



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월02일
(11) 등록번호 10-2072186
(24) 등록일자 2020년01월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 32/28 (2017.08)
C01P 2004/64 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7037186
- (22) 출원일자(국제) 2014년05월30일
심사청구일자 2018년02월26일
- (85) 번역문제출일자 2015년12월30일
- (65) 공개번호 10-2016-0015323
- (43) 공개일자 2016년02월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/FI2014/050434
- (87) 국제공개번호 WO 2014/191633
국제공개일자 2014년12월04일
- (30) 우선권주장
20135605 2013년05월31일 핀란드(FI)
- (56) 선행기술조사문헌
US20090218276 A1*
JP2013519623 A*
US20120315212 A1
WO2014009930 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
카르보데온 엘티디 오와이
핀란드 헬싱키 00100 만네르헤임인티에 8
- (72) 발명자
밀리매키, 베사
핀란드 헬싱키 에프아이-02100 푸리엔테키엔쿠야
13 씨 33
- (74) 대리인
박장원

전체 청구항 수 : 총 22 항

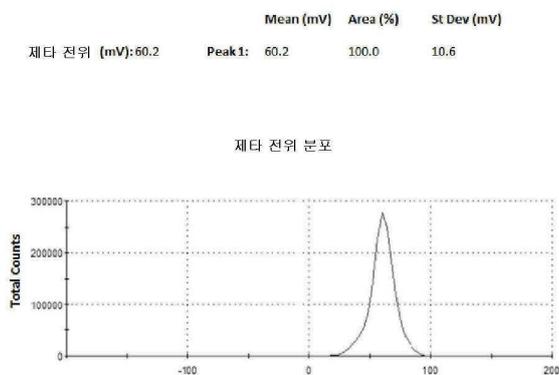
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말, 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자들의 제조 방법, 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말 및 제타 양성 싱글 디지털 나노다이아몬드 분산물에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류
C01P 2006/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말의 제조 방법으로서, 주변 압력에서 수소를 포함하는 기체 분위기 하에서 디토네이션 나노다이아몬드 입자를 가열하는 것을 포함하며, 상기 기체 분위기에서 수소 기체 함량은 3-7 부피% 이고, 나노다이아몬드 입자는 400 내지 850℃의 온도에서 3 내지 9시간 동안 가열되며, 물에 현탁된 경우, 7을 넘는 pH에서 측정된 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자의 제타 전위는 +50 mV를 넘는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기체 분위기는 하나 이상의 불활성 기체를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 불활성 기체는 아르곤, 질소, 헬륨 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조 방법으로서,

i) 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 제조하기 위해 주변 압력에서 수소를 포함하는 기체 분위기 하에서 디토네이션 나노다이아몬드 입자를 가열하는 단계로서, 상기 기체 분위기에서 수소 기체 함량은 3-7 부피%이고 나노다이아몬드 입자는 400 내지 850℃의 온도에서 3 내지 9시간 동안 가열되는 단계와;

ii) 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 액체 매체 내에 현탁시키는 단계; 및

iii) 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 서스펜션을 초음파 보조 비드 분산처리시키는 단계로서, 7을 넘는 pH에서 측정된 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제타 전위는 +50 mV를 넘는 것인 단계

를 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 단계 i)에서 상기 기체 분위기는 하나 이상의 불활성 기체를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 단계 i)에서 상기 불활성 기체는 아르곤, 질소, 헬륨 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제7항에 있어서, 상기 액체 매체는 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매, 이극성 비양성자성 용매, 방향족 용매, 염소화 용매, 이온성 액체 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 극성 양성자성 용매는 물, 알콜, 직쇄 지방족 디올, 분지 디올 또는 카르복실산이고; 극성 비양성자성 용매는 테트라하이드로퓨란, 프로필렌 카보네이트 또는 락탐이고; 이극성 비양성자성 용매는 케톤, 에스테르, N,N-메틸포름아미드 또는 디메틸 술폭시드이고; 방향족 용매는 톨루엔, 자일렌 또는 벤젠이고; 염소화 용매는 디클로로메탄, 트리클로로에틸렌 또는 클로로포름이고; 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 에틸설페이트, 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 디시안아미드, 트리스-(2-하이드록시에틸)-메틸암모늄 메틸설페이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 티오시아네이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 비스 (트리플루오로-메탄술포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 메틸카보네이트 또는 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 메틸카보네이트인 것인 방법.

청구항 15

제7항에 있어서, 상기 액체 매체는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 직쇄 지방족 디올, 분지 디올, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), N-에틸-2-피롤리돈 (NEP) 및 디메틸 술폭시드 (DMSO) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제7항에 있어서, 상기 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 D90 평균 입자 크기 분포는 2 nm 내지 30 nm인 것인 방법.

청구항 19

제7항에 있어서, 상기 분산물에서 상기 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자 농도는 적어도 0.2 wt%인 것인 방법.

청구항 20

제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자들을 포함하는 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말로서, 제1항 기재의 제조 방법에 의해 수득가능하며,

- i) 물에 현탁된 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자들의 7을 넘는 pH에서 측정된 제타 전위는 +50 mV를 넘고,
- ii) 물에서 한 시간 동안 초음파 처리된 경우 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자들의 D50 평균 입자 크기 분포는 2 nm 내지 400 nm인 것인 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말.

청구항 21

삭제

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 물에 현탁된 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자들의 제타 전위는 pH 범위 1.5 내지 13에서 +30 mV를 넘는 것인 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말.

청구항 23

제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자들과 액체 매체를 포함하는 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물로서, 제7항 기재의 제조 방법에 의해 수득가능하며,

- i) 7보다 높은 pH에서 측정된 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제타 전위는 +50 mV를 넘고,
- ii) 분산물에서 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자들의 D90 입자 크기 분포는 2 nm 내지 12 nm 인 것인 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 7을 넘는 pH에서 측정된 제타 전위는 +60 mV를 넘는 것인 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 상기 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 7 이하의 pH에서 측정된 제타 전위는 +60 mV를 넘는 것인 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물.

청구항 26

제23항에 있어서, 상기 분산물에서 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자 농도는 적어도 0.2 wt% 인 것인 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물.

청구항 27

제23항에 있어서, 상기 액체 매체는 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매, 이극성 비양성자성 용매, 방향족 용매, 염소화 용매, 이온성 액체 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 극성 양성자성 용매는 물, 알콜, 직쇄 지방족 디올, 분지 디올 또는 카르복실산; 극성 비양성자성 용매는 테트라하이드로퓨란, 프로필렌 카보네이트 또는 락탐; 이극성 비양성자성 용매는 케톤, 에스테르, N,N-메틸포름아미드 또는 디메틸 술폰; 방향족 용매는 톨루엔, 자일렌 또는 벤젠; 염소화 용매는 디클로로메탄, 트리클로로에틸렌 또는 클로로포름; 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 에틸설페이트, 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 디시안아미드, 트리스-(2-하이드록시에틸)-메틸암모늄 메틸설페이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 티오시아네이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸-카보네이트 또는 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 메틸카보네이트인 것인 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물.

청구항 29

제23항에 있어서, 상기 액체 매체는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 직쇄 지방족 디올, 분지 디올, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), N-에틸-2-피롤리돈 (NEP) 및 디메틸 술폰(DMSO) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물.

청구항 30

제23항에 있어서, 상기 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자의 D90 평균 입자 크기 분포는 3 nm 내지 12 nm인 것인 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물.

청구항 31

제23항에 있어서, 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 pH는 1.5 내지 13인 것인 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말 및 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말 및 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 나노다이아몬드 (ND)는 초나노 결정성 다이아몬드 또는 초분산 다이아몬드 (Ultradispered diamond, UDD)라고도 불리며, 디토네이션 합성에 의해 수백 kg으로 용이하게 제조할 수 있는 독특한 나노 재료이다.
- [0003] 디토네이션 나노다이아몬드 (ND)는 1963년 USSR의 연구자들에 의해 비산화 매체에서 음의 산소 평형으로 고품발성 혼합물을 폭발성 분해시킴으로써 최초로 합성되었다. 전형적인 폭발성 혼합물은 트리니트로톨루엔 (TNT)와 헥소젠 (RDX)의 혼합물이고, TNT/RDX의 바람직한 중량비는 40/60이다.
- [0004] 디토네이션 합성 결과, 디토네이션 블렌드라고 불리는 다이아몬드 함유 그을음 (soot)이 얻어진다. 이 블렌드는 통상 약 2 내지 8 nm의 평균 입자 크기를 갖는 나노다이아몬드 입자와 디토네이션 챔버의 재료에서 유래하는 금속과 금속 산화물 입자로 오염된 다른 종류의 비 다이아몬드 탄소를 포함한다. 나노다이아몬드의 함량은 통상 30 내지 75 중량%이다.
- [0005] 디토네이션으로부터 얻어지는 나노다이아몬드 함유 블렌드는 전형적으로 1 mm를 넘는 직경의 동일한 경도의 응집물을 함유한다. 그와 같은 응집물은 분쇄하기 어렵고, 또한 블렌드의 입자 크기 분포는 매우 광범위하다.
- [0006] 다이아몬드 탄소는 sp^3 탄소로 이루어지고, 비 다이아몬드 탄소는 주로 sp^2 탄소종, 예컨대 양과모양 탄소 입자 (carbon onion), 탄소 풀러렌 셸, 비정형 탄소, 흑연 탄소 또는 이들의 조합으로 이루어진다.
- [0007] 디토네이션 블렌드의 정제를 위한 다수의 방법이 존재한다. 정제 단계는 나노다이아몬드의 제조에서 가장 복잡하고 비용이 많이 드는 공정으로 간주된다.
- [0008] 최종 다이아몬드 함유 제품을 분리하기 위해, 재료 내에 존재하는 불순물을 용해 또는 기화하기 위한 일련의 화학적 조작이 이용된다. 대체로 불순물은 비탄소 (금속 산화물, 염 등)과 탄소의 비다이아몬드 형태 (흑연, 블랙, 비정형 탄소)의 두 종류이다.
- [0009] 화학적 정제 기술은 산화제에 대한 탄소의 다이아몬드 형태와 비다이아몬드 형태의 안정성의 차이에 기반한다. 액체 상 산화제는 반응 구역에서 더 높은 반응물 농도를 얻을 수 있도록 하고, 따라서 높은 반응 속도를 제공하기 때문에, 기체 또는 고체 시스템에 비해 유리한 점을 갖는다.
- [0010] 최근, 나노다이아몬드는 전기 도금 (전해 및 무전해 모두), 연마, 다양한 폴리머 공학 및 열 복합체, CVD-시딩 (seeding), 오일 및 윤활 첨가제와, 발광 이미징, 약물 전달, 양자 엔지니어링 등의 가능한 새로운 응용에서의 활용으로 인해 더욱 더 많은 관심을 받고 있다.
- [0011] 이용가능한 나노다이아몬드 재료는 다수의 다양한 표면 기능을 갖는다는 점과, 그로 인한 응집 (수백 나노미터 내지 수미크론)은 산업 분야에서의 그 이용을 상당히 제한한다. 나노다이아몬드 등급의 응집을 적용하기 위해, 통상 매우 높은 수준의 필러의 로딩이 필요하게 됨에 따라 오늘날 대부분의 분야에서 효율적인 비용으로 사용할 수 없게 되었다. 더욱이, 나노다이아몬드의 응집은 다양한 최종 제품의 기술적 특징의 최적화를 상당히 제한하거나 억제한다. 예컨대, 응집으로 인해 제품 광학 특성이 유지되어야 하는 분야에서 나노다이아몬드를 사용할

수 없게 된다. 응집은 연마와 정밀 연마 분야에서 스크래치를 만들고, 폴리머 복합체의 기계적 특성에 직접적인 악영향을 줄 수 있으며, 전기 도금 전해질 또는 무전해 증착 화학에서 (전해질 pH 규제에 대해 비최적화된 나노다이아몬드 제타 전위로 인해) 기계적으로 개선된 금속 코팅의 제조에서의 사용을 전적으로 불가능하게 하고; 또한 응집은 나노다이아몬드를 약물 전달 물질로서 사용할 수 없도록 하며; 응집은 CVD 제조된 다이아몬드 필름 품질 등에 악영향을 미친다.

[0012] 분말, 서스펜션 및 분산물 형태에서 나노다이아몬드 재료의 비용 효율적이고 기술적으로 최적화된 이용은 나노다이아몬드가 실질적으로 단관능화된 형태일 때만 가능하며, 따라서 표면 개질의 형태, 다양한 용매와 폴리머, 금속 또는 세라믹 재료에 대한 가능한 최고의 친화력에 따라 달라진다. 그와 같은 실질적으로 단관능화된 나노다이아몬드는 표면 관능화의 형태에 따라 매우 양성이거나 또는 음성인 제타 전위값을 갖는다.

[0013] 제타 전위의 중요성은 그 값이 콜로이드 분산의 안정성과 관련될 수 있다는 점에 있다. 제타 전위는 분산물 또는 서스펜션에서 인접한, 동일하게 하전된 입자들 간의 반발력의 정도를 나타낸다. 충분히 작은 분자들과 입자들의 경우, 높은 제타 전위는 안정성을 부여하며, 따라서 용액이나 분산물이 응집되지 않을 수 있다. 제타 전위가 낮으면, 잡아당기는 힘이 반발력보다 커지게 되어 분산이 깨지고, 응집이 일어난다. 따라서, 높은 제타 전위 (음성 전위 또는 양성 전위)를 갖는 콜로이드는 전기적으로 안정된 반면, 낮은 제타 전위를 갖는 콜로이드는 응고하거나, 응집된다. 만약, 제타 전위가 0 내지 ± 5 mV이면, 콜로이드는 빠르게 응고 또는 응집된다. 제타 전위 값이 ± 10 mV 내지 ± 30 mV이면, 콜로이드 (분산)의 초기 불안정성이 나타나고, ± 30 mV 내지 ± 40 mV이면 중간 정도의 안정성을 나타내고, ± 40 mV 내지 ± 60 mV의 값은 양호한 안정성을 나타내며, 뛰어난 안정성은 ± 60 mV를 넘는 제타 전위에 의해서만 가능하다.

[0014] 나노다이아몬드를 다양한 관능기로 관능화하는 다수의 방법이 개발되어 왔다. 전형적인 관능화된 나노다이아몬드는 카르복실화된 나노다이아몬드, 하이드록실화된 나노다이아몬드와 수소화 나노다이아몬드이지만, 전형적으로 반대 전하로 하전된 관능기의 혼합물 역시 포함하며, 따라서 보통의 제타 전위 값은 용매 분산물 형태에서는 이용가능하지 않다.

[0015] A. Krueger 및 D. Lang의 문헌, Adv. Funct. Mater. **2012**, 22, 890-906는 상승된 온도에서 수소 기체를 적용함으로써 나노다이아몬드를 수소화하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 이들 방법은, 예컨대 C-H 결합의 형성에 더하여 OH-기의 양이 증가되는 것이 관찰된다는 등의 문제점이 있다.

[0016] 또한, A. Krueger 및 D. Lang의 문헌, Adv. Funct. Mater. **2012**, 22, 890-906은 서로 다른 형태의 플라즈마 반응기에서 수소화된 나노다이아몬드를 제조하는 방법을 기재하고 있다.

[0017] US 2012/0315212 A1은 평균 입자 지름 10 nm 미만의 다이아몬드 입자를 함유하는 응집 구조로부터 수소화된 다이아몬드 입자를 제조하는 방법을 기재하고 있다. 이 응집 구조를 기체 분위기 하에서 가열하여 응집 구조로부터 다이아몬드 입자들을 얻는다. 여기서, 응집 구조가 반응성 기체로서 적어도 80%의 비율로 수소 기체를 함유하는 기체 분위기 하에서 가열된다는 것이 핵심이다. 가장 바람직하게는 다이아몬드 입자들은 순수한 수소 기체 분위기에서 가열된다. 기체 분위기 하에서의 가열은 바람직하게는 10 mbar의 압력에서 수행된다. 얻어진 다이아몬드 입자는 pH 3 내지 7의 범위에서 +30 mV를 넘는 제타 전위를 나타낸다. 바람직하게는 얻어진 나노다이아몬드 입자는 탈이온수에서 분산된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 이상의 개시 내용으로부터, 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말과 높은 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물을 효과적으로 제조하기 위한 방법에 대한 질적 및 양적 요구가 존재한다는 점을 알 수 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명은 청구항 1에 따른 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말의 제조 방법에 관한 것이다.

[0020] 본 발명은 또한 청구항 7에 따른 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0021] 본 발명은 또한 청구항 20에 따른 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분말에 관한 것이다.

[0022] 본 발명은 또한 청구항 23항에 따른 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물에 관한 것이다.

[0023] 나노다이아몬드 입자를, 수소 기체를 포함하는 기체 분위기 하에서 실질적으로 주변 압력에서 가열함으로써 높은 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말이 얻어질 수 있다는 것이 놀랍게도 밝혀졌다. 이 공정은 가압 조건을 이용하지 않고 수행되기 때문에 본 발명의 방법은 가압 조건을 필요로 하는 방법에 비해 더 안전하고, 확장가능하며, 더 경제적이다.

[0024] 기체 분위기에서 하나 이상의 불활성 기체를 수소 기체와 같이 이용함으로써 더 낮은 수소 기체 농도를 이용하여 높은 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 제조할 수 있다는 것이 놀랍게도 밝혀졌다. 본 발명의 방법을 위해서는 1 내지 10 % 범위의 수소 기체 농도만으로도 충분하다. 수소 기체 농도가 낮기 때문에, 공정 자체가 더 안전하고 더욱 비용 효율적이다.

[0025] 본 발명의 방법에 의해 만들어진 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 추가로 처리함으로써 높은 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물이 제조될 수 있다는 것 역시 놀랍게도 밝혀졌다. 제조된 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 몇 가지의 액체 매체에 분산시켜 높은 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 의한 퍼니스 내에서의 샘플 (샘플 A, B, C 및 D)의 위치와 기체 흐름 방향을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명에 의해 6 시간 동안 500 °C에서 수행된 나노 다이아몬드 수소화 공정에 대한 온도 플롯을 나타낸다.
- 도 3a는 미처리 나노다이아몬드 분말 B 샘플을 나타낸다.
- 도 3b는 본 발명에 의한 수소화 나노다이아몬드 B 샘플을 나타낸다.
- 도 4는 1 시간 동안 물에서 초음파 처리된 후 6시간 동안 600 °C에서 만들어진 본 발명에 의한 수소화 나노다이아몬드 B 샘플의 제타 전위를 나타낸다.
- 도 5는 본 발명에 의한 초음파 보조 비드 분산 처리 (BASD) 후 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 6은 본 발명에 의한 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 분산 안정성을 나타낸다.
- 도 7은 본 발명에 의한 초음파 보조 비드 분산 처리 후 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 8은 본 발명에 의한 건조된 수소화 나노다이아몬드 분산물의 열중량 분석 곡선을 나타낸다.
- 도 9는 본 발명에 의한 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 10은 본 발명에 의한 2.0 wt%의 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 11은 본 발명에 의한 3.1 wt%의 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 12는 본 발명에 의한 3.0 wt%의 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 13은 본 발명에 의한 5.0 wt%의 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 입자 크기 분포를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] "제타 양성 나노다이아몬드"라는 용어는 양성 제타 전위를 갖는 나노다이아몬드 입자를 의미한다.
- [0028] "수소화 나노다이아몬드"라는 용어는 그 표면에 수소 관능기를 갖는 나노다이아몬드 입자를 의미한다.
- [0029] "제타 양성 수소화 나노다이아몬드"라는 용어는 그 표면에 수소 관능기를 갖고, 제타 양성 전위를 갖는 나노다이아몬드 입자를 의미한다.
- [0030] "제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드"라는 용어는 실질적으로 일차 입자 형태 (실질적으로 비응집 형태라고도 부른다)의 나노다이아몬드 입자로서 그 표면에 수소 관능기를 갖고, 제타 양성 전위를 갖는 나노다이아몬드 입자를 의미한다.
- [0031] "제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물"이라는 용어는 액체 매체와 나노다이아몬드 입자의 분산

물로서, 상기 나노다이아몬드 입자는 실질적으로 그들의 입자 입자 형태로서 존재하며, 그 표면에 수소 관능기를 갖고, 상기 분산물은 양성 제타 전위를 갖는 것을 의미한다.

- [0032] 입자 크기 분포 D10은 입자의 10 %가 주어진 입자 크기보다 더 작고, 입자의 90 %는 주어진 입자 크기보다 더 큰 것을 의미한다.
- [0033] 입자 크기 분포 D50은 입자의 50 %가 주어진 입자 크기보다 더 작고, 입자의 50 %는 주어진 입자 크기보다 더 큰 것을 의미한다.
- [0034] 입자 크기 분포 D90은 입자의 90 %가 주어진 입자 크기보다 더 작고, 입자의 10 %는 주어진 입자 크기보다 더 큰 것을 의미한다.
- [0035] 명세서에서 언급되는 제타 전위는 수성 서스펜션 또는 분산물에서 측정된 제타 전위에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명의 제1측면에서는, 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말의 제조 방법이 제공된다.
- [0037] 더욱 구체적으로, 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말의 제조 방법으로서, 상기 방법은 실질적으로 주변 압력에서 수소를 포함하는 기체 분위기 하에서 나노다이아몬드 입자를 가열하는 것을 포함하며, 상기 기체 분위기에서 수소 기체 함량은 1-10 %인 방법이 제공된다.
- [0038] 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 제조하기 위한 나노다이아몬드 입자 전구체는 본질적으로 순수한 나노다이아몬드 입자일 수 있으며, 바람직하게는 적어도 87 중량%의 나노다이아몬드 함량, 더욱 바람직하게는 적어도 97 중량%의 나노다이아몬드 함량을 갖는다. 나노다이아몬드 입자는 나노다이아몬드 제조에서 유래하는 흑연과 무정형 탄소를 함유할 수 있다. 나노다이아몬드 입자는 또한 금속 또는 금속 산화물 형태로 잔류 금속 불순물을 함유할 수 있다. 수소화 나노다이아몬드의 전구체로서 사용되는 나노다이아몬드 입자들은 시판 중이다.
- [0039] 기체 분위기는 수소 기체를 포함한다. 기체 분위기 하에서의 나노다이아몬드 입자의 가열 과정 중의 외부 물질에 의한 방해물을 피하기 위해, 바람직하게는 수소 기체는 적어도 99.9 %, 더욱 바람직하게는 적어도 99.999 %의 순도로 사용된다. 수소 기체는 반응 챔버 내에 도입되기 전에 예컨대 팔라듐 멤브레인을 통해 세정될 수 있다. 수소 기체는 반응 챔버 내에 주기적으로 또는 연속적으로 공급될 수 있다. 수소 기체는 시판 중이다.
- [0040] 바람직한 구체예에서, 기체 분위기는 부가적으로 하나 이상의 불활성 기체를 더 포함한다. 불활성 기체는 화학적으로 반응성이 없는 어떠한 기체도 가능하다. 즉, 불활성 기체는 본 발명의 방법에서 화학적으로 반응성이 없는 기체일 수 있다. 바람직하게는 불활성 기체는 아르곤, 질소, 헬륨 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 불활성 기체는 아르곤이다.
- [0041] 바람직하게는 기체 분위기 하에서 나노다이아몬드 입자의 가열은 가열 동안 반응 챔버를 통해 연속적으로 도입되는 수소 기체와 하나 이상의 불활성 기체를 포함하는 반응 챔버 내에서 일어난다. 수소 기체와 하나 이상의 불활성 기체는 0.01 내지 20 splm (standard liter per minute, 분당 표준 리터)의 유속으로, 바람직하게는 0.1 내지 15 splm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 splm의 유속으로 반응 챔버를 통해 혼합물로서 연속적으로 공급된다.
- [0042] 반응 챔버를 통해 공급되는 기체 혼합 내에서 수소 기체의 함량은 1-10 %, 바람직하게는 2-8 %, 더욱 바람직하게는 3-7 %이다. 수소 기체 함량은 반응성 기체 흐름 내에서 수소 함량과 관련이 있다. 상기 비율은 여기서 입자의 비율과 관련이 있다.
- [0043] 반응 챔버는 본 발명에서 사용가능한 당업자에게 공지된 적절한 반응기일 수 있다. 반응 챔버는 예컨대 적절한 퍼니스일 수 있다.
- [0044] 수소를 포함하는 기체 분위기 하에서 나노다이아몬드의 가열은 실질적으로 주변 압력에서 수행된다. 일 구체예에서, 가열은 5 mbar 내지 20 bar, 바람직하게는 5 mbar 내지 2 bar에서 수행된다.
- [0045] 나노다이아몬드 입자는 수소를 포함하는 기체 분위기 하에서 1 내지 15 시간 동안, 바람직하게는 2 내지 10 시간 동안, 더욱 바람직하게는 3 내지 9 시간 동안 가열된다.
- [0046] 나노다이아몬드 입자는 수소를 포함하는 기체 분위기 하에서 300 내지 1000 °C, 바람직하게는 400 내지 900 °C, 더욱 바람직하게는 400 내지 850 °C로 가열된다.
- [0047] 기체 분위기 하에서 나노다이아몬드 입자의 가열에 의해 얻어지는 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말은 처음에는 응집된 분말 형태이다. 응집된 분말이 예컨대 Hielscher 400 W 초음파 장치에서 물 속에서 한 시간 동안

초음파 처리되면, 응집된 형태의 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자의 평균 입자 크기 분포 (D50)는 2 nm 내지 400 nm, 바람직하게는 2 nm 내지 100 nm가 된다. 상기 입자 크기 분포의 측정에 있어서, 신뢰할 수 있고, 재현 가능한 결과는 0.1 내지 1.5 wt% 범위의 나노다이아몬드 농도에서 얻어질 수 있다.

- [0048] 물로 현탁되었기 때문에, pH 7을 넘는 범위에서 측정된 얻어진 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자의 제타 전위는 +30 mV를 넘고, 바람직하게는 +40 mV를 넘고, 더욱 바람직하게는 +50 mV를 넘고, 가장 바람직하게는 +60 mV를 넘는다.
- [0049] 물에 현탁되었기 때문에, 얻어진 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자의 제타 전위는 1.5 내지 13의 pH 범위에서, 바람직하게는 2 내지 11의 pH 범위에서, 더욱 바람직하게는 2 내지 10의 pH 범위에서 +30 mV를 넘는다.
- [0050] 본 발명의 제2 측면에서는, 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조 방법이 제공된다.
- [0051] 더욱 특별하게는, 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조 방법으로서,
- [0052] i) 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 제조하기 위해 실질적으로 주변 압력에서 수소를 포함하는 기체 분위기 하에서 나노다이아몬드 입자를 가열하는 단계로서, 상기 기체 분위기에서 수소 기체 함량은 1-10 %이고,
- [0053] ii) 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 액체 매체 내에 현탁시키는 단계 및
- [0054] iii) 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 서스펜션을 초음파 보조 비드 분산 (BASD) 처리하는 것을 포함하는 방법이 제공된다.
- [0055] 단계 i)에서 나노다이아몬드 입자는 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 제조하기 위해 실질적으로 주변 압력에서 기체 분위기 하에서 가열되며, 상기 기체 분위기는 수소 기체를 포함한다.
- [0056] 나노다이아몬드 입자 전구체는 바람직하게는 적어도 87 중량%의 나노다이아몬드 함량을 갖고, 더욱 바람직하게는 적어도 97 중량%의 나노다이아몬드 함량을 갖는 본질적으로 순수한 나노다이아몬드 입자일 수 있다.
- [0057] 나노다이아몬드 입자는 나노다이아몬드 제조에서 유래하는 흑연과 무정형 탄소를 함유할 수 있다. 이들은 또한 금속 또는 금속 산화물 형태로서 잔여 금속 불순물을 함유할 수 있다. 수소화 나노다이아몬드 제조용 전구체로 사용되는 나노다이아몬드 입자는 시판 중이다.
- [0058] 기체 분위기는 수소 기체를 포함한다. 외부 물질로 인한 기체 분위기 하에서 나노다이아몬드 입자의 가열 과정 중의 방해물 피하기 위해 바람직하게 수소 기체는 적어도 99.9 %, 더욱 바람직하게는 적어도 99.999 %의 순도로 이용된다. 수소 기체는 반응 챔버로 도입되기 전에 예컨대 팔라듐 멤브레인을 통해 정화될 수 있다. 수소 기체는 주기적으로 또는 연속적으로 반응 챔버 내에 공급될 수 있다. 수소 기체는 시판 중이다.
- [0059] 바람직한 구체예에서, 기체 분위기는 부가적으로 하나 이상의 불활성 기체를 포함한다. 불활성 기체는 화학적으로 반응성을 갖지 않는 어떤 기체라도 가능하다. 즉, 불활성 기체는 본 발명의 방법에서 화학적으로 반응성을 갖지 않는 어떤 기체라도 가능하다. 바람직하게는 불활성 기체는 아르곤, 질소, 헬륨 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 불활성 기체는 아르곤이다.
- [0060] 바람직하게는 기체 분위기 하에서 나노다이아몬드 입자의 가열은 가열 동안 반응 챔버를 통해 연속적으로 안내되는 수소 기체와 하나 이상의 불활성 기체를 갖는 반응 챔버 내에서 수행된다. 수소 기체와 하나 이상의 불활성 기체는 혼합물로서 0.01 내지 50 slpm (standard liter per minute), 바람직하게는 0.1 내지 15 slpm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 slpm의 유동 속도로 반응 챔버를 통해 안내된다.
- [0061] 반응 챔버를 통해 안내되는 기체 혼합물 내에서의 수소 기체 함량은 1-10 %, 바람직하게는 2-8 %, 더욱 바람직하게는 3-7 %이다. 수소 기체 함량은 반응성 기체 흐름 중의 수소 함량과 관련된다. 여기서 백분율은 입자의 백분율과 관련된다.
- [0062] 반응 챔버는 본 발명에서 사용가능한 당업자에게 알려진 어떤 적절한 반응기도 가능하다. 반응 챔버는 예컨대 적절한 퍼니스일 수 있다.
- [0063] 수소 기체를 포함하는 기체 분위기 하에서의 나노다이아몬드 입자의 가열은 실질적으로 주변 압력 분위기에서 일어난다. 일 구체예에서, 가열은 5 mbar 내지 20 bar, 바람직하게는 5 mbar 내지 2 bar의 압력에서 수행된다.
- [0064] 나노다이아몬드 입자는 수소를 포함하는 기체 분위기 하에서 1 내지 15 시간, 바람직하게는 2 내지 10 시간, 가장 바람직하게는 3 내지 9시간 동안 가열된다.

- [0065] 나노다이아몬드 입자는 수소를 포함하는 기체분위기 하에서 300 내지 1000 °C, 바람직하게는 400 내지 900 °C, 더욱 바람직하게는 400 내지 850 °C의 온도에서 가열된다.
- [0066] 기체 분위기 하에서 나노다이아몬드의 가열에 의해 얻어진 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말은 처음에는 응집된 분말 형태이다.
- [0067] 단계 ii)에서 얻어진 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말은 액체 매체 내에 현탁된다.
- [0068] 공지된 적절한 방법과 장치가 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 액체 매체 내에 현탁시키기 위해 사용될 수 있다. 그와 같은 방법의 예는 자석 교반, 초음파, 자석 교반과 초음파 처리의 조합, 자석 교반 후 초음파 처리 또는 자석 교반 후 초음파 처리, 그리고 다시 자석 교반 등이다.
- [0069] 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자는 응집 형태 또는 응집 형태와 싱글 디지털 형태의 혼합물로서 서스펜션에 존재할 수 있다. 응집된 서스펜션 형태의 입자 크기 분포는 2 nm 내지 400 nm, 바람직하게는 2 nm 내지 100 nm이다.
- [0070] 액체 매체로는 어떤 적절한 액체 매체도 가능하다. 액체 매체는 바람직하게는 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매, 양극성 비양성자성 용매, 방향족 용매, 염소화 용매, 이온성 액체 또는 이들 매체의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0071] 바람직한 극성 양성자성 용매는 물; 알코올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 직쇄 지방족 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,8-옥탄디올; 분지 디올, 예컨대 1,2-프로판디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 엑토헥사디올, p-메탄-3,8-디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올; 및 카르복실산, 예컨대 포름산 및 아세트산이다.
- [0072] 바람직한 극성 비양성자성 용매는 테트라하이드로퓨란, 프로필렌 카보네이트 및 락탐, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 및 N-에틸-2-피롤리돈 (NEP)이다.
- [0073] 바람직한 이극성 비양성자성 용매는 케톤, 예컨대 아세톤 및 메틸에틸케톤 (MEK); 에스테르, 예컨대 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트; N,N-메틸-포름아미드 및 디메틸 술폰시드 (DMSO)이다.
- [0074] 바람직한 방향족 용매는 톨루엔, 자일렌 및 벤젠이다.
- [0075] 바람직한 염소화 용매는 디클로로메탄, 트리클로로에틸렌 및 클로로포름이다.
- [0076] 바람직한 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 에틸설페이트, 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 디시아나미드, 트리스-(2-하이드록시에틸)-메틸암모늄 메틸설페이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 티오시아네이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 비스 (트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 메틸-카보네이트 및 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 메틸카보네이트이다. 가장 바람직한 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드이다.
- [0077] 바람직한 액체 매체는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 직쇄 지방족 디올, 분지 디올, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 2-에틸-2-피롤리돈 (NEP) 및 디메틸 술폰시드 (DMSO) 또는 상기 용매의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직한 용매는 물, NMP, NEP 및 γ -부티로락톤 및 에틸렌 글리콜 또는 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는 용매는 물, NMP, NEP 및 γ -부티로락톤 또는 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0078] 가장 바람직한 액체 매체는 물이다. 물은 탈이온화될 수 있다.
- [0079] 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말은 물 또는 다른 액체 매체에 직접 현탁될 수 있다. 또는 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말을 먼저 물에 현탁시킨 다음, 물보다 비점이 높고 적어도 부분적으로 물에 용해되는 다른 액체 매체와 수성 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 서스펜션을 혼합하고, 그 다음 물을 증발 제거하여 물이 아닌 다른 액체 매체에 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자를 현탁시킨다.
- [0080] 단계 iii)에서, 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 서스펜션을 초음파 보조 비드 분산 처리 (BASD) 하여 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물을 얻는다.
- [0081] BASD 처리는 비드 밀링과 초음파 처리를 조합한 것을 의미한다. 즉, 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 서스펜션

은 동시에 비드 밀링되면서 초음파로 처리된다. 비드 밀링 장치, 초음파 장치, 그리고 BASD 처리는 당업자에게 알려진 것이다. 초음파 보조 비드 분산 처리는 패스법 또는 재순환법으로 작동될 수 있다. 패스법에서는 재료가 한쪽 끝에서 장치로 공급되고 다른 쪽 끝으로 방출된다. 재순환법에서는, 필요한 입자 크기가 얻어질 때까지 재료가 시스템 내에서 순환된다. 그라인딩 매체 입자가 작을수록 최종적인 제품의 입자 크기는 작아진다. 장치의 그라인딩 챔버는 밀 내부의 주변 공기와 일어날 수 있는 산화 반응 또는 폭발 반응을 방지하도록 그라인딩될 재료와 반응하지 않는 질소와 같은 불활성 쉘드 기체로 채워질 수 있다. 초음파 처리는 밀링 전 과정 동안 계속되거나 또는 어떤 단계에서 중단되었다가 다시 선택적으로 시작될 수 있다. BASD 처리는 적절한 입자 크기가 얻어질 때까지 계속된다. 초음파 보조 비드 분산을 위한 장치는 시판 중이다.

- [0082] 분산물에서 얻어진 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자는 실질적으로 싱글 디지털 형태이다.
- [0083] 본 발명의 일 구체예에서, BASD 처리 후 얻어진 수성 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물은 추가로 처리된다. 물보다 높은 비점을 갖고, 적어도 부분적으로 물에 용해될 수 있는, 물 외의 액체 매체는 수성 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물과 혼합된 다음 물을 증발시켜 물 외의 다른 액체 매체에서 분산된 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자를 얻는다.
- [0084] 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제타 전위는 7을 넘는 pH에서 +35mV를 넘고, 바람직하게는 +40 mV를 넘고, 가장 바람직하게는 +50 mV를 넘는다.
- [0085] 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제타 전위는 7 이하의 pH에서 +50 mV를 넘고, 바람직하게는 +60 mV를 넘는다.
- [0086] 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물은 7을 넘는 pH에서 측정된 제타 전위가 +35mV를 넘을 때 안정하다.
- [0087] 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 D90 평균 입자 크기 분포는 2 nm 내지 30 nm, 바람직하게는 2 nm 내지 20 nm, 더욱 바람직하게는 2 내지 14 nm, 가장 바람직하게는 3 nm 내지 12 nm 이다.
- [0088] 분산물에서 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자 농도는 적어도 0.2 wt%, 바람직하게는 0.2 내지 10 wt%이고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 8 wt%이다.
- [0089] 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 pH는 염기성, 중성 또는 산성이다. 바람직하게는 pH는 1.5 내지 13, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 12이고, 가장 바람직하게는 2 내지 10이다.
- [0090] 본 발명의 제 3측면에서는 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말이 제공된다.
- [0091] 더욱 구체적으로는 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자를 포함하는 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말이 제공되며, 여기서
- [0092] i) 물에 현탁된 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자의 제타 전위는 7을 넘는 pH에서 +30 mV를 넘는 것으로 측정되고,
- [0093] ii) 응집된 형태의 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자의 D50 평균 입자 크기 분포는 물에서 1시간 동안 초음파 처리된 경우 2 nm 내지 400 nm, 바람직하게는 2 nm 내지 100 nm이다.
- [0094] 물에 현탁된 상태에서 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자의 제타 전위는 바람직하게는 pH 7을 넘는 상태에서 측정된 경우 +40 mV를 넘고, 더욱 바람직하게는 +50 mV를 넘고, 가장 바람직하게는 +60 mV를 넘는다.
- [0095] 물에 현탁된 상태에서, 얻어진 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 입자의 제타 전위는 pH 1.5 내지 13에서, 바람직하게는 pH 범위 2 내지 11에서, 더욱 바람직하게는 pH 범위 2 내지 10에서 +30 mV를 넘는다.
- [0096] 본 발명의 제4측면에서, 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자와 액체 매체를 포함하는 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물이 제공된다.
- [0097] 더욱 구체적으로는, 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자와 액체 매체를 포함하는 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물이 제공되고, 여기서,
- [0098] i) 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제타 전위는 7을 넘는 pH에서 +30 mV를 넘고,
- [0099] ii) 분산물에서 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자의 D90 평균 입자 크기 분포는 2nm 내지 12 nm이다.

- [0100] 액체 매체는 적절한 어떠한 액체 매체도 가능하다. 액체 매체는 바람직하게는 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매, 이극성 비양성자성 용매, 방향족 용매, 염소화 용매, 이온성 액체, 또는 상기 매체의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0101] 바람직한 극성 양성자성 용매는 물; 에탄올, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 직쇄 지방족 디올, 예컨대 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,8-옥탄디올; 분지 디올, 예컨대 1,2-프로판디올, 1,3-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 엑토헥사디올, p-메탄-3,8-디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올; 및 카르복실산, 예컨대 포름산과 아세트산이다.
- [0102] 바람직한 극성 비양성자성 용매는 테트라하이드로퓨란, 프로필렌 카보네이트 및 락탐, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 및 N-에틸-2-피롤리돈 (NEP)이다.
- [0103] 바람직한 이극성 비양성자성 용매는 케톤, 예컨대 아세톤 및 메틸에틸케톤 (MEK); 에스테르, 예컨대 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트; N,N-메틸-포름아미드 및 디메틸 술폰(DMSO)이다.
- [0104] 바람직한 방향족 용매는 톨루엔, 자일렌 및 벤젠이다.
- [0105] 바람직한 염소화 용매는 디클로로메탄, 트리클로로에틸렌 및 클로로포름이다.
- [0106] 바람직한 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 에틸설페이트, 1-에틸-3-메틸 이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 디시아나미드, 트피스-(2-하이드록시에틸)-메틸암모늄 메틸설페이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 티오시아네이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 트리플루오로메탄술포네이트, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸-이미다졸륨 메틸카보네이트 및 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 메틸카보네이트이다. 가장 바람직한 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 및 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드이다.
- [0107] 바람직한 액체 매체는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 직쇄 지방족 디올, 분지 디올, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), N-에틸-2-피롤리돈 (NEP) 및 디에틸 술폰(DMSO) 또는 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는 용매는 물, NMP, NEP, γ -부티로락톤 및 에틸렌글리콜 또는 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더욱 더 바람직하게는, 용매는 물, NMP, NEP 및 γ -부티로락톤 또는 상기 용매들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0108] 가장 바람직하게는 액체 매체는 물이다. 물은 탈이온화될 수 있다.
- [0109] 바람직하게는, 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제타 전위는 7을 넘는 pH에서 +40 mV를 넘고, 더욱 바람직하게는 +50 mV를 넘고, 가장 바람직하게는 +60 mV를 넘는다.
- [0110] 일 구체예에서, 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제타 전위는 7 이하의 pH에서 +60 mV를 넘고, 바람직하게는 +70 mV를 넘는다.
- [0111] 분산물에서 제타 음성 싱글 디지털 카르복실화 나노다이아몬드 입자의 농도는 적어도 0.2 wt%, 바람직하게는 0.2 내지 10 wt%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 8 wt%이다.
- [0112] 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 입자의 D90 평균 입자 크기 분포는 바람직하게는 3 nm 내지 12 nm이다.
- [0113] 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 pH는 염기성, 중성 또는 산성이다. 바람직하게는 pH는 1.5 내지 13, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 12, 가장 바람직하게는 2 내지 10이다.
- [0114] 다음에서 본 발명은 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명될 것이다. 실시예의 목적은 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0115] **실시예**
- [0116] 다음 실시예는 본 발명에 따른 것이다.
- [0117] 장치 및 재료
- [0118] 초음파 장치: Hielscher UP400S (Hielscher사)

- [0119] 비드 밀 장치: Buhler PML2 (독일 Buhler GmbH사)
- [0120] 입자 크기 및 제타 전위 측정 도구: Malvern Zetasizer NanoZS.
- [0121] 제품의 제타 전위 값은 0.1 wt%로 희석된 샘플로 측정하였다. 제품의 입자 크기 분포는 0.5 wt%로 희석된 샘플로 측정하였다.
- [0122] 퍼니스 (반응 챔버):
- [0123] - 6-존 수평 관형 퍼니스 (6zHTF):
- [0124] - 4 도가니, 각각 99.7% Al₂O₃ 100 ml 로딩
- [0125] - 단일 단계에서의 기체 변화 - 처음에는 매우 조심스럽게 10⁻¹ mbar 로 진공 펌핑하고, 그 다음 기체 도입,
- [0126] - 처리 중의 기체 흐름은 200 ml/분.
- [0127] 나노다이아몬드 분말:
- [0128] - uDiamond®Molto 나노다이아몬드 분말 (Carbodeon사로부터 구득 가능). 나노다이아몬드 분말 A로 칭함.
- [0129] - Heyuan ZhongLian Nanotechnology Co., Ltd.의 나노다이아몬드 분말, 나노다이아몬드 분말 B로 칭함.
- [0130] 용매:
- [0131] N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 분석값 ≥ 99.5 % 는 VWR Chemicals/Prolabo에서 구득하였고, 분석값 ≥ 99.5 % 이다.
- [0132] 1-에틸-2-피롤리돈 (NEP), 분석값 ≥ 98 % 는 AppliChem Panreac.에서 구득하였다.
- [0133] γ-부티로락톤 (GBL), 분석값 ≥99 %는 Sigma Aldrich에서 구득하였다.
- [0134] 에틸렌 글리콜 (EG), 노르마푸르, 분석값 99.9 %는 VWR Prolabo에서 구득하였다.
- [0135] 용매계 나노다이아몬드 분산물의 수분 함량은 Ketek Oy, Finland의 Karl Fischer 방법에 의해 측정되었다.
- [0136] EDX분석은 Zeiss Ultra Plus Gemine 도구에 의해 수행되었다. 적용된 가속 전압은 20 kV였다.
- [0137] XRD 패턴은 고정 발산 슬릿 (크기 0.8059°)를 갖지만, 입사선 모노크로메이터는 갖지 않는 MoKα-방사선 (Kα, 0.70932Å)을 이용한 Philips Powder X-ray Diffractometer에 의해 5-45° 각도 (2 세타) 사이에서 기록되었다.
- [0138] 방사선 출력은 1757 W였다. 분석은 핀란드의 VTT에 의해 수행되었다.
- [0139] 나노다이아몬드 수소화
- [0140] 500 °C에서의 수소화
- [0141] 16.63 g (샘플 A), 17.59 g (샘플 B), 17.63 g (샘플 C) 및 17.58 g (샘플 D)의 나노다이아몬드 분말 A를 도 1에 도시된 바와 같이 알루미늄 도가니에 충전한다. 기체 변화는 단일 단계로 수행되며, 처음에는 매우 조심스럽게 10⁻¹ mbar로 진공 펌핑하고 그 다음 아르곤 내의 4 %의 수소 기체 (수소 기체 99.9999 % 순도)를 도입한다. 수소 함유 아르곤 기체 흐름은 200 ml/min으로 조정되었다.
- [0142] 500 °C의 처리 온도에 도달함에 따라, 샘플을 6 시간 동안 상기 기체 흐름 하에 유지하고, 반응 퍼니스를 14 시간 이내에 실온으로 단계적으로 냉각시켰다. 처리 온도 플롯은 도 2에 나타내었다. 얻어진 수소화 나노다이아몬드 분말은 미처리 나노다이아몬드 분말 A에 비해 더 흐린 색깔을 나타낸다. 미처리된 샘플과 수소화된 샘플을 도 3a 및 3b에 나타내었다. 분말을 수집하고 칭량하였으며 수율은 97.4 %로 측정되었다.
- [0143] 수소화 나노다이아몬드 분말 샘플 0.5 g을 탈이온수 100 ml에 혼합하고, 얻어진 혼합물을 1 시간 동안 초음파처리하였다. 얻어진 서스펜션의 D50 입자 크기 분포는 302 nm로 측정되었고, 제타 전위는 +52.0 mV였다.
- [0144] 520 °C에서의 수소화
- [0145] 나노다이아몬드 분말 A 25.68 g 및 나노다이아몬드 분말 B 23.74 g을 두 개의 알루미늄 도가니에 넣었다. 기체

변화는 단일 단계에서 수행되었고, 처음에는 매우 조심스럽게 10^{-1} mbar로 진공 펌핑하고, 그 다음 아르곤 내의 4 % 수소 기체 (수소 기체의 순도는 99.9999 %) 를 도입하였다. 수소 함유 아르곤 기체 흐름은 200 ml/min으로 조정되었다. 520 °C에서의 처리 온도에 도달하면, 샘플을 상기 가스 흐름 하에 6 시간 동안 유지하고, 14 시간 이내에 반응 퍼니스를 실온으로 단계적으로 냉각시킨다. 또한 여기서, 얻어진 수소화 나노다이아몬드 분말은 미처리 나노다이아몬드 분말보다 흐린 색을 나타낸다. 분말을 수집하고 칭량하였으며, 수율은 나노다이아몬드 분말 A에 대해 95.8 %, 나노다이아몬드 분말B에 대해 93.4 %로 측정되었다.

[0146] 수소화 나노다이아몬드 B 분말의 샘플 0.5 g 을 탈 이온수 100 ml와 혼합하고, 그 혼합물을 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 얻어진 서스펜션의 제타 전위는 +68.4 mV로 측정되었다.

[0147] 600 °C에서의 수소화

[0148] 20.00 g, 20.00 g, 20.00 g 및 20.00 g의 나노다이아몬드 분말 B를 알루미늄 도가니에 넣었다. 기체 변화는 단일 단계로 수행되었으며, 먼저 10^{-1} mbar 로 진공을 조심스럽게 펌핑하고, 그 다음 아르곤 내에서 4 %의 수소 기체 (99.9999 %)를 도입하였다. 수소 함유 아르곤 기체 흐름은 200 ml/min로 조정되었다. 처리 온도 600 °C에 도달함에 따라, 샘플을 상기 가스 흐름 하에 6 시간 동안 유지시키고, 반응 퍼니스의 온도를 14 시간 이내에 실온으로 천천히 냉각시켰다. 또한 여기서, 얻어진 수소화 나노다이아몬드 분말은 미처리 나노다이아몬드 분말 B보다 옅은 색을 나타내었다. 분말을 수집하고 결합시켰다. 결합된 샘플을 칭량하고 측정된 수율은 92.2 %였다.

[0149] EDX 분석을 통해 제조된 수소 말단화 나노다이아몬드 분말은 본질적으로 표면 관능기에 함유된 질소를 갖지 않는다는 것이 밝혀졌다.

[0150] XRD 분석을 통해 제조된 수소화 나노다이아몬드 분말에는 흑연 탄소가 거의 존재하지 않는다는 것이 밝혀졌다. 제조된 수소화 나노다이아몬드 분말에 대한 Graf. (002)/Diam.(111)의 면적비는 0.01로 측정되었고, 출발 물질 나노다이아몬드 분말의 경우에는 0.09였다. 나노다이아몬드 결정 크기 (111)은 31-33 Å였다.

[0151] 수소화 분산물 샘플 0.5 g을 탈이온수 100 ml와 혼합하고, 그 혼합물을 1 시간 동안 초음파처리하였다. 얻어진 분산물의 제타 전위는 +60.2 mV로 측정되었고, 샘플의 제타 전위 곡선을 도 4에 나타내었다.

[0152] 수소화 나노다이아몬드 B 분말 샘플의 초음파 보조 비드 분산 (600 °C에서 수소화)

[0153] 탈이온수 312.5 g과 제타 양성 수소화나노다이아몬드 분말 B 7.5g을 통상의 자석 교반기로 혼합하여 나노다이아몬드 서스펜션을 형성하였다. 서스펜션을 H14 블레이드와 40 % 진폭을 이용하여 30 분간 초음파 처리하였다. 서스펜션을 통상의 자석 교반기(100 rpm)로 교반하면서 동시에 아이스-배스로 냉각시켰다.

[0154] 그 다음 상기 서스펜션을 30 마이크로 지르코니아 비드를 이용하여 초음파 보조 비드 분산시켰다. 밀링 속도는 3700 rpm으로 보정하였으며, 20 분의 처리 시간 후, 초음파 출력을 0.5 사이클에서 0.7로 저하시켰다. 회전 펌프 속도는 2 시간의 처리 시간 내내 10 %로 유지하였다. 밀이 180 ml의 물로 미리 채워지면, 1.5 wt%의 높은 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분산물 총 부피 500 ml이 수집된다. 분산물의 pH는 6.4로 측정되었고, 제타 전위는 +61.2 mV였다. 입자 크기 분포는 다음과 같다: D10 3.16 nm; D50 5.81 nm; 및 D90 9.78 nm (도 5).

[0155] 만들어진 수소화 나노다이아몬드 분산물을 건조시키고, 열중량 분석하였다 (TGA). 100 °C 후 (물의 증발 후) 거의 직선에 가까운 TGA 곡선은 나노다이아몬드 재료의 매우 안정한 산화를 나타내며, 따라서 매우 낮은 표면 질소와 산소 수준을 나타낸다. 건조된 수소화 나노다이아몬드 분산물의 TGA 곡선은 도 8에 나타내었다.

[0156] 높은 제타 양성 싱글 디지털 수성 나노다이아몬드 분산물, pH 1.4 내지 12.1에서의 제타 전위 안정성 및조정가능성

[0157] 나노다이아몬드 분말 B를 600 °C에서 6 시간 동안 수소화시키고, 이어서 초음파 보조 비드 분산처리하여 1.5 wt% 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물을 만들었다. 표 1에서 1.4 내지 12.1 범위의 pH에서 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 측정된 제타 전위가 개시된다. 분산물의 pH는 HCl 또는 NaH₂OH로 제어되었고, 30 분 동안 초음파처리되었다. 제타 전위는 0.1 wt% 희석된 나노다이아몬드 샘플로부터 측정하였다. 이 제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물 샘플은 3 내지 9.6 범위의 pH에서 분산 안정성을 보였으며, 1.9 내지 9.8 범위의 pH에서 +30 mV 이상의 제타 전위를 유지하였다.

표 1

[0158] 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제타 전위

pH	제타 전위 (mV)
1.4	27.0
2.2	48.6
3.1	47.7
4.1	50.9
5.0	56.4
6.1	57.6
7.4	50.0
8.9	42.3
9.3	35.0
9.6	30.9
11.0	9.4
11.8	10.4
12.1	11.9

[0159] pH 조정된 수소화 나노다이아몬드 분산물 샘플의 pH 1.4 내지 12.1에서의 분산 안정성은 도 6에 도시된다.

[0160] 수소화 나노다이아몬드 B 분말 샘플의 초음파 보조 비드 분산 (500 °C에서 수소화)

[0161] 312.5 g의 탈 이온수와 17.5 g의 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분말 B를 종래의 자석 교반기로 혼합하여 나노다이아몬드 서스펜션을 형성하였다. 서스펜션을 H14 블레이드와 40 % 진폭으로 30 분 동안 초음파 처리하였다. 서스펜션을 종래의 자석 교반기로 교반하면서 (100 rpm), 동시에 아이스-베스로 냉각하였다.

[0162] 상기 서스펜션을 30 마이크론 지르코니아 비드를 이용하여 초음파 보조 비드 분산 처리하였다. 밀링 속도는 3700 rpm으로 조정되었고, 20 분 동안의 처리 시간 후 초음파 출력을 0.5 사이클에서 0.7로 저하시켰다. 회전 펌프 속도는 2 시간의 처리 시간 내내 10%로 유지하였다. 밀을 180 ml의 물로 미리 채웠기 때문에 3.5 wt%의 높은 제타 양성 수소화 나노다이아몬드 분산물의 총 부피 500 ml이 수집되었다. 분산물의 pH는 6.6으로 측정되었고, 제타 전위는 +54.6 mV로 측정되었다. 입자 크기 분포는 다음과 같다: D10 3.97 nm; D50 6.33 nm; 및 D90 10.9 nm (도 7).

[0163] NMP 내의 높은 제타 양성 3.0 wt% 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조

[0164] 증발기 수조를 45 °C로 예열하였다. 36.5 g의 2.74 wt.% 수성의 높은 제타 양성 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물을 둥근 바닥 플라스크에 250 ml 칭량하고, 33 g의 NMP 용매를 추가하였다. 얻어진 혼합물을 5 분 동안 격렬하게 교반하였다. 그 다음, 혼합물을 다음 순서에 따라 증발시켰다: 1000 mbar에서 200 mbar (3분 동안), 다음 1 분 동안의 증발 동안 100 mbar로 하강, 다시 추가 증발 시간 동안 50 mbar로 하강, 그 다음 전체 증발 시간 10 분 내에 15 mbar 미만으로 하강. 상기 단계들은 플라스크를 증발 수조 내에 위치시키지 않고 수행된다. 그 다음, 플라스크를 증발 수조 내에 위치시킴으로써 증발을 계속시키고 (T = 45 °C), 수조 온도를 10 분 동안 60 °C로 상승시킨다. 그리고, 전체 증발 시간이 29 분이 될 때까지 증발을 계속시킨다.

[0165] 얻어진 분산물은 33.2 g 이었다. 얻어진 분산물의 물 함량은 Karl Fischer 적정으로 1.46 wt%로 측정되었다. 오븐 건조된 나노다이아몬드 샘플 1.0 g으로부터 제조된 NMP 계 나노다이아몬드 분산물의 나노다이아몬드 농도는 3.0 wt%임이 밝혀졌다.

[0166] 분산물은 다음의 입자 크기 분포를 나타내었다: D10: 1.94 nm; D50: 2.78 nm; D90: 4.38 nm. 분산물의 제타 전위는 +40.7 mV로 측정되었다. 만들어진 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물의 입자 크기 분포는 도 9에 도시되었다.

[0167] 다음 입자 크기 분포의 NMP 내 4.2 wt% 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물을 제조하는 것도 가능하다: D10: 1.80 nm; D50: 2.64 nm 및 D90: 4.37 nm. 냉각 후, 상기 분산물의 점도는 3 wt% 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물에 비해 증가된다.

[0168] NMP 내의 높은 제타 양성 2.0 wt% 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조

[0169] 증발기 수조를 45 °C로 예열하였다. 42.0 g의 2.38 wt.% 수성의 높은 제타 양성 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물을 둥근 바닥 플라스크에 250 ml 칭량하고, 50 g의 NMP 용매를 추가하였다. 얻어진 혼합물을 5 분 동안 격

렬하게 교반하였다. 그 다음, 혼합물을 다음 순서에 따라 증발시켰다: 1000 mbar에서 200 mbar (3 분간), 다음 1 분 동안의 증발 동안 100 mbar로 하강, 다시 추가 증발 시간 동안 50 mbar로 하강, 그 다음 전체 증발 시간 10 분 내에 15 mbar 미만으로 하강. 상기 단계들은 플라스크를 증발 수조 내에 위치시키지 않고 수행된다. 그 다음, 플라스크를 증발 수조 내에 위치시킴으로써 증발을 계속시키고 (T = 45 °C), 수조 온도를 10 분 동안 60 °C로 상승시킨다. 그리고, 상기 온도에서 5 분 동안 더 증발을 계속시킨다.

[0170] 얻어진 분산물은 50.0 g이었다. 얻어진 분산물의 물 함량은 Karl Fischer 적정으로 1.18 wt%로 측정되었다. 오븐 건조된 나노다이아몬드 샘플 1.0 g으로부터 제조된 NMP 계 나노다이아몬드 분산물의 나노다이아몬드 농도는 2.0 wt%임이 밝혀졌다.

[0171] 얻어진 분산물은 다음의 입자 크기 분포를 나타내었다: D10: 2.21 nm; D50: 4.71 nm; D90: 8.21 nm. 입자 크기 분포는 도 10에 도시되었다. 분산물의 제타 전위는 55.1 mV로 측정되었다.

[0172] 감마-부티로락톤 (GBL) 내의 높은 제타 양성 3.1 wt% 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조

[0173] 증발 수조를 45 °C로 예열하였다. 36.5 g의 2.74 wt.% 수성의 높은 제타 전위를 갖는, 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물을 칭량하여 250 ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고, GBL 용매 33 g을 추가하였다. 얻어진 혼합물을 5 분 동안 격렬하게 교반하였다. 그 다음 혼합물을 다음 순서에 따라 증발시켰다: 1000 mbar에서 200 mbar로 (3 분 내에), 다시 1 분의 증발 동안 100 mbar로, 추가 1 분의 증발 동안 50 mbar로, 및 10 분의 전체 증발 시간 내에 15 mbar 미만으로 증발. 상기 단계들은 플라스크를 증발 수조 내에 위치시키지 않은 상태에서 수행되었다. 그 다음, 플라스크를 수조 (T = 45 °C) 안에 넣고, 수조 온도를 7 분 동안 60 °C로 올리고 증발을 계속시킨다. 그리고, 다시 8 분간 증발을 지속한다.

[0174] 얻어진 분산물의 무게는 32.2 g이다. 얻어진 분산물의 수분 함량은 Kark Fischer 적정에 의하면 0.23 wt%이다. 오븐 건조된 나노다이아몬드 샘플은 1.0 g으로 칭량되었으며, 얻어진 GBL 계 나노다이아몬드 분산물의 나노다이아몬드 농도는 3.1 wt%였다.

[0175] 얻어진 분산물은 다음의 입자 크기 분포를 나타내었다: D10: 0.844 nm; D50: 1.77 nm; D90: 2.75 nm. 입자 크기 분포 곡선을 도 11에 나타내었다. 분산물의 제타 전위를 61.8 mV로 측정되었다.

[0176] 다음의 입자 크기 분포를 갖는 4.1 wt% GBL 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물을 만드는 것도 가능하였다: D10: 1.16 nm; D50: 1.82 nm and D90: 2.75 nm. 더욱이, 다음의 입자 크기 분포를 갖는 5.0 wt% GBL 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물을 만드는 것도 가능할 수 있었다: D10: 1.05 nm; D50: 1.65 nm and D90: 2.67 nm. 상기 분산물을 냉각시킨 후, 4.1 wt% 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물은 대응하는 3.1 wt% 분산물에 비해서 약간 더 높은 점도를 나타내었고, 5.0 wt% 분산물이 높았다.

[0177] 에틸렌 글리콜 (EG) 내의 높은 제타 양성 3.0 wt% 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조

[0178] 증발기 수조를 65 °C로 예열하였다. 126.0 g, 2.38 wt.%의 수성의 높은 제타 양성, 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물을 1 리터의 둥근 바닥 플라스크에 칭량하고, 100 g의 EG 용매를 가하였다. 얻어진 혼합물을 5 분 동안 격렬하게 교반하였다. 그 다음, 혼합물을 다음 순서에 따라 증발시켰다: 1000 mbar에서 200 mbar로 (3 분 내에), 다시 1 분의 증발 동안 100 mbar로, 추가 1 분의 증발 동안 60 mbar로, 및 7 분의 전체 증발 시간 내에 20 mbar로 증발. 상기 단계들은 플라스크를 증발 수조 내에 위치시키지 않은 상태에서 수행되었다. 그 다음, 플라스크를 수조 (T = 65 °C) 안에 넣고, 수조 온도를 10 분 동안 80 °C로 올리고 증발을 계속시킨다. 그리고, 다시 7 분 동안 증발을 지속한다.

[0179] 얻어진 분산물의 무게는 98.7 g이다. 얻어진 분산물의 수분 함량은 Kark Fischer 적정에 의하면 0.71 wt%이다. 오븐 건조된 나노다이아몬드 샘플은 3.0 g으로 칭량되었으며, 얻어진 EG 계 나노다이아몬드 분산물의 나노다이아몬드 농도는 3.0 wt%였다.

[0180] 만들어진 분산물은 다음의 입자 크기 분포를 나타내었다: D10: 0.749 nm; D50: 1.32 nm 및 D90: 2.34 nm. 입자 크기 분포는 도 12에 제시하였다. 얻어진 분산물의 제타 전위 값을 정확하게 측정하는 것은 불가능하였지만, 양성 전하를 나타내었다.

[0181] 에틸렌 글리콜 (EG) 내의 높은 제타 양성 5.0 wt% 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물의 제조

[0182] 증발기 수조를 65°C로 예열하였다. 36.5 g, 2.74 wt.%의 수성의 높은 제타 양성, 수소 관능화 나노다이아몬드 분산물을 1 리터의 둥근 바닥 플라스크에 칭량하고, 20 g의 EG 용매를 가하였다. 얻어진 혼합물을 5 분 간 격렬

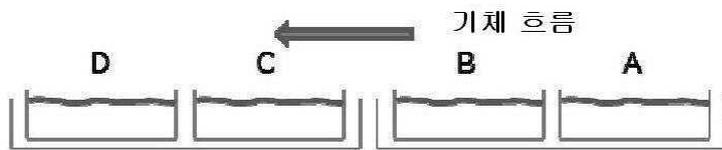
하게 교반하였다. 그 다음, 혼합물을 다음 순서에 따라 증발시켰다: 1000 mbar에서 200 mbar로 (2 분 내에), 다시 1.5분 동안의 증발 동안 100 mbar로, 추가 증발 동안 40 mbar로, 그 다음 7분의 전체 증발 시간 내에 18 mbar로 증발. 상기 단계들은 플라스크를 증발 수조 내에 위치시키지 않은 상태에서 수행되었다. 그 다음, 플라스크를 수조 (T = 65 °C) 안에 넣고, 수조 온도를 10 분 동안 80 °C로 올리고 증발을 계속시킨다. 그리고, 다시 1 분간 증발을 지속한다.

[0183] 얻어진 분산물의 무게는 19.9 g이다. 오븐 건조된 나노다이아몬드 샘플은 1.0 g으로 칭량되었으며, 얻어진 EG 계 나노다이아몬드 분산물의 나노다이아몬드 농도는 5.0 wt%였다.

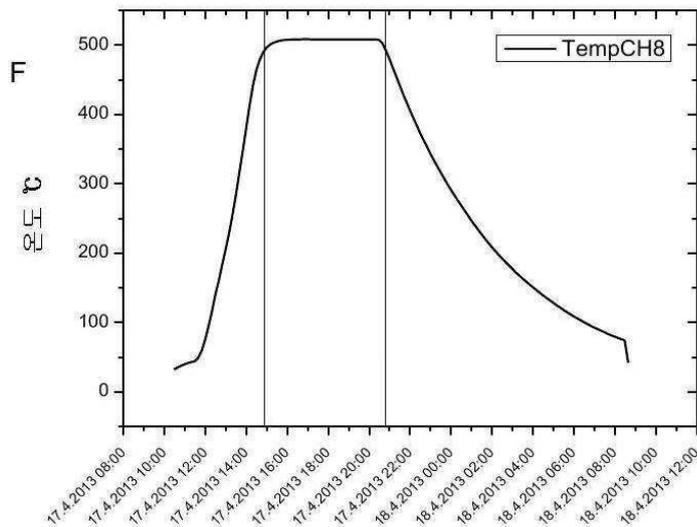
[0184] 만들어진 분산물은 다음의 입자 크기 분포를 나타내었다: D10: 0.825 nm; D50: 1.52 nm 및 D90: 2.34 nm. 입자 크기 분포는 도 13에 제시하였다. 얻어진 분산물의 제타 전위 값을 정확하게 측정하는 것은 불가능하였지만, 양성 전하를 나타내었다.

도면

도면1



도면2



도면3a



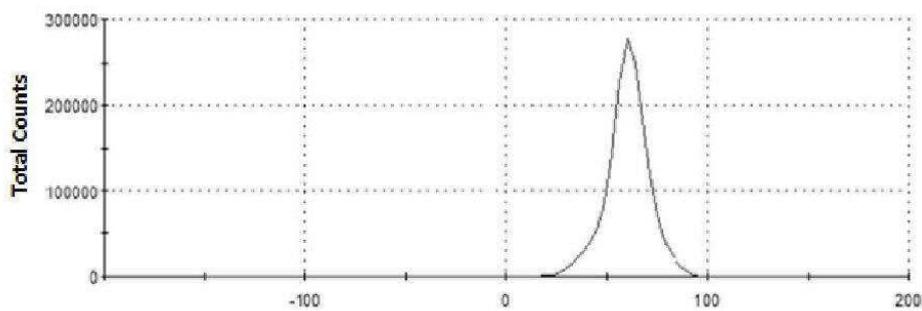
도면3b



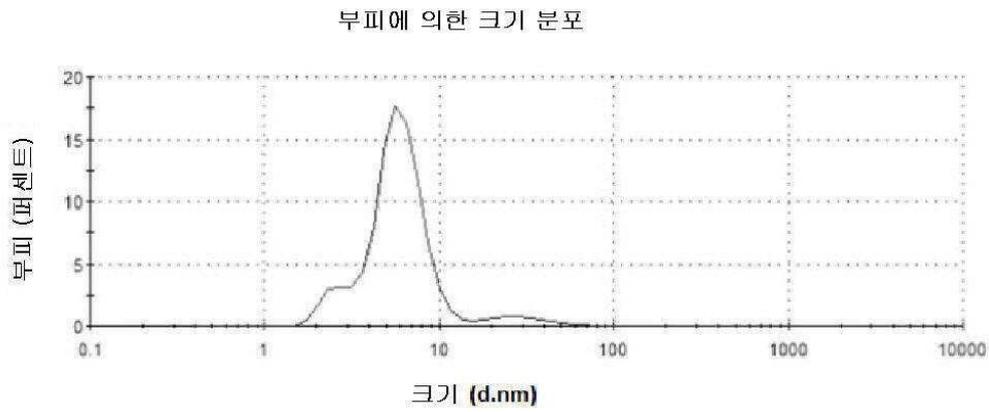
도면4

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
제타 전위 (mV):60.2	Peak1: 60.2	100.0	10.6

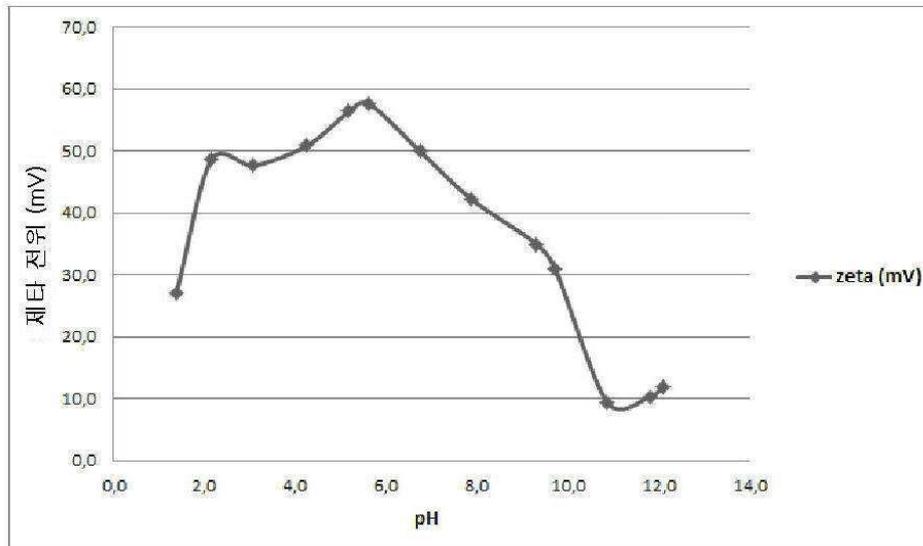
제타 전위 분포



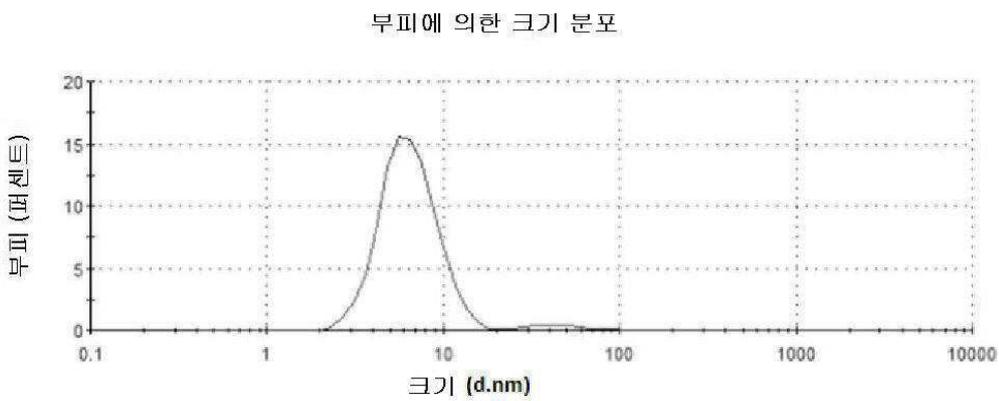
도면5



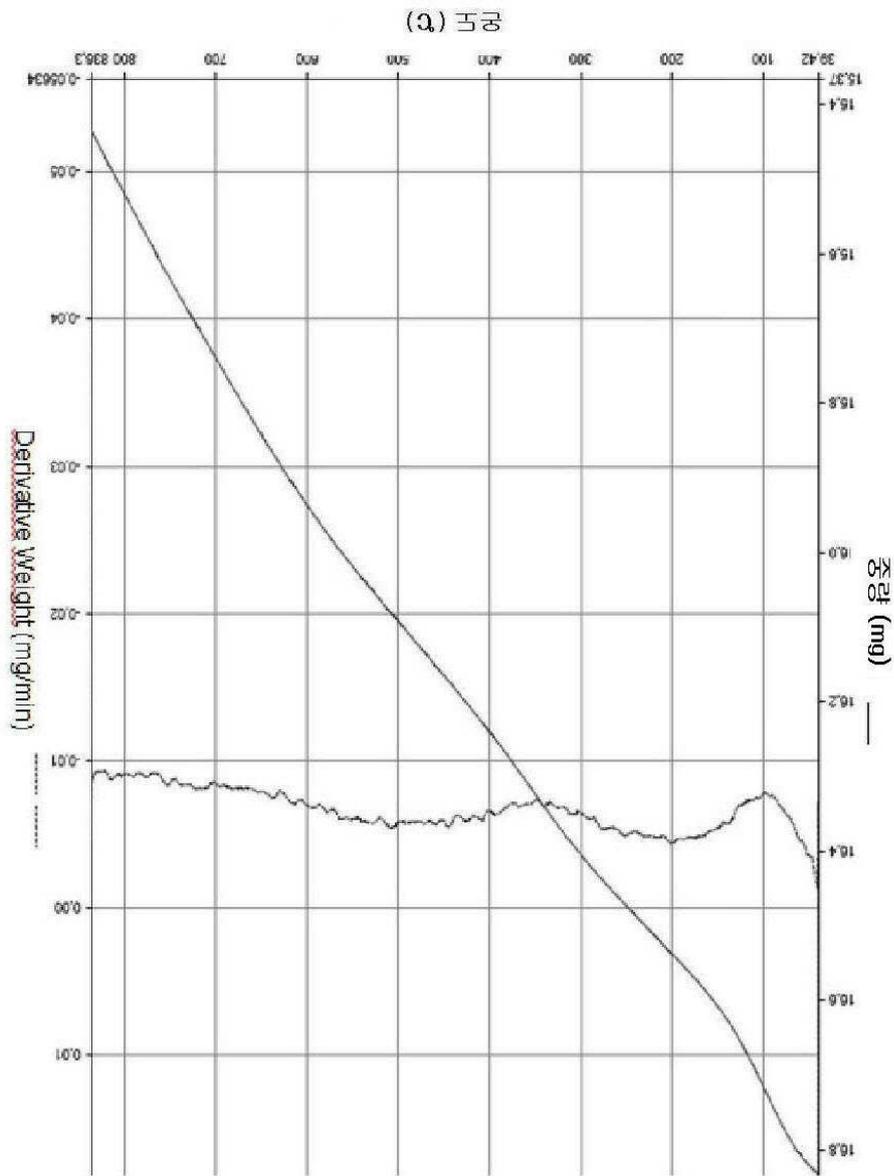
도면6



도면7

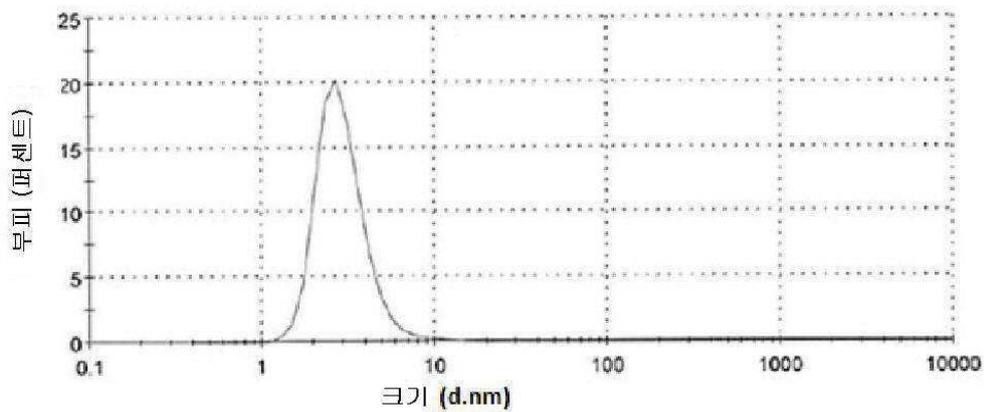


도면8

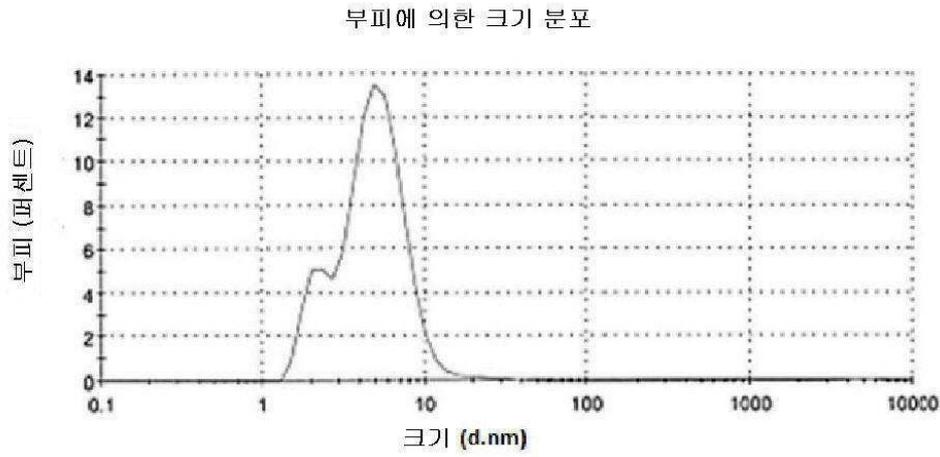


도면9

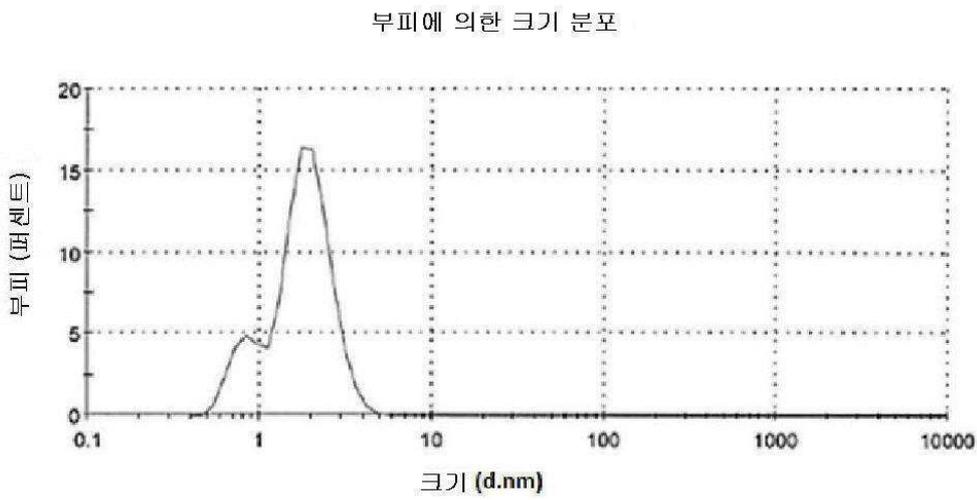
부피에 의한 크기 분포



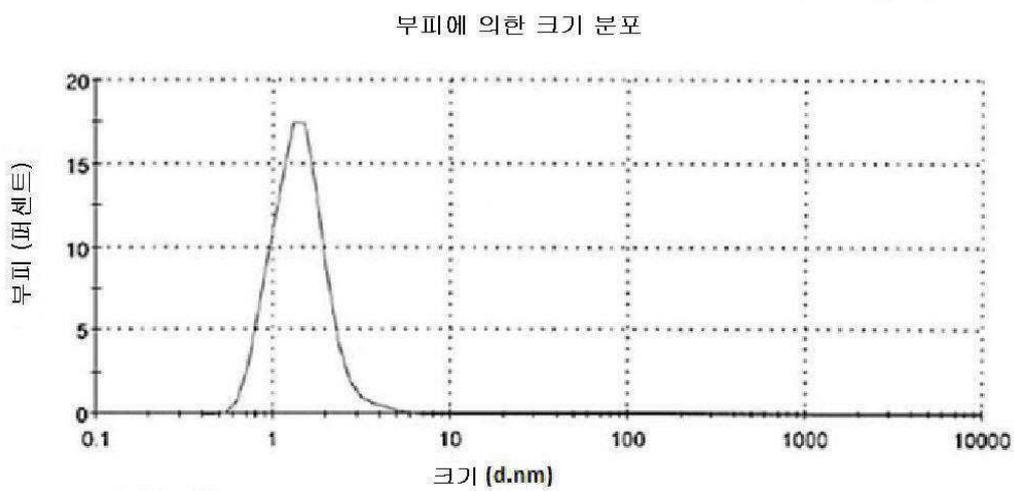
도면10



도면11

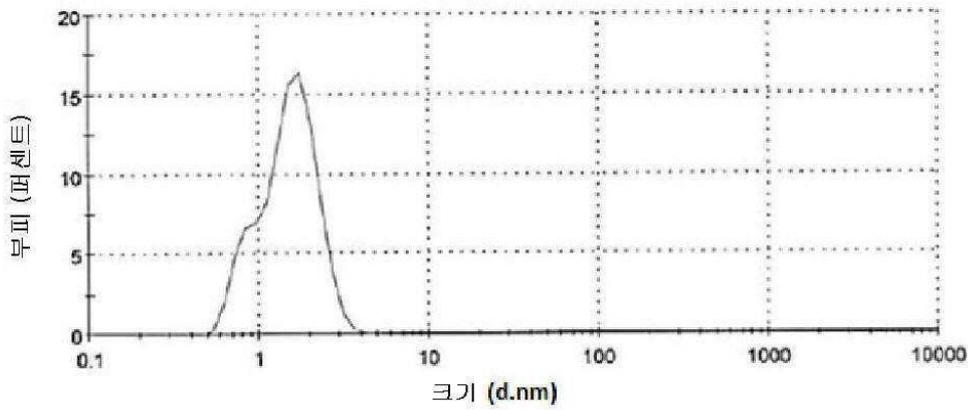


도면12



도면13

부피에 의한 크기 분포



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제30항

【변경전】

제타 양성 싱글 디지털 나노다이아몬드 분산물

【변경후】

제타 양성 싱글 디지털 수소화 나노다이아몬드 분산물