

# 마이크로유체칩을 이용한 탄소나노튜브의 속성 분리 연구 Chiral Separation of Carbon Nanotube Using Microfluidics Chip

\*,#한창수<sup>1</sup>, 신동훈<sup>1</sup>, 김덕종<sup>1</sup>, 강준모<sup>2</sup>, 백승현<sup>2</sup>  
 \*#C.-S. Han(cshan@kimm.re.kr)<sup>1</sup>, D. H. Shin<sup>1</sup>, D. Kim<sup>1</sup>, J. Kang<sup>2</sup>, S. Baek<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> 한국기계연구원 나노역학실, <sup>2</sup> 성균관대학교 기계공학부

Key words : carbon nanotube, chiral separation, microfluidics chip

## 1. 서론

탄소나노튜브는 나노크기의 사이즈에 뛰어난 물리적 성질 때문에 여러 응용 분야에서 이상적인 후보물질로 고려되고 있다. 특히, 금속성 나노튜브는 주로 복합체의 전도성 향상 및 배선등에의 활용성이 크며, 반도체성 나노튜브는 다양한 센서와 반도체 메모리 소자의 제작에 활용된다. 그러나 지금까지의 합성방법은 주로 반도체성과 금속성이 혼합된 형태로 만들어지게 되며, 이를 성장 시에 조절할 수 없는 문제를 가지고 있다. 다양한 방법들이 이 문제를 해결하기 위해 시도되고 있다. 우선, 성장방법에 있어서도 특정한 속성의 나노튜브가 더 많이 자라게 하기 위한 시도들이 진행되어오고 있으며, 그 외에도 물리적 및 화학적인 방법을 이용한 분리기술이 개발되고 있다. 최근에 원심분리를 이용한 분리방법은 금속성과 반도체성을 고순도로 분리할 수 있다는 확실한 결과를 보여주고 있으며<sup>1</sup>, 이후에 아가로즈 젤(Agarose Gel)을 이용한 분리방법도 분리 효율성이 매우 높은 방법으로서 최근들어 효율이 높은 분리 방법들이 개발되고 있다<sup>2</sup>. 하지만 아직까지 대량, 고순도, 연속으로 나노튜브를 분리할 수 있는 방법이 개발되지 못하고 있으며, 본 연구에서는 이러한 고효율의 분리를 위한 기초연구의 결과를 제시하고자 한다.<sup>3</sup>

## 2. 장치구성 및

그림 1에서는 본 논문에서 제시하고 있는 H 자 형의 마이크로유체칩 (Microfluidics Chip)을 이용한 나노튜브의 분리방법에 대한 개요를 소개하고 있다. 이 칩은 중앙에 나노튜브를 전기장에 의해 아래쪽 채널에서 위쪽 채널로 이동하게 하는 마이크로전극을 장착하였으며, 이 중앙부분에서 입구부분의 두 채널이 만날 수 있도록 공간이 열려있는 구조이다. 이 두 채널은 각각 층류유동 (Laminar flow)에 의해 상호 확산(Diffusion)이 최소화되도록 유속을 조절하는 것이 중요하다.

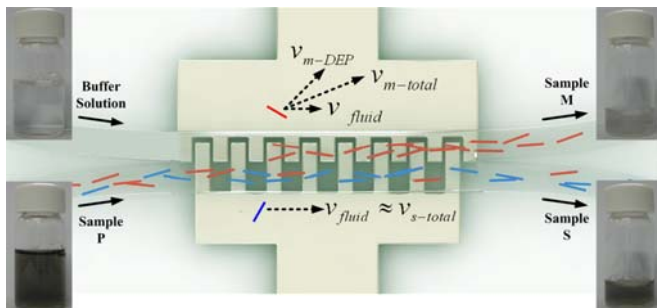


Fig. 1 Schematic of the experimental setup. The separation mechanism based on dielectrophoresis is shown. Metallic SWNTs (red rods) were subjected to a significantly larger dielectrophoretic force, perpendicular to the direction of the flow, than semiconducting SWNTs (blue rods)

그림 1에서 나타난 바와 같이 나노튜브가 전극에서 가해지는 유전영동힘(Dielectrophoretic force)에 의해 분리되는 원리는 매우 간단하다. 아래쪽 입구에서는 금속성과 반도체성이 혼재된 원료(Pristine)가 용액에 분산되어 들어오게

되고, 위쪽 입구에서는 나노튜브가 없는 버퍼용액이 들어오게 된다. 이 두 용액은 층류유동에 의해 각자의 채널에 따라 흐르게 되며 전기장에 의한 인력이 없을 시에는 서로 섞이지 않고 각자의 채널 출구로 빠져나가게 된다. 금속성의 나노튜브는 반도체성 나노튜브에 비해 유전상수가 매우 크기 때문에 불균일한 전기장에 의해 발생한 유전영동힘에 의해 큰 힘을 받게 되고 전기장의 구배가 큰 쪽으로 이동하게 되며, 반대로 반도체성의 나노튜브는 상대적으로 매우 적은 힘을 받거나 반대방향으로 힘을 받게 된다. 여기서 중요한 것은 흐르는 유동에 의한 힘이 금속성 나노튜브의 이동을 방해할 정도로 크지 않아야 하며, 또한 반도체성의 나노튜브가 위 채널로 확산되지 않을 정도의 크기를 가져야 한다는 점이다. 즉, 그림에서 나타난 것과 같이

$$F_{m-DEP} > F_{fluid} > F_{s-DEP} \quad (1)$$

의 관계가 성립해야 분리가 이루어진다. 이 때,  $F_{m-DEP}$ 는 금속성 나노튜브에 가해지는 유전영동힘이고,  $F_{fluid}$ 는 유체의 흐름에 의해 가해지는 힘이며,  $F_{s-DEP}$ 는 반도체성 나노튜브에 가해지는 유전영동힘을 나타낸다. 또한  $F_{m-DEP}$ 는 채널을 가로질러서 나노튜브를 이동시킬 수 있을 정도의 힘을 가지고 있어야 한다.

본 실험에서 사용한 나노튜브를 샘플 P 라 칭하고, 분리된 후의 샘플을 그림 1에 나타난 것과 같이 샘플 M, 샘플 S 로 칭하기로 한다. 샘플 P 는 기존의 판매되는 Hipco 나노튜브를 초음파분산 및 원심분리를 통해 개별화 과정을 수행하였다. 개별화된 나노튜브는 그렇지 않은 것에 비해 Absorption 측정결과에  $S_{11}$  영역에서 피크들이 크고 뚜렷하게 나타나는 특징이 있다.

## 3. 결과 및 토의

그림 2에서는 UV-vis-NIR(UltraViolet-visible-Near Infrared) 흡광스펙트럼의 측정결과를 나타낸 것이다. 이 때, 반도체 나노튜브의  $S_{11}$  및  $S_{22}$  반호프변환(Van Hoff Transition)은 각각 830-1600nm 와 600-800nm 영역이다. 또한 금속성 나노튜브의 경우는 440-645nm 의 영역에서의 Peak 들을 포함한다.

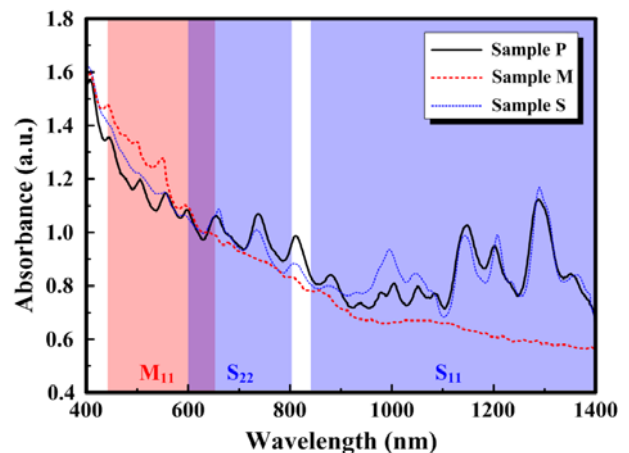


Fig. 2 UV-Vis-nIR spectra of nanotube suspensions before and after separation. The spectra were normalized for comparison.

그림 2에서 나타나듯이  $M_{11}$  영역에서의 나노튜브의 경

우에는 샘플 P 에 비해 샘플 M 의 Peak 의 크기가 매우 증가했음을 알 수 있다. 또한 샘플 S 의 peak 는 상대적으로 감소했음을 알 수 있다. 이는 원 샘플이 금속성과 반도체성으로 분리되었음을 시사하고 있다. 마찬가지로 금속성 나노튜브로 분리되었을 것으로 기대되는 샘플 M 의 경우에는 기대대로 S<sub>11</sub> 및 S<sub>22</sub> 영역에서 Peak 가 거의 사라진 것을 확인할 수 있었으며, 이는 금속성 나노튜브가 고순도로 분리되었음을 보여주고 있다. 금속성이 원 샘플에서 빠져나가게 되면 반도체성이 풍부한 샘플이 남게 되는 것은 당연한 결과이지만, 우리가 관심이 있는 부분은 분리된 반도체성 나노튜브에 금속성 나노튜브가 얼마나 남아있느냐 이다. 흡광스펙트럼에서는 분리된 반도체성 나노튜브 샘플 S 이 경우에는 원 샘플의 Peak 를 S<sub>11</sub> 및 S<sub>22</sub> 영역에서 잘 따라가고 있는 것을 볼 수 있었으며, 마찬가지로 금속성 영역(M<sub>11</sub>)에서는 Peak 가 상대적으로 많이 감소했음을 알 수 있다. 다만, 금속성이 완전히 사라졌는지의 여부는 본 자료만으로 평가하기는 부족하다.

보다 분명한 실험결과는 라만스펙트럼의 측정결과를 토대로 판단할 수 있다. 원 샘플 및 분리된 샘플에 대해 라만 측정결과를 그림 3 에 나타내었다.

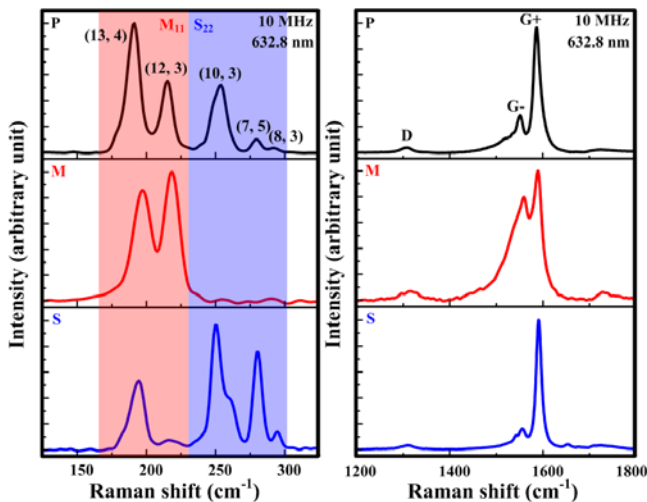


Fig. 3 . Raman and near-infrared fluorescence spectra before and after separation. The radial breathing mode and G mode spectra were measured at an excitation wavelength of 632.8 nm. The data from top to bottom correspond to samples P, M, and S.

원 샘플의 경우에는 M<sub>11</sub> 및 S<sub>22</sub> 영역에서 다양한 크기의 Peak 가 생겼음을 알 수 있었으며, 분리된 샘플 M, S 에서는 각각 금속성 영역 및 반도체성 영역에서 Peak 들이 분리되었음을 나타내고 있다. 특히, 금속성 나노튜브로 분리된 샘플 M 의 경우에는 S<sub>22</sub> 영역에서 Peak 가 거의 없음을 알 수 있었으며, 이와 대조적으로 반도체성 나노튜브 샘플 S 에서는 금속성 나노튜브의 Peak 가 일부 남아있음을 관찰할 수 있었다. 이는 분리되는 과정에서 금속성 나노튜브가 그림 1 의 위쪽 채널로 이동하지 못한 나노튜브가 샘플 S 의 아래 채널로 반도체 나노튜브와 함께 흘러 들어갔음을 시사하고 있다. 이러한 실험결과는 라만 신호의 G 모드 피크에서도 같은 양상을 보여주고 있다. 금속성 샘플 M 의 경우에는 상대적으로 G 피크가 G<sup>+</sup> 피크에 비해 상대적으로 매우 증가하였으며, 이는 금속성 성분의 증가를 의미하게 된다. 반대로 반도체성 나노튜브는 G 피크가 상대적으로 감소했음을 보여주며, 이는 금속성 나노튜브가 줄어들었음을 시사하고 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 마이크로 유체칩을 이용하여 H 형태의

채널에서 금속성과 반도체성이 혼재된 탄소나노튜브를 분리하는 실험을 수행하였다. 실험의 결과로 매우 순도가 높은 금속성 나노튜브를 얻을 수 있었으며, 반도체성 나노튜브도 반도체성이 매우 풍부한 샘플을 얻을 수 있었다. 이러한 실험결과를 평가하기 위해 흡광스펙트럼 및 라만스펙트럼의 측정을 통해 분리도를 평가하였다. 그 결과로 본 연구에서 제시한 분리방법이 매우 효율적이고 신뢰성이 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서 개발된 방법은 향후 대량화를 통해 산업에 활용이 가능한 수준으로 양을 확대하게 되면 향후 나노튜브 산업에 크게 활용될 수 있을 것으로 보인다.

#### 후기

본 연구는 21C 프론티어 사업인 나노메카트로닉스사업단의 지원에 의해 이루어졌음을 밝힙니다.

#### 참고문헌

1. Arnold, M. S., Green, A. A., Hulvat, J. F., Stupp, S. I. and Hersam, M. C., "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation," *Nature Nanotechnology*, **1**, 60-65, 2006.
2. Tanaka T., Jin H., Miyata Y., Fujii S., Suga H., Naitoh Y., Minari T., Miyadera T., Tsukagoshi K. and Kataura H., "Simple and Scalable Gel-Based Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, **9**, 1497-1500, 2009.
3. Shin D. H., Kim J.-E., Shim H. C., Song J.-W., Yoon J.-H., Kim J., Jeong S., Kang J., Baik S. and Han C.-S., "Continuous Extraction of Highly Pure Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes in a Microfluidic Channel," *Nano Letters*, **8**, 4380-4385, 2008.