

SiC aggregates synthesized from carbonized rice husks, paper sludge, coffee grounds, and silica powder

Kyoung-Wook Park and Young-Hoon Yun[†]

Dept. of Energy Environment Engineering, Graduate School of Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received March 5, 2019)

(Revised March 15, 2019)

(Accepted March 27, 2019)

Abstract Relatively fine silicon carbide (SiC) crystalline aggregates have been synthesized with the carbonized rice husks, paper sludge, coffee grounds as the carbon sources and the silica powder. The main reaction source to obtain silicon carbide (SiC) aggregates from the mixture of carbon sources and silica was inferred as the gaseous silicon monoxide (SiO) phase, being created from this mixture through the carbothermal reduction reaction. The silicon carbide (SiC) crystalline aggregates, fabricated from the carbonized rice husks and paper sludge, coffee grounds and silica (SiO₂) powder, were investigated by XRD patterns, FE-SEM and FE-TEM images. In these specimens, obtained from the carbonized rice husks, paper sludge and silica, XRD patterns showed rather high strong peak of (111) plane near 35°. The FE-TEM images and patterns of specimens, synthesized from carbonized rice husks, paper sludge, coffee grounds and silica under Ar atmosphere, showed relatively fine particles under 1 μm and crystalline peak (110) of silicon carbide (SiC) diffraction pattern.

Key words Silicon carbide (SiC), Rice husks, Paper sludge, Coffee grounds, Carbothermal reduction reaction

탄화왕겨, 제지슬러지, 커피찌꺼기 및 실리카 혼합물로부터 탄화규소 결정체 합성

박경욱, 윤영훈[†]

동신대학교대학원 에너지환경공학전공, 나주, 58245

(2019년 3월 5일 접수)

(2019년 3월 15일 심사완료)

(2019년 3월 27일 게재확정)

요약 본 연구에서는, 탄소성분으로서 탄화왕겨, 제지슬러지, 커피찌꺼기와 실리카 분말로부터, 비교적 미세한 탄화규소 결정질 응집체를 합성하였다. 탄소성분들과 실리카의 혼합물로부터 탄화규소 응집체를 얻기 위한 주요 반응물질은 열탄화환원 반응에 의해 생성된 일산화규소 기체로 추정되었다. 탄화왕겨, 제지슬러지, 커피찌꺼기와 실리카 분말의 혼합물로부터 열탄화환원반응법을 거쳐 생성된 탄화규소 결정질 응집체들에 대한 XRD 회절패턴으로부터 결정상을 분석하였고, FE-SEM과 FE-TEM을 통한 미세구조, 결정구조 분석이 이루어졌다. 탄화왕겨, 제지슬러지, 그리고 실리카 분말의 시료의 경우, XRD 분석에서는 35° 부근의 (111) peak은 비교적 높은 강도를 나타내었다. 탄화왕겨, 제지슬러지, 커피찌꺼기와 실리카 분말의 혼합물로부터 합성된 시료들에 대해 FE-SEM 관찰을 통하여 1 μm 이하의 미세입자들을 관찰하였으며, TEM 측정 결과에서는 탄화규소 결정질상의 (110) 회절패턴들을 확인하였다.

1. 서론

탄화왕겨(carbonized rice husks, CRH), 제지슬러지(paper sludge, PS), 커피찌꺼기(coffee grounds, CG) 등은 탄소(C) 원료로 활용할 수 있으며, 이들을 실리카(SiO₂)와 함께 적절히 혼합하여 탄화시켜, 탄화규소(SiC)

결정질체를 합성할 수 있다. 바이오매스의 일종인 왕겨는 실리카, 탄소 등이 주성분이고, 무기질 성분이 13~29 wt% 정도로서, 이 중 상당량이 실리카로 구성되므로 왕겨는 실리카 및 탄화규소 원료로 활용이 가능하다[1-4].

탄화규소 분말을 합성하는 데 있어서 탄소성분의 출발 물질로 탄화왕겨와 실리카 분말 외에도[5], 제지슬러지, 커피찌꺼기 등은 재활용 소재이므로, 경제성 있는 탄화규소 원료를 합성할 수 있는 점이 장점이며, 탄화규소 원료로 자원화하는 기술개발이 요구된다. 탄화규소 세라

[†]Corresponding author
E-mail: yunh2@dshu.ac.kr

믹은 에너지변환·환경, 철강산업, 항공·우주, 국방용, 태양열발전, 전력반도체 등의 산업 분야에서 활용도가 점차 높아지고 있으며, 고품위 원료합성에 관한 수요가 증가하고 있다[6-9]. 탄화규소 분말은 실리카와 탄소의 열탄화환원반응을 통한 제조가 가능하며[10-12], 실리카와 탄소의 열탄화환원반응을 통한 일산화규소(SiO) 기체생성과 탄소성분의 반응을 통해 탄화규소 분말이 생성된다.

탄소에 의한 실리카의 환원반응을 이용하는 탄화규소 합성법인 열탄화환원반응에서 실리카에 대한 탄소의 화학양론비(stoichiometry)는 1:3으로 반응이 이루어진다[13-16]. 탄화규소 휘스커 합성을 위한 반응공정에서 실리카 및 탄소성분의 비율은 1:1, 1:2의 반응과정의 연구가 보고되었으며[17], 탄화규소 분말 제조에는 화학양론비 또는 과잉의 탄소재료(SiO₂:C 성분(wt%)의 비율, 1:3)를 왕겨와 혼합하여, 1400~1600°C(Ar 분위기) 사이 온도에서 가열하는 것에 대한 연구결과가 보고되었다[13, 14]. 현재 국내에서는 탄화규소 분말 또는 원자재 등을 전량 수입에 의존하고 있다. 따라서, 탄화왕겨, 커피찌꺼기, 제지슬러지 등의 자원을 활용하여 산업용 원료로 자원화하는 것은 탄화규소 소재의 국산화 측면에서도 바람직할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 탄화왕겨, 제지슬러지, 커피찌꺼기로부터 탄소성분과 실리카를 혼합하고 열탄화환원반응법에 의해 탄화규소 분말을 각각 배합비율에 따라 합성하였고, 그에 따른 분말의 미세구조 관찰 및 XRD, FE-SEM, FE-TEM 분석을 진행하였다.

2. 실험

본 연구에서는, 탄소성분으로는 탄화왕겨와 제지슬러지, 커피찌꺼기를 실리카 분말(평균 입자크기: 3 μm, NOA Technology, USA)과 혼합하여, 흑연발열체의 고온분위기로를 사용하여 Ar 분위기, 1700°C에서 열탄화환원반응법에 의한 일산화규소 기체의 생성과 탄소성분의 잔류물들이 반응하도록 흑연(Graphite) 반응 용기를 제작하여, 탄화규소 결정질의 시료를 합성하였다. 탄화규소 결정질 시료의 합성과정에서 발생하는 일산화탄소 기체의 배출을 고려하여, 합성 반응이 일어나는 반응영역의 내부 흑연도가니(10 cm*10 cm*15 cm)와 추가적으로 외부 흑연도가니(15 cm*15 cm*20 cm)를 배치하여 실험을 진행하였다. 내부 도가니 반응영역에서 일산화탄소의 분압이 일정압력 이상 도달할 경우, 외부 도가니를 거쳐 흑연 커버의 틈새로 자연배기 되도록 하였다. 흑연 재질 내부의 표면에 발생한 일산화규소 기체와 반응하는 것을 방지하기 위해, BN(boron nitride) 스프레이 용체를 도포하고, 건조 이후 실험을 진행하였다. 탄소성분 물질과

실리카 혼합비율은 6:4 수준으로 하여 시료 분말을 합성하였고, 커피찌꺼기 및 제지슬러지의 혼합 합성 거동을 비교분석하였다. 시료합성을 위한 시료로는 (a) CRH:PS:SiO₂=6:1:3, (b) CRH:PS:SiO₂=5:1:4, (c) CG:SiO₂=7:3, (d) CG:SiO₂=6:4로 총 4종류의 혼합물을 사용하였다.

탄화왕겨와 제지슬러지, 커피찌꺼기와 실리카의 혼합물에 대한 열탄화환원반응법으로 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)를 통해 관찰하였다. 투과전자현미경은 200 kV FE-TEM(Field Emission Transmission Electron Microscope, Tecnai G2 F20)을 활용하여 미세구조 및 회절 패턴을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는, 탄화왕겨와 커피찌꺼기, 제지슬러지를 실리카 분말을 이용한 혼합물로부터, 열탄화환원반응법에 의해 탄화규소 결정질 시료 분말이 합성되었다.

Fig. 1은 열탄화환원반응법으로 합성된 탄화규소의 XRD 패턴이다. 실험에서 혼합비율이 (5:1:4)인 (b) 시료가 SiC cubic 결정질의 (111)면의 35° 부근의 XRD peak이 다소 높게 관찰되었다. (c), (d)와 같이 커피찌꺼기를 혼합한 시료의 경우 XRD 패턴은 (a), (b)의 제지슬러지, 실리카와 같이 혼합한 경우와 대체로 유사하였으나, 탄화규소 입방정계(cubic) 결정질의 (111)면의 peak이 다소 낮게 검출되었다. 이러한 peak 강도의 차이는

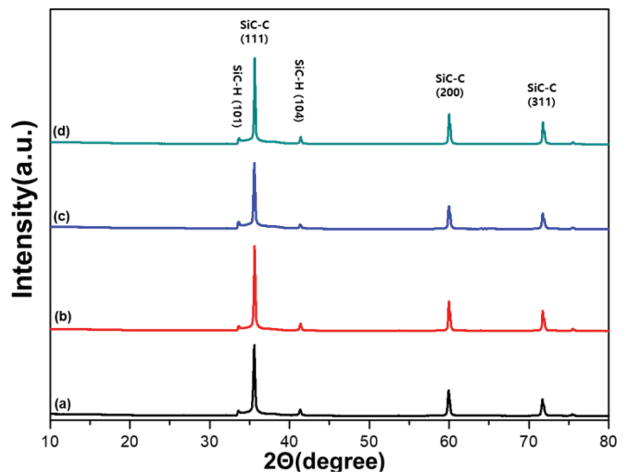


Fig. 1. XRD patterns of SiC specimens synthesized from the mixture of carbonized rice husk, paper sludge, coffee grounds and silica under Ar atmosphere. (a) CRH:PS:SiO₂=6:1:3, (b) CRH:PS:SiO₂=5:1:4, (c) CG:SiO₂=7:3, (d) CG:SiO₂=6:4, (SiC-C: Cubic phase, SiC-H: Hexagonal phase).

흑연 반응 용기 내에서의 국부적으로 혼합물의 탄소성분이 되는 탄화왕겨, 제지슬러지, 커피찌꺼기의 환원반응 정도에 따라 일산화규소 기체생성량이 달라지므로 이에 따른 영향으로 추정된다. 한편, 육방정계(Hexagonal) 탄화규소 결정상의 peak들이 일부 관찰되었으며, 4종류의 시료에서 측정된 peak는 모두 유사한 형태로 관찰되었다.

탄화왕겨, 제지슬러지 및 커피찌꺼기와 실리카를 혼합한 4종류의 모든 시료의 XRD 패턴에서는, 실리카와 열탄화환원 반응의 화학량론의 비율에 유사하게 근접하여, 탄소성분이 대부분 열탄화환원반응에 참여하면서 소멸한 것으로 판단된다.

기존의 연구에서, 탄화왕겨와 실리카만을 혼합하여 열처리하여 얻어진 시료[5]의 경우와 비교해 볼때, 25° 부근의 탄소성분 peak의 존재가 거의 관찰되지 않았으며, 33°, 37°, 41°에서의 육방정계(Hexagonal) 탄화규소 결정상의 peak의 강도가 상대적으로 낮은 결과를 비교해 볼때, 탄화왕겨만 사용하는 것보다, 제지슬러지, 커피찌꺼기 등의 탄소성분을 혼합하는 것이 열탄화환원공정에서 일산화규소 기체의 생성과 이에 따른 일산화규소기체와 탄소성분과의 환원반응에 의한 합성과정에서 탄화규소의 결정화에 영향을 주는 것으로 추정된다.

Fig. 2은 Ar 분위기에서 탄화왕겨, 커피찌꺼기 및 제지슬러지와 실리카의 혼합물로부터 합성된 시료들의 FE-SEM 미세구조를 측정하였다. 탄화왕겨, 제지슬러지

와 실리카의 혼합비율이 (6:1:3)인 (a) 시료는 1 μm 이하의 입자들이 관찰되었으며, (5:1:4)인 (b) 시료의 경우, 상대적으로 입자들이 다소 커지는 경향을 나타냈다. 커피찌꺼기를 실리카와 혼합한 (c), (d) 시료의 경우, 침상형입자(Needle-shaped particle)들과 함께 1 μm 이하의 입자들이 관찰되었다. 탄소성분으로서, 커피찌꺼기를 실리카와 혼합하여 열처리한 경우, 열탄화환원을 거쳐, 결정질 탄화규소를 합성하는 과정에서, 발생하는 일산화규소(SiO) 기체의 분압과 일산화탄소(CO) 기체의 분압조건에 따라, 침상형입자들이 생성되는 것으로 판단된다 [17].

Fig. 3에 합성된 탄화규소 시료의 FE-TEM 분석결과를 나타내었다. Ar 분위기에서 탄화왕겨, 제지슬러지, 커피찌꺼기, 실리카의 혼합비율에 따른 시료를 열탄화환원 반응법을 이용하여 얻어진 시료에서 입방체 탄화규소 결정질 상의 (110) 회절 패턴을 확인하였으며, XRD 패턴에서 미약하게 검출되었던 육방정계 탄화규소 상의 회절 패턴이 검출되었다. 또한, FE-TEM 미세구조 관찰에서 결정성이 높은 영역들이 관찰되었다.

탄화왕겨, 제지슬러지, 커피찌꺼기 등의 탄소성분 소재들과 실리카 분말을 활용한 탄화규소 합성과정에서, 열탄화환원반응법에 의해 발생하는 일산화규소(SiO)의 탄소성분 소재의 조직에 침투하여, 탄소성분과의 반응에 의해 입방체의 결정질 탄화규소 시료가 합성된 것으로

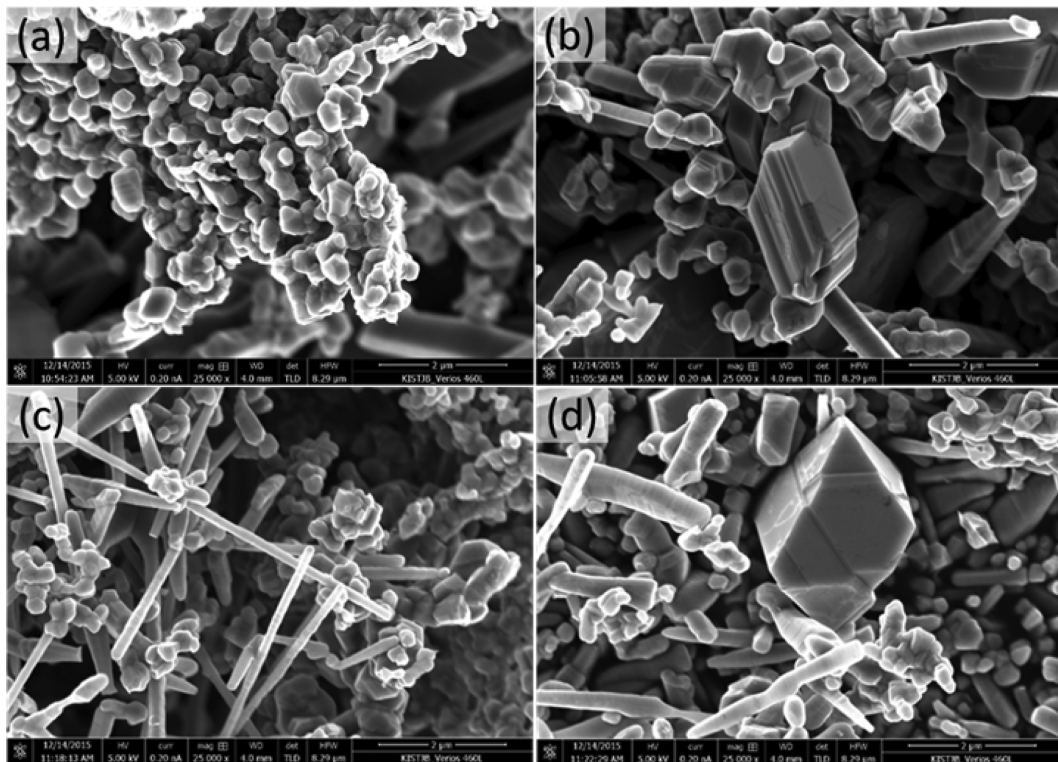


Fig. 2. FE-SEM images of SiC specimens synthesized from the mixture of carbonized rice husk, paper sludge, coffee grounds and silica under Ar atmosphere. (a) CRH:PS:SiO₂ = 6:1:3, (b) CRH:PS:SiO₂ = 5:1:4, (c) CG:SiO₂ = 7:3, (d) CG:SiO₂ = 6:4.

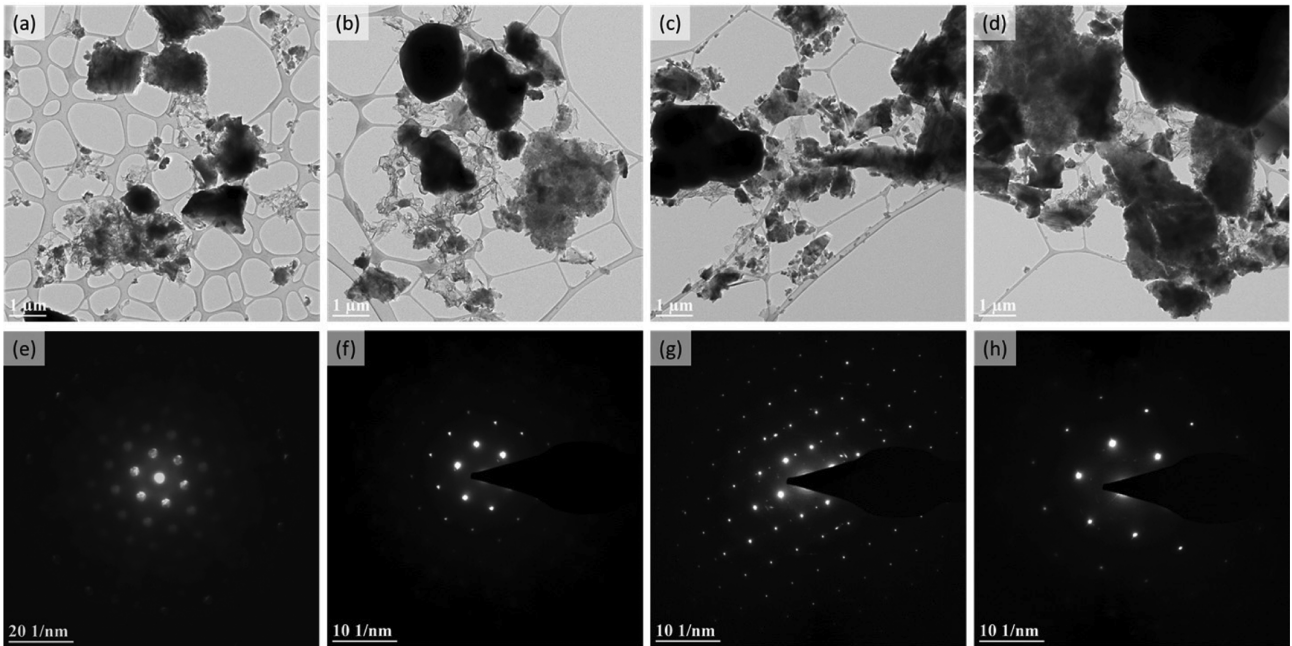


Fig. 3. FE-TEM images and patterns of SiC specimens synthesized from the mixture of carbonized rice husk, paper sludge, coffee grounds and silica under Ar atmosphere. (a) CRH:PS:SiO₂ = 6:1:3, (b) CRH:PS:SiO₂ = 5:1:4, (c) CG:SiO₂ = 7:3, (d) CG:SiO₂ = 6:4.

판단되며, FE-SEM 및 FE-TEM 분석에서 분말의 미세 구조와 결정상의 회절 패턴이 확인되었다. FE-TEM의 미세구조 형상에서 탄화왕겨/제지슬러지, 커피찌꺼기와 실리카의 혼합물로부터 얻어진 시료들은 입자형상이나, 입자간 결합 등의 측면에서 유사한 양상을 나타내었고, 실리카의 비율이 높을수록 입자간 결합 현상이 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

본 실험에서, 커피찌꺼기와 실리카를 혼합하여 합성된 탄화규소 분말(CG:SiO₂ = 6:4)의 순도는 98.2%이었으며, 잔류 카본의 양은 1.28%, 잔류 실리카는 0.23%, Ca 성분은 295 mg/kg, Ti 성분은 160 mg/kg, K 성분은 116 mg/kg의 성분분석 결과를 나타내었다(KS L 1612 시험방법) 따라서, 합성된 분말시료에 대해 500~600°C의 온도에서 열처리를 통해 잔류카본을 제거하는 과정을 통해, 시료의 순도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단되며, 환경분야 필터소재 및 방탄소재 등에 활용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

탄화규소 결정질 시료를 합성하는 데 있어서, 탄소성분으로 역할을 할 수 있는 탄화왕겨, 제지슬러지, 커피찌꺼기 등과 실리카 분말을 혼합하여, 탄소성분과 실리카 혼합물로부터 1700°C의 고온에서 열탄화환원반응을 통해, 탄화규소 결정상의 시료가 얻어졌다. Ar 분위기에서 탄화왕겨, 제지슬러지, 실리카의 혼합비율(5:1:4)로 혼합

한 시료의 경우, 열탄화환원 반응의 화학양론적 비율에 근접한 것으로 추정된다. 또한, 육방정계 탄화규소 결정상의 패턴이 일부 관찰되기도 하였으나, 주로 입방체 결정상의 탄화규소 시료가 합성되는 것으로 분석되었다. 탄소원으로서, 탄화왕겨만 활용하는 경우에 비해, 제지슬러지와 혼합하거나 커피찌꺼기를 활용함에 따라, 합성반응 이후, XRD 패턴에서 잔류카본이 검출되지 않았으며, 육방정계(Hexagonal) 탄화규소 결정상의 peak의 강도가 상대적으로 낮은 경향을 나타내었다. Ar 분위기하에서 탄화왕겨와 제지슬러지, 실리카의 혼합비율(5:1:4)에서 합성된 시료의 미세구조 관찰에서는 1 μm 이내의 균일한 탄화규소 입자들이 관찰되었다. FE-TEM 분석에서 탄화규소 결정질 상의 (110) 회절 패턴 형태를 확인하였다.

감사의 글

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

References

- [1] F.C. Lanning, "Silicon in rice", J. Agric. Food Chem. 11 (1963) 435.
- [2] R.V. Krishnarao and M.M. Godkhindi, "Studies on the formation of SiC whiskers from pulverized rice husk

- ashes”, *Ceram. Int.* 18 (1992) 35.
- [3] R.V. Krishnarao, “Formation of SiC whiskers from rice husk silica and carbon black mixture: Effect of preheat treatment”, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 1268.
- [4] K. Taesoek, “Manufacturing method of silicon carbide from rice hull and rice straw”, Korean patent, 10-2005-0024392 (2006).
- [5] T.E. Park, J.Y. Hwang, J.S. Lim and Y.H. Yun, “SiC powders synthesized from rice husk”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 26 (2016) 188.
- [6] A. Okada, “Automotive and industrial applications of structural ceramics in Japan”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1097.
- [7] G. Gabriel, I. Erill, J. Caro, R. Gomez, D. Riera, R. Villa and P. Godignon, “Manufacturing and full characterization of silicon carbide-based multi-sensor microprobes for biomedical applications”, *Microelectronics Journal* 38 (2007) 406.
- [8] R.J. Ciora, B. Fayyaz, P.K.T. Liu, V. Suwanmethanond, R. Mallada, M. Sahimi and T.T. Tsotsis, “Preparation and reactive applications of nanoporous silicon carbide membranes”, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 4957.
- [9] B. Elyassi, M. Sahimi and T.T. Tsotsis, “Silicon carbide membranes for gas separation applications”, *Journal of Membrane Science* 288 (2007) 290.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Y. Youngjo, “Synthesis of silicon carbide whiskers using bristle of rice hull”, Korean patent, 10-2010-0051695 (2011).
- [14] H.P. Martin, R. Ecke and E. Miiller, “Synthesis of nanocrystalline silicon carbide powder by carbothermal reduction”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1737.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] H.-J. Choi and J.-G. Lee, “Continuous synthesis of silicon carbide whiskers”, *J. Mat. Sci.* 30 (1995) 1982.