



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0100439
(43) 공개일자 2020년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/172 (2017.01) C01B 32/174 (2017.01)
C08G 61/12 (2006.01) C08L 65/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/172 (2017.08)
C01B 32/174 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2019-0018731
(22) 출원일자 2019년02월18일
심사청구일자 2019년02월18일

(71) 출원인
가천대학교 산학협력단
경기도 성남시 수정구 성남대로 1342 (복정동)
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
허재현
경기도 용인시 수지구 신봉1로344번길 28-7(신봉동)
김우재
서울특별시 강남구 도곡로 329, 105동 602호 (역삼동, 혜성빌라)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인아이피매그나

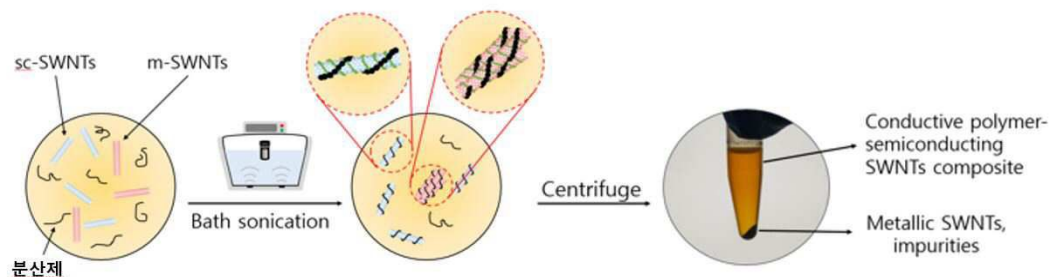
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 배스 소니케이션을 이용한 반도체성 탄소나노튜브의 대량 선택적 분리

(57) 요약

탄소나노튜브, 용매, 및 분산제를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계, 혼합액을 분산시켜 분산액을 제조하는 단계 및 분산액으로부터 반도체성 탄소나노튜브를 선택적으로 분리하는 단계를 포함하며, 배스 소니케이션에 의해 분산시키는 것이고, 분산제로서 티오펜 고리 및 상기 티오펜 고리에 연결된 탄화수소 측쇄를 포함하는 폴리티오펜 유도체를 포함하는 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리 방법이 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 61/126 (2013.01)

C08L 65/00 (2013.01)

C01B 2202/26 (2013.01)

(72) 발명자

박건희

경기도 군포시 산본로432번길 25, 1207동 1001호
(산본동, 한양목련아파트)

최명수

경기도 화성시 동탄대로22길 9, 632동 803호 (영천동, 동탄역 센트럴 상록아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345286047

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 고체윤활 특성을 가진 2차원 물질의 기계적 박리를 이용한 차세대 음극소재 제조와 이를 이용한 고성능 및 고안정성 리튬-이온 이차전지 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국연구재단

연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브, 용매, 및 분산제를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계;
 상기 혼합액을 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및
 상기 분산액으로부터 반도체성 탄소나노튜브를 선택적으로 분리하는 단계;를 포함하며,
 상기 분산은 배스 소니케이션에 의해 분산시키는 것이고,
 상기 분산제는 티오펜 고리 및 상기 티오펜 고리에 연결된 탄화수소 측쇄를 포함하는 폴리티오펜 유도체를 포함하는,
 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리 방법.

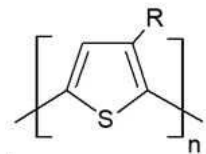
청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 분산은 1 내지 10 시간 실시하는 것인,
 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 폴리티오펜 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것인,
 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리 방법.

[화학식 1]



상기 식에서,
 R은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, n은 1 내지 40000의 정수이다.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 탄소나노튜브의 평균 직경은 1 nm 이하인 것인,
 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 탄소나노튜브에 대한 용해도가 10 mg/L 이하이고, 밀도는 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 이하인,

반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 및 분산제의 중량비는 1:2 내지 2:1인,

반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리방법.

청구항 7

탄소나노튜브, 용매, 및 분산제를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계;

상기 혼합액을 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및

상기 분산액으로부터 반도체성 탄소나노튜브를 선택적으로 분리하는 단계;를 포함하며,

상기 분산은 배쓰 소니케이션에 의해 분산시키는 것이고,

상기 분산제는 티오펜 고리 및 상기 티오펜 고리에 연결된 탄화수소 측쇄를 포함하는 폴리티오펜 유도체를 포함하는,

탄소나노튜브가 분산된 분산액.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 분산은 1 내지 10 시간 실시하는 것인,

탄소나노튜브가 분산된 분산액.

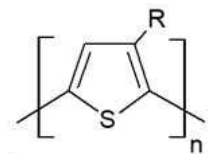
청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 폴리티오펜 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것인,

탄소나노튜브가 분산된 분산액.

[화학식 1]



상기 식에서,

R은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, n은 1 내지 40000의 정수이다.

청구항 10

제 7 항에 있어서,
상기 탄소나노튜브의 평균 직경은 1 nm 이하인 것인,
탄소나노튜브가 분산된 분산액.

청구항 11

제 7 항에 있어서,
상기 용매는 탄소나노튜브에 대한 용해도가 10 mg/L 이하이고, 밀도는 1.3g/cm^3 이하인,
탄소나노튜브가 분산된 분산액.

청구항 12

제 7 항에 있어서,
상기 탄소나노튜브가 분산된 분산액은,
반도체성 탄소나노튜브의 함량이 탄소나노튜브 총 중량을 기준으로 75% 이상인,
상기 탄소나노튜브가 분산된 분산액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 배쓰 소니케이션을 이용한 반도체성 탄소나노튜브의 대량 선택적 분리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] SWNTs(single walled carbon nanotubes)는 카이랄성(chirality)에 따라 금속성 SWNT 및 반도체성 SWNT로 구별되며, 고분자에 적은 양의 SWNTs 첨가로도 전기적/열적 전도도, 마이크로 인덴테이션(micro-indentation), tensile stress 등의 특성이 크게 개선될 수 있다. 이러한 장점을 살려 트랜지스터, 센서 등의 효율성을 높이기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0004] SWNT가 적용된 제품의 목적하는 효과들을 달성하기 위해서는 금속성 SWNT 대비 반도체성 SWNT의 순도가 중요하다. 예를 들면, 태양전지의 소자에 SWNT를 포함시키는 경우 금속성 SWNT는 합선(short circuit)이 발생하므로 반도체성 SWNT의 순도가 높아야 한다. 그러나 SWNTs는 금속성 SWNTs와 반도체성 SWNTs가 혼합된 상태로 제조되며, 어느 한 종류의 SWNTs만을 제조할 수 있는 방법은 아직 개발되어 있지 않다. 따라서 SWNTs로부터 금속성 SWNTs 또는 반도체성 SWNTs를 높은 순도로 대량으로 분리하는 것은 SWNTs의 상용화를 위해 매우 중요하다.

[0005] SWNTs의 분리법은 DGU(density gradient ultracentrifugation), gel separation, dielectrophoresis, DNA-assisted separation, 및 polymer wrapping과 같은 방법들이 알려져 있다.

[0006] 상기 SWNTs의 분리법 중 하나인 polymer wrapping 방법은 반도체성 SWNT만을 선택적으로 분리할 수 있는 방법으로서, 용매에 대한 용해도가 높은 고분자로 SWNT와 결합시키고 분산시킨 후 금속성 SWNT의 침전을 유도하여 반도체성 SWNT를 분리하는 기술이다. 종래에는 분산 공정에서 초음파분산기로서 팁 소니케이션(Tip sonication)이 사용되었다. 팁 소니케이션은 소량을 처리할 때 분산 시간이 짧다는 장점이 있으나 공기 중 노출이 불가피하여 용매의 손실이 크며, 진동자와 샘플이 직접 접촉하여 오염 위험성이 크고, 팁에서 발생하는 고온으로 인해 온도 조절이 어려우며, 장비 가격이 고가이고, 팁 소니케이터마다 적정 분산 용량이 정해져 있어 대량 분리에 어려움

이 있다. 또한 팁 소니케이션에 의한 과도한 용매 손실은 오염 처리 비용 증가뿐만 아니라 작업자에게 해를 끼칠 수 있다.

[0007] 따라서 polymer wrapping 방법에서 팁 소니케이션을 대체할 수 있는 새로운 분산 공정의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) 탄소 나노튜브 전자소자, 박완준, 물리학과 첨단기술 20-25 (2004년 6월)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리방법은 상기 문제 중 적어도 일부를 해결할 수 있다.

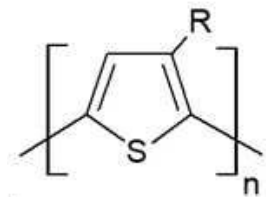
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리 방법은 탄소나노튜브, 용매, 및 분산제를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계; 상기 혼합액을 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 분산액으로부터 반도체성 탄소나노튜브를 선택적으로 분리하는 단계;를 포함하며, 상기 분산은 배스 소니케이션에 의해 분산시키는 것이고, 상기 분산제는 티오펜 고리 및 상기 티오펜 고리에 연결된 탄화수소 측쇄를 포함하는 폴리티오펜 유도체를 포함한다.

[0013] 상기 분산은 1 내지 10 시간 실시하는 것일 수 있다.

[0014] 상기 폴리티오펜 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0015] [화학식 1]



[0016]
[0017] 상기 식에서,
[0018] R은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, n은 1 내지 40000의 정수이다.

[0020] 상기 탄소나노튜브의 평균 직경은 1 nm 이하인 것일 수 있다.

[0021] 상기 용매는 탄소나노튜브에 대한 용해도가 10 mg/L 이하이고, 밀도는 1.3g/cm³ 이하일 수 있다.

[0022] 상기 탄소나노튜브 및 분산제의 중량비는 1:2 내지 2:1일 수 있다.

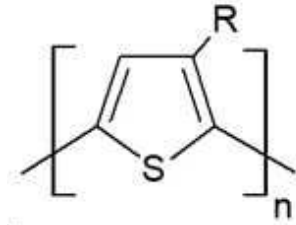
[0024] 본 발명의 실시 예에 따른 탄소나노튜브가 분산된 분산액은 탄소나노튜브, 용매, 및 분산제를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계; 상기 혼합액을 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 분산액으로부터 반도체성 탄소나노튜브를 선택적으로 분리하는 단계;를 포함하며, 상기 분산은 배스 소니케이션에 의해 분산시키는 것이고, 상

기 분산제는 티오펜 고리 및 상기 티오펜 고리에 연결된 탄화수소 측쇄를 포함하는 폴리티오펜 유도체를 포함한다.

[0025] 상기 분산은 1 내지 10 시간 실시하는 것일 수 있다.

[0026] 상기 폴리티오펜 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] 상기 식에서,

[0030] R은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, n은 1 내지 40000의 정수이다.

[0031] 상기 탄소나노튜브의 평균 직경은 1 nm 이하인 것일 수 있다.

[0032] 상기 용매는 탄소나노튜브에 대한 용해도가 10 mg/L 이하이고, 밀도는 1.3g/cm^3 이하일 수 있다.

[0033] 상기 탄소나노튜브가 분산된 분산액은, 반도체성 탄소나노튜브의 함량이 탄소나노튜브 총 중량을 기준으로 75% 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리방법은 배쓰 소니케이션으로 분산시킴으로써 탄소나노튜브 분산액의 안정도가 증가할 수 있다.

[0036] 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리방법은 배쓰 소니케이션으로 분산시킴으로써 용매의 손실이 감소할 수 있다.

[0037] 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리방법은 배쓰 소니케이션으로 분산시킴으로써 비용이 감소할 수 있다.

[0038] 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리방법은 배쓰 소니케이션을 이용함으로써 열이 발생하지 않으므로 최적의 분산 온도를 유지하는 것이 용이할 수 있다.

[0039] 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리방법은 배쓰 소니케이션을 이용함으로써 반도체성 탄소나노튜브를 대량으로 분리하는 것이 용이할 수 있다.

[0040] 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리방법은 배쓰 소니케이션을 이용함으로써 분산액의 오염이 감소할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리 방법의 단계들을 간략히 도시한 것이다.

도 2는 탄소나노튜브의 분산 방법에 있어서 텡 소니케이션과 배쓰 소니케이션의 분산 효율 측정 결과를 도시한 것이다.

도 3은 배쓰 소니케이션 처리 시간에 따른 분산 효율 결과를 도시한 것이다.

도 4는 배쓰 소니케이션에 의한 분산에 있어서, 탄소나노튜브의 함량에 따른 분산 효율 결과를 도시한 것이다.

비율은 SWNT:P3DDT:Toluene 이다.

도 5는 배쓰 소니케이션에 의한 분산에 있어서, 분산제의 함량에 따른 분산 효율 결과를 도시한 것이다. 비율은 SWNT:P3DDT:Toluene 이다.

도 6은 HiPCO SWNT를 이용하여 반도체성 탄소나노튜브를 분리한 결과를 도시한 것이다. HiPCO control film의 metallic으로 표시된 굴곡은 금속성 SWNT 특유의 피크로서, 상기 굴곡 정도의 변화를 비교하여 금속성 SWNT의 분리 효율을 판단할 수 있다.

도 7은 Arc SWNT를 이용하여 반도체성 탄소나노튜브를 분리한 결과를 도시한 것이다.

도 8 및 도 9는 용매로서 o-dichlorobenzene을 사용하여 반도체성 탄소나노튜브를 분리한 결과를 도시한 것이다. 도 8 및 9의 metallic은 금속성 SWNT 특유의 피크로서, 상기 굴곡 정도의 변화를 비교하여 금속성 SWNT의 분리 효율을 판단할 수 있다.

도 10은 텅 소니케이션과 배쓰 소니케이션으로 각각 분산시킨 분산액의 안정도의 차이를 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 11은 텅 소니케이션과 배쓰 소니케이션으로 각각 분산시킨 분산액의 안정도 차이를 육안으로 확인한 결과이다.

도 12는 본 발명의 실시 예에 따른 배쓰 소니케이션 방법을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

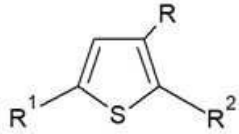
- [0043] 본 발명의 실시 예에 따른 반도체성 탄소나노튜브의 선택적 분리 방법은,
- [0044] 탄소나노튜브, 용매, 및 분산제를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계, 상기 혼합액에서 SWNT를 분산시켜 분산액을 제조하는 단계 및 상기 분산액으로부터 반도체성 탄소나노튜브를 선택적으로 분리하는 단계를 포함한다.
- [0045] 본 명세서에서 사용되는 용어인 탄소나노튜브는 SWNT 또는 CNT와 상호 교환적으로 사용될 수 있다.
- [0046] 상기 분산은 배쓰 소니케이션에 의해 분산시키는 것이고, 상기 분산제는 티오펜 고리 및 상기 티오펜 고리에 연결된 탄화수소 측쇄를 포함하는 폴리티오펜 유도체를 포함한다.
- [0047] 상기 분산은 1 내지 11 시간, 2 내지 11 시간, 3 내지 11 시간, 4 내지 11 시간, 5 내지 11 시간, 6 내지 11 시간, 7 내지 11 시간, 8 내지 11 시간, 9 내지 11 시간, 1 내지 10 시간, 2 내지 10 시간, 3 내지 10 시간, 4 내지 10 시간, 5 내지 10 시간, 6 내지 10 시간, 7 내지 10 시간, 8 내지 10 시간, 또는 9 내지 10 시간 실시하는 것일 수 있다.
- [0048] 상기 범위의 분산 시간은 분산 안정도를 높이면서 SWNT의 구조의 결함, 변형 또는 손상을 방지할 수 있다.
- [0049] 상기 분산시키는 단계는 온도 조건이 30 내지 70℃, 40 내지 60℃, 45 내지 70℃, 30 내지 60℃, 40 내지 60℃, 45 내지 60℃, 30 내지 55℃, 40 내지 55℃, 또는 45 내지 55℃일 수 있으며, 바람직하게는 약 50℃일 수 있다.
- [0050] 상기 온도 조건에서 분산제의 탄화수소 측쇄가 유연한 상태가 되고, SWNTs와 결합이 용이하게 됨으로써 분산 효율이 증가할 수 있다.
- [0051] 상기 배쓰 소니케이션에 의한 분산에서 전력은 약 90 내지 180 W, 약 100 내지 180 W, 약 110 내지 180 W, 약 120 내지 180 W, 약 130 내지 180 W, 약 90 내지 170 W, 약 100 내지 170 W, 약 110 내지 170 W, 약 120 내지 170 W, 약 130 내지 170 W, 약 90 내지 160 W, 약 100 내지 160 W, 약 110 내지 160 W, 약 120 내지 160 W, 약 130 내지 160 W, 약 90 내지 150 W, 약 100 내지 150 W, 약 110 내지 150 W, 약 120 내지 150 W, 약 130 내지 150 W, 약 90 내지 140 W, 약 100 내지 140 W, 약 110 내지 140 W, 약 120 내지 140 W, 약 130 내지 140 W, 또는 약 130W일 수 있다.
- [0052] 상기 배쓰 소니케이션에 의한 분산에서 진동수는 약 20 내지 60kHz, 약 30 내지 60kHz, 약 35 내지 60kHz, 약 20 내지 50kHz, 약 30 내지 50kHz, 약 35 내지 50kHz, 약 20 내지 45kHz, 약 30 내지 45kHz, 약 35 내지 45kHz, 또는 약 40kHz 일 수 있다.
- [0053] 상기 배쓰 소니케이션에 의한 분산은 혼합액 컨테이너를 배쓰 소니케이션의 수조에 침지시켜 진행할 수 있다.
- [0054] 상기 혼합액 컨테이너는 바이알일 수 있다.

- [0055] 상기 침지는 혼합액 컨테이너에 담긴 혼합액의 수위가 수조의 진동 매개 물질(예를 들면 물)의 수위보다 같거나 낮은 위치에 있는 것이 바람직할 수 있다.
- [0056] 상기 배쓰 소니케이션에 의한 분산은 배쓰 소니케이션 수조 용량에 대한 혼합액의 부피가 10ml/L 내지 100ml/L, 20ml/L 내지 100ml/L, 25ml/L 내지 100ml/L, 30ml/L 내지 100ml/L, 35ml/L 내지 100ml/L, 10ml/L 내지 80ml/L, 20ml/L 내지 80ml/L, 25ml/L 내지 80ml/L, 30ml/L 내지 80ml/L, 35ml/L 내지 80ml/L, 10ml/L 내지 60ml/L, 20ml/L 내지 60ml/L, 25ml/L 내지 60ml/L, 30ml/L 내지 60ml/L, 35ml/L 내지 60ml/L, 10ml/L 내지 50ml/L, 20ml/L 내지 50ml/L, 25ml/L 내지 50ml/L, 30ml/L 내지 50ml/L, 35ml/L 내지 50ml/L, 또는 약 25 내지 30ml/L 일 수 있다. 예를 들면 5.7L의 소니케이터 수조에 대해 25ml의 혼합액이 담긴 복수개의 바이알을 동시에 분산시킴으로서 수행될 수 있고, 상기 복수개의 바이알 개수는 1 내지 25개, 4 내지 20개, 6 내지 15개, 1 내지 10개, 4 내지 9개, 또는 5 내지 7개일 수 있다.
- [0057] 분산제는 SWNTs에 결합하여 복합체를 이루고, 용매에 대한 용해도를 높임으로서 SWNT-분산제 복합체가 용매 내에서 분산된 상태를 유지할 수 있게 한다.
- [0058] 상기 분산제는 폴리티오펜 유도체를 포함한다.
- [0059] 도 1을 참조하면, 상기 폴리티오펜 유도체의 티오펜 고리에 연결된 탄화수소 측쇄는 SWNT와 비공유결합을 통해 결합하게 된다. 폴리티오펜 유도체가 결합된 반도체성 SWNTs 복합체는 용해도가 상승하여 용매에서 분산된 상태를 유지할 수 있다. 반면 폴리티오펜 유도체가 결합된 금속성 SWNTs 복합체의 경우 금속성 SWNT가 반도체성 SWNT보다 polarizability가 약 3배 정도 강하기 때문에 응집(aggregation)된다. 용매, 분산제, 및 SWNT의 혼합액을 원심분리하면 반도체성 SWNTs 복합체는 상층액으로 남고, 금속성 SWNTs 복합체는 침전된다.
- [0060] 상기 탄화수소 측쇄는 탄소수 8 내지 20 인 알킬기를 포함할 수 있다. 상기 알킬기는 n-알킬기일 수 있다.
- [0061] 상기 탄화수소 측쇄는 폴리티오펜 유도체 상에서 공간 규칙적으로 배열된 것일 수 있고, 티오펜 고리 및 상기 고리에 연결된 탄화수소 측쇄를 포함하는 반복 단위에서 상기 탄화수소 측쇄가 티오펜 고리의 특정 위치에만 치환되어 공간적으로 일정한 방향으로 배위되는 것일 수 있다. 탄화수소 측쇄가 공간 불규칙적으로 배열되어 여러 방향으로 배열되면 입체적 힘 때문에 탄소나노튜브에 대한 티오펜 고리의 결합력 또는 캡슐화(encapsulation)가 감소할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 실시 예에 따르면, 탄소나노튜브, 용매 및 분산제를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계에서 분산제 및 탄소나노튜브는 용매에 동시에 투입하거나 용매에 투입할 수 있다.
- [0063] 상기 폴리티오펜 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0064] [화학식 1]
-
- [0065]
- [0066] 상기 화학식 1의 R은 탄화수소 측쇄로서 탄소수는 8 내지 20, 10 내지 20, 12 내지 20, 14 내지 20, 16 내지 20, 18 내지 20, 8 내지 18, 10 내지 18, 12 내지 18, 14 내지 18, 16 내지 18, 8 내지 16, 10 내지 16, 12 내지 16, 14 내지 16, 8 내지 14, 10 내지 14, 12 내지 14, 8 내지 12, 또는 10 내지 12 일 수 있다.
- [0067] 상기 화학식 1의 R의 탄소수 범위는 SWNTs와의 접촉 면적이 증가하여 결합력이 증가할 수 있고, SWNT와 결합한 복합체의 용해도가 높을 수 있다.
- [0068] 상기 화학식 1의 R의 탄소수는 탄소나노튜브의 직경에 따라 바람직한 갯수가 다를 수 있다. 예를 들면 탄소나노튜브의 평균 직경이 1 nm 이하인 경우 R의 탄소수는 8 내지 14, 또는 8 내지 12가 바람직할 수 있고, 탄소나노튜브의 평균 직경이 1 nm보다 크다면 R의 탄소수는 12보다 큰 것이 바람직할 수 있으며, 보다 상세하게는 12 내지 20, 12 내지 20, 12 내지 20, 12 내지 30, 12 내지 30, 또는 12 내지 30 이 바람직할 수 있다.
- [0069] 상기 화학식 1의 n은 1 내지 40000, 1 내지 35000, 1 내지 30000, 1 내지 30000, 1 내지 25000, 1 내지 20000,

1 내지 15000, 1 내지 10000, 1 내지 5000, 또는 1 내지 1000의 정수이다.

[0070] 상기 폴리티오펜 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0071] [화학식 2]



[0072]

[0073] 상기 화학식 2에서, R은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, R¹ 및 R²는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 메틸, 및 할로메틸기 중 하나이다.

[0074] 상기 폴리티오펜 유도체는 P3DDT(poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl))일 수 있다.

[0075] 상기 탄소나노튜브의 평균 직경은 1.1 nm 이하, 1.0 nm 이하, 또는 0.9 nm 이하인 것일 수 있다.

[0076] 상기 용매는 SWNT에 대한 용해도가 10 mg/L 이하, 5 mg/L 이하, 또는 1mg/L 이하일 수 있고, 밀도는 1.3 g/cm³ 이하, 1.0 g/cm³ 이하, 0.9 g/cm³ 이하, 또는 0.8 g/cm³ 이하일 수 있다.

[0077] 상기 범위의 SWNT에 대한 용해도는 원심분리 후 금속성 SWNT가 상층액에 존재하는 것을 감소시킬 수 있다. 보다 상세하게는 상기 범위의 SWNT에 대한 용해도는 금속성 SWNT의 침전을 용이하게 할 수 있다.

[0078] 상기 범위의 용매의 밀도는 원심 분리에 의한 금속성 SWNT 복합체의 침전을 보다 용이하게 할 수 있다.

[0079] 상기 용매는 분산제와 SWNTs가 결합된 복합체에 대한 용해도가 높은 것일 수 있다.

[0080] 상기 용매는 예를 들면 톨루엔, 클로로포름, 디클로로에탄, 크실렌, 데칼린, 메시틸렌, o-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene) 및 테트라하이드로퓨란 을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 조합일 수 있고, 바람직하게는 톨루엔을 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 톨루엔일 수 있다.

[0081] 상기 탄소나노튜브 및 분산제의 중량비는 1:2 내지 2:1, 1:1.5 내지 1.5:1, 1:1.3 내지 1.3:1, 1:1.1 내지 1.1:1, 또는 1:1 일 수 있다.

[0082] 상기 탄소나노튜브 및 분산제의 중량비는 0.5:1 내지 1:1, 0.6:1 내지 1:1, 0.7:1 내지 1:1, 0.8:1 내지 1:1, 또는 0.9:1 내지 1:1 일 수 있다.

[0083] 상기 분산제의 함량은 용매 총 부피를 기준으로 약 0.1 내지 약 1mg/ml, 약 0.5 내지 약 1mg/ml, 약 0.8 내지 약 1mg/ml, 또는 약 0.9 내지 약 1mg/ml 일 수 있다.

[0084] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 혼합액으로부터 반도체성 탄소나노튜브를 선택적으로 분리하는 단계는 원심 분리에 의해 수행될 수 있다.

[0086] 본 발명의 실시 예에 따른 탄소나노튜브가 분산된 분산액은 탄소나노튜브, 용매, 및 분산제를 포함하는 혼합액을 준비하는 단계; 상기 혼합액을 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 분산액으로부터 반도체성 탄소나노튜브를 선택적으로 분리하는 단계;를 포함하며, 상기 분산은 배스 소니케이션에 의해 분산시키는 것이고, 상기 분산제는 티오펜 고리 및 상기 티오펜 고리에 연결된 탄화수소 측쇄를 포함하는 폴리티오펜 유도체를 포함한다.

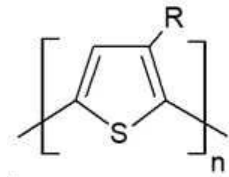
[0087] 상기 분산은 1 내지 11 시간, 2 내지 11 시간, 3 내지 11 시간, 4 내지 11 시간, 5 내지 11 시간, 6 내지 11 시간, 7 내지 11 시간, 8 내지 11 시간, 9 내지 11 시간, 1 내지 10 시간, 2 내지 10 시간, 3 내지 10 시간, 4 내지 10 시간, 5 내지 10 시간, 6 내지 10 시간, 7 내지 10 시간, 8 내지 10 시간, 또는 9 내지 10 시간 실시하는 것일 수 있다. 상기 범위의 분산 시간은 분산 안정도를 높이면서 SWNT의 구조의 결합, 변형 또는 손상을 방지할 수 있다.

[0088] 상기 분산시키는 단계는 온도 조건이 30 내지 70℃, 40 내지 60℃, 45 내지 70℃, 30 내지 60℃, 40 내지 60℃, 45 내지 60℃, 30 내지 55℃, 40 내지 55℃, 또는 45 내지 55℃일 수 있으며, 바람직하게는 약 50℃일 수 있다.

[0089] 상기 분산시키는 단계의 온도 조건, 분산제 및 탄화수소 측쇄에 대한 설명은 상술한 내용과 동일하다.

[0090] 상기 폴리티오펜 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0091] [화학식 1]



[0092]

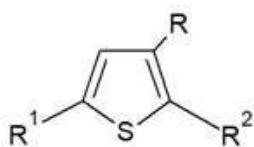
[0093] 상기 식에서,

[0094] R은 탄소수 8 내지 20, 10 내지 20, 12 내지 20, 14 내지 20, 16 내지 20, 18 내지 20, 8 내지 18, 10 내지 18, 12 내지 18, 14 내지 18, 16 내지 18, 8 내지 16, 10 내지 16, 12 내지 16, 14 내지 16, 8 내지 14, 10 내지 14, 12 내지 14, 8 내지 12, 또는 10 내지 12의 알킬기이고, n은 1 내지 40000의 정수이다. 상기 탄소수의 범위에 대해서는 상술한 내용과 동일하다.

[0095] 상기 화학식 1의 n은 1 내지 40000, 1 내지 35000, 1 내지 30000, 1 내지 30000, 1 내지 25000, 1 내지 20000, 1 내지 15000, 1 내지 10000, 1 내지 5000, 또는 1 내지 1000의 정수이다.

[0096] 상기 폴리티오펜 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0097] [화학식 2]



[0098]

[0099] 상기 화학식 2에서, R은 탄소수 8 내지 20의 알킬기이고, R1 및 R2는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 메틸, 및 할로메틸기 중 하나이다.

[0100] 상기 폴리티오펜 유도체는 P3DDT(poly(3-dodecylthiophene-2,5-diyl))일 수 있다.

[0101] 상기 탄소나노튜브의 평균 직경은 1.1 nm 이하, 1.0 nm 이하, 또는 0.9 nm 이하인 것일 수 있다.

[0102] 상기 용매는 SWNT에 대한 용해도가 10 mg/L 이하, 5 mg/L 이하, 또는 1mg/L 이하일 수 있고, 밀도는 1.3 g/cm³ 이하, 1.0 g/cm³ 이하, 0.9 g/cm³ 이하, 또는 0.8 g/cm³ 이하일 수 있다. 상기 용해도 및 밀도에 대한 설명은 상술한 내용과 동일하다.

[0103] 상기 탄소나노튜브가 분산된 분산액은, 반도체성 탄소나노튜브의 함량이 탄소나노튜브 총 중량을 기준으로 75% 이상일 수 있다.

[0104] 상기 용매에 대한 설명은 상술한 내용과 동일하다.

[0105] 상기 탄소나노튜브 및 분산제의 중량비는 1:2 내지 2:1, 1:1.5 내지 1.5:1, 1:1.3 내지 1.3:1, 1:1.1 내지 1.1:1, 또는 1:1 일 수 있다.

[0106] 상기 탄소나노튜브 및 분산제의 중량비는 0.5:1 내지 1:1, 0.6:1 내지 1:1, 0.7:1 내지 1:1, 0.8:1 내지 1:1, 또는 0.9:1 내지 1:1 일 수 있다.

[0107] 상기 분산제의 함량은 용매 총 부피를 기준으로 약 0.1 내지 약 1mg/ml, 약 0.5 내지 약 1mg/ml, 약 0.8 내지 약 1mg/ml, 또는 약 0.9 내지 약 1mg/ml 일 수 있다.

[0108] 상기 혼합액으로부터 반도체성 탄소나노튜브를 선택적으로 분리하는 단계는 원심 분리에 의해 수행될 수 있다.

- [0110] 이하 본 발명의 실시 예를 통하여 보다 자세히 설명한다. 그러나 이들 실시 예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명이 하기 실시 예로 한정되는 것은 아니다.
- [0112] <실시 예 1: SWNT의 배스 소니케이션에 의한 분산 및 분리>
- [0113] CoMoCAT SWNT(Sigma-Aldrich, 제품번호 704148) 10mg, P3DDT(Rieke Metals) 10mg을 25ml의 톨루엔에 혼합하였다. 상기 혼합액은 바이알(solution container) 하나 당 25ml씩 분배하였다.
- [0114] 상기 혼합액이 담긴 바이알을 50℃를 유지하며 10 시간 동안 배스 소니케이션(Branson CPXH 3800, 총 용량 5.7L)으로 분산시켰다. 하나의 배스 소니케이션에서 동시에 6개의 바이알을 분산하여 총 150ml의 샘플을 분산시켰다. 진동수는 40kHz, 전력은 130W으로 하였다. 샘플은 소니케이터 표면의 중심 위치에서 모두 침지되었다.
- [0115] 정확한 온도 확인을 위해 배스 소니케이터 자체의 온도 측정 기능과 더불어 Thermocouple(Giltron GT 307)을 사용하여 샘플 주변부의 온도를 확인하였다. (도 12 참조)
- [0116] 상기 분산액을 benchtip의 최대 rpm인 14680rpm으로 2시간 동안 원심분리(Eppendorf benchtip centrifuge 5424)하고 상층액을 분리하였다.
- [0118] <비교 예 1: SWNT의 팁 소니케이션에 의한 분산 및 분리>
- [0119] 혼합액을 0℃로 냉각시키며 70% amplitude로 30분간 팁 소니케이션(Sonics ultrasonic processor 750W)을 실시하였다. 그 외에는 상기 실시 예1과 동일한 방법으로 하였다.
- [0121] <실험 예 1: 배스 소니케이션 방식과 팁 소니케이션 방식의 분산 효율 비교>
- [0122] 1-1. 상층액의 흡광도 측정
- [0123] 상기 실시 예1 및 비교 예1에 의해 얻은 상층액을 UV 흡광광도계(UV spectrophotometer, Perkin Elmer Lambda 750)로 흡광도를 측정하여 금속성 SWNT의 존재 유무를 확인하였다.
- [0124] 대조군으로서 CNT(CoMoCAT SWNT) 100mg, SDS 2g, 및 DI water 100ml을 혼합하고 30% amplitude로 20 시간 팁 소니케이션(Sonics ultrasonic processor 750W)로 분산한 후 32000rpm으로 4시간 동안 초고속 원심분리(Beckman Coulter optima L-100XP ultracentrifuge)하여 얻은 상층액을 사용하였다.
- [0125] 도 2의 A에 따르면, 실시 예 1과 비교 예 1의 상층액은 모두 1030 nm에서 가장 큰 peak를 나타내며, peak의 크기가 비슷한 점을 보아 분산 효율이 동등하다는 점을 알 수 있었다.
- [0126] 그러나 비교 예 1 은 30 분의 분산 시간 동안 약 12%의 용매가 손실되었으나, 실시 예 1은 10 시간의 분산 시간 동안 약 1.5%의 용매가 손실되었다. 따라서 배스 소니케이션 방식은 팁 소니케이션 방식과 대비할 때 분산 효율이 동등하면서도 용매의 손실이 적다는 것을 알 수 있었다.
- [0128] 1-2: 상층액으로 제조한 필름의 흡광도 측정
- [0129] 흡광도 측정에 있어서, 금속성 SWNTs는 400 내지 540 nm에 위치하고 P3DDT는 370 내지 540 nm에 위치하므로 P3DDT가 포함된 상층액의 흡광도 측정으로는 금속성 SWNTs가 어느 정도 분리되었는지 명확히 파악하기 어렵다. 그래서 상층액을 P3DDT가 제거된 필름으로 제조하여 흡광도를 측정하였다. 실시 예 1 및 비교 예 1의 상층액을 각각 500 μ l 준비하고, 20ml의 톨루엔으로 희석하였다. 상기 희석액을 0.2 μ m 직경의 공극을 가진 Whatman Anodisc 25에 감압여과하고 450℃에서 1시간동안 annealing 시켜 잔여 P3DDT를 제거된 필름을 제조하였다.
- [0130] 대조군으로 원심분리하지 않은 SWNTs 분산액 100 μ l을 위와 동일한 방법으로 필름으로 제조하여 사용하였다.
- [0131] 2-2 제조된 필름의 흡광도 측정
- [0132] 도 2의 B를 참조하면, 실시 예 1 및 비교 예 1 모두 540nm 이하 구간에서 금속성 SWNTs의 피크들이 제거된 것을 확인할 수 있었다.

- [0134] <실험 예 2: 분산 시간에 따른 배쓰 소니케이션 분산 효율 확인>
- [0135] 배쓰 소니케이션에 의한 분산 시간을 다양하게 하여 최적의 분산 효율을 나타내는 시간을 확인하였다. 분산 효율은 약 1000 내지 1020 nm에서 나타나는 흡광도의 피크 크기를 기준으로 하였다.
- [0136] 도 3을 참조하면, 분산 시간을 1시간에서 5시간으로 증가시켰을 때 분산 효율은 288.4% 증가하였고, 5시간에서 10시간으로 증가시켰을 때 분산 효율은 53.6% 증가하였고, 10시간에서 15시간으로 증가시켰을 때 분산 효율은 55.4% 증가하였다. 그러나 분산 시간을 15시간에서 20시간으로 증가시켰을 때는 오히려 22.3% 분산 효율이 감소하는 것이 관찰되었다. 명확히 규명된 것은 아니지만, 일정 시간 이상으로 배쓰 소니케이션을 처리하면 분산제-SWNTs 복합체 또는 SWNTs의 구조에 변화가 생길 수 있는 것으로 생각된다.
- [0138] <실험 예 3: SWNTs 양에 따른 배쓰 소니케이션 분산 효율 확인>
- [0139] 분산 효율은 약 1000 내지 1020 nm에서 나타나는 흡광도의 피크 크기를 기준으로 하였다.
- [0140] 도 4를 참조하면, SWNTs의 양을 1 mg(black line) 에서 5 mg(Red line)으로 5배 증가시켰을 때 분산 효율은 5배 증가하였으며, 5 mg(Red line)에서 10 mg(Blue line)으로 2배 증가시켰을 때 분산 효율은 1.1배 증가하였다.
- [0141] 그러나 SWNTs의 양을 10 mg(Blue line)에서 15 mg(pink line)으로 증가시켰을 때 분산 효율이 감소하는 것을 확인하였다.
- [0142] SWNTs 함량이 15mg 인 샘플은 400 내지 500 nm에서 나타나는 분산제의 피크가 감소한 것으로 보아 SWNTs가 고분자가 분산시킬 수 있는 양 이상으로 존재하여 분산제가 모두 소모된 것으로 생각된다.
- [0143] SWNTs 함량이 10mg 인 샘플은 wavelength가 더 높게 관찰되었는데(red shift), 이는 SWNT의 응집(aggregation) 차이에 의한 것이다.
- [0145] <실험 예 4: 분산제 양에 따른 배쓰 소니케이션 분산 효율 확인>
- [0146] 분산 효율은 약 1000 내지 1020 nm에서 나타나는 흡광도의 피크 크기를 기준으로 하였다.
- [0147] 도 5를 참조하면, 대체로 P3DDT의 양이 증가할수록 분산 효율이 증가하였으나, 증가 폭은 점점 감소하였다.
- [0148] P3DDT 10 mg가 포함된 샘플보다 20 mg가 포함된 샘플은 분산 효율이 약 1.8배 증가함을 확인하였다.
- [0150] <실험 예 5: 탄소나노튜브 종류에 따른 배쓰 소니케이션 분산 효율 확인>
- [0151] 탄소나노튜브의 직경의 차이에 따른 배쓰 소니케이션 분산 효율을 확인하였다.
- [0152] 5-1: HiPCO SWNTs를 사용한 배쓰 소니케이션 분산 실험
- [0153] HiPCO SWNTs(CoMoCat SWNTs 보다 직경이 유사), P3DDT, 및 톨루엔을 혼합하고, 배쓰 소니케이션으로 분산액을 제조하고, 분산액을 원심분리하여 얻은 상층액의 흡광도를 측정하였다. 대조군으로는 원심분리를 실시하지 않은 분산액을 사용하였다.
- [0154] 도 6을 참조하면, 상층액이 검은색을 띄는 점에서 육안으로도 분산이 잘 되었음을 알 수 있었다. 그리고 흡광도 측정 결과 540nm 이하 구간의 피크들이 감소하여 금속성 SWNTs가 제거된 것을 확인하였다. 따라서 직경이 더 작은 SWNT 또한 P3DDT와 톨루엔을 혼합하고 배쓰 소니케이션으로 분산시키는 것이 반도체성 SWNT 분리에 효과적임을 알 수 있었다.
- [0156] 5-2: Arc SWNTs를 사용한 배쓰 소니케이션 분산 실험
- [0157] Arc SWNTs(CoMoCat SWNTs보다 직경이 더 큼), 분산제로서 P3DDT, 및 톨루엔을 혼합하고, 배쓰 소니케이션으로

분산액을 제조하고, 분산액을 원심분리하여 얻은 상층액의 흡광도를 측정하였다.

[0158] 도 7을 참조하면, 원심 분리하기 전의 혼합액 및 원심분리 후의 상층액의 색은 P3DDT 용액의 색과 차이가 없어 Arc SWNT가 제대로 분산이 되지 않았음을 알 수 있었다. 또한 원심 분리 후 상층액의 흡광도 측정에서 금속성 SWNTs 피크(약 680 nm) 및 반도체성 SWNTs 피크(약 970 nm)가 모두 사라졌으며, 금속성 및 반도체성 SWNTs가 모두 침전되었음을 알 수 있었다.

[0159] 상기 결과의 차이는 CoMoCat SWNTs 및 HiPCO SWNTs는 직경이 1nm 이하이므로 P3DDT의 탄화촉매에 의해 결합 또는 캡슐화(encapsulate)가 잘 이루어지는 반면에, Arc SWNTs의 직경이 1 nm보다 크기 때문에(약 1.2nm) 결합 또는 캡슐화가 잘 이루어지지 않기 때문인 것으로 생각된다.

[0161] <실험 예 6: 용매로서 o-dichlorobenzene을 사용한 배스 소니케이션 분산 효율 확인>

[0162] 6-1: CoMoCat SWNT 및 o-dichlorobenzene 용매를 사용한 실험 결과

[0163] 용매로서 톨루엔이 아닌 o-dichlorobenzene을 사용하는 점을 제외하고는 나머지 실험은 상기 실험 예 5와 동일하게 하여 배스 소니케이션의 분산 효율을 확인하였다.

[0164] 도 8 및 도 9를 참조하면, CoMoCAT SWNT 및 HiPCO SWNT 모두 원심분리 후 상층액이 검은색을 나타내는 점에서 분산은 잘 이루어졌으나, 상층액의 흡광도 측정 결과 금속성 SWNTs이 제대로 침전되지 않았다는 것을 알 수 있었다. 이는 P3DDT와 결합하지 않은 금속성 SWNTs가 원심분리 과정에서 침전되지 않고 상층액에 잔존하기 때문인 것으로 생각된다. 용매로서 o-dichlorobenzene을 사용하는 경우 SWNT와 밀도의 차이가 크지 않고 SWNTs에 대한 용해도가 매우 높기 때문에 SWNT가 잘 침전되지 않으며, 더 나아가 P3DDT와 SWNTs의 결합이 잘 이루어지지 않는 것으로 생각된다.

[0165] 금속성 SWNT의 분리 효율이 톨루엔과 대비하여 낮아졌음은 대조군의 400 내지 520nm에서 나타나는 금속성 SWNT 피크에 의해 나타나는 굴곡이 완전히 매끄러워지지 않음을 확인함으로써 알 수 있었다.

[0166] 톨루엔과 o-디클로로벤젠의 밀도 및 SWNT 용해도는 하기 표 1과 같다.

표 1

Material		Density(g/cm ³)	SWNT solubility (mg/L)
solvent	Toluene	0.867	< 1
	o-dichlorobenzene	1.3	95
SWNT	HiPCO	1.6	-
	CoMoCAT	1.7 - 1.9	-

[0169] <실험 예 7: 분산 방법에 따른 분산 안정도 차이 확인>

[0170] ELS(electrophoretic light scattering)으로 팁 소니케이션과 배스 소니케이션에 의한 SWNT 분산액(원심분리 후 반도체성 SWNT를 분리한 상층액의 안정도)의 분산 안정도 차이를 비교하였다.

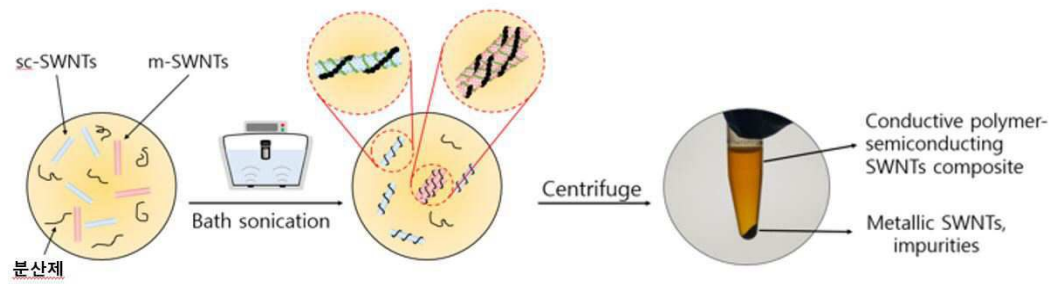
[0171] 도 10은 시간의 흐름에 따라 분산제-반도체성 SWNT 복합체의 입자 크기를 각 샘플별로 세 번 ELS로 측정하고 평균값을 나타낸 결과이다. 도 10을 참조하면, 배스 소니케이션 방법에 의한 SWNT 분산액은 팁 소니케이션 방법에 의한 것보다 오차(Y error)가 적었으며 입자의 크기가 항상 작았다.

[0172] 또한 팁 소니케이션 방법에 의한 분산액은 배스 소니케이션에 의한 분산액보다 bundling이 더 빠르게 진행됨을 알 수 있다(도 11 참조).

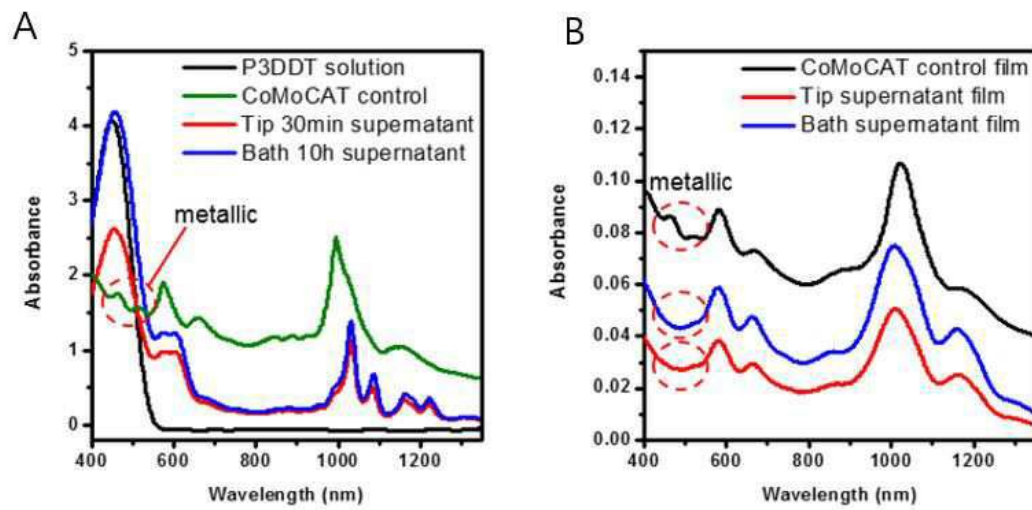
부호의 설명

도면

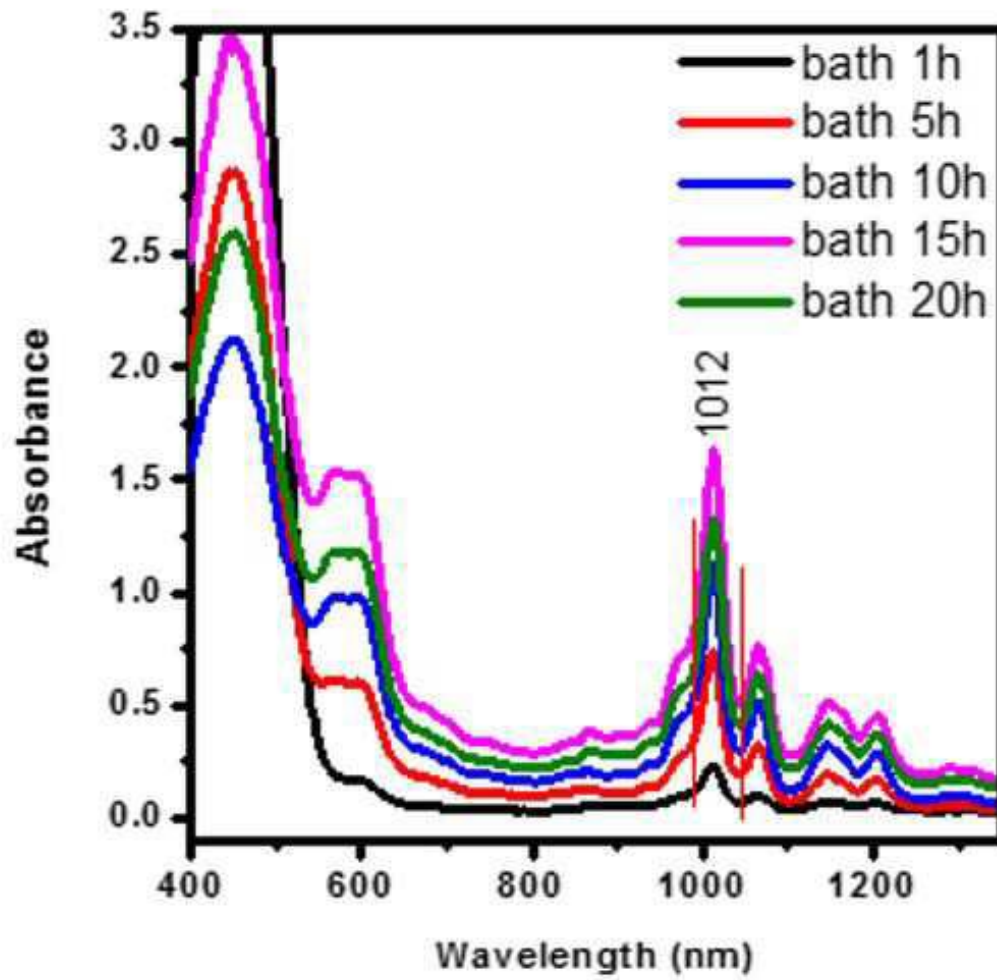
도면1



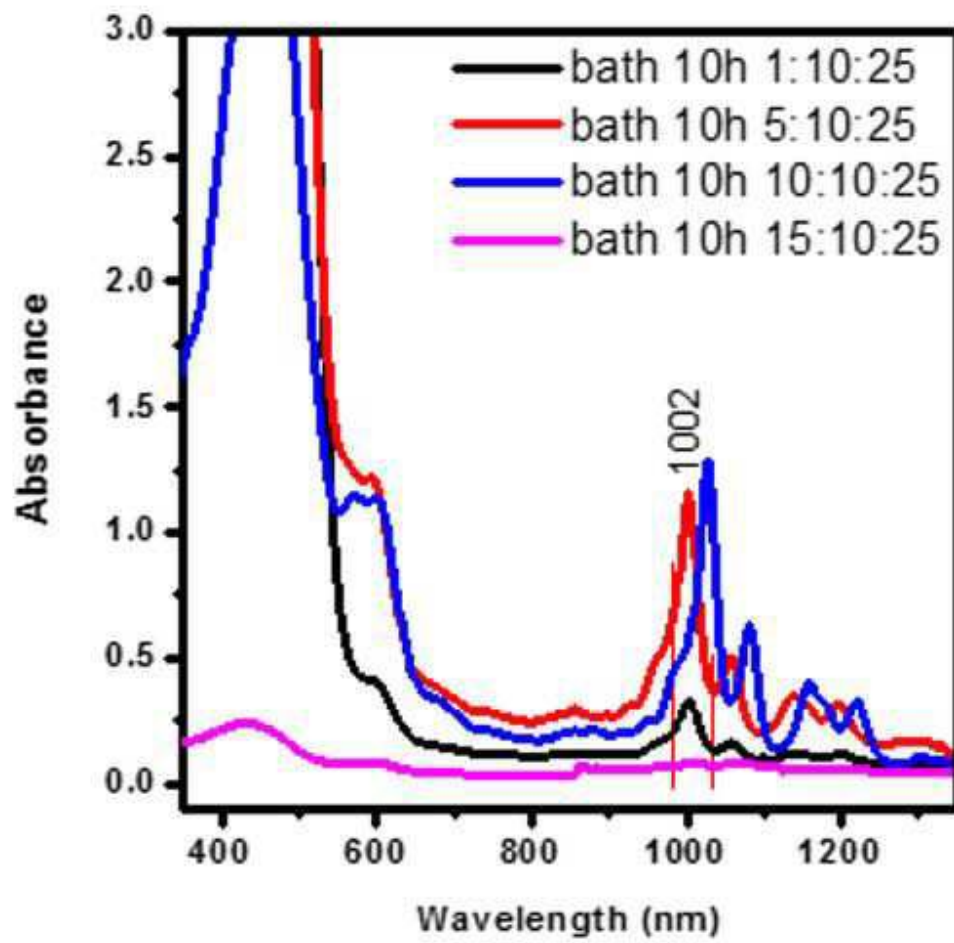
도면2



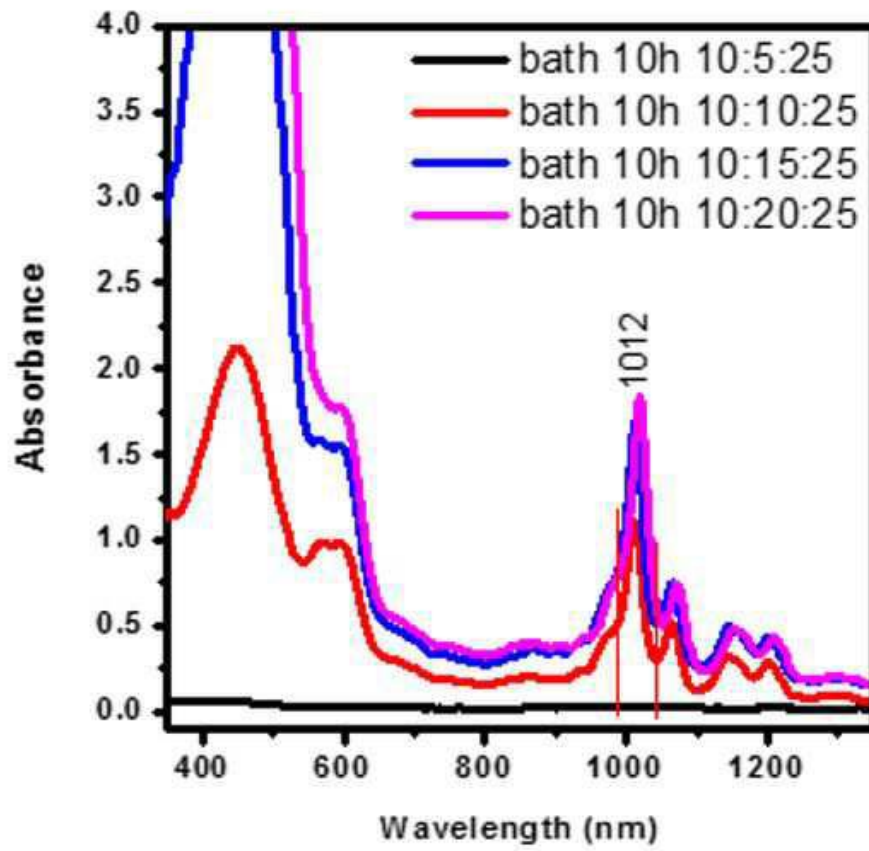
도면3



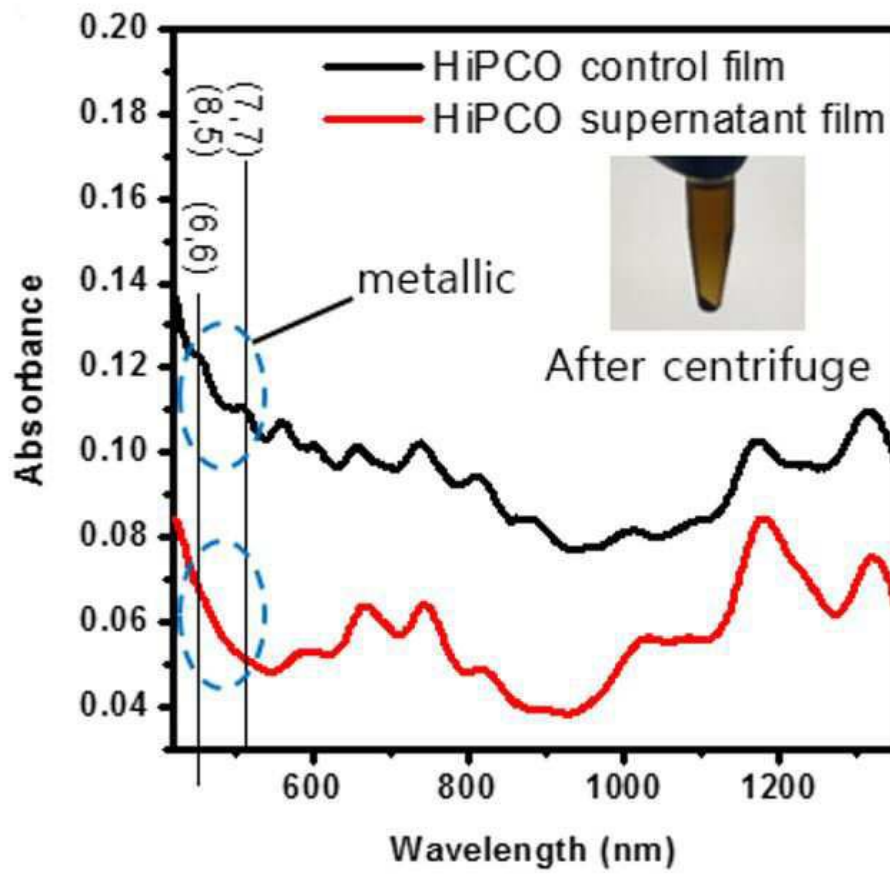
도면4



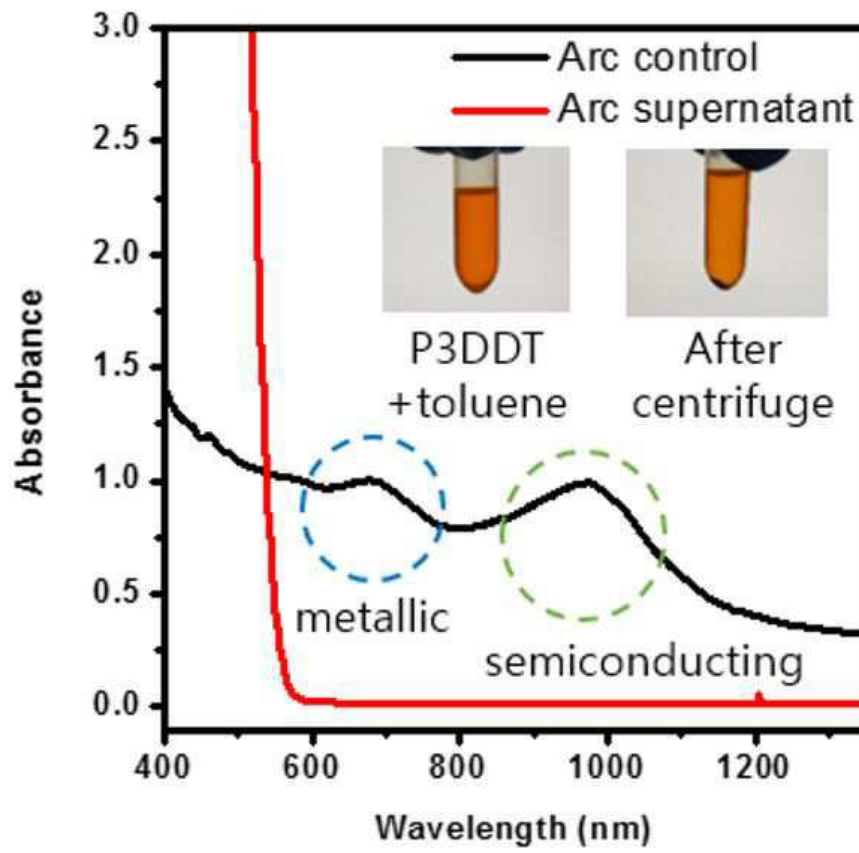
도면5



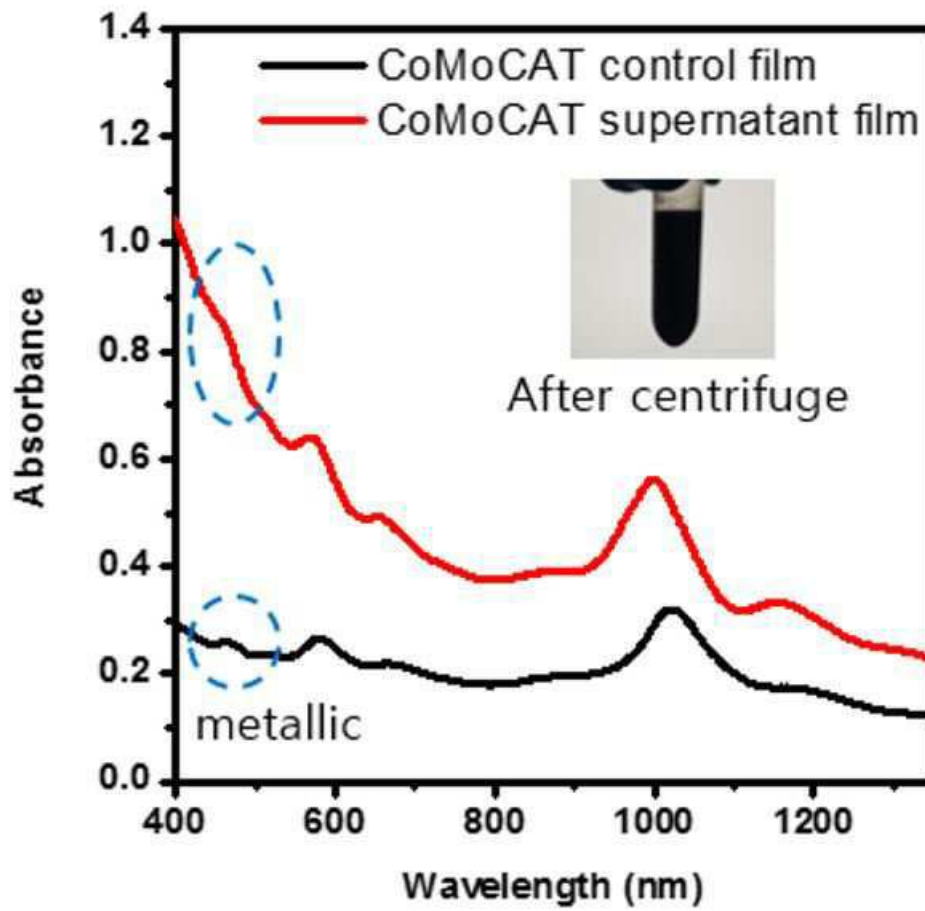
도면6



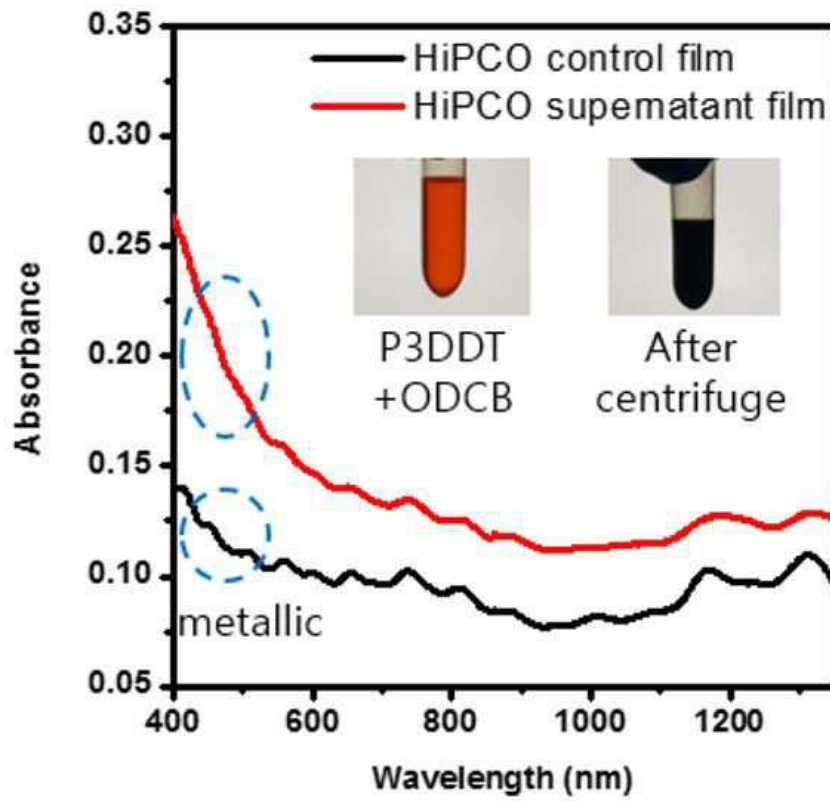
도면7



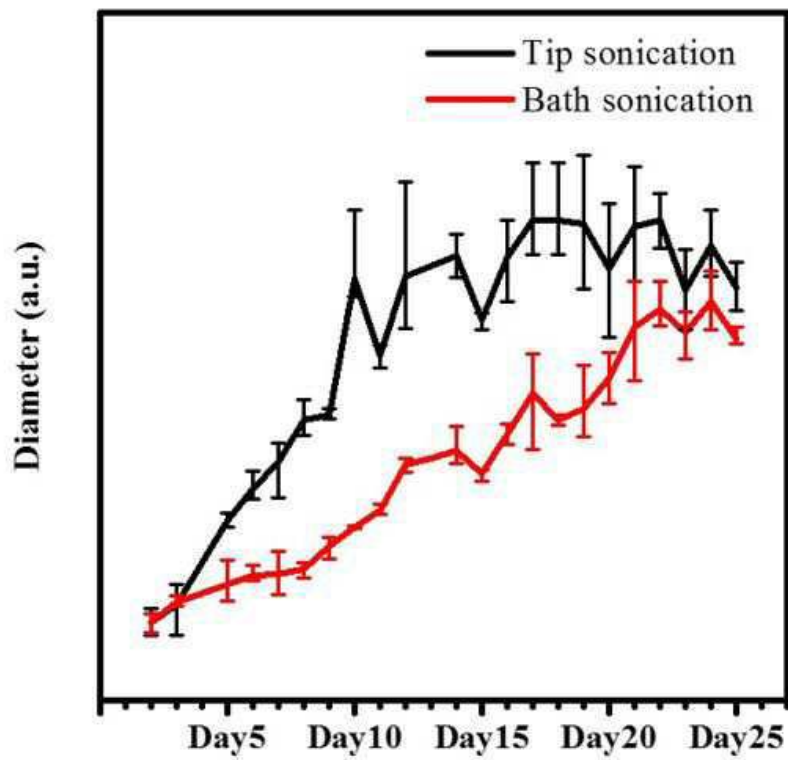
도면8



도면9



도면10



도면11



도면12

