



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0123108
(43) 공개일자 2012년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 1/00 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7022299
(22) 출원일자(국제) 2010년12월28일
심사청구일자 2012년08월24일
(85) 번역문제출일자 2012년08월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/062244
(87) 국제공개번호 WO 2011/090718
국제공개일자 2011년07월28일
(30) 우선권주장
61/297,986 2010년01월25일 미국(US)

(71) 출원인
카네카 노스 아메리카, 엘엘씨
미국 77057 텍사스주 파사데나 언더우드 로드
6161
더 텍사스 에이 앤드 웨 유니버시티 시스템
미국 텍사스주 77843-3369 컬리지 스테이션 티에
이엠유 3369

(72) 발명자
수 형-주에
미국 77845 텍사스주 컬리지 스테이션 벨리 브룩
서클 4605
장 시
미국 77840 텍사스주 컬리지 스테이션 네이글 스
트리트 402 아파트먼트 211
니시무라 리치
미국 77059 텍사스주 휴스턴 밀 가든 코트 13819
(74) 대리인
유미특허법인

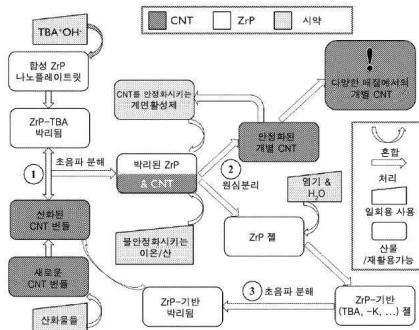
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 디번들링된 나노튜브들의 분산 및 회수

(57) 요 약

나노튜브들을 분산시키기 위한 방법으로서, 나노복합재료 용액(nanocomposite solution)을 형성하는 단계; 연관된 나노튜브들 및 나노 플레이트릿(nano platelet)들을 구비하는 단계; 상기 나노복합재료 용액에 계면 활성제(surfactant)를 혼합하는 단계; 상기 나노복합재료를 용액에서 분리시키는 단계로서, 상기 나노튜브들은 계면활성제 용액에 부유되어 유지되는, 상기 분리 단계; 및 용액 내에 상기 나노튜브들을 격리하는 단계를 포함한다. 소정이 경우들에서, 이러한 방법은 용액 내에 나노튜브들을 기능화하는 단계를 더 포함한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 나노튜브(nanotube) 및 적어도 하나의 나노플레이트릿(nanoplatelet)을 구비하는 나노복합재료 용액을 형성하는 단계;

상기 나노복합재료 용액에 적어도 하나의 계면활성제를 혼합하는 단계;

상기 나노복합재료를 분리하는 단계로서, 상기 나노튜브는 상기 계면활성제 용액에서 부유되도록 유지되고 상기 나노플레이트릿은 침전되는, 상기 분리 단계; 및

용액 내에서 상기 나노튜브를 격리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

나노복합재료 용액을 형성하는 단계는:

상기 나노튜브를 산화하는 제1 용액에 적어도 하나의 나노튜브를 첨가하는 단계;

산화된 나노튜브 용액을 형성하기 위해서 상기 나노튜브를 상기 제1 용액으로부터 격리하고 수용성 용매에서 상기 나노튜브를 재부유시키는 단계;

박리된 나노플레이트릿 용액을 형성하기 위해서, 상기 나노플레이트릿을 박리하는 제2 용액에 적어도 하나의 나노플레이트릿을 첨가하는 단계; 및

상기 적어도 하나의 나노플레이트릿과 연관된 적어도 하나의 박리된 나노튜브를 포함하는 나노복합재료 용액을 형성하기 위해, 상기 산화된 나노튜브 용액과 박리된 나노플레이트릿 용액을 혼합하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노복합재료 용액에 적어도 하나의 계면활성제를 혼합하는 단계는, 음이온 계면활성제들, 양이온 계면활성제들, 및 그들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 계면활성제를 첨가하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 나노복합재료 용액에 적어도 하나의 계면활성제를 혼합하는 단계는, 약 0.01 wt% 내지 약 10 wt% 사이의 중량에 의한 농도에 상기 계면활성제를 첨가하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 나노복합재료 용액에 적어도 하나의 계면활성제를 혼합하는 단계 동안에 상기 나노복합재료 용액을 기계적으로 교반하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 나노복합재료를 분리하는 단계는, 적어도 하나의 이온성 용액을 혼합하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 나노복합재료를 분리하는 단계는, 상기 나노플레이트릿들을 침전시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 나노플레이트릿들을 침전시키는 단계는, 상기 나노튜브들로부터 상기 나노플레이트릿들을 분해시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 적어도 하나의 이온성 용액은 산성 용액을 더 포함하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 산성 용액은 약 0.1 mM 내지 약 900 mM 사이의 농도를 갖는, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 용액 내에서 상기 나노튜브를 격리하는 단계는, 필터링(filtering), 원심분리, 건조, 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 한 프로세스를 더 포함하는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 용액을 원심분리하는 것은 적어도 약 1,000 G의 상대적인 원심력(RCF)을 포함하는, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 용액 내에서 상기 나노튜브들을 격리하는 단계는:

상기 용액 내에서 상기 나노튜브들을 기능화하는 단계; 및

상기 나노튜브들을 용매에 분산시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 나노튜브들을 기능화하는 단계는, 화학적으로 활성인 용액을 혼합시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

술파닐아미드 용액을 혼합시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 용매에서 상기 나노튜브들을 분산시키는 단계는:

상기 나노튜브들을 세척하는 단계;

상기 나노튜브들을 용액으로부터 필터링하는 단계;
상기 나노튜브들을 건조시키는 단계; 및
상기 나노튜브들을 용매에 재분산시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 나노튜브들을 세척하는 방법은, 계면활성제 용액을 제거하는 단계, 및 용액 잔여물을 기능화시키는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 적어도 하나의 침전된 나노플레이트릿을 수집하는 단계;

상기 나노플레이트릿을 재부유시키는 단계; 및

적어도 하나의 부가적인 나노튜브 용액과 혼합하기 위해 상기 나노플레이트릿을 재활용하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 나노플레이트릿을 재부유시키는 단계는, 상기 나노플레이트릿을 재박리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 적어도 하나의 부가적인 나노튜브 용액과 혼합하기 위해 상기 나노플레이트릿을 재활용하는 단계는, 상기 재활용된 나노플레이트릿들에 대한 나노튜브 친화력에 의해 상기 적어도 하나의 부가적인 나노튜브 용액에서 상기 나노튜브들을 분류하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 재활용된 나노플레이트릿들에 대한 친화력에 의해 상기 나노튜브들을 분류하는 것은, 상기 재활용된 나노플레이트릿들과 상기 나노튜브들의 부분을 응집하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 용액 내에 상기 격리된 나노튜브들을 매트릭스에 혼합하는 단계를 더 포함하고, 상기 매트릭스는 액체들, 오일들, 잉크들, 폴리머들, 에폭시들, 수지들, 왁스들, 합금들, 나노클레이들, 또는 그들의 조합을 포함하는, 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 나노튜브들을 처리하는 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로는, 본 발명은 용액에 분산된 나노튜브들을 회수하고 격리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 나노튜브들은 중요한 기계적, 전기적, 및 열적 특성을 나타내는 신규한 유형의 나노구조들이며, 따라서 항공

우주 산업, 자동차 산업, 미세 전자 산업, 광전지 산업, 및 에너지 전송 산업에 있어서 나노스케일 프로브 디바이스들, 에너지 저장 컴포넌트들, 센서들, 내연(flame retardant) 물질들, 전도성 잉크, 및 전기 컨덕터들과 같은 잠재적 애플리케이션들을 갖는다. 부가적으로, 나노튜브들은 탄소, 규소, 산화금속 또는 다른 무기 화합물들을 포함하는 다양한 상이한 물질들로 구성될 수도 있다. 나노튜브들은 다중벽 나노튜브(multi-walled nanotubes: MWNT) 및 단일벽 나노튜브들(single-walled nanotubes: SWNT)로 분류될 수도 있다. 특히 SWNT는 현저한 특성들을 나타내지만 개별적으로 조작(manipulation)하기 어렵다.

[0003] 특히, 합성 후에 SWNT 나노튜브들은 로프형(roped) 구성, 번들형(bundled) 구성, 및 엉킴형(entangled) 구성으로 형성되기 위한 친화력(affinity)을 나타낸다. 집합된 나노튜브 번들(aggregated nanotube bundle)들은 계산에 의해 예측된 이론적인 유리한 특성들을 나타내지 않는다. 유기 매질 및 무기 매질에서 사용하기 위해 나노튜브들을 분산시키는 것의 기술적 이점은, 재료의 구조적, 기계적, 전도성 또는 열적 요소로서 작용하는 균일한 나노튜브 분포를 가진 물질을 생성하는 데 영향을 미친다.

[0004] 나노튜브들의 집합(aggregation) 및 번들링(bundling)은 나노스케일 애플리케이션들에서 그들의 이점이 되는 특성을 최대화하기 위한 이러한 구조들의 실행에 대한 제약을 나타낸다. 나노튜브들을 분산시키는 종래의 시도들은, 장기 초원심 분리법(long term ultra-centrifugation)을 포함하는 공유 및 비공유 기능화(covalent and noncovalent functionalization)를 포함해왔다. 공유 기능화는 매우 효율적이지만 물리적 및 전기적 특성들의 상당한 저하를 초래한다. 초원심 분리법은 온전하고 개별적으로 분산된 나노튜브(intact and individually dispersed nanotubes)를 생성할 수 있지만 분산된 나노튜브의 낮은 수율로 인해 비효율적이다.

[0005] 나노튜브 번들들을 완전히 분산시키는 데 있어서의 어려움으로 인해, 개별 나노튜브들의 위치 및 배향에 대한 차이 제어는 상업적인 애플리케이션에 부가적인 장애를 나타낸다. 그와 같이, 조성들에 있어서의 나노튜브들의 균질 결합(homogeneous incorporation)은 나노 스케일 물질들의 사용에 대해 제한되어 왔다. 증착 후 배열(post-deposition alignment)을 위해 고온과 레이저를 사용하는 방법이 학문적으로 시도되었으나 상업적인 규모의 애플리케이션들에는 실현되지 않았다. 부가적으로, 이러한 기술들은 나노튜브들 또는 지지 기판을 비가역적으로 제거, 손상 또는 변화시키기 때문에, 이러한 방법들은, 고분자 나노복합재료 및 나노튜브들을 갖는 미세전자 부품을 제조하는 데 있어서 비현실적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 결과적으로, 배치, 보다 높은 정확성을 갖는 배열, 및 기판 상에 또는 그 내부에 삽입되는 순서를 위해 나노튜브를 분산시키고 혼탁액들로부터 나노튜브 회수하는 데 적절한 물리적 방법에 대한 필요가 존재한다.

과제의 해결 수단

[0007] 나노복합재료 용액(nanocomposite solution)을 형성하는 단계; 연관된 나노튜브들 및 나노 플레이트릿(nano platelet)들을 구비하는 단계; 나노복합재료 용액에 계면 활성제(surfactant)를 혼합하는 단계; 용액에서 나노복합재료를 분리시키는 단계로서, 나노튜브들이 계면활성제 용액에 부유되어 유지되는, 분리 단계; 및 용액에서 나노튜브들을 격리하는 단계를 포함하는, 나노튜브를 분산시키는 방법을 제공한다. 특정 경우들에서, 이러한 방법은, 용액에서 나노튜브들을 기능화하는 단계, 나노튜브들을 용액으로부터 격리시키는 단계, 및 용매에서 나노튜브들을 분산시키는 단계를 더 포함한다.

[0008] 본 방법은 또한 나노튜브를 산화시키는 제1 용액에 적어도 하나의 나노튜브를 부가하고, 제1 용액으로부터 나노튜브를 격리하고, 산화된 나노튜브 용액을 형성하기 위해 수용성 용매에 나노튜브를 재부유(resuspend)시키고, 박리된 나노플레이트릿 용액(exfoliated nanoplatelet solution)을 형성하기 위해 나노플레이트릿을 박리하는 제2 용액에 적어도 하나의 나노플레이트릿을 부가하고, 적어도 하나의 나노플레이트릿과 연관된 적어도 하나의 박리되거나 풀려진(disentangled) 나노튜브를 포함하는 나노복합재료 용액을 형성하기 위해 산화된 나노튜브 용액 및 박리된 나노플레이트릿 용액을 혼합하는 것에 의해, 나노 복합재료를 형성하는 단계를 포함한다.

[0009] 이상에서는, 이하의 본 발명의 상세한 설명이 더 잘 이해될 수 있도록 하기 위해 본 발명의 특징들 및 기술적 이점들을 광범위하게 개략적으로 서술하였다. 본 발명의 청구범위의 대상을 형성하는 본 발명의 부가적인 특징들 및 이점들이 이하에서 서술될 것이다. 서술되는 개념이나 특정한 실시예들이 본 발명과 동일한 목적을 수행하기 위한 다른 구조들을 변형하거나 설계하기 위한 기초로서 쉽게 이용될 수 있다는 것이 본 기술분야의 당업자들에게 쉽게 이해되어져야 한다. 그러한 등가의 구성들이 첨부된 청구범위에 제시된 본 발명의 취지와 범위

로부터 벗어나지 않는다는 것이 또한 본 기술분야의 당업자들에게 인식되어져야 한다.

도면의 간단한 설명

[0010]

본 발명의 바람직한 실시예들에 대한 상세한 설명에 있어서, 첨부된 도면들이 참조될 것이다.

도 1은 본 개시의 한 실시예에 따라 나노튜브들을 분산시키고 회수하기 위한 방법의 개략도를 예시한다.

도 2는 본 개시의 한 실시예에 따라 박리된 나노튜브들로부터 ZrP 나노플레이트릿들을 분리시키기 위한 제안된 메커니즘의 개략도를 도시하며, (A)는 수용성 매질에서의 사전처리된 큰 집합체이고, (B)는 양으로 하전된 나노플레이트릿들이 음으로 하전된 나노튜브 집합체들에 부가되어 정전기적으로 결합되어 있는 것이며, (C)는 나노튜브들이 작은 범들들로 테더링(tether)된 후에 초음파분해(sonication) 하에서 나노플레이트릿들에 의해 개별튜브로 되는 것을 보여주며, (D)는 나노튜브들을 안정화하기 위해 비이온성 또는 이온성 계면 활성제가 첨가되는 것을 나타내며, (E)는 계면활성제들이 용액 내의 나노튜브들을 안정화시키는 동안 상기 시스템의 pH 값의 이온 강도를 주의깊게 조절함으로써 ZrP 나노플레이트릿들이 침전되는 것을 나타내며, (F)는 나노튜브들이 수용성 매질에서 개별적으로 분산되고, 계면활성제들에 의해 안정화되며, ZrP 나노플레이트릿이 없도록 유지되는 것을 보여준다.

도 3은 농도 및 흡수 강도에 대한 대응하는 눈금이 매겨진 곡선들로 상이한 농도들에서 (A) SWNT들 및 (B) MWNT들의 분산액의 UV 흡수 스펙트럼들을 예시한다.

도 4는 개별적인 CNT들을 수용성 용액들로부터 유기 시스템들로 전이하는 것과 기능화의 개념적이고 실제적인 예를 예시하며, (A) 술파닐아미드(sulfanilamide)의 농축된 아세톤 용액이 개개의 CNT들을 기능화하기 위해 SDS 수용액에 부가되고, (B) 술파닐아미드로 기능화된 CNT들이 물에 불용성이 되고 아세톤 상으로 응축되어 응집(flocculation)을 형성하며, (C) CNT 집합체들은 초음파 분해 하에서 아세톤으로 재분산된다.

도 5는 (A) UV-vis-NIR, (B) 라만 스펙트럼들, 및 (C) 나노플레이트릿-지원 디번들링(nanoplatelets-assisted debundling) 이전 및 이후의 SWNT 라만 스펙트럼의 RBM 영역을 포함하는 분석 곡선들을 도시한다. 검은색 선들은 사전 처리된 SWNT 범들들을 나타낸다. 회색 선들은 ZrP 나노플레이트릿들로 박리된 SWNT들을 나타낸다. CNT 와 ZrP의 중량 비율은 1 대 5이다.

도 6은 (A) CNT-나노플레이트릿 혼합물 내의 박리된 ZrP 나노플레이트릿들이 (B) 강한 이온 강도 또는 (C) 산성 조건의 효과 하에서 집합.aggregate)되며, (D) 이온 유도 침전(ion-induced precipitates)의 분리, 또는 (E) 원심분리를 통한 나노플레이트릿들의 산 유도 침전(acid-induced precipitates)을 예시한다.

도 7은 HCl/SDS 방법을 사용하는 ZrP 분리 이전 및 이후의 (A) SWNT 들 및 (B)MWNT들의 EDS 패턴들 및 요소 맵핑(elemental mapping)을 예시한다. 어두운 도트들(dark dots)은 C-요소로부터의 신호를 나타내고 밝은 도트들(bright dots)은 P-요소로부터의 신호를 나타내며, 시료대(specimen mount)의 배경은 회색이며 밝은 도트들과 섞이지 않아야 한다.

도 8은 KCl/트리톤(Triton) 방법을 사용하는 ZrP 분리 이전 및 이후의 (A) SWNT들 및 (B) MWNT 들의 EDS 패턴들과 요소 맵핑을 예시하며, 어두운 도트들은 C-요소로부터의 신호를 나타내고 밝은 도트들은 P-요소로부터의 신호를 나타낸다.

도 9는 사전 처리된 SWNT들과 비교하여 ZrP-지원 박리 및 ZrP 제거 후에 SDS 수용성 용액에서 안정화된 SWNT들의 (A) 라만 스펙트럼, 및 (B)RBM 영역을 예시한다.

도 10은 사전 처리된 SWNT들과 비교하여, ZrP 지원형 박리, 및 ZrP 및 SDS 제거 후에 피페리딘(piperidine) 및 CTAB 용액들로 전달된 SWNT들의(A) 라만 스펙트럼, 및 (B) RBM 영역을 예시한다.

도 11은 물 대 에탄올의 상이한 비율 농도들로의 정제된 ZrP 분산액들의 시각적 외관을 예시한다.

도 12는 SWNT들, 트리톤(Triton), 및 박리되고 정제된 ZrP 나노플레이트릿들을 포함하는 혼합물로부터 분리된 상청액(supernatant) 및 집합체(aggregate)의 라만 스펙트럼을 예시한다.

도 13은 (A) ZrP 나노플레이트릿들로 박리된 SWNT들, 및 (B) 나노플레이트릿으로부터 분리된 SWNT들의 TEM 현미경 사진과 (C) PSS 수용성 용액으로 전이된 SWNT들의 SEM 현미경사진을 예시한다.

도 14는 ZrP 분리 (A) 전 및 (B) 후의 풀려진 MWNT들의 TEM 현미경 사진들을 예시한다 명확성을 위해, 많은

ZrP 나노플레이트릿들 중 두 개는 도 14A에서 동그라미 쳐져 있다.

도 15는 1:5 질량 비율로의 SWNT와 K⁺ 이온화된 ZrP 나노플레이트릿들의 TEM 전자현미경 사진을 도시한다.

도 16은 나노플레이트릿들로부터 분리되고 SDS 수용성 용액에 분산된 개별 XD-CNT들의 TEM 현미경 사진; (B) 아세톤에 분산된 술파닐아미드-기능화된 XD-CNT들의 OM 이미지; 기능화된 XD-CNT들의 (C) 저배율 TEM; 및 (D) 고배율 TEM 현미경 사진을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 특정 용어들이 특정한 시스템 컴포넌트들을 인용하기 위해 이하의 설명 및 청구범위에 걸쳐 사용된다. 본 명세서는 명칭은 다르지만 기능에서 차이가 없는 컴포넌트들 간에 구분하도록 의도되지 않는다.
- [0012] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "나노튜브(들)" 또는 NT(s)는 적어도 약 0.2 nm의 직경, 약 20nm보다 큰 길이, 적어도 약 10의 애스펙트비(길이 대 직경 비)(aspect ratio), 및 하나 이상의 층을 포함하는 외부벽들을 갖는 임의의 다원자 분자, 또는 원통형 원자 동소체를 지칭하는 것이다.
- [0013] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "탄소 나노튜브(들)" 또는 CNT(s)는 원통형 탄소 동소체를 지칭하는 것이며, 약 0.2nm보다 큰 직경 및 하나 이상의 그라핀 층을 포함하는 외부벽들을 갖는다.
- [0014] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "단일벽 나노튜브(들)" 또는 "SWNT(들)"은 한 층을 포함하는 외부벽들을 갖는 임의의 나노튜브를 지칭한다. 부가적으로, "다중벽 나노튜브(들)" 또는 "MWNT(들)"은, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 적어도 두 개의 층들을 포함하는 외부벽들을 갖는 임의의 나노튜브를 지칭한다. 비록 본 명세서가 탄소 나노튜브(들)의 애플리케이션만으로 제한되는 것은 아니지만, 본 명세서의 "SWNT들" 및 "MWNT들"은 "단일벽 탄소 나노튜브(들)" 및 "다중벽 탄소 나노튜브(들)"이라는 것이 이해될 수 있다.
- [0015] 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "분산(disperse)", "디로프(de-rope)", 또는 "디번들(de-bundle)"의 용어들은 번들(bundle)형, 로프(rope)형, 집합체(aggregate)형, 클럽프(clump)형, 뒤얽힘(interwinded)형, 또는 유사 형태로부터 각각의 나노튜브들의 실질적인 분리(separation) 또는 풀림(disenchantment)을 나타낸다.
- [0016] 부가적으로, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "박리(exfoliate)"라는 용어는 물질로부터 층을 제거하는 프로세스를 지칭한다. "박리됨(exfoliated)"이라는 용어는 한 층을 벗겨낸 나노구조를 지칭한다. 대안적으로, 본 명세서에서 "박리됨"은, 유사한 나노물질들의 번들, 다발 또는 집합체로부터 층들을 벗겨내어진, 부분적으로 분산되거나, 개별적으로 분산되거나, 또는 단순분산된 나노물질들을 지칭한다.
- [0017] 부가적으로, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "나노복합재료(nanocomposite)" 또는 "하이브리드(hybrid)"와 같은 용어들은 그 용어보다 선행된 물질들의 조합, 혼합 또는 복합재료를 지칭하지만, 포함된 물질만으로 제한되지는 않는다.
- [0018] **개요:** 도 1은 본 명세서의 한 실시예에 따른 개요를 도시한다. 예컨대, 이러한 방법은, 나노튜브들의 사전 처리, 나노플레이트릿들의 박리, CNT의 나노플레이트릿-지원 분산. 나노튜브들을 나노튜브-나노플레이트릿 혼합물로부터 회수, 및 부가적인 라운드의 나노튜브 분산을 위해 재사용될 나노튜브들의 재활용을 포함하는, 나노튜브 디번들링 또는 회수 프로세스를 포함한다. 화학적 방법들에 의한 탄소 나노튜브들의 분산 및 증착 방법들이, 예컨대 미국 특허출원 제12/112,675호, "Dispersion, Alignment and Deposition of Nanotubes" 및 미국특허출원 제61/159,192호, "Preparation of Isolated Nanotubes and Related Polymer Nanocomposites" 같이, 이전에 개시되었으며, 이 두 출원은 모든 목적들을 위해 전체가 참조로서 본 명세서에 결합되고, 본 명세서는 나노튜브들을 격리하고 나노튜브들을 용액내의 나노복합재료로부터 회수하는 대안적인 방법에 접근한다.
- [0019] **나노튜브들:** 본 명세서에서 조작된 나노튜브들은 상업적으로 이용가능하다. 개시된 방법의 실시예에서 이용된 나노튜브들은, 본 기술분야의 당업자들에게 이해되는 바와 같이, 임의의 합성 분류법으로 된 것이다. 나노튜브들은 탄소, 규소, 금속들 또는 무기 화합물과 같은 임의의 물질로 구성되지만 그에 제한되지는 않는다. 나노튜브들은, 제한없이, 단일벽 나노튜브들, 다중벽 나노튜브들, 또는 그 조합을 포함한다. 나노튜브들은 약 0.2 nm 내지 약 30nm 사이의 직경을 가지며, 바람직하게는 약 1nm 내지 약 10nm 사이의 직경을 갖는다. 나노튜브들은 적어도 약 20의 애스펙트비, 즉 길이 대 직경 비, 바람직하게는 적어도 약 30의 애스펙트비, 가장 바람직하게는 적어도 약 1000의 애스펙트비를 갖는다.
- [0020] 예들에서, 나노튜브들은 탄소 나노튜브들이다. 탄소 나노튜브들은 약 0.2nm 내지 약 20 nm 사이의 직경을 갖는다. 탄소 나노튜브 길이는 적어도 약 100 nm 이다. 특정한 실시예들에서, 길이는 적어도 1000 nm 이다. 탄소

나노튜브 애스펙트비는 적어도 20, 특정한 실시예들에서는 적어도 1000이다. 탄소 나노튜브들은 단일벽 탄소 나노튜브(SWNT)들, 또는 다중벽 탄소 나노튜브(MWNT)들을 포함한다. 특정한 경우들에서, 나노튜브들은, Carbon Nanotechnologies, INC 및 UNIDYMTM으로부터 이용가능한 것과 같은, XD-Grade 나노튜브들 또는 HIPCO[®] SWNT를 포함한다. 특정한 경우들에서, SWNT들은 금속 SWNT들 및 반도체성 SWNT들의 혼합물을 포함한다. 희망들이 이론에 의해 제한됨없이, SWNT 그라핀 격자의 랩핑 방향성(wrapping directionality)은, 제한없이 전도성 및 반도체성을 포함하여 나노튜브의 복수의 특성들을 결정한다. 예컨대, 고전도성을 갖는 나노튜브들은 금속 SWNT들로 고려될 수 있으며, 저전도성을 갖는 나노튜브들은 반도체성 SWNT들로 고려될 수 있다. 당업자에게 이해할 수 있는 것과 같이, 나노튜브들은 전도성 나노튜브들과 반도체성 나노튜브들의 혼합물이 될 수도 있다.

[0021]

실시예들에서, 나노튜브들은 기능화된 나노튜브들이다. 기능화된 나노튜브들은, 외부벽들이 기능적인 그룹들(functional groups)을 포함하도록 외부벽들을 화학적으로 처리한 나노튜브들을 포함한다. 특정 실시예에서, 기능화된 나노튜브들은 산화 나노튜브들을 포함한다. 이론에 의한 제한 없이, 나노튜브 용액 내의 산화 탄소들의 퍼센티지를 결정하는 것이 어려울 수도 있다. 그러나, 본 명세서의 방법은 최소 산화를 포함하여, 광범위한 산화 수준에 적용가능하다. 그와같이, 나노튜브들의 산화는 적어도 약 1%이며; 대안적으로 산화가 적어도 약 4%이고; 특정 경우들에서, 산화는 적어도 약 10%이다. 화학 처리는 화학적 활성 매질, 광화학 또는 전기화학 활성 환경에 노출시키는 것을 포함한다. 화학적 활성 매질 또는 환경은 산소산(oxyacid)들, 과산화물(peroxide)들, 산소 플라즈마, 극초단파(microwave), 볼타 펄스(voltaic pulse), 이들의 조합, 또는 당업자에게 공지된 다른 것일 수 있다. 실시예들에서, 산화 나노튜브들을 형성하기 위해서 산성 용액을 포함하는 화학적 활성 매질에 하나 이상의 나노튜브가 혼합된다. 산성 용액은 본 기술분야의 당업자에게 공지된 임의의 산을 포함한다. 바람직하게는, 산성 용액은 강산이다. 게다가, 산성 용액은 강산들의 혼합물을 포함한다. 제한되지 않는 예들에서, 적절한 산들은 농축된 황산, 농축된 질산, 및 그 조합을 포함한다. 특정 실시예들에서, 강산성 용액은 약 3:1의 부피비율로 농축된 황산을 농축된 질산에 포함한다. 나노튜브들은 약 반시간 내지 5시간 사이의 시간 동안, 바람직하게는 약 2시간 내지 5시간 사이의 시간동안, 가장 바람직하게는 약 2시간에서 3시간 사이의 시간동안, 초음파분해기를 사용하여 나노튜브들을 혼합함으로써 강산성 용액에서 산화된다. 예컨대, SWNT들이 적어도 약 3시간동안 화학적 활성 매질 내에서 초음파분해된다. 대안적인 실시예들에서, MWNT들은 화학적 활성 매질에서 적어도 약 2시간 동안 초음파분해된다. 나노튜브들은 심한 산화를 감소시키거나 방지하기 위해 약 상온에서 초음파분해된다. 산에서 초음파분해 후에, 산화된 나노튜브 집합체들이 단부에서 음으로 하전된 카르복시 그룹들(carboxylic groups)로 분해될 수도 있다. 당업자에게 이해될 수 있는 바와 같이, 산화 단계의 방법 및 기간은 소스(source), 배치(batch), 및 나노튜브 결합들에 의존한다. 특정 경우들에서, 나노튜브들은 본 프로세스에서 실행하기 위한 충분한 카르복시 기능성을 포함한다.

[0022]

산화된 나노튜브들은 산으로부터 격리되고, 예컨대 나노튜브들이 진공하에서 여과에 의해 격리된다. 추가적인 경우들에서, 산화된 나노튜브들은, 예컨대 PVDF (polyvinylidone fluoride) 멤브레인 필터와 같이, 필터 또는 멤브레인을 사용하여 격리된다. 비제한적인 예시적인 필터는 MilliporeTM에 의해 생산된 임의의 것일 수도 있다. 특정 경우들에서, 산화된 나노튜브들은 필터링동안 순한 용액(mild solution)으로 셋겨진다. 예컨대, 순한 용액은 중성 용액, 약염기성 또는 희석된 염기성 용액, 또는 그들의 조합을 포함한다. 희석된 염기성 용액은 예컨대 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘, 또는 제한없이 당업자에게 공지된 다른 것과 같은 임의의 염기를 포함한다. 예컨대, 희석화된 염기성 용액은, 그 염기가 약 5mM 내지 약 900mM 사이의 농도, 대안적으로 약 50 mM 내지 약 500 mM 사이의 농도를 갖도록, 수용성 용액을 포함한다. 특정 경우들에서, 100 mM 수용성 수산화 칼륨 용액이 산화된 나노튜브들을 필터링하고 셋는데 사용된다.

[0023]

필터링 및 격리 후에, 나노튜브들은 카르복시기 그룹들을 복구하기 위해 다른 산으로 추가적으로 셋겨질 수 있다. 당업자에 의해 이해될 수 있는 바와 같이, 희석 염기성 용액에서 셋는 것은 산화된 카르복시기 그룹들을 적어도 부분적으로 제거하거나 중화시킬 수 있다. 이론에 의한 제한 없이, 재부유(re-suspending) 전에 산으로 나노튜브들을 셋는 것은 격리된 나노튜브들 상에 산화된 카르복시기 그룹들을 복구한다. 예컨대, 산은 염산을 포함하고 대안적인 경우들로서 황산 또는 질산을 포함한다.

[0024]

격리된 나노튜브들은 수용성 용액에 재부유된다. 수용성 용액은, 이온이 제거된 물(de-ionized water)(D1 H₂O)와 같이, 본 기술분야의 당업자에게 공지된 것들 중 임의의 것이 될 수 있으나 그에 제한되는 않는다.

[0025]

수용성 용액 내의 나노튜브들의 중량 퍼센트(wt%) 농도는 0.001% 내지 5%, 더 바람직하게는 0.1% 내지 0.3%, 가장 바람직하게는 0.1% 내지 0.2%의 범위에 있다. 격리된 나노튜브들은 제한없이 교반(agitation), 흔들기(shaking), 또는 초음파 분해(sonication)에 의해 재부유될 수 있다.

[0026]

나노플레이트릿들: 나노플레이트릿들은 얇고 평면의 기하형태를 갖는 나노입자들이다. 나노플레이트릿들은 약 10nm 내지 약 20,000nm 범위의 직경을 가지며, 바람직하게는 나노플레이트릿 직경이 약 100nm 내지 1000nm 사이에 있다. 나노플레이트릿들은 직경 대 두께 비율로서 정의되는 애스펙트비가 약 10 내지 약 20,000 사이, 바람직하게는 약 100 내지 약 4000사이, 더 바람직하게는 약 100 내지 약 500 사이의 범위에 있다. 부가적으로, 나노플레이트릿들은, 원형, 직사각형, 삼각형, 또는 이들의 조합과 같이 제한없이 임의의 적절한 형태를 포함할 수 있다. 게다가, 나노플레이트릿들은 그라파이트, 무기 결정, 유기 결정, 몬모릴로나이트 클레이(montmorillonite clay)(나노클레이), 또는 이들의 조합과 같이, 제한없이 본 기술분야의 당업자에게 공지된 임의의 적절한 물질을 포함할 수 있다. 특정 실시예들에서, 나노플레이트릿들은 알파-인산 지르코늄 ($Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$), 이하에서 ZrP로 불리는 것과 같은, 무기 결정으로 구성된다.

[0027]

실시예들에서, 나노플레이트릿들은 박리된다. 박리된 나노플레이트릿들은 개별 결정 충들로 화학적으로 분리되거나 분리된 나노플레이트릿들이다. 박리된 플레이트릿들은 화학적 활성 매질로 생성된다. 예컨대, 화학적 활성 매질은 염기 수용성 용액을 포함한다. 수용성 용액은, 양성자들을 교환할, 본 기술분야의 당업자에게 공지된 임의의 용액을 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 적절한 용액들의 예들은 알코올-물(alcohol-water) 아민계(amine bases), 탄화 수소 용액들, 염 용액들, 수용성 염기 용액들, 또는 이들의 조합을 포함한다. 특정 경우들에서, 용액은 수용성 테트라 앤 부틸암모늄 수산화물(tetra-n-butylammonium hydroxide: TBA+OH) 용액이다. 수용성 용액은 DI H_2O 를 포함한다. 수용성 용액에서 나노플레이트릿들 대 염기의 몰중량(molar weight)은 약 1:0.05 내지 약 1:2이고, 바람직하게는 약 1:0.05 내지 약 1:1이고, 더 바람직하게는 약 1:0.8 내지 약 1:1이다.

[0028]

예컨대, 박리된 나노플레이트릿들은 양 측면들의 표면 상에 양의 정전기 전하(positive electrostatic charge)를 갖는다. 이론에 의해 제한됨없이, 양 측면의 표면 상에 양의 정전 전하를 갖는 나노플레이트릿은 탈양자화되고(deprotonated) 박리된 나노플레이트릿이다. 이론에 의해 제한됨없이, 박리된 나노플레이트릿 용액에서, 염기는 나노플레이트릿의 표면을 덮고 강하게 하전된 이온쌍들을 형성한다. 예컨대, 양이온들은 약 1mm의 직경을 가지는 집합체이며, 플레이트릿 간(inter-platelet)의 간격보다 훨씬 더 크다. 양전하는 염기 내의 이온들로부터 나온다. 플레이트릿들의 표면 상의 $P-O^-$ 로 쌍이 이루어졌을 때, 양이온은 부틸 체인(butyl chain)들의 방해로 인해 음전하에 가까이 오지 않으며, 따라서 강한 양전하를 나타내기 위해 판형(plate-like) 표면을 허용한다. 반응물의 반응 시간 및/또는 농도들은 애스펙트비들의 설계 범위를 갖는 ZrP 를 획득하기 위해 변화될 수 있다.

[0029]

추가적인 실시예들에서, 박리된 나노플레이트릿들은 재집합되어 복수회 배분산될 수도 있다. 예컨대, 나노플레이트릿들은 수용액에서 재집합되도록 다시 양자가 가해진다. 특정 실시예들에서, 박리된 나노플레이트릿들은 산성 용액 또는 산성 수용성 용액에 의해 다시 양자가 가해진다. 이론에 의한 제한없이, 염기(예컨대, TBA^+OH^-)를 갖는 새로 합성된 나노플레이트릿($Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$)의 공액은 HPO_4^{2-} 의 약산성($pKa=12.3$)으로 인해 가역적인 산-염기 반응이다. 그러므로, 강산(예컨대, $HCl(pKa=-6)$)의 부가는 나노플레이트릿들의 표면으로부터 TBA^+ 의 분리를 야기한다. 따라서, 나노플레이트릿들의 표면은 중화된다. 예컨대, 중화된 나노플레이트릿은 용액에서 느슨하게 재집합되는 경향이 있다. 이상과 같이, 이론에 의해 제한없이, 중화된 나노플레이트릿들은 새로 합성된 비박리된 나노플레이트릿들과 유사한 전하 상태를 가질 수 있다. 그러나, 중화된 나노플레이트릿들은 새로운 나노플레이트릿들에서 발견되는 바와 같은 최밀 충진(close-packed) 구조를 형성하지 않을 수도 있다. 또 다른 예들에서, 중화된 나노플레이트릿들을 용액 또는 허용되는 다른 습식 상태(wet state)로 유지시키는 것은 반복되는 탈양성자화(de-protonation) 및 재분산(re-dispersion)을 허용한다. 따라서, 나노플레이트릿들은 분산된 박리 상태(dispersed exfoliated state)와 뭉쳐진 상태(aggregated state) 사이에서 무한하게 재활용 가능하다.

[0030]

특정 경우들에서, 박리된 나노플레이트릿들은 또 다른 이온 용액에 의해 다시 재집합된다. 이론에 의해 제한됨없이, 이온 용액은 박리된 나노튜브들이 불안정화되도록 박리된 나노튜브들의 표면 상에서 양전하를 걸러낸다. 예컨대, 불안정화된 나노플레이트릿들을 용액 또는 또 다른 습식 상태로 유지시키는 것은 탈양성화(필요하다면) 및 재분산을 허용한다. 따라서, 그 나노플레이트릿들은 분산된 박리 상태와 집합된 상태 사이에 무한하게 재활용된다.

[0031]

박리된 나노튜브들. 실시예들에서, 산화된 나노튜브들을 박리하고 분산시키기 위해서, 수용성-산화 나노튜브 용액 및 수용성-박리 나노플레이트릿 용액이 혼합된다. 예컨대, 나노튜브 대 나노플레이트릿의 중량 비율은 약

1:1 내지 약 1:5 사이이다. 본 기술분야의 당업자에게 이해될 수 있는 바와 같이, 중량 비율은 나노튜브들의 유형, 길이, 직경, 및 결합 레벨에 따라 변화될 수 있다. 대안적으로, 그 중량 비율은 원하는 박리 효율, 최종 산물, 의도된 애플리케이션들, 및 박리의 프로세스들에 따라 변화될 수도 있다. 예들에서, 결합된 나노튜브/나노플레이트릿 용액은 약 10분 내지 약 60분 범위의 시간 동안 기계적으로 교반된다. 사용될 수 있는 기계적 교반 방법의 예들은 제한없이 흔들기(shaking), 젓기(stirring), 초음파분해(sonication), 또는 다른 기계적 수단들을 포함한다. 초기 기계적 교반 후에, 혼합물이, 예컨대 극초음파분해(ultra-sonication)에 의해 균일화된다. 균일화 동안의 온도는 약 4°C 내지 약 80°C, 바람직하게는 약 20°C 내지 약 40°C, 가장 바람직하게는 약 20°C 내지 약 30°C이다. 특정 경우들에서, 그 용액은 균일화를 위해 대략적으로 상온에서 극초음파분해된다. 예컨대, 그 용액은 약 0.5 내지 약 12 시간, 바람직하게는 약 1 시간 내지 12 시간, 가장 바람직하게는 약 1 시간 내지 약 8 시간 동안 극초음파분해된다. 특정 조건들에서, 시간 및 온도는 초음파분해기 전력과 용기 효율(bath efficiency)에 의존한다. 대안적인 조건들에서, 소스(source), 배치(batch), 및 카르복실기 기능성들(carboxylic functionalities)은 초음파분해기 용기, 시간, 온도, 및 전력을 지시한다. 극초음파분해 후에, 수용성 나노튜브/나노플레이트릿 용액은 분산된 나노튜브들 및 연관된 나노플레이트들의 균일한 수용액이다.

[0032]

나노튜브들의 박리 및 분산은 나노튜브들의 존재에 기인한다. 이론에 의해 제한됨 없이, 나노튜브들의 음으로 하전된 표면은 나노플레이트릿의 양으로 하전된 표면을 끌어당긴다. 양전하 나노플레이트릿들을 음전하 번들링된 나노튜브들과 혼합함으로서, 나노플레이트릿들이 나노튜브 측벽들 상에 부착되고 극초음파분해 동안 나노튜브 번들들이 개별튜브들이 되도록 한다. 예컨대, 나노플레이트릿들은 초음파 분해 동안 및 그 이후에 나노튜브들에 정전기적으로 테더링(tether)된다. 나노튜브들의 분산 후에, 각 튜브들은 그 표면에 부착된 적어도 하나의 나노플레이트릿을 구비한다. 나노플레이트릿들은 나노튜브들의 존재로 인해, 통상의 적층 구조를 형성하기 위해 함께 재적층될 수 없다. 특정한 경우들에서, 복수의 나노플레이트릿들이 나노튜브들에 정전기적으로 테더링된다는 것이 예측될 수 있다. 따라서, 각 나노입자는 스테릭(steric) 또는 물리적 방해 효과(hinderance effect)로 인해 다른 나노입자의 재집합(re-aggregation)에 간섭을 일으킬 수 있다. 방해 효과는 부근의 나노튜브들과 연관된 다른 나노플레이트릿들과 간섭을 일으키는 나노플레이트릿들의 2차원 비균질 형태들로부터 기인한다. 박리된 나노플레이트릿들의 표면 전하 및 2차원적 속성은 나노튜브들을 분산시키고 나노튜브들의 재집합을 방해한다. 나노플레이트릿들에 의해 분산된 나노튜브들은 박리된다. 나노튜브들과 나노플레이트릿들은 정전기적으로 연관된다. 나노플레이트릿들과 연관된 나노튜브들은 나노복합재료를 포함한다.

[0033]

박리된 나노튜브들을 안정화시키기 위해 나노복합재료에 계면활성제가 부가된다. 계면활성제를 부가하면 나노복합재료-계면활성제 용액이 형성된다. 계면활성제는 나노튜브들이 적어도 약 5 ppm의 농도에 이를 때까지 부가되며; 대안적으로는, 나노튜브들이 적어도 약 80 ppm의 농도에 이를 때까지 계면활성제가 부가되며; 특정 경우들에서는, 나노튜브들의 농도가 약 240 ppm이 될 때까지 부가된다. 계면활성제는 제한없이, 음이온 계면활성제들, 양이온 계면활성제들, 비이온 계면활성제들, 초위터 이온 계면활성제들, 및 그들의 조합들을 포함할 수 있다. 적절한 계면활성제들의 예들은 PVP (polyvinylpyrrolidone), SDS (sodium dodecyl sulfate), 및 TRITON™ X-100 (hydrophilic polyethylene oxides)를 포함한다. 계면활성제는 산화되고 박리된 나노튜브들을 부유시키는 기술분야의 당업자들에게 공지되어 있을 수 있다. 계면활성제는 계면활성제의 농도가 약 0.1 wt% 와 10 wt% 사이가 될 때까지 부가되고, 특정 경우들에서 계면활성제 농도는 약 1.0 wt%로 유지된다. 게다가, 나노복합재료-계면활성제 용액은 기계적으로 교반되며, 특정 경우들에서, 적어도 약 5분 동안 저어 진다. 대안적으로, 나노복합재료-계면활성제 용액은 적어도 약 30분 동안 저어지고, 또 다른 경우들에서 약 60분 동안 저어 진다. 본 기술분야의 당업자들에 의해 이해되는 바와 같이, 수용성 계면활성제와 박리된 나노튜브 용액의 결합된 부피는 미리결정된 애플리케이션에 대해 필요한 최종 농도 또는 분산, 원래 나노튜브 질량에 따라 변화될 수 있다. 대안적인 예들에서, 수용성 계면활성제 및 박리된 나노튜브 용액의 부피는 확대되거나 상업적인 목적들로 인해 변경될 수도 있다. 부가적으로, 나노복합재료-계면활성제 용액을 기계적으로 교반하는 방법 및 기간은 조절될 수 있다.

[0034]

나노튜브 분산 및 회수. 나노복합재료는 분리되고 박리된 나노튜브들은 분산된 나노튜브들로서 회수된다. 나노튜브들 및 연관된 나노플레이트릿들을 비교하면, 나노복합재료는 나노복합재료-계면활성제 용액의 이온 밸런스 또는 pH를 변경함으로써 분리된다. 예컨대, 계면활성제를 부가한 후에, 나노복합재료-계면활성제 용액에 수용성 산성 용액이 부가된다. 이론에 의해 제한됨 없이, 산의 첨가는 나노복합재료의 정전식 테더링을 중단시키며 나노플레이트릿들의 재집합을 야기한다. 그 용액 내의 계면활성제는 분산된 나노튜브들을 안정화시키고, 제한없이 나노튜브들의 응집(agglomeration), 번들링(bundling), 로핑(roping), 또는 다른 형태의 재집합(re-aggregation)에 저항한다. 또한, 나노플레이트릿들은 집합체들로 회수되고 추가적인 나노튜브 분산들을 위해

재활용된다.

[0035]

실시예들에서, 수용성 산은 본 기술분야의 당업자에게 공지되어 있는 임의의 것을 포함한다. 예컨대, 수용성 산은 염산, 아세트산, 황산, 또는 인산을 포함한다. 특정 경우들에서, 수용성 산은 염산을 포함한다. 수용성 산성 용액은 약 0.1 mM 내지 약 900 mM 사이의 농도를 가지며; 대안적으로, 약 50 mM 내지 약 250 mM 사이; 특정 경우들에서, 약 100 mM의 농도를 갖는다. 또한, 그 산이 나노복합재료-계면활성제에 첨가된 후에, 나노복합재료-계면활성제 용액 내의 수소 이온들의 농도는 약 0.01 mM 내지 약 5 mM 사이며; 대안적으로, 약 0.5 mM 와 약 2.5 mM 사이이고, 특정 경우들에서 약 0.75 mM 내지 약 1.5 mM 사이이다. 본 기술분야의 당업자들에 의해 이해될 수 있는 바와 같이, 수용성 산 및 수소 이온들의 농도는 나노복합재료의 농도, 계면활성제의 농도, 사용된 계면활성제, 원래 나노튜브 질량, 최종 농도, 미리결정된 애플리케이션에 필요한 분산, 또는 그들의 조합에 따라 변경될 수 있다. 대안적인 예들에서, 수용성 산 및 수소 이온들의 농도는 확대되거나 상업적인 목적들로 인해 변경될 수도 있다.

[0036]

실시예들에서, 수용성 산이 나노복합재료-계면활성제 수용액에 부가된다. 예컨대, 산은 나노복합재료-계면활성제에 충분시키며 부가된다. 그 산은 제한없이, 당업자에게 공지된 임의의 충분 방법(incremental method)으로 나노복합재료-계면활성제에 부가될 수도 있다. 예컨대, 물방울형(drop-wise), 트리클링(trickling), 시핑(seeping), 또는 느린 유동 속도로 또는 적은 부피로 산을 부가시키는 임의의 다른 방법이 받아들여질 수 있다. 부가적으로, 나노복합재료 분해(dissociation)의 속도를 증가시키기 위해서, 나노복합재료-계면활성제 용액은 본 명세서에서 이전에 기술된 것과 같이 기계적으로 교반될 수 있다. 특정 경우들에서, 나노복합재료-계면활성제 용액은 저어진다.

[0037]

예들에서, 수용성 산의 첨가 및 젖기는 나노복합재료의 분해를 유도한다. 나노플레이트릿들로부터 분리된 나노튜브들은 용액에서 안정화되도록 유지된다. 예들에서, 나노플레이트릿들은 재집합되고 부분적으로 침전한다. 특정 경우들에서, 나노플레이트릿들의 재집합은 더 높은 분자량의 나노플레이트릿 나노입자들을 형성한다. 나노튜브들과 나노플레이트릿들의 분리는 분해된 나노입자 용액을 형성한다.

[0038]

대안적으로, 나노복합재료는 분리되고 박리된 나노튜브들은 염 또는 염 용액을 부가함으로써 분산된 나노튜브들로서 회수된다. 나노튜브들 및 연관된 나노플레이트릿들을 비교하면, 나노복합재료는 염의 첨가로 나노복합재료-계면활성제 용액의 이온 밸런스를 변경함으로서 분리된다. 예들에서, 계면활성제를 첨가한 후, 수용성 염 용액이 나노복합재료-계면활성제 용액에 부가된다. 이론에 의해 제한됨 없이, 염의 첨가는 나노복합재료의 정전기식 테더링을 중단시킨다. 예들에서, 그 용액 내의 계면활성제는 분산된 나노튜브들을 안정화시키고, 제한 없이 나노튜브들의 응집, 번들링 및 로핑에 저항한다.

[0039]

수용성 염은 제한없이, 염화 나트륨, 염화 칼륨, 염화 마그네슘, 염화 알루미늄, 수산화 나트륨, 또는 아세트산 나트륨과 같은, 본 기술분야의 당업자에게 공지되어 있는 것을 포함한다. 특정한 경우들에서, 수용성 염은 염화 칼륨을 포함한다. 그 수용성 염 용액은 약 1 mM 내지 약 500 mM 사이의 농도; 대안적으로 약 10 mM 내지 약 250 mM의 농도; 특정 경우들에서 약 100 mM의 농도를 갖는다. 또한, 수용성 염이 첨가된 후에, 나노복합재료-계면활성제 용액 내의 이온 농도는 약 0.01 mM 내지 약 80 mM 사이; 대안적으로, 약 0.1 mM 내지 약 35 mM 사이; 및 특정 경우들에서 (예컨대, 1가 염) 약 21 mM 내지 약 26 mM 사이에 있다. 본 기술분야의 당업자들에 의해 이해될 수 있는 바와 같이, 수용성 염 이온들의 농도는 염들의 유형, 나노복합재료의 농도, 계면활성제들의 농도, 사용된 계면활성제, 원래 나노튜브 질량, 미리결정된 애플리케이션이나 대안적으로는 확대되거나 및/또는 상업적인 목적들에 대해 필요한 최종 농도 또는 분산에 따라 변경될 수 있다.

[0040]

예들에서, 수용성 염이 나노복합재료-계면활성제 용액에 충분시키며 부가된다. 그 염은 제한없이, 당업자에게 공지된 임의의 충분 방법으로 나노복합재료-계면활성제 용액에 부가될 수도 있다. 예컨대, 물방울형, 트리클링, 시핑, 또는 느린 유동 속도나 적은 부피로 그 염을 첨가하는 다른 방법들이 받아들여 질 수 있다. 부가적으로, 나노복합재료의 분해 속도를 증가시키기 위해서, 나노복합재료-계면활성제 용액은 본 명세서에서 이전에 기술된 바와 같이, 기계적으로 교반될 수도 있다.

[0041]

예들에서, 수용성 염의 첨가 및 젖기는 나노복합재료의 분해를 유도한다. 나노튜브들은 나노플레이트릿들로부터 분리되고 용액 내에서 안정화된다. 예들에서, 나노플레이트릿들은 재집합되고 적어도 부분적으로 침전한다. 특정 경우들에서, 나노플레이트릿들의 재집합은 더 높은 분자량 나노플레이트릿 나노입자들을 형성한다. 나노튜브들 및 나노플레이트릿들의 분리는 분해된 나노입자 용액을 형성한다.

[0042]

실시예들에서, 분해된 나노입자 용액은 분산된 나노튜브 용액을 형성하도록 분리된다. 분해된 나노입자 용액은

제한없이, 정착(settling), 필터링(filtering), 원심 분리, 또는 다른 프로세스들에 의해 분리된다. 예들에서, 분해된 나노입자 용액은 정착된다. 대안적인 예들에서, 분해된 나노입자 용액은 원심분리된다. 나노플레이트릿들 및 트래핑(trap)된 나노튜브들의 부분은 원심분리에 의해 용액으로부터 펠리팅(pellet)된다. 특정 경우들에서, 원심분리기는 적어도 약 5,000G의 상대적인 원심력(relative centrifugal force: RCF)을 생성하도록 작동된다. 대안적으로, 원심분리기는 약 10,000G 내지 약 20,000G 사이의 RCF를 유지한다. 또한, 분해된 나노입자 용액은 약 1분 내지 약 20분 사이 동안 원심분리된다. 특정한 경우들에서, 분해된 용액은 약 10분 동안 약 16,800G로 원심분리된다. 본 기술분야의 당업자에게 이해되는 바와 같이, 원심분리 단계는, 나노플레이트릿들 및 트래핑된 나노튜브들을 펠리팅하기에 적절한 RCF를 획득하기 위해 대체 기간(alternate period) 및 회전 주파수에 대해 수행될 수도 있다. 특정한 경우들에서, 회전자 및 회전 주파수의 직경은 분산된 나노튜브 용액으로부터 재집합된 나노플레이트릿들을 제거하기 위해 요구되는 기간 및 계면활성제에 적용되는 RCF를 지시할 수도 있다.

[0043] 실시예들에서, 분산된 나노튜브 용액을 형성하기 위해 상청액(supernatant)이 회수된다. 예들에서, 상청액은 디캔팅(decanting), 시핑(siping), 또는 당업자에게 공지된 다른 방법들에 의해 회수될 수 있다. 특정 경우들에서, 상청액은 분산된 나노튜브 용액을 포함하고, 특정 애플리케이션들을 위해 쉽게 사용될 수 있다. 게다가, 박리, 분해, 및 분리 후에, 상청액 용액 내에 분산된 나노튜브들은 불안정화될 수 있으며, 여과(filtration) 및/또는 원심분리에 의해 상청액으로부터 분리될 수 있으며; 여과 또는 반복된 원심분리 및 재부유(resuspension) 동안 추가 용매가 불순물을 제거하는 데 필요할 수도 있다. 이론에 의해 제한됨없이, 계면활성제는 나노튜브들을 불안정화시키는 데 사용되는 용매를 결정할 수도 있다. 나노복합재료를 분해시키는 데 사용된 계면활성제의 유형에 따라서, 유기 용매들(예컨대, 아세톤), 또는 염-유기 용매 결합물들이 나노튜브들을 불안정화시키는 데 사용된다. 비제한적인 실시예들에서, SDS/산 이 나노튜브들을 나노플레이트릿들로부터 분리시키는 데 사용되었다면 아세톤이 사용될 수도 있으며, 또는 트리톤(Triton)/이온이 나노튜브들을 나노플레이트릿들로부터 분리시키는 데 사용되었다면 아세톤 및 염이 함께 사용될 수도 있다. 대안적으로, 불안정화된 나노튜브들은, 상이한 조성들의 다양한 용액 및 용매들로 재분산되기 위해 용액 또는 습식 상태로 유지되거나, 상이한 매트릭스들 및 기판들에서의 애플리케이션들을 위해 건조될 수도 있다.

[0044] 특정 실시예들에서, 분산된 나노튜브들은 나노플레이트릿들과의 분리 후에 기능화되거나 재기능화될 수도 있다. 예들에서, 기능화 물질 또는 용액이 분산된 나노튜브 용액에 부가된다. 기능화 용액은 나노튜브들을 물에 불용성이 되도록 할 수 있는 임의의 용액 또는 반응물을 포함한다. 기능화 용액은 제한됨없이 아민족들, 아미드족들, 이온들, 또는 유기 및 비유기 그룹들을 부가하기 위해 나노튜브들과 반응할 임의의 화합물을 포함한다. 특정 경우들에서, 술파닐아미드의 용액 분산된 나노튜브 분산액에 부가된다. 부가적으로, 기능화 속도를 증가시키기 위해 물에 혼화성있는 용매가 사용될 수도 있다. 예들에서, 약 5% 내지 약 20% 사이의 농도를 갖는 아세톤, 및 특정 경우에 아세톤 농도는 약 10%이다. 술파닐아미드의 농도는 기능화된 나노튜브 용액을 형성하기 위해, 나노튜브들의 술파닐아미드 및 카르복실족들 상에 아민족들의 1:1 화학양론을 형성하기에 충분하다. 이론에 의해 제한됨없이, 나노튜브들의 원하는 기능화 화학양론은 기능화 용액의 농도에 의해 제어될 수도 있다. 기능화 용액 및 분산된 나노튜브 용액 혼합물은 약 40 °C 내지 약 200 °C; 약 60 °C 내지 약 100 °C; 및 특정 경우들에서 약 70 °C에서의 온도로 유지된다. 대안적으로, 기능화 용액 및 분산된 나노튜브 용액 혼합물은 약 상온에서 유지된다. 다른 경우에, 기능화를 제어하기 위해, 혼합물이 유지되는 시간이 변경될 수 있다. 특정 경우들에서, 기능화된 나노튜브 용액을 달성하기 위해, 기능화된 용액 및 분산된 나노튜브 용액 혼합물을 적어도 약 30분 동안 반응하도록 허용되며; 대안적으로 약 240분 동안 반응하도록 허용되고, 특정 경우들에서 그 혼합물은 밤새 반응하도록 허용된다. 추가의 경우들에서, 그 혼합물은 나노튜브들이 면상침전(flocculation)을 형성할 때까지 반응하도록 허용된다. 이론에 의해 제한됨없이, 나노튜브 면상침전의 형성은 술파닐아미드에 의한 나노튜브들의 표면 기능화를 나타내며, 나노튜브들을 수용성 용액에 불용성이 되도록 하며, 기능화된 나노튜브들의 형성을 나타낸다.

[0045] 기능화된 나노튜브 용액으로부터의 나노튜브의 회수 및 재부유는, 건조, 여과, 또는 원심분리와 같이, 본 명세서에서 이전에 논의된 임의의 방법에 의해 행해질 수 있다. 회수 후에, 기능화된 나노튜브들은 계면활성제 및 화학물질의 잔여물들을 제거하기 위해 세척될 수도 있다. 예들에서, 기능화된 나노튜브들은 제한됨없이 알코올, 아세톤, 톨루エン, 또는 다른 유기 용매로 세척된다. 비제한적인 실시예로서, 술파닐아미드-기능화된 나노튜브들이 계면활성제 잔여물을 제거하기 위해 적어도 한번 물 또는 알코올로 세척된다. 세척된 나노튜브들은 아세톤과 같은 유기 용매에서 초음파분해로 재부유된다. 예들에서, 기능화되고 재부유된 나노튜브들은 적어도 약 1 ppm의 농도를 포함하며; 또한 적어도 약 200 ppm의 농도; 대안적으로, 적어도 약 600 ppm의 농도를 포함한다. 본 기술분야의 당업자에게 이해되어지는 바와 같이, 나노튜브들을 세척하는 단계는 특정 애플리케이션들 또는 최종

산물을 위해 배제될 수도 있다. 나노튜브들을 세척하는 단계는 특정 애플케이션들 또는 최종 산물의 순도 요구에 따라 변경될 수도 있다.

[0046] 불안정화 또는 기능화 후의 나노튜브들은 집합체 또는 면상침전 형태로 될 수도 있다. 그러나 그 나노튜브들이 용액 또는 습식 상태로 유지되는 한 새로운 나노튜브들과 같은 조밀 결합 나노튜브-번들 (tightly bound nanotube-bundle) 구조를 재형성하지는 않는다. 나노튜브들의 개별 박리 상태는 극초음파 분해 하에서 용액 내에 면상침전된 나노튜브들을 재부유시킴으로서 쉽게 재형성될 수도 있다.

[0047] **나노플레이트릿 재활용 및 애플리케이션들:** 실시예들에서, 재집합된 나노플레이트릿들은 추가의 나노복합재료 용액들을 형성하기 위해 재활용될 수도 있다. 이론에 의해 제한됨없이, 박리되고 분산된 나노튜브들의 복수의 배치들을 생성하는 데 동일 질량, 부피 및 다른 양들의 나노플레이트릿들이 사용될 수 있도록 나노플레이트릿들은 무한 횟수의 사이클들에 대해 재활용될 수 있다. 예들에서, 재집합된 나노플레이트릿들은, 본 명세서에서 이전에 기술된 바와 같이, 수용성 용액에서의 재부유를 위해 탈양자되고 박리된 나노플레이트릿들을 형성하도록 화학적 활성 매질에서 재분산되거나 재박리된다. 특정 경우들에서, 재집합된 나노플레이트릿들의 일부는 나노튜브들과 연관될 수 있다. 제한없이, 그 화학적 활성 매질은, 나노플레이트릿들의 주된 박리에서 사용된 매질을 포함하여, 이전에 기술된 임의의 것이 될 수도 있다. 대안적으로, 화학적 활성 매질은 작거나 낮은 분자량 염기들의 수용성 용액을 포함할 수 있다. 재집합된 나노플레이트릿들은 새로 합성된 나노플레이트릿들만큼 최밀 충진(closely-pack)되어 있지 않기 때문에, 이론에 의해 제한됨없이, 상대적으로 작은 크기를 가진 염기들(예컨대, KOH, NaOH, 등)이 적용가능하다. 본 명세서에서 이전에 기술된 경로(pathway)에 의해 추가적으로 박리된 나노튜브들을 형성하기 위해 재박리되고 수용성인 나노플레이트릿 용액이 사용될 수도 있다.

[0048] 나노튜브들과 연관되어 있던지 혹은 아니던지, 재집합된 나노플레이트릿들이 부가적인 활성 화학물질들 없이 적절한 매질 내에서 박리될 수도 있다. 느슨하게 집합된 나노플레이트릿들은 극성이 매치된 매질(polarity-matched media)에서 박리될 수도 있다. 나노플레이트릿들의 재집합이 이온들에 의해 유도되는 경우에, 얼마나 많은 TBA가 나노플레이트릿들의 표면으로부터 벗겨지는가에 따라 나노플레이트릿들이 DI H₂O 또는 유사한 극성을 가진 다른 용매들에서 직접 재분산될 수도 있다. 나노플레이트릿들의 재집합 동안 또는 그 이후에 TBA의 상당한 부분이 나노플레이트릿들의 표면으로부터 벗겨지는 데 많은 양의 산이 사용되는 경우들에서, 재집합된 나노플레이트릿들은 중화(즉, 하전되지 않음)되어 있는 것으로 고려될 수 있으며, 탈이온화된 약 1:5 내지 약 5:1 사이의 부피비율; 대안적으로는 약 1:1 내지 약 5:1 사이의 부피 비율을 가진 물과 에탄올의 혼합물에서, 그리고 약 3:1의 물 대 에탄올의 부피비율의 혼합물에서 재분산될 수도 있다. 매질의 조성은 본 기술분야의 당업자에 의해 변화될 수 있으나 나노플레이트릿들을 탈이온화 없이 분산시키는 원칙은 나노플레이트릿의 극성에 용매의 극성을 매칭시키는 것(예컨대, 유전 상수를 매칭시킴)이다. 특정 경우들에서, 재박리(re-exfoliation)가 극초음파분해 하에서 수행된다. 바람직한 초음파분해 시간은 적어도 1시간이고, 나노플레이트릿들의 농도 및 초음파분해기의 전력에 따라 변화될 수 있다. 용매에 의해서만 안정화된 중화된 나노플레이트릿은, 정전기 척력(repulsion)에 의해 안정화된 양전하 나노플레이트릿들(예컨대, TBA⁺와 연관된 나노플레이트릿들)에 대해 상이한 안정성을 나타낸다. 방해받지 않는다면, 중화된 나노플레이트릿이 침전 없이 수 개월 동안 극성이 매칭된 용매에서 안정화될 수 있지만, 그들은 원심분리에 의해 쉽게 재집합될 수 있다. 다른 한편으로, 하전된 나노플레이트릿들은 원심분리 동안 안정적으로 유지된다.

[0049] 또 다른 예들에서, 충분한 양의 산에 의해 거의 완전히 벗겨진 표면 상에 TBA⁺ 그룹들로 중화된 나노플레이트릿들이, 나노튜브들을 분류(sorting)하기 위해 사용될 수도 있다. 분류 효율을 최대화하기 위해, 중화된 나노플레이트릿들은 DI H₂O 및 에탄올의 혼합물에서 재분산되고 재박리될 수도 있다. 중화된 나노플레이트릿들은 특정 종들의 SWNT들에 대해 보다 양호한 친화력을 갖는다는 것이 발견되었다. 산화된 HiPco SWNT 용액과 혼합할 때, 중화되고 재박리된 나노플레이트릿들이 전도성 또는 금속 SWNT 번들들과 우선적으로 연관된다.

[0050] 또 다른 실시예들에서, 나노튜브들은 나노플레이트릿 지원형 박리(nanoplatelet-assisted exfoliation) 후에 분류될 수도 있다. 정전기 테더링을 통해 탈양자화되고 박리된 나노플레이트릿들에 의해 나노튜브들이 박리된 후에, 나노복합재료 용액에서의 나노튜브들 및 나노플레이트릿들은 본 명세서에서 이전에 기술된 바와 같이, 산, 염, 산성 용액 또는 이온성 용액에 의해 함께 침전될 수도 있다. 예들에서, 함께 침전된 나노튜브들 및 나노플레이트릿들은 이전에 기술된 바와 같이, 제한없이 침강(settling) 또는 원심분리에 의해, 젤을 형성하기 위해 용매로부터 분리된다. 그 젤은 박리된 나노튜브들 및 나노플레이트릿들, 및 특정한 경우들에서 본 명세서에 이전에 기술된 수용성 용액의 부분을 포함한다. 실시예들에서, 젤은 내부의 나노플레이트릿들이 중화되는(즉,

TBA⁺를 벗겨냄) 산성 용액에 침잠된다. 여분의 산은 그후 원심분리 및 부유에 의해 제거된다. 나노튜브-나노플레이트릿 젤은, 예컨대 수용성 용액 또는 용매-수용성 용액과 같은 용액에서 재분산될 수도 있다. 예들에서, 그 용액은 DI H₂O 및 에탄올을 포함한다. 특정한 경우들에서, 그 용액은 약 1:5 내지 5:1 사이; 대안적으로 약 1:1 내지 약 5:1 사이의 물 대 알코올의 부피 비율, 그리고 또한 약 3:1의 물 대 에탄올의 부피 비율을 포함한다. 실시예들에서, 재부유된 젤 용액은 재박리된 나노플레이트릿들 및 나노튜브들을 포함한다.

[0051]

실시예들에서, 재박리된 나노플레이트릿들은 상이한 문자비대칭성들(chiralities)을 갖는 나노튜브들과 상이하게 연관된다. 보다 상세하게는, 재박리된 나노플레이트릿들은 전도성 또는 금속 SWNT들과 우선적으로 연관된다. 예들에서, 금속 SWNT들과 연관된 재박리된 나노플레이트릿들은 금속 나노복합재료를 형성한다. 금속 나노복합재료는 원심분리에 의해 침강 또는 가속화되는 것에 의해 반도체성 SWNT들로부터 분리될 수도 있다. 특정 경우들에서, 원심분리기는 계면활성제들(예컨대, 트리تون)이 첨가된 후에 작동되며, 혼합물은 계면활성제가 반도체성 SWNT를 안정화시키도록 초음파분해된다. 원심분리기는 적어도 약 5,000G의 상대적인 원심력(RCF: relative centrifugal force)을 생성하도록 작동된다. 대안적으로, 원심분리기는 약 10,000G 내지 약 20,000G 사이의 RCF를 유지한다. 또한, 분해된 나노입자 용액은 약 1분 내지 약 120분 사이; 대안적으로는, 약 30 분 내지 약 90분 사이 동안 원심분리된다. 특정 경우들에서, 분해된 나노입자 용액은 약 60분 동안 약 16,800G로 원심분리된다. 이론에 의해 제한됨없이, 상청액은 실질적으로 반도체성 SWNT들을 포함하고, 펠렛(pellet)은 실질적으로 금속 SWNT들을 포함한다. 반도체성 SWNT들은 상청액으로부터 회수되고, 금속 SWNT들은 재부유되고, 박리된 나노플레이트릿들로부터 분해되고, 본 명세서에서 기술된 적용가능한 프로세스들 중 임의의 프로세스에 의해 기능화될 수도 있다.

[0052]

재활용가능한 나노플레이트릿들은, 복합재료들, 금속들, 액체들에서의 애플리케이션, 또는 당업자에게 공지된 다른 애플리케이션들에 대해 부가적으로 적절하다. 또한, 복수의 나노튜브 분산을 통한 나노플레이트릿들의 재활용은 개시된 프로세스의 산업적인 규모의 애플리케이션에 대해 비용절감을 나타낸다. 나노플레이트릿들의 합성 및 주 박리에 필요한 재료들 및 단계들은 횟수 및 양에 있어서 감소될 수도 있다. 작은 사이즈 및 분자량 염기들은 비용 절감으로서 재집합된 나노플레이트릿들을 박리하는 데 사용될 수 있다. 특정 애플리케이션들에서, 재활용가능한 나노플레이트릿들은 미래의 나노튜브 분산들에 사용하기 위해 무한 기간들 동안 용액에 저장될 수도 있으며, 그로 인해 조업중단 또는 생산 폐쇄의 경우에 박리된 나노튜브 생산을 재개시하는 비용을 절감할 수 있다.

[0053]

분산된 나노튜브 애플리케이션들: 기능화되든지 안되든지, 재부유되고 격리된 나노튜브들은 복합재료들, 금속들, 액체들에서의 애플리케이션, 또는 당업자에게 공지된 다른 애플리케이션들에 대해 부가적으로 적절하다. 비제한적인 실시예들에서, 격된 나노튜브들은 액체들, 오일들(oils), 잉크들(inks), 폴리머들(polymers), 에폭시들(epoxies), 수지들(resins), 왁스들(waxes), 합금들(alloys), 나노클레이들(monoclays), 또는 그들의 조합과 같은 매트릭스에서 결합될 수도 있다. 이론에 의해 제한됨없이, 분산되고, 박리되고, 및/또는 기능화된 나노튜브들이 임의의 매트릭스 또는 혼탁액에 직접 혼합될 수도 있다. 비제한적인 실시예에서, 박리된 나노튜브들은 나노클레이의 혼탁액에 혼합된다.

[0054]

특정 애플리케이션들에서, 격리된 나노튜브들은 재부유되고 격리된 나노튜브 용액으로부터 표면 또는 기판 상에 증착될 수도 있다. 실시예들에서, 분산된 나노튜브들은 박막을 형성하기 위해 잉크로서 사용될 수도 있다. 예들에서, 나노튜브들의 수용성 분산은 기판 상에 증착될 수도 있다. 특정 경우들에서, 나노튜브들은 잉크로서 기판상에 증착된다. 대안적인 예들에서, 나노튜브들은 코팅으로서 기판 상에 증착된다. 또한, 나노튜브들은 가열 동안에 진공하에서, 다른 물질들의 증착 동안에, 또는 그들의 조합 동안, 기판 상에 증착될 수도 있다. 실시예들에서, 그 용액은 기판 상에 증착된 나노튜브들로부터 제거된다. 특정 경우들에서, 용액은 기화, 진공, 가열, 또는 그들의 조합에 의해 제거될 수도 있다. 이론에 의해 제한됨없이, 건조된 나노튜브들은 박막을 포함할 수도 있다.

[0055]

적어도 한 실시예가 개시되며, 실시예(들)의 변형예들, 결합들, 및/또는 수정들, 및/또는 본 기술분야의 당업자에 의해 이루어진 실시예(들)의 특징들은 본 명세서의 범위 내에 있다. 실시예(들)의 특징들을 조합, 통합, 및/또는 누락하는 것으로 초래되는 대안적인 실시예들 또한 본 명세서의 범위 내에 있다. 수치 범위들 및 제한들이 명백하게 서술되어 있는 경우, 그러한 명백한 범위 또는 제한은 명백히 기술된 범위들 또는 제한들(예컨대, 약 1 내지 약 10은 2, 3, 4 등을 포함하고, 0.10보다 크다는 것은 0.11, 0.12, 0.13 등을 포함함) 내에 속하는 크기와 같은 반복된 범위들 또는 제한들을 포함하는 것으로 이해되어져야 한다. 예컨대, 하한 R_l 및 상한 R_u을 갖는 수치 범위가 개시될 때마다, 그 범위 내에 속하는 임의의 수가 상세히 개시된다. 특히, 그 범위 내의 다

음의 수들이 상세히 개시된다: $R=R_i+k*(R_u-R_i)$. 여기에서 k 는 1 퍼센트씩의 증분을 갖는 1 퍼센트 내지 100 퍼센트 범위의 가변 범위이며, 즉 k 는 1퍼센트, 2퍼센트, 3퍼센트, 4퍼센트, 5퍼센트, ... 50퍼센트, 51퍼센트, 52퍼센트... 95퍼센트, 96퍼센트, 97퍼센트, 98퍼센트, 99퍼센트, 또는 100퍼센트이다. 게다가, 이상에서 정의된 바와 같은 두 개의 R 수들에 의해 정의된 임의의 수치 범위 또한 상세히 개시된다. 청구항 수단의 임의의 구성 요소에 관하여 "선택적으로"라는 용어의 사용은 구성요소가 요구되거나 대안적으로 구성요소가 요구되지 않는다는 것을 의미하며, 두 대안 모두 그 청구항의 범위 내에 있다. 포함(comprise, include) 및 구비(having)와 같은 광의의 용어들의 사용은, 구성됨(consisting of), 필수적으로 구성됨(consisting essentially of), 및 실질적으로 구성됨(comprised substantially of)와 같은 협의의 용어들을 위한 지지를 제공하도록 이해되어져야 한다. 따라서, 보호 범위는 이상에 제시된 설명에 의해 제한되지 않지만 후속되는 청구범위에 의해 정의되며, 그 범위는 청구범위의 청구대상의 모든 균등물들을 포함한다. 각각의 청구항 및 모든 청구항은, 상세한 설명 및 청구범위로의 추가적인 개시가 본원의 실시예(들)일 때, 결합된다. 본 명세서에서의 참조문헌의 논의는 이 출원의 우선일 이후에 공개일을 갖는 선행기술, 특히 임의의 참조문헌이라는 시인이 되는 것은 아니다. 본 명세서에 인용된 모든 특허들, 특히 출원들, 및 공개공보들의 개시는, 본 명세서에 대하여 예시적이거나, 절차적 인거나, 보충이 되는 세부사항을 제공하는 정도로, 참조문헌에 의해 본 명세서에 결합된다.

[0056] 본원의 다양한 예시적인 실시예들을 추가적으로 예증하기 위해 이하의 실시예들이 제공된다:

실시예들

[0058] 개요: 도 1은 CNT의 사전 처리, TBA^+OH^- (tetra-butyl ammonium hydroxide)를 사용하는, 나노플레이트릿들의 박리, CNT의 나노플레이트릿 지원 분산 (단계 1), 산/이온 및 계면활성제들을 이용한 CNT-나노플레이트릿 혼합물로부터 CNT의 회수 (단계 2), CNT 분산을 위해 재사용될 나노플레이트릿의 재활용 (단계 3)을 포함하여, CNT 디번들링 및 회수 프로세스의 개요적인 예시를 제공한다.

[0059] 박리된 나노플레이트릿들을 사용하는 ZrP(alpha-zirconium phosphate) 나노플레이트릿들, CNT들, 및 CNT들의 분산의 준비.

[0060] ZrP 나노플레이트릿들의 합성 및 CNT들의 사전처리: ZrP 나노플레이트릿들의 직경은 약 100nm이고, ZrP 나노플레이트릿들은 탈양자화되며 $ZrP:TBA = 1:1$ 의 몰비율을 구비한 물에서 TBA^+OH^- 에 의해 완전히 박리된다.

[0061] 정제된 HiPco SWNT들 및 XD-CNT들이 Carbon Nanotechnologies, Inc.로부터 획득된다. TBA^+OH^- 및 MWNT들은 Sigma-Aldrich로부터 구매된다. CNT들은, SWNT들 및 XD-CNT들을 위해 3 시간 동안, 그리고 MWNT들을 위해 2 시간 동안 각각 상온에서 초음파 분해 용기(BRANSONIC® 2510)에서 극초음파분해에 의해 3:1의 부피비율을 갖는 농축된 황산 및 농축된 질산의 혼합물에서 먼저 산화된다. 그 후, 탈이온화된 물(DI-H₂O)이 그 산들을 희석화시키기 위해 첨가되고, 그 혼합물은 추가적인 1시간 동안 초음파분해된다. 이상의 단계들 이후에, 산화된 CNT들은 진공하에서 PVDF 필터 멤브레인(MILLIPORE™, 0.45 μm 기공 사이즈)을 사용하여 격리된다. CNT들은 100 mM KOH 수용성 용액 및 DI-H₂O의 여과 및 반복된 사용 동안 탈이온화된 물만으로, 그리고 삽입된 산 잔여물을 더 제거하기 위해 여과 동안 DI-H₂O로, 여러차례 세척된다. CNT들에 대한 카르복실기 그룹들은 필요하다면, 후에 HCl로 복구될 수 있다. 수집된 CNT들은 그 후 초음파분해에 의해 물에서 재분산되었다.

[0062] 박리된 나노플레이트릿들로 사전처리된 CNT들의 분산: 산화된 CNT들 및 완전히 박리된 ZrP 나노플레이트릿들을 포함하는 두 개의 수용성 용액들이 직접 혼합된다. CNT들 대 ZrP 나노플레이트릿들의 중량 비율은 1:5이다. CNT들 및 ZrP의 최종 농도들은 각각 100 ppm 및 500 ppm 이다. 그 혼합물은 30분 동안 상온에서 초음파분해 용기에서 초음파분해된다.

[0063] HiPco 그레이드(grade) SWNT들 및 XD 그레이드 SWNT들 모두 동일하게 처리되고 이 연구에서 SWNT들로 지정되며, 이는 그들의 표면 기능화, 후속 박리에서의 그들의 거동, 나노플레이트릿들 제거, 및 재분산 프로세스들에서의 유사성 때문이다.

[0064] 박리된 CNT들로부터 나노플레이트릿들의 분리.

[0065] 용액 내에서 ZrP 지원 박리 이후에 CNT들을 안정화시키기 위한 계면활성제의 사용: CNT들의 ZrP 지원 박리 및 ZrP 분리의 프로세스의 개략적인 예시가 도 2에 도시된다. TBA를 포함하는 양전하 ZrP 나노플레이트릿들은 정전기 결합을 통해 음전하 CNT들에 결합되고 나노플레이트릿들로부터의 초음파분해 에너지를 CNT들의 표면들 상으

로 국한시켜서, 개별적으로 분산된 CNT들을 야기한다 (도 2A - 2C). 분산 후에, 최종 총 부피가 10 mL인 용액에서 1.0 wt% 의 계면활성제 농도 및 80 ppm의 CNT 농도에 도달하기 위해 SDS(sodium dodecyl sulfate), PVP(polyvinylpyrrolidone), 및 TRITON™ X-10 (Triton)과 같은 이온 및 비이온 계면활성제가 첨가된다. 그후 그 용액은 1 시간 동안 저어진다 (도 2D).

[0066] CNT 들 및 나노플레이트릿들의 분리를 위한 산의 사용: SDS 및 트리톤 계면활성제를 첨가한 후에, pH 튜닝을 통해 탈착된 나노플레이트릿들의 집합을 유도하기 위해 젖고 있는 동안, 100 mM의 농도를 가진 HCl 의 수용성 용액이 방울 형태로(dropwise) CNT들/ZrP/계면활성제들 혼합물로 첨가된다. CNT들은 음이온 또는 비이온성 계면활성제의 존재로 인해 용액 내에서 안정하게 유지되었다 (도 2E). CNT들/ZrP/SDS 용액 내에 도입된 $[H^+]$ 의 농도는 CNT들/ZrP/트리톤 용액에서 각각 0.75 mM 및 1.5 mM이었다. 그 용액들은 구후 10분 동안 16,800G (TERMO IEC CL31) 로 원심분리되었다. 트래핑된 CNT들의 특정량을 함께 구비한 ZrP 나노플레이트릿들은 CNT들을 안정화시킨 계면활성제의 대부분이 상청액에 남겨질 동안, 원심분리 투브들의 바닥에 침전되었다. ZrP 분리 후에 상청액 내에 유지된 CNT들의 퍼센티지 또는 수율결정을 위해 1 mL의 상청액이 10회동안 희석되었다.

[0067] CNT들 및 나노플레이트릿들의 분리를 위한 염들의 사용: 트리톤 계면활성제들을 첨가한 후에, 나노플레이트릿들의 집합을 유도하기 위해 저어지고 있는 동안, 100mM의 농도를 갖는 KCl 염의 수용성 용액이 물방울 형태로 CNT들/ZrP/계면활성제들 혼합물에 첨가되었다. SWNT들/ZrP 및 MWNT들/ZrP 용액들에서의 이온 농도는 21 및 26 mM으로 각각 유지되었다. 그 용액은 그후 10분 동안 16,800G에서 원심분리되었다. 트리톤 처리된 CNT들의 대부분이 상청액에 남겨지는 동안, 특정량의 CNT들을 함께 갖는 ZrP 나노플레이트릿들이 원심분리 투브들의 바닥에 침전되었다 (도 2F). 그 후에, 수율 결정을 위해 10회 동안 1 mL의 상청액이 희석되었다.

표 1은 이상에서 기술된 다양한 방법들에 대한 실험 조건들, 분리 효율 결과들, 및 수율들을 열거한다. 분리 효율은 CNT-나노플레이트릿 혼합물로부터 제거된 나노플레이트릿들의 양에 의해 결정된다.

표 1

조건들, 수율들, 및 분리 효율

방법	계면활성제들 제거	$[H^+]$ or $[KCl]$ (mM)	제1 사이클 수율	분리 효율
이온 스크리닝(SW)	NA	10	NA	85%에 이릅
이온 스크리닝 플러스 HCl/SDS (SW)		양자 모두	> 0%	100%
HCl/SDS (SW)	아세톤	0.75	75 %	100%
HCl/SDS (SW)		0.75	69 %	100%
HCl/트리톤 (SW)	아세톤 & [KCl]	1.5	69 %	100%
HCl/트리톤 (SW)		1.5	63 %	100%
KCl1/트리톤 (SW)		21	61 %	98.6%
KCl1/트리톤 (MW)		26	61 %	99.5%

[0070] 분리 효율의 평가: 분리 효율을 평가하는 데 에너지 분산 엑스레이 분광학(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석이 사용되었다. 계면활성제-안정화 분산액으로부터 계면활성제 없는 CNT들을 얻기 위해, SDS에 의해 안정화된 CNT들이 CNT들/SDS 용액 대 아세톤의 1:1 부피비율에서 아세톤으로 불안정화되었다. 트리톤에 의해 안정화된 CNT들에 대하여, 100 mM의 농도의 아세톤 및 KCl 용액이 CNT들을 침전시키는 데 함께 사용되었다. CNT들/트리톤 용액, 아세톤, 및 KCl 용액의 부피 비율은 2:2:1로 유지되었다. 침전 후에, CNT들이 10분 동안 16,800G에서 원심분리에 의해 수집되었으며, 그 후에 반복된 분산 및 원심분리 프로세스들에 의해 3회 동안 에탄올 또는 메탄올로 세척되었다. CNT들은 알루미늄 스타브 상에 전달되고, SEM 관찰을 위해 70 °C에서 건조되었다.

[0071] TBA 내의 ZrP 나노플레이트릿 및 C 요소의 함유량은 ZrP : TBA 의 1:1 화학양론 및 P 요소들의 EDS 강도에 기초하여 계산되었다. CNT들의 C 요소의 함유량은 C 요소의 총 함유량에서 TBA의 C 요소의 함유량을 뺀 것으로부터 계산되었다.

[0072] 수율들의 평가: 수율들은 흡수 스펙트럼들에 의해 결정되었다. 나노플레이트릿들에 의해 박리된 CNT들의 표준 용액들이 2.5에서 12.5 ppm까지의 체계적으로 증가되는 CNT 농도로 준비된다. 비어-램버트 법칙(Beer-

Lambert law)에 따라서, $A = \varepsilon l e$ (A: 흡수 강도; ε : 상수 ; l: 광 경로 길이; c: 용질 농도) 이고; 흡수 강도는 용질들의 농도에 선형으로 의존한다. 400 nm에서 표준 용액의 흡수 강도와 이전에 언급된 희석된 CNT 들 분산액의 흡수 강도를 비교함으로서, 사용된 계면활성제에 광이 투과하는 경우, 그 용액의 나노플레이트 럿 분리로부터 회수된 CNT들의 수율들이 정확하게 결정될 수 있다. 도 3은 상이한 농도들에서의 (A) HiPco SWNT들 및 (B) MWNT들의 분산의 UV 흡수 스펙트럼들을 도시한다. CNT 농도와 흡수 강도 사이의 선형 관계를 도시하는 표준 선형 적합 곡선들(standardized linear fitting curves) 이 또한 제공된다.

안정화된 개별 SWNT들의 관심있는 다른 시스템들로의 전이

개별 SWNT들의 전달 및 안정화의 일반적 프로세스: 박리 및 ZrP 제거 후에, 격리된 SWNT들은 이상에서 언급된 EDS 샘플의 준비와 동일한 방법에 의해 계면활성제들로부터 분리되었다. EDS 실험을 수행하기 위해 SWNT들을 건조시키는 대신에, 습식 상태의 SWNT들이 다양한 조성들의 다양한 용액들 및 용매들로 재분산되었다. 다음 섹션에서 보여지는 라만 특성화에 의해 지지될 수 있는 바와 같이, 그러한 형태로, SWNT 들의 분산이 안정화되고 박리 상태가 유지될 수 있다.

유기 매질로의 개별 CNT들의 기능화 및 안정화의 투인원(2-in-1) 단계: 기능화 메커니즘 및 프로세스들이 도 4에 도시된다. 아세톤(10 %) 내의 술파닐아미드의 농축된 용액 또는 다른 기능화 용제가, 술파닐아미드 상의 아민 그룹들 및 SWNT들 상의 카르복실기 그룹들의 화학양론 1:1에 근거하여 SWNT들/SDS 용액들에 첨가된다. CNT들의 카본 및 산소 화학반응은 EDS 및 XPS에 의해 대략적으로 결정되었다. 혼합물은 밤새 70 °C로 유지되었으며, SWNT들은 그들을 물 상태로 불용성이 되도록 하는 표면 기능화를 나타내는 면상 침전을 형성한다 (도 4B). SWNT들은 그 후 여과 또는 원심분리에 의해 회수되었고, 여분의 SDS 및 반응하지 않은 술파닐아미드는 알코올로 세척되었다. 초음파분해로 SWNT를 재분산시키는 데 아세톤이 사용되었다 (도 4C). SWNT분산액은 적어도 두달 동안 안정한 것으로 확인되었다. 그 분산액 내의 CNT 농도는 약 600 ppm 보다 높은 농도들에서 안정하도록 유지된다.

에폭시에서의 박리된 CNT의 결합: 개별 CNT는 술파닐아미드, 또는 다른 유형의 계면활성제들 또는 경화제들로 기능화되었으며, 아세톤으로 분산되었다. 추가적인 경화제들 및 화학 양론적 양(stoichiometric amount)의 에폭시가 그후 첨가되고 초음파분해 되었다. 아세톤은, 에폭시 내에서 CNT의 안정한 분산이 달성된 후에 회전 증발기를 사용하여 제거되었다. 그후 혼합물은 140 °C에서 8시간, 180 °C에서 2시간 동안 경화되었다 (술파닐아미드로 경화된 EPON™ 수지 862 에폭시)

ZrP 나노플레이트들의 중화 (재양자화:re-protonation) 및 정제(purification):

TBA⁺OH⁻ 후에, 다른 효율적인 염기 박리제들이 TBA를 완전히 중화시키고, ZrP를 재양자화시키며, 나노플레이트들의 침전을 야기시키기 위해 ZrP 나노플레이트들의 충분한 양의 산(예컨대, HCl)이 분산액에 첨가되었다. 응고된 나노플레이트들은 부가적인 산들을 제거하기 위해 DI H₂O로 3 또는 4회 세척되었다.

정제된 ZrP 나노플레이트들의 안정화 (탈양자화)

나노플레이트들이 중화되고 정제된 후에, 재집합된 나노플레이트들이 다양한 부피 비율을 갖는 에탄올 및 DI H₂O의 혼합물들로 재분산되었다. 계면활성제들을 포함하여, 부가적인 첨가제들에 대한 필요없이 정제된 ZrP 를 잘 안정화시키기 위해 3:1의 부피비율을 갖는 DI H₂O 과 에탄올의 양호한 용매가 발견되었다.

정제된 ZrP 나노플레이트들을 사용하는 SWNT 분류

정제된 α -ZrP를 얻기 위해 이상에서 기술된 유사한 방법을 사용하여, 박리된 SWNT와 정제된 나노플레이트들의 혼합물이 획득되고 집합된다. 대부분의 TBA를 벗겨재기 위해 충분한 양의 HCl이 재집합 프로세스에서 또는 그 후에 사용된다. SWNT-ZrP 집합체들은 3 또는 4회 동안 DI H₂O로 세척되고, 에탄올 및 DI H₂O가 1:3의 부피 비율로 혼합된 혼합물로 구성된 1% 트리톤을 함유하는 용액으로 재분산된다. SWNT-ZrP 분산액은 그 후 16,800G에서 1시간 동안 원심분리된다. 상청액 및 침전물들이 원심분리 후에 분리되어 수집되고, 라만 분광학에 의해 특징지워졌다.

KOH(ZrP-K)에 의해 탈양자화된 ZrP 나노플레이트들을 사용하는 CNT의 디번들링/풀링 (debundling/dissentanglement) 및 ZrP 나노플레이트들의 재활용

ZrP-K 나노플레이트들의 준비 및 CNT의 디번들링/풀링

[0085] 정제 후에, 중화된 ZrP 나노플레이트릿들이 30분 동안 100 mM KOH 수용성 용액에서 침잠되었으며, 부가적인 KOH를 제거하기 위해 3 또는 4회 동안 DI H₂O로 세척되었다. ZrP 구조에 K⁺를 함유하는 변형된 나노플레이트릿들이 그 후에 초음파 분해를 통해 DI H₂O로 분산되었다. SWNT 및 K⁺ 기능화된 ZrP 나노플레이트릿들이 1:5의 질량 비율로 혼합되었으며, 그 후에 초음파 분해되었다. TEM은 SWNT의 박리 상태를 특성화하기 위해 사용되었다.

[0086] CNT 분산을 위한 ZrP 나노플레이트릿들의 재활용

[0087] 도 1, 단계 3에 도시된 바와 같이, CNT-나노플레이트릿 혼합물은 원심분리와 함께 산/이온 및 계면활성제의 첨가 후에 두 개이상으로 분리되었다. 대부분의 CNT는 상청액 상(supernatant phase)에서 회수되었다. 침전상은 젤형 외형을 가지며, 이것은 적은 양의 CNT 및 침전된 나노플레이트릿들을 포함한다. 젤형상(gel-like phase)은 산/이온 및 상청액들의 잔여물을 제거하기 위해 3 또는 4회 동안 DI H₂O로 세척되었고, 그 후 30분 동안 100 mM KOH 수용성 용액에 침잠되었다. 그 후에, 여분의 KOH가 DI H₂O로 다시 세척함으로서 제거되었고, KOH를 사용하여 다시 탈양자화된 나노플레이트릿들은 초음파분해를 통하여 DI H₂O에서 재분산되었다. 그 후에 CNT 디번들링 및 플립 프로세스의 다른 사이클을 개시하기 위해, 산화된 CNT 번들들이 반응기에 첨가되었다.

[0088] 특성화 및 분석

[0089] ZrP나노플레이트릿들에 의해 박리된 HiPco SWNT들의 분산 상태의 분광학적인 특성화: CNT들의 흡수 스펙트럼들은 히타치(Hitachi)(모델 U-4100) UV-vis-NIR 분광 광도계 상에 기록되었다. CNT들이 라만 스펙트럼들은 호리바 제이와이 랍람(Horiba JY LabRam) 분광계를 사용하여 수행되었다. EDS 패턴 및 SEM 이미지들이 FEI 퀸타(Quanta) 600 전계 방출 SEM (FE-SEM) 상에서 획득되었다. TEM 현미경 사진들은 고해상도 JEOL 2010 현미경으로 획득되어졌다.

[0090] ZrP 지원 박리 전과 후의 HiPco SWNT들의 UV-vis-NIR 분광학: UV-vis-NIR 분광학은 SWNT들을 연구하기 위해 가장 널리 사용되는 도구들 중 하나이다. 도 5Asms ZrP 지원 박리 전과 후의 SWNT들의 UV-vis-NIR 스펙트럼들을 도시한다. NIR 범위에서 증가된 강도를 갖는 가장 구별되고 좁은 판호브 전이 피크들(van Hove transition peaks) 및 ZrP 지원 박리 후에 SWNT들의 UV-가시 범위에서 블루-시프팅된(blue-shifted) 흡수 피크들은, SWNT들이 개별적으로 분산될 가능성성이 높은 것을 나타낸다.

[0091] ZrP 지원 박리 전과 후의 HiPco SWNT들의 라만 분광학: SWNT들의 라만 스펙트럼들은 3개의 구별된 영역들: 180 ~ 300 cm⁻¹, RBM (Radial Breathing Mode); ~ 1300 cm⁻¹, 결합대역(D-대역); ~ 1600 cm⁻¹, 및 탄젠트 G 모드(G-대역)을 포함한다. D-대역은 SWNT들의 측별들 상에 결합들을 나타낸다. 도 5b는 ZrP 지원 디번들링 이전 및 이후에 SWNT들의 라만 스펙트럼들을 도시한다. SWNT들의 D-대역의 강도는 디번들링 이후에 증가하고, 그 피크는 날카로워지며, 이것은 SWNT들이 더 많은 표면 영역이 박리 후에 라만 레이저에 노출되는 것을 제안한다. ZrP 처리된 샘플의 G-대역의 블루 시프팅(약 5 cm⁻¹)은, 측벽들이 그들의 번들링된 형태와 비교하여 상대적으로 진동을 가지고 있지 않다는 것을 나타내며, 이것은 SWNT들이 대부분 박리되었다는 것을 의미한다. 블루 시프팅은 또한 도 5c에서 도시된 바와 같이 RBM에서 관찰된다.

[0092] 이온 스크리닝(ionic screening) 방법의 분리 효율: 표 1은 상이한 방법들의 실험 조건들, 분리 효율, 및 수율을 열거한다. 이온 스크리닝 방법은, ZrP가 상청액에 남고 계면활성제가 수반되지 않는 동안 SWNT들을 침전시키기 위해 저농도의 이온들(1가 이온들을 위한 10 mM)을 사용한다. SWNT들은 그 후에 낮은 속도의 원심분리(5분 동안 1,500 G)에 의해 수집되고 초음파분해를 통해 분산되었다. 그 후, 이온 첨가, 원심분리, 및 분산의 또다른 사이클이 수행되었다. 상청액에 남겨진 ZrP 잔여물의 중량 측정에 근거하여, 이온 스크리닝 방법의 분리 효율이 우리의 이전 보고에서의 90% 보다 더 크다는 것이 측정되었다. 그러나, EDS는 제1 스크리닝 사이클의 분리 효율이 단지 55%고, 제2 스크리닝 사이클 후에 85%로 증가되었다는 것을 보여준다. 제2 사이클 후에는 분리 효율의 상당한 개선이 보여지지 않는다.

[0093] 염들/계면활성제들 방법의 분리 효율 및 수율: ZrP 나노플레이트릿들을 재집합시키기 위해 염들 및 계면활성제들을 이용할 때, CNT들을 안정화시키는 데 사용된 계면활성제들은 이온 강도에 민감하지 말아야 한다. 결과적으로, 트리톤 및 PVP와 같은 비이온성 계면활성제들이 선호되며, 이것은 대부분의 이온성 계면활성제들이 높은 이온 농도에서 안정하지 않기 때문이다. 1% 트리톤이 사용되었을 때, 분리 효율은 60%의 수율을 가지면서 거의 100%이다. CNT들을 안정화시키기 위한 PVP의 능력은 특히 MWNT들과, 트리톤의 능력만큼 양호하지 않다. MWNT들로부터 ZrP나노플레이트릿들을 분리하는 KC1/PVP 방법을 사용할 때, 80 ppm의 MWNT분산액에 대하여 적어

도 2.5%의 계면활성제 농도가 제안된다.

[0094] 이온성 계면활성제들은 이온과 결합된 때 CNT 와 ZrP를 분리하는 데 비효율적이라는 것이 발견되었다. 그들은 또한 이온성 환경(예컨대, 높은 이온 강도에서의 SDBS(sodium dodecylbenzenesulfonate), CTAB(cetrimonium bromide), 및 SDS)에서 CNT를 안정화시키거나 CNT와 ZrP 를 동시에 안정화시키지 못한다. 다가의 이온들은 이온 스크리닝 효과를 위해 더 효과적이라는 것이 공지되어 있다. 2가 또는 3가의 이온들 및 결합된 계면활성제들이 염들/계면활성제들 방법에서 사용된다면, CNT-나노플레이트릿 혼합물의 고수율 및 높은 분리 효율이 기대된다.

[0095] **산/계면활성제들 방법의 분리 효율 및 수율:** HCl/계면활성제들 방법의 효율은 이상에서보다 더 양호하며, 100% 분리 효율 및 더 높은 수율을 갖는다. 그러한 개선은 도 6에서 도시된 바와 같이, 이온 유도 분리(ion-induced separation)과 산 유도 분리(acid-induced separation) 사이에 메커니즘의 차이에 있다. 박리된 ZrP 나노플레이트릿들은 TBA 분자들로 코팅되고, 나노플레이트릿들을 집합시키는 것을 방지하는 정전기 구체(electrostatic sphere)에 의해 둘러싸인다(도 6A). 첨가된 이온들의 존재는 정전기 구체들을 줄어들게 하고 ZrP 나노플레이트릿들의 반응-제한 집합(reaction-limited aggregation)을 야기한다. 그러나, TBA 분자들은 여전히 이온 결합을 통해 ZrP 나노플레이트릿들의 표면들 상으로 결합될 가능성이 높으며, 이것은 집합체들이 느슨하게 팩킹되도록 한다 (도 6B). 다른 한 편, HCl을 위한 시나리오는 매우 상이하다. HCl의 산성은 Zr(HPO₄)₂의 산성보다 더 강력하다 (pKa=12.3), TBA⁺OH⁻는 ZrP보다 오히려 HCl과 반응하려고 한다. 그러므로, HCl이 박리된 ZrP 나노플레이트릿들을 포함하는 용액에 첨가되었을 때, TBA 분자들은 나노플레이트릿들로부터 자신들을 탈착시킬 것이고, 이것은 KCl 방법(< 100%, 도 6D)와 비교했을 때 나노플레이트릿들의 더욱 조밀한 팩킹(도 6C) 및 CNT들로부터의 더 완전한 분리(100%, 도 6E)가 되도록 한다.

[0096] HCl/계면활성제들의 또다른 이점은, 여기에서 사용된 HCl의 농도(< 2 mM)가 KCl/계면활성제들 방법에서 사용된 KCl 농도(>20 mM) 보다 훨씬 낮다는 것이다. 낮은 이온 강도는 이 방법이, PVP 및 트리톤과 같은 비이온성 계면활성제들 뿐 아니라 SDS 및 SDBS와 같은 이온 강도에 민감한 음이온성 계면활성제들에도 적용 가능하도록 한다. CTAB 와 같은 양이온성 계면활성제들은 CNT를 대신에 ZrP 나노플레이트릿들과 결합하는 경향을 갖는다; 그러므로 효과적이지 않다. 이론적으로, ZrP 나노플레이트릿들을 완전히 분리시키는 데 요구되는 HCl의 최대 량은, 용액 내의 TBA의 양보다 더 많지 않아야 한다. 그러나, 다른 요인들이 결과에 영향을 미칠 수 있으며, 효과를 나타내기 위해 더 높은 농도의 HCl을 필요로 할 수도 있다.

[0097] CNT들을 안정화시키는 데 트리톤이 사용될 때, 100% 분리 효율을 달성하기 위해 TBA에 사용된 실제 HCl의 몰 비율은, 63%의 수율을 가지며, 1:1의 이론값보다 약간 더 크게(1.13:1) 된다. 이것은 SWNT들의 카르복실기 그룹을 갖는 전체 시스템의 조성 복잡도 및 SWNT합성으로부터의 잔여 금속 촉매들(첨가된 산을 중화시킴)의 가능한 존재에 기인할 가능성이 높다.

[0098] ZrP를 분리시키고 CNT들을 안정화시키는 데 SDS를 사용할 때, 100% 분리 효율을 달성하기 위해 분산에 사용된 실제 HCl 대 TBA의 몰 비율은 단지 0.56:1이며, 이것은 트리톤을 가질 때보다 훨씬 적다. 우리는 SDS가 CNT-ZrP 혼합물에 첨가되었을 때 산이 첨가되기 전에 적은량의 침전물들이 형성되었다는 것을 확인했다. 이 현상은 트리톤이 사용될 때 관찰되지 않았다. SDS는 약한 도데카놀(dodecanol) 염기 및 상대적으로 강한 NaHSO₄ 산(pKa = 1.9)로 구성된 이온의 유형이며, Zr(HPO₄)에 비교할 때, 물에 용해될 때 산성이 되도록 가수분해할 것이다. SDS는 산이 첨가되기 전에 나노플레이트릿들로부터 TBA를 부분적으로 탈착하도록 야기할 수 있을 것이다. 또 다른 가능성있는 이유는, SDS 의 첨가가 CNT-ZrP 혼합물에 이온강도를 증가시키고 산이 첨가되기 전에 ZrP를 불안정화시킨다는 것이다. 따라서, 트리톤이 안정화 계면활성제로서 사용될 때 필요한 HCl의 이론적 및 실제적 양의 단지 반만 가지고도 CNT들의 수율에 있어서 상당한 증가 (80%에 이른)가 달성된다.

[0099] 도 7은, HiPco SWNT들 (A) 및 MWNT들 (B) 각각에 대하여 HCl/SDS를 사용하는 ZrP 분리 이전 및 이후에 CNT들의 구성요소 맵핑(mapping) 및 EDS 데이터를 도시한다. CNT 들/ZrP 혼합물에서의 ZrP ($L\alpha_1 = 2.042$ keV, National Institute of Standards and Technology로부터의 엑스레이 전이 에너지들의 온라인 데이터베이스) 및 P 요소들 ($K\alpha_1 = 2.014$ keV)의 에너지 신호가 나노플레이트릿 분리 과정 후에 사라졌다. 분리 효율은 한번의 사이클 후에 70% 가 넘는 수율을 가지면서 100% 이다. SDS 의 Na 요소($K\alpha_1 = 1.041$ keV)의 신호가 존재하지 않으며, 이것은 아세톤 및 알코올들로 CNT들을 세척한 후에 SDS 가 완전히 제거되었다는 것을 나타낸다.

[0100] 도 8은 KCl/트리톤 방법을 사용하여 ZrP를 제거한 후에 HiPco SWNT들 (A) 및 MWNT들 (B)의 EDS 데이터 및 요소

맵핑을 나타낸다. 분리 효율은 거의 100 %이며, Zr 및 P 요소들로부터 매우 약한 신호로 나타내어진다. 그러나, 수율이 61%이며, 이것은 HCl/SDS 방법 보다 작고, HCl/트리톤 방법과 유사하다.

[0101] 이온 스크리닝 및 산들/계면활성제들(또는 이온들/계면활성제들) 방법의 조합의 분리 효율 및 수율: 우리가 발견한 한 가지 현상은, SWNT-나노플레이트릿 혼합물에서 나노플레이트릿들의 양이 감소됨에 따라 제1 사이를 수율이 증가될 때였다. 예컨대, SWNT 및 ZrP의 중량 비율 1 대 5 대신에 1대 1로 감소될 때, HCl/SDS 방법을 사용하여 CNT들을 회수하는 제1 사이를 수율은 90%가 넘게 되도록 크게 향상될 수 있다. 그러나, 또한 더 많은 나노플레이트릿들이 결합될 때 SWNT들의 완전한 박리가 더 높은 가능성이 있다는 것이 주목된다. 고수율 및 양호한 CNT들 박리를 달성하기 위해서, 우리는 먼저 1 대 5의 중량 비율을 가지는 SWNT들과 ZrP의 혼합물로부터 나노플레이트릿들의 대부분을 제거하기 위해 이온 스크리닝 방법을 사용한다. 트래핑된나노플레이트릿을 가진 SWNT들의 집합체들은 그 후에 수집되어 SDS 용액에서 재분산되고, 후속하여 HCl을 사용하여 ZrP 가 침전된다. 이러한 방식으로, 개별 SWNT들의 90% 이상이 상정액에서 SDS에 의해 안정화될 수 있다. SWNT 회수를 위한 더 높은 수율을 달성하기 위해 복수의 사이클들을 사용하는 것과 비교하여, 이상의 결합된 프로세스는 더 단순하고 효과적이다. 이온 스크리닝 방법은 또한 제1 사이를 수율을 증가시키기 위해 염들/계면활성제들 방법과 결합될 수도 있으며, 그런 경우에 이온들에 의해 침전된 SWNT는, 트래핑된 ZrP를 따라, 비이온성 계면활성제들의 수용성 용액들에서 재분산되고, 추가 이온들이 ZrP 를 완전히 제거하는 데 사용되었다.

[0102] 나노플레이트릿 분리 후의 개별 HiPco SWNT들의 라만 스펙트럼들: 도 9는, 사전처리된 SWNT들과 비교하여, ZrP 지원 박리 및 ZrP 제거 후에 SDS 수용성 용액에서 안정화된 HiPco SWNT들의 (A) 라만 스펙트럼들 및 (B) RBM영역을 도시한다. 도 10은 사전 처리된 SWNT들 번들들과 비교하여, ZrP지원 박리, ZrP 제거 및 SDS 제거 후에 피페리딘 및 CTAB 용액들로 전이된 HiPco SWNT들의 (A) 라만 스펙트럼들 및 (B) RBM 영역을 도시한다.. G-대역의 블루 시프팅으로부터 RBM 영역에서, 우리는 ZrP 지원 박리를 통해 획득된 분산 상태가 ZrP 분리 이후에도 잘 유지될 것이라는 것을 알 수 있다.

ZrP 나노플레이트릿 및 그 유도체들의 원소 분석

[0104] 기능화된 ZrP 나노플레이트릿들 및 그 유도체들의 화학 조성을 정량화하는 데 XPS가 사용되었다. 표 2는 상이하게 처리된 나노플레이트릿의 Zr, P, K(존재한다면), O, 및 C 원소들의 원자 비율을 열거하며, Zr 원소의 양에 의해 정규화한다. 위첨자 실현값을 나타내고, 위첨자 "e" 는 실현값을 나타내고, 위첨자 "t"는 Zr(PH_4)₂K₂(ZrP-K), Zr(HPO₄)₂·C₁₆H₃₆ (1:1의 몰비율에서 공액화되는(conjugated) ZrP-TBA) 및 Zr(HPO₄)₂·H₂O (즉, 정제된 ZrP) 나노플레이트릿들의 화학 구조들의 이론적 값을 나타낸다. ZrP-TBA 나노플레이트릿에서의 큰 C 함유량은 명백히 TBA 분자로부터 온 것이다. TBA를 중화시키기 위해 충분한 양의 산을 사용한 후에, C 함유량은 정제된 ZrP 나노플레이트릿들에서 상당히 감소되며, 이는 나노플레이트릿 표면들로부터 TBA 분자들의 상당한 부분의 탈착을 나타내는 것이다. ZrP-K 나노플레이트릿에서의 P 및 Zr의 양에 대한 K의 비교가능한 양은 나노플레이트릿 구조 상에서의 K⁺의 존재를 증명한다. 그 산물의 화학적 구조는 KOH와의 HPO₄²⁻ 반응 후에 Zr(PO₄)₂K₂가 될 가능성이 높다. 상이하게 처리된 나노플레이트릿들의 화학 구조의 정량화는 CNT를 박리하는 그들의 메커니즘들의 비교를 허용한다. 이러한 작업에서 CNT 및 나노플레이트릿들의 질량 비율은, 이온이나 TBA 분자가 결합되던지 아니던지 간에 ZrP(Zr(HPO₄)₂ -H₂O)의 함유량으로만 가르킨다는 것이 주목된다.

표 2

상이한 나노플레이트릿들의 화학적 조성

원자 비율	P ^e /P ^t	Zr	K ^e	O ^e /O ^t	C ^e /C ^t
ZrP-K	1.5/2	1	1.6	7.4/9	3.4/
ZrP-TBA	2.02/2	1	--	8.7/9	13/12.8
ZrP	1.9/2	1	--	8.4/9	5.6/0

[0106] ZrP의 유도체들의 용매-안정화

도 11은, TBA로 ZrP 나노플레이트릿을 박리, 산으로 TBA 중화, 그리고 초음파분해 후 상이한 부피 비율을 갖는 DI H₂O 및 에탄올의 혼합물들에서 재분산함으로서 준비된 물 내의 정제된 ZrP 나노플레이트릿 분산액 (500 pp m)의 시각적 이미지를 도시한다. DI H₂O 및 에탄올의 3:1의 부피 비율을 가지고, 그 분산액은 최선의 투명도와

안정성을 갖는 것이 발견되었다. 그러나, 심지어 그 화학적 조성이 정제된 나노플레이트릿들과 동일하다고 하여도, TBA-지원 박리 없이는, 새로운 ZrP 나노플레이트릿은 이 혼합물 내에서 분산되고 안정화될 수 없다. 그 결과들은 심지어 분산 리간드의 제거 후에도 박리된 나노플레이트릿들이 더 고차원의 적층 구조로 다시 쌓여지지 않는다는 것을 나타낸다. 반대로, 리간드가 없는 나노플레이트릿 집합체는 습식 상태에서 느슨하게 패킹된 구조를 형성한다. 그 분산 매질의 조성은 변화될 수 있지만, 계면활성제들을 사용하지 않고 나노플레이트릿들을 분산시키는 원칙은 나노플레이트릿의 극성에 용매의 극성을 매칭(예컨대 유전상수를 매칭시킴으로서) 시키는 것이다. 유사한 원칙이 또한 계면활성제 없는 ZnO 양자점들 및 CNT에 적용될 수 있다. 용매에 의해서만 안정화된 중화된 나노플레이트릿은 정전기 척력에 의해 안정화된 양전하 나노플레이트릿(예컨대, TBA+와 연관된 나노플레이트릿들)에 대하여 상이한 안정성을 나타낸다. 만약 중단되지 않는다면, 중화된 나노플레이트릿이 침전 없이 수개월 동안 극성-매칭된 용매에서 안정화될 수 있는 반면, 그들은 원심분리에 의해 쉽게 재집합될 수 있다. 이러한 현상은 이전에 언급된 중화된 나노플레이트릿들에 근거하여 SWNT를 분류할 수 있도록 한다.

[0108] 상이한 유도체 나노플레이트릿들에 대한 CNT의 친화력 및 SWNT 분류

정제된 ZrP 나노플레이트릿들은 상이한 분자비대칭성의 CNT와 상이하게 상호작용하는 경향이 있다. ZrP-TBA가 완전히 디번들링된 SWNT 분산액을 획득하기 위해 사용될 수 있지만, 우리는 정제된 나노플레이트릿들이 산화된 SWNT의 일부와만 반응하고 안정한 용액을 형성할 것이라는 것을 발견하였다. 라만 분광학은 그 용액의 안정화된 부분 및 SWNT의 비상호작용된 부분이 상이한 전자 구조를 나타내는 것을 보여준다. 그러나, 분류 효과는 매우 명확하지는 않으며, 이것은 대부분의 SWNT가 여전히 번들링된 형태로 있기 때문일 가능성이 높다.

개별적으로 분산된 SWNT 상에 나노플레이트릿 분류 효과(sorting effect)를 검사하기 위해, 먼저 SWNT를 박리하는 데 ZrP-TBA 나노플레이트릿 분산액이 사용되었으며, 그 후에 산으로 정제되었다. 원심분리 후에, 모든 SWNT 및 나노플레이트릿들은 젤 형태로 침전되며, 주로 박리된 SWNT 및 정제된 ZrP 나노플레이트릿들을 포함한다. 정제된 ZrP 나노플레이트릿들 만에 유사하게, 박리된 SWNT 및 정제된 나노플레이트릿들의 젤 형태의 혼합물은 3:1의 부피 비율을 갖는 DI H₂O 및 에탄올의 혼합물에서 재분산될 수 있다. 원심분리 후에 SWNT의 특정 유형들을 안정화시키기 위해 트리톤이 그 후에 침가되었다; 반면에 정제된 ZrP 나노플레이트릿들에 더 나은 친화력을 갖는 SWNT은 원심분리 하에서 침전될 것이다. 16,800G 엣 1시간동안 원심분리 한 후에 상청액 부분 및 침전된 부분의 라만 스펙트럼들은, 정제된 ZrP 나노플레이트릿들에 부착된 금속 SWNT의 특이한 전자 구조를 나타내며, 반도체성 SWNT 대부분이 도 12에서 도시되는 바와 같이 상청액 내에 유지되었다.

ZrP-TBA 및 ZrP-K 나노플레이트릿들은 CNT를 분산시키는 데 있어서 매우 유사하게 거동한다. 나노플레이트릿들의 다른 유도체들로부터의 ZrP-K 나노플레이트릿들의 용이한 준비는, CNT를 분산시키는 데 있어서 ZrP의 재활용을 야기한다. 주된 결과들은, 이온/산 및 계면활성제들을 사용하여 CNT-ZrP(-TBA) 혼합물로부터 CNT를 회수한 후에, 침전된 나노플레이트릿 젤이 준비된 ZrP-K 나노플레이트릿들 (또는 ZrP-K 및 ZrP-TBA 나노플레이트릿들의 혼합물, 나노플레이트릿들의 재집합 동안 얼마나 많은 TBA가 제거되는가에 의존함)에 사용될 수 있고, CNT를 분산시키기 위해 재사용될 수 있다. 예비 결과들은 이온/산 및 계면활성제들을 사용하여 CNT-ZrP(-TBA) 혼합물로부터 CNT 회수 후에, 침전된 나노플레이트릿 젤이 격리되고 심지어 내부에 트랩핑된 CNT과 다시 탈양자화될 수 있다는 것을 보여준다. 젤로부터의 집합체 내의 나노플레이트릿은 최밀 충진된 구조로 재적층될 가능성이 없기 때문에, TBA+OH-와 같은 크기의 큰 분자를 가진 박리제가 더 이상 필요하지 않다. 그 후, 더 많은 CNT를 분산시키기 위해 박리된 ZrP-K 나노플레이트릿들을 준비하는데 KOH와 같은 작은 염기 분자들이 사용되었다. 주의해야 할 것은, 이온/계면활성제 방법에 의해 CNT로부터 분리된 나노플레이트릿들이 산/계면활성제를 사용하여 분리된 나노플레이트릿들보다 더 쉽게 재분산된다는 것이며, 이것은 전자가 후자보다 나노플레이트릿 표면에 부착된 더 많은 TBA 분자들을 가질 가능성이 높기 때문이다.

[0112] 나노플레이트릿들의 제거 전 및 후에 박리된 HiPco SWNT들의 현미경검사:

도 13A 및 도 13B는 HCl/SDS 방법을 사용하는 ZrP 분리 전 및 후에 개별 SWNT들의 TEM 현미경 검사들을 도시하며, SWNT들은 개별적으로 박리된 상태를 나타내고 약 1.5nm의 직경을 갖는다. SWNT(도 13A)에 결합된 나노플레이트릿들은 ZrP 분리 후에 완전히 제거된다 (도 13B). 도 13C는 0.25% PSS(polystyrene sulfonate sodium) 용액으로 전이된 개별 SWNT들의 SEM을 도시한다. 그 이미지에서의 SWNT들은 완화된 형태 (defused morphology)를 가지며 SWNT들 표면 상의 PSS 코팅 때문에 더 넓은 직경을 나타낸다. 유사하게, 도 14는 ZrP 분리 전(도 14A) 및 후(도 14B)에 풀려진 MWCNT의 TEM 현미경사진을 예시한다.

ZrP-K 나노플레이트들을 사용하여 분산된 SWNT의 현미경 사진: 도 15는 SWNT 및 ZrP (Zr(HPO₄)₂ · H₂O)의 1:5

계산된 질량 비율을 가진 SWNT 및 ZrP-K 나노플레이트들의 혼합물의 형태를 나타낸다. 부가적인 최적화로, ZrP-K 나노플레이트는 CNT를 완전히 디번들링 할 수 있다고 기대된다.

[0115] 나노플레이트들의 제거 후의 박리된 XD-CNT들의 현미경 사진 및 슬파닐아미드의 기능화: HiPco SWNT들에 대한 이상에 기술된 모든 작업은 동일하게 성공적으로 XD-CNT 들 및 MWNT들의 경우로 확장되었다. XD-CNT들은 약 5nm 의 직경을 가진 슬파닐아미드-기능화 후에 시각화에 적절하며, 폴리머 나노복합재료들을 준비하기에 경제적이다. XD-CNT들/에폭시 나노복합재료를 만들기 위해, 사전처리된 XD-CNT들은 HC1/SDS 방법을 사용하여 ZrP 나노플레이트들을 박리되고, 그 후에 그로부터 분리되며, SDS 용액에서의 슬파닐아미드 처리 및 아세톤으로의 재분산이 후속하여 발생한다. 이러한 기능화 과정의 한 이점은, SDS 제거 및 박리된 CNT들의 기능화가 동시에 달성될 수 있고, 계면활성제들 제거의 여분의 단계들을 피할 수 있다는 것이다. 슬파닐아미드 및 아세톤을 여기에서 이용하는 것은, 기능화 및 개별 CNT들을 유기 및 폴리머 매질로 전이시키는 단순한 방법을 나타낸다. 또 다른 실시예는, 알킬아민(alkylamine) 또는 알카놀(alkanol)로 CNT들을 기능화함으로서, 개별 CNT들이 비극성 용매들에서도 용해가능하게 될 수 있다.

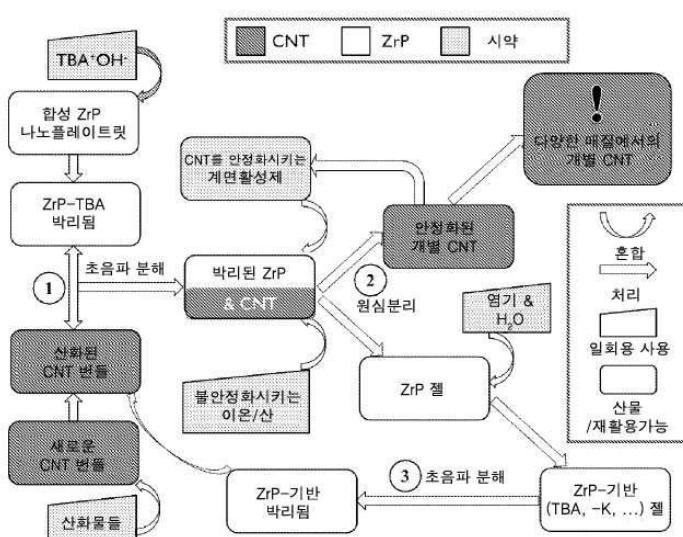
[0116] 도 16A는 SDS 용액에서 분산된 XD-CNT들의 TEM을 도시하며; 어떠한 나노플레이트도 관찰되지 않는다. 인셋 (inset)은 고배율 이미지이며, 나노튜브 표면들 상에 코팅된 SDS 층을 가진 두 개의 개별 XD-CNT들의 오버랩을 예시한다. 도 16B는 아세톤에서 격리된 XD-CNT들의 OM이며; 어떠한 미세 크기의 집합체들이 보여질 수 있다. TEM(도 16C 및 도 16D)는 또한 XD-CNT들이 몇 개의 지점들의 아민 코팅으로 아세톤에서 개별적으로 박리된다는 것을 보여준다. 그 후 아세톤에서 XD-CNT들의 분산액은 에폭시 나노복합재료를 만들기 위해 아세톤을 함유하는 에폭시와 혼합된다.

[0117] **형광 에폭시-SWNT 나노복합재료:** 폴리머 매트릭스 내에서의 SWNT의 형광성은, 폴리머-SWNT 복합재료의 현재 제조기술이 종종 그들의 전자 구조에 손상을 가하는 SWNT의 심한 화학 처리를 수반한다는 사실에 때문에 통상적으로 억제된다. 본원의 방법을 사용하여 제조된 에폭시/SWNT 나노복합재료는 형광성 신호를 나타내는 것으로 예증되었으며, SWNT 구조의 최소한의 손상을 나타낸다.

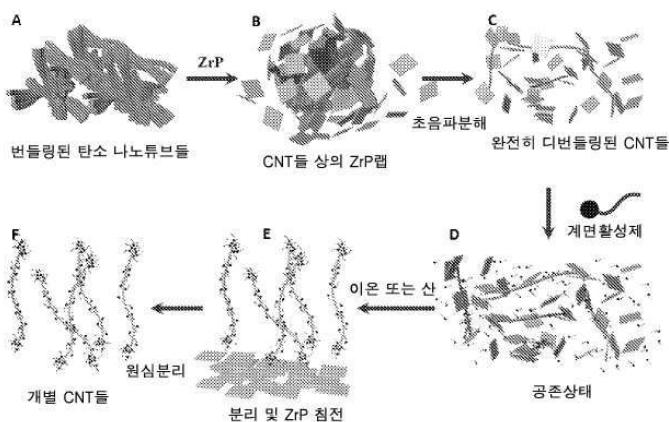
[0118]

도면

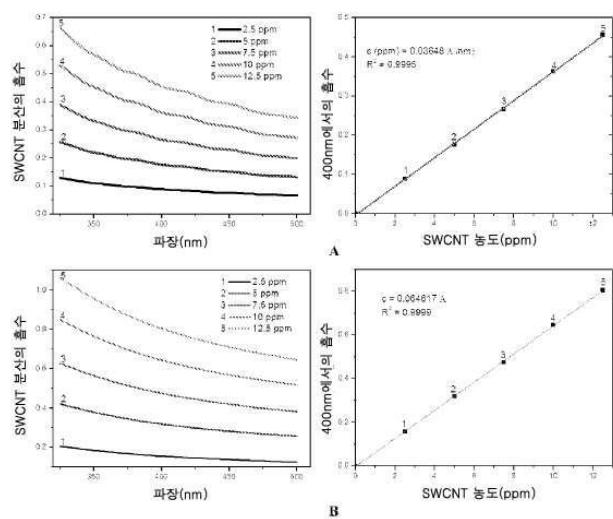
도면1



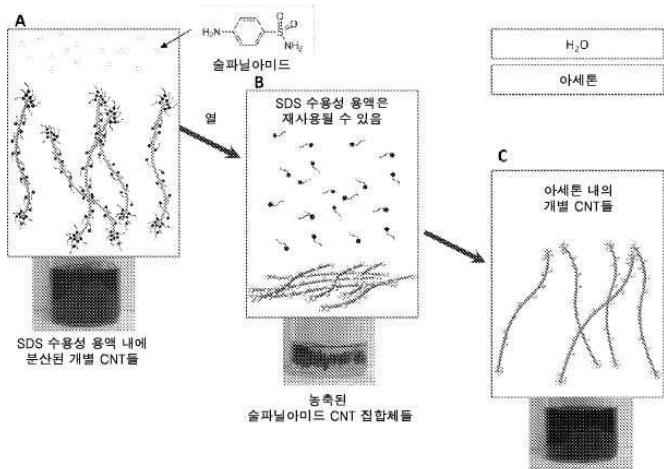
도면2



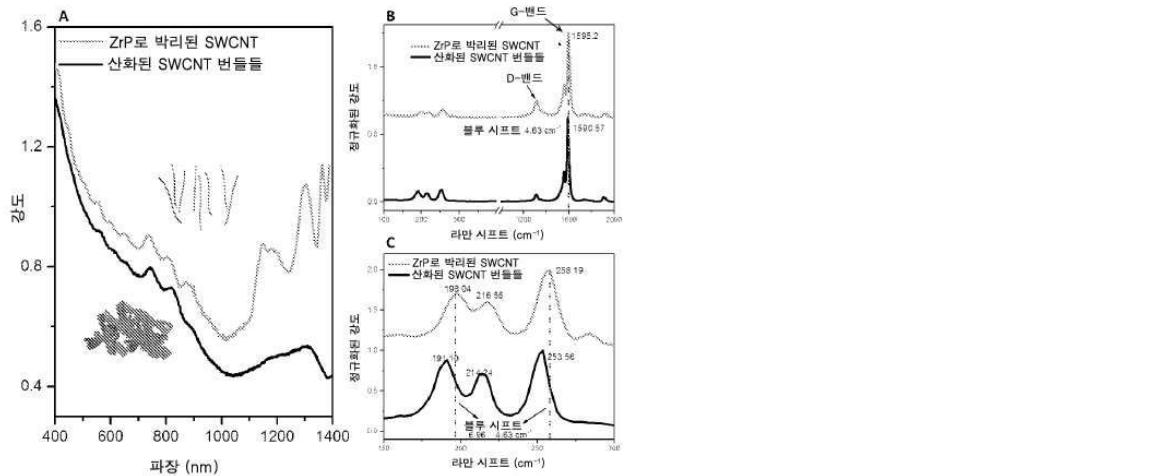
도면3



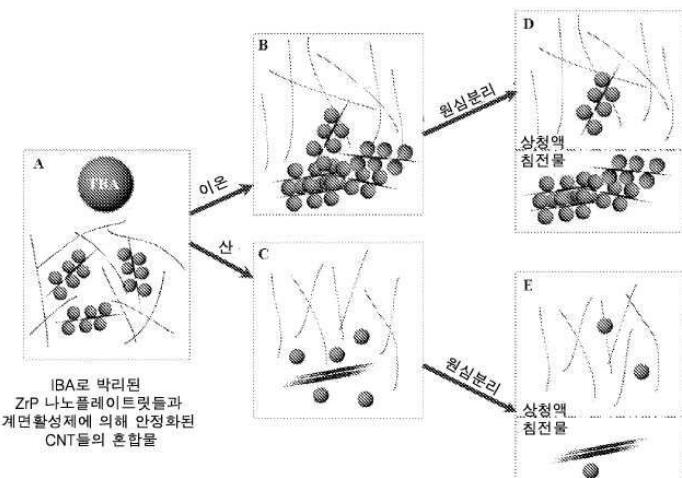
도면4



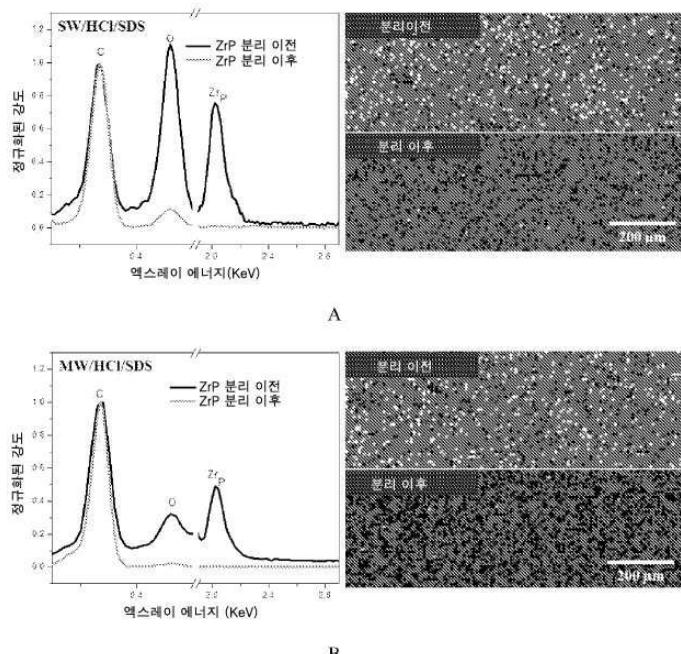
도면5



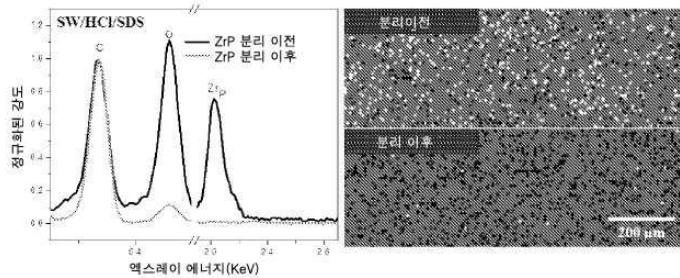
도면6



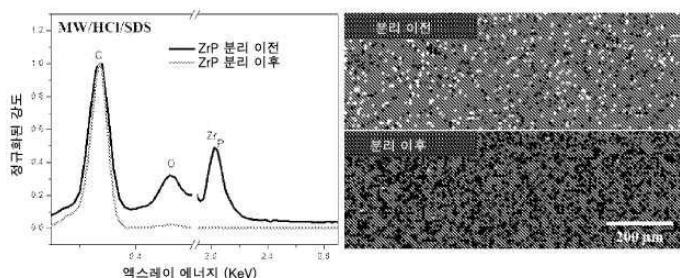
도면7



도면8

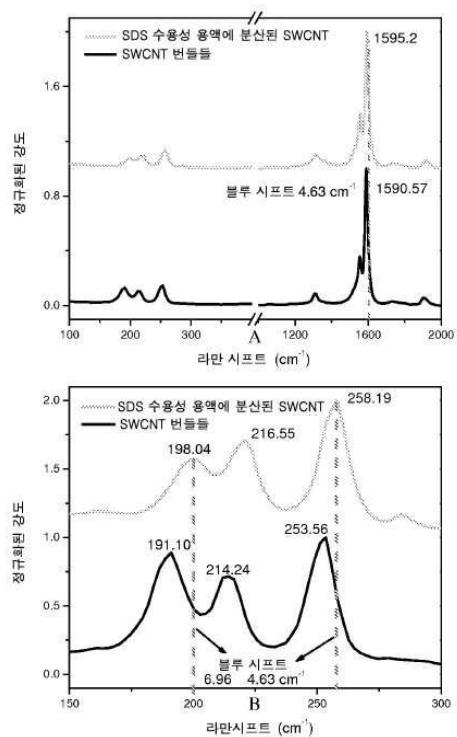


A

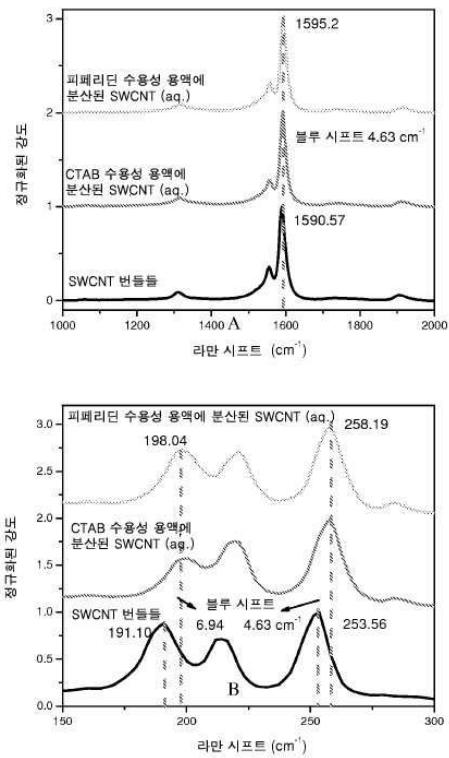


B

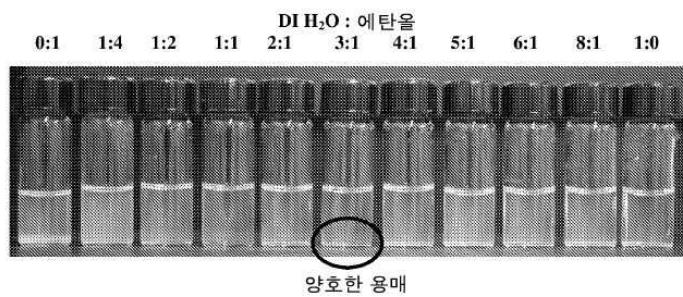
도면9



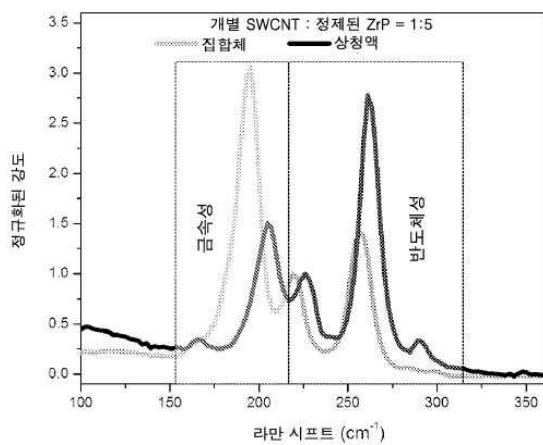
도면10



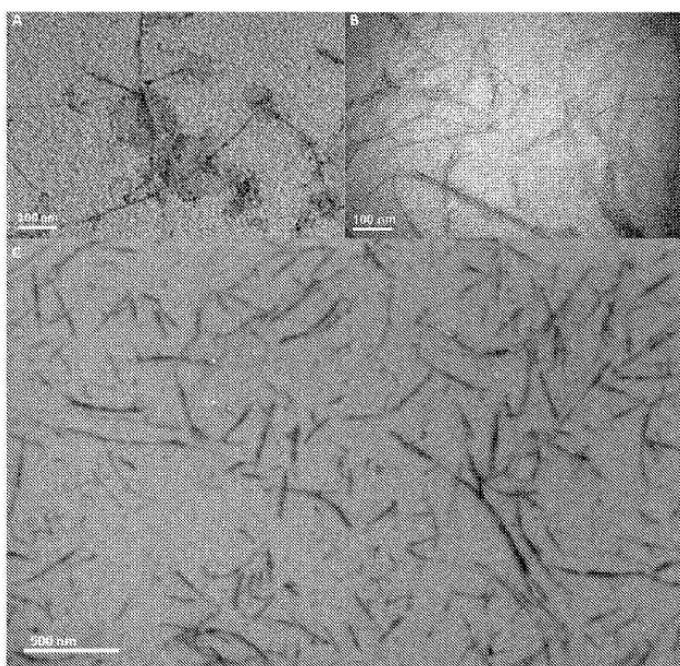
도면11



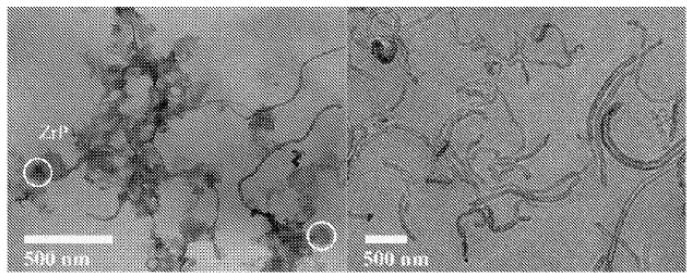
도면12



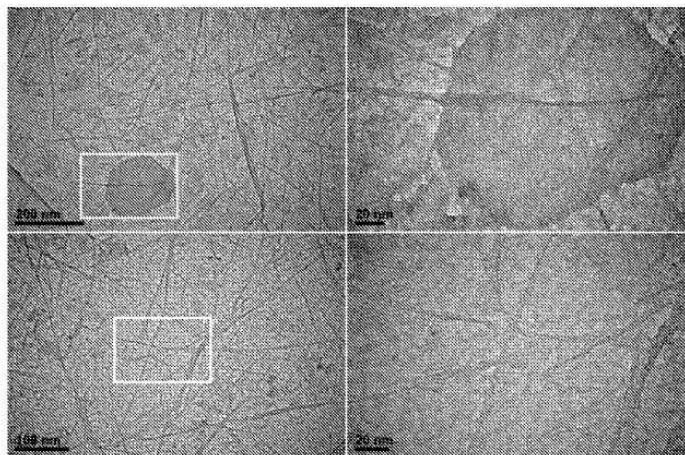
도면13



도면14



도면15



도면16

