



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0111654
(43) 공개일자 2007년11월22일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0044726

(22) 출원일자 2006년05월18일

심사청구일자 2006년05월18일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

임대순

서울 강남구 개포동 140번지 주공아파트 201-145

이정엽

서울 광진구 군자동 163번지

임동필

서울 서대문구 홍은2동 풍림아이원아파트 102동 1102호

(74) 대리인

현중철

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법

(57) 요약

양파모양탄소입자 분산액의 제조방법이 개시된다.

본 발명은 나노다이아몬드입자를 불활성기체분위기에서 가열하여 4 내지 10nm의 1차결정을 가진 양파모양탄소입자를 준비하는 단계;

증류수에 상기 양파모양탄소입자 0.2 내지 10 중량%와 음이온성분산제 0.2 내지 5 중량%를 적하하고, 염기시약을 첨가하여 pH 8.5 이상을 유지하는 혼합용액을 만드는 단계;

상기 혼합용액을 밀폐된 교반기에 투입하되, 상기 교반기내부의 부피 전체를 기준으로 상기 혼합용액을 30 내지 50 부피%와 교반입자 40 내지 70 부피%를 투입하여 교반하는 단계; 및

상기 교반입자를 혼합용액에서 분리하여 양파모양탄소입자가 분산된 혼합용액을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법에 관한 것으로서, 유효성과 같은 기계적 물성이 우수한 미세한 크기의 양파모양탄소입자를 수용액상으로 제공하고, 더욱이 수용액상에서 2차 응집되지 않는 분산성이 우수한 특징이 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

나노다이아몬드입자를 불활성기체분위기에서 가열하여 4 내지 10nm의 1차결정을 가진 양파모양탄소입자를 준비하는 단계;

증류수에 상기 양파모양탄소입자 0.2 내지 10 질량%와 음이온성분산제 0.2 내지 5 질량%를 적하하고, 염기시약을 첨가하여 pH 8.5 이상을 유지하는 혼합용액을 만드는 단계;

상기 혼합용액을 밀폐된 교반기에 투입하되, 상기 교반기내부의 부피 전체를 기준으로 상기 혼합용액을 30 내지 50 부피%와 교반입자 40 내지 70 부피%를 투입하여 교반하는 단계; 및

상기 교반입자를 혼합용액에서 분리하여 양파모양탄소입자가 분산된 혼합용액을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 음이온성분산제로서 소듐도데실설퍼네이트(sodium dodecylsulfonate), 칼슘도데실설퍼네이트(calcium dodecylsulfonate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid) 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 양파모양탄소입자를 준비하는 단계에서 가열하는 온도는 1300 내지 2000℃인 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 온도는 양파모양탄소입자가 국소가열에 의한 원자변위유기(knock on)가 일어나도록 하는 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 원자변위유기는 가열로 인하여 상기 나노다이아몬드의 특정 국소부위가 높은 에너지를 받아 1차결정의 결정면이 변화되어 그 주변에 연쇄적으로 결정면의 변화를 주는 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 염기시약은 수산화암모늄인 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 교반속도는 800 내지 2000rpm인 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 교반시간은 100 내지 2000분인 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 교반입자는 그 크기가 200 내지 400 μm 인 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 교반하는 단계는 교반입자와 양파모양탄소입자간의 마찰에 의한 충격에너지로 인하여 상기 양파모양탄소입자의 표면에 미세한 균열(disorder)이 발생하는 단계인 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <10> 본 발명은 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 윤회성과 같은 기계적 물성이 우수한 미세한 크기의 양파모양탄소입자를 수용액상으로 제공하고, 더욱이 수용액상에서 2차 응집되지 않는 분산성이 우수한 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법에 관한 것이다.
- <11> 통상 탄소나노튜브는 우선 형태상으로는 그 직경이 보통 수nm 내지 수백nm 정도로 극히 작고, 아스펙트비(aspect ratio)가 10 ~ 1000 정도인 극히 미세한 원통형의 재료이다. 이러한 탄소나노튜브의 경우에는 매우 우수한 전기 전도도를 갖는다고 보고되어 있다. 또한, 매우 강한 강도, 우수한 열전도도 등의 특성을 갖고 있다. 특히, 질량에 비해 우수한 강도를 가지고 있어 뛰어난 구조 재료로 각광을 받고 있다. 이러한 특성으로 인하여 탄소나노튜브를 다양한 분야에서 응용하려는 연구들이 진행되고 있으며, 이차전지, 양자체, 전계방출표시소자인 FED(Field Emission Display)의 전자 방출 팁, LCD용 배광(back-light) 장치, 뛰어난 이차전지 증폭 특성을 이용한 전자증폭소자 등이 그 예이다.
- <12> 또한, 이러한 탄소나노튜브는 1991년 이지마(Iijima)에 의해 두 흑연봉 사이의 아크 방전을 통하여 생성되었고, 그 이후에 다양한 방법에 의해서 합성되고 있으며 그 특성 및 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 알려진 합성법으로는 상기와 같은 방법인 아크 방전법, 레이저 증발법, 열기상 합성법, 플라즈마 기상합성법 및 가스 중 부유 촉매를 탄소나노튜브 합성의 씨드(seed)로 사용하는 개량 유동 촉매법(improved floating catalyst method) 등이 있다.
- <13> 최근, 양파모양탄소입자(onion-like carbon particles)는 그 크기가 수십nm 정도로 매우 작고, 양파모양의 다층의 쉘(shell)을 가지고 있어서 윤회성과 같은 기계적 성질이 우수한 특징이 밝혀지고 있다. 그러나, 양파모양탄소입자는 질량대비 큰 표면적을 가지고 있어서 서로 2차응집하는 형상으로 존재하고 있어서 실제 산업에 이용이 제한되고 있다.
- <14> 이에 대해 대한민국등록특허공보 제 509969 호에서는 분산제를 이용하여 나노재료를 분산하는 제1단계와 상기 제1단계를 거친 나노재료와 분산제 혼합물에 수지를 첨가하여 교반하는 제2단계와 상기 제2단계를 거친 혼합물로부터 분산제를 추출하는 제3단계와 상기 제3단계를 거친 수지와 나노재료 혼합물을 경화하여 제품을 성형하는 제4단계를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 나노재료 분산방법을 개시하고 있으나, 분산제를 에틸알콜로만 나타내고 있으며 나노재료의 큰 비표면적으로 인한 나노재료들의 응집을 어떤 방법으로 방지하는지에 대한 구체적인 구성이 나타나지 않으며, 더욱이 2차응집되어 있는 나노재료를 초음파를 이용하여 분산시키다고만 개시하고 있어서 2차응집을 억제하고 있는지에 대한 의문이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <15> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 윤회성과 같은 기계적 물성이 우수하고 미세한 크기의 양파모양탄소입자를 수용액상으로 제공하며, 더욱이 수용액상에서 2차 응집되지 않는 분산성이 우수한 양파모양탄소입

자 분산액의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <16> 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- <17> 나노다이아몬드입자를 불활성기체분위기에서 가열하여 4 내지 10nm의 1차결정을 가진 양파모양탄소입자를 준비하는 단계;
- <18> 증류수에 상기 양파모양탄소입자 0.2 내지 10 중량%와 음이온성분산제 0.2 내지 5중량%를 적하하고, 염기시약을 첨가하여 pH 8.5 이상을 유지하는 혼합용액을 만드는 단계;
- <19> 상기 혼합용액을 밀폐된 교반기에 투입하되, 상기 교반기내부의 부피 전체를 기준으로 상기 혼합용액을 30 내지 50 부피%와 교반입자 40 내지 70 부피%를 투입하여 교반하는 단계; 및
- <20> 상기 교반입자를 혼합용액에서 분리하여 양파모양탄소입자가 분산된 혼합용액을 수득하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법을 제공한다.
- <21> 또한, 상기 음이온성분산제로서 폴리아크릴산(polyacrylic acid)일 수 있다.
- <22> 아울러, 상기 양파모양탄소입자를 준비하는 단계에서 가열하는 온도는 1300 내지 2000℃일 수 있다.
- <23> 여기서, 상기 온도는 양파모양탄소입자가 국소가열에 의한 원자변위유기(knock on)가 일어나도록 하는 것일 수 있다.
- <24> 또한, 상기 원자변위유기는 가열로 인하여 상기 나노다이아몬드의 특정 국소부위가 높은 에너지를 받아 1차결정의 결정면이 변화되어 그 주변에 연쇄적으로 결정면의 변화를 주는 것일 수 있다.
- <25> 또한, 상기 염기시약은 수산화암모늄일 수 있다.
- <26> 한편, 상기 교반속도는 800 내지 2000rpm일 수 있으며, 상기 교반시간은 100 내지 2000분일 수 있고, 상기 교반입자는 그 크기가 200 내지 400 μ m일 수 있다.
- <27> 또한, 상기 교반하는 단계는 교반입자와 양파모양탄소입자간의 마찰에 의한 충격에너지로 인하여 상기 양파모양탄소입자의 표면에 미세한 균열(disorder)이 발생하는 단계일 수 있다.
- <28> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 상세하게 설명하기로 한다.
- <29> 그러나, 다음에 예시하는 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 상술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되어지는 것이다. 도면에서 막 또는 영역들의 크기 또는 두께는 명세서의 명확성을 위하여 과장되어진 것이다.
- <30> 본 발명에 의한 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법은 4 내지 10nm의 1차결정을 가진 양파모양탄소입자의 질량 대비 큰 비표면적으로 인한 2차응집을 방지하고 윤활성과 같은 기계적 특성이 우수한 양파모양탄소입자 분산액을 제공하는 특징이 있다.
- <31> 도 1은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법을 그 순서대로 나타내는 공정도이다.
- <32> 도 1을 참조하면, 나노다이아몬드입자를 가열하여 양파모양탄소입자를 준비하는 단계(S1단계)인데, 4 내지 10nm 크기의 1차결정이 응집되어 있는 나노다이아몬드입자를 진공상태에서 가열하여 양파모양탄소입자를 준비한다.
- <33> 상기 나노다이아몬드입자는 당업계에서 통상 사용하는 것인 한 특별하게 제한하는 것은 아니다. 일반적으로 상기 나노다이아몬드입자는 300kbar 정도의 압력과 3000K 정도의 온도에서 생성될 수 있으며, 기계적 강도가 우수한 반면에 용적무게(bulk weight)가 약 0.5 g/cm³에 지나지 않아 매우 가벼운 특성이 있다.
- <34> 상기 나노다이아몬드입자에서 준비되는 양파모양탄소입자의 레도함수는 sp^2 이고, 거시적으로는 판형상을 갖게 되며, 속이 빈(vacant) 구가 여러겹 겹친 구조를 가져서, 저마찰 재료 특성을 이용할 수 있는 윤활재와 같은 기계적 요소로 사용할 수 있다.
- <35> 먼저, 양파모양탄소입자를 준비하기 위해 상기 나노다이아몬드를 불활성기체 분위기하에서 가열하게 되는데, 그

온도는 1300 내지 2000℃가 바람직하다. 만일, 1300℃ 미만이면, 국소가열에 의한 원자변위유기(knock on)가 일어나지 않아서, 양파모양탄소입자가 생기지 않으며, 2000℃를 초과하면, 나노다이아몬드의 1차결정들의 크기가 커져서 양파모양탄소입자의 비표면적이 감소하여 유효성을 나타내는 저마찰 특성이 감소된다. 여기서, 상기 원자변위유기라 함은 가열로 인하여 상기 나노다이아몬드의 특정 국소부위가 높은 에너지를 받아 1차결정의 결정면이 변화되어 그 주변에 연쇄적으로 결정면의 변화를 주는 효과를 말한다.

<36> 또한, 상기 1300 내지 2000℃ 온도를 만들 수 있는 한 특별하게 제한할 것은 아니며, 아크방전, 플라즈마, 열선 가열, 전자빔가열 등 다양하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 전자빔가열을 이용하는 경우에는 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}(2\text{A/cm}^2)$ 이상의 세기를 갖도록 하는 것이 바람직한데, 만일, 상기 전자빔의 세기가 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}(2\text{A/cm}^2)$ 미만이면, 나노다이아몬드입자의 결정면을 변화시킬 정도의 에너지가 전달되지 않을 수 있다. 즉, 상기 전자빔이 $1 \times 10^{19} \text{ e/cm}^2 \cdot \text{sec}(2\text{A/cm}^2)$ 이상의 세기를 갖도록 하여야 국소가열로 인한 원자변위유기가 일어날 수 있어서 양파모양탄소입자를 생성할 수 있다.

<37> 또한, 상기 불활성가스는 당업계에서 통상 사용되는 것인 한 특별히 제한할 필요는 없으나, 아르곤(Ar) 또는 질소(N_2)를 이용할 수 있다.

<38> 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노다이아몬드(a)와 양파모양탄소입자(b)에 대한 투과전자현미경(TEM)사진이다. 도 2를 참조하면, 나노다이아몬드가 국소가열에 의한 원자변위유기가 일어나서, 마치 양파와 같은 형상으로 변화되었음을 알 수 있다. 이를 좀 더 상세하게 하기 위해 도 3을 살펴본다. 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노다이아몬드가 가열되어서 양파모양탄소입자로 원자변위유기가 생기는 형상을 나타내는 모식도이다. 도 3을 참조하면, 상기 나노다이아몬드는 1차결정들이 응집되어 있는 형상으로 모식화할 수 있는데, 상기 1차결정들이 응집하는 그 원인으로는 단위질량당 큰 비표면적에 의한 입자간 상호작용인 반데르발스힘에 의한 것으로 판단된다.

<39> 다음으로, S1단계에서 준비된 양파모양탄소입자를 음이온분산제와 함께 증류수에 적하하고, 상기 증류수의 염기도를 pH 8.5 이상으로 유지되는 혼합용액을 만드는 단계(S2단계)인데, 상세하게는 상기 양파모양탄소입자 0.2 내지 10 중량%와 음이온성분산제 0.2 내지 5 중량%를 증류수 85 내지 98 중량%에 적하하고, pH 8.5 이상을 유지한다. 먼저, 상기 증류수의 pH는 염기성을 유지할 필요가 있다. 본 발명에서 사용하는 음이온성분산제는 염기성분위에서 안정해지는데, 증류수를 염기성으로 유지하는 염기시약은 특별히 제한할 필요가 없으며, 특히 수산화암모늄(NH_4OH)이 바람직하다.

<40> 한편, 상기 음이온성분산제는 그 분자 내부에 술폰기, 카르복시기, 니트로기 등과 같이 산성기를 가지고 증류수에 녹는 분산제를 의미하는데, 당업계에서 사용되는 한 특별하게 제한할 것은 아니나, 소듐도데실설푸네이트(sodium dodecylsulfonate), 칼슘도데실설푸네이트(calcium dodecylsulfonate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산(1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid)이 바람직하다.

<41> 또한, 상기 혼합용액의 염기도는 pH 8.5 이상을 유지하는 것이 바람직한데, 만일 pH 8.5미만이면, 후술할 S3단계에서 분쇄된 양파모양탄소입자 표면에 있는 음이온성분산제간의 반발력이 작아져서 2차응집이 일어날 수 있다.

<42> 상기 음이온성분산제는 후술할 S3단계에서 양파모양탄소입자가 교반분쇄될 때 발생하는 충격에너지에 의하여 분쇄되는 양파모양탄소입자의 표면에서 결합하게 된다. 이러한 결합은 교반분쇄시 교반기내부에서 교반입자와 양파모양탄소입자와의 마찰로 인해 발생하는 충격에너지에 의하여 상기 양파모양탄소입자의 표면에 음이온 분산제가 고착하는 것으로 보인다. 다시 말하면, 이는 교반입자와 양파모양탄소입자간의 마찰에 의한 충격에너지로 인하여 상기 양파모양탄소입자의 표면에 미세한 균열(disorder)이 발생되고, 상기 균열된 영역에 음이온분산제의 비친수성기가 밀착되어 고착되는 것으로 판단된다. 이는 적외선 분광(FT-IR)과 라만분광(Raman spectrum)에 의하여 설명할 수 있는데, 교반후에 상기 양파모양탄소입자의 표면에 결점(defect)이 생기고, 이 결점에 비친수성부분이 고착되는 것으로 파악되는데, 먼저 적외선분광을 도 4를 통하여 확인하면, 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 양파모양탄소입자의 교반전과 교반후의 적외선분광(FT-IR)그래프인데, 교반전에는 양파모양탄소입자에서는 보이지 않던 기능기(functional group)그룹들이 교반후에 파수 1681cm^{-1} , 1403cm^{-1} , 1152cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$, δ_{COH} , $\nu_{\text{C-O}}$)에서 나타남을 알 수 있다. 이를 하기 표 1에 나타낼 수 있다.

표 1

No.	ν_{OH}	ν_{C-H}	ν_{COOH}	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}$	δ_{COH}	ν_{C-O}	δ_{OH}	δ_{CH}
PAA	2400-3500	2940	2604-2675	-	-	-	1681	1403	1152-1220	907	774
교반전	-	-	2675	2328	2116	1996	-	-	-	-	-
교반후	-	-	2675	2328	2116	1996	1681	1403	1152	-	-

<43>

<44>

상기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 교반전과 교반후에 양파모양탄소입자의 표면에 파수 1681cm^{-1} , 1403cm^{-1} , 1152cm^{-1} ($\nu_{C=O}$, δ_{COH} , ν_{C-O})에 해당하는 새로운 기능기들이 양파모양탄소입자의 표면에 발생한 결점에 형성된 것을 볼 수 있다. 상기 결점(defect)은 라만분광에 의하여 확인된다.

<45>

도 5는 본 발명의 다른 실시예에 의한 양파모양탄소입자의 교반전과 교반후의 라만분광(Raman spectrum)그래프이다. 도 5를 참조하면, 라만분광에서 양파모양탄소입자의 탄소(C)에 의한 피크(peak) 중 D-피크와 G-피크를 관찰하여 결점(defect)을 알 수 있는데, 교반전에는 파수 1348cm^{-1} 에서 D-피크(G-peak), 1582cm^{-1} 에서 G-피크(G-peak)가 관찰되고 교반후에는 D-피크의 위치는 변함이 없으나, G-피크의 위치가 1596cm^{-1} 으로 이동하며 그 세기가 작아졌다. 이를 통하여 양파모양탄소입자의 결정성이 교반후에 그 표면에서 균열(disorder)된 결점(defect)이 생겼음을 알 수 있다. 상기 결점에 음이온성분산제의 비친수성부분이 고착되게 된다.

<46>

다음으로, 교반기 내부 전체에 대하여 S2단계에서 만들어진 혼합용액 30 내지 50 부피%, $400\mu\text{m}$ 이하 크기를 가진 교반입자를 40 내지 70 부피%를 투입하여 교반하는 단계(S3단계)인데, 상기 교반입자는 양파모양탄소입자를 분쇄하기 위하여 사용하는 것으로 그 크기는 200 내지 $400\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 만일, 상기 교반입자가 $400\mu\text{m}$ 를 초과하면, 교반입자들 사이에 존재하는 간극(gap)이 커져서 양파모양탄소입자와의 마찰 효과가 떨어져 양파모양탄소입자에 충분한 충격에너지를 전달하기 어렵고, $200\mu\text{m}$ 미만이면, 교반입자가 양파모양탄소입자와의 충돌효과보다 교반입자간 충돌이 빈번해져서 상기 교반입자가 파괴될 수 있다.

<47>

또한, 상기 교반입자는 양파모양탄소입자와의 마찰에 의하여 손상되지 아니하는 한 특별히 제한할 것은 아니며, 예를 들면 지르코니아(zirconia), 알루미나(alumina), 실리카(silica) 등이 바람직하다. 아울러, 교반입자는 교반기 내부 전체 부피에 대하여 40 내지 70 부피%를 투하하는 것이 바람직한데, 만일 40부피% 미만이면, 양파모양탄소입자의 교반 경로가 짧아져서, 즉 충분한 마찰에 의한 충격에너지를 전달할 수 없어서 분쇄되는 양파모양탄소입자의 크기가 작아지기 어렵고, 70 부피%를 초과하면, 교반중에 교반입자가 파괴될 수 있다.

<48>

한편, S2단계에서 준비된 혼합용액을 교반기 내부 전체부피를 기준으로 30 내지 50 부피%를 투입하는데, 만일 30 부피% 미만이면, 교반입자에 비하여 상대적으로 양파모양탄소입자의 양이 적어서 분쇄효과가 작어지고, 50 부피%를 초과하면, 교반입자가 충분히 양파모양탄소입자와 마찰에 의한 충격에너지를 전달하기 어렵다. 또한, 상기 교반기는 800 내지 2000rpm으로 회전하는데, 만일 800rpm 미만이면, 마찰에 의한 충격에너지를 충분히 전달하기 어려워 양파모양탄소입자의 크기를 작게 할 수 없고, 2000rpm을 초과하면, 교반입자들이 서로 강한 속도로 부딪히게 되어, 교반입자가 파괴될 수 있다. 여기서, 교반시간은 100 내지 2000분이 바람직하다. 만일, 100분 미만이면, 양파모양탄소입자가 마찰에 의한 충격에너지를 적게 받아 충분히 작은 크기로 분쇄되기 어렵고, 2000분을 초과하면, 교반입자가 파괴될 수 있고, 교반공정에 투하되는 에너지 효율에 불리하다.

<49>

마지막으로, 교반입자와 충분히 분산된 양파모양탄소입자의 혼합용액을 분리하는 단계(S4단계)인데, 분리해내는 방법으로는 교반입자는 고체상의 입자이므로, 고체와 액체를 분리해낼 수 있는 방법인 한 특별히 제한할 필요는 없으나, 여과법이 바람직하다. 예를 들면, 130 메쉬(mesh) 이상의 망(sieve)에 교반입자가 포함된 혼합용액에 부어서 교반입자는 걸러내고 혼합용액만을 수득할 수 있다.

<50>

이하, 본 발명에 따르는 실시예를 설명한다. 그러나, 하기 실시예에 의하여 본 발명이 제한되는 것은 아니며, 동일 또는 균등한 범위내에서 동일성이 있는 기술적 사상이라 할 것이다.

<51>

실시예 1

<52>

나노다이아몬드(JSC Diamond Center, Russia) 1.5g을 밀폐된 챔버(chamber)내에 질소기체분위기에서 1700°C 로

아크(arc)가열하여 1차결정의 크기가 8nm인 양파모양탄소입자를 얻었다. 다음으로, 증류수 250ml에 양파모양탄소입자 1.5g을 첨가하였으며, 폴리아크릴산(polyacrylic acid: Mw 5000, Wako Pure Chemical Ind., Japan)을 0.6g을 투하하고, 상기 증류수의 산도는 수산화암모늄을 이용하여 pH 10인 혼합용액을 만들었다. 다음으로, 교반기 내부 전체부피에 대하여 상기 혼합용액을 40 부피%를 넣었으며, 입도 300 μ m인 지르코니아를 교반입자로서 60 부피%로 첨가하였다. 다음으로, 교반기의 속도를 900 rpm으로 2시간동안 교반하였다. 다음으로, 교반입자인 지르코니아를 걸러내기 위하여 150 메쉬의 망에 여과하여 양파모양탄소입자가 분산된 혼합용액을 수득하였다.

<53> 실시예 2

<54> 나노다이아몬드(JSC Diamond Center, Russia) 1.5g을 밀폐된 챔버(chamber)내에 질소기체분위기에서 1300℃로 가열하여 양파모양탄소입자를 얻었다. 다음으로, 증류수 250ml에 양파모양탄소입자 1.5g을 첨가하였으며, 폴리아크릴산(polyacrylic acid: Mw 5000, Wako Pure Chemical Ind., Japan)을 0.8g을 투하하고, 상기 증류수의 산도는 수산화암모늄을 이용하여 pH 10인 혼합용액을 만들었다. 다음으로, 교반기 내부 전체부피에 대하여 상기 혼합용액을 30 부피%를 넣었으며, 입도 300 μ m인 지르코니아를 교반입자로서 70 부피%로 첨가하였다. 다음으로, 교반기의 속도를 1200rpm으로 5시간동안 교반하였다. 다음으로, 교반입자인 지르코니아를 걸러내기 위하여 150 메쉬의 망에 여과하여 양파모양탄소입자가 분산된 혼합용액을 수득하였다.

<55> 실시예 3

<56> 나노다이아몬드(JSC Diamond Center, Russia) 1.5g을 밀폐된 챔버(chamber)내에 질소기체분위기에서 2000℃로 가열하여 양파모양탄소입자를 얻었다. 다음으로, 증류수 250ml에 양파모양탄소입자 1.5g을 첨가하였으며, 폴리아크릴산(polyacrylic acid: Mw 5000, Wako Pure Chemical Ind., Japan)을 1.1g을 투하하고, 상기 증류수의 산도는 수산화암모늄을 이용하여 pH 10인 혼합용액을 만들었다. 다음으로, 교반기 내부 전체부피에 대하여 상기 혼합용액을 50 부피%를 넣었으며, 입도 300 μ m인 지르코니아를 교반입자로서 40 부피%로 첨가하였다. 다음으로, 교반기의 속도를 1700 rpm으로 10시간동안 교반하였다. 다음으로, 교반입자인 지르코니아를 걸러내기 위하여 150 메쉬의 망에 여과하여 양파모양탄소입자가 분산된 혼합용액을 수득하였다.

<57> 비교예 1

<58> 나노다이아몬드(JSC Diamond Center, Russia) 1.5g을 밀폐된 챔버(chamber)내에 질소기체분위기에서 1000℃로 아크(arc)가열하여 양파모양탄소입자를 얻었다. 다음으로, 폴리아크릴산을 대신하여 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.6g을 사용하여 혼합용액을 제조하고 교반기의 속도를 400rpm으로 1시간 동안 교반한 것을 제외하는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양파모양탄소입자가 분산된 혼합용액을 수득하였다.

<59> 비교예 2

<60> 나노다이아몬드(JSC Diamond Center, Russia) 1.5g을 밀폐된 챔버(chamber)내에 질소기체분위기에서 1200℃로 아크(arc)가열하여 양파모양탄소입자를 얻었다. 다음으로, 폴리아크릴산을 대신하여 벤자알코니움 클로라이드(benzalconium chloride) 0.6g을 사용하여 혼합용액을 제조하고 교반기의 속도를 600rpm으로 1시간 20분 동안 교반한 것을 제외하는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양파모양탄소입자가 분산된 혼합용액을 수득하였다.

<61> 시험예 1

<62> 양파모양탄소입자의 분산안정성 평가

<63> 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1과 2에 따라 제조된 양파모양탄소입자의 분산안정성을 평가하였다. 평가 방법은 제타전위값을 측정하는 것인데, 제타전위값이란 제타포텐셜 또는 계면동전위라고도 하며, 서로 접하는 고체와 액체가 상대운동을 하는 경우에 고체와 액체와의 계면에서 발생하는 전위차값을 의미한다. 본 발명에 따르는 양파모양탄소입자의 경우에는 상기 제타전위값이 -80 내지 -20mV 인 것이 바람직한데, LS 230 (Beckman Coulter co., U.S.A.) 장비의 입도 및 제타 분석기로 측정하여 본 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
제타전위값	-38mV	-35mV	-36mV	-17mV	-12mV

<64> 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 3에 의하여 제조된 양파모양탄소입자의 혼합용액과 비교예 1 및 2에 의하

여 제조된 양파모양탄소입자의 혼합용액의 제타전위값이 각각 각각 -38mV, -35mV, -36 mV, -17mV 및, -15mV인 것을 볼 수 있는데, 폴리아크릴산을 분산제로 사용한 것이 폴리비닐피롤리돈이나 BCS(Bioceramic styrene butadiene rubber)을 사용한 것보다 제타전위의 절대값이 더 크게 나타나고 있는 점에서 분산안정성이 더 우수함을 알 수 있다.

<66> 시험예 2

<67> 양파모양탄소입자의 크기 측정

<68> 먼저, 실시예 1에 의하여 제조된 양파모양탄소입자의 투과전자현미경사진(TEM)과 X선회절분석(XRD)그래프를 도 6에 나타내었다. 먼저 투과전자현미경사진에서 양파모양탄소입자의 형상이 명확하게 나타나고 있으며, X선회절분석그래프상 양파모양탄소입자의 결정면인 (002), (100), (004), (110), (200)에서 2θ 값이 강한 피크(peak)로 나타나고 있다. 이에 반하여 비교예 1에 의하여 제조된 입자의 투과전자현미경사진(TEM)과 X선회절분석(XRD)그래프를 도 7에 나타내었는데, 나노다이아몬드입자가 원자변위유기에 의하여 양파모양탄소입자로 변하기 위한 에너지를 충분히 받지 못해 나노다이아몬드결정면에 해당하는 (111), (220), (311), (400)에서 2θ가 나타나고 있음을 알 수 있다.

<69> 또한, 실시예 1 내지 3에 의하여 제조된 양파모양탄소입자의 혼합용액과 비교예 1 및 2에 의하여 제조된 양파모양탄소입자의 혼합용액에 존재하는 양파모양탄소입자의 입도를 스캐닝(scanning)한 결과를 도 8 및 도 9에 나타내었다. 도 8 및 도 9를 참조하면, 도 8에서 비교예 1 및 2의 경우에는 입자크기의 분포가 너무 넓을 뿐만 아니라, 대부분의 입자들이 존재하는 영역이 40~100μm임을 확인할 수 있다. 이에 반하여 도 9에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 3에서 제조된 양파모양탄소입자의 혼합용액의 경우에는 입자의 크기의 중심값이 100nm에 형성되어 있으며 특히, 실시예 1의 경우에 양파모양탄소입자의 크기는 50nm임을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법에 의한 양파모양탄소입자는 그 입자의 크기가 수십nm로 수용액상에서 우수한 분산성을 가짐을 알 수 있다.

발명의 효과

<70> 본 발명에 따른 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법은 유효성과 같은 기계적 물성이 우수하고 미세한 크기의 양파모양탄소입자를 수용액상으로 제공하며, 더욱이 수용액상에서 2차 응집되지 않는 분산성이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르는 양파모양탄소입자 분산액의 제조방법을 그 순서대로 나타내는 공정도이다.

<2> 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노다이아몬드(a)와 양파모양탄소입자(b)에 대한 투과전자현미경(TEM)사진이다.

<3> 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 나노다이아몬드가 가열되어서 양파모양탄소입자로 결정변화가 생기는 형상을 나타내는 모식도이다.

<4> 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 양파모양탄소입자 분산액의 교반전과 교반후의 적외선분광(FT-IR)그래프이다.

<5> 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 의한 양파모양탄소입자 분산액의 교반전과 교반후의 라만분광(Raman spectrum)그래프이다.

<6> 도 6은 실시예 1에 의하여 제조된 양파모양탄소입자의 투과전자현미경사진(TEM)과 X선회절분석(XRD)그래프이다.

<7> 도 7은 비교예 1에 의하여 제조된 입자의 투과전자현미경사진(TEM)과 X선회절분석(XRD)그래프이다.

<8> 도 8은 비교예 1 및 2에 의하여 제조된 양파모양탄소입자의 입도를 스캐닝(scanning)한 결과 그래프이다.

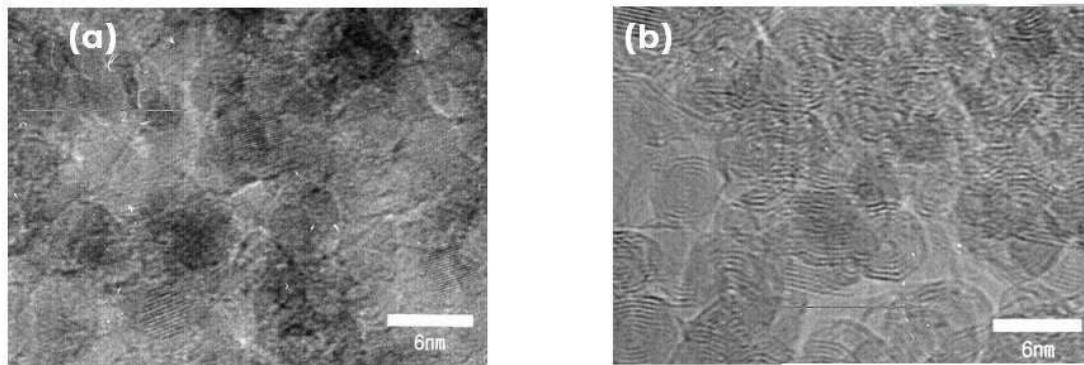
<9> 도 9는 실시예 1 내지 3에 의하여 제조된 양파모양탄소입자의 입도를 스캐닝(scanning)한 결과 그래프이다.

도면

도면1



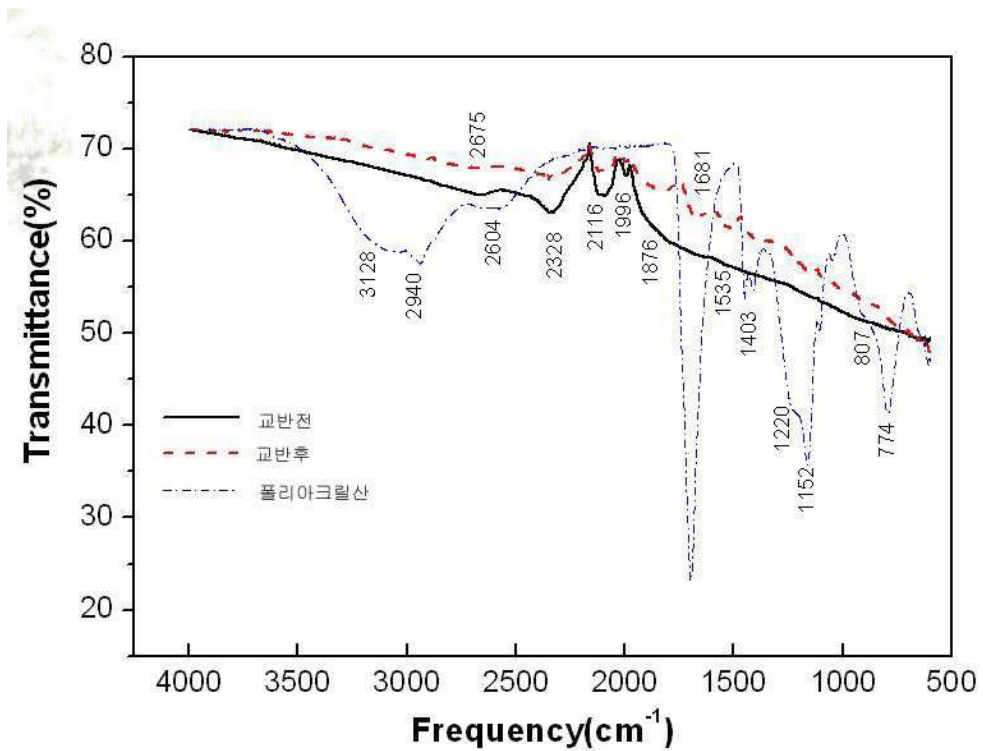
도면2



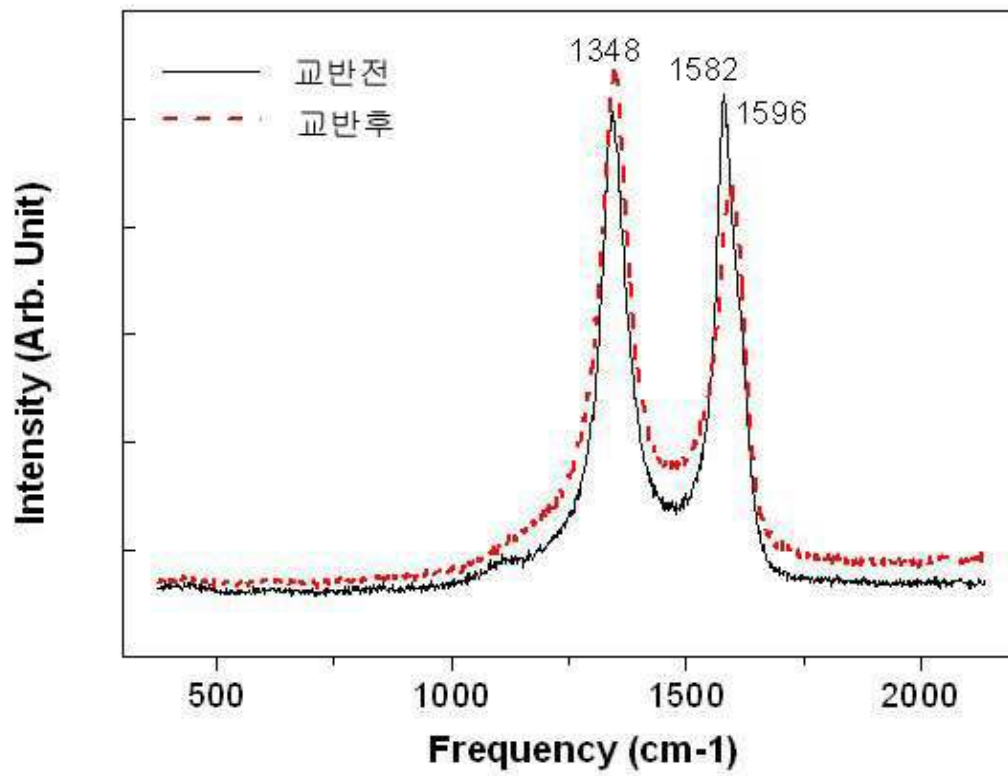
도면3



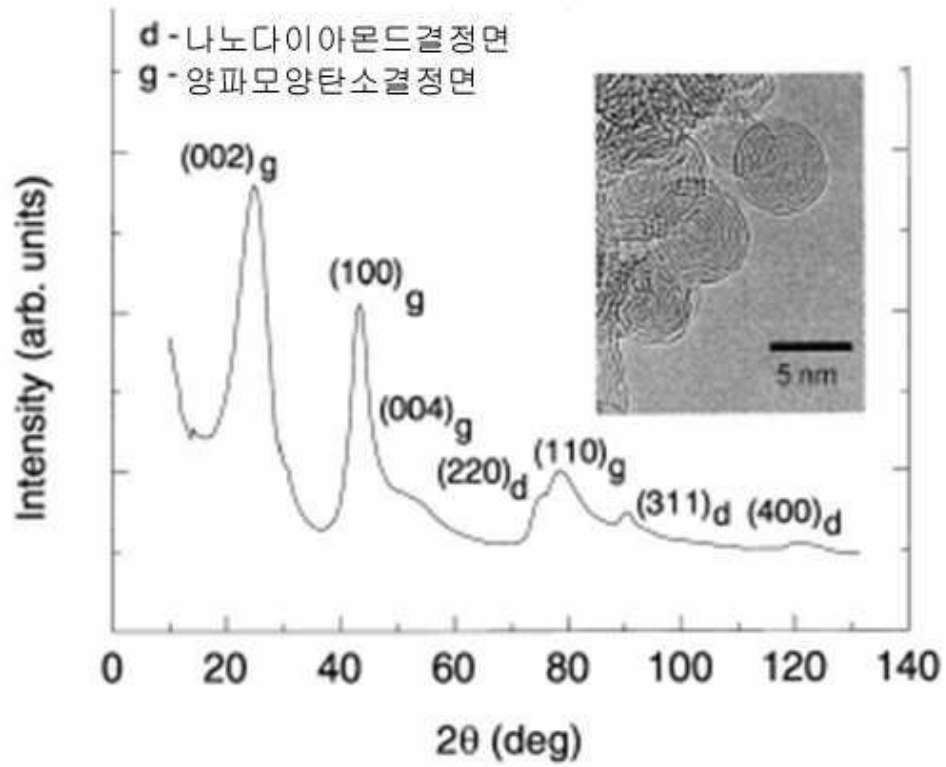
도면4



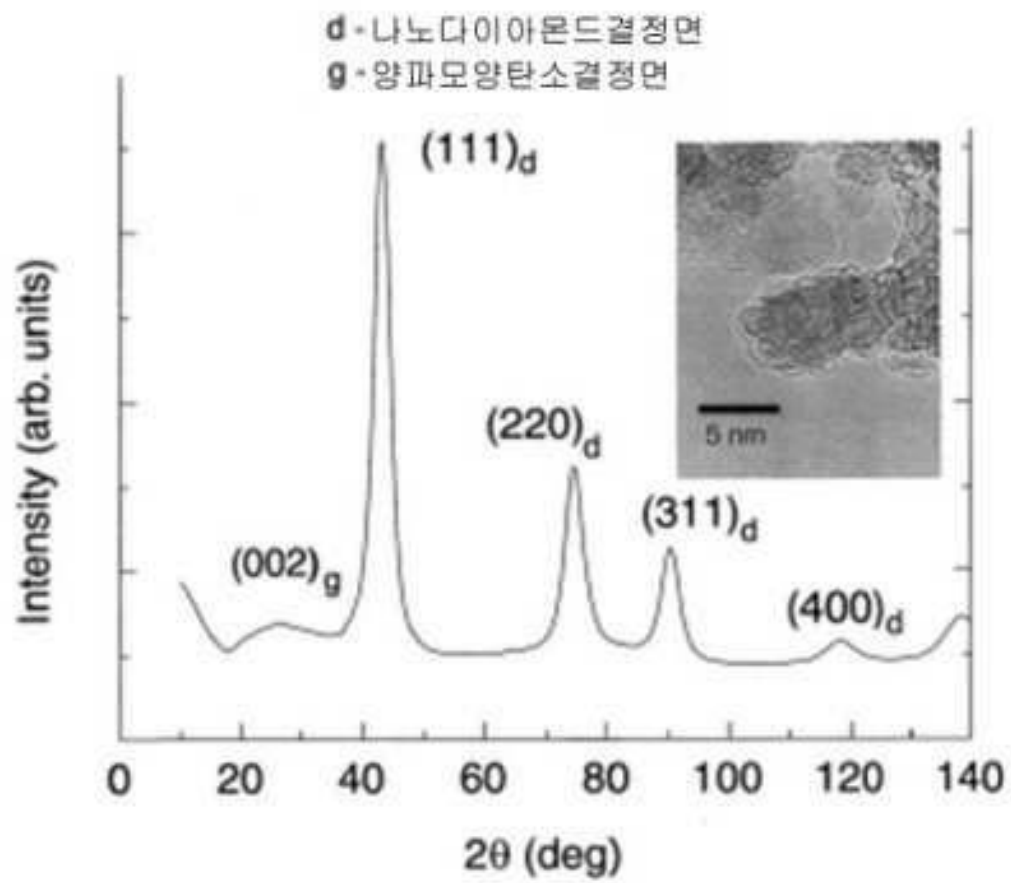
도면5



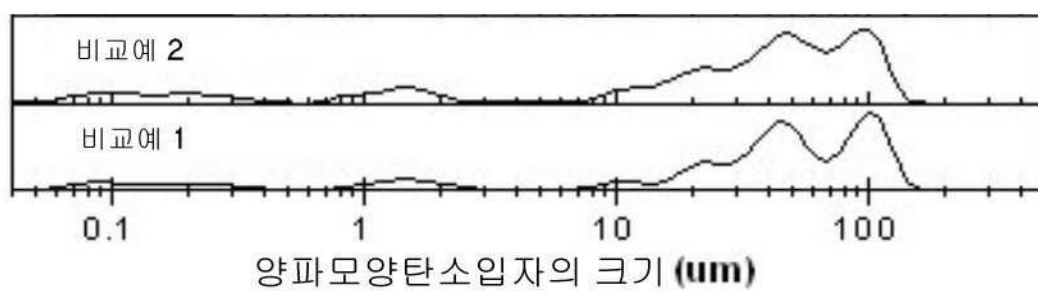
도면6



도면7



도면8



도면9

