

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0119990

(43) 공개일자 2022년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 32/172 (2017.01) B01D 15/26 (2006.01)

B01J 19/10 (2018.01) C01B 32/159 (2017.01)

C01B 32/174 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C01B 32/172 (2017.08)

B01D 15/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0023559

(22) 출원일자 2021년02월22일

심사청구일자 2021년02월22일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김우재

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

(74) 대리인

특허법인위더피플

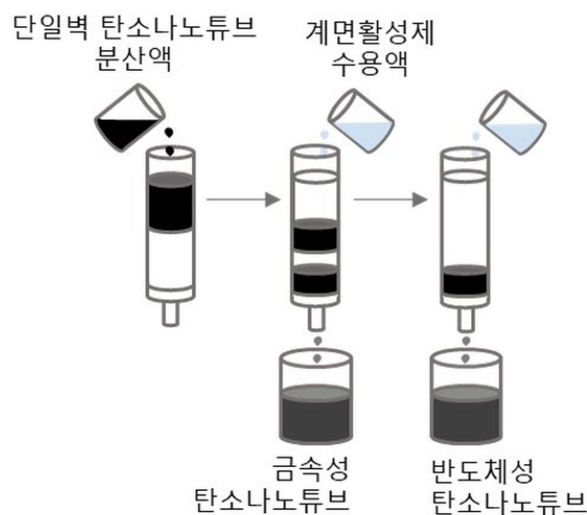
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법

(57) 요약

본 발명은 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브를 겔 크로마토그래피를 이용하여 분리하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명에 따른 분리방법은 낮은 농도의 계면활성제를 이용하여 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브를 경제적으로 쉽게 고순도로 분리할 수 있으므로, 대량 공정으로 탄소나노튜브를 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브로 분리하는데 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

B01J 19/10 (2018.01)

C01B 32/159 (2021.01)

C01B 32/174 (2017.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113910
과제번호	2-2019-1322-0003
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업(학술진흥)(2019)-기본연구
연구과제명	비등방성 탄소나노튜브-고분자 하이브리드 다기능 복합소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브 혼합물을 제1농도의 계면활성제 수용액에 분산시켜 탄소나노튜브 분산액을 제조하는 단계;

상기 탄소나노튜브 분산액을 겔 크로마토그래피 컬럼에 첨가하는 단계; 및

상기 겔 크로마토그래피 컬럼에 제2농도의 계면활성제 수용액을 첨가하여 층분리된 탄소나노튜브를 각각 수득하는 단계를 포함하는 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1농도의 계면활성제 수용액은 2 wt% 이하의 계면활성제를 포함하는, 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제2농도의 계면활성제 수용액은 2 wt% 이하의 계면활성제를 포함하는, 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인, 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 겔 크로마토그래피는 세파덱스(sephadex), 세파크릴(sephacryl), 아가로즈(agarose) 및 바이오겔(biogel)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 고정상을 포함하는, 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브인, 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 탄소나노튜브 분산액을 제조한 후, 음과처리하는 단계를 더 포함하는, 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 겔 크로마토그래피 컬럼에 탄소나노튜브 분산액을 첨가하기 전에 제2농도의 계면활성제 수용액으로 겔 크로마토그래피 컬럼을 컨디셔닝(conditioning)하는 단계를 더 포함하는, 반도체성 및 금속성 탄소나노

튜브의 분리방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 층분리된 탄소나노튜브를 수득한 후, 흡광도를 측정하여 반도체성 또는 금속성 탄소나노튜브로 판단하는 단계를 더 포함하는, 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브를 겔 크로마토그래피를 이용하여 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 column을 이용하여 계면활성제 및 겔과의 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 반도체성 탄소나노튜브 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 탄소나노튜브 혼합물을 제1농도의 계면활성제 수용액에 분산시켜 탄소나

노튜브 분산액을 제조하는 단계; 상기 탄소나노튜브 분산액을 겔 크로마토그래피 컬럼에 첨가하는 단계; 및 상기 겔 크로마토그래피 컬럼에 제2농도의 계면활성제 수용액을 첨가하여 충분히 분리된 탄소나노튜브를 각각 수득하는 단계를 포함하는 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따른 분리방법은 낮은 농도의 계면활성제를 이용하여 반도체성 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

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에서 탄소나노튜브를 충분히 분리한 결과를 촬영한 도면이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에서 탄소나노튜브가 충분히 분리되지 않은 결과를 촬영한 결과 도면이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에서 충분히 분리된 탄소나노튜브를 수득하여 흡광도를 측정한 결과 그래프이다.
 도 4는 본 발명의 일 실시예에서 충분히 분리되지 않은 탄소나노튜브를 수득하여 흡광도를 측정한 결과 그래프이다.
 도 5는 본 발명에 따른 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리 방법을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명은 탄소나노튜브 혼합물을 제1농도의 계면활성제 수용액에 분산시켜 탄소나노튜브 분산액을 제조하는 단계; 상기 탄소나노튜브 분산액을 겔 크로마토그래피 컬럼에 첨가하는 단계; 및 상기 겔 크로마토그래피 컬럼에 제2농도의 계면활성제 수용액을 첨가하여 충분히 분리된 탄소나노튜브를 각각 수득하는 단계를 포함하는 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법을 제공한다.

[0017] 본 발명에 따른 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법은 탄소나노튜브 혼합물을 제1농도의 계면활성제 수용액에 분산시켜 탄소나노튜브 분산액을 제조하는 단계를 제공한다.

[0018] 본 명세서에서 사용된 용어, "탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)"는 탄소 원자가 육각형태로 배열된 탄소층이 원통형으로 말려 속이 빈 튜브 형상을 이루고 있는 소재를 의미한다. 상기 탄소나노튜브는 합성하거나 시판되는 것을 구입하여 사용할 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 경우 통상의 기술분야에 잘 알려진 방법으로 합성될 수 있다. 일례로, 상기 방법은 전기 방전법(arc discharge), 레이저 삭마법(laser ablation), 화학기상증착법(CVD, chemical vapor deposition) 또는 일산화탄소의 고압축매 분해법(HiPco) 등을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브 및 이중벽 탄소나노튜브를 모두 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브일 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 표면에 기능이 형성되어 있는 탄소나노튜브도 포함할 수 있다. 일례로, 상기 기능기는 시안기, 아민기, 히드록시기, 카르복실기, 할라이드기, 질산기, 티오시안기, 티오황산기, 비닐기 등을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 탄소나노튜브는 통상의 기술분야에 알려진 모든 크기를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소나노튜브는 5 μm 이상의 길이 및 1.4 nm 이상의 직경을 가질 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 탄소나노튜브는 5 μm 이상의 길이 및 1.4 내지 2.5 nm의 직경을 가질 수 있다.

[0021] 상기 계면활성제는 통상의 기술분야에 계면활성제로 알려진 것을 모두 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 계면활성제는 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0022] 일례로, 상기 양이온성 계면활성제는 DTAB(dodecyltrimethylammonium bromide), CTAB(cetyltrimethylammonium bromide) 등을 포함할 수 있고, 상기 음이온성 계면활성제는 SDS(sodium dodecyl sulfate), LDS(lithium dodecyl sulfate), SDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate), SDSA(sodium dodecylsulfonate) 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 비이온성 계면활성제는 트리톤 X-100(triton X-100), 폴리에틸렌옥사이드-폴리부틸렌옥사이드

-폴리에틸렌옥사이드 3블럭 공중합체(poly(ethylene oxide)-poly(butylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer), 폴리에틸렌옥사이드-폴리페닐옥사이드-폴리에틸렌옥사이드 3블럭 공중합체(poly(ethylene oxide)-poly(phenylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer) 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시예에서 상기 계면활성제는 SDS일 수 있다.

[0023] 상기 제1농도의 계면활성제는 탄소나노튜브를 분산하기 위해 통상의 기술자에 의해 적절한 농도의 수용액으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 제1농도의 계면활성제 수용액은 2 wt% 이하, 0.1 내지 2 wt%, 0.1 내지 1.7 wt%, 0.1 내지 1.3 wt%, 0.3 내지 2 wt%, 0.3 내지 1.7 wt% 또는 0.3 내지 1.3 wt% 농도의 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 단계는 탄소나노튜브 분산액을 제조한 후, 음파처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 음파처리는 통상의 기술분야에 알려진 방법대로 수행될 수 있고, 필요에 따라 통상의 기술자에 의해 적절히 변형된 방법으로 수행될 수도 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.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법은 상기 탄소나노튜브 분산액을 겔 크로마토그래피 컬럼에 첨가하는 단계를 제공한다.

[0026] 상기 겔 크로마토그래피는 통상의 기술분야에 알려진 고정상이라면 어떤 것을 사용하여도 무방하다. 구체적으로, 상기 겔 크로마토그래피는 세파덱스(sephadex), 세파크릴(sephacryl), 아가로즈(agarose) 및 바이오겔(biogel)로 구성된 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 고정상을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 단계에서, 겔 크로마토그래피 컬럼에 탄소나노튜브 분산액을 첨가하기 전에, 겔 크로마토그래피 컬럼을 컨디셔닝(conditioning)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 컨디셔닝은 제2농도의 계면활성제 수용액을 첨가함으로써 수행될 수 있다. 겔 크로마토그래피에 사용되는 고정상을 세척하여 에탄올을 제거하기 위한 것일 수 있다. 이때, 상기 제2농도의 계면활성제는 통상의 기술자에 의해 적절한 농도의 수용액으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 제2농도의 계면활성제 수용액은 2 wt% 이하, 0.5 내지 2 wt%, 0.5 내지 1.7 wt%, 0.5 내지 1.3 wt%, 0.7 내지 2 wt%, 0.7 내지 1.7 wt% 또는 0.7 내지 1.3 wt% 농도의 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0028] 나아가, 본 발명에 따른 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 분리방법은 상기 겔 크로마토그래피 컬럼에 제2농도의 계면활성제 수용액을 첨가하여 층분리된 탄소나노튜브를 각각 수득하는 단계를 제공한다.

[0029] 상기 제2농도의 계면활성제는 통상의 기술자에 의해 적절한 농도의 수용액으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 제2농도의 계면활성제 수용액은 2 wt% 이하, 0.5 내지 2 wt%, 0.5 내지 1.7 wt%, 0.5 내지 1.3 wt%, 0.7 내지 2 wt%, 0.7 내지 1.7 wt% 또는 0.7 내지 1.3 wt% 농도의 계면활성제를 포함할 수 있다.

[0030] 상기 층분리된 탄소나노튜브는 통상의 기술분야에 잘 알려진 방법으로 수득될 수 있다. 이는 각각의 층을 소분화하여 여러 개의 튜브에 수득할 수도 있고, 각각의 층을 하나의 튜브에 수득할 수도 있다. 이때, 용출속도는 통상의 기술분야에 알려진 적절한 조건으로 수행될 수 있으며, 이는 통상의 기술자에 의해 적절히 변형될 수 있다.

[0031] 상기 층분리는 일반적으로 반도체성 탄소나노튜브를 포함하는 층과 금속성 탄소나노튜브를 포함하는 층을 포함할 수 있다. 상기 층분리된 탄소나노튜브를 수득한 후, 흡광도를 측정하여 반도체성 또는 금속성 탄소나노튜브로 판단할 수 있다. 구체적으로, 상기 반도체성 탄소나노튜브는 900 내지 1,200 nm의 파장에서, 상기 금속성 탄소나노튜브는 550 내지 850 nm의 파장에서 흡광스펙트럼을 나타낼 수 있다.

[0033] 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.

[0035] 실시예 1. 단일벽 탄소나노튜브 분산액의 제조

[0036] 5 μ m 이상의 길이와, 1.6 ± 0.4 nm의 직경을 갖는 TUBALL 단일벽 탄소나노튜브를 이용하여 다음과 같이 분산액을

제조하였다.

[0037] 100 mg의 TUBALL 단일벽 탄소나노튜브(OCsIAI 사, 중국) 및 0.5, 1 또는 2 g의 SDS(sodium dodecyl sulfate)를 각각 100 ml 증류수에 첨가하였다. 이후, SONICS Vibra cell 기기를 사용하여 30%의 진폭(amplitude) 및 -5℃의 조건하에서 10시간 동안 음파처리하여, 0.5, 1 또는 2 wt%의 SDS 수용액에 분산된 단일벽 탄소나노튜브 분산액을 제조하였다. 이때, 대조군으로서 증류수에 분산된 단일벽 탄소나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0039] 실시예 2. 계면활성제 농도에 따른 단일벽 탄소나노튜브의 분리

[0040] 상기 실시예 1에서 제조된 단일벽 탄소나노튜브 분산액을 원심분리하여, 이에 포함된 촉매 및 탄소 불순물이나, 분산되지 않은 탄소나노튜브를 제거하였다. 원심분리는 마이크로원심분리기(Eppendorf, 독일)를 사용하여 15,000 rpm으로 4시간 동안 수행되었다. 원심분리 후, 상층액의 80%를 취하여 준비하였다. 한편, 하단에 프리트(frit)를 넣은 15 ml의 컬럼에 10 ml의 겔(Sephacry S-200, GE Healthcare, 미국)을 넣은 후, 0.5, 1 또는 2 wt%의 SDS 수용액을 첨가하여 컬럼을 컨디셔닝(conditioning)하였다. 컨디셔닝된 컬럼에 1 ml의 상기 준비된 시료를 주입하여 컬럼을 통과시키고, 탄소나노튜브 분산액이 흡착된 컬럼에 동일한 농도의 SDS 수용액을 첨가하고, 탄소나노튜브의 층분리를 확인하였다. 이때, 대조군으로서 증류수를 사용하였다. 이후, 층분리된 탄소나노튜브를 용출하여 각각의 층을 수득하고 400 내지 1,300 nm의 파장에서 흡광도를 측정하여 반도체성 또는 금속성 탄소나노튜브를 확인하였다. 그 결과, 컬럼 내에서 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 층분리를 촬영한 결과 사진을 도 1 및 2에, 각각의 층에 대한 흡광도 측정 결과를 도 3 및 4에, 그리고 계면활성제의 농도에 따른 층분리 여부를 표 1에 나타내었다.

표 1

컨디셔닝용액 농도	분산용액 농도			
	증류수	0.5 wt% SDS	1 wt% SDS	2 wt% SDS
증류수	×	×	×	×
0.5 wt% SDS	×	△	△	×
1 wt% SDS	×	○	×	×
2 wt% SDS	×	×	×	×

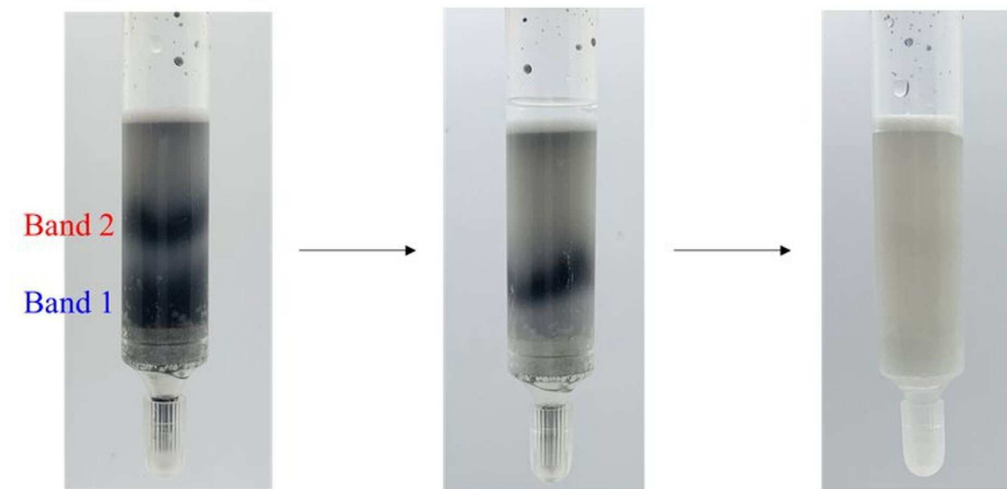
[0043] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 단일벽 탄소나노튜브가 분산된 분산용액 내 SDS 농도가 1 wt%를 초과하는 경우에는 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 층분리가 확인되지 않았다. 한편, 겔 크로마토그래피 컬럼을 컨디셔닝한 용액의 SDS 농도 또한 0.5 또는 1 wt%인 경우에 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브의 층분리가 확인되었다. 특히, 도 1에 나타난 바와 같이, 1 wt%의 SDS 농도에서는 두 개의 층(band 1: 금속성 탄소나노튜브, band 2: 반도체성 탄소나노튜브)으로 선명하게 탄소나노튜브가 분리되었다.

[0044] 한편, 도 2에 나타난 바와 같이, 탄소나노튜브의 용출에 사용된 컨디셔닝 용액으로서 증류수를 사용 경우에는 탄소나노튜브와 겔의 흡착력이 매우 강하여 용출이 되지 않았고, 0.5 wt%의 SDS 농도에서는 일부 탄소나노튜브만 층분리되었다.

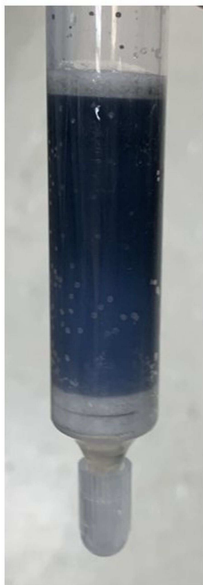
[0045] 또한, 도 3에 나타난 바와 같이, 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브가 명확히 분리된 경우에는 550 내지 850 nm의 파장을 흡수하는 금속성 탄소나노튜브와 900 내지 1,200 nm의 파장을 흡수하는 반도체성 탄소나노튜브의 흡광스펙트럼이 각각 확인되었다. 반면, 도 4에 나타난 바와 같이, 반도체성 및 금속성 탄소나노튜브가 분리되지 않은 경우에는 수득된 용출액의 흡광 스펙트럼이 두 탄소나노튜브를 모두 포함한 것으로 확인되었다.

도면

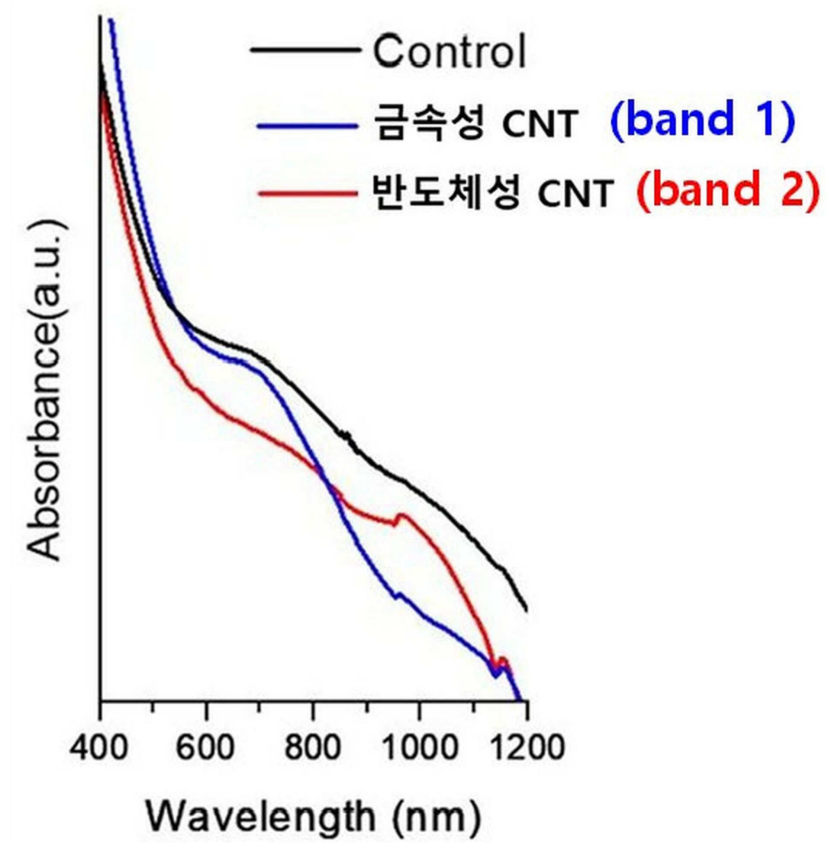
도면1



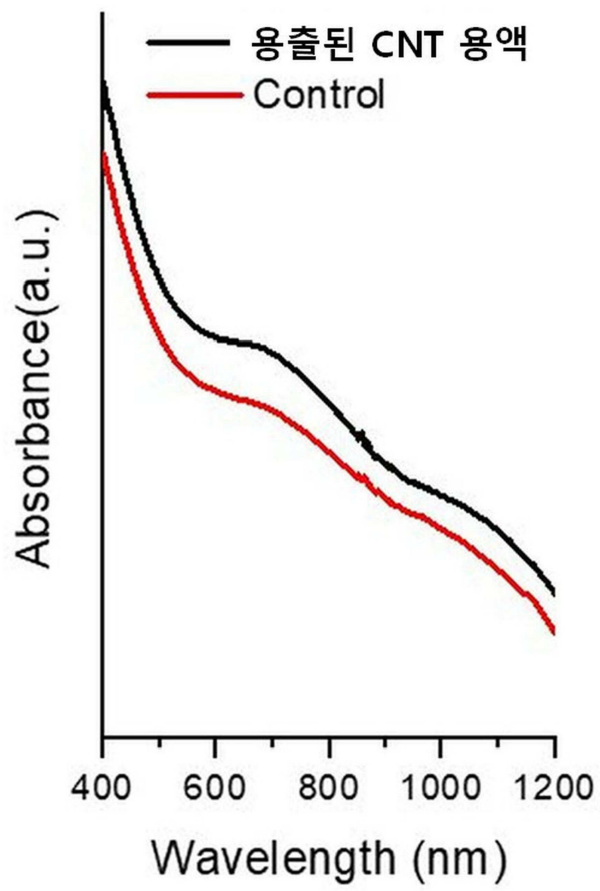
도면2



도면3



도면4



도면5

