



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0090377
(43) 공개일자 2010년08월16일

(51) Int. Cl.

C01B 31/36 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0009598

(22) 출원일자 2009년02월06일

심사청구일자 2009년02월06일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

이영석

대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포 아파트
503동 1101호

김상진

경북 구미시 송정동 497-13

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이동희

전체 청구항 수 : 총 10 항

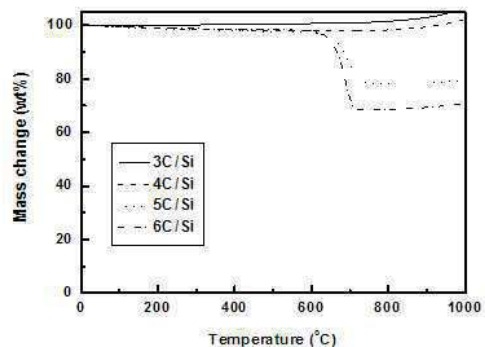
(54) 고온에서 내산화성 갖는 다공성 나노 탄화규소 및 그 제조방법

(57) 요약

고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소 및 그 제조방법이 개시된다.

본 발명에 따른 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법은, (1) 폴리머 전구체와 실리콘화합물을 용매와 혼합하는 단계; (2) 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 구형상 또는 섬유형상으로 전기방사하는 단계; 및 (3) 상기 '단계 (2)'의 과정을 통하여 얻어진 전기방사 결과물에 열처리를 하는 단계를 포함하여 이루어진다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

임지선

대전광역시 대덕구 중리동 243-49번지

윤석민

대전시 대덕구 석봉동 원창등마루아파트 509호

강필현

대전광역시 유성구 도룡동 385-15 로얄밸리 607호

전준표

전북 전주시 완산구 효자동1가 뷰티빌아파트 101동 603호

노영창

대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 211동 901호

정의경

대전시 유성구 봉명동 538-8 동아벤처타워 1814호

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 폴리머 전구체와 실리콘화합물을 용매와 혼합하는 단계;
- (2) 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 구형상 또는 섬유형상으로 전기방사하는 단계; 및
- (3) 상기 '단계 (2)'의 과정을 통하여 얻어진 전기방사 결과물에 열처리를 하는 단계를 포함하여 이루어지는 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'에서 사용되는 폴리머 전구체는, 석유계 핏치, 석탄계 핏치, 폴리아미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아라미드, 폴리아닐린, 메조페이스 핏치, 푸르프릴 알콜, 페놀, 셀룰로오스, 수크로오스, 폴리비닐 클로라이드 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'에서 사용되는 용매는, 디메틸포름아마이드, 클로로포름, N-메틸피롤리돈테트라하이드로퓨란, 황산, 질산, 아세트산, 염산, 암모니아, 증류수 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물에서 탄소(C)와 규소(Si)의 몰비는 3 내지 7 : 1 인 것을 특징으로 하는 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도는 100 내지 800 cP 인 것을 특징으로 하는 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 '단계 (2)'의 전기방사하는 과정에서의 전기방사 조건은,

전압 5 내지 50kV, 방사량 1 내지 20 ml/h인 것을 특징으로 하는 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도는 100 내지 500cP이고,

상기 '단계 (2)'의 전기방사 조건이, 전압 20 내지 50kV, 방사량 1 내지 10 ml/h인 상태에서 전기방사하여 구형상의 전기방사 탄화규소를 얻는 것을 특징으로 하는 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도는 400 내지 800cP이고,

상기 '단계 (2)'의 전기방사 조건이, 전압 5 내지 30kV, 방사량 10 내지 20 ml/h인 상태에서 전기방사하여 섬유상의 전기방사 탄화규소를 얻는 것을 특징으로 하는 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 '단계 (3)'의 열처리하는 단계는, 1,500 내지 2,000℃의 온도범위에서 0.5 내지 10 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항의 어느 한 항에 의한 방법에 의하여 제조된 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 제철, 제강업, 화학공업 등의 산업분야와 소각로, 열사용 기기 등에서 사용되는 다공성 탄화규소를 제조하는 방법에 대한 것이다.

[0003] 탄화규소를 제조하기 위한 종래의 대표적인 방법에는 열분사법, 용융방사법, 습식방사법이 있는데, 보통 분말의 형태를 위해서 열분사법을 사용하고, 섬유의 형태를 얻기 위해 용융방사법과 습식방사법을 사용한다. 열분사법은 일정한 형태의 분말을 얻기가 힘들고, 원하는 형태를 조절하기 힘들다. 또한 용융방사법의 경우 가공조건이 까다로우며, 습식방사법의 경우 용매를 제거하는 공정을 거쳐야하는 문제점을 가지고 있다.

[0004] 이러한 종래의 방법에 비해 전기방사법을 탄화규소의 제조에 응용하게 되면, 입자 형태, 크기, 구조 등을 조절할 수 있으며, 경제적이고 간편하게 탄화규소를 제조할 수 있으리라 기대된다.

[0005] 세라믹스는 고강도, 고경도 및 내마모성 등의 기계적 특성과 함께 우수한 내산화성, 내부식성, 낮은 열전도성 및 열팽창계수에 의한 높은 내열충격성, 고온강도 등의 열적 특성을 보유하고 있어 선진국에서는 이들을 이용한 소재 개발 연구 및 상용화에 많은 투자를 하고 있다. 세라믹스 중 탄화규소는 재료의 특성상 강한 공유결합을 이루고 있어서 소결성이 낮다. 소결은 비금속 또는 금속의 분체를 가공하여 형성한 것을 융점 이하의 온도로

열처리한 경우, 분체 사이의 결합이 성형한 형태로 굳어지는 현상을 말한다. 요압제품 또는 세라믹스, 분말야금, 서멧 등을 제조하는 데에 있어서 중요한 수법이다. 소결의 구동력은 분체가 갖는 여분의 표면 에너지인데 즉, 분말이 간단히 집합된 상태에서 표면에너지의 총합은 최소가 아닌 열역학적으로 비평형상태에 있다. 분말을 가열처리하면 표면에너지를 감소시키려는 방향, 즉 표면적이 감소하는 방향으로 물질이동이 생겨서 입자끼리의 결합이 일어난다. 소결과정에 있어서 미세구조의 변화는 초기단계, 중기단계 및 종기단계의 세 단계로 나눌 수 있다. 초기단계는 입자끼리의 유착이 발생해서 이 부분의 면적이 차례로 증가하는데 이 변화를 경부성장이 라고 부른다. 이 단계에서 상대밀도는 약 0.5 내지 0.6, 수축률은 4% 내지 5% 정도가 된다. 중기단계는 채널 모양의 틈이 차차로 좁혀져서 상대밀도는 0.6 내지 0.95, 수축률은 5% 내지 20% 가까이 된다. 종기단계에서 상대밀도가 0.95 이상으로서, 다면체화한 입자각의 부분이나 입자 안에 기공(공극)이 남는 정도이다. 외기와 통하고 있는 기공을 통기공(open pore), 통하지 않는 기공을 고립기공(closed pore) 이라고 부르는데, 이 종기단계에서는 기공의 소멸에 따라 더욱 치밀화가 이루어진다. 따라서 기공이 많이 존재하는 다공질성 세라믹스와 기공이 많이 소멸한 치밀질 세라믹스는 기공에 따른 차이가 있고 이에 따라 그 기능에도 차이가 있게 된다.

[0006] 다공성 탄화규소 세라믹스를 제조하는 종래의 방법은 조공재를 첨가하여 제조하는 방법이다. 이 기술은 전분, 발포수지, 우레탄 폼 등의 유기 조공재의 표면에 워시 코팅 또는 딥 코팅 등의 코팅 방법을 이용하여 탄화규소 현탁액을 코팅한 후, 유기 조공재 표면상의 잔류 현탁액을 제거하기 위하여 탈수하고 건조시킨다. 탄화규소의 미분말이 도포되어 건조된 유기 조공재를 약 800 °C 이상의 온도로 열처리하여 유기물을 완전히 연소시킨다. 그 다음, 약 1,800 °C 이상의 온도 및 질소 분위기에서 상압 소결시킴으로써 다공성 탄화규소 세라믹스를 제조하게 된다. 이러한 종래의 다공성 탄화규소를 제조하는 방법은 세라믹스 현탁액 코팅공정과 열처리 및 고온에서의 소결공정이 포함되어 있어 전체 공정이 복잡하고 제조를 위한 에너지 비용이 상승되어 최종 완제품의 단가가 높아지는 단점이 있다. 또한, 기공률을 높이고자 하면, 첨가하는 조공재도 다량이 되고, 유기 화합물계의 조공재를 다량으로 첨가하면, 탈지(하소)단계에서 발생하는 유기 휘발물질, 이산화탄소 등의 가스도 다량이 되며, 연소열도 커진다. 이러한 제작 조건으로 얻어지는 하소(탈지)체나 소성체는 가스의 발생 및 연소열에 의해 금이 가고, 찢어지며, 절단이 발생하는 경우, 또는 다량으로 첨가한 유기 조공재의 응집에 기인하여 기공 등에 불량 부분이 발생하는 문제점이 있다. 또한, 유기 조공재를 이용한 경우, 조공재의 첨가량을 늘림으로써, 그 기공률을 높일 수 있지만, 기공 직경도 동시에 커진다는 문제점이 있었다. 이러한 문제점을 해결하고자 다공성 탄화규소 세라믹스의 기본 원료에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 고온에서 내산화성을 가지는 나노 크기의 다공성 탄화규소를 경제적이고 간편하게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데에 있다.

[0008] 또한 상기 제조방법에 의하여 제조된 고온에서 내산화성을 가지는 나노 크기의 다공성 탄화규소를 제공하는 데에 다른 목적이 있다.

과제 해결수단

[0009] 본 발명은 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법은, (1) 폴리머 전구체와 실리콘화합물을 용매와 혼합하는 단계; (2) 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 구형상 또는 섬유형상으로 전기방사하는 단계; (3) 상기 '단계 (2)'의 과정을 통하여 얻어진 전기방사 결과물에 열처리를 하는 단계를 포함하여 이루어진다.

[0010] 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물에서 탄소(C)와 규소(Si)의 몰비는 3 내지 7 : 1 인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도는 100 내지 800 cP 인 것이 바람직하다.

[0012] 상기 '단계 (2)'의 전기방사하는 과정에서의 전기방사 조건은, 전압 5 내지 50kV, 방사량 1 내지 20 ml/h인 것이 바람직하다.

[0013] 또한 혼합물의 점도 조건 및 전기방사 조건을 조절하여, 형상을 조절할 수 있는데, 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도를 100 내지 500 cP의 범위에서 조절하고, 상기 '단계 (2)'의 전기방사 조건을,

전압 20 내지 50kV, 방사량 1 내지 10 ml/h의 범위에서 전기방사 하게 되면 구형상을 얻을 수 있게 된다.

[0014] 또한 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도를 400 내지 800 cP의 범위에서 조절하고, 상기 '단계 (2)'의 전기방사 조건을, 전압 5 내지 30kV, 방사량 10 내지 20 ml/h의 범위에서 전기방사 하게 되면 섬유상을 얻을 수 있게 된다.

[0015] 상기 '단계 (3)'의 열처리하는 단계는, 1,500 내지 2,000℃의 온도범위에서 0.5 내지 10 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.

[0016] 또한 본 발명은 상기의 방법에 의하여 제조된 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소를 제공한다.

효 과

[0017] 본 발명에 의할 경우, 가공조건의 까다로움, 용매의 제거, 조공제 등의 사용 및 이에 따른 환경오염 등과 같이 탄화규소를 제조하기 위한 종래의 방법이 가지는 문제점을 해결하여 간단하고 경제적인 방법으로 다공성 나노 탄화규소를 제조할 수 있게 된다.

[0018] 본 발명에 의하여 제조된 다공성 나노 탄화규소는 종래와 달리 크랙 등이 발생하지 않고, 내산화성 및 기공율이 우수하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0019] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명은 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법을 제공하는데, 본 발명에 따른 고온에서 내산화성을 갖는 다공성 나노 탄화규소의 제조방법은, (1) 폴리머 전구체와 실리콘화합물을 용매와 혼합하는 단계; (2) 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어진 혼합물을 구형상 또는 섬유형상으로 전기방사하는 단계; (3) 상기 '단계 (2)'의 과정을 통하여 얻어진 전기방사 결과물에 열처리를 하는 단계를 포함하여 이루어진다.

[0021] 상기 '단계 (1)'에서 사용되는 폴리머 전구체는, 탄소로 변환 가능한 재료라면 어느 것을 사용하여도 무방하다. 구체적인 예를 들어보면 석유계 피치, 석탄계 피치, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아라미드, 폴리아닐린, 메조페이스 피치, 푸르프릴 알콜, 페놀, 셀룰로오스, 수크로오스, 폴리비닐 클로라이드 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0022] 상기 '단계 (1)'에서 사용되는 용매는, 상기 폴리머 전구체 및 실리콘화합물을 용해시키는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 예를 들어보면, 디메틸포름아마이드, 클로로포름, N-메틸피롤리돈테트라하이드로퓨란, 황산, 질산, 아세트산, 염산, 암모니아, 증류수 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0023] 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물에서 탄소(C)와 규소(Si)의 몰비는 3 내지 7 : 1 인 것이 바람직하다. 여기서 탄소와 규소의 몰비는 폴리머전구체에서의 탄소와 실리콘화합물에서의 규소의 몰비를 의미한다. 규소 1몰을 기준으로 탄소가 3몰 보다 작게 혼합될 경우에는 탄소가 실리콘화합물에 포함되어 있는 산소와 반응하여 일산화탄소(CO), 또는 이산화탄소(CO₂)로 됨으로써, 규소가 탄화규소로 되지 않고 규소 자체로 남아있게 되는 문제가 있게 된다. 또한 규소 1몰을 기준으로 탄소가 7몰 보다 많이 혼합될 경우에는 탄소의 양이 너무 많아 탄화규소가 아닌 탄소 자체로 남아 있는 양이 많게 된다. 즉, 규소가 내재된 탄소의 형태로 존재할 수 있어 본 발명의 취지에 적합하지 않다. 반복된 실험결과 탄소(C)와 규소(Si)의 몰비는 3 내지 5 : 1의 범위에서 선택되는 것이 수율, 내산화성 등의 측면에서 최적인 것으로 나타났다.

[0024] 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도는 100 내지 800 cP 인 것이 바람직하다. '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어진 혼합물은 전기방사 장치를 이용하여 전기방사를 하게 된다. 도 1에 개략적인 전기방사 장치를 나타내었다. 도 1에 나타낸 바와 같이 전기방사 장치는 정량펌프(1), 전압발생장치(2), 집속기(3) 및 방사기(4)를 포함하여 이루어진다. 이의 동작을 간단히 설명하면 정량펌프(1)를 통하여 용액이 방사기(4)로 주입되고 방사기(4)를 통하여 방사된 용액은 회전하는 집속기(3)에 의하여 집속된다. 전압발생장치(2)는 필요한 전압을 인가하게 된다. 즉, 상기 '단계 (1)'을 통하여 얻어진 혼합물은 방사기를 통하여 방사되는데, 혼합물의 점도가 800 cP를 초과하는 경우에는 고분자 상호간의 응집력에 의하여 방사기 노즐을 막아 원활한 방

사가 이루어지지 않는 문제가 발생할 수 있게 된다. 또한 혼합물의 점도가 100 cP 미만인 경우에는 너무 낮은 점도로 인하여 일정한 형상을 갖지 못하는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

- [0025] 상기 '단계 (2)'의 전기방사하는 과정에서 제어가능한 조건은 크게 전압, 방사량, 방사기와 집속기 간의 거리, 집속기의 회전속도이다. 즉, 상기의 조건들을 적절히 제어함에 따라 다양한 형상 및 물성의 탄화규소를 얻을 수 있게 된다.
- [0026] 전기방사 과정에서의 전압은 5 내지 50 kV 범위에 있는 것이 바람직하다. 전압이 하한치 미만일 경우에는 용액의 점도를 극복하지 못하게 되어 원할한 방사가 이루어지지 않는 문제점이 발생하고, 전압이 상한치를 초과할 경우에는 너무 강한 정전기적 힘에 의하여 섬유상이 끊어지거나 일정한 형상을 얻기 힘든 문제점이 발생할 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0027] 또한 방사량은 1 내지 20 ml/h 인 것이 바람직하다. 방사량이 하한치 미만일 경우에는 방사가 가능하지 않게 되거나, 방사되는 직경이 너무 작아 섬유상이 끊어지거나 일정한 크기 및 형상의 비드를 얻기가 어려운 문제점이 있고, 방사량이 상한치를 초과할 경우에는 나노크기로 제조하기 어려운 문제점이 있어 바람직하지 않다.
- [0028] 방사기와 집속기 간의 거리는 5 내지 50 cm 인 것이 바람직한데, 방사기와 집속기 간의 거리가 하한치 미만일 경우에는 직경 및 형태를 조절하기가 힘들고, 나노크기로 제조하기 어려운 문제점이 있으며, 방사기와 집속기 간의 거리가 상한치를 초과할 경우에는 방사된 혼합물이 집속기에 도달하지 못할 우려가 있으며, 또한 집속기에 도달할 때까지 물성의 변화가 생길 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0029] 집속기의 회전속도는 10 내지 1,000 rpm 인 것이 바람직한데, 회전속도가 하한치 미만일 경우에는 포집(집속)이 어려운 문제점이 있고, 회전속도가 상한치를 초과할 경우에는 포집된 형상이 일그러지는 문제점이 있어 바람직하지 않다.
- [0030] 이와 같은 네 가지의 조건들 중 공정을 지배하는 주요조건은 전압과 방사량이다. 방사기와 집속기 간의 거리 및 집속기의 회전속도 역시 중요한 조건이긴 하나, 전압과 방사량에 따라 변동하여 맞추어야 할 종속조건으로 볼 수 있다.
- [0031] 이러한 점을 이용하여 혼합물의 점도와 전기방사 조건을 조절하여 전기방사 결과물의 형상을 조절할 수 있다. 형상은 크게 구형상과 섬유형상으로 조절이 가능한데, 이를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0032] 먼저, 구형상과 섬유상 각각의 형상으로 전기방사 결과물을 얻기 위하여 본 발명의 발명자들은 반복실험을 한 결과, 다음과 같은 경향성이 있음을 발견하였다. 앞서 기술한 전기방사 조건내에서 혼합물의 점도가 낮고, 전압이 높고, 방사량이 적고, 방사기와 집속기 간의 거리가 멀 경우에 구형상이 얻어짐을 확인하였다. 이와 반대로 혼합물의 점도가 높고, 전압이 낮고, 방사량이 많고, 방사기와 집속기 간의 거리가 가까울 경우에 섬유상이 얻어짐을 확인하였다.
- [0033] 상기와 같은 경향성을 발견하고, 또 다시 반복실험을 한 결과, 구형상과 섬유상을 얻기 위한 각 조건을 특정할 수 있었다.
- [0034] 먼저 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도를 100 내지 500 cP로 조절하고, 상기 '단계 (2)'의 전기방사 조건을, 전압 20 내지 50 kV, 방사량 1 내지 10 ml/h 인 상태에서 전기방사하게 되면 구형상의 복합체를 얻을 수 있다.
- [0035] 또한 상기 '단계 (1)'의 과정을 통하여 얻어지는 혼합물의 점도를 400 내지 500 cP로 조절하고, 상기 '단계 (2)'의 전기방사 조건을, 전압 5 내지 30 kV, 방사량 10 내지 20 ml/h 인 상태에서 전기방사하게 되면 섬유상의 복합체를 얻을 수 있다.
- [0036] 구형상과 섬유상을 얻기 위한 조건들 중에서 겹치는 부분은 방사기와 집속기 간의 거리, 집속기의 회전속도의 조절에 따라 구형상이 얻어지기도 하고, 섬유상이 얻어지기도 한다.
- [0037] 상기 '단계 (3)'의 열처리하는 단계는, 1,500 내지 2,000℃의 온도범위에서 0.5 내지 10 시간 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0038] 열처리 온도 및 열처리 시간이 하한치 미만일 경우에는 탄소와 규소의 결합반응 및 소결이 충분히 일어나지 않을 우려가 있으며, 열처리 온도 및 열처리 시간이 상한치를 초과할 경우에는 높은 온도에서의 긴 반응시간으로 인하여 탄소와 규소가 치밀하게 소결되어 기공을 막게 되는 문제점과 불필요한 에너지를 낭비하게 되므로 바람직하지 않다.

[0039] 이하 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0040] 실시예 1 : 고온에서 내산화성을 갖는 구형상의 다공성 나노 탄화규소의 제조

[0041] 석탄핏치와 실리콘다이옥사이드를 디메틸포름알데하이드에 용해시켜 다양한 탄소와 실리콘의 몰비로 전구체 용액을 제조하였다. 각 성분의 조성비는 하기의 표와 같다.

[0042]

샘플명	석탄핏치	실리콘다이옥사이드	디메틸포름알데하이드	몰비율(C/Si)
3C/Si	4.5g	8.0g	90g	3
4C/Si	6.0g	8.0g	90g	4
5C/Si	7.5g	8.0g	90g	5
6C/Si	9.0g	8.0g	90g	6

[0043] 상기 전구체 용액을 도 1에 모식도를 나타낸 전기방사장치를 이용하여 전기방사하였다.

[0044] 전기방사의 조건은 전압 40kV, 집속기와 방사기 팁과의 거리(TCD) 20cm, 방사량 5.0ml/h, 집속기 회전속도 300rpm, 방사기 팁 18 게이지 니들(내경 1.27mm)이었다.

[0045] 전기방사 결과물을 공기 분위기 하에서 250℃에서 5시간 동안 안정화시킨 다음, 아르곤 분위기하에서 20℃/min의 승온 속도로 가열하여 최종적으로 1,600℃에서 1시간 동안 열처리하였다.

[0046] 상기와 같은 과정을 통하여 고온에서 내산화성을 갖는 구형상의 다공성 나노 탄화규소를 제조하였다.

[0047] 앞서 얻은 탄화규소의 표면특성을 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscope) 이미지를 촬영하여, 이 중 4C/Si를 도 2에 나타내었다. 도면에 나타나듯이 탄화규소는 다공성 및 나노크기의 구형상임을 확인할 수 있었다.

[0048] 도 3은 앞서 얻은 탄화규소의 X-선 회절분석(XRD: X-ray diffraction)을 나타낸 그래프이다. 이를 통하여 제조된 샘플이 β-SiC의 구조를 지님을 확인할 수 있다. 또한 이 XRD 데이터 및 쉬레리식과 브래그식을 이용하여 β-SiC(220)의 회절각에서 결정사이즈와 격자상수를 계산하여 하기의 표에 나타내었다.

[0049]

샘플명	Center(2θ)	FWHM(θ)	Crystallite size(nm)	Latticeparameter(Å)
3C/Si	59.96	0.24	28.7	4.363
4C/Si	59.90	0.24	28.7	4.367
5C/Si	59.94	0.23	29.9	4.365
6C/Si	59.98	0.22	31.3	4.362

[0050]

[0051] 도 4는 공기분위기에서의 열중량분석(TGA: thermo gravimetric analysis) 결과를 나타낸 것인데, 이를 통하여 본 실시예에 따라 제조된 나노 크기의 다공성 탄화규소의 고온에서의 내산화성을 확인할 수 있다. 3C/Si와 4C/Si와 같은 다공성 탄화규소는 공기분위기에서 1,000℃까지 무게의 변화가 없는 것으로 보아 아주 높은 내산화성을 지님을 확인할 수 있었고, 5C/Si와 6C/Si와 같은 다공성 탄화규소는 600℃ 정도의 비교적 높은 온도까지 내산화성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0052] 제조된 다공성 탄화규소의 기공도를 확인하기 위하여 77K에서의 질소흡착등온선을 도 5에 나타내었다. 도 5를 통하여 본 실시예에 의하여 제조된 다공성 탄화규소가 높은 비표면적과 기공도를 지님을 확인할 수 있었다. 이 흡착등온선을 통해서 도출한 기공성을 하기의 표에 비표면적, 평균 세공직경, BJH 총기공부피, HK 마이크로세공

부피로 나타내었다.

[0053]

샘플명	BET비표면적 (m^2/g)	평균 세공 직경 (nm)	BJH 총기공부피 (cm^3/g)	HK 마이크로세공 부피 (cm^3/g)
3C/Si	4.5	20.1	0.045	0.003
4C/Si	5.5	23.0	0.066	0.003
5C/Si	93.7	17.3	0.461	0.033
6C/Si	97.1	16.5	0.467	0.033

[0054]

이 흡착등온선으로부터의 정보 및 DFT 이론을 이용하여 구한 본 실시예에 따른 다공성 탄화규소의 기공크기 분포를 도 6에 나타내었다.

[0055]

실시예 2 : 고온에서 내산화성을 갖는 섬유상의 다공성 나노 탄화규소의 제조

[0056]

폴리아크릴로나이트릴과 실리콘다이옥사이드를 디메틸포름알데하이드에 용해시켜 다양한 탄소와 규소의 몰비로 전구체 용액을 제조하였다. 각 성분의 조성비는 하기의 표와 같다.

[0057]

샘플명	폴리아크릴로나이트릴	실리콘다이옥사이드	디메틸포름알데하이드	몰비율(C/Si)
3C/Si F	3g	3.4g	27g	3
4C/Si F	3g	2.5g	27g	4
5C/Si F	3g	2.0g	27g	5
6C/Si F	3g	1.7g	27g	6
7C/Si F	3g	1.5g	27g	7

[0058]

상기 전구체 용액을 도 1에 모식도를 나타낸 것과 같은 전기방사장치를 이용하여 전기방사하였다.

[0060]

전기방사의 조건은 전압 20kV, 집속기와 방사기 팁과의 거리(TCD) 20cm, 방사량 15.0ml/h, 집속기 회전속도 300rpm, 방사기 팁 18 게이지 니들(내경 1.27mm)이었다.

[0061]

전기방사 결과물을 공기 분위기 하에서 250℃에서 5시간 동안 안정화시킨 다음, 아르곤 분위기하에서 20℃/min의 승온 속도로 가열하여 최종적으로 1,600℃에서 1시간 동안 열처리하였다.

[0062]

상기와 같은 과정을 통하여 고온에서 내산화성을 갖는 섬유상의 다공성 나노 탄화규소를 제조하였다.

[0063]

본 실시예에 따른 탄화규소의 표면특성을 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscope) 이미지를 촬영하여, 이중 7C/Si를 도 7에 나타내었다. 도면에 나타나듯이 다공성 및 나노크기의 탄화규소가 섬유상으로 형성되었음을 확인할 수 있었다.

[0064]

도 8은 본 실시예에 의하여 제조된 다공성 탄화규소의 X-선 회절분석(XRD: X-ray diffraction)을 나타낸 그래프인데, 이를 통하여 제조된 샘플이 β -SiC의 구조를 지님을 확인할 수 있었다. 또한 이 XRD 데이터 및 쉬레러식과 브래그식을 이용하여 β -SiC(220)의 회절각에서 결정사이즈와 격자상수를 계산하여 하기의 표에 나타내었다.

[0065]

샘플명	Center(2 θ)	FWHM(θ)	Crystallite size(nm)	Lattice parameter(Å)
3C/Si F	60.02	0.30	22.9	4.3596
4C/Si F	59.96	0.24	28.7	4.3635
5C/Si F	60.02	0.26	26.5	4.3596
6C/Si F	59.98	0.27	25.5	4.3622
7C/Si F	60.06	0.31	22.2	4.3569

[0066]

[0067]

도 9는 공기분위기에서의 열중량분석(TGA: thermo gravimetric analysis) 결과를 나타낸 것인데, 이를 통하여 본 실시예에 의하여 제조된 다공성 탄화규소의 고온에서의 내산화성을 확인할 수 있었다. 3C/Si F, 4C/Si F, 5C/Si F와 같은 다공성 탄화규소는 공기분위기에서 1,000℃까지 무게의 변화가 거의 없는 것으로 보아 아주 높은 내산화성을 지님을 확인할 수 있었고, 6C/Si, 7C/Si와 같은 다공성 탄화규소는 600℃ 정도의 높은 온도까지 내산화성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0068]

본 실시예에 의하여 제조된 다공성 탄화규소의 기공도를 확인하기 위하여 77K에서의 질소흡착등온선을 도 10에 나타내었다. 도 10을 통하여 본 실시예에 의하여 제조된 다공성 탄화규소가 높은 비표면적과 기공도를 지님을 확인할 수 있었다. 이 흡착등온선을 통해서 도출한 기공성을 하기의 표에 비표면적, 평균 세공직경, BJH 총기공부피, HK 마이크로세공 부피로 나타내었다.

[0069]

샘 플 명	BET비표면적 (m^2/g)	평균 세공 직경 (nm)	BJH 총기공부피 (cm^3/g)	HK 마이크로세공 부피 (cm^3/g)
3C/Si F	9.2	90.0	0.055	0.003
4C/Si F	9.8	66.3	0.069	0.003
5C/Si F	13.4	20.4	0.037	0.002
6C/Si F	34.1	37.7	0.144	0.029
7C/Si F	42.8	21.1	0.157	0.008

[0070]

또한 상기 흡착등온선으로부터의 정보 및 DFT 이론을 이용하여 구한 본 실시예에 따른 다공성 탄화규소의 기공 크기 분포를 도 11에 나타내었다.

[0071]

본 발명은 상기한 실시 예와 첨부한 도면을 참조하여 설명되었지만, 본 발명의 개념 및 범위 내에서 상이한 실시 예를 구성할 수도 있다. 따라서 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 이와 균등한 것들에 의해 정해지며, 본 명세서에 기재된 특정 실시 예에 의해 한정되지는 않는다.

도면의 간단한 설명

[0072]

도 1은 전기 방사 장치를 나타낸 개략도이다.

[0073]

도 2는 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 탄화규소중, 4C/Si의 20,000 배율의 SEM 이미지이다.

[0074]

도 3은 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 탄화규소의 XRD 격자 분석 데이터이다.

[0075]

도 4는 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 탄화규소의 공기 분위기에서의 TGA 분석 데이터이다.

[0076]

도 5는 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 탄화규소의 77K에서의 질소흡착 및 탈착 등온선이다.

[0077]

도 6은 본 발명의 실시예 1에 의하여 제조된 탄화규소의 기공 크기 분석 결과이다.

[0078]

도 7은 본 발명의 실시예 2에 의하여 제조된 탄화규소중, 7C/Si F의 5,000 배율의 SEM 이미지이다.

[0079]

도 8은 본 발명의 실시예 2에 의하여 제조된 탄화규소의 XRD 격자 분석 데이터이다.

[0080]

도 9는 본 발명의 실시예 2에 의하여 제조된 탄화규소의 공기 분위기에서의 TGA 분석 데이터이다.

[0081]

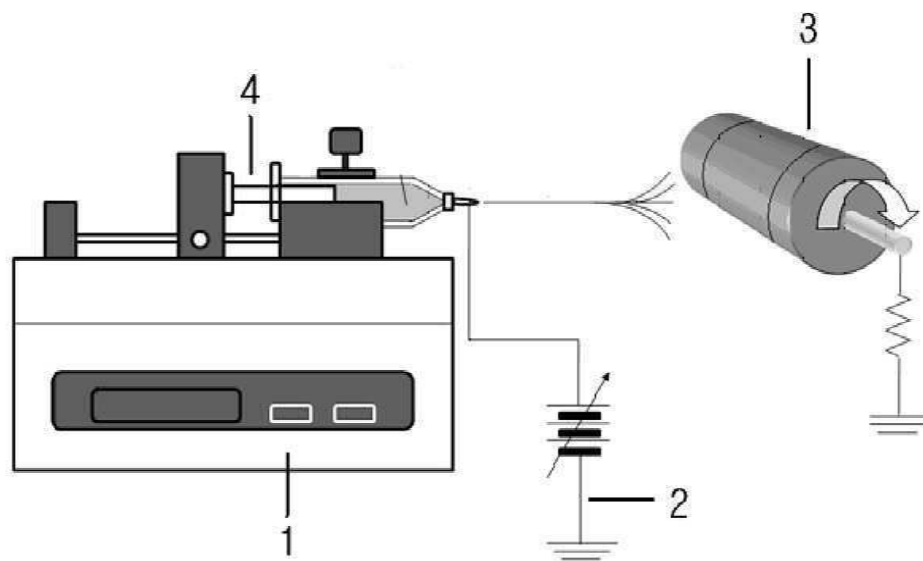
도 10은 본 발명의 실시예 2에 의하여 제조된 탄화규소의 77K에서의 질소흡착 및 탈착 등온선이다.

[0082]

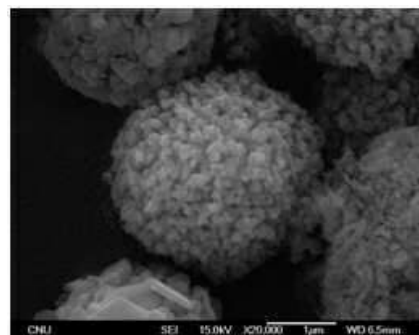
도 11은 본 발명의 실시예 2에 의하여 제조된 탄화규소의 기공 크기 분석 결과이다.

도면

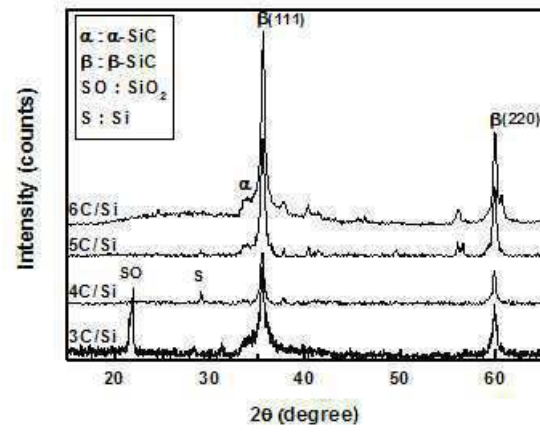
도면1



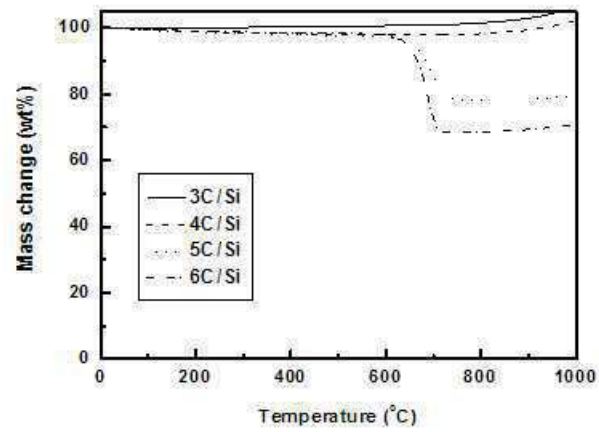
도면2



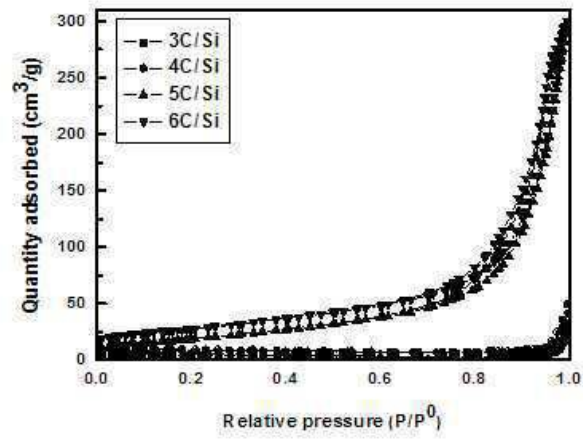
도면3



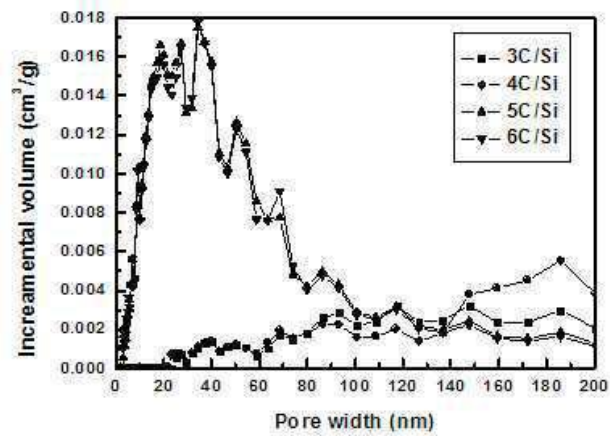
도면4



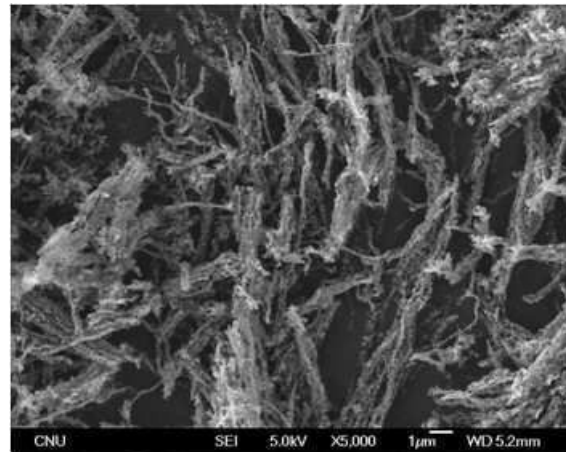
도면5



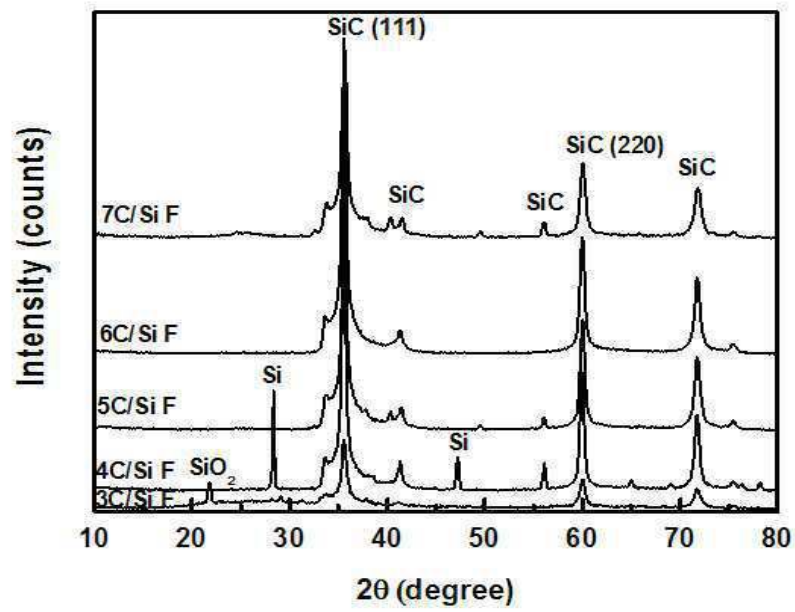
도면6



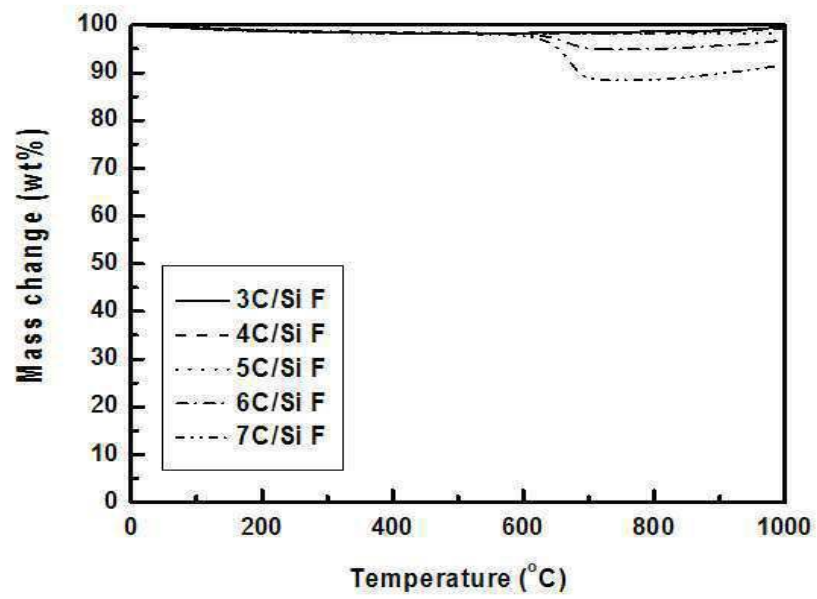
도면7



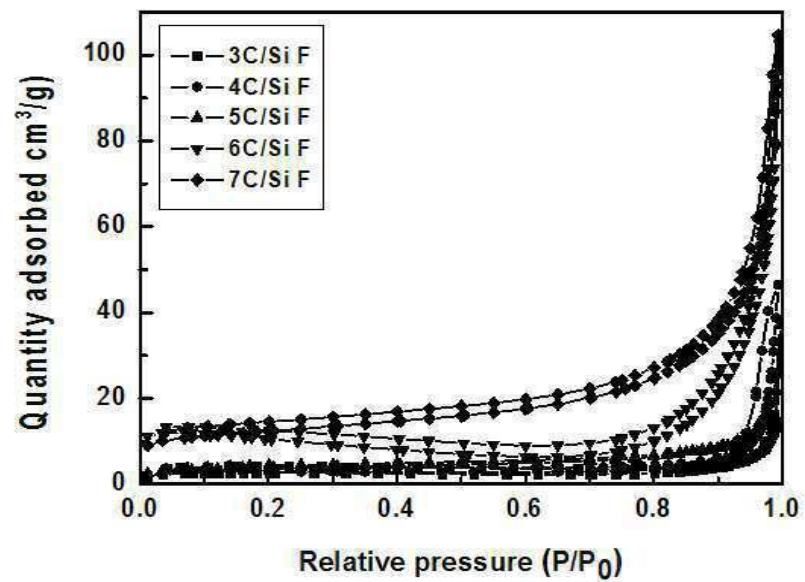
도면8



도면9



도면10



도면11

