

폭발법에 의해 합성된 나노 다이아몬드의 연소특성

강순국*, 박종순**, 유관선*

*선문대학교 환경공학과

**충북대학교 환경공학과

e-mail: kskang@sunmoon.ac.kr

Combustion characteristics of nanodiamond synthesized by detonation

Soon-Kook Kang*, Jong-Soon Park**, Kwan-Sun Lyu*

*Dept of Environmental Engineering, Sunmoon University

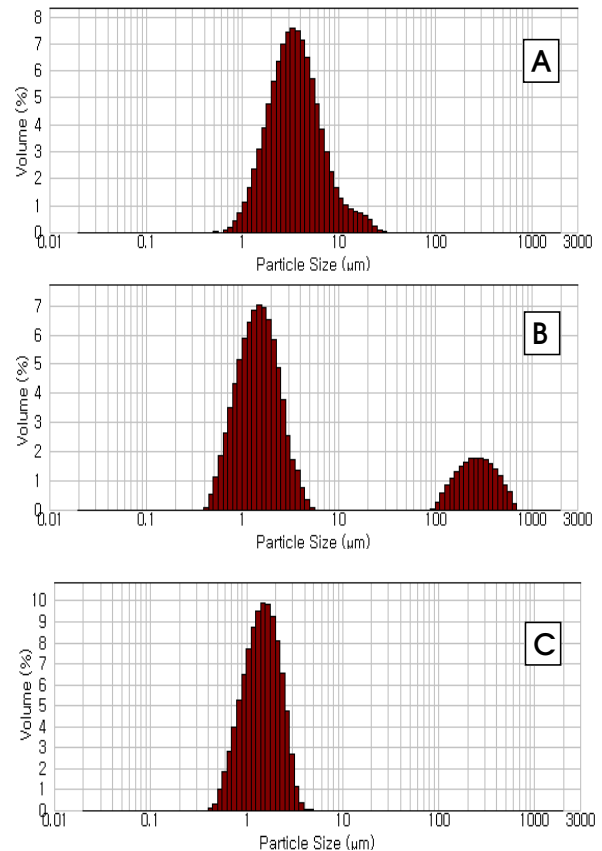
**Dept of Environmental Engineering, Chungbuk University

요 약

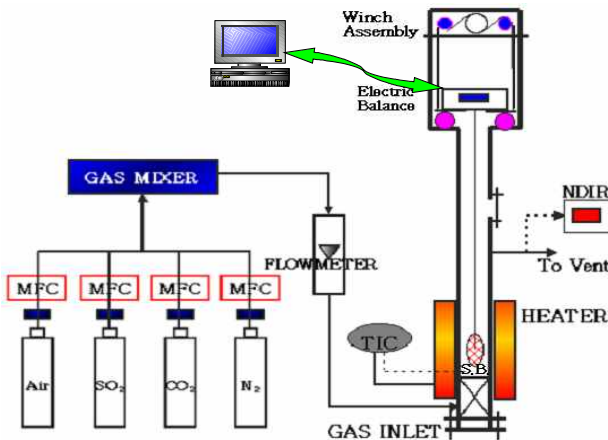
본 논문에서는 폭발법에 의해 합성된 나노다이아몬드의 열분해 및 연소특성에 대해 조사하였다. 나노다이아몬드의 열분해 및 연소는 열중량 분석장치를 이용하여 측정하였으며, 소성된 나노다이아몬드의 표면 및 결합구조는 XRD, FT-IR, SEM-EDAX를 이용하여 측정하였다. 열분해 조건에서 나노다이아몬드는 105~210℃와 400℃ 부근에서 2중 피크가 나타난다. 또한 연소분위기하에서는 420℃와 490℃에서 2중 피크가 나타난다.

1. 서론

최근 새롭게 각광을 받고 있는 신기술 분야 중 하나는 폭발법에 의한 나노다이아몬드의 제조이다[1-3]. 이와 같은 방식으로 제조된 나노다이아몬드는 산처리라는 후처리 공정을 거쳐서 불순물을 제거하여 산업분야에 적용되고 있다[4]. 산처리 기술은 습식법으로 장치 비용, 부식, 폐수 발생 및 다이아몬드 회수에서 여러 문제를 유발하고 있다. 그러므로 본 연구에서는 이런 단점을 개선하고자 연소에 의한 나노 다이아몬드 후처리 공정에 대해 연구하고자 한다[5-7]. 이를 위해 비등온 및 등온 상태에서 측정되는 연소 및 열분해 특성을 연구하였다.



[그림 2] 흑연(A), 폭발 다이아몬드(B) 및 산처리된 다이아몬드(C)의 입도분포



[그림 1] Schematic diagram of TGA.

2. 실험

그림 1에 나타낸 열중량 분석장치는 크게 전자저울, 반응기(S.S. 강관, 1cm I.D.×10 cm L.), 가스 분석장치로 구성되어 있다. 반응기 내부에는 나노다이아몬드 시료를 넣을 수 있는 시료 바스켓이 전자저울 바닥에 부착된 고리에 매달려 있다. 여러 열분해 및 연소조건에서 나노다이아몬드를 연소하였으며, 열처리된 나노다이아몬드의 표면과 결합특성은 FT-IR, SEM-EDAX, BET으로 측정하였다.

그림2는 본 실험에 사용된 흑연, 폭발에 의해 제조된 다이아몬드 및 폭발 다이아몬드에서 산처리 정제과정을 입도도분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 흑연은 평균입이 5.2 μm 이며 0.4~30 μm 분포를 갖는 대수정규분포를 나타내고 있다. 폭발에 의해 제조된 나노다이아몬드는 나노급보다는 큰 0.2~4 μm 분포(평균입경 = 1.9 μm)와 제조과정에서 포함된 불순물 분포인 100~400 μm 로 2중 대수정규분포특성을 보여주고 있다. 산처리 정제과정을 통한 나노다이아몬드에서는 불순물 제거된 것으로 0.2 μm 의 분포(평균입경 = 1.62 μm)를 나타내고 있다.

표1은 EDAX로 측정된 나노다이아몬드의 성분분석을 나타내고 있다. 표에서 보듯이 탄소성분은 비정형 탄소과 다이아몬드의 구성체로 81.13과 84.28%를 차지하고 있다. 또한 결합기의 형태로 다량의 산소가 포함되어 있음을 알 수 있다. 폭발에 의해 제조된 다이아몬드에는 Si, S, Cu 및 Fe와 같은 불순물들이 포함되어 있으며, 산처리된 다이아몬드는 정제과정에서 포함되는 Cl 성분이 포함되어 있다. 이와같은 불순물의 존재는 표1의 입경분포 분석에도 나타나고 있음 알 수 있다.

[표 1] EDAX를 통해 조사된 다이아몬드의 성분분석

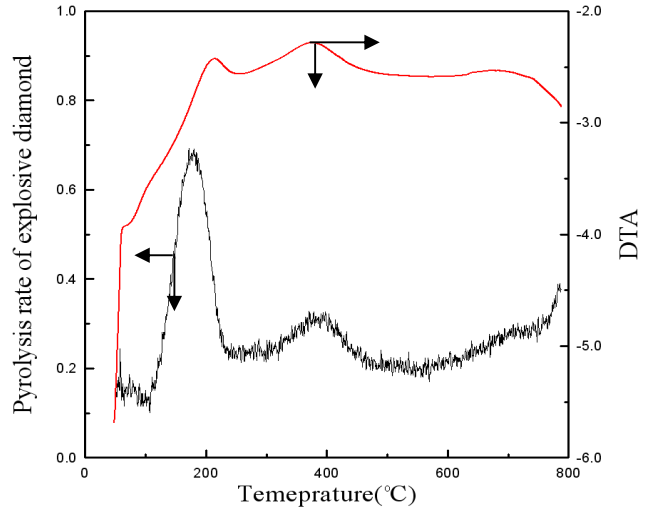
성분	폭발성 다이아몬드(%)	산처리 다이아몬드(%)
C	81.13	84.28
O	8.70	15.03
Cl	0	0.68
Si	2.51	0
S	4.95	0
Cu	1.78	0
Fe	0.93	0

3. 결과

3.1 다이아몬드의 열분해 특성

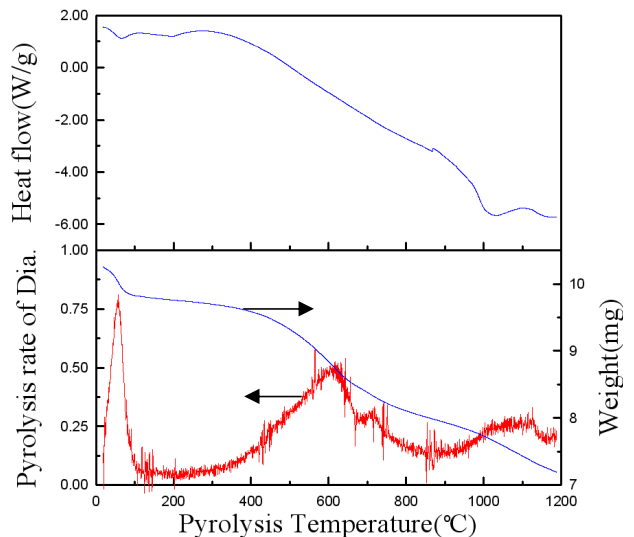
그림 3은 폭발법에 의해 제조된 나노다이아몬드의 열분해에 대한 TGA와 DTA 곡선을 나타내고 있다. 실험은 질소분위기하에서 상온에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 수행하였다. TGA와 DTA의 곡선에서 보듯이 폭발법에 의해 합성된 나노 다이아몬드는 질소분위기의 열분해 조건에서는 결합 수분, 카복

실기 및 알칼기의 기체 열분해로 인하여 105~210 $^{\circ}\text{C}$ 에서 주 피크가 나타나고 있다. 또한 시안기 등의 기상 열분해로 인하여 400 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 약한 피크가 나타나고 있다. 200 $^{\circ}\text{C}$ 에 나타낸 주 피크의 성분은 전체무게에 대해 3.9% 이고, 300~500 $^{\circ}\text{C}$ 에 나타난 피크는 4.3%이다.



[그림 3] 질소분위기 하에서의 폭발 다이아몬드의 비등온 TGA 및 DTA 곡선.

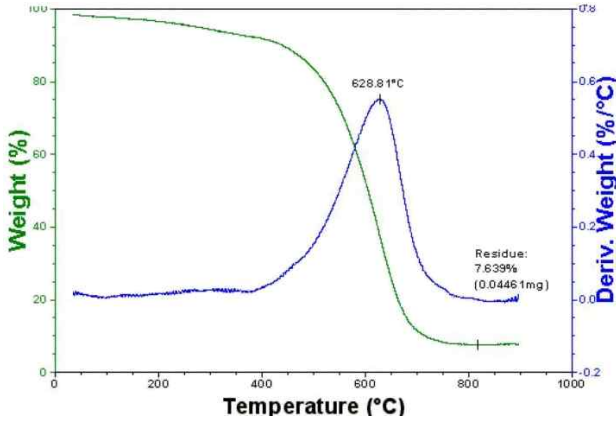
그림 4는 산처리 정제된 다이아몬드의 열분해 곡선을 나타낸 것이다. 실험은 질소분위기하에서 상온에서 1200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 비등온에서 수행되었다. TGA와 DTA의 곡선에서 나타난 것처럼 상온~100 $^{\circ}\text{C}$ 의 수분증발 피크, 300~650 $^{\circ}\text{C}$ 의 비정형탄소에 결합된 자유기의 열분해 피크, 650~900 $^{\circ}\text{C}$ 와 1000~1150 $^{\circ}\text{C}$ 의 다이아몬드 또는 비정형 결정내의 O결합이나 N결합이 떨어져 나오는 피크로 사료된다. 전체적인 함량 백분율에서는 각각 4.21%, 11.04%, 6.15%와 4.35%이다.



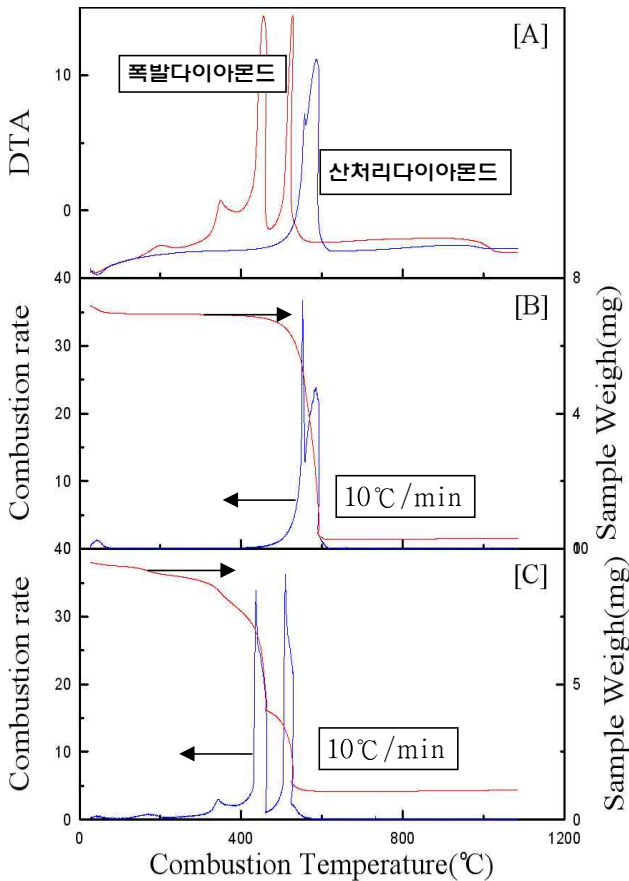
[그림 4] 질소분위기 하에서의 폭발 다이아몬드의 비등온 TGA 및 DTA 곡선.

3.2 다이아몬드의 연소 특성

그림 5는 폭발 다이아몬드의 원료물질인 흑연에 대한 열중량(TGA) 분석곡선이다. 그림에서 보듯이 흑연은 400°C에서 열분해가 시작되고 있다. 본격적인 흑연연소는 500°C에서 진행되어 629°C에서 최고 연소속도를 보이다가 800°C에서 연소반응이 완결되고 있다.



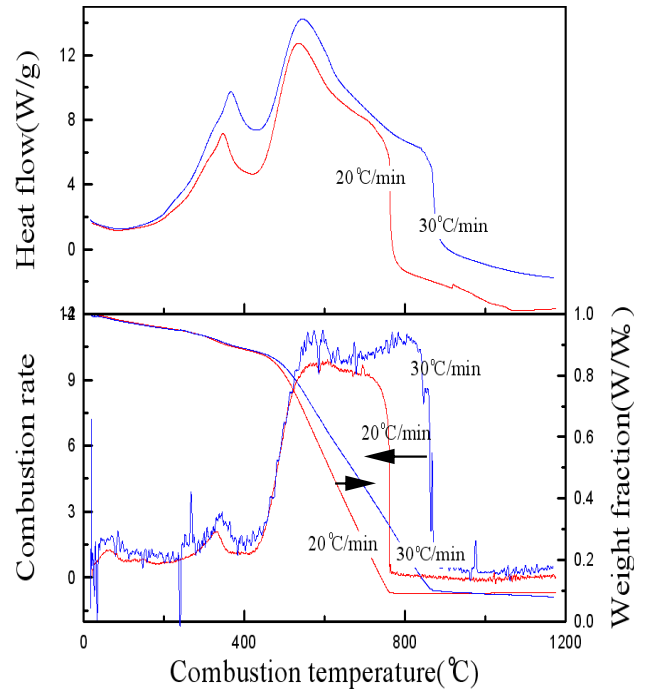
[그림 5] 흑연의 연소 TGA 곡선.



[그림 6] 폭발 다이아몬드(C)와 산처리 정제 다이아몬드(B)의 TGA 및 DTA(A) 곡선

그림6은 가열속도 10°C/min에서 진행된 폭발법에 의해 제조된 다이아몬드와 산처리 정제된 다이아몬드의

비등은 TGA 및 DTA곡선이다. TGA와 DTA의 곡선에서는 자유수분과 결합수분의 증발을 나타내는 200°C 이하의 작은 피크가 나타나고 있다. 300~400°C에서 가지형 OH 결합들이 연소되는 피크는 폭발다이아몬드에만 나타나고 있다. 폭발다이아몬드는 430~460°C의 비정형 탄소 연소 영역과 485~535°C 다이아몬드 유사체인 결정형 탄소가 연소되는 영역인 주 피크가 나타나고 있다. 전체함량에 대한 이들 결합의 함량비는 각각 32.6%와 27.6%이다. 산처리 정제된 다이아몬드에서는 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 있음을 나타내고 있다.



[그림 7] 가열속도에 따른 폭발다이아몬드의 TGA 및 DTA 곡선.

그림 7은 가열속도 20과 30°C/min에서의 폭발 다이아몬드의 연소 TGA 및 DTA곡선을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 그림6과 같은 300~400°C에 나타나는 가지결합의 연소에 대한 피크가 동일하게 나타나고 있다. 또한 빠른 가열속도에 비해 연소속도가 크지 않기 때문에 비정형 탄소와 다이아몬드성 결정형 탄소의 연소피크가 중첩이 되어 하나의 피크로 나타나고 있다. 그림 5와 그림6에서 결정형 탄소의 연소 중점온도가 가열속도에 따라서 각각 535°C (10°C/min), 760°C (20°C/min)와 870°C (20°C/min)이다. 그러므로 가열속도가 증가할수록 피크 중첩이 나타날 것으로 사료된다. 또한 가열속도에서 20와 30°C/min에서 각 피크에 대한 함량비는 각각 77.6%와 82.1%

로 나타나고 있다. 이는 가열속도가 클수록 가지형 탄소결합들이 비결정 탄소 연소에 중첩되는 것으로 사료된다.

detonation diamonds”, Russian Patent NO. 200491, 15Dec1991.

3. 결론

폭발법에 의해 제조된 나노 다이아몬드, 산처리 정제된 다이아몬드의 연소실험을 통하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- (1) 폭발 다이아몬드의 열분해 피크는 200℃ (무게분율=3.9%)와 300~500℃ (무게분율=4.3%)에서 나타난다.
- (2) 정제 다이아몬드의 열분해 피크는 300~650℃ (무게분율=11.04%), 650~900℃ (무게분율=6.15%)와 1000~1150℃ (무게분율=4.35%)에서 나타난다.
- (3) 가열속도 10℃/min에서 폭발 다이아몬드는 430~460℃ (무게분율=32.6%)에서 비정형 탄소 연소영역과 485~535℃ (무게분율=27.6%)에서 결정형 탄소(=다이아몬드성) 연소영역에 대한 피크를 나타낸다.
- (4) 가열속도 20과 30℃/min에서의 폭발 다이아몬드는 중첩된 하나의 피크를 나타낸다.

참고문헌

- [1] Q. Zou et. al. "Charaterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation", Materials characterization, Article in press, 2009.
- [2] L. H. Chen et al., "Electrochemical oxidation of nitrite on nanodiamond powder electrode", Electrochemica Acta, 53, 3443 -3445(2208).
- [3] Y. Zhu et. al., "Dispersion of nanodiamond and ultra-fine polishing of Quartz wafer", China prtucuclogy, 2, 153-156 (2204).
- [4] S.A.Rarka et al., "Diamond nanorods from nanocrystalline diamond films", J. of Crystal Growth, 311, 3332-3336(2009).
- [5] S. Devipriya et al., " Photocatalytic Degaration pf Pesticide Contaminants in water", 86, 209-348(2005).
- [6] T. M. Gubarevich et al., "Chemical purification of ultradisperse diamonds", Proc. of the 5th All-Union Meeting on Detonation, 5-15 August, 135-139(1991)
- [7] A.S. Chiganov et. al., "in Method for cleaning