



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월10일
(11) 등록번호 10-1501003
(24) 등록일자 2015년03월04일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2013-0074449</p> <p>(22) 출원일자 2013년06월27일
심사청구일자 2013년06월27일</p> <p>(65) 공개번호 10-2015-0001354</p> <p>(43) 공개일자 2015년01월06일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
ACS Nano Vol.7, pp.2971-2976 (2013.03.13.)*
ACS Nano Vol.6, pp.10195-10205 (2012.10.22.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)</p> <p>(72) 발명자
김덕중
대전 서구 청사로 70, 108동 402호 (월평동, 누리아파트)
최광민
경상남도 통영시 조선길 8</p> <p>(74) 대리인
조영현, 나승택</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 임도경

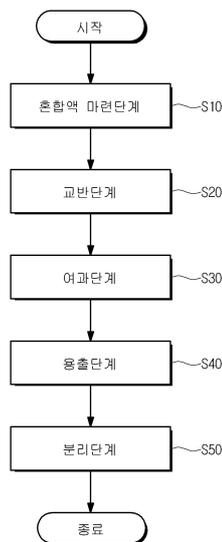
(54) 발명의 명칭 단일벽 탄소나노튜브의 분리방법

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브의 분리방법에 관한 것으로, 겔 여과 크로마토그래피용 담체가 포함된 슬러리 및 단일벽 탄소나노튜브 용액을 혼합하여 혼합액을 마련하는 혼합액 마련단계; 상기 슬러리에 반도체성 탄소나노튜브가 흡착되도록 상기 혼합액을 교반하는 교반단계; 상기 혼합액을 여과하는 여과단계; 상기 반도체성 탄소나노튜브가 흡착된 상기 슬러리와 계면활성제 수용액을 혼합하여 상기 반도체성 탄소나노튜브를 용출시키는 용출단계; 및 용출된 상기 반도체성 탄소나노튜브를 걸러내어 분리하는 분리단계;를 포함하여 이루어지고, 상기 용출단계에서 상기 계면활성제의 농도를 변화시키면 용출되는 상기 반도체성 탄소나노튜브의 직경도 변하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 탄소나노튜브의 분리방법에 의하면, 계면활성제의 농도를 변화시켜 탄소나노튜브를 직경별로 간단하게 분리할 수 있으며 단시간에 대량의 분리가 가능하다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NK175C

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 주요사업

연구과제명 나노소재 기반 기능성 소자 적용기술 개발(2/3)

기 여 율 1/1

주관기관 한국기계연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

겔 여과 크로마토그래피용 담체가 포함된 슬러리 및 단일벽 탄소나노튜브 용액을 혼합하여 혼합액을 마련하는 혼합액 마련단계;

상기 슬러리에 반도체성 탄소나노튜브가 흡착되도록 상기 혼합액을 교반하는 교반단계;

상기 혼합액을 여과하는 여과단계;

상기 반도체성 탄소나노튜브가 흡착된 상기 슬러리와 계면활성제 수용액을 혼합하여 상기 반도체성 탄소나노튜브를 용출시키는 용출단계; 및

용출된 상기 반도체성 탄소나노튜브를 걸러내어 분리하는 분리단계;를 포함하여 이루어지고,

상기 용출단계에서 상기 계면활성제 수용액의 농도를 변화시키면 용출되는 상기 반도체성 탄소나노튜브의 직경도 변하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 겔 여과 크로마토그래피용 담체는 세파크틸인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 슬러리는 상기 단일벽 탄소나노튜브 용액 100부피부에 대하여 350 내지 700부피부인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 단일벽 탄소나노튜브 용액은 단일벽 탄소나노튜브를 계면활성제 수용액에 분산하여 제조되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 계면활성제 수용액은 1 내지 3wt%의 소듐도데실설페이트인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 여과단계에서 상기 혼합액을 여과하여 금속성 탄소나노튜브를 제거하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 계면활성제 수용액의 농도를 순차로 증가시키면서 상기 용출단계 및 상기 분리단계를 적어도 1회 이상 실시하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 7항에 있어서,

상기 계면활성제 수용액의 농도는 0.5 내지 5wt%로 조절되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 9

제 1항 또는 제 7항에 있어서,

상기 계면활성제 수용액의 농도가 작을수록 용출되는 상기 반도체성 탄소나노튜브의 직경이 큰 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 10

제 1항, 제 5항 또는 제 7항에 있어서,

상기 용출단계에서 상기 계면활성제는 소듐도데실설페이트인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 분리방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 단일벽 탄소나노튜브의 분리방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 계면활성제의 농도를 조절하여 상이한 단일벽 탄소나노튜브마다 계면활성제에 대한 흡착 정도를 제어함으로써, 단일벽 탄소나노튜브의 직경에 따라 분리할 수 있는 단일벽 탄소나노튜브의 분리방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 탄소나노튜브(Carbon Nanotubes)는 6각형 고리로 연결된 탄소들이 긴 대롱 모양을 이루는 지름 1nm 내외의 미세한 분자로, 인장력이 강철보다 100배 강하고 유연성이 뛰어나 미래형 신소재로 각광받고 있다.

[0003] 탄소나노튜브는 벽을 이루는 개수에 따라 단일벽, 이중벽, 다중벽 탄소나노튜브로 분류할 수 있으며 그래핀 면이 열리는 각도에 따라 지그재그(zigzag), 암체어(amchair), 카이랄(chiral) 구조로 분류할 수 있는데 구조에 따라 전기적으로 금속성과 반도체성을 갖고 있다. 선택적 성장을 제외하면 이론적으로 1/3은 금속성이고 2/3는 반도체성 탄소나노튜브이다.

[0004] 탄소나노튜브는 중형비와 비표면적이 크고 기계적 특성, 전기적 특성, 열적 특성이 뛰어나고 화학적으로 안정한 우수한 특성을 갖고 있어서 전도성 투명전극, 트랜지스터, 전자방출소자 등 많은 분야에서의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0005] 탄소나노튜브를 전자 소재에 적용하기 위해서는 구현하고자 하는 소자의 특성에 적합하도록 특정한 직경으로 분리된 반도체성 탄소나노튜브가 필요하기 때문에 금속성 및 반도체성 탄소나노튜브의 개별분리가 필요하다. 그러나 결합에너지가 비슷한 각 탄소나노튜브들이 다만 카이랄 각도의 차이에 의해 전자구조가 달라진 것이어서 그 차이를 이용하여 분리를 진행한다는 것이 쉽지 않다.

[0006] 많은 연구자들이 전기영동법, 선택적 기능화, 선택적 산화법, 크로마토그래피 등 여러 가지 방법으로 분리를 해냈는데, 이러한 기술들은 90% 이상의 고순도 분리가 불가능하거나 또는 극미량에만 적용할 수 있는 한계가 있었다.

[0007] 탄소나노튜브를 멀티 컬럼(multi-column) 방식으로 고농도의 계면활성제를 컬럼에 통과시키면서 탄소나노튜브의 흡착 성질을 이용하여 단일벽 탄소나노튜브를 분리한 결과를 발표한 바 있으나(Nature communication, 2011), 이는 탄소나노튜브를 분리하기 위하여 적어도 50여개 이상의 컬럼을 이용하여야 하며 용리액의 용출량이 작아 대량 분리에 어려움이 있다는 문제점이 있다.

[0008] 또한, 탄소나노튜브가 긴 경우 겔 매트릭스와의 흡착력과는 상관없이 형상학적 이유로 겔의 기공을 빠져나오기 어려워 탄소나노튜브의 길이를 1 μ m 이하로 파단시켜야 하며, 이 경우 분리된 탄소나노튜브는 적용에 큰 제한을 받는다.

[0009] 이에, 많은 양의 탄소나노튜브를 길이의 제한없이 순도 높게 효과적으로 분리할 수 있는 기술의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 계면활성제의 농도를 조절하여 계면활성제의 농도에 따라 탄소나노튜브의 흡착 정도를 제어함으로써, 탄소나노튜브의 직경을 조절하여 분리하는 탄소나노튜브를 분리하는 방법을 제공함에 목적이 있다.
- [0011] 단일벽 탄소나노튜브의 흡착 물질로 겔 여과 크로마토그래피용 담체를 사용하고 이를 슬러리 형태로 함으로써, 짧은 시간에 탄소나노튜브의 대량 분리가 가능하게 하는 탄소나노튜브를 분리하는 방법을 제공함에 목적이 있다.
- [0012] 또한, 슬러리 형태의 겔 여과 크로마토그래피용 담체를 사용하여 탄소나노튜브를 흡착 후 용출함으로써, 길이가 긴 탄소나노튜브를 분리할 수 있는 방법을 제공함에 목적이 있다.
- [0013] 뿐만 아니라, 겔 여과 크로마토그래피용 담체의 종류와 계면활성제의 종류를 탄소나노튜브와 상호작용할 수 있는 최적의 물질을 사용하여 고 순도로 탄소나노튜브를 분리할 수 있는 방법을 제공함에 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브의 분리방법은 겔 여과 크로마토그래피용 담체가 포함된 슬러리 및 단일벽 탄소나노튜브 용액을 혼합하여 혼합액을 마련하는 혼합액 마련단계; 상기 슬러리에 반도체성 탄소나노튜브가 흡착되도록 상기 혼합액을 교반하는 교반단계; 상기 혼합액을 여과하는 여과단계; 상기 반도체성 탄소나노튜브가 흡착된 상기 슬러리와 계면활성제 수용액을 혼합하여 상기 반도체성 탄소나노튜브를 용출시키는 용출단계; 및 용출된 상기 반도체성 탄소나노튜브를 걸러내어 분리하는 분리단계;를 포함하여 이루어지고, 상기 용출단계에서 상기 계면활성제 수용액의 농도를 변화시키면 용출되는 상기 반도체성 탄소나노튜브의 직경도 변하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 겔 여과 크로마토그래피용 담체는 세파크틸인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 슬러리는 상기 단일벽 탄소나노튜브 용액 100부피부에 대하여 350 내지 700부피부인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 단일벽 탄소나노튜브 용액은 단일벽 탄소나노튜브를 계면활성제 수용액에 분산하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 계면활성제 수용액은 1 내지 3wt%의 소듐도데실설페이트인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 여과단계에서 상기 혼합액을 여과하여 금속성 탄소나노튜브를 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 계면활성제의 농도를 순차로 증가시키면서 상기 용출단계 및 상기 분리단계를 적어도 1회 이상 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 계면활성제 수용액의 농도는 0.5 내지 5wt%로 조절되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 상기 계면활성제 수용액의 농도가 작을수록 용출되는 상기 반도체성 탄소나노튜브의 직경이 큰 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 용출단계에서 상기 계면활성제는 소듐도데실설페이트인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0024] 계면활성제의 농도에 따라 겔 여과 크로마토그래피용 담체에 흡착된 탄소나노튜브가 직경에 따라 흡착 정도의 차이가 발생하고, 계면활성제의 농도를 증가시키면서 탄소나노튜브의 용출과 분리를 반복하여 직경별 탄소나노튜브를 분리할 수 있다.
- [0025] 겔 여과 크로마토그래피용 담체를 칼럼 방식이 아닌 슬러리 방식을 이용함으로써, 계면활성제가 용리되는 표면적이 넓고 용리액의 이동시간과 거리가 짧아, 대량 분리가 가능하다.
- [0026] 또한, 슬러리 방식은 칼럼 방식에 비하여 용출 유량이 높아 단시간에 많은 용액을 수집함으로써 대량 분리에 더욱 유리하다.
- [0027] 종래의 컬럼 방식은 탄소나노튜브가 용출되는 과정에서 컬럼의 미세 공극을 통과해야 하나, 슬러리 방식은 여과 과정에서의 여과지의 훨씬 더 큰 공극을 통과하면 탄소나노튜브가 분리될 수 있어 분리 가능한 탄소나노튜브의

길이가 길다는 장점이 있다.

- [0028] 또한, 겔 여과 크로마토그래피용 담체로 세파크릴를 사용하고, 계면활성제로 소듐데실설페이트를 사용하여 소듐 데실설페이트로 래핑(wrapping)되어 있는 탄소나노튜브가 효과적으로 상호작용하여 고수율 및 고순도로 탄소나노튜브를 직경별로 분리해 낼 수 있다.
- [0029] 뿐만 아니라, 한 번의 겔 여과 크로마토그래피용 담체를 계속적으로 사용하여 탄소나노튜브를 직경별로 분리할 수 있으므로, 분리 공정이 단순하면서도 경제적이다.
- [0030] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 탄소나노튜브를 분리하는 방법을 순차적으로 나타낸 순서도이다.
 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 의한 탄소나노튜브를 분리하는 방법을 순차적으로 나타낸 모식도이다.
 도 3a는 본 발명의 다른 실시예에 의한 탄소나노튜브 분리시, 초기 여과시 나온 용액의 흡광도를 도시한 그래프이다.
 도 3b는 본 발명의 다른 실시예에 의한 탄소나노튜브 분리시, 2wt% 소듐데실설페이트(SDS) 용액과 혼합하여 나온 용액의 흡광도를 도시한 그래프이다.
 도 3c는 본 발명의 다른 실시예에 의한 탄소나노튜브 분리시, 3wt% SDS 용액과 혼합하여 나온 용액의 흡광도를 도시한 그래프이다.
 도 3d는 본 발명의 다른 실시예에 의한 탄소나노튜브 분리시, 5wt% SDS 용액과 혼합하여 나온 용액의 흡광도를 도시한 그래프이다.
 도 4는 본 발명의 또 다른 실시예에 의해 탄소나노튜브를 분리하여 각 농도별 용출된 탄소나노튜브의 평균 직경을 도시한 그래프이다.
 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 의해 탄소나노튜브를 분리하고 SDS의 농도에 따라 분리된 용액의 색을 나타낸 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0033] 이하, 본 발명에 의한 탄소나노튜브의 분리방법에 대하여 본 발명의 바람직한 하나의 실시형태를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시목적만을 위한 것이고, 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0034] 본 발명의 탄소나노튜브를 분리하는 방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 혼합액 마련단계(S10), 교반단계(S20), 여과단계(S30), 용출단계(S40) 및 분리단계(S50)를 포함한다.

혼합액 마련단계(S10)

- [0036] 혼합액 마련단계(S10)는 겔 여과 크로마토그래피용 담체가 포함된 슬러리 및 단일벽 탄소나노튜브 용액을 혼합하여 혼합액을 마련하는 단계이다. 이는 단일벽 탄소나노튜브가 흡착시키기 위한 재료를 준비하는 공정이다.
- [0037] 상기 겔 여과 크로마토그래피용 담체는 단일벽 탄소나노튜브를 흡착시키는 역할을 한다.
- [0038] 겔 여과 크로마토그래피용 담체는 칼럼 형태로 하여 실시할 수도 있으나, 본 발명의 바람직한 실시예는 슬러리

형태를 제조하는 것이 효과적이다.

- [0039] 슬러리 형태의 겔 여과 크로마토그래피용 담체를 반응시키는 용기의 모양은 제한이 없으나, 칼럼 형태로 실시할 필요가 없어 횡단면이 넓은 모양의 용기에 혼합할 수 있다.
- [0040] 겔 여과 크로마토그래피에 사용될 수 있는 고정상이라면 종류에 무관하게 사용할 수 있으나, 세파덱스(sephadex), 세파크릴(sephacryl), 아가로즈(agarose) 또는 바이오겔(biogel)이 바람직하고, 가장 바람직하게는 세파크릴이 효과적이다.
- [0041] 세파크릴은 가교의 알릴 텍스트란(crosslinked allyl dextran) 및 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드(N,N'-methylenebisacrylamide)가 코폴리머 형태로 결합을 형성하고 있는 겔 형상의 물질로, 본 발명의 직경별 탄소나노튜브의 분리에 효과적이다.
- [0042] 겔 여과 크로마토그래피용 담체가 포함된 슬러리를 준비하는 과정은 다음과 같다. 세파크릴을 예로 들어 설명한다.
- [0043] 에탄올 수용액에 분산된 현탁액 상태로 존재하는 세파크릴을 여과하여 탈이온수(Deionized water)로 세척함으로써 에탄올을 제거하고, 계면활성제 수용액으로 분산시켜 준비한다. 여기서, 계면활성제 수용액은 주후 용출단계(S40)에서 사용하는 계면활성제와 동일한 종류의 물질을 사용할 수 있다.
- [0044] 상기 계면활성제는 소듐도데실설페이트(Sodium Dodecylsulfate, SDS)인 것이 바람직하다.
- [0045] 분산된 상태의 세파크릴은 25 내지 75 μ m의 분산 입도를 가질 수 있다.
- [0046] 상기 단일벽 탄소나노튜브 용액은 단일벽 탄소나노튜브가 계면활성제 수용액에 분산된 용액일 수 있다.
- [0047] 상기 단일벽 탄소나노튜브는 열 화학 기상 증착법(Thermal Chemical Vapor Decomposition), 전기방전법(Arc-discharge Method), 플라즈마 화학기상증착법(Plasma Enhanced Chemical Vapor Decomposition) 또는 기상합성법(Vapor Phase Growth)등의 통상의 방법을 이용하여 합성할 수 있으며, 합성과정에서 개개의 탄소나노튜브 입자 간에 응집현상의 발생을 방지하고 3차원 네트워크 구조형성이 용이하여 탄소나노튜브의 기계적 강도와 전도 특성을 향상시킬 수 있는 HiPCO 방법(High Pressure Carbon Monoxide Process)으로 합성하는 것이 바람직하다.
- [0048] HiPCO 방법은 20 atm 이상의 압력과 1,000 °C 고온상태에서 Fe(CO)₅의 촉매 전구체와 탄소 소스인 일산화탄소(CO) 기체를 동시에 혼합영역(mixing zone)에 노즐 분사 시킴으로서 단일벽 탄소나노튜브를 합성하는 방법이다.
- [0049] 단일벽 탄소나노튜브 합성을 위한 적절한 크기의 촉매입자가 발생하는 핵 생성 단계와 반응 기체가 촉매금속 상에서 열적 분해되어 탄소나노튜브가 성장이 되는 성장단계가 동시에 일어날 수 있는 조업 온도 및 압력 등의 조건 설정이 매우 중요하며, 이를 위해서 혼합영역에서의 촉매금속과 반응기체와의 혼합 시간이 매우 중요한 공정 변수이다. HiPCO 방법은 전형적인 화학공정으로 연속공정이 가능하다.
- [0050] 단일벽 탄소나노튜브 용액은 상기의 다양한 방법으로, 바람직하게는 HiPCO 방법으로 합성된 단일벽 탄소나노튜브를 계면활성제 수용액에 분산하여 제조할 수 있다.
- [0051] 상기 단일벽 탄소나노튜브 용액의 계면활성제는 후술할 용출단계(S40)에서 사용하는 계면활성제와 동일한 종류의 물질을 사용할 수 있다. 또한, 상기 겔 여과 크로마토그래피용 담체가 포함된 슬러리의 분산 용액과도 동일한 계면활성제를 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 계면활성제는 소듐도데실설페이트인 것이 바람직하고, 이는 특히 슬러리의 겔 크로마토그래피용 담체가 세파크릴일 때 효과적이다. 소듐도데실설페이트로 랩핑되어 있는 탄소나노튜브는 세파크릴의 작용기와 상호작용하여 용이하게 흡착시킬 수 있다.
- [0053] 계면활성제는 1 내지 3wt%, 바람직하게는 1.5 내지 2.5wt%의 농도인 것이 바람직하며, 상기 단일벽 탄소나노튜브 용액은 상기 계면활성제에 분산하여, 500 내지 1500mg/L, 바람직하게는 900 내지 1100mg/L일 수 있다.
- [0054] 계면활성제의 농도가 1wt% 미만인 경우에는 탄소나노튜브를 분산시키기 어려워 세파크릴과의 혼합이 어렵고, 3wt%를 초과하는 경우에는 직경이 큰 탄소나노튜브를 랩핑(wrapping)하여 겔 여과 크로마토그래피용 담체와 상호작용이 어려워 흡착되지 않는 문제가 있을 수 있다.

[0055] 교반단계(S20)

- [0056] 교반단계(S20)는 상기 겔 여과 크로마토그래피용 담체가 포함된 슬러리 및 단일벽 탄소나노튜브로 이루어진 혼합액을 교반하는 단계이다. 이는 단일벽 탄소나노튜브 중 반도체성 탄소나노튜브가 상기 슬러리에 흡착하기 위한 공정이다.
- [0057] 탄소나노튜브는 금속성 탄소나노튜브(metallic carbon nanotube)와 반도체성 탄소나노튜브(semiconducting carbon nanotube)로 나눌 수 있다.
- [0058] 교반 과정을 통하여, 금속성 탄소나노튜브는 계면활성제와의 상호작용으로 용출되고 반도체성 탄소나노튜브는 슬러리에 포함된 담체의 작용기와 상호작용하여 슬러리에 흡착하게 된다. 이 때, 미분류된 반도체성 탄소나노튜브(unsorted semiconducting carbon nanotube)도 슬러리에 흡착되지 못하고 용출될 수 있다.
- [0059] 여과단계(S30)
- [0060] 여과단계(S30)는 상기 혼합액을 여과하는 단계이다. 이는 교반단계(S20)에서 슬러리에 흡착되지않은 금속성 탄소나노튜브와 미분류된 반도체성 탄소나노튜브를 걸러내어 제거하기 위한 공정이다.
- [0061] 상기 여과단계(S30) 실시시, 상기 혼합액은 부식성이 거의 없으므로 소재에 상관없이 종이, 나일론 등의 해당 기술분야에서 사용할 수 있는 필터를 모두 사용할 수 있으며, 경우에 따라 감압 여과(vacuum filtration)를 사용하여 여과쪽의 압력을 대기압보다 낮게 조작하여 분리 시간을 단축시킬 수 있다.
- [0062] 상기 필터는 겔 여과 크로마토그래피용 담체, 특히 세파크릴의 직경 25 내지 75 μ m보다는 큰 메쉬를 가져야 효과적으로 탄소나노튜브의 분리가 가능하다.
- [0063] 상기의 필터에 관한 내용은 후술할 분리단계(S50)에서도 마찬가지로 적용될 수 있다.
- [0064] 용출단계(S40) 및 분리단계(S50)
- [0065] 용출단계(S40)는 상기 반도체성 탄소나노튜브가 흡착된 상기 슬러리와 계면활성제 수용액을 혼합하여 상기 반도체성 탄소나노튜브를 용출시키는 용출단계이다. 이는 금속성 탄소나노튜브가 제거되고 슬러리에 흡착되어 있는 반도체성 탄소나노튜브에 계면활성제를 첨가함으로써 반도체성 탄소나노튜브와 슬러리의 흡착 정도를 제어하여 직경별로 반도체성 탄소나노튜브를 용출하기 위한 공정이다.
- [0066] 분리단계(S50)는 상기 용출단계(S40)에서 용출된 상기 반도체성 탄소나노튜브를 분리하는 단계로, 이는 필터를 사용하여 여과하여 용출된 반도체성 탄소나노튜브를 걸러내기 위한 공정이다.
- [0067] 용출단계(S40)에서 계면활성제의 농도를 변화시키면 용출되는 반도체성 탄소나노튜브의 직경도 변화시킬 수 있다. 자세하게는, 계면활성제의 농도가 작을수록 용출되는 반도체성 탄소나노튜브의 직경이 크게 조절될 수 있다.
- [0068] 탄소나노튜브가 슬러리에서 용출되는 것은 탄소나노튜브가 계면활성제와의 상호작용으로 계면활성제에 의해 랩핑되어 용출된다.
- [0069] 직경이 큰 탄소나노튜브는 쉽게 계면활성제에 랩핑될 수 있어 계면활성제의 농도가 적더라도 쉽게 상호작용하여 탄소나노튜브가 용출될 수 있는 반면에, 직경이 작은 탄소나노튜브는 계면활성제에 의한 랩핑이 어려워 높은 농도의 계면활성제를 혼합할 때 용출되어질 수 있는 것으로 보인다.
- [0070] 상기 계면활성제는 소듐도데실설페이트인 것이 바람직하고, 이는 특히 슬러리의 겔 크로마토그래피용 담체가 세파크릴일 때 효과적이다.
- [0071] 상기의 용출단계(S40) 및 분리단계(S50)는 적어도 1회 이상 실시하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 2회 이상, 더욱 바람직하게는 3회 이상 실시하는 것이 효과적이다.
- [0072] 낮은 농도의 계면활성제를 혼합하여 직경이 큰 탄소나노튜브를 용출하여 분리한 후, 종전보다 상대적으로 높은 농도의 계면활성제를 혼합하여 직경이 보다 작은 탄소나노튜브를 용출하여 분리한다. 이러한 단계를 계속 반복 실시함으로써, 탄소나노튜브를 직경별로 분리할 수 있다.
- [0073] 용출단계(S40)에서 혼합되는 계면활성제 수용액의 농도는 0.5 내지 5wt%로 조절되는 것이 바람직하다.

- [0074] 상기 범위 농도의 계면활성제를 사용하여 유사한 직경을 가지는 탄소나노튜브가 혼합된 용액을 얻을 수 있으며, 이에 따라, 13종류의 탄소나노튜브를 유사한 직경별로 용이하게 분리 정제가 가능하다.
- [0075] 이하에서는, 실시예를 통해 도 2를 참조하여 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다. 본 발명의 범위는 실시예로 한정되지 않는다.
- [0076] 먼저, 도 2(a)와 같이 컬럼에 충전하는 것이 아니라, 컬럼보다 넓은 모양의 용기에 겔 여과 크로마토그래피용 담체인 세파크릴이 포함된 슬러리와 단일벽 탄소나노튜브 용액을 투입한다.
- [0077] 단일벽 탄소나노튜브는 HiPCO 방식으로 합성된 탄소나노튜브를 사용하며, 단일벽 탄소나노튜브를 1000mg/L의 농도로 2wt% SDS 수용액에 분산한 후, 60000rpm에서 1시간동안 원심분리하여 단일벽 탄소나노튜브 용액을 준비한다.
- [0078] 도 2(b)와 같이 혼합된 슬러리와 단일벽 탄소나노튜브를 교반한다. 이 때, 반도체성 탄소나노튜브는 세파크릴과 상호작용하여 슬러리에 흡착하고, 금속성 탄소나노튜브 및 일부 반도체성 탄소나노튜브는 흡착하지 못하고 혼합액에 존재한다.
- [0079] 도 2(c)에서 보는 바와 같이, 필터에 혼합액을 여과하여, 슬러리에 흡착되지 않은 금속성 탄소나노튜브 및 일부 반도체성 탄소나노튜브를 제거한다.
- [0080] 이후 단계를 통하여 분리하고자 하는 직경에 따라 적절한 농도의 SDS 용액에 여과된 세파크릴이 포함된 슬러리를 혼합하여 간단하게 원하는 직경의 탄소나노튜브를 차례로 얻을 수 있다.
- [0081] 도 2(d)에서 2wt%의 SDS 수용액을 혼합하여 필터링하면 이에 따라 특정 직경을 가지는 탄소나노튜브가 슬러리로 부터 용출되며, 도 2(e)에서와 같이 종이 필터와 같은 필터를 이용하여 이를 여과하면, 특정 직경을 가지는 탄소나노튜브만이 존재하는 용액을 얻을 수 있다.
- [0082] 상기 도 2(e)에서 특정 직경을 가지는 탄소나노튜브가 용출되고 난 후, 도 2(f)에서와 같이 SDS 수용액을 높여 3wt%의 SDS 수용액을 혼합한 후 도 2(g)의 여과 과정을 통하여 상기 도 2(e)에서 얻은 탄소나노튜브보다 다소 작은 직경의 탄소나노튜브가 혼합되어 나온다.
- [0083] 그리고나서, 도 2(h)에서와 같이 SDS 수용액의 농도를 더욱 높여 5wt%의 SDS 수용액을 혼합하였다가 도 2(i)와 같이 여과하면 세파크릴이 포함된 슬러리에 마지막까지 흡착되어 있던 탄소나노튜브가 용출되어 나온다. 상기 도 2(i)에서 분리된 탄소나노튜브는 가장 작은 직경을 가진다.
- [0084] 상기 실시예에 의하면, 여러 컬럼을 이용하는 등의 번거로움없이 하나의 용기에서 계속적으로 탄소나노튜브를 직경별로 분리해 낼 수 있다.
- [0085] 도 3은 상기 실시예에서 탄소나노튜브가 용출된 용액의 흡광도 곡선을 나타낸 것으로, 도 3a는 초기 여과시에 나온 용액, 도 3b는 2wt% SDS 용액과 혼합한 후 여과하여 얻은 용액, 도 3c는 3wt% SDS 용액과 혼합한 후 여과하여 얻은 용액, 도 3d는 5wt% SDS 용액과 혼합한 후 여과하여 얻은 용액 각각의 흡광도이다.
- [0086] 여기서, (n,m) 카이랄성의 탄소나노튜브 직경은 아래와 같은 식을 이용하여 구하였다.

[0087]
$$d = \frac{0.249}{\pi} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$$

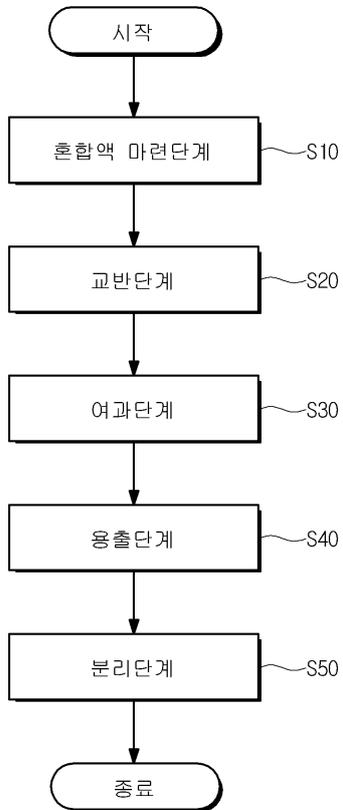
- [0088] 도 3a에서 보는 바와 같이, 교반 후 여과된 용액은 0.936nm 이상의 큰 직경의 탄소나노튜브가 검출되었다.
- [0089] 또한, 도 3b에서는 약 0.840nm 직경을 가지는 (8,4) 탄소나노튜브를 주요 성분으로 하는 용출된 용액을 얻을 수 있었다.
- [0090] 도 2(i)에서 얻은 용액의 흡광도(UV-vis-NIR) 측정의 도 3d 결과에서 피크 핏(Peak Fit) 방법으로 면적 비율을 계산한 결과 (6,5) 탄소나노튜브의 순도는 컬럼 방식과 비교해 보았을 때 80wt% 이상 높았다.
- [0091] 도 4는 또 다른 실시예에 의해 탄소나노튜브를 분리하고 각 농도에서 나온 용출액의 흡광도(UV-vis-NIR) 측정

결과에서 평균 직경을 계산하여 도시한 그래프이다.

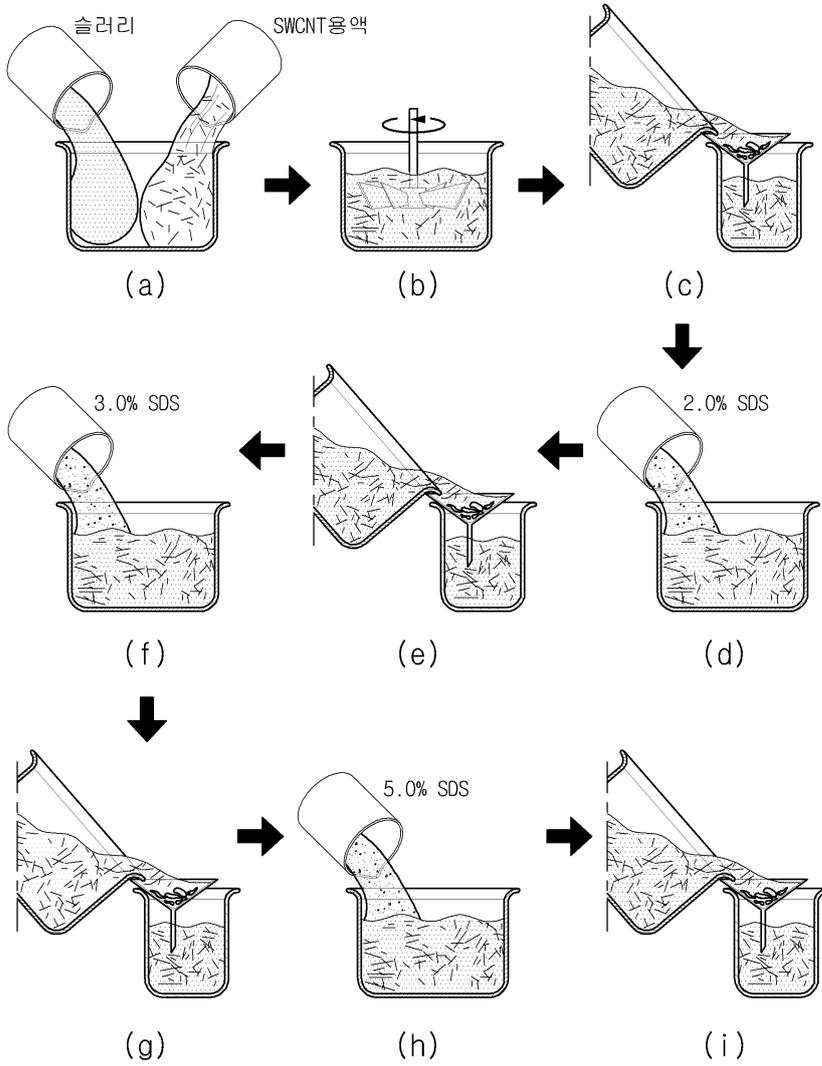
- [0092] 도 4의 그래프는 SDS의 농도에 따른 용출된 탄소나노튜브의 평균 직경을 도시하였다. SDS의 농도가 1.5wt%일 때 용출되어 나오는 탄소나노튜브의 평균 직경은 0.934nm이고, 4.0wt%일 때 용출된 탄소나노튜브의 평균 직경은 0.792nm로, 두 농도에서 용출된 탄소나노튜브의 평균 직경 차이는 0.142nm였다. 즉, SDS의 농도가 증가하면 할수록 작은 직경의 탄소나노튜브가 용출되었음을 확인할 수 있었다.
- [0093] 이는, 탄소나노튜브의 최대 편차가 0.0612nm로 그 2배 이상의 직경 차이를 가지는 경우 분리가 가능하게 되므로, 1nm 분리 분해능보다 크게 낮은 값으로 분리가 가능하여 분리 정도가 우수함을 알 수 있었다.
- [0094] 도 5는 또 다른 실시예에 의해 탄소나노튜브를 분리하고 계면활성제인 SDS의 농도에 따라 분리된 용액의 사진을 나타낸다.
- [0095] 1.5wt% SDS 농도에서 용출된 용액은 약간 청회색을 띠고 있으며, 3.0wt% SDS 농도에서 용출된 용액은 청색에 가까운 색을 나타내며 3.5wt% SDS 농도에서는 어두운 청색을 나타내며 4.0wt% SDS 농도에서 용출된 용액은 보라색을 띤다.
- [0096] 이를 통해, 동일한 용기 내에서 계면활성제의 농도 조절만을 통해 탄소나노튜브의 종류를 분리할 수 있음을 알 수 있다.
- [0097] 본 발명에 의한 겔 크로마토그래피에 의한 분리 방법은 용리되어 나오는 용액의 속도에 한계가 있어 대용량으로 탄소나노튜브를 분리하기 위해서 제약이 있는 반면, 본 발명과 같은 슬러리를 이용한 방식은 여과시에 용리되는 표면적이 넓고 용리액의 이동시간과 거리가 짧기 때문에 대량 분리가 가능하다.
- [0098] 겔 크로마토그래피의 컬럼 방식의 경우 용리액의 용출 유량이 약 0.26ml/min인 반면 본 발명의 경우는 약 2.86 ml/min으로 약 11배 이상 커 단시간에 많은 용액을 수집할 수 있어 대량 분리가 가능함을 확인하였다.
- [0099] 게다가, 겔 크로마토그래피의 컬럼 방식의 경우는 탄소나노튜브가 분리 과정에서 컬럼의 작은 공극을 통과해야 하나, 슬러리를 이용한 방식은 여과 과정에서의 훨씬 더 큰 공극만을 통과하면되므로 분리 가능한 탄소나노튜브의 길이도 크게 늘릴 수 있었다.
- [0100] 본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되는 것이 아니라 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 누구든지 변형 가능한 다양한 범위까지 본 발명의 청구범위 기재의 범위 내에 있는 것으로 본다.

도면

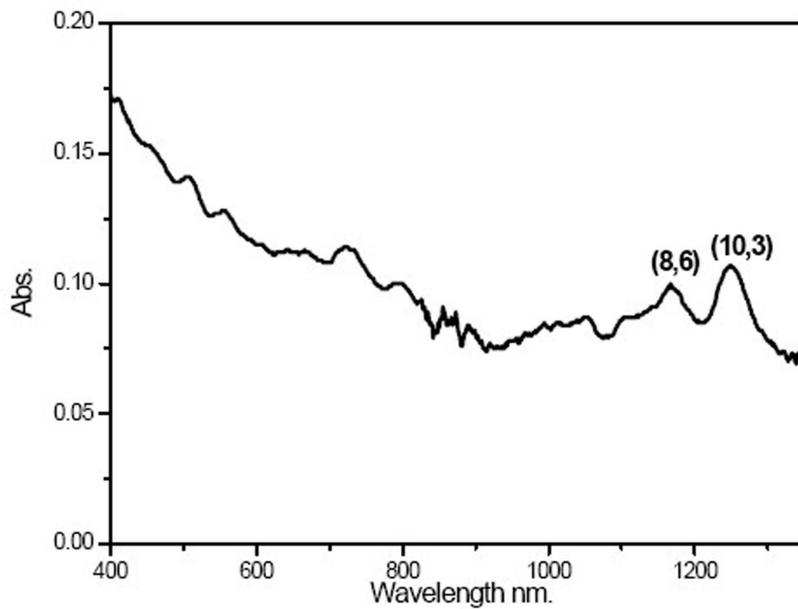
도면1



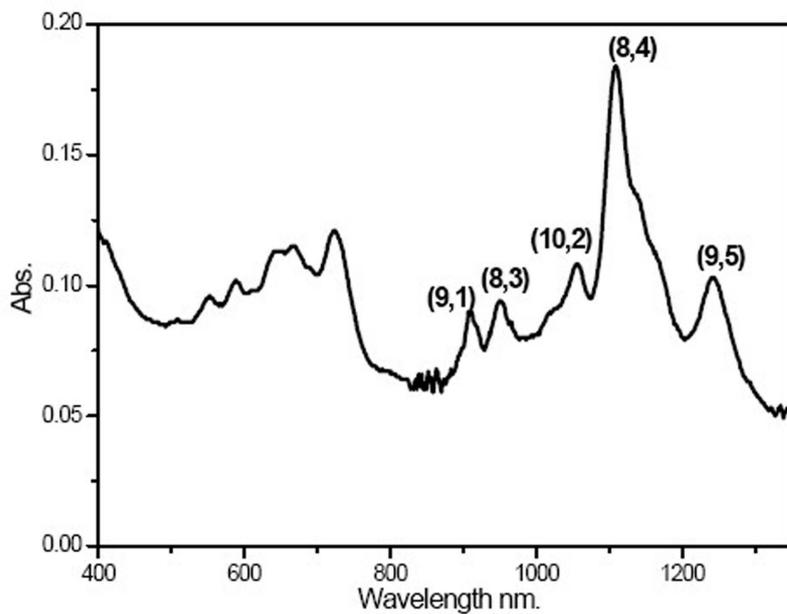
도면2



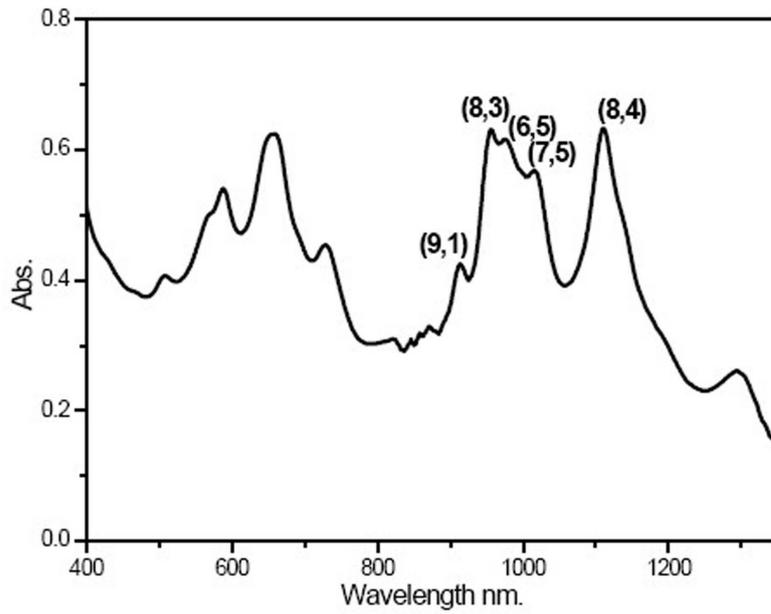
도면3a



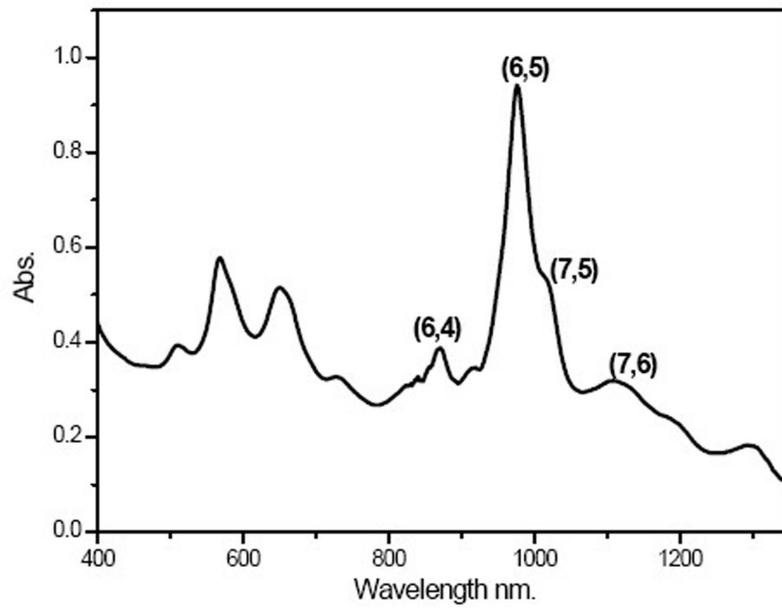
도면3b



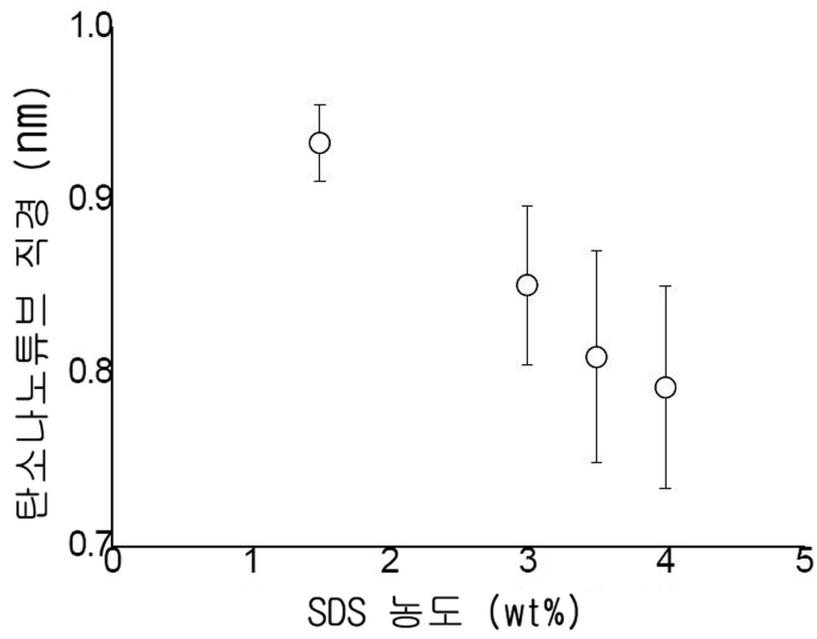
도면3c



도면3d



도면4



도면5

