

탄화규소 나노섬유의 제조 및 물성

신현익 · 송현종 · 김명수 · 임언수 · 이재춘

명지대학교 세라믹화학공학과
(2000년 3월 4일 접수)

Preparation and Characterization of Silicon Carbide Nanofiber

Hyun Ick Shin, Hyun Jong Song, Myung Soo Kim,
Yun Soo Lim and Jae Chun Lee

Div. of Ceramic and Chemical Eng., Myongji Univ., Kyunggido 449-728, Korea

(Received March 4, 2000)

초 록

평균직경이 약 100 nm인 탄소나노섬유를 진공분위기하의 1200~1500°C 온도범위에서 Si와 SiO₂의 혼합물로부터 발생된 일산화규소 증기와 반응시켜 탄화규소 나노섬유를 제조하였다. 1200°C에서 2시간 동안에 반응시켜 얻은 탄화규소 나노섬유는 평균 결정크기가 약 10 nm인 탄화규소와 비정질 실리카, 그리고 미반응된 탄소로 구성되어 있었다. 1200°C에서 전환된 탄소나노섬유로부터 비정질 실리카와 미반응된 탄소를 제거한 후에 얻은 탄화규소 나노섬유의 비표면적은 150 m²/g로 높았으며 반응온도가 1500°C로 증가됨에 따라, 비표면적은 14 m²/g까지 감소되었다. 탄소나노섬유의 전환온도 증가에 따른 탄화규소 결정의 성장은 (111) 회절선을 이용한 Scherrer 식에 의한 평균 결정립 크기 계산과 탄화규소로 전환된 나노섬유의 TEM사진에서 관찰된 탄화규소 결정의 관찰에 의해서 확인되었다.

ABSTRACT

Carbon nanofibers with an average diameter of 100 nm were reacted with SiO vapor generated from a mixture of Si and SiO₂ to produce silicon carbide nanofibers at temperature ranging 1200~1500°C under vacuum. The nanofiber reacted at 1200°C for two hours consisted of silicon carbide with an average crystallite size of 10-20 nm, amorphous silica and a significant amount of unreacted carbon. The surface area of silicon carbide nanofiber, obtained after removal of amorphous silica and unreacted carbon from converted carbon nanofibers at 1200°C, was as high as 150 m²/g. With increasing reaction temperature to 1500°C, the surface area was decreased to 14 m²/g. Growth of SiC crystallite size with increasing conversion temperature of carbon nanofiber was confirmed from Scherrer formula using the (111) diffraction line and TEM images of converted carbon nanofibers.

Key Words : Carbon nanofiber, Silicon carbide, Surface areas, Crystallite size

1. 서 론

높은 소결성을 갖는 미세한 탄화규소 분말을 제조하기 위해서 기상-고상반응,¹⁾ 기상반응²⁾ 그리고 액상반응³⁾ 등과 같은 다양한 방법이 연구되어 왔다. 특히 다양한 형태의 탄소와 일산화규소 증기를 이용한 기상-고상반응 방법은 높은 비표면적을 갖는 촉매담체로써 탄화규소재료를 제조하기 위해 이용되었다. 이러한 기상-고상반응에 의한 탄화규소 합성에서는 탄화규소 생성을 촉진하기 위해서 출발 탄소원으로써 크기가 수~수십 μm인 활성탄소 분말 또는 섬유가 종종 사용되었다.^{4,5)} 최근에, 평균직경이 수십 nm인 탄화규소 나노섬유를 증기성장법으로 제조된 탄소 나노튜브 또는 나노섬유로부터 제조할 수 있다고 보고되었다.^{6,7)} 나노미터 크기의 직경을 갖는 탄화규소 나노섬유는 고기능 나노복합체를 만들기 위한 강화제로써 사용할 수 있기 때문에 많은 관

심을 끌고 있으며, 또한 높은 비표면적을 갖는 탄화규소 나노섬유는 높은 소결성을 갖는 탄화규소 나노분말과 촉매담체 개발에 중요한 것으로 인식되고 있다. 본 연구에서는, 일산화규소 증기와 탄소나노섬유의 반응에서 반응온도를 달리 하여 얻은 반응생산물의 물성을 조사하여, 탄소나노섬유를 이용한 기상-고상반응에 의한 탄화규소 나노섬유 제조에 적합한 온도 및 반응조건을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료와 탄소나노섬유의 제조

일산화규소(SiO) 증기와 반응하기 위한 탄소원으로써, 직경이 약 100 nm이고 비표면적이 약 350 m²/g인 탄소나노섬유 시편을 본 연구에서 제조하였다. 탄소나노섬유는 650°C에서 Ni-Cu(7:3) 합금촉매 위에 C₃H₈-H₂ 가스혼합물을

화학증착시켜 제조하였다. 금속촉매는 1급 시약인 니켈질산염과 구리질산염을 각각 사용하여 준비하였다. 화학증착반응에 사용된 가스는 순도 99.999% 수소와 순도 99.99%인 질소 그리고 순도 95% 프로판을 각각 사용하였다. 합금촉매의 제조와 화학증착반응 과정, 관련 실험장치와 과정에 대한 자세한 내용은 관련 문헌에 기술되어 있다.⁸⁾

2.2. 나노탄소섬유와 일산화규소 증기와와의 반응

일산화규소 증기는 고온에서 Si 금속과 SiO₂ 분말과의 반응에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.⁹⁾



Si와 SiO₂ 분말의 혼합물을 1200~1500°C 온도범위에서 2시간 동안 반응시켜 발생된 일산화규소 증기와 탄소나노섬유 시편을 반응시켰다. 가스반응에 필요한 혼합물의 양은 탄소나노섬유와 일산화규소 증기 간의 이론화학양론적 반응에 필요한 양보다 수배 많은 양을 사용하였다.



탄소나노섬유 시편과 Si 금속과 SiO₂ 분말의 혼합물을 흑연 반응도가니에 넣은 후, 알루미늄 반응관(52 mm ID, 900 mm OD)에 위치시켜 탄화규소 나노섬유를 제조하였다. 일산화규소 증기 발생 전에 13.3 Pa의 진공압력을 유지하였다. 각 반응온도에서 2시간 반응 후, 흑연도가니를 비워서 일산화규소 증기 발생 후 남은 Si와 SiO₂ 분말의 혼합물 양과 반응후 얻어진 나노섬유 생성물의 무게를 각각 측정하였다.

2.3. 물성 분석

반응동안에 발생된 일산화규소 증기가 탄소나노섬유에 응축되어 형성된 실리카 함량을 결정하기 위하여 탄화규소로 전환된 나노섬유 시편을 5% 불산용액에 처리한 후, 건조무게를 측정하였다. 나노섬유 시편내의 탄소 함량은 공기중에서 600°C로 2시간동안 유지하므로써 미반응된 탄소를 연소한 후에 시편의 무게변화 측정에 의해 결정되었다. 실리카와 미반응 탄소를 제거하여 얻은 잔여물은 전환된 탄소나노섬유 중의 순수한 탄화규소로 간주하였다. 전환된 시편의 구조는 CuK α 단색광 X-ray 회절분석기를 이용하여 분석하였다. 시편의 비표면적과 기공크기분포는 각각 multi-point BET법과 질소가스 탈착등온식을 이용한 BJH법에 의해 분석하였다.¹⁰⁾ 시편의 미세구조는 투과전자현미경(TEM)과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

1200~1500°C의 온도에서 일산화규소 증기와 탄소나노섬

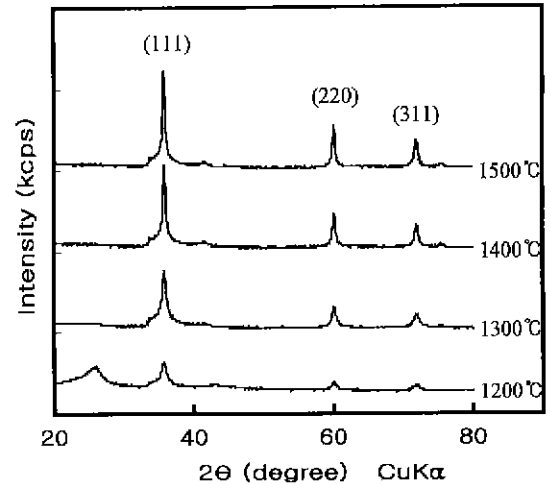


Fig. 1. XRD patterns of converted carbon nanofiber obtained at different reaction temperature.

유를 반응시켜 얻은 나노섬유 생성물의 XRD 회절분석 시험결과를 Fig. 1에 나타내었다. 반응온도가 1200°C에서 1500°C로 증가됨에 따라, β -SiC(111, 220, 311)에 기인하는 피크의 강도가 뚜렷하게 성장하는 것을 보여준다. 피크강도의 증가는 나노탄소섬유가 탄화규소로 전환되는 양이 증가하고 동시에 탄화규소 결정립의 입자성장 때문으로 사료된다. 1200°C에서 반응후 얻은 시편에서는 $2\theta=20\sim 30^\circ$ 에서 널리 퍼져있는 회절모양을 관찰할 수 있는데, 이것은 미반응된 탄소 때문이다.

Fig. 2는 탄화규소로 전환된 나노섬유의 조성분석 시험결과로서, 반응온도에 따라서 탄화규소 이외에도 상당량의 미반응 탄소와 실리카로 구성되어 있음을 보여주고 있다. 반응생성물 중에 포함된 실리카는 생성된 탄화규소 표면에 미반응 일산화규소 증기가 증착되어 나타난다.⁵⁾ SiC, C, SiO₂ 함량변화에 대한 온도의 영향은 다음과 같이 정의된 무차원 매개변수를 도입하여 Fig. 2(B)에 명확하게 나타내었다: 무차원 온도 $\equiv (T-1200)/(1500-1200)$; SiC의 무차원 무게분율 $\equiv (W_T - W_{1200})/(W_{1500} - W_{1200})$; C와 SiO₂에 대한 무차원 무게분율 $\equiv (W_{1500} - W_T)/(W_{1500} - W_{1200})$. 여기서 T와 아래첨자는 반응온도를 표시한 것이고, W는 반응된 탄소나노섬유에서 각 조성의 무게분율이다. 무차원 온도의 정의에서, 1200°C에서 1500°C 온도범위에서 탄소나노섬유를 반응시켰기 때문에 위 식에서 1200°C와 1500°C를 각각 하한값과 상한값으로 정의하였다.

Fig. 3에 반응온도에 따른 일산화규소 증기 발생원의 무게감소분율(측정값)을 나타내었다. 반응온도가 증가됨에 따라, 일산화규소 증기원의 무게감소분율 곡선의 기울기, 즉 일산화규소 증기 발생속도는 1300~1400°C 온도범위에서 빠르게 증가한 것으로 나타났다. 1200°C에서, 일산화규소 증기 발생분율은 약 9%로써 반응식 (2)에 의한 일산화규소 증기와 탄소나노섬유 사이의 이론화학양론적 반응에 필요한

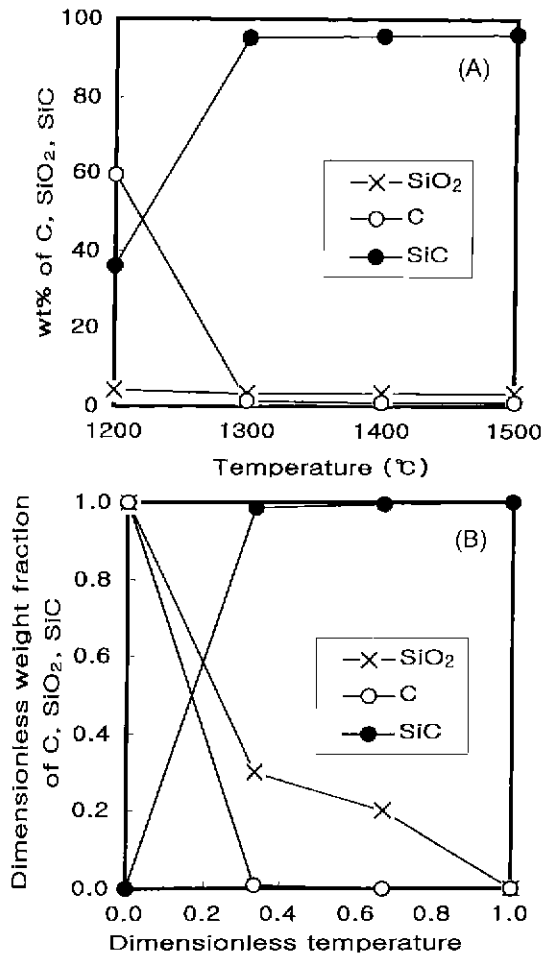


Fig. 2. (A) SiC, C and SiO₂ contents in the converted carbon nanofibers as a function of reaction temperature. (B) Evolution of SiC, C, and SiO₂ contents shown in (A) in terms of dimensionless parameters.

값 25% 보다 크게 낮다는 것을 알 수 있다. 반응온도에 따른 탄화규소 나노섬유의 상분석과 조성분석, 그리고 일산화규소 증기 발생량 측정시험 결과로부터, 탄소나노섬유와 일산화규소 증기와의 반응을 이용한 탄화규소 나노섬유의 제조에 적합한 반응조건은 탄화규소 생성을 관점에서는 1400°C에서 2시간 임을 알 수 있다.

반응시편을 불산용액으로 처리한 후 이 시편을 다시 공기 중에서 연소한 후에 얻은 탄화규소 나노섬유의 비표면적을 Fig. 4에 나타내었다. 반응온도가 1200°C에서 1500°C로 증가됨에 따라, 공기중에서 연소한 시편의 비표면적은 140 m²/g에서 14 m²/g로 크게 감소되었다. 반응전에 950~1150 m²/g의 비표면적을 가지며 지름이 수 μm인 활성탄소섬유와 일산화규소 증기의 반응에 의하여 제조된 탄화규소섬유는 약 50 m²/g의 비표면적을 가진다고 알려져 있는데,⁹⁾ 나노탄소섬유로부터 제조된 탄화규소 나노섬유는 이보다 작은 것으로 나타났다.

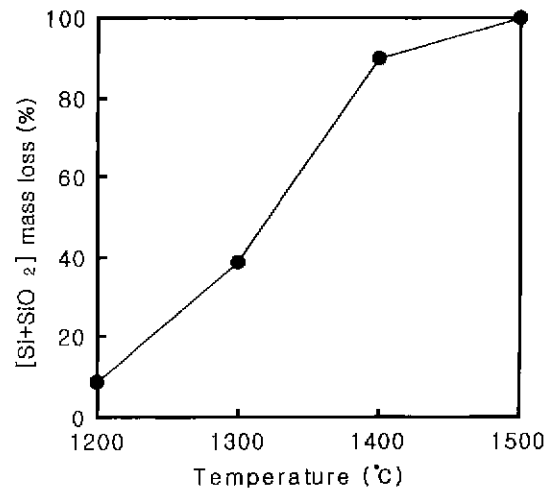


Fig. 3. Fractional mass loss of SiO source as a function of reaction temperature.

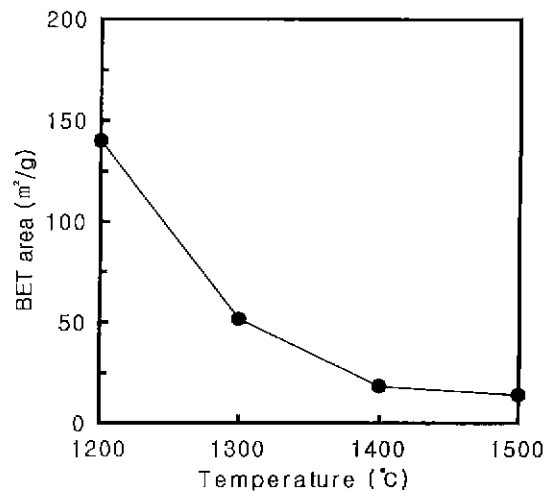


Fig. 4. Specific surface area of converted carbon nanofibers as a function of reaction temperature.

Fig. 5에 1200°C에서의 반응 전후의 나노섬유의 기공크기 분포를 각각 나타내었다. 반지름이 2 nm보다 작은 미세기공(micropore)을 주기공으로 하는 활성탄소섬유¹¹⁾와는 다르게 반응전 탄소나노섬유는 지름이 2 nm보다 작은 미세기공과 지름이 2~50 nm인 중기공(mesopore)을 모두 가지고 있으며, 그러한 기공양은 활성탄소에 비해 상대적으로 적다. 반면, 탄화규소 나노섬유는 주기공 반지름이 2 nm인 mesopore를 갖는 것을 알 수 있다. 이것은 탄화규소 전환반응이 진행됨에 따라 탄화규소로 전환되는 탄소의 부피감소와 탄화규소 결정립 성장으로 인하여 탄화규소 나노섬유 내에 중기공이 발달되는 것으로 사료된다. 이러한 분석결과는 Fig. 4에 나타난 반응온도에 따른 비표면적 분석결과와 Fig. 5에 나타난 기공크기분포 측정결과에 의해 설명된다.

Fig. 1에 나타난 (111) 회절선을 이용한 Scherrer 식에 의

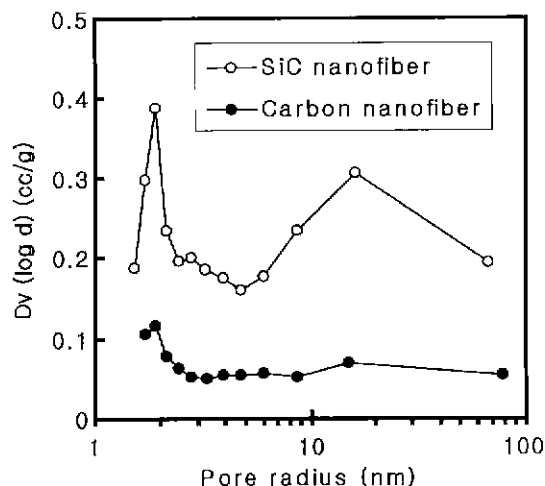


Fig. 5. Pore size distribution of carbon nanofiber before reaction and SiC fiber after synthesis at 1200°C.

해 반응온도에 따른 탄화규소 결정의 평균크기 변화를 계산하였다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B}$$

여기서 D, λ, B 그리고 θ_B는 각각 평균 결정크기(nm), X-ray의 파장(nm), 최대 회절강도의 1/2 위치에서의 선폭(radian)과 회절각이다. 계산결과, 평균 결정크기는 반응온도가 1200°C에서 1500°C로 증가됨에 따라 약 8 nm에서 18 nm로 증가되는 것으로 나타났다. 한편, 시험에 사용된 탄소 나노섬유의 SEM사진과 1300°C와 1500°C에서 각각 반응하여 불산처리와 연소 후에 얻어진 탄화규소 나노섬유의 TEM 사진을 Fig. 6에 각각 나타내었다. TEM사진 분석결과

1300°C 반응온도에서 얻어진 탄화규소 나노섬유에서 탄화규소 결정립 크기는 약 10~20 nm인 반면, 1500°C에서 반응하여 얻은 시편에서는 약 20~50 nm의 결정크기를 보여주고 있다. 따라서 TEM사진에 의한 관찰결과와 Scherrer 식에 의한 결정립 평균 계산크기가 일치하지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 불일치에 대한 논의는 Si를 함유하는 유기 금속화합물을 열분해시켜 얻은 탄화규소입자 생성분말에 대한 관련 연구논문에서 찾아볼 수 있다.¹²⁾ 이 논문에 의하면, 탄화규소 생성분말의 선폭이 넓은 XRD회절 시험결과는 탄화규소 격자 내의 strain에 의해 발생될 수 있다고 보고하였다. 따라서 전자현미경에 의해 관찰된 결정립 크기는 XRD 회절패턴으로부터 계산되는 값보다 크다고 주장하였다.

4. 결 론

축매법으로 제조된 탄소나노섬유를 사용하여 탄화규소 나노섬유를 제조하고 물성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 반응온도 1200-1500°C에서 탄소와의 이론반응량 보다 4배 큰 일산화규소 증기 발생원을 사용하여 2시간 동안 탄소나노섬유와 반응시키는 경우, 1300°C부터 이론화학양론에 해당하는 일산화규소 증기량 보다도 60% 더 많이 발생되나, 반응생성물 중에는 비정질 실리카 와 미반응 탄소를 함유한다. 반응시간이 2시간인 경우에, 반응생성물중의 미반응 탄소함량을 1% 이하로 감소시키기 위해서는 반응온도를 1400°C 이상으로 유지해야 한다.

둘째, 반응온도에 따른 탄화규소 결정크기의 성장은 탄화규소 나노섬유의 XRD결과를 이용한 Scherrer 식에 의한 결정크기 계산과 TEM사진 분석결과에 의해서 확인되나, Scherrer 식에 의해 계산된 결정크기는 TEM 사진 관찰결과

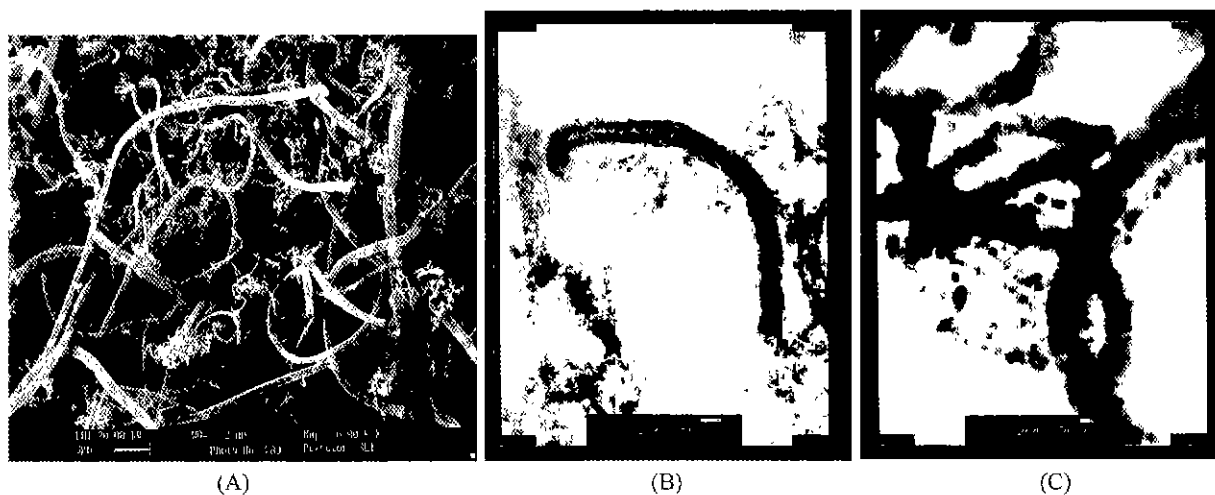


Fig. 6. SEM image of carbon nanofibers (A) and TEM images of SiC nanofibers synthesized at 1300°C (B) and 1500°C (C), respectively.

에 의한 결정크기보다 작게 나타난다.

셋째, 탄화규소로의 전환반응이 진행됨에 따라, 탄화규소로 전환된 탄소의 부피감소와 탄화규소 결정의 성장 결과로 인하여 탄화규소나노섬유 내에 mesopore 가 발달된다. 결과적으로, 탄화규소로 전환된 나노섬유의 비표면적은 반응온도가 1500°C로 증가됨에 따라 14 m²/g 까지 감소되었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단에서 지원하는 1998년도 과학기술기초중점연구(신소재연구)에 의해 이루어져 있으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. P. Kennedy and B. North, "The Production of Fine Silicon Carbide Powder by the Reaction of Gaseous Silicon Monoxide with Particulate Carbon," *Pro. Brit. Ceram. Soc.*, **33**(1), 1-15 (1983).
2. U. Setiowati and S. Kimura, "Silicon Carbide Powder Synthesis from Silicon Monoxide and Methane." *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(3), 757-760 (1997).
3. I. S. Seog and C. H. Kim, "Preparation of Monodispersed Spherical Silicon Carbide by the Sol-Gel Process," *J. Mater. Sci.*, **28**(12), 3277-3282 (1993).
4. M. J. Ledoux, S. Hantzer, C. P. Huu, J. Guille and M. P. Desaneaux, "New Synthesis and Uses of High-Specific-Surface SiC as a Catalytic Support That is Chemically Inert and has High Thermal Resistance," *J. Catal.*, **114**, 176-185 (1988).
5. J. C. Lee and M. J. Park, "Effect of Hold Time on Reaction of Silicon Monoxide with Activated Carbon Fiber Composites," *Carbon* **37**, 1075-1080 (1999).
6. E. W. Wong *et. al.*, "Growth of Metal Carbide Nanotubes and Nanorods." *Chem. Mater.*, **8**, 2041-2046 (1996).
7. C. Niu and D. Moy, "Preparation of Silicon Carbide Nanofibrils from Vapor Grown Carbon Nanotubes," *Mat. Res. Soc. Proc.*, **410**, 179-184 (1996).
8. 김명수, 김도영, "축매방법으로 성장시킨 미세탄소섬유의 전기이중층 캐피시터에 응용," *한국화학공학회지*, **36**(1), 34-41 (1998).
9. O. Kubaschewski and T. G. Chart, "SiO Pressures due to the Reaction between Solid Si and SiO₂," *J. Chem. Thermodynamics*, **6**(5), 467-476 (1974).
10. L. P. Rist and D. P. Harrison, "Surface Area and Pore Development During Lignite Activation," *Fuel*, **64**, 291-302 (1985).
11. J. C. Lee *et. al.*, "The Effect of Carbonization Temperature of PAN Fiber on the Properties of Activated Carbon Fiber Composites," *Carbon*, **35**, 1479-1484 (1997).
12. M. A. Vannice, Y. L. Chao and R. M. Friedman, "The Preparation and Use of High Surface Area Silicon Carbide Catalyst Supports." *Appl. Catal.*, **20**, 91-107 (1986).