

아가로스 겔을 이용한 단일벽 탄소나노튜브 분리

우 란^{*.***} · 임연수^{*} · 한종훈^{**.†}

^{*}명지대학교 신소재공학과, ^{**}전자부품연구원 에너지나노소재연구센터
(2011년 3월 1일 접수, 2011년 4월 18일 채택)

Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel

Lan Yu^{*.***}, Yun-Soo Lim^{*}, and Jong Hun Han^{**.†}

^{*}Department of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

^{**}Energy/Nano Materials Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 463-816, Korea
(Received March 1, 2011; Accepted April 18, 2011)

본 연구는 아가로스 겔을 이용하여 금속성과 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 분리실험을 수행하였다. 아가로스의 농도, 분산제인 SDS (sodium dodecyl sulfate)의 농도, 아가로스 용액의 pH에 따른 단일벽 탄소나노튜브의 분리에 대한 영향을 고찰하였다. UV-vis-NIR 분광 분석으로부터 용액상의 아가로스 농도가 증가함에 따라 원심분리에 의해 추출된 상층부에서 금속성 탄소나노튜브의 비율이 증가하였지만, 분리된 탄소나노튜브의 전체적인 농도는 감소하였다. 분산제인 SDS 농도가 증가할수록 금속성 탄소나노튜브와 SDS와의 화학적 친화성으로 인해 상층부에서 금속성 탄소나노튜브의 비율이 증가하였으며, 아가로스 용액의 pH가 8.2일 때 금속성 탄소나노튜브의 비율이 최대 58.4%까지 증가하였다.

The separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanobubes (SWCNTs) by agarose gel method was carried out in this study. The effect of concentration of agarose, SDS (sodium dodecyl sulfate), and pH in the solution on separation behavior was investigated. With increasing the concentration of agarose in the solution, it showed that the ratio of metallic SWCNTs, which was analyzed from UV-vis-NIR spectroscopy, was increased in the solution phase, while the overall concentration of SWCNTs was decreased. With increasing the concentration of SDS, we could observe that the ratio of metallic SWCNTs was increased due to more affinity between SDS molecules and metallic SWCNT. The highest metallic SWCNTs ratio was reached up to 58.4% when the pH of solution was 8.2.

Keywords: agarose gel, separation, SWCNTs, UV-vis-NIR spectroscopy

1. 서 론

탄소나노튜브는 1991년 일본전기회사(NEC)의 Iijima 박사에 의해 발견된 후부터 지금까지 탄소나노튜브의 합성, 특성, 응용 등에 대한 연구가 지속적으로 활발히 진행되고 있다[1]. 탄소나노튜브는 벽을 이루는 개수에 따라 단일벽, 이중벽, 다중벽 탄소나노튜브로 분류할 수 있으며 그레핀 면이 말리는 각도에 따라 zigzag, amchair, chiral 구조로 분류할 수 있는데 구조에 따라 전기적으로 금속성과 반도체성을 갖고 있다. 선택적 성장을 제외하면 이론적으로 1/3은 금속성이고 2/3는 반도체성 탄소나노튜브이다[2,3]. 탄소나노튜브는 종횡비와 비표면적이 크고 기계적 특성, 전기적 특성, 열적 특성이 뛰어나고 화학적으로 안정하는 등 우수한 특성을 갖고 있어서 전도성 투명전극, 트랜지스터, 전자방출소자 등 많은 분야에서의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4,5]. 탄소나노튜브의 응용을 위해서는 구현하고자 하는 소자의 특성에 적합하도록 특정한 전기적 특성을 지닌 탄소나노튜

브가 필요하기 때문에 금속성 및 반도체성 탄소나노튜브의 개별분리가 필요하다. 그러나 결합에너지가 비슷한 각 탄소나노튜브들이 다만 chiral 각도의 차이에 의해 전자구조가 달라진 것이어서 그 차이를 이용하여 분리를 진행한다는 것이 쉽지 않다. 많은 연구자들이 전기영동법, 선택적 기능화, 선택적 산화법, 크로마토그래피 등 여러 가지 방법으로 분리를 해냈는데 상용화에 있어서 순도, 수율, 비용 등이 문제가 되고 있다[6-10].

최근에 Tanaka 등이 분자구조가 D-galactose와 3,5-anhydرا L-galactose의 중합체로 되어 있는 아가로스를 이용하여 이를 고온에서 녹인 후 저온으로 진행됨에 따라 고화되면서 형성되는 망상구조의 아가로스를 이용하여 아가로스 겔 전기영동법으로 높은 수율의 금속성과 반도체성 탄소나노튜브를 분리하였다[11]. Fujii 등은 아가로스 겔을 이용하여 원심분리법으로 고순도의 반도체성 탄소나노튜브를 분리해내어 박막트랜지스터에 적용한 연구결과를 발표함으로써 대량 분리의 가능성을 높여주었다[12]. 금속성과 반도체성 탄소나노튜브의 분리에 있어서 아가로스를 이용한 분리법이 효과적임을 알 수 있으나 지금까지 아가로스 분리에 대해 pH 등 기본적인 용액상태에 대한 분리실험

† 교신저자 (e-mail: jhhan@keti.re.kr)

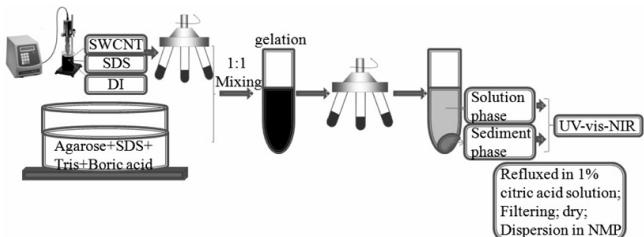


Figure 1. Schematic diagram for the separation process of single-wall carbon nanotubes by agarose gel method.

은 많이 알려져 있지 않은 상태이다.

본 연구에서는 탄소나노튜브 소자의 성능 및 신뢰성을 향상시키기 위해 아가로스 젤을 이용하여 금속성과 반도체성 단일벽 탄소나노튜브의 분리실험을 수행하였으며, 아가로스 젤의 제조조건 및 용액상태 등의 분리조건의 최적화를 위하여 아가로스와 SDS (sodium dodecyl sulfate, Sigma-Aldrich)의 농도, pH를 변화시키면서 분리실험을 통해 이를 체계적으로 확인하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서는 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브를 분리하기 위하여 아크방전법으로 합성한 단일벽 탄소나노튜브(한화나노텍사, ASP-100F)를 사용하였으며, 이미 열 및 화학정제를 거친 시료이므로 추가적인 정제를 진행하지 않고 바로 사용하였다. 중류수에 단일벽 탄소나노튜브 0.03 wt.%와 분산제 SDS 1~2 wt.%를 첨가하여 초음파에서 2~4 h 분산시킨 후 다발을 분리하기 위해 15000 rpm에서 2 h 동안 원심분리하고 분리액 상단 2/3을 수거하여 분리실험용 단일벽 탄소나노튜브 용액을 제조하였다.

아가로스 용액은 중류수에 아가로스, SDS, tris($(HOCH_2)_3CNH_2$), 봉산, 염산, 수산화나트륨 등을 135 °C의 온도로 유지되고 있는 반응기에 첨가하여 투명해질 때까지 교반하여 제조하였다. 제조된 단일벽 탄소나노튜브 용액과 아가로스 용액을 1 : 1로 혼합한 후 3~4 h 정도 실온에서 자연 냉각을 통해 겔화시켰다. 젤 상태로 된 원료를 다시 15000 rpm에서 2 h 동안 원심분리하여 금속성과 반도체성 단일벽 탄소나노튜브를 분리하였다. SDS에 따른 분리실험을 제외하고 아가로스 용액의 SDS 농도는 혼합하는 단일벽 탄소나노튜브 용액의 SDS 농도와 동일하게 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 tris와 봉산을 이용하여 pH를 8.2로 맞추고 아가로스 농도를 0.4, 0.8, 1.2 wt.%로 변화시키면서 아가로스 농도에 따른 분리효과를 관찰하였다. 또한 아가로스 농도를 0.4 wt.%로 고정시킨 후, 아가로스 용액의 SDS 농도를 0, 1, 2 wt.%로 변화시키면서 SDS 농도에 따른 분리실험을 진행하였다. 그리고 아가로스 농도를 0.2 wt.%로 고정시키고 tris, 봉산, 염산, 수산화나트륨 등의 첨가량을 조절하여 pH를 2.0, 4.5, 8.2, 9.5, 12.0으로 변화시키면서 분리실험을 진행하였다.

원심분리로 추출한 상층부(solution phase)는 직접 UV-vis-NIR (ultraviolet/visible/near infra red spectroscopy, JASCO V-670 UV/VIS/NIR Spectrophotometer) 분석을 진행하였고 하층부(sediment phase)는 95 °C의 1 wt.%의 citric acid 용액에서 3 h 동안 역류하는 방법으로 아가로스 젤을 녹인 다음 필터링과 건조 과정을 거쳐 N-Methyl-pyrrolidone (NMP, 99%)에 재분산시켜 분석하였다. 이러한 실험과정의 모식도는 Figure 1에서 나타내었다. 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브의 비율은 UV-vis-NIR 분석곡선 상에서 탄소나

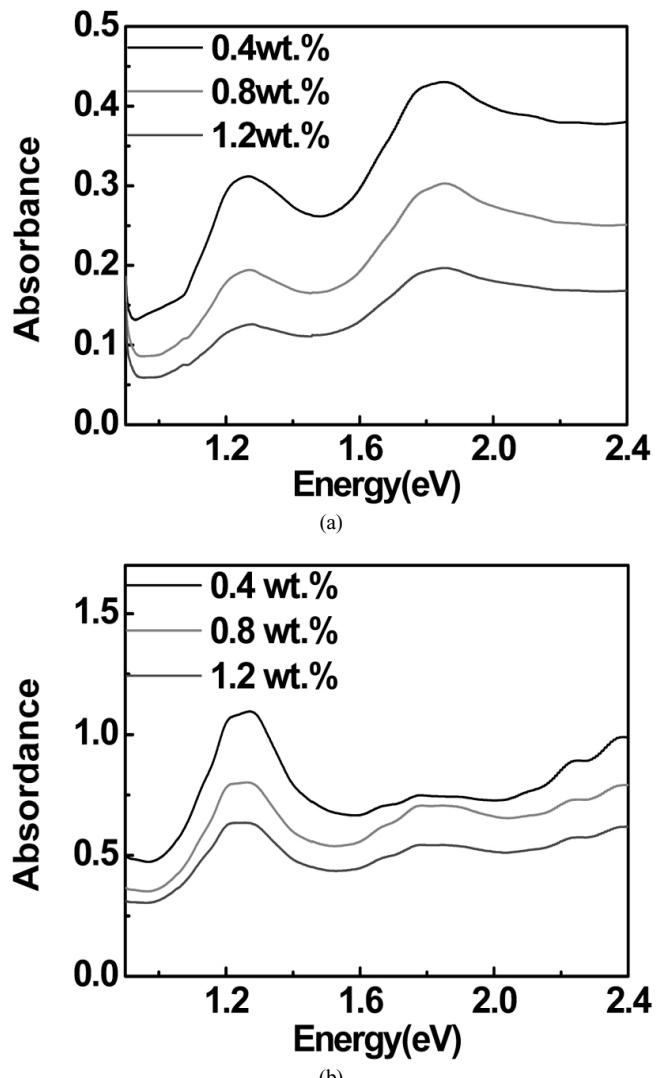


Figure 2. Optical absorption spectra from (a) solution phase and (b) sediment phase with different concentrations of agarose.

튜브의 금속성과 반도체성의 특성피크를 이용하여 계산하였다[13]. 상층부는 원 시료인 단일벽 탄소나노튜브를 SDS에 분산시켰을 때의 금속성 탄소나노튜브의 비율과 비교를 진행하였으며 하층부는 원 시료를 NMP에 분산시켰을 때의 반도체성 탄소나노튜브의 비율과 비교를 진행하였다. 아가로스의 구조는 AFM (atomic force microscopy, PSIA XE-100)으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 아가로스 농도에 따른 분리효과를 확인하기 위하여 단일벽 탄소나노튜브 0.03 wt%, SDS 2 wt.%를 중류수에 첨가한 후 2 h 동안 분산시킨 단일벽 탄소나노튜브 용액을 각각 아가로스 농도가 0.4, 0.8, 1.2 wt.%인 아가로스 용액과 혼합하여 분리실험을 진행하였다. Figure 2(a), 2(b)는 각각 아가로스 농도에 따른 상층부와 하층부 탄소나노튜브의 UV-vis-NIR 분석결과를 나타낸 것인데 0.9~1.5 eV 범위가 반도체성 탄소나노튜브(S₂₂)의 영역이고 1.5~2.1 eV 범위가 금속성 탄소나노튜브(M₁₁)의 영역이다. UV-vis-NIR 분석곡선을 바탕

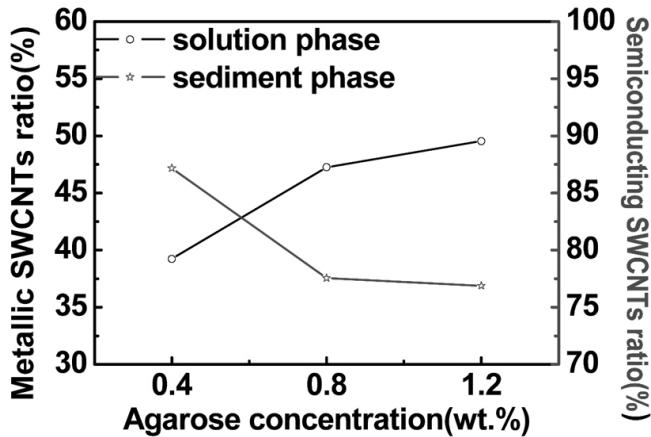


Figure 3. The ratio of metallic SWCNTs in solution phase and semiconducting SWCNTs in sediment phase with different concentrations of agarose.

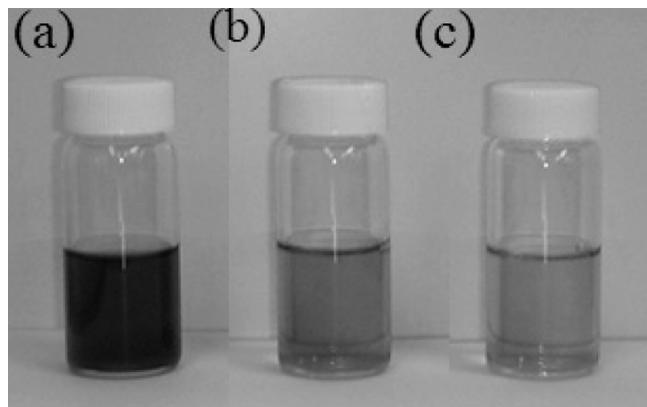


Figure 4. Photographs of the solutions from solution phase with different concentrations of agarose; (a) 0.4 wt.%, (b) 0.8 wt.%, and (c) 1.2 wt.%

으로 계산한 상층부 금속성 탄소나노튜브와 하층부 반도체성 탄소나노튜브의 비율을 Figure 3에서 나타내었다.

Figures 2와 3에서 아가로스 농도가 0.4, 0.8, 1.2 wt.%일 때 상층부의 금속성 탄소나노튜브 비율은 각각 39.2, 47.3, 49.5%를 나타냈으며 하층부의 반도체성 탄소나노튜브 비율은 각각 87.2, 77.5, 76.9%를 나타내었다. 단일벽 탄소나노튜브를 SDS 2 wt.%에 분산시켰을 때 금속성 탄소나노튜브의 비율이 18.6%이고 NMP에 분산시켰을 때의 반도체성 탄소나노튜브의 비율이 76.5%인 원 시료에 비해 아가로스 분리에 의해 상층부의 금속성 탄소나노튜브의 비율과 하층부 반도체성 탄소나노튜브의 비율이 증가하였다. 하지만 아가로스 농도가 증가함에 따라 추출된 상층부의 금속성 탄소나노튜브의 비율이 증가의 추세를 나타낸과 반면에 하층부 반도체성 탄소나노튜브의 비율은 감소의 추세를 나타내었다. Figure 2(a)에서 아가로스 농도가 증가함에 따라 추출된 상층부의 흡광도가 낮아진 것으로부터 분리수율(상층부에 추출된 탄소나노튜브의 양)이 저하하였다는 것을 알 수 있다.

Figure 4는 아가로스 농도에 따라 분리 추출한 상층부 용액의 사진이다. Figure 4에서 아가로스 농도가 증가함에 따라 용액 색상이 연해지는 것으로부터 분리수율이 저하하였다는 것을 알 수 있으며 이는 Figure 2(a)와 일치한 결과를 나타내었다.

Figure 5는 아가로스 농도에 따른 젤 구조의 AFM 분석결과이다.

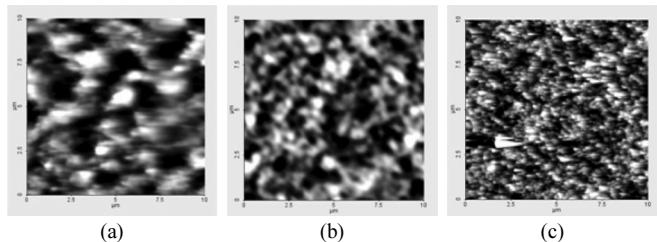


Figure 5. AFM images ($10 \times 10 \mu\text{m}$) of agarose gel with agarose concentration of (a) 0.2 wt.% (b) 0.4 wt.% and (c) 1.0 wt.%.

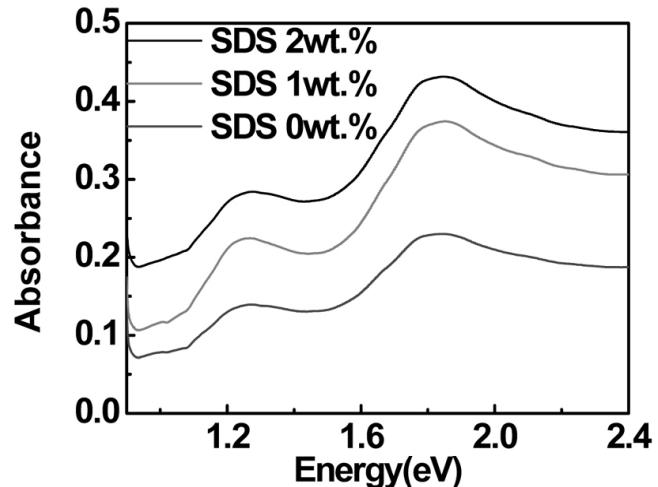


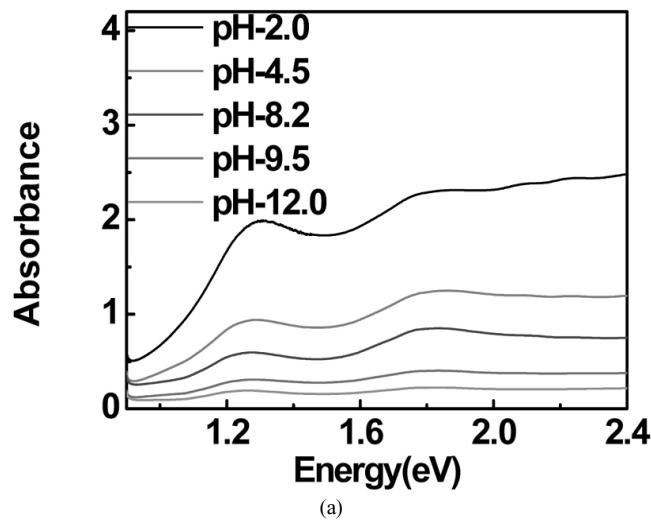
Figure 6. Optical absorption spectra of solution phase with different concentrations of SDS.

AFM 결과로부터 아가로스 농도가 0.2 wt.%에서 1.0 wt.%로 증가할 수록 기공 사이즈가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 아가로스 농도가 증가함에 따라 아가로스의 결정핵 생성 속도와 분자사슬의 패킹이 증가했기 때문이라고 생각된다[14].

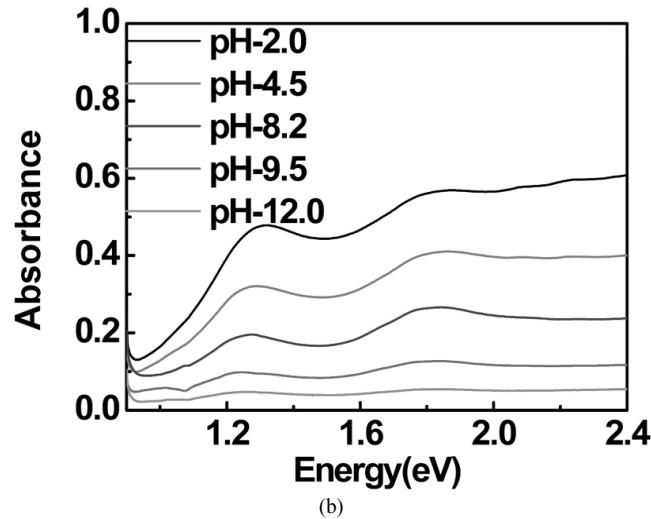
Figures 2~4로부터 아가로스 농도가 증가함에 따라 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율은 증가하였지만 분리수율이 저하하였기 때문에 하층부 반도체성 탄소나노튜브의 비율이 감소하였다는 것을 알 수 있다. 이는 아가로스 농도가 증가함에 따라 반도체성 탄소나노튜브가 아가로스를 향한 선택적 흡착력이 강해졌기 때문에 반도체성 탄소나노튜브가 상대적으로 적게 추출되어 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율이 증가하였다. 하지만 아가로스 농도가 증가함에 따라 아가로스 망상구조의 기공 사이즈가 더욱 작아져서 탄소나노튜브가 추출되기 어려워졌기 때문에 수율이 저하하여 아가로스 함량 증가에 따라 상층부 금속성 탄소나노튜브의 함량이 증가했음에도 불구하고 하층부 반도체성 탄소나노튜브의 비율이 감소하였다[15-17].

Figure 6에서는 아가로스 용액의 SDS 농도를 0, 1, 2 wt.%로 변화시키면서 단일벽 탄소나노튜브 0.03 wt.%를 SDS 2 wt.%의 중류수에 4 h 동안 분산시킨 단일벽 탄소나노튜브 용액과 혼합하여 분리 추출한 상층부의 UV-vis-NIR 분석결과를 나타내었다. Figure 6의 UV-vis-NIR 분석결과로부터 아가로스 용액 중의 SDS 농도가 0, 1, 2 wt.%일 때 분리 추출한 상층부의 금속성 탄소나노튜브 비율은 각각 52.8, 53.3, 58.4%를 얻어내었다. 원 시료에 포함된 금속성 탄소나노튜브 비율인 18.6%와 비교하여 크게 향상됨을 알 수 있었다.

SDS 농도가 증가함에 따라 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율이



(a)



(b)

Figure 7. Optical absorption spectra of solution phase by varying pH with SDS concentration of (a) 1 wt.% and (b) 2 wt.%.

증가하는 것은 SDS가 반도체성 탄소나노튜브보다는 금속성 탄소나노튜브와의 흡착력이 강하기 때문에 SDS 농도가 많을수록 금속성 탄소나노튜브 표면에 더 많이 흡착되어 금속성 탄소나노튜브와 아가로스 젤 사이의 상호작용을 억제하기 때문이라고 생각된다[18].

본 연구에서는 tris, 브산, 염산, 수산화나트륨 등을 이용하여 0.2 wt.%의 아가로스 용액의 pH를 2.0, 4.5, 8.2, 9.5, 12.0로 변화시키면서 pH에 따른 분리실험을 진행하였다.

단일벽 탄소나노튜브 0.03 wt.%를 SDS 1, 2 wt.%에 2 h 동안 분산시킨 단일벽 탄소나노튜브 용액을 이용하여 아가로스 용액의 pH에 따라 분리실험을 진행한 상층부 UV-vis-NIR 분석결과를 각각 Figure 7(a), 7(b)에 나타내었다.

Figure 7에서 SDS 1, 2 wt.%일 때 모두 pH가 증가함에 따라 흡광도가 낮아진 것으로부터 분리수율이 저하되었다는 것을 알 수 있었으며, 상층부의 UV-vis-NIR 분석곡선에 의한 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율변화는 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에서 볼 수 있듯이 pH가 8.2일 때 SDS 1, 2 wt.%의 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율이 각각 43.0, 43.3%로 비교적 높은 값을 나타내었으며 pH가 감소하거나 증가함에 따라 금속성 탄소나노튜브의 비율이 모두 감소의 추세를 나

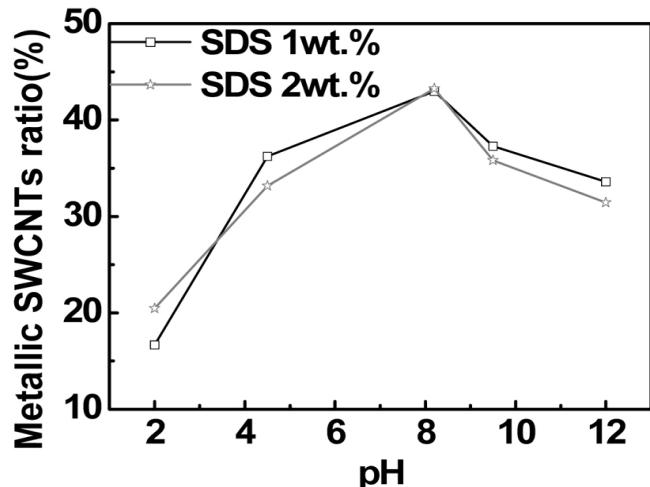


Figure 8. The ratio of metallic SWCNTs in solution phase with different pH.

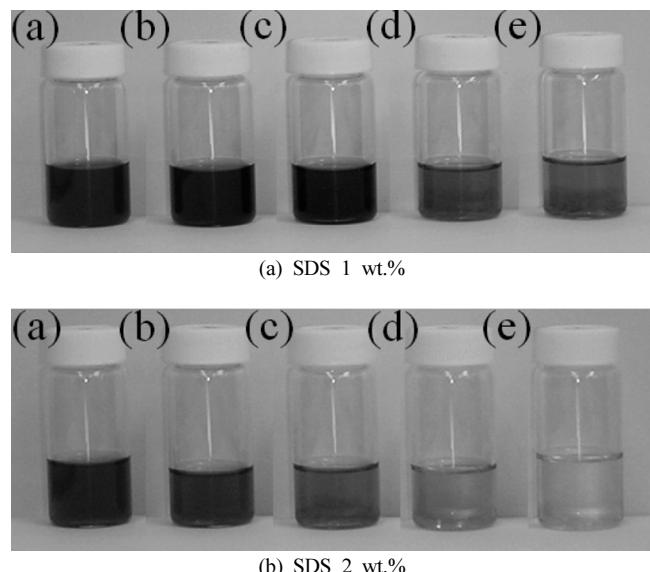


Figure 9. Photographs of solutions from solution phase with SDS concentration of (A) 1 wt.% and (B) 2 wt.% by varying pH, respectively; (a) pH 2.0, (b) pH 4.5, (c) pH 8.2, (d) pH 9.5, and (e) pH 12.0.

타내었다.

Figures 7과 8에서 pH가 2.0, 4.5일 때 pH가 8.2일 때에 비해 분리수율은 증가하였지만 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율은 감소하였다. 심지어 pH가 2.0일 때는 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율이 각각 16.7, 20.5%로 원 시료의 금속성 탄소나노튜브 비율 18.2, 18.0%와 비슷한 값을 나타내었다. 또한 pH가 9.5, 12.0일 때는 pH가 8.2일 때에 비해 분리수율이 저하하였으며 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율이 원 시료보다 다소 높긴 하지만 역시 감소하는 추세를 나타내었다.

아가로스 농도를 0.4 wt.%로 고정시키고 pH가 2.0과 12.0인 경우 아가로스 젤을 제조한 결과 pH 2.0일 때의 경도가 pH 12.0일 때의 경도보다 약하다는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 산성과 염기성의 각 분위기하의 젤화 과정에서 아가로스 젤이 서로 다른 구조를 나타낸다는 것을 알 수 있으며, 젤구조가 pH의 영향을 받는 것은 아가로

스 분자의 비이온 특성 때문이라고 보고되고 있다[19].

pH가 2.0과 4.5일 때 아가로스 겔의 경도가 낮기 때문에 아가로스 와 탄소나노튜브 사이의 흡착력이 약해지면서 분리수율은 증가했지만 상층부의 금속성 탄소나노튜브 비율이 감소하였으며, 반면에 pH가 9.5와 12.0일 때 아가로스 겔의 경도가 높기 때문에 아가로스와 탄소나노튜브 사이의 접촉면적이 증가하여 흡착력이 강해지면서 원 시료에 비해 금속성 탄소나노튜브의 비율이 증가했지만 분리수율은 저하되었다고 생각된다.

Figure 9(a), 9(b)는 각각 SDS 1, 2 wt.%일 때 분리 추출한 상층부 용액의 사진을 보여주고 있다. Figure 9에서 pH가 증가함에 따라 용액 색상이 연해지는 것으로부터 분리수율이 저하하였다는 것을 알 수 있으며 이는 Figure 7과 일치한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 아가로스 겔의 제조 조건에 의한 금속성 탄소나노튜브와 반도체성 탄소나노튜브의 분리효과를 관찰하기 위하여 아가로스의 농도, 분산제인 SDS의 농도, 아가로스 용액의 pH를 변화시키면서 분리실험을 진행하였다.

아가로스 농도가 증가함에 따라 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율은 증가하였지만 분리수율이 저하하여 하층부 반도체성 탄소나노튜브의 비율은 감소하였다. 아가로스 용액 중의 SDS 농도 증가할수록 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율이 증가하였다. 아가로스 용액의 pH가 8.2 정도일 때 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율이 58.4%로 높은 값을 나타내었으며 pH가 감소하거나 증가함에 따라 상층부 금속성 탄소나노튜브의 비율이 크게 감소하였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 전략기술개발사업(과제번호 : 10031734)과 국토해양부의 건설기술혁신사업(열에너지 조절 가능한 일반건축용 창호시스템 개발)에 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl Phys Lett.*, **60**, 2204 (1992).
- R. B. Weisman and S. M. Bachilo, *Nano Lett.*, **3**, 1235 (2003).
- R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Science*, **297**, 787 (2002).
- S. J. Lee, H. S. Yoo, and S. K. Joo, *J. Electron. Mater.*, **3**, 53 (2007).
- R. Krupke, F. Henrich, H. V. Lhoneyesen, and M. M. Kappes, *Science*, **301**, 344 (2003).
- K. Kaamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, and R. C. Haddon, *Science*, **310**, 1501 (2003).
- D. Chattopadhyay, I. Galeska, and F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3370 (2003).
- Y. Miyata, Y. Maniwa, and H. Kataura, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 25 (2006).
- X. Tu, S. Manohr, A. Jagota, and M. Zheng, *Nature*, **460**, 250 (2009).
- T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, and H. Kataura, *Appl. Phys. Express*, **1**, 114001 (2008).
- S. Fujii, T. Tanaka, Y. Miyata, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and H. Kataura, *Appl. Phys. Express*, **2**, 071601 (2009).
- M. S. Jeong, C. C. Byeon, O. H. Cha, H. Jeong, J. H. Han, Y. C. Choi, K. H. An, K. H. Oh, K. K. Kim, and Y. H. Lee, *NANO*, **3**, 101 (2008).
- J. Narayanan, J. Y. Xiong, and X. Y. Liu, *J. Phys. : Conf. Ser.*, **28**, 83 (2006).
- T. Tanaka, H. Jin, Y. Miyata, S. Fujii, H. Suga, Y. Naitoh, T. Minari, T. Miyadera, K. Tsukagoshi, and H. Kataura, *Nano Lett.*, **9**, 1497 (2009).
- N. Pernodet, M. Maaloum, and B. Tinland, *Electrophoresis*, **18**, 55 (1997).
- J. Y. Xiong, J. Narayanan, X. Y. Liu, T. K. Chong, S. B. Chen, and T. S. Chung, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 5638 (2005).
- H. Liu, Y. Feng, T. Tanaka, Y. Urabe, and H. Kataura, *J. Phys. Chem. C.*, **114**, 9270 (2010).
- M. Taka and S. Nakamura, *Carbohydr. Res.*, **180**, 277 (1988).