

## 행성식불분쇄에서 질화붕소의 구조변환

한남수, 황금철, 김설송

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

선행연구들[1, 2, 6]에서는 고에너지기분분쇄법에 의하여 제조된 록방질화붕소(hBN)의 결정립자크기변화와 결면활성에 대하여 고찰하였다.

우리는 행성식불분쇄법에 의한 hBN의 나노립자제조공정을 확립하고 분쇄시간에 따르는 hBN의 구조변환관계를 고찰하였다.

출발원료로는 무수붕소 : 뇨소=1 : 2(질량%)로 혼합하여 NH<sub>3</sub>분위기속에서 820°C의 온도로 1h정도 처리하여 얻어진 hBN분말을 질소분위기속에서 1 800°C의 온도로 1h정도 고온처리한 흑연화지수가 1.8정도인 20~30 $\mu$ m의 분말을 리용하였다.

행성식불분쇄기에서는  $\phi$ 4~19mm의 볼알을 배합하여 리용하였으며 863mL의 경질강 볼통에서 시료대볼알비를 1 : 17(질량%)로 하였다. 회전원판의 공전속도는 300r/min이며 분쇄는 건식으로 하였다. 분석장치로는 X선회절분석기(《Rigaku-Miniflex》)와 주사전자현미경(《QVENTER-200》)을 리용하였다.

분쇄시료에 대한 분산은 물 : hBN : 올레인산나트륨=14 : 5 : 1의 질량비로 혼합하고 여기에  $\phi$ 2mm 크기의 경질유리알을 hBN : 경질유리알=1 : 1의 체적비로 하여 매질교반방식으로 분산을 진행하였다.

분쇄시간에 따르는 hBN의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보느냐와 같이 분쇄시간이 증가함에 따라 회절선들의 세기가 세계 감소되고 회절선의 폭이 커지는 경향이 나타났으며 7h이상에서는 (004)선과 (110)선들은 사라지고 (100)선과 (101)선이 겹치는 현상이 나타났다.

나노립자의 결정성을 평가하는 흑연화지수는 다음과 같이 표시된다.[3]

$$GI = [I_{(100)} + I_{(101)}] / I_{(102)} \quad (1)$$

여기서  $I$ 는 ( $hkl$ )회절선에 따르는 적분세기이다. 리상적인 hBN결정인 경우 흑연화지수는 1.6이며 흑연화지수가 커지는데 따라 결정의 무질서화가 커진다.

그림 1로부터 5h 분쇄한 hBN의 흑연화지수는 5.7이며 7h 분쇄한 경우에는 15이다. 12h 분쇄한 hBN분말에서부터는 회절선의 소멸로 하여 흑연화지

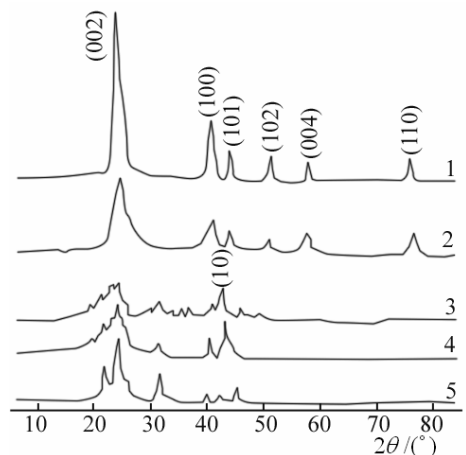


그림 1. 분쇄시간에 따르는 hBN의 XRD도형

1-5는 분쇄시간이 각각 0, 5, 7, 12, 15h인 경우

수를 결정할수 없었다. 이것은 분쇄시간이 증가함에 따라 hBN의 질서화가 파괴되어 tBN과 aBN으로 전환된다는것을 알수 있다.

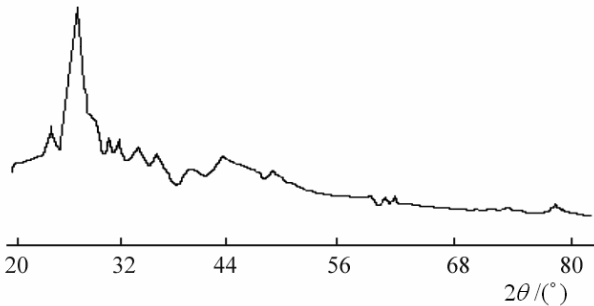


그림 2. tBN의 XRD도형

tBN의 XRD도형[5]은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 tBN의  $2\theta = 42.59^\circ$  ( $d = 0.2129\text{nm}$ )에서의 회절선 모양과 특성세기선들이 7h 분쇄시료와 기본적으로 일치한다.

일반적으로 tBN은  $c$ 축주위에서 자유롭게 회전하는 층들의 무질서한 쌓임에 의하여 이루어진다. hBN과 유사한 tBN은  $sp^2$ 결합구조를 가지는데 육방형의 기저평면들은 연속적으로 자유롭게 쌓여지며 이것은  $c$ 축방향주위에서 자유로운 회전을 한다. tBN에서는 hBN에서의 (100)과 (101)의 회절선이 겹쳐진 형태로 나타나며 이 겹친 회절선이 바로 (10)회절선이다. 화학식은  $B_{18}N_{18}$ 이다.[4]

$c$ 축방향에 따르는 6각그물평면층들의 평균쌓임높이를  $L_c$ ,  $sp^2$ 층들의 평균직경을  $L_a$ 라고 하면 Scherrer방정식[3]으로부터 다음과 같이 표시된다.

$$L_{c(a)} = C_{c(a)} \cdot \lambda / [\cos \theta (B_{(hkl)}^2 - B_I^2)^{1/2}] \quad (2)$$

여기서  $C_{c(a)}$ 는  $(hkl)$ 에 의존하는 상수,  $\lambda$ 는 X선파장,  $\theta$ 는  $(hkl)$ 회절선의 위치,  $B_{(hkl)}$ 은 회절선의 반폭너비이다.

(002)방향에서  $C_c = 0.9$ 이고 (100)방향에서  $C_a = 1.84$ 이다.

tBN의 경우에 (10)방향에서의 결정립자크기는 식 (2)로부터 다음과 같이 표시된다.

$$L_a = 0.16\lambda / \Delta \sin \theta \quad (3)$$

여기서  $\Delta \sin \theta = \sin \theta_{(10)} - \sin \theta_{(100)}$ 이며  $\sin \theta_{(100)}$ 에서  $\theta$ 는 (100)회절선의 위치이다.

이로부터 분쇄시간에 따르는 결정립자의 크기변화를 고찰하였다.(표)

표에서 보는바와 같이 7h 분쇄한 경우 립도가 제일 작고 12h 분쇄한 경우 립도가 증가한다. 이것은 분쇄력과 립자성장력이 평형상태에 이르면 hBN결정립자크기는 어떤 립계값에 도달하며 그 이후에는 외부에서 가한 에네르기에 의하여 다시 결정립자의 성장이 일어난다는것을 보여준다.

표. 분쇄시간에 따르는 결정립자크기의 변화

$L/\text{nm}$	분쇄시간/h			
	5	7	12	15
$L_c$	10	9	12	20
$L_a$	27	21	29	34

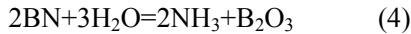
행성식불분쇄기에서 분쇄시간이 증가함에 따라 분말들에 가해지는 불충돌에네르기가 증가하는데 이것은 먼저 hBN분말에서 결합이 약한 6각그물평면사이의 반 데르 왈스결합을 파괴하며 이러한 층들이  $c$ 축방향에서 쌓임에 의하여 tBN으로 넘어가고 일부는 무정형 BN으로 넘어간다.

5h 분쇄한 hBN분말의 립도분포는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 립도분포범위는 10~43nm이다.

분쇄한 나노hBN분말의 화학적안정성을 고찰하였다.

출발시료에 들어있던 미량의 수분과 분쇄한 나노급상태의 활성이 강해진 질화붕소 분말사이에는 일련의 반응이 일어나는데 이것은 분말에서 암모니아냄새가 나는것을 보고 알수 있다.



암모니아기체의 생성은 분쇄한 hBN에서  $\text{B}_2\text{O}_3$ 을 발생시키며 이것은 hBN시료에 불순물로 작용한다. 처음에 백색이던 hBN 분말은 5h 분쇄하면 짙은 회색을 띠며 대기중에서 시간이 경과할수록 누런 갈색으로 넘어간다.

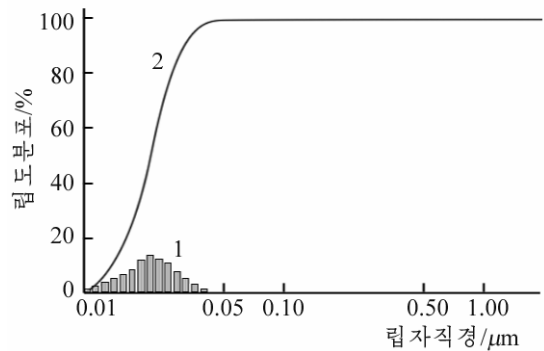


그림 3. 5h 분쇄한 hBN분말의 립도분포  
1-체적분포, 2-루적분포

## 맺는 말

행성식물분쇄법에 의한 룡방질화붕소(hBN)의 나노립자제조공정을 확립하고 분쇄시간에 따르는 hBN의 구조변환관계를 해명하였다.

## 참고 문헌

- [1] J. Y. Huang et al.; Chem. Mater., **14**, 1873, 2002.
- [2] T. Taniguchi et al.; Chem. Mater., **15**, 2744, 2003.
- [3] H. Lorenz et al.; Acta Materialia, **52**, 1909, 2004.
- [4] D. Golberg et al.; Diamond and Related Materials, **12**, 1269, 2003.
- [5] K. Tanaka et al.; J. Soc. Mater. Sci. Jpn, **35**, 54, 1986.
- [6] P. Sebayang et al.; AIP Conference Proceedings, **1711**, 02004, 2016.

주체107(2018)년 12월 5일 원고접수

## Structural Change of Boron Nitride in Planetary Ball Milling

*Han Nam Su, Hwang Kum Chol and Kim Sol Song*

We established the manufacturing process of hexagonal boron nitride(hBN) nano particle and explained the structure transformation of hBN for increasing grinding times by planetary ball milling method.

Key words: nanotechnology, high energy ball milling, planetary ball milling