

SiC powders synthesized from rice husk

Tae-Eon Park, Jun Yeon Hwang*, Jin Seong Lim* and Young-Hoon Yun**,*†

Ecotechkorea Co., LTD, Jangseong 57232, Korea

*Carbon Composite Materials Research Center, Institute of Advanced Composites Materials, KIST, Jeonbuk Branch, Wanju 55324, Korea

**Dept. of Hydrogen & Fuel Cell Tech., Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received March 31, 2016)

(Revised September 8, 2016)

(Accepted September 23, 2016)

Abstract In this work, the SiC powders were synthesized through the carbonized matter from the mixture of silica powder and rice husks. The SiC powders, obtained from the carbothermal reduction reaction of silica and carbonized rice husks, were investigated by XRD patterns, XPS, FE-SEM and FE-TEM. In the XRD patterns, the specimens showed clearly very high strong peak of (111) plane near 35° as well as weak (220) and (311) peak respectively at approximately 60° and 72° . Under Ar atmosphere, the powder synthesized from the mixture (in case of mixing ratio, 6:4) of carbonized rice husks and silica showed mainly cubic SiC crystalline phase showing relatively lower ratio of hexagonal phase without residual carbon in XRD pattern. In the TEM analysis, the specimen, synthesized from carbonized rice husks and silica with mixing ratio of 6:4 under Ar atmosphere, showed relatively fine particles under $5\ \mu\text{m}$ and a crystalline SiC phase of (100) diffraction pattern.

Key words Silicon carbide (SiC), Rice husks, Silica, Carbonized rice husks, Carbothermal reduction

왕겨로부터 합성된 탄화규소 분말

박태언, 황준연*, 임진성*, 윤영훈**,*†

(주)에코텍코리아, 장성, 57232

*탄소융합소재연구센터, 복합소재기술연구소, 한국과학기술원 전북분원, 완주, 55324

**동신대학교 수소에너지학과, 나주, 58245

(2016년 3월 31일 접수)

(2016년 9월 8일 심사완료)

(2016년 9월 23일 게재확정)

요약 본 연구에서는, 실리카 분말과 왕겨의 혼합체로부터 탄화된 물질로부터, 탄화규소 (SiC) 분말이 합성되었다. 탄화왕겨와 실리카의 열탄화환원 반응을 통해 얻어진, SiC 시료는 XRD 회절 패턴, FE-SEM 및 FE-TEM을 통해 분석되었다. 시료들은 XRD 패턴에서, 35° 부근의 (111) peak는 매우 높은 intensity를 나타내었고, 60° , 72° 부근의 (220), (311) peak 등 탄화규소 결정상에 대한 peak pattern이 명확하게 관찰되었다. Ar 분위기에서 탄화왕겨와 실리카의 혼합비율이 6:4인 혼합물로부터 합성된 시료는 XRD 패턴에서 잔류카본이 검출되지 않았으며, hexagonal 결정상의 비율이 비교적 낮고, cubic SiC 결정상이 주도적으로 나타내었다. 탄화왕겨와 실리카의 혼합비율이 6:4인 경우에 합성된 시료는 $5\ \mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자들이 관찰되었으며, TEM 분석결과에서, SiC 결정질상의 (110) 회절패턴 형태를 나타내었다.

1. 서론

왕겨는 실리콘(Si), 탄화규소(SiC), 카본(C), 실리카(SiO_2) 등 다양한 천연원료의 형태로 자원화가 가능하고, 원료생산 분야 신산업, 신시장의 형성이 가능한 자원이

다. 바이오매스로서, 왕겨는 실리카(SiO_2), 카본(C) 등이 주성분이고, 이들 무기질성분이 13~29 wt% 수준이며, 이 중 90 wt%가 실리카로 구성된다. 따라서, 왕겨는 실리카 및 탄화규소(Silicon carbide, SiC) 원료로 자원화 하는 것이 가능하다[1].

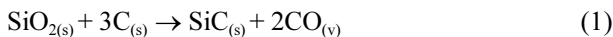
탄화규소(SiC) 비산화물 세라믹원료는 에너지·환경, 반도체, 자동차부품, 철강산업, 항공·우주, 국방용, 차세대원자력 및 핵융합, 태양열발전, 스마트그리드의 전력

†Corresponding author
E-mail: yunh2@dso.ac.kr

반도체, 전기자동차 인버터 등 부품 및 수요 산업분야에서 매우 폭넓은 분야에 활용이 가능하다. 벼 부산물인 왕겨를 가열처리하여 탄화규소 분말을 자원화 하는 기술은 국내에서 관련 기술 개발이 1990년대 중반에, 시도되었으나, 순도와 수율 향상이 어렵고, 외국의 공업적 생산품 대비 경쟁력 약화 등이 단점으로 지적되어왔다. 이로 인해 수율 개선 및 고순도 탄화규소 세라믹 원료 분말로 자원화 하는 기술 개발이 요구된다[2].

SiC 분말은 실리카(SiO_2)와 카본(C)의 열탄화환원반응(carbothermal reduction reaction, CRR)을 통해 제조가 가능하며[3-7], 실리카와 카본의 반응에서 gaseous phase, SiO 기체의 생성을 통해 SiC 분말이 생성되며, 일반 실리카 분말과 카본 원료를 활용한 경우보다, 왕겨를 활용할 경우, 저가의 원료를 활용하므로 공정비용을 절감 가능한 것이 장점이다[8].

실리카와 카본이 포함된 다양한 저가 원료들을 활용한 열탄화환원공정으로부터 SiC 분말 제조 공정이 연구되어왔다[1, 3-5]. 왕겨는 silica 및 carbon 성분이 혼합되어 있는 혼합물로서, 열탄화환원 공정에 의해 silica는 SiO 기체로 전환시켜, SiC 제조가 가능하다. SiC 제조는 silicon(Si)과 carbon(C) 원소를 포함하는 원료의 활용이 가능하며, carbon에 의한 silica의 환원반응을 이용하는 탄화규소 합성법인 carbothermal reduction법으로 제조가 가능하다[9-11]. 다음 반응들에서 silica에 대한 carbon의 화학양론비가 1:3이며, 1:1 경우를 반응식 (1), (2)에 나타내었다.



SiC 원료합성을 위한 반응 공정은 silica 및 carbon 성분의 비율이 1:1, 1:2인 경우의 반응과정 연구가 보고되었고[4], SiC 분말을 제조하는데 있어서는, excess carbon source(silica 및 carbon 성분의 비율, 1:3)를 왕겨와 혼합하여, 1400~1600°C(Ar 분위기) 이상에서 가열하는 것에 관한 연구결과가 보고되었다[5-7]. 국내에서는, 탄화규소(실리콘카바이드, SiC) 분말 및 원자재 등을 전량 수입에 의존하는 상황이므로 천연의 바이오매스인 왕겨를 활용하여 고부가가치 산업용 원료로 자원화 하는 기술 및 산업화가 필요한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 왕겨와 실리카를 혼합하고 열탄화환원반응에 의해 SiC 분말을 합성하였고, 시편의 미세구조 관찰 및 XRD, XPS 회절패턴, TEM 분석을 행하였다.

2. 실험

본 연구에서는, 일반적인 왕겨를 수세처리, 산처리 후

세척하고, 대기 중, 350~450°C에서 교반하면서, 10분간 하소하여 탄화왕겨(15~20 μm) 제조하였으며, 탄화된 왕겨로부터 제공되는 카본 성분과 실리카분말(average particle size: 3 μm , NOA Technology, USA)과의 반응에 의한 SiO 기체의 생성이 활발해지므로, 탄화왕겨와 실리카 혼합체가 생성된 SiO 기체와의 solid-vapor 반응에 의한 SiC 합성이 이루어지도록 흑연 반응용기를 제작하였다. 탄화된 물질과 실리카의 혼합물에 대한 열탄화환원반응으로부터 SiC 분말을 합성하는 과정에서 두개의 흑연 반응용기를 활용하여 반응용기 내부의 기체분압 및 분포를 균일하게 유지하도록 하였다.

탄화왕겨와 실리카의 혼합체로부터 탄화환원반응은, N_2 or Ar 분위기, 1700°C에서의 열처리를 통해 합성된 SiC 분말이 합성되었다. 탄화왕겨와 실리카 혼합비율은 6:4, 7:3, 8:2로 하여 분말을 합성하였고, 탄화 왕겨와 실리카의 혼합비율에 따른 SiC 분말 합성 거동을 비교, 분석하였다.

탄화왕겨와 실리카의 열탄화환원 반응을 통해 얻어진, 시료는 X-ray diffractometer(X-Pert Pro, PHILLIPS)를 활용하여, 결정상 회절 패턴을 분석하였다. 시료의 미세구조는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI S-4800, Japan)/EDS(energy dispersive spectroscopy) analysis을 통해 분석, 관찰하였다. 투과전자현미경, 200 kV FE-TEM(Field Emission Transmission Electron Microscope, Tecnai G2 F20)을 활용하여 미세구조 및 회절패턴을 분석하였다. X-ray 광전자 분광기(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy, K-Alpha, Thermo)를 활용하여 시료의 성분 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는, 탄화왕겨와 실리카 분말과 혼합하여, 탄화규소 (SiC) 분말이 합성되었다. Fig. 1은 탄화왕겨로부터 합성된 SiC 분말 XRD 패턴이다. Table 1에 SiC 시편들의 합성 조건에 따른 35°에서의 cubic SiC (111) peak에 대한 33°에서의 hexagonal SiC peak의 상대적인 intensity를 나타내었다. 탄화 왕겨와 실리카의 혼합비율 (6:4)의 시료를 N_2 분위기에서 열처리 한 경우의 X-선 회절패턴에서는, 실리카와 열탄화환원 반응의 화학양론의 비율에 근접한 것으로 추정되며, 잔류 카본이 거의 소멸된 것으로 판단된다. Cubic SiC 결정상의 (111) peak는 35° 부근에서 검출되었으며, 33°, 37°, 41°에서 미약한 hexagonal SiC 결정상이 검출되었다. 화학양론비에 가까워지면서, Cubic SiC 결정상의 (111) peak의 intensity가 점차 증가하는 경향을 보였다.

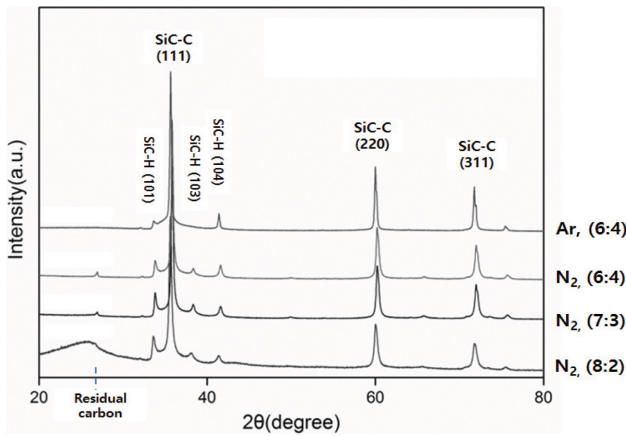


Fig. 1. XRD patterns of SiC specimens synthesized from the mixture of rice husk and silica under N₂ and Ar atmosphere (SiC-C: Cubic phase, SiC-H: Hexagonal phase).

Table 1
Intensities of XRD peaks of SiC specimens with different mixing ratio of rice husk and silica under N₂ and Ar atmosphere

(2θ) Degree/ Specimen	N ₂ (8 : 2)	N ₂ (7 : 3)	N ₂ (6 : 4)	Ar (6 : 4)
35° (SiC-C, 111)	1	1	1	1
33° (SiC-H, 101)	0.256	0.174	0.127	0.07

탄화왕겨와 실리카의 혼합비율(8 : 2)의 시료를 열처리 한 경우, X-선 회절패턴은 탄소 함량이 많아 실리카와 열탄화환원 반응의 화학양론 비율이 적절치 못해서, 잔류 카본이 상당량 잔류하고 있는 것이 25°를 중심으로 broad peak 패턴의 형태로 두드러지게 나타났다. 3C, cubic SiC 결정상의 peak는 35°를 중심으로 명확하게 나타냈지만, 약한 hexagonal SiC 결정상이 검출되었다. 탄화왕겨와 실리카의 혼합비율(7 : 3)의 시료의 경우, 화학양론 비율에 근접한 것으로 추정되며, 잔류카본의 존재는 25°를 중심으로 나타났다. Cubic SiC 결정상의 peak는 35° 부근에서 명확하게 검출되었으며, N₂ 분위기에서 열처리 한 경우, 33°, 37°, 41°에서 미약한 hexagonal SiC

결정상의 peak이 검출되었다. 반면, Ar 분위기에서 탄화왕겨와 실리카의 혼합비율(6 : 4)의 시료를 열탄화환원반응을 실행한 결과, hexagonal SiC peak들이 N₂ 분위기에서 열처리 한 경우에 비해서, cubic SiC peak의 intensity가 증가하는 경향을 나타내었으며, cubic : hexagonal = 1 : 0.07로서 가장 낮은 비율을 나타내었다.

SiC 분말합성 과정에서, N₂ 혹은 Ar 분위기 가스에 대한 결정상의 차이는 합성온도에서 SiC 결정상의 자유에너지 및 열역학적 안정성에 기인하는 것으로 판단된다 [12-15]. Cubic SiC 결정상의 합성을 위한 균일한 조건을 유지하기 위해서는 Ar 분위기 가스 하에서 합성하는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

기존의 연구결과들에 비해서, 탄화된 물질과 실리카의 혼합물에 대한 열탄화환원반응으로부터 SiC 분말을 합성하는 과정에서 두개의 흑연 반응용기를 활용하여 반응용기 내부의 기체압력, 특히 SiC 분말합성에 중요한 반응물인 SiO 기체의 분압을 균일하게 유지하도록 하였다. SiO 기체와 CO 기체의 압력이 증가함에 따라, 흑연 용기 외부로 기체의 일부가 배출되면서, 반응영역의 SiO 기체의 분압변화가 커질 경우, SiC 합성 수율 및 반응속도가 감소되는 것을 최소화하고자 하였다. 본 실험에서, N₂ 분위기 하에서 합성된 분말에 비해서, Ar 분위기 하에서 합성된 SiC 분말의 경우, XRD 패턴에서 25° 부근의 잔류 카본의 peak이 거의 검출되지 않는 점은 열탄화환원반응의 화학양론비가 적절하였고, SiC 합성 수율이 상당히 높게 유지된 것으로 판단된다.

Fig. 2은 Ar 분위기에서 탄화왕겨와 실리카의 혼합비율(6 : 4)의 시료를 열탄화환원반응을 실행하여 얻어진 분말의 미세구조로서, 합성된 SiC 시료를 유발 분쇄 이후 관찰한 SEM 미세구조를 나타내었다. 대략 5 μm 크기의 분말 입자들을 관찰할 수 있었으며, 합성된 탄화규소 응집체에 대한 FE-SEM 미세구조 관찰에서는 왕겨 특유의 셀룰로오스 및 리그닌 미세조직에 기인하여, 100~150 nm 수준의 결정상의 탄화규소 미립자들과 50 nm

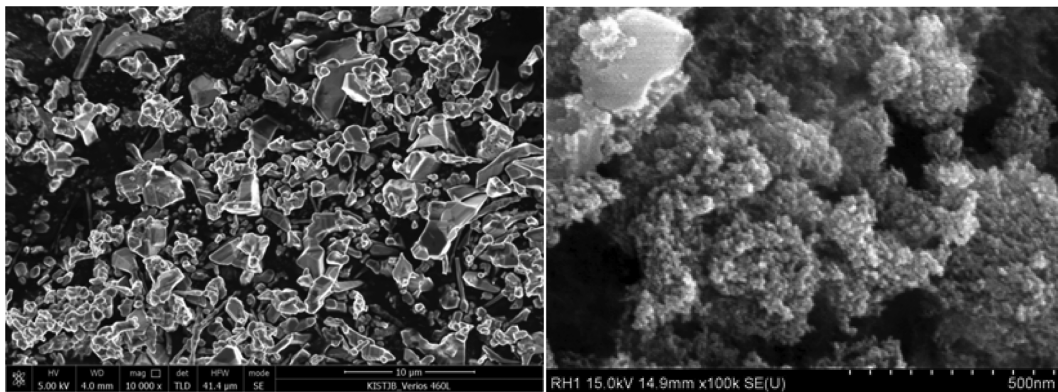


Fig. 2. FE-SEM microstructure of SiC specimen with mixing ratio (6 : 4) of rice husk and silica under Ar atmosphere.

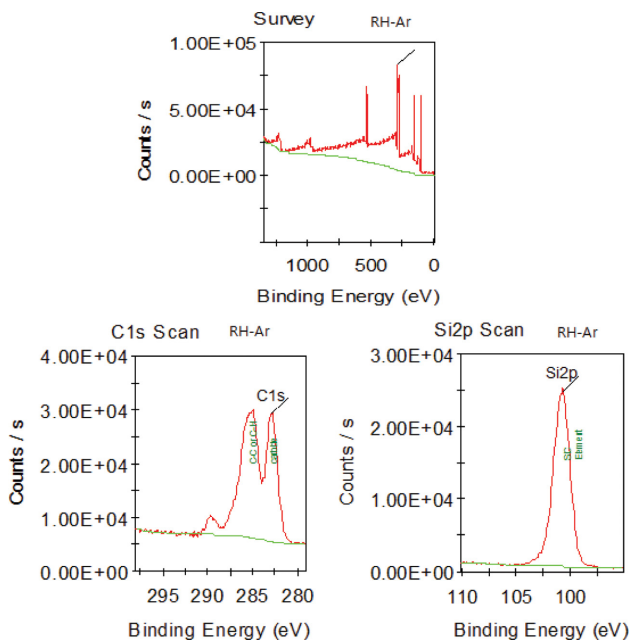


Fig. 3. XPS results of SiC specimen synthesized with mixing ratio (6 : 4) of rice husk and silica under Ar atmosphere.

이하의 초미립 응집체가 함께 관찰되었다. 따라서, 탄화 왕겨로부터 매우 미세한 탄화규소 원료 분말로 활용이 가능한 크기영역이 다른 상이한 미립자와 응집체들이 얻어짐을 알 수 있었다. 탄화왕겨의 복잡형상 조직 내로 실리카와 카본 성분과의 반응에 의해 생성된 SiO 기체가 조직 내부로 침투하여, 균일하게 결정상의 SiC 시료를 생성한 것으로 판단된다.

Fig. 3에서 보는바와 같이 Ar 분위기에서 탄화 왕겨와 실리카의 혼합비율(6 : 4)의 시료를 열탄화환원반응을 통해서 얻어진 시료는 XPS 분석 결과에서, wide spectrum은 SiC 결정질 상의 peak 형태를 나타내었으며, C 및 Si에 대한 spectrum은 SiC 결정상의 시료가 생성되었음을 나타내었다. 다만 잔류 카본의 성분에 대한 XPS peak이 검출되었다. SiC 결정상의 시료에서 나타나는 전형적인 XPS peak 패턴을 나타내었다.

Fig. 4에 합성된 SiC 시료의 FE-TEM 분석 결과를 나타내었다. Ar 분위기에서 탄화 왕겨와 실리카의 혼합비율(6 : 4)의 시료를 열탄화환원반응을 통해서 얻어진 시료는 TEM 분석 결과에서, cubic SiC 결정질 상의 (110)

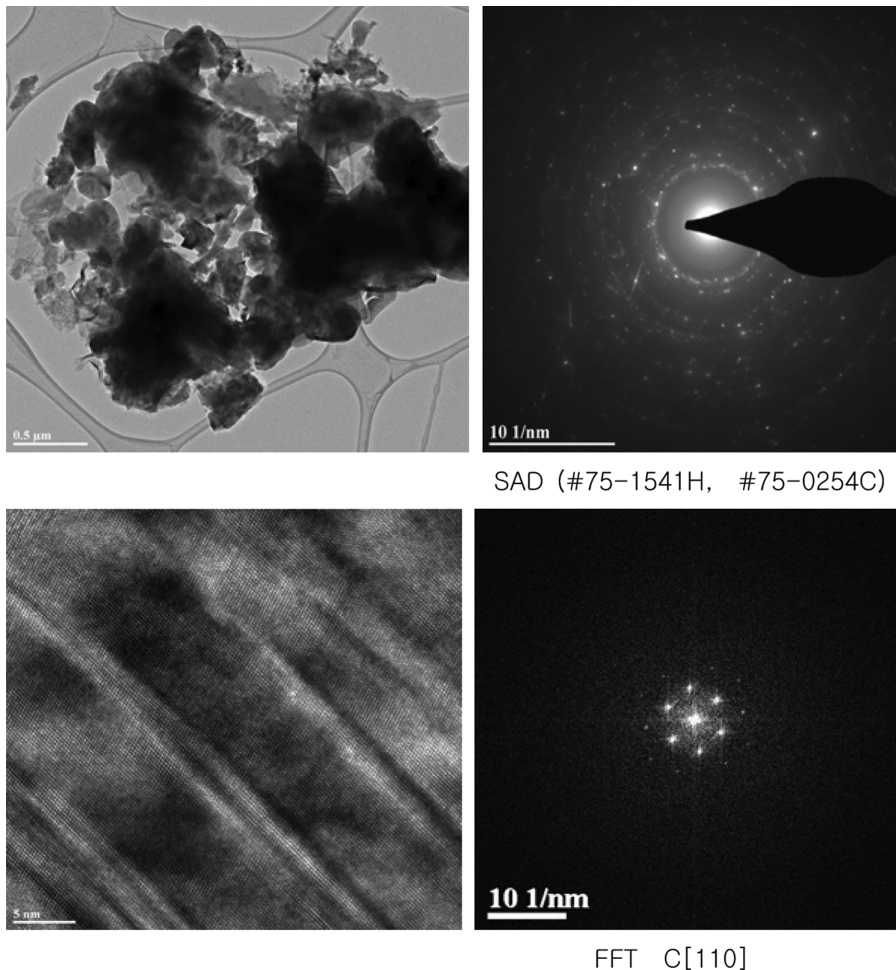


Fig. 4. FE-TEM analysis of SiC specimen with mixing ratio (6 : 4) of rice husk and silica under Ar atmosphere.

회절패턴을 나타내었으며, XRD 패턴에서 미약하게 검출되었던 hexagonal SiC 상의 존재들의 회절패턴이 검출되었고, TEM 미세구조 관찰에서 결정성이 높은 영역들이 관찰되었다.

탄화왕겨로부터 SiC 합성과정에서, 탄화왕겨의 복잡형상 조직 내부로 실리카와 카본 성분과의 반응에 의해 생성된 SiO 반응기체가 침투하여, 균일하게 결정상의 SiC 시료를 생성한 것으로 판단된다. 열탄화환원반응에 의해 탄화왕겨로부터 cubic SiC 결정상으로 합성이 용이하게 이루어졌으며, FE-SEM 및 FE-TEM 분석에서 분말의 미세구조와 결정상의 회절패턴이 확인되었다.

4. 결 론

탄화왕겨를 실리카 분말과 혼합하여, 탄화왕겨 중의 카본과 실리카 혼합물에 대한 1700°C의 열처리에 의해, 열탄화환원(carbothermal reduction) 반응을 통해, SiC 결정상의 시료가 얻어졌다. Ar 분위기에서 탄화왕겨와 실리카의 혼합비율(6:4)로 혼합한 시료의 경우, 열탄화환원 반응의 화학양론 비율에 근접한 것으로 추정되며, hexagonal SiC 결정상이 최소화되면서, 주로 cubic 결정상의 SiC 분말이 합성되는 것으로 분석되었다. 잔류카본이 검출되지 않고, cubic 결정상의 균일한 SiC 분말을 합성하기 위해, 화학양론적 비율을 고려하여, 최적화하였으며, 수율 및 순도를 향상시키기 위해, 반응영역 내의 기체압력, 특히 SiO 반응기체의 분압을 균일하게 유지하도록 이중으로 흑연반응용기를 활용하였다. 화학양론비에 가까워지면서, cubic SiC 결정상의 XRD peak intensity가 점차 증가하는 경향을 나타내었다. Ar 분위기하에서, 탄화왕겨와 실리카의 혼합비율(6:4)에서 합성된 시료의 미세구조 관찰에서, 100 nm 수준의 미세분말과 대략 5 μm 이내의 균일한 SiC 입자들이 관찰되었다. TEM 분석에서, SiC 결정질 상의 (110) 회절패턴 형태를 나타내었다.

감사의글

본 연구과제는 환경부지정 전남녹색환경지원센터의 연구비지원에 의해 수행한 연구과제입니다(2014년, 왕겨 활용 탄화규소 세라믹 원료 자원화 기술개발).

2014년도 한국산업단지공단의 재원으로 생태산업단지

구축사업의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: 2014-15-1115).

References

- [1] K. Taesock, "Manufacturing method of silicon carbide from rice hull and rice straw", Korean patent, 10-2005-0024392 (2006).
- [2] H. Wontaek, "The development of high value-added core material using wastewater and waste resources", Korea Institute of Industrial Technology-Trends Report (1994) 67.
- [3] A. Maity, D. Kalita, T.K. Kayal, T. Goswami, O. Chakrabarti, H.S. Maiti and P.G. Rao, "Synthesis of SiC ceramics from processed cellulosic bio-precursor", Ceram. Int. 36 (2010) 323.
- [4] A. Onojah, A.N. Amah and B.O. Ayomanor, "Comparative studies of silicon from rice husk ash and natural quartz", Am. J. Sci. Ind. Res. 3 (2012) 2153.
- [5] J.G. Lee and I.B. Cutler, "Formation of silicon carbide from lice hulls", Am. Ceram. So. Bull. 54 (1975) 195.
- [6] S.B. Hanna, N.A.L. Mansour, A.S. Taha and H.M.A. Abd-allah, "Silicon carbide and silicon nitride from rice hulls-III-Formation of Silicon nitride", Br. Ceram. Trans. J. 84 (1985) 18.
- [7] N.K. Sharma, W.S. Williams and A. Zangvil, "Formation and structure of silicon carbide whiskers from rice hulls", J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 715.
- [8] B. Ivan, "Production of silicon carbide from rice hulls", US patent 3,754,076 (1973).
- [9] V.P. Della, I. Kühn and D. Hotza, "Rice husk ash as an alternate source for active silica production Mater", Lett. 57 (2002) 818.
- [10] Y. Youngjo, "Synthesis of silicon carbide whiskers using bristle of rice hull", Korean patent, 10-2010-0051695 (2011).
- [11] C. Bağcı, "Microstructural characterisation of β-SiC powders synthesised by carbothermally reduction of Turkish diatomite", Sci. Res. Essays 6 (2011) 542.
- [12] M.F. Zawrah, M.A. Zayed and M.R.K. Ali, "Synthesis and characterization of SiC and SiC/Si₃N₄ composite nano powders from waste material", J. Hazard. Mater. 227-228 (2012) 250.
- [13] H.P. Martin, R. Ecke and E. Miiller, "Synthesis of nanocrystalline silicon carbide powder by carbothermal reduction", J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1737.
- [14] S.M. Kang, "The study on the formation of growth steps in the sublimation growth of SiC single crystals", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 11 (2001) 1.
- [15] S.M. Kang, "A study on SiC crystal growth by sublimation process using resistance heating method", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 25 (2015) 85.