



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월15일
(11) 등록번호 10-1818531
(24) 등록일자 2018년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 30/46 (2006.01) B01D 15/02 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) G01N 30/88 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7023141
(22) 출원일자(국제) 2011년03월03일
심사청구일자 2015년12월22일
(85) 번역문제출일자 2012년09월04일
(65) 공개번호 10-2013-0006607
(43) 공개일자 2013년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/054968
(87) 국제공개번호 WO 2011/108666
국제공개일자 2011년09월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-049766 2010년03월05일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP06228824 A*
Applied Physics Express, 2009, Vol. 2,
Article No. 125002 (2009.11.27.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고쿠리츠켄큐카이하츠호진 상교기쥬츠 소고켄큐쇼
일본 도쿄도 치요다쿠 카스미가세키 1-3-1
(72) 발명자
류 후아평
일본국 이바라키켄 츠쿠바시 히가시 1-1-1 츄오다
이 4 도꾸리쯔교세이호진 상교기쥬쯔 소고켄큐쇼
나이
타나카 타케시
일본국 이바라키켄 츠쿠바시 히가시 1-1-1 츄오다
이 4 도꾸리쯔교세이호진 상교기쥬쯔 소고켄큐쇼
나이
카타우라 히로미치
일본국 이바라키켄 츠쿠바시 히가시 1-1-1 츄오다
이 4 도꾸리쯔교세이호진 상교기쥬쯔 소고켄큐쇼
나이
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 7 항

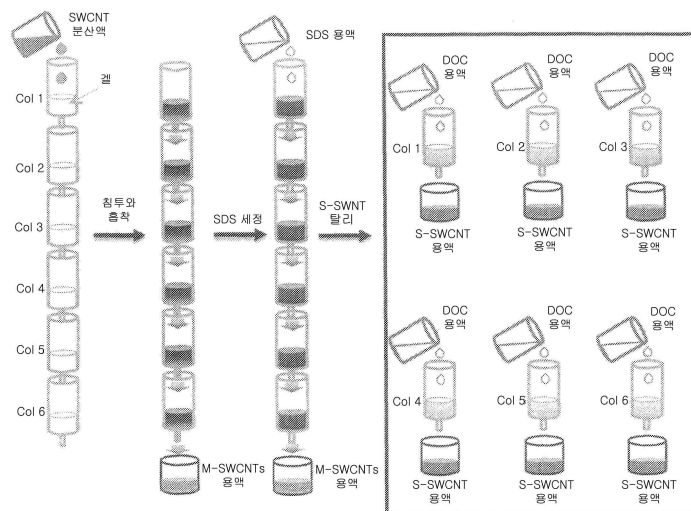
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 카본나노튜브의 분리 회수 방법 및 카본나노튜브

(57) 요약

금속형 CNT와 반도체형 CNT를 포함하는 CNT 혼합물로부터 양자를 효율적으로 분리하고, 또한 반도체형 CNT를 구조마다 고수율, 단시간, 저렴한 설비로 간편하게 대량 처리, 자동 처리도 가능한 방법으로 분리한다. 겔을 충전한 컬럼을 복수 직렬로 접속시키고, 과잉량의 CNT 분산액을 통과시켜 각각의 컬럼에 특정 구조를 갖는 CNT만을 흡착시키고, 그것들을 각각 용출액에 의해 용출함으로써 다른 구조를 갖는 CNT를 고정밀하게 분리한다. 본 방법은 고수율, 단시간, 저렴한 설비로 간편하게 대량 처리, 자동 처리도 가능한 방법이다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

겔에 대하여, 상기 겔이 흡착할 수 있는 카본나노튜브의 양을 초과하는 양의 카본나노튜브를 포함하는 카본나노튜브 분산액을 작용시켜서 겔에 대하여 흡착력이 강한 카본나노튜브를 상기 겔에 흡착시키는 공정,
 흡착력이 약한 미흡착 카본나노튜브를 포함하는 용액을 분리하는 공정, 및
 상기 분리 후의 겔에 용출액을 작용시킴으로써 겔에 흡착된 카본나노튜브를 인출하는 공정,
 을 구비하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 겔은 컬럼에 충전되어 있는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.

청구항 3

겔을 충전한 컬럼을 n단 직렬로 해서 구비하고($n \geq 2$, n은 자연수), 제 1 단째의 컬럼에 충전한 겔에 대하여 상기 겔이 흡착할 수 있는 카본나노튜브의 양을 초과하는 양의 카본나노튜브를 포함하는 카본나노튜브 분산액을 작용시키고, 제 n 단째의 컬럼의 겔에 카본나노튜브가 흡착될 때까지 제 1 단째의 컬럼에 카본나노튜브 분산액을 작용시킴으로써 n단의 각 컬럼의 겔에 1번째부터 n번째까지의 흡착력이 강한 카본나노튜브를 흡착시키는 공정,
 모든 컬럼의 겔에 흡착되지 않은 흡착력이 약한 카본나노튜브를 포함하는 용액을 분리하는 공정, 및
 각 컬럼에 개별적으로 용출액을 작용시킴으로써 각 컬럼의 겔에 흡착된 n종류의 흡착력이 다른 카본나노튜브를 인출하는 공정,
 을 구비하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 분리 후의 겔로부터 흡착력이 강한 특정 구조를 갖는 반도체형 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
 분리 후의 겔로부터 특정 구조로서 특정 직경을 갖는 반도체형 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,
 분리 후의 겔로부터 특정 구조로서 특정 키랄성을 갖는 반도체형 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,
 분리 후의 겔로부터 특정 구조로서 특정 곡소 곡률 반경을 갖는 반도체형 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로

로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속형 카본나노튜브와 반도체형 카본나노튜브를 포함하는 카본나노튜브(CNT)로부터 양자를 효율적으로 분리하고, 또한 반도체형 CNT를 구조마다 분리하는 방법과 그것에 의해 얻어지는 카본나노튜브에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] CNT는 그 전기적 특성이나 기계적 강도 등 뛰어난 성질을 가져 궁극의 신소재로서 연구 개발이 정력적으로 행해지고 있다. 이 CNT는 레이저 증발법, 아크 방전법 및 화학 기상 성장법(CVD법) 등의 여러 가지 방법으로 합성되고 있다. 그러나, 현재의 상태에서는 어느 합성 방법을 이용하여도 금속형 CNT와 반도체형 CNT의 혼합물의 형태로밖에 얻어지고 있지 않다.

[0003] 실사용에 있어서는 금속형 또는 반도체형 중 어느 한 쪽의 성질만을 사용하는 경우가 많기 때문에 CNT 혼합물로부터 금속형 또는 반도체형의 CNT만을 분리 정제하기 위한 연구는 시급히 해결하는 것이 촉구되고 있는 중요한 일이다. 또한, 반도체형 CNT에서는 그 구조[직경이나 키랄성(후술)]에 따라 반도체의 특성이 다르기 때문에 동일한 구조를 갖는 반도체형 CNT를 얻기 위한 방법이 강하게 요망되고 있었다.

[0004] 금속형 CNT와 반도체형 CNT를 분리하는 보고는 이미 있지만 모두 산업적으로 금속형 CNT와 반도체형 CNT를 생산하는데 문제점을 포함하고 있다. 문제점은 이하와 같이 정리할 수 있다. (1) 복잡한 공정을 거치기 때문에 자동화를 할 수 없는 점, (2) 장시간을 요하는 점, (3) 대량 처리를 할 수 없는 점, (4) 고가의 설비나 약품을 필요로 하는 점, (5) 금속형 CNT와 반도체형 CNT 중 어느 한 쪽밖에 얻어지지 않는 점, (6) 회수율이 낮은 점 등이다.

[0005] 예를 들면, 계면활성제로 분산시킨 CNT를 미소전극 상에서 유전영동시키는 방법(비특허문헌 1)이나, 용매 중에서 아민류를 분산제로 사용하는 방법(비특허문헌 2, 3), 과산화수소에 의해 반도체형 CNT를 선택적으로 소각하는 방법(비특허문헌 4) 등이 있지만 이것들은 상기 문제점 중에서도 특히 얻어지는 최종 물질이 금속형 CNT만으로 한정되어 그 회수율이 낮다는 문제점이 해결되어 있지 않다.

[0006] 반도체형 CNT와 금속형 CNT의 혼합물을 액체 중에 분산시키고, 금속형 CNT를 입자와 선택적으로 결합시켜 입자와 결합한 금속형 CNT를 제거해서 반도체형 CNT를 분리하는 방법(특허문헌 1), CNT를 니트로늄 이온 함유 용액으로 처리한 후 여과 및 열처리하여 CNT에 함유된 금속형 CNT를 제거하여 반도체형 CNT를 얻는 방법(특허문헌 2), 황산 및 질산을 사용하는 방법(특허문헌 3), 전계를 인가하여 CNT를 선택적으로 이동 분리시켜 전기 전도율 범위를 좁힌 반도체형 CNT를 얻는 방법(특허문헌 4) 등이 있다.

[0007] 이것들은 상기 문제점 중에서도 특히 얻어지는 최종 물질이 반도체형 CNT에만 한정되어 그 회수율이 낮다는 문제점이 해결되어 있지 않다.

[0008] 계면활성제로 분산시킨 CNT를 밀도구배 초원심 분리법에 의해 금속형 CNT와 반도체형 CNT로 분리하는 방법이 있다(비특허문헌 5). 이 방법에서는 초원심 분리기라는 매우 고가인 기기를 사용하는 점, 초원심 분리 조작이 장시간을 요하는 점, 초원심 분리기 자체의 대형화는 한계가 있어 병렬해서 초원심 분리를 복수 설치하게 되어서 자동화 등의 처리가 어려운 점과 같은 문제점이 있었다.

- [0009] 핵산 분자에 결합된 CNT로 이루어지는 CNT-핵산 복합체를 제조하고, 이온 교환 크로마토그래피에 의해 분리하는 방법이 있다(특허문헌 5). 그러나, 고가의 합성 DNA가 필요한 점이나, 분리 정밀도가 그다지 높지 않기 때문에 회수율이나 순도가 좋지 않다는 문제점이 있다.
- [0010] 또한, 계면활성제로 분산시킨 CNT 용액의 pH나 이온 강도를 조절함으로써 CNT의 종류에 따라 다른 정도의 프로톤화를 발생시키고, 전기장을 걸으로써 금속형과 반도체형을 분리하려는 보고가 있지만(특허문헌 6), 이 방법에서는 분리에 앞서 현탁한 나노튜브 혼합물의 pH나 이온 강도를 강산을 이용하여 전처리하는 공정을 필요로 하고, 또한 그것을 위한 엄밀한 공정 관리가 부득이하게 되며 아울러 최종적으로는 금속형과 반도체형 CNT의 분리는 달성되어 있지 않다(특허문헌 6 실시예 4).
- [0011] 한편, 반도체형 CNT의 직경 분리나 구조 분리에 관해서도 상기 금속형·반도체형 CNT의 분리와 같은 문제점이 있다.
- [0012] 상기 밀도구배 초원심 분리법에 의해 CNT를 직경의 차이에 의해 분리할 수도 있다(비특허문헌 5). 그러나, 상기와 마찬가지로 매우 고가의 기기를 사용하는 점, 장시간을 요하는 점, 대형화에 한계가 있는 점, 자동화 등의 처리가 어려운 점과 같은 문제점이 있다.
- [0013] 상기, CNT-핵산 복합체를 이온 교환 크로마토그래피에 의해 CNT의 구조를 분리하는 것이 보고되어 있다(특허문헌 7). 그러나, 이 방법에서는 개별 구조의 CNT에 대하여 특정 합성 DNA를 준비할 필요가 있는 점, 그리고 그 합성 DNA가 매우 고가인 점과 같은 문제점이 있다.
- [0014] 상기한 바와 같이, 종래의 방법은 모두 상기한 문제점을 극복할 수 없어 새로운 사고 방식에 근거한 CNT로부터 금속형 CNT와 반도체형 CNT를 분리하는 방법, 또한 특정 구조의 반도체형 CNT를 분리하는 방법의 개발이 요망되고 있었다.
- [0015] 본 발명자들은 종래의 방법과는 상위한 신규 금속형 CNT 및 반도체형 CNT 분리 방법에 착수하여 이하의 발명을 완성시켰다(특허문헌 9, 10, 11, 12). 그 발명은 특정 종류의 분산제와 겔의 조합을 사용했을 때 반도체형 CNT를 선택적으로 겔에 흡착시키는 것이 가능해져 금속형 CNT와 분리할 수 있다는 것이다. 분리에 있어서는 전기영동(특허문헌 9, 10)이나, 원심분리나 동결 압착, 확산, 침투 등(특허문헌 11)에 의해 겔에 흡착된 반도체 CNT와 미흡착 CNT를 분리한다. 이들 방법은 금속형 CNT와 반도체형 CNT 양쪽이 얻어짐과 아울러 높은 회수율로 단시간에 분리가 가능하고, 또한 저렴한 설비로 간편하게 대량 처리도 가능한 매우 뛰어난 것이다.
- [0016] 또한, 적당한 용출액을 이용하여 겔에 흡착된 반도체형 CNT를 회수하는 방법을 완성시켰다(특허문헌 12). 특히, 겔에 CNT 분산액을 통과시켜서 반도체형 CNT를 겔에 흡착시키고, 미흡착 금속형 CNT를 용출시켜 분리하고, 겔에 흡착된 반도체형 CNT를 용출액으로 회수하는 방법은 겔의 반복 사용이 가능하고, 분리의 자동화도 가능하여 공업적으로 금속형·반도체형 CNT를 대량 생산하는데 매우 뛰어난 방법이 된다.
- [0017] 또한, 마찬가지로의 방법으로 용출액의 농도를 조절함으로써 금속형·반도체형 CNT의 분리를 행함과 동시에 CNT를 직경에 의해 분리할 수 있는 방법도 발명했다(특허문헌 12). 이 방법은 금속형 CNT와 반도체형 CNT의 분리와 동시에 직경이 다른 CNT를 얻는 것이 가능함과 아울러 고수율, 단시간에, 또한 저렴한 설비로 간편하게 대량 처리, 자동 처리도 가능한 매우 뛰어난 것이다.
- [0018] 그러나, 이 방법에서는 직경 분리의 정밀도가 낮아 균일한 구조를 갖는 반도체형 CNT를 얻기 위해서는 더욱 개량이 필요했다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0019] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2007-31238호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 2005-325020호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 2005-194180호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2005-104750호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 2006-512276호 공보

- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 2005-527455호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 2004-142972호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 2006-282418호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 2008-285386호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허 공개 2008-285387호 공보
- (특허문헌 0011) 국제 공개 W02009/075293호 팜플렛
- (특허문헌 0012) 일본 특허 출원 2009-147557

비특허문헌

- [0020] (비특허문헌 0001) Advanced Materials 18, (2006) 1468-1470
- (비특허문헌 0002) J. Am. Chem. Soc. 127, (2005) 10287-10290
- (비특허문헌 0003) J. Am. Chem. Soc. 128, (2006) 12239-12242
- (비특허문헌 0004) J. Phys. Chem. B 110, (2006) 25-29
- (비특허문헌 0005) Nature Nanotechnology 1, (2006) 60-65
- (비특허문헌 0006) Nano Letters 9, (2009) 1497-1500
- (비특허문헌 0007) NATURE 460, (2009) 250-253

발명의 내용

- [0021] 본 발명은 이상과 같은 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 금속형과 반도체형 CNT를 분리함과 아울러 다른 구조의 반도체형 CNT를 고정밀하게 분리하는 방법과 그것에 의해 얻어지는 카본나노튜브를 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.
- [0022] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 검토를 거듭한 결과, 소량의 겔에 대하여 대과잉의 CNT 분산액을 작용시킴으로써 단일 구조의 반도체형 CNT를 분리할 수 있다는 것을 알아냈다. 또한, 겔을 충전한 컬럼을 직렬로 복수 연결한 후에 대과잉의 CNT 분산액을 첨가함으로써 각각의 컬럼에 다른 구조의 반도체형 CNT를 흡착시켜 한 번에 분리·회수하는 것이 가능하다(도 1).
- [0023] 통상, 컬럼을 사용한 분리에 있어서 분리 정밀도를 향상시키기 위해서는 시료 첨가량을 담체의 결합 용량 이하 또는 시료량을 적게 함으로써 분리 정밀도의 향상을 지향한다. 본 발명에서는 통상과 정반대의 발상으로 굳이 시료 첨가량을 대과잉으로 함으로써 분리 정밀도의 향상을 달성하고 있어 독창적인 신규 분리 방법이라고 할 수 있다. 다종 다양한 물질이 존재하는 중에서 담체에 대하여 친화성이 높은 것만을 먼저 결합시켜 나머지 물질과 분리함으로써 고정밀도의 분리가 달성되고 있다고 생각된다.
- [0024] 본 발명은 이러한 신규 지견에 의거하여 이루어진 것이다.
- [0025] 즉, 본 출원에 의하면 이하의 발명이 제공된다.
- [0026] <1> 컬럼에 충전한 겔에 대하여 과잉량의 카본나노튜브 분산액을 작용시켜서 겔에 대하여 흡착력이 강한 카본나노튜브를 상기 겔에 흡착시키고, 상기 겔에 대하여 흡착력이 약한 미흡착의 카본나노튜브를 포함하는 용액과 카본나노튜브를 흡착시킨 겔을 분리하고, 또한 상기 분리 후의 겔에 용출액을 작용시킴으로써 겔에 흡착된 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.
- [0027] <2> 컬럼을 n단 직렬로 해서 구비하고($n \geq 2$, n은 자연수), 제 1 단째의 컬럼에 충전한 겔에 대하여 과잉량의 카본나노튜브 분산액을 작용시키고, 제 n 단째의 컬럼의 겔에 카본나노튜브가 흡착될 때까지 제 1 단째의 컬럼에 카본나노튜브 분산액을 작용시킴으로써 n단의 각 컬럼의 겔에 흡착된 1번째부터 n번째까지의 흡착력이 강한 카본나노튜브와, 모든 컬럼의 겔에 흡착되지 않은 흡착력이 약한 카본나노튜브를 포함하는 용액을 분리하고, 또한

각 컬럼에 개별적으로 용출액을 작용시킴으로써 각 컬럼의 겔에 흡착된 n종류의 흡착력이 다른 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.

- [0028] <3> <1> 또는 <2>에 있어서,
- [0029] 상기 겔에 대하여 과잉량의 카본나노튜브 분산액이란 컬럼에 흡착할 수 있는 카본나노튜브의 양을 초과하는 양의 카본나노튜브를 포함하는 분산액인 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.
- [0030] <4> <1> 또는 <2>에 있어서,
- [0031] 분리 후의 겔로부터 흡착력이 강한 특정 구조를 갖는 반도체형 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.
- [0032] <5> <4>에 있어서,
- [0033] 분리 후의 겔로부터 특정 구조로서 특정 직경을 갖는 반도체형 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.
- [0034] <6> <4>에 있어서,
- [0035] 분리 후의 겔로부터 특정 구조로서 특정 키랄성을 갖는 반도체형 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.
- [0036] <7> <4>에 있어서,
- [0037] 분리 후의 겔로부터 특정 구조로서 특정 곡소 곡률 반경을 갖는 반도체형 카본나노튜브를 인출하는 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.
- [0038] <8> <2>에 있어서,
- [0039] 상기 제 n 단계의 컬럼에 충전한 겔에 작용시키는 카본나노튜브 분산액의 농도를 상기 제 n-1 단계의 컬럼에 충전한 겔에 작용시키는 카본나노튜브 분산액의 농도보다 낮게 한 것을 특징으로 하는 카본나노튜브의 분리 회수 방법.
- [0040] <9> <1> 또는 <2>에 기재된 컬럼에 충전한 겔에 대하여 과잉량의 카본나노튜브 분산액을 상기 겔에 작용시켜서 얻어지는 것을 특징으로 하는 겔에 대하여 흡착력이 강한 카본나노튜브.
- [0041] <10> <1> 또는 <2>에 기재된 카본나노튜브의 분리 회수 방법에 의해 얻어지는 것을 특징으로 하는 겔에 흡착되지 않는 카본나노튜브.
- [0042] (발명의 효과)
- [0043] 본 발명에 의하면 금속형 CNT와 반도체형 CNT를 분리함과 동시에 반도체형 CNT를 구조의 차이에 의해 분리할 수 있게 된다. 또한, 마찬가지로 반도체형 CNT의 혼합물로부터 특정 구조를 갖는 것을 분리할 수도 있다. 컬럼을 사용한 연속 분리 외에 배치식에 적용할 수도 있다. 특정 구조의 반도체형 CNT를 한 번에 복수종, 높은 정밀도로 얻을 수 있게 된다. 상술한 바와 같이, 고가의 합성 DNA를 이용하여 단일 구조의 반도체형 CNT를 분리하는 방법(비특허문헌 7)에서는 개별 구조의 CNT에 대하여 특정 서열을 갖는 합성 DNA를 준비할 필요가 있지만 본 발명에서는 어느 구조의 반도체형 CNT를 분리하는 데에도 동일한 시약으로 가능하여 조작성이나 비용면에서 매우 우수하다. 또한, 설비도 저렴한 것으로 고정밀하게 분리할 수 있고, 컬럼은 반복해 이용 가능하며, 자동화에 의한 분리도 가능하여 이들 장점으로부터 분리 비용을 대폭 축소할 수 있게 된다. 반도체형 CNT를 구조에 의해 분리할 수 있고, 또한 금속형 CNT와 반도체형 CNT의 분리를 동시에 행할 수도 있는 매우 실효성이 높은 방법이라고 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 컬럼을 직렬로 연결하여 단일 구조의 반도체형 CNT를 분리·회수하는 방법의 설명도이다. 겔을 충전한 컬럼을 직렬로 복수 연결한 후에 대과잉의 CNT 분산액을 첨가함으로써 각각의 컬럼에 다른 구조의 반도체형 CNT를 흡착시킨다. 미흡착 금속형 CNT를 다량으로 포함하는 CNT 용액을 충분히 세정한 후 각각의 컬럼을 분리해서 (도면 우측, 테두리 내) 용출액으로 컬럼에 흡착된 CNT를 회수한다.

도 2a는 분리 시료의 광 흡수 스펙트럼(HiPco-CNT)이다.

도 2b는 분리 시료의 광 흡수 스펙트럼(HiPco-CNT)이다.

도 2c는 분리 시료의 라만 스펙트럼(HiPco-CNT)이다.

도 3은 분리 시료의 사진(HiPco-CNT)이다.

도 4a는 형광 스펙트럼 측정의 결과(HiPco-CNT, 분리 전의 프랙션)이다. 여기 파장(세로축)에 대한 형광 파장(가로축)의 형광 강도를 등고선도로 나타내고 있다. 색이 짙은 배경에 대하여 밝게 보이는 스팟, 색이 더 짙게 보이는 스팟의 색의 농도 순으로 강도가 강해지는 것을 나타내고 있다(도면 우측의 스케일을 참조). 주요한 스팟에는 옆에 카이랄 지수를 나타내고 있다.

도 4b는 형광 스펙트럼 측정의 결과(HiPco-CNT, 분리 후의 프랙션)이다. 여기 파장(세로축)에 대한 형광 파장(가로축)의 형광 강도를 등고선도로 나타내고 있다. 색이 짙은 배경에 대하여 밝게 보이는 스팟, 색이 더 짙게 보이는 스팟의 색의 농도 순으로 강도가 강해지는 것을 나타내고 있다(도면 우측의 스케일을 참조). 주요한 스팟에는 옆에 카이랄 지수를 나타내고 있다.

도 5는 분리 시료의 광 흡수 스펙트럼(CoMoCAT-CNT)이다.

도 6a는 형광 스펙트럼 측정의 결과(미분리 시료, CoMoCAT-CNT)이다.

도 6b는 형광 스펙트럼 측정의 결과(분리 시료, CoMoCAT-CNT)이다.

도 7은 분리 시료의 사진(CoMoCAT-CNT)이다.

도 8a는 직렬 컬럼에 의해 분리된 CNT의 키랄성의 순번과 카이랄각을 플롯한 결과이다.

도 8b는 직렬 컬럼에 의해 분리된 CNT의 키랄성의 순번과 직경을 플롯한 결과이다.

도 8c는 직렬 컬럼에 의해 분리된 CNT의 키랄성의 순번과 국소 곡률 반경을 플롯한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0046] 또한, 본 발명에 있어서 분리 회수되는 「특정 구조를 갖는」 카본나노튜브에는 직경, 키랄성, 국소 곡률 반경 및 이것들의 조합 등에 의해 정의되는 특정 구조에 있어서 자외-가시-근적외광 흡수 스펙트럼 측정, 형광 스펙트럼 측정, 라만 스펙트럼 측정 등으로부터 그 구조에 의거한 특징이 분리 조작 전의 것과 대비했을 때에 명료하게 식별할 수 있는 것이 포함된다. 따라서, 이러한 분리 회수 후의 특정 구조를 갖는 카본나노튜브는 실질적으로 단일 구조로 이루어지는 것은 물론, 특정 구조로서 2종 이상의 복수종의 것이 추출된 혼합물이어도 된다. 또한, 이러한 특정 구조를 갖는 카본나노튜브가 선택적으로 분리 회수된 것이 상기와 같은 측정에 의거하여 식별할 수 있는 범위 내에 있어서 다른 임의의 구조의 것을 소량 포함하는 혼합물이어도 된다.

[0047] 본 발명은 금속형 CNT와 반도체형 CNT를 포함하는 혼합물(이하 간단히 CNT 라고도 한다) 또는 구조가 다른 반도체형 CNT 혼합물을 대상으로 하고, 금속형 CNT와 반도체형 CNT로 분리함과 아울러 다른 구조의 반도체형 CNT를 분리하는 방법 또는 다른 구조의 CNT를 분리하는 방법에 관한 것이다.

[0048] 본 발명의 다른 구조의 CNT를 분리하는 방법은 상술한 바와 같이 해서 얻어지는 CNT 분산액을 컬럼에 충전한 겔에 과잉량 첨가함으로써 흡착력이 강한 일부의 CNT만을 분리 정제한다고 하는 것이다.

[0049] 여기서 말하는 CNT 분산액의 과잉량이란, 컬럼에 충전한 겔에 대한 카본나노튜브의 흡착 용량보다 많은 양이다. 즉, 컬럼에 투입하는 CNT의 양을 증가시켜 갔을 때에 원래 겔에 흡착될 수 있는 CNT가 원래 겔에 흡착될 수 없는 CNT와 마찬가지로 컬럼에 흡착될 수 없어 용출되어 버리는 양을 말한다. CNT를 컬럼에 투입했을 때에 컬럼에 충전한 겔에 흡착되지 않고 회수된 CNT를 다시 새롭게 준비한 마찬가지로의 컬럼에 투입했을 때에 컬럼에 충전한 겔에 흡착되는 CNT가 남아있는 상태가 될 때 최초로 컬럼에 투입한 CNT의 양이 과잉량이 된다.

[0050] 컬럼에 충전한 겔에 대하여 과잉량의 CNT 분산액을 작용시켰을 때에 특정 구조의 CNT만이 결합하는 원리는 다음과 같이 고려된다. 컬럼에 충전한 겔에 대하여 과잉량의 CNT 분산액을 컬럼에 투입하면 여러 가지 종류의 CNT 중 겔에 대하여 흡착력이 강한 특정 구조를 갖는 CNT가 흡착력이 약한 것보다 우선적으로 흡착되어 가고, 흡착력이 약한 CNT는 겔에 흡착될 수 없어 배출된다. 그 결과, 겔에 흡착된 CNT의 종류는 흡착력이 강한 것에 한정되어 특정 종류의 CNT만을 얻을 수 있다.

- [0051] 또한, 마찬가지로 컬럼을 몇 단이든 직렬로 접속시켜 컬럼에 충전한 겔에 대하여 과잉량의 CNT 용액을 첨가해서 분리를 행하면 구조가 다른 복수 종류의 CNT를 한번에 분리할 수 있게 된다. 즉, 제일 처음의 컬럼에 가장 흡착력이 강한 구조를 갖는 CNT가 흡착되고, 두 번째의 컬럼에는 최초의 컬럼에 흡착되지 않았던 CNT 중에서 가장 흡착력이 강한 구조를 갖는 CNT가 흡착되고, 다음은 그 반복으로 세 번째, 네 번째, 다섯 번째...의 컬럼순으로 흡착력이 강한 순서로 CNT가 결합하고, 결과적으로 특정 구조를 갖는 CNT를 동시에 분리할 수 있다.
- [0052] 분리에 사용하는 CNT는 제조 방법이나 형상(직경이나 길이) 또는 구조(단층, 2층 등) 등에 대해서 문제되지 않고, 모두 본 발명의 분리의 대상으로 할 수 있다.
- [0053] 일반적으로 CNT의 구조는 (n, m)이라고 하는 두 개의 정수의 쌍으로 이루어지는 카이랄 지수에 의해 일의적으로 정의된다. 본 발명에서 말하는 금속형 CNT와 반도체형 CNT는 카본나노튜브를 그 전기적 성질로 나눈 것이며, 금속형 CNT는 카이랄 지수가 n-m=3의 배수가 되는 것이고, 반도체형 CNT는 그 이외의 (n-m=3의 배수가 아니다) 라고 정의된다(비특허문헌 8 사이트 리이치로, 시노하라 히사노리 공편 「카본나노튜브의 기초와 응용」 바이후칸, p13~22).
- [0054] [CNT 분산액의 조제에 대해서]
- [0055] 합성된 CNT는 통상 금속형 CNT와 반도체형 CNT 양쪽을 포함하는 수십~수백개의 다발(번들)로 되어 있다. 금속형 CNT와 반도체형 CNT의 분리 또는 CNT의 구조에 의한 분리에 앞서 한 가닥씩 고립된 상태의 CNT로서 분산 가용화하고, 장시간 안정적으로 존재시켜 두는 것이 필요하다.
- [0056] 따라서, CNT의 혼합물을 분산제로서 계면활성제를 첨가한 용액에 첨가해 충분히 초음파 처리함으로써 CNT를 분산·고립화시킨다. 이 분산 처리를 실시한 액에는 분산·고립화된 CNT와, 분산·고립화될 수 없어 번들을 형성한 그대로인 CNT, 합성 부산물인 어모퍼스 카본이나 금속 촉매 등이 포함된다.
- [0057] 초음파 처리 후에 얻은 분산액을 원심분리기에 의해 원심분리함으로써 번들 상태의 CNT나 어모퍼스 카본, 금속 촉매는 침전되고, 한편 계면활성제와 미셀을 형성한 고립 CNT는 상청으로서 회수할 수 있다. 얻어진 상청이 CNT의 분리에 사용하는 시료가 된다.
- [0058] CNT 분산액의 조제에 사용하는 용매로서는 물이 가장 바람직하다. 이 점으로부터 CNT 분산액의 조제에는 물이 사용된다.
- [0059] 계면활성제로서는 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제 모두 사용할 수 있다.
- [0060] 음이온 계면활성제로는 알킬황산계이고 탄소수가 10~14인 것이나 도데칸술포산, 도데카노일사르코신, 도데칸산, 콜산 등이 바람직하다. 양성 계면활성제로는 n-도데실포스포콜린 등이 바람직하다. 이들 계면활성제는 혼합해서 사용할 수 있고, 또한 다른 계면활성제와 병용할 수도 있다.
- [0061] 병용되는 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 양성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 이외에 고분자 폴리머, DNA, 단백질 등의 분산제이기도 된다. 계면활성제 등의 분산제의 농도에 대해서는 사용하는 CNT의 종류나 농도, 사용하는 분산제의 종류 등에 따라 다르지만, 예를 들면 최종 농도로 0.01%~25%로 할 수 있다.
- [0062] 이 방법에 의해 분산액 중의 CNT 농도를 1 μ g/ml~10mg/ml, 바람직하게는 0.1mg/ml~1mg/ml로 할 수 있다. 시료의 첨가량은 시료에 포함되는 분리물이 몇 종류 있는지나 그 조성 비율에 따라서도 변경되지만, 예를 들면 겔 담체의 결합 용량에 대하여 수배에서 수십배의 양으로 할 수 있다.
- [0063] [사용하는 겔에 대해서]
- [0064] 사용하는 겔은 종래 공지와 당질계 겔인 텍스트란계 겔(세파크릴: 알릴 텍스트란과 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드의 호모폴리머, GE헬스케어사), 아가로오스 겔, 전분 겔 등이나 아크릴아미드 겔 등이다. 또한, 이들 겔의 혼합물 또는 이들 겔의 구성 성분이나 다른 물질의 혼합물이나 화합물로 이루어지는 겔이기도 된다.
- [0065] 겔 농도에 대해서는, 예를 들면 최종 농도로 0.01%~25%로 하는 것이 좋다.
- [0066] 본 발명의 분리는 컬럼법에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 대과잉의 CNT 분산액에 소량의 겔을 첨가하여 흡착력이 강한 물질만을 겔에 흡착시켜서 분리 회수한다고 하는 배치법에도 적용할 수 있다.
- [0067] 컬럼을 사용한 분리에서는 컬럼에의 송액은 오픈 컬럼을 이용하여 용매의 중력 낙하로 송액하는 방법 이외에 밀

폐한 컬럼에 펌프로 용액을 송액하는 방법 등을 적용할 수 있다. 펌프를 사용한 분리에서는 유속을 높여서 대량 처리를 행할 수도 있다. 크로마토그래피 장치를 사용한 자동 분리도 가능하다. 직렬로 연결한 컬럼을 사용한 경우라도 컬럼의 전후에 적당한 밸브를 배치함으로써 분리의 전체 행정을 자동화할 수도 있다.

- [0068] 결합력이 약하고, 겔에 흡착되기 어려운 CNT의 경우에는 분리에 사용하는 용액의 분산제의 농도를 변화시키거나 하는 것에 의해 흡착력을 높임으로써 분리가 가능해 진다.
- [0069] 겔에 흡착된 CNT를 회수하기 위해서 계면활성제 등 분산제를 사용할 수 있다.
- [0070] 금속형 CNT와 반도체형 CNT의 비율을 개선하기 위해서 자외-가시-근적외광 흡수 스펙트럼 측정을 이용한다.
- [0071] HiPco법으로 합성한 CNT(HiPco-CNT, 직경 $1.0 \pm 0.3 \text{nm}$)를 사용했을 때의 결과를 예로 들어 설명한다(도 2a, Pristine). M_{11} 이라고 칭해지는 흡수 파장대(약 450~650nm)는 금속형 CNT에 의한 것이다. S_{11} (약 900nm 이상), S_{22} (약 650~900nm)와 S_{33} (약 450nm 이하)이라는 3개의 흡수 파장대는 반도체형 CNT에 의한 것이다. 여기에서는 M_{11} 과 S_{22} 의 피크의 크기의 비율로부터 금속형 CNT와 반도체형 CNT의 비율을 개선한다. 측정하는 CNT의 평균 직경에 의해 흡수 파장대(M_{11} , S_{11} , S_{22} , S_{33})는 변화한다. 평균 직경이 가늘어짐에 따라서 단파장측으로, 평균 직경이 두꺼워짐에 따라서 장파장측으로 시프트되어 간다.
- [0072] 광 흡수 스펙트럼 측정에서는 CNT의 흡수가 중첩되어 단일 피크가 단일 CNT에 의한 것인지, 다른 종류의 복수의 CNT의 피크가 중첩된 것인지 구별이 되지 않는다. 따라서, 개별의 금속형·반도체형 CNT를 구별해서 검출하기 위해서 라만 분광 측정을 사용했다. 분리 전의 HiPco-CNT를 시료로 사용하고, 633nm의 레이저광으로 여기 해 측정한 결과가(도 2c, Pristine)이다. 파수가 254, 265, 284, 298cm^{-1} 인 피크가 반도체형 CNT로부터, 197, 218cm^{-1} 인 피크가 금속형 CNT로부터 유래한다. 어느 피크나 단일 구조의 CNT로부터 유래하고, 파수의 값이 큰 것일수록 직경이 작은 CNT 유래이다.
- [0073] 상기 라만 분광 측정에서는 금속형·반도체형 CNT를 키랄성마다 검출할 수 있지만 존재하는 일부의 CNT 유래의 정보밖에 얻을 수 없다. 형광 스펙트럼 측정은 금속형 CNT를 측정할 수 없지만 반도체형 CNT를 키랄성마다 구별해서 검출할 수 있다. 분리 후의 HiPco-CNT를 시료로 사용해서 측정한 결과가(도 4b)이다. 세로축에 여기 파장, 가로축에 형광 파장, 형광 강도를 색의 농도로 나타내는 등고선도로 표시하고 있다. 스팟해서 나타나는 것이 단일 키랄성의 반도체형 CNT로부터 유래하는 형광이다. 대응하는 키랄성은 스팟의 옆에 나타내고 있다.
- [0074] 실시예
- [0075] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명하지만 본 발명이 이것에 제한되는 것은 아니다.
- [0076] <실시예 1>
- [0077] 컬럼에 대과잉의 CNT 시료를 첨가함으로써 단일 키랄성의 반도체형 CNT를 분리 회수했다.
- [0078] [CNT 분산액의 조제]
- [0079] 100mg의 Hipco-CNT(CNI사, 화학 기상 성장법으로 합성된 CNT, 직경 $1.0 \pm 0.3 \text{nm}$)에 2% SDS 수용액(100ml)을 첨가했다. 그 용액을 칩형 초음파 파쇄기(소니파이어, 브랜슨사제, 칩 선단 지름: 0.5인치)를 이용하여 냉수 중에서 냉각하면서 출력 $20 \text{W}/\text{cm}^2$ 로 20시간 초음파 처리했다. 초음파 처리에 의해 얻어진 분산액을 초원심 분리($197,000 \times g$, 15분)한 후 상청을 80% 회수했다. 이 용액을 CNT 분산액이라고 했다.
- [0080] [컬럼의 조제와 분리]
- [0081] 겔 비즈(세파크릴 S-300, GE헬스케어사)를 컬럼 담체로 사용했다. 길이 7.5cm 내경 1.5cm의 플라스틱 컬럼에 높이가 약 2mm가 되도록 겔 비즈를 충전하고, 탈이온수를 통과시킨 후 2% SDS 수용액으로 평형화했다. 거기에 5ml의 CNT 분산액을 첨가했다. 그 후에 2% SDS 수용액을 첨가하고, 용액이 무색 투명이 될 때까지 컬럼을 세정했다. 세정 후의 겔은 보라색을 띠고 있었다. 여기에 용출액의 0.05% DOC 수용액을 첨가함으로써 컬럼에 흡착되어 있었던 CNT를 회수했다. 얻어진 수용액의 광 흡수 스펙트럼(Col 1)과 형광 스펙트럼(Col 1)을 각각 도 2a, 도 4b에 나타낸다.
- [0082] [광 흡수 스펙트럼 측정과 형광 스펙트럼 측정]
- [0083] 단일 구조로 이루어지는 CNT의 광 흡수 스펙트럼은 반도체형이면 장파장측으로부터 S_{11} , S_{22} , S_{33} 이라고 하는 흡

수 피크가, 금속형이면 S_{22} 와 S_{33} 사이 부근에 M_{11} 이라고 하는 피크가 관측된다. 이들 흡수 피크는 직경에 따라 피크의 파장이 다르고, 직경이 큰 CNT이면 장파장측, 직경이 작은 CNT이면 단파장측으로 시프트한다. 합성된 CNT는 여러 가지 종류·직경의 CNT 혼합물이고, 광 흡수 스펙트럼은 이들 혼합물의 피크의 중첩이 되어서 관측된다. 도 2a의 광 흡수 스펙트럼 측정의 결과를 보면 분리 전의 CNT(Pristine)에서는 몇 개나 피크가 확인되지만 컬럼에 흡착·용출된 것(Col 1)은 S_{11} , S_{22} , S_{33} 영역에서 각각 하나씩의 피크가 확인되어 단일 키랄성의 반도체 CNT가 분리된 것이 시사되었다.

[0084] 광 흡수 스펙트럼에서는 다른 CNT의 흡수 피크가 중첩되어 있어서 판별할 수 없는 가능성이 있다. 따라서, 반도체형 CNT의 개별 키랄성을 구별해서 검출할 수 있는 형광 스펙트럼 측정을 행했다. 세로축에 여기 파장, 가로축에 형광 파장, 형광 강도를 색의 농도로 나타내는 등고선도로 표시하고 있다. 스팟해서 나타나는 것이 단일 반도체 CNT로부터 유래하는 형광이다. 분리 전의 시료에는 다수의 스팟이 확인되지만(도 4a) 분리 후의 시료의 스펙트럼은 (6, 5) CNT의 거의 단일 스팟밖에 확인되지 않았다.

[0085] 이상의 결과는 소량의 겔 담체에 대과잉의 CNT 분산액을 첨가함으로써 단일 키랄성의 CNT를 분리 회수할 수 있다는 것을 나타내고 있다.

[0086] <실시에 2>

[0087] 실시예 1과 마찬가지로의 실험을 복수의 컬럼을 직렬로 연결함으로써 다른 키랄성의 CNT를 다른 컬럼에 한번에 흡착시킨 후 각각의 컬럼으로 나누고나서 컬럼에 흡착된 CNT를 회수함으로써 키랄성이 다른 CNT를 한번에 분리 회수 했다.

[0088] [컬럼의 조제와 분리]

[0089] 도 1에 나타내는 바와 같이, 6개의 컬럼을 직렬로 연결했다. 세파크틸 S-200, 세파크틸 S-300 중 어느 것을 이용하여도 분리가 가능하지만 (6, 5) CNT의 순도가 양호한 세파크틸 S-300을 1, 2단계의 컬럼에 사용했다. 1단계의 컬럼에는 높이 2mm, 2단계에는 높이 3.5mm 정도의 세파크틸 S-300을 충전했다. 3~6단계의 컬럼에는 세파크틸 S-200을 높이 6mm 정도가 되도록 충전해 사용했다. 분리에 앞서 컬럼을 탈이온수, 2% SDS 수용액으로 순차적으로 평형화했다.

[0090] 제 1단계로서 5ml의 CNT 분산액을 첨가한 후 2% SDS 수용액을 송액해서 컬럼에 흡착되지 않은 CNT를 제거했다. 그 후에 각각의 컬럼을 분리하고, 각각의 컬럼에 흡착되어 있는 CNT를 0.05% DOC 수용액으로 용출시켜 회수했다(도 1 우측 테두리 내). 1~6단계의 컬럼으로부터 용출·회수한 프랙션을 Col 1~Col 6이라고 명명했다. 컬럼은 2% DOC 수용액으로 세정한 후 2% SDS 수용액으로 다시 평형화를 행하고, 다음 분리에 사용했다. 2회째 이후의 분리에서는 연결한 6개의 컬럼은 전부 세파크틸 S-200(높이 6mm)을 사용했다. 시료에는 1회째의 분리에서 컬럼에 흡착되지 않고 그냥 통과한 CNT 용액을 그대로 사용했다. 여기에서 분리 회수한 프랙션은 각각 Col 7~Col 12라고 했다.

[0091] 다음 단계에서는 2회째의 분리에서 컬럼에 흡착되지 않고 그냥 통과한 CNT 분산액을 겔에 흡착시켜 분리할 수 있도록 하기 위해서 분산액의 농도를 낮게 해서 분리를 행했다. 구체적으로는 그냥 통과한 CNT 분산액을 초원심 분리(197,000×g, 3시간)에 의해 침강시켜 농축한 후 최종 농도가 1.5% SDS가 되도록 희석하고 5ml로 희석하여 분리용 시료로 했다. 컬럼의 평형화와 미흡착 CNT의 용리액에 1.5% SDS 수용액을 사용한 것 외에는 2회째의 분리와 마찬가지로의 순서로 분리를 행하고, 얻어진 컬럼 흡착 획분을 Col 13~Col 18이라고 했다. 3회째의 분리에서 컬럼에 흡착되지 않았던 CNT 용액은 다시 컬럼에 공급해서 1.5% SDS를 이용하여 분리를 행하고, 얻어진 획분을 Col 19~Col 24라고 했다.

[0092] 제 3단계에서는 4회째의 분리에서 컬럼에 흡착되지 않고 그냥 통과한 CNT 용액을 초원심 분리(197,000×g, 3시간)에 의해 농축한 후 최종 농도가 1% SDS가 되도록 희석하고 5ml로 희석하여 분리용 시료로 했다. 컬럼의 평형화와 미흡착 CNT의 용리액에 0.5% SDS 수용액을 사용한 것 외에는 2회째의 분리와 마찬가지로의 순서로 분리를 행하고, 얻어진 컬럼 흡착 획분을 Col 25~Col 30이라고 했다. 5회째의 분리에서 컬럼에 흡착되지 않았던 CNT 용액은 다시 컬럼에 공급해서 분리를 행하고, 얻어진 획분을 Col 31~Col 36이라고 했다.

[0093] 최종적으로 어느 컬럼에도 결합하지 않았던 CNT 용액을 금속형 CNT(Metal)로서 회수했다.

[0094] [광 흡수 스펙트럼 측정과 라만 측정]

[0095] 분리한 시료의 광 흡수 스펙트럼을 도 2a, 도 2b에 나타낸다. 도 2a에는 분리 전(Pristine), 분리 후 금속형

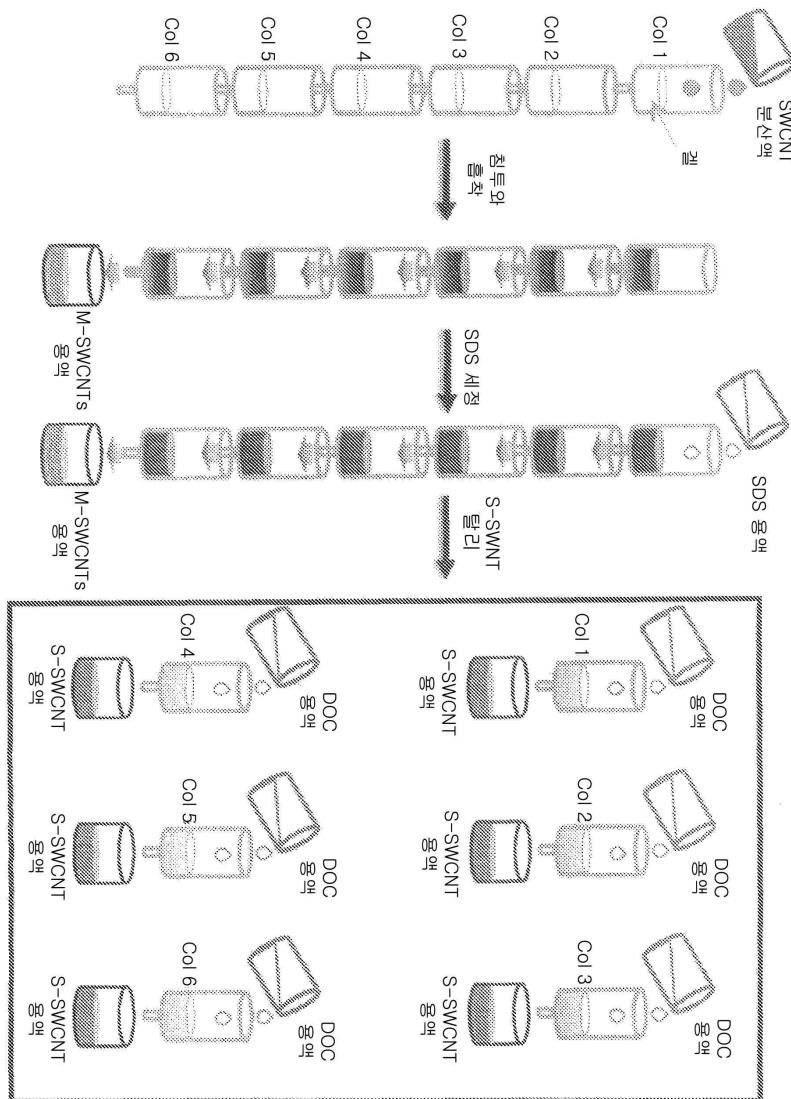
CNT(Metal), 컬럼에 결합한 프랙션 Col 1~Col 7의 결과를, 도 2b에는 Col 8~Col 31 중 발체한 결과를 나타내고 있다. 각각의 프랙션에서 다른 피크 형상이 확인되어 반도체형 CNT의 구조 분리가 일어나 있는 것을 알 수 있었다. S₁₁ 또는 S₂₂에 주목하면 프랙션이 후가 될수록 흡수 피크가 장파장측으로 시프트해가는 경향이 확인되었다. 환언하면, 직경이 작은 CNT일수록 빠르게 컬럼에 결합하고, 직경이 큰 CNT일수록 후의 컬럼에 결합하는 경향이 있다고 하는 것이다.

- [0096] 도 2c는 분리 시료의 라만 스펙트럼을 측정된 결과이다. 라만 측정의 결과로부터 직경이 작은 CNT가 빠르게 컬럼에 결합하는 경향이 확인되어, 광 흡수 스펙트럼에서 얻어지는 결과와 일치했다.
- [0097] 광 흡수 스펙트럼이 시프트하기 때문에 분리된 CNT 용액의 색도 각 프랙션에 따라 다르다. 도 3은 분리된 각 프랙션 용액의 사진이고, 금속형인 것은 갈색이고, 반도체형인 프랙션은 보라색으로부터 녹색계로의 선명한 색의 변화가 확인되었다.
- [0098] [형광 스펙트럼 측정]
- [0099] 상술한 바와 같이, 형광 스펙트럼 측정에 의해 단일 구조의 반도체형 CNT를 개별적으로 검출하는 것이 가능하여 보다 상세한 정보를 얻을 수 있다. 도 4b에 각 컬럼으로부터 용출된 프랙션(Col 1~Col 31)의 결과를 발체해서 나타낸다. Col 1에서는 (6, 5)의 CNT가 거의 단일하게까지 분리되어 있고, 마찬가지로 Col 4에 (7, 5), Col 8에 (7, 6), Col 16에 (8, 6), Col 24에 (10, 2), Col 29에 (11, 3)과 같이 특정 키랄성의 CNT가 농축되어 있는 것이 판명되었다. Col 1 프랙션에 있어서의 (6, 5) CNT의 비율은 산출하면 약 80%의 피크 강도에 달하고 있었다.
- [0100] 이상의 결과는 직렬로 접속한 컬럼을 이용하여 과잉량의 CNT를 첨가함으로써 단일 키랄성의 CNT를 동시에 몇 종류나 분리 회수할 수 있다는 것을 나타내고 있다.
- [0101] <실시예 3>
- [0102] 실시예 2와 마찬가지로 실험을 다른 종류의 CNT(CoMoCAT-CNT, 사우스웨스트나노 테크놀로지스사, 직경 0.8±0.1 nm)를 사용해서 행했다. 컬럼에는 세파크틸 S-300을 충전한 것을 6개 연결시켜 사용하고, 10ml의 CNT 분산액을 첨가했다. 2% SDS 수용액을 전개 용매로 사용한 분리를 2사이클 반복하고, 어떠한 컬럼에도 결합하지 않았던 CNT 용액을 금속형 CNT(Metal)로서 회수했다. 본 CNT는 직경이 가늘고 겔에의 흡착이 강하기 때문에 2% SDS 용액에서 거의 모든 반도체 CNT가 흡착되었다. 그 때문에 SDS 농도를 낮춰서 3회째의 흡착 실험은 행하지 않았다. 광 흡수 스펙트럼의 결과로부터 CoMoCAT-CNT를 사용했을 때도 직경이 작은 CNT가 처음의 컬럼에 흡착되고, 보다 굵은 CNT가 늦게 흡착되는 경향이 확인되었다(도 5). 형광 스펙트럼 측정의 결과를 도 6에 나타낸다. CoMoCAT-CNT는 원래 (6, 5) CNT를 다량으로 포함하는 시료이다(도 6a, 미분리 시료). 분리 후 Col 1 프랙션의 (6, 5) CNT의 비율은 약 85%의 피크 강도에 달하고 있어 HiPco-CNT를 시료로 사용했을 때보다 단일성이 높은 CNT를 얻을 수 있었다. 용액의 색은 금속형 CNT는 금색, Col 1은 영경퀴색, Col 6은 스틸블루였다(도 7).
- [0103] 실시예 2와 실시예 3의 형광 스펙트럼 측정의 결과로부터 각 프랙션의 형광 강도의 상대비를 각 프랙션 간에서 비교함으로써 각 키랄성의 CNT의 상대량의 증감을 알 수 있다. 그 결과, 컬럼에 결합하는 키랄성의 순번은 도 8의 그래프의 가로축의 순[(6, 5), (7, 5), (8, 3), ..., (8, 7), (9, 7)]이 되었다. 이 결합 순서의 법칙성을 찾아내기 위해서 여러 가지 파라미터에 대해서 플롯해 보았다. 우선, 카이랄각에 대해서 플롯해 본 바, 법칙성을 찾아낼 수 없었다(도 8a). 이어서 직경에 대해서 플롯한 바 예외가 있지만 대략 직경이 작은 것이 빠르게 컬럼에 결합해 분리되는 결과가 되었다(도 8b). 이 결과는 광 흡수 스펙트럼 측정이나 라만 측정에서 얻어진 결과와 일치하고 있었다. 마지막으로 원통 형상으로 되어 있는 CNT의 탄소원자 간의 결합의 구부러진 정도를 나타내는 국소 곡률 반경{Local Curvature radius[비특허문헌 9 J. Phys. Chem. C111, (2007) 9671-9677]}에 대하여 플롯한 결과가 (도 8c)이다. 그 결과, 이 경우에는 국소 곡률 반경이 작은 것일수록 강하게 겔에 결합하고, 국소 곡률 반경의 큰 것일수록 결합이 약하고, 후의 컬럼에 결합해 분리되는 것이 판명되었다. 직경에 대하여 플롯한 결과 (도 8b)보다 불균일이 적고, 강한 상관성이 얻어졌다.
- [0104] CNT는 그래핀을 원통 형상으로 둥글게 한 구조이기 때문에 그래핀의 전자 구조와 유사한 전자 구조를 갖는다. 그래핀과 마찬가지로 CNT에서는 결합에 관여하는 전자 이외에 결합에 관여하지 않는 π 전자가 있고, 그 π 전자의 성질이 CNT의 성질을 결정하고 있다. π 전자는 육각 격자와 수직 방향에 그 전자 궤도를 가지고 있지만 CNT에서는 그래핀 시트가 둥글게 되어서 곡률을 갖기 때문에 CNT 내측의 π 궤도는 이웃하는 π 전자의 궤도와 중첩이 커지고, CNT 외측의 π 전자 궤도는 중첩이 작아진다. 그 결과, π 전자는 궤도의 중첩을 피하려고 해서 궤도의 중심이 어긋나 CNT의 외측으로 튀어나온 형태가 된다. 그 때, sp² 결합의 결합 곡률(sp² 혼성 궤도 본래의

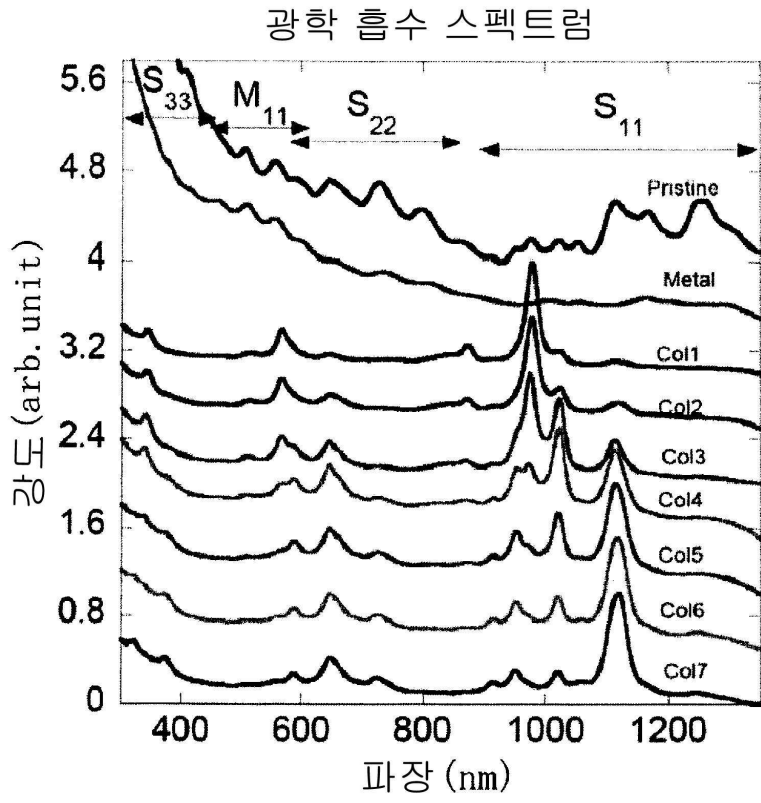
평면으로부터의 어긋남)이 큰 CNT일수록(즉, 곡률 반경이 작은 CNT일수록) π 전자 궤도의 외측으로 튀어나오는 것이 커진다. π 전자 궤도의 CNT 외측으로 튀어나오는 것이 큰 CNT일수록 π 전자와 세파크릴 분자의 상호작용이 커지기 때문에 CNT와 겔의 결합이 강해지고, 그 결과 도 8c에 나타나는 바와 같이 결합 곡률 반경의 크기의 순으로 CNT의 구조 분리가 실현된 것이라고 고려된다.

도면

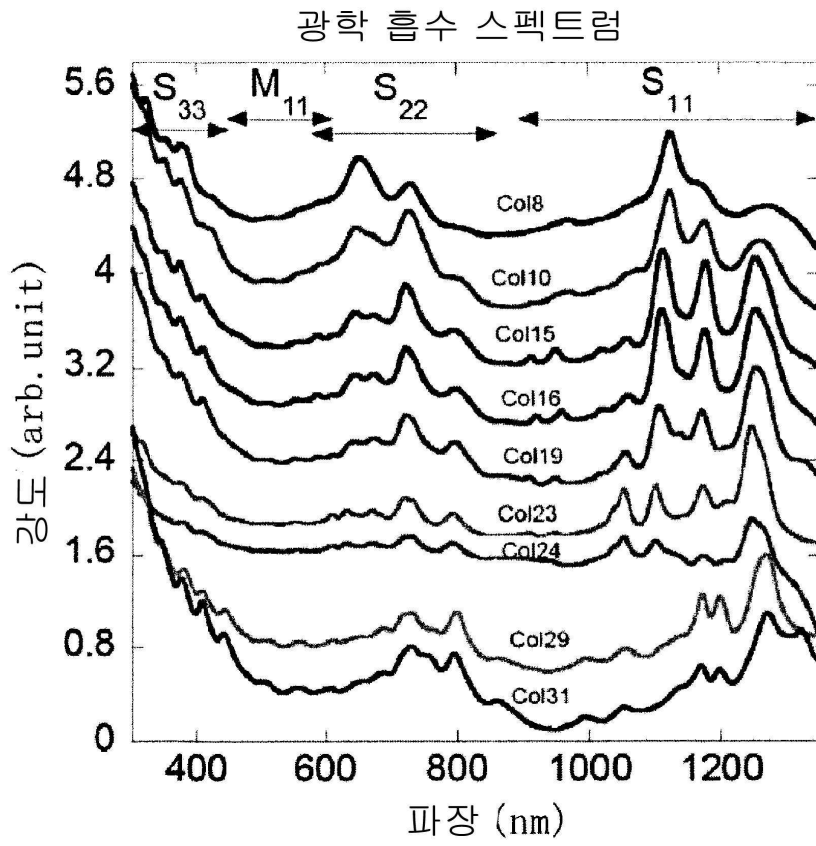
도면1



도면2a

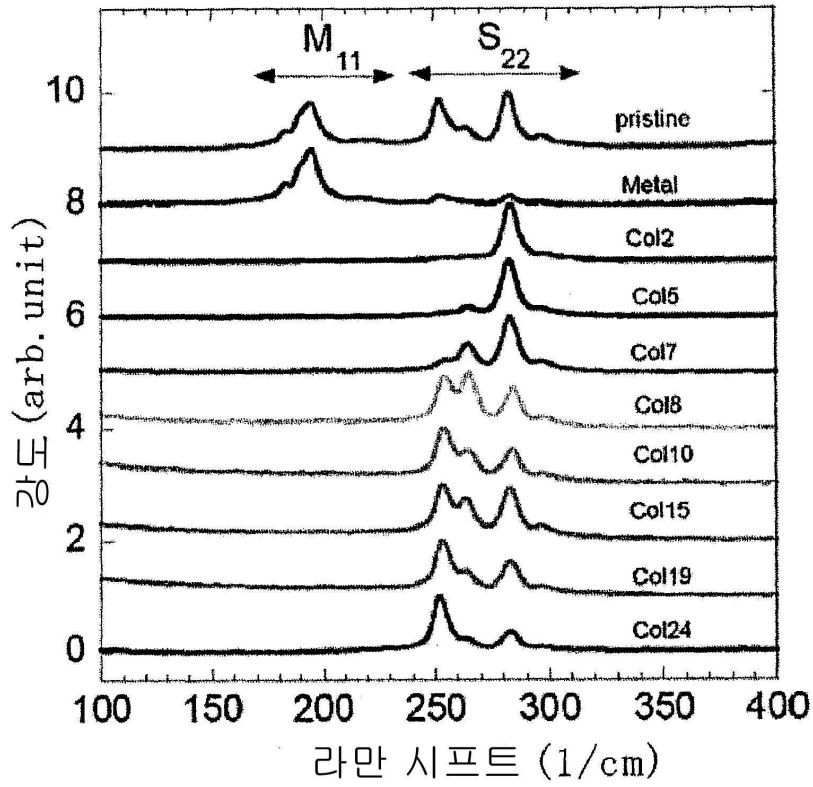


도면2b

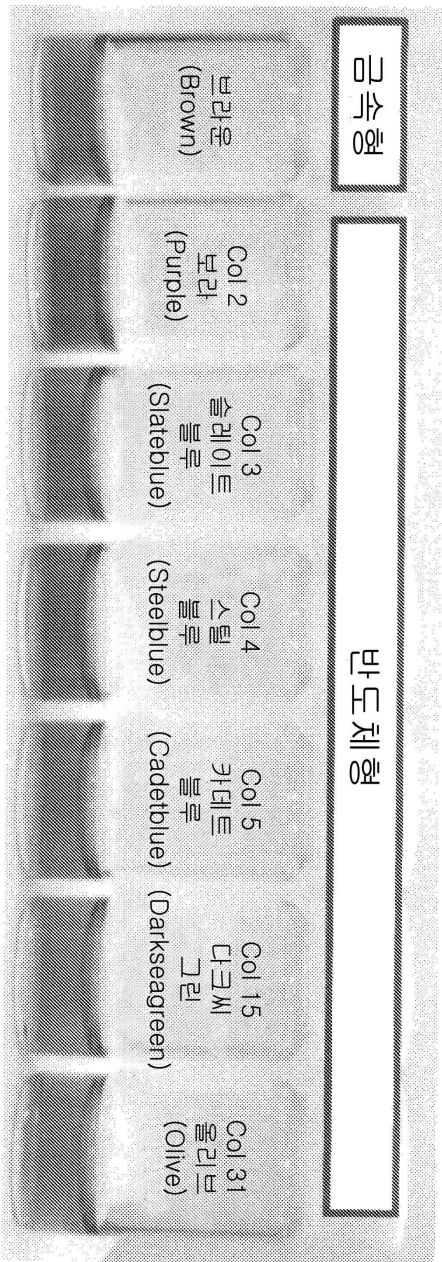


도면2c

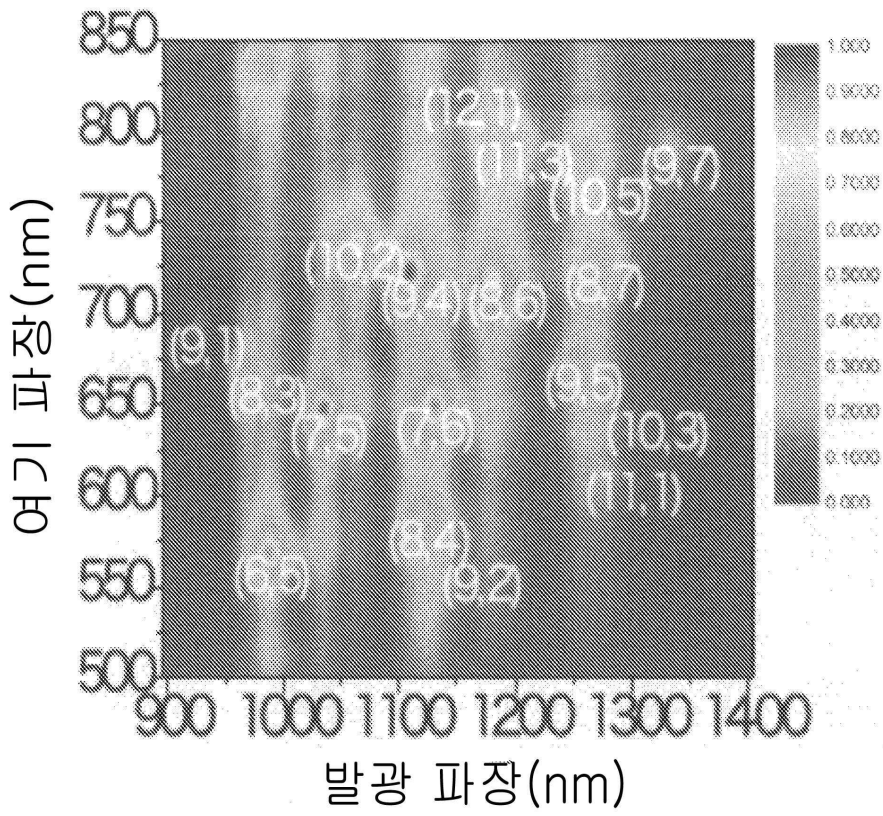
라만 스펙트럼 -633nm



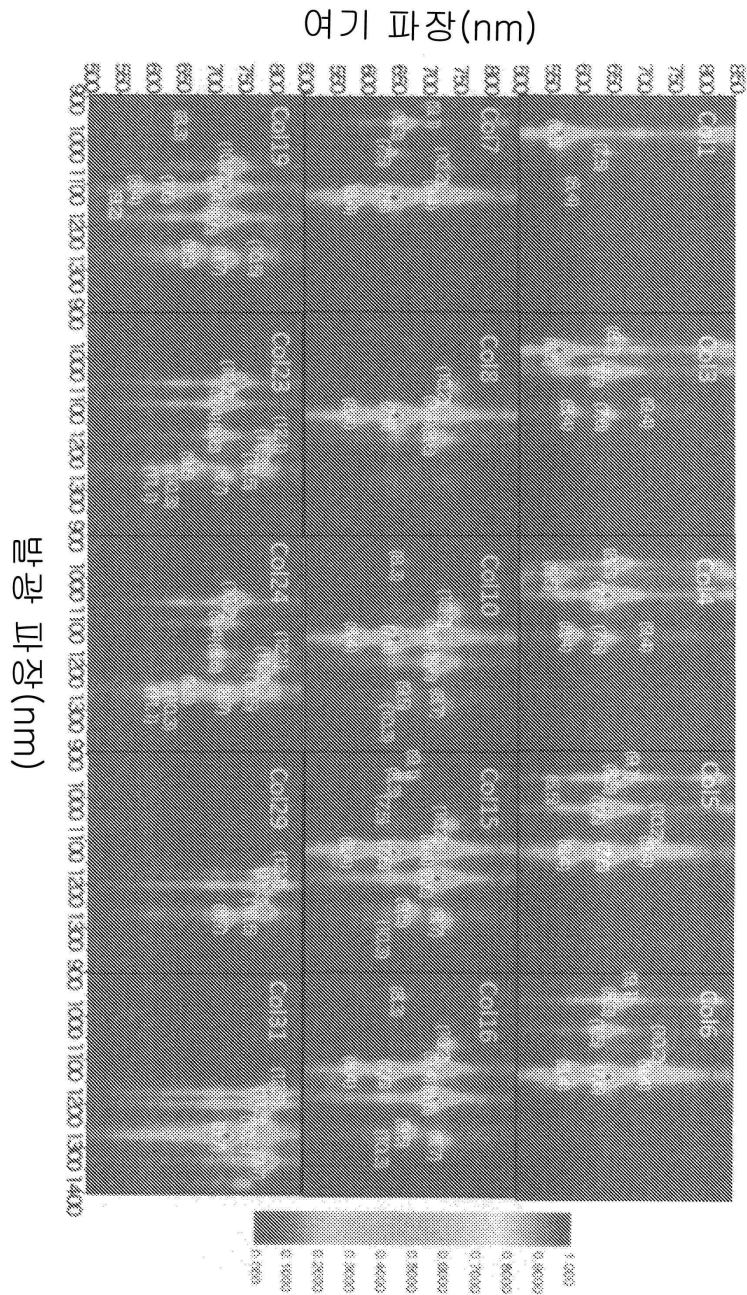
도면3



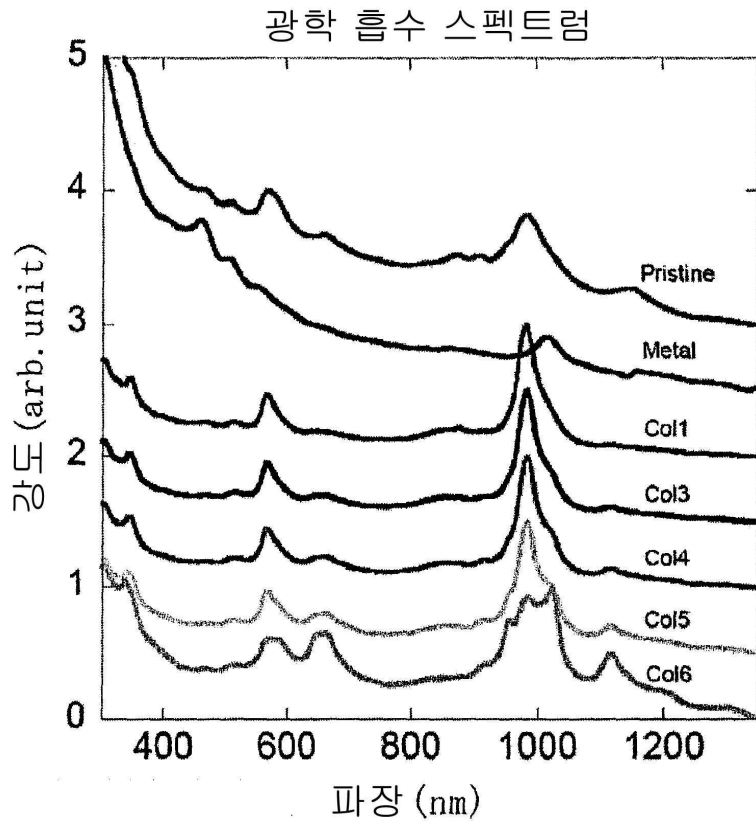
도면4a



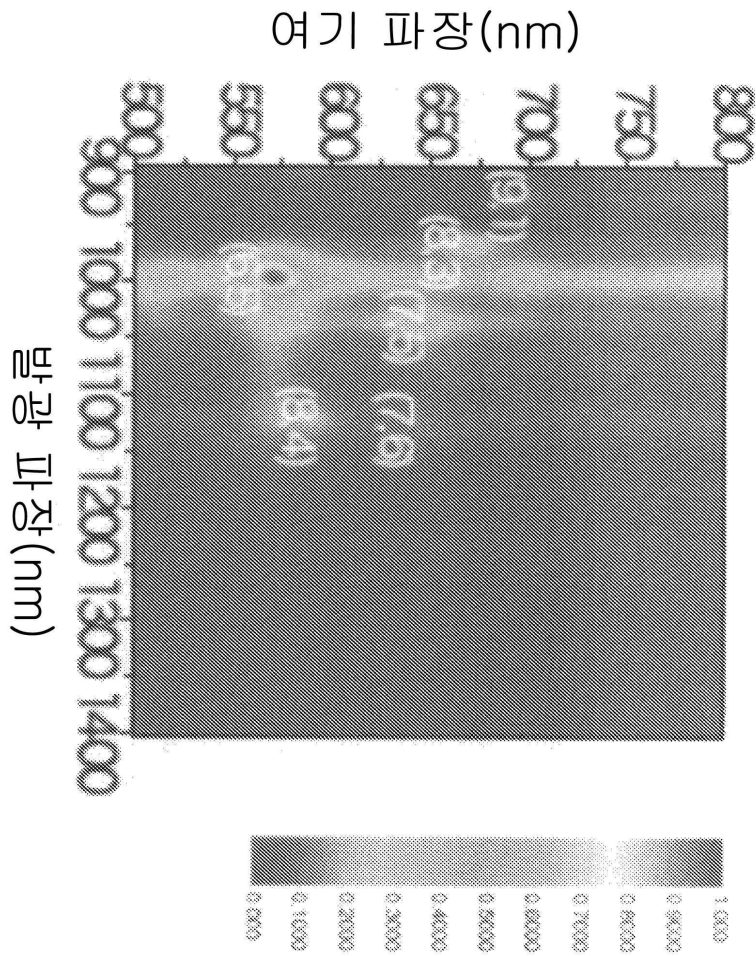
도면4b



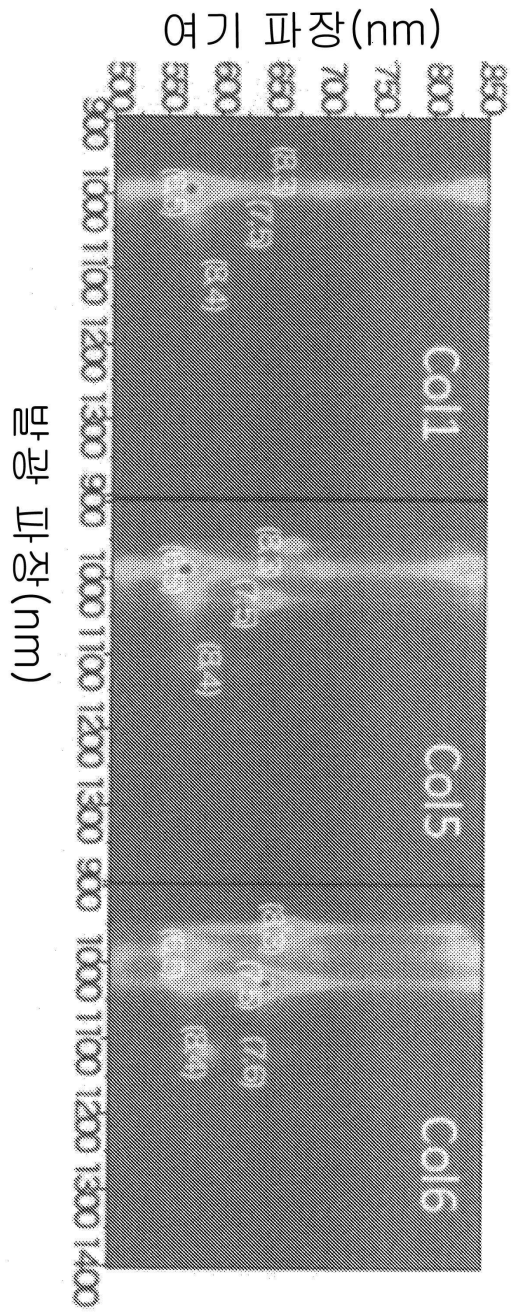
도면5



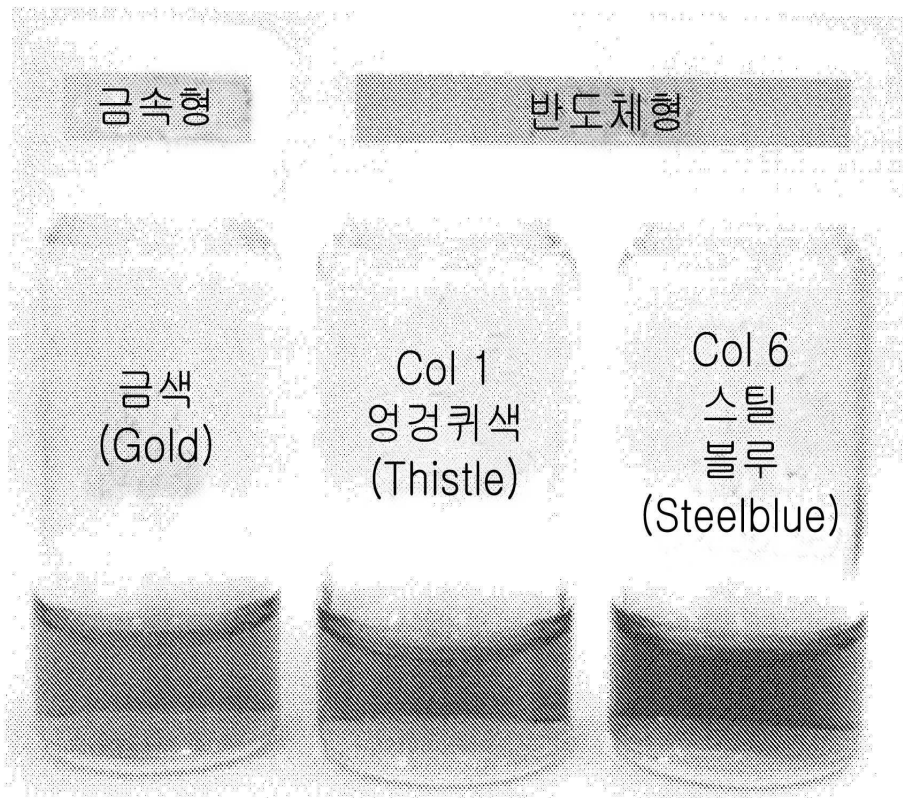
도면6a



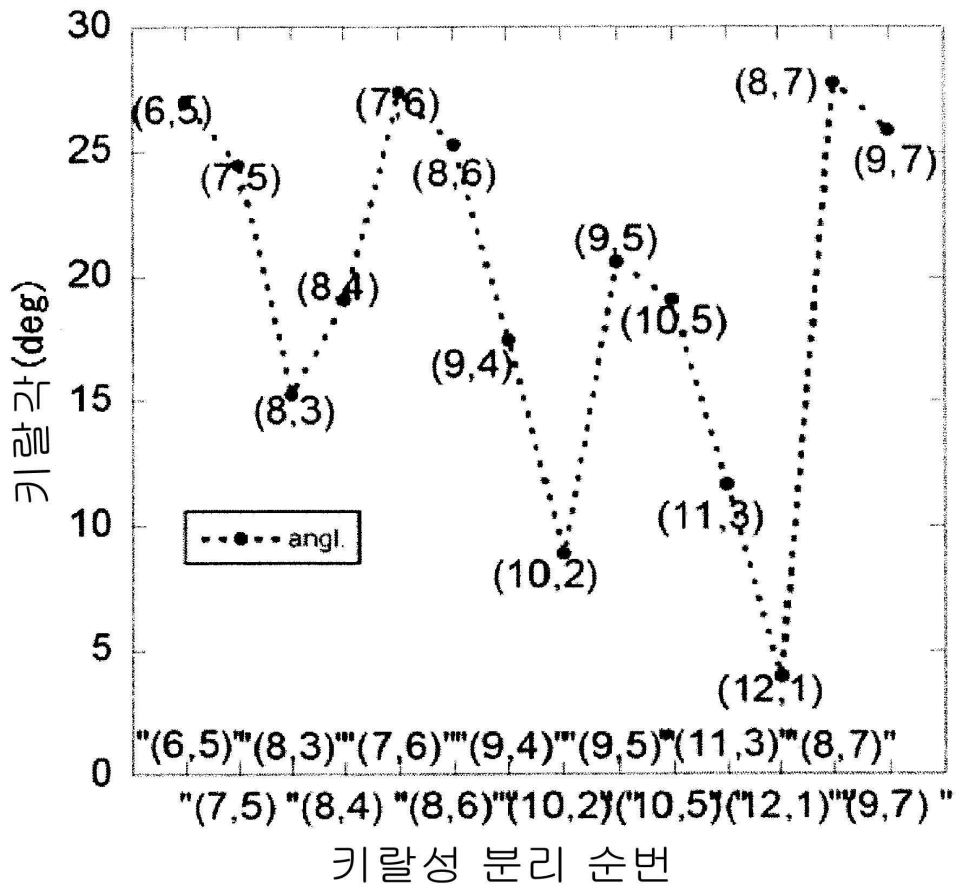
도면6b



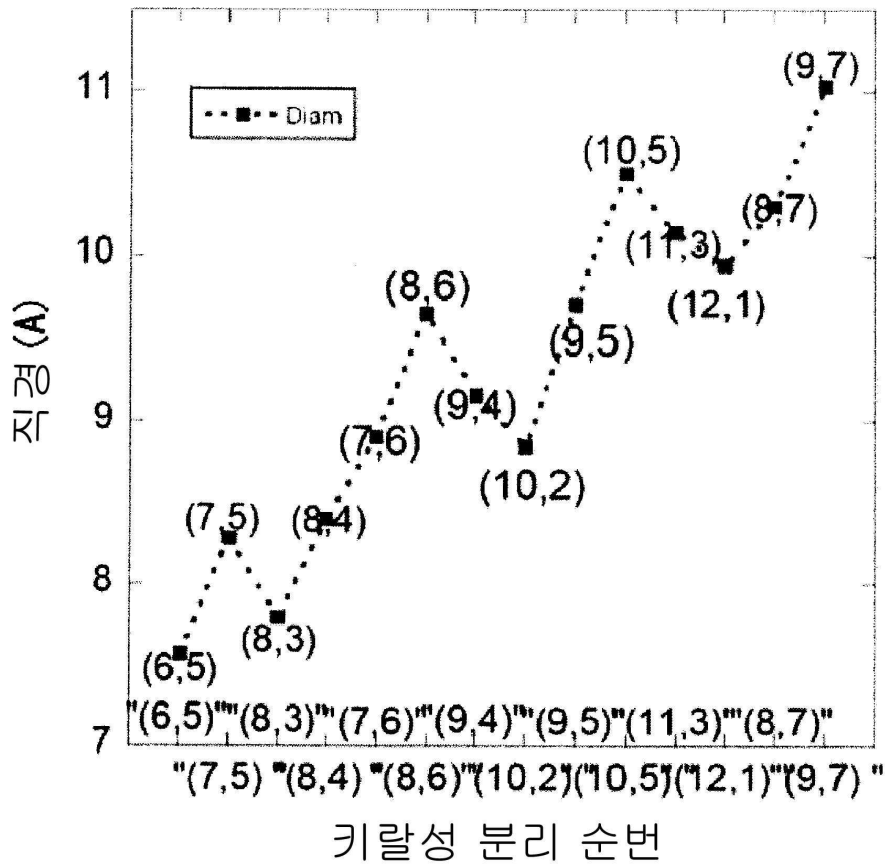
도면7



도면8a



도면8b



도면8c

