

Carbothermal 반응법과 졸-겔법에 의해 합성된 SiC의 구조적 특성과 열역학적 특성

오원춘 · 김범수
한서대학교 화학과
(1997. 8. 27 접수)

Structural and Thermal Characteristics of Synthesized SiC by Carbothermal Reaction and Sol-gel Method

Won-Chun Oh and Bum-Soo Kim

Department of Chemistry, Honseo University, Seosan 356-820, Korea
(Received August 27, 1997)

요 약: 다양한 탄소재와 Si를 함유하는 화합물로부터 SiC를 합성하였고, XRD 분석으로부터 구조적 특성 연구와 DSC 분석에 의한 열역학적 연구를 통하여 졸-겔법과 carbothermal 반응법을 비교연구하였다. 졸-겔법보다는 carbothermal 반응법에 의한 합성이 SiC의 형성을 뚜렷하게 하였다. X-선 회절결과로부터 여러가지 탄소재의 SiC 형성 정도는 두 방법 모두 석유 코크스, 활성탄, 인조흑연의 순으로 증가함을 알 수 있었다. 그리고 DSC 분석결과로부터 발열반응에 대한 엔탈피 변화량은 carbothermal 반응법의 경우 활성탄, 석유 코크스, 인조흑연의 순으로 감소하였고, 흡열반응에 대한 변화량은 역순으로 증가하였다. 그러나 졸-겔법의 경우 발열반응에 대한 엔탈피 변화량은 석유 코크스, 활성탄, 인조흑연의 순으로 감소하였다.

Abstract: SiC is synthesized by sol-gel and carbothermal reaction method from various carbon sources and Si source and characterized through the results of DSC and XRD. More SiC has been formed in carbothermal reaction than sol-gel method. From the XRD results, the degree of formation of SiC increases in the order of petroleum cokes, activated carbon, artificial graphite all in two introduced methods. Based on the DSC data, the enthalpy values for the exothermic reaction decrease in the order of activated carbon, petroleum cokes, artificial graphite in carbothermal reaction methods, while those for the endothermic reactions increase in the reverse order. But, the enthalpy values for the exothermic reactions decrease in the order of petroleum cokes, activated carbon, artificial graphite in sol-gel methods.

Key words: SiC, sol-gel, petroleum cokes, activated carbon, artificial graphite

1. 서 론

실리콘 카바이드가 고강도, 고경도를 가질 뿐만 아니라 내구성, 내부식성 및 높은 열전도성을 가지기 때문에 구조 재료 및 기타의 요업 재료로 상당히 넓은 범위에서 사용되어 왔다.¹⁻³ 또한 고강도와 내화학적 특성을 이용하여 산화나 열적 충격에 의한 저항성이 고온에서도 견디는 성질이 있어 구조적 적용성 및 용

용성에 많이 이용되고 있다.² 최근들어서 실리콘 카바이드는 합성 방법과 최종적인 적용 방법에 따라 분체, 필름 그리고 휘스커와 같은 여러가지 형태로 얻을 수 있다.⁴ SiC를 얻어내는데 있어서 도입된 연구 방법이 carbothermal 반응법과 졸-겔법이다. 이들 방법들은 기계적, 열적 특성 또는 기계적 열적 특성을 이용하여 고온에서⁵ 화합물을 합성하였고, 겔상의 유기 규소 화합물을 사용하여 비교적 낮은 온도에서 합성할 수 있

다.^{6,7} 탄소의 구조는 합성된 SiC의 반응 생성량이나 성상과 같은 몰폴로지에 영향을 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 여러 가지 탄소 형태를 가지고 고온에서 carbothermal 반응법을 이용하여 그리고 저온에서 졸-겔법을 이용하여 실리콘 카바이드를 합성하였다. 또한 합성된 SiC의 구조적 변화와 열적 거동을 X-선 회절법(XRD)과 시차 주사 열분석기(DSC)를 이용하여 특성화하였다.

2. 실험

SiC를 합성하기 위하여 출발 물질 실리콘으로 고순도 실리카겔(Junsei chemical Co. Japan)과 tetraethoxy ortho silicate(TEOS)(TCI. Co. Japan)를 사용하였다. 출발 물질 탄소 원료로서는 활성탄, 석유계 코크스와 인조흑연질을 사용하였다. 인조 흑연질은

석유계 코크스를 10^{-5} torr의 압력을 감한 상태에서 2700°C 에서 10시간 동안 열처리하여 얻었다. 이들의 물리적 및 화학적 성질에 대하여 Table 1에 나타내었다. 이들 탄소 원료들은 SiC 화합물 생성을 촉진하기 위하여 0.017 mm 이하의 크기로 체거름을 하여 출발 원료로 사용하였다.

고온에서 열처리하여 화합물을 얻어내는 carbothermal 반응법의 경우, 실리카겔과 세 종류의 출발 탄소 물질을 4분법에 의거하여 혼합한 후에 10^{-5} torr의 고진공하에서 1700°C 의 온도로 열처리하여 반응 생성물을 얻었다.

한편 졸-겔법의 경우, 탄소-유기 실리콘 겔은 TEOS와 미분의 탄소 원료를 몰 비에 따라 혼합한 혼합물과 이소 프로판올 같은 비율로 혼합한 혼합물을 섞어서 만들었다. 이 과정에서 혼합물은 계속해서 저어주었으며 이때의 온도는 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 의 범위를 유지

Table 1. Characteristics of the starting carbonaceous materials

Carbonaceous materials	Elemental analysis (%)					Volatiale matter (%)	Ash content (%)	S_{BET} (m^2/g)
	C	H	S	N	O			
Activated carbon	93.98	1.55	0.39	0.75	3.33	4.21	1.12	1440.0
Petroleum cokes	96.43	0.12	0.47	0.67	2.31	2.79	0.39	332.5
Artificial graphite	98.11	0.12	0.28	0.35	1.14	0.89	0.33	199.6

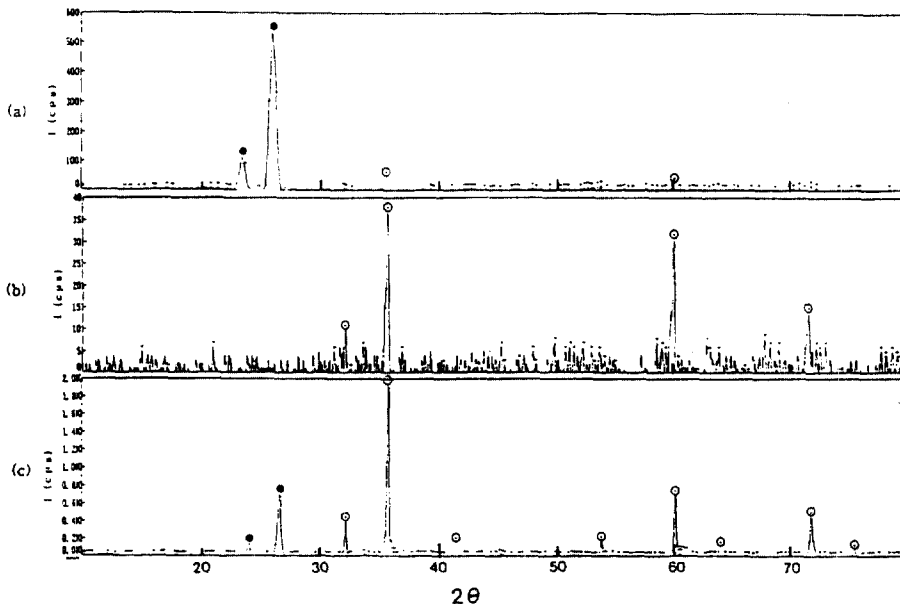


Fig. 1. Results of XRD analysis for the prepared silicon carbide with TEOS and various carbon sources by carbothermal reaction method. (a) Petroleum cokes, (b) Activated carbon, (c) Artificial graphite.

시켜 주었다. 또한 이 과정에서 화합물의 생성을 촉진하기 위하여 소량의 염산을 첨가하여 산성 용액으로 만들어 주었다. 이 방법에 의하여 생성된 겔 형태의 화합물은 450°C에서 건조한 후 1450°C로 열처리하여 최종 반응 생성물을 얻어내었다.

이와 같은 두 방법으로 합성된 실리콘 카바이드는 X-선 회절법(Shimadzu, model XD-D1, Japan)을 이용하여 생성 구조 분석을 하였으며, 이때 조사선은 Cu K α 선을 사용하였다. 열역학적인 분석은 시차 주사 열분석기(Netzsch, Germany)를 사용하였으며, 시료를 백금도가니에 넣어 질량을 측정하여 캐리어에 올려 놓은 후 실온에서부터 1400°C까지 온도를 올려서 그때 나타나는 열역학적인 특성을 파악하였다. 한편, 엔탈피를 계산하기 위하여 컴퓨터에 프로그램된 소프트웨어(Netzsch software, SW/xxx/65x.01)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘 카바이드를 얻어내는데 있어서 간단한 생성 반응은 고체의 탄소 물질에 기체의 규소가 반응하여 얻어낼 수 있다. Carbothermal 반응법에 의해 합성된 SiC를 X-선 회절법을 이용하여 생성 구조 분석을 하였으며, 시차 주사 열분석기를 사용하여 열역학적인 분석을 하였다. 합성된 이들 화합물에 대한 X-선 회절 분석 결과는 Fig. 1(a)~(c)에 나타내었다. 석유 코크스와 활성탄을 가지고 만들어진 SiC의 경우 몇몇의 약한 회절선만이 관찰되었으며 주로 출발 원료의 강한 회절선을 보였다. 그러나 인조 흑연을 사용하여 만들어진 화합물의 경우 Fig. 1에서 보인 바와 같이 원래의 출발 물질의 흑연과 실리카에 대한 회절선은 아주 작게 나타났으며 형성된 SiC의 강한 회절선을 볼 수 있다. 이들 회절도에서 ●은 원래탄소의 회절선을 나타내는 것이며, ⊙은 새로 형성된 실리콘 카바이드의 회절선을 나타내는 것이다. 이들 결과로부터 SiC의 형성 정도는 석유계 코크스, 활성탄, 인조 흑연의 순서로 증가함을 알 수 있다. 활성탄의 경우 다른 탄소 원료와 현저한 차이점을 보이는 이유는 목질계로부터 형성되었기 때문이다. 활성탄의 경우 탄화되었을 때 석유 잔사유로부터 형성된 코크스나 인조 흑연과는 화학적 구조가 전혀 다르다고 할 수 있다.

Carbothermal 반응법에 의해 형성된 반응 생성물

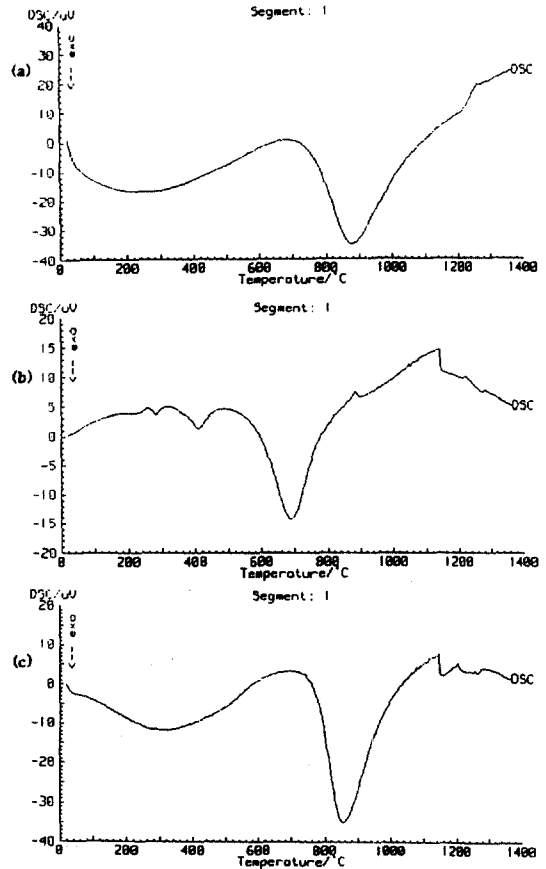


Fig. 2. Differential scanning calorimeter analysis of SiC prepared from TEOS and various carbon sources by carbothermal reaction method. (a) Petroleum cokes, (b) Activated carbon, (c) Artificial graphite.

의 DSC 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이들 결과에 근거하여 볼 때 석유 코크스의 경우에 두 개의 발열반응 곡선을 나타내었다. 활성탄과 인조 흑연의 경우는 발열반응 곡선과 흡열반응 곡선이 각각 나타났었다. 발열반응에서 엔탈피 값의 변화는 석유 코크스, 활성탄, 인조 흑연을 사용하여 형성된 SiC의 순으로 감소함을 알 수 있다. 또한 흡열반응의 경우는 반대로 석유 코크스, 활성탄, 인조 흑연의 순으로 증가함을 보이고 있다. 이들에 대한 주요한 엔탈피의 변화량을 Table 2에 정리하였다.

그러나 졸-겔법에서는 규소 화합물이 가지고 있는 알콕시(-OR)기를 제거하고 고체의 탄소와 반응시키는 것이다. 졸-겔법에 의하여 합성된 SiC에 대한 X-선 회절 분석에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 역시

Table 2. Variation of enthalpy and entropy for major peak of the synthesized SiC by carbothermal reaction method

Carbonaceous materials	Temperature (°C)	Enthalpy (ΔH) (J/g)	Entropy (ΔS) $\times 10^{-3}$
Activated carbon	584.16~794.3 (689.3)	-7.789	-11.29
Petroleum cokes	681.2~1103 (892)	-30.259	-33.92
Artificial graphite	764.1~1196 (980)	-660.5	-674.08

*(): Average temperature for entropy calculation

Fig. 1과 마찬가지로 이들 회절도에서 ●은 원래 탄소의 회절선을 나타내는 것이며, ◎은 새로 형성된 실리콘 카바이드의 회절선을 나타내는 것이다. 이들 결과로부터 석유 코크스를 가지고 합성된 SiC의 경우 아주 약하게 SiC가 합성되었음을 알 수 있다. 그러나 활성탄의 경우 몇몇의 강한 회절선이 나타났음을 볼 수 있다. 또한 인조 흑연을 사용한 경우 원래 흑연에 대한 회절선은 약하게 나타났으며, 반면에 SiC에 대한 강한 회절선이 나타났음을 알 수 있다. 이들 결과에 근거하여 TEOS를 사용한 경우에 SiC의 형성 정도는 역시 석유 코크스, 활성탄, 인조 흑연의 순서로 나타났다.

졸-겔법에 의해 형성된 반응 생성물의 DSC 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이들 결과에 근거하여 볼 때 석유 코크스의 경우에 흡열반응 곡선은 나타나지

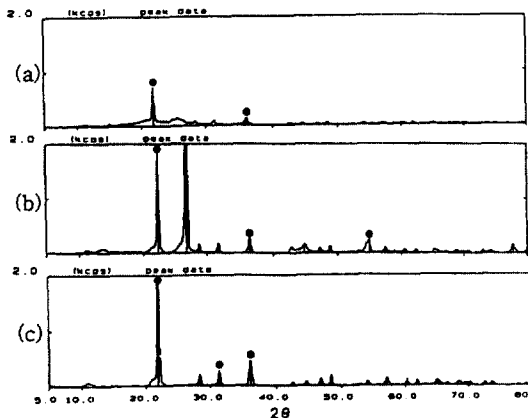


Fig. 3. Results of XRD analysis for the prepared silicon carbide with TEOS and various carbon source by sol-gel method. (a) petroleum cokes, (b) Activated carbon, (c) Artificial graphite.

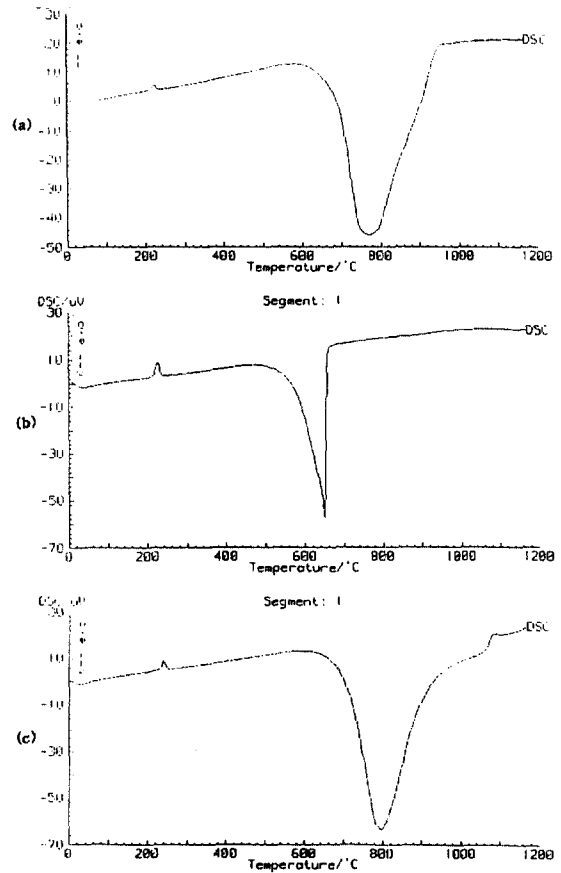


Fig. 4. Differential scanning calorimeter analysis of SiC prepared from TEOS and various carbon sources by sol-gel method. (a) Petroleum cokes, (b) Activated carbon, (c) Artificial graphite.

않고 발열반응 곡선만 나타내었다. 활성탄과 인조 흑연의 경우는 미소한 흡열반응 곡선이 나타났으나 낮은 온도에서 나타난 것으로 보아 미반응 유기 규소 화합물인 것으로 예상되며, 역시 주요한 발열반응 곡선

Table 3. Variation of enthalpy and entropy for major peak of the synthesized SiC by sol-gel method

Carbonaceous materials	Temperature (°C)	Enthalpy (ΔH) (J/g)	Entropy (ΔS) $\times 10^{-3}$
Activated carbon	650.6~930.3 (790.4)	-27.66	-33.99
Petroleum cokes	541.3~689 (615.15)	-6.359	-10.34
Artificial graphite	724.1~1101 (863.1)	-430.2	-498.46

이 나타났다. 발열반응에서 엔탈피 값의 변화는 석유 코크스, 활성탄, 인조 흑연을 사용하여 형성된 SiC의 순으로 감소함을 알 수 있다. 이들에 대한 주요한 엔탈피의 변화량을 Table 3에 정리하였다.

4. 결 론

활성탄, 석유 코크스, 인조 흑연 등과 같은 여러 가지 탄소재와 Si를 함유하는 화합물로부터 SiC를 합성하였고, XRD 분석으로부터 구조적 특성 연구와 DSC 분석에 의한 열역학적 연구를 통하여 졸-겔법과 carbothermal 반응법을 비교 연구하였다. X-선 회절 분석의 결과로부터, 졸-겔법보다는 carbothermal 반응법에 의한 합성이 SiC의 형성을 뚜렷하게 하였다. X-선 회절결과로부터 여러 가지 탄소재의 SiC 형성 정도는 두 방법 모두 석유 코크스, 활성탄, 인조 흑연의 순으로 증가함을 알 수 있었다. 그리고 DSC 분석 결과로부터 발열반응에 대한 엔탈피 변화량은 carbothermal 반응법의 경우 활성탄, 석유 코크스, 인조

흑연의 순으로 감소하였고, 흡열반응에 대한 변화량은 역순으로 증가하였다. 그러나 졸-겔법의 경우 발열반응에 대한 엔탈피 변화량은 석유 코크스, 활성탄, 인조 흑연의 순으로 감소하였다.

참 고 문 헌

1. A. Chrysanthou, P. Grieveson and A. Jha, *J. Mat. Sci.*, **26**, 3463 (1991).
2. H. Robert Baumgartner and B. R. Rossing, "Pressureless sintering and properties of plasma synthesized SiC power", Vol. 2, p. 3-16 (1987).
3. K. M. Rigtrup and R. A. Cutler, "Synthesis of Sub-micron Silicon Carbide Powder", Vol. 2, p 17-33 (1987).
4. H. T. Tsou and W. Kowha, *Carbon*, **33**, 1279 (1987).
5. S. Dapkunas, *J. Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **7**, 388 (1988).
6. D. A. White, S. M. Oleff, R. D. Boyer, P. A. Budinger and J. R. Fox, *Adv. Cer. Mat.*, **2**(1), 465 (1987).
7. P. K. Whitman and D. C. Feke, *Adv. Cer. Mat.*, **1**(4), (1986).