

PVB와 니켈 그린 시트의 열분해

徐廷珠^{†*} · 鞠承澤 · 金 健

고려대학교 화학과

[†] 기초과학지원연구소

(1995. 10. 28 접수)

Thermal Decomposition of PVB(polyvinyl butyral) and Ni Green Sheet

Jungju Seo[†], Seung Taek Kuk, and Keon Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]Korea Basic Science Institute, Seoul Branch, Seoul 136-075, Korea

(Received October 28, 1995)

요 약. 연료 전지를 구성하는 세라믹의 결합제로 쓰이는 PVB(polyvinyl butyral)의 열에 의한 분해와 제거과정을 알아보기 위하여 TG분석과 열분해 후 발생하는 기체를 GC/MS로 분석하여 그 분해산물을 살펴 보았다. PVB 자체의 열분해와 니켈 그린 시트상의 열분해에서 주로 나오는 기체의 종류는 비슷하나 온도에 따라 생성되는 상대적인 양에는 차이가 있었다. 또한 공기 분위기에서보다 수증기가 어느 정도 있고 니켈 등 금속이 있는 상태에서 카르복실산의 양이 많아지고 난분해성 화합물이 많이 배출되었다. 그리고, 니켈은 PVB 분해에 있어서 촉매로서 작용하였다.

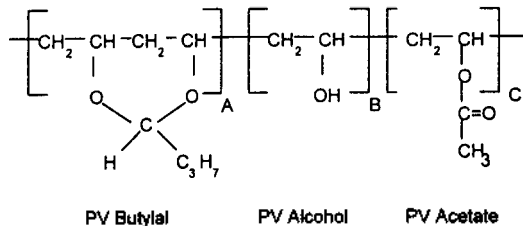
ABSTRACT. To determine burn-out condition of polyvinyl butyral as binder, TGA and GC/MS were used to analyze decomposed products of PVB and Ni green sheet during binder pyrolysis. The produced gases are similar in kind each other but the relative amount of produced gases was different. When the atmosphere air contains water, relatively larger amount of carboxylic acids and aromatic compounds were detected, and the amount of the decomposed products were larger in Ni green sheet than PVB alone. And Ni acted as a catalyst in the thermal decomposition of PVB.

서 론

차세대 연료전지라 불리는 용융 탄산염 연료전지(MCFC: Molten Carbonate Fuel Cell)는 전극과 전해질, 지지체 그리고 분리판으로 구성되어 있다. 전극과 지지체는 주재료 물질과 첨가제들을 균일하게 섞어서, 점도가 적당한 상태에서 일정한 두께로

테이프 캐스팅(tape casting)하여 그린 시트(green sheet)로 만든다. 이때 PVB는 결합제로 사용되는데 그 구조는 다음과 같다.

PVB(polyvinyl butyral)는 산업현장에서나 또는 상업적으로 널리 쓰이는 고분자 물질 중의 하나로 세라믹 등의 성형용 결합제로 주로 쓰이는 물질이다. 폴리 비닐 부틸알은 폴리 비닐 알콜과 알데히드 등의 반응으로 만들어지는데 아세탈 반응의 조건에 의해 히드록시 그룹과 아세테이트 그룹, 아세탈 그룹의 상대적인 양이 정해진다. 이때 아세테이트 그룹은 2% 이내(C≤2 wt%), 알콜그룹은 20% 이내(B≤20 wt%)의 조성을 가진다. 이중 히드록실 그룹과 아세테이트 그룹이 세라믹 표면에서 고분자의 집착을



촉진시키는 역할을 한다.

테이프 캐스팅 과정이나 세라믹 성형 과정에서 유기 첨가제들의 연소를 조절하는 것은 균열을 예방하고, 소결을 방해하는 잔류 탄소를 최소화하기 위해 필요하다. 연료전지의 전극들은 소결과정에서 적절한 기공 특성과 안정된 구조를 가져야 하고 연료전지 자체도 650 °C의 고온에서 운전되므로 결국 이러한 결합제들이 얼마나 잘 분해하여 제거되느냐가 중요한 요소가 된다.¹

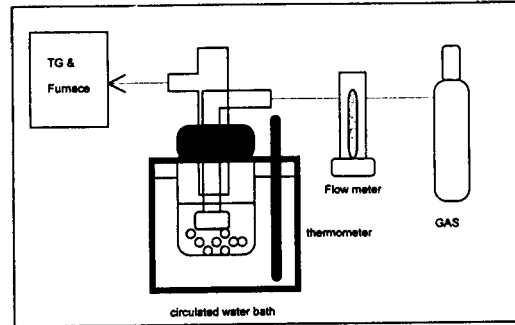
결합제로 쓰이는 고분자의 열분해에 관해서는 오래 전부터 연구되어진 사항이나^{2,3} PVB의 경우 단일 종류로 구성된 고분자가 아니고 분해산물이 복잡하여 반응 메커니즘이 간단하지 않다. Bakht 등은 비닐알콜 단위의 탈수반응에 의해 물이 제거되며 자유라디칼 반응과 분자내 제거 반응에 의해 부탄알이 생성된다고 제안하였고,⁴ Masia 등이 Ce, Al, Cr, Si, Ti, Zr 등 여러 금속의 산화물을 PVB와 필름 형태로 만들어 TGA와 FT-IR 분석을 통하여 열분해 과정중 금속 산화물에 따른 영향을 조사하여 고리-제거 반응을 제안하였다.⁵

Pyrolysis-GC를 통한 연구는 Yamanaka 등에 의해 시도되었으며 순수 PVB와 유전체와 혼합한 PVB의 열분해를 관찰하였다.⁶ 잔류 탄소량을 줄이기 위해 많이 시도되고 있는 수증기와 혼합기체를 사용하는 방법은 Wall 등이 실험적, 수학적으로 전반적인 과정을 연구하였다.⁷

결합제는 순수한 PVB의 열분해와 금속이나 금속의 산화물이 혼합된 경우 분해온도와 속도가 다르다고 알려져 있으나 그 분해 메커니즘은 여전히 논쟁되어지고 있다. 따라서 여러 조건에서 순수한 고분자의 분해산물을 가스크로마토그래피-질량분석기를 통해 분석하여 실제 전극에서 고분자의 분해과정과 비교 분석하여 잔류 탄소량을 최소화하고 적당한 연료전지 운전조건을 찾는 데 이 연구의 목적이 있다.

실 험

본 실험에 사용한 PVB는 Monsanto제품인 Butvar B-98을 사용하였고 다공성 전극은 INCO사 #255 Ni를 20%의 무게%로 결합체에 테이프 캐스팅 방법으로 제작하였다.



Experimental apparatus for air/H₂O atmosphere

기체 조건은 다음과 같이 제작한 장치를 사용하여 50 °C의 증류수에 공기를 불어넣어 수증기가 들어있는 공기를 만들었다. 열분해 기체들의 검출은 이를 자체 제작한 관형 전기로에 연결하여 분당 2도의 승온속도로 100 cc/min의 속도로 분위기를 기체를 흘려주면서 발생하는 기체를 TG에 연결하거나 기체 분석용 주사기로 주입하여 GC 또는 GC/MS로 분석하였다.

열분석기는 Stanton Redcroft TG1000을 승온속도 10 °C/min으로 기체 속도 100 cc/min의 조건으로 사용하였으며, Hewlett-Packard 5890 GC에 검출기로 FID와 HP5988 MS를 사용하여 물질을 확인하였다. 사용 칼럼은 CHROMPACK사의 Polaplot-Q (0.32 mm×12 m×20 μm) 칼럼을 시료 주입구 온도 200 °C, 검출기 온도 230 °C, 오븐 온도 30 °C에서 2분 유지 후 분당 10도씩 230 °C까지 올린 후 이 온도에서 10분간 유지시켰다. 질량분석기 조건은 이온원 온도 200 °C, 이온화 에너지 70 eV이다.

결과 및 고찰

열분석. TG에 의하면 PVB는 여러 단계의 분해 과정을 거치게 된다. Fig. 1은 PVB와 니켈 그린 시트의 TGA 곡선을 보여주고 있다. 공기중에서 PVB의 분해는 Shin의 실험⁸에서 보여주듯이 첫번째 단계에서 주사술의 분해와 더불어 가지 제거 반응이 주로 일어나며 큰 무게 감소를 보이고, 두번째 단계에서는 잘 분해되지 않는 고리화합물과 고온에서 형성된 교차 결합 구조가 200~300 °C 정도의 차이를 보이며 분해함을 알 수 있다. 이 양상은 공기중의 니켈 그린 시트 열분해에서도 비슷한 다단계의 열분해 과정을 보이며 니켈 등 금속 촉매의 영향으로 PVB 자체보다

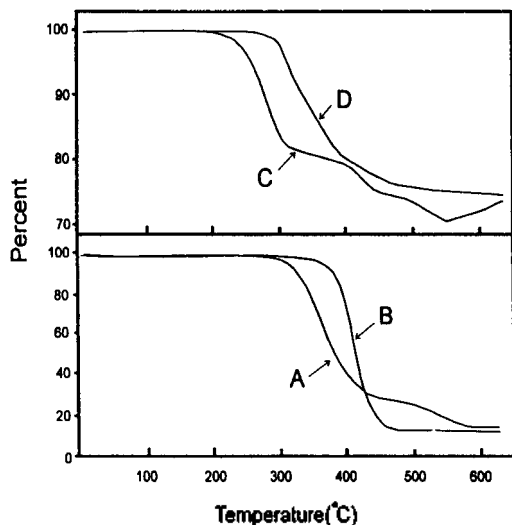


Fig. 1. TGA curves for PVB and Ni green sheet A) PVB in air, B) PVB in N_2 , C) Ni green sheet in air, and D) Ni green sheet in N_2 .

열분해 시작온도가 $100^\circ C$ 정도 빨라 진다. 첫번째 단계에서 기율기의 차이로부터 부탄알의 분해 속도는 니켈 그린 시트가 PVB보다 빠름을 알 수 있다. 니켈 그린 시트의 경우 $500^\circ C$ 이상의 높은 온도에서는 니켈이 산화되면서 무게가 증가하는 결과를 보이고 있고 따라서 산소가 없는 조건에서는 이런 현상이 일어나지 않는다.

PVF(polyvinyl formal)을 결합제로 사용하였을 경우 Cr, Mn, Fe, Co, Ni을 혼합하였을 때 분해온도가 낮아지고 고분자 결합제에 대한 금속의 무게비가 낮을수록 전체 무게의 1/2을 잃는 지점인 특성온도(Characteristic Temperature: T_c)가 높아졌다.⁹ PVB의 경우도 Fig. 2에서와 같이 20 wt%의 TGA곡선이 PVB 50 wt%의 니켈 그린 시트의 열분해보다 150도 정도 더 낮은 온도에서 먼저 진행된다. 또한 공기중에서 측정하는 것보다 연료전지 운전시처럼 공기를 불어 넣어주면서 측정하였을 때 더 낮은 특성 온도(T_c)를 보인다. 공기만을 불어 넣었을 때와 수증기를 포함한 공기를 불어 넣었을 때의 TGA 결과는 거의 차이가 없다. 그러나 분해 산물의 생성 메카니즘은 각 조건마다 다를 수 있으므로 기체 크로마토그래피 분석을 통하여 살펴보았다.

기체 크로마토그래피 분석. PVB를 여러가지 조건에서 열분해시켜 발생하는 기체를 기체 크로마토

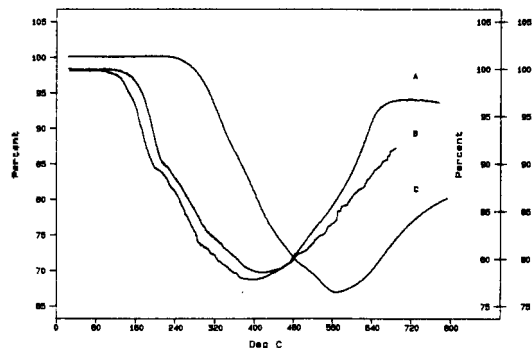


Fig. 2. TGA curves for Ni green sheet in various condition. A: Ni green sheet (20% PVB), B: Ni green sheet (20% PVB) in air flowing 100 cc/min, C: Ni green sheet (50% PVB) in air.

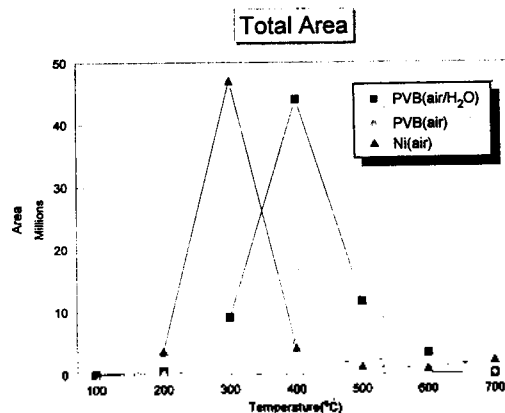


Fig. 3. Total area vs. temperature plot of GC chromatogram.

그래피로 분석하여 얻은 크로마토그램의 전체 면적을 온도에 따라 살펴보면 Fig. 3과 같다. PVB의 경우 $400^\circ C$ 근처에서 가장 많은 기체가 발생하고 니켈 그린 시트는 공기 분위기에서 PVB보다 낮은 $300^\circ C$ 근처에서 가장 많은 열분해 산물이 생성된다.

대체적으로 공기 분위기보다 공기/ H_2O 분위기에서는 GC의 감도를 한 두단계 낮추어야할 정도로 훨씬 많은 양의 분해산물이 관찰되었다. 이는 공기 중의 H_2O 가 유기물과 반응하기 때문이라 생각된다. 공기/ H_2O 분위기에서 니켈 그린 시트의 경우는 $500^\circ C$ 이상의 높은 온도에서는 유기물들이 물과 반응하여 많은 양의 고리 화합물이 나오므로 다른 물질이 생성되어 같이 비교하기가 힘들었다. 그러나 주 분해산물의 종류는 상대적 양만 차이가 날 뿐 비슷한

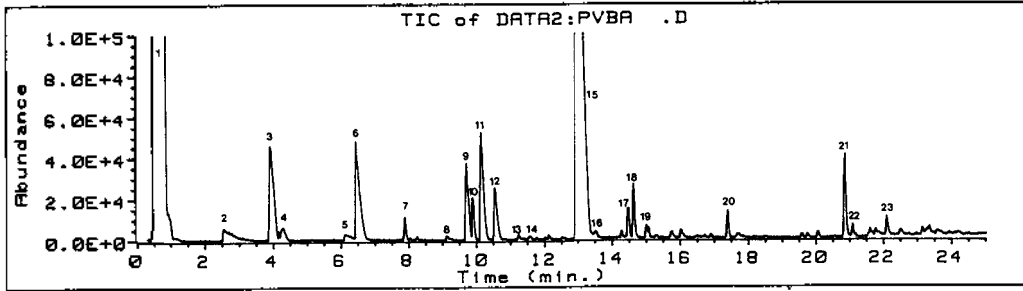


Fig. 4. GC/MS chromatogram of PVB pyrolysis in 400 °C air. 1: gas mixture, 2: water, 3: propane, 4: methanol, 5: methanol, 6: acetal, 7: butene, 8: ethanol, 9: methyloxirane, 10: propenal, 11: propanal, 12: propanone, 13: pentene, 14: cyclopentene, 15: butanal, 16: acetic acid, 17: butenal, 18: benzene, 19: butanol, 20: methylbenzene, 21: phenol, 22: benzaldehyde, 23: trimethylbenzene.

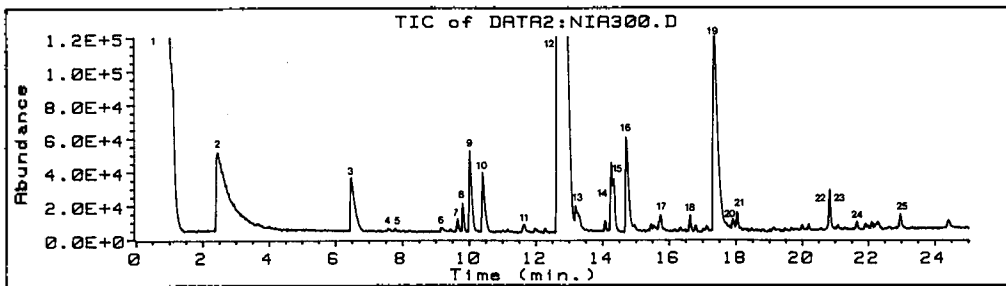


Fig. 5. GC/MS chromatogram of Ni green sheet pyrolysis in 300 °C air. 1: air, 2: water, 3: acetal, 4: butene, 5: butadiene, 6: ethanol, 7: furan, 8: 2-propenal, 9: propanol, 10: 2-propanone, 11: 3-pentadiene, 12: butanal, 13: acetic acid, 14: butenal, 15: benzene, 16: butanol, 17: methylbutanol, 18: 3-pentene-2-one, 19: butanoic acid, 20: 2-furan carboxylic acid, 21: hexanal, 22: phenol, 23: benzaldehyde, 24: 2-pentyl furan, 25: phenyl ethanone.

결과를 보였다.

여러 가지 기체 조건에서 PVB를 열분해하여 발생하는 기체를 GC/MS로 분석하여 확인한 결과 주로 나오는 기체의 종류는 비슷하나 온도에 따라 생성되는 상대적인 양은 차이가 있다. 또한 미량이 검출되는 화합물들 중에는 물질 자체가 다른 경우가 많았다.

대체적으로 PVB의 경우 공기분위기와 공기/H₂O 분위기 모두 Fig. 4와 같이 머무름시간이 빠른 탄소수 5개 이하의 알칸, 알콜, 알데히드, 케톤, 알켄 등이 주분해 산물로 생성되고 벤젠, 메틸벤젠, 페놀 등의 고리화합물이 소량 생성되었다. PVB의 경우 공기분위기와 공기/H₂O 분위기에서 나오는 주요 기체의 종류는 거의 비슷하다.

공기중에서 니켈 그린 시트는 Fig. 5와 같이 머무름시간이 빠른 알콜, 알데히드 등과 더불어 카르복실

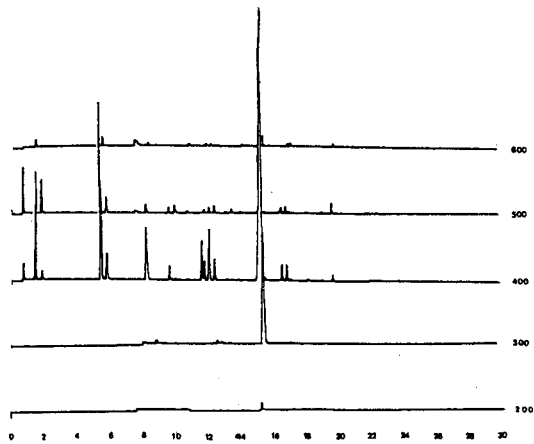


Fig. 6. The pyrolysis chromatogram of PVB.

산과 방향족 고리화합물이 나타남을 알 수 있다. 따라서 니켈이 있을 경우 PVB 자체의 분해와 비교해

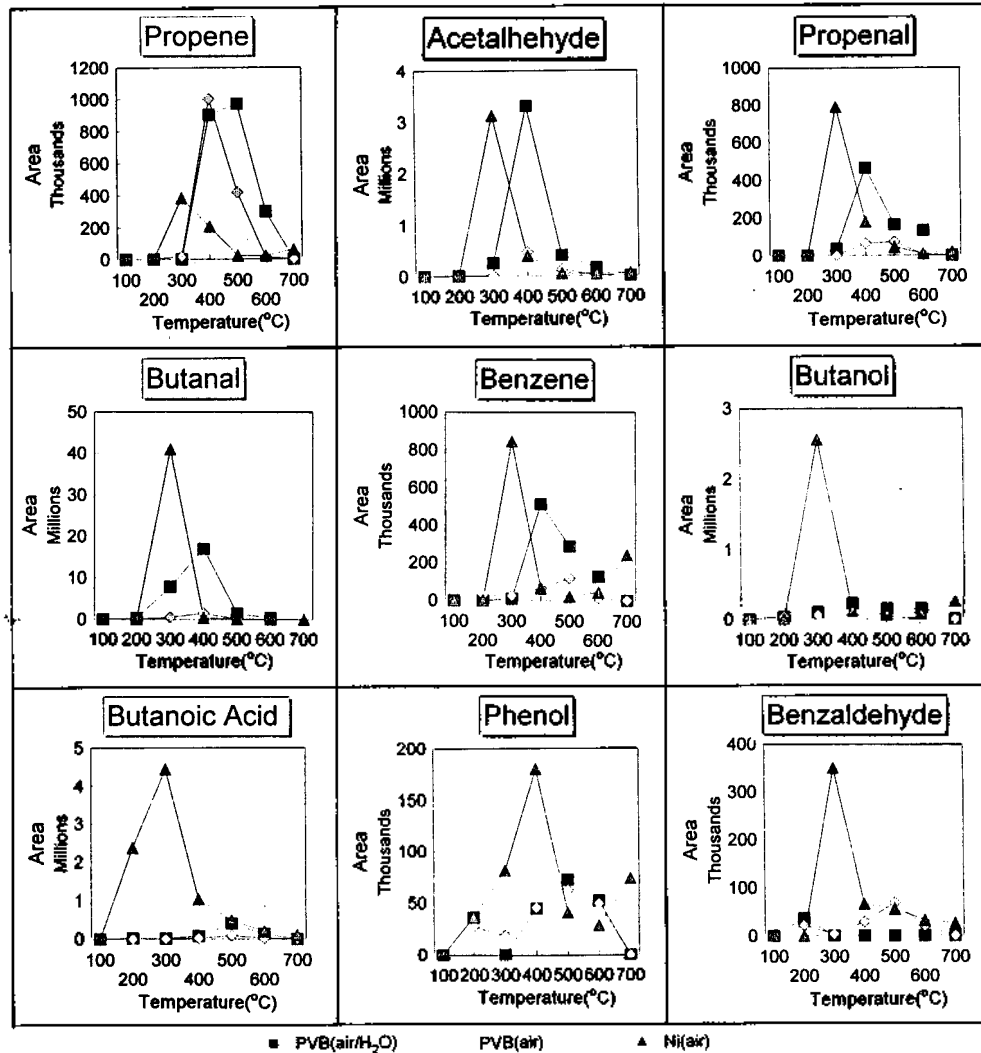


Fig. 7. The various gas peak areas produced change during pyrolysis.

보면 머무름 시간이 긴 복잡한 여러 물질들이 미량 생성되었다. 특히 카르복실산이나 방향족 유기물들이 상대적으로 많이 생겼음을 알 수 있다. Fig. 6은 공기중에서 200°C에서 600°C까지 온도를 올리면서 나오는 PVB의 분해산물을 분석한 결과이다. 300°C에서 열분해가 시작되어 400°C에서는 분해가 빨리 진행됨을 볼 수 있다.

여러 조건에서 온도에 따른 화합물의 분포를 살펴보면(Fig. 7) 주 분해산물인 부탄알의 경우 PVB 분해에 있어서는 기체 조건에 관계없이 전체 온도 영역에 걸쳐 지속적으로 나오는데 반하여, 니켈 그린

시트의 경우 300°C에서만 갑자기 많은 양이 배출되고 다른 온도 영역에서는 별로 검출되지 않았다. 이는 니켈이 촉매로서 작용하여 PVB가 300°C 정도에서 거의 다 분해하는 것으로 볼 수 있다.

500°C 정도의 높은 온도에서 PVB의 분해산물은 주로 머무름 시간 앞쪽의 휘발성 기체들과 부탄알인데 반하여 니켈 그린 시트의 경우 Fig. 8과 같이 부탄알은 거의 보이지 않고 부탄산과 벤젠고리 화합물로 이루어져 있다. 이로부터 PVB의 분해속도가 니켈 그린 시트의 경우보다 느림을 알 수 있다. 이 결과는 TG 곡선과도 일치하며 니켈이 촉매로서 작

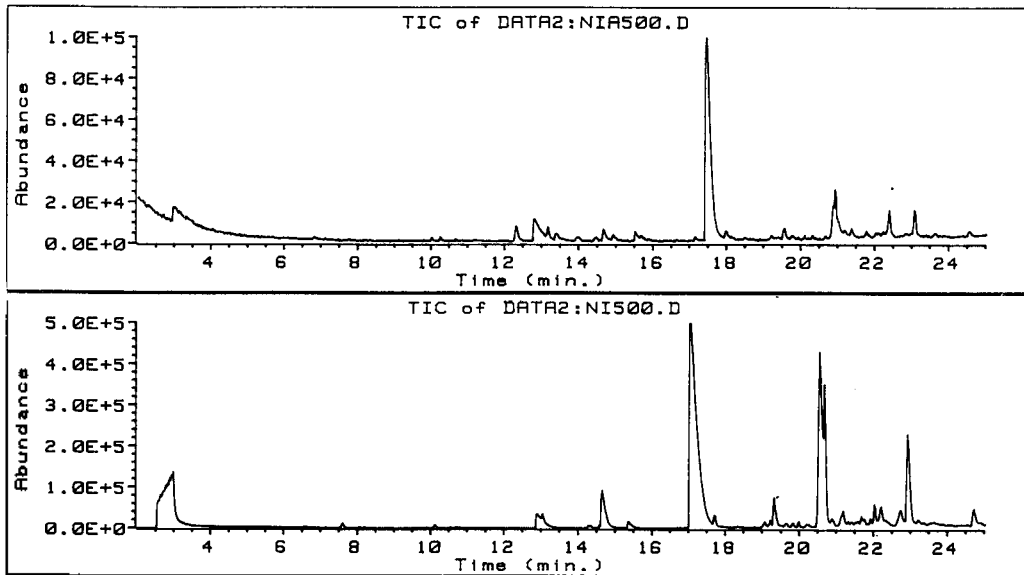


Fig. 8. Pyrolysis GC/MS chromatogram of Ni green sheet pyrolysis in 500°C air. upper: air, lower: air/H₂O.

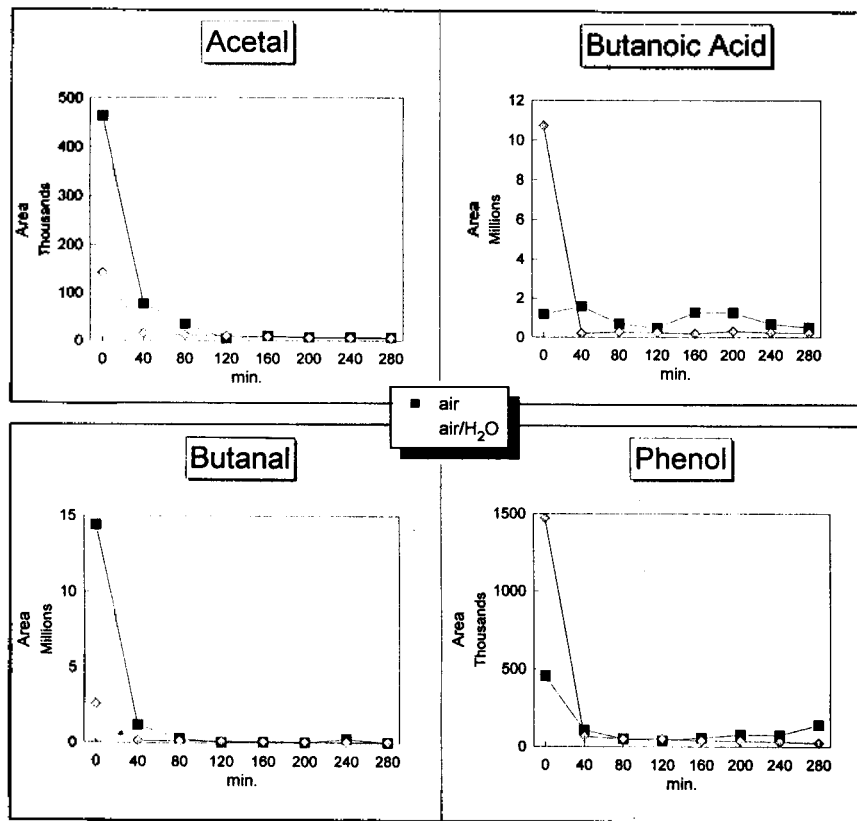


Fig. 9. The major gas peak changes of Ni green sheet during pyrolysis under air and air/H₂O.

용함을 보이는 하나의 증거가 된다. 또한 GC상으로는 나타나지 않으나 GC/MS에서 관찰되는 물의 양을 비교하면 니켈 그린 시트의 경우 3분대에 많은 양의 물 피크가 보이나 PVB에서는 별로 보이지 않는다. Masia 등의 IR 결과를 보면⁵ PVB는 온도가 올라갈수록 기체에서 -OH 봉우리가 줄어드는 반면 금속산화물-PVB 혼합체에서는 350℃ 이후에 -OH 봉우리가 다시 생겨남을 볼 수 있다. 따라서 니켈이 들어갔을 경우 PVB 혼자만 있을 때와는 같은 메카니즘으로 분해하지 않음을 예측할 수 있다.

PVB와 니켈 그린 시트의 분해에 있어서 가장 큰 차이점은 GC상 부분에 나오는 휘발성 기체들이다. PVB 분해의 경우 공기, 공기/H₂O 분위기 모두 400℃ 이상의 온도에서 상당한 양의 기체 봉우리가 보이나 니켈 그린 시트에서는 전혀 검출되지 않았다. Yamanaka 등은 메탄, 에탄 등으로 보고 있으나 GC/MS 결과 m/e 28 봉우리와 더불어 많은 양의 m/e 44의 봉우리가 보이므로 이산화탄소를 포함한 기체라고 생각된다. 전체 분해 산물중에 나오는 부탄알의 양을 봉우리 면적으로 산출해 보면 공기중의 니켈 그린 시트의 경우 70% 정도를 부탄알이 차지하나 PVB의 경우는 머무름 시간이 빠른 영역에서 나오는 혼합기체 및 프로판, 프로펜, 아세트 알데히드, 부텐 등의 양이 상대적으로 많아 부탄알의 양은 30%에 불과하므로 이로부터도 다른 분해 과정을 거치는 것을 추측할 수 있다. 니켈이 부탄알로의 분해를 촉진시키고 있다.

카르복실산의 경우 아세트산, 프로판산, 부탄산 등이 관찰되는데 일반적으로 공기에서보다 공기/H₂O에서 더 많이 관찰되고 PVB 자체보다는 니켈 그린 시트에서 그 양이 많다. 페놀 및 벤젠 알데히드의 경우 GC에서 거의 같은 머무름시간대에 나오므로 그 양을 합쳐서 환산하였는데 역시 PVB 자체의 분해보다 니켈 그린 시트에서 더 많이 검출되며 공기 분위기보다 공기/H₂O 분위기에서 많은 양이 나온다. 일반적으로 부탄알 봉우리를 중심으로 머무름 시간이 빠른 물질들은 PVB 분해에서 양이 많고 머무름 시간이 느린 물질들은 니켈 그린 시트 열분해에서 많다.

니켈 그린 시트의 수증기에 대한 영향을 알아보기 위해 분해 속도가 적당한 300℃에서 일정한 온도로

5시간 유지시키면서 일정시간 간격으로 발생하는 기체를 살펴보았다. 이 결과 Fig. 9와 같이 공기 분위기에서는 아세트알과 부탄알이 순간적으로 많이 분해되어 나오고 공기/H₂O 분위기에서는 페놀과 부탄산의 양이 월등히 많이 관찰되었다. 이로부터 물이 유기물과 반응함을 재확인할 수 있었다.

결 론

PVB의 분해 과정에서 고려하면 공기분위기보다는 수증기가 어느 정도 있고 니켈 등 금속이 있는 상태에서 더 산화가 잘 진행되며, 분해되지 않는 탄소가 수증기속의 산소와 반응하여 분해산물중 카르복실산의 양이 많아지고 높은 온도에서 난분해산물인 벤젠고리 화합물을 배출하여 잔류탄소량을 줄이는 것 같다. 특히 니켈은 PVB 분해에서 촉매로서 작용하여 분해 속도를 빠르게 한다.

본 연구는 1995년도 교육부 기초과학 육성연구비(BSRI-95-3407) 및 한국과학재단(94-1400-09-01-3)의 지원에 의하여 연구되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. 홍성안; 남석우. *J. Korean Ind. & Eng. Chem.* 1992, 3(4), 535~546.
2. Beck, W. H. *Combustion and Flame* 1987, 70, 171~190.
3. Smith, C. G.; Nyquist, R. A.; Smith, P. B.; Pasztor, Jr., A. J.; Martin, S. J. *Anal Chem.* 1991, 63, 11R~32R.
4. Pakistan, F. B. *J. Sci. Ind. Res.* 1983, 26(1), 35.
5. Maisa, S.; Calvert, P. P.; Rhine, W. E.; Bowen, H. K. *J. Material Sci.* 1989, 24, 1907~1902.
6. Ymanaka, S.; Maruyama, G.; Ueyama T. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1992, 100(5), 657~662.
7. Wall, D. R.; Sohn, H. Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, 73(10), 2944~2961.
8. Shit, W. K.; Sack, M. D.; Scheiffrr, G. W.; Sun, Y. N.; Williams, J. W. *Ceram. Trans.* 1988, 549~558.
9. Angermann, H. H.; Yang, F. K.; Omer Van Der Biest *International Journal Powder Metallurge* 1992, 28(4), 361~367.