



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0081940
(43) 공개일자 2020년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/172 (2017.01) C01B 32/159 (2017.01)

C01B 32/174 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/172 (2017.08)

C01B 32/159 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2018-0171987

(22) 출원일자 2018년12월28일

심사청구일자 2018년12월28일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김우재

서울특별시 강남구 도곡로 320, 105동 602호 (도곡동, 래미안도곡카운티)

김소은

서울특별시 강동구 천호대로 1239, 104동 1201호 (길동, GS강동자이아파트)

서혜린

경상북도 구미시 인동36길 23-34, 707동 304호 (구평동, 7단지부영아파트)

(74) 대리인

특허법인아이피매그나

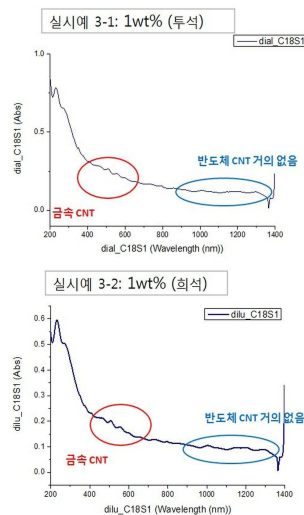
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법

(57) 요약

본 발명은 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법은 다중 컬럼 크로마토그래피를 이용하고 반도체성 탄소나노튜브와 금속성 탄소나노튜브의 겔 및 계면활성제에 대한 흡착도의 차이를 이용하여 분산액에서의 계면활성제의 농도를 최적화하여 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브를 고순도로 분리하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01B 32/174 (2017.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345286624

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)

연구과제명 탄소나노튜브 기반 차세대 광열나노소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교

연구기간 2018.09.01 ~ 2019.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 제 1 농도의 계면활성제, 탄소나노튜브 혼합물 및 용매를 포함하는 제 1 분산용액을 제조하는 단계;
- 2) 컬럼 크로마토그래피에 의해 반도체성 탄소나노튜브를 수득하는 단계;
- 3) 상기 제 1 분산 용액 내의 계면활성제의 농도를 조절하여 제 2 농도의 계면활성제를 포함하는 제 2 분산 용액을 제조하는 단계; 및
- 4) 컬럼 크로마토그래피에 의해 금속성 탄소나노튜브를 수득하는 단계;를 포함하는 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제 1 농도의 계면활성제는 1.5 내지 2.5 중량%의 농도인, 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제 2 농도의 계면활성제는 0.5 내지 1.5 중량%의 농도인, 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 계면활성제는 SDS(sodium dodecyl sulfate)인, 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 컬럼 크로마토그래피는 다중 컬럼 크로마토그래피인, 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 컬럼 크로마토그래피에 의해 반도체성 탄소나노튜브를 수득하는 제 2 단계에서는, 다중 컬럼 크로마토그래피를 6 컬럼으로 소분획하여 반도체성 탄소나노튜브를 수득하는, 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제 1 분산 용액 내의 계면활성제의 농도를 조절하여 제 2 농도의 계면활성제를 포함하는 제 2 분산 용액을 제조하는 제 3 단계에서는, 상기 제 2 단계에서의 용출물을 투석(dialysis) 또는 회석하여 분산액에서의 계면활성제의 농도를 조절하는, 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 컬럼 크로마토그래피에 의해 금속성 탄소나노튜브를 수득하는 제 4 단계에서는, 다중 컬럼 크로마토그래피를 6 컬럼으로 소분획하여 금속성 탄소나노튜브를 수득하는, 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브인, 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 1)은,

단계 1-1) 제 1 농도의 계면활성제, 탄소나노튜브 혼합물, 및 용매를 포함하는 제 1 분산 용액을 제조하고, 음파처리하는 단계; 및

단계 1-2) 상기 음파처리된 분산물을 원심분리하여 상등액을 수득하는 단계; 를 포함하는, 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법은 다중 컬럼 크로마토그래피를 이용하고 반도체성 탄소나노튜브와 금속성 탄소나노튜브의 겔 및 계면활성제에 대한 흡착도의 차이를 이용하여 각 탄소나노튜브 분리 전에 분산액에서의 계면활성제의 농도를 최적화하는 단계를 적용하여 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브를 고순도로 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 탄소 원자가 육각형태로 배열된 탄소층이 원통형으로 말려 속이 빈 튜브 형상을 이루고 있는 소재이다. 이는 직경이 수 나노미터(nm)이고 길이는 수십 마이크로미터(μm)에 이른다. 이와 같은 독특한 구조로 인해, 탄소나노튜브는 높은 강도, 탄성계수, 전기전도도, 열전도도, 비표면적 및 장대비(aspect ratio) 등의 우수한 특성을 나타낸다. 따라서, 탄소나노튜브는 고강도 및 초경량 복합재료, 전계효과 트랜지스터, 전극, 2차 전지 및 초고용량 캐패시터 등에 응용이 가능할 것으로 기대되어 차세대 미래 소재로서

많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 현재의 기술로는 어떠한 방법으로 합성하여도 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브가 혼합된 형태로 제조되며, 그에 따라 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브를 분리하는 방법에 대한 연구가 대두되고 있다. 이와 관련하여, 일본 특허공개 제2005-325020호는 단일벽 탄소나노튜브를 니트로늄 이온을 함유하는 용액으로 처리한 뒤, 여과 및 열처리하여 금속성 단일벽 탄소나노튜브를 제거하고 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 수득하는 방법을 개시하고 있다. 또한, size exclusion column 을 이용하여 계면활성제 및 젤과의 결합력의 상대적 차이에 의해 금속성 및 반도체성 탄소나노튜브를 분리하는 방법이 알려져 있다.

[0005] 그러나, 이와 같은 방법에 의해 금속성 또는 반도체성 탄소나노튜브를 분리하는 방법은 계면활성제의 농도에 따라 반도체성 탄소나노튜브가 분리되면 금속 탄소나노튜브의 분리순도가 떨어지고, 금속 탄소나노튜브가 분리되면 반도체성 탄소나노튜브의 분리순도가 떨어져서 금속성 탄소나노튜브 또는 반도체성 탄소나노튜브 중 하나만을 수득할 수 있다는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 제2005-325020호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 금속성 및 반도체성 탄소나노튜브 모두를 높은 순도로 분리할 수 있는 탄소나노튜브의 분리방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0011] 1) 제 1 농도의 계면활성제, 탄소나노튜브 혼합물 및 용매를 포함하는 제 1 분산용액을 제조하는 단계;

[0012] 2) 컬럼 크로마토그래피에 의해 반도체성 탄소나노튜브를 수득하는 단계;

[0013] 3) 상기 제 1 분산 용액 내의 계면활성제의 농도를 조절하여 제 2 농도의 계면활성제를 포함하는 제 2 분산 용액을 제조하는 단계; 및

[0014] 4) 컬럼 크로마토그래피에 의해 금속성 탄소나노튜브를 수득하는 단계;를 포함하는 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법을 제공한다.

[0015] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 제 1 농도의 계면활성제는 상기 제 2 농도의 계면활성제보다 높은 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법은 반도체성 탄소나노튜브와 금속성 탄소나노튜브의 겔 및 계면활성제에 대한 흡착도의 차이를 이용하여 먼저 높은 계면활성제의 농도로 반도체성 탄소나노튜브를 분리한 후, 컬럼크로마토그래피 용출물에서의 계면활성제의 농도를 낮춰서 컬럼크로마토그래피를 수행함으로써 금속성 탄소나노튜브를 분리하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 제 1 농도의 계면활성제는 1.5 내지 2.5 중량%의 농도인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 제 2 농도의 계면활성제는 0.5 내지 1.5 중량%의 농도인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 계면활성제는

SDS(sodium dodecyl sulfate)인 것을 특징으로 한다.

- [0019] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 컬럼 크로마토그래피는 다중 컬럼 크로마토그래피인 것을 특징으로 한다. 다중 컬럼 크로마토그래피(MCC)는 직렬로 연결된 2 개 이상의 크로마토그래피 컬럼들을 로딩하는 단계를 수반하고, 여기서 피드 샘플은 제1 크로마토그래피 컬럼의 유입구를 통과하여, 상기 제1 컬럼의 배출구를 통과하여, 제2 크로마토그래피 컬럼의 유입구로 들어가서, 상기 제2 컬럼의 배출구를 통과하고, 이는 연결된 컬럼의 개수에 따라 계속된다. 또한 상기 컬럼 크로마토그래피는 하나의 컬럼에서 수득된 용출액을 다음 컬럼에 다시 흘려주는 방법으로도 수행될 수 있다. 그러나, 다중 컬럼 크로마토그래피의 방법을 이용하여 분리하는 경우가 용출액에 포함되는 농도가 더 높아 사용되는 컬럼의 개수가 적다는 장점을 가질 수 있다.
- [0020] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 컬럼 크로마토그래피에 의해 반도체성 탄소나노튜브를 수득하는 제 2 단계 에서는 다중 컬럼 크로마토그래피를 6 컬럼으로 소분획하여 반도체성 탄소나노튜브를 수득하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 단계에서, 분산용액의 이동속도는 통상의 기술분야에 알려진 적절한 방법으로 수행될 수 있으며, 필요에 따라 통상의 기술자에 의해 변형될 수 있다.
- [0021] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 제 1 분산 용액 내의 계면활성제의 농도를 조절하여 제 2 농도의 계면활성제를 포함하는 제 2 분산 용액을 제조하는 제 3 단계에서는 상기 제 2 단계에서의 분출물에 대해 투석(dialysis) 또는 회석에 의해 분산액에서의 계면활성제의 농도를 조절하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 투석은 0.6 내지 1.3 중량%의 계면활성제가 포함된 완충액으로 수행될 수 있으며, 상기 회석은 증류수를 첨가함으로써 수행될 수 있다.
- [0022] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 컬럼 크로마토그래피에 의해 금속성 탄소나노튜브를 수득하는 제 4 단계에서는 다중 컬럼 크로마토그래피를 6 컬럼으로 소분획하여 금속성 탄소나노튜브를 수득하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 1) 제 1 농도의 계면활성제, 탄소나노튜브 혼합물 및 용매를 포함하는 제 1 분산용액을 제조하는 단계는,
- [0025] 단계 1-1) 제 1 농도의 계면활성제, 탄소나노튜브 혼합물, 및 용매를 포함하는 제 1 분산 용액을 제조하고, 음파처리하는 단계; 및
- [0026] 단계 1-2) 상기 음파처리된 분산물을 원심분리하여 상등액을 수득하는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명에 의한 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 에 있어서, 상기 음파처리는 통상의 기술분야에 알려진 적절한 진폭 및 시간으로 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 진폭은 10 내지 50%, 20 내지 50%, 25 내지 50%, 10 내지 40%, 20 내지 40%, 25 내지 40%, 10 내지 35%, 20 내지 35% 또는 25 내지 35%일 수 있다. 또한, 상기 시간은 10 내지 40시간, 13 내지 40시간, 18 내지 40시간, 10 내지 30시간, 13 내지 30시간, 18 내지 30시간, 10 내지 25시간, 13 내지 25시간, 18 내지 25시간일 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법 은 크로마토그래피에서 계면활성제의 농도를 조절함으로써 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브를 경제적으로 쉽게 고순도로 분리할 수 있으므로, 대량 공정으로 탄소나노튜브를 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브로 분리하는데 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 의하여 반도체성 탄소나노튜브를 분리한 경우의 분리 수율을 측정한 결과를 나타낸

다(control: 탄소나노튜브 혼합물, C1S3~C6S3: 각각 첫번째 내지 여섯번째 컬럼에서 흡착 및 용출된 용출물).

도 2는 본 발명의 실시예에 의하여 금속성 탄소나노튜브를 분리한 이후의 분리 수율을 측정한 결과를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 비교예에 의하여 분리 수율을 측정한 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 상세히 설명한다, 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 이들에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고 동일한 작용 효과를 이루는 것은 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0034] 실시예 1. 단일벽 탄소나노튜브 분산액의 제조

[0035] 100 mg의 HiPCO(high-pressure carbon monoxide process) 단일벽 탄소나노튜브 및 2 중량%의 SDS(sodium dodecyl sulfate)를 100 ml 증류수에 첨가하였다.

[0036] SONICS Vibra cell 기기를 사용하여 30%의 진폭(amplitude) 및 -5℃의 조건하에서 20시간 동안 음파처리하여, 단일벽 탄소나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0038] 실시예 2. 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 분리

[0039] 상기 실시예 1 에서 제조된 단일벽 탄소나노튜브 분산액을 원심분리하여, 이에 포함된 촉매 및 탄소 불순물이나, 분산되지 않은 탄소나노튜브를 제거하였다. 원심분리는 마이크로원심분리기(Eppendorf, 독일)를 사용하여 15,000 rpm으로 20시간 동안 수행되었다.

[0040] 원심분리 후, 상층액의 80%를 제거하고, 하단에 first를 넣은 주사기에 1.4 ml의 겔(Sephacry S-200, GE Healthcare, 미국) 및 10 ml의 2 중량% SDS를 혼합하여 겔 다중 컬럼 크로마토그래피용 컬럼을 준비하였다.

[0041] 준비된 컬럼에 8 ml의 상기 준비된 시료를 첨가하여 크로마토그래피를 수행하여 분획 1 내지 6의 반도체성 탄소나노튜브를 수득하였다.

[0043] 실험예 1. 분리 수율의 측정

[0044] 광학흡수도를 측정하여 상기 실시예 2에서 분리된 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 분리 수율을 측정하고 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0045] 도 1에서 보는 바와 같이 다중 컬럼 크로마토그래피에서 반도체성 단일벽 탄소나노튜브에 해당하는 단일 피크가 나타나서 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 분리 수율이 높다는 것을 알 수 있었다.

[0047] 실시예 3. 금속성 단일벽 탄소나노튜브의 분리

[0048] 상기 실시예 2에서 수득된 용출물을 수득하여 계면활성제인 SDS의 농도를 조절하고, 크로마토그래피를 수행하여 분획 7 내지 12의 금속성 탄소나노튜브를 수득하였다.

[0049] 회석에 의해 분산용액에서의 계면활성제의 농도를 조절하기 위하여, 상기 실시예 2의 용출물에 증류수를 첨가하여 2 중량% 농도의 SDS를 1 중량%가 되도록 회석하였다(실시예 3-1).

[0050] 투석에 의해 분산용액에서의 계면활성제의 농도를 조절하기 위하여, 상기 실시예 2의 용출물을 24시간 동안 통상적인 방법으로 투석(dialysis)하여 용출물 내에 존재하는 2 중량% 농도의 SDS를 1 중량%가 되도록 하였다(실시예 3-2).

[0051] 상기 회석 또는 투석된 실시예 3-1 및 3-2 시료를 실시예 2에 기재된 겔 크로마토그래피용 컬럼을 이용하여 분획 7 내지 12의 용출물을 수득하였다.

[0053] 실험예 2. 분리 수율 측정

[0054] 광학흡수도를 측정하여 상기 실시예 3-1 및 3-2에서 분리된 금속성 탄소나노튜브의 분리 수율을 측정하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0055] 도 2에서 보는 바와 같이 실시예 3-1 및 3-2에서 분리된 용출물의 경우 금속성 탄소나노튜브만이 존재하고 반도체성 탄소나노튜브는 거의 검출되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0057] 비교예 1.

[0058] 계면활성제의 농도 조절 없이 계면활성제의 농도를 2 중량%로 하여 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 탄소나노튜브를 분리하였다.

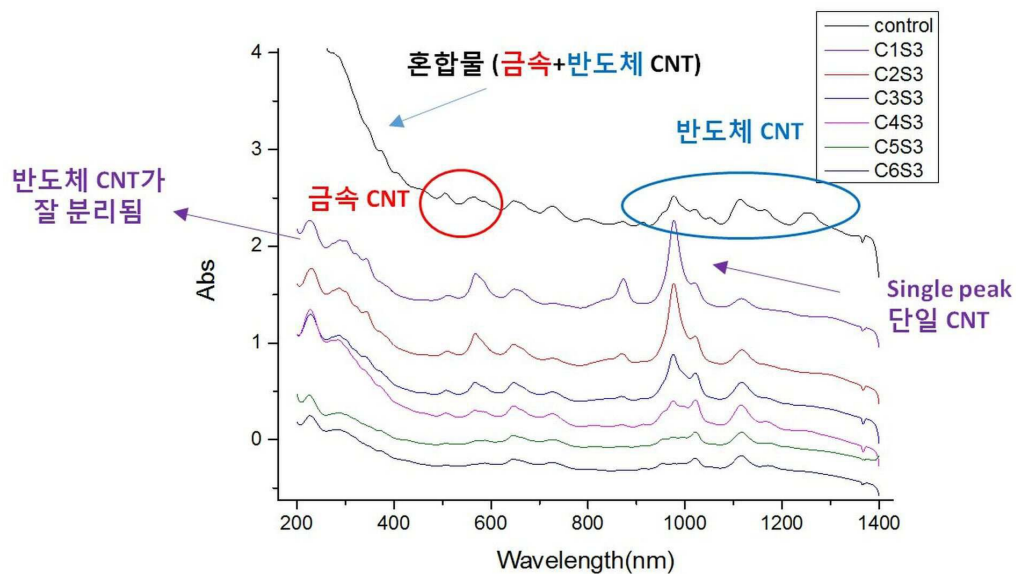
[0060] 실험예 2. 분리 수율 측정

[0061] 광학흡수도를 측정하여 상기 비교예 1에서 분리된 단일벽 탄소나노튜브의 분리 수율을 측정하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

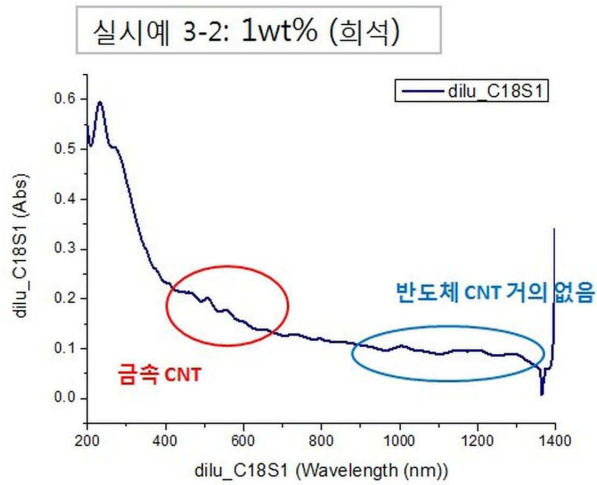
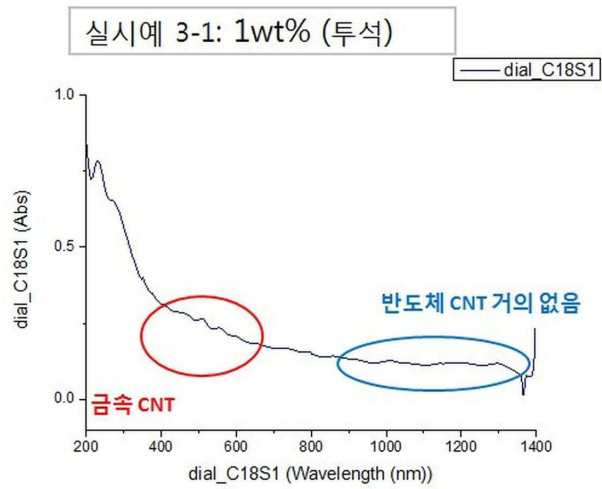
[0062] 도 3에서 보는 바와 같이, SDS의 농도를 2 중량%로 유지하면서 계속 컬럼 크로마토그래피를 수행한 경우에는 금속성 탄소나노튜브를 수득한 샘플 내에 반도체성 탄소나노튜브도 함께 존재하는 것을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

