

한국에너지공학회(2003년도)
추계 학술발표회 논문집 P79-84

메탄 플라즈마 분해에 의해 제조되는 카본블랙 특성에 관한 연구

박수연, 유경선, 조원일*, 백영순*, 이중기**

광운대학교 환경공학과

한국가스공사*, 한국과학기술연구원 나노환경연구센터**

A Study on the Characteristics of Carbon Black Prepared by Plasma Pyrolysis

Soo Yeop Park, Kyung-Seun Yoo, Wonihl Cho*, Youngsoon Baek*, Joong Kee Lee**

Dept. of Environmental Engineering, Kwangwoon University

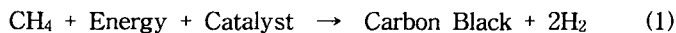
Korea Gas Corporation*

Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology**

1. 서론

현재 무분별한 자원의 사용과 유해물질의 생산으로 인하여 점점 지구환경 오염이 가속화되고 있다. 따라서 앞으로 생산되어지는 물질들은 환경 친화적 이어야하며 부가적으로 생산되어지는 물질 또한 환경 친화적이고 유용하게 쓰여야만 한다. 메탄 혹은 천연가스에서 수소를 제조하는 기술은 니켈계촉매하에 수증기개질법에 의해 수소를 제조하였으나 이는 제조과정 중 과다한 CO₂의 방출로 인하여 지구 온난화에 영향을 끼칠 수 있다.[1] 따라서 환경친화적인 수소를 제조하는 기술 개발은 지구 온난화 문제 해결, 생산 에너지 저감 측면, 부가적으로 생성되는 물질의 사용면에서 매우 유용하다. 최근, 플라즈마에서 수소와 카본블랙을 생성(plasma process)시 CO₂의 방출 억제는 물론 생산 에너지 저감이 된다고 보고 되고 있다.[2]

카본블랙 생성 메커니즘



위 반응식 (1) 에서 볼 수 있듯이 플라즈마 공정에서 수소를 제조시 나노크기의 카본블랙이 부가적으로 생성되어 지는데, 이것이 지니는 전도성의 특징으로 인하여 전극활물질의 도전재로서 응용이 고려되고 있다. 일반적으로 카본블랙은 대기 중에서 0.1~10²S/cm 정도의 전도성을 가지며, 고분자 물질에 일정 농도 이상을 첨가하여 도전재로서 전도성 패키지 제작, 케이블의 반도체층 및 전지 제작 등에 널리 사용하고 있다.[3] 카본블랙은 구형의 기본 입자들이 서로 뭉친 형태로 존재하며, 각각의 기본입자 내부는 350pm~380pm 간격의 층상구조가 표면에 대해 평행한 방향으로 배열되어 있는 모양을 하고 있다. 보통 하나의 층상구조는 3~4개의 층으로 구성되며, 예외적으로 acetylene black의 경우 평균 7개, butylene으로부터 제조된 plasma black의 경우 평균 15개의 층으로 구성되며, 예외적으로 카본블랙의 도전성을 지니는 이유를 설명하는 이론으로는 카본블랙의 입자가 연쇄 구조를 형성하고 이 연쇄를 통하여 π 전자가 이동하여 도전현상이 생긴다는 도전통로설, 연쇄구조가 아닌 경우 카본블랙 입자

간을 π 전자가 jump하여 도전성이 생긴다는 tunnel 효과설, 카본블랙 입자간의 높은 전계 강도에 의해 도전성이 생긴다는 전계 방사설을 들 수 있다.[4]

High structure 카본블랙이 low structure의 것보다 agglomerate의 비응축성 및 shape의 불규칙성이 강하기 때문에 도전성이 우수하며, 공극률이 높을수록 입자경이 작을수록 입자간 거리가 짧기 때문에 도전성이 우수하다. 카본블랙은 그 제법 및 원료에 따라 대개 90~99 중량%의 탄소와 산소, 수소, 황, 질소, 할로젠 등 그밖에 다른 성분들로 구성된다. 이러한 non-carbon contents들은 대부분이 카본블랙 내부보다 표면에 존재하는 것으로 알려져 있으며, 그 농도가 증가하면 도전성은 감소된다고 보고 되어있다.[4~6]

본 연구에서는 메탄의 플라즈마 분해공정에서 여러 가지 촉매를 적용하였을 때 제조된 카본블랙의 특성, 특히 제조된 입자의 전도성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1 비표면적 분석

분석시료는 수분을 제거하기 위해 393.15K에서 가열하였고, 1mmHg까지 degassing하여 전처리 하였다. 측정장치로는 ASAP 2010(Micrometrics international Co.)을 사용하였다. 분석 가스로 질소(N_2)를 사용하였고, analysis bath의 온도는 77.35K를 유지하였다.

2.2 입자크기 측정

입자크기는 Transmission Electron Microscope(TEM)을 이용하여 90000, 400000배로 확대 측정하여 그 크기의 비로써 대략의 입자크기(nm)를 파악하였다.

2.3 열중량 분석

온도에 따른 화학적 안정성을 조사하기 위해 열중량 분석기(TGA, thermogravimetric analyzer, TA Instrument Co.)를 이용하였다. 분석시료는 수분함량, 휘발분, 등을 비교하기 위해 N_2 를 통과시키며 800℃까지 10℃/min의 승온속도로 분석하였다.

2.4 TPD(temperature programmed desorption)분석

카본블랙 표면위에 존재하는 surface oxygen functional groups를 조사하기 위해 TPD 실험을 수행하였다. Oxygen trap(MnO/SiO_2)과 Moisture trap(Zeolite)을 설치하여 실험시 외부로부터의 산소와 수분의 유입이 전혀 없는 상태에서 시료가 충전된 quartz재질의 내경 4mm의 반응기에 99.999%의 helium gas를 15cc/min의 유량으로 흘리며 30분간 degassing 한 후 반응기 승온속도 10℃/min의 속도로 1000℃까지 승온하여 발생하는 CO와 CO₂를 GC(Shimadzu, GC-8A, TCD)에서 분석하였다. GC의 분석조건은 검출기 온도와 오븐 온도를 각각 120℃와 100℃로 setting하였으며, CO와 CO₂의 분리를 위해 porapak-Q 칼럼을 사용하였다. Fig. 1에 장치의 개략도를 나타내었다.

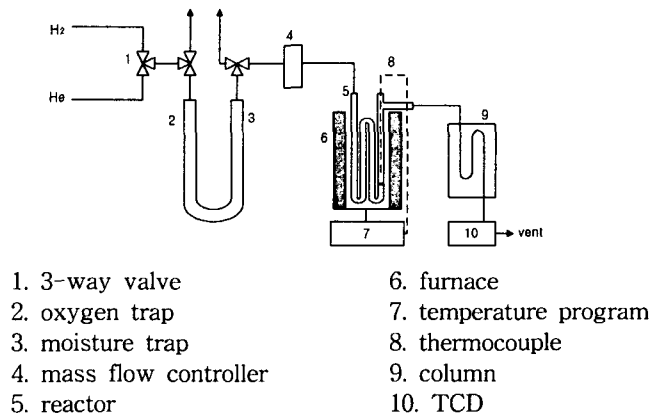


Fig. 1. Schematic diagram of temperature programmed desorption (TPD) apparatus.

2.5 전기 전도도

각 카본블랙의 전기전도도를 측정하기 위하여 전기충방전 장치를 사용하여 측정하였다. 4-probe method를 이용하기 위하여 제작된 resistivity measurement tool을 전기충방전 장치(Won A Tech, WBCS3000)에 연결하여 측정하여 두 탐침 사이에 전류를 흘려서 나머지 두 탐침 사이의 전압강하를 구하여 저항을 측정하는 원리이다.[7] Fig. 2에 장치의 대략적인 개략도를 나타내었다.

전기전도도(L) : $L=1/R=(A \times K)/l$

여기서 : $K(=1/\rho)$ = 비전도도(Specific conductance)($1/\Omega\text{cm}$), $R(\Omega) = \rho \cdot l/A$, ρ = 저항도(Ωcm)
 l = 두 전극간의 거리(cm), A = 단면적(cm^2)

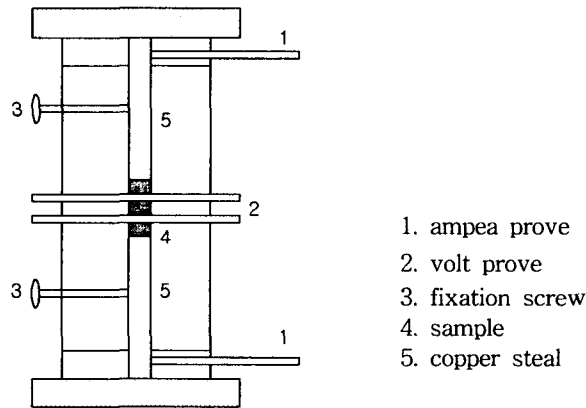


Fig. 2. Resistivity measurement tool for plasma blacks.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 Honeycomb, Pt, Pt-Rh, Pd에 대해 TGA 분석결과를 도시한 그림이다. 550℃를 전후로 질량비율이 급격히 감소함을 볼 수 있는데 이는 카본블랙 시료중의 수분 및 휘발분등 non-carbon content의 분해와 함께 열안정성이 떨어지는 카본구조가 분해 되면서 생긴 결과이며 따라서 시료중의 수분 및 휘발분 함량이 나타난다고 볼 수 있다. Pt을 촉매로 사용한 경우 다른 샘플과 비교하여 600℃ 이상의 온도에서도 열안정성이 비교적 좋으며 수분 및 휘발분의 함량이 낮아 순도가 높음을 알 수 있다. Honeycomb, Pd, Pt-Rh는 600℃ 이상에서 열안정성이 크게 떨어지며 non-carbon content 함량이 많다고 볼 수 있다.[8]

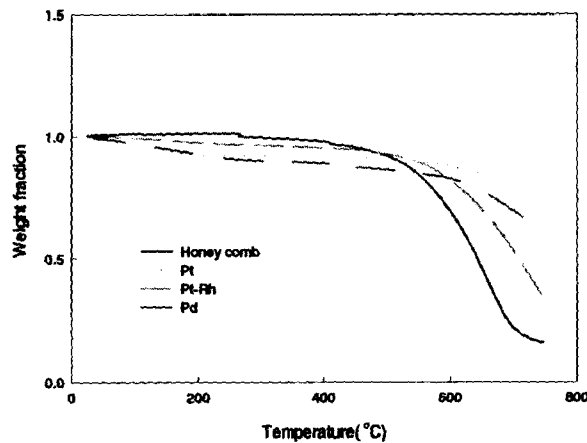


Fig. 4. Thermogravimetric curves for plasma blacks. Heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.

카본블랙의 surface group은 카본블랙의 wettability, electrical·chemical reactivity 등의 특성에 관여하여 π 전자를 잡아두어 conductivity를 저하시킨다. 일반적으로 2개의 산소원자를 포함하고 있는 carboxyl, lacton group은 CO_2 를 방출하고, 1개의 산소원자를 포함하고 있는 phenol, quinone, carbonyl group은 CO를 방출한다고 알려져 있다.[9] 이로부터 카본블랙 시료 표면에 존재하는 surface oxygen functional group의 상대적인 양과 종류를 예측할 수 있다. Fig. 5는 temperature programmed desorption 실험 결과를 가지고 surface oxygen functional group의 전체 방출 되는 양을 도시하는 그래프이다. 따라서 surface oxygen functional group은 Honeycomb>Pt-Rh>Pd>Pt의 순으로 큰 것으로 관찰되었다.

Fig. 6은 카본블랙을 resistivity measurement tool에 충전한 다음 전도도를 구한 그림이다. 카본블랙의 저항도는 충전량이 늘어날수록 저항도가 감소됨을 알 수가 있다[10]. 또한 0.2g/cm³ 이상부터는 Pt-Rh의 저항도가 더욱 감소하나 감소율이 점점 떨어지는 것을 알 수가 있다. 이 결과에서 Pt가 가장 저항도가 낮게 나타나고 있는 것으로 판단된다.

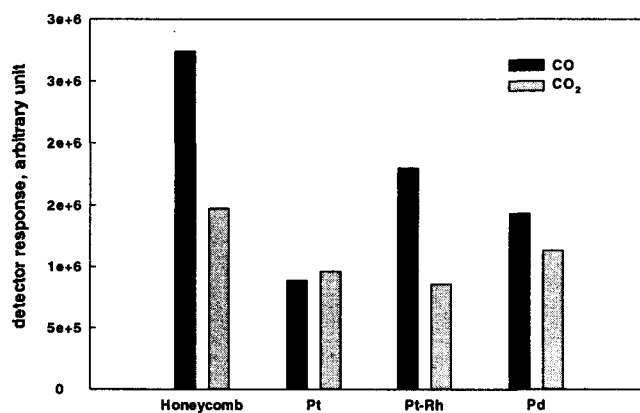


Fig. 5. Comparison of the amount of surface oxygen functional groups for the plasma blacks prepared by plasma pyrolysis over various metallic honeycomb catalysts.

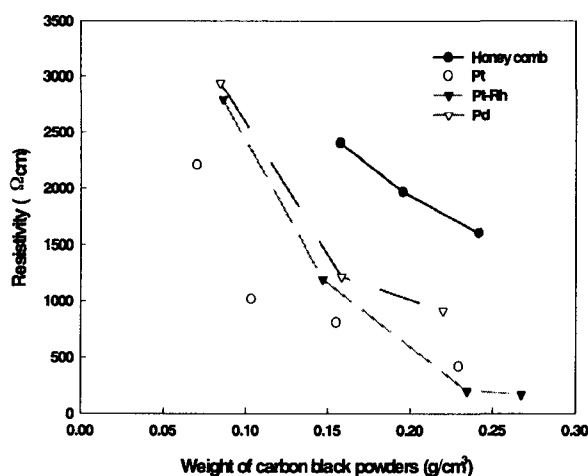


Fig. 6. Specific resistivity of plasma blacks prepared by plasma pyrolysis over various metallic honeycomb catalysts.

4. 결 론

환경적인 문제와 plasma 기술의 증가로 인하여 카본블랙과 수소를 CO₂의 방출 없이 동시에 제조하는 방법들 중 본 연구는 금속촉매가 코팅된 honeycomb반응기에서 플라즈마 공정 중 생성되는 카본블랙의 물리화학적 특징이 각종촉매에 따라 어떠한 영향을 받는지를 알아보려고 입자의 크기, BET surface area, TGA 분석, TPD 분석, electrical resistivity 등을 조사하였다.

그 결과 Pt촉매로 코팅된 Honeycomb의 반응기에서 나온 카본블랙이 전기전도도가 높게

나타났다. 이는 Pt로 코팅된 Honeycomb의 반응기에서 나온 카본블랙이 순도가 높고, surface oxygen functional group의 양이 작고, 입자의 비표면적이 작고, 공극률과 입경과 같은 결과들에 기인한다고 본다. 본 연구의 결과를 고찰하였을 때, 입자크기, 비표면적, 입자의 응집구조, 순도, surface oxygen functional group의 양등의 물리화학적 특성이 복합적으로 전도도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 사용되어진 Pt, Pt-Rh, Pd 촉매중 Pt가 카본블랙을 가장 전기전도성이 우수하게 제조할 수 있는 것으로 사료된다.

5. 참고문헌

- [1] Ko, K.D., Lee, J.K., Park, D.K, Shin, S.H. Korean J. of Chem. Eng. 12, 470(1995)
- [2] Fulcheri, L., Probst, N., Flamant, G., Fabry, H., Grivei, E., Bourrat, X. Carbon, 40, 169(2002)
- [3] Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Summchen, L., Roy, C. Carbon 39, 1147(2001)
- [4] Donnet, J. B., Voet, A. "Carbon Black : Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement", Marcel Dekker, New York, 87(1987).
- [5] Yoon, S.R., Lee, J.K., Ju, J.B., Cho, B.W., Park, D.K., Carbon Science 17, 3(2002)
- [6] Donet, J. B., Bansal, R. C., Wang, M. J., "Carbon Black : Science and Technology", second edition, Marcel Dekker, New York, 175(1993)
- [7] Balberg, I. Carbon, 40, 139(2002)
- [8] Holliday, A. K., Hughes, G., Walker, S. M. "The Chemistry of Carbon", Pergamon Press, Oxford, 1265(1973)
- [9] Kinoshita, K. "Handbook of battery materials", Besenhard, J. O.(ed), Wile-VCH, Weinheim, 234(1999), 234.
- [10] Carmona, F. Physica A, 157, 461(1989)