

**연료전지 자동차용 가솔린 연료 개질기의 개발
:Attrition mill에 의한 alumina의 fine-grinding 특성 해석**

강동민, 문동주, 류종우, 이상득, 홍석인*
한국과학기술연구원 환경공정연구부, 고려대학교 화공생명공학과*

**Development of Gasoline Fuel Processor for Fuel Cell Vehicles
:Fine-grinding characteristics of alumina by attrition mill**

Dong Min Kang, Dong Ju Moon, Jong Woo Ryu, Sang Deuk Lee
and Suk In Hong*
Environment and Process Technology Division, KIST,
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University*

서론

고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane, PEM)의 Fuel stack에 통합할 연료전지 자동차용 연료 프로세서를 상용화하기 위해서는 우수한 성능을 갖는 촉매 개발과 시스템화를 위한 structured catalyst의 개발이 중요한 핵심 기술이다 [1,2]. 개질반응기에서 다량의 수소를 제조하기 위해서는 반응기 부피는 커지고 반응기의 압력은 증가하기 때문에 반응기 압력을 줄이면서 열적 안정성과 기계적 강도를 가지는 structured catalyst 개발이 중요하다. 현재 structured catalyst를 제조하기 위한 담체로서 honeycomb, metal fiber mat 그리고 금속 혹은 세라믹 foam형태의 지지체가 사용하고 있으나 연료 프로세서의 특성을 고려해 볼 때 3차원 구조의 foam이나 metal fiber mat 형태가 가장 적합하다.

표면적이 높은 structured catalyst를 개발하기 위해서는 촉매 지지체의 개발 뿐만 아니라 촉매 코팅기술이 중요한데, 특히 높은 BET 표면적과 접착성을 유지하기 위해서는 촉매 입자의 크기가 중요한 역할을 한다 [3]. 이러한 촉매 입자크기를 줄이기 위해서는 stirred-ball attrition mill을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 이 장비는 기존의 재래식 일 반 ball mill, roll mill 그리고 vibration mill 보다 분쇄 및 분산시간이 매우 빠르며, 온도 및 입도의 조절이 용이하고, 최종 입도 분포 곡선의 범위가 매우 좁은 특징을 가지고 있다 [4]. 본 연구에서는 고성능 저압차용 structured catalyst를 제조하기 위한 연구의 일환으로 알루미나를 이용하여 stirred-ball attrition mill에 의한 fine-grinding의 특성을 조사하였다.

실험

1. 시료

본 실험에서는 Condea사의 Al₂O₃ (Puralox Scfa-140)를 사용하였다. Condea사에 의해 제시된 Al₂O₃의 평균입자 크기는 2~3 μm이고 BET 표면적은 133 m²/g이다.

2. 실험 장치 및 실험 방법

Stirred-ball attrition mill [KMD-3BS, KMDC]은 attrition mill 몸체, stainless steel에 테프론이 coating된 grinding tank와 grinding tank에 수직으로 위치한 5핀의 임펠러로 구성되어 있으며, 임펠러의 재질은 SUS 304에 테프론이 coating된 재질로 되어있다 (Fig. 2). 지름이 3.00 mm인 지르코니아 볼을 grinding tank 용량의 70~80%정도 투입하고 볼을 투입할 때는 임펠러를 돌리면서 회전시켰다. 임펠러의 회전 속도는 0~800 rpm 범위까지 가능하나, 본 연구에서는 650 rpm으로 고정하여 실험하였다. 알루미나를 grinding

tank에 넣기 전에 증류수와 일정 비율로 혼합하여 슬러리 상태로 만들고 염산을 분산제로 사용하여 안정화시킨 후, 충분한 시간동안 강력하게 교반하였다. 분쇄 시간은 10시간으로 하고 2시간마다 실린지를 사용하여 알루미나 sample을 채취하였다. 채취한 알루미나는 증류수를 이용하여 여러 번 세척하였고, 입자 크기는 입도분석기를 이용하여 측정하였다.

3. 시료의 특성 분석

슬러리 상태의 알루미나를 시간에 따라 채취하여 110°C에서 충분한 시간동안 건조한 후 Adsorption analyzer, Particle size analyzer 및 SEM을 통하여 grinding후의 알루미나의 특성을 조사하였다.

3-1 질소 흡착법

알루미나의 BET표면적과 total pore volume은 Quantachrome사의 흡착 측정장치 (Autosorb-1C)를 사용하여 질소의 물리흡착 실험을 수행하여 측정하였다. 시료의 전처리 과정은 300°C 온도에서 약 4시간 동안 전처리하여 수분과 불순물을 제거하였으며, 77.4K에서 흡착실험을 수행하였다.

3-2 입자크기 분포 측정

분쇄 전후의 입자 분포는 Beckman사 제품의 입도 분석기 (Coulter LS 230)를 이용하여 측정하였다. 알루미나의 균일한 입자 분포를 얻기 위해 측정전에 초음파 혼합기를 사용하여 분산시킨 다음, 여러 번 반복 측정하여 평균값을 사용하였다. 분쇄전에 측정한 알루미나의 평균 입자크기는 약 1.460 μm 이었으며, 입자크기 분포는 Fig. 1에 나타내었다.

3-3 SEM (Scanning Electron Microscopy)

알루미나의 분쇄 시간에 따른 표면 상태의 변화는 Hitachi 사의 SEM (S-4200)을 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

1. 분쇄시간에 따른 알루미나의 입자크기 변화

분쇄시간에 따른 알루미나의 평균입자 크기 (Mean particle size)변화는 Fig. 3에 나타내었다. 6시간 동안 분쇄를 수행한 후 알루미나의 입자크기는 급격히 줄어들었고, 그 이후부터는 입자크기의 곡선은 완만한 형태를 나타내었다. 이와 같은 변화는 두 가지로 해석할 수 있다. 하나는 분쇄된 알루미나의 입자가 너무 작기 때문에 지름 3.00 mm 지르코니아 ball로는 더 이상 입자크기를 줄일 수 없으며, 다른 하나는 attrition mill로 분쇄하는 동안 알루미나가 재 응집 할 수 있는 것으로 해석할 수 있다. 더 작은 입자크기를 얻기 위해서는 볼 (media) 크기가 작은 것을 사용하는 것이 바람직한 것으로 생각된다.

분쇄 시간에 따른 입자크기 분포 (Particle size distribution)는 Fig. 4에 나타내었다. 분쇄전 알루미나의 평균 입자 크기는 1~2 μm 범위에 분포되어 있었으나, 분쇄시간이 증가함에 따라 점차적으로 줄어들며, 6시간 이후의 입자크기 분포는 0.2 μm 를 전후하여 분포됨을 확인 할 수 있었다.

2. 알루미나의 농도에 따른 분쇄 효율

알루미나의 농도가 분쇄효율에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 알루미나의 농도가 낮을 경우에는 분쇄효율이 우수하지만 알루미나의 농도가 증가할수록 분쇄 효율이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다. 알루미나의 농도가 20%일 때 볼과 슬러리는 tank 내에서 소용돌이 흐름을 나타내면서 분쇄 효율도 우수하였다. 그리고 35%일 때는 대부분의

볼과 슬러리는 소용돌이 흐름을 나타내었고, 일부분은 tank 벽과 임펠러 부분에 달라붙는 것을 확인할 수 있었다. 알루미나 농도가 50% 이상 증가하면, 대부분의 볼과 슬러리는 벽과 임펠러에 달라붙어 분쇄효율이 급격히 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다.

한편 세라믹 폼에 위시코팅을 할 때 알루미나의 농도가 20%일 때 코팅효과가 저조하였고 structured catalyst를 만드는데는 적합하지 않았으며, 50% 이상일 때는 세라믹 폼에 알루미나가 막히는 것을 확인할 수 있었다. 알루미나 농도가 30~45% 일 때 분쇄 효율과 코팅 효과 모두 우수함을 확인 할 수 있었다. 높은 BET 표면적의 structured catalyst를 제조하기 위해서는 분쇄 효율을 높이면서, 알루미나 농도를 증가시킬 수 있는 고성능 분산제의 개발이 필요하다고 생각된다.

3. 분쇄시간에 따른 BET 표면적의 변화

Table 1은 알루미나의 분쇄시간에 따른 알루미나의 BET 표면적과 total pore volume의 변화를 나타내었다. 분쇄시간이 증가함에 따라 알루미나의 표면적이 증가하였다. 10시간 동안 분쇄한 시료의 BET 표면적은 분쇄전 시료보다 약 23% 정도 증가하였다. 일반적으로, 넓은 표면적의 담체를 substrate에 코팅시킨 다음 전이금속계나 귀금속 촉매를 분산시켜 structured catalyst를 제조하고 있다. 따라서 attrition mill은 높은 표면적을 지닌 담체를 개발하거나 나노 스케일의 촉매를 제조하는데 상당히 중요한 역할을 할 것으로 예측된다.

본 연구에서 얻은 실험결과를 이론적인 grinding 방정식에 적용한 다음, media의 크기가 grinding rate constant에 미치는 영향을 조사할 예정이다.

참고문헌

1. Moon, D. J., Ryu, J. W., Lee, S. D. and Ahn, B. S.: Development of Gasoline Fuel Processor System for PEMFC Automotive Applications, in press. 2002 *Fuel cell seminar*.
2. Moon, D. J., Sreekumar, K., Lee, S. D., Lee, B. G. and Kim, H. S.: Studies on gasoline fuel processor system for fuel-cell powered vehicles application, *Appl. Catal A, General*, **215**, 1(2001).
3. Agrafiotis, C., Tsetsekou, A. and Ekonomakou, A.: The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycomb, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1421(1999) .
4. Shinohara, K., Golman, B., Uchiyama, T. and Otani, M.: Fine-Grinding characteristics of hard materials by attrition mill, *Powder Technol.*, **103**, 292(1999).

Table 1. Effect of grinding time on surface area and total pore volume for ground sample (solid contents 35%).

Test material	Grinding time (hr)	Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cc/g)
Al ₂ O ₃ (Puralox scfa-140)	0	133	0.3264
	2	142	0.3198
	4	154	0.3362
	6	163	0.3143
	8	169	0.3451
	10	173	0.3546

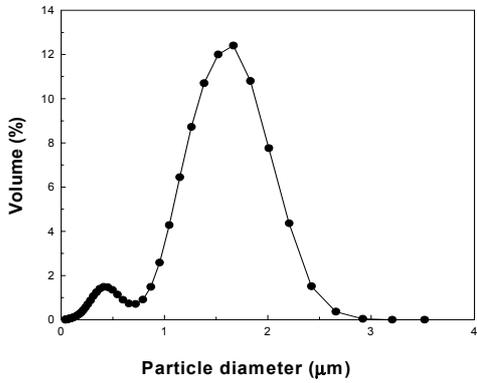


Fig. 1. Particle size distribution of test

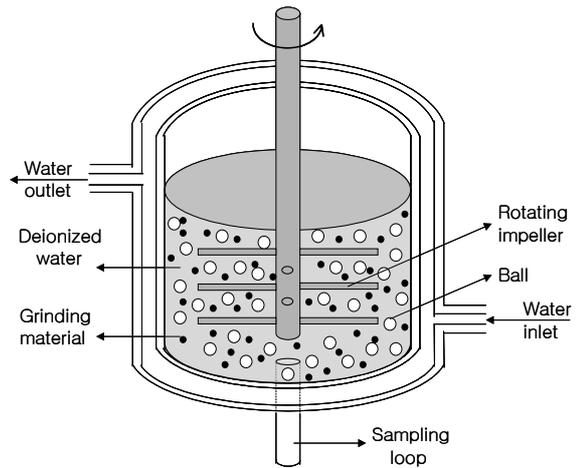


Fig. 2. Schematic diagram of a stirred-ball

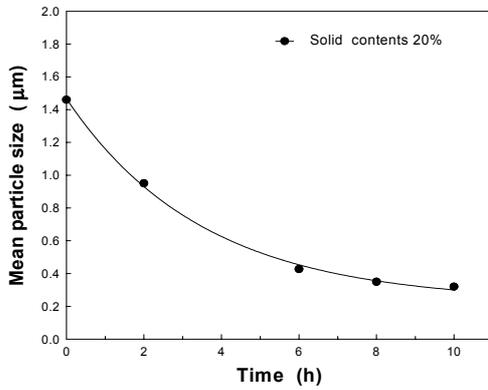


Fig. 3. Effect of grinding time on mean particle size.

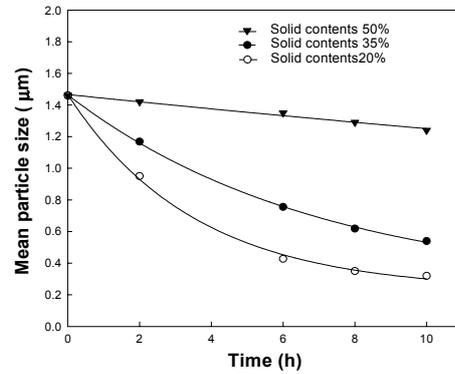


Fig. 5. Effect of solid contents on mean particle size.

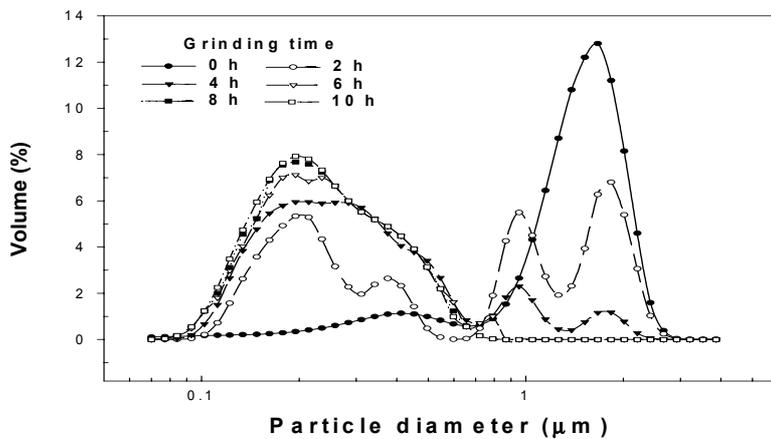


Fig. 4. Effect of grinding time on particle size distribution.