



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년01월13일  
(11) 등록번호 10-0936281  
(24) 등록일자 2010년01월04일

(51) Int. Cl.

C01G 9/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0078701  
(22) 출원일자 2009년08월25일  
심사청구일자 2009년08월25일

(56) 선행기술조사문헌  
W02008043790 A2  
KR1020030038046 A  
KR100768004 B1  
W02007118669 A1

(73) 특허권자

한국지질자원연구원  
대전 유성구 가정동 30번지

(72) 발명자

이효숙  
대전광역시 중구 오류동 삼성아파트 4동 201호  
서용재  
대전광역시 유성구 엑스포로 286 엑스포아파트  
206동 807호  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 15 항

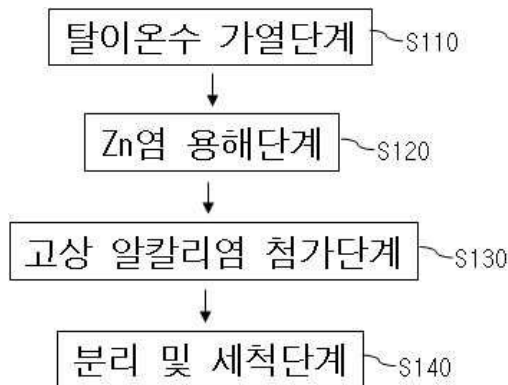
심사관 : 이진홍

(54) ZnO 나노입자의 제조방법 및 이를 이용한 ZnO 나노유체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 ZnO 나노입자의 제조방법 및 이를 이용한 ZnO 나노유체의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게 본 발명에 따른 ZnO 나노입자의 제조방법은 a) 탈이온수를 가열하는 단계; b) 상기 탈이온수에 Zn염을 용해하여 전구체 용액을 제조하는 단계; c) 상기 전구체 용액에 고상의 알칼리염을 투입하여 ZnO 나노입자 분산액을 제조하는 단계; 및 d) 고액분리 및 탈이온수를 이용하여 상기 ZnO 나노입자를 분리 세척하는 단계;를 포함하여 수행되어, 구형상을 가지며 결정성을 갖는 ZnO 나노입자를 제조할 수 있으며, 분산제를 사용하지 않고도 10 내지 50nm의 매우 작은 ZnO 나노입자를 제조할 수 있으며, 입도 분포가 매우 좁은 균일한 크기의 ZnO 나노입자를 제조할 수 있으며, 빠른 시간에 대량으로 고순도의 ZnO 나노입자를 생산할 수 있으며, 저가의 원료 및 안정적인 저온 공정을 통해 매우 저렴한 비용으로 ZnO 나노입자를 생산할 수 있으며, 저온 상압 공정이며 유해 물질이 발생하지 않아 ZnO 나노입자 생산을 위한 설비의 구축이 용이한 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**길대섭**

대전광역시 서구 월평3동 황실타운아파트 112동  
702호

**조국**

대전광역시 유성구 지족동 반석마을아파트 201동  
904호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2008-025

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 화학공정을 기반한 열정도 나노유체 제조 및 생산 기술개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2008년10월01일~2010년09월30일

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- a) 탈이온수를 가열하는 단계;
  - b) 상기 탈이온수에 Zn염을 용해하여 전구체 용액을 제조하는 단계;
  - c) 상기 전구체 용액에 고상의 알칼리염을 투입하여 ZnO 나노입자 분산액을 제조하는 단계; 및
  - d) 고액분리 및 탈이온수를 통해 상기 ZnO 나노입자를 분리 세척하는 단계;
- 를 포함하는 ZnO 나노입자의 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,  
상기 a) 단계, b) 단계 및 c) 단계는 각각 95 내지 100℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 ZnO 나노입자의 제조방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,  
c) 단계의 상기 ZnO 나노입자 분산액의 pH는 7 내지 8인 것을 특징으로 하는 ZnO 나노입자의 제조방법.

**청구항 4**

제 3항에 있어서,  
상기 c) 단계에서 투입되는 알칼리염은 단일한 펠렛(pallet)인 것을 특징으로 하는 ZnO 나노입자의 제조방법.

**청구항 5**

제 3항에 있어서,  
상기 알칼리염은 하기의 관계식 1을 만족하는 펠렛(pallet)이며, 상기 c) 단계는 상기 ZnO 나노입자 분산액의 pH가 7 내지 8이 되도록 다수개의 상기 펠렛이 일시에 투입되는 것을 특징으로 하는 ZnO 나노입자의 제조방법.

(관계식 1)

$$0.002xV_{sol} \leq V_{pall} \leq 0.004xV_{sol}$$

(상기  $V_{sol}$ 는 a) 단계의 탈이온수의 부피이며, 상기  $V_{pall}$ 은 펠렛의 부피이다.)

**청구항 6**

제 3항에 있어서,  
상기 b) 단계의 전구체 용액의 Zn 이온 몰농도는 200 내지 300mM인 것을 특징으로 하는 ZnO 나노입자의 제조방법.

**청구항 7**

제 3항에 있어서,  
상기 c) 단계는 교반을 동반하며, 상기 교반은 50 내지 300 rpm으로 수행되는 것을 특징으로 하는 ZnO 나노입자의 제조방법.

**청구항 8**

제 3항에 있어서,  
상기 Zn염은 염화아연이며, 상기 알칼리염은 수산화나트륨인 것을 특징으로 하는 ZnO 나노입자의 제조방법.

**청구항 9**

제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항에 의해 제조되어, 10 내지 50 nm의 평균 입자크기를 갖는 구형 Wurtzite(육방정계, 스페이스 그룹 P63mc) 결정질의 ZnO 나노입자.

**청구항 10**

제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항에 의해 제조된 ZnO 나노입자에 ZnO 나노입자가 0.1 내지 10 부피% 되도록 탈이온수 또는 에틸렌글리콜을 첨가하고 초음파 분산시키는 것을 특징으로 하는 ZnO 나노유체의 제조방법

**청구항 11**

e) 제 1항 내지 제 8항에서 선택된 어느 한 항에 의해 제조된 ZnO 나노입자에 탈이온수를 첨가하고 pH를 9 내지 11로 조절하는 단계;

f) pH가 조절된 상기 탈이온수에 친유성 분산제를 첨가하여, 상기 ZnO 나노입자에 친유성 분산제가 코팅된 친유성 ZnO 나노입자 분산액을 제조하는 단계;

g) 상기 친유성 ZnO 나노입자 분산액의 pH를 3 내지 7로 재조절하여 친유성 ZnO 나노입자와 액상을 층상분리시키고, 층상분리된 친유성 ZnO 나노입자를 회수하는 단계; 및

h) 회수된 친유성 ZnO 나노입자를 극성용매 및 고액분리를 통해 세척한 후, 세척된 친유성 ZnO 나노입자에 오일(oil)을 첨가하고 초음파 분산하는 단계;

를 포함하여 수행되는 ZnO 나노유체의 제조방법.

**청구항 12**

제 11항에 있어서,

상기 f) 단계의 친유성 분산제는 탄소수가 12에서 18개인 유기지방산인 것을 특징으로 하는 ZnO 나노유체의 제조방법.

**청구항 13**

제 11항에 있어서,

상기 f) 단계는 상기 친유성 분산제의 첨가 후 90 내지 100℃로 가열하여 상기 ZnO 나노입자에 상기 친유성 분산제를 코팅하는 것을 특징으로 하는 ZnO 나노유체의 제조방법.

**청구항 14**

제 11항에 있어서,

상기 세척된 친유성 ZnO 나노입자의 함유량이 0.1 내지 10 부피% 되도록 상기 오일(oil)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 ZnO 나노유체의 제조방법.

**청구항 15**

제 11항에 있어서,

상기 오일(oil)은 등유(kerosene), 미네랄 오일(mineral oil), 트랜스포머오일(transformer oil) 또는 이들 혼합물인 것을 특징으로 하는 ZnO 나노유체의 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명은 Zn염 용액에 알칼리염을 첨가하여 ZnO 나노입자를 제조하는 방법에 관한 것이며, 이를 이용하여 ZnO

나노유체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

- <2> 상세하게, 본 발명에 따른 ZnO 나노입자 제조방법은 분산제와 같이 입자 크기 제어를 위한 첨가제 없이, 구형상을 가지며 좁은 입도분포를 갖는 10 내지 50nm의 ZnO 나노입자를 저온 상압 공정으로 단시간 내에 대량생산할 수 있는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- <3> 산화아연 입자는 전통적으로 넓은 범위의 스펙트럼 영역에서 태양광선을 차단하는 차단제로 사용되었으며, 매우 큰 밴드갭 에너지(band gap energy)를 갖는 반도체, 생체 적합성(biocompatibility), 압전성, 형광성, 광도전성 등의 특성에 의해 태양광소자, 바이오칩, 가스센서, 촉매, 전자소자와 같이 매우 광범위한 분야에서의 활용이 기대되고 있는 물질이다.
- <4> 산화아연 나노입자는 크게 기상의 아연을 산소와 반응시켜 합성하는 기상합성법, 아연전구체를 물에 녹여 탄산아연으로 침강시킨 후 탄산아연의 열처리를 통해 산화아연을 제조하는 공침법, 또는 아연전구체를 용해시킨 후 알칼리염 용액을 첨가하여 산화아연 침전물을 얻는 용액법을 통해 제조된다.
- <5> 상기 기상합성법은 기상 반응을 이용함에 따라 제조되는 산화아연의 크기를 제어하기 어렵고, 수십 나노미터 크기의 미세한 산화아연 입자를 제조하기 어려우며, 고온 기상 반응을 기본으로 하여 그 공정 및 설비가 까다로워 대량생산이 용이하지 않는 단점이 있다.
- <6> 상기 공침법은 열처리에 의한 산화에 의해 산화아연이 제조되어, 열처리시 발생하는 소결(sintering)에 의해 산화아연 응집체(aggregation)가 제조되어 분쇄를 이용한 후처리가 필수적이며, 수십 나노미터 크기의 좁은 입도 분포(narrow distribution)를 가지며 형상이 균일한 산화아연 나노입자를 제조하기 어려운 단점이 있다.
- <7> 상기 용액법은 산화아연 나노입자의 크기를 제어하기 위해 분산제가 필수적으로 첨가되어야 하며, 분산제를 포함한 첨가제를 첨가한 경우에도 수백 나노미터 오더(order)의 산화아연이 제조되며, 구형이 아닌 침상의 산화아연이 제조되는 한계가 있으며, 산화아연 제조를 위한 아연전구체로 고가의 유기아연화합물을 사용하며 기상합성법 또는 공침법보다 상대적으로 낮은 온도(300℃이하)에서 합성이 수행되나, 반응 완료까지 장시간이 소요되는 단점이 있다.
- <8> 한편, 산화아연 나노입자가 액상에 분산된 산화아연 나노유체는 나노입자를 포함하지 않은 일반 용매에 비해 열전도도가 매우 높게 측정됨으로써, 이를 산업적으로 이용하기 위한 연구에 대한 관심이 높아지고 있다. 이러한 열전도도가 향상된 나노유체는 열교환기, 자동차엔진 등의 열효율을 향상시킬 수 있기 때문에 전기, 전자, 기계 분야 등 많은 분야에 광범위하게 활용될 수 있다.
- <9> 이러한 나노유체 제조의 기술적 난제는 유체 내에 긴 시간 안정적으로 분산을 유지하는 분산 안정성과 간단한 공정을 통해 분산안정성이 확보된 나노유체를 대량생산할 수 있는 기술이다.
- <10> 종래에는 제조되어 시판되는 나노입자를 물 또는 알코올과 같은 매질과 혼합하여 초음파를 이용하여 30~40시간 동안 분산시킨 후, 에틸렌 글리콜(Ethylene Glycol)에 벤조나이트, 인산염, 질산염 등의 물질을 혼합한 용액을 첨가하여 다시 30~40시간동안 혼합하여 나노유체를 제조하거나(대한민국공개특허 2007-0096505), 제조되어 시판되는 나노입자를 액상 용매에 분산시킨 후 비드밀이나 고압균질기 등을 사용하여 물리적으로 분쇄한 후 표면개질을 수행하고, 이후 초미세 한외여과막을 통과시킨 후 물을 제거하여 다시 오일에 분산하는 과정을 거쳐 나노유체를 제조하였다(대한민국공개특허 2008-0038625).
- <11> 이러한 종래의 기술은 나노입자가 분산된 나노유체를 제조하기 위해, 각 단계별 공정 시간이 30~40시간의 장시간이 소요되거나, 분쇄, 고압균질, 여과등과 같이 그 단계가 복잡하고 고가의 장비가 사용되어 대량생산에 어려움이 있으며, 분산액이 달라짐에 따라 나노유체 제조 방법 자체가 재개발되어야 하는 한계가 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

- <12> 상술한 문제점들을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 분산제를 사용하지 않고 수십 나노미터 오더(order)의 ZnO 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 구형상을 가지는 ZnO 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 좁은 입도분포를 갖는 균일한 크기의 ZnO 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 저가의 원료를 사용하여 저온 상압 공정을 통해 단시간 내에 대량으로 ZnO 나노입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명의 다른 목적은 높은 열전도도를 갖는 나노유체의 제조방법을 제공하는 것이며, 상세하게 ZnO 나노입자가 분산된 ZnO 나노유체의 제조방법을 제공하는 것이며, 단일공정으로 ZnO 나노유체를 제조하는 방법을 제공하는 것이며, 다양한 매질에 안정적으로 분산된 ZnO 나노유체의 제조방법을 제공하는 것이며, 저온 상압의 단순한 공정을 통해 대량생산 가능한 ZnO 나노유체의 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

<14> 구형의 ZnO 나노입자의 제조, 이상(other phase)의 생성 없는 고순도의 ZnO 나노입자의 제조, 분산제의 사용없이 균일한 크기의 수십 나노미터 오더(order) 크기를 갖는 ZnO 나노입자의 제조를 가능하게 하는 주 인자(factor)는 ZnO의 제조시의 pH, 알칼리염의 첨가 조건, Zn 전구체를 제조하기 위한 용매의 상태이다.

<15> 본 발명에 따른 ZnO 나노입자의 제조방법은 a) 탈이온수를 가열하는 단계; b) 상기 탈이온수에 Zn염을 용해하여 전구체 용액을 제조하는 단계; c)상기 전구체 용액에 고상의 알칼리염을 투입하여 ZnO 나노입자 분산액을 제조하는 단계; 및 d) 고액분리 및 탈이온수를 이용하여 상기 ZnO 나노입자를 분리 세척하는 단계;를 포함하여 수행되는 특징이 있다.

<16> 상기 a) 내지 c) 단계는 용매인 탈이온수가 가열된 상태에서 수행되는 특징이 있으며, 상세하게, 상기 a) 단계, b) 단계 및 c) 단계는 각각 95 내지 100℃의 온도에서 수행되는 특징이 있다.

<17> c) 단계의 상기 ZnO 나노입자 분산액의 pH는 7 내지 8인 특징이 있다. 상세하게, 상기 c) 단계는 상기 고상의 알칼리염의 투입량은 상기 ZnO 나노입자 분산액의 pH가 7 내지 8이 되도록 만드는 양이며, 상기 전구체 용액에 상기 고상의 알칼리염이 투입되어 pH 7 내지 8의 범위에서 상기 ZnO 나노입자가 생성되는 특징이 있다.

<18> 특징적으로, 상기 c) 단계에서 투입되는 고상의 알칼리염은 압력에 의해 응집된 응집체 형상이며, 바람직하게 상기 c) 단계에서 투입되는 고상의 알칼리염은 알칼리염 펠렛(pallet)이다.

<19> 상세하게, 상기 c) 단계에서 투입되는 알칼리염은 단일한 알칼리염 펠렛(pallet)인 특징이 있다.

<20> 상세하게, 상기 알칼리염은 하기의 관계식 1을 만족하는 펠렛(pallet)이며, 상기 c) 단계는 상기 ZnO 나노입자 분산액의 pH가 7 내지 8이 되도록 다수개의 상기 펠렛이 일시에 투입되는 특징이 있다.

<21> (관계식 1)

<22> 
$$0.002xV_{sol} \leq V_{pall} \leq 0.004xV_{sol}$$

<23> (상기  $V_{sol}$ 는 a) 단계의 탈이온수의 부피이며, 상기  $V_{pall}$ 은 펠렛의 부피이다.)

<24> 상기 b) 단계의 전구체 용액의 Zn 이온 몰농도는 200 내지 300mM인 것이 바람직하며, 상기 c) 단계는 교반을 동반하며, 상기 교반은 50 내지 300 rpm으로 수행되는 특징이 있다.

<25> 상기 Zn염은 할로젠화아연, 특징적으로는 염화아연이며, 상기 알칼리염은 수산화나트륨인 특징이 있다.

<26> d) 단계의 상기 세척은 탈이온수와 ZnO 나노입자의 교반 및 원심분리기를 이용한 고액분리를 세척의 단위공정으로 하여, 상기 단위공정이 1회 이상, 바람직하게 2회 내지 4회 수행된다.

<27> 상술한 제조방법에 의해 제조된 ZnO 나노입자는 10 내지 50 nm의 평균 입자크기를 가지며, 구형상의 입자이며, Wurtzite(육방정계, 스페이스 그룹 P63mc) 결정질인 특징이 있다.

<28> 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법은 물, 에틸렌글리콜 또는 부동액과 같은 수계(water base)에 분산하는 나노유체(I) 또는 등유, 미네랄오일, 트랜스포머유등과 같은 오일계(oil base)에 분산하는 나노유체 (II)가 제조되는 특징이 있다.

<29> 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법(I)은 상술한 ZnO 나노입자의 제조방법으로 제조된 ZnO 나노입자에 ZnO 나노입자가 0.1 내지 10 부피% 되도록 탈이온수 또는 에틸렌글리콜을 첨가하고 초음파 분산시켜 제조되는 특징이 있다.

<30> 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법(II)은 e) ZnO 나노입자의 제조방법으로 제조된 ZnO 나노입자에 탈이온수를 첨가하고 pH를 9 내지 11로 조절하는 단계; f) pH가 조절된 상기 탈이온수에 친유성 분산제를 첨가하여, 상기 ZnO 나노입자에 친유성 분산제가 코팅된 친유성 ZnO 나노입자 분산액을 제조하는 단계; g) 상기 친유성 ZnO 나노입자 분산액의 pH를 3 내지 7로 제조절하여 친유성 ZnO 나노입자와 액상을 층상분리시키고, 층상분리된 친

유성 ZnO 나노입자를 회수하는 단계; 및 h) 회수된 친유성 ZnO 나노입자를 극성용매 및 고액분리를 이용하여 세척한 후, 세척된 친유성 ZnO 나노입자에 오일(oil)을 첨가하고 초음파 분산하는 단계;를 포함하여 수행되는 특징이 있다.

- <31> 상기 f) 단계의 친유성 분산제는 탄소수가 12에서 18개인 유기지방산인 것이 바람직하며, 상기 탄소수가 12에서 18개인 유기지방산은 올레익산, 로르산, 알킬기의 탄소수가 12에서 18개인 유기지방산 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다.
- <32> 상기 f) 단계는 상기 친유성 분산제의 첨가 후 90 내지 100℃로 가열하여 상기 ZnO 나노입자에 상기 친유성 분산제를 코팅하는 특징이 있다.
- <33> 상기 h) 단계에서 상기 세척된 친유성 ZnO 나노입자의 함유량이 0.1 내지 10 부피% 되도록 상기 오일(oil)을 첨가하는 특징이 있다.
- <34> 상기 오일(oil)은 등유(kerosene), 미네랄 오일(mineral oil), 트랜스포머오일(transformer oil) 또는 이들의 혼합물인 특징이 있으며, 상기 h) 단계의 세척시 사용되는 극성용매는 탈이온수, 에탄올, 아세톤 또는 이들의 혼합물이다.
- <35> h) 단계의 상기 세척은 상기 친유성 ZnO 나노입자와 극성 용매의 교반 및 원심분리를 이용한 고액분리를 친유성 ZnO 나노입자 세척의 단위공정으로 하여, 상기 단위공정이 1회 이상, 바람직하게 2회 내지 4회 수행된다. 이때, 상기 세척이 반복 수행되는 경우 서로 다른 극성 용매가 사용될 수 있다.

**효 과**

- <36> 본 발명에 따른 ZnO 나노입자 제조방법은 구형상을 가지며 단일한 결정상을 갖는 ZnO 나노입자를 제조할 수 있으며, 분산제를 사용하지 않고도 10 내지 50nm의 매우 작은 ZnO 나노입자를 제조할 수 있으며, 입도 분포가 매우 좁은 균일한 크기의 ZnO 나노입자를 제조할 수 있으며, 빠른 시간에 대량으로 고순도의 ZnO 나노입자를 생산할 수 있으며, 저가의 원료 및 안정적인 저온 공정을 통해 매우 저렴한 비용으로 ZnO 나노입자를 생산할 수 있으며, 저온 상압 공정이며 유해 물질이 발생하지 않아 ZnO 나노입자 생산을 위한 설비의 구축이 용이한 장점이 있다.
- <37> 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법은 다양한 분산 매질에 ZnO 나노입자가 안정적으로 분산되고 열전도도가 향상된 나노유체를 제조할 수 있으며, 제조방법이 매우 간단하고 단일공정으로 나노입자가 분산된 나노유체를 제조할 수 있으므로 생산비 절감의 효과가 있을 뿐 아니라 간단한 제조설비로도 대량생산이 가능한 장점이 있다. 뿐만 아니라 복잡한 제조설비가 필요 없고, 제조단가가 매우 저렴하여 대량생산에 있어서도 효과적이다.
- <38> 또한, 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법은 일반 용매를 사용한 냉각유체보다 열전도도가 향상된 나노유체를 제공하여, 열을 발생시키는 장비등의 냉각제로 사용하는 경우 냉각효과가 뛰어나 에너지 효율을 재고하는 효과를 갖는 나노유체를 제조할 수 있는 장점이 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- <39> 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- <40> 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- <41> 도 1은 본 발명에 따른 ZnO 나노입자 제조방법의 공정을 도시한 일 예이다. 도 1에 도시한 바와 같이 본 발명에 따른 제조방법은 탈이온수를 가열하는 가열 단계(S110), 가열된 탈이온수에 Zn염을 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계(S120), 전구체 용액에 고상의 알칼리염을 첨가하여 ZnO 나노입자 분산액을 제조하는 단계(S130) 및 고액분리를 통해 ZnO 나노입자를 분리하고, 탈이온수 및 고액분리를 이용하여 ZnO 나노입자를 세척하는 분리 세척 단계(S140)를 포함하여 수행되는 특징이 있다.
- <42> 본 발명은 이상의 생성을 방지하고 순수한 ZnO 나노입자를 제조하기 위해 상기 탈이온수를 가열한 후, 전구체

용액을 제조하는 특징이 있다. 상세하게, 상기 단계(S110)의 탈이온수는 95 내지 100℃로 가열되며, 바람직하게 100℃의 끓는 상태로 가열된다.

<43> 상기 탈이온수를 95 내지 100℃로 가열한 후, Zn전구체인 Zn염을 가열된 탈이온수에 첨가하여 전구체 용액을 제조한다. 상세하게, 전구체 용액을 제조하는 단계는 95 내지 100℃로 온도가 유지되는 상태에서 탈이온수에 Zn염을 첨가하고 교반하여 Zn염을 용해시켜 95 내지 100℃의 전구체 용액을 제조하는 특징이 있다. 상기 전구체 용액의 Zn 이온의 몰농도는 200 내지 300mM인 것이 바람직하다. 상기 전구체 용액의 몰농도는 가열된 탈이온수에 Zn염을 용해시키고 고상의 알칼리염을 첨가하는 본 발명의 제조방법에서 이상이 생성되지 않으며 균일한 크기와 형상을 갖는 ZnO 나노입자를 제조하기 위한 몰농도이다. 상기 Zn염은 할로겐화아연, 바람직하게 염화아연이다.

<44> 이후, 이상 생성을 방지하며 좁은 입도분포를 갖는 수십 나노미터 오더의 크기를 갖는 ZnO 나노입자를 제조하기 위해, 전구체 용액에 용액상태가 아닌 고체상태의 알칼리염을 첨가하며, 고상의 알칼리염 첨가 및 이에 의한 ZnO 나노입자 분산액 제조 단계(S130) 또한 95 내지 100℃의 온도로 유지되는 특징이 있다.

<45> 이때, 상기 Zn염이 완전히 용해되어 전구체 용액이 제조되는 즉시 상기 고상의 알칼리염을 첨가하는 것이 바람직하며, 50 내지 300 rpm으로 교반되는 상태에서 고체상태의 알칼리염을 첨가되고 ZnO 나노입자가 생성되는 것이 바람직하다.

<46> 상기 고체상태의 알칼리염은 알칼리염 펠렛(pallet)인 특징이 있으며, 대량 생산을 위한 스케일 업(scale-up) 정도를 고려하여, 상기 단계(S130)에서 투입되는 알칼리염은 단일한 알칼리염 펠렛(pallet) 또는 하기의 관계식 1을 만족하는 다수개의 펠렛이 95 내지 100℃의 전구체 용액에 일시에 투입되는 특징이 있다.

<47> (관계식 1)

<48> 
$$0.002xV_{sol} \leq V_{pall} \leq 0.004xV_{sol}$$

<49> (상기  $V_{sol}$ 는 a) 단계의 탈이온수의 부피이며, 상기  $V_{pall}$ 은 펠렛의 부피이다.)

<50> 침상형이 아닌 구형의 ZnO 나노입자를 제조하기 위해, 단계(S130)는 ZnO 나노입자 분산액의 pH가 7 내지 8의 범위가 되도록 알칼리염이 투입되는 특징이 있다. 상세하게, 상기 전구체 용액에 상기 고상의 알칼리염이 투입되어 pH 7 내지 8의 범위에서 상기 ZnO 나노입자가 생성되는 특징이 있다. 바람직하게 상기 알칼리염은 수산화나트륨이다.

<51> 단계(S130)에 의해 얻어진 ZnO 나노입자 분산액은 고액 분리를 이용하여 ZnO 나노입자를 회수한다. 상기 ZnO 나노입자의 회수를 위한 고액 분리는 원심분리기를 이용하여 수행되는 것이 바람직하다.

<52> 회수된 ZnO 나노입자는 ZnO 나노입자와 탈이온수의 교반 및 원심분리기를 이용한 고액분리를 ZnO 나노입자 세척의 단위공정으로 하여, 상기 단위공정이 1회 이상, 바람직하게 2회 내지 4회 수행되어, 상술한 분리 회수 및 세척(S140)에 의해 본 발명에 따른 ZnO 나노입자가 제조된다.

<53> 이하, 본 발명의 ZnO 나노입자 제조방법을 이용한 ZnO 나노유체의 제조방법(I)을 상술한다.

<54> 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법(I)은 상술한 ZnO 나노입자의 제조방법으로 제조된 ZnO 나노입자에 ZnO 나노입자가 0.1 내지 10 부피% 되도록 탈이온수 또는 에틸렌글리콜을 첨가하고 초음파 분산시켜 제조되는 특징이 있다.

<55> 상세하게, 도 2에 도시한 바와 같이 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법(I)은 탈이온수를 가열하는 가열 단계(S110), 가열된 탈이온수에 Zn염을 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계(S120), 전구체 용액에 고상의 알칼리염을 첨가하여 ZnO 나노입자 분산액을 제조하는 단계(S130), 고액분리를 통해 ZnO 나노입자를 분리하고, 탈이온수 및 고액분리를 이용하여 ZnO 나노입자를 세척하는 분리 세척 단계(S140), 및 세척된 ZnO 나노입자에 ZnO 나노입자가 0.1 내지 10 부피% 되도록 탈이온수 또는 에틸렌글리콜을 첨가하고 초음파 분산하는 단계(S200)를 포함하여 제조된다. 이때, 탈이온수 또는 에틸렌글리콜에 ZnO 나노입자를 분산시키기 위한 초음파 인가는 5분 내지 30분 동안 수행되는 것이 바람직하다.

<56> 상기 단계(S110 내지 S120)는 상술한 ZnO 나노입자 제조방법과 유사하므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

<57> 탈이온수 또는 에틸렌글리콜에 대비하여 ZnO 나노유체의 열전도도를 향상시키고, 점도가 과도하게 높아지는 것을 방지하고, 높은 분산성을 유지하기 위해, 상기 ZnO 나노유체는 ZnO 나노입자를 0.1 내지 10 부피% 함유하는 특징이 있다. 이때, 상기 단계(S110 내지 S120)에 의해 제조되어 탈이온수 또는 에틸렌글리콜에 분산되는 ZnO



나노입자는 10 내지 50nm의 평균 입자크기를 갖는 것이 바람직하다.

- <58> 이하, 본 발명의 ZnO 나노입자 제조방법을 이용한 ZnO 나노유체의 제조방법(II)을 상술한다.
- <59> 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법(II)은 상술한 ZnO 나노입자의 제조방법으로 제조된 ZnO 나노입자에 탈이온수를 첨가하고 pH를 9 내지 11로 조절한 후, pH가 조절된 상기 탈이온수에 친유성 분산제를 첨가하여 상기 ZnO 나노입자에 친유성 분산제가 코팅된 친유성 ZnO 나노입자 분산액을 제조한다. 이후, 상기 친유성 ZnO 나노입자 분산액의 pH를 3 내지 7로 재조절하여 친유성 ZnO 나노입자와 액상을 층상분리시키고, 층상분리된 친유성 ZnO 나노입자를 회수하고, 회수된 친유성 ZnO 나노입자를 극성용매 및 고액분리를 이용하여 세척한 후, 세척된 친유성 ZnO 나노입자에 오일(oil)을 첨가하고 초음파 분산하여 ZnO 나노유체를 제조한다.
- <60> 상세하게, 도 3에 도시한 바와 같이 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법(II)은 탈이온수를 가열하는 가열 단계(S110), 가열된 탈이온수에 Zn염을 용해시켜 전구체 용액을 제조하는 단계(S120), 전구체 용액에 고상의 알칼리염을 첨가하여 ZnO 나노입자 분산액을 제조하는 단계(S130), 고액분리를 통해 ZnO 나노입자를 분리하고, 탈이온수 및 고액분리를 이용하여 ZnO 나노입자를 세척하는 분리 세척 단계(S140), 세척된 ZnO 나노입자에 탈이온수를 첨가하고 pH를 9 내지 11로 조절한 후, pH가 조절된 상기 탈이온수에 친유성 분산제를 첨가하여 상기 ZnO 나노입자에 친유성 분산제가 코팅된 친유성 ZnO 나노입자 분산액을 제조하는 코팅 단계(S310), 상기 친유성 ZnO 나노입자 분산액의 pH를 3 내지 7로 재조절하여 친유성 ZnO 나노입자와 액상을 층상분리시켜 층상분리된 친유성 ZnO 나노입자를 회수하는 단계(S320), 회수된 친유성 ZnO 나노입자를 극성용매 및 고액분리를 이용하여 세척하는 단계(S330) 및 세척된 친유성 ZnO 나노입자에 오일(oil)을 첨가하고 초음파 분산하는 단계(S340)를 포함하여 수행되는 특징이 있다.
- <61> 상기 단계(S110 내지 S120)는 상술한 ZnO 나노입자 제조방법과 유사하므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- <62> 상기 단계(S310)은 ZnO 나노입자가 분산되는 매질이 오일인 경우, ZnO 나노입자에 친유성 분산제를 코팅하는 단계로, 상세하게 도 4에 도시한 바와 같이, 상기 단계(S310)는 세척된 ZnO 나노입자에 탈이온수를 첨가하고 탈이온수의 pH를 9 내지 11로 조절하는 단계(S311), 상기 pH가 조절된 탈이온수에 친유성 분산제를 첨가하는 단계(S312), ZnO 나노입자를 함유하며 pH가 조절되고 친유성 분산제가 첨가된 분산액을 90 내지 100℃로 가열하여, 바람직하게는 가열 및 교반하여, ZnO 나노입자에 친유성 분산제가 코팅된 친유성 ZnO 나노입자를 제조하는 단계(S313)를 포함하여 수행된다. 이때, 상기 단계(S313)의 교반은 5분 내지 2시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- <63> 상기 단계(S311)에서 탈이온수에 암모니아수, 수산화나트륨, 또는 이들의 혼합물을 첨가하여 탈이온수의 pH를 9 내지 11로 조절하는 것이 바람직하다.
- <64> 상기 단계(S312)에서 상기 친유성 분산제는 탄소수가 12에서 18개인 유기지방산인 것이 바람직하며, 상기 탄소수가 12에서 18개인 유기지방산은 올레익산, 로르산, 알킬기의 탄소수가 12에서 18개인 유기지방산 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하며, 올레익산, 로르산, 또는 이들의 혼합물인 것이 더욱 바람직하다. 상기 친유성 분산제는 상기 ZnO 나노입자의 코팅 후에도 ZnO 나노입자에 코팅되지 않은 분산제가 존재하도록 과량(excess)을 첨가하는 것이 바람직하다.
- <65> 이후, 상기 단계(S310)에서 제조된 상기 친유성 ZnO 나노입자 분산액에 염산을 포함한 산성 용액을 첨가하여 친유성 ZnO 나노입자 분산액의 pH를 3 내지 7로 재조절한다. 상기 pH 재조절에 의해 친유성 ZnO 나노입자 분산액은 친유성 ZnO 나노입자 덩어리와 액상이 층상분리되며, 이러한 층상분리를 이용하여 친유성 ZnO 나노입자를 분리 회수한다.
- <66> 회수된 친유성 ZnO 나노입자는 탈이온수, 아세톤, 에탄올 또는 이들의 혼합물인 극성용매와 혼합 교반한 후 바람직하게 원심분리를 이용한 고액 분리를 통해 세척된다(S330).
- <67> 상기 세척(S330)은 상기 친유성 ZnO 나노입자와 탈이온수, 아세톤, 에탄올 또는 이들의 혼합물인 극성 용매의 교반 및 원심분리를 이용한 고액분리를 친유성 ZnO 나노입자 세척의 단위공정으로 하여, 상기 단위공정이 1회 이상, 바람직하게 2회 내지 4회 수행된다.
- <68> 이때, 상기 세척의 반복 수행시 탈이온수, 아세톤, 에탄올 또는 이들의 혼합물에서 선택된 서로 다른 극성 용매가 세척에 사용될 수 있음은 물론이다.
- <69> 세척된 친유성 ZnO 나노입자에 오일(oil)을 첨가하고 5분 내지 30분 동안 초음파를 인가하여 ZnO 나노유체를 제조한다(S340). 상기 오일(oil)은 등유(kerosene), 미네랄 오일(mineral oil), 트랜스포머오일(transformer oil)

또는 이들의 혼합물인 특징이 있다.

- <70> 오일에 대비하여 ZnO 나노유체(오일 분산된 ZnO 나노유체)의 열전도도를 향상시키고, 점도가 과도하게 높아지는 것을 방지하고, 높은 분산성을 유지하기 위해, 상기 ZnO 나노유체(오일 분산된 ZnO 나노유체)는 ZnO 나노입자를 0.1 내지 10 부피% 함유하는 특징이 있다. 이때, 상기 단계(S110 내지 S120)에 의해 제조되어 오일에 분산되는 ZnO 나노입자는 10 내지 50nm의 평균 입자크기를 갖는 것이 바람직하다.
- <71> (ZnO 나노입자의 제조)
- <72> 500ml의 플라스크에 200ml의 탈이온수를 넣고 100℃로 가열하였다. 이후, 3.407 g(250mM)의 ZnCl<sub>2</sub>를 첨가하고 자성 막대를 이용하여 교반하여 전구체 용액을 제조하였다. ZnCl<sub>2</sub>가 완전히 용해된 즉시 0.5 cm<sup>3</sup>의 수산화나트륨 펠렛 7 개를 동시에 투입하고 자성 막대를 이용하여 100 rpm으로 교반하여 ZnO 나노입자 분산액을 제조하였다 (ZnO 나노입자 분산액의 pH=7). 수산화나트륨 펠렛의 첨가에 의해 흰색의 침전물인 ZnO 나노입자가 생성되었으며 반응은 10분 후에 종료되었다. 이때, 전구체 용액의 제조 및 수산화나트륨 펠렛의 첨가시 모두 100℃의 온도가 유지되었다.
- <73> 반응이 종료된 후, ZnO 나노입자 분산액을 상온으로 냉각시키고 10,000rpm으로 원심분리하여 ZnO 나노입자를 회수하였으며, 회수된 ZnO 나노입자는 탈이온수와 혼합 교반한 후, 10,000rpm의 원심분리하여 ZnO를 세척하는 과정을 3회 반복하여 ZnO 나노입자를 제조하였다.
- <74> ZnO 나노입자의 X-선회절 실험 및 투과전자 현미경(TEM) 관찰을 위해, 세척된 ZnO 나노입자는 아세톤을 이용하여 세척 건조되었으며, 제조된 ZnO 나노입자의 X-선회절 결과를 도 5에 도시하였다.
- <75> 도 5에 도시한 바와 같이 결정질의 ZnO 나노입자가 제조되었음을 알 수 있으며, 이상이 형성되지 않고 순수한 ZnO 나노입자가 제조되었음을 알 수 있으며, 매우 샤프한 회절 픽(peak)으로부터 고 결정성을 갖는 ZnO 나노입자가 제조되었음을 알 수 있다.
- <76> 또한, 도 5의 결과로부터 Wurtzite(육방정계, 스페이스 그룹 P63mc)의 단일한 결정구조를 갖는 ZnO 나노입자가 제조됨을 확인할 수 있었다.
- <77> 도 6은 제조된 ZnO 나노입자의 투과전자현미경 사진으로, 도 6에서 알 수 있듯이 침상이 아닌 구형상의 ZnO 나노입자가 제조되며, 25 내지 30 nm의 균일한 크기를 갖는 ZnO 나노입자가 제조됨을 알 수 있었다.
- <78> (에틸렌글리콜 기반 ZnO 나노유체의 제조)
- <79> 상술한 ZnO 나노입자의 제조예와 동일한 방법으로 세척된 ZnO 나노입자에 에틸렌글리콜(Aldrich, 99.9%)을 첨가하였다. ZnO 나노입자의 부피분율이 각각 0.01, 0.02, 0.03 및 0.04(1%, 2%, 3% 및 4%)가 되도록 에틸렌글리콜(Aldrich, 99.9%)을 첨가하였으며, 에틸렌글리콜의 첨가 후, 초음파 발생기(Branson digital sonifier Model 450)를 이용하여 10초 주기로 20kHz 200W의 초음파를 10분동안 인가하여 안정적으로 에틸렌글리콜에 분산된 ZnO 나노유체를 제조하였다.
- <80> (등유 기반 ZnO 나노유체의 제조)
- <81> 상술한 ZnO 나노입자의 제조예와 동일한 방법으로 세척된 ZnO 나노입자에 탈이온수를 첨가하고 pH가 11이 되도록 수산화나트륨을 첨가하였다. 이후, ZnO 나노입자 100 중량을 기준으로 15 중량의 올레익산을 첨가한 후 95℃로 가열하고 5분동안 교반하여 올레익산이 코팅된 친유성 ZnO 나노입자 분산액을 제조하였다.
- <82> 상온 냉각된 친유성 ZnO 나노입자 분산액에 1mM의 염산용액을 첨가하여 pH를 5로 재조절하여 ZnO 나노입자와 액을 층상분리시키고, 상층의 액을 제거하여 친유성 ZnO 나노입자를 회수하였다.
- <83> 회수된 친유성 ZnO 나노입자에 탈이온수를 첨가하고 교반한 후, 10,000rpm의 원심분리하여 ZnO를 세척하는 과정을 적어도 2회 반복 수행하였으며, 이후 탈이온수 대신 아세톤을 이용하여 최종 세척을 수행하였다.
- <84> 아세톤 세척된 친유성 ZnO 나노입자에 ZnO 나노입자의 부피분율이 각각 0.01, 0.02, 0.03 및 0.04(1%, 2%, 3% 및 4%)가 되도록 등유를 첨가하였으며, 등유의 첨가 후, 초음파 발생기(Branson digital sonifier Model 450)를 이용하여 10초 주기로 20kHz 200W의 초음파를 10분동안 인가하여 안정적으로 등유에 분산된 ZnO 나노유체를 제조하였다.
- <85> 제조된 에틸렌글리콜 기반 ZnO 나노유체(이하, 나노유체(I)) 및 등유 기반 ZnO 나노유체(이하, 나노유체(II))

각각에 대해, LAMBDA 시스템(F5 Technologie GmbH, Germany, Model LAMBDA)을 이용하여 ASTM D2717의 열전도도 측정 방법에 따라 열전도도를 측정하였다.

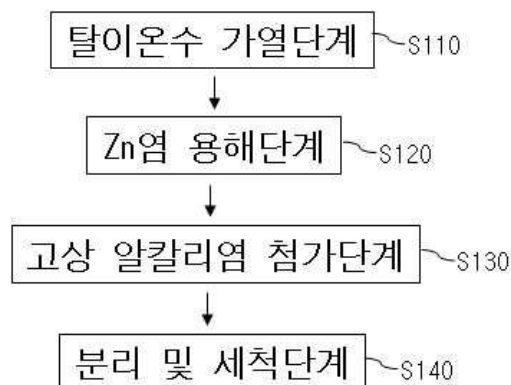
- <86> 도 7은 나노유체(I) 및 나노유체(II)의 열전도도(k)를 측정한 결과로, 각 나노유체의 열전도도(k)를 ZnO 나노입자가 분산된 분산 매질(에틸렌글리콜 또는 등유)의 열전도도( $k_f$ )로 나눈 비( $k/k_f$ ) 및 각 나노유체의 열전도도 증가량( $k-k_f$ )을 ZnO 나노입자가 분산된 분산 매질(에틸렌글리콜 또는 등유)의 열전도도( $k_f$ )로 나눈 증가율( $(k-k_f)/k_f$ )을 나노유체에 함유된 나노입자의 부피분을 별로 도시한 결과이다.
- <87> 도 7에서 알 수 있듯이, 나노유체(I)의 경우 부피분율에 직선적인 관계를 가지며 열전도도가 증가함을 알 수 있으며, 0.028의 부피분율(2.8부피%)에서 매질 자체의 열전도도에 비해 9.2% 정도 높은 열전도도를 가짐을 알 수 있다. 또한 동일한 ZnO 부피분율을 기준으로 에틸렌글리콜보다 등유가 분산 매질인 경우 더 큰 열전도도의 향상이 발생함을 알 수 있으며, 나노유체(II)의 경우, 0.03의 부피분율(3부피%)에서 매질 자체의 열전도도에 비해 약 12% 정도 높은 열전도도를 가지며, 0.04의 부피분율(4부피%)에서 매질 자체의 열전도도에 비해 29% 정도 높은 열전도도를 가짐을 알 수 있다.
- <88> 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- <89> 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

**도면의 간단한 설명**

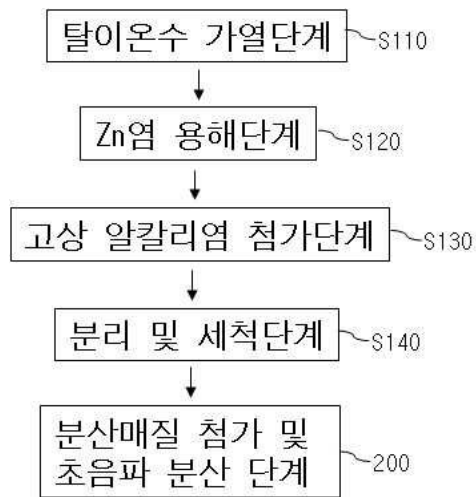
- <90> 도 1은 본 발명에 따른 ZnO 나노입자 제조방법의 공정을 도시한 일 예이며,
- <91> 도 2는 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법(I)의 공정을 도시한 일 예이며,
- <92> 도 3은 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법(II)의 공정을 도시한 일 예이며,
- <93> 도 4는 본 발명에 따른 ZnO 나노유체 제조방법(II) 중 친유성 분산제 코팅 공정을 도시한 일 예이며,
- <94> 도 5는 본 발명에 따라 제조된 ZnO 나노입자의 X-선회절 결과이며,
- <95> 도 6은 본 발명에 따라 제조된 ZnO 나노입자의 투과전자현미경 사진이며,
- <96> 도 7은 본 발명에 따라 제조된 에틸렌글리콜 기반 ZnO 나노유체(나노유체(I)) 및 등유 기반 ZnO 나노유체(나노유체(II))의 열전도도를 측정한 결과를 정리 도시한 것이다.

**도면**

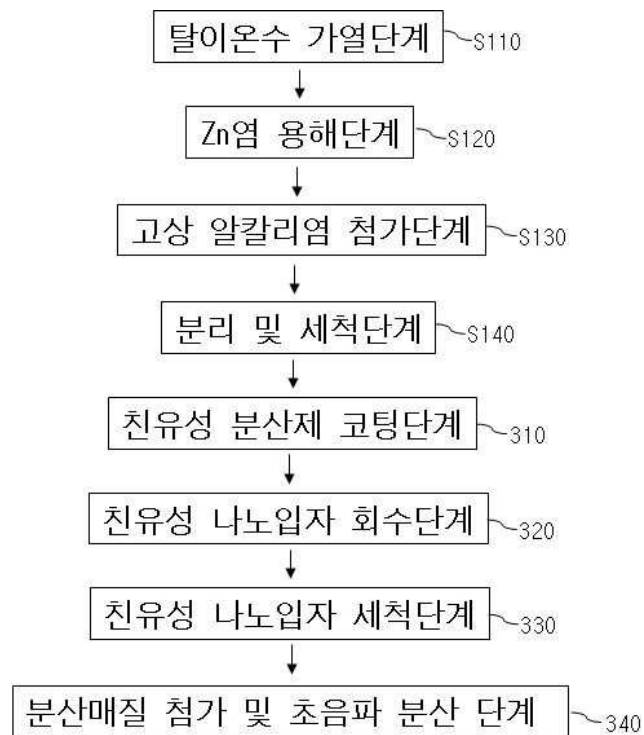
**도면1**



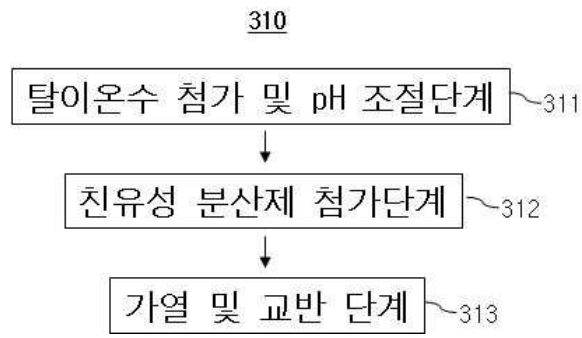
도면2



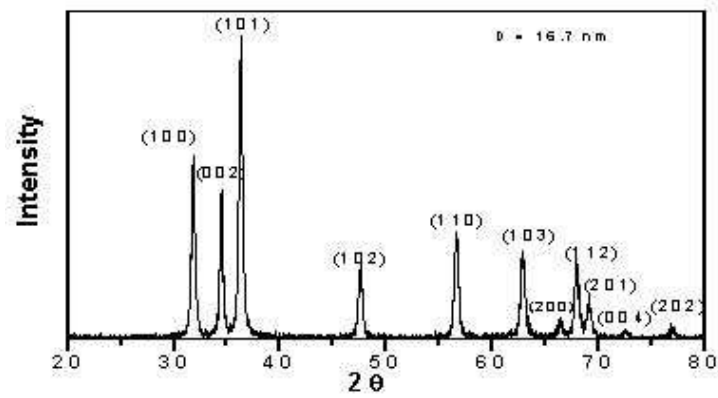
도면3



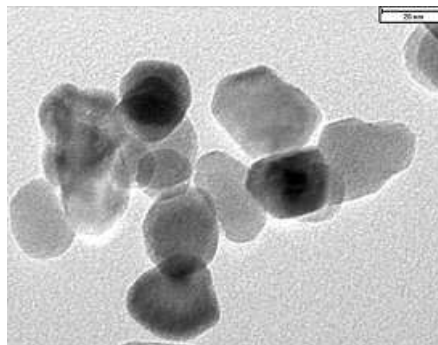
도면4



도면5



도면6



도면7

