한국산학기술학회논문지
Vol. 12, No. 2 pp. 999-1004, 2011

나노다이아몬드의 화학적 처리에 따른 분산 특성

박종순[1*], 김 홍[2], 강순국[3]
[1](주)글로텍 연구소, [2]호서대학교 안전공학과, [3]선문대학교 환경공학과

Dispersion of nanodiamond by Chemical treatment

Jong-Soon Park[1*], Hong Kim[2] and Soon-Kuk Kang[3]
[1]R&D Center, Glotech Co., Ltd. [2]Division of Safety-Engineering, Hoseo University
[3]Division of Environmental-Engineering, Sunmoon University

요 약 폭발법으로 얻어진 나노다이아몬드가 용매 내에 균일하게 분산되고, 일정 시간 침강이 이루어지지 않고 유지할 수 있도록 하고자, 표면에 카르복시기, 하이드록시기, 아민기 등의 기능기를 형성시킴으로써 나노다이아몬드의 활용성을 증대시키고자 하였다. 화학반응을 통하여 표면에 형성된 기능기, 입자의 크기 모양 등의 확인은 적외선흡수 스펙트럼과, X레이회절, 전자현미경, 원자현미경으로 관찰하였고, 용매의 종류에 따른 분산 특성을 조사하였다.

Abstract In this study, nanodiamod's surface have formed carboxyl, hydroxyl, amine radical for the purpose of use of nanodiamond synthesized by detonation, and then it has widely stable dispersion and slowly sedimentation in solvent. Thus nanodiamonds obtained by chemical treatment were used to analyze the structure ,surface statement, particle size and sedimentation specification in solvent for method X-ray diffration(XRD), scanning electron microscope energy diffraction spectroscopy(SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), automic force microscope(AFM).

Key Words : Nanodiamond, Detonation, Dispersion, Sedimentation.

1. 서론

현재 고온 고압법, 화학 기상 증착법, 충격파, 폭발법 등으로 제조되어 다양한 크기로 분급되어 판매되고 있는 나노다이아몬드는 sp3 결합을 이루는 고결정성 나노 입자로서 투명도, 고강도, 화학적 안정성, 열전도성 등의 특성이 있어 도금, 고분자 복합재, lapping 또는 연마재 등으로 사용될 수 있다[1,2]. 또한 인체 내에서도 변하지 않는 특성과 무해하다는 장점을 가지고 있어 인공망막이나 약물 운송 장치 등 바이오 의료장치로 연구가 이루어지고 있다[3,4].

러시아연방이 붕괴되기 전까지 알려지지 않고 있었지만 우크라이나의 물리학자였던 블라디미르 다닐렌코(Vladimir Danilenko)가 1963년에 Composition B 라는 폭약의 폭발재로부터 고농도의 나노다이아몬드를 얻었다는 사실이 알려졌다. 이와 같은 폭발다이아몬드는 원료라고 할 Composition B의 재고 및 유효기간 경과물을 많이 가지고 있는 러시아와 중국에서 1990년대 상업적 규모로 제조되기 시작하였다. 1999년 연구 당시 폭발재에 대한 TEM과 X-ray 회절 연구로 다이아몬드의 단결정은 4~5nm의 직경을 갖는다는 사실이 알려졌으며 나노입자들은 서로 재응집되어 거대한 입자로 되며 응집된 것을 깨는 것이 쉽지 않다는 사실을 알게 되었다[5].

오사와 등은 이미 잘 알려진 건식분쇄방법 및 강력한 습식펄프화 방법 실험 후에 마이크로 크기의 입자를 top-down방식으로 파괴하여 나노입자를 생산하는 습식 비드밀 방법을 사용하였다. 이때 지르코니아 구형 비드를 사용했으며, 지르코니아 대신 진한염산에 용해가 가능한 이트리아 비드도 검토하였다. 고출력의 초음파 분산기 단독으로도 응집된 폭발다이아몬드의 분산은 용이하지 않으나 비드밀과 혼형의 초음파분산기를 병합하여 처리한 후에는 효과적이었다[6].

*교신저자 : 박종순(nanowide@hanmail.net)
접수일 10년 12월 23일 수정일 11년 02월 07일 게재확정일 11년 02월 10일

나노다이아몬드의 생성과정을 검토하여 미소한 응집체에서는 일차 입자간에 단순한 Van der Waals 힘이 아니라 공유결합을 포함한 강고한 화학 결합으로 연결되어 있다는 모델을 세우고, 건조 시 산화되거나 재응집 현상을 막으려면 나노 입자의 표면 안정화가 필요하다고 생각하여 불소화, 플라즈마 처리 등 다양한 표면 개질 연구를 진행하고 있다[7,8].

나노다이아몬드가 나노 크기의 입자로서 다양한 분야에 적용되기 위하여 갖추어야 할 중요인자 중 하나가 분산성이다. 즉 용매 내에 균일한 분산이 이루어지고, 일정시간 이상 침강되거나 부상되지 않아야 비교적 균일하고 안정된 작업조건을 확보할 수 있게 된다. 이러한 취지에 입각하여 본 연구에서는 폭발법으로 얻어진 나노다이아몬드 표면에 카르복시기, 하이드록시기, 아민기 등의 기능기를 형성시키고 FTIR 흡수 스펙트럼 분석, 입도분석, AFM분석을 통하여 라디칼의 추정과 입자의 크기와 입자 모양을 관찰하고, 용매에 따른 침강특성을 조사하였다.

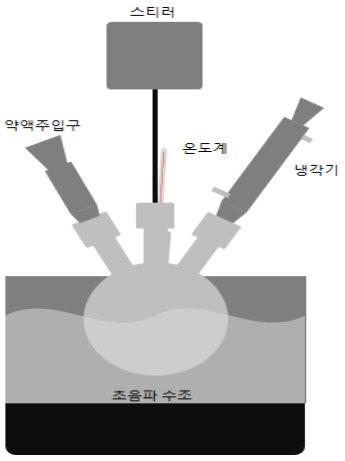
2. 실 험

2.1 재료 및 장치

실험에 사용한 나노다이아몬드는 그리쉬(중국)에서 구입한 것으로 과량의 탄소를 포함하는 TNT와 hexagon의 혼합물을 1㎥의 용적을 갖는 반응기에서 폭발시킨 카본블랙 수트를 정제하여 얻어진 것으로 평균 입경 50㎚, 90%(wt) 이상의 품위를 갖는 것으로 하였다. 통상 폭발법으로 얻어진 카본블랙 수트의 상층부를 제거하고 난기저부는 다이아몬드 함량이 50%(wt) 이하로 그라파이트와 비정형탄소 등과 같은 다른 물질들을 포함하고 있어 검게 보이지만 진한황산이나 발연황산과 질산을 혼합한 산으로 금속과 불순물 들을 제거하고 수세 건조하면 다이아몬드 함량이90%(wt) 이상이 되면서 밝은 회색의 분말 얻어진다[9].

폭발법으로 얻어진 정제된 나노다이아몬드를 화학처리하기위한 장치의 구성은 그림1과 같이 초음파수욕조상에 스티러, 냉각기, 온도계, 약액 주입구를 구비한 4구 플라스크를 정치하였다. 초음파수욕조는 용량20ℓ (40×20×25cm),주파수 40㎑, 출력 800W에 90℃까지 가열가능한 형태의 제품이었다.

또 화학반응 후 얻어진 용액의 수세는 새한필터의 R/O 멤브레인과 활성탄필터, 이온교환수지를 사용한 순수기를 이용하였으며. 세척액의 여과는 공경 0.1㎛, 지름 45㎜의 Polycarbonate membrane filter를 이용하여 실시하였다.



[그림 1] 나노다이아몬드의 화학장치

2.2 방법

2.2.1 나노다이아몬드의 산화

나노다이아몬드 10g을 황산과 질산 (부피비 3:1)의 용액 120mL에 넣고 초음파수욕조상에서 40℃온도에서 3시간 동안 교반 반응시켰다. 반응 후 순수로 여과액의 pH가 5이상이 될 때까지 세척하였다. Polycarbonate membrane filter를 사용하여 여과하고, 80℃ 온도의 드라이오븐에서 4hr이상 건조시켰다.

2.2.2 산화된 나노다이아몬드의 환원

Tetrahydrofuran (THF)용액 100㎖에 산화반응으로 얻어진 나노다이아몬드 10g을 넣고 초음파수욕조상에서 1hr 동안 분산시켰다. 1g의 lithium aluminum hydride를 분산용액에 투입한 후 1hr 더 반응시킨 후 메탄올 3L를 천천히 투입하고, 여과하여 80도 오븐에서 3hr 건조하였다.

2.2.3 환원된 나노다이아몬드의 아민화

Tetrahydrofuran (THF)용액 100㎖에 환원된 나노다이아몬드 10g을 넣고 초음파수욕조상에서 1hr동안 분산시킨 후 Phthalimide 1g과 Diethylazodicarboxylated (DEAD) 0.1g을 첨가하고 2hr동안 분산 시킨 후, 강하게 교반하며 3hr동안 반응시켰다. 용액을 희석하기 위하여 메탄올 2L를 첨가한 후 여과하여 80℃ 오븐에서 3hr 건조시켰다. Trifluoroacetic acid(TFA) 250㎖에 건조된 분말을 넣고 초음파수욕조상에서 3hr동안 반응 시킨 후 여과하고, 80℃ 오븐에서 3hr 건조시켰다.

2.2.4 산화된 나노다이아몬드의 아미드화

Ethylenediamine 용액 200㎖에 산화된 나노다이아몬드 10g과 HATU 0.02g을 넣고 초음파수욕조상에서 4hr동안 반응시켰다. 메탄올 2L로 희석 시킨 후 여과하고, 80℃ 오븐에서 3hr 건조시켰다.

2.3 분석

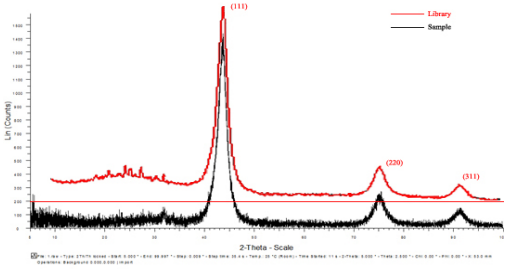
나노다이아몬드 분말 표면에 형성된 기능기를 알아보기 위하여 potassium bromide (KBr) pellet 방법을 이용하여 400~4000cm-1 범위에서 FTIR 스펙트럼을 얻었으며 resolution은 2.0cm-1, scan 수는 3으로 하였다. 이때 사용한 기기는 PERKIN ELMER사의 System 2000이다.

각각의 나노다이아몬드의 입자크기, 모양 등의 특성을 관찰하기 위하여 Force Microscope (XE-70, PSIA, Co.)를 이용하였다. 실온의 acoustic box 내에서 실시하여 외부로부터의 음향진동으로부터 보호하고, 512 x 512 pixels로 0.5 Hz 의 scan rate로 측정하였다. 42 N/m의 force constant를 갖는 cantilever (NCHR, nanosensor)를 이용하여 320 kHz의 resonance frequency로 작동시켜 non-contact mode에서 관찰하였다.

또한 나노다이아몬드의 분산력을 알아보기 위하여 test tube를 이용하여 증류수, 톨루엔, 메탄올, 에탄올의 4가지 용매에 각각의 나노다이아몬드를 용매 5mL당 0.025g, 0.05g으로 조절하고 초음파를 이용하여 분산시킨 후 시간 경과에 따른 분산상태 변화를 살펴보았다.

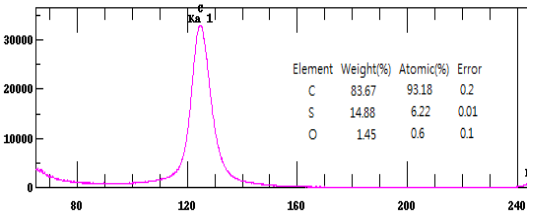
3. 결과 및 고찰

그림 2는 실험에 사용된 나노다이아몬드의 XRD 패턴이다. 그림에서 보는 바와 같이 나노다이아몬드의 회절패턴은 (111), (220), (311)다이아몬드 평면에 상응하는 3개의 피크 2Θ=43.5°, 75°, 91.5°에서 얻어졌다. 30° 영역에서의 브로드한 피크는 (002) 그라파이트 결정 평면에 따른 것으로 보인다.



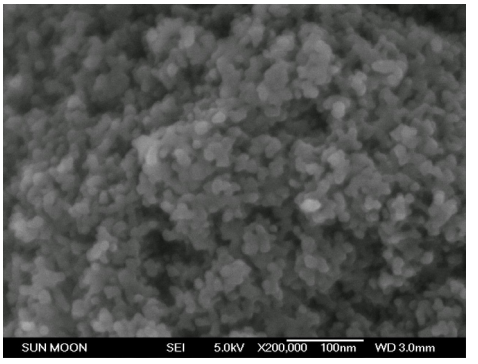
[그림 2] 나노다이아몬드의 XRD spectrum

그림 3은 실험에 사용된 나노다이아몬드의 EDS 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 매우 순수한 상태이며, 미량의 금속과 황이 있을 뿐이다. 탄소의 중량비는 83.67%, 원소비는 97.65%로 Q. Zou등의 분석과도 잘 일치한다[4].



[그림 3] 나노다이아몬드의 EDS스펙트럼

그림 4는 실험에 사용된 나노다이아몬드의SEM 이미지로 나노다이아몬드 입자는 기본적으로 구형 내지 타원형이라는 것과 가장 작은 것은 4㎚에서 크게는 12㎚라고 추정된다는 말과도 어느 정도 일치된다고 볼수 있다[8].

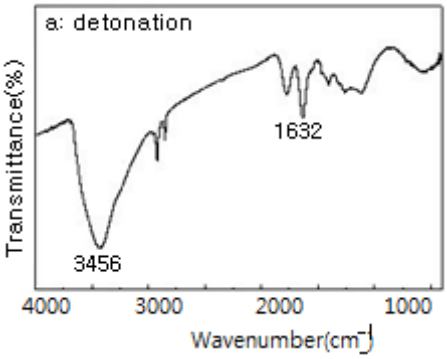


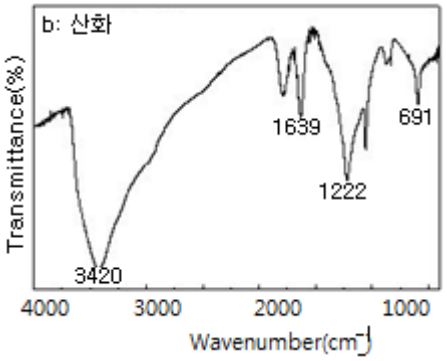
[그림 4] 나노다이아몬드의 SEM 사진

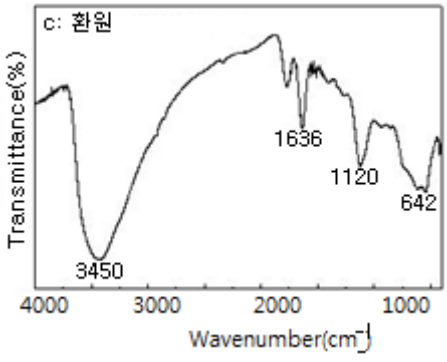
3.1 화학처리된 나노다이아몬드의 FTIR

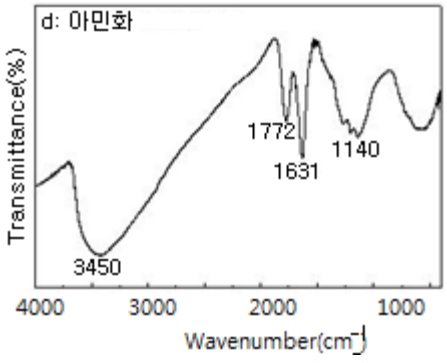
그림 5는 나노다이아몬드의 FTIR 스펙트럼이다. 그림 5의 a는 시료로 사용한 정제된 나노다이아몬드의 스펙트럼으로 3456 ㎝-1는 -OH 스트레칭 진동 피크이고, 1632㎝-1는 물의 밴딩 진동 피크라는 Q.Zou 등의 관점과 잘 일치한다. 또 2957㎝-1와 2855㎝-1에서 각각 -CH3와 -CH2의 스트레칭 진동 흡수가 나타난 점도 매우 유사하다[4].

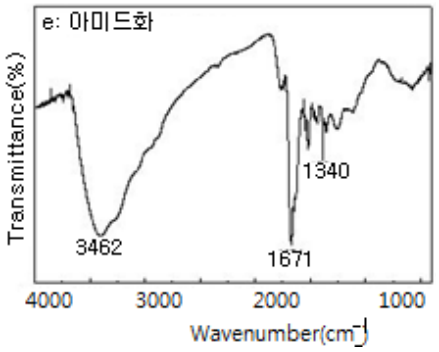
그러나 b그림에서 보는 바와 같이 황산과 질산으로 산화를 시킨 경우 -CH3와 -CH2 스트레칭 진동 흡수 피크가 사라지고 1760㎝-1 영역의 -C=O와 -COOH 스트레칭 진동이 1222㎝-1 영역에서 -C-O-C 그룹의 피크가 나타난 것으로 여겨진다.











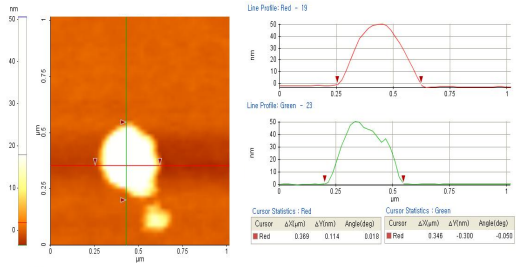
[그림 5] 나노다이아몬드의 FTIR 스펙트럼

또 c 그림은 강산으로 산화시켰던 다이아몬드를 환원처리한 것으로 1750㎝-1 영역의 -COOH와 -C=O 피크가 감소한 것으로 보아 환원반응이 일어났음을 짐작가능케 한다.

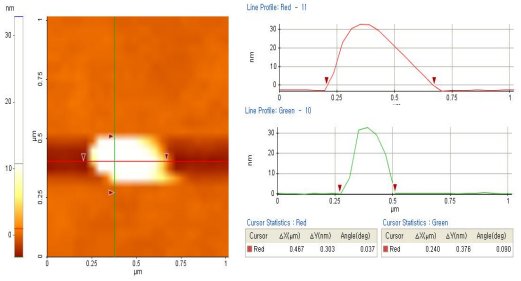
또 d와 e 그림에서 보는 바와 같이 아민화 반응과 아미드화 반응을 시킨 경우 1140㎝-1 영역의 피크가 -C-N의 피크라고 여겨진다. 아미드화의 경우 -C=O 피크가 감소하고 1300㎝-1 영역의 -N-H 피크가 증가하는 것으로 보아 -CONH 가 생성된 것이라 짐작하게 한다.

3.2 화학처리된 나노다이아몬드의 AFM

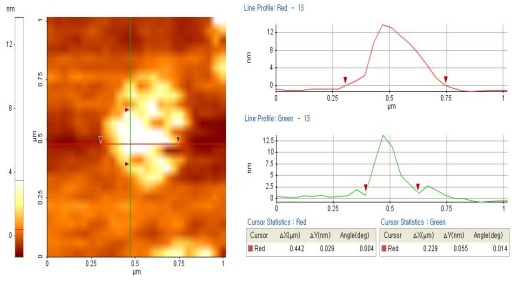
그림 6은 화학처리 된 나노다이아몬드의 AFM 분석 결과이다. 정제, 산화, 환원된 나노다이아몬드의 경우 대략 가로370~460nm, 세로230~350nm, 높이13~50nm 정도의 크기를 가진 구 형태의 입자임을 확인할 수 있었다. 이는 평균 입경 50nm인 나노다이아몬드는 화학적인 처리로도 쉽게 그 크기가 작아지지 않고 응집되어 존재하나 그림d, e에서 보는 것처럼 아민, 아미드화 처리한 나노다이아몬드의 경우 가로 36~58nm, 세로 38~56nm, 높이 3~4nm 정도로 입자크기가 산처리 나노다이아몬드에 비하여 10배정도 작아졌다. 이는 폭발법으로 얻어진 나노다이아몬드를 아민화 또는 아미드화 할 경우 응집현상을 줄일 수 있어 응용 가능성을 높게 할 수 있을 것으로 기대된다.



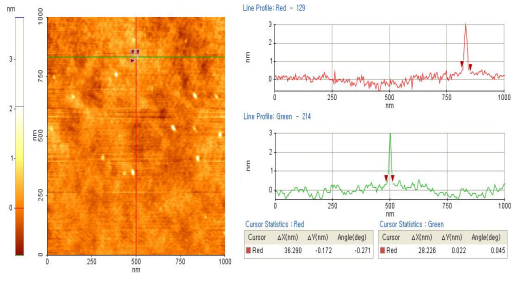
(a) unmodified ND



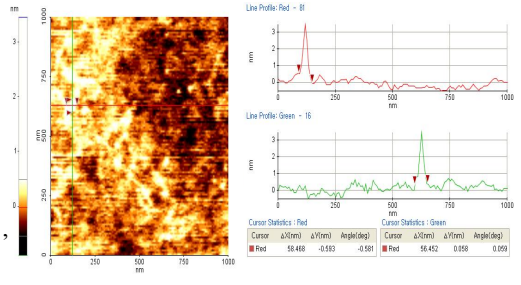
(b)carboxylated ND



(c) reduction of ND



(d) amine functionalized ND

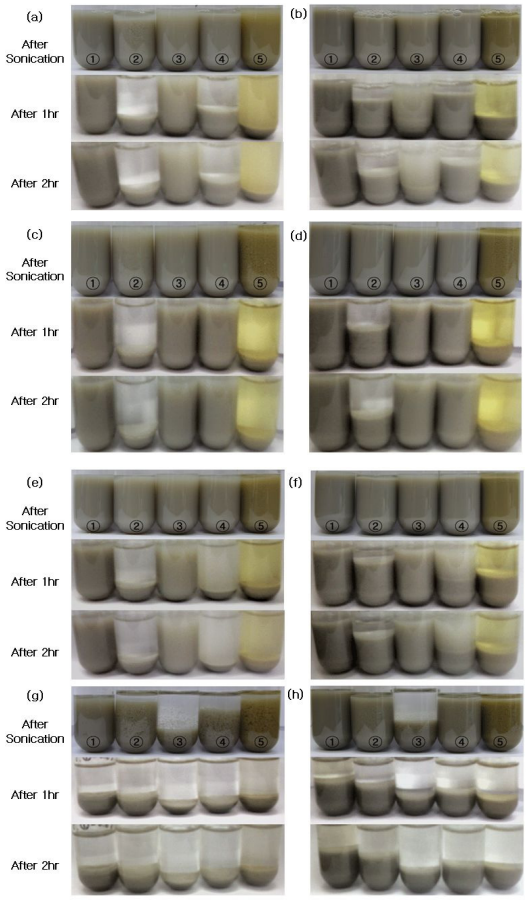


(e) amide functionalized ND

[그림 6] 화학처리된 나노다이아몬드의 Atomic force microscopy

3.3 화학처리된 나노다이아몬드의 분산

그림 7은 화학처리 된 나노다이아몬드를 초음파를 이용하여 용매에 분산시킨 다음 1시간, 2시간 후의 상태를 찍은 사진이다. a, b 그림을 보면 용매가 증류수일 경우에는 정제된 나노다이아몬드, 환원된 나노다이아몬드의 경우에 농도의 영향도 적게 받으며 안정된 분산상태가 유지됨을 확인할 수 있었고, 메탄올을 용매로 한 경우 아민화처리 나노다이아몬드도 침강되지 않고 좋은 분산성을 나타내었다. 에탄올에서는 초기 분산 상태는 완전히 이루어졌으나 시간이 지남에 따라 무처리와 산화 처리한 나노다이아몬드를 제외하고 1시간 이내에 모두 침전이 이루어짐을 볼 수 있다. 그러나 그림 g,h에서 보는 바와 같이 유기용매로 많이 사용되는 톨루엔의 경우 농도 및 화학처리 방법에 관계없이 빠른 침전이 이루어져 나노다이아몬드를 사용하는 용매로는 적절치 않다고 판단하였다.



[그림 7] 화학처리된 나노다이아몬드의 침강성
(a) 0.025g/5mL 증류수, (b) 0.5g/5mL 증류수,
(c) 0.025g/5mL 메탄올, (d) 0.5g/5mL 메탄올,
(e) 0.025g/5mL 에탄올, (f) 0.5g/5mL 에탄올,
(g) 0.025g/5mL 톨루엔, (h) 0.5g/5mL 톨루엔,
① 정제나노다이아몬드
② 산화나노다이아몬드
③ 환원나노다이아몬드
④ 아민화나노다이아몬드
⑤ 아미드화 나노다이아몬드

4. 결론

폭발법에 의하여 얻어진 나노다이아몬드의활용성을 증대하기 위하여 다양한 방법으로 화학처리를 하였으며, 화학처리에 따른 라디칼의 변화를 FTIR로 확인하고, 입자 크기의 변화는 AFM으로 하였다. 또 용매에 따른 분산 안정성을 시간에 따른 침강성으로 파악하는 과정에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폭발법으로 얻어진 나노다이아몬드는 강하게 응집되어 있어 강산처리 등 화학적 방법으로는 쉽게 작은 입자로 해리되지 않는다.
2. 정제된 다이아몬드의 높이가 50㎚이지만 아민화, 아미드화 단계를 거치며 응집된 입자는 해리되어 3~5㎚의 크기로 나타났다.
3. 증류수에서는 정제된 나노다이아몬드와 환원처리되어 하이드록실기를 갖는 나노다이아몬드는 농도에 관계없이 침강안정성을 나타내었다.
4. 알콜류를 용매로 정제된 나노다이아몬드와 환원처리된 하이드록실기를 갖는 나노다이아몬드는 비교적 높은 침강 안정성을 나타내며, 나노다이아몬드의 적절한 용매로는 정제수 내지는 알콜계가 바람직하다고 판단되었다.
5. 톨루엔의 경우 빠른 침강성을 나타내어 용매로 적절치 않다고 판단되었다.
6. 입자의 크기가 작은 경우 높은 침강 안정성을 가질 것으로 기대되나 아미드화 한 경우나 에탄올에서 아민화 경우를 보면 라디칼의 특성이 침강 안정성에 더 기인하는 것으로 판단되었다.

참고문헌

[1] I.P Chang, K.C.Hwang, C.S.Chiang, J.Am.Chem. Soc. 130 (2008) 15476

[2] Y.R.Chang, H.Y.Lee, K.Chen, C.C.Chang, D.S.Tsai, C.C.Fu, T.S.Lim, Y.K.Tzeng, C.Y Fang, C.C.Han, H.C. Chang, W.Fann, Nat. Nanotechnol. 3 (2008) 284

[3] Y.Xing, L.Dai, Nanomedicine 4(2009) 207

[4] Q.Zou, Y.G.Li, L.H.Zou, M.Z.Wang, Materials Characterization 60 (2009) 1257-1262

[5] Aleksenski AE, Baidakova M, Vul's A Ya, Siklitski VI (1999) Phys Solid State 41: 668-671

[6] Ozawa M, Inaguma M, Takahashi M, Kataoka F, Kruger A, Osawa E (2007) Adv Mater 19:1201-1206

[7] C.N.R. Rao, A. Ghosh, A. Gomathi Comprehensive Nanoscience and Technology, 2011, Chapter 3.14, Pages 445-490

[8] N. Gibson, O. Shenderova, T.J.M. Luo, S. Moseenkov, V. Bondar, A. Puzyr, K. Purtov, Z. Fitzgerald, D.W. Brenner Diamond and Related Materials, Volume 18, Issue 4, April 2009, Pages 620-626

[9] Valerii Yu. Dolmatov Ultrananocrystalline Diamond, 2006, Pages 347-377

박 종 순(Jong-Soon Park) **[정회원]**

- 1984년 2월 : 건국대학교 산업공학과 (공학사)
- 1986년 8월 : 건국대학교 대학원 화학과 (이학석사)
- 2009년 8월 : 충북대학교 대학원 환경공학과 (공학박사)
- 2010년 1월 ~ 현재 : (주)글로텍 부설연구소 연구소장

<관심분야>
폐기물처리, 나노소재

김 홍(Hong Kim) **[정회원]**

- 1980년 2월 : 충남대학교 화학공학과 (공학사)
- 1982년 2월 : 충남대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1987년 2월 : 충남대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1988년 3월 ~ 현재 : 호서대학교 안전공학과 교수

<관심분야>
산업안전, 정보경영

강 순 국(Soon-Kuk Kang) **[정회원]**

- 1983년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학사)
- 1988년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1992년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
- 1993년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 환경공학과 교수

<관심분야>
대기오염제어, 나노소자 응용기술