(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0042363
(43) 공개일자 2014년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0109058
(22) 출원일자 2012년09월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
코오롱인더스트리 주식회사
경기도 과천시 별양상가2로 42, 코오롱타워 (별양동)
고려대학교 산학협력단
서울시 성북구 안암로 145 (안암동)
(72) 발명자
이광진
경기 용인시 기흥구 강남서로 94, 103동 401호 (구갈동, 강남마을1단지코오롱하늘채수)
박희등
경기 성남시 분당구 정자일로 80, 407동 1302호 (정자동, 상록마을4단지아파트)
문희완
서울 서대문구 통일로25길 30, 104동 1007호 (홍제동, 한양아파트)
(74) 대리인
특허법인천문

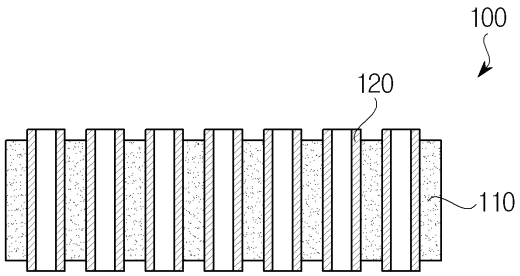
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **탄소 나노튜브 막 및 그 제조방법**

(57) 요 약

높은 유체 투과도(high fluid permeability)를 가질 뿐만 아니라 20bar 이상의 높은 압력 하에서도 손상 없이 이용될 수 있을 정도의 높은 기계적 강도를 갖는 탄소 나노튜브 막 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명의 탄소 나노튜브 막은 고분자층; 및 상기 고분자층에 박혀 있으며(embedded) 유체 수송을 위한 채널로서 기능을 하는 다수의 탄소 나노튜브들을 포함하되, 상기 탄소 나노튜브들 각각의 양 말단들은 개방되어 있고, 상기 탄소 나노튜브들의 면밀도는 1×10^{11}개/cm^2 이상이고, 상기 고분자층은 보이드를 갖지 않는(void-free) 불투수층(impermeable layer)이고, 상기 고분자층은 폴리우레탄을 포함한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

탄소 나노튜브 막에 있어서,

고분자층; 및

상기 고분자층에 박혀 있으며(embedded) 유체 수송을 위한 채널로서 기능을 하는 다수의 탄소 나노튜브들을 포함하되,

상기 탄소 나노튜브들 각각의 양 말단들은 개방되어 있고,

상기 탄소 나노튜브들의 면밀도는 1×10^{11}개/cm^2 이상이고,

상기 고분자층은 보이드를 갖지 않는(void-free) 불투수층(impermeable layer)이고,

상기 고분자층은 폴리우레탄을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자층은 일액형 폴리우레탄으로부터 형성된 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막.

청구항 3

수직으로 배열된 다수의 탄소 나노튜브들의 어레이(array)를 기판 상에 형성시키는 단계;

상기 다수의 탄소 나노튜브들 사이로 고분자 용액을 주입하는 단계;

상기 탄소 나노튜브들의 면밀도가 1×10^{11}개/cm^2 이상이 되도록 상기 탄소 나노튜브들을 고밀도화하는(densifying) 단계; 및

상기 탄소 나노튜브들을 상기 기판으로부터 분리하는 단계를 포함하되,

상기 탄소 나노튜브들의 고밀도화 단계와 상기 탄소 나노튜브들을 상기 기판으로부터 분리하는 단계는 적어도 부분적으로 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 고분자 용액을 주입하는 단계는,

에탄올, 아세톤 및 디메틸아세트아미드로 구성된 그룹으로부터 선택되는 휘발성 용매에 일액형 폴리우레탄을 혼합하여 1 내지 20 cPs의 점도를 갖는 고분자 용액을 제조하는 단계 - 여기서, 상기 휘발성 용매에 대한 상기 일액형 폴리우레탄의 부피비는 10 내지 60%임 -; 및

상기 탄소 나노튜브들의 어레이의 제1 측면을 통해 상기 고분자 용액을 상기 어레이에 가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 고분자 용액을 주입하는 단계는,

상기 제1 측면을 통해 상기 고분자 용액을 상기 어레이에 가한 후에, 상기 탄소 나노튜브들의 어레이의 제2 측면을 통해 상기 고분자 용액을 상기 어레이에 가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브들의 고밀도화 단계는,

상기 탄소 나노튜브들의 어레이의 상기 제1 측면에 압력을 가하는 단계; 및,

이어서, 상기 탄소 나노튜브들의 어레이의 상기 제2 측면에 압력을 가하는 단계를 포함하고,

상기 제1 측면을 통해 상기 고분자 용액을 상기 어레이에 가하는 단계와 상기 제1 측면에 압력을 가하는 단계는 동시에 수행되고,

상기 제2 측면을 통해 상기 고분자 용액을 상기 어레이에 가하는 단계와 상기 제2 측면에 압력을 가하는 단계는 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브들의 고밀도화 단계는 상기 탄소 나노튜브들의 길이 방향에 수직인 방향으로 상기 탄소 나노튜브들의 어레이에 압력을 가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브들의 고밀도화 단계는 상기 주입된 고분자 용액의 용매를 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 고분자 용액을 주입하는 단계와 상기 탄소 나노튜브들의 고밀도화 단계는 적어도 부분적으로 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 기판으로부터 분리된 탄소 나노튜브들의 양 말단들을 개방시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브들 각각의 양 말단들을 개방시키는 단계는 산으로 상기 말단들을 선택적으로 에칭하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브들 각각의 양 말단들을 개방시키는 단계는 플라즈마로 상기 말단들을 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소 나노튜브 막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는, 높은 유체 투과도(high fluid permeability)를 가질 뿐만 아니라 20bar 이상의 높은 압력 하에서도 손상 없이 이용될 수 있을 정도의

높은 기계적 강도를 갖는 탄소 나노튜브 막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소 나노튜브는 유용하면서도 신규한 특성을 가지고 있어 전기, 화학, 광학, 및 여과 등의 다양한 분야들에서 폭넓게 이용되고 있다. 특히, 매우 작은 직경으로 말미암아, 탄소 나노튜브는 탁월한 이온 제거 능력을 갖는다. 탄소 나노튜브의 입구가 적절한 작용기에 의해 변형된다면 상기 이온 제거 능력이 더욱 향상될 수도 있다. 한편, 탄소 나노튜브는 매우 작은 직경을 가짐에도 불구하고 매우 큰 유체 투과도를 나타낸다. 이러한 고유 특성에 기인하여, 탄소 나노튜브는 여과 분야, 특히 해수 담수와 분야에서 탈월한 성능을 발휘할 수 있다.

[0003] 해수 담수화를 위한 방법들 중에는 역삼투(Reverse Osmosis: RO)를 이용한 방법이 있다. 지구 온난화 영향으로 물부족이 더욱 심해지고 있는 요즘, 해수는 인류에 필요한 신선한 물을 얻어낼 수 있는 잠재적 원천으로 주목받고 있다. 그러나, 해수에 포함되어 있는 다량의 염분으로 인해 해수를 생활에 직접 이용하는 것은 부적절하다. 따라서, 해수로부터 염을 제거하는 담수화 작업(desalination)이 선행되어야 한다.

[0004] 전형적인 역삼투 담수화 공정에 의하면, 염 용액의 삼투압을 초과하는 고압이 반투막을 통해 염 용액에 가해짐으로써 상기 용액에 용해되어 있는 이온이 제거되고 순수한 물만이 상기 반투막을 통과하게 된다.

[0005] 역삼투 담수화 공정에 현재 이용되고 있는 반투막은 셀룰로오스 아세테이트 고분자 또는 폴리아미드 고분자에 기반한 것이다. 이러한 반투막에는 얇고 치밀한 장벽층이 존재하기 때문에 물의 반투막 통과 속도가 낮을 수밖에 없다[이때, "용액-확산 메커니즘"에 의해 물이 반투막을 통과하게 되는데, "용액-확산 메카니즘"에 의하면, 물이 반투막의 업스트림 측에 흡수(absorb)된 후, 압력에 의해 반투막을 통해 확산하고, 다운스트림 측으로 배출(desorb)된다]. 따라서, 우수한 투과유량(water flux) 및 높은 염 제거율을 달성하기 위해서는 매우 높은 압력이 가해질 것이 요구되는데, 이것은 에너지 소비를 증가시켜 담수화 비용을 증가시키는 문제점이 있다.

[0006] 위와 같은 문제를 해결하기 위하여, 다수의 탄소 나노튜브들이 채널 역할을 수행하는 탄소 나노튜브 막을 이용한 해수 담수화가 활발히 연구되고 있다.

[0007] 예를 들어, 국제특허공개 WO2007/025104호(이하, 제1 선행기술)는 화학기상증착(CVD)에 의해 기판 상에 수직으로 배열된(vertically-aligned)(즉, 투과되는 물의 흐름과 평행하게 배열된) 탄소 나노튜브들의 어레이를 형성하고 CVD 공정을 통해 실리콘 질화물(silicon nitride)으로 탄소 나노튜브들 사이의 갭을 충진한 후 상기 기판을 제거하는 내용을 개시하고 있다. 그러나, 실리콘 질화물 증착을 위한 CVD 공정은 막 제조를 복잡하고 어렵게 한다는 문제가 있다. 더욱이, CVD에 의한 실리콘 질화물 증착 시 고온으로 인해 탄소 나노튜브에 손상이 유발될 수 있을 뿐만 아니라 탄소 나노튜브와 실리콘 질화물 사이의 접착 불량으로 누수가 발생할 수 있는 문제점이 있다.

[0008] 미국특허 제7,611,628호(이하, 제2 선행기술)는 기판 상에 수직으로 배열된 탄소 나노튜브들의 매트(mat)를 형성한 후, 폴리머가 용해되어 있는 용액을 상기 매트 상에 스핀 코팅하고, 최종적으로 상기 기판을 제거함으로써 막을 제조하는 내용을 개시하고 있다. 그러나, 상술한 제1 선행기술과 유사하게, 폴리머가 용해되어 있는 용액으로 탄소 나노튜브들 사이의 갭을 충진하는 공정과 상기 기판을 제거하는 공정이 각각 별개의 공정으로 수행되어야 하기 때문에 제조 공정이 복잡하고, 탄소 나노튜브들의 면밀도가 충분히 크지 못해 만족할만한 유체 투과도를 나타내지 못하며, 그렇게 제조된 막의 기계적 강도가 충분하지 못하여 해수의 삼투압 이상의 압력(즉, 20 bar 이상의 압력)을 견딜 수 없기 때문에 해수 담수화를 위한 역삼투 공정에 실제로 응용될 수 없다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 탄소 나노튜브 막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 측면은 높은 유체 투과도를 가질 뿐만 아니라 20bar 이상의 높은 압력 하에서도 손상 없이 이용될 수 있을 정도의 높은 기계적 강도를 갖는 탄소 나노튜브 막을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 측면은 높은 유체 투과도를 가질 뿐만 아니라 20bar 이상의 높은 압력 하에서도 손상 없이 이용될 수 있을 정도의 높은 기계적 강도를 갖는 탄소 나노튜브 막을 상대적으로 단순한 공정을 통해 용이하게 제조

할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 특징 및 이점들이 이하에서 기술될 것이고, 부분적으로는 그러한 기술로부터 자명할 것이다. 또는, 본 발명의 실시를 통해 본 발명의 또 다른 특징 및 이점들이 추가적으로 파악될 수 있을 것이다. 본 발명의 목적들 및 다른 이점들은 첨부된 도면은 물론이고 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위에서 특정된 구조에 의해 실현되고 달성될 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 측면으로서, 고분자층; 및 상기 고분자층에 박혀 있으며(embedded) 유체 수송을 위한 채널로서 기능을 하는 다수의 탄소 나노튜브들을 포함하되, 상기 탄소 나노튜브들 각각의 양 말단들은 개방되어 있고, 상기 탄소 나노튜브들의 면밀도는 1×10^{11}개/cm^2 이상이고, 상기 고분자층은 보이드를 갖지 않는(void-free) 불투수층(impermeable layer)이고, 상기 고분자층은 폴리우레탄을 포함하는 탄소 나노튜브 막이 제공된다.

[0014] 본 발명의 다른 측면으로서, 수직으로 배열된 다수의 탄소 나노튜브들의 어레이(array)를 기판 상에 형성시키는 단계; 상기 다수의 탄소 나노튜브들 사이로 고분자 용액을 주입하는 단계; 상기 탄소 나노튜브들의 면밀도가 1×10^{11}개/cm^2 이상이 되도록 상기 탄소 나노튜브들을 고밀도화하는(densifying) 단계; 및 상기 탄소 나노튜브들을 상기 기판으로부터 분리하는 단계를 포함하되, 상기 탄소 나노튜브들의 고밀도화 단계와 상기 탄소 나노튜브들을 상기 기판으로부터 분리하는 단계는 적어도 부분적으로 동시에 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 막의 제조방법이 제공된다.

[0015] 위와 같은 일반적 서술 및 이하의 상세한 설명 모두는 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 특허청구범위의 발명에 대한 더욱 자세한 설명을 제공하기 위한 것으로 이해되어야 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 탄소 나노튜브 막은 높은 유체 투과도를 가질 뿐만 아니라 20bar 이상의 높은 압력 하에서도 손상 없이 이용될 수 있을 정도의 높은 기계적 강도를 갖기 때문에 해수 담수화를 위한 역삼투 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 의하면, 위와 같이 해수 담수화를 위한 역삼투 공정에 탁월한 성능을 발휘할 수 있는 탄소 나노튜브 막이 상대적으로 단순한 공정을 통해 용이하게 제조될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 탄소 나노튜브 막의 단면도이고,

도 2 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 탄소 나노튜브 막의 제조방법을 설명하기 위한 공정 단면도들이고,

도 6은 본 발명의 탄소 나노튜브 막의 제조방법을 실행하기 위한 장치의 일 예를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.

[0020] 본 명세서에서 사용되는 용어 "보이드를 갖지 않는(void-free)"은 ASAP2010 BET 장비를 통해 기공 크기 분포(pore size distribution)을 측정한 결과 90% 이상의 기공들이 상기 탄소 나노 튜브 막의 평균 내직경보다 작게 측정됨을 의미한다.

[0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 탄소 나노튜브 막 및 그 제조방법의 실시예들을 구체적으로 설명한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 탄소 나노튜브 막의 단면도이다. 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 탄소 나노튜브 막(100)은 고분자층(110) 및 상기 고분자층(100)에 박혀 있으며 유체 수송을 위한 채널로서 기능을 하

는 다수의 탄소 나노튜브들(120)을 포함한다.

[0023] 상기 탄소 나노튜브들(120)은 수직으로 배열되어 있으며, 단일 벽 탄소 나노튜브, 이중 벽 탄소 나노튜브, 또는 다중 벽 탄소 나노튜브일 수 있다. 본 명세서에서 탄소 나노튜브들(120)이 수직으로 배열되어 있다는 것은 탄소 나노튜브들(120)이 막(100)을 투과하는 유체의 흐름과 실질적으로 평행하게 배열되어 있음을 의미한다.

[0024] 상기 탄소 나노튜브들(120) 각각의 양 말단들은 개방되어 있고, 탄소 나노튜브들(120)의 기공은 약 6nm 이하의 평균 외직경 및 약 3nm 이하의 평균 내직경을 가지며, 상기 탄소 나노튜브들(120)의 개방된 말단들 중 적어도 하나는 하전된 또는 하전되지 않은 작용기를 가질 수 있다. 따라서, 위와 같은 작용기 및/또는 입체 장애(steric hindrance) 효과 덕분에 본 발명의 탄소 나노튜브 막(100)은 우수한 유체 투과도 및/또는 염 배제율을 가질 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 탄소 나노튜브들(120)의 면밀도가 1×10^{11}개/cm^2 이상이다. 즉, 유체 수송을 위한 채널(즉, 기공) 역할을 하는 탄소 나노튜브들(120)의 단위 면적당 개수가 매우 많기 때문에 본 발명의 탄소 나노튜브 막(100)은 높은 유체 투과도를 가질 수 있다.

[0026] 본 발명의 상기 고분자층(110)은 보이드를 갖지 않는(void-free) 불투수층(impermeable layer)이다. 전술한 바와 같이, 용어 "보이드를 갖지 않는(void-free)"은 ASAP2010 BET 장비를 통해 기공 크기 분포(pore size distribution)을 측정한 결과 90% 이상의 기공들이 상기 탄소 나노 튜브 막의 평균 내직경보다 작게 측정됨을 의미한다. 따라서, 유체는 실질적으로 탄소 나노튜브들(120)만을 통해서 본 발명의 탄소 나노튜브 막(100)을 통과할 수 있다.

[0027] 상기 고분자층(110)은 폴리우레탄을 포함한다. 구체적으로, 상기 고분자층(110)은 에탄올, 아세톤 및 디메틸아세트아미드로 구성된 그룹으로부터 선택되는 휘발성 용매에 상온(25℃) 및 상압(1 atm)에서 용해될 수 있는 수분-경화형의 일액형 폴리우레탄(moisture-curing one component polyurethane)으로부터 형성될 수 있다.

[0028] 본 발명에 의하면, 다수의 탄소 나노튜브들(120) 사이의 공간이 상기 고분자층(110)에 의해 모두 채워져 있는 상태이기 때문에 20bar 이상의 높은 내압성을 갖는다.

[0029] 이하에서는 도 2 내지 도 5를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소 나노튜브 막의 제조방법을 구체적으로 설명한다.

[0030] 도 2 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 탄소 나노튜브 막의 제조방법을 설명하기 위한 공정 단면도들이다.

[0031] 먼저, 도 2에 예시된 바와 같이, 통상의 상압 화학기상증착(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition: APCVD) 공정을 통해, 수직으로 배열된 다수의 탄소 나노튜브들(121)의 어레이(array)를 기판(10) 상에 형성시킨다. 예를 들어, 에틸렌, 수소, 아르곤 등이 공정 가스로서 사용될 수 있다. 탄소 나노튜브들(121)의 성장을 촉진하기 위하여, 실리콘 상에 증착된 금속 박막이 기판(10)으로 사용될 수 있다. 이러한 금속 촉매 층은 단일 벽 또는 이중 벽 탄소 나노튜브들(121)이 기판(10) 상에 실질적으로 수직으로 배열될 수 있도록 한다.

[0032] 이렇게 형성된 탄소 나노튜브들(121)은 약 0.1 내지 1 mm의 길이를 갖고, 약 6nm 이하의 평균 외직경 및 약 3nm 이하의 평균 내직경을 갖는다. 탄소 나노튜브들 사이 간격(interstitial space)은 약 20 내지 50 nm이다.

[0033] 일단 기판(10) 상에 수직으로 배열된 다수의 탄소 나노튜브들(121)의 어레이가 형성되면, 도 3에 예시된 바와 같이, 상기 다수의 탄소 나노튜브들(121) 사이로 고분자 용액(111)을 주입하고, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 면밀도가 1×10^{11}개/cm^2 이상이 되도록 상기 탄소 나노튜브들(121)을 고밀도화하며, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 대부분을 상기 기판(10)으로부터 분리한다.

[0034] 상기 고분자 용액(111)은 상기 탄소 나노튜브들(121) 사이의 높은 종횡비(aspect ratio)의 갭을 완벽히 채움으로써 상기 탄소 나노튜브들(121)들이 막의 유일한 기공들로서 기능을 할 수 있도록 하는 물질인 것이 바람직하다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 고분자 용액(111)은 에탄올, 아세톤 및 디메틸아세트아미드로 구성된 그룹으로부터 선택되는 휘발성 용매에 고분자를 용해시킴으로써 제조될 수 있으며, 1 내지 20 cPs의 점도를 갖는다. 상기 휘발성 용매에 대한 상기 고분자의 부피비는 10 내지 60%이다.

[0036] 상기 고분자는 에탄올, 아세톤 및 디메틸아세트아미드로 구성된 그룹으로부터 선택되는 휘발성 용매에 상온 및

상압에서 용해될 수 있고, 더욱 바람직하게는, 용액 내에서는 모노머/올리고머 상태로 존재하다가 상기 휘발성 용매가 휘발함에 따라 경화되는 고분자로서, 예를 들어 수분-경화형의 일액형 폴리우레탄일 수 있다.

[0037] 이와 같이 제조된 고분자 용액(111)은 후술하는 본 발명의 일 실시예에 따른 코팅 방법에 따라 상기 어레이의 제1 및/또는 제2 측면들을 통해 상기 어레이에 가해질 수 있음은 물론이고 스핀-코팅 방법, 스프레이 방법 등의 통상적 코팅 방법을 통해서도 상기 탄소 나노튜브들(121) 사이로 주입될 수 있다.

[0038] 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화를 위하여, 본래 어레이 면적의 2 내지 10%의 면적이 되도록 탄소 나노튜브들(121)의 어레이에 상기 탄소 나노튜브들(121)의 길이 방향에 수직인 방향으로 압력이 가해진다. 이러한 고밀도화 공정을 통해, 상기 탄소 나노튜브들(120)의 면밀도가 1×10^{11}개/cm^2 이상이 될 수 있다. 즉, 유체 수송을 위한 채널(즉, 기공) 역할을 하는 탄소 나노튜브들(120)의 단위 면적당 개수가 충분히 많기 때문에 본 발명의 탄소 나노튜브 막은 높은 유체 투과도를 가질 수 있다.

[0039] 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정 중에, 탄소 나노튜브들(121) 사이에 주입되었던 상기 고분자 용액(111)의 휘발성 용매가 증발하여 사라진다. 즉, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정은 상기 주입된 고분자 용액(111)의 용매를 제거하는 단계를 포함할 수 있다.

[0040] 상기 용매가 제거되면서 생성되는 고분자층(110)은 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정 중에 압밀화된다. 따라서, 본 발명의 탄소 나노튜브 막은 높은 유체 투과도를 가질 뿐만 아니라 20bar 이상의 높은 압력 하에서도 손상 없이 이용될 수 있을 정도의 높은 기계적 강도를 가질 수 있게 되고, 그 결과 해수 담수화를 위한 역삼투 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정과 상기 탄소 나노튜브들(121)을 상기 기판(10)으로부터 분리하는 공정이 적어도 부분적으로 동시에 수행될 수 있다. 따라서, 본 발명에 의하면, 해수 담수화를 위한 역삼투 공정에 탁월한 성능을 발휘할 수 있는 탄소 나노튜브 막이 상대적으로 단순한 공정을 통해 용이하게 제조될 수 있다.

[0042] 이하에서는, 도 6을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 용액(111)의 주입 공정, 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정, 및 기판(10)으로부터 탄소 나노튜브들(121)의 분리 공정을 더욱 구체적으로 설명하도록 한다.

[0043] 먼저, 상면에 홈(G)을 갖는 작업대(210)를 준비한다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 작업대(210)의 홈(G)은 상기 기판(10)과 실질적으로 동일한 모양 및 크기를 가지며, 상기 홈(G)의 깊이는 상기 기판(10)의 두께와 실질적으로 동일하다. 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이가 형성된 기판(10)을 상기 작업대(210) 상에 배치할 때 상기 기판(10)이 상기 홈(G)에 삽입된다.

[0044] 이어서, 상기 탄소 나노튜브들(121) 사이로 고분자 용액(111)을 주입한다. 앞에서 설명한 바와 같이, 상기 고분자 용액(111)은 에탄올, 아세톤 및 디메틸아세트아미드로 구성된 그룹으로부터 선택되는 휘발성 용매에 고분자를 용해시킴으로써 제조될 수 있으며, 1 내지 20 cPs의 점도를 갖는다. 상기 휘발성 용매에 대한 상기 고분자의 부피비는 10 내지 60%이다.

[0045] 상기 고분자는 에탄올, 아세톤 및 디메틸아세트아미드로 구성된 그룹으로부터 선택되는 휘발성 용매에 상온 및 상압에서 용해될 수 있고, 더욱 바람직하게는 상온에서 가교 가능한 고분자로서, 예를 들어 수분 경화형의 일액형 폴리우레탄일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제1 측면을 통해 상기 고분자 용액(111)이 상기 어레이에 가해진다.

[0047] 구체적으로 설명하면, 상기 고분자 용액(111)이 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제1 측면 상에 또는 상기 작업대(210) 상에 배치된 제1 가압 부재(223)의 제1 측면 상에 가해진다. 이어서, 상기 제1 가압 부재(223)를 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제1 측면을 향해 제1 방향으로 이동시킨다. 도 6에 도시되어 있지는 않지만, 상기 작업대(210)는 상기 제1 가압 부재(223)의 제1 방향으로의 이동을 안내하는 가이드 수단을 더 포함할 수 있다.

[0048] 상기 제1 가압 부재(223)의 제1 측면이 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제1 측면과 물리적으로 접촉한 후, 상기 작업대(210) 상에 고정되어 있는 제1 및 제2 고정부재들(221, 222)과 상기 제1 가압 부재(223)의 제1 및 제2 스토퍼들(223a, 223b)이 만날 때까지 상기 제1 가압 부재(223)는 상기 제1 방향으로 소정 거리(D1) 만큼

계속해서 이동하게 된다.

[0049] 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제1 측면의 반대 측면은 제2 가압 부재(224)의 제1 측면에 의해 지지되기 때문에, 상기 제1 가압 부재(223)의 이동으로 인해 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제1 측면에 압력이 가해지게 되고, 그 결과, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 상기 제1 방향으로의 고밀도화가 진행됨과 동시에 상기 어레이의 제1 측면을 통해 상기 고분자 용액(111)이 탄소 나노튜브들(121) 사이로 주입된다.

[0050] 상기 탄소 나노튜브들(121)의 상기 제1 방향으로의 고밀도화 후에, 상기 고분자 용액(111)이 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제2 측면 상에 또는 상기 작업대(210) 상에 배치된 제2 가압 부재(224)의 제2 측면 상에 가해진다. 이어서, 상기 제2 가압 부재(224)를 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제2 측면을 향해 제2 방향으로 이동시킨다. 도 6에 도시되어 있지는 않지만, 상기 작업대(210)는 상기 제2 가압 부재(224)의 제2 방향으로의 이동을 안내하는 가이드 수단을 더 포함할 수 있다.

[0051] 상기 제2 가압 부재(224)의 제2 측면이 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제2 측면과 물리적으로 접촉한 후, 상기 작업대(210) 상에 고정되어 있는 제2 고정부재(222)와 상기 제2 가압 부재(224)의 제1 스토퍼(224a)가 만날 때까지 상기 제2 가압 부재(224)는 상기 제2 방향으로 소정 거리(D2) 만큼 계속해서 이동하게 된다.

[0052] 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제2 측면의 반대 측면은 상기 제1 고정 부재(221)에 의해 지지되기 때문에, 상기 제2 가압 부재(224)의 이동으로 인해 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제2 측면에 압력이 가해지게 되고, 그 결과, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 상기 제2 방향으로의 고밀도화가 진행됨과 동시에 상기 어레이의 제2 측면을 통해 상기 고분자 용액(111)이 탄소 나노튜브들(121) 사이로 주입된다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 제1 방향은 상기 제2 방향과 수직이며, 본래 어레이 면적의 2 내지 10%가 되도록 상기 탄소 나노튜브들(121)의 상기 제1 및 제2 방향으로의 고밀도화가 수행된다. 이와 같은 고밀도화 공정을 통해, 본 발명의 탄소 나노튜브 막은 높은 유체 투과도를 가질 뿐만 아니라 20bar 이상의 높은 압력 하에서도 손상 없이 이용될 수 있을 정도의 높은 기계적 강도를 가질 수 있게 되고, 그 결과 해수 담수화를 위한 역삼투 공정에 유용하게 사용될 수 있다.

[0054] 위에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 상기 제1 및 제2 방향으로의 고밀도화가 진행되면서 상기 고분자 용액(111)이 상기 탄소 나노튜브들(121)의 어레이의 제1 및 제2 측면들을 통해 상기 탄소 나노튜브들(121) 사이로 주입된다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 고분자 용액(111)의 주입 공정 및 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정이 적어도 부분적으로 동시에 진행된다.

[0055] 특히, 상기 고분자 용액(111)이 제1 가압 부재(223)의 제1 측면 상에 가해진 후 상기 제1 가압 부재(223)를 통한 상기 탄소 나노튜브들(121)의 제1 방향으로의 고밀도화 공정이 수행될 경우에는, 상기 어레이의 제1 측면을 통해 상기 고분자 용액(111)을 상기 어레이에 가하는 단계와 상기 어레이의 제1 측면에 압력을 가하는 단계가 동시에 수행되게 된다.

[0056] 유사하게, 상기 고분자 용액(111)이 제2 가압 부재(224)의 제2 측면 상에 가해진 후 상기 제2 가압 부재(224)를 통한 상기 탄소 나노튜브들(121)의 제2 방향으로의 고밀도화 공정이 수행될 경우에는, 상기 어레이의 제2 측면을 통해 상기 고분자 용액(111)을 상기 어레이에 가하는 단계와 상기 어레이의 제2 측면에 압력을 가하는 단계가 동시에 수행되게 된다.

[0057] 본 발명에 의하면, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 상기 제1 및 제2 방향으로의 고밀도화가 진행되면서, 대부분의 상기 탄소 나노튜브들(121)이 상기 기판(10)으로부터 자연스럽게 분리된다. 즉, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정 및 상기 기판(10)으로부터 상기 탄소 나노튜브들(121)의 분리 공정이 적어도 부분적으로 동시에 진행되기 때문에, 상기 탄소 나노튜브들(121)과 상기 기판(10)의 분리를 위한 별도의 공정이 요구되지 않는다.

[0058] 결과적으로, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 고분자 용액(111)의 주입 공정, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정, 및 상기 기판(10)으로부터 상기 탄소 나노튜브들(121)의 분리 공정이 적어도 부분적으로 동시에 진행된다. 따라서, 본 발명에 의하면, 해수 담수화를 위한 역삼투 공정에 탁월한 성능을 발휘할 수 있는 탄소 나노튜브 막이 상대적으로 단순한 공정을 통해 용이하게 제조될 수 있다.

[0059] 한편, 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화가 진행될 때 상기 탄소 나노튜브들(121)이 상기 기판(10)으로부터 용이하게 분리될 수 있도록 하기 위하여, 상기 제1 가압부재(223)의 제1 측면의 하단 및 상기 제2 가압부재(224)의 제2 측면의 하단에 칼날과 같은 절단 수단(미도시)이 각각 제공될 수도 있다.

[0060] 앞에서 설명한 바와 같이, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정 중에, 탄소 나노튜브들(121) 사이에 주

입되었던 상기 고분자 용액(111)의 휘발성 용매가 증발에 의해 사라진다.

[0061] 상기 고분자 용액(111)의 휘발성 용매가 모두 제거됨으로써 고분자층(110)이 생성된 후, 도 4에 예시된 바와 같이, 상기 탄소 나노튜브들(121) 및 이들 사이의 고분자층(110)을 상기 기판(10)으로부터 완전히 분리한다. 앞에서 설명한 바와 같이, 상기 탄소 나노튜브들(121)의 고밀도화 공정이 진행됨과 동시에 상기 탄소 나노튜브들(121) 및 이들 사이의 고분자층(110)이 상기 기판(10)으로부터 거의 대부분 분리되기 때문에, 상기 완전 분리 공정은 전체 공정의 관점에서 볼 때 유의미한 단계가 아니다.

[0062] 이어서, 도 5에 예시된 바와 같이, 상기 기판(10)으로부터 분리된 탄소 나노튜브들(121)의 양 말단들을 개방하는 공정이 수행된다. 상기 탄소 나노튜브들(121) 각각의 양 말단들을 개방시키는 단계는 질산, 황산 등과 같은 산으로 상기 말단들을 선택적으로 에칭하는 단계를 포함할 수 있다. 대안적으로, 상기 탄소 나노튜브들(121) 각각의 양 말단들을 개방시키는 단계는 플라즈마로 상기 말단들을 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 산 처리 또는 플라즈마 처리로 인해 고분자층(110)의 노출된 표면의 일부도 함께 제거됨으로써 탄소 나노튜브들(120)의 개방된 말단들이 고분자층(110)의 표면으로부터 돌출될 수 있다.

[0063] 이하, 실시예와 비교예들을 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 본발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐이므로 본 발명의 권리범위가 제한되어서는 안 된다.

[0064] **제조예 1 : 수직으로 배열된 탄소 나노튜브들의 어레이 제조**

[0065] 화학기상증착(CVD) 공정을 통해, 수직으로 배열된 다수의 탄소 나노튜브들의 어레이를 SiO_2/Si 기판(10) 상에 형성시켰다. 구체적으로, 에틸렌(50sccm), 아르곤(125sccm), 수소(100sccm), 및 수증기(0.75sccm)가 CVD 공정 가스로 사용되었고, Fe/Al이 촉매로서 사용되었으며, 공정 온도는 약 800℃이었다. 상기 탄소 나노튜브들의 약 70%는 이중 벽 탄소 나노튜브들이었다. 상기 탄소 나노튜브들은 약 3nm의 내직경 및 약 6nm의 외직경을 가졌으며, 상기 탄소 나노튜브들 사이의 간격은 약 30nm이었다. 상기 탄소 나노튜브들의 어레이 및 기판은 10㎜의 길이, 10㎜의 폭, 및 1㎜의 두께를 가졌다.

[0066] **제조예 2: 고분자 용액의 제조**

[0067] 10mL의 에탄올과 10mL의 수분 경화형의 일액형 폴리우레탄을 혼합하여 고분자 용액을 제조하였다.

[0068] **실시예**

[0069] 도 6에 예시되어 있는 작업대의 홈(G)에 제조예 1을 통해 탄소 나노튜브들의 어레이가 형성된 상기 기판을 삽입하였다. 그리고, 상기 어레이의 제1 측면 상에 제조예 2를 통해 제조된 상기 고분자 용액 0.5mL을 가한 후 제1 가압부재(223)를 제1 방향으로 이동시킴으로써 상기 어레이에 제1 방향으로 압력을 가하였다. 이어서, 상기 어레이의 제1 측면 상에 상기 고분자 용액을 가한 후 제2 가압부재(224)를 상기 제1 방향과 수직인 제2 방향으로 이동시킴으로써 상기 어레이에 제2 방향으로 압력을 가하였다. 이와 같은 고분자 용액 주입 및 탄소 나노튜브들의 고밀도화 공정을 통해 상기 어레이가 상기 기판으로부터 분리되었으며, 상온에서 24시간의 건조 공정을 통해 최종적으로 얻어진 어레이는 본래 어레이 면적의 약 6%(약 $6㎜^2$)에 불과하였고, 탄소 나노튜브들 사이의 갭은 폴리우레탄 층으로 채워져 있었다.

[0070] 이어서, 위와 같이 제조된 예비 막(preliminary membrane)을 45㎜의 길이, 45㎜의 폭, 및 1㎜의 깊이를 갖는 테프론(Teflon) 재질의 금형 안에 넣고 폴리우레탄을 포팅재로서 상기 금형 안에 주입한 후 상온에서 24시간 동안 방치하였다.

[0071] 이어서, 2.6M의 질산 용액에 상기 예비 막이 포팅되어 있는 금형을 24시간 동안 침지시킴으로써 탄소 나노튜브들의 말단들을 개방한 후 순수(DI)로 세정하고 건조시킴으로써 탄소 나노튜브 막을 완성하였다.

[0072] **비교예 1**

[0073] 유리판(glass plate) 상에 제조예 2를 통해 제조된 고분자 용액을 스프레이하였다. 이어서, 프레스 공정을 통해, 제조예 1을 통해 얻은 탄소 나노튜브들이 고분자 용액이 존재하는 유리판의 면 상으로 전달되었다. 이어서, 상온에서 24 시간 동안의 건조 공정 후에 유리판을 탄소 나노튜브들 및 고분자층으로부터 분리함으로써 예비 막을 제조하였다. 이어서, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 막을 완성하였다.

[0074] **비교예 2**

[0075] 제조예 1을 통해 얻은 탄소 나노튜브들의 어레이 상에 제조예 2를 통해 제조된 고분자 용액을 방울 단위로 가한 후, 1000rpm의 회전 속도로 20초 동안 스핀 코팅을 실시하였다. 이어서, 상온에서 24 시간 동안의 건조 공정 및 기판 분리 공정을 순차적으로 수행함으로써 예비 막을 제조하였다. 이어서, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 막을 완성하였다.

[0076] 상기 실시예 및 비교예들에 의해 제조된 탄소 나노튜브 막 각각의 탄소 나노튜브 면밀도 및 내압성을 다음의 방법들로 각각 측정하였고 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[0077] 탄소 나노튜브 막의 탄소 나노튜브 면밀도 측정

[0078] BET 장비를 이용하여 막의 기공 크기 분포를 측정함으로써 탄소 나노튜브의 내직경 및 탄소 나노튜브들 간의 간격을 파악하고, 이들을 이용하여 단위 면적 내 탄소 나노튜브들의 개수를 산출하였다.

[0079] 탄소 나노튜브 막의 내압성 측정

[0080] 역삼투막의 막 성능 테스트를 위하여 실험실 차원에서 일반적으로 실시되는 쿠폰 테스트 방법을 이용하여 탄소 나노튜브 막의 내압성{7일 동안 막의 파손 없이 정상적으로 작동되는 최대 가동 압력(maximum operating pressure)으로 정의됨}을 측정하였다. 구체적으로, 탄소 나노튜브 막을 플로우셀에 장착하고, 25℃의 초순수를 투입하였으며, 펌프를 1.0mL/min으로 가동하였다. 농축수 측 유량을 Back pressure regulator를 통해 조절함으로써 탄소 나노튜브 막에 가해지는 압력의 크기가 조절되었다.

표 1

[0081]

	탄소 나노튜브 면밀도 (개/cm^2)	내압성 (bar)
실시예	1×10^{11}	30
비교예1	5×10^{10}	0.02
비교예2	1×10^{10}	0.01

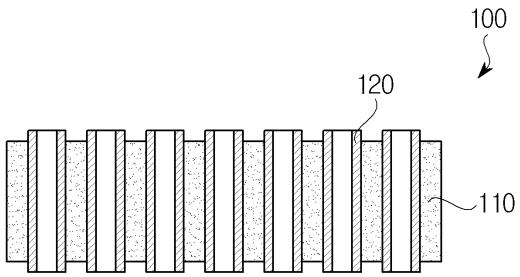
부호의 설명

[0082] 100: 탄소 나노튜브 막 110: 고분자층

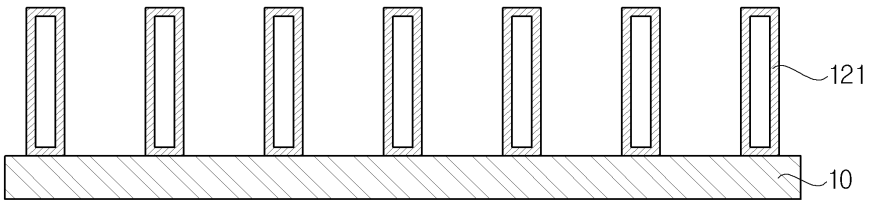
120: 탄소 나노튜브

도면

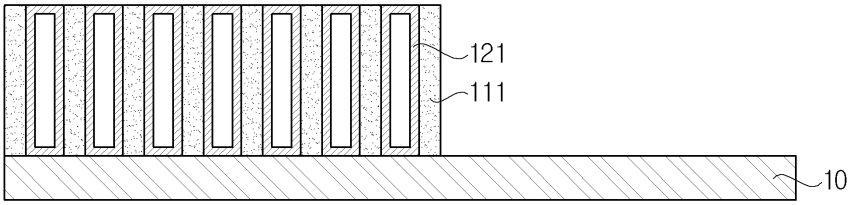
도면1



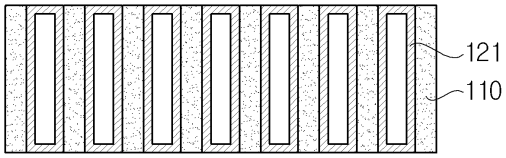
도면2



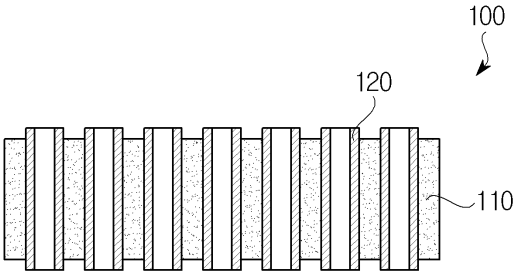
도면3



도면4



도면5



도면6

