

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0107841

(43) 공개일자 2022년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 41/87 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)

C04B 41/00 (2006.01) C04B 41/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 41/87 (2013.01)

C04B 38/0022 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0011019

(22) 출원일자 2021년01월26일

심사청구일자 2021년01월26일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

황해진

서울특별시 강남구 역삼로 309 래미안펜타빌 103동 601호

이은정

인천광역시 연수구 원인재로 88 (동춘동, 대우삼환아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이익배

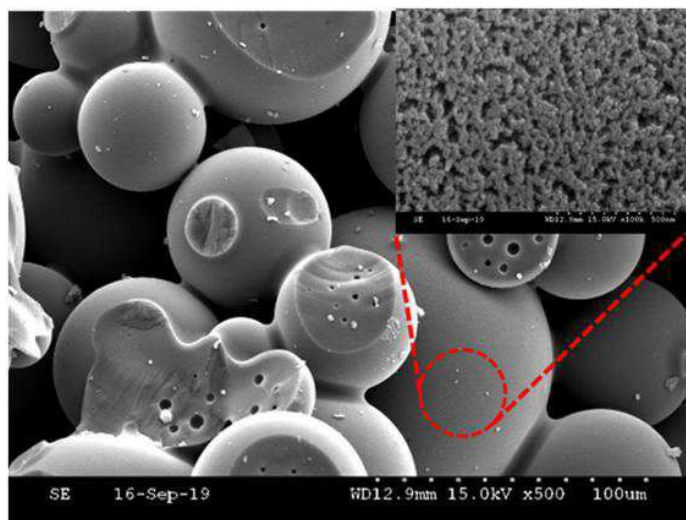
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 실리콘 소스와 유기용매를 혼합한 혼합용액을 준비하는 단계, 상기 혼합용액에 다공성 탄소 구조체를 담지하고 다공성 탄소 구조체에 실리콘용액 코팅막을 형성하는 단계, 실리콘 소스가 코팅된 다공성 탄소구조체를 불활성가스 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 다공성 탄소 구조체는 기계적 강도가 향상되고 고온 내산화성이 개선되어 각종 기계장비의 부품으로 활용될 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C04B 41/0072 (2013.01)

C04B 41/009 (2013.01)

C04B 41/5059 (2013.01)

(72) 발명자

김강산인

인천광역시 미추홀구 인하로47번길 20 (용현동, 극동주택) 204호

정재우

인천광역시 미추홀구 한나루로477번길 105 (용현동) 4층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415171100

과제번호 P0002149

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원

연구사업명 광역협력권산업육성(R&D)

연구과제명 다공성카본 소재를 이용한 비산화물 세라믹 분말 제조기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 한국알루미나(주)

연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 소스와 유기용매를 혼합한 혼합용액을 준비하는 단계,
상기 혼합용액에 다공성 탄소 구조체를 담지하고 다공성 탄소 구조체에 실리콘용액 코팅막을 형성하는 단계,
실리콘 소스가 코팅된 다공성 탄소구조체를 불활성가스 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하며,
상기 실리콘 소스는 실리콘오일 또는 폴리카보실란이고, 상기 열처리 단계는 1500 ~ 1800℃ 범위의 온도로 수행하는 것을 특징으로 하는
탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 실리콘 소스와 유기용매는 실리콘 소스가 중량비로 5~80%의 비율로 혼합되며, 유기용매는 에탄올, 벤젠, 헥산, 부탄올, 옥탄올, 이소부탄올, 펜탄올, 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 1종을 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 혼합용액에 다공성 탄소 구조체를 담지하는 과정은 진공 상태에서 진행하는 것을 특징으로 하는 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 탄소구조체에 관한 것으로서, 상세하게는 다공성 탄소구조체에 실리콘용액을 이용한 탄화규소 코팅막을 형성하는 방법을 제안한다.

배경 기술

[0003] 다공성(porous) 또는 다공질 탄소는 소재 내에 연속된 기공(pore)을 갖는 소재로서 내열성, 내약품성, 내식성, 전기전도성, 열전도성 등이 우수하다는 점 때문에 금속정련용 가스공급관, 액체분리장치(filter pump) 또는 정수용 필터, 촉매 담지체 등에 활용되고 있으며, 최근에 와서는 연료전지/이차전지 전극소재, 내열성/내약품성 필터, 단열재, 비산화물계 세라믹 분말 합성 및 소결용 치구, 유리 성형용 치구, 정밀흡착판 소재로서 널리 활용되고 있다.

[0004] 다공성 탄소 소재를 질화규소(Si_3N_4), 질화알루미늄(AlN) 등과 같은 비산화물계 세라믹 분말 합성용 치구로 사용할 경우 기계적 강도가 우수해야 할 뿐만 아니라 합성 분말의 균일성을 확보하고 공정 시간을 단축하기 위해서는 기공율이 크고 균일한 기공 분포를 갖는 다공성 탄소 소재가 필수적이다.

[0005] 공개특허 10-2016-0148935호는 다양한 고분자수지 구형 입자를 압출성형하여 고분자 입자 간에 넥킹(necking)이 형성된 성형체를 제조하고 상기 고분자수지 성형체를 탄화함으로써 다공성 탄소를 제조하는 방법을 제시한 바

있다.

[0006] 그러나 이러한 제조 공정은 고온(200℃)/고압 하에서 장시간 압축성형 단계를 거쳐야 하기 때문에 제품의 단가가 상승할 우려가 있다. 또한, 고온에서 높은 압력을 고분자 수지 입자에 인가하기 때문에 입자 간 강한 결합(necking)을 유도할 수는 있으나 구형 입자의 형상이 변형되거나 기공 구조의 불균일성을 초래할 가능성이 있다.

[0007] 공개특허 제10-2019-0106552호에 따르면 구형 페놀수지 분말을 건식 압축성형하여 페놀수지 성형체를 제조한 후 이를 탄화하여 다공성 탄소를 제조하는 공정을 제시하고 있다. 이 기술에서는 바인더로서 액상 페놀수지를 사용하였는데, 탄화 후 구형 입자 간에 남아 있는 페놀수지가 입자 간 결합을 생성하는 효과가 있다. 그러나 액상 페놀수지는 흡입할 경우 인체에 대한 유해성이 매우 높고 또한 과도한 접착력으로 인하여 일축 가압 성형 후 성형 몰드로부터 페놀수지 성형체를 적출하기 어렵기 때문에 작업성이 떨어질 뿐 아니라 성형용 몰드에 액상 페놀수지가 다량 잔존하여 연속으로 가압 성형 작업을 할 수 없는 단점이 있다.

[0008] 다공성 탄소 소재의 다양한 활용성을 감안할 때 기계적 강도가 우수하고 기공율이 크며 균일한 기공 분포를 갖는 물성을 확보하면서도 유해성이 없고 작업성이 뛰어난 공정이 요구된다. 또한, 다공성 탄소 구조체의 강도 및 화학적 안정성의 향상을 위해 기계적 또는 내산화성을 향상시키면서도 제조 공정이 단순화되고 제조 단가가 저렴한 새로운 공정이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전술한 기술적 배경하에서 창안된 것으로, 본 발명의 목적은 기계적 강도 및 내산화성이 향상된 다공성 탄소 구조체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 다공성 탄소 구조체의 강도 및 화학적 안정성을 향상시키기 위해 경제적이고 개선된 제조 공정을 제공하는 것이다.

[0012] 기타, 본 발명의 또 다른 목적 및 기술적 특징은 이하의 상세한 설명에서 보다 구체적으로 제시될 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 실리콘 소스와 유기용매를 혼합한 혼합용액을 준비하는 단계, 상기 혼합용액에 다공성 탄소 구조체를 담지하고 다공성 탄소 구조체에 실리콘용액 코팅막을 형성하는 단계, 실리콘 소스가 코팅된 다공성 탄소구조체를 불활성가스 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명에 있어서, 실리콘 소스는 실리콘오일 또는 폴리카보실란을 사용할 수 있고, 열처리 단계에서 1500 ~ 1800℃ 범위의 온도로 공정을 수행할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 실리콘 소스와 유기용매는 실리콘 소스가 중량비로 5~80%의 비율로 혼합되며, 유기용매는 에탄올, 벤젠, 헥산, 부탄올, 옥탄올, 이소부탄올, 펜탄올, 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 1종을 선택할 수 있다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 혼합용액에 다공성 탄소 구조체를 담지하는 과정은 진공 상태에서 진행하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따르면, 다공성 탄소구조체에 탄화규소 코팅막을 형성하여 기계적 강도 및 고온 내산화성을 향상시킬 수 있다.

[0020] 또한 본 발명은 실리콘소스를 유기용매에 용해하여 균일하게 탄소구조체에 코팅하고 균일한 탄화규소 코팅막을

형성함으로써 공정이 단순화되고 고가의 증착공정을 필요로 하지 않기 때문에 비용을 절감시킬 수 있다.

[0021] 본 발명에 따라 기계적 강도와 내열성이 향상된 다공성 탄소 소재는 각종 기계장비의 부품에 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 실리콘 용액에 다공성 탄소 구조체를 담지하여 코팅하는 공정 모식도

도 2는 실시예 1에 따른 다공성 탄소 입자 표면에 형성된 코팅막의 XRD 측정결과

도 3은 실시예 1에 따른 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소 구조체의 표면 미세구조

도 4는 실시예 1에 따른 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소 구조체의 내산화성 테스트 결과

도 5는 실시예 2에 따른 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소 구조체의 미세구조

도 6은 실시예 3에 따른 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소 구조체의 미세구조

도 7은 실시예 3에 따른 탄소 구조체의 압축강도 측정 결과

도 8은 실시예 3에 따른 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소 구조체의 내산화성 테스트 결과

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 다공성 탄소구조체에 관한 것으로, 실리콘용액을 이용한 탄화규소(SiC) 코팅막을 형성하여 기계적 강도 및 내산화성을 향상시키는 새로운 방법을 제안한다.

[0025] 탄소와 흑연은 고강도, 우수한 내열충격성과 경량으로 인해 고온응용 분야에 사용되는 재료로, 히터, 고온열교환기, 로켓노즐 등 기계적으로 내열성과 고강도를 가지는 재료로 널리 사용되고 있다. 탄소재료는 산화분위기에서 고온 내산화성이 나쁘기 때문에 응용 영역이 제한되어 왔다. 따라서 고온재료로 많은 분야에서 사용 가능하기 위해서는 탄소재료의 기계적 강도와 더불어 내산화성을 개선하는 것이 중요하다.

[0026] 본 발명의 발명자들은 다양한 형상의 다공성 탄소구조체에 균일한 탄화규소 코팅막을 형성하여 기계적 강도는 물론 고온 내산화성을 개선하고자 시도하였으며, 유기용매에 실리콘 소스를 용해한 실리콘용액에 담지 후 불활성기체 분위기에서 열처리하였을 때 고품질의 탄화규소 코팅막이 형성되며 탄소구조체의 기계적 강도를 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[0027] 본 발명의 탄소 재료의 코팅 방법은 유기계 용매에 실리콘소스를 용해하고, 탄소 재료를 실리콘 용액에 담지하여 탄소 재료에 실리콘 용액을 코팅하는 단계, 코팅된 탄소 재료를 열처리하는 단계를 포함한다. 도 1은 실리콘 소스가 용해된 용액에 다공성 탄소 구조체를 담지한 후 건조 및 고온 아르곤 분위기에서 열처리하여 탄화규소 코팅막이 탄소 구조체에 형성되는 과정을 모식적으로 보이고 있다.

[0028] 상기 탄소재료는 다공성 탄소 구조체이며, 입자의 크기와 형상에 제한을 둘 필요는 없으나, 코팅의 효과 및 탄소 구조체의 활용성을 고려하여 다공성 탄소구조체는 기공률이 10~50%인 것을 사용하고, 탄소구조체를 구성하는 구형 탄소 입자의 크기는 8~500 μm 인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0029] 탄소 재료의 산화방지를 위한 탄화규소 코팅층은 우수한 기계적 특성, 낮은 밀도, 탄소와의 우수한 물리적, 화학적 호환성 및 1800 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 우수한 내산화성을 나타낼 수 있다. 통상적인 코팅 공정에서 기공 또는 결함이 생성되면 내산화성이 고온에서 유지되지 않으므로 추가적인 공정이 요구되며 일반적으로 장시간의 공정을 필요로 한다.

[0030] 반면, 본 발명의 탄소 구조체 코팅 방법의 경우 실리콘 소스를 유기용매에 용해하여 실리콘 소스의 유동성을 향상시키고, 진공을 이용하여 내부의 세밀한 부분까지 코팅을 진행함으로써 높은 균일성을 가지는 탄화규소 코팅막을 형성할 수 있다.

[0031] 상기 실리콘 소스로는 예를 들어 실리콘 오일 또는 폴리카보실란을 사용할 수 있고, 상기 유기용매는 에탄올, 벤젠, 헥산, 부탄올, 옥탄올, 이소부탄올, 펜탄올, 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 1종을 선택할 수 있다. 이러한 유기용매는 탄화규소가 형성되는 온도 이하에서 모두 휘발하며 잔류 실리콘과 탄소재료의 반응으로 인해서 코팅층이 형성되므로 고순도의 탄화규소 코팅막 형성이 가능하다.

- [0032] 탄화규소 코팅막 형성 단계는 불활성 분위기, 1500 ~ 1800℃ 범위의 온도 이루어질 수 있다. 1500℃ 이하일 경우 다공성 탄소구조체 내에 불순물이 잔존할 수 있으며 구형 탄소 입자간의 결합력이 크게 저하될 수 있다. 또한 1800℃ 이상일 경우 제품에 뒤튕림이 발생하거나 기공률이 저하될 수 있다.
- [0033] 본 발명에서는 실리콘소스를 유기용매에 용해하여 균일하게 탄소구조체에 코팅하고 균일한 탄화규소 코팅막을 형성함으로써 공정이 단순화되고 고가의 증착공정을 필요로 하지 않기 때문에 비용절감 효과가 크다. 또한 탄소 구조체의 형상과 크기에 관계없이 다양한 탄소 구조체에 적용 가능하며, 탄화규소 코팅막을 형성하여 기계적 강도 및 고온 내산화성이 향상된 다공성 탄소 구조체는 다양한 분야에서 활용될 수 있다.
- [0034] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 탄화규소 코팅 탄소 구조체의 기술적 특징 및 효과에 대해 보다 상세하게 설명한다.
- [0036] 실시예 1
- [0037] 실리콘 오일을 핫플레이트 위에서 60℃의 온도에서 실리콘오일 : 헥산이 중량비가 20:80 내지 50:50 의 범위로 혼합한 후, 다공성 탄소 구조체를 실리콘오일 용액에 담지하고, 담지된 상태로 탄소구조체를 10분 내지 30분간 유지하였다.
- [0038] 실리콘오일 용액에 담지된 다공성 탄소 구조체를 고온 불활성 가스 환경에서 1520℃에서 1시간 동안 열처리공정을 진행하여 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체를 제조하였다.
- [0039] 도 2는 실시예 1에 따라 제조한 다공성 탄소 입자 표면의 XRD 측정결과로서, 카본 대비 미량으로 형성된 탄화규소막의 성분을 확인하기 위해 1000℃에서 탄소를 제거 후 성분을 분석하였다. XRD 측정 결과 탄화규소 성분이 확인되었으며 본 공정으로 실리콘 용액을 코팅한 후 열처리를 통하여 탄화규소 코팅막 형성이 잘 이루어지는 것으로 판단된다. 도 3은 실시예1의 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소 구조체의 표면의 미세구조를 보이고 있다.
- [0040] 도 4는 실시예 1의 탄화규소 코팅막을 형성시킨 다공성 탄소구조체의 화학적 안정성을 평가하기 위해 내산화성 테스트 결과로서 실리콘 용액을 통해 형성된 탄화규소로 인하여 고온 내산화성이 개선된 것을 확인하였다.
- [0042] 실시예 2
- [0043] 실리콘 소스로서 폴리카보실란을 핫플레이트 위에서 60℃의 온도에서 폴리카보실란 : 톨루엔의 중량비가 20:80, 10:90, 및 5:95 비율이 되도록 각각 혼합한 후, 다공성 탄소 구조체를 실리콘 용액에 담지된 상태에서 10분 내지 30분간 유지하는 공정을 실시하였다.
- [0044] 이후 30℃에서 30분간 건조하고 순환건조기에서 100℃에서 1시간 동안 건조하였다. 실리콘오일 용액에 담지된 다공성 탄소 구조체를 고온 불활성 가스 환경에서 1520℃에서 1시간 동안 열처리공정을 진행하여 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체를 제조하였다.
- [0045] 본 실시예에서 표면은 매우 고른 코팅막을 형성하지만 내부에는 실리콘 용액이 고르게 코팅되지 않아 불균일한 것을 도 5에서 확인할 수 있다.
- [0047] 실시예 3
- [0048] 실시예2에서 다공성 탄소 구조체를 실리콘 용액에 담지된 상태에서 진공을 이용하여 10분 내지 30분간 담지하는 공정을 추가로 수행하는 것을 제외하고 실시예 2과 동일한 방법으로 탄화규소 코팅막을 제조하였다.
- [0049] 본 실시예에 따라 형성된 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소 구조체의 단면 미세구조를 도 6에 도시하였다. 실시예 2에서의 결과와 달리 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체의 내부까지 균일하게 코팅된 것을 알 수 있으며, 진공 상태로 실리콘 용액을 다공성 탄소 구조체에 담지함으로써 탄소 구조체 내부에 불균일한 코팅이 개선될 수 있음을 확인하였다.
- [0050] 본 실시예에 따른 다공성 탄소 구조체와 탄화규소 코팅막이 형성되지 않은 탄소구조체의 기계적 강도의 향상을 확인하기 위해 압축강도를 측정하여 도 7에 나타내었다. 압축강도 측정 결과 탄화규소 코팅막이 없는 탄소구조

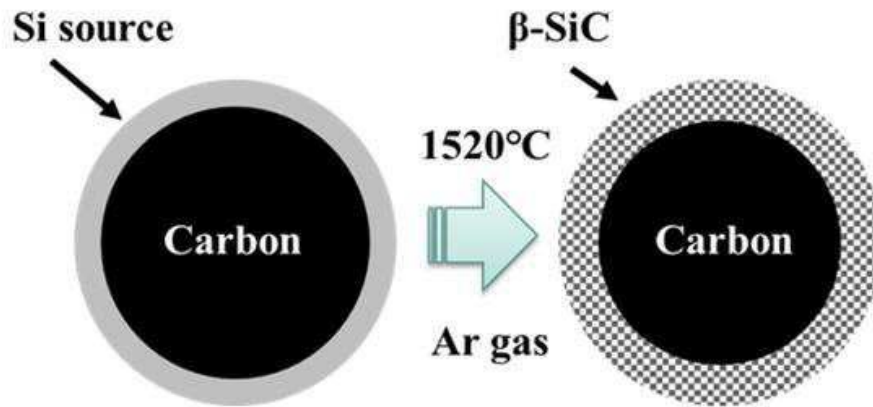
체는 14N/mm2의 압축강도를 보인 반면, 본 실시예에 따라 제조한 탄화규소 코팅막이 형성된 다공성 탄소구조체의 압축강도는 22N/mm2로 기존 대비 150% 이상 향상하였음을 확인하였다. 따라서 탄화규소 코팅막이 다공성 탄소 구조체의 기계적 강도를 크게 개선할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0051] 도 8은 본 실시예에 따른 탄화규소 코팅막을 형성시킨 다공성 탄소 구조체의 화학적 안정성을 평가하기 위해 내산화성 테스트 결과를 보인 것으로, 탄화규소 코팅막을 형성시킨 샘플이 산화속도가 크게 감소한 것을 확인하였고, 이로부터 탄화규소 코팅막이 다공성 탄소 구조체의 고온 내산화성 및 내열성을 개선할 수 있음을 알 수 있다.

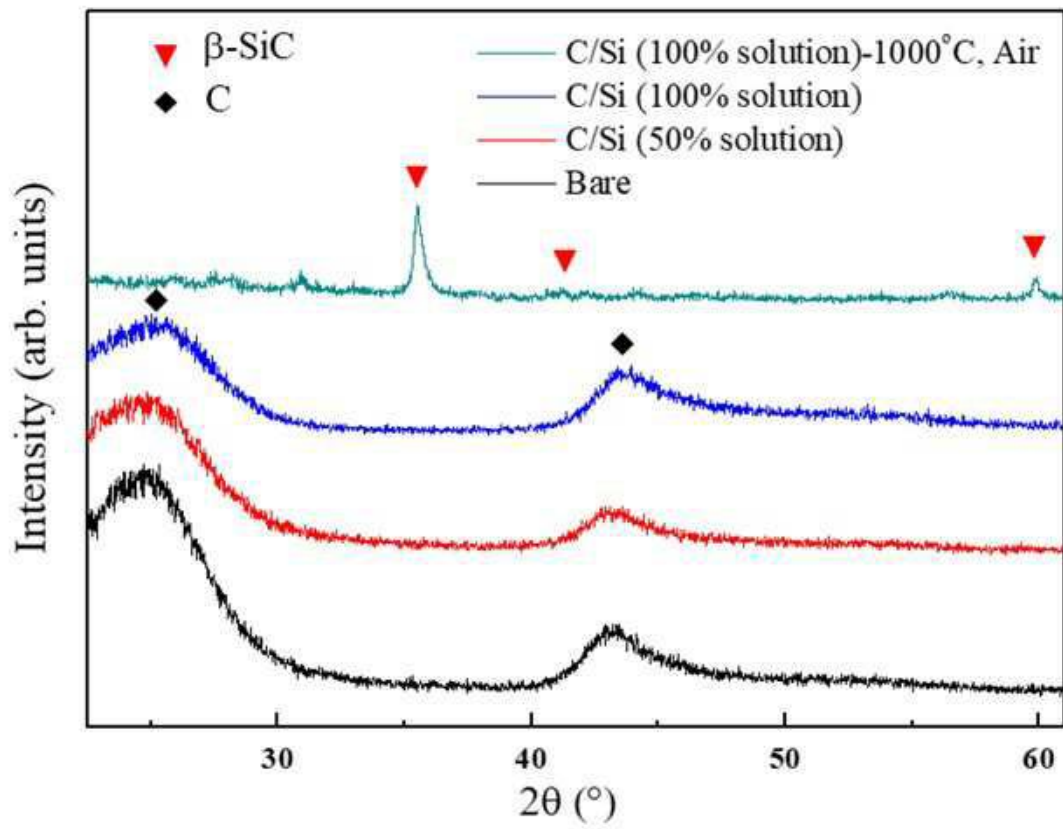
[0052] 이상에서 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 예시적으로 설명하였으나, 본 발명은 이와 같은 특정 실시예에만 한정되는 것은 아니며 본 발명에서 제시한 기술적 사상, 구체적으로는 특허청구범위에 기재된 범주 내에서 다양한 형태로 수정, 변경, 또는 개선될 수 있을 것이다.

도면

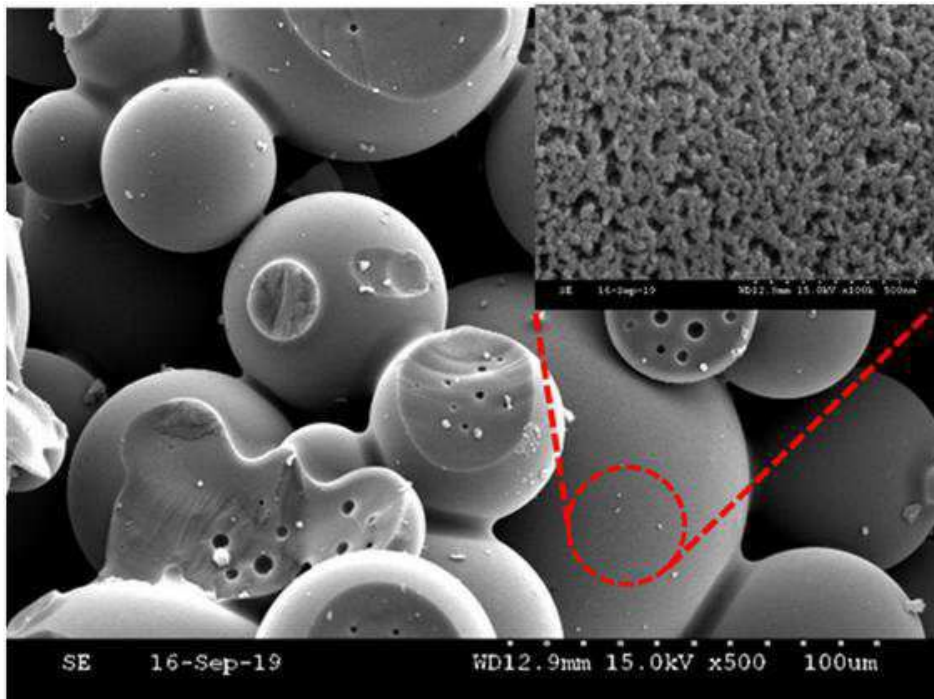
도면1



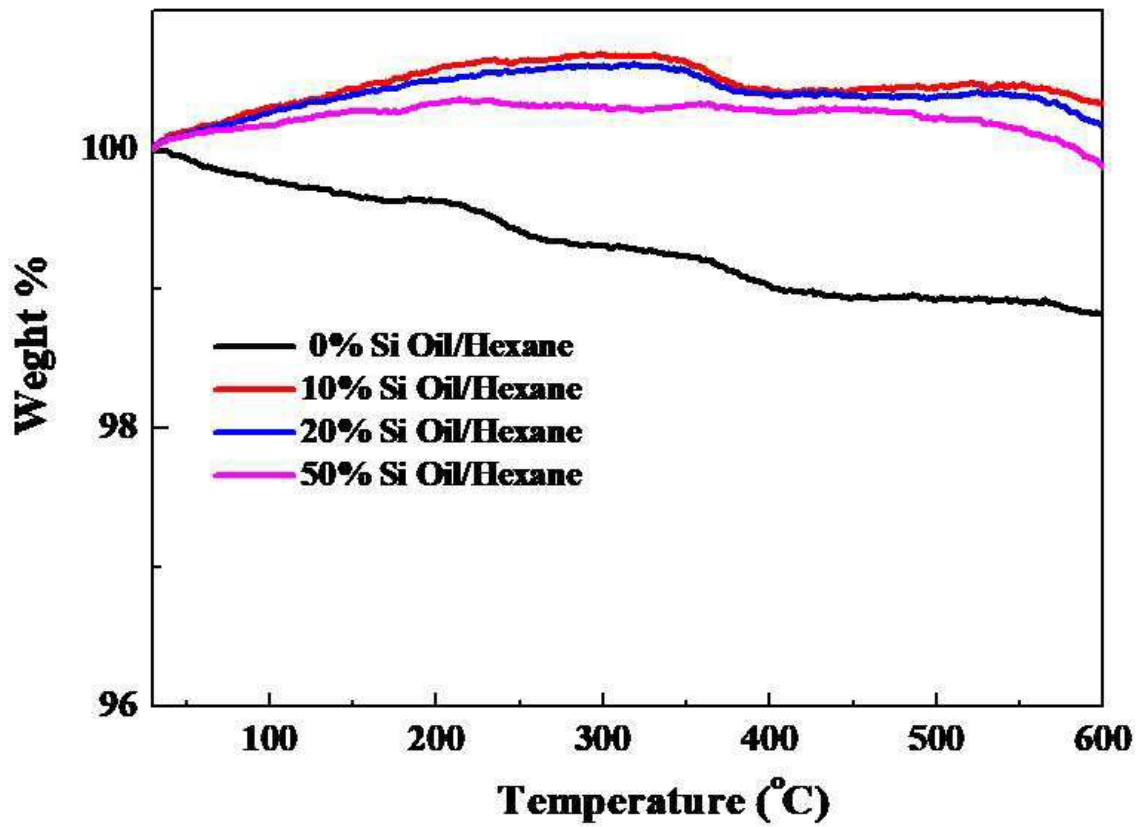
도면2



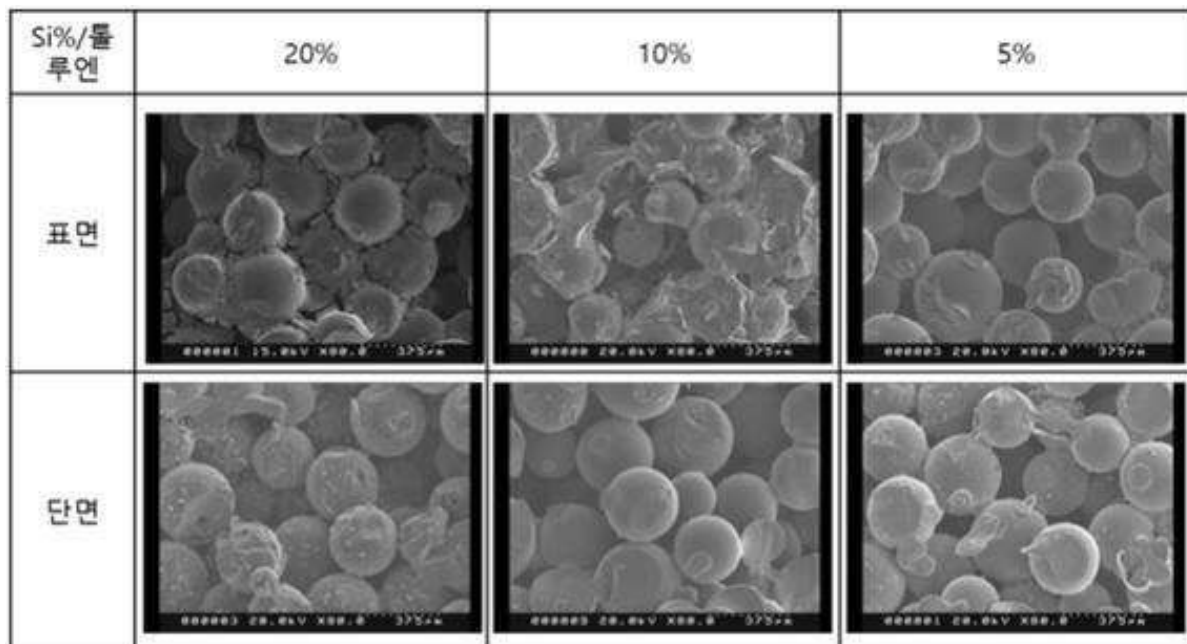
도면3



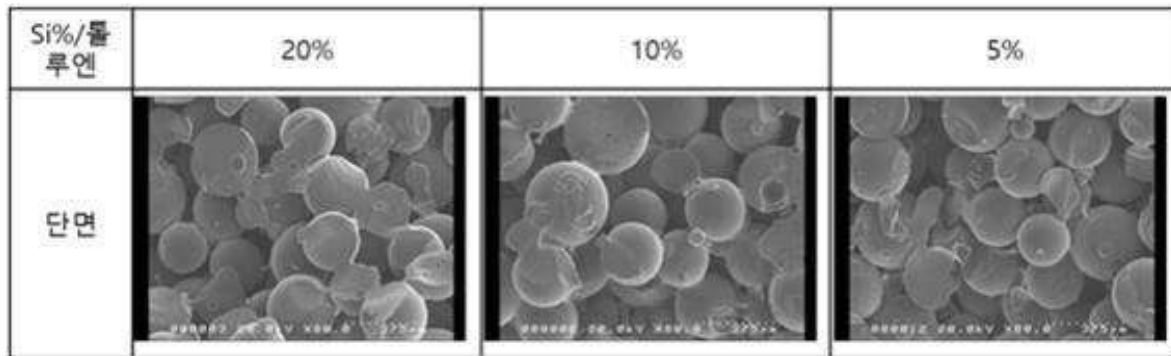
도면4



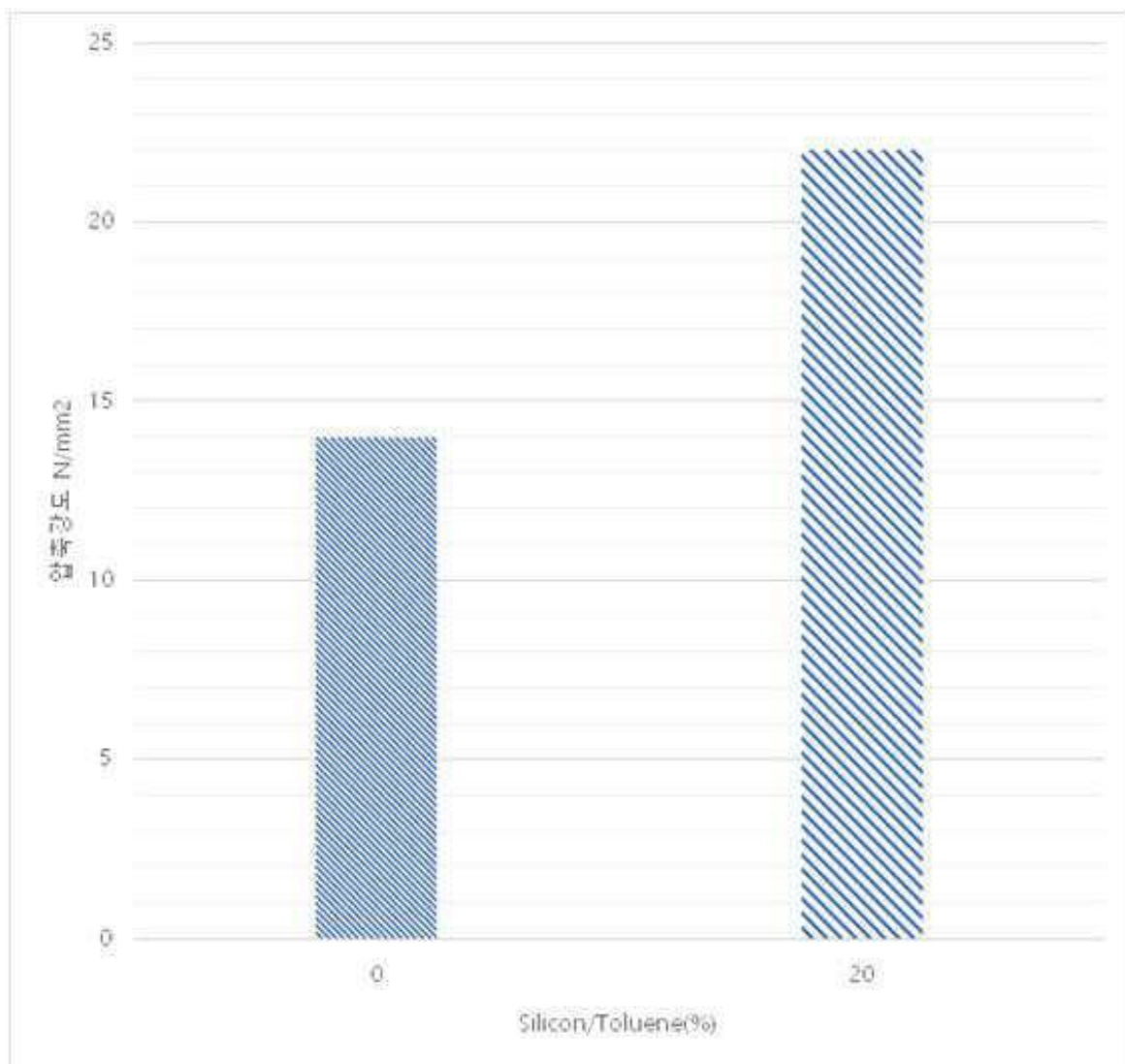
도면5



도면6



도면7



도면8

