

< 학술논문 >

유전영동을 기반으로 하는 탄소 나노구조의 선택적인 분리

강준모* · 홍승현* · 최재봉** · 김영진** · 백승현†

Selective Separation of Carbon Nanostructures based on Dielectrophoresis

Junmo Kang, Seunghyun Hong, Jae-Boong Choi, Young-Jin Kim, Seunghyun Baik

Key Words : Single-Walled Carbon Nanotubes(단일벽 탄소나노튜브), Dielectrophoresis(유전영동), Surface Conductance Modulation(표면 전도도 조절)

Abstract

Dielectrophoretic behavior of semiconducting single-walled carbon nanotubes(SWNT) was investigated theoretically and experimentally. The surface conductance of nanotubes was modulated using anionic and cationic surfactant mixtures. The experimental results indicate that dielectrophoretic behavior of SWNT highly depends on the procedure of mixing two opposite-charged surfactants. Clausius-Mossotti factor was calculated by measuring zeta potentials and solution conductivity. Raman spectroscopy was used to characterize the dielectrophoretically deposited nanotubes array. We found that metallic nanotubes were selectively separated from the nanotubes suspension, resulting from modulation of surface conductance of semiconducting SWNT.

1. 서론

단일벽 탄소나노튜브(Single-Walled Carbon Nanotubes)는 독특한 구조 및 물성에 따라 다기능성, 고기능성의 특징을 갖고 있기 때문에 앞으로 나노소자 구현을 위한 핵심소재로 각광받고 있다.^{1,3} 다른 재료에 비해 뛰어난 전기적 특성을 갖는 나노튜브는 50 가지가 넘는 개별적인 chiral 특성이 존재하여 금속성, 반금속성, 반도체성 나노튜브로 섞인 상태로 생산되어 나노소자 응용에 어려움이 있다.^{4,5} 따라서 전자소자로 응용하기 위해서는 전기적 구조에 따라 그 종류를 분리하는 기술들이 요구되고 있다. 교류전압을 이용한 나노튜브의 유전영동법은 2003 년 Krupе 그룹에서 발표한 이래로 나노튜브

분리 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있다.⁶ 교류전압을 이용한 유전영동법은 양 전극 사이에 고주파수의 교류 전기장을 인가하게 되면 용매 내에 분산되어 있던 유전입자들이 전기장의 밀도차 또는 극성을 띄는 계면활성제와의 상호작용에 의해 유도되는 나노튜브 표면 전도도(surface conductivity)에 따라 양성의 유전영동, 혹은 음성의 유전영동 (positive or negative dielectrophoresis)을 보여준다.^{5,7}

본 연구에서는 나노튜브 표면 전하의 조절에 따른 전도도 변화가 유전영동에서 탄소나노튜브의 거동에 미치는 영향을 이론적, 실험적 증명을 통해 알아보았다. 나노튜브의 전도도는 표면 전하량에 따라 비례하는 특성을 나타내고 있기 때문에,⁸ 나노튜브 개별화에 필요한 양이온/음이온 계면활성제의 분산 프로세스를 조절하게 되면 유전영동을 이용하여 전기적 특성별로 나노튜브의 선택적인 분리가 가능하였다.⁹ 전극사이에 선택적으로 침전된 나노튜브는 라만 스펙트럼(Raman spectrum) 비교 연구⁹ 와 전기적 특성평가를 통해 확인하였으며 이론연구를 통해

† 책임저자, 회원, 성균관대학교 기계공학부, 나노과학기술학부

E-mail : sbaik@me.skku.ac.kr

TEL : (031)290-7456 FAX : (031)290-5889

* 성균관대학교 나노과학기술학부

** 성균관대학교 기계공학부

유전영동에서의 표면 전하가 조절된 나노튜브의 거동을 예측할 수 있었다.

2. 나노튜브의 이론적 고찰

2.1 클라우시우스-모조티 인자

클라우시우스 모조티 인자(Clausius-Mossotti factor; CM factor)는 유전용매(dielectric medium)와 다른 유전상수를 갖는 입자간의 상관관계를 나타낸다.⁸ 본 연구에서는 유전 상수(dielectric constant or permittivity), 전기장의 주파수(frequency of electric field), 극성을 나타내는 계면활성제와 나노튜브의 상호작용에 의해 나타나는 표면 전도도(surface conductivity)로 이루어진 클라우시우스 모조티 인자의 실수값을 이용하였다. 이를 통해 나노튜브가 유전영동 조건하에 전기장의 세기가 강한 영역으로 이동하는 양성의 유전영동을 받는지, 약한 영역으로 이동하는 음성의 유전영동을 받게 되는지를 예측하였다.^{5,7}

식 (1)은 막대(rod)형상으로 가정한 나노튜브의 클라우시우스 모조티 인자의 유도식으로, 유전율과 나노튜브 형상에 대한 계수로 표현되었다.

$$f_{CM} = \frac{\overline{\varepsilon_p} - \overline{\varepsilon_m}}{\overline{\varepsilon_m} + (\overline{\varepsilon_p} - \overline{\varepsilon_m})L} \quad (1)$$

$$\overline{\varepsilon_p} = \varepsilon_p - i \frac{K_p}{\omega} \quad \overline{\varepsilon_m} = \varepsilon_m - i \frac{K_m}{\omega} \quad (2)$$

ε : permittivity

K : conductivity

ω : frequency

$$L = d^2/l^2[\ln(2l/d) - 1]$$

위의 식에서 p는 용매 내의 분산된 나노튜브, m은 분산 용매를 의미하고 L은 나노튜브의 depolarization 인자를 나타낸다.

Fig. 1은 10MHz의 부하 전기장의 주파수를 인가했을 때, 변수 α , β 에 대한 클라우시우스-모조티 인자를 표현하였다.

$$\alpha = \varepsilon_p / \varepsilon_m \quad (3)$$

$$\beta = K_p / K_m \quad (4)$$

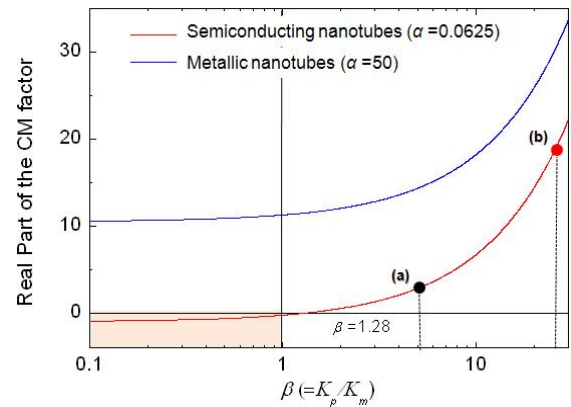


Fig. 1 Theoretical plot showing the variation in the real part of the Clausius-Mossotti (f_{CM}) factor as a function of two parameters, $\alpha = \varepsilon_p / \varepsilon_m$ and $\beta = K_p / K_m$. (a) $\beta = 4.19$ was calculated for the CTAB-SDS-SWNTs (b) $\beta = 13.23$ was calculated for the SDS-SWNTs

여기에서 β 값에 따라 변하는 금속성 나노튜브와 반도체성 나노튜브의 실수부 값을 표현하기 위하여 이전 연구에서 제시된 값을 참조하였다.⁹ L은 지름이 1nm, 길이가 800nm의 나노튜브의 형상으로 가정하여 10^{-5} 값을 얻었다. 더불어 1wt% SDS-D₂O 용액에서의 $\varepsilon_m = 80$ 과 $K_m = 0.0814$ S/m을 이용하여 계산한 결과를 Fig. 1에 나타내었으며 금속성 나노튜브는 $\varepsilon_p = 4000$ 으로, 반도체성 나노튜브는 $\varepsilon_p = 5$ 가정하였다.^{6,10} 따라서 금속성 나노튜브는 α 값이 40으로 β 값에 관계없이 항상 양의 유전영동을 보이지만, 반도체성 나노튜브의 경우 α 값이 0.0625로 β 의 값에 따라 양 혹은 음의 유전영동을 나타낼 수 있음을 보여준다.

2.2 탄소나노튜브의 표면전도도 조절

전해질 안에 존재하는 나노튜브의 전도도는 다음 식 (5)와 같이 표현된다.

$$K_p = K_{int} + \frac{2\lambda_s}{a} \quad (5)$$

K_{int} : internal particle conductivity

λ_s : surface conductance

a : radius of a spherical particle

λ_s 는 전해질 내의 입자 주변에 형성되는 전기

이중층(Electrical double layer)안의 반대이온(counterion)들의 움직임에 의해 발생하는 나노튜브의 표면전도도를 나타낸다.^{8,11} 이는 최외각에 전하를 갖는 계면활성제 이온이 나노튜브 표면에 흡착되어 발생하는 표면전하 밀도에 비례한다.⁸ 또한 나노튜브의 표면전하는 반대 극성을 가지는 계면활성제의 혼합 반응 및 중성화 반응으로 인하여 감소될 수 있으며, 이는 제타전위의 측정을 통해 나타낼 수 있다.¹² 이와 같은 이론을 근거로 하여, 이전 자료에서 제시한 값⁹ 과 더불어 CTAB-SDS-SWNT의 제타 포텐셜, 용액의 전도율을 측정하여 10MHz 주파수에서의 반도체성 나노튜브의 거동을 예측하였다. 제타 포텐셜은 ELS 스펙트럼(Otsuka Electronics, ELS-8000)을 통해 측정하였고, 용액의 전도율은 전도계(conductivity meter)로 측정하였다. (Hanna, HI2300) 제타 포텐셜과 전도율은 각각 SDS-SWNT 용액에서 -49.84mV, 0.0859 S/m의 값을 얻었고, CTAB-SDS-SWNT 용액은 -34.8mV 과 0.1238 S/m의 값을 얻었다. 따라서 위의 값을 통해 β 의 값을 계산한 결과, 상대적으로 SDS-SWNT에 비해 CTAB-SDS-SWNT의 값이 음의 유전영동에 가까워짐을 확인하였다. 비록 계산상의 결과에서 CTAB-SDS-SWNT의 값이 완전한 음의 유전영동 범위에는 속하지 않았지만 표면전하의 조절에 의해 유전영동의 거동이 변하는 것을 예측할 수 있었다.

3. 실험 개요 및 결과

3.1 탄소나노튜브의 표면전도도 조절

본 연구에 사용된 HIPco 단일벽 탄소나노튜브를 개별적으로 분산하기 위해 Deionized water에 음이온(anionic)의 성질을 갖는 SDS(sodium dodecyl sulfate) 계면활성제와 나노튜브를 넣어 homogenization, ultrasonication, ultracentrifugation 등의 분산과정을 거치게 된다.¹³ 이렇게 분산된 나노튜브의 표면은 계면활성제가 흡착되어 음이온의 특성을 나타내게 된다. 선택적인 분리에 적합한 표면전도도로 조절하기 위하여 양이온(cationic)의 성질을 갖는 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) 계면활성제를 1:1의 비율로 혼합하였다. 그 결과, 음극의 성질을 갖는 SDS에 양극의 성질을 갖는 CTAB이 결합하여 중성의 CTADS(hexadecyltrimethyl ammonium dodecyl sulfate)를 형성하게 되고¹² 양이온과 음이온의 전기적 결합으로 인하여 나노튜브의 표면전하가 중성화된

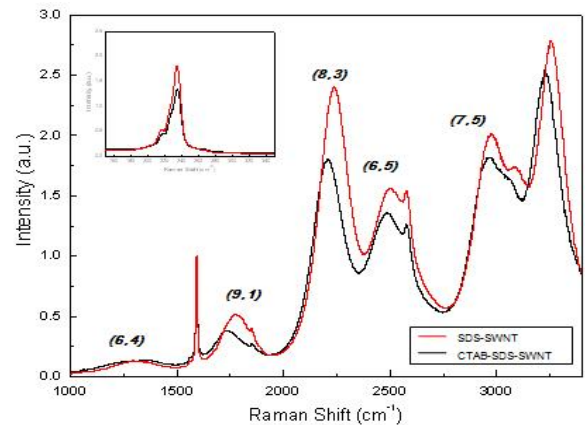


Fig. 2 Near infrared fluorescence emission of the CTAB-SDS-SWNT solution and SDS-SWNT solution. The Raman Radial Breathing Mode spectra is shown in the upper left corner

브는 라만 분광기(Raman spectroscopy)를 통해 분석되었다. 라만의 레이저는 785nm 여기(excitation)에서 사용되었으며 20mW의 세기로 측정되었다. Fig. 2는 G peak 대비 1480, 1990, 2475, 2670, 3170, 3440cm⁻¹에서 나타나는 Fluorescence peak를 비교하여 나노튜브의 분산정도를 보여주고 있다.¹⁴ SDS-SWNT 용액의 분산도와 CTAB-SDS-SWNT 용액의 라만 스펙트럼을 통해 비교한 결과, CTAB-SDS-SWNT의 개별적인 분산이 확보되었음을 나타내었다. Fig. 2에 첨가된 스펙트럼은 785nm에서 나타나는 Radial Breathing Mode(RBM)로, 267nm⁻¹ 부근에서 나타나는 Roping peak가 거의 발견되지 않는 것으로 보아, 나노튜브의 번들이나 로프형태로 응집된 정도가 적음을 나타내고 있다.¹⁵

3.2 유전영동을 이용한 선택적인 분리

개별적인 분산 처리법에 의하여 분산된 CTAB-SDS-SWNT 나노튜브는 유전영동의 조건에서 선택적인 거동을 나타내었다. Fig. 3은 갭이 3 μ m인 전극에 침전된 CTAB-SDS-SWNT 나노튜브의 Scanning Electron Microscope (SEM) 이미지이다. 분산된 CTAB-SDS-SWNT의 현탁액(decant)을 전극 위에 20 μ l 떨어뜨린 다음, 양 전극 사이에 주파수 10MHz에 7V_{pp}의 전압을 인가하였다. 전기장을 인가하고 1분이 지난 후, 전기장을 제거함과 동시에 질소(N₂)를 이용하여 전극 사이에 남아있는 현탁액을 제거하고 메탄올과 Deionized water로 나노튜브 주위에 남아있는 계면활성제를 제거하였다. 선택적으로 분리된 나노튜브는 전극사이에 네트워크를 형성하게 되고 이렇게 형성된 나노튜브 네트

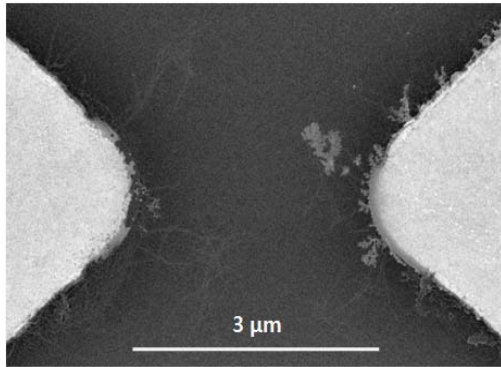


Fig. 3 SEM image of dielectrophoretically deposited nanotubes from the CTAB-SDS-SWNT suspension

워크는 레이저가 633nm 여기(excitation)의 라만 분광기(Raman spectroscopy)를 통해 분석되었다. 또한 상온에서 Semiconductor analyzer(Agilent, E5262A)와 Probe station (CASCADE RF-1)을 통해 전기적 특성을 확인하였다. Fig. 4 는 전극사이에 침전된 SDS-SWNT, CTAB-SDS-SWNT 의 633nm 라만 스펙트럼 결과를 보여준다. Hipco 나노튜브는 633nm 의 여기에 대하여 RBM 에서 금속성, 반도체성 나노튜브 둘 다 공진을 일으킨다. 실험 결과, 상대적으로 SDS-SWNT 는 반도체성 나노튜브 신호에 비해 금속성 나노튜브 신호가 더 크게 나타났지만, Chirality 가 (10,3), (7,5)영역대인 반도체성 나노튜브의 신호가 다소 남아있음을 확인할 수 있었다. 이에 반해, CTAB-SDS-SWNT 에서의 반도체성 나노튜브 신호는 검출되지 않았다. 이로써 동일한 유전영동 조건하에서 CTAB-SDS-SWNT 가 SDS-SWNT 에 비해 확실한 분리 거동을 나타내고 있음을 확인하였다. 금속성 나노튜브의 경우, 표면전도도와 상관없이 상대적으로 큰 유전율로 인하여 유전영동 조건하에서 항상 양의 유전영동을 나타내지만, 반도체성 나노튜브의 경우, 동일한 유전영동 조건하에서 나노튜브의 표면 전도도 조절로 인하여 반도체성 나노튜브의 거동이 달라져 라만 신호의 차이를 가져오게 된다.

Fig. 5 는 양 전극 사이에 네트워크를 형성한 CTAB-SDS-SWNT 에서 나타나는 전기전송 특성의 결과를 보여준다. 게이트 전압(Gate voltage)은 20V 에서 -20V 로 4V 씩 떨어뜨리며 조절하면서 소스-드레인 전류(Source-drain current)의 변화를 관찰하였다. 그 결과, 게이트 전압의 조절에도 불구하고 소스-드레인 전류가 거의 비슷한 값을 나타내었다. 이는 유전영동에 의하여 CTAB-SDS-SWNT 의 금

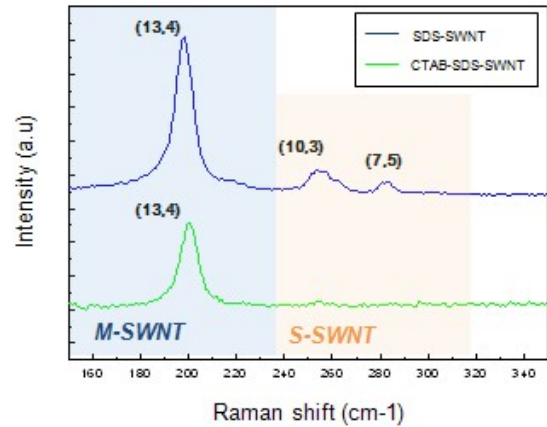


Fig. 4 633nm Raman spectra of the radial breathing mode regions of SDS-SWNT and CTAB-SDS-SWNT suspension

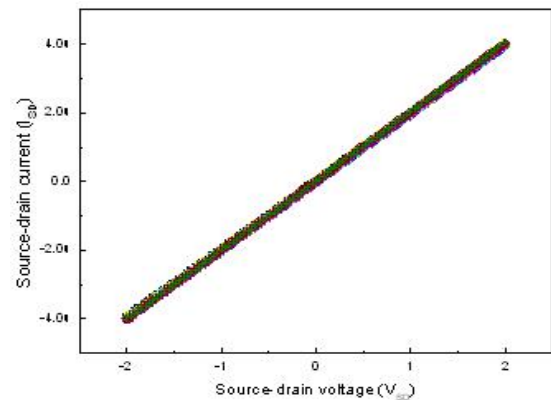


Fig. 5 Source-drain current as a function of source-drain voltage. Gate voltage was changed from -20 to 20V

속성 나노튜브만 전극 사이에 네트워크를 형성하였기 때문에 전류가 흐를 때 금속성의 전기적 특성을 나타내고 있음을 보여준다. 더불어 전극 사이에 흐르는 소스-드레인 전류의 전기적 특성은 이전에 제시한 라만 스펙트럼의 신호와도 일치함을 보여준다. 이로써 라만 스펙트럼 신호와 전극사이에 침전된 나노튜브에 흐르는 전기적 특성을 통하여 이론적인 증명에서 확인한 반도체성 나노튜브의 거동예측이 일치하고 있음을 보여주었다.

4. 결론

본 논문은 반대되는 전하를 띄는 두 계면활성제의 혼합으로 인한 반도체성 나노튜브의 표면 전도

도 조절이 유전영동 조건에서 나노튜브의 선택적인 거동을 나타냄을 알아보았다. 이 결과는 이론적인 검증과 실험적인 증명으로 확인하였다. 탄소 나노튜브의 표면 전하는 양(+)전하를 띄는 CTAB 과 음(-)전하를 띄는 SDS 의 1:1 비율로 혼합되었으며 전기적으로 중성의 표면 전도도를 나타내게 된다. 이러한 분산법에 의해 분산된 반도체성 나노튜브는 유전영동 조건하에서 음의 유전영동을 나타내게 되어 금속성 나노튜브와 반대방향으로 이동하는 결과를 보였다. 이는 라만 스펙트럼 측정과 전기적 특성평가를 통하여 유전영동 조건에서 전극 사이에 금속성 나노튜브만 침전된 결과를 확인하였다. 본 연구진은 향후 나노튜브의 소자 응용화를 위하여 전기적 성질에 따라 대량으로 나노튜브를 분리하는 기술을 수행할 것이다.

후 기

본 논문은 한국 과학기술 주관하의 21 세기 프론티어 연구개발 산업의 일환인 나노메카트로닉스 기술개발산업단의 연구비 지원(05K1401-00410)으로 이루어졌다.

참고문헌

- (1) McEuen, P., 2000, "Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. World*, Vol.13, No.6, pp.31~36.
- (2) Avouris, Ph., 2002, "Molecular Electronics with Carbon Nanotubes," *Acc. Chem. Res.*, Vol.35, pp.1026~1034.
- (3) Tans, S. J., Verschueren, A. R. M. and Dekker, C., 1998 "Room-Temperature Transistor Based on Single Carbon Nanotubes," *Nature*, Vol. 393, pp. 49~52.
- (4) Peng, H., Alvarez, N. T., Kittrell, C., Hauge, R. H., Schmidt, H. K. J., 2006, "Dielectrophoresis field flow fractionation of single-walled carbon nanotubes," *Am. Chem. Soc.*, Vol.128, No.26, pp.8396-8397.
- (5) Baik, S., Usrey, M., Rotkina, L., Strano, M. S. J., "Using the Selective Functionalization of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes to Control Dielectrophoretic Mobility," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, pp. 15560~15564.
- (6) Krupke, R., Hennrich, F., Lohneysen, H., Kappes, M., 2003, "Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, Vol.301, pp.344~347.
- (7) Krupke, R., Hennrich, F., Kappes, M. and Lohneysen, H., 2004, "Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes," *Nano Letter*, Vol. 4(8), pp.1395~1399.
- (8) Morgan, H. J., Green, N. G., 2003, AC Electro - kinetics: Colloids and Nanoparticles, Research Studies Press Ltd., Philadelphia, PA, Chapters 6 and 7,
- (9) Kim, Y. J., Hong, S., Jung, S. H., Strano, M. S., Choi, J. B., Baik, S. J., 2006, "Dielectrophoresis of Surface Conductance Modulated Single-Walled Carbon Nanotubes Using Catanionic Surfactants," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 1541~1545.
- (10) Pichler, T., Knupfer, M., Golden, M. S., Fink, J., 1998, "Localized and Delocalized Electronic States in Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, pp. 4729~4732.
- (11) Green, N. G., Morgan, H. J., 1997, "Dielectrophoretic separation of nano-particles," *Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 30, no.11, pp. L41-L44.
- (12) Tomašić, V., Štjefanić, I., Filipović - Vinceković, 1999, "Adsorption, Association and Precipitation in Hexadecyltrimethylammonium Bromide/Sodium Dodecyl Sulfate Mixtures," *Colloid Polym. Sci.*, Vol. 277, pp. 153~163.
- (13) O'Connell, M. J., Bachilo, S., Huffman, C., Moore, V. C., Strano, M. S., Haroz, E., Rialon, K., Boul, B., Noon, W., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R. H., Weisman, R., Smalley, R. E., "Band Gap Fluorescence from individual Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 297, pp. 593~596.
- (14) Heller, D., Baik, S., Eurell, T., Strano, M. S., 2005, "Single-Walled Carbon Nanotube Spectroscopy in Live Cells: Towards Long-Term Labels and Optical Sensors" *Adv. Mater.*, Vol. 17, pp. 2793
- (15) Yoon, D. K., Kang, S. J., Choi, J. B., Kim, Y. J., Baik, S., 2007, "The Evaluation of Individual Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Absorption and Fluorescence Spectroscopic Techniques," *J. Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 7, pp. 1~4.