물리화학적 처리를 통한 극성 용매 내 나노다이아몬드의 탈응집 및 분산성 향상 연구

김창규^{a,b} · 이경자^{a,*} · 이창규^a

^a한국원자력연구원 원자력재료개발부,
^b과학기술연합대학원대학교 양자에너지화학공학

Deaggregation and Ultradispersion of Detonation Nanodiamonds in Polar Solvent Using Physicochemical Treatments

Changkyu Kim^{a,b}, Gyoung-Ja Lee^{a,*}, and Changkyu Rhee^a

^aNuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI),
Daejeon 305-353, Korea

^bQuantum Energy Chemical Engineering, University of Science and Technology (UST),
176 Gajung-dong, 217 Gajungro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received December 6, 2013; Accepted December 16, 2013)

Abstract In the present work, physicochemical treatments were introduced for de-aggregation and stable dispersion of detonation nanodiamonds (DND) in polar solvents. The DNDs in water exhibited a particle size of 138 nm and high dispersion stability without particular treatment. However, the DNDs in ethanol were severely aggregated to several micrometers in size and showed poor dispersion stability with time. To break down aggregates of DNDs and enhance the dispersion stability of them in ethanol, mechanical force and chemical surfactant were introduced as functions of zirconia ball size, kind of surfactant and amount of surfactant added. From the analyses of average particle size and Turbiscan results, it was suggested that the size of DNDs in ethanol can be reduced by only mechanical force; however, the DNDs were re-aggregated due to high surface activity. The long-term dispersion stability can be achieved by applying mechanical force to break down the aggregates of DNDs and by preventing re-aggregation of them using proper surfactant.

Keywords: Detonation nanodiamond, Dispersion stability, Surfactant, Shaker, De-aggregation

1. 서 론

나노 크기의 다이아몬드는 높은 경도, 넓은 범위의 광 투과성, 우수한 열전도도, 높은 전기저항 및 매우 낮은 마찰 계수의 장점으로 인해 복합 도금, 금속/고분자 복합재, 윤활제, 연마제, 저전계 전자 방출 분야 등에서 큰 주목을 받고 있다[1-4]. 또한 인체 내 높은 화학적 안정성 및 무독성으로 인해 인공망막이나 약물 전달 시스템 등 바이오 분야에서 최근 들어 활발한 연구가 이루어지고 있다[5, 6]. 나노다이아몬드 제조는 주로 폭발법으로 합성되며,

공정방법으로 트리니트로톨루엔(TNT)와 백색 결정성 비수용성 폭탄물(RDX)의 혼합물을 밀폐된 챔버내에서 폭발시켜서 고온(3,000~5,000 K), 고압(20~30 GPa) 분위기를 유도하여, TNT 및 RDX로부터 제공된 카본이 나노다이아몬드가 포함된 카본 응집물을 형성시킨다. 다음으로 이러한 나노다이아몬드가 포함된 카본 응집물을 질산 혹은 염산을 이용한 정제를 통해 탄소 클러스터 또는 불순물을 제거하여 최종적으로 순도 높은 나노다이아몬드를 획득한다. 이렇게 제조된 나노다이아몬드를 detonation diamond (DND)라고 명명한다[7-9].

*Corresponding Author : Gyoung-Ja Lee, TEL: +82-42-868-4838, FAX: +82-42-868-4847, E-mail: leegj@kaeri.re.kr

한편, 나노다이아몬드는 10 nm 이내의 입자 크기를 보이지만, 나노입자 표면의 활성도가 매우 높아 수백 나노에서 수 마이크로 크기로 쉽게 응집되는 문제점을 갖는다[10, 11]. 응집체 상태로는 나노입자 자체가 갖는 우수한 특성을 구현할 수 없게 되며, 특히 극성 용매 중 수계 내 나노다이아몬드의 응집 현상은 약물 전달 시스템, 인공 망막 등과 같은 바이오 분야 및 연마제 등과 같은 산업 분야에 큰 걸림돌이 되고 있으며, 에탄올 혹은 알코올 기반 용매 내 나노다이아몬드의 응집 현상은 나노다이아몬드 필름 코팅, 전자재료용 잉크 혹은 페이스트 등으로의 응용에 큰 제약이 되고 있다. 일반적으로 용매 내 나노다이아몬드의 탈 응집 및 분산안정성 향상을 위해 초음파 처리 방법이 제시되었는데, 반데르발스 힘으로 약한 물리적 결합을 이룬 마이크로 사이즈의 큰 응집체(수~수십 μm)는 분쇄될 수는 있지만, 입자들 사이의 공유 결합과 같은 강한 화학적 결합을 이룬 수백 나노크기의 응집체는 더 이상 분쇄되지 않는다는 문제점이 있다[12-14]. 또한 최근 Xu 등[15]은 열처리를 통해 나노다이아몬드를 흑연화 및 산화시켜 수계 용매에 분산시키는 2단계 방법을 제시하여 50 nm 크기까지 미세화 할 수 있음을 보고하였지만, 이 방법은 열처리 동안 나노다이아몬드 사이의 C-O-C 결합 형성으로 오히려 처리 전 입도크기 보다 더 큰 응집체도 동시에 형성되는 문제점을 갖고 있다. Pentecost[11] 및 Boudou[16] 등은 고에너지 볼밀링법의 강한 기계적 힘을 이용해 극성 용액 내 나노다이아몬드의 탈 응집에 대한 연구를 수행하였다. 밀링 시간, 볼 크기 및 pH 변화를 통해 10 nm 크기까지 입자 미세화가 된다고 보고하였지만, 시간에 따른 응집 특성 및 장기 분산안정성에 대한 연구는 이루어지지 않았다.

나노다이아몬드의 우수한 특성을 각종 산업분야에 적용하기 위해서는 입자의 응집현상 및 분산문제를 해결하는 것이 반드시 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 극성용매 내 나노다이아몬드의 응집제거 및 분산안정성 향상을 위한 물리화학적 처리법에 관한 연구를 수행하였다. Shaker를 이용한 물리적 분쇄를 통해 나노다이아몬드 응집체를 미세화하였으며, 재응집 방지를 위해 분산제(surfactant)를 적용하여 장기간 분산 안정성을 향상시키고자 하였다. 극성 용매로는 물과 에탄올을 이용하였고, 분산제 종류 및 투입량에 따른 입도분석 및 시간에 따른 침강도 평가를 통해 장기 분산 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 폭발법으로 제조된 나노다이아몬드 분말 특성 평가

폭발법으로 제조된 나노다이아몬드 분말(RUDDM)은

러시아 Krasnoyarsk의 바이오폴리 연구소에서 제공받았다. 나노다이아몬드의 입자형상 및 크기를 관찰하기 위해 투과 전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM; JEOL 6300, Japan)을 이용하였다. 제조된 나노다이아몬드의 비표면적은 액체질소 흡착법(Bel-mini, Japan)을 이용하여 결정되었는데, 이 때 나노다이아몬드 분말을 120°C에서 6시간 동안 전처리하여 함유하고 있는 수분을 모두 제거한 후 비표면적 측정을 실시하였다. 또한, 나노다이아몬드 표면 능력에 대한 정보를 획득하기 위해 나노다이아몬드 분말을 KBr 분말과 혼합(나노다이아몬드:KBr 무게비율=1:100)하여 펠렛 형태로 제조한 후 적외선 분광 광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR; Nicolet 6700, Austria)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 물·에탄올 기반 나노다이아몬드 분산 용액 제조 및 특성 평가

나노다이아몬드 분말은 극성 용매 내 분산되기 전 함유하고 있는 수분 및 불순물 제거를 위해 120°C에서 6시간 동안 건조시켰다. 먼저 특별한 물리화학적 처리 없이 30 분간 bath-type의 초음파 분산장치(Branson 2210, USA)만을 이용하여 물과 에탄올 내 각각 5 wt.%의 농도로 분산시킨 후 제타전위 및 평균입도 측정 장치(90-Plus, USA)를 이용하여 용액 내 입자특성을 평가하였고, 터비스캔 장치(Formulation Co., France)를 이용하여 시간에 따른 침강도를 평가하였다. 그 후, 극성 용매 내 나노다이아몬드의 탈 응집 및 분산안정성 향상을 위해 물리적 분쇄 방법 중의 하나인 Shaker 장치(DAS200, Germany)를 이용한 실험을 실시하였다. Shaker는 모터의 회전운동을 샘플에 전달시켜 좌우로 흔들어주는 동작을 이용하는 것으로써 함께 사용되는 지르코니아 볼이 이러한 힘을 받아 사방으로 강한 힘으로 움직여 분말의 미세화 및 용매와의 혼합에 효과적인 장점을 가지고 있다.

Shaker 교반 시 사용하는 지르코니아(ZrO_2) 볼의 크기를 지름 1 mm, 0.5 mm 두 종류로 선택하여 볼 크기에 따른 미세화도를 살펴보았으며, 볼의 전체 무게는 나노다이아몬드가 포함된 용액 대비 2배의 비율로 동일하게 채워졌다. 강한 물리적 힘에 의해 탈 응집된 나노다이아몬드 입

Table 1. Typical properties of commercially available surfactants

	DisperByk-190	Anti-terra 250
Amine value	-	41 mg KOH/g
Acid value	10 mg KOH/g	46 mg KOH/g
Density (20°C)	1.06 g/ml	1.07 g/ml
Non-volatile matter (10 min, 150°C)	40%	70%
Solvents	Water	Water

자끼리의 재 응집을 방지하기 위해 극성 용매에 용해력이 좋은 두 종류의 상용 분산제(DisperByk-910/Anti-terra-250, BYK-Chemie, Germany)를 적용하였고, 표 1에 각 분산제의 기본 특성을 나타내었다. 분산제 종류와 첨가량 변화에 따라 제조된 다양한 나노다이아몬드 용액의 입도 및 침강도 평가를 통해 최대 입자미세화 및 고분산 장기안정성을 갖는 최적 실험조건을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 폭발법으로 제조된 나노다이아몬드의 투과전자현미경 사진을 보여주고 있다. 주입자의 크기는 약 10 nm 미만이지만, 수백 nm 이상의 크기로 심하게 응집되어 있는 것을 알 수 있다. 질소가스흡착법을 이용하여 나노다이아몬드의 비표면적을 측정한 결과 314.42 m²/g으로 매우 큰 비표면적을 갖고 있음이 확인되었다. 그림 2는 적외선 분광 광도계를 이용하여 측정된 나노다이아몬드 표면의 화학적 관능기 분석 결과이다. 1100~1373 cm⁻¹ 사이의 피크는 -C-O-C 그룹과 관련되어 있으며, 1627 cm⁻¹에서의

피크는 γ C=O 및 δ N-H에 의한 것이다. 1751 cm⁻¹ 부근의 피크는 -C=O와 COOH vibration과 관련되며, 3422 cm⁻¹ 피크는 -OH 및 N-H vibration에 기인한 것이라 보고되고 있다[17]. 위의 결과로부터 폭발법으로 제조된 나노다이아몬드 표면에는 -NH₂, -COOH 및 -OH와 같은 다양한 관능기들이 존재함으로써, 근본적으로 소수성 보다는 친수성

Fig. 2. FTIR spectra of as-received detonation nanodiamonds.

(a)

(b)

Fig. 1. (a) Low-magnification and (b) high-magnification TEM images of detonation nanodiamonds.

(a)

(b)

Fig. 3. Average particle size of detonation nanodiamonds in (a) water and (b) ethanol as a function of time.

특성이 더 강할 것으로 예상할 수 있다.

그림 3은 특별한 물리화학적 처리 없이 물과 에탄올에 분산된 나노다이아몬드의 시간에 따른 입도 크기 변화를 관찰한 결과이다. 물에 분산된 나노다이아몬드의 경우는 평균 138~146 nm의 크기로 시간에 따른 평균입도 값의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 한편 에탄올에 분산된 나노다이아몬드 경우는 분산 직후 평균입도가 약 1.787 μm 로 물에 비해 10배 이상 큰 값을 보였고, 측정 5분 후 그 크기가 100 μm 내외까지 증가하였다. 제타전위를 측정한 결과, 물 기반 나노다이아몬드 용액은 -51.2 mV, 에탄올 기반 나노다이아몬드 용액은 -18.9 mV의 값을 보였다. 보통 제타전위의 절대값이 30 mV 이상이면 입자들 사이의 강한 반발력으로 인해 분산안정성이 우수하다고 보는데 [18], 물 기반 용액은 제타전위의 절대값이 매우 높은 반면, 에탄올 기반 용액은 다소 낮은 값을 보임으로써 불안정한 입자들 사이의 응집으로 인해 평균입도가 크게 나타난 것이라 설명할 수 있다. 물과 에탄올은 모두 친수성 성

질을 갖고 있지만 두 용액에서 나노다이아몬드의 응집 및 분산성의 차이는 물(polarity index=9.0)과 에탄올(polarity index=5.2)의 상대적인 극성의 차이라고 사료된다. 상대적으로 물은 친수성의 히드록시기만을 갖고 있는 반면 에탄올은 히드록시기 외에 친유성인 알킬기를 갖고 있어 극성의 정도 차이로 인해 나노다이아몬드 분말의 분산성에도 차이가 있을 것이라 예상할 수 있다.

터비스칸을 이용하여 시간에 따른 입자의 침강도를 평가한 결과를 그림 4(a)에 나타내었다. X-축은 샘플의 높이이고, Y-축은 레이저 투과율의 변화를 나타내며, 일반적으로 샘플의 전체적인 높이에서 투과율이 낮을수록 유체의 고분산성을 의미한다. 물 기반 나노다이아몬드 용액은 분산 3일 후에도 안정된 분산성을 보이는 반면 에탄올 기반 나노다이아몬드 용액은 시간에 따라 침강도가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 4(b)에 그림 4(a)로부터 시간에 따른 평균투과율을 계산하여 분산안정성을 정량화하였다. 물 기반 나노다이아몬드 용액은 그 값이 거의 0%로

Fig. 4. (a) Delta transmission profiles of nanodiamonds in water and ethanol and (b) mean value of delta transmission as a function of time at sample height of 5 mm to 40 mm for nanodiamonds dispersed in water (dashed line) and ethanol (solid line).

Table 2. Experimental conditions for the syntheses of nanodiamond-dispersed ethanol solutions using physicochemical treatments

No.	Ethanol (wt.%)	DisperByk-190 (wt.%)	Anti-terra 250 (wt.%)	Nano diamond (wt.%)	ZrO ₂ ball size (mm)	Dispersion method
#1	95	-	-	5	-	Sonic
#2	95	-	-	5	1	Shaker
#3	95	-	-	5	0.5	Shaker
#4	94.5	0.5	-	5	0.5	Shaker
#5	93	2	-	5	0.5	Shaker
#6	94.5	-	0.5	5	0.5	Shaker
#7	93	-	2	5	0.5	Shaker

침강도가 거의 없는 고분산성을 보이는 반면, 에탄올 기반 나노다이아몬드 용액은 3일 후 약 36%의 투과율을 보였으며, 이는 그림 4(a)의 샘플 실제 사진과도 잘 일치하는 결과임을 알 수 있다. 위의 결과로부터 나노다이아몬드가 물에서는 특별한 처리 없이 잘 분산이 되지만, 에탄올에서는 분산특성이 매우 좋지 않음이 확인되었다. 따라서, 이후 실험은 에탄올 용액 내 나노다이아몬드의 탈 응집 및 분산안정성 향상을 위한 물리화학적 처리에 중점을 두고 실험을 실시하였다.

표 2에 에탄올 기반 나노다이아몬드 용액 제조를 위한 실험조건을 나타내었다. 분산제 종류 및 투입량, 지르코니아 볼 사이즈 등을 달리하여 총 7개의 용액샘플을 제조하였다. 그림 5는 입도분석장치를 이용하여 측정된 7개 샘플용액 내 나노다이아몬드의 평균입도를 나타낸 것이다. 우선, 분산제를 투입하지 않고 지르코니아 볼 크기만을 다르게 하여 제조된 샘플 #2와 #3의 평균입도를 비교해보면 볼 크기가 0.5 mm일 경우(샘플 #3)가 1.0 mm인 경우(샘플 #2)보다 평균입도가 크게 감소하였음을 알 수 있다. 이는 0.5 mm 볼의 경우 1.0 mm의 볼에 비해 가벼운 중량에 의해 충돌력은 작은 반면, 용매 내 충전율은 훨씬 크기 때문에 볼과 입자간의 충돌 빈도수가 증가하여 분말 미세

화에 더욱 효과적으로 작용한 것으로 사료된다[19-21]. 따라서 0.5 mm의 지르코니아 볼을 이용하여 이후 실험을 진행하였다.

DisperByk-190의 분산제를 0.5 wt.% 첨가하여 제조한 샘플 #4의 경우 평균입도가 77 nm로 측정됨으로써, 분산제가 강한 기계적 분쇄 후 탈 응집된 분말이 재 응집되는 현상을 방지하는데 효과가 있음을 알 수 있었다. 한편 DisperByk-190을 2.0 wt.% 첨가하여 제조한 샘플 #5의 경우 입자 크기가 오히려 199 nm로 증가되었는데, 이러한 현상은 한계 농도를 초과하여 분산제를 투여한 경우 주로 나타나는 micelle depletion flocculation 현상[22]에 의한 입자 재응집으로 해석할 수 있다. 한편, Anti-terra 250 분산제의 경우 0.5 wt.% 주입 시(샘플 #6) 평균입도가 71 nm로 측정되었고, 2.0 wt.% 주입 시(샘플 #7)에는 그 값이 59 nm로써 7개의 샘플 중 가장 작은 입자크기를 보였다. 각 분산제에 대한 자세한 분자 구조가 기업비밀로 공개되지 않아 나노다이아몬드 표면에 어떠한 형태로 결합 또는 흡착하여 분산성을 향상시키는지에 대한 정확한 해석은 어려운 상태이다.

그림 6은 표 2의 7개의 용액샘플에 대해 터비스칸을 이용하여 7일 동안 평가된 시간에 따른 분산안정성 측정 결과이다. 그림에서 보듯이 분산제 처리를 하지 않은 샘플(그림 6a-c)의 경우 투과율이 일정한 높이로 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 입자의 응집에 의한 침강으로 용액의 투명도가 증가하였기 때문이다. 즉, 물리적 처리만을 통해 일시적으로 입자의 평균입도가 감소하였다 하더라도 짧은 시간 안에 재응집되어 입자 침강이 일어난다는 결론을 내릴 수 있었다.

한편, DisperByk-190을 0.5 wt.% 첨가한 샘플 #4(그림 6d)의 경우, 위의 입도분석 결과에서는 77 nm의 작은 크기로 미세화 되었음이 확인되었으나, 분산제 양이 충분하지 않아 장기 분산안정성 측면에서는 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. DisperByk-190을 2.0 wt.% 첨가한 샘플 #5(그림 6e)의 경우 입자 크기는 199 nm로 샘플 #4에 비해 컸으나 장기 분산안정성은 오히려 향상되었다. 이러한

Fig. 5. Average particle size of nanodiamonds in ethanol for seven samples prepared by experimental conditions in Table 2.

Fig. 6. Transmission profiles of sample (a) #1, (b) #2, (c) #3, (d) #4, (e) #5, (f) #6, and (g) #7.

결과는 DisperByk-190 분산제가 나노다이아몬드 응집체 사이를 사슬형태로 둘러싸 입자침강을 억제하기 때문인 것으로 사료된다. Anti-terra 250 분산제를 0.5 wt.% 첨가한 샘플 #6(그림 6f)의 경우도 장기 분산안정성이 향상되긴 하였으나, 다소 침강이 일어나는 것을 알 수 있다. 마지막으로 Anti-

terra 250 분산제를 2.0 wt.%의 농도로 첨가한 샘플 #7(그림 6 g)의 경우는 모든 샘플 중 가장 작은 투과율을 보였으며, 7일 경과까지 약 10% 미만의 투과율을 나타내었다.

그림 7(a)에 7개의 에탄올 기반 나노다이아몬드 용액에 대한 시간에 따른 평균 투과율의 변화(ΔT)를 도시하

Fig. 7. (a) Mean value of delta transmission as a function of time calculated from Fig.6 and (b) photographs of the samples after 7 days.

였고, 그림 7(b)에 7일 측정 후 샘플의 실제사진을 보여주고 있다. 샘플 #1~#4는 나노다이아몬드 입자가 거의 대부분 침전되어 유리병 바닥에 가라앉은 모습을 보이고 있으며 샘플 #5, #6의 경우도 대부분 침전되었지만, 일부 나노입자가 용액 윗부분에 분산되어 탁한 색깔을 보여준다. 특히, 샘플 #5의 경우 그림 7(a)를 보면 시간에 따라 투과율이 선형적으로 계속 증가하는 것으로부터 7일 이후에도 지속적인 침전현상이 진행될 것으로 예상할 수 있다. 한편, 샘플 #7의 경우 평균 투과율의 변화가 거의 없었고 7일 후에 육안으로도 입자 침강이 관찰되지 않았으므로, 샘플 중 가장 높은 분산안정성을 보이는 것이 확인되었다. 위의 결과로부터 물리적 분쇄를 통해 용매 내 입자들이 미세화가 되었어도 분산제 처리 없이는 시간이 경과함에 따라 입자의 재응집 및 침전현상이 일어나기 때문에, 적절한 분산제 및 농도 선정을 통해 탈응집 및 장기 분산안정성을 동시에 달성할 수 있다는 결론을 내릴 수 있었다. 추후 연구에서 지르코니아 볼 크기 및 분산제 양을 보다 상세하게 조절하는 연구가 진행된다면, 입자크기를 더 미세화하고 효과적인 재응집 방지를 통해 장기 분산안정성이 더욱 향상될 거라 기대된다.

4. 결 론

본 논문에서는 극성 용매 내 나노다이아몬드의 미세화

및 장기 분산안정성 확보를 위한 물리화학적 처리에 관한 연구를 수행하였다. 상용 나노다이아몬드는 FTIR 분석결과 $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 와 같은 다양한 표면 관능기들로 인해 친수성의 성격을 띠고 있었으며, 특별한 물리화학적 처리 없이 물에서는 높은 분산안정성을 보였다. 반면 에탄올 내에서는 매우 심한 입자응집 현상을 보여, 이를 해결하고자 Shaker를 이용한 기계적 분쇄 및 분산제를 이용한 재응집 방지 실험을 실시하였다. 지르코니아 볼 크기, 분산제 종류 및 첨가량에 따라 다양한 에탄올 기반 나노다이아몬드 용액을 제조하여 평균입도 및 시간에 따른 침강도를 평가한 결과, 기계적 분쇄만으로는 일시적으로 입자를 미세화할 수 있으나 시간에 따른 재응집 현상으로 인한 장기 분산안정성이 좋지 않음을 알 수 있었다. 반면, 상용 분산제 Anti-terra 250을 2.0 wt.% 첨가하여 Shaker 처리한 샘플의 경우 특별한 물리화학적 처리 없이 제조된 샘플과 비교하였을 때 나노다이아몬드의 평균입도가 $1.787\text{ }\mu\text{m}$ 에서 59 nm 로 크게 감소하였고, 제조 후 약 7일 동안 침강이 거의 이루어지지 않음을 알 수 있었다. 따라서, 강한 기계적인 힘에 의해 입자의 응집을 제거하고 적절한 분산제 처리를 통해 미세화된 나노입자들 간의 재응집을 막음으로써 장기간 분산안정성을 확보할 수 있다는 결론을 내릴 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원의 창의 연구 사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] T. Xu, J. Zhao, K. Xu and Q. Xue: Tribology Trans., **40** (1997) 178.
- [2] I. Petrov, P. Detkov, A. Drovosekov, M. V. Ivanov, T. Tyler, O. Shenderova, N. P. Voznecova, Y. P. Toporov and D. Schulz: Diam. Relat. Mater., **15** (2006) 2035.
- [3] C. Wang, B. Zheng, W. T. Zheng and Q. Jiang: Diam. Relat. Mater., **17** (2008) 204.
- [4] A. Krueger: Chem. Eur. J., **14** (2008) 1382.
- [5] V. S. Bondar and A. P. Puzyr: Phys. Solid State, **46** (2004) 698.
- [6] K. V. Purtov, A. I. Petunin, A. E. Burov, A. P. Puzyr and V. S. Bondar: Nanoscale Res. Lett., **5** (2010) 631.
- [7] V. L. Kuznetsov, M. N. Aleksandrov, I. V. Zagoruiko, A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk, V. A. Likhobolov and P. M. Brylyakov: Carbon, **29** (1990) 665.
- [8] V. Y. Dolmatov: Russ. Chem. Rev., **70** (2001) 607.
- [9] X. Xu, Z. Yu, Y. Zhu and B. Wang: J. Solid State Chem., **178** (2005) 688.

- [10] A. Krueger and T. Boedeker: *Diam. Relat. Mater.*, **17** (2008) 1367.
- [11] A. Pentecost, S. Gour, V. Mochalin, I. Knoke and Y. Gogotsi: *Appl. Mater. Interfaces*, **2** (2010) 3289.
- [12] G. A. Chiganova, V. A. Boonger and A. S. Chiganov: *Colloid J.*, **55** (1993) 774.
- [13] L. V. Agibalova, A. P. Voznyakovskii and V. Y. Dolmatov: *Superhard Mater.*, **4** (1998) 87.
- [14] A. P. Voznyakovskii, T. Gujimura and V. Y. Dolmatov: *Superhard Mater.*, **6** (2002) 22.
- [15] K. Xu and Q. Xue: *Phys. Solid State*, **46** (2004) 633.
- [16] J. P. Boudou, P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel and E. Gaffet: *Nanotechnology*, **20** (2009) 235602.
- [17] G. J. Lee, C. K. Kim, Y. Bae and C.K. Rhee: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12** (2012) 5995.
- [18] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech and P. Snabre: *Colloids and Surfaces*, **152** (1999) 111.
- [19] M. J. Mankosa, G. T. Adel and R. H. Yoon: *Powder Tech.*, **49** (1986) 75.
- [20] D. Lee, B. Kim, G. Lee and G. Ha: *J. Kor. Powder. Met. Inst.*, **3** (1996) 159 (*Korean*).
- [21] H. Shin, S. Lee, H. S. Jung and J. Kim: *Ceram. Int.*, **39** (2013) 8963.
- [22] R. Pool and P. G. Bolhuis: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 14789.