creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

수직배열 탄소나노튜브막의 수처리 성능 평가

Evaluation of Vertically Aligned Carbon Nanotubes Membrane for Water Treatment

2013년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김 철 인

수직배열 탄소나노튜브막의

수처리 성능 평가

Evaluation of Vertically Aligned Carbon Nanotubes

Membrane for Water Treatment

지도교수 윤 제 용

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2012년 12월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김 철 인

김철인의 공학석사 학위논문을 인준함

2012년 12월

위 원 장 안 경 현 (인)

부위원장 윤 제 용 (인)

위 원 이 종 찬 (인)

초 록

CNT (carbon nanotube,탄소나노튜브) 는 나노 크기의 그래핀 (graphene) 이 실린더 형태로 말려 있는 구조로, CNT 의 강도, 전도성, 빠른 물질 전달 등의 특성들을 이용하여 전자/정보 통신, 환경/에너지, 의약 등의 여러 분야에서 CNT 의 응용에 대한 관심을 지속적으로 받아오고 있다. 특히 최근에는, CNT 의 나노구조와 빠른 물질 전달 특성을 이용하여 수처리에 적용 가능성에 대해 주목받고 있다.

본 연구에서는 수직배열 CNT 막의 수처리 특성을 평가하기 위해 4.87 nm 의 내경과, 6.8×10^{10} cm^{-2} 의 밀도를 갖는 다중벽 CNT (MWNT) 로 구성된 수직배열 CNT 막 (vertically aligned carbon nanotubes membrane) 을 제조하였다. 수직배열 CNT 막의 수처리 평가는 상용 한외여과막과 구조 및 특성 분석, 투과 성능, 제거 성능, 막 오염 평가를 수행하였다.

제조된 수직배열 CNT 막은 한외여과막과 비교하여 비슷한 내경과 밀도 등 비슷한 구조를 가진 것으로 나타났다. 반면, 나노유체이론에 의해 CNT 의 높은 소수특성 때문에 채널에서 slip flow 가 일어나 비슷한 구조임에도 불구하고 수직배열 CNT 막이 한외여과막보다 2.3 배 이상의 빠른 투과성능을 보였다. 한편, 수직배열 CNT 막의 제거 성능은 한외여과막과 같이 정전기적 반발 효과 (electrostatic repulsion) 에 의한 제거보다 크기 배제 (size exclusion) 에 의한 제거 메커니즘을 갖는 것으로 나타났다. 또한 resistances in series model 실험을 통해 막 오염 원인을 분석한 결과 수직배열 CNT 막과 한외여과막 모두 비슷한 막 오염 특성을 보였다.

본 연구 결과로부터, 수직배열 CNT 막은 한외여과막과 비슷한 구조를 갖음

에도 불구하고 매우 빠른 투과성능을 보였으며, 유사한 제거 성능과 막오염 특성을 보여 수처리막으로써의 가능성을 보였다.

주요어 : 탄소나노튜브 (CNT), 수직배열 탄소나노튜브막, 나노유체이론 (nanofludics), 활강 흐름 (slip flow)
학 번 : 2011 - 21028

목 차

초 록 i

목 차 iii

List of Figures vi

List of Tables x

제 1 장 서 론 1

1.1 연구의 배경 1

1.2 연구의 목적 4

제 2 장 문헌 연구 6

2.1 수직배열 CNT 막 6

2.2 수직배열 CNT 막의 제조 및 평가 9

2.3 수직배열 CNT 막의 투과이론 18

2.3.1 나노유체이론 (Nanofluidics) 18

2.3.2 열역학적 안정성 20

2.3.3 CNT 벽면에서의 활강흐름 (Slip flow) 22

2.3.4 물 분자의 협력이동 (Cooperative motion) 26

2.4 수직배열 CNT 막의 제거이론 27

2.4.1 크기 배제 효과 (Size exclusion) 27
2.4.2 정전기적 반발력 효과 (Electrostatic repulsion) 29
2.5 막 오염 (Membrane fouling) 32
2.5.1 막 오염의 발생 원인 32
2.5.2 막 오염의 메커니즘 33

제 3 장 연구 방법 35

3.1 수직배열 CNT 막의 제조 및 특성 분석 35
3.1.1 막의 제조 35
3.1.2 막의 구조 및 표면 특성 분석 37
3.2 유체투과 특성 분석 38
3.2.1 유체 투과실험 시스템 구성 38
3.2.2 물 투과속도 측정 40
3.2.3 용매의 점도에 따른 투과속도 측정 41
3.2.4 막간 차압에 따른 투과속도 측정 43
3.2.5 온도에 따른 투과속도 측정 43
3.3 제거 특성 분석 44
3.3.1 제거 특성 실험 시스템 구성 44
3.3.2 대상물질의 특성 및 제거율 측정 44
3.4 막 오염 분석 47
3.4.1 막 오염 특성 실험 시스템 구성 47

3.4.2 Resistances in series model 49

제 4 장 연구 결과 및 고찰 52

4.1 막의 구조 및 표면 특성 52

4.2 유체 투과 특성 분석 57

4.2.1 물의 투과 특성 57

4.2.2 유체의 점도에 따른 의존성 60

4.2.3 막간 차압에 따른 의존성 64

4.2.4 온도에 따른 의존성 66

4.3 제거 특성 분석 68

4.4 오염 특성 분석 70

4.4.1 Resistances in series model 70

제 5 장 결 론 73

참고 문헌 75

Abstract 81

List of Figures

Figure 1 Three technologies promise to reduce the energy requirements of desalination by up to 30 percent (*National geographic*, 2010). 3

Figure 2 Pore size range of commercial membrane (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis) and vertically aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) membrane. 5

Figure 3 Structure of carbon nanotube (Dresselhaus *et al.*, *J. Raman Spectroscopy*, 1998). 8

Figure 4 (a) An as-grown, dense, multi-walled CNT array. (b) Schematic of the target membrane structure. (c) The cleaved edge of the CNT-PS membrane after exposure to H_2O plasma oxidation (Hinds *et al.*, *Science*, 2004). 15

Figure 5 (a) TEM images of as-grown nanotubes. (b) Pore size distribution, derived from TEM measurements of the inner diameter of 391 individual carbon nanotubes. (c to e) Plan-view TEM images of carbon nanotube membrane taken with the beam parallel to the nanotube axis (Holt *et al.*, *Science*, 2006). 16

Figure 6 Schematic representation of preparation procedures for the as-synthesized membrane (Du *et al.*, *Langmuir*, 2011). 17

Figure 7 (A) Relative entropy ΔS_0 for water inside the various CNTs. The 0.8 nm CNT with single-file water molecules inside has the largest entropic gain (42.7 eu/H_2O) relative to the bulk, followed by the 1.0-nm CNT (19.9 eu/H_2O). The 1.1- and 1.2 nm CNTs have

lower entropy (−7.4 and −4.1 eu/H_2O) relative to the bulk due to the formation of rigid ice-like motifs (1 eu ¼ 1 J · mol^{-1} · K^{-1}). (B) Decomposition of ΔS_0 in terms of rotational (Srot, red squares) and translations (Strans, blue circles) atomic motions. Both rotational and translational entropy are the dominant contributors for water inside subnanometer CNTs, whereas the translational entropy accounts for all of the entropic gain beyond 1.2 nm. (Pascal *et al., PNAS*, 2011). 21

Figure 8 Illustration of slip flow past an immovable surface, with the slip length *b* given for each of the scenarios..... 25

Figure 9 (a) Effect of pH on measured rejection for a 0.5 mM Na_4PTS solution. (b) Rejection coefficients (bars) measured for six salt solutions that have the same equivalent concentration but different ion valence. Points (filled circles) indicate rejections calculated with the Donnan theory with a membrane charge density C_x^m = 2.0mM [this value was chosen to fit $K_3Fe(CN)_6$ rejection](Fornasiero *et al,.PNAS,* 2008). 31

Figure 10 Schematic representation of preparation procedures for the VA-CNTs membrane: (a) Vertically aligned MWNTs array was synthesized onto FE/Al_2O_3/Si by water-assisted chemical vapor deposition. (b) Outside of MWNTs array was filled with epoxy resin. (c) The nanotubes ends in the membrane were opened by microtome. 36

Figure 11 Schematic diagrams of stirred cell membrane filtration system for solvent transport experiment. 39

Figure 12 (a) TEM image of gold nanoparticles (NPs)(5 nm). (b) TEM image of gold NPs (10 nm). (c) Size distribution of gold NPs (5 nm, 10 nm) and silver NPs derived from TEM measurements and dynamic light scattering (DLS) analysis respectively. 46

Figure 13 Schematic diagram of cross-flow membrane system for membrane fouling

experiment. 48

Figure 14 Schematic representation of the filtration protocol used to determine resistances in series. 51

Figure 15 (a) FE-SEM cross sectional image of MWNT array produced with CVD process. (b to d) Plan-view TEM images of VA-CNTs membrane surface. The bright white spots (circle) are CNT pores. (e) TEM images of as-grown nanotubes. (f) Pore size distribution of CNTs, derived from TEM measurements of the inner diameter. 53

Figure 16 (a) FE-SEM image of UE4040 membrane surface. The black spots are membrane pores (circle). (b) FE-SEM cross sectional image of UE4040 membrane. A dense layer is active layer and a porous layer is supporting layer of membrane. (c) Pores size distribution of UE4040 membrane, derived from FE-SEM measurements of pore diameter. 55

Figure 17 Experimental water permeability and theoretical value calculated from equation (6) through VA-CNTs and UF membrane. Enhancement factor (**ε**) of VA-CNTs and UF membrane calculated from equation (5). 59

Figure 18 (a) Relation between permeability and viscosity of solvents showing inverse proportionality (black dotted curve) through VA-CNTs and UF membrane. (b) Slip length for various solvents as a function of their solubility parameter. 63

Figure 19 Water flux as a function of transmembrane pressure (TMP) through VA-CNTs and UF membrane. 65

Figure 20 (a) Water flux as a function of temperature through VA-CNTs and UF membrane. (b) Relation between flux and viscosity of water showing inverse

proportionality (black dotted curve) through VA-CNTs and UF membrane..... 67

Figure 21 Rejection of materials as a function of particle size for VA-CNTs and UF membrane..... 69

List of Tables

Table 1 Water flow rate through carbon nanotube from molecular dynamics (MD) simulation (Hummer *et al.*, *Nature*, 2001; Kalra *et al.*, *PNAS*, 2003; Corry, *J. Phys. Chem.*, 2008). 11

Table 2 Structures and performances (water permeability, rejection) of various VA-CNTs membrane and polycarbonate membrane (Majumder *et al.*, *Nature*, 2005; Majumdr *et al.*, *ACS Nano*,2011; Holt et al., *Science*, 2006; Du *et al.*, *Langmuir*, 2011). 12

Table 3 Solvents with varying density, kinematic viscosity and solubility parameter to study mass transport through VA-CNTs membrane (Perry's Handbook 8th). 42

Table 4 Specification and properties of VA-CNTs and UF membranes tested..... 56

Table 5 Summary of various solvents permeability through VA-CNTs and UF membrane. 62

Table 6 Summary of resistance in series of VA-CNTs and UF membrane. 72

제 1장 서 론

1.1 연구의 배경

급속한 인구의 증가에 따라 산업과 농업활동 등으로 물 수요는 지속적으로 증가하고 있는 반면, 지구 온난화 및 사막화, 산업화에 따라 사용 가능한 물의 양은 급격히 감소하고 있으며 수질악화는 급격히 심화되고 있다 (Khawaji *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2009). UN 세계 수자원 개발 보고서에 따르면 2005 년 세계 인구의 약 11 억 명이 물 부족 문제를 직면하였고 더욱 악화되어 오는 2025 년에는 30 억 명 이상이 물 기근에 어려움을 겪을 것으로 예상하였다.

이러한 물 부족 현상을 해결하기 위하여 지구 상에 존재하는 수자원 중 97%나 차지하는 해수 (seawater) 의 염을 제거하여 담수화 시키는 해수담수화 (desalination) 공정이 대표적인 대응방안으로 연구되어 왔다.

해수담수화 공정은 지역과 특성에 따라 다양한 방법에 연구되고 있으며 다단플래시법 (multi-stage flash distillation, MSF), 다중효용법 (multi-effect distillation, MED), 증기압축법 (vapor-compression distillation, VCD), 역삼투막법 (reverse osmosis, RO), 전기투석법 (electrodialysis, ED) 이 있다 (Delyannis and Belessiotis, 2010). 초기 해수담수화 공정은 다단플래시공정이 이용되었다. 하지만 에너지 문제, 환경문제 등으로 인하여 현재는 에너지가 적게 소비되며 조작이 용이한 역삼투막 공정이 많이 사용되고 있다.

역삼투막 공정은 기술이 개발된 이후로 지속적으로 성장해왔고 2006년에는 전체 해수담수화 공정 중 전체의 62%를 차지하였으며, 점차 증가하여 2016

년에는 연간 380 억 톤 이상 생산될 것으로 예상되고 있다 (WATER, 2008).

하지만 역삼투막 공정은 뛰어난 성능에도 불구하고 톤당 3 kWh 의 에너지를 요하는 등 에너지소비 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 새로운 공정이나 새로운 막을 개발하여 해결하려는 노력이 지속되고 있다. 2010 년 National geographic 에 보고된 자료에 의하면 에너지소비를 저감할 수 있는 차세대 기술로 정삼투 공정 (forward osmosis, FO), CNT, 아쿠아포린 (aquaporin) 등 역삼투막을 대체할 기술들이 소개 되었다 (Figure 1).

이 중 CNT 를 수직으로 배향하여 CNT 를 유로로 사용하는 막의 개발이 진행되고 있으며 대략 1,000-100,000 배 이상 빠른 물 투과성능이 보고되었다 (Holt *et al.*, 2006; Majumder *et al.*, 2005; Majumder *et al.*, 2011). CNT 막은 초고속 투수성능과 대상물질의 안정적인 제거로 해수 담수화에도 적용 될 수 있을 것으로 예상되고 있다.

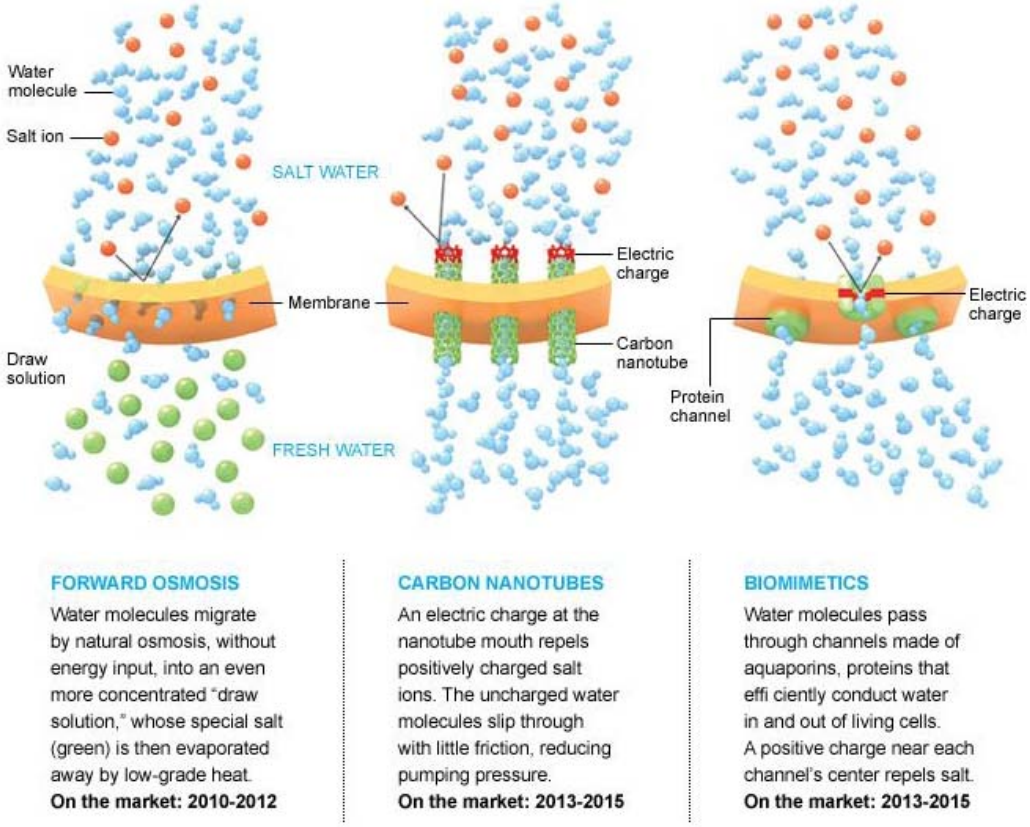

Figure 1 Three technologies promise to reduce the energy requirements of desalination by up to 30 percent (*National geographic*, 2010).

1.2 연구의 목적

수직배열 CNT 막 (vertically aligned carbon nanotubes, VA-CNTs) 은 빠른 투과 성능과 나노 구조를 이용한 안정적인 오염물 처리 등 수처리 막으로써의 이용 가능성에 대하여 주목 받고 있다. Figure 2 에서 볼 수 있듯이 현재 제조되고 있는 CNT 내경의 크기는 2-10 nm 로 한외여과막 (ultrafiltration, UF) 과 비슷한 구조를 가지고 있다.

본 연구에서는 평균 4.87 nm 를 가지는 다중벽 CNT (MWNT, Multi-walled CNT) 를 수직으로 배향시킨 수직배열 CNT 막을 제조하여 투과성능 및 투과 특성, 제거특성, 막의 오염 특성 등 상용 한외여과막과 비교, 분석하여 수처리 성능을 평가하였다.

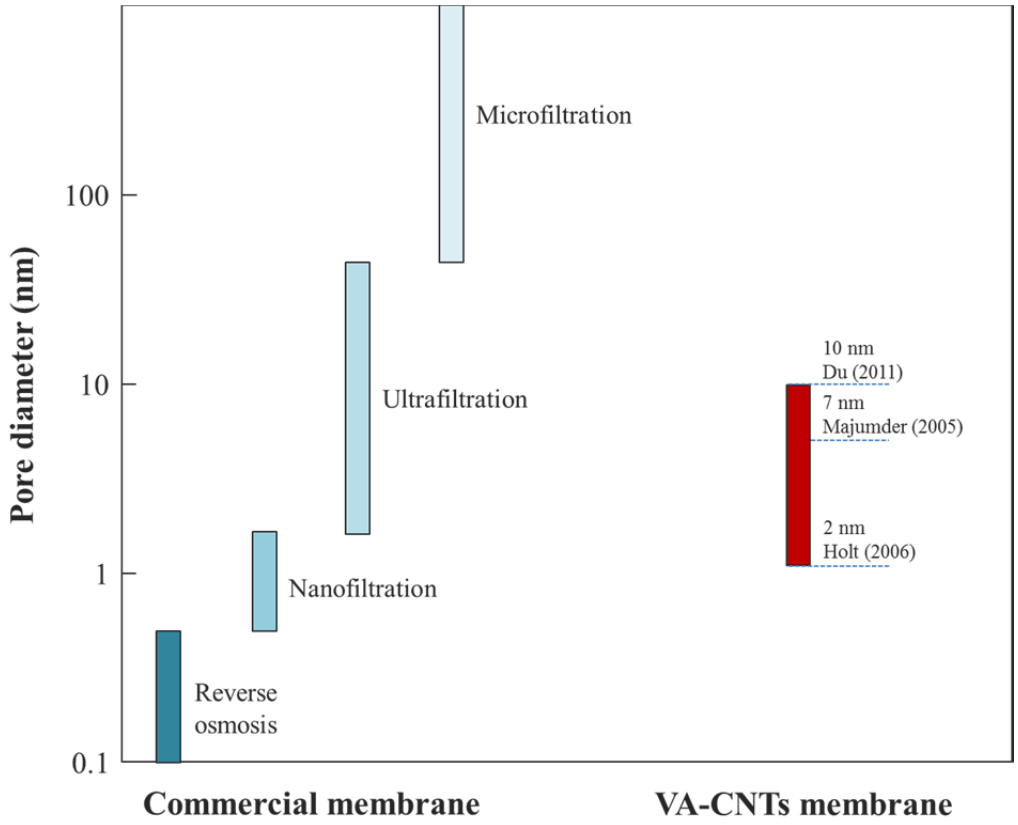

Figure 2 Pore size range of commercial membrane (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis) and vertically aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) membrane.

제 2장 문헌 연구

2.1 수직배열 CNT 막

CNT 는 1991년 일본인 연구자 Kenji Hata, Sumio Iijima 등이 발견한 나노 크기의 탄소물질로 CNT 대한 연구들은 각 분야에서 활발하게 진행되고 있으며, 강도, 빠른 물질전달, 전도성 등 특이한 물성과 나노 크기의 구조로 인하여 전자/정보통신, 환경/에너지, 의약 등의 산업적 응용가치가 대단히 높은 것으로 기대되고 있다.

CNT 는 나노 크기의 그래핀 (graphene) 이 롤업 벡터 (rolled up vector)(n, m) 에 수직이 축을 중심으로 감긴 실린더 형태로, 양 끝단은 풀러린 (fullerene) 덮개 (cap) 로 공극이 막혀 있는 구조로 (Figure 3), CNT 의 벡터 (n, m) 는 내경 크기를 나타내는 인자로 (식 1) 을 통해 구할 수 있다.

$$d_{in} = \frac{a}{\pi}\sqrt{\left(n^2 + m^2 + nm\right) \quad 2r_c} \qquad \text{(식 1)}$$

이러한 나노 크기의 실린더 구조를 이용하여 최근 CNT 를 이용한 수처리 분리막 제조의 가능성이 높게 평가되기 시작하였고, 초고속 투수성능과 대상물질의 안정적인 제거로 일반 수처리 막부터 해수 담수화 등 넓게 적용 될 수 있을 것으로 예상되고 있다.

현재 CNT 를 이용한 막 기술은 CNT 를 막 고분자 막 표면 위에 분산시켜 합성시킨 CNT 혼합막 (mixed CNT membrane) 과 CNT 를 수직으로 배열시켜

CNT 자체를 막으로 이용하는 수직배열 CNT 막 (vertically aligned CNT membrane) 이 있으며, CNT 혼합막에 비해 수직배열 CNT 막이 빠른 유체 투과 특성 등 더 큰 가능성을 가진 것으로 알려져 있다 (Ahn *et al.,* 2012).

수직배열 CNT 막에 대한 연구는 2004 년 미국의 Hinds 그룹의 다중벽 CNT (multi-walled nanotube, MWNT) 막이 최초로 보고되었고 (Hinds *et al.*, 2004), 2006 년에는 Holt 그룹이 다중벽 CNT 보다 직경이 작은 이중벽 CNT (double-walled nanotube, DWNT)(Holt *et al.*, 2006) 막 을 이용하여 물과 가스 투과율을 기존의 폴리카보네이트 (polycarbonate,PC) 막과 비교하여 발표 하여 CNT 막 연구의 대표주자로 알려지게 되었다.

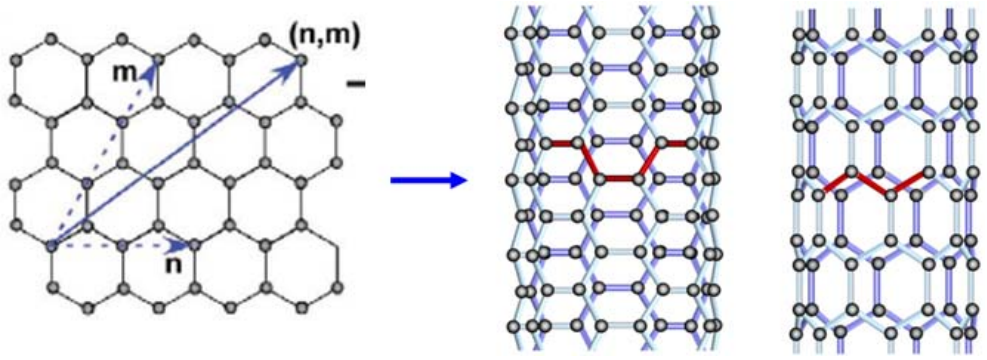

Figure 3 Structure of carbon nanotube (Dresselhaus *et al.*, *J. Raman Spectroscopy*, 1998).

2.2 수직배열 CNT 막의 제조 및 평가

현재 CNT 는 아크방전법 (arc discharge)(Ebbesen and Ajayan, 1992; Iijima, 1991) 과 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD)(Dai *et al.*, 1996; Tibbetts, 1989) 을 이용해서 제조가 되며 CNT 벽 층의 수에 따라 분류되고 있다. CNT 의 종류로 단일 벽을 갖는 단일벽 CNT (single-walled nanotube, SWNT) 와 이중의 벽을 갖는 DWNT, 다중벽으로 둘러싸인 MWNT 로 나누어져 있다. CNT 는 벽면으로 둘러싸인 실린더 구조로, CNT 의 벽면 층이 많아 질수록 외부 직경의 크기는 커지게 된다. 반면에 CNT 의 내경은 층의 수가 적을수록 작아지는 것으로 알려져 있으며 단일벽 CNT 는 평균 1 nm, 이중벽 CNT 는 2 nm, 다중벽 CNT 는 3-10 nm 정도의 크기를 갖고 있는 것으로 알려져 있다.

현재 CNT 를 이용한 수처리 가능성에 대한 연구들은 크게 두 분야로 나누어져 있는데, 분자동역학 (molecular dynamics, MD) 시뮬레이션 연구와 막을 제조하여 실제 유체 투과실험을 통한 연구들이 진행되고 있다.

CNT 를 이용한 수처리막의 가능성은 2000 년대 초부터 분자동역학 시뮬레이션 연구들을 통해 Table 1 에 나타낸 것처럼 물 분자들이 CNT 안을 빠르게 통과하는 것을 확인하였고 (Hummer *et al.*, 2001; Kalra *et al.*, 2003), 2008 년에 Ben Corry 에 의해 CNT 내에서의 물의 빠른 투과 가능성과 이온 제거 가능성에 따라 해수담수화 용 막으로써의 이용 가능성에 대해 보고되었다 (Corry, 2008).

반면 제조된 CNT 막의 실제 투과특성 연구들도 지속적으로 진행되고 있으며, Hinds, Holt, Liming Dai 등 여러 그룹에서 CNT 를 수직으로 성장시킨 후 유기 또는 무기물질로 간극을 충진하여 수직배열 CNT 막을 제작하였고, 제조된

막으로 유체 투과실험을 통해 CNT 가 매우 빠른 투과특성을 갖지는 것으로 보고되었다. 위에 보고된 연구들에 대해서는 Table 2 에 CNT 막의 종류, 내경, 밀도, 두께 등 막의 구조와 투수속도, enhancement factor, 제거물질 등 CNT 막의 성능에 대하여 정리하였다.

Table 1 Water flow rate through carbon nanotube from molecular dynamics (MD) simulation (Hummer *et al.*, *Nature*, 2001; Kalra *et al.*, *PNAS*, 2003; Corry, *J. Phys. Chem.*, 2008).

	Hummer *et al.* (2001)	**Kalra *et al.* (2003)**	**Corry (2008)**
Diameter (Å)	8.1	8.1	6.6
Length (Å)	13.4	13.4	14
Flow rate (water molecules/ns)	20	5.8	10.4 ± 0.4

Table 2 Structures and performances (water permeability, rejection) of various VA-CNTs membrane and polycarbonate membrane (Majumder *et al.*, *Nature*, 2005; Majumdr *et al.*, *ACS Nano*,2011; Holt et al., *Science*, 2006; Du *et al.*, *Langmuir*, 2011).

	Majumder *et al.* (2005)	**Holt *et al.* (2006)**		**Du *et al.* (2011)**
Materials	MWNT	DWNT	Polycarbonate	DWNT
Diameter (nm)	7	1.3 – 2.0	15	10
Pore density (cm^{-2})	3.4×10^{9}	2.5×10^{11}	6×10^{8}	2.4×10^{10}
Thickness (μm)	3 – 70	2 – 3	6	~4000
Water permeability (LMH/bar)	462	268	3.5	2091
Enhancement factor	7.7×10^{4}	1521	3.7	3.9×10^{5}
Rejection	10 nm (gold particle)	1.3 – 2 nm (gold particle)	-	13 nm (gold particle)

2004 년에 Hinds 등은 화학기상증착법을 이용하여 금속촉매 위에 다중벽 CNT 를 성장시킨 후 (Figure 4(a)), 폴리스티렌 (polystyrene) 을 침투시켜 CNT 사이의 간극을 충진 하였다. CNT 윗면에 덮여 있는 폴리스티렌 층은 스핀코팅 (spin-coating) 방식으로 1차적으로 제거한 후, H_2O 플라즈마 (plasma enhanced) 산화공정을 이용하여 CNT 막 위쪽 면에 형성되어 있는 얇은 고분자 층과 CNT 의 끝 단을 제거하여 (Figure 4(C)) 평균직경 7.5 nm, 6×10^{10} cm^{-2} 의 밀도를 갖는 수직배열 CNT 막을 제조 하였다 (Figure 4(B)). 이 연구에서 수용액 상의 $Ru(NH_3)_6^{3+}$ (5 mM) 을 분리하였고 약 100-1000 배 정도 향상된 투수율이 보고되었다 (Hinds *et al.*, 2004). 이 후 Hinds 그룹의 Majumder 등은 동일 방법으로 다중벽 CNT 를 폴리스티렌 층에 고정하여 평균직경 7 nm, 3.4×10^9 cm^{-2} 의 밀도를 갖는 CNT 막을 제조하여 여러 종류의 유체 (이온, 기체, 액체) 에 대하여 투과성능을 측정하여 보고하였고, 특히 다른 용매들에 비해 빠른 물의 투과성능에 주목하였다 (Majumder *et al.*, 2005; Majumder *et al.*, 2011).

2006 년에 Holt 등은 화학기상증착법을 이용하여 실리콘 기판 (silicon nitride, SiNx) 위에 이중벽 CNT 를 수직으로 성장시켰고, 저압식 화학기상증착법을 이용하여 실리콘 (silicon nitride) 으로 CNT 사이의 간극을 충진 시켰다. XeF_2 에칭 (etching) 을 이용하여 막 아래쪽 면에 있는 실리콘을 제거하였고, 아르곤 이온 빔 (Ar ion beam) 에칭을 이용하여 막 위쪽에 존재하는 잉여 충진제와 아래쪽에 존재하는 금속 나노입자들을 제거하였다. CNT 의 끝 단은 O_2 이온 에칭을 이용하여 개방하였고 평균 1.6 nm 의 내경과 2.5×10^{11} cm^{-2} 의 밀도를 갖는 수직배열 CNT 막을 제조 하였다 (Figure 5). 이 연구에서 물과 가스의 투과율을 기존의 폴리카보네이트막과 비교하여 CNT 막의 빠른 투과성능을 확인하였다 (Holt *et al.*, 2006).

최근 2011 년에 Du 등은 화학기상증착법을 이용하여 이중벽 CNT 를 7 mm 길이로 수직 성장시켰고 간극을 에폭시 (epoxy) 로 충진 하여 경화 후 마이크로톰 (microtome) 으로 잘라 CNT 끝 단을 개방하여 (Figure 6), 10 nm 의 내경과 2.4×10^{10} cm^{-2} 의 밀도를 갖는 SLVA-CNT 막 (vertically aligned superlong CNT) 을 제조하였다 (Du *et al.*, 2011).

위 연구들에서는 CNT 막의 공극 (pore) 크기와 비슷한 물질들의 제거평가를 실시하여 막의 누출 (leakage) 을 확인하였고, Table 2 에 각 물질들에 대해서 정리하였다.

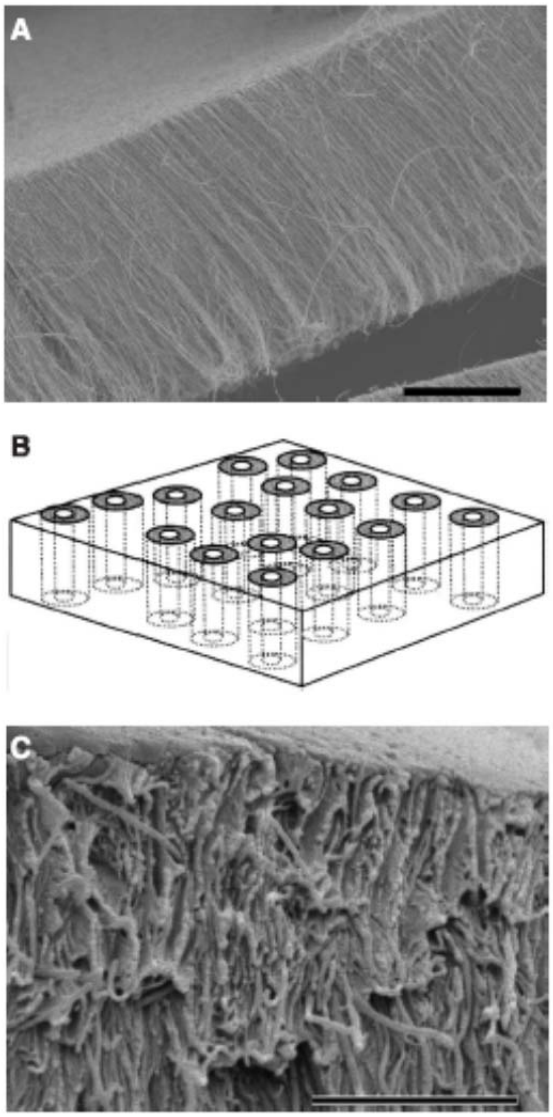

Figure 4 (a) An as-grown, dense, multi-walled CNT array. (b) Schematic of the target membrane structure. (c) The cleaved edge of the CNT-PS membrane after exposure to H_2O plasma oxidation (Hinds *et al.*, *Science*, 2004).

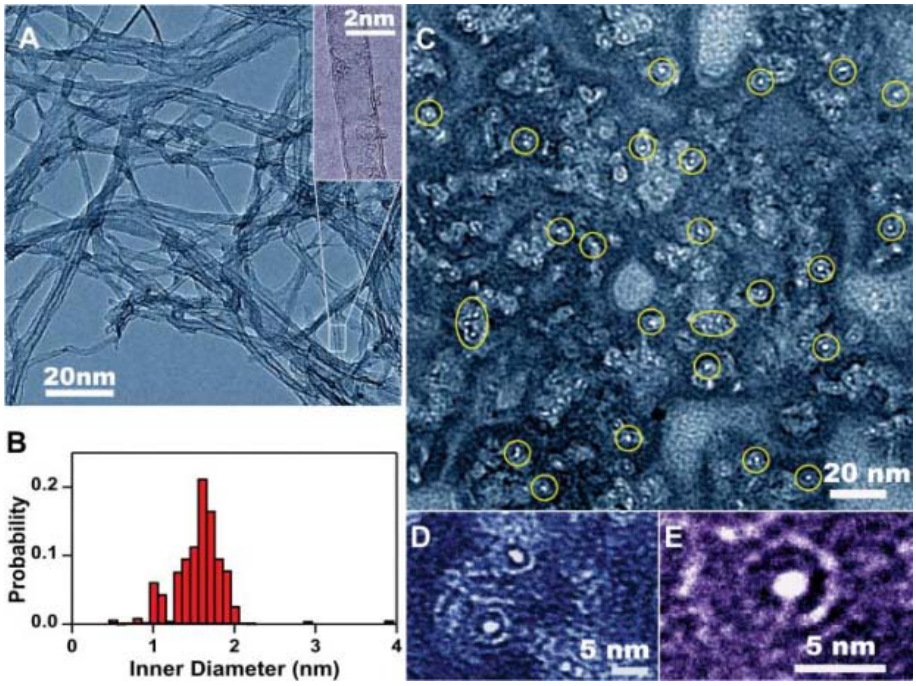

Figure 5 (a) TEM images of as-grown nanotubes. (b) Pore size distribution, derived from TEM measurements of the inner diameter of 391 individual carbon nanotubes. (c to e) Plan-view TEM images of carbon nanotube membrane taken with the beam parallel to the nanotube axis (Holt *et al.*, *Science*, 2006).

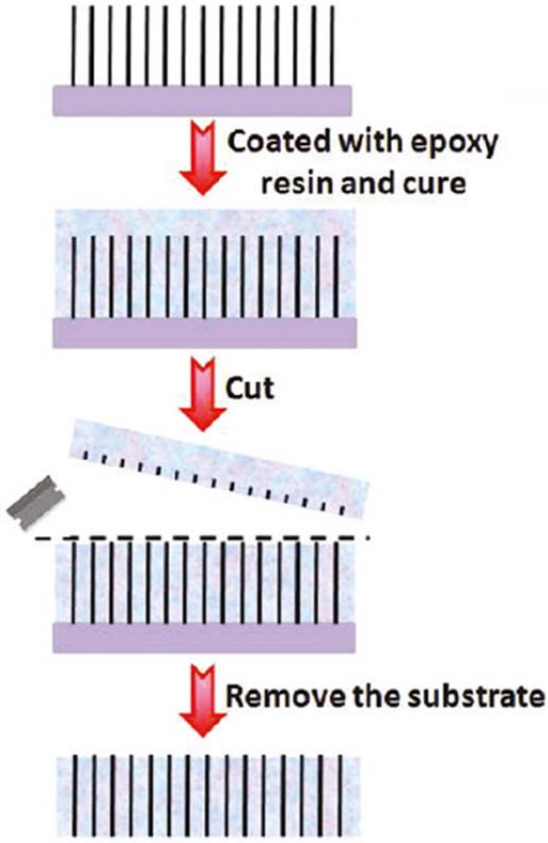

Figure 6 Schematic representation of preparation procedures for the as-synthesized membrane (Du *et al.*, *Langmuir*, 2011).

2.3 수직배열 CNT 막의 투과이론

2.3.1 나노유체이론 (Nanofluidics)

기존의 고전 유체역학에 의하면 유체는 연속적으로 흐르며 (continuum theory), 밀도, 압력과 같은 point quantity 와 점도, 확산도 같은 transport quantity 에 영향을 받아 유체의 이동이 일어나게 된다.

Point quantities 은 유체의 동역학적인 인자 (kinematic quantity) 로써 유체의 속도뿐만 아니라 압력이나 밀도 같은 열역학적인 인자를 포함하고 있다. 유체의 열역학적인 성질 때문에 분자들은 공간으로 들어가거나 나가려고 하기 때문에 유체분자의 분리가 일어나게 된다. 따라서 유체가 연속적으로 흐르기 위해서는 충분히 안정할 수 있는 공간이 존재해야 한다. 무작위 과정 (random process) 이론에 따르면 한 작은 공간에 안정적으로 있을 수 있는 분자의 수는 $N = 10^4$ 이고, 일반적인 조건 (standard condition) 일 때 액체는 $n = 2 \times 10^{25}$ m^{-3}, 기체는 $n = 3 \times 10^{25}$ m^{-3} 의 밀도에서 안정하게 된다. 이를 직경 D 를 갖는 구체의 공간에 가득 차 있다고 가정을 하면 분자의 부피는 다음 식 2 와 같은 값을 갖게 되는데 위 식을 D 로 다시 정리하면 유체가 안정적으로 연속할 수 있는 임계길이를 구할 수 있다 (식 3).

$$V = \frac{\pi D^3}{6} = \frac{N}{n} \qquad \text{(식 2)}$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{6N}{\pi n}} \qquad \text{(식 3)}$$

위 식을 이용하여 임계길이를 구하면 액체는 D = 10 nm, 기체는 D = 90 nm

로 유체들은 이 임계길이보다 작은 공간에 있을 경우 더 이상 연속하지 않게 된다.

한편 유체의 점도나 확산도 같은 transport quantities 들은 유체의 분자간 상호작용에 영향을 받게 된다. 정해진 공간 안에 유체가 연속적으로 흐르기 위해서는 유체의 분자간 결합력이 공간의 벽면과 유체간의 결합력보다 커야 하기 때문에, 채널의 크기는 유체와 채널간 결합거리보다 적어도 10 배 이상 커야 한다. 기체의 경우에 두 분자간 거리는 100 nm 정도 이고, 액체의 경우에 두 분자간의 거리는 약 0.4 nm 를 가져 따라서 연속적으로 흐르기 위해서는 채널은 기체는 1 μm, 액체는 4 nm 이상의 크기를 가져야 한다.

Point quantity 와 transport quantity 등을 종합하면, 유체가 연속적으로 흐르기 위해서는 임계거리보다 큰 공간에 있어야 한다 (Abgrall and Nguyen, 2009). 따라서 1-10 nm 의 직경을 갖는 CNT 의 경우에는 나노유체이론에 영향을 받아 흐르게 되는 것이다.

2.3.2 열역학적 안정성

물은 친수성을 띠고 있는 반면 CNT 내부 공간은 매우 높은 소수성 (superhydrophobic) 을 띠고 있어 물이 들어가기에 어려운 조건을 가지고 있다. 또한 물질의 이동은 무질서도가 증가하는 방향으로 이동하게 되는데 CNT 안은 제한적인 공간으로 무질서도가 불안정하게 되어 열역학적으로 물 분자가 CNT 안으로 자발적으로 들어가기 어려운 환경을 가지고 있다. 하지만 분자동역학 시뮬레이션을 통해 0.81 nm 내경과 1.34 nm 길이를 갖는 CNT 안으로 물이 66 ns 만에 내부로 빠르게 빨려 들어가게 되는 사실을 알아냈고 (Hummer *et al.*, 2001), 이를 통해 물 분자들이 CNT 내부에 있을 때 열역학적으로 더 안정하다는 것을 알아냈다.

이와 같은 현상을 이해하기 위해 분자동역학 시뮬레이션과 2 상 열역학 (2-Phase thermodynamics) 엔트로피 분석 연구가 진행되었다. CNT 안에 있는 물 분자들이 CNT 내벽과 계면을 만들게 되고 이 과정에서 물 분자 간의 수소결합이 약해지면서 밀도가 낮아지게 되고, 엔트로피가 증가하게 되어 물이 CNT 안으로 자발적으로 빨려 들어가게 된다는 사실이 확인 되었다 (Figure 5)(Lin et al., 2003; Pascal et al., 2011). 이와 같은 열역학적 안정성 때문에 물 분자들이 CNT 내부로 자발적으로 빨려 들어가게 되어 CNT 막은 매우 빠른 투과성능을 가질 수 있게 되는 것이다.

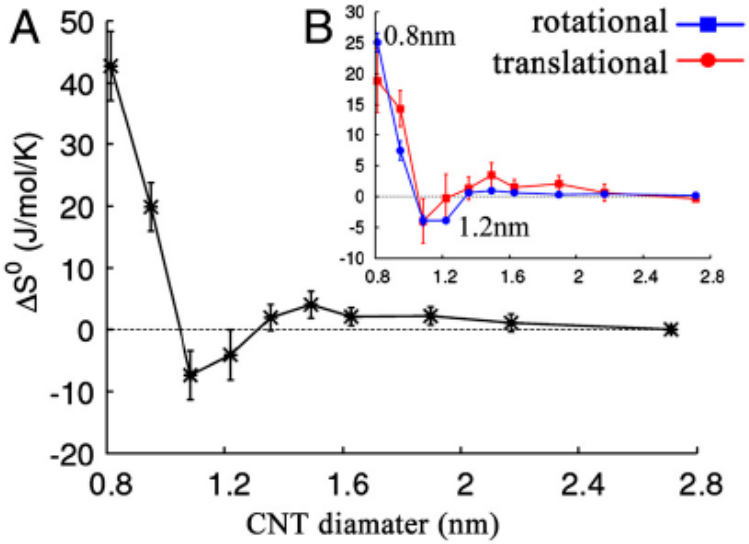

Figure 7 (A) Relative entropy ΔS_0 for water inside the various CNTs. The 0.8 nm CNT with single-file water molecules inside has the largest entropic gain (42.7 eu/ H_2O) relative to the bulk, followed by the 1.0-nm CNT (19.9 eu/H_2O). The 1.1- and 1.2 nm CNTs have lower entropy (−7.4 and −4.1 eu/H_2O) relative to the bulk due to the formation of rigid ice-like motifs (1 eu ≍ 1 J · mol^{-1} · K^{-1}). (B) Decomposition of ΔS_0 in terms of rotational (Srot, red squares) and translations (Strans, blue circles) atomic motions. Both rotational and translational entropy are the dominant contributors for water inside subnanometer CNTs, whereas the translational entropy accounts for all of the entropic gain beyond 1.2 nm. (Pascal *et al.*, *PNAS*, 2011).

2.3.3 CNT 벽면에서의 활강흐름 (Slip flow)

기존의 유체역학 이론에 따르면 물 같은 Newton 유체가 유로를 흐를 때 벽면과의 마찰에 의해 속도가 0 이 되게 되는 비활강 (no-slip) 조건에서 흐르게 된다. 하지만 이와는 달리 유체가 벽면에서 미끄러져 흐르게 되는 활강흐름 (slip flow) 현상이 일어나는데 매우 점도 높은 고분자 유체의 경우나 (De Gennes, 1980; Léger *et al.*, 1999), 진동하는 고체 (vibrated solid) 위에 응축되어있는 기체 층 (Mak and Krim, 1998), 헬륨 같은 초유동체 (superfluid)(Tholen and Parpia, 1991) 의 경우나 매우 작은 유로를 통과할 때 유체의 마찰층이 무시되어 활강흐름이 일어나게 된다고 보고되어 있다 (Reiter *et al.*, 1994). 이처럼 여러 상황에 따라 유로벽면에서 활강흐름이 일어날 수 있고, 특히 유로가 작고 소수성을 띄는 매끄러운 표면을 가진 나노채널에서 활강흐름이 매우 잘 일어나는 것으로 알려져 있다 (Eijkel and Berg, 2005; Zhu and Granick, 2001).

CNT 벽면은 그래핀으로 매우 매끄럽고 CNT 의 내부는 소수성을 띠고 있다. 이 같은 소수성을 띄는 벽면특성 때문에 CNT 내부로 물이 들어가게 되면 물분자들은 벽면에서 분리되어 활강흐름이 극대화 되게 되는 것이다 (Hummer *et al.*, 2001).

CNT 에서의 활강흐름에 의한 유체의 투과속도 계산은 비활강 조건을 가정하는 Hagen-Poiseuille 식 (식 4) 의 적용이 어렵게 된다. 따라서 벽면에서의 활강흐름 조건이 보정된 slip modified Hagen-Poiseuille 식 (식 5) 을 이용하여 구할 수 있고 (Holt *et al.*, 2006), Figure 8 에 활강길이 (slip length) 의 개념에 대해 나타내었다.

$$Q_{HP} = \frac{\pi (d/2)^4 \Delta P}{8 \mu L} \quad \text{(식 4)}$$

$$Q_{HP} = \frac{\pi (d/2)^4 + 4(d/2)^3 b(d) \Delta P}{8 \mu L} \quad \text{(식 5)}$$

$$b(d) = b_{S,\infty} + \frac{c}{d^3} \quad \text{(식 6)}$$

d : Pore diameter (m)

ΔP : Applied pressure (bar)

μ : Kinematic viscosity (g/cm)

L : Thickness (m)

$b(d)$: Slip length (m)

$b_{S,\infty}$: Slip length on graphene surface (m)

c : Fitting parameter

위 식에서 투과속도를 구하기 위해서는 활강길이 ($b(d)$)(식 6) 를 알아야 한다. 활강길이는 Figure 8 에서 볼 수 있듯이 유로벽면에서 활강흐름이 얼마나 일어나는지 예측하는 척도라고 할 수 있다. Hagen-Poiseuille 식은 비활강 조건으로 Figure 8 의 첫 번째 그림처럼 활강길이가 0 이 되고, 벽면에서의 slip 이 커질수록 두 번째 세 번째 그림처럼 활강길이가 점점 증가하게 된다.

또한 분자동역학 시뮬레이션을 통해 CNT 의 내경이 1.66 nm 에서 4.99 nm 으로 커질 때, 물의 활강길이는 110 nm 에서 30 nm 로 감소하여 내경이 커질수록 활강길이가 작아지는 관계를 확인하였다 (Thomas and McGaughey, 2008).

한편, 실제 투과실험을 통해 평균 7 nm 의 이중벽 CNT 에서 53.3 ± 14.5 μm 정도의 활강길이를 갖는다고 보고 되었다 (Majumder *et al.*, 2011).

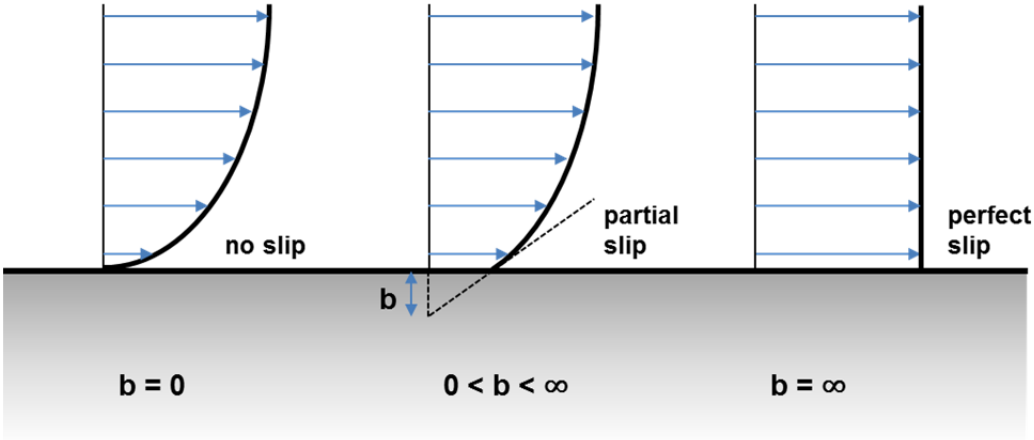

Figure 8 Illustration of slip flow past an immovable surface, with the slip length *b* given for each of the scenarios.

2.3.4 물 분자의 협동 이동 (Cooperative motion)

물 분자들은 서로 수소결합으로 강하게 연결이 되어있고 높은 친수성 때문에 소수성을 띠고 있는 CNT 와는 친화력이 매우 낮다. 따라서 물 분자들은 CNT 내부로 들어가게 되면 물리화학적로 평형을 이루기 위해 소수성을 띤 벽면으로부터 멀어져 물 분자들끼리 모여 서로 강한 수소결합을 이루게 된다. 강하게 수소결합을 한 물 분자들은 사슬구조를 하게 되고 서로 협동하며 빠르게 CNT 내부를 빠져나가게 된다 (cooperative motion)(Chan and Hill, 2011; Hummer *et al.*, 2001).

앞에 내용에 따라 물은 CNT 내부로 자발적으로 빨려 들어온 후 활강흐름에 의해 물 분자들은 서로 모이게 되고 수소결합을 하여 사슬구조로 CNT 내부를 빠르게 빠져나가게 되는 것이다.

2.4 수직배열 CNT 막의 제거이론

막의 제거는 대상물질의 분자량이나 크기, 전하, 소수성 등 용질의 성질과 막의 분획분자량 (molecular weight cut off, MWCO), 기공의 크기, 표면전하 등 막의 특성에 상호 영향을 받아 일어나게 된다 (Schäfer *et al.*, 2005).

제거의 주 메커니즘은 물질과 막의 크기차이에 따라 물리적으로 제거되는 크기 배제 (size exclusion) 효과에 의한 제거와 막 표면과 물질간의 정전기적 상호작용에 의해 제거되는 정전기적 반발력 효과 (electrostatic repulsion) 에 의한 제거가 있다.

2.4.1 크기 배제 효과 (Size exclusion)

크기 배제 효과는 막의 여과에 의한 물리적 배제 모델로 용질의 크기가 막의 기공 크기보다 큰 경우에 채 거름 현상 (sieving phenomenon) 에 의해 제거가 일어난다. 이 모델은 막의 기공을 모세관 (cylindrical capillary) 으로 가정하고, 용질은 구형으로 가정하여 막의 평균 기공의 크기와 용질의 등가 지름 (equivalent sphere diameter) 간의 관계를 이용하여 다음 Ferry-Renkin 식 (식 7) 을 이용하여 제거율 (***R***) 을 계산할 수 있다. 반면, 고분자 물질은 구형이 아니기 때문에 크기를 분자량으로 정의하여 막의 분획분자량에 대하여 S-shaped curve 제거모델을 갖는다. 막의 분획분자량보다 큰 분자량을 갖는 물질들은 높은 제거율 갖게 되고, 분획분자량보다 작은 분자량을 갖는 물질은 낮은 제거율을 보이게 된다.

$$R = \left[1 - 2\left(1 - \frac{a}{r}\right)^2 + \left(1 - \frac{a}{r}\right)^4\right] \times 100 \qquad \text{(식 7)}$$

a **: Solute (spherical particle) radius**

r **: Membrane pore radius**

앞서 보고된 수직배열 CNT 막 연구들에 의하면 7 nm 의 내경을 갖는 다중벽 CNT 막을 이용하여 10 nm 크기를 갖는 구형의 금나노입자가 제거되었고 (Majumder *et al.*, 2005), 2 nm 의 내경을 갖는 이중벽 CNT 막을 이용하여 1.3-2 nm 금나노입자 (Holt *et al.*, 2006), 그리고 10 nm 의 내경을 갖는 이중벽 CNT 막을 이용하여 13 nm 금나노입자의 제거가 보고되었다 (Du *et al.*, 2011). 이 결과들로부터 수직배열 CNT 막이 크기 배제 효과에 의한 제거 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

2.4.2 정전기적 반발력 효과 (Electrostatic repulsion)

수중의 물질들과 막의 표면은 각각 고유의 전하를 가지고 띠고 있으며, pH 나 이온강도 같은 수질화학적 (water chemistry) 특징에 따라 전기적으로 서로 끌어당기거나 밀어내는 특성을 가지고 있다. 중성 pH에서 막 표면은 음전하를 띤 전기이중층 (electric double layer) 이 형성되어 실제 기공의 크기보다 작아지게 되고, 음전하를 띤 물질들이 정전기적으로 반발되어 제거되는 효과를 보이게 된다. 한편 반대 전하를 띠는 물질들은 막 표면으로 끌려오는 것이 아니라 전기적 평형을 맞추기 위해 Donnan 포텐셜에 의해 막 표면으로부터 밀려나 제거가 되는 메커니즘을 가지고 있다.

정전기적 반발력에 의한 제거특성은 수중의 pH에 크게 영향을 받는다. 이러한 현상은 pH 가 감소함에 따라 막 표면의 음전하 포텐셜이 감소하여 전기이중층이 줄어들게 되고, 정전기적 반발력 효과가 감소하게 되어 제거효과가 줄어들게 되는 것이다. 반면 pH가 증가하게 되면 반대로 음전하 포텐셜이 증가하게 되어 정전기적 반발력 효과가 커져 제거효과는 증가하게 된다 (Childress and Elimelech, 2000).

한편 2008 년 Fornasiero 등은 평균 2 nm 이하의 이중벽 CNT 막을 제조하였고 막 말단을 플라즈마 처리하여 말단에 카르복실기 (-COOH) 를 기능기화 (functionalization) 시켰다. 제조한 CNT 막의 기공보다 1.3-2.5 배 작은 이온물질들 ((Potassium ferricyanide $K_3Fe(CN)_6$, Potassium sulfate (K_2SO), Calcium sulfate dihydrate ($CaSO_4$), Potassium chloride,(KCl), Calcium chloride ($CaCl_2$), Tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium hexahydrate ($Ru(bipy)_3Cl_2$)) 을 여과시켜 pH 와 이온강도에 따라 제거 평가를 하였다 (Fornasiero *et al.*, 2008). CNT 막의 표면

전하는 음전하를 띠었으며 제거효과는 정전기적 반발효과에 의해 pH의 증가와 이온강도가 감소함에 따라 제거율이 증가하는 결과를 보였다. 또한 각 이온의 음전하 세기에 따라 제거율이 감소하게 되는 경향을 보였다 (Figure 9). 이 결과들로부터 전하를 띤 CNT 말단의 정전기적 성질에 의해 반발되어 제거 특성을 보이게 되는 것이다.

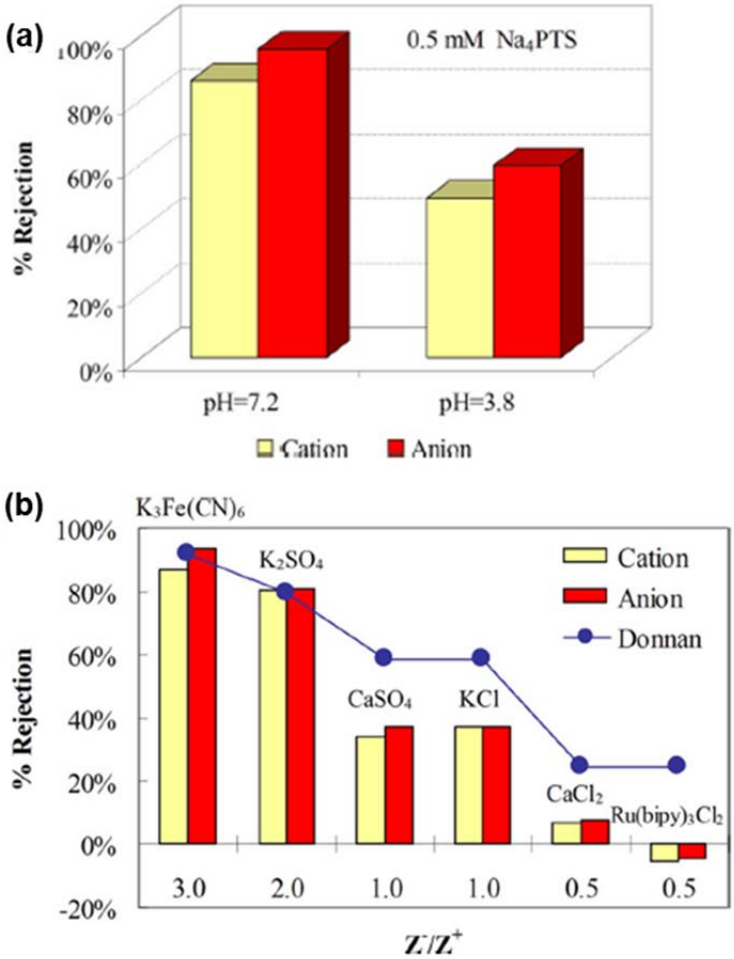

Figure 9 (a) Effect of pH on measured rejection for a 0.5 mM Na_4PTS solution. (b) Rejection coefficients (bars) measured for six salt solutions that have the same equivalent concentration but different ion valence. Points (filled circles) indicate rejections calculated with the Donnan theory with a membrane charge density C_x^m = 2.0mM [this value was chosen to fit $K_3Fe(CN)_6$ rejection](Fornasiero *et al,.PNAS,* 2008).

2.5 막 오염 (Membrane fouling)

막을 이용한 수처리 공정은 수중에 존재하는 오염물질들을 제거하여 물을 정수하는 공정이다. 막 공정은 빠르고 쉽게 처리할 수 있어 큰 장점이 있지만 수중의 물질들을 제거하면서 발생하는 막 오염이 큰 문제가 되고 있다.

막 오염은 막과 오염물질 간에 상호작용으로 인해 막 표면과 기공에 흡착하여 발생하게 되며 비가역적인 투과속도의 감소가 급격하게 일어나게 되어 막 공정을 방해하는 심각한 원인이 된다.

2.5.1 막 오염의 발생 원인

막 오염은 유입수의 pH, 이온강도, 막 표면의 친 소수성, 표면전하, 표면조도, 시스템의 운전인자인 유입속도, 압력 등 물리 화학적 상호 작용에 의해서 발생하며 (Childress and Elimelech, 2000; Hong and Elimelech, 1997), 막 오염을 일으키는 요소는 다음 4 가지로 요약할 수 있다 (Scott, 1995).

(1) Inorganic fouling / scaling
(2) Organic molecule adsorption (organic fouling)
(3) Particulate deposition (colloidal fouling)
(4) Microbial adhesion and growth (biofouling)

이들 중, 유기물 오염은 막 표면에 끈적한 겔 층 (gel layer) 을 형성하여 물의 확산을 방해하고 미생물의 먹이를 제공해 미생물 오염을 발생시켜

처리수의 질을 나쁘게 하는 동시에 처리수량을 감소시킨다. 이러한 유기물 오염을 일으키는 물질은 protein, polysaccharides, amino-sugar, nucleic acid, humic acid, fulvic acid (NOM) 등으로 구성되어 있다 (Manka *et al.*, 1974; Rebhun and Manka, 1971).

유기물 오염은 유입수의 수질 화학적인 조건 (pH, ionic environment, foulant concentration) 에 따라 유기물과 막 표면간의 전하, 종류, 소수성에 영향을 받아 유발된다. 미생물에 의해 분비되는 alginate 나 polysaccharide 같은 물질들은 유입수의 정전기적 성질 (electrostatic interaction) 에 크게 영향을 받게 된다. 유입수의 pH 감소와 이온강도가 증가는 겔 층의 형성을 가속화시켜 막 오염을 증가시키고, 특히 전하의 감소는 막 표면의 전기이중층 압축을 유발시켜 오염물의 막 표면 흡착이 증가하게 된다 (Katsoufidou *et al.*, 2007). 유기물의 또 다른 성분으로 protein (borine serum albumin, BSA) 또한 이온강도의 증가와 pH의 감소에 따라 막 오염이 증가하게 된다 (Kuzmenko *et al.*, 2005).

2.5.2 막 오염의 메커니즘

막 오염은 무기물, 유기물, 미생물과 입자성 물질들에 의해 일어나게 되고, 다음과 메커니즘을 통해서 막을 오염시켜 투과속도를 감소시킨다 (Kim *et al.*, 1992).

(1) Surface adsorption / deposition of solute
(2) Gradual, irreversible changes to the polarized layer (such as cake consolidation)
(3) Adsorption / deposition of solute within the membrane

막의 오염은 오염물질의 기공 막힘 (pore blocking), 겔 층의 형성 (gel layer formation), 기공 흡착 (pore adsorption) 에 의해 일어나게 된다. 기공 막힘 현상은 오염물질의 크기가 기공의 크기와 비슷한 경우 ($d_{particle} \approx d_{pore}$) 한 개의 물질이 한 개의 기공을 막아 생기는 현상이다. 또한 물질의 크기가 기공에 비해 상당히 큰 경우 ($d_{particle} \gg d_{pore}$), 오염물질이 막 표면에 달라 붙게 되고 그 위에 퇴적되어 저항층이 생기는 겔 층의 형성이 있고, 기공보다 작아서 ($d_{particle} \ll d_{pore}$) 기공 내부에 흡착 되어 기공 면적을 줄이는 기공의 흡착이 있다.

제 3장 연구 방법

3.1 수직배열 CNT 막의 제조 및 특성 분석

3.1.1 막의 제조

본 연구에 사용된 수직배열 CNT 막의 제조는 열 화학기상증착법 (thermal CVD) 을 사용하였고 800°C 정도의 열 반응기에 C_2H_2과 CH_4 gas 를 흘려주어 $Fe/Al_2O_3/Si$ 기판 위에 다중벽 CNT 를 수직 성장시켰다. 제조된 CNT 다발은 기판 위에서 분리시켜 유화된 에폭시를 충진시켜 경화시켰다. 경화 된 CNT-에폭시 복합체는 마이크로톰 (HM 340 E, MICROM Lab., Germany) 을 이용하여 수평방향으로 잘라 수직배열 CNT 막을 제조하였다 (Figure 10). 한편, 제조된 수직배열 CNT 막의 유로는 CNT 내부, 에폭시 층, CNT-에폭시 사이 간격으로 흐를 가능성이 있기 때문에 이를 확인하기 위하여 CNT 내경과 비슷한 금나노입자의 (4.3, 8.8 nm) 제거 실험을 통해 유로를 확인하였다.

본 연구에서 사용된 한외여과막은 폴리술폰 (polysulfone) 소재의 상용 한외여과막 (UE4040, Woongjin Chemical, Korea)(MWCO: 50-100 kDa) 을 사용하였고 막이 마르지 않도록 물 속에 담가 보관하였다.

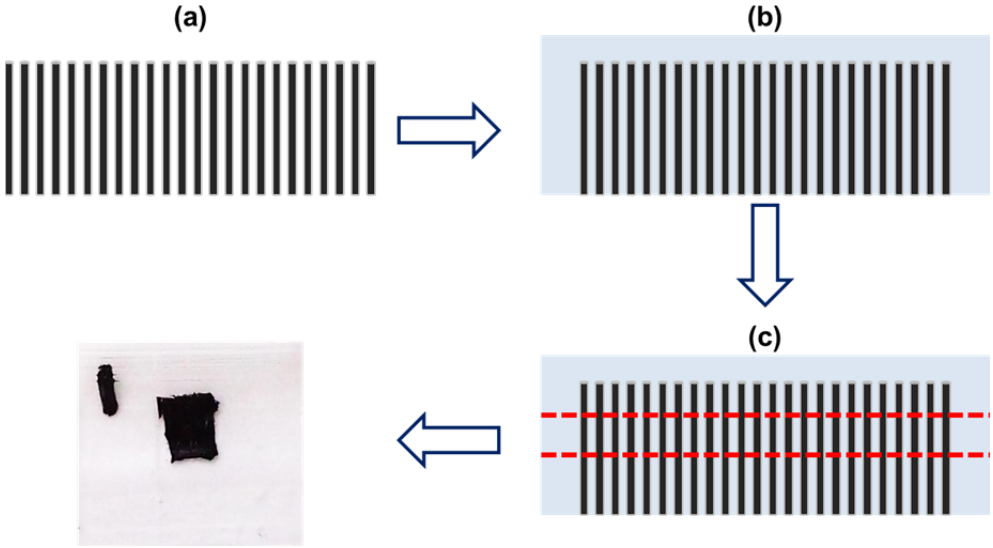

Figure 10 Schematic representation of preparation procedures for the VA-CNTs membrane: (a) Vertically aligned MWNTs array was synthesized onto FE/Al_2O_3/Si by water-assisted chemical vapor deposition. (b) Outside of MWNTs array was filled with epoxy resin. (c) The nanotubes ends in the membrane were opened by microtome.

3.1.2 막의 구조 및 표면 특성 분석

수직배열 CNT 막의 구조를 분석하기 위해 다음과 같이 측정하였다. 수직으로 배열된 CNT 막의 구조는 CNT 다발의 측면을 FE-SEM (field emission scanning electron microscope, S-48000, Hitachi, Japan) 으로 측정하였고, CNT 의 내외부 직경의 크기는 CNT 를 NMP (*N*-methylpyrrolidone) 에 분산 시킨 후 그리드 (HC200-Cu, Electron microscopy sciences, USA) 위에 건조시켜 TEM (transmission electron microscopy, JEM-2100, JEOL, Japan) 을 이용하여 여러 개의 CNT 를 측정하여 평균값으로 분석하였다. 또한 수직배열 CNT 막 표면의 미세구조와 기공의 확인은 막을 울트라마이크로톰 (MTX, RMC, USA) 을 이용하여 얇게 수평방향으로 잘라 TEM (LIBRA 120, Carl Zeiss, Germany) 을 이용하여 분석하였다. 제조 된 수직배열 CNT 막의 두께는 마이크로미터를 이용하여 측정하였고 막의 유효 CNT 면적은 현미경으로 이미지화하여 면적계산 프로그램 (Dinocapture, Dino Lite, Taiwan) 을 이용하여 측정하였다. 반면, 한외여과막의 표면 구조와 측면구조는 FE-SEM 을 이용하여 분석하였고, 막의 면적은 막의 전 부분이 유효한 부분이기 때문에 때문에 따로 측정하지 않았다.

수직배열 CNT 막과 한외여과막 표면의 친 소수 특성은 접촉각 측정기 (a Krüss DSA 100 goniometer, Krüss GmbH, Germany) 를 이용하여 captive bubble 방법으로 측정하였고, 막 표면 거칠기는 SPM (scanning probe microscope, SPA-400, Seiko Instrument, Japan) 을 이용하여 AFM (atomic force microscopy) 분석을 통해 측정하였다.

3.2 유체 투과 특성 분석

3.2.1 유체 투과실험 시스템 구성

Figure 11 은 막의 유체 투과 속도를 측정하기 위한 교반식 전량 여과장치 시스템 구성도이다. 막은 여과장치의 바닥 면 ($0.44cm^2$) 과 밀착시키기 위해 고무재질의 링을 사이에 두고 장착하였고 용매를 장치 내부에 채워 밀폐시켰다. 밀폐된 장치에 질소가스를 밸브를 이용하여 가압하였다. 투과되어 나오는 첫 방울부터 초기 5 분간 투과되는 양을 저울로 실시간으로 측정하였고, 투과속도는 단위 면적과 압력 당 나오는 유량의 속도 단위로 LMH/bar (L/m^2 h bar) 로 측정하였다.

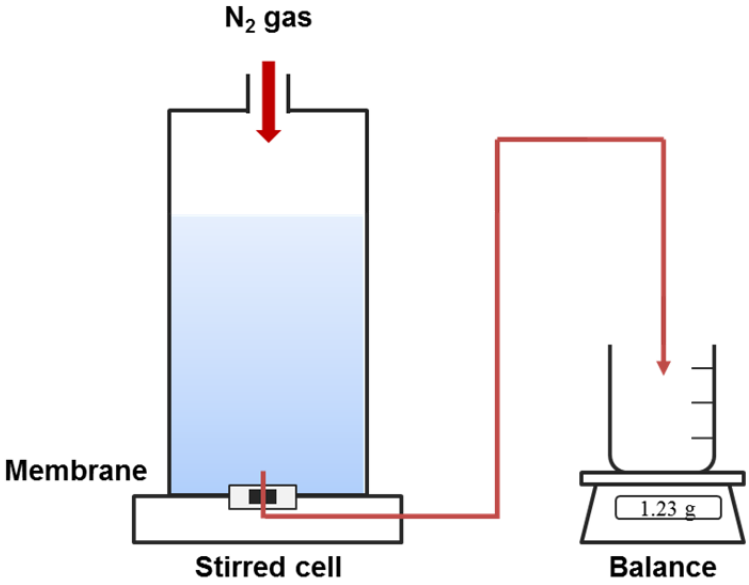

Figure 11 Schematic diagrams of stirred cell membrane filtration system for solvent transport experiment.

3.2.2 물 투과속도 측정

수직배열 CNT 막과 한외여과막의 물 투과속도는 전량 여과장치를 이용하여 단위 시간당 투과되는 양을 측정하였다. 실험에 사용된 물은 증류수를 사용하였고 20±1°C 의 항온조건에서 2 bar 의 압력을 가하여 물을 투과시켰고 각각 3 개의 막으로 실험하여 평균 값을 구하였다.

측정된 투과속도는 이론 값인 pore model 과 비교하기 위해 실제 투과속도를 이론 값으로 나눠 enhancement factor (ε) (식 8) 를 구하였다. 이론 값은 막 조건의 Hagen-poiseuille 식 (식 9) 을 이용하였고, 계산에 필요한 값들은 막 구조분석에서 구한 기공의 직경 (d), 공극률 (ε_{pore}), 막의 유효두께 (L) 등을 구하여 계산하였다. 두께는 수직배열 CNT 막은 막 전체 두께를 이용하였고, 반면 한외여과막은 활성층 (active layer) 과 지지층 (supporting layer), 두 층으로 나누어져 있지만 지지층은 활성층에 비해 상당히 성긴 구조를 가지고 있어 유체 투과속도에 영향을 거의 주지 않기 때문에 활성층에 두께만을 계산에 고려하였다.

$$\varepsilon = \frac{J_{obseved}}{J_{H\ \ P}} \qquad \text{(식 8)}$$

$$J_{H-P} = \frac{\varepsilon_{pore}(d/2)^2 \Delta P}{8\mu L} \qquad \text{(식 9)}$$

ε_{pore} : Membrane porosity

d : Pore diameter

ΔP : Applied pressure

μ : Kinematic viscosity

L **: Membrane thickness**

3.2.3 용매의 점도에 따른 투과속도 측정

용매의 점도에 따른 막의 투과성능을 측정하기 위해 다른 점도를 가지는 여러 종류의 용매를 선정하여 물의 투과속도 실험과 동일하게 실시하였다. 실험에 사용 된 용매는 물과 hexane (296090, Sigma Aldrich, USA), octane (296988, Sigma Aldrich, USA), decane (457116, Sigma Aldrich, USA), dodecane (297879, Sigma Aldrich, USA) 이며 Table 3에 각 용매의 밀도, 점도 등 물리화학적 특성 값들을 나타내었다 (Perry's Handbook 8th (Perry and Green, 2008) 을 참조). 또한 유체의 친/소수성을 비교하기 위해 용매간 친화도를 알 수 있는 solubility parameter 값을 구하였고, 이 값은 Hildebrand's solubility parameter (δ)(식 10) (Barton, 1991) 이론을 이용하여 구하였다. Hildebrand's solubility parameter 이론에 의하면 유체간 solubility parameter 값의 차이가 작을수록 용매간 친화도가 큰 것을 의미한다. 따라서 물의 solubility parameter 값과 멀어질수록 친화도가 작아지기 때문에, solubility parameter 값이 작아질수록 용매는 소수성을 띠는 것을 의미한다.

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v \quad RT}{V_m}} \qquad \text{(식 10)}$$

ΔH_v **: Heat of vaporization**

R **: Ideal gas constant**

T **: Absolute temperature**

V_m **: Molar volume**

Table 3 Solvents with varying density, kinematic viscosity and solubility parameter to study mass transport through VA-CNTs membrane (Perry's Handbook 8th).

	Density (g/cm^3)	Kinematic viscosity (cP)	Solubility parameter ($MP^{0.5}$)
Water	1.0	1.0	45.9
Hexane	0.66	0.3	14.9
Octane	0.7	0.5	13.8
Decane	0.74	0.9	13.4
Dodecane	0.75	1.5	13.2

3.2.4 막간 차압에 따른 투과속도 측정

막의 투과성능에 대한 막간 차압 (TMP, transmembrane pressure) 의 영향을 분석하기 위해서 다양한 압력조건에 따라 물이 투과되는 속도를 측정하였다. 실험은 20 ± 1°C 의 항온조건에서 다양하게 압력을 가하여 초기 5분동안 투과되는 양을 측정하였고 가해준 압력은 2, 4, 6, 8, 10 bar 로 이를 한 세트로 하여 각각 3개의 막으로 실험하여 평균값을 구하였다.

3.2.5 온도에 따른 투과속도 측정

막의 투과성능에 대한 온도의 영향을 분석하기 위해 물의 온도에 따라 투과되는 속도를 측정하였다. 실험은 다양한 온도조건에서 2 bar 의 압력을 가하여 초기 5 분 동안 투과되는 양을 측정하였다. 온도조건은 10, 15, 20, 25, 30°C 이며 이를 한 세트로 하여 각각 3 개의 막으로 실험하여 평균값을 구하였다.

3.3 제거 특성 분석

3.3.1 제거 특성 실험 시스템 구성

본 실험은 투과특성 실험에서 사용된 전량 여과장치에서 진행하였다. 앞에 실험에서와 같이 막을 장치에 장착하였고 유입수를 장치에 채운 후 마그네틱 교반기로 지속적으로 교반하며 질소로 압력을 가해 투과수를 여과시켰다.

3.3.2 대상물질의 특성 및 제거율 측정

본 실험에 사용 된 대상물질은 이온물질, 단백질물질과 나노입자 등을 사용하였다. 이온물질은 NaCl (S9625, Sigma Aldrich, USA) 2000 mg/L 용액을 사용하였고 전도도 측정기 (DS-51, HORIBA, Japan) 를 이용해 용액의 NaCl 의 농도를 측정하였다. 나노입자 물질은 크기가 다른 금나노입자 두 종류 (752568, Sigma Aldrich, USA)(752584, Sigma Aldrich, USA) 와 은나노입자 (STU206011, ABC Nanotech Co., Korea) 50 mg/L 용액을 사용하였다. 금나노입자의 크기는 TEM 분석을 통해 100 개의 입자크기를 평균내어 각각 4.3 nm 8.8 nm 의 직경을 가진 것으로 측정되었고, 은나노 입자의 크기는 ELS (Electron Light Scattering spectrophotometry, ELS-8000, Otsuka, Japan) 를 이용하여 DLS (dynamic light scattering) 분석을 통해 평균 45 nm 의 직경을 갖는 것으로 측정되었다. 위에서 측정된 금나노입자의 TEM 분석 결과와 은나노입자의 DLS 분석결과는 Figure 12 에 나타내었다. 나노입자의 농도는 UV/vis spectrophotometer (Agilent 8453, Agilent, Germany) 를 이용하여 금나노입자와 (λ = 516 nm)(Haiss *et al.*, 2007), 은나노입자의 (λ = 400 nm)(Park *et al.*, 2012) 농도를

측정하였다. 단백질 물질은 BSA (Borine Serum Albumin, A7906, Sigma Aldrich, USA) 50 mg/L 를 사용하였고 BSA 의 크기는 66 kDa (~ 6 nm)(Valstar *et al.*, 2000) 이며 농도는 Lowry protein assay 법을 이용하여 분석하였다 (Lowry *et al.*, 1951).

유입수는 대상물질을 증류수에 희석시켜 사용하였고, pH 는 중성조건 (pH = 7) 에서 실험하였다. 여과실험은 투과속도가 느려 투과실험과 달리 10 bar의 압력을 주어 일정량이 투과될 때까지 진행하였고, 대상물질의 유입수의 농도와 투과수의 농도를 측정하여 다음 식 (식 11) 을 이용하여 제거율을 분석하였다.

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \qquad \text{(식 11)}$$

C_f : **Feed concentration**

C_p : **Permeate concentration**

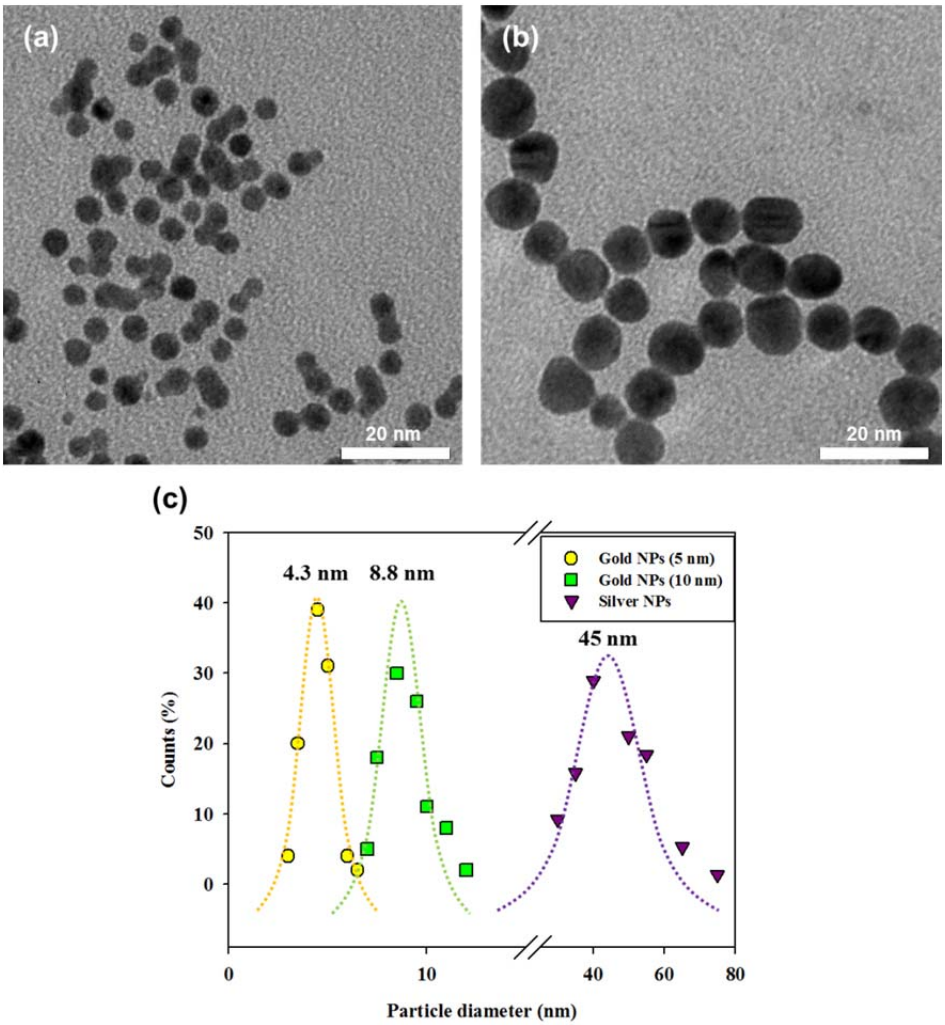

Figure 12 (a) TEM image of gold nanoparticles (NPs)(5 nm). (b) TEM image of gold NPs (10 nm). (c) Size distribution of gold NPs (5 nm, 10 nm) and silver NPs derived from TEM measurements and dynamic light scattering (DLS) analysis respectively.

3.4 막 오염 특성

3.4.1 막 오염 특성 실험 시스템 구성

Figure 13 는 막 오염 실험을 위한 십자 흐름식 막 여과장치 시스템에서 구성도이다. 여과장치의 채널의 크기는 1 × 1 cm^2 이고 0.1 cm 의 높이를 가지고 있다. 막은 채널의 윗면에 고무재질의 링을 사이에 두고 장착되었고 본 실험에 사용된 시스템의 부분 장치들은 다음과 같다.

유입수를 저장할 수 있는 항온수조 (feed reservoir) 와 수조의 온도를 조절할 수 있는 온도조절장치 (temperature controller), 유입수를 여과장치에 끌어 올려주는 고압펌프 (pump), 유량과 압력을 조절할 수 있는 밸브 (by-pass valve), 투과수의 유량을 실시간으로 측정하는 저울 (balance) 과 유량의 변화를 실시간으로 모니터링 할 수 있는 컴퓨터 (PC) 로 구성되어 있다. 시스템의 흐름은 폐쇄식이며 농축수와 투과수는 수조로 순환 된다.

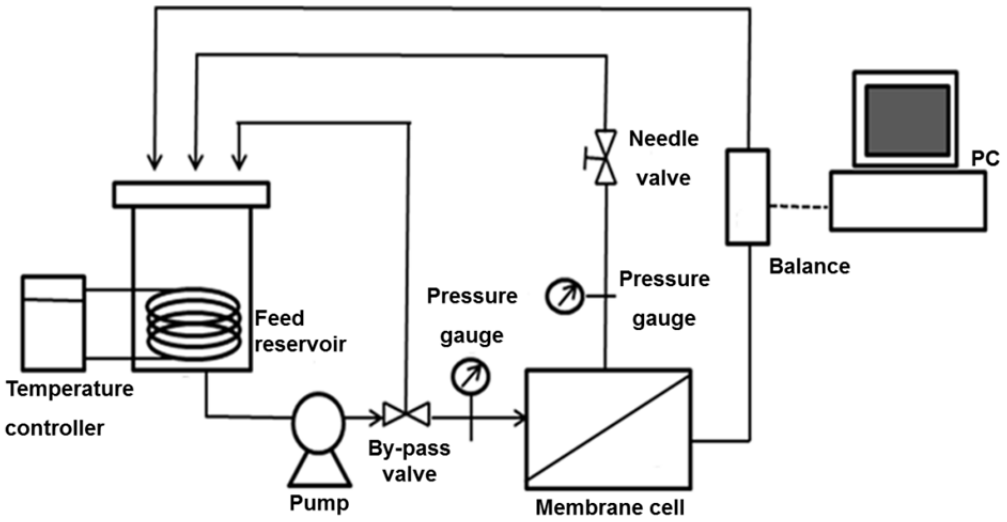

Figure 13 Schematic diagram of cross-flow membrane system for membrane fouling experiment.

3.4.2 Resistances in series model

본 실험에서는 막 오염 원인을 분석하기 위해 resistances in series model 을 이용하여 막 오염을 일으키는 저항 인자들을 분석하였다 (Cho *et al.*, 2000). Resistances in series model 식 (식 12) 을 이용해 투과속도 (J_p) 와 가해준 압력 (ΔP), 유체의 점도 (μ) 에 대한 막 저항 (R_m), 농도분극 저항(R_c), 막 표면의 겔 층 저항 (R_g), 오염물의 기공 흡착 저항 (R_a) 을 구하여 막 오염의 원인을 분석하였다.

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c + R_g + R_a)} \qquad \text{(식 12)}$$

본 실험은 수직배열 CNT 막과 한외여과막 둘 다 정압조건으로 실험하였으며 2 bar 의 압력을 가해 8.3 cm/s의 측면흐름 속도로 운전 되었다. 유입수는 유기물 막 오염을 일으키는 물질로 BSA 100 mg/L 를 사용하였고 pH는 중성조건 (pH = 7), 온도를 25 ± 1°C 로 유지시켰다. Figure 14 는 resistance in series model 실험의 순서도이며 다음과 같은 순서로 진행되었다.

(1) 증류수를 1 시간 동안 투과시켜 투과속도를 안정화 시킨다.
(2) 안정화 된 후, 증류수를 BSA 100 mg/L 용액으로 교체하고 투과속도를 모니터링 한다.
(3) 투과속도가 일정한 값까지 감소가 되면, BSA 용액을 다시 증류수로 교체하고 시스템을 중지시켜 가해졌던 압력을 풀어 농도분극 현상을 제거 시킨다.

(4) 오염된 막은 측면흐름을 높여 주어 물리 세정을 통해 막 표면 겔 층을 제거 시킨다 (8.3 cm/s 에서 20.8 cm/s).

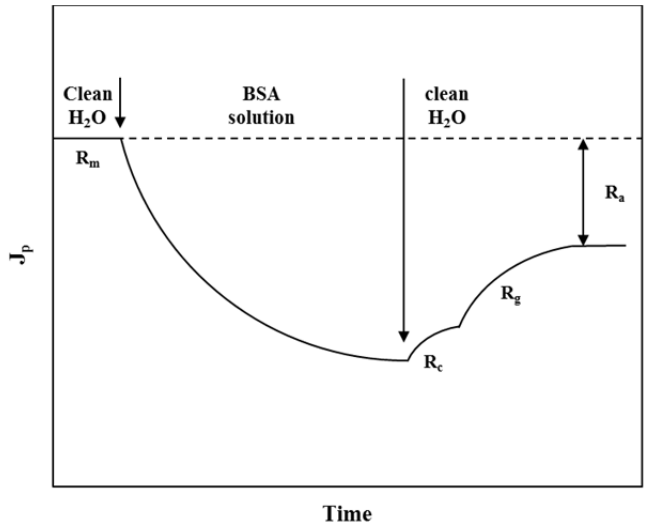

Figure 14 Schematic representation of the filtration protocol used to determine resistances in series.

제 4장 연구 결과 및 고찰

4.1 막의 구조 및 표면 특성

Figure 15 는 수직배열 된 CNT 다발의 측면구조 FE-SEM 결과 (a) 와 막 표면 구조와 CNT 기공 (b-d), CNT 의 구조 (e) 의 TEM 결과를 나타낸 것이다. Figure 15(a) 에서 CNT 다발이 수직방향으로 일렬배향 되어 있는 것을 확인하였고, Figure 15(b-d) 에서 막 표면에 CNT 기공의 (원) 말단이 열려있는 것을 확인 하였고 기공 개수를 확인하여 수직배열 CNT 막이 6.8×10^{10} cm^{-2} 의 밀도를 가진 것을 확인하였다.

CNT 의 내경의 크기는 Figure 15(e) 와 같이 TEM 분석을 하여 평균 4.87 ± 0.87 nm 크기의 평균직경을 갖는 것을 확인하였고 CNT 의 내경의 크기 분포 결과를 Figure 15(f) 에 나타내었다. 수직배열 CNT 막의 두께는 평균 200 ± 50 μm 로 측정되었고, 면적은 평균 0.1 ± 0.05 cm^2 를 가지며, 두께와 면적은 각 막들이 다양한 크기를 가지고 있는 것으로 확인되었다.

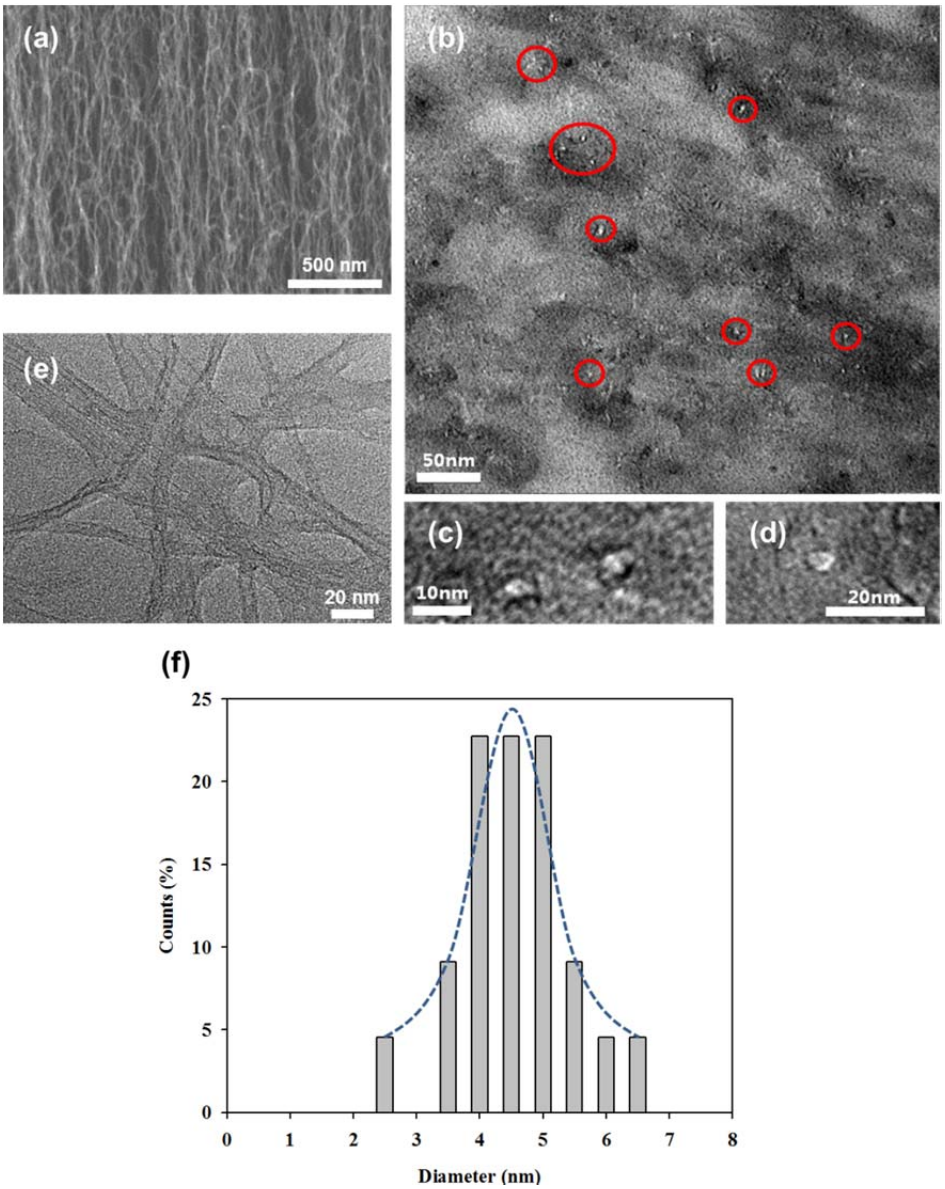

Figure 15 (a) FE-SEM cross sectional image of MWNT array produced with CVD process. (b to d) Plan-view TEM images of VA-CNTs membrane surface. The bright white spots (circle) are CNT pores. (e) TEM images of as-grown nanotubes. (f) Pore size distribution of CNTs, derived from TEM measurements of the inner diameter.

Figure 16 은 한외여과막의 표면과 기공의 구조 (a), 막의 측면 구조와 두께 (b) 의 SEM 분석 결과이다. Figure 16(a) 에서 나타난 기공의 크기와 개수를 측정하여 평균 5.74 ± 2.49 nm 크기의 내부직경과 8.8×10^{10} cm^{-2} 의 밀도를 확인하였고 Figure 16(c) 에 한외여과막의 내부직경 크기 분포 결과를 나타내었다. Figure 16(b) 는 한외여과막의 측면 구조를 보여주고 있고, 빽빽한 구조를 갖는 0.1 μm 두께의 활성층과 활성층을 받치는 다공성구조의 40 μm두께를 갖는 지지층으로 되어있는 것을 볼 수 있다.

수직배열 CNT 막과 한외여과막의 접촉각은 각각 74.6 ± 2.8^{o} 와 59.3 ± 3.0^{o} 로 수직배열 CNT 막의 표면이 비교적 더 소수성을 띠고 있는 것으로 확인되었다. 또한 표면 거칠기는 수직배열 CNT 막이 (19.3 ± 3.21 nm) 한외여과막 (5.77 ± 0.24 nm) 보다 비교적 거친 표면을 가지고 있는 것을 확인하였다.

한편, 에폭시 필름과 수직배열 CNT 막의 금나노입자 (4.3 nm, 8.8 nm) 제거 실험을 통한 막의 유로확인을 한 결과, 에폭시 필름으로는 물도 투과되지 않았으며, 수직배열 CNT 막은 금나노입자를 각각 35%, 50% 정도 제거하여 이를 통해 CNT 내부가 막의 유로로 사용됨을 간접적으로 확인하였다.

Table 4 에 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 내부구조와 표면특성 결과를 정리하였다. 두 막의 기공의 평균직경과 밀도가 상당히 비슷한 값을 갖고 있는 것으로 확인되었고, 이를 통해 제조된 수직배열 CNT 막과 한외여과막이 비슷한 수준의 막임을 확인하였다.

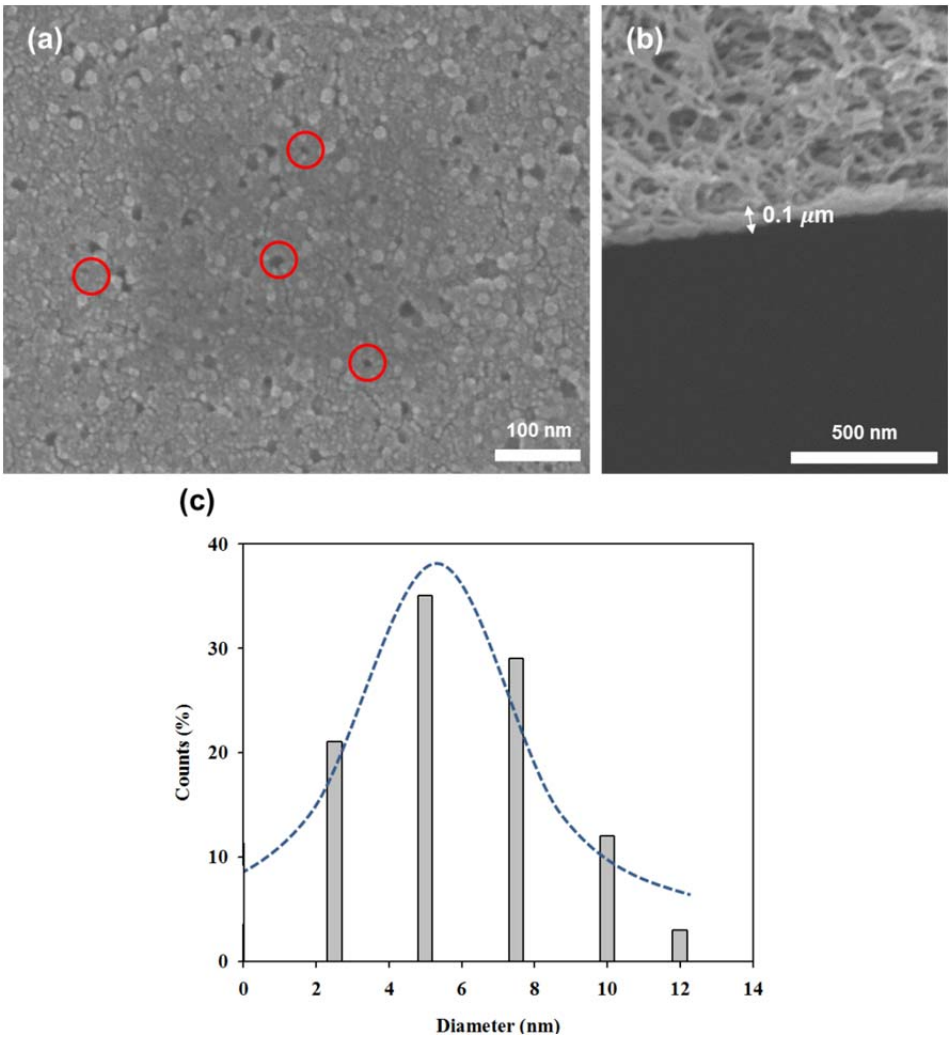

Figure 16 (a) FE-SEM image of UE4040 membrane surface. The black spots are membrane pores (circle). (b) FE-SEM cross sectional image of UE4040 membrane. A dense layer is active layer and a porous layer is supporting layer of membrane. (c) Pores size distribution of UE4040 membrane, derived from FE-SEM measurements of pore diameter.

Table 4 Specification and properties of VA-CNTs and UF membranes tested.

	VA-CNTs membrane	UF membrane
Membrane code	Fabricated (this study)	UE4040, Woongjin, Korea
Materials	CNT, Epoxy	Polysulfone
Pore size (nm)	4.87 ± 0.87	5.74 ± 2.49
Pore density (cm^{-2})	6.8×10^{10}	8.8×10^{10}
Thickness (μm)	200 ± 50	~ 0.1
Area (cm^2)	0.1 ± 0.05	0.44
Contact angle (^{o})	74.6 ± 2.8	59.3 ± 3.0
Roughness (nm)	19.3 ± 3.21	5.77 ± 0.24

4.2 유체 투과 특성 분석

4.2.1 물의 투과 특성

Figure 17 은 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 물 투과속도의 측정 값과 pore model 이론 계산 값 결과이다. 수직배열 CNT 막의 측정된 물 투과속도는 1,100 ± 129 LMH/bar 이고, 한외여과막의 물 투과속도는 477 ± 30 LMH/bar 로 수직배열 CNT 막이 한외여과막보다 2.3배 이상 빠른 물의 투과성능을 보였다.

그리고 pore model 이론에 따라 계산된 수직배열 CNT 막의 투과속도 값은 0.0138 LMH/bar, 한외여과막은 60 LMH/bar 로 계산되었다. 한편 식 8 을 이용하여 구한 enhancement factor (ε) 값은 각각 89,000 ± 38,000 과 7.9 ± 0.5 로 수직배열 CNT 막이 pore model 이론값에 비해 매우 빠른 투과성능 결과를 보였다.

이처럼 수직배열 CNT 막과 한외여과막이 이론 값에 비해 큰 투과성능을 갖는 것은 나노유체흐름 특성 때문인 것으로 알려져 있다. 나노 크기의 채널에서는 유체와 벽면간의 계면 힘 (interfacial force) 이 매우 크게 작용하게 되며 계면 힘의 크기가 작은 경우 이론과 달리 벽면에서 속도가 0 이 되지 않고 활강흐름이 일어나 빠른 속도를 갖게 된다 (Eijkel and Berg, 2005; Zhu and Granick, 2001). 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 기공크기는 각각 4.87 nm와 5.74 nm 로 두 막 모두 벽면에서 활강흐름이 일어나 이론 값보다 빠른 투과성능을 갖는 결과를 보였다.

한편, 수직배열 CNT 막의 물 투과속도가 한외여과막에 비해 상당히 빠른 것은 열역학적인 측면과 CNT 내부의 높은 소수성 때문으로 볼 수 있다. 열역학적으로 물은 CNT 외부보다 내부에 있을 때 더 안정하게 되어 물이 자발적

으로 CNT 안으로 흘러 들어가게 되며 (Kalra *et al.*, 2003; Pascal *et al.*, 2011), 매끄럽고 높은 소수성을 띠는 내부환경 때문에 물과 CNT 벽면간의 낮은 계면힘을 띠게 되어 벽면에서 활강흐름이 급격하게 일어나 빠르게 통과한 것이다 (Joseph and Aluru, 2008; Lin *et al.*, 2003, Whitby and Quirke, 2007).

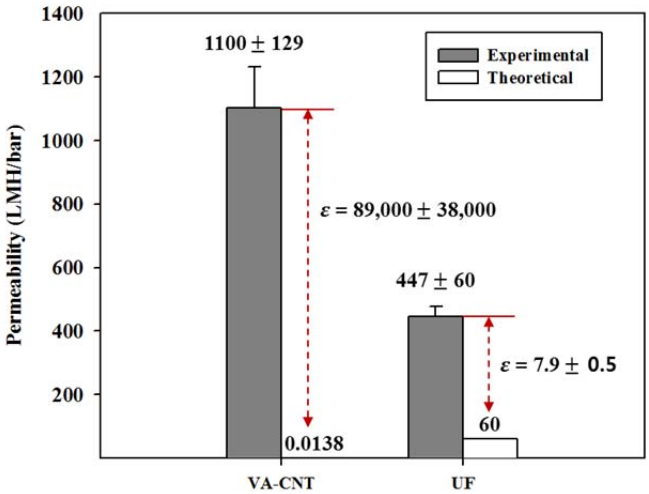

Figure 17 Experimental water permeability and theoretical value calculated from equation (6) through VA-CNTs and UF membrane. Enhancement factor (ε) of VA-CNTs and UF membrane calculated from equation (5).

4.2.2 유체의 점도 의존성

Table 5 와 Figure 18 에 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 물, hexane, octane, decane, dodecane 의 측정된 투과속도의 결과를 나타내었다.

Figure 18(a) 에서 볼 수 있듯이, 수직배열 CNT 막과 한외여과막이 물을 제외한 용매들 (hexane, octane, decane, dodecane) 에 대해서는 비슷한 투과속도 결과를 보였다. 한편, 유체의 점도에 대한 의존성에 대해서는 물을 제외한 용매들의 투과속도가 점도에 반비례 하는 이론 값 (실선) 과 비슷한 경향을 보였다. 반면 물의 경우 수직배열 CNT 막과 한외여과막 모두 물이 점도가 높은데도 불구하고 다른 용매들에 비해 상당히 빨라 점도에 반비례 하는 경향에서 벗어나는 결과를 보였다. 특히 수직배열 CNT 막의 경우 물보다 더 낮은 점도를 가진 hexane 이나 octane 보다도 빠른 투과속도를 보이고 있다. 이러한 현상들은 점도에 반비례하는 기존의 투과이론보다는 나노유체흐름 특성 때문에 일어나며 이는 활강흐름과 열역학적인 차이 때문인것으로 보인다.

나노유체이론에 의하면 활강흐름은 유체와 벽면간의 계면 힘이 가장 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 특히 높은 소수성을 띈 CNT 의 경우 유체의 소수성이 작을수록 벽면과의 계면 힘이 작아져 활강흐름이 크게 일어날 수 있다 (Majumder *et al.*, 2011). CNT 벽면에서 일어나는 활강흐름의 크기를 비교하기 위해 활강길이 (***b***)(식 13) 값을 구하였고(Eijkel, 2007; Holt, 2009), Figure 18(b) 에 용매의 소수성과 반비례의 관계에 있는 solubility parameter 값과 비교하였다.

$$\frac{J_{observed}}{J_{HP}} = 1 + \frac{4b}{r} \qquad \textbf{(식 13)}$$

$J_{observed}$ **: Observed flow permeability (LMH/bar)**

J_{HP} **: Calculated flow permeability (Hagen Poiseuille equation)(LMH/bar)**

b **: Slip length (m)**

r **: Pore radius (m)**

Hildebrand's solubility parameter 이론에 의하면 친수성인 물의 solubility parameter 값이 다른 용매들에 비해 상당히 큰 값을 가지고 물과 차이가 클수록 더 큰 소수성을 가지는 것으로 알려져 있다 (Burke, 1984). Figure 17(B) 에서 볼 수 있듯이 친수성이 높은 물의 solubility parameter 값이 다른 용매들에 비해 큰 값을 가지고 있으며 활강길이도 다른 용매들에 비해 상당히 큰 값을 보였다. 이는 다른 용매들에 비해 친수성인 물이 CNT 와의 작은 계면 힘 때문에 활강흐름 현상이 커져 빠른 흐름을 가지게 된 것이다.

또한 CNT 벽면에서 미끄러진 물 분자들은 CNT 내부에서는 열역학적으로 사슬형의 분자구조가 안정하기 때문에 물 분자들은 사슬형태로 수소결합을 하여 서로 끌어당기며 협동하여 (cooperative motion) CNT 내부를 빠르게 이동하게 된다 (Holt *et al.*, 2006; Hummer *et al.*, 2001).

이러한 특성들 때문에 물이 수직배열 CNT 막을 통과할 때 벽면과의 작은 계면 힘에 의해 활강흐름이 일어나게 되고 물 분자들이 사슬을 이뤄 빠르게 이동하게 되어 소수성이 크고 점도가 낮은 hexane 보다 빠르게 이동하게 된 것이다. 반면 hexane, octane, decane, dodecane 의 경우 소수성이 크고 수소결합이 없어 활강흐름 효과를 볼 수 없었고 점도에 반비례 하는 흐름을 보이게 되었다.

Table 5 Summary of various solvents permeability through VA-CNTs and UF membrane.

	Kinematic viscosity[a)] (cP)	VA-CNTs membrane permeability (LMH/bar)	UF membrane permeability (LMH/bar)
Water	1.0	1100 ± 130	477 ± 30
Hexane	0.3	906 ± 180	953 ± 80
Octane	0.5	493 ± 40	617 ± 24
Decane	0.9	212 ± 32	220 ± 16
Dodecane	1.5	45 ± 32	71 ± 8

a) Perry's Handbook 8th

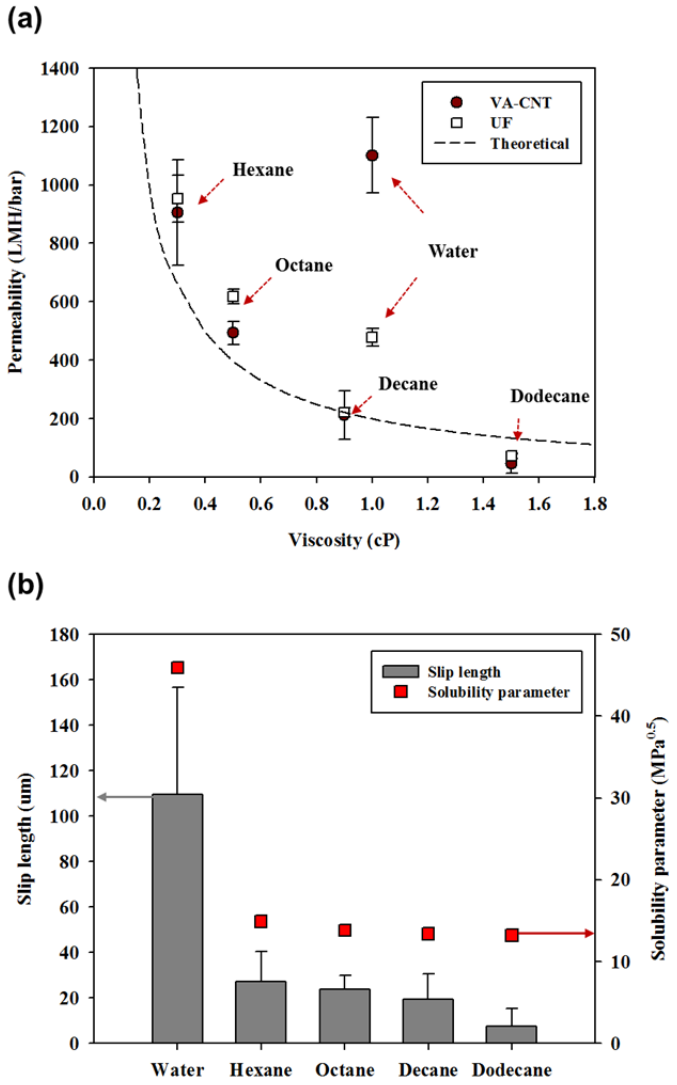

Figure 18 (a) Relation between permeability and viscosity of solvents showing inverse proportionality (black dotted curve) through VA-CNTs and UF membrane. (b) Slip length for various solvents as a function of their solubility parameter.

4.2.3 막간 차압에 따른 의존성

Figure 19 는 시스템의 막간 차압 (TMP, transmembrane pressure) 에 따른 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 정규화 투과속도의 결과이며 정규화 투과속도는 2 bar 일 때 투과속도를 기준으로 하였다. Figure 19 에서 볼 수 있듯이 수직배열 CNT 막과 한외여과막 모두 가해준 압력의 증가에 따라 투과속도가 증가하는 결과를 보였다. 한편 한외여과막의 경우 높은 압력에서도 선형적으로 증가하는 결과를 보인 반면 수직배열 CNT 막의 경우 낮은 압력 (0-4 bar) 에서는 한외여과막과 같이 선형적으로 증가하였지만 높은 압력에서는 투과속도의 증가 폭이 감소하는 결과를 보였다. 막 투과이론에 의하면, 낮은 압력조건일 때는 막간 차압에 선형적으로 변하게 되지만 높은 압력조건에서는 한계 투과속도 (limitng flux) 에 도달하게 되어 압력의 증가에도 투과 속도가 증가하지 않게 된다 (Cheryan, 1998). 이 이론에 따라 수직배열 CNT 막은 낮은 압력조건에서도 빠른 투과성능 가지기 때문에 압력의 증가에 따라 한계 투과속도 빨리 도달하기 때문인 것으로 보인다.

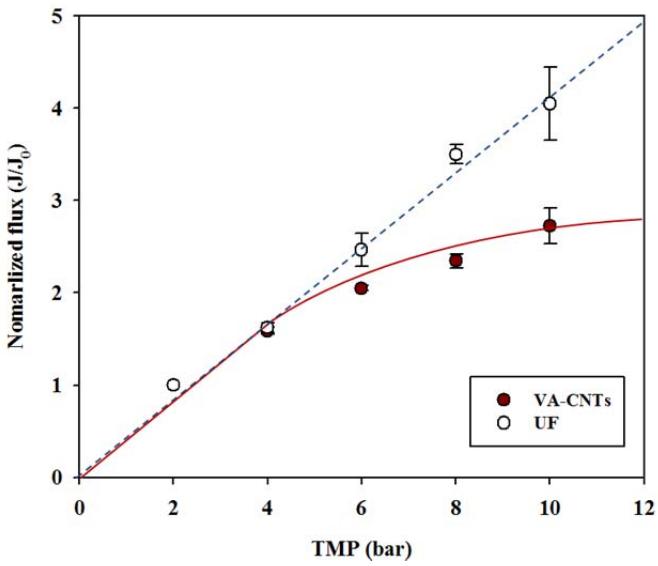

Figure 19 Water flux as a function of transmembrane pressure (TMP) through VA-CNTs and UF membrane.

4.2.4 온도에 따른 의존성

Figure 20 은 온도에 따른 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 물의 정규화 투과속도 결과이며 20°C 일 때 투과속도를 기준으로 하였다. Figure 20(a) 에서 볼 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 투과속도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 pore model 이론에 따라 물의 온도가 증가함에 따라 점도가 감소하기 때문인 것으로 보이며 물의 점도에 따른 투과속도 결과를 Figure 20(b) 에 나타내었다. Figure 20(b) 에서 볼 수 있듯이 수직배열 CNT 막과 한외여과막 모두 점도의 변화에 따라 이론적인 값과 유사하게 투과속도가 변하는 결과를 보이고 있다. 한편 4.2.2 절에서의 결과와 달리 점도에 반비례하는 이론 값과 투과속도가 비슷한 결과를 보이는 것은 물의 경우 온도의 변화에 따른 소수성의 변화가 거의 없어 온도의 변화가 활강흐름에 영향을 주지 않고 점도 변화에만 영향을 받은 것으로 보인다.

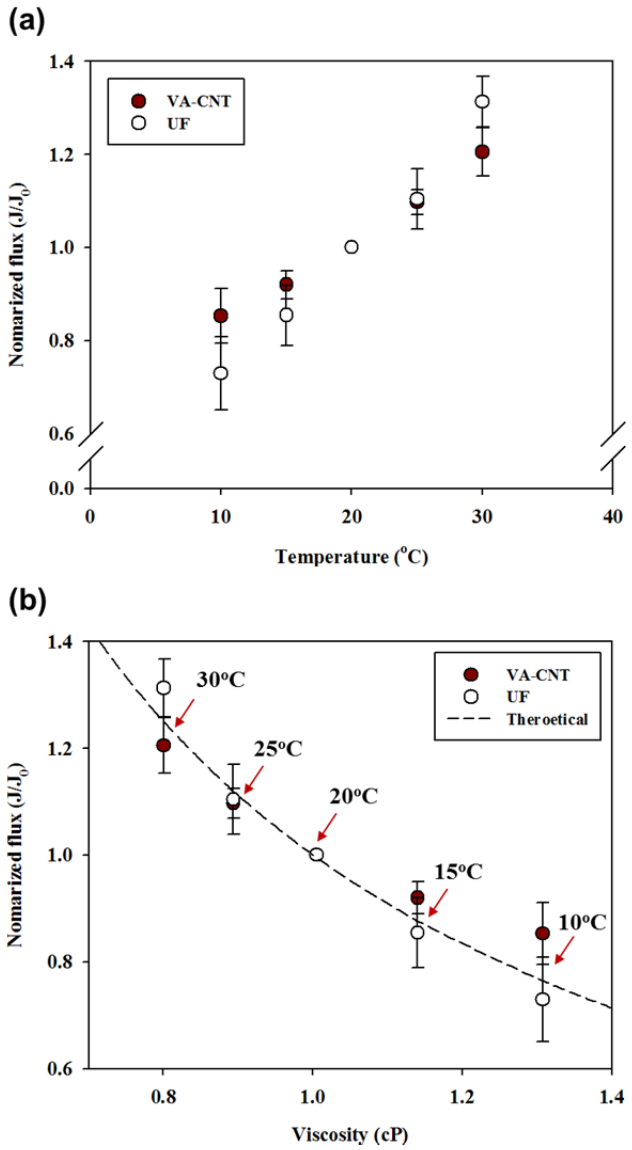

Figure 20 (a) Water flux as a function of temperature through VA-CNTs and UF membrane. (b) Relation between flux and viscosity of water showing inverse proportionality (black dotted curve) through VA-CNTs and UF membrane.

4.3 제거 특성 분석

Figure 21 은 대상물질의 입자크기에 따른 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 제거율 결과이다. Figure 21 에서 볼 수 있듯이 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 내경은 4.87 nm 와 5.74 nm로 크기가 매우 작은 NaCl 은 전혀 제거하지 못했고, 4.3 nm 크기의 금나노입자의 제거율은 각각 36.5 ± 8.7%와 78.6 ± 1.6%, BSA 는 30 %와 70%, 8.8 nm 금나노입자는 45.7 ± 7.5%와 95.0 ± 6.0%, 45 nm 크기의 은나노입자의 경우 전부 제거되는 결과를 보여 대상물질의 입자크기의 증가에 따라 제거율이 증가되는 경향을 보였다. 이 같은 결과들은 막의 기공보다 큰 입자들이 기공을 통과하지 못하고 막의 표면에 의해 물리적으로 배제되는 크기 배제 (size exclusion) 메커니즘에 의해 제거되는 것으로 보인다 (Nakao, 1994).

한편, 전하를 띠고 있는 수화된 NaCl 이온의 크기는 1 nm 이하로 내경의 크기와 차이가 너무 커서 수직배열 CNT 막과 한외여과막은 크기 배제 메커니즘에 뿐 아니라 정전기적 반발효과도 기대하기 어렵기 때문에 전혀 제거되지 않은 것으로 보인다.

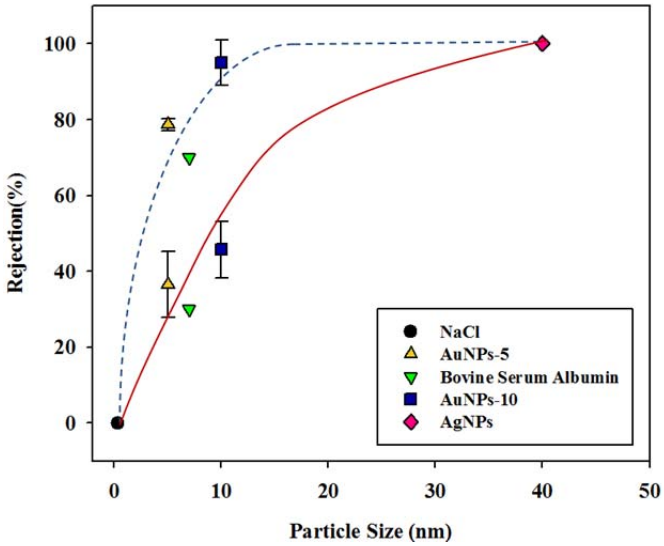

Figure 21 Rejection of materials as a function of particle size for VA-CNTs and UF membrane.

4.4 오염 특성 분석

4.4.1 Resistances in series model

초기 증류수의 투과속도는 수직배열 CNT 막은 3,032 LMH/bar 로 한외여과막은 393 LMH/bar, 측정되었고, 이후에 증류수를 BSA 100 mg/L 용액으로 교체하여 막 오염을 시키자마자 투과속도는 급격히 감소하여 한외여과막의 경우 초기속도 대비 15% 수준으로 감소하였고 수직배열 CNT 막은 30% 까지 감소하게 되었다. 이후 수직배열 CNT 막과 한외여과막 모두 투과속도는 더이상 감소하지 않고 유지되는 현상을 보였다.

투과속도가 더 이상 떨어지지 않는 임계투과속도 (critical flux) 에 도달한 후에 유입수를 다시 증류수로 교체하고 시스템을 정지시켜 시스템내 압력을 없애 막의 농도분극현상을 제거 시켰고, 그 결과 한외여과막은 16%, 수직배열 CNT막은 33% 정도로 투과속도의 변화가 거의 없었다. 이 후 측면흐름 속도를 증가 시켜 물리적 세정을 실시하였지만 두 막 모두 투과속도는 변하지 않았다.

본 실험에서 실시한 수직배열 CNT 막과 한외여과막의 저항 값 결과와 차지하는 비율을 Table 6에 정리하였었다. 각 저항 값들은 resistances in series model 식 (식 12) 을 이용하여 계산하였고 저항 값을 모두 더하여 각 저항에 해당하는 비율을 계산하였다. 막 저항은 ($\boldsymbol{R_m}$) 초기 투과속도가 수직배열 CNT 막이 더 빠르기 때문에 더 낮은 값을 갖는 결과를 보였으며 막 저항 비율은 30.3% 정도로 한외여과막보다는 큰 비율을 차지 하였다. 분극현상에 의한 저항 ($\boldsymbol{R_p}$) 과 겔 층에 의한 저항 ($\boldsymbol{R_g}$) 은 두 막 모두 매우 낮은 비율을 보였다. 반면 막 기공흡착 저항 ($\boldsymbol{R_a}$) 은 수직배열 CNT 막은 60.6%, 한외여과막은 72% 로 전체

저항 중에 대부분 기공흡착 저항이 차지하였다.

저항의 분석결과에 따르면 수직배열 CNT 막과 한외여과막 모두 분극현상이나 겔 층에 의한 오염보다는 기공에 BSA 가 흡착되어 막 오염이 된 것으로 보인다. BSA 의 크기는 평균 66 kDa 으로 작아 대부분 막의 기공에 부착되었지만, alginate 와 같이 끈적한 겔 층을 형성하지 않아 겔 층과 분극현상에 의한 저항이 매우 낮은 것으로 보인다 (Ang and Elimelech, 2007).

Table 6 Summary of resistance in series of VA-CNTs and UF membrane.

	VA-CNTs membrane		UF membrane	
	Resistance (cm^{-1})	**Ratio (%)**	**Resistance (cm^{-1})**	**Ratio (%)**
$\mathbf{R_m}$	1.2×10^9	30.3	9.22×10^9	13.7
$\mathbf{R_p}$	3.59×10^8	9.1	9.59×10^9	14.3
$\mathbf{R_g}$	0	0	0	0
$\mathbf{R_a}$	2.39×10^9	60.6	4.83×10^{10}	72.0

제 5장 결 론

본 연구에서는 화학기상증착법 (CVD) 을 이용해 수직배열 CNT 막을 제조하였고 막의 구조 및 특성 분석, 투과 성능, 제거 성능, 막 오염 등 한외여과막과의 비교를 통해 수처리막으로써의 평가를 진행하였다.

제조된 수직배열 CNT 막은 평균 4.87 nm 의 내경과 6.8×10^{10} cm^{-2} 의 밀도로 한외여과막과 비슷한 수준의 구조를 가지며 금나노입자 여과 테스트를 통해 막의 누출 (leakage) 이 없는 것으로 확인되었다.

수직배열 CNT 막의 물의 투과성능은 1,100 LMH/bar 로 한외여과막보다 2.3 배 이상 빠른 성능을 보였으며, 이론 값과 비교해 무려 89,000 배 이상 빠른 투과성능을 보였다. 이와 같은 CNT 막의 빠른 투과성능은 나노유체이론에 의해 CNT 벽면에서 활강흐름 (slip flow) 이 급격히 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 한편 막간차압의 증가함에 따라 투과속도가 증가하지만, 높은 압력에서는 한계 투과속도 (limiting flux) 에 빨리 도달하는 결과를 보였다. 이 현상은 낮은 압력에서도 빠른 투과성능을 갖기 때문에 한계 투과속도에 빨리 도달한 것으로 보이며 투과속도가 빠르기 때문에 수처리에 큰 영향을 미치지는 않을 것으로 판단된다. 또한 온도가 증가함에 따라 투과속도가 점도에 반비례 하게 증가하게 되는데, 이는 온도가 점도에 영향을 주어 투과속도가 변하게 되는 것으로 판단된다.

이온물질 (NaCl), 금속입자 (금나노입자, 은나노입자), 유기물 (BSA) 등

다양한 물질을 이용한 제거 특성은 한외여과막과 같이 크기 배제 (size exclusion) 효과에 의해 입자의 크기가 커짐에 따라 제거율이 증가하는 결과를 보였다. 반면 전하를 띠고 있는 이온의 경우 제거가 전혀 되지 않아 정전기적 반발 (electrostatic repulsion) 효과에 의한 제거는 없는 것으로 판단된다.

BSA 를 이용하여 resistances in series model 실험을 한 결과, 한외여과막과 같이 농도분극이나 겔 층에 의한 오염보다는 대부분 기공에 흡착되어 막 오염되는 것을 확인하였다. 한편 막 오염의 메커니즘은 수직배열 CNT 막이 한외여과막과 비슷한 유형을 보였지만, 낮은 막 저항을 보여 막 오염에 조금 더 유리할 것으로 예상된다.

본 연구 결과는 수직배열 CNT 막의 수처리 성능에 대한 기초 연구로서 향후 CNT 내경의 축소와 대형화가 진행된다면 역삼투 CNT 막의 개발 혹은 실제 공정의 적용 등에 많은 도움을 줄 것으로 기대된다.

참고 문헌

Abgrall, P. and Nguyen, N.T. (2009) Nanofluidics, Artech House Publishers.

Ahn, C.H., Baek, Y., Lee, C., Kim, S.O., Kim, S., Lee, S., Kim, S.H., Bae, S.S., Park, J. and Yoon, J. (2012) Carbon nanotube-based membranes: Fabrication and application to desalination. Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

Ang, W.S. and Elimelech, M. (2007) Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation. Journal of Membrane Science 296(1), 83-92.

Barton, A.F.M. (1991) CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, CRC.

Burke, J. (1984) Solubility parameters: theory and application.

Chan, Y. and Hill, J.M. (2011) A mechanical model for single-file transport of water through carbon nanotube membranes. Journal of Membrane Science 372(1), 57-65.

Cheryan, M. (1998) Ultrafiltration handbook, CRC.

Childress, A.E. and Elimelech, M. (2000) Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. Environmental science & technology 34(17), 3710-3716.

Cho, J., Amy, G. and Pellegrino, J. (2000) Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration

(UF) membrane. Journal of Membrane Science 164(1), 89-110.

Corry, B. (2008) Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination. The Journal of Physical Chemistry B 112(5), 1427-1434.

Dai, H., Rinzler, A.G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T. and Smalley, R.E. (1996) Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. Chemical Physics Letters 260(3), 471-475.

De Gennes, P. (1980) Conformations of polymers attached to an interface. Macromolecules 13(5), 1069-1075.

Delyannis, E. and Belessiotis, V. (2010) Desalination: The recent development path. Desalination 264(3), 206-213.

Du, F., Qu, L., Xia, Z., Feng, L. and Dai, L. (2011) Membranes of vertically aligned superlong carbon nanotubes. Langmuir 27(13), 8437-8443.

Ebbesen, T. and Ajayan, P. (1992) Large-scale synthesis of carbon nanotubes. Nature 358(6383), 220-222.

Eijkel, J.C.T. and Berg, A. (2005) Nanofluidics: what is it and what can we expect from it? Microfluidics and Nanofluidics 1(3), 249-267.

Eijkel, J.C.T. (2007) Liquid slip in micro-and nanofluidics: recent research and its possible implications. Lab on a Chip 7(3), 299-301.

Fornasiero, F., Park, H.G., Holt, J.K., Stadermann, M., Grigoropoulos, C.P., Noy, A. and Bakajin, O. (2008) Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores. Proceedings of the National Academy of Sciences 105(45), 17250-17255.

Haiss, W., Thanh, N.T.K., Aveyard, J. and Fernig, D.G. (2007) Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra. Analytical chemistry 79(11), 4215-4221.

Hinds, B.J., Chopra, N., Rantell, T., Andrews, R., Gavalas, V. and Bachas, L.G. (2004) Aligned multiwalled carbon nanotube membranes. Science 303(5654), 62-65.

Holt, J.K., Park, H.G., Wang, Y., Stadermann, M., Artyukhin, A.B., Grigoropoulos, C.P., Noy, A. and Bakajin, O. (2006) Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes. Science 312(5776), 1034-1037.

Holt, J.K. (2009) Carbon nanotubes and nanofluidic transport. Advanced Materials 21(35), 3542-3550.

Hong, S. and Elimelech, M. (1997) Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science 132(2), 159-181.

Hummer, G., Rasaiah, J.C. and Noworyta, J.P. (2001) Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube. Nature 414(6860), 188-190.

Iijima, S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354(6348), 56-58.

Joseph, S. and Aluru, N. (2008) Why are carbon nanotubes fast transporters of water? Nano Letters 8(2), 452-458.

Kalra, A., Garde, S. and Hummer, G. (2003) Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. Proceedings of the National Academy of Sciences 100(18), 10175-10180.

Katsoufidou, K., Yiantsios, S. and Karabelas, A. (2007) Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing. Journal of Membrane Science 300(1), 137-146.

Khawaji, A.D., Kutubkhanah, I.K. and Wie, J.M. (2008) Advances in seawater desalination technologies. Desalination 221(1), 47-69.

Kim, K., Fane, A., Fell, C. and Joy, D. (1992)] Fouling mechanisms of membranes during protein ultrafiltration. Journal of Membrane Science 68(1), 79-91.

Kim, Y.M., Kim, S.J., Kim, Y.S., Lee, S., Kim, I.S. and Kim, J.H. (2009) Overview of systems engineering approaches for a large-scale seawater desalination plant with a reverse osmosis network. Desalination 238(1), 312-332.

Kuzmenko, D., Arkhangelsky, E., Belfer, S., Freger, V. and Gitis, V. (2005) Chemical cleaning of UF membranes fouled by BSA. Desalination 179(1), 323-333.

Léger, L., Raphaël, E. and Hervet, H. (1999) Surface-anchored polymer chains: Their role in adhesion and friction. Polymers in Confined Environments, 185-225.

Lin, S.T., Blanco, M. and Goddard, W.A. (2003) The two-phase model for calculating thermodynamic properties of liquids from molecular dynamics: Validation for the phase diagram of Lennard-Jones fluids. The Journal of chemical physics 119(22), 11792-11805.

Lowry, O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L. and Randall, R.J. (1951) Protein measurement with the Folin phenol reagent. J biol chem 193(1), 265-275.

Majumder, M., Chopra, N., Andrews, R. and Hinds, B.J. (2005) Nanoscale hydrodynamics: Enhanced flow in carbon nanotubes. Nature 438(7064), 44-44.

Majumder, M., Chopra, N. and Hinds, B.J. (2011) Mass transport through carbon nanotube membranes in three different regimes: Ionic diffusion and gas and liquid flow. ACS nano 5(5), 3867-3877.

Mak, C. and Krim, J. (1998) Quartz-crystal microbalance studies of the velocity dependence of interfacial friction. Physical Review B 58(9), 5157.

Manka, J., Rebhun, M., Mandelbaum, A. and Bortinger, A. (1974) Characterization of organics in secondary effluents. Environmental science & technology 8(12), 1017-1020.

Nakao, S. (1994) Determination of pore size and pore size distribution: 3. Filtration membranes. Journal of Membrane Science 96(1), 131-165.

Park, H.-J., Park, S., Roh, J., Kim, S., Choi, K., Yi, J., Kim, Y. and Yoon, J. (2012) Biofilm-inactivating activity of silver nanoparticles: A comparison with silver ions. Journal of Industrial and Engineering Chemistry (0).

Pascal, T.A., Goddard, W.A. and Jung, Y. (2011) Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water. Proceedings of the National Academy of Sciences 108(29), 11794-11798.

Perry, R.H. and Green, D.W. (2008) Perry's chemical engineers' handbook, McGraw-Hill New York.

Rebhun, M. and Manka, J. (1971) Classification of organics in secondary effluents. Environmental science & technology 5(7), 606-609.

Reiter, G., Demirel, A.L. and Granick, S. (1994) From static to kinetic friction in confined liquid films. Science-AAAS-Weekly Paper Edition-including Guide to Scientific

Information 263(5154), 1741-1743.

Schäfer, A.I., Fane, A.G. and Waite, T.D. (2005) Nanofiltration: principles and applications, Elsevier Science Limited.

Scott, K. (1995) Handbook of industrial membranes, Elsevier Science Publishing Company.

Tholen, S. and Parpia, J. (1991) Slip and the effect of^{4} He at the^{3} silicon interface. Physical review letters 67(3), 334-337.

Thomas, J.A. and McGaughey, A.J.H. (2008) Reassessing fast water transport through carbon nanotubes. Nano Letters 8(9), 2788-2793.

Tibbetts, G.G. (1989) Vapor-grown carbon fibers: status and prospects. Carbon 27(5), 745-747.

Valstar, A., Almgren, M., Brown, W. and Vasilescu, M. (2000) The interaction of bovine serum albumin with surfactants studied by light scattering. Langmuir 16(3), 922-927.

WATER, D. (2008) Purification with a pinch of salt. Nature 452, 20.

Whitby, M. and Quirke, N. (2007) Fluid flow in carbon nanotubes and nanopipes. Nature Nanotechnology 2(2), 87-94.

Zhu, Y. and Granick, S. (2001) Rate-dependent slip of Newtonian liquid at smooth surfaces. Physical review letters 87(9), 96105.

Abstracts

Cholin Kim

School of Chemical and Biological Engineering, College of Engineering

The Graduate School

Seoul National University

CNTs (carbon nanotubes) are allotropes of carbon such as graphene with a cylindrical nanostructure. CNTs have been getting an attention in electronics, telecommunication, environmental technology, energy and other fields of materials science and technology due to its extraordinary mechanical strength, electrical conductivity and fast mass transport. In particular, owing to nanostructure and fast mass transport properties, VA-CNTs (vertically aligned carbon nanotubes) membranes have been in the spotlight recently for water treatment.

The objectives of this study are to evaluate the feasibility of VA-CNTs membranes for water treatment. Therefore, we investigated structure analysis, permeability, rejection performance, and membrane fouling of VA-CNTs membranes by comparing with commercial ultrafiltration (UF) membrane.

To evaluate VA-CNTs membrane for the water treatment, we used fabricated VA-CNTs membrane consisting of aligned multi-walled carbon nanotubes (MWNT)s, with graphitic inner cores (diameter about 4.87 nm) and a high area density (6.8×10^{10} cm^{-2}), crossing a solid epoxy film.

As a result of structure analysis, it was appeared that fabricated VA-CNTs membrane

has similar pore size (diameter about 5.74 nm) and area density (8.8×10^{10}) with UF (ultrafiltration) membrane. In the permeability experiment, it was observed that water flow velocity in VA-CNTs membrane was 2.3 times faster than in UF membrane despite of similar structure due to the slip flow condition in hydrophobic CNT channel. To analyze rejection mechanisms of VA-CNTs membrane, we conducted removal test with various materials such ion, gold particles and protein. As a result, we figured out VA-CNTs membranes removed particles by size exclusion rather than electrostatic repulsion. From resistances in series model experiment, VA-CNT membrane and UF membrane showed similar membrane fouling properties.

The results of this study confirm that VA-CNTs membranes have similar structure, rejection mechanisms and membrane fouling properties with UF membrane, whereas they have better membrane performance such water permeability.

Keywords: carbon nanotube (CNT), vertically aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) membrane, nanofluidics, slip flow

Student Number: 2011 – 21028