



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

초임계수 산화 공정을 이용한 합성
다이아몬드와 흑연의 분리

**Separation of synthetic diamond and graphite in
supercritical water oxidation process**

2023 년 2 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

유 경 석

초임계수 산화 공정을 이용한 합성 다이아몬드와 흑연의 분리

지도 교수 이윤우

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함
2023년 2월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
유경석

유경석의 공학박사 학위论문을 인준함
2023년 2월

위원장 김도희 (인)

부위원장 이윤우 (인)

위원 이종민 (인)

위원 이원보 (인)

위원 윤태준 (인)

초 록

다이아몬드는 고유한 특성들을 바탕으로 절삭재, 열전도체, 광학재료 등에 쓰이고 있으며 최근에는 반도체 등 전자재료의 가능성도 제시되며 다양한 분야에서 연구 및 사용되고 있다. 이러한 다이아몬드의 소재적 가치 증가에 따른 수요 증대에 대응하기 위한 인공 다이아몬드 합성이 연구되어 왔고, 대표적인 방법으로 고온고압법과 화학적 기상증착법이 사용되고 있다. 고온고압법으로 합성된 다이아몬드의 경우 전환율에 따라 전환되지 못한 흑연이 잔존하게 되는데, 순수한 다이아몬드를 혼합상태에서 분리해 내는 것이 다이아몬드 합성에서 매우 중요한 공정 중 하나이다. 기존에 물리적 분리공정과 화학적 세정공정을 통한 분리가 연구되어 있는데, 물리적 분리공정의 경우 근본적으로 두 물질의 완벽한 분리가 불가능하고, 분리시간이 상대적으로 오래 걸리거나 공정 변수 조절이 수월하지 않다는 단점이 존재한다. 화학적 세정공정의 경우 강한 산화제등 화학약품이 다량으로 사용되고 폐수처리공정이 필수적으로 동반되어야 하거나 높은 온도와 긴 시간이 필요하다는 단점이 존재한다.

초임계수의 경우 이미 하수 슬러지나 고상의 유기물들의 산화처리 공정에 이용되고 있고, 밀도 조절을 통해 산소와 촉매로 사용될 수 있는 알칼리 금속 염을 동시에 대상물질에 접촉시킬 수 있다는 장점이 있기 때문에 본 연구에서 기존 합성 다이아몬드와 잔존 흑연의 분리 공정들에 대한 대체공정으로 제시되었다. 400 °C의 반응온도에서 초임계수의 밀도가 0.357 g/ml가 되도록 고정시켰고, 우선 흑연만을 대상으로 과산화수소 수용액을 통해 공급되는 산소의 농도, 알칼리 염의 종류 및 농도와 반응 시간을 조절해주며 촉매를 활용한 초임계수의 흑연 산화 양상에 대해 확인해 보았다. 일정 산소 농도 및 반응 시간 이상에서는 유의미한 산화 반응이 추가적으로 진행되지 않는 것을 확인하였고, 촉매로 사용된 수산화소듐, 수산화포타슘, 탄산소듐 및 탄산포타슘 중에서 포타슘을 양이온으로 하는 알칼리 염의 촉매 성능이 더 뛰어난 것을 알 수 있었다. 이를 바탕으로 흑연과 다이아몬드를 일정 중량비로 섞어 동일한 초임계수 산화실험을 진행해 보았고, 탄산포타슘을 사용한 조건에서 다이아몬드에 손상 없이 흑연이 선택적으로 산화되어 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 해당 공정 조건을 바탕으로 실제 다이아몬드 합성 업체에서 제공받은 합성 다이아몬드와 잔류 흑연의 혼합물을 대상으로 촉매를 활용한 초임계수 산화 공정을 시행하였고 FE-

SEM, XRD 및 Raman spectrum 분석들을 통해 순수한 합성 다이아몬드가 얻어진 것을 확인할 수 있었다.

주요어: 초임계수 산화, 합성 다이아몬드, 흑연, 알칼리 촉매, 분리 공정

학 번: 2014-22614

목 차

1. 서론	1
1.1. 연구의 배경	1
1.2. 흑연과 다이아몬드의 분리 공정	5
1.3. 초임계유체	9
1.4. 초임계수 산화 공정	12
1.5. 연구의 목적	15
2. 실험	18
2.1. 원료	18
2.2. 실험 설계	23
2.3. 실험 장치 및 방법	27
2.4. 승온 시간	34
2.5. 통계적 가설 검정	36
2.6. 분석 방법	41
3. 결과 및 고찰	42
3.1. 흑연의 초임계수 산화 반응	42
3.2. 흑연과 다이아몬드 혼합물의 초임계수 산화 반응	58

3.3 실제 합성 다이아몬드와 잔류 흑연 혼합물의 초임계수 산화 반응	67
4. 결론	75
참고 문헌	77
Abstract	86

표 목차

표 3-1. 공정 변수 별 초임계수 산화 공정에 의한 흑연의 제거율	52
표 3-2. 통계적 가설 검증을 위한이원배치분산분석 결과	54
표 3-3. 초임계수 내에서 용해도에 따른 무기 염들의 분류	55
표 3-4. 초임계수 산화 공정에서 흑연과 다이아몬드 혼합물의 중량비 및 포타슘 염 종류에 따른 흑연 제거율	61

그림 목차

그림 1-1. 기존 흑연과 다이아몬드의 분리 방법	8
그림 2-1. 반응 전 원료 물질들의 주사 현미경 사진	21
그림 2-2. wave-like buckling and slipping mechanism	22
그림 2-3. 흑연 산화 시 온도와 압력에 따른 발생 기체 조성	26
그림 2-4. 316 형 스테인리스강 23 ml 회분식 반응기	30
그림 2-5. 316 형 스테인리스강 시편	31
그림 2-6. 316 형 스테인리스강 시편 주사 현미경 사진	32
그림 2-7. 용융 염조	33
그림 2-8. 반응 시간에 따른 반응기 내부 온도	35
그림 3-1. 반응 시간에 따른 흑연의 제거율	51
그림 3-2. 알칼리 염의 종류에 따른 초임계수 산화 공정 후 흑연의 주사 현미경 사진	56
그림 3-3. 그룹 설정 별 그룹 내 편차 및 그룹 간 편차 가시화 그래프	57
그림 3-4. 막대그래프로 표현한 흑연과 다이아몬드 혼합물의 중량비 및 포타슘 염 종류에 따른 흑연의 제거율	62
그림 3-5. 탄산포타슘을 사용한 반응 후 흑연과 다이아몬드 혼합물의 주사 현미경 사진	63

그림 3-6. 탄산포타슘을 사용한 반응 전 후의 흑연과 다이아몬드 혼합물의 X-선 회절 분석 결과	64
그림 3-7. 수산화포타슘을 사용한 반응 후 흑연과 다이아몬드 혼합물의 주사 현미경 사진	65
그림 3-8. 탄산포타슘을 사용한 반응 전 후의 흑연과 다이아몬드 혼합물의 X-선 회절 분석 결과	66
그림 3-9. 합성 다이아몬드와 잔류 흑연 혼합물의 반응 후 주사 현미경 사진 및 X-선 회절 분석 결과	72
그림 3-10. 합성 다이아몬드와 잔류 흑연 혼합물의 반응 전 후 라만 분석 결과	73
그림 3-11. 잔류 흑연의 주사 현미경 사진	74

1. 서 론

1.1. 연구의 배경

다이아몬드는 높은 열전도도, 경도 및 마찰 및 굽힘에 강한 저항성을 갖고 있고 투과성이 좋은 고유의 특성을 바탕으로 다양한 산업분야에서 중요한 원자재로서 사용되고 있다. 기존에 주로 절삭재나 시추 드릴의 표면 재료로 사용되던 사례 외에도 통신 및 전자장치의 방열체, 레이저를 다루기 위한 거울이나 창, 광센서 그리고 양자컴퓨터의 큐비트 등의 산업분야에서 연구 및 활용되고 있다[1-4]. 뿐만 아니라 열과 충격에 강하고 광대역 에너지 밴드갭을 갖고 있는 특징을 바탕으로 지속적으로 성장하고 있는 반도체 분야의 차세대 소재로서 가능성 또한 높아지고 있는 실정이다. 반도체로 사용되기 위한 도핑 공정에서 어려움을 겪어왔지만 최근 이를 해결하기 위한 연구들이 활발히 진행되면서 보론 도핑을 활용한 p 타입 반도체와 여러 물질들을 동시에 도핑에 활용한 n 타입 반도체까지 계속해서 그 수요가 계속 늘어날 것으로 전망된다[5,6].

다만 다이아몬드는 보석으로서도 높은 가치를 가지기 때문에, 산업분야에서 가격 경쟁력을 확보하기 위해 인공적으로 다이아몬드를

합성하고자 하는 노력들이 점진적으로 이루어져 오고 있다. 1954 년 상업적인 활용을 위한 다이아몬드 합성 연구가 성공적으로 발표되고 난 후 [7], 고온고압법 (HPHT) 과 화학적 기상증착법 (CVD) 이 대표적인 다이아몬드 합성법으로 자리잡았다. 고온고압법은 최초로 인공적인 다이아몬드를 합성하기 위해 발명된 방법으로 아직까지도 화학적 기상증착법과 함께 연간 인공 다이아몬드 생산 규모에서 중요한 비중을 차지하고 있다. 초경합금으로 제작된 모루를 통해 흑연과 금속촉매물질에 고온과 고압을 동시에 가하게 되면 실제 천연 다이아몬드가 합성되는 것과 비슷한 조건에서 흑연의 층간 구조가 미끄러지고 휘어지며 재배열되고 층간거리가 다이아몬드의 격자구조 간 거리와 동일해지는 수준에 이르게 되어 다이아몬드로 전환된다 [8]. 활용되는 촉매의 연구에 따라 고온고압법 또한 지속적인 발전을 이루어왔고, 합성 다이아몬드 분말부터 고품질의 단결정 성장 다이아몬드 생산까지 활용성이 증대되었고 산업용뿐만 아니라 보석용으로 활용되기 위한 다양한 크기와 모양 및 색깔의 다이아몬드도 널리 합성되고 있다 [9]. 최근에는 다양한 촉매의 활용에 따라 합성 단계에서 동시에 반도체 소재로 활용하기 위한 도핑까지 진행하는 연구들도 발표되어 있다 [10].

이 외에도 폭발법을 이용해 짧은 시간 내에 입자 성장을 일으켜 나노 사이즈의 다이아몬드를 합성하거나 마이크로 사이즈의 다이아몬드를 파쇄하여 이용하는 연구들도 활발하게 진행되고 있는데, 바이오센서, 약물전달물질, 유전자 치료 및 나노로봇 등의 분야에 다양하게 연구가 진행되고 있다[11].

화학적 기상증착법은 말 그대로 기상의 물질을 투입시킨 후 준비된 기질 표면 위에 반응시켜 원하는 물질을 성장시키는 방법을 말한다. 다이아몬드의 성장을 위해서는 수소가스와 메탄가스의 혼합물을 사용하는데 탄소공급원인 메탄 외에도 수소를 같이 투입시켜주는 이유는 수소가스가 반응성이 큰 라디칼을 형성하는 역할을 하는 동시에 sp^2 구조의 흑연을 다이아몬드보다 훨씬 빠른 속도로 식각해 기질 상 흑연의 성장을 억제해주기 때문이다. 상업적인 활용은 고온고압법에 비해 늦게 시작되었지만, 높은 압력이 필요하지 않다는 점과, 성장과정에서 흑연등 다른 고상 불순물의 생성 및 잔류를 억제할 수 있다는 점에서 상대적 이점을 갖고 있고 현재는 고온고압법과 동등한 규모로 합성다이아몬드를 생산하고 있다. 또한 고온고압법은 육팔면체의 구조를 갖게 되는 것과 달리 화학증착법의 경우 일반적으로 육면체의 형태를 갖게 되기 때문에 다이아몬드 입자의 형상에 따라 선호되는 응용분야에 차이점을 갖는다.

기상의 물질을 기질 표면위에서 반응시켜 다이아몬드를 성장시키는 화학적 기상증착법과 달리 고온고압법은 고상의 탄소물질인 흑연에 고온과 고압을 가해 구조를 변화시켜 다이아몬드로 전환시키는 공정이기 때문에 필연적으로 흑연 및 금속촉매들이 반응 후에 잔존하게 된다. 따라서 고온고압법의 성장에 따라 잔존 물질들을 제거하고 순수한 합성 다이아몬드만을 얻기 위한 후 처리 공정에 대한 연구가 지속적으로 같이 발전되어 왔다. 금속촉매들은 상온에서 쉽게 산화되어 제거가 가능하기 때문에 크게 문제가 없지만 잔류 흑연의 경우 내열성과 내식성이 강하기 때문에 제거하기 위해 오랜 시간과 강한 산화 조건을 필요로 하고 공정 후 다량의 폐수가 발생하게 되어 친환경적인 대체공정에 대한 필요성이 제기되었다.

1.2. 흑연과 다이아몬드의 분리 공정

고온고압법의 경우 흑연으로 대표되는 탄소물질을 5 – 6 GPa 및 1300 – 1500 °C 조건에서 금속촉매와 함께 처리하여 다이아몬드로 전환시키는 과정을 거치는데, 이 과정에서 전환되지 못하고 잔류하는 흑연이 존재하게 된다[12,13]. 철과 코발트 니켈 같은 금속촉매류 불순물의 경우 상대적으로 제거가 용이하지만, 흑연의 경우 화학적 반응성이 낮아 분리가 어렵기 때문에 이를 해결하기 위해 다양한 방법들이 제시되어 왔다. 그림 1-1 을 보면 이러한 흑연의 제거 방법은 크게 물리적인 분리공정과 화학적인 세정공정으로 나뉘어지는데, 물리적인 분리공정에는 흑연과 다이아몬드의 비중 차이를 이용해 분리하는 중수분리법[14]과 기포를 발생시켜 선택적으로 입자를 부유시켜 분리하는 부유선광법[15,16]이 존재한다. 중수분리법이란 일반적으로 비중의 조절이 가능한 폴리텡스텐산염 용액 같은 물질들을 이용하여 비중이 차이가 존재하는 입자들을 선택적으로 부유시켜 분리하는 방법이다. 흑연과 다이아몬드는 각각 약 2.3 과 3.2 의 비중을 가지고 있어 비중을 이용한 분리가 가능하긴 하지만 해당 방법의 경우 입자의 크기가 작아질수록 분리성이 떨어져 원심분리등 추가적인 처리가 필요하고 분리가 진행되는데 상대적으로 오랜 시간이 걸리게 된다는 단점이

있다. 또한 공정에 사용되는 용액의 가격이 매우 비싼 편이며 분리 과정에서 매번 일정량의 용액 손실이 일어나 경제성이 떨어지기 때문에 현재 산업 분야에서는 활용되고 있지 않다[17]. 부유선광법은 액체 내부에 기체를 주입시켜 발생한 기포를 이용하여 친수성과 소수성 표면의 입자들을 분리해 내는 방법이다. 광산업 분야에서 실제로 원하는 광물의 분리를 위해 많이 사용되고 있고, 장치 및 사용 물질에 대한 다양한 연구가 이루어져 왔다. 기포가 소수성물질과 선택적으로 접촉하여 함께 수면까지 상승시키기 위해서는 기포의 크기 및 유지력을 조절해주는 것이 중요한데 이 때 사용되는 것이 기포제라 불리는 계면활성제류 물질들이다. 이외에도 선택적으로 회수하고자 하는 물질의 표면 성질을 개선해주는 물질 등 다양한 약품들을 활용하여 선택도 및 수율을 개선하는데, 흑연과 다이아몬드 같은 경우 두 물질 모두 소수성 표면을 가지고 있고 표면처리가 쉽지 않아 적절한 분리를 위한 공정 제어가 어렵다는 단점이 존재하여 산업분야에 활용되지 못하고 있다. 화학적 세정공정의 경우 습식공정과 건식공정으로 나뉘는데, 습식공정은 현재 가장 많이 사용되고 있는 합성 다이아몬드 처리 공정으로 질산, 황산 및 과염소산 등 다양한 산화제를 혼합하여 사용하거나 산에 과망간산 칼륨이나 중크롬산 칼륨 등 무기 산화제류의 화학물질들을 첨가하여 처리하는 연구들이 활발히 진행되어 왔다[18-20]. 하지만

습식공정의 경우 다량의 산화제가 사용되고 발생하는 증기 등에 의해 작업자들의 건강에 악영향을 미칠 수 있을 뿐만 아니라 처리 후 폐수처리공정이 필연적으로 동반되어야 한다는 단점이 있다. 건식공정의 경우 오존이나 다른 산화력이 강한 가스들을 이용하기 때문에 폐수가 발생하지 않지만[21], 상대적으로 오랜 시간이 걸리며 높은 온도를 필요로 하고 사용가능한 촉매에 제한이 있다는 단점이 있다.

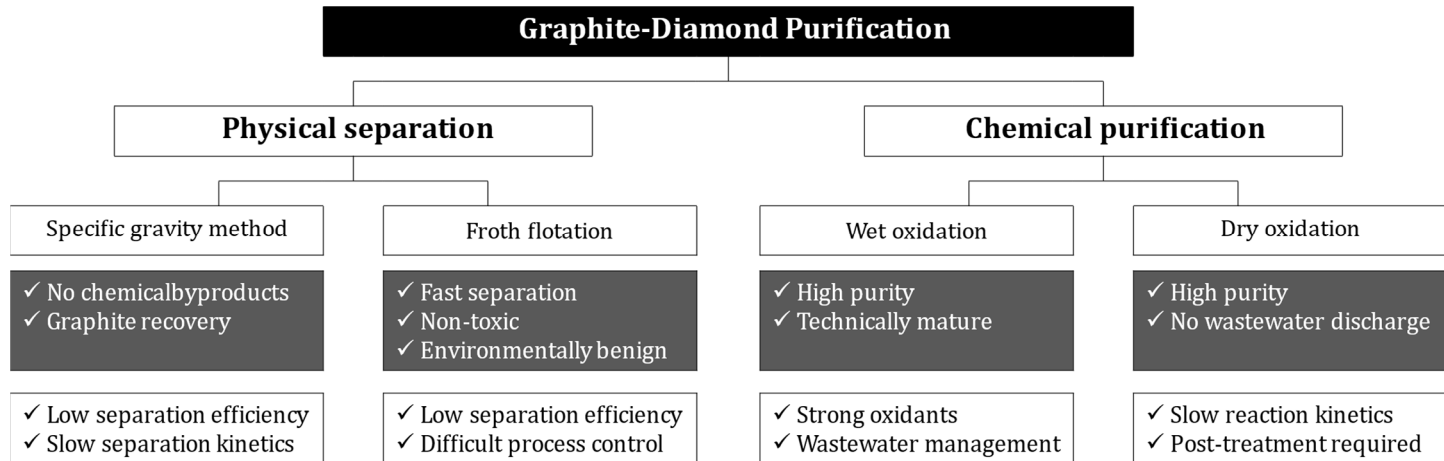


그림 1-1. 기존 흑연과 다이아몬드의 분리 방법

1.3. 초임계유체

초임계유체는 임계온도와 임계압력 이상에서 존재하는 물질의 상으로 액체와 기체의 중간정도의 성질을 갖는 상을 말한다. 임계점이란 유체의 온도와 압력을 지속적으로 높여주었을 때, 물질을 구성하려 하는 응집력과 분자가 확산하려하는 확산력이 동일하게 유지되는 지점을 말한다. 임계점에 도달하기 전에 열분해되거나 변형되는 일부 물질들을 제외하면 모든 물질들이 임계점을 갖는다고 할 수 있다. 임계온도와 임계압력 이상의 영역을 모두 초임계유체라고 칭하는데, 온도와 압력의 조절에 따라 밀도가 달라지게 되고 이에 따라 보다 기체에 가까운 성질 혹은 액체에 가까운 성질을 갖게 된다.

용해도와 확산력을 동시에 갖는 성질에 기인하여 초기에는 물질의 추출 분야에서 많은 연구가 이루어졌다. 이산화탄소는 임계점이 31 °C, 74 bar 로 상대적으로 낮아 다루기 용이하고 반응성이 낮아 안정적이기 때문에 초임계유체 추출공정에 주 용매로 활발하게 연구되어 왔다. 일반적인 유기용매를 활용한 추출공정에서는 추출된 대상물질으로부터 잔존 용매를 제거하는 분리공정이 중요하게 여겨지는데, 초임계유체 추출공정에서는 온도와 압력의 조절을 통해 이산화탄소를 기상으로 전환시켜주는 것만으로 대상물질에서 쉽게 분리해 낼 수 있어 잔존용매에 대한 우려에서 자유로울

수 있다는 장점도 갖고 있다. 이는 특히 사람이 직접 섭취하거나 흡입하는 의약품 및 식품 분야에서 민감하게 다뤄질 수 있는 부분으로, 다양한 해당 제품들에 대한 초임계유체 추출 연구가 진행되어 왔다. 대표적으로 1978년 독일의 HAG AG사에서 초임계이산화탄소를 이용하여 커피의 카페인을 추출하는 공정의 상업화에 성공하였고, 커피의 향과 관계된 극성 물질들을 보존하며 카페인만 제거 가능한 추출의 선택성과 인체에 유해한 잔존 용매에 대한 우려가 없다는 장점을 바탕으로 기존의 유기용매 추출법과 차별화를 두어 성공을 거두었다. 이 외에도 맥주의 홉 추출, 담배의 니코틴 추출 그리고 참깨의 참기름 추출 등 다양한 공정들이 연구 단계를 넘어서 상업화에 성공하였다.

사용되는 용매의 종류가 초임계이산화탄소에서 초임계알콜 혹은 초임계수로 확장되고 지속적인 연구가 진행되면서 추출 외에도 염색, 함침, 건조, 세정, 합성반응, 산화분해, 가수분해, 입자제조 등 다양한 분야에서 초임계유체가 활용되고 있다. 건조 및 세정의 경우 초임계이산화탄소를 이용해 충분히 활용 가능하며 공용매로 다른 유기용매들을 일부 혼합하여 사용하기도 한다. 현재 반도체 등 복잡한 전자 장치들의 미세화 기술이 각 기업의 경쟁력이 되고 있는 가운데 이러한 초임계세정 및 건조 기술은 나노 단계에서 대상물질의 손상 없이 처리가 가능하여 앞으로도 수요가

지속적으로 증가할 것으로 예상된다. 장치 및 기술의 발전에 따라 임계온도와 임계압력이 높은 물질에 대해서 다루는 연구가 보다 더 활발하게 진행되고 있는데, 이러한 임계점은 분자간 상호작용에 의해 결정되고 분자간 수소결합을 이루는 물질들은 임계 온도 및 임계 압력이 상대적으로 높다. 이러한 물질들은 초임계상태가 되면서 수소결합의 빈도가 낮아져 성질이 바뀐다는 특징을 가지며 대표적으로 초임계수가 있다.

1.4. 초임계수 산화 공정

초임계수는 374 °C 와 221 bar 이상에서 존재하는 초임계유체 상태의 물을 말하고 상온의 물과 달리 유기용매적 성질을 띠기도 한다[22]. 온도와 압력을 조절하여 원하는 밀도를 유지시킬 수 있고 이에 따라 분자간의 거리가 변하면 물 분자간 수소결합 정도가 달라지고 여러가지 용매적 성질이 달라진다. 임계점 부근에서 물의 비유전율은 무극성 유기용매와 비슷한 값을 갖는다. 일정 범위의 밀도 조건에서 산소와 균일계 촉매로 사용되는 알칼리 염 등을 동시에 녹일 수 있고 이러한 성질을 이용해 기존의 산화공정으로 제거가 어려운 고상의 유기물이나 하수 슬러지등의 산화공정에 이용되고 있다. 기존의 강한 산화제를 사용하는 공정들과 달리 유독가스나 재가 발생하지 않고 NO_x 발생량도 미미하며 산화 반응 자체가 발열반응이기 때문에, 임계온도 이상을 유지하기 위한 열을 자체적으로 공급받을 수 있다[23,24]. 기체와 액체의 중간 정도 성질을 갖기 때문에 유체로서 전달속도도 일반적인 액체보다 뛰어나 고상의 물질들을 반응시킬 때 중요한 물질전달속도에서도 이점을 갖게 된다. 강한 산화력으로 인한 반응기의 부식과, 밀도 변화에 의한 무기물의 석출로 인한 문제들이 제기되어 왔지만,

공정 및 장치 구조의 개선으로 많은 부분이 해결되어 실제로 대규모 공정에서도 활용되고 있다[25].

흑연은 내열성 및 내식성이 강하고 화학적 안정성이 뛰어난 탄소물질로 대부분의 고상 유기물보다도 더 처리가 어려운 것으로 알려져 있다. Koda 등[26,27]이 촉매를 사용하지 않은 초임계수 산화공정을 통해 활성탄과 합성 흑연 그리고 고배향성 열분해 흑연(HOPG) 세 가지 물질의 산화정도를 비교해보았다. 활성탄과 합성 흑연과 달리 고배향성 흑연의 경우 초임계수에서도 거의 분해가 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. Marias 등[28]은 기존의 연구들 [27,29,30]에서 제시되었던 흑연의 산화반응속도론이 과소평가 되었음을 언급하였는데 이 역시도 입자의 크기분포와 구조에 따른 차이에서 기인했을 수 있다. 뿐만 아니라 다른 공정 변수에 의해서도 산화 반응속도에 영향을 줄 수 있다. Lee 등[31]에 의하면 초임계 수 산화공정에서 산소 공급원으로 산소와 과산화수소를 넣어주었을 때 그 양상이 달라지는데 이는 과산화수소가 초임계수 조건에서 분해되어 발생하는 라디칼의 형태가 더 높은 반응성을 보이는 것으로 설명 가능하다. 또한 알칼리 염의 사용 역시 반응속도에 크게 영향을 줄 수 있고 흑연을 대상으로 한 연구는 진행된 바 없지만 이미 다른 물질들을 대상으로 하는 초임계수 산화 공정 및 가스화 공정들에서 균일계 촉매로서 활발하게

사용되고 있다[32,33]. 따라서 초임계수 내에서 용해되어 촉매로 작용할 수 있는 알칼리 염과 과산화수소를 첨가하여 산화 반응을 진행하면 흑연에 대한 산화 반응속도를 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대하였다.

1.5. 연구의 목적

본 연구에서는 기존에 존재하는 흑연과 다이아몬드의 분리 방법들이 갖고 있는 단점들을 보완하면서 빠른 분리시간과 높은 분리효율을 동시에 확보할 수 있는 새로운 합성 다이아몬드 및 잔류 흑연의 분리방법을 연구해 보고자 한다. 초임계수 산화 공정에 초점을 맞춰 알칼리 염을 촉매로 하고 실제로 합성된 다이아몬드와 잔류 흑연을 분리하여 해당 공정을 통해 화학적 세정 공정만큼 높은 순도의 다이아몬드를 얻으면서도 습식 공정처럼 강한 산화제를 사용하지 않고 건식 공정보다 낮은 온도에서 짧은 시간동안 반응하는 것을 연구 목표로 하였다.

우선적으로 순수한 흑연의 초임계수 내에서 산화 정도를 확인한 후 반응시간과 초기 공급되는 산소의 농도에 따라 어떤 영향을 받는지 알아보았다. 그 후 다양한 알칼리 염을 촉매로 사용하였을 때 흑연의 산화 속도에 어떤 영향을 주는지 확인해보고 이를 통해 선별된 공정 조건에서 정해진 중량비로 섞은 다이아몬드와 흑연 입자의 혼합물을 처리하여 다이아몬드의 손상이나 손실 없이 선택적으로 흑연이 처리되는 조건을 확인하였다. 최종적으로 실제 산업에서 사용되는 합성 다이아몬드와 잔류

흑연의 혼합물을 직접 처리하여 잔류 흑연만을 선택적으로 산화시키는 알칼리 염을 촉매로 사용한 초임계수 산화 공정을 제시하고자 하였다.

기존에 산업계에서 주로 사용되는 질산, 황산 및 과염소산의 혼합물이나 과망간산 칼륨 및 중크롬 산 등 무기 산화제를 첨가하여 흑연을 제거하는 습식 화학적 흑연 제거 공정의 경우 다량의 산화제나 화학물질을 사용하고 화학적 폐수가 발생하고 발생하는 증기로 인해 작업자의 안전에 위협이 된다는 단점이 있다. 본 연구에서 제시하고자 하는 초임계수 산화 공정을 이용한 흑연 제거 공정의 경우 강산이나 무기 산화제 대신 알칼리염과 과수를 원료로 하고 폐수나 화학적 증기가 발생하지 않으며 초임계수의 유체적 특성에 따라 보다 빠른 시간 내에 반응이 이루어지기 때문에, 보다 친환경적인 공정이며 지속가능한 발전에 대한 최근 기술 발전 동향에도 부합하는 공정이다. 공정 진행 시 고온과 고압을 유지시켜 주어야 하기 때문에 반응 장치의 초기 비용이 비싸고 보다 많은 양의 열을 가해주어야 한다는 단점이 있지만 장치에 대한 지속적인 개발이 진행되고 있어 초기 비용의 개선이 가능하며 산화 반응은 기본적으로 발열반응으로 반응 과정에서 열이 발생하기 때문에 고온을 유지하기 위한 에너지가 일정 부분 자발적으로 공급 가능하고, 공정조건에 따른 용해도 조절에 따라 잔여산소의

회수 및 재활용도 가능하다는 장점이 있어 경제성 면에서도 규모에 따른 개선
및 발전 가능성이 높다.

2. 실험

2.1. 원료

실험에서 사용되는 시료는 크게 세 가지로 합성 흑연(삼전화학(주), 한국), 합성 다이아몬드 분말(Advanced Abrasives Co., 미국) 그리고 실제 산업분야에서 다이아몬드 합성과정에서 얻어진 합성 다이아몬드와 잔류 흑연의 혼합물(일진 다이아몬드(주), 한국)을 사용하였다. 초임계수 조건을 조성해주기 위한 물은 증류수(삼전화학(주), 한국)를 구입하여 사용하였고, 산소를 추가적으로 공급해주기 위해 과산화수소 수용액(J.T. Baker, Center Valley, PA, 미국)을 사용하였다. 초임계수 내부에서 촉매역할을 할 알칼리 염의 경우 수산화소듐(NaOH, ≥ 98.0 %, 삼전화학(주), 한국), 탄산소듐(Na_2CO_3 , ≥ 99.0 %, 삼전화학(주), 한국), 수산화포타슘(KOH, ≥ 95.0 %, 삼전화학(주), 한국) 그리고 탄산포타슘(K_2CO_3 , ≥ 99.5 %, 삼전화학(주), 한국)을 사용하였다.

그림 2-1 에는 실험 대상으로 사용된 세 가지 종류의 흑연과 다이아몬드의 주사현미경 사진이 나와있다. 그림 2-1(a) 같은 경우 본 연구의 최종 처리목적

대상인 일진 다이아몬드(주)로부터 공급받은 합성 다이아몬드와 잔류 흑연의 혼합물 시료이다. 합성 다이아몬드의 경우 40 – 60 μm 의 입도 분포를 갖고 잔류 흑연의 경우 20 – 40 μm 의 입도 분포를 갖는 것을 확인할 수 있다. 합성 다이아몬드는 육팔면체(cuboctaheron) 형태를 띠고 있는 것을 알 수 있고 잔류 흑연의 경우 겹겹의 판형상태로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 시뮬레이션 연구들[34,35]에 따르면 다이아몬드 합성을 위한 초기 핵생성은 Wave-like buckling and slipping 기작을 따라 일어나는데 그림 2-2와 같이 우선 흑연의 층간구조와 평행하게 (210) 방향으로 힘이 가해질 경우 Wave-like buckling 이 발생하게 되고 slipping 되는 과정에서 “ABAB” 형태였던 층간 구조가 “AAAA”로 전환된다. 가해지는 힘이 더 강해지면 buckling 현상이 심화되고 탄소원자간 거리가 더 짧아지게 된다. 꺾이는 각도가 30°가 될 때, 층간의 탄소원자간 거리가 다이아몬드의 (111) 방향 간 거리와 유사해지게 되고 흑연 층간 구조가 “ABC”를 이루게 되며 다이아몬드로의 전환이 일어나게 된다. 이렇게 합성된 다이아몬드는 보통 육팔면체(cuboctaheron) 형태를 갖게 되고 잔류 흑연의 경우 보다 잘 정렬된 층간 구조를 갖게 된다. 그림 2-1(b)같은 경우 삼전화학(주)에서 공급받은 합성 흑연으로 2-1(a)에 존재하는 잔류 흑연과 비교하였을 때 비교적 넓은 범위의 입도 분포를 갖는 것을 확인할 수 있고, 합성 다이아몬드를 제조하기 위한

고온과 고압의 환경을 경험하지 않았기 때문에 규칙적인 판상의 층구조가 크게 드러나지 않는 것을 확인할 수 있다. 해당 규격의 시료를 따로 구입하는 것이 어려워 크기 정도가 비슷한 합성 흑연($\geq 50 \mu\text{m}$)으로 초임계 수 내에서 공정조건의 변화에 따른 흑연의 산화정도를 먼저 확인하여 이에 대한 경향성을 확인해 보고자 하였다. 그림 2-1(c)는 Advanced Abrasives 에서 구입한 합성 다이아몬드 분말로 입자 크기 분포는 $40 - 60 \mu\text{m}$ 으로 앞서 소개한 합성 다이아몬드와 달리 조금 더 큰 합성 다이아몬드를 분쇄하여 얻어진 시료로 상대적으로 불규칙적인 모양을 갖는다. 해당 크기의 순수한 육팔면체 다이아몬드 분말을 구입하는 것이 마찬가지로 어려웠기 때문에 본 시료를 사용하여 초임계수 산화 조건 내에서 흑연과 같이 존재할 때 합성 다이아몬드의 산화 경향을 알아보려고 하였다.

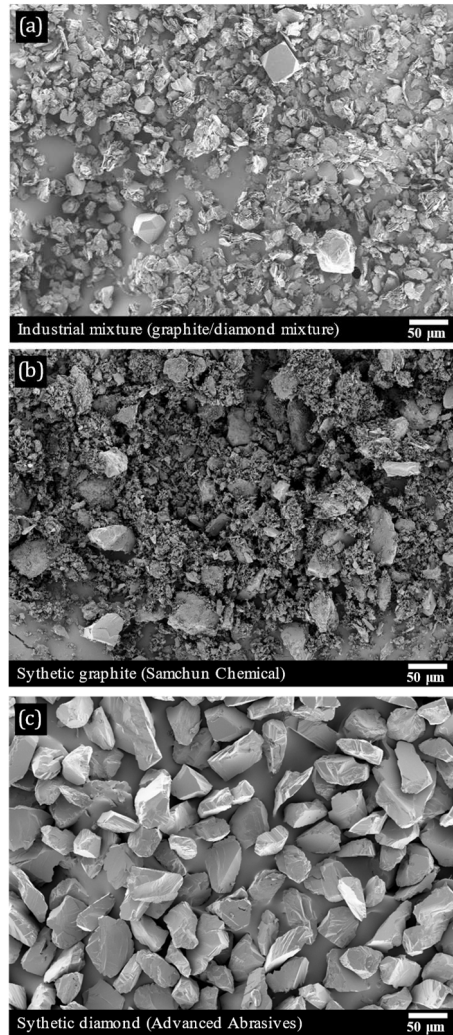


그림 2-1. 반응 전 원료 물질들의 주사 현미경 사진
 (a) 일진 다이아몬드㈜: 합성 다이아몬드 및 잔류 흑연 혼합물
 (b) 삼전화학㈜: 합성 흑연
 (c) Advanced Abrasives Co.: 합성 다이아몬드

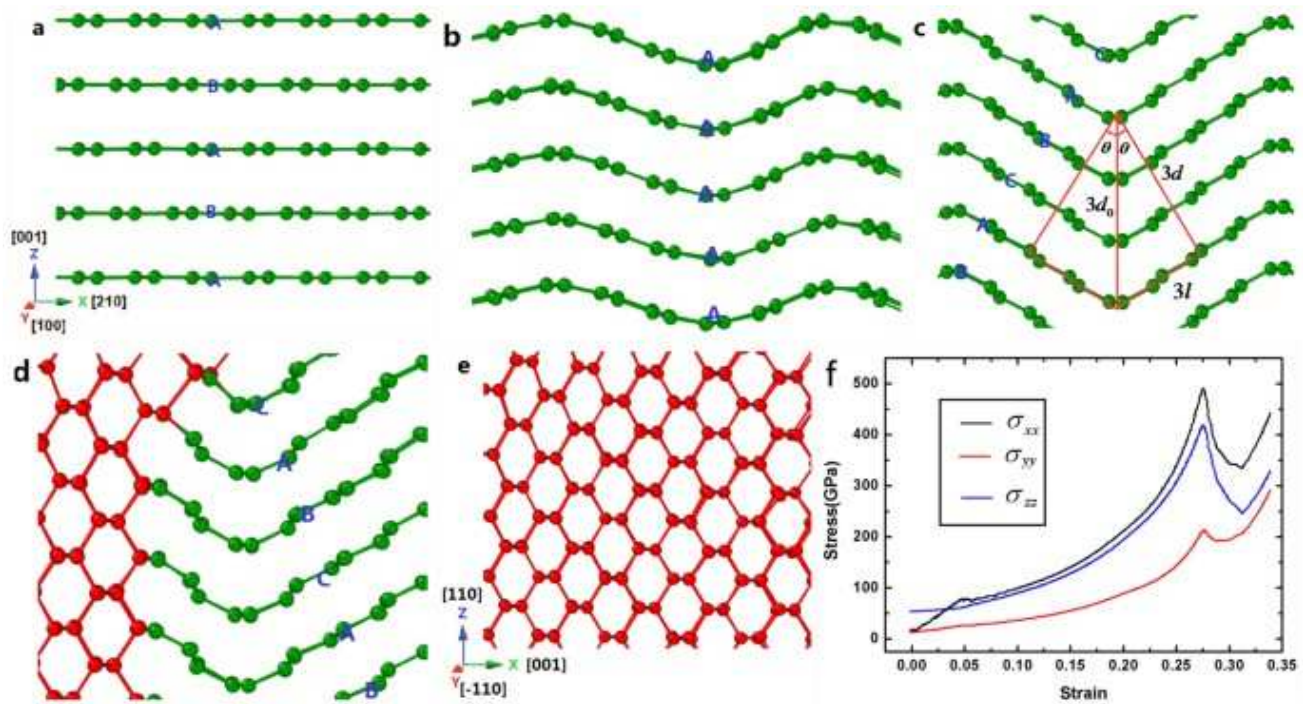


그림 2-2. wave-like buckling and slipping mechanism [34]

2.2. 실험 설계

본 연구에서 사용된 입자 크기 범위의 흑연과 다이아몬드의 혼합물 같은 경우 혼합물 내 질량 비를 확인하기가 어렵기 때문에 바로 혼합물을 처리할 경우, 초임계수 산화 공정으로 처리한 후 정확한 순도나 수율에 대하여 논의하기가 어렵다. 따라서 우선 순수한 합성 흑연만을 처리하여 흑연의 초임계수 산화 공정 내 산화 양상에 대해 확인해보았다. 초기 과산화수소 수용액을 통해 공급된 산소의 농도, 반응 시간, 촉매의 종류 그리고 촉매의 농도 등을 변화시켜 흑연의 산화에 어떤 영향을 주는지 확인해 보았다. 여기서 초기 산소의 양은 공급된 과산화수소가 모두 산소와 물로 분해되고, 이러한 산소가 모든 흑연을 이산화탄소로 전환시킬 수 있는 양을 기준으로 비율을 표기하였다.



식 (1)과 (2)를 통해 과산화수소 2 몰당 탄소 1 몰을 반응시킬 수 있다고 가정하였다. 일반적으로 탄소를 산화시킬 경우 일산화탄소 또한 생성되는 것으로 알려져 있지만, 이는 계 내 존재하는 산소의 농도와 반응 온도와 압력에 따라 달라진다. 본 연구의 온도 압력 조건에서는 이산화탄소가 지배적인 생성물로 기존 연구들에 의해 알려져 있다[36,37]. 또한 계 내에 추가적으로 산소가 공급될 경우 일산화탄소와 수소가 이산화탄소와 물로 전환된다는 연구 또한 진행되어 있다[38]. 따라서 1 몰의 흑연 당 산소분자의 몰 수를 $O_2:G$ ratio 로 표현하여 어느 정도의 산소가 과산화수소에 의해 공급되었는지 표현하였다. 촉매의 경우 보통 중량을 맞추어 비교하는 경우가 많지만 본 연구에서 사용되는 알칼리 염의 촉매작용은 기본적으로 산화-환원 순환 기작을 통한 산소의 전달 역할이기 때문에, 몰 농도를 맞추어 주어 각 알칼리 염 간의 촉매작용능력 차이를 비교하였다.

이렇듯 각 공정 변수의 변화에 따른 흑연의 초임계수 내 산화 양상에 대해 확인해 본 후, 흑연과 다이아몬드를 각각 중량비가 다르게 설정하여 섞어준 후 흑연과 다이아몬드가 동시에 존재할 때 흑연의 선택적인 산화가 가능한지 확인해 보았다. 앞서 진행했던 흑연 단독 산화 실험에서 선별된 공정 조건 하에 흑연과 다이아몬드를 75:25, 50:50, 25:75 그리고 0:100의 중량비로 섞어주어 산화 공정을 진행해 보았고, 각 실험 진행 후 남은 중량, 주사

현미경 사진 그리고 X-선 회절 분석을 통하여 흑연의 제거율과 다이아몬드의 손상 정도에 대한 파악을 진행하였다.

마지막으로 실제로 산업분야에서 제조된 합성 다이아몬드와 잔류 흑연의 혼합물을 최종 선정된 공정 조건에서 실험하여 보았다. 처리 전 정확한 중량비를 파악할 수 없어 주사 현미경 사진, X-선 회절 분석 및 라만 분광법을 통하여 흑연의 선택적 제거가 성공적으로 이루어졌는지 확인하였다.

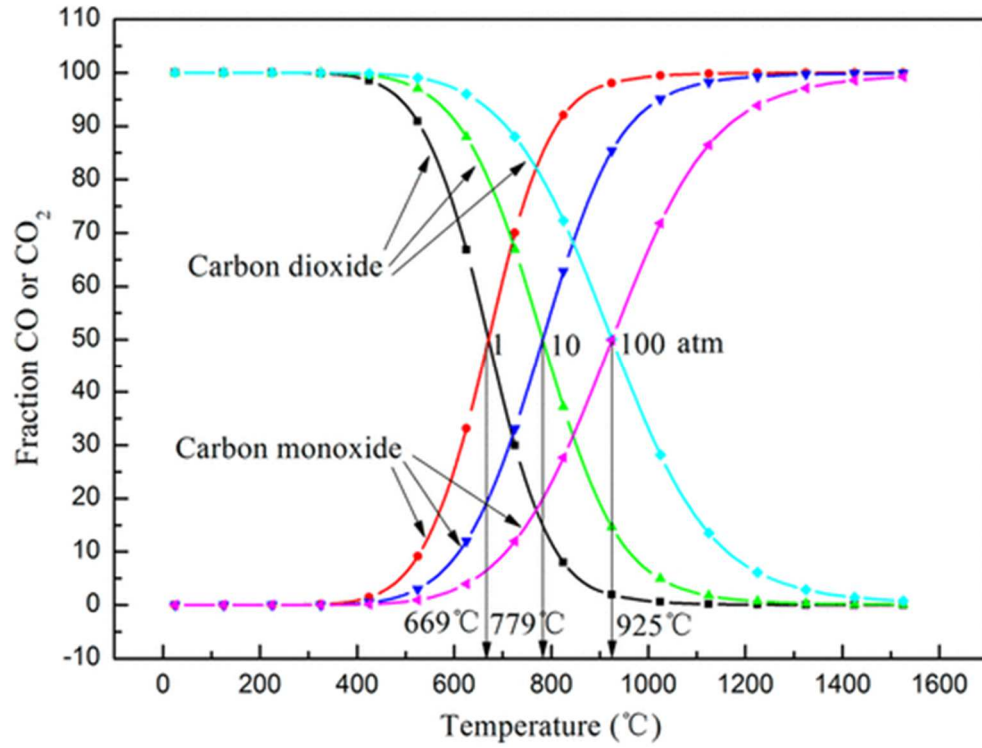


그림 2-3. 흑연 산화 시 온도와 압력에 따른 발생 기체 조성 [36]

2.3. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 초임계수 산화 공정은 모두 그림 2-4의 23 ml 규격의 회분식 반응기에서 진행되었고, 재질은 316 형 스테인리스강으로 되어있다. 일반적으로 강한 산화 조건에서는 인코넬 합금이나 하스텔로이 합금을 더 많이 사용하지만, 본 실험에서는 상대적으로 장치 원재료가격이 낮은 스테인리스강으로도 실험이 가능한 것을 확인하였다. 스테인리스강 반응기 내벽의 공정에 따른 부식문제를 확인해보기 위해 동일한 재질로 시편을 제작하여 반응기 내부에 넣고 실험을 진행해보았는데 그림 2-5를 보면 동일 재질 시편의 반응 정도에 따른 표면 변화를 확인할 수 있다. 가장 왼쪽에는 초기의 시편을 볼 수 있고, 흑연이 포함된 상태에서 어느정도 초임계수 산화 공정이 진행되고 나면 시편의 표면이 검은색으로 코팅되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 그 이후로 더 오랜 시간동안 초임계수 산화 조건에 노출될 경우 가장 오른쪽에서 볼 수 있듯이 부식된 듯한 색깔의 표면을 갖는 것을 확인할 수가 있었다. 그림 2-6은 이러한 시편의 표면을 주사 현미경으로 관찰한 것인데, 일정 수준 이하의 산화 조건에서는 흑연산화물로 추정되는 물질이 시편 표면을 감싸게 되고 표면금속의 부식을 방지해주지만 일정 이상의 강한 산화 조건에서는 시편 표면의 금속이 산화되어 부식물이

발생하는 것으로 확인되었다. 실제 반응기의 경우 첫 1~2 회 사용에는 부식물의 발생을 확인할 수 있었지만, 3 회 시행부터는 흑연 산화물 막의 코팅이 이루어져 부식 현상 없이 일정한 값의 데이터를 얻을 수 있었다. 실제로 금속 표면에 흑연산화막 도포를 통한 부식 방지 연구는 진행되고 있는 분야로 316 형 스테인리스강에 전기영동법을 통해 그래핀옥사이드막을 산화시켜 내부식성을 향상시키는 방법이 이미 발표되어 있다[39].

반응기를 원하는 온도로 유지시켜주기 위하여 대풍 인더스트리에서 제작된 용융 염조를 사용하였다. 그림 2-7을 보면 염조와 온도 조절 장치 그리고 반응 시간 내 지속적인 교반을 위한 교반기가 같이 있는 것을 볼 수 있다. 염조 내에는 질산나트륨, 질산칼륨 그리고 질산칼슘이 7:45:48의 중량비로 채워져 있고 교반의 경우 분당 약 60 회 정도로 왕복하도록 설정하였다.

실험은 모두 회분식 반응기 내부에 과산화수소 수용액, 탄소물질(흑연, 다이아몬드 혹은 흑연과 다이아몬드의 혼합물) 그리고 물을 넣어주는 것으로 시작된다. 탄소물질은 항상 100 mg이 되도록 계산하여 넣어주었고 물 양의 경우 400 °C에서 밀도가 0.357 g/ml가 될 수 있도록 맞추어 주었다. Wagner-Pruß 방정식에 의하면 계 내부의 압력은 해당 조건에서 300 bar가 된다[40]. 과산화수소 수용액의 양은 앞서 말한 것처럼 모든 탄소물질을 이산화탄소로

전환시킬 수 있는 양을 기준으로 두고 변화를 주며 결과에 대한 영향을 관찰하였다. 그리고 네 가지 종류의 알칼리 염을 몰 농도에 변화를 주어 넣어주었고 반응기를 닫아 준 뒤 미리 400 °C로 설정된 용융 염조에 넣어주었다. 확인하고자 하는 반응 시간동안 교반하여 반응을 진행하고 반응기를 꺼내어 차가운 수조에서 식혀준 뒤 회수하여 필터레이션 장치를 통해 증류수로 세척한 뒤 80 °C 오븐에 하루 이상 보관한 뒤 중량 측정 및 추가 분석들을 진행하였다.



그림 2-4. 316 형 스테인리스강 23 ml 회분식 반응기



그림 2-5. 316 형 스테인리스강 시편

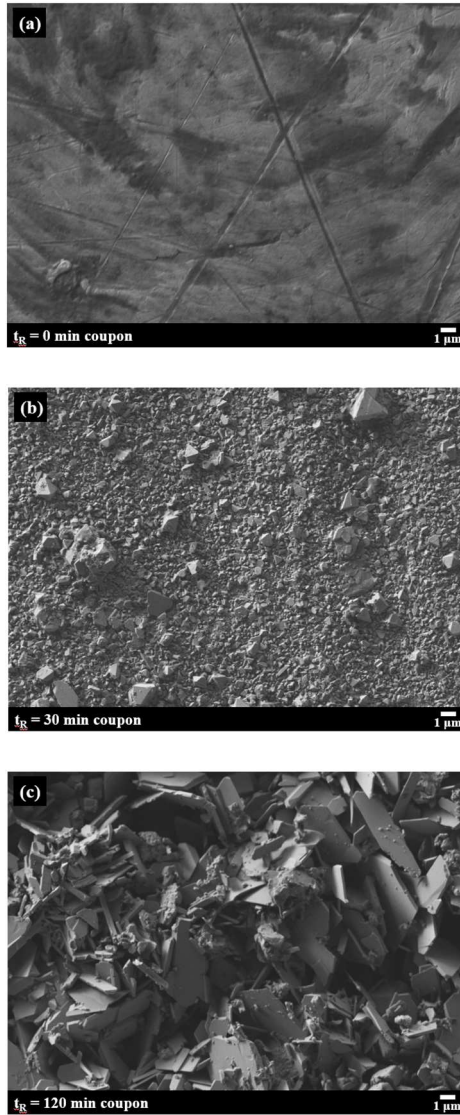


그림 2-6. 316 형 스테인리스강 시편 주사 현미경 사진

(a) 미반응 시편

(b) 초임계수 산화 반응 30 분 진행 후 시편

(c) 초임계수 산화 반응 120 분 진행 후 시편



그림 2-7. 용융 염조

2.4. 승온 시간

회분식 반응기를 이용해 실험을 진행할 경우 목표 온도에 도달하기까지 일정 시간이 걸리게 된다. 이러한 시간을 승온시간이라고 하며 원하는 공정 조건에서 진행되는 시간이 아니기 때문에 반응시간에서 제외한다. 이러한 승온시간은 반응기 종류, 반응기 내부에 존재하는 물질의 종류나 양, 원하는 목표 온도에 따라 달라질 수 있기 때문에 본 실험에 앞서 용융 염조에 반응기를 넣어주었을 때 시간에 따라 반응기 내부의 온도가 어떻게 변화하는지를 먼저 확인해 보았다. 그림 2-8을 확인해보면 반응기가 용융 염조에 들어간 순간부터 온도가 급격하게 상승하여 약 1분 30초 대에 약 390 °C도 부근까지 도달한 후 지속적으로 상승하여 400 °C에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 빨간 선으로 표시된 약 1분 30초를 승온 시간으로 설정하는 것이 가장 타당하다고 판단하였다.

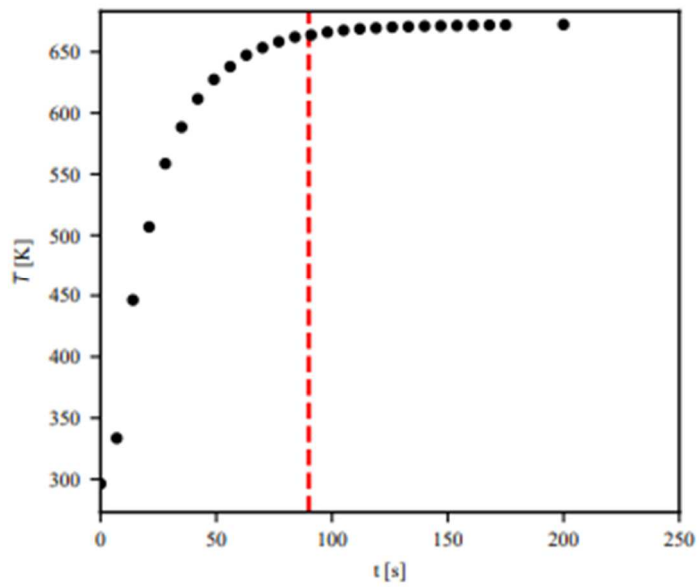


그림 2-8. 반응 시간에 따른 반응기 내부 온도

2.5. 통계적 가설 검정

통계적 가설 검정은 주어진 연구문제에 대한 잠정적인 해답으로 설정되는 두 배타적 관계의 가설 중 하나를 선택하여 진위여부를 가리는 방법이다. 검정의 대상이 되는 가설을 영가설(null hypothesis) 또는 귀무가설이라고 하고 이에 대립되는 가설을 대립가설이라 한다. 모집단으로부터 추출한 표본들의 표집분포를 바탕으로 적합한 분포(Z 분포, t 분포, F 분포) 등이 결정되면 연구에 적합한 유의수준 ($\alpha = .05, .01, .001$) 을 설정하여 검정 통계량 p 값과 비교하여 영가설의 기각여부에 대해 판단하게 된다.

Z 분포는 표준정규분포를 말하고 정규분포의 평균을 0 으로 표준편차를 1 으로 변환시킨 분포를 말한다. 이러한 정규화 작업을 통해 서로 다른 표준분포상의 값들을 비교 가능하게 하여 서로 다른 모집단에서 같은 변인에 대한 분포나 같은 모집단에서 서로 다른 변인에 의해 발생한 분포를 표준화하여 비교하는데 이점을 가질 수 있다. 그러나 모집단의 모수치들을 정확히 알지 못할 경우 표본평균의 표집분포를 도출하여 표집분포의 평균과 표준오차를 통하여 모수치를 예상하게 되는데, 이 때 표집 크기에 따라 표집분포의 형태가 달라지게 된다. 표집 크기 n 이 30 을 넘어가는 경우 표집분포 또한 정규분포의 형태를 따르게 되지만 ($n < 30$) 의 경우 표집의

크기에 따라 다른 모양의 분포를 가지게 된다. 표집의 크기가 나타내는 자유도를 함수에 포함시켜 이러한 분포를 표현한 것을 t 분포라고 한다.

$$f(t) = \frac{\Gamma[(v+1)/2]}{\sqrt{v\pi}\Gamma(v/2)} \left[1 + \frac{t^2}{v}\right]^{-(v+1)/2} \quad (3)$$

$v =$ 자유도, $\Gamma(v) = (v-1)(v-2)\cdots(2)(1)$ 이다.

표본분산의 표집분포를 통해 모집단의 모분산을 추론할 수도 있다. 두 모집단의 분산 차이에 대한 관심을 갖게 될 경우에는 두 표본분산의 비를 구하여 표집분포를 구하게 되는데 이 분포를 F 분포라고 하게 된다. 이를 통해 두 모집단의 분산 정도에 차이가 있는지에 대한 통계적 가설 검정이 가능하다.

$$F = \frac{\hat{S}_1^2}{\hat{S}_2^2} \quad (4)$$

분산분석법은 다수의 모집단 간 평균의 차이를 분석하기 위해 사용되는 통계적 방법을 말한다[41]. 여러 집단의 평균 차이를 확인해 보기 위해 t 검정을 사용할 경우 기본 가정 중 하나인 독립성의 가정에 위배되고, 연구자가 의도한 유의수준에 대한 검정이 불가능해지기 때문에 이를 피하기 위해 분산분석법을 사용한다. 이를 통해 독립변인이 종속변인에 미치는 효과가 각 수준별로 통계적으로 유의미한 차이가 있는지 확인할 수 있다. 각 수준에 의해 얻어지는 종속변수를 집단 간 그리고 집단 내의 분산의 비율로

나타내면 분산비 F 는 항상 1 보다 크거나 같은 값을 갖게 된다. $F = 1$ 일 때, 집단 간 차이가 없는 것이고 $F > 1$ 일 때, 집단 간 차이가 존재한다고 볼 수 있다. 하지만 이는 모집단으로부터 수집된 값이 아닌 표본 자료에서 얻어진 결과이기 때문에, 표집의 오차로 인해 $F > 1$ 일지라도 집단 간 차이가 있다고 확신할 수 없다. 따라서 F 값의 표집분포를 집단의 자유도에 따라 정해진 후 통계적 가설 검정을 통해서 통계적으로 유의미하게 집단 간 차이가 존재하는지 확인하게 된다. 일반적인 F 검정에서 영가설은 “ H_0 : 집단들 간에 차이가 없을 것이다.” 로 설정되기 때문에 독립변인의 수준에 따라 전반적인 차이가 존재하다는 것만 확인이 가능하며 구체적으로 각 수준에 따라 어떤 차이가 존재하는지 알 수는 없다. 독립변인이 무선변인일 경우 각 수준이 임의로 선정되었기 때문에 위와 같은 결과에 문제가 없을 것이다. 하지만 독립변인을 직접 선정한 고정변인일 경우에 실험자가 직접 설정한 수준들에 따른 구체적인 차이에 관심을 갖게 되고 이 때 시행되는 것이 사후 검정이다. 하나의 독립변인 내에서 수준에 따른 영향을 파악할 때 일원배치 분산분석을 사용하고 두개의 독립변인의 수준들에 따른 영향을 파악할 때는 이원배치 분산분석을 사용한다. 이원배치 분산분석의 경우 실제 현실에 더 적절한 설명이 가능하고 보다 각 독립변인 간 상호작용 효과에 대해서도 확인해 볼 수 있다는 이점이 있다.

본 연구에서는 흑연의 산화 반응에 촉매가 끼치는 영향을 양이온, 음이온, 둘의 상호작용 및 각각의 농도로 나누어 알아보기 위해 통계적 가설 검정이 도입되었다. 고정 효과 모형 식 (5)을 통하여 이원배치 분산분석을 제시하였다.

$$y_{ij} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau: \beta)_{ij} + \varepsilon_{ij} \quad (5)$$

식 (5)에서 τ 와 β 는 양이온과 음이온의 종류를 나타내고 i 와 j 는 각각 요인의 수준을 말한다. 따라서 i 는 K^+ 와 Na^+ 가 있고 j 는 OH^- 와 CO_3^{2-} 가 있게 된다. $(\tau: \beta)_{ij}$ 는 양이온과 음이온의 상호작용을 나타내고 ε_{ij} 는 오차항이다. F 값은 다음과 같은 세 가지 귀무가설을 검증해보기 위해 사용되었다.

1. 양이온의 종류는 흑연의 산화 양상에 영향을 주지 않는다.
2. 음이온의 종류는 흑연의 산화 양상에 영향을 주지 않는다.
3. 양이온과 음이온의 상호작용은 흑연의 산화 양상에 영향을 주지 않는다.

알칼리 염의 농도에 따른 산화 양상의 독립성은 다음과 같은 귀무 가설을 통해 이원배치 분산분석으로 조사되었다.

1. 알칼리 염의 농도는 흑연의 산화 양상에 영향을 주지 않는다.

분석을 진행할 때 반응시간, 산소 대 흑연 비 등 다른 공정 변수들은 동일하게 통제하여 진행하였다. 귀무가설의 기각 여부를 결정하기 위한 유의적 임계수준은 0.05 로 설정되었다.

2.6. 분석 방법

실험을 진행하고 난 뒤의 반응물은 전계 방출 주사 전자현미경 (Field Emission -Scanning Electron Microscope), X-선 회절 분석법 (X-ray diffraction) 그리고 라만 분광법 (Raman Spectroscopy) 을 통해 분석하였다.

전계 방출 주사 전자현미경 (FE-SEM, Sigma, Carl Zeiss)은 실험 후 입자의 형태를 확인하기 위해 사용되었고, X-선 회절 분석법 (PXRD, D-Max-2500 PC, Rigaku Co., Japan)은 입자의 결정성을 확인하기 위해 사용되었다. 마지막으로 라만 분광법 (DXR2xi, Thermo, USA)은 탄소의 sp^2 결합과 sp^3 결합 등 분자의 구조를 확인하기 위해 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흑연의 초임계수 산화 반응

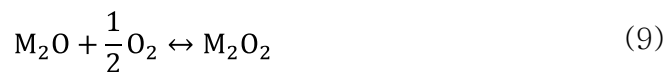
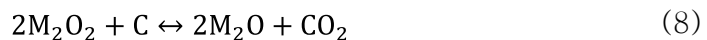
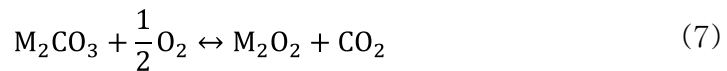
우선 촉매를 사용하지 않았을 경우 초임계수 내에서 흑연이 어느정도 산화되는지 제거율 E 를 식 (6) 과 같이 정의하여 확인해보았다.

$$E = 100 \frac{w_M}{w_G} [\%] \quad (6)$$

여기서 w_M 와 w_G 는 각각 산화 후의 혼합물의 무게와 초기 흑연의 무게를 말한다. 그림 3-1(a) 을 보면 산소 대 흑연 비가 0.215 ($O_2:G = 0.215$) 일 때 충분한 시간이 지난 후에도 제거율이 20 % 에서 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이는 과산화수소에 의해 제공된 산소의 대부분이 흑연의 산화에 참여했음을 보여준다. 하지만 그 외의 산소 대 흑연 비에서는 시간이 충분히 지나더라도 제공된 산소의 양이 전부 흑연을 산화시키지 못하는 것으로 관찰되었다. 산소 대 흑연 비가 1.06 ($O_2:G = 1.06$) 인 경우 제거율 E 가 약 57 % 이하로 넣어준 산소가 전부 흑연의 산화 반응에 참여하지 못하는 것으로 확인되었다. 그리고 비율이 2.12 와 3.18 까지 올라가는 경우 반응

시간이 16 분 이상 진행될 경우 제거율에서 유의미한 차이를 보이지 못하는 것을 확인할 수 있었다. 반응시간의 관점에서 봤을 때에는 16 분 이상에서 추가적인 흑연의 산화가 거의 일어나지 않는 것을 모든 산소 대 흑연 비 실험에서 확인할 수 있었다. 따라서 그 이후 진행된 촉매를 사용한 초임계수 산화 공정에서는 산소 대 흑연 비를 2.12로 두고 16 분 이내의 반응 시간에서 흑연의 산화 정도를 파악해 보았다.

그림 3-1(b)를 보면 모든 경우에서 알칼리 염을 촉매로 사용해준 경우 촉매를 사용하지 않은 실험과 비교하여 보다 높은 산화율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 일반적인 알칼리 염의 산화 공정에서 촉매 작용 기작에 대해서는 이미 연구된 바 있다. Mckee 등[42,43]의 연구 결과에 따르면 탄산알칼리인 M_2CO_3 가 계에 추가될 경우 다음과 같은 연속적인 반응을 통하여 이산화탄소의 생성이 가속화된다고 생각할 수 있다.



이러한 산화 환원 반응을 통해 알칼리 금속 이온 M 이 전자 공여체로 작용하여 산소분자가 탄소 표면에 전달되는 것을 도와 산화 반응을 더 촉진시킬 수 있다. 그림 3-1(b)를 통해 알칼리 염의 종류와 농도에 따른 개략적인 흑연의 산화 양상 차이를 확인할 수 있다. 가장 명확하게 확인되는 것은 빨간색으로 표현된 포타슘 염을 사용했을 때, 파란색으로 표시된 소듐염을 사용했을 때보다 더 흑연의 산화가 촉진되었다는 것이다. 그 외에 음이온의 종류에 따른 차이나 염의 농도에 따른 차이는 상대적으로 크지 않은 것으로 판단된다. 각 실험의 자세한 공정 조건들과 결과 값은 표 3-1 에 정리하였다.

보다 수치화된 정보를 얻기 위해 통계적가설검정을 통해 각 알칼리 염의 효과에 대해 보다 구체적으로 확인해보았다. 표 3-2 을 보면 양이온, 음이온 그리고 양이온과 음이온의 상관관계의 효과에 대해 확인해볼 수 있다. 앞서 설정하였던 귀무가설들을 다시 확인해보면,

1. 양이온의 종류는 흑연의 산화 양상에 영향을 주지 않는다.
2. 음이온의 종류는 흑연의 산화 양상에 영향을 주지 않는다.
3. 양이온과 음이온의 상호작용은 흑연의 산화 양상에 영향을 주지 않는다.

3 가지로 나누어 가설들을 검토해보기로 하였다.

설정한 통계적 유의수준인 0.05 와 p 값들을 비교해보면, 모든 반응시간에서 양이온에 대한 귀무가설은 기각되었음을 확인할 수 있다. 양이온의 수준은 포타슘과 소듐 두가지로 구성되어 있기 때문에, 추가적인 사후검정 없이도 소듐을 사용한 경우와 포타슘을 사용한 경우 흑연의 제거율은 통계적으로 유의미한 차이를 보인다고 할 수 있다.

이는 두 양이온을 사용한 각각의 데이터의 집단에서 집단 간의 차이가 집단 내에서 발생하는 차이에 비해 유의미하게 크다는 말로 양이온의 종류는 흑연의 산화 양상에 유의미한 영향을 끼친다고 할 수 있다. 반대로 음이온을 기준으로 그룹화된 실험들의 경우 p 값이 항상 유의적 임계수준 보다 높은 것을 확인할 수 있다. 음이온의 종류에 따른 데이터의 차이는 각 음이온의 종류에 따라 구분된 집단의 데이터 차이와 비교하여 유의미한 차이를 갖지 못하는 것으로 음이온의 경우 흑연의 산화 양상에 통계적으로 유의미한 영향을 미치지 못한다고 할 수 있다. 양이온과 음이온의 상호작용 역시 마찬가지로의 이유($p > 0.05$)로 흑연의 산화 양상에 큰 영향을 미치지 못한다고 판단된다. 염의 농도에 따른 효과도 일원배치 분산분석으로 따로 확인해보았을 때, 귀무가설이 기각되고 농도에 따른 흑연의 산화 양상에 영향을 미친다고 판단할 수 있었지만, 그 영향이 차이가 양이온의 종류에

따른 차이보다는 작은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 차이를 가지적으로 확인하기 위해 그림 3-3 을 확인해 보았다. 그림 3-3 (a)를 보면 포타슘염을 사용한 경우와 소듐염을 사용한 경우 모든 반응시간에서 그룹 내 편차보다 그룹 간의 편차가 더 큰 것을 확인할 수 있다. 반대로 3-3(b)에서는 수산화염과 탄산염의 그룹 내 편차가 그룹 간 편차보다 큰 것을 확인할 수 있어 음이온에 의한 영향이 흑연의 산화 속도에 유의미한 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다. 3-3(c) 및 3-3(d) 두 가지 그래프에서 각각 포타슘과 소듐염의 농도에 따른 흑연의 산화 속도에 미치는 영향을 확인할 수 있었는데, 두 경우 모두 농도별 유의미한 차이를 갖기는 하지만 그 크기가 양이온의 영향에 비해 작은 것을 확인할 수 있었다.

이렇듯 소듐과 포타슘의 촉매 능력에 큰 차이가 나는 이유는 몇 가지 생각해볼 수 있는 근거가 있다. 우선 Ge 등[44]의 연구에 의하면 흑연과 양이온의 층간 화합물 안정성 차이에 기인할 수 있다. 흑연은 그래핀으로 잘 알려진 sp^2 구조의 판형 물질이 층층히 쌓여있는 것으로 이해할 수 있는데 층 내부의 강한 탄소원자간 공유결합과 달리 층간에는 상대적으로 약한 반 데르 발스 결합을 통해 연결되어 있다. 따라서 상대적으로 거리가 멀고 결합 세기가 약한 흑연의 층간에 다른 물질이 침투하여 층간 화합물을 형성할 수 있게 되는데, 알칼리 금속, 금속산화물, 금속염화물 그리고 루이스 산 등 여러

물질들이 그 대상이 될 수 있다. 층 사이에 침투한 물질들은 흑연 층의 공유 전자들과 상호작용을 하게 되고 각 물질의 성질에 따라 흑연 층으로부터 전자를 제공하거나 제공받으며 화학적 안정성을 갖게 된다. 우리가 잘 알고 있는 리튬 이온 배터리의 흑연 전극 같은 경우에도 흑연의 층 사이에 알칼리 금속인 리튬이 가역적으로 침투하고 저장되는 것을 원리로 사용한다[45]. Lenchuk 등[46]은 최근 소듐-흑연 층간 화합물의 열역학적 불안정성에 대해서 Density functional theory (DFT)에 근거하여 설명하였다. 소듐의 경우 층간 화합물을 형성하면서 얻게 되는 에너지보다 구조를 변형시키기 위해 필요한 에너지가 더 크지만 포타슘은 이러한 경향성이 반대로 작용하고 따라서 열역학적으로 보다 안정한 층간 화합물 구조를 갖게 된다. 알칼리 금속들은 원자의 크기가 커질수록 흑연과 층간 화합물 안정성이 더 커지는 양상을 보이는데 앞서 언급하였던 리튬의 경우 예외적으로 이온 크기가 너무 작아 층내 전자들과 공유결합을 형성하여 소듐보다 높은 화학적 안정성을 갖는 것으로 보고되었다[47].

흑연의 산화 작용에서 알칼리 금속이 촉매로 작용하기 위해서는 계 내에서 고유의 구조를 갖고 존재하고 있는 흑연의 표면에 최대한 빠르고 많은 직접적인 접촉이 필요하다. 만약 소듐과 포타슘 사이에 층간 화합물 형태의 안정성에 차이가 나게 된다면 같은 양이라도 일정 시간 내에 흑연 원자들과

접촉할 수 있는 알칼리 금속의 양에 차이가 발생할 것이고 이로 인해 흑연의 산화 반응 속도에 끼치는 영향력이 달라졌을 수 있다.

또한 초임계수 내에서 각 염들의 상 거동 차이에 의한 요인이 있을 수 있는지 확인해 보았다. 앞서 말했듯이 초임계수 산화 공정에서 항상 고려해야 할 요소 중 하나는 바로 무기염의 석출에 의한 관 막힘 현상이다. 초임계수는 밀도 조절에 따라 용해도의 조절이 가능하지만 염들의 종류에 따라 초임계수 조건에서 더 쉽게 석출되고 관 벽이나 장치 내부에 붙어 공정의 운전을 방해하는 “sticky”한 염들이 존재한다. 이런 현상을 보이지 않는 염들을 type 1 으로 분류하고 보이는 염들을 type 2 로 분류하였는데 이에 대한 여러가지 설명들이 존재한다. Type 1 은 초임계온도 조건에서 임계곡선과 교차하지 않는 연속된 용해 곡선을 가지게 되고 type 2 의 경우 용해 곡선과 임계 곡선의 교차점을 갖게 된다고 한다[48]. 초임계조건에서 Marshall[49]과 Valyashko[50]는 각각 두 가지 타입의 염들을 용해도 및 녹는점을 기준으로 분류하여 정리한 바 있다. Voisin 등[51]은 이를 표 3-3 과 같이 명시하였는데 본 연구에서 사용된 네 가지 알칼리 염 중에서 type 2 염으로 분류되는 것은 탄산소듐이 유일하다.

Mckee 등[42]은 고체의 알칼리 염과 흑연을 동시에 두고 산소가 풍부한 조건에서 온도를 올려주었을 때, 염의 녹는점에서부터 흑연의 산화가

촉진되었음을 보여주었고 이는 유동성이 확보되어야 촉매로서 작용할 수 있다는 사실을 보여준다. 그러나 탄산소듐의 흑연 산화 반응 속도에 대한 영향력은 앞서 통계적 검정에서 확인할 수 있듯이 수산화소듐과 큰 차이를 보이지 않았고, 실험 설계 내에서 양이온의 영향에 따른 차이의 범주 내의 값을 따르는 것으로 나타났다. 또한 음이온의 형태는 본 실험 진행 과정에서 수산화염, 탄산염 및 과산화염등 산화 환원 반응을 통해 지속적으로 변화할 수 있기 때문에 염의 분류에 따른 초임계 수 내에서 영향력 차이는 다른 요인에 비해 미미할 것으로 판단하였다.

마지막으로 양이온의 종류에 따른 반응 후 흑연 입자의 형태 차이를 고려해볼 수 있다. 고체 입자의 산화 반응에서 일반적으로 단위 질량당 표면적 또한 중요한 요소 중에 하나인데, 그림 3-2를 보면 각 알칼리 염을 통해 처리하고 난 흑연의 주사 현미경 사진을 확인할 수 있다. 그림 3-2(a)는 아직 아무런 처리도 가하지 않은 상태의 흑연인데 다양한 크기의 입자들이 같이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 초임계수 산화 반응을 거치고 난 나머지 입자들의 사진에서는 그림 3-2(b), (c), (d), (e), (f)를 확인해 보면 비교적 크기가 큰 입자($d > 20 \mu\text{m}$)들은 많이 사라진 것을 확인할 수 있고 더 작은 입자들이 많이 분포하는 것을 알 수 있다. 또한 소듐염을 사용한 경우 음이온에 상관없이 산화되고 남은 흑연의 모양이 일정한 기동 형태를 유지하고 있는

것을 확인할 수 있는 반면 포타슘염을 사용할 경우 더 불규칙하고 크기가 작은 입자들이 반응 후에 남는 것을 확인할 수 있다. 정확한 소듐의 역할은 알 수 없지만, 산화과정에서 이러한 입자의 모양과 크기 차이 때문에 단위질량당 표면적이 더 작아지게 되고 산화 속도가 상대적으로 느려지는 결과가 발생했을 것이라고 판단된다.

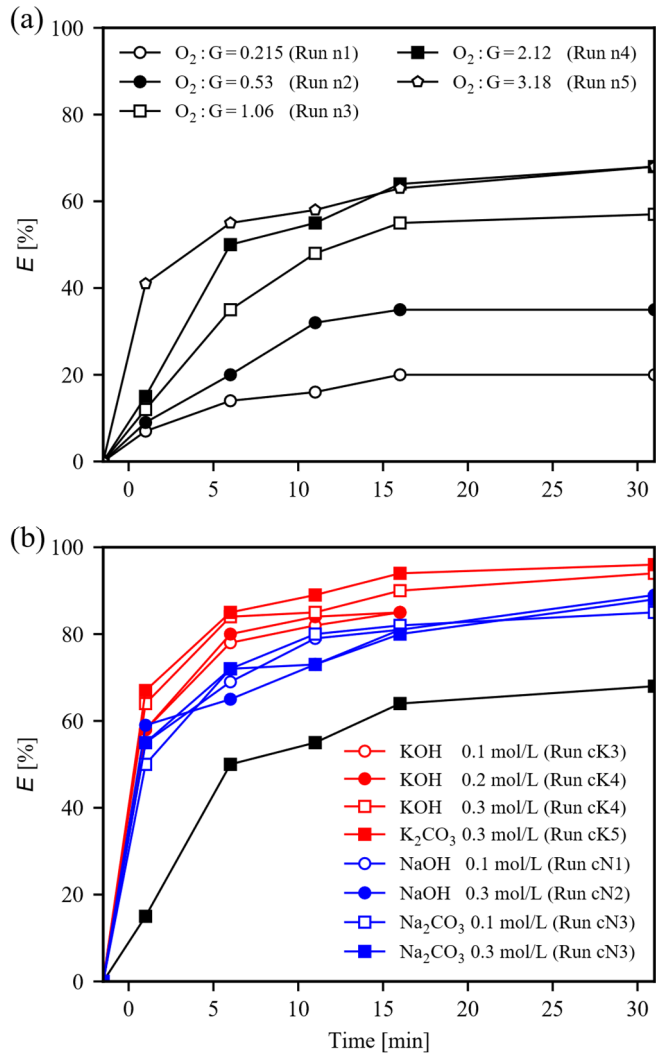


그림 3-1. 반응 시간에 따른 흑연의 제거율
 (a) 초기 산소 공급량에 따른 제거율
 (b) 알칼리 염의 종류와 농도에 따른 제거율

표 3-1. 공정 변수 별 초임계수 산화 공정에 의한 흑연의 제거율

시행	온도 [K]	물 밀도 [kg/m ³]	산소 대 탄소 비	알칼리 염 종류	염 농도 [mol/L]	반응 시간 [min]	제거율 E [%]
n1	673	357	0.215	None	0	1	7
n1	673	357	0.215	None	0	6	14
n1	673	357	0.215	None	0	11	16
n1	673	357	0.215	None	0	16	20
n1	673	357	0.215	None	0	31	20
n2	673	357	0.53	None	0	1	10
n2	673	357	0.53	None	0	6	21
n2	673	357	0.53	None	0	11	31
n2	673	357	0.53	None	0	16	35.5
n2	673	357	0.53	None	0	31	35
n3	673	357	1.06	None	0	1	12
n3	673	357	1.06	None	0	6	35
n3	673	357	1.06	None	0	11	48
n3	673	357	1.06	None	0	16	55
n3	673	357	1.06	None	0	31	57
n4	673	357	2.12	None	0	1	16
n4	673	357	2.12	None	0	6	50.5
n4	673	357	2.12	None	0	11	55
n4	673	357	2.12	None	0	16	64.5
n4	673	357	2.12	None	0	31	68
n5	673	357	3.18	None	0	1	28
n5	673	357	3.18	None	0	6	55
n5	673	357	3.18	None	0	11	63
n5	673	357	3.18	None	0	16	64
n5	673	357	3.18	None	0	31	68
cK1	673	357	2.12	KOH	0.1	1	57.5
cK1	673	357	2.12	KOH	0.1	6	71
cK1	673	357	2.12	KOH	0.1	11	79
cK1	673	357	2.12	KOH	0.1	16	82.75
cK1	673	357	2.12	KOH	0.1	31	89
cK2	673	357	3.18	KOH	0.1	1	65
cK2	673	357	3.18	KOH	0.1	6	79
cK2	673	357	3.18	KOH	0.1	11	83
cK2	673	357	3.18	KOH	0.1	16	84

cK3	673	357	2.12	KOH	0.2	1	59.5
cK3	673	357	2.12	KOH	0.2	6	79.5
cK3	673	357	2.12	KOH	0.2	11	82.5
cK3	673	357	2.12	KOH	0.2	16	85
cK4	673	357	2.12	KOH	0.3	1	63.5
cK4	673	357	2.12	KOH	0.3	6	83
cK4	673	357	2.12	KOH	0.3	11	85
cK4	673	357	2.12	KOH	0.3	16	89.5
cK4	673	357	2.12	KOH	0.3	31	94
cK5	673	357	2.12	K ₂ CO ₃	0.3	1	69.5
cK5	673	357	2.12	K ₂ CO ₃	0.3	6	85
cK5	673	357	2.12	K ₂ CO ₃	0.3	11	83.5
cK5	673	357	2.12	K ₂ CO ₃	0.3	16	92
cK5	673	357	2.12	K ₂ CO ₃	0.3	31	96
cN1	673	357	2.12	NaOH	0.1	1	53.5
cN1	673	357	2.12	NaOH	0.1	6	69.5
cN1	673	357	2.12	NaOH	0.1	11	78
cN1	673	357	2.12	NaOH	0.1	16	80.5
cN2	673	357	2.12	NaOH	0.3	1	56.5
cN2	673	357	2.12	NaOH	0.3	6	65
cN2	673	357	2.12	NaOH	0.3	11	74
cN2	673	357	2.12	NaOH	0.3	16	79.5
cN2	673	357	2.12	NaOH	0.3	31	89
cN3	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.1	1	52
cN3	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.1	6	73
cN3	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.1	11	78
cN3	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.1	16	81.5
cN3	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.1	31	85
cN4	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.3	1	52.5
cN4	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.3	6	69.5
cN4	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.3	11	74.5
cN4	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.3	16	80.5
cN4	673	357	2.12	Na ₂ CO ₃	0.3	31	88

표 3-2. 통계적 가설 검증을 위한 이원배치분산분석 결과

Factor	SS	F	P	SS	F	P	SS	F	P	SS	F	P
	반응 시간 = 1 분			반응 시간 = 6 분			반응 시간 = 11 분			반응 시간 = 16 분		
Cation	288.0	30.316	0.005	561.125	154.793	0.000	300.125	141.235	0.000	231.125	68.481	0.001
Anion	2.0	0.211	0.670	21.125	5.827	0.073	6.125	2.882	0.165	6.125	1.815	0.249
Cation:Anion	50.0	5.263	0.083	3.125	0.862	0.406	3.125	1.471	0.292	1.125	0.333	0.595
ϵ	38.0	n/a	n/a	14.5	n/a	n/a	8.5	n/a	n/a	13.5	n/a	n/a

표 3-3. 초임계수 내에서 용해도에 따른 무기 염들의 분류 [42]

Type 1 salts	Type 2 salts
According to Marshall classification	
LiClO ₄	Li ₂ SO ₄
NaCl, NaBr, NaI, NaNO ₃ , Na ₂ SeO ₄	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃
KCl, Kbr, KI, KNO ₃ , KBrO ₃ , KIO ₃	Na ₃ PO ₄
K ₂ CrO ₄ , KReO ₄	K ₂ SO ₄
NH ₄ Cl, NH ₄ Br, (NH ₄) ₂ SO ₄	
MgCl ₂ , MgI ₂	
CaCl ₂	
SrCl ₂ , SrBr ₂ , Sr(NO ₃) ₂	
BaCl ₂ , BaBr ₂ , Ba(NO ₃) ₂	
MnCl ₂	
FeCl ₃	
ZnCl ₂	
CdCl ₂ , CdBr ₂ , CdI ₂ , Cd(ClO ₄) ₂	
HgCl ₂	
TiCl, Ti ₂ SO ₄	
PbCl ₂ , PbBr ₂	
According to Valyashko classification	
KF, RbF, CsF	LiF, NaF
LiCl, LiBr, LiI	LiF
NaCl, NaBr, NaI	NaF
K ₂ CO ₃ , Rb ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃
Rb ₂ SO ₄	Li ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ , KLiSO ₄
Na ₂ SeO ₄	Li ₂ SiO ₃ , Na ₂ SiO ₃
K ₂ SiO ₃	Li ₃ PO ₄ , Na ₃ PO ₄
K ₃ PO ₄	CaF ₂
CaCl ₂ , CaBr ₂ , CaI ₂	SrF ₂
SrCl ₂ , SrBr ₂	BaF ₂
BaCl ₂ , BaBr ₂	

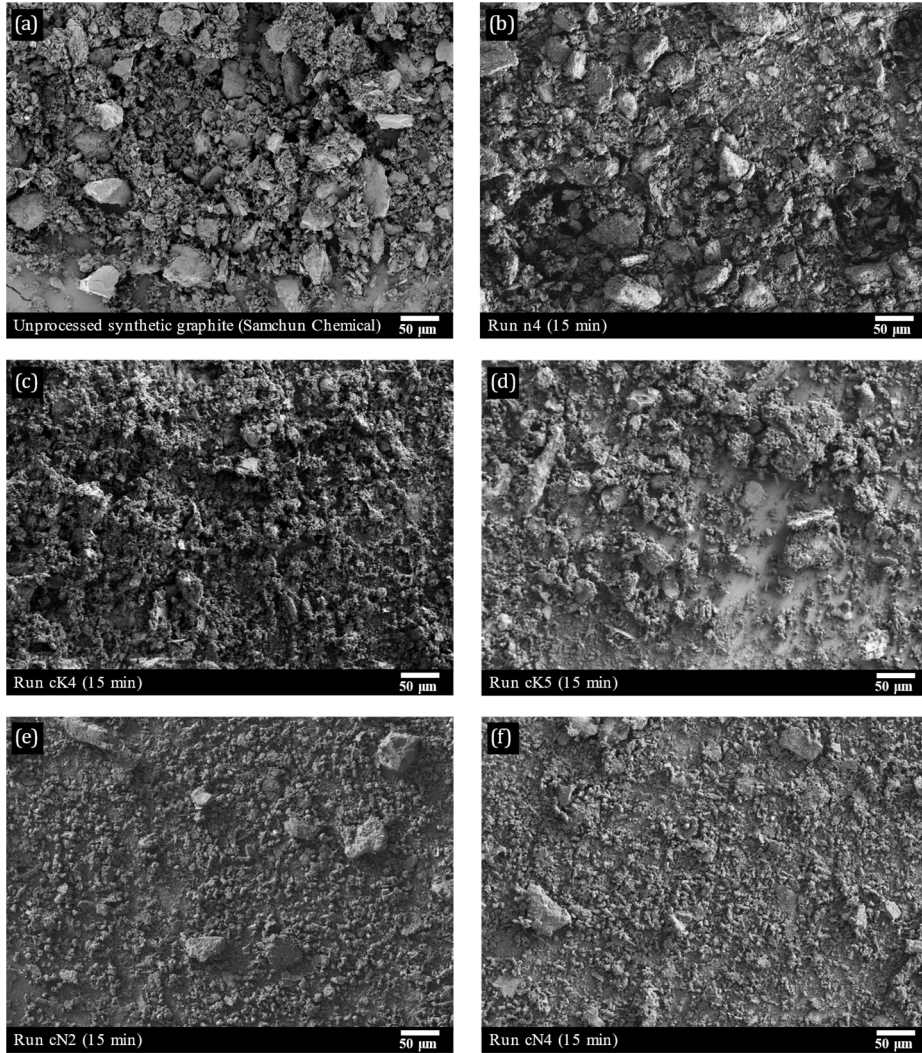


그림 3-2. 알칼리 염의 종류에 따른 초임계수 산화 공정 후 흑연의 주사 현미경 사진

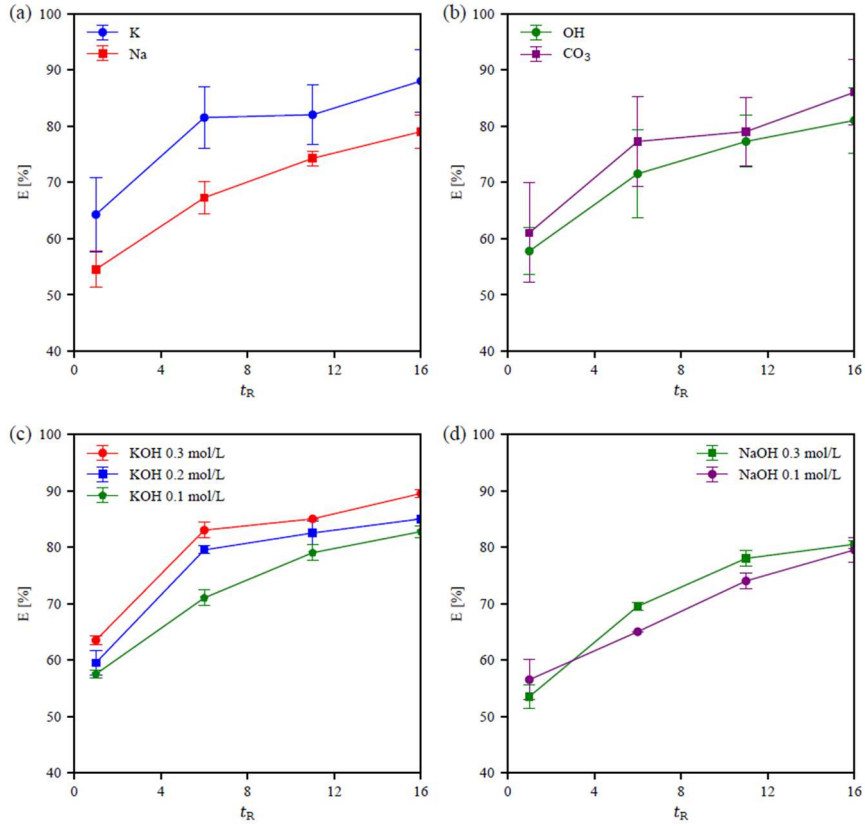


그림 3-3. 그룹 설정 별 그룹 내 편차 및 그룹 간 편차 가시화 그래프

- (a) 각 양이온 그룹 간의 편차 차이
- (b) 각 음이온 그룹 간의 편차 차이
- (c) KOH 농도 별 그룹 간의 편차 차이
- (d) NaOH 농도 별 그룹 간의 편차 차이

3.2. 흑연과 다이아몬드 혼합물의 초임계수 산화 반응

앞서 실험에 사용한 삼전화학(주)에서 구매한 흑연과 Advanced Abrasives Co.에서 구매한 합성 다이아몬드를 각각 75:25, 50:50, 25:75 그리고 0:100 의 중량비로 섞어 100 mg 을 맞춰준 후 초임계수 내에서 산화시켜보았다. 3.1 절에서 얻은 결과를 바탕으로 포타슘염만을 촉매로 사용하여 실험을 진행하였고, 산소 대 탄소 비는 2.12 에 염의 농도는 0.3 mol/L 그리고 반응 시간은 16 분으로 고정하여 진행하였다. 표 3-4 에 각 실험의 공정조건 및 시료에 대해 표시해 주었고, 그림 3-4 에서 실험 진행 후 제거율에 대해 막대그래프로 나타내었다. 수산화포타슘을 촉매로 사용한 경우 흑연의 비율이 25 %에서 75 %까지 올라갈 때 중량 변화가 21 %에서 69 % 였고 탄산포타슘을 사용했을 때 중량 변화는 22 %에서 70 %까지 증가하였다. 다이아몬드만 넣고 실험을 진행한 0:100 조건의 실험 결과를 보면 수산화포타슘의 경우 약 8 % 정도의 중량 손실이 일어났고, 탄산포타슘을 사용했을 때에는 중량 손실이 일어나지 않았다. 그림 3-4 의 그래프에서 제거율은 중량 변화가 모두 흑연에서 발생하였다고 가정하고 측정한 값인데, 이 경우에도 항상 탄산포타슘을 사용하였을 때 제거율이 더 높은 것을 확인할 수 있다.

이를 근거로 생각해 보았을 때, 탄산포타슘이 흑연 제거 효율뿐만 아니라 다이아몬드에 손상도 더 적게 간다고 생각되어 더 적절한 촉매물질이라고 판단하였다. 그림 3-5는 탄산포타슘을 사용하였을 때 실험 진행 후 각 샘플을 주사 현미경으로 관찰한 사진이다. 그림 3-5(a), (b), (c)의 경우 완벽히 제거되지 않은 소량의 흑연이 남아있는 것을 확인할 수 있고 그림 3-5(d)에서는 그림 2-1(c)와 비교해 보았을 때 다이아몬드의 모양이나 크기에 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있었다. 그림 3-7은 수산화포타슘을 사용하였을 때 실험 진행 후 샘플의 주사 현미경 사진이다. 그림 3-7(a), (b), (c)에서는 그림 3-5와 크게 차이를 확인할 수 없지만, 그림 3-7(d)를 확인해보면 그림 2-1(c)와 비교해보았을 때 입자 표면에 산화에 의해 손상된 것으로 보이는 흔적들이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

이 외에도 X-선 회절 분석을 통해서 각 실험 전 후에 변화에 대해 알아보았다. 다이아몬드는 각각 (111) 표면과 (220) 표면에 대응하여 $2\theta = 44.19^\circ$ 와 $2\theta = 75.79^\circ$ 에서 두 가지의 대표적인 피크가 발생하고 흑연의 경우 (002) 표면에 의해 $2\theta = 26.7^\circ$ 에서 대표적인 피크가 나타나는 것으로 알려져 있다. 그림 3-6를 보면 흑연으로부터 발생하는 피크가 탄산포타슘을 사용한 초임계수 산화 공정을 통해 제거되는 반면 다이아몬드는 크게 영향을 받지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 Shpilman 등[52]이 고온의 수열반응

조건 하에서 다이아몬드와 흑연의 산화 반응속도를 비교해 보았을 때, 흑연이 두자릿 수 이상 차이의 빠른 반응속도를 보인다는 결과와 일치하여 촉매를 사용한 본 실험에서도 그 경향성이 유지됨을 확인할 수 있었다. 그림 3-8은 수산화포타슘을 사용한 초임계수 산화 공정에서 처리된 각 샘플의 X-선 회절 분석 그래프로 3-6 과 크게 차이가 나지 않는 것으로 보아 수산화포타슘을 이용한 경우에도 처리 후 다이아몬드의 표면에 약간의 손상은 발생할 수 있지만, 그 양이 많지 않고 격자 구조에 영향을 미칠 정도는 아닌것으로 판단할 수 있었다.

표 3-4. 초임계수 산화 공정에서 흑연과 다이아몬드 혼합물의 중량비
 및 포타슘 염 종류에 따른 흑연 제거율

시행	온도 [K]	물 밀도 [kg/m ³]	산소 대 탄소 비	알칼리 염 종류	중량비 [w _D :w _G]	제거율 E [%]
cH1	673	357	2.12	KOH	25:75	92.0
cH2	673	357	2.12	KOH	50:50	90.0
cH3	673	357	2.12	KOH	75:25	84.0
cH4	673	357	2.12	KOH	100:0	n/a
cC1	673	357	2.12	K ₂ CO ₃	25:75	93.3
cC2	673	357	2.12	K ₂ CO ₃	50:50	92.0
cC3	673	357	2.12	K ₂ CO ₃	75:25	88.0
cC4	673	357	2.12	K ₂ CO ₃	100:0	n/a

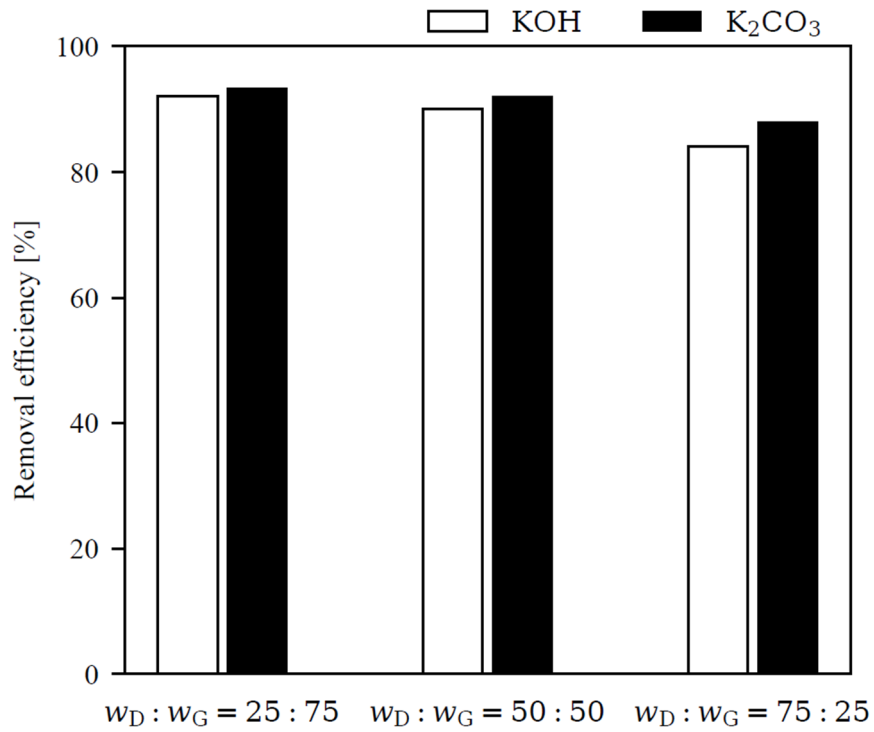


그림 3-4. 막대그래프로 표현한 흑연과 다이아몬드 혼합물의 중량비 및 포타슘 염 종류에 따른 흑연의 제거율

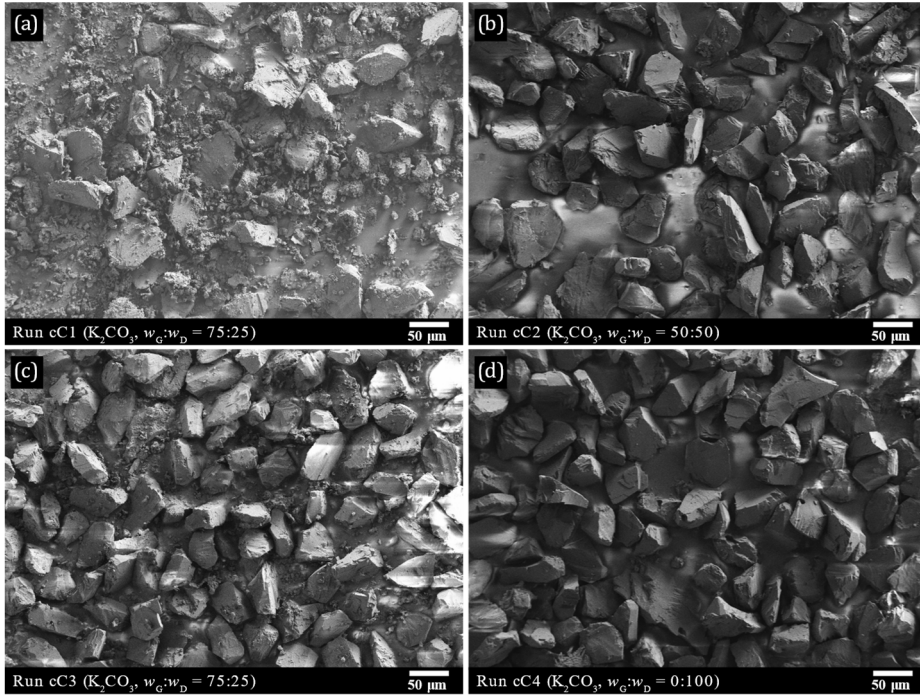


그림 3-5. 탄산포타슘을 사용한 반응 후 흑연과 다이아몬드 혼합물의 주사 현미경 사진

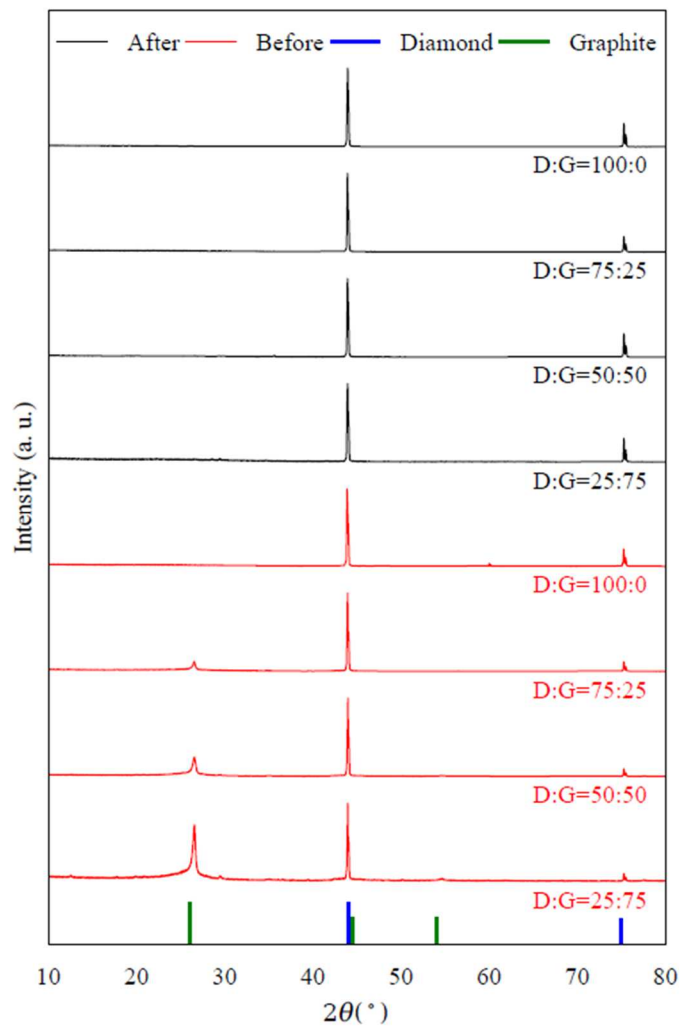


그림 3-6. 탄산포타슘을 사용한 반응 전 후의 흑연과 다이아몬드 혼합물의 X-선 회절 분석 결과

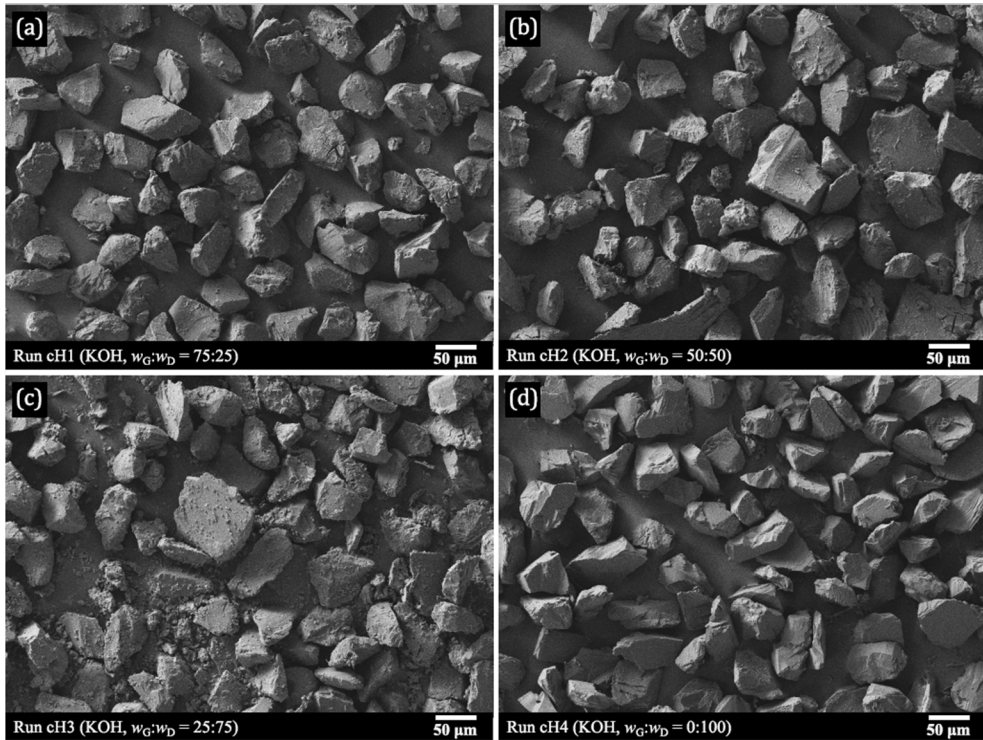


그림 3-7. 수산화포타슘을 사용한 반응 후 흑연과 다이아몬드 혼합물의 주사 현미경 사진

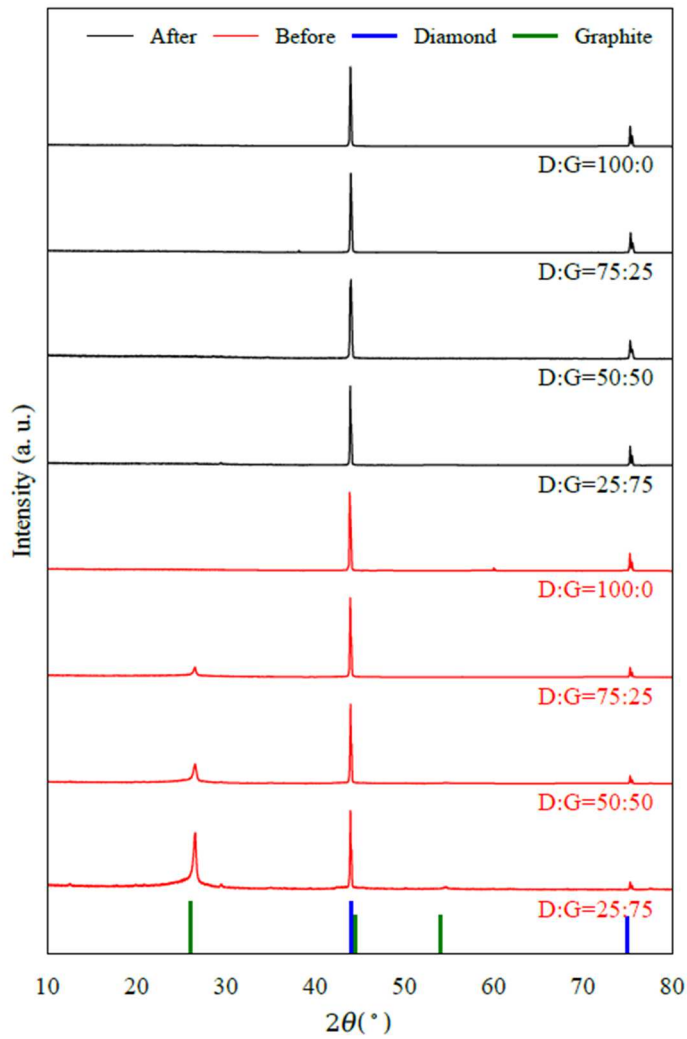


그림 3-8. 탄산포타슘을 사용한 반응 전 후의 흑연과 다이아몬드 혼합물의 X-선 회절 분석 결과

3.3 실제 합성 다이아몬드와 잔류 흑연 혼합물의

초임계수 산화 반응

마지막으로 탄산포타슘을 촉매로 사용한 초임계수 산화 공정에서 실제 고온고압법을 통해 합성된 다이아몬드와 잔류 흑연의 혼합물을 처리해보았다. 제공받은 혼합물의 흑연과 다이아몬드 혼합물의 초기 중량비를 정확하게 파악할 수 없기 때문에 정확한 수율과 순도를 파악하지 못했지만 앞서 진행한 실험들로부터 다이아몬드의 손상 없이 흑연만을 선택적으로 제거할 수 있음을 확인하였으므로 흑연이 완벽히 제거되었는지를 확인하는 것을 목표로 하였다. 3.1 장과 3.2 장의 실험결과를 바탕으로 조건을 제한하였고 실험은 산소 대 탄소 비 2.12 에 반응 시간 16 분, 탄산포타슘 0.3 mol/L의 환경에서 진행되었다. 온도와 압력 등은 앞선 실험들과 모두 동일하게 진행하였다.

그림 3-9 에서 실제 고온고압법을 통해 합성된 다이아몬드와 잔류 흑연 혼합물 샘플을 초임계유체 산화 공정으로 처리한 후 얻어진 실험 결과물을 주사현미경과 X-선 회절 분석을 통해 확인해 본 결과를 나타내었다. 그림 3-9(a)의 주사현미경 사진을 보면 흑연이 대부분 성공적으로 제거되었고,

다이아몬드의 형태에는 특별한 손상이 일어나지 않은 것을 확인할 수 있다. 그림 3-9(b)의 X-선 회절 분석 결과를 통해 산화공정을 거치기 전의 혼합물과 산화 공정 후의 반응물을 비교해볼 수 있다. $2\theta = 26.7^\circ$ 에서 표현되는 흑연의 피크가 사라지고 다이아몬드만이 남은 것을 다시 확인할 수 있다.

라만 분광법은 라만 현상을 이용하여 분자 구조에 관한 정보를 얻는 실험 방법으로 흑연이나 그래핀 혹은 다이아몬드 등 탄소물질들의 sp^2 및 sp^3 결합에 의한 구조적 특성들에 따라 구분이 가능하기 때문에 다양한 탄소물질들의 분석에 활발히 사용된다[53,54]. 순수한 다이아몬드는 1332 cm^{-1} 에서 단일 피크를 형성하고 일반적인 다결정 흑연의 경우 1353 cm^{-1} 에서 D 밴드를 형성하고 1592 cm^{-1} 에서 G 밴드를 형성한다. D 밴드는 흑연의 가장자리나 구조적 결함에 의해 발생하고 G 밴드는 sp^2 구조에 의해 발생하기 때문에 이 비율을 통해 흑연화의 정도를 나타내기도 한다[55]. 그림 3-10 을 보면 산화 공정 전 후의 혼합물 샘플에 대한 라만 스펙트럼을 비교해볼 수 있다. 그림에 표시된 것처럼 각 라만 스펙트럼은 두 개의 로렌츠 함수가 중첩되어 있는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 식 (11)와 같이 두 피크를 분리하여 세기와 위치를 확인하였다.

$$I(\omega) = a_1 \frac{b_1^2}{(\omega - \omega_1)^2 + b_1^2} + a_2 \frac{b_2^2}{(\omega - \omega_2)^2 + b_2^2} \quad (11)$$

산화 공정 처리 이전의 혼합물의 경우 그림 3-10(a)를 보면 1353 cm^{-1} 에서 D 밴드를, 1592 cm^{-1} 에서 G 밴드에 의한 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있고 각각의 세기는 558.3 그리고 471.6 인것을 확인할 수 있다. 따라서 초기 혼합물의 경우 라만 분광법에 의해 흑연이 나타내는 피크만을 확인할 수 있었다. 산화 공정 처리 후의 샘플을 그림 3-10(b)에서 보면 1332 cm^{-1} 그리고 1451 cm^{-1} 에서 두 가지 피크가 각각 1495.9 그리고 9.7 의 세기로 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 큰 피크의 경우 순수한 다이아몬드로부터 발생한 피크임을 알 수 있고 작은 피크의 경우 무정형 탄소질로부터 발생한 것으로 보이는데 흑연이 산화되고 소량의 잔여물들이 남은것으로 판단된다. 앞서 확인했던 주사 현미경 사진 결과와 X-선 회절 분석을 같이 고려해본 결과 촉매를 사용한 초임계수 산화 공정을 통해 실제 산업체에서 생성된 합성 다이아몬드로부터 잔류 흑연을 성공적으로 제거했음을 알 수 있었다.

추가적으로 11 분동안만 반응을 진행시킨 후 반응기에서 완전히 산화되지 않고 남아있는 흑연 입자들을 회수하여 주사 현미경으로 확인했을 때 완전히 산화되지 않고 남은 흑연에서 특이한 현상을 확인할 수 있었다. 그림 3-11 를

보면 층층히 쌓여있는 흑연에 육각형 모양으로 층간 평면에 수직인 방향으로 구멍이 발생한 것처럼 보인다. Tomai 등[56]과 Mckee 등[43]에 의해 초임계 수 내에서 흑연의 이방성 식각에 대한 연구가 보고되어 있는데 금속 촉매가 산화 환경에서 흑연 표면에 접촉하게 되면 산소를 전달해주는 역할을 하며 표면 위에서 이동하며 지속적으로 근접한 sp^2 구조를 파괴하며 특정 각도로 이동하며 운하 같은 길을 만들게 된다. 그림 3-11 에서도 하나의 층에만 집중하면 특별한 각도를 기준으로 그런 산화가 진행되었다고 볼 수 있다. 하지만 층 내의 방향으로 산화가 발생하는 동시에 수직 방향으로도 산화가 동반되어 깊은 육각 구조의 깊은 구멍 형태의 산화가 동시에 진행되었다고 가정하면, 기존에 이러한 형태의 산화가 보고된 것은 확인하지 못했다. 합성 다이아몬드의 잔류 흑연을 처리하는 연구들에서는 충분히 산화가 진행되지 않았을 때 흑연 샘플에 대한 언급을 따로 확인할 수 없었고, 그 외에 흑연의 산화에 대한 연구는 현재 더 산화력이 약한 조건들에서 산화와 박리를 동시에 진행시켜 그래핀옥사이드를 합성하는 것을 목표로 하는 연구들이 가장 활발하게 진행되고 있어 유사한 결과를 찾기 어려움이 있었다[57-59]. 다만 초임계유체를 이용한 그래핀 및 그래핀 유도체들과 같은 2D 물질들에 대한 연구들이 점차 활발하게 진행되고 있는 추세이고[60], 합성 다이아몬드와

관련된 연구는 아니지만 추후 초임계수 공정을 통한 흑연의 산화 연구에
참고가 될 수 있는 자료가 될 것으로 생각된다.

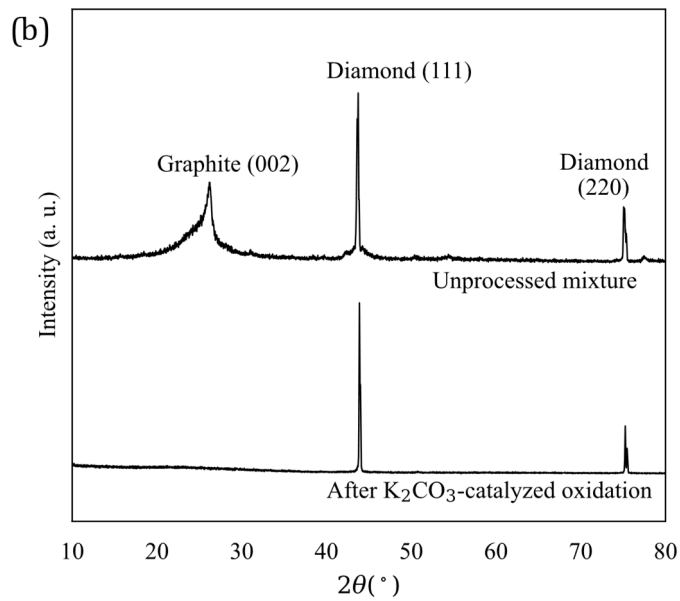
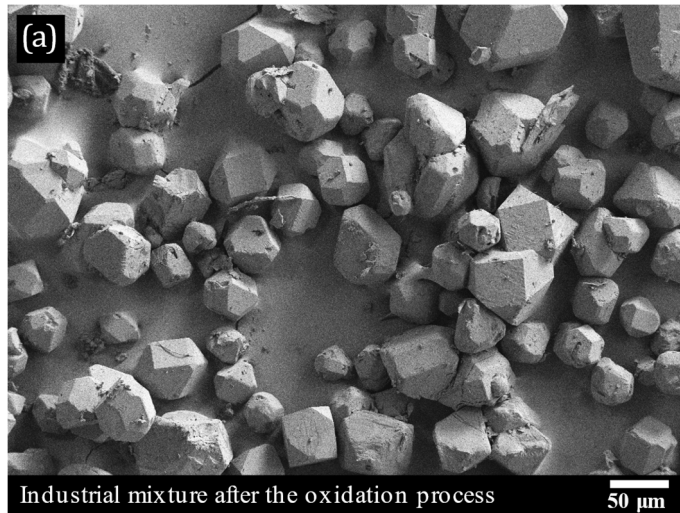


그림 3-9. 합성 다이아몬드와 잔류 흑연 혼합물의 반응 후 주사 현미경 사진 및 X-선 회절 분석 결과

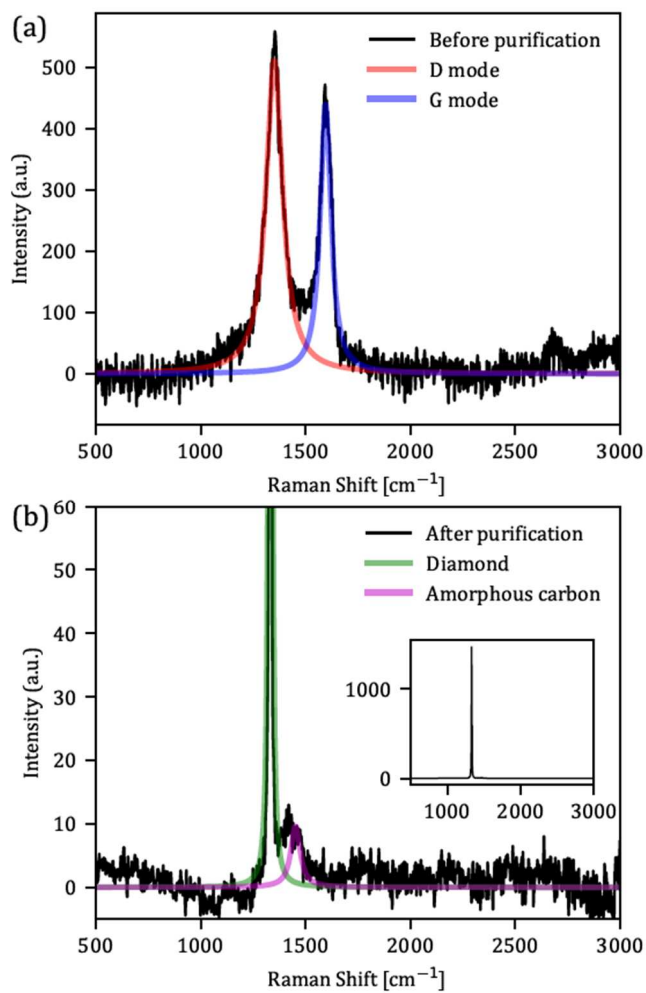


그림 3-10. 합성 다이아몬드와 잔류 흑연 혼합물의 반응 전 후 라만 분석 결과

- (a) 초임계수 산화 반응 전 흑연과 다이아몬드 혼합물의 라만 분석 결과
- (b) 초임계수 산화 반응 후 다이아몬드의 라만 분석 결과

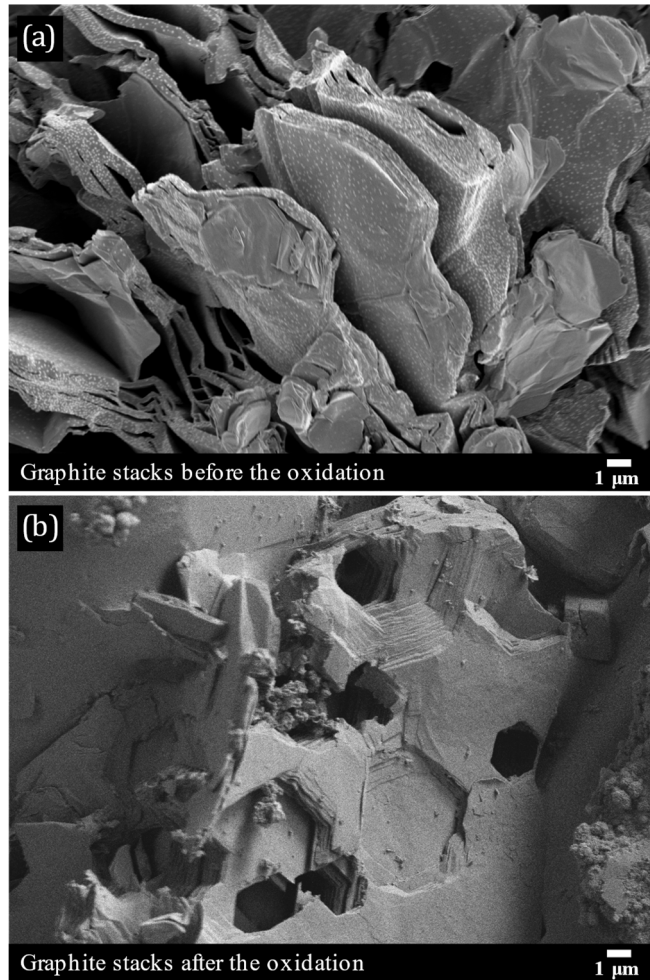


그림 3-11. 잔류 흑연의 주사 현미경 사진

(a) 초임계수 산화 반응 전 잔류 흑연

(b) 초임계수 산화 반응 10 분 처리 후 부분 산화된 잔류 흑연

4. 결론

본 연구에서는 알칼리 염을 촉매로 사용한 초임계수 산화 공정이 기존에 산업에서 사용되고 있는 합성 다이아몬드의 세정 공정들과 비교하여 충분히 대안으로 적용될 수 있음을 보여주었다. 순수한 흑연만을 시료로 사용하여 초임계수 산화 공정 내에서 산화 양상을 알아보았고, 알칼리 염을 촉매로 사용하였을 때 확실한 향상이 있음을 확인하였다. 산소 농도에 따른 변화, 반응 시간에 따른 변화 그리고 알칼리 염의 농도와 종류에 따른 산화 양상의 변화를 알아보았고 포타슘염을 촉매로 사용하였을 때, 소듐염보다 더 나은 결과를 보이는 것을 알 수 있었다.

포타슘 염을 사용하여 흑연과 다이아몬드를 원하는 중량비로 섞어 진행해준 실험에서는 탄산포타슘이 수산화포타슘보다 흑연의 선택적 제거에 더 훌륭한 결과를 보이는 것을 확인하였다. 탄산포타슘이 근소하게 흑연의 제거율도 높았으며, 순수한 다이아몬드만 처리하였을 때 손실도 적은 것을 처리 전후의 중량 비교 및 주사 현미경 사진을 통해 확인할 수 있었다.

실제 합성 다이아몬드와 잔류 흑연 시료를 탄산포타슘을 촉매로 사용한 초임계수 산화 공정을 통해 처리해본 결과 다이아몬드에 손상 없이 흑연이 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 습식공정처럼 강한 산을

사용하지 않고, 기존의 건식공정보다는 낮은 온도에서 빠른 시간 내에 처리가 가능한, 알칼리염을 촉매로 사용한 초임계수 산화 공정을 새로운 합성 다이아몬드 세정 공정으로 제시할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] P.N. Nesterenko, P.R. Haddad, Diamond-related materials as potential new media in separation science, *Anal Bioanal Chem.* 396 (2010) 205–211.
- [2] E. Brillas, C.A. Mart, et al., *Synthetic Diamond Films; Preparation, Electrochemistry, Characterization, And Applications*, John Wiley & Sons. (2011).
- [3] K.A. Najar, N.A. Sheikh, M.M. Butt, S. Mushtaq, M.A. Shah, Engineered Synthetic Diamond Film as a Protective Layer for Tribological and Machining Applications: A Review, *J Bio Tribocorros.* 5 (2019).
- [4] A.A. Altukhov, M.S. Afanas'ev, V.B. Kvaskov, V.E. Lyubchenko, A.Y. Mityagin, E.N. Murav'ev, L.A. Pomortsev, V.A. Potapov, B. v. Spitsyn, Application of diamond in high technology, *Inorganic Materials.* 40 (2004).
- [5] M. Liao, Progress in semiconductor diamond photodetectors and MEMS sensors, *Functional Diamond.* 1 (2021) 29–46.
- [6] Y. Wu, J. Tong, L. Ruan, F. Luo, G. Liu, ... R.Z.-C.M., N-type diamond semiconductor induced by co-doping selenium and boron, *Computational Materials Science.* 196 (2021) 110515.
- [7] F. Bundy, H. Hall, H.S., Man-made diamonds, *Nature.* 176 (4471) (1955) 51-55.

- [8] R.H. Wentorf, The synthesis of diamonds, *I mind: Creativity in technology*. (1992) 154-165.
- [9] S. Eaton-Magaña, J. Shigley, C.B., Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: a review, *Gems & Gemology*, 53 (3) (2017) 262-284.
- [10] Yuri N. Palyanov, Igor N. Kupriyanov, Alexander F. Khokhryakov and Yuri M. Borzdov, High-pressure crystallization and properties of diamond from magnesium-based catalysts, *CrystEngComm*. 19 (31) (2017) 4459-4475.
- [11] Amanda M. Schrand, Suzanne A. Ciftan Hens, and Olga A. Shenderova, Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 34 (2009) 18–74.
- [12] I. Konyashin and B. Ries, *Cemented carbides*, Elsevier, Amsterdam. (2022).
- [13] D. Garrett, W. Tong, D. Simpson, H.M.- Carbon, undefined 2016, Diamond for neural interfacing: a review, *Carbon*. 102 (2016) 437–454.
- [14] C. Chen, Q. Chen, Recent development in diamond synthesis, *Int. J. Mod. Phys. B* 22 (04) (2008) 309–326.

- [15] E. Małysa, Z. Ociepa, J. Stachurski, Studies of floatability of graphite and synthetic diamond, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Miner. Resour. Manag.* 15 (1) (1999) 149–165.
- [16] Y. Nakahiro, S. Wakabayashi, E. Kusaka, M. Niinae, Flotation for removing impurities from synthesized diamond, *Min. Mat. Process. Inst. Jpn.* 109 (1993) 219-219.
- [17] Y. Kuroyama M. A. Araki, Method for purifying diamond (U.S. Patent 4578260A 1986).
- [18] A.M. Schrand, S.A.C. Hens, O.A. Shenderova, Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 34 (2009) 18–74.
- [19] Q. Chen, Y. Qian, 671 Z Lou - US Patent App. 10/534, Process for producing diamond, graphite or mixture of diamond and graphite, (U.S. Patent Application No. 10/534,671 2006).
- [20] O. a. Koz'menko, V.G. Vins, The methods of complete purification of diamonds, *Inorganic Materials.* 45 (14) (2009) 1564–1565.
- [21] I. Petrov, O. Shenderova, V. Grishko, V. Grichko, T. Tyler, G. Cunningham, G. McGuire, Detonation nanodiamonds simultaneously purified and modified by gas treatment, *Diam Relat Mater.* 16 (12) (2007) 2098–2103.
- [22] H. Weingärtner, E.U. Franck, Supercritical water as a solvent, *Angewandte Chemie - International Edition.* 44 (2005) 2672–2692.

- [23] Ž. Knez, M. Hrnčič, M. Čolnik, M.Š.-T.J. of S. Fluids, Chemicals and value added compounds from biomass using sub-and supercritical water, *J. Supercrit. Fluids*. 133 (2018) 591–602.
- [24] P.A. Marrone, Supercritical water oxidation—current status of full-scale commercial activity for waste destruction, *J. Supercrit. Fluids*. 79 (2013) 283–288.
- [25] M. Bermejo, M.C.-Aic. journal, undefined 2006, Supercritical water oxidation: a technical review, *Wiley Online Library*. 52 (2006) 3933–3951.
- [26] S. Koda, K. Maeda, K. Sugimoto, M. Sugiyama, Oxidation reactions of solid carbon in supercritical water, *Combust. Sci. Technol.* 178 (1–3) (2006) 487–507.
- [27] M. Sugiyama, M. Kataoka, H. Ohmura, H. Fujiwara, S. Koda, Oxidation of Carbon Particles in Supercritical Water: Rate and Mechanism, *Ind Eng Chem Res.* 43 (2004) 690–699.
- [28] F. Marias, F. Mancini, F. Cansell, J. Mercadier, Hydrothermal oxidation treatment of solid particles between 250 and 350°C: modelling and experiments, *J. Supercrit. Fluids*. 41 (3) (2007) 352–360.
- [29] S. Sriramulu, S. Sane, P. Agarwal, T. Mathews, Mathematical modelling of fluidized bed combustion: 1. Combustion of carbon in bubbling beds, *Fuel*. 75 (12) (1996) 1351–1362.

- [30] I. Bews, A. Hayhurst, S. Richardson, S. Taylor, The order, Arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon, *Combust. Flame.* 124 (1–2) (2001) 231–245.
- [31] D.-S. Lee, E.F. Gloyna, L. Li, Efficiency of H₂O₂ and O₂ in supercritical water oxidation of 2,4-dichlorophenol and acetic acid, *J. Supercrit. Fluids.* 3 (4) (1990) 249–255.
- [32] P.E. Savage, J.B. Dunn, J. Yu, Recent advances in catalytic oxidation in supercritical water, *Combust. Sci. Technol.* 178 (1–3) (2006) 443–465.
- [33] Z. Jiang, Y. Li, S. Wang, C. Cui, C. Yang, J. Li, Review on mechanisms and kinetics for supercritical water oxidation processes, *Appl. Sci.* 10 (14) (2020) 4937.
- [34] H. Xie, F. Yin, T. Yu, J.-T. Wang, C. Liang, Mechanism for direct graphite-to diamond phase transition, *Sci. Rep.* 4 (1) (2014) 1–5.
- [35] S.-C. Zhu, X.-Z. Yan, J. Liu, A.R. Oganov, Q. Zhu, A revisited mechanism of the graphite-to-diamond transition at high temperature, *Matter.* 3 (3) (2020) 864–878.
- [36] K. Li, J. Zhang, Z. Liu, X. Ning, T. Wang, Gasification of graphite and coke in carbon–carbon dioxide–sodium or potassium carbonate systems, *Ind. Eng. Chem.* 53 (14) (2014) 5737–5748.

- [37] S. Koda, Oxidation reactions of solid carbonaceous and resinous substances in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids.* 47 (3) (2009) 400–406.
- [38] J. Zhang, J. Gu, Y. Han, W. Li, Z. Gan, J. Gu, Supercritical water oxidation vs supercritical water gasification: Which process is better for explosive wastewater treatment?, *Ind Eng Chem Res.* 54 (2015) 1251–1260.
- [39] M. Mahmoudi, K. Raeissi, F. Karimzadeh & M. A. Golozar, A study on corrosion behavior of graphene oxide coating produced on stainless steel by electrophoretic deposition, *Surface and Coatings Technology.* 372 (2019) 327-342.
- [40] W. Wagner, A. Pruß, The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *J. Phys.Chem. Ref. Data.* 31 (2) (2002) 387–535.
- [41] A.P. Montgomery, C. Dobie, R. Szabo, L. Hallam, M. Ranson, H. Yu, D. Skropeta, Design, synthesis and evaluation of carbamate-linked uridyl-based inhibitors of human st6gal i, *Bioorg. Med. Chem.* 28 (14) (2020), 115561.
- [42] D. McKee, D. Chatterji, The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions, *Carbon.* 13 (5) (1975) 381–390.
- [43] D. McKee, Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon, *Fuel.* 62 (2) (1983) 170–175.

- [44] Z. Ge, H. Jin, L. Guo, Hydrogen production by catalytic gasification of coal in supercritical water with alkaline catalysts: explore the way to complete gasification of coal, *Int. J. Hydrog. Energy*. 39 (34) (2014) 19583–19592.
- [45] H. Zhang, Y. Yang, D. Ren, L. Wang, X.H.-E.S., Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances, *Energy Storage Materials*. 36 (2021) 147-170.
- [46] O. Lenchuk, P. Adelhelm, D. Mollenhauer, New insights into the origin of unstable sodium graphite intercalation compounds, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (35) (2019) 19378–19390.
- [47] H. Moriwake, A. Kuwabara, C.A.J. Fisher, Y. Ikuhara, Why is sodium-intercalated graphite unstable?, *RSC Adv.* 7 (2017) 36550–36554.
- [48] M. Hodes, P. Marrone, G. Hong, ... K.S.-T.J., Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: fundamentals and research, *J. Supercrit. Fluids*. 29 (3) (2004) 265-288.
- [49] W. L. Marshall, Water and its solutions at high temperature and high pressure, *Chemistry*. 48 (2) (1975) 36.
- [50] V. M. Valyashko, Phase equilibria in water-salt systems: some problems of solubility at elevated temperature and pressure, *High temperature and high pressure electrochemistry in aqueous solutions*. 4 (1976) 153-157.

- [51] T. Voisin, A. Erriguible, D. Ballenghien, D. Mateos, A. Kunegel, F. Cansell, & C. Aymonier, Solubility of inorganic salts in sub-and supercritical hydrothermal environment: Application to SCWO processes, *J. Supercrit. Fluids*. 120 (2017) 18-31.
- [52] Z. Shpilman, I. Gouzman, E. Grossman, L. Shen, T.K. Minton, J.T. Paci, G.C. Schatz, R. Akhvlediani, A. Hoffman, Oxidation and etching of CVD diamond by thermal and hyperthermal atomic oxygen, *Journal of Physical Chemistry C*. 114 (2010) 18996–19003.
- [53] A. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 61 (2000) 14095–14107.
- [54] R. Ramamurti, V. Shanov, R.N. Singh, S. Mamedov, P. Boolchand, Raman spectroscopy study of the influence of processing conditions on the structure of polycrystalline diamond films, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 24 (2006) 179–189.
- [55] B. Marcus, L. Fayette, M. Mermoux, L. Abello, G. Lucazeau, Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering, *J. Appl. Phys*. 76 (6) (1994) 3463–3470.
- [56] T. Tomai, N. Tamura, I. Honma, One-step production of anisotropically etched graphene using supercritical water, *ACS Macro Lett*. 2 (2013) 794–798.

- [57] S.S. Nair, T. Saha, P. Dey, S. Bhadra, Thermal oxidation of graphite as the first step for graphene preparation: effect of heating temperature and time, *J Mater Sci.* 56 (2021) 3675–3691.
- [58] V. Skákalová, P. Kotrusz, M. Jergel, T. Susi, A. Mittelberger, V. Vretenár, P. Šiffalovič, J. Kotakoski, J.C. Meyer, M. Hulman, Chemical Oxidation of Graphite: Evolution of the Structure and Properties, *Journal of Physical Chemistry C.* 122 (2018) 929–935.
- [59] C. Li, X. Chen, L. Shen, N.B.-A. omega, undefined 2020, Revisiting the oxidation of graphite: Reaction mechanism, chemical stability, and structure self-regulation, *ACS Publications.* 5 (2020) 3404.
- [60] Z. Sun, Q. Fan, M. Zhang, S. Liu, H. Tao, J. Texter, Z. Sun, Q. Fan, M. Zhang, S. Liu, H. Tao, J. Texter, Supercritical fluid-facilitated exfoliation and processing of 2D materials, *Advanced Science.* 6 (2019) 1901084.

Abstract

Separation of synthetic diamond and graphite in supercritical water oxidation process

Kyungseok Yu

School of Chemical Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Diamonds have been utilized for cutting materials, thermal conductors, optical materials, and electronics based on their unique properties. They are considered material candidates for promising businesses such as semiconductors, so research on artificially synthesizing them is continuing to be developed. Synthetic diamonds are usually produced by high-pressure and high-temperature (HPHT) and chemical vapor deposition (CVD) processes. Synthetic diamonds obtained in the HPHT process should undergo a post-treatment process to remove the metal catalyst and residual graphite. Separation through a physical separation and chemical purification processes has been proposed. However, it is difficult to separate the materials by physical separation completely, and chemical purification requires a large amount of strong oxidizing agents and a wastewater treatment process.

Supercritical water oxidation has already been used in treating solid wastes, biomass, and carbon sources. It is possible to control the solubility of homogeneous catalysts and oxygen by adjusting the density of the fluid.

In this study, we use alkali metal salts as a homogeneous catalyst and hydrogen peroxide as an oxygen source so the catalyst and oxygen can contact the graphite surface directly. Reaction time, amount of oxygen, type, and concentration of alkali metal salts are studied in supercritical water oxidation of graphite. We conclude that potassium salts have the better catalyst for graphite oxidation and using potassium carbonate damages diamonds less than sodium carbonate. Lastly, after treating synthetic diamond and residual graphite provided by Iljin Diamond Co., FE-SEM, XRD, and Raman spectrum were conducted. It was confirmed that only pure synthetic diamonds could be obtained through the supercritical water oxidation process using potassium carbonate as a catalyst.

Keyword: Supercriticalwater oxidation, Synthetic diamond, Graphite, Alkali metal salt catalyst, Separation process

Student Number: 2014-22614