폭발 단결정과 합성 다결정 나노다이아몬드의 물리화학적 특성 비교

강순국^{1*}, 정명규¹ ¹선문대학교 환경공학과

Comparison of Chemicophysics Properties of the Detonation Monocrystalline and Synthetic Polycrystalline Nanodiamond

Soon-Kook Kang^{1*} and Myung-Kiu Chung¹

¹Department of Environmental Engineering, Sunmoon University

요 약 나노다이아몬드는 넓은 적용성 측면을 고려한다면 상대적으로 신물질이라 할 수 있다. 본 연구에서는 XRD, EDS, HRTEM, FTIR, Raman 분광기, 열분석 장치와 BET 측정 장치와 같은 다양한 장비를 통해 단결정 폭발 나노다 이아몬드와 다결정 합성 나노다이아몬드의 물리화학적 특성들을 고찰하였다. 단결정 폭발 나노다이아몬드는 4nm ~ 6nm 크기의 구형이나 타원 모양이지만, 다결정 합성 다이아몬드는 80nm ~ 120nm 크기의 각이 진 입체도형 모양이 다. 단결정과 다결정 나노다이아몬드의 표면은 수산기, 카보닐기, 카복실기 등과 같은 다양한 관능기를 가지고 있다. 질소분위기 하에서 단결정 폭발 나노다이아몬드의 상전이 온도는 대략 650℃이었다.

Abstract Nanodiamond is a relatively new nanomaterial with broad prospects for application. In this paper, a variety of methods were used to analyze comprehensively chemicophysics properties of the detonation monocrystalline and synthetic polycrystalline nanodiamond, XRD spectroscopy, EDS, HRTEM, FTIR, Raman spectroscopy, TGA-DTA and BET. The results show that the monocryctalline detonation nanodiamond particles are spherical or elliptical shape of 4nm ~ 6nm grain size and the polycryctalline synthetic nanodiamond particles are angular shape of 80nm ~ 120nm grain size. The surface of the monocrystalline and polycrystalline nanodiamond contain hydroxy, carbonyl, carboxyl, ether-based resin, and other functional groups. The phase transition temperature of the monocrystalline detonation nanodiamond in the N_2 is about 650 °C.

Key Words : Detonation Nanodiamond, Synthetic Nanodiamond, Chemcophysics Properties, Crystalline

1. 서론

폭발 나노 다이아몬드의 제조과정에서 탄소 성분은 순 간적인 폭발로 만들어지는 고온(3,000 ~ 5,000 K)과 고압 (20 ~ 30 GPa) 조건에서 나노 다이아몬드로 재배열한다 [1,2]. 이런 나노 크리스탈 그레인들은 아주 빠른 속도와 비평형 상태에서 생성되기 때문에 나노 다이아몬드는 아 주 특이한 물리, 화학적 특성을 가지게 된다[3]. 또한 나 노 다이아몬드는 넓은 비표면적, 강한 화학적 활동도와 높은 엔트로피의 구조 결함을 가지고 있다[4]. 이런 요인 으로 인하여 나노 다이아몬드는 특이한 기계, 광, 열과 자 기적 특성을 가지고 있다. 이런 특이한 성질에 기인하여 복합체 코팅, 연마, 광택, 윤활, 밀봉, 광 그래픽, 고-강도 레진 등과 같은 다양한 분야에서 광범위하게 적용되어 오고 있다[5].

기폭장치의 폭발에 의한 화학과정은 매우 빠르고 복잡 하다. 폭발 나노다이아몬드의 핵심 제조공정인 기폭제의 폭발과 탄소 구성체의 분열과정에 대한 실시간 분석은 수행하기 매우 까다롭다.

본 연구에서는 XRD 분광기, SEM-EDS, HRTEM, FTIR,

^{*}교신저자 : 강순국(kskang@sunmoon.ac.kr)

접수일 11년 09월 15일 수정일 (1차 11년 10월 02일, 2차 11년 10월 05일) 게재확정일 11년 10월 06일

라반 분광기, TGA-DTA, BET 및 UV-흡광광도기를 이용 하여 폭발 단결정과 합성 다결정 나노다이아몬드에 대한 물리화학적 특성을 비교 분석하고자 한다.

2. 실험

본 실험에 사용된 폭발 단결정 나노다이아몬드는 Schenzhen Telecom Sci. & Tech. Co. (China)에서 구입하 였으면, 합성 다결정 나노다이아몬드는 Engis Co.(USA) 에서 구입하였다. 폭발 단결정 나노다이아몬드는 1.6m³ 의 철구조물 챔버 내에서 과잉 탄소를 함유한 폭발체 (TNT와 기폭체 혼합물)의 폭발에 의해 만들어진 검은 검 댕에서 추출하여 만들어진다[5]. 제조과정에서 비정형 탄 소가 포함된 폭발 나노 다이아몬드는 강산 혼합물인 왕 수의 산처리와 진공 건조의 정제과정을 거쳐서 고순도 나노다이아몬드가 된다[6]. 정제 과정을 거친 폭발 나노 다이아몬드의 분체는 약한 브라운 색상이며, 분체크기는 나노범위인 대략 5~12 nm이고, 단일 크리스탈의 크기 는 4~ 5nm이다.

다결정 합성 나노다이아몬드는 고도로 조절된 특고압 쇼크압축 공정을 이용하여 단결정 나노다이아몬드에서 만들어진다. 특고온 고압 쇼크의 탄소 중착공정으로 제조 된 다결정 합성 나노다이아몬드는 단결정 나노 다이아몬 드의 둥근 유형에서 각이진 외부 모양을 가지며, 매우 단 단한 구조를 이루고 있다. 이런 특성으로 다결정 합성 다 이아몬드는 강한 연마 특성을 나타낸다[7]. 폭발 단결정 나노다이아몬드와 합성 다결정 나노다이아몬드의 물리 화학적 특성조사를 위하여 다음 장비들을 사용하였다.

전자주사현미경(SEM)과 에너지 회절 분광기(EDS)는 각각 JSM-6360LV(Jeol, Japan)과 7582 (Oxford, England) 를 사용하였다. EDS의 분석범위는 B에서 U까지 이며, 분해능은 Mn129 eV와 F65 eV이다. EDS와 SEM은 나노 다이아몬드에 대한 표면 스캐닝과 표면 원소들의 정량 및 정성 분석을 위하여 사용되었다. 표면 스캐닝과 각 원 소들의 조성을 결정하기 위하여 나노다이아몬드 시편을 슬라이스 타입으로 가압 성형하였다. 고분해능 투과전자 현미경(HRTEM)은 JEM-2010 (Jeol, Japan)을 사용하였으 며, 격자와 지점 해상도는 각각 0.1nm와 0.23 nm이다. 최 대 확대 배율이 1,500,000인 HRTEM 장비는 나노다이아 몬드의 그레인 크기와 형태를 고찰하였다. X-선 회절분 석기(XRD)는 D/max-rB 회전 양극 타입(Hitachi, Japan)을 사용하였으며, 타켓은 CuK-α 조사선을 사용하였다. 튜 브 전압과 전류는 각각 40kV와 100mA이고, 스캐닝 각도 는 0~100° 범위이다. XRD는 격자 내 원소들의 정량 및 정성 분석과 그레인 크기의 추정에 사용하였다. 나노 다이아몬드 표면에 부착된 관능기들의 특성과 내부 결정 구조를 파악하기 위한 플리에 변환 적외선 분광기(FTIR) 과 라만 분광기는 각각 Equinno x55와 ESFRA 106(Bruker, USA)를 사용하였다. 분광 범위는 10,000 cm^{-1} ~ 370 cm^{-1} 이고, 해상도는 0.2 cm^{-1} 이다. 상 전 이온도, 열분해 및 연소특성 조사하기 위한 열분석장비 (TGA-DTA)는 Q500(TA Instruments, USA)를 사용하였 다. 비표면적과 기공크기를 측정하기 위한 BET 분석은 AutoporeIII-9420 (Micromeritics, USA)를 이용하였다. 흡 광 스펙트라는 1cm 수정 셀과 480 nm/min(1nm slit)의 측 정 속도, 190~1100nm 파장대를 측정하는 Perkin- Elmer Lambda35 UV 흡광 분석기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 폭발 단결정(A)과 합성 다결정 나노다이아몬 드(B)를 200,000 배로 확대한 SEM 사진과 EDS 스펙트 럼을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 단결정(A)와 다결 정 나노다이아몬드(B)의 나노성 그레인들이 서로 응집된 형태를 유지하고 있다. 또한 SEM 사진의 이미지 분석을 통해 단결정 나노다이아몬드는 15 ~ 30 nm의 범위로 추 정되며, 다결정 나노다이아몬드는 이보다 큰 그레인 집합 체로 나타나고 있다. 또한 단결정과 다결정 나노다이아의 EDS 스펙트럼은 주 피크의 탄소 원자와 불순물인 산소, 나트륨 원자 등의 작은 피크들을 보여주고 있다. 나노 입 자 표면의 EDS 조사를 통해 표면 원자 구성을 표 1에 나 타내었다. 표에서 보듯이 단결정 나노다이아몬드는 탄소 원자 분율이 그리 높지 않으며, 제조와 정제과정에서 포 함되는 산소 원자 비율이 높게 나타나고 있다. 이와 달리 다결정 나노다이아몬드는 특고온 고압의 탄소증착 제조 공정으로 인하여 탄소비가 매우 높고, 산소원자가 거의 존재하지 않는다.

그림 2는 단결정[A]와 다결정 나노다이아몬드[B]의 HRTERM 사진을 나타내고 있다. 단결정 나노다이아몬드 의 결정체는 대략 4 ~ 6 nm 크기의 구형 또는 타원형 이다. 이미지 분석과 통계 처리를 통해 단결정 폭발 나노 다이아몬드 결정체의 평균 크기는 6.7nm 이다. 다결정 나노다이아몬드의 결정체는 단결정과 다른 모양을 가지 고 있음을 알 수 있다. 다결정 나노다이아몬드의 결정체 는 연마를 위해 주로 사용되기 때문에 외부 표면이 각이 진 모양이며, 80 ~ 120 nm의 크기이다.





[그림 1] 단결정[A]와 다결정[B] 나노다이아몬드의 SEM 사진과 EDS 스펙트럼

[Fig. 1] SEM photographs and EDS spectrum of monocrystalline [A] and polycrystalline[B] nanodiamond

[표 1] 단결정과 다결정 나노다이아몬드의 EDS 성분분석 [Table 1] EDS Analysis of monocryctalline and polycrystalline nanodiamon

성분	단결정 나노다이아몬드		다결정 나노다이아몬드	
	질량%	원자%	질량%	원자%
С	73.57	79.95	98.68	99.46
0	21.69	17.70	0	0
Na	2.84	1.61	0	0
Al	0.26	0.13	0.52	0.23
Si	0.57	0.26	0.36	0.16
Cr	0.57	0.23	0	0
Cl	0.50	0.13	0.44	0.15



 (A)
 (B)

 [그림 2] 단결정(A)과 다결정 나노다이아몬드(B)의

 HRTEM 사진

[Fig. 2] HRTEM photographs of monocrystalline [A] and polycrystalline[B] nanodiamond



[그림 3] 단결정(A)과 다결정(B) 나노다이아몬드의 XRD 스펙트럼

[Fig. 3] XRD spectrum of monocrystalline [A] and polycrystalline[B] nanodiamond

그림 3은 단결정[A]과 다결정[B] 나노다이아몬드의 XRD 스펙트럼을 나타내고 있다. 단결정[A]과 다결정[B] 나노다이아몬드의 XRD 주피크는 다이아몬드를 나타내 는 43.9, 75. 3과 91.3의 20에서 나타나고 있다. 이들 주 피크의 크기에서 다결정 나노다이아몬드가 단결정 나노 다이아몬드보다 훨씬 크게 나타나고 있다. Scherrer 공식 에 의하면, 피크 폭은 결정 크기에 반비례한다. 그러므로 다결정 나노다이아몬드의 결정크기가 단결정 나노다이아 몬드보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 이는 그림 2의 HRTERM으로도 확인할 수 있다. 또한 다결정 나노다이 아몬드와 당리, 단결정 나노다이아몬드의 XRD 스펙트럼 에서는 낮은 20에서 강한 백그라운드가 나타나고 있다. 이는 폭발 제조과정에서 다이아몬드 구조를 가지지 못한 흑연성 비정형 탄소와 기타 불순물이 단결정 나노 다이 아몬드에 포함되어 있다는 것을 의미한다.



[그림 4] 단결정(A)과 다결정(B) 나노다이아몬드의 FTIR 스펙트럼

[Fig. 4] FTIR spectrum of monocrystalline [A] and polycrystalline[B] nanodiamond

그림 4는 단결정[A]과 다결정[B] 나노다이아몬드의 FTIR 스펙트럼을 나타내고 있다. 단결정과 다결정 나노 다이아몬드의 스펙트럼은 거의 같은 유형을 보여주고 있 다. 이는 단결정과 다결정 나노다이아몬드의 표면에 결합 된 기능성기가 거의 같다는 것을 의미한다. 스펙트럼에서 3460 cm⁻¹ 피크와 1630 cm⁻¹ 피크는 -OH 스트레칭 진 동과 H₂O 결합진동을 나타내고 있다. 즉, 단결정과 다결 정 나노다이아몬드 표면은 많은 수분을 공기 중에서 흡 수하고 있다. 또한 2957 cm⁻¹, 2855 cm⁻¹과 1121 cm⁻¹ 피크들은 각각 - CH₃, - CH₂와 - C-O-C에 의한 스트레칭 진동을 반영하고 있음을 나타내고 있다 [8].

그림 5는 단결정[A]와 다결정[B] 나노다이아몬드의 라 만 스펙트럼을 나타내고 있다. 라만 스펙트럼에서 1329 cm⁻¹ 피크는 sp³ 인 구조적 나노 다이아몬드의 특성 피크를 나타내고 있다[8]. 다결정 나노 다이아몬드가 단 결정 나노 다이아몬드보다 sp³ 결합인 나노 다이아몬드 특성이 크게 나타나고 있다. 또한 1513 cm⁻¹ 피크는 양 파구조에서 외곽을 형성하는 비정형 탄소(흑연)의 sp² 특 성 피크를 나타내고 있다. 그러므로 단결정 폭발 나노다 이아몬드에서는 나노 흑연 잔류물인 sp² 미세구조의 적 은 양이 남아있음을 알 수 있다.



[Fig. 5] Raman spectrum of monocrystalline [A] and polycrystalline[B] nanodiamond



[그림 6] 질소분위기 하에서 단결정[A]와 다결정[B] 나노 다이아몬드의 열분해 곡선

[Fig. 6] Pyrolysis curve in N_2 of monocrystalline [A] and polycrystalline[B] nanodiamond

그림 6은 가열속도 10℃/min에서 질소분위기의 단 결정[A]과 다결정[B] 나노다이아몬드의 열분해 TGA 및 DTA곡선을 나타내고 있다. 자유수분과 결합수분은 105 ℃ 이하에서 증발되고 있으며, 400 ℃ 이상의 온도에서 는 -OH, -*CH*₃나 -*C*-*O*-*C*와 같은 가지형 결합들이 열분해와 휘발되고 있다[9]. 단결정[A] 나노다이아몬드가 다결정 나노다이아몬드보다 열분해가 일어나는 가지결합 이 많음을 알 수 있다. 400 ℃ ~ 800 ℃ 구간에서 열분해 되는 단결정[A]과 다결정[B]의 가지결합 질량 분율은 각 각 17.5%와 5%이다. 또한 단결정 폭발 나노다이아몬드 의 DTA 곡선[A]에서 보듯이, 650 ℃에서 일부 불안정한 나노다이아몬드 구조가 흑연구조로 상전이가 일어나고 있다. 하지만 보다 단단한 결정구조를 가지는 다결정 합 성 나노다이아몬드에서는 상전이가 일어나지 않고 있다.







단결정[A]과 다결정[B] 나노다이아몬드의 산소분위기 하에서 연소특성의 TGA 곡선을 그림 7에 나타내었다. 단결정 폭발 나노다이아몬드는 430 ~ 460 ℃ 의 가지결합 과 비정형 탄소가 연소되는 영역과 485 ℃ ~ 535 ℃ 의 다 이아몬드 유사체인 결합형 탄소가 연소되는 영역으로 나 누어지고 있다. 다결정 합성 나노다이아몬드[B]에 나타 낸 것처럼, 600 ℃ ~ 630 ℃ 와 630 ~ 660 ℃ 에서 주 피크 가 나타나고 있다. 다결정 합성 나노다이아몬드는 고압, 고온의 형성과정으로 인하여 보다 단단한 다이아몬드 결 정을 가지게 된다. 그러므로 다결정 다이아몬드는 단결정 폭발 다이아몬드는 보다 높은 온도에서 연소가 일어난다. 다이아몬드 내부에 존재하는 결합정도 차이와 단결정 나 노다이아몬드를 기본물질로 하는 합성 다이아몬드의 합 성 원천으로 인하여 2가지 연소속도의 피크가 나타나는 것으로 사료된다.



[그림 8] 단결정[A]와 다결정[B]의 나노다이아몬드의 기 공크기 분포와 기공이력

[Fig. 8] Pore size distribution and pore history of monocrystalline [A] and polycrystalline[B] nanodiamond

그림 8은 단결정과 다결정의 다이아몬드나노 입자의 흡착 & 탈착의 이력과 기공크기 분포를 나타내고 있다. 그림 1 ~ 2에서 보듯이 단결정과 다결정 다이아몬드의 나노입자들은 많은 수의 그레인 집합체 모양을 이루고 있다. 그로 인한 단결정 집합체의 기공[A]은 대체적으로 30~350 Å 의 범위이고, 평균 기공크기는 150 Å 이다. 다결정 집합체[B]의 기공은 대체적으로 70 ~ 350 Å의 범위이고, 평균 기공크기는 235 Å 이다. 나노다이아몬드 에 형성된 기공은 내부기공이 아니고, 나노입자 집합체의 외부공극에 의한 기공으로 사료된다. 또한 단결정 폭발 나노다이아몬[A]의 비표면적은 외부면적 332.1 m^2/g 과 내부면적 17.8 m^2/q 의 합인 343.9 m^2/q 이다. 다결정 합성 나노다이아몬[B]의 비표면적은 외부면적 232.1 m^2/q 과 내부면적 7.4 m^2/q 의 합인 239.5 m^2/q 이다. 이처럼 단결정 나노다이아몬드의 외부 비표면적이 크다 는 것은 나노다이아몬드의 촉매 가능성을 내포하는 것으 로 사료된다.







그림 9는 UV 파장에 따른 단결정[A]과 다결정[B] 나 노다이아몬드 0.02 wt% 수용액의 입사 파장에 따른 흡광 도를 나타내고 있다. 다결정 나노다이아몬드[B]와 달리 단결정 나노다이아몬드[A]의 흡광도는 파장이 감소할수 록 증가하다가 220nm에서 최고 피크를 보이고서 감소하 고 있다. 이와 같은 단결정 폭발 나노다이아몬드의 흡광 특성은 폭발의 제조과정에서 포함되는 철, 구리 및 비정 형탄소와 같은 불순물과 DND 격자구조에서의 불안정성 에 기인한다[10]. 입사 파장에 따른 나노다이아몬드 수용 액의 흡광을 식(1)으로 나타낼 수 있다.

$$A = \frac{1}{\lambda^n} \tag{1}$$

여기서 A와 λ는 입사파장 강도에 대한 흡광율과 입 사광의 파장(nm)를 나타낸다. 또한 n은 산란 메커니즘을 나타내는 지수로 2이면 미에 산란과 4이면 레이라이 산 란을 나타낸다. 230nm ~ 800nm의 파장 사이에서 식(1)의 파우어 피팅을 통해, 단결정[A]와 다결정[B]의 산란 지수 는 각각 3.8(검정계수 = 0.998)과 2.5(검정계수 = 0.997) 로 추정되었다. 이는 단결정[A]과 다결정[B] 나노다이몬 드 수용액의 흡광 메커니즘은 각각 레이라이 산란과 미 에 산란에 근접하는 것으로 사료된다.

4. 결론

단결정 폭발 나노다이아몬드와 다결정 합성 나노다이

아몬드의 물리화학적 비교 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 단결정 폭발 나노다이아몬드는 원형에 가까운 4 ~ 6 nm 크기의 그레인 집합체이며, 다결정 합성 다이 아몬드는 각이 진 모양을 갖는 80 ~ 120 nm 크기의 그레인 집합체이다.
- 단결정과 다결정 나노다이몬드의 표면은 -OH, - CH₃, - CH₂와 - C − O − C 관능기의 가지결 합을 가지고 있다.
- 단결정과 다결정 나노다이아몬드는 sp³ 결합을 가 지고 있으나, sp2 결합은 단결정 나노다이아몬드에 서만 미세하게 나타나고 있다.
- 단결정 나노다이아몬드는 650℃에서 일부 불안정 한 나노다이아몬드 구조가 흑연구조로 상전이가 일 어난다.
- 5. 단결정과 다결정 나노다이아몬드는 각각 430 ~ 460
 ℃, 485 ℃ ~ 535 ℃ 와 600 ℃ ~ 630 ℃, 630 ~ 660 ℃ 에서 2 개의 연소영역이 나타나고 있다.
- 단결정과 다결정 집합체[B]의 평균 기공크기는 각 각 150 Å 과 235 Å 이며, 비표면적은 각각 343.9 m²/g과 239.5m²/g이다.
- 단결정과 다결정 나노다이아몬드 수용액의 흡광 메 커니즘은 각각 레이라이 산란과 미에 산란에 근접 하는 것으로 추정된다.

References

- J. S. Park, et al, "Dispersion of nanodiamond by Chemical treatment", J. of The Korea Academia-Industrial cooperation Society, 12, pp. 999-1004, 2011.
- [2] V. L. Kuznetsov, et al., "Onion-like carbon from ultra-disperse diamond", Chem. Phys. Lett., 222, pp. 343-348, 1994.
- [3] K. Yamada et al., "Very small spherical crystals of distorted diamond found in a detonation product of explosive/graphite mixtures and their formation mechanism", Carbon, 32, pp. 665-673, 1994.
- [4] E. Mironov, et al., "The research of detonation nanodiamond structure by optical methods", Diamond & Related Materials, 11, pp. 872-876, 2002.
- [5] E. Osawa, "Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond", Diamond Related & Materials, 16, 2018-2022, 2007.
- [6] I. Petrov, et al., "Detonation nanodiamonds simultaneously

purified and modified by gas treatment", Diamond Related & Materials, 16, pp. 2098-2102, 2007.

- [7] Dean Ho, "Nanodiamonds", pp. 99-101, Spronge Science +Business Media, 2009.
- [8] Q. Zou, et al., "Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation", Material Characterization, 60, pp.1257-1266, 2009.
- [9] K. Ankel, et al., "Deagglomelation and functionalisation of detonation nanodiamond with long alkyl chains", Diamond Related & Materials, 17, pp. 1367- 1370, 2008.
- [10] O. Shenderova, et al. " Detonation nanodiamonds as UV radiation filter", Diamond Related & Materials, 16, 2003-2008, 2007.

강 순 국(Kang-Soon Kang)

- 1988년 2월 : 한국과학기술원
 화학공학과 (화학공학석사)
- 1992년 2월 : 한국과학기술원 화 학공학과 (화학공학박사)
- 1993년 3월 ~ 현재 :선문대학교 환경공학과 교수

<관심분야> 대기오염제어, 나노신소재 활용

정 명 규(Myung-Kiu Chung)

[정회원]

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 약학과 (약학석사)
- 1992년 2월 : 서울대학교 약학과 (약학박사)
- 1993년 3월 ~ 현재 : 선문대학 교 환경공학과 교수

<관심분야> 환경독성, 환경화학