

# 폭발 및 산처리 나노 다이아몬드의 표면 특성

강 순국\*, 박 중순\*\*  
 \*선문대학교 환경공학과  
 \*\*(주)글로텍

e-mail: kskang@sunmoon.ac.kr

## Surface Properties of Detonation and Acidic Nanodiamond

Soon-Kook Kang\*, Jong-Soon Park\*\*

\*Dept of Environmental Engineering, Sunmoon University

\*\*Glotech. Co. Ltd.

### 요 약

고온 고압 조건하에서 합성된 나노 다이아몬드는 비평형의 고속 생성조건으로 인하여 특이한 물리화학적 구조와 광학적 특성을 나타내는 최근의 신물질이다. 본 연구에서는 본 XRD, EDS, FTIR, 라만 분광기, DSC, BET 및 AFM의 분석장치를 이용하여 폭발 및 산처리 나노 다이아몬드의 표면 특성을 조사하고자 한다.

### 1. 서론

폭발 나노 다이아몬드는 순간적인 폭발로 만들어지는 고온(3000 ~ 5000 K)와 고압(20 GPa ~ 30 GPa) 조건하에서 탄소로부터 합성된다. 이와 같은 조건의 비평형 고속 생성속도로 인하여 폭발 나노 다이아몬드는 아주 특이한 물리적, 화학적인 특성과 고도의 구조 결함을 가지고 있다[1]. 또한 폭발 나노 다이아몬드는 넓은 비표면적, 좋은 화학적 활동도, 큰 엔트로피의 구조 결함의 분체 특성도 가지고 있다. 이런 물리 화학적 특성으로 인하여 폭발 나노 다이아몬드는 복합 코팅, 연마, 광택, 윤활, 밀봉, 광그래픽 물질, 고-강도 레진과 고무, 씨드, 의약과 같은 광범위 분야로의 적용이 연구되어 오고 있다[2].

본 연구에서는 XRD, EDS, FTIR, 라만 분광기, DSC, BET 및 AFM의 분석장치를 이용하여 폭발 및 산처리 나노 다이아몬드의 표면 특성을 조사하고자 한다.

### 2. 실험

본 연구에 사용된 폭발 나노 다이아몬드는 Gansu Lingyun Co. Lanzhou, China에서 구입하였다. 본 연구의 열분석 장치는 미국 TA사의 TA-2960를 사용하였으며, 입도분포는 미국 말번사의 Mastersizer-2000를 이용하여 측정하였다. 측정 시료의 SEM-EDAX

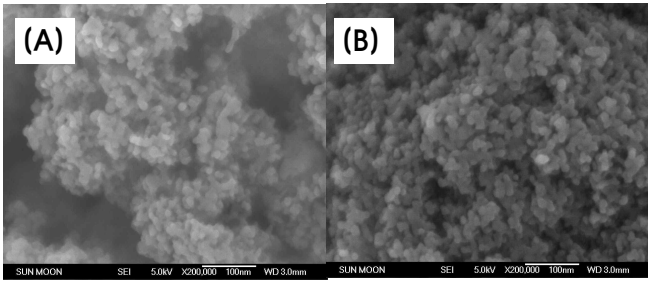
는 JEOL사의 JSM-6390을 이용하여 분석하였다. 또한 폭발 나노 다이아몬드의 FT-IR과 XRD 분석은 각각 Perkin Elmer Paragon 1000 spectrometer와 Bruker D8 advance X-ray diffractometer(CuK $\alpha$  radiation)을 사용하였다.

### 3. 결과

표1은 EDAX로 측정된 원시료인 폭발성 나노 다이아몬드(DND)와 산처리된 나노 다이아몬드(AND)의 성분분석을 나타내고 있다. 표에서 보듯이 폭발성 다이아몬드과 산처리 정제된 나노 다이아몬드의 탄소성분은 비정형 탄소와 다이아몬드 및 다이아몬드 표면에 결합된 구성체로 81.13%와 84.28%를 차지하고 있다. 또한 결합기의 형태로 다량의 산소가

[Table 1] Ultimate analysis of detonation nano diamond from SEM-EDAX

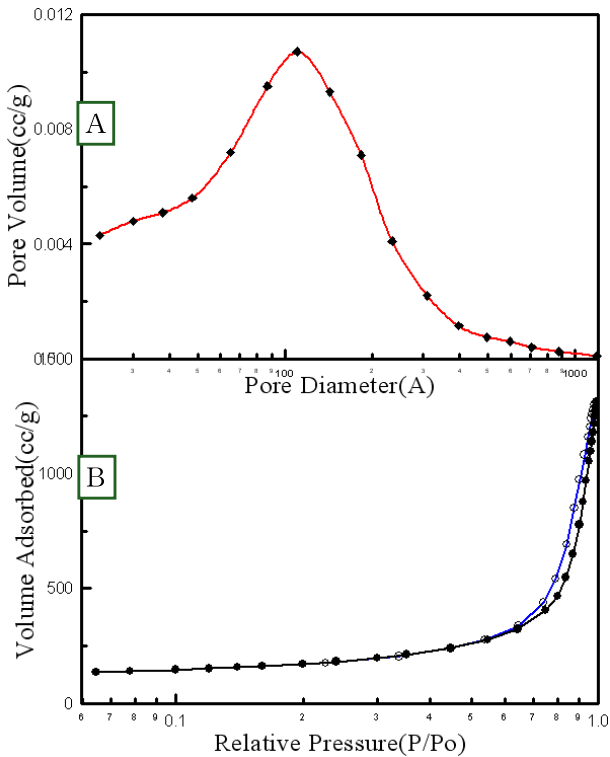
성분	DND(%)	AND(%)
C	81.13	84.28
H	1.76	0.61
O	6.11	12.34
N	3.98	2.21
S	3.42	0
Cl	0	0.56
Si	1.73	0
Cu	1.23	0



[Fig.1] SEM Photographs of DND and AND.

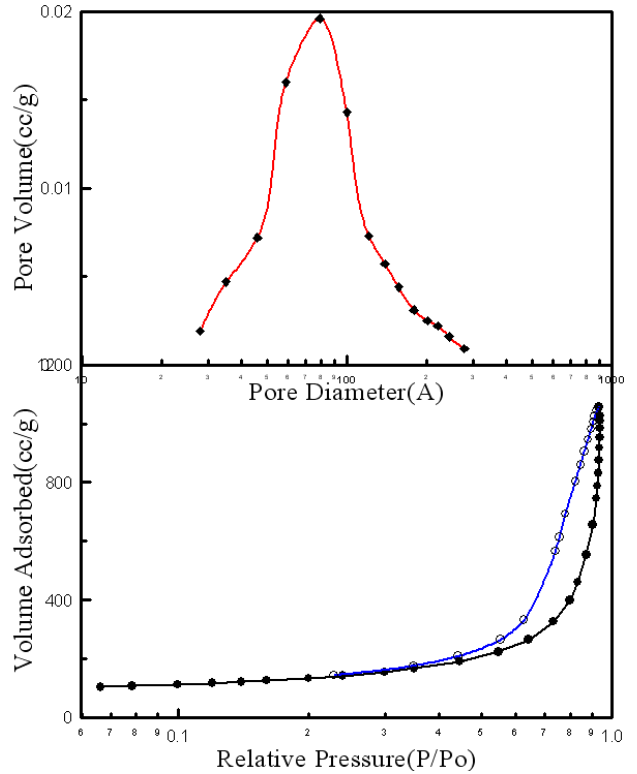
포함되어 있음을 알 수 있다. 폭발에 의해 제조된 다이아몬드에는 Si, S, Cu 및 Fe와 같은 불순물들이 포함되어 있다. 그러나 질산 등으로 처리된 정제 나노다이아몬드에서는 유황과 철, 구리와 같은 불순물들이 거의 제거가 된 것으로 조사되고 있다.

그림 1은 본 연구에 사용된 폭발 및 산처리 다이아몬드를 200,000배로 확대한 SEM 사진이다. 그림에서 보듯이 산처리 다이아몬드(AN)나 폭발 나노다이아몬드(DND)의 나노성 입자들은 서로 응집된 형태를 유지하고 있다. 또한 이들 입자에 대한 이미지 분석을 통해 산처리 다이아몬드는 보편적으로 11~20 nm이고, 폭발 다이아몬드는 15~25 nm로 측정되었다. 또한 그림에서 보듯이 DND의 나노 다이아몬드 집합체의 그레인 사이가 AND보다 불명확하다.



[Fig. 3] Adsorption and desorption hysteresis[B] and pore size distribution of SND.

이는 AND가 산처리 정제과정에서 비정형 탄소의 일

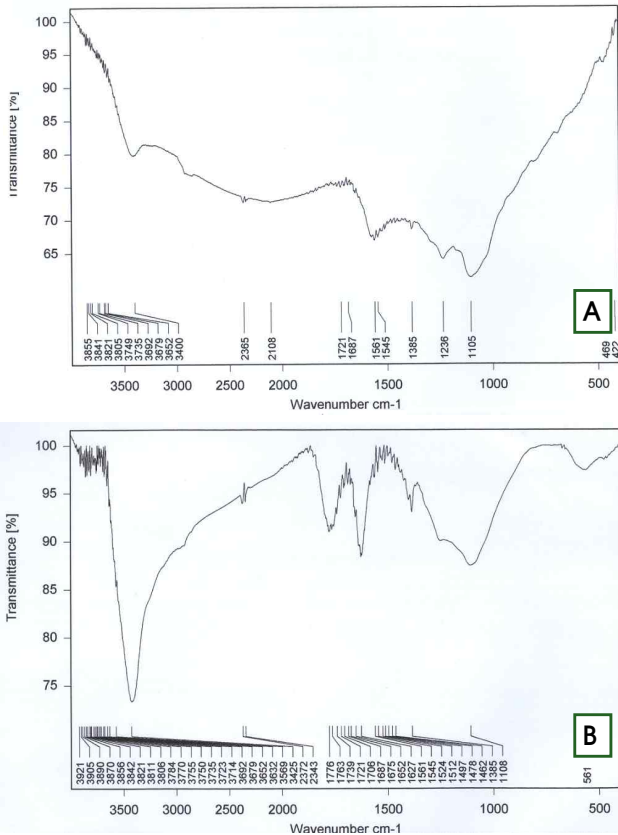


[Fig. 2] Adsorption and desorption hysteresis[B] and pore size distribution of DND.

부를 제거하였기 때문에 사료된다.

그림 2는 폭발 나노 다이아몬드(DND) 입자의 기공 흡착 & 탈착에 대한 이력과 기공크기 분포를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 DND의 흡착과 탈착 이력에서 DND 입자들은 커다란 집합체를 구성하고 있으며, 이들 사이에 내부 기공을 가지고 있음을 나타내고 있다. 단일 입자의 DND는 대체적으로 4~5 nm 이지만, 생성과정에서 수십개 또는 그 이상의 집합체를 구성하고 있다. 이로 인해 DAN 이력은 내부 기공을 가지는 기공이력을 보여주고 있다. DND의 기공은 대체적으로 30 ~ 300 Å의 범위이고, 평균 기공크기는 112 Å 이다. 이와 같은 기공 크기는 내부기공이 아니고 나노입자들의 집합체에 의해 구성된 외부공극 형태의 기공으로 사료된다. 또한 DND의 비표면적은 외부 면적 532 m<sup>2</sup>/g과 내부 기공 면적 48 m<sup>2</sup>/g의 합인 580m<sup>2</sup>/g이다.

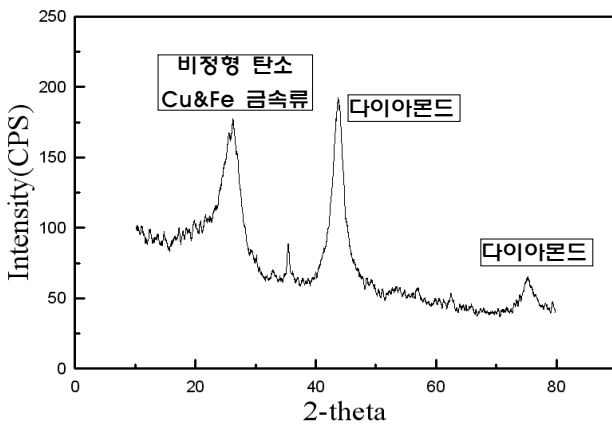
그림 3은 산처리 나노 다이아몬드(AND) 입자의 기공 이력과 기공크기 분포를 나타내고 있다. 그림에서 AND의 이력은 DND 이력과 크게 차이는 없지만, 내부 기공이력이 DND 보다 적게 나타나고 있다. 이는 산처리 정제과정에서 입자 사이의 흑연층이 상당부분 제거되고 있음을 나타내고 있다. AND



[Fig. 4] FTIR of DND(A) and AND(B)

의 비표면적은 외부 면적  $586 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 내부 기공 면적  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 합인  $592 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 이 결과에서 AND는 내부 기공보다 외부기공 또는 면적이 매우 크다는 것을 알 수 있다. 이런 결과는 확산저항이 크게 무시될 수 있는 매우 큰 비표면적이므로, AND가 촉매로서의 가치가 매우 크다는 것을 반영하고 있다.

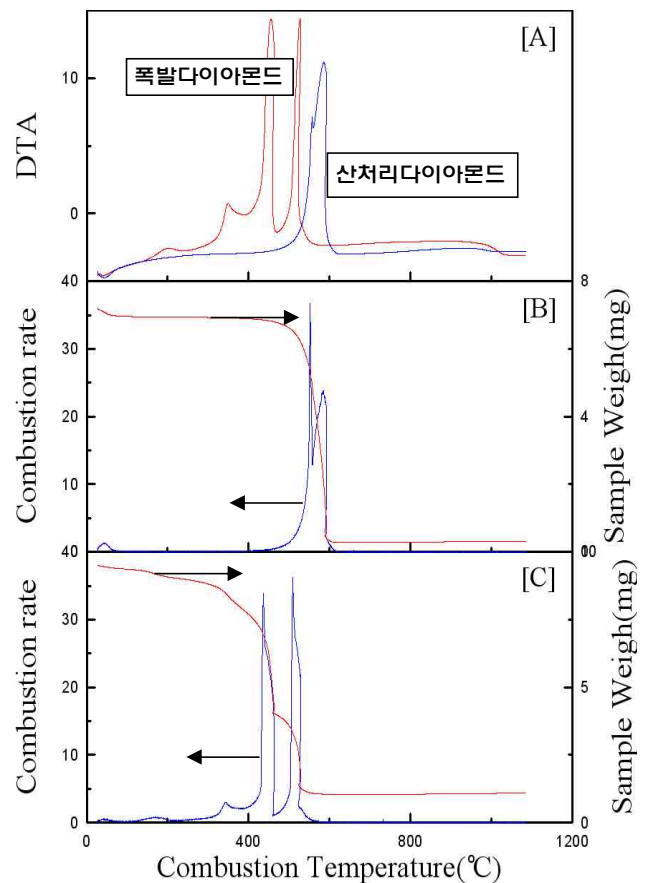
그림 4는 DND(A)와 AND(B)에 대한 FT-IR 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 산처리 정제 과정을 거치지 않은 DND의 FT-IR 곡선은 AND보다 매우 broad하고 피크들이 명확하게 나타나지



[Fig. 5] XRD of detonation nano diamond.

않고 있다. 이런 결과는 DND 집합체들은 산처리 정제과정에서 다이아몬드의 외부 결합체에 많은 알킬기 등의 결합체를 양산하고 있음을 반영하고 있다. 그림 4의 (B)에는 AND 표면의 다이아몬드나 비정형 탄소의 외부에 결합된 COOH, OH 또는 CO의 결합들에 대한 FT-IR 피크를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이  $3435 \text{ cm}^{-1}$ 에 나타낸 주 피크는 나노 다이아몬드의 표면에 부착/결합된 O-H 라디칼을 나타낸다. 또한  $1719 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크와  $1628 \text{ cm}^{-1}$  피크는 각각 C=O와 O-H 결합을 나타내고 있다. 또한  $1108 \text{ cm}^{-1}$ 에 나타낸 피크는 C-O-C 결합을 나타내고 있는 피크이다. 이처럼 AND의 표면에는 그림에 나타낸 것처럼 특성상 많은 라디칼 조결합을 가지고 있다.

그림 5는 DND의 XRD 곡선을 나타내고 있다. 그림에 나타낸 것처럼 XRD의 피크는  $43.9$ 와  $75.3$  2-theta에서 나타나고 있다. 이는 폭발법에 의해서 제조된 나노 다이아몬드(DND)의 주 구성체가 다이아몬드임을 반영하고 있다. 또한  $26.2$ 의 2-theta에 나타난 피크는 폭발 제조과정에서 다이아몬드 구조를 가지지 못한 비정형 탄소와 Cu, Fe 등과 같은 불순물에 의한 피크이다.



[Fig. 6] TGA and DTA curves of AND(B) and DND(C).

그림6은 가열속도 10°C/min 분위기 하에서 DND와 AND의 비등온 TGA 및 DTA곡선이다. 특히 DND의 TGA와 DTA의 곡선에서는 DND 표면에 부착된 자유수분과 결합수분의 증발을 나타내는 200°C 이하의 작은 피크가 나타나고 있다. 또한 300~400°C에서 가지형 OH결합들이 연소되는 피크는 DND에서 존재하지만, AND에서는 존재하지 않고 있다. 이는 OH 결합들은 주로 ks처리 과정에서 형성되고 있음을 반영하고 있다. DND는 430~460°C의 비정형 탄소 연소영역과 485~535°C 다이아몬드 유사체인 결합형 탄소가 연소되는 영역인 주 피크가 나타나고 있다. 전체함량에 대한 이들 결합의 함량비는 각각 32.6%와 27.6%이다. AND에서는 430~530°C와 530~600°C에서 같은 유형 피크가 나타나고 있다. 그림에서 보듯이 다이아몬드는 산처리 정제과정에서 비정형 탄소와 불순물이 제거되지만, 일부의 비정형 탄소가 남아있다. 또한 결합구조들이 이 과정에서 보다 강한 결합으로 바뀌면서 보다 높은 온도에서 연소가 진행되고 있다.

#### 4. 결론

폭발 및 산처리 나노 다이아몬드의 표면 특성에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 폭발 나노 다이아몬드(DND)와 산처리 다이아몬드(AND)들은 대체로 수십 nm의 그래인들의 집합체로 구성되어 있다.
- (2) DND와 AND들은 대체적으로 내부 기공이 거의 없는 외부표면으로 구성되어 있다.
- (3) DND와 AND의 비표면적은 대체로 600  $m^2/g$  정도로 매우 크며, 평균 기공(=공극)의 크기는 100 Å으로 촉매 담체의 가능성을 제공하고 있다.
- (4) DND의 표면에는 라디칼이 그리 많지 않으나, AND는 산처리 과정에서 표면 라디칼들이 활성화되고 있음을 알 수 있다.
- (5) DND와 AND는 비정형 탄소를 함유하고 있으며, 이들 제거 온도는 대체로 485°C 정도이다.

#### 참고문헌

- [1] X. Shi, X. Jiang, L. Lu, X. Yang, X. Wang, Materials Reseach Bulletin, Vol. 43, pp. 2872-2879(2008)
- [2] A. Y. Jee, M. Y. Lee, Carbon, Vol. 47, pp. 2546- 2548(2009)