

메탄 플라즈마 분해에 의해 제조되는 플라즈마 블랙의 특성 연구

박영숙, 최종호¹, 한중희¹, 조원일², 백영순², 주재백, 손태원, 이중기^{*3}
 홍익대학교, ¹한국과학기술연구원 연료전지센터
²한국가스공사개발연구원, ³한국과학기술연구원 나노환경센터
 (jklee@kist.re.kr^{*})

A Study on the Characteristics of Carbon Blacks prepared by Plasma Pyrolysis for Methane

Youngsook Park, Jongho Choi¹, Jonghee Han¹, Wonihl Cho², Youngsoon Beak², Jaebeck Ju
 Taewon Shon, Joong kee Lee^{*3}
 Dept. of Chemical Eng., Hongik University,
¹Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
²Korea Gas Corporation,
³Eco-Nano Reach Center, Korea Institute of Science and Technology
 (jklee@kist.re.kr^{*})

서론

휴대용 전자기기의 전원인 2차 전지를 대체할 목적으로 개발되고 있는 직접 개미산 연료전지(Direct Formic Acid Fuel Cell)는 액체 상태인 개미산을 사용함으로 연료의 취급이 용이하고 운전온도가 낮으며 특히 연료개질 장치를 필요로 하지 않는다. 또한 개미산은 강 전해질로서 연료극에서 전자와 수소이온의 전달을 용이하게 하며, 메탄올에 비해 무게당 출력밀도가 낮음에도 불구하고 연료의 크로스오버를 급격히 줄일 수 있고 용액 중에 무게 기준으로 70% 정도인 20몰 농도까지 사용이 가능하다는 장점이 있다[1]. 이러한 직접 개미산 연료전지에 있어서 카본 블랙은 값비싼 귀금속 촉매의 사용량을 감소시키고 촉매의 뭉침 현상을 방지하는 담지체로 사용될 수 있고, 반응물과 생성물의 확산을 용이하게 하고 발생한 전류를 분리판으로 이동시켜 주는 집전체 역할을 하는 확산층으로도 사용될 수 있다. 카본 블랙이 촉매 담지체로서 높은 성능을 나타내려면 높은 전기전도도도 뿐 아니라 분산도가 좋아야 하며, 표면관능기가 적고 순도가 높아야 한다. 또한 표면적이 너무 넓거나 입자크기가 아주 작지 않은 것이 좋다. 표면적이 넓을수록 전해질과의 접촉 면적이 넓어져 전해질과 반응이 증가할 수 있고, 입자크기가 작고 구조가 잘 발달한 카본블랙의 경우 분산도가 떨어지기 때문이다[6].

본 연구에서는 메탄의 플라즈마 열분해 방법으로 카본블랙을 제조하고, N₂ 가스 분위기에서 900℃로 열처리하여 물리적·화학적 특성이 다른 시료를 준비하였다. 열처리에 따른 시료의 표면화학그룹의 발달정도, 구조적 차이 등을 알아보고 입자의 전도성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 시료를 직접개미산 연료전지의 촉매 담지체로 활용하여 물리적 특성이 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

실험

원시료인 메탄을 플라즈마 분해시켜 카본 블랙을 취하고 다시 10℃/min의 속도로 900℃까지 승온시켜 1시간 동안 열처리하여 시료를 준비하였다. 원시료(Raw PB)와 열처리

한 시료(PB 900)의 BET Surface area 분석, 열중량 분석, TPD 분석 및 전기전도도를 측정하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 전기전도도가 더 높은 PB 900으로 전기화학적 성능을 평가하기 위해 직접 개미산 연료전지 촉매 담지체로 이용하였고 담지체로 가장 널리 사용되고 있는 Vulcan XC-72와 비교하여 평가해 보았다. 백금염과 금속염을 각각 증류수에 용해시키고 담지체를 첨가하여 충분히 혼합을 시킨 후 환원제를 첨가하여 반응을 유도하였다. 침전된 금속 입자들은 동결 건조법을 통해 각기 다른 카본에 담지된 금속 촉매를 얻을 수 있었다. 각 촉매의 특성은 순수 질소 기체로 용액 중의 산소를 충분히 제거한 0.5 M 황산과 0.5 M 개미산 용액 중에서 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)으로 전기화학적 평가 실험을 수행하였다.

결과 및 고찰

Table.1은 Raw PB와 PB 900에 대한 BET surface area를 측정한 값을 나타낸다. 열처리한 시료의 비표면적이 증가하였는데 이는 열처리를 거치는 동안 pore를 막고 있던 수분 및 휘발분이 분해되었기 때문으로 생각된다.

	Raw PB	PB 900
BET surface area	53.3 m ² /g	104.7 m ² /g

Table.1. BET surface area of raw plasma blacks and heat-treated at 900°C.

Fig. 1은 N₂분위기에서 0°C부터 900°C까지 10°C/min의 속도로 승온하였을 때 Raw PB와 PB 900의 질량변화를 도시하였다. Raw PB의 경우 대략 100°C부터 200°C까지 질량변화가 나타나기 시작한다. 이는 시료 중의 수분이 분해되기 시작하여 휘발분 등 non-carbon content의 분해가 이어지기 때문으로 보인다. 이후 400°C를 전후로 Raw PB와 PB 900의 질량 감소가 나타나는 것은 열안정성이 떨어진 카본블랙 구조가 분해되면서 생긴 결과라고 볼 수 있다. PB 900의 질량 감소량이 Raw PB의 경우보다 적어 순도가 높을수록 열안정성이 더욱 좋다는 것을 알 수 있다[4].

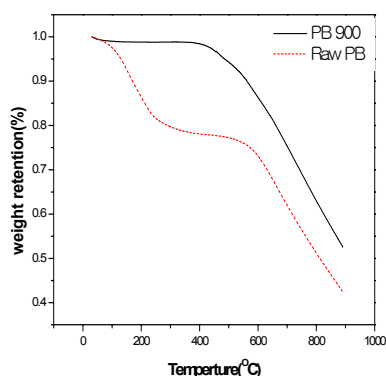


Fig.1 Thermogravimetric curves for raw plasma blacks and heat-treated at 900°C. Heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.

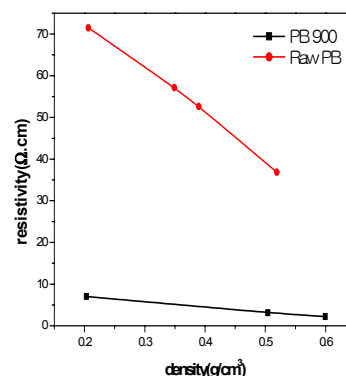


Fig. 3. Electrical resistivity of packed bed of raw plasma blacks and heat-treated at 900°C.

카본 블랙 표면위에 존재하는 surface oxygen functional groups의 양을 조사하기 위해 TPD(Temperature programmed desorption) 분석을 수행하였다. 카본블랙의 surface group은 카본블랙의 wettability, electrochemical reactivity 등의 특성에 관여하며 π 전자를 잡아두어 conductivity를 저하시킨다. 일반적으로 2개의 산소원자를 포함하고 있는 carboxyl, acid-anhydride 및 lactone group은 CO_2 를 방출시키고, 1개의 산소원자를 포함하고 있는 phenol, quinone, carbonyl group은 CO를 방출한다고 알려져 있다. 따라서 이로부터 카본블랙 시료 표면에 존재하는 surface oxygen functional groups의 상대적인 양과 종류를 예측할 수 있다[5-7].

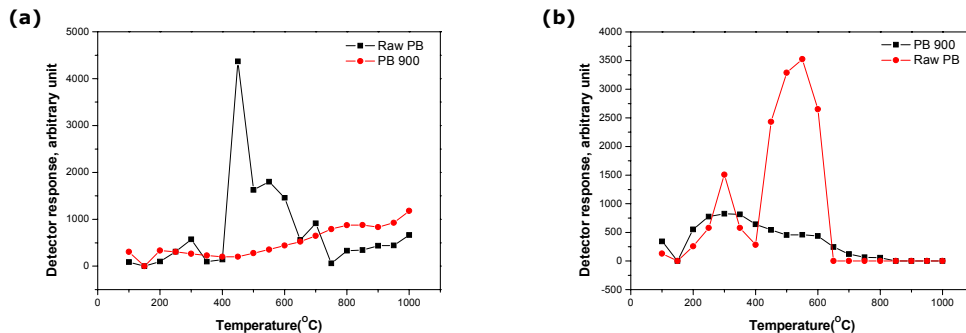


Fig. 2. Surface oxygen functional groups of raw plasma blacks and heat-treated at 900°C evolved as CO and CO_2 by Temperature programmed desorption (TPD). Heating rate of 10°C/min under helium gas atmosphere. a) CO response and b) CO_2 response

Fig. 2는 He 분위기에서 0°C부터 1000°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 5분마다 시료가스를 취하여 GC로 분석한 결과이다. CO response를 Fig. 2(a)에 CO_2 response를 Fig. 2(b)에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 900°C 이후부터 나타나는 탈착은 TGA 분석 결과와 비교해볼 때 카본블랙의 열안정성이 떨어지면서 나타난 결과이기 때문에 surface oxygen functional groups에 의한 CO의 방출이라고 볼 수 없다. Raw PB의 경우 나타났던 400~800°C 부근의 response가 PB 900에서는 거의 나타나지 않음을 볼 수 있다. 이는 열처리로 인하여 유기물이 거의 분해되었기 때문이라고 생각된다. Fig. 2(b)에서 알 수 있듯이 PB 900의 경우 CO_2 탈착이 거의 관찰되지 않았다. 이로부터 PB 900에는 carboxyl, acid-anhydride 및 lactone group의 양이 상대적으로 적음을 알 수 있다. 앞서 살펴본 TGA 결과에서 Raw PB의 경우 carboxyl group의 양이 많으므로 200°C 부근에서 수분 및 휘발분 등으로 인한 1차 분해가 시작되며 열안정성이 부족해 상대적으로 질량의 감소가 더욱 많다는 것에도 일치된다.

Fig. 3은 resistivity measurement tool에 Raw PB와 PB 900의 파우더를 충전하여 전기저항을 구한 결과를 도시하였다. 충전된 카본블랙 파우더의 전기저항은 인가된 압력에 따라 달라지므로 일정부피 내에 충전된 카본블랙 파우더의 밀도를 여러 번 측정하여 평균치를 택해 변수로 하였다. 충전밀도에 따라 전기저항의 크기에 영향을 많이 미치는 것으로 나타났다. 열처리된 PB 900의 저항이 낮아 surface oxygen functional groups의 양이 적을수록 카본블랙의 저항이 작아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 Vulcan XC-72와 PB 900에 담지된 백금-금 합금촉매의 전기화학적 활성을 평가한 그림이다. Fig. 4(a)에 보여지는 것처럼 황산 수용액에서는 백금을 기본으로 하는 전형적인 전기화학적 특성을 보였고 두 카본간의 큰 차이를 발견할 수 없었다. 개미산 산화 반응에 따른 산화 전류를 비교한 Fig. 4(b)에서는 PB 900의 경우가 Vulcan xc-72에 상응하거나 더 좋은 성능을 보였다. 이를 통해 PB 900의 담지체로의 가능성을 확인할 수 있었고 현재 단위전지를 통한 특성 분석 연구가 수행중이다.

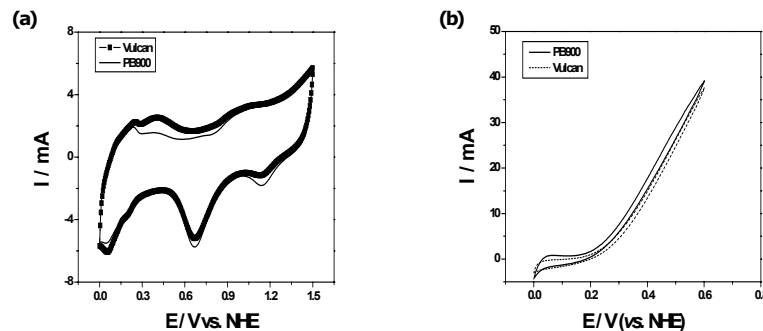


Fig. 4. Cyclic voltammograms of different carbon supported PtAu (a) in 0.5 M H_2SO_4 and (b) in 0.5 M $HCOOH + 0.5 M H_2SO_4$.

결론

본 연구에서는 열분해에 의해 제조된 카본블랙과 이를 N_2 분위기 하에서 $900^\circ C$ 로 1시간 동안 열처리하여 물리화학적 특성이 다른 시료를 준비하였다. 열처리 과정을 거친 시료가 어떠한 특성을 가지는지 알아보기 위하여 입자의 크기, BET surface area, TGA 분석, TPD 분석, electrical resistivity 등을 조사하였다.

그 결과 열처리를 거친 플라즈마 블랙의 전기전도도가 더 높았다. 이는 열처리 과정을 거친 플라즈마 블랙이 순도가 높고, surface oxygen functional groups의 양과 입자들의 크기와 같은 결과들에 기인한다고 본다.

본 연구의 결과를 고찰해 보면 입자의 크기, 비표면적, 순도, surface oxygen functional groups의 양 등의 물리화학적 특성이 복합적으로 전도도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 열처리한 플라즈마 블랙의 시료가 그렇지 않은 시료에 비하여 전기전도도가 더욱 우수하게 나와 직접개미산 연료전지용 촉매 담지체로 더욱 사용가능성이 높을 것으로 추측된다.

참고문헌

- [1] C. Rice, R.I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, Tom Barnard, J. Power Sources, 111 (2002) 83
- [2] *Handbook of battery materials*, J.O. Besenhard, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 34-237(1999)
- [3] I. Balberg, Carbon, 40, 139 (2002)
- [4] Holliday, A. K., Hughes, G., Walker, S. M., *The Chemistry of Carbon*, Pergamon Press, Oxford, 1265(1973).
- [5] Donnet, J. B., Bansal, R. C., Wang, M. J. *Carbon Black, Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, Ch. 3.4(1993).
- [6] Kinoshita, K. "Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties", Jhon Wiley, New York, Sec. 3.1, 7.3.1(1987).
- [7] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Summchen, and C. Roy, Carbon, 39, 1147(2001).