내에서 점화 시 즉각적인 반응이 이루어지지 않을 경우, 누적된 수소가 폭발할 위험이 있으므로 안전성 문제도 중요하다. 주로 수소/산소 연소는 전기 스파크나 토치 등 다양한 방식의 점화가 가능하지만, 언급한 문제를 해결하기 위해 수소 촉매를 이용한 연구가 널리 진행되어왔다. 수소 촉매 연소는 수소와 산소가 촉매 표면에서 접촉하고 반응하여 열을 발생시키는 연소 방식이다. 일반적으로 촉매는 활성화 에너지를 낮추고 속도상수를 크게 만들어 반응속도를 증가시킨다. 따라서 통상적인 수소의 점화 온도보다 훨씬 낮은 온도에서도 점화 유도가 가능하고 화염이 발생하지 않는 저온 연소나, 연소가 어려운 반응 조건과 혼합비에서도 연소를 성공시킬 수 있다. 필요한 경우, 매우 희박한 수소 농도에서도 점화를 성공시킴으로써 폭발 위험성을 감소시킬 수 있는 장점도 갖고 있다. 또한, 촉매 연소 반응을 점화원으로 적용할 경우 별도의 점화 장치 및 에너지가 필요하지 않으므로 전체 시스템의 단순화 및 경량화가 가능하여 우주 추진과 같은 분야에서 활용성이 좋으며, 실제로 촉매를 적용하여 펄스모드로 운용 중인 여러 우주 추력기가 상용화 되어있다.

†Corresponding Author, hyoungjin.lee@inha.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licences/by-nc/4.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이에 국내에서도 다양한 분야에서 수소 촉매 반응을 활용한 기술들을 연구하고 있으며[1-3], 최근 수소의 활용성이 커지면서 산업 공정과 관련된 연구도 널리 수행되고 있다. 탄화수소 개질이나 광촉매 등을 활용하여 수소를 생산하거나, 공정의 배기가스에서 수소를 회수하는 기법 등 수소의 생산 효율에 관련된 연구[1-2], 공장 설비의 유해가스 제거 등 안전에 관련한 연구 등이 있다. 또한, 연료 전지 및 수소 전지 기술에 대한 연구도 활발하다. PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) 등의 연료 전지에서 수소 촉매의 전기화학적 특성을 파악하거나[3], 물 전기분해장치를 통한 수소의 생산, 촉매 전극 개발 등에 대한 연구들도 진행되고 있다. 연소분야에 있어서는 수소 촉매 연소를 활용한 연소기, 버너 등의 설계와 개발에 대한 연구가 수행된 바 있으며[4-8], 주로 당량비와 공급 유량에 따른 촉매의 반응성 차이를 분석하였다. 다만, 촉매 반응을 통한 실제 점화 및 화염 형성보다는 화염이 없는 저온 산화 반응에 주된 초점이 맞춰져 있다. 촉매 반응을 통한 전체 시스템의 가열 및 버너 작동에 대한 연구[4], 공급 유량, 백금 담지량, 연소기의 단열 여부 등에 대한 촉매의 반응성을 분석한 연구 사례가 보고된 바 있다[5-8].

최근 해외 연구들에 따르면, 촉매 미세 입자의 결정 형상 및 구조가 촉매의 반응 성능 및 경향성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[11-12]. 국내에서도 수소 촉매의 조건 및 실험 조건에 따른 촉매 반응을 분석한 연구 사례가 있으나[11-14], 촉매의 합성에 있어 가장 기본적인 변수 조건인 미세 입자 특성에 대한 연구는 아직 미흡한 상황이다. 또한, 촉매 반응에 대한 연구도 대부분 화염을 발생시키지 않는 저온에서의 반응을 주로 다루고 있으며 연소장치나 시스템 등에서 촉매 연소 반응을 점화원으로 활용한 사례에 대한 연구는 수행된 바가 많지 않다.

본 연구에서는 수소 촉매 반응을 점화원으로 하는 연소장치 개발을 목표로 기초적 실험 연구를 수행하였다. 이에 수소의 촉매 반응에 의한 점화 현상을 이해하고, 각 촉매의 제작 조건에 따라 변화하는 점화 특성을 중점적으로 분석하였다. 점화 특성을 관찰하기 위한 촉매의 실험 변수로는 귀금속과 전이금속 등 촉매 종류, 촉매의 반응 표면적, 촉매의 합성 및 환원 온도, 수소와 산소의 비율 등을 설정하였다. 반응 실험을 통해 적절한 촉매 종류를 선정하고 제작 방안을 도출하였다. 제작된 촉매는 XRD(X-ray Diffraction) 분석과 SEM(Scanning electron microscope) 촬영을 통하여 미세 입자 형성과 결정을 관찰 및 분석하고, 각 촉매별 점화 특성을 관찰하였다.

2. 촉매 종류 선정

2.1 수소 산화 촉매

수소를 산화시킬 수 있는 촉매의 종류는 매우 다양하여, 많은 금속 성분은 물론 일부 비금속 성분에서도 촉매 반응이 가능하다. 그중에서도 가장 보편적으로 많이 사용되는 촉매 성분은 금속 성분이다. 선행 연구에 따르면, 각 금속 산화물들에 대한 수소 촉매 산화 활성도는 Fig. 1과 같은 화산 형태의 관계를 보인다[15].

Fig. 1의 관계도는 촉매가 공급된 수소의 50%를 반응시키는 온도를 촉매의 활성화 온도($T_{1/2}$)로 정의하여, 각 금속 성분 촉매별로 제시한 것이다. 일반적으로 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 등 귀금속 군의 촉매 활성도가 가장 우수하지만, 비용적인 측면에서 단점이 있다. 그에 비해, 전이금속 계열의 촉매 군은 상대적으로 촉매 활성 성능이 부족하지만, 비용적인 측면에서 훨씬 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 이에 본 연구에서는 촉매 계열별 장점과 이용 가능성을 확인하고자 귀금속 군과 전이금속 군에서 각각 한 종류를 선정하여 촉매 활성도를 비교하였다.

2.1.1 전이금속 군 촉매 선정

전이금속 군에서 이산화망간(MnO_2)을 촉매의 주요 성분으로 선정하였다. 이산화망간은 상용 Hopcalite 촉매의

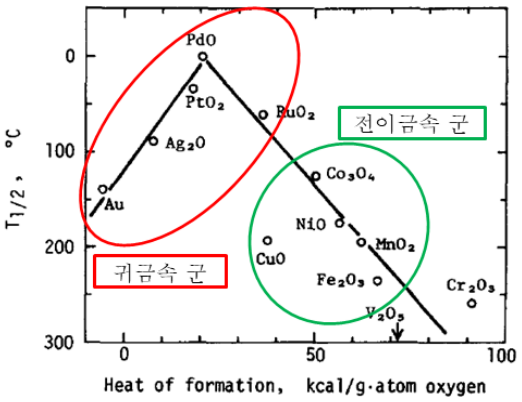

Fig. 1. Volcano-like relationship of hydrogen catalysts [15].

Table 1. Component Ratio of Hopcalite

Component	Ratio (%)
MnO_2	70 ~ 80
CuO	20 ~ 30
Al_2O_3	1 ~ 5

주성분으로 산업 분야에서 주로 유독 가스 흡착 반응 등의 목적으로 사용된다. 본 연구에서도 상용 Hopcalite 촉매를 사용하였으며 사용된 Hopcalite 촉매의 모습은 Fig. 2에 제시하였고, 주요 구성 성분비는 Table 1에 제시된 바와 같다.

해당 Hopcalite 촉매는 1 ~ 3mm 크기의 펠렛 형태로 되어 있으며, 이산화망간, 산화구리, 산화알루미늄이 혼합되어 합성되었다. 미량의 산화알루미늄이 지지체의 역할을 하고 있다. 이러한 혼합 성분으로 촉매를 제작하는 이유는, 이산화망간을 단일 성분으로 사용하는 촉매보다 반응성 및 성능이 더욱 우수하며, 외부 온도에 대한 민감성 문제를 해결할 수 있는 것으로 알려져 있다[15].

2.1.2 귀금속 군 촉매 선정

귀금속 군에서는 백금을 주요 성분으로 선정하였다. 순수한 백금을 바로 촉매로써 사용할 수도 있으나, 전처리 없이 백금을 바로 사용하게 되면 반응성이 떨어져 예열이 필요할 수 있고[16], 또한 비용적인 측면에서도 많은 제약이 발생하게 된다. 이에 따라 본 연구에서는 백금흑 침적법을 통하여 백금 촉매를 직접 합성하여 사용하였다. 백금흑 침적법은 소량 및 소형의 촉매를 간단하게 합성할 수 있고, 백금이 지지체의 표면에만 담지되기 때문에 사용되는 백금의 양을 최소화시킬 수 있는 장점이 있다.

백금의 전구체는 염화백금산(H_2PtCl_6)을 이용하였고, 백금흑을 담지시킬 지지체로는 산화알루미늄(Al_2O_3) 계열의 70% 수준의 공극률을 갖는 다공성 세라믹을 사용하였다. 염화백금산 용액을 지지체에 흡수시킨 후, 5시간 동안 환원 및 소성을 진행하였다[17]. Fig. 3은 샘플로 제작한 10 × 10 × 2 mm 크기의 평판형 촉매의 소성 전후 모습이다. 소성 이후에 색상이 검게 변한 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2. Hopcalite catalysts.

백금의 미세 입자 분말은 검은색을 띄고 있어 백금흑이라 불리는데, 소성된 촉매의 표면에는 나노 사이즈의 백금흑이 담지되어 있어 전체적으로 검은색을 띄고 있다. 촉매에 백금이 성공적으로 담지 되었는지 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다. 촉매의 합성 온도에 따라 결정의 크기 및 조직의 성장 정도가 조금씩 다르게 관찰되는데, 결정의 특성 파악이 가장 용이한 300°C 조건의 샘플을 선정하였으며 온도 조건에 따른 특성 변화에 대한 상세한 내용은 4.1.2 절에 서술하였다.

같은 백금이라고 하더라도 백금 미세 입자의 결정 형상에 따라 다른 위치의 회절각에서 빔 강도의 피크점을 나타내는 것으로 보고된 바 있다[18-19]. 본 연구에서도 유사한 결과가 관찰되었으며, Fig. 4에 제작된 촉매의 XRD 분석 결과를 제시하였다. 다양한 회절각에서 빔강도의 피크점들이 확인되었으며, 상당부분 백금 결정에서 발생하는 피크점들에 해당한다. 그 중에서도 특히 정팔면체 형상을 띈 Pt(111) 결정의 피크가 가장 크게 분석되었으며 지지체에 백금이 정상적으로 담지되어 있음을 확인하였다.

Fig. 3. Catalyst samples before (left) and after (right) calcination.

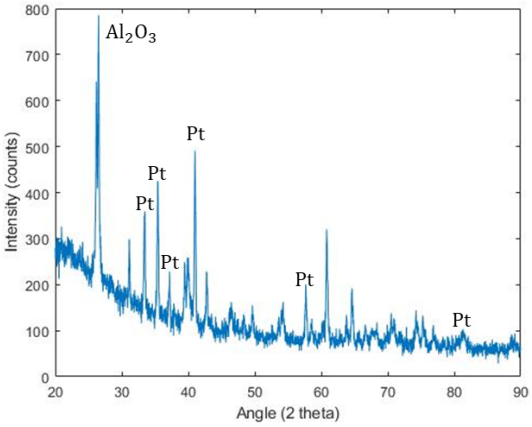

Fig. 4. XRD result of Pt catalysts.

3. 실험 장치

3.1 촉매 점화기 설계 및 제작

촉매의 점화 성능을 확인하기 위하여 예혼합 챔버와 촉매로 구성된 점화기를 제작하였다. 본 연구에서 적용한 촉매 점화기의 구성도를 Fig. 5에 제시하였다. 수소와 산소를 각각 공급하여 혼합되는 영역을 형성하며, 예혼합된 가스가 촉매 베드로 공급되어 화염이 발생 되도록 구성하였다. 수소와 산소 공급 라인에 미터링 밸브를 장착하여 공급 유량과 당량비를 조절하였다. 또한, 안전을 위하여 각 가스 공급 라인과 예혼합 튜브의 후단에 역화 방지 체크 밸브를 장착하였으며, 촉매 연소실 내부에 자체 제작한 역화 방지기를 설치하였다.

실험에 공급된 수소와 산소의 총 유량은 60 ~ 90 g/min 범위로, 0.1 ~ 2.0 범위의 당량비 조건에서 실험이 진행되었다. 제작된 점화기는 안전한 실험을 위해 sprinkler 시스템이 부착된 2 m^3 용적의 대형 연소 챔버에 장착되어 진행되었으며, 전체적인 실험의 진행은 모두 원격 및 자동화를 통하여 수행되었다.

점화 특성 및 화염의 형성을 관찰하기 위하여 초고속카메라를 이용하여 초당 10,000프레임의 시간 간격으로 직접 이미지를 촬영하였다. 추가적으로, 본 연구에서 촉매의 수명 및 피로도에 대한 내용은 다루지 않기 때문에, 변인 제거를 위하여 실험 전과 실험 후에 질소 가스로 충분한 퍼지를 진행하고 매 실험에 새로운 촉매를 사용하였다.

3.2 촉매 제작

3.2.1 촉매 선정

Hopcalite 촉매의 경우 장시간 가동에도 불구하고 점화 및 화염 형성이 관측되지 않았다. Hopcalite 촉매는 전이금속 군에서 우수한 성능을 가지고 있음이 선행 연구에서 입증되었고, 또한 촉매 베드의 온도가 상승할수록 반응성이 증가하므로 연쇄작용을 통한 점화가 이루어질 것을 기대하였으나, Hopcalite 촉매는 예열 등을 통하지 않은 자체 반응의 발열량만으로는 연쇄적 촉매 반응이 발생하지 않았다. 점화가 이루어진다 하더라도, 점화까지 너무 오랜 시간이 소요될 경우 언급한 바와 같이 미반응된 잔류 수소가 점화 시 폭발할 수 있는 위험성 때문에 Hopcalite 촉매는 연소 시스템에 적용하는 것이 어려울 것으로 판단하였으며, 더 이상의 연구를 진행하지 않았다.

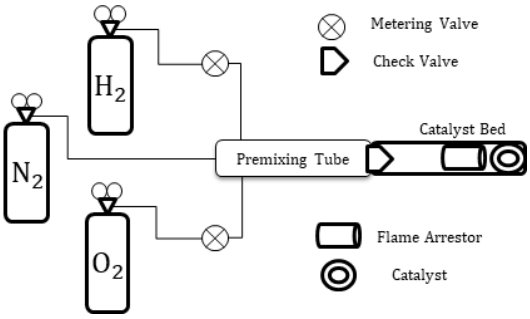

Fig. 5. Schematics of experimental apparatus.

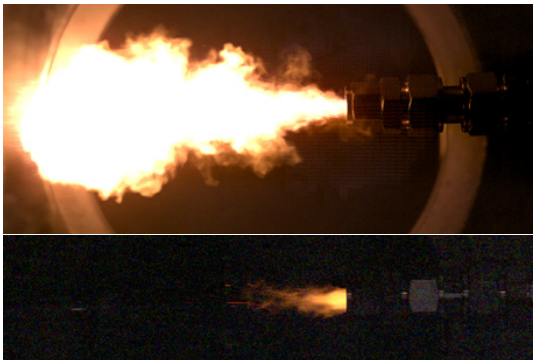

Fig. 6. Direct images of delayed catalytic ignition (upper) and stable flame (lower).

이에 반하여 백금 촉매는 상온에서의 실험에서도 아주 우수한 성능을 보였다. 유량 공급에 따른 온도 상승이 감지되었고, 점진적인 온도 상승 이후 성공적으로 점화가 시작되는 것이 관측되었다. 그러나 백금 촉매의 경우, 우수한 반응성은 확인하였으나 점화가 시작되는 조건이 불명확하였다. 이에 정량적인 점화 특성 분석 및 제어를 위하여 촉매의 주요 변수 조건들을 설정하고, 점화 실험을 수행하였다.

Fig. 6은 연소 챔버 내부에서 촬영된 점화 성공 순간의 모습이다. 점화 성공까지 소요되는 시간이 길어질 경우 미반응된 잔류 수소 가스로 인하여 점화 순간에 큰 화염이 형성되는 것을 확인할 수 있고, 안정적인 연소 단계로 접어들면 화염의 형상이 고정되는 것을 관찰하였다.

3.2.2 촉매 소성 온도

촉매의 반응 표면적, 백금 담지량, 촉매 합성 절차 등 모든 제작 조건은 동일하게 유지하되, 촉매가 소성 및 환원되는 온도 조건만 변화를 주어 촉매를 합성하였고, 제작된 촉매의 모습을 Fig. 7에 제시하였다.

Fig. 7의 왼쪽에서부터 순서대로 상온, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C에서 5시간 동안 환원 및 소성을 진행한 샘플의 모습이다. 200°C 이하의 온도 조건에서 합성된 촉매는 전반적으로 염화백금산의 색상인 노란색을 띄고, 300 ~ 400°C 온도 조건의 촉매는 백금흑의 색상인 짙은 검은

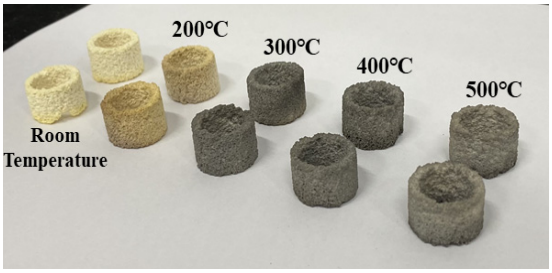

Fig. 7. Pt catalysts with calcination temperature conditions.

Fig. 8. Pt catalysts with surface area.

색을 보이고 있다. 500°C 조건의 촉매는 색상이 상대적으로 살짝 밝아진 것을 확인할 수 있었는데, 육안으로 관찰 시에도 반짝임이 있는 은색 입자를 곳곳에서 확인할 수 있었으며 이는 크게 형성된 백금 결정으로 판단된다.

3.2.3 반응 표면적

유사하게 촉매의 단위 부피당 백금 담지량, 소성 온도 등의 모든 조건은 동일하게 유지하고 촉매의 반응 표면적을 2배, 0.5배로 변경한 촉매 샘플을 제작하였다. Fig. 8에 순서대로 내부 표면적이 12 cm^2, 6 cm^2, 3 cm^2인 촉매 샘플의 모습을 제시하였다. 반응 표면적은 환형의 형상에서 수소-산소 혼합 기체의 유동과 접촉하는 내부 표면적을 의미한다. 각 촉매는 동일한 주조 틀을 사용하여 제작함으로써 환형 형상의 내부 반경과 외부 반경이 동일하게 하였고, 촉매의 높이에 따라 전체 체적과 표면적이 비례하도록 하였다.

4. 실험 결과

앞서 설명한 바와 같이, 촉매 연소 실험을 위한 가스 공급은 기체 수소와 기체 산소를 각각 Gauge Pressure 5 bar 이내의 조건에서 진행되었고, 예혼합 영역에서 혼합된 가스가 촉매 연소실로 주입되어 반응하도록 하였다. 당량비(Equivalence Ratio, Φ) 0.1 ~ 2.0 사이의 반응성을 관측할 수 있도록 실험 조건을 선정하였다.

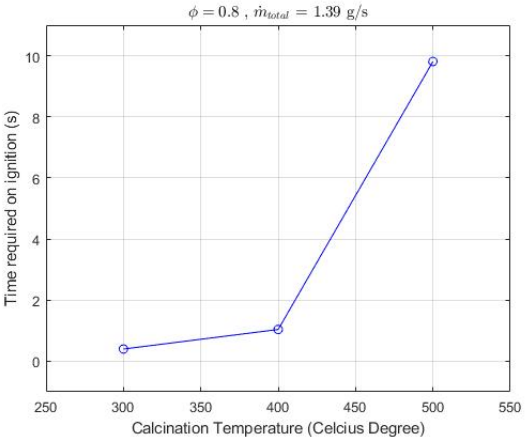

Fig. 9. Time required on ignition by calcination temperature conditions.

촉매 반응이 시작되면 점화기 내부의 온도가 상승하게 되는데, 촉매 반응의 생성열로 인하여 물이 모두 기화하게 되면 급격한 온도 상승과 더불어 점화가 시작된다. 가스 공급 시점으로부터 점화 성공까지의 소요시간을 촉매 성능 판단의 지표로 사용하였다.

4.1 소성 온도에 따른 변화

4.1.1 소성 온도별 점화 소요시간

Fig. 9에 소성 온도 조건에 따른 각 촉매의 점화 소요시간을 도시하였다. 촉매의 점화 성공 여부는 촉매 제작 시 적용한 소성 온도에 크게 영향을 받는 것으로 관찰되었다. 소성 온도별 점화 실험 결과, 300 ~ 400°C에서 소성한 촉매가 가장 우수한 반응 성능을 보였으며, 200°C 이하에서 소성한 촉매를 이용한 경우 점화가 이루어지지 않았다. 200°C 이하의 소성 조건에서는 백금이 염화백금산으로부터 충분히 환원되지 않아 전체 촉매의 반응성이 매우 낮은 것으로 판단된다. 300 ~ 400°C의 조건에서는 1초 이내에 점화가 성공하여 매우 우수한 반응성을 확인할 수 있었다. 마지막으로 500°C 조건에서는 점화 성공까지 10초 정도의 시간이 소요되었으며, 상대적으로 반응성이 저하되었다. 과한 열량으로 인하여 백금 입자들이 너무 큰 결정으로 형성된 것이 원인인 것으로 판단되는데, 이는 동일한 백금 담지량 기준으로 각 입자의 크기 증가는 결국 반응 가능한 표면적 감소와 직결되므로 촉매 반응성이 저하되기 때문이다.

4.1.2 결정 형상 분석

촉매 표면에서의 백금 미세 입자 형상 및 결정 분석을 위하여 SEM 촬영 분석을 수행하였다. Fig. 10은 소성 온도별 샘플의 표면을 300°C 샘플은 3만 배율, 나머지는 2만 배율로 촬영한 모습이다. 다공성 촉매 지지체 표면에 백금 미세입자가 담지 되어 있으며, 흰색으로 관측되는 부분이 백금의 미세 입자이다. 그런데, 200°C 샘플에서는 흰색의 백금 입자가 거의 관측되지 않고 곳곳에 검은색의 입자가 관측되었다.

Fig. 11은 8만 배율로 촬영한 소성 온도 200°C의 촉매 샘플의 모습이다. 전반적으로 촬영된 표면에는 거대한 염화백금($PtCl_2$)의 염이 관측되었는데, 유사한 관찰은 Spencer의 연구 결과에도 제시된 바 있다[20]. 이는 전체적인 열량이 부족하여 백금으로의 환원 과정이 충분히 이루어지지 않은 것으로 판단되며, 이 경우 잔류 염소로 인하여 촉매 성능이 저하되는 것으로 판단된다.

Fig. 12는 300°C 샘플의 표면을 20만 배율로 촬영한 모습이다. 300°C 샘플에서는 수많은 미세 백금 입자들이 관측되었다. XRD 분석 결과에서 검증하였듯이 다양한 형상의 결정 입자들이 확인되었으며, 백금 미세 입자의 크기는 평균적으로 10 ~ 20 nm 내외로 관측되었다. 또한, 200°C 샘플에서 발견된 염화백금염은 거의 관찰되지 않았다. 이를 통해 300°C 소성 온도 조건에서 백금으로의 환원이 충분히 진행되는 것을 검증하였다. XRD 분석에 따르면 특히 정팔면체 형상을 한 Pt(111) 결정의 비율이 높은 것으로 분석되었는데, Pt(111) 결정에서 산소의 흡착 가능 영역이 증가하며, 전체적인 반응성도 우수해지는 것으로 보고된 바 있다[9]. 본 연구 결과에서도 동일한 경향성이 관찰되었으며, 따라서 염화백금산을 전구체로 사용하는 백금 촉매 제작과정에서는 300°C에서 환원 및 소성을 진행하는 것이 가장 유리한 것으로 판단된다.

Fig. 13은 3만 배율로 촬영한 400°C 샘플의 표면 모습이다. 400°C 샘플에서는 300°C 샘플과 비교하여 확연히 백금 결정들이 크게 성장한 것을 확인할 수 있었다. 평균적

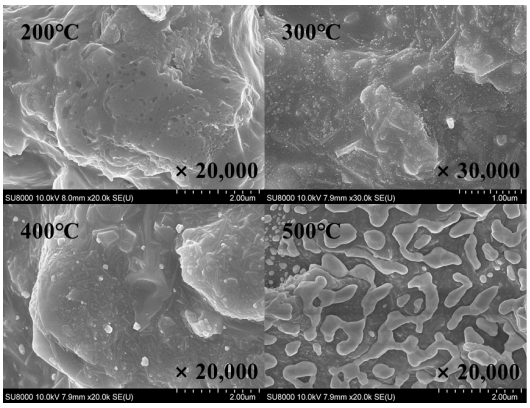

Fig. 10. SEM images of catalyst samples with calcination temperature.

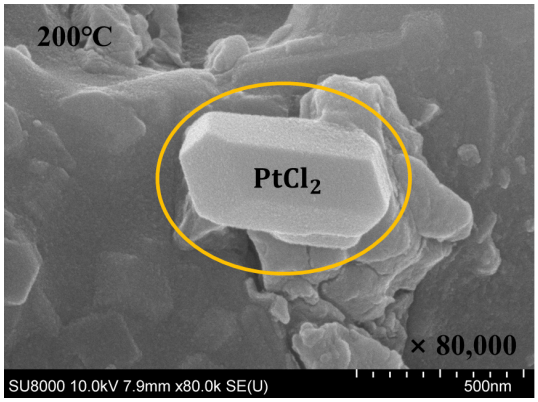

Fig. 11. SEM image of 200°C sample.

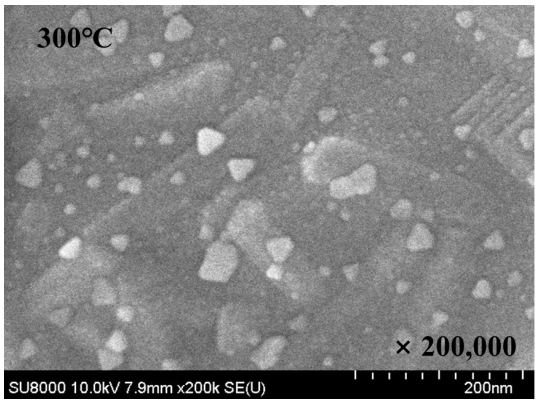

Fig. 12. SEM image of 300°C sample(x 200k).

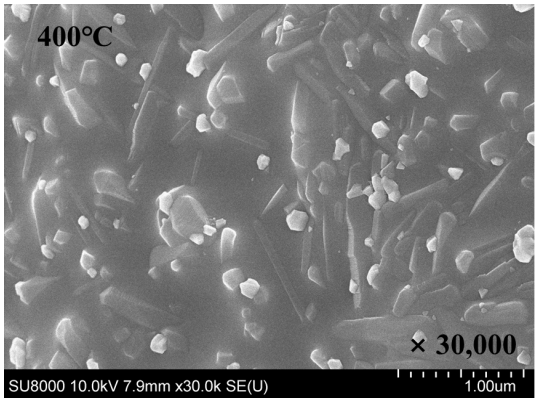

Fig. 13. SEM image of 400°C sample.

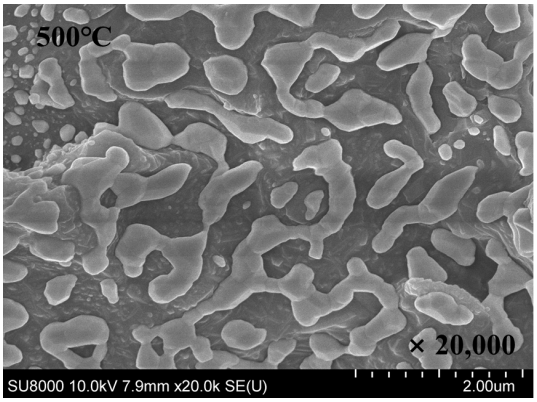

Fig. 14. SEM image of 500°C sample.

으로 100 ~ 200 nm의 크기를 가진 백금 입자들이 관측되었다. 각 결정의 크기 성장은 결국 전체 반응 표면적의 감소와 직결되므로, 성능이 다소 감소한 것으로 분석된다. 다만, 촉매 지지체의 형상에 따라 일부 영역에서 아직 크게 성장하지 못한 일부 백금 결정들이 분포하는 영역이 발견되었다. 이에 따라 400°C 온도 조건은 백금 결정 입자가 성장하는 과도기적 단계라고 볼 수 있으며, 따라서 300°C 조건과 크게 성능 차이가 발생하지 않은 것으로 추정된다.

Fig. 14는 2만 배율로 촬영한 500°C 샘플의 표면 모습이다. 500°C 조건의 샘플은 타 샘플들과 비교하여 확연한 차이를 보이고 있다. 과도한 열량으로 인하여 백금 미세 입자들이 결합하여 결정 조직을 형성하고 있으며, 이러한 백금 결정 조직은 수 마이크로미터에 달하는 큰 크기를 보이고 있다. 일부 영역에서 백금 조직이 집중된 스팟이 발견되었으며, 이 부분이 사전에 육안으로 관찰하는 단계에서도 광택을 내는 것이 발견된 부분으로 판단된다. 확연한 표면적 저하로 인하여 전체적인 촉매 성능은 저하되지만, 그럼에도 불구하고 별도의 예열 없이 점화 유도가 가능하므로 순수한 백금을 바로 촉매로 사용하는 것보다 우수한 성능을 낼 수 있다[16].

4.2 표면적과 당량비의 영향

Fig. 15는 촉매의 표면적 조건에 따른 촉매 샘플 들의 점화 소요시간을 도시한 것이다. 실험에 적용된 촉매는 반응성이 가장 우수한 것으로 판정된 300°C 조건에서 합성을 진행하였다. 촉매의 표면적이 증가할수록 점화가 발생하는데 필요한 소요시간이 단축되었으며, 가장 넓은 표면적의 촉매에서 수십 ms 수준의 점화 소요시간을 확인하였고 빠른 촉매 반응 속도와 연소 반응을 관측할 수 있었다. 이러한 경향성은 당량비 0.8과 1.0의 조건 모두에서 유사하게 관측되었다. 촉매 반응 표면적 변화에 대하여 점화 소요시간이 변화하는 원인으로는, 수소 촉매 반응의 생성물인 물에 의한 촉매의 잠식을 의심할 수 있다. 가스 공급 시점으로부터 점화가 시작하기 직전까지, 반응 초기의 촉매 연소실은 상온상태이다. 따라서 점화 이전까지 촉매 반응으로 인해 생성된 물은 액체 상태로 존재하게 된다. 이때 다공질의 촉매 표면에 액상의 물이 스며들게 되는데, 촉매 반응은 전적으로 표면 반응이기 때문에 물에 잠식된 표면은 더 이상 촉매 반응이 일어나기 어렵다. 이때 촉매의 반응 가능한 표면적이 충분히 넓다면, 물에 잠식되지 않은 잔여 영역에서 촉매 반응이 가능하므로 생성된 열량으로 액상의 물을 빠르게 기화시키며 점화가 가능하다.

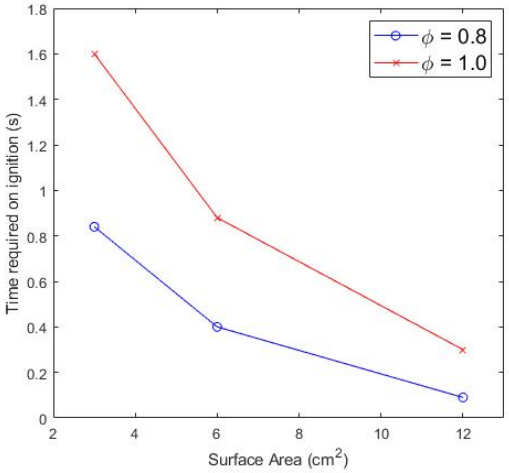

Fig. 15. Time required on ignition by reaction surface area.

다만 촉매의 표면적 증가는 우주 추력기와 같이 기본적으로 크기가 매우 작은 연소 시스템의 경우, 크기와 중량에 영향을 줄 수 있으며, 필요 백금량의 증가로 비용적인 문제가 발생할 수 있다. 따라서 적절한 표면적을 찾는 것이 촉매 연소기 설계에 있어 중요한 요소가 될 것으로 판단된다.

전체적인 실험에서 당량비가 낮을수록 점화에 필요한 소요시간이 단축되었고, 점화 성능이 우수해지는 결과를 얻었다. 이는 백금 촉매의 흡착 특성 때문으로 추정되는데, 백금 촉매에서 수소의 흡착률은 산소에 비하여 매우 높아, 촉매의 표면이 수소에 자체 피독될 수 있다는 연구 결과가 보고된 바 있다[21]. 낮은 당량비 조건에서 촉매의 수소와 산소에 대한 흡착 메커니즘은 다르게 작용하며, Trevino 등의 연구 결과에서도 유사한 결과가 보고된 바 있다[21-23]. 이러한 현상을 활용하면 수소에 대한 자체 피독 문제를 해결할 수 있으며 이와 관련하여 추후 후속연구를 진행할 계획이다.

5. 결 론

본 연구에서는 촉매의 제작 조건에 따른 수소-산소 혼합 가스의 점화 특성을 연구하였다. 촉매의 주성분으로는 반응성이 우수한 백금을 최종 선정하였고, 반응성이 우수한 촉매 합성 방안을 도출하고자 촉매 제작 조건이 점화 성능에 미치는 영향을 분석하였다.

300°C 소성 온도 조건에서 합성한 촉매가 가장 반응성이 우수하였으며 이에 대한 원인을 XRD 분석과 SEM 촬영 등을 통하여 분석하였다. 분석 결과 이는 해당 온도에서 산소의 흡착 가능 영역이 가장 발달된 Pt(111) 결정이 많이 형성되었고, 백금 결정이 과도하게 성장하지 않아 반응 표면적이 증가하였기 때문인 것으로 추정된다. 수소 산소 혼합 기체의 점화에 필요한 소요시간을 당량비와 촉매 표면적을 이용하여 정량적으로 제시하였다. 촉매의 반응 표면적이 증가할수록 점화 소요시간이 단축되었으며, 0.1초 이내의 매우 빠른 점화 소요시간을 관찰하였다. 다양한 당량비 조건에서 실험을 진행한 결과, 전반적으로 낮은 당량비 조건에서 촉매의 점화 성능이 우수함을 확인하였다.

본 연구를 통하여 수소 산화 백금 촉매의 다양한 조건에 대한 점화 특성을 파악하였고, 다양한 점화기 및 연소기 시스템 설계에 실제로 적용할 수 있는 기초 데이터를 획득하였다.

후 기

이 논문은 2021년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2021R1A2C1095356).

References

[1] Y.S. Oh, T.Y. Song, Y.S. Baek, S.E. Park, L.S. Choi, The Characteristics of the Steam Reforming catalyst for hydrogen Synthesis from Natural Gas, The KIGAS Symposium, October 2001, 225-230.

[2] P. Kim, H.S. Kim, Y.G. Park, J.H. Lee, H.G. Kim, J.H. Yi, Design of catalyst for the hydrogen production from methane, The KIGAS Symposium, October 2003, 91-94.

[3] D.W. Jung, S.H. Kim, J.H. Jung, J.B. Kim, E.S. Oh, Electrochemical Durability of Pt Catalysts Supported on Carbon Nanotubes in Reverse Potential of PEMFCs Created by Hydrogen Starvation, Trans. Korean Soc. Auto. Eng. May 2010, 1731-1735.

[4] T.Y. Kim, C.K. Kwon, B.S. Oh, A Study about an Operating Characteristic of Hydrogen Burner by Using Catalytic Combustion, Trans. Korean Hydro. New Energy Soc. February, 19(1) (2008) 1-9.

[5] W.Y. Choi, S.J. Kwon, Catalytic Combustion Characteristics of Hydrogen-Air Premixture in a Millimeter Scale Monolith Coated with Pt, J. Korean Soc. Combust, 10(1) (2005) 20-26.

[6] W.Y. Choi, S.J. Kwon, An Investigation on Combustion Characteristics of Hydrogen-Air Premixture in a Sub-millimeter Scale Catalytic Combustor using Infrared Thermography, J. Korean Soc. Combust. 10(3) (2005) 17-24.

[7] W.Y. Choi, S.J. Kwon, Combustion Characteristics of Hydrogen-Air Premixed Gas in 10㎜ Scale Catalytic Combustor by Measurement of Conversion Rate. J. Korean Soc. Combust. January 2005, 186-190.

[8] W.Y. Choi, S.J. Kwon, Catalytic combustion of H_2/Air mixture using Pt / Al_2O_3 coated nickel foam, J. Korean Soc. Combust. May 2007, 37-44.

[9] L. Gai, Y.K. Shin, M. Raju, A. C.T. van Duin, S. Raman, Atomistic Adsorption of Oxygen and Hydrogen on Pt Catalysts by hybrid Grand Canonical Monte Carlo/Reactive Molecular Dynamics, J. Phys. Chem. C 120 (2016) 9780-9793.

[10] C.K. Tsung, J.N. Kuhn, W. Huang, C. Aliaga, L.I. Hung, G.A. Somorjai, P. Yang, Sub-10 nm Pt Nanocrystals with Size and Shape Control : Catalytic Study for Ethylene and Pyrrole Hydrogenation, J. AM. Chem. SOC. 131 (2009) 5816-5822.

[11] J.Y. Hwang, I.S. Ryu, K.C. Lee, S.J. Lee, D.S. Noh, K.S. Rhee, S.K. Kang, A stepwised catalytic combustion of ammonia with H_2 and CO on supported Pt, Pd and Rh catalysts, J. Korean Soc. Combust. October 2006, 20-26.

[12] S.W. Hwang, C.S. So, M. Naik, K.S. Nahm, Hydrogen storage of multiwall carbon nanotube decorated with bimetallic Pt-Pd nano catalysts using thermal vapor deposition, Journal of the Korean Socirty fir Energy Engineering, 18(2) (06.2009) 141-146.

[13] J.M. Won, S.C. Hong, Effect of Pt / Al2O3-based Catalysts on Removal Efficiency of Hydrogen, Appl. Chem. Eng., 28(2) (2017) 221-229.

[14] S.J. Cho, J.H. Lee, J.E. Cho, S.S. Kim, J.G. Kim, Effect of Calcination on Hydrogen Adsorption and Desorption in Pt/MoO_3/SiO_2, The Korean Academia -Industrial cooperation Society, November 2004, 277-279.

[15] M. Haruta, H. Sano, Catalytic Combustion of Hydrogen I – Its Role in Hydrogen Utilization System and Screening of Catalyst Materials, Int. J. Hydrogen Energy, 6(6) (1981) 601-608.
[16] Y. Mori, T. Miyauchi, M. Hirano, Catalytic Combustion of Premixed Hydrogen-Air, Combust. Flame 30 (1977) 193-205.
[17] S. Wang, L. Chen, F. Niu, D. Chen, L. Qin, X. Sun, Y. Huang, Catalytic Combustion of Hydrogen For Residential Heat Supply Application, Int. J. Energy Res. 40 (2016) 1979-1985.
[18] M. A. Shah, Growth of Uniform Nanoparticles of Pt by an Economical Approach at Relatively Low Temperature, Sci. Iran. 19 (2012) 964-966.
[19] W. Li, Z. Sun, D. Tian, I.P. Nevirkovets, S.X. Dou, Pt Dendritic Nanoparticles with Magnetic Behavior, Int. J. Appl. Phys. 116 (2014) 033911.
[20] J.A. Spencer, M. Barclay, M.J. Gallagher, R. Winkler, I. Unlu, Y.C. Wu, H. Plank, L. Mcelwee-White, D.H. Fairbrother, Comparing Postdeposition Reactions of Electrons and Radicals with Pt Nanostructures Created by Focused Electron Beam Induced Deposition, Beilstein J. Nanotechnol. 2017.
[21] C. Trevino, Catalytic Ignition of Very Lean Mixtures of Hydrogen, Int. J. Hydrog. Energy 36 (2011) 8610-8618.
[22] O. Deutschmann, R. Schmidt, F. Behrendt, J. Warnat, Numerical Modeling of Catalytic Ignition, Symp. Int. Combust. Proc., 26(1) (1996) 1747-1754.
[23] S. Marengo, G. Migliavacca, F. Hugony, A. Maggioni, C. Morreale, Reactivity of H2/air Mixtures over Hot Metal Surfaces, Int. J. Hydrog. Energy, 35(38) (2010) 10018-10023.

저자정보

황민식

인하대학교 항공우주공학과 석·박사과정으로, 수소 촉매 연소, 액체 수소 누출 및 우주 추진 시스템에 대한 연구를 진행하고 있다.

신종민

인하대학교 항공우주공학과 석·박사과정으로, 수소 촉매 연소, 액체 수소 누출, 수소 연료 실험 및 해석에 대한 연구를 진행하고 있다..

노태성

인하대학교 항공우주공학과 교수로 재직중이며, 고체/액체 로켓엔진의 연소 현상 및 연소불안정성에 대한 모델링 및 해석 연구를 진행하고 있다.

이형진

인하대학교 항공우주공학과 부교수로, 고속 비행체의 초음속 연소와 추진, 고체/액체 로켓, 수소 촉매 연소, 수소 자발점화 현상에 대한 실험과 해석 연구를 진행하고 있다.