Carbon Science

Vol. 4, No. 2 June 2003 pp. 74-78

A Study on the Characteristics of Plasma Blacks Prepared by Plasma Pyrolysis Over Metals Coated Honeycomb Catalysts

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

Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea
*Dept. of Environmental Engineering, Kwangwoon University, 447-1, Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 136-791, Korea
**Korea Gas Corporation, 973, Dongchun-dong, Yeonsu-Ku, Incheon 406-130, Korea
♠e-mail: *leejk@kist.re.kr*

(Received June 10, 2003; accepted June 27, 2003)

Abstract

Four kinds of plasma blacks were prepared by plasma pyrolysis under various metallic catalysts coated on honeycomb, and investigated the catalytic effect on the characteristics of the plasma blacks prepared under plasma pyrolysis condition. Pt, Pt-Rh, and Pd catalysts were employed as active materials to prepare the plasma blacks. In the experimental range studied, the metallic catalysts influenced on surface area, particle size, surface oxygen content and electrical conductivity of the plasma blacks prepared. It was showed that more dense particle of plasma blacks were prepared under existence of metallic catalysts. Presence of the metallic catalyst reduces the electrical resistivity of plasma blacks due to the decrease in the amount of oxygen functional groups. The highest electrical conductivity of plasma black was observed in the Pt catalyst and then followed by those Pt-Rh, Pd and bare cordierite honeycomb.

Keywords : *Plasma blacks, Plasma pyrolysis, Metallic catalysts, Surface oxygen functional groups, Electrical conductivity*

1. 서 론

현재 지구는 무분별한 자원의 사용과 유해물질의 생산으로 인하여 점점 대기, 수질, 토양 등의 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 CO_2의 방출로 인하여 지구 온난화에 영향을 끼칠 수 있다[1]. 따라서 환경친화적인 수소를 제조하는 기술 개발은 지구 온난화 문제 해결과 생산 에너지 저감측면에서 매우 유용하다. 최근, 플라즈마에서 수소와 카본블랙을 생성(plasma process)시 CO_2의 방출 억제는 물론 생산 에너지 저감이 된다고 보고 되고있다[2, 3, 9].

카본블랙 생성 메커니즘

$$CH_4 + Energy + Catalyst \rightarrow Carbon\ black + 2H_2 \quad (1)$$

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 $0.1\sim10^2$ S/cm 정도의 전도성을 가지며, 고분자 물질에 일정 농도 이상을 첨가하여 도전재로서 전도성 패키지 제작, 케이블의 반도전층 및 전지 제작 등에 널리 사용하고 있다[4]. 카본블랙은 구형의 기본 입자들이 서로 뭉친 형태로 존재하며, 각각의 기본입자 내부는 350 pm~380 pm 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[5].

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, 할로겐 등 그밖에 다른 성분들로 구성된다. 이러한 non-carbon contents들은 대부분이 카본블랙 내부보다 표면에 존재하는 것으로 알려져 있으며, 그 농도가 증가하면 도전성은 감소된다고 보고 되어있다[5, 6, 10].

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

2. 실 험

2.1. 분석시료

본 연구에서 사용된 microwave(2.45 GHz, iplas Co.)는 플라즈마 블랙을 얻기 위하여 최대 6 kW의 에너지를 필요로 하며, 석영으로 만들어진 외경 160 mm의 플라즈마 반응기는 microwave waveguide, cavity와 연결되어있고 반응기 안쪽은 직경 100 mm이고 길이 10 mm 크기의 벌집모양(Honeycomb)으로 구성되어져 이곳으로 CH_4가 분사되어진다. Honeycomb은 200CPSI(cell per square inch)의 cordierite로 만들었다. Honeycomb에는 Pt, Pd, 그리고 Pt-Rh를 사용하여 촉매를 각각 0.5~0.3 wt%로 코팅하였으며 이에 각각 다른 시료가 얻어지게 된다.

2.2. 비표면적 분석

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

2.3. 입자크기 측정

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

2.4. 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_2를 통과시키며 800°C까지 10°C/min의 승온속도로 분석하였다.

2.5. TPD(temperature programed desorption)분석

Oxygen trap(MnO/SiO_2)과 moisture trap(zeolite)을 설치하여 실험시 외부로부터 산소와 수분의 유입이 전혀 없는 상태에서 carrier gas가 플라즈마블랙 시료가 축적된 glass reactor를 거쳐 gas chromatography(Shimadzu,GC-8A) 분석장치에 도달하도록 하였다. Carrier gas로는 99.999%의 He을 사용하며 실험 중 유속 15 cc/min, 온도 80°C를 일정하게 유지하도록 조절하였다. 플라즈마블랙 시료 0.05 g을 충전한 내경 4 mm quartz tube 반응기를 장착하고 He gas를 연결하여 약 30분간 purging 후 반응기 온도를 10°C/min의 속도로 1000°C까지 온도조절기(RKC, REX-P1000)를 이용하여 GC로 분석하였으며 시료 내

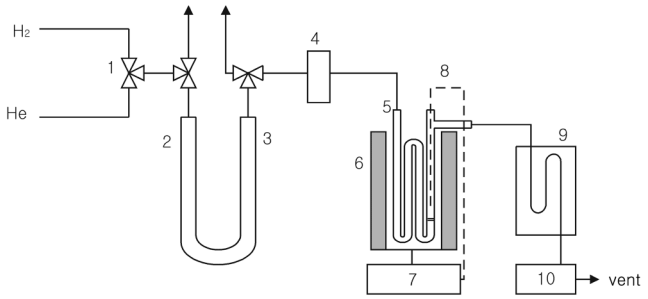

Fig. 1. Schematic diagram of temperature programmed desorption (TPD) apparatus.

1. 3-way valve
2. oxygen trap
3. moisture trap
4. mass flow controller
5. reactor
6. furnace
7. temperature program
8. thermocouple
9. column
10. TCD

의 수분을 제거하기 위하여 100°C에서는 10분간 유지하였다. G.C의 column은 Porapak Q이고 oven온도는 40°C로 유지되었으며 열전도도 검출기(TCD)를 이용하였다. 각 온도에서 얻은 G.C peak에 의한 sample gas의 정량, 정성 분석을 통하여 플라즈마블랙의 surface oxygen functional group 및 표면구조를 예측하였다. Fig. 1에 TPD장치의 개략도를 나타내었다.

2.6. 전기 전도도

각 플라즈마블랙의 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

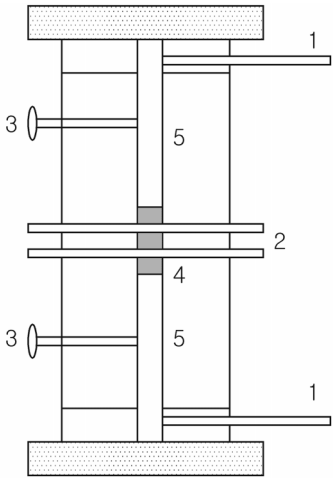

Fig. 2. Resistivity measurement tool for plasma blacks.

1. ampea prove
2. volt prove
3. fixation screw
4. sample
5. copper steal

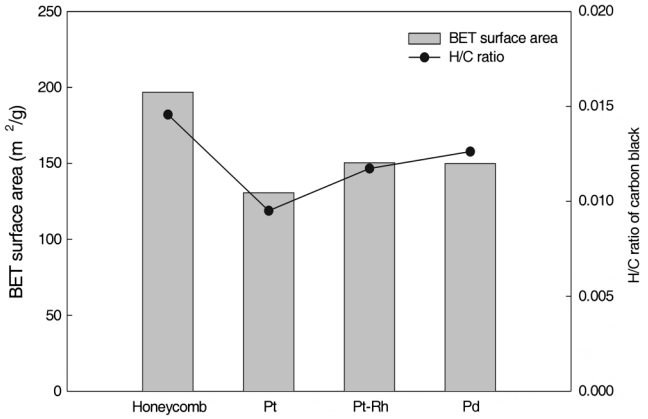

Fig. 3. Surface area and H/C ratio of plasma blacks prepared over various metallic honeycomb catalysts.

저항을 측정하는 원리이다[14]. Fig. 2는 resistivity measurement tool의 개략도이다.

전기전도도(L) : $L=1/R=(A\times K)/l$

여기서 : $K(=1/\rho)$ = 비전도도(Specific conductance)$(1/\Omega cm)$

$R(\Omega) = \rho \cdot l/A$

ρ = 저항도(Ωcm)

l = 두 전극간의 거리(cm)

A = 단면적(cm)

3. 결과 및 고찰

Fig. 3는 플라즈마블랙의 비표면적을 측정한 결과와 제조된 시료들의 카본순도를 알아보고자 H/C의 비율을 도시한 결과이다. 비표면적의 크기는 Honeycomb>Pt-Rh>Pd>Pt의 순으로 나타났으며 순도는 Pt>Pt-Rh>Pd>Honeycomb 순으로 나타났다.

플라즈마블랙 입자의 크기와 구조를 파악하기 위하여 Transmission Electron Microscope(TEM)로 관찰한 사진과 평균 직경을 Fig. 4와 Table 1에 도시하였다. 촉매 없이 honeycomb 제조된 카본블랙의 경우는 다른 시료와 비교하였을 때 그 각 입자간의 응집성이 떨어지는 경향을 보이고 있다.

Fig. 5와 6은 Honey comb, Pt, Pt-Rh, Pd에 대해 N_2와 O_2 분위기에서 0°C부터 800°C까지 10°C/min으로 승온하였을 때 시료의 질량변화를 도시한 그림이다. Fig. 5에서는 550°C를 전후로 질량비율이 급격히 감소함을 볼 수 있는데 이는 플라즈마블랙 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. 또한 Honey comb과 Pt-Rh의 경우 실험이 진행될수록 무게비율이 다른 시료에 비해 크게 떨어지지는 경우를 볼 수 있는데 이는 이들 샘플이 여러 가지 휘발성 물질을 포

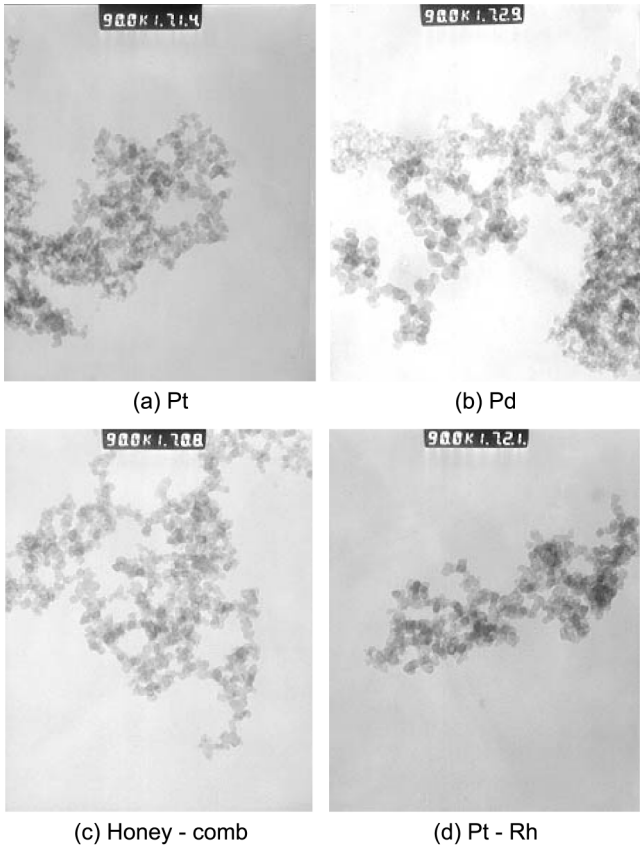

Fig. 4. Transmission Electron Micrograph (TEM) data of pasma blacks prepared over various metallic honeycomb catalysts: (a) Pt, (b) Pd, (c) bare honeycomb, (d) Pt-Rh.

Table 1. Average particle diameters of plasma blacks prepared by plasma pyrolysis over various metals coated honeycomb catalysts

Carbon black / Properties	Honey comb	Pt	Pt-Rh	Pd
Diameter (nm)	28±1	22.5±1	23.7±1	30±1

함하고 있으며 카본블랙의 구조를 가지고 있다고 보기보다는 플라즈마 합성시 CH_4가 검댕처럼 변하였다고 판단된다. Pt을 촉매로 사용한 경우 다른 샘플과 비교하여 600°C 이상의 온도에서도 열안정성이 비교적 좋으며 수분 및 휘발분의 함량이 낮아 순도가 높음을 알 수 있다. Honeycomb, Pd, Pt-Rh는 600°C 이상에서 열안정성이 크게 떨어지며 non-carbon content 함량이 많다고 볼 수 있다[12, 13]

플라즈마블랙 표면위에 존재하는 surface oxygen functional groups를 조사하기 위해 TPD(temperature programed desorption) 분석을 시행하였다. 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_2를 방출하고, 1개의 산소원자를 포함하고 있는 phenol, quinone,

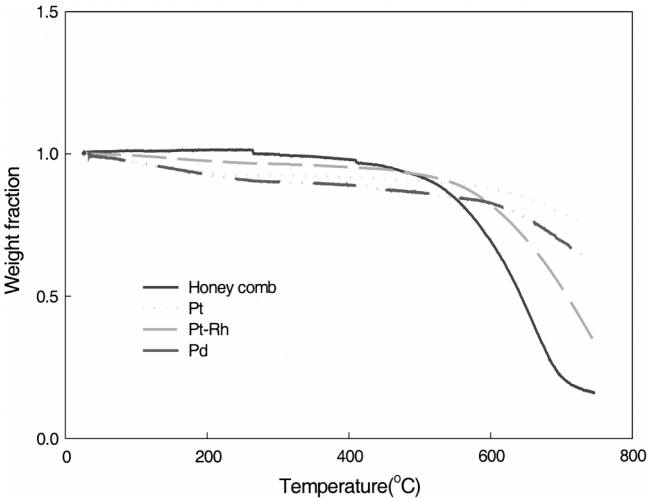

Fig. 5. Thermogravimetric curves for plasma blacks. Heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.

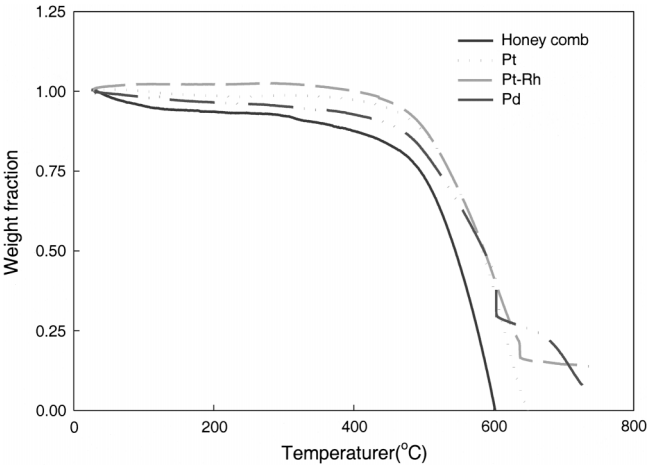

Fig. 6. Thermogravimetric curves for various plasma blacks. Heating rate of 10°C/min under oxygen atmosphere.

carbonyl group은 CO를 방출한다고 알려져 있다[7, 8]. 이로부터 플라즈마블랙 시료 표면상에 존재하는 surface oxygen functional group의 상대적인 양과 종류를 예측할 수 있다. Fig. 7과 Fig. 8은 He분위기에서 0°C부터 1000°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 5분마다 시료가스를 취하여 GC로 분석한 결과를 나타낸 그림이다. 플라즈마블랙의 종류별로 온도에 따른 CO response를 Fig. 7에 CO_2 response를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에서 honeycomb과 Pt-Rh의 CO response가 300°C와 350°C에서 가장 크게 나타났다. Pt와 Pd의 경우 1개의 산소원자를 포함하고 있는 phenol, quinone, carbonyl group이 다른 두개의 것에 비해 적게 포함되고 있다고 판단된다. Fig. 8에서도 역시 honeycomb과 Pt-Rh의 CO_2 response가 350°C와 450°C에서 가장 크게 나타났다. 또한 Pt와 Pd 경우도 Fig. 7과 비슷한 경향을 나타내었으나 Pt의 경우가 보다 적게 CO_2 response가 나타났다. Fig. 9는 surface oxygen functional

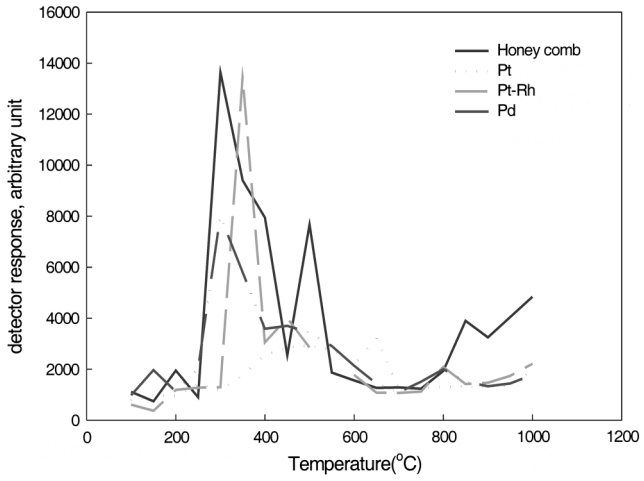

Fig. 7. Surface oxygen functional groups of plasma blacks evolved as CO. Heating rate of 10°C/min under helium gas atmosphere.

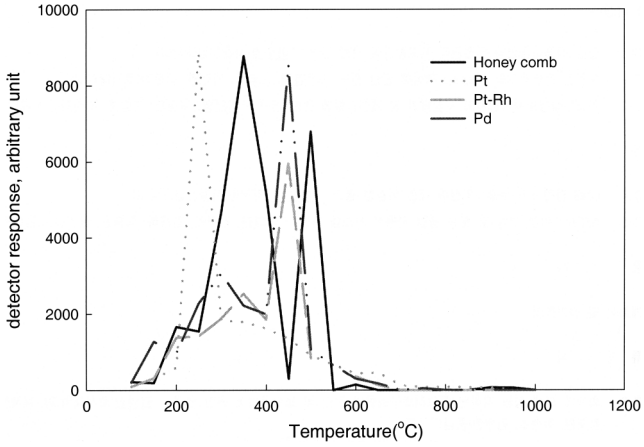

Fig. 8. Surface oxygen functional groups of plasma blacks evolved as CO_2. Heating rate of 10°C/min under helium gas atmosphere.

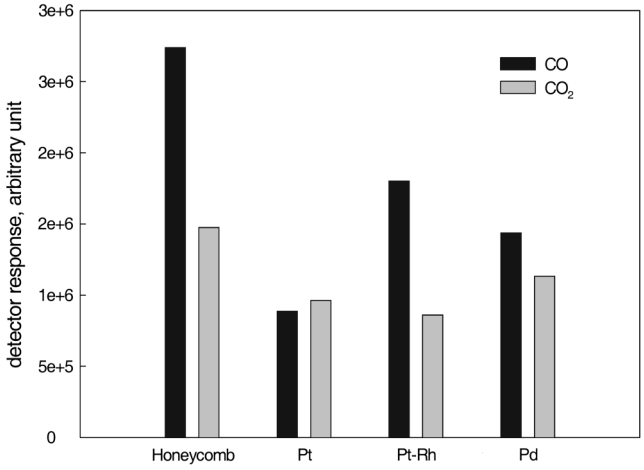

Fig. 9. Comparison of the amount of surface oxygen functional groups for the plasma blacks prepared by plasma pyrolysis over various metallic honeycomb catalysts.

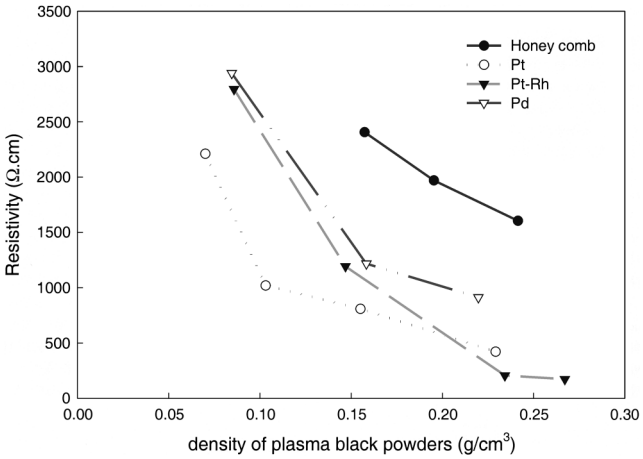

Fig. 10. Resistivity of plasma blacks prepared by plasma pyrolysis over various metallic honeycomb catalysts.

group의 전체 방출 되는 양을 도시하는 그래프이다. 따라서 Fig. 8의 결과 시료중의 phenol, quinone, carbonyl group은 Honeycomb>Pt-Rh>Pd>Pt순으로 나타났으며 carboxyl, lacton group 또한 Honeycomb>Pt-Rh>Pd>Pt의 순으로 나타났다. 따라서 surface oxygen functional group은 Honeycomb>Pt-Rh>Pd>Pt의 순으로 큰 것으로 관찰되었다.

Fig. 10은 플라즈마블랙을 resistivity measurement tool에 충전한 다음 전도도를 구한 그림이다. 플라즈마블랙의 저항도는 충진량이 늘어날수록 저항도가 감소됨을 알 수가 있다[15]. 또한 0.2 g/cm^3 이상부터는 Pt-Rh의 저항도가 더욱 감소하나 감소율이 점점 떨어지는 것을 알 수가 있다. 이 결과에서 Pt가 가장 저항도가 낮게 나타나고 있는 것으로 판단된다.

앞에서 제시한 BET, TEM, TGA, TPD의 결과들을 비교해 볼 때 비표면적은 Honeycomb>Pt-Rh>Pd>Pt순으로 높으며 입자의 크기는 Pd>Honeycomb>Pt-Rh>Pt 순으로 많으며 순도는 Pt>Pd>Pt-Rh>Honey comb순으로 높으며 surface oxygen functional group는 Honeycomb>Pt-Rh>Pd>Pt순으로 나타남을 볼 수 있다.

전기전도도는 Pt>Pt-Rh>Pd>Honeycomb 순으로 나타났다. 이를 통하여 비표면적이 작고 순도가 높으며 입자들 간의 응집력이 좋고 surface oxygen functional group의 양이 적은 Pt가 저항도가 가장 낮게 나타남을 알 수가 있다. 플라즈마블랙의 전도성은 순도가 높고 surface oxygen functional group의 양이 적을수록 증가하며, 입자크기 비표면적에도 영향을 받는 것으로 알 수 있다. 또한 비표면적과 내공크기에 관여하기 때문에 Honeycomb, Pt, Pt-Rh, Pd 중 Pt시료의 전도성이 가장 높게 파악되었다.

4. 결 론

환경적인 문제와 plasma 기술의 증가로 인하여 동시에 카본블랙과 수소를 CO_2의 방출 없이 제조하는 방법들 중 본 연구는 금속담지 촉매에서 플라즈마 공정 중 생성되는 플라즈마블랙의 물리화학적인 특징이 각종촉매에 따라 어떠한 영향을 받는지를 알아보고자 입자의 크기, BET surface area, TGA 분석, TPD 분석, electrical resistivity 등을 조사하였다.

그 결과 Pt 촉매로 코팅된 Honeycomb의 반응기에서 나온 플라즈마블랙이 전기전도도가 높게 나타났다. 이는 Pt로 코팅된 Honeycomb의 플라즈마 반응기에서 나온 플라즈마블랙이 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 양 등의 물리화학적 특성이 복합적으로 전도도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 따라서 사용되어진 Pt, Pt-Rh, Pd 촉매 중 Pt가 플라즈마블랙을 가장 전기전도성이 우수하게 제조할 수 있는 것으로 사료된다.

참고문헌

[1] Ko, K.-D.; Lee, J. K.; Park, D.; Shin, S. H. *Korean J. of Chem. Eng.* **1995**, *12*, 478.
[2] Fulcheri, L.; Probst, N.; Flamant, G.; Fabry, H.; Grivei, E.; Bourrat, X. *Carbon* **2002**, *40*, 169.
[3] Fulcheri, L.; Schwob, Y. *Int. J. Hydrogen Eergy* **1995**, *20*, 197.
[4] Pantea, D.; Darmstadt, H.; Kaliaguine, S.; Summchen, L.; Roy, C. *Carbon* **2001**, *39*, 1147.
[5] Donnet, J. B.; Voet, A. "*Carbon Black: Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement*", Marcel Dekker, New York, 1976, 87.
[6] Yoon, S. R.; Lee, J. K.; Ju, J. B.; Cho, B. W.; Park, D. K. *Carbon Sience* **2002**, *3*, 17.
[7] Kinoshita, K. "*Handbook of battery materials*", Besenhard, J. O. (ed), Wile-VCH, Weinheim, 1999, 234.
[8] Kinoshita, K. "*Carbon: electrochemical and Physicochemical Properties*", John Wiley & Sons: New York, 1987, 131.
[9] Gaudernack, B.; Lynum, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, *23*, 1087.
[10] Donet, J. B.; Bansal, R. C.; Wang, M. J. "*Carbon Black: Sience and Technplogy*", second edition, Marcel Dekker, New York, 1993, 175.
[11] Ahn, S. H.; Kim, Y. D.; Kim, K. J.; Kim, T. H.; Lee, H. K.; Kim, M. H. *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 896.
[12] Holliday, A. K.; Hughes, G.; Walker, S. M. "*The Chemistry of Carbon*", Pergamon Press, Oxford, 1973, 1265.
[13] Rychlicki, G.; Terzyk, A. P.; Majchrzycki, W. *Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 329.
[14] Balberg, I. *Carbon* **2002**, *40*, 139.
[15] Carmona, F. *Physica A.* **1989**, *157*, 461.