



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0098499
(43) 공개일자 2011년09월01일

(51) Int. Cl.

B01D 69/10 (2006.01) B01D 67/00 (2006.01)

B01D 61/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0018146

(22) 출원일자 2010년02월26일

심사청구일자 2010년02월26일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

방준하

서울특별시 동작구 사당1동 삼성아파트 403호

김성현

서울특별시 강남구 대치3동 66 쌍용@ 5-1008

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이지

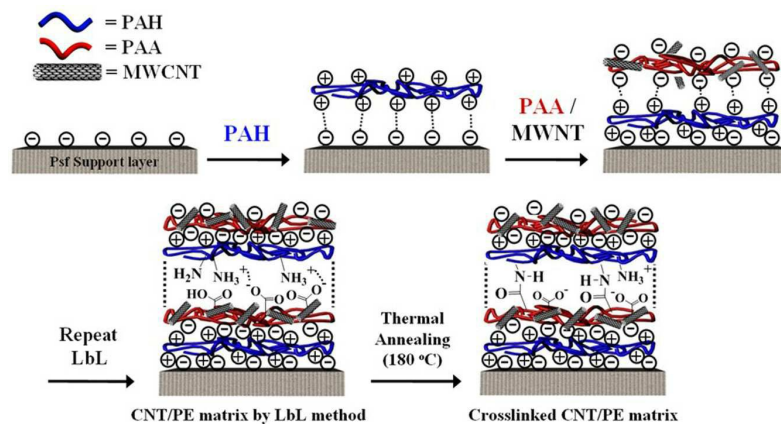
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 탄소나노튜브가 삽입된 역삼투막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브가 삽입된 역삼투막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 해수담수화를 위한 역삼투막의 제조시 탄소나노튜브를 삽입함으로써 역삼투막 활성층의 내염소성이 향상된 역삼투막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 탄소나노튜브를 고분자 전해질 수용액에 첨가하여 고분자 전해질 기반 다층박막 자기조립방법 활성층을 포함하는 역삼투막을 제조함으로써 종래 사용한 역삼투막의 약점이었던 낮은 내화학적, 특히 내염소성이 향상된 역삼투막을 제공할 수 있다. 이와 같이 내염소성이 향상된 역삼투막은 해수담수화를 위한 역삼투막으로서 유용하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

전병희

서울특별시 양천구 목5동 현대파크빌아파트 2202호

최완석

경기도 용인시 처인구 고림동 820-144 영광파크빌
라 2-104

박준우

서울특별시 동대문구 제기동 171-12번지 205호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1505002370

부처명 건설교통부 한국건설교통기술평가원

연구관리전문기관

연구사업명 플랜트기술고도화사업

연구과제명 고내구성 차세대 해수담수화 플랜트 건설용 국산막 제조 및 모듈 개발

기여율

주관기관 고려대학교

연구기간 2007년 11월 29일 ~ 2012년 08월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

양이온성 고분자 전해질층 및 음이온성 고분자 전해질층의 결합으로 이루어진 자기 조립 박막에 탄소나노튜브가 삽입된 활성층; 및

다공성 지지체로 이루어진 지지층을 구비하는 내염소성이 향상된 역삼투막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 음이온성 고분자 전해질층에 삽입되어 있는 것을 특징으로 하는 내염소성이 향상된 역삼투막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 폴리술폰 한외여과막임을 특징으로 하는 내염소성이 향상된 역삼투막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 0.001~0.01 μ m의 공극을 가지는 한외여과막임을 특징으로 하는 내염소성이 향상된 역삼투막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 양이온성 고분자 전해질은 폴리염산아릴아민이고, 상기 음이온성 고분자 전해질은 폴리아크릴산임을 특징으로 하는 내염소성이 향상된 역삼투막.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes)임을 특징으로 하는 내염소성이 향상된 역삼투막.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 카르복실산으로 표면개질된 것임을 특징으로 하는 내염소성이 향상된 역삼투막.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 자기 조립 박막은 다층 자기 조립 박막임을 특징으로 하는 내염소성이 향상된 역삼투막.

청구항 9

활성층이 표면에 형성된 다공성 지지체를 구비하는 역삼투막의 제조방법에 있어서,

다공성 지지체를 준비하는 단계;

상기 다공성 지지체의 표면을 음이온 처리하는 단계;

상기 음이온 처리된 다공성 지지체를 양이온성 고분자 전해질 수용액에 침지처리하여 양이온성 고분자 전해질이 흡착되도록 하고, 상기 양이온성 고분자 전해질이 흡착된 다공성 지지체를 탄소나노튜브를 포함하는 음이온성 고분자 전해질 수용액에 침지처리하여 활성층을 형성시키는 단계; 및

상기 활성층이 표면에 형성된 다공성 지지체를 가열처리하는 단계

를 포함하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 활성층을 형성시키는 단계를 2회 이상 반복하여 활성층의 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 활성층을 형성시키는 단계는 10 내지 20회 반복하여 수행하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 폴리술폰 한외여과막임을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 폴리술폰 한외여과막으로 이루어지는 다공성 지지체의 음이온 표면 처리는 설펜화반응 또는 오존플라즈마 처리법을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 0.001~0.01 μ m의 공극을 가지는 한외여과막임을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 상기 양이온성 고분자 전해질 수용액은 폴리염산아릴아민 수용액임을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 상기 음이온성 고분자 전해질 수용액은 폴리아크릴산 수용액임을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 17

제9항에 있어서, 상기 활성층이 표면에 형성된 다공성 지지체를 가열처리하는 단계는 150℃ 내지 200℃에서 1

내지 3시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 탄소나노튜브가 삽입된 역삼투막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 역삼투막의 제조 시 탄소나노튜브를 삽입함으로써 역삼투막 활성층의 내염소성이 향상된 역삼투막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 역삼투막은 해수 내의 염류를 제거하는 활성층과 고압의 운영조건을 견딜 수 있도록 활성층을 떠받치는 지지층으로 구성되어 있다. 1960년 UCLA의 Loeb과 Sourirajan이 셀룰로오스 아세테이트를 이용한 최초의 역삼투 분리막을 개발했는데, 이는 생산 단가가 저렴하고 공정도 간편했지만 물리적 특성이 약한 편이어서 사용 조건이 좁고 오염에 취약한 문제점이 있었다. 그 후로 개발이 지속된 결과, 현재 상용화된 역삼투 분리막의 주류로는 방향족 폴리아미드 계열, 그 중 특히 메타페닐렌디아민(m-phenylene diamine)와 트리메조일클로라이드(trimesoyl chloride)를 중합하여 형성한 활성층과 이를 받치는 다공성 폴리스ulfon 계열 지지층으로 구성된 복합막이 사용되고 있다.
- [0003] 그러나, 이와 같은 형태의 역삼투막은 폴리아미드 활성층 특유의 낮은 기공성으로 인한 적은 투과속도의 문제점 및 염소 이온에 의한 산화에 취약한 결함으로 구성되어 해수 내의 염소 이온에 의해 염 제거 성능이 지속적으로 감소하여 수명이 단축되는 문제점을 가지고 있다. 이는 기존의 다층박막 자기조립방법을 통한 역삼투막에서도 해결되지 않는 문제였는데, 이 방법에서 사용한 원재료인 폴리아릴아민 하이드로클로라이드(PAH)와 폴리아크릴산(PAA)를 결합하는 것이 폴리아미드 막과 동일한 아미드 결합이기 때문이다. 따라서, 염소 이온에 대한 내구성을 높이기 위해서 종전의 방법을 개선할 필요성이 나타났다.
- [0004] 다층박막 자기조립법이라는 방법을 이용하여 만들어지는 다층박막은 그 적층방법과 적층가능물질이 다양할 뿐만 아니라 나노미터 급 두께를 가지고 있는 각각의 층에 별도의 물질을 삽입하여 박막의 기능을 개선할 수 있기 때문에 현재 전 세계적으로 이러한 성질을 응용한 다양한 연구가 행해지고 있으며 그 범위 또한 분리막(membrane), 반사방지필름(anti-reflection film), 바이오센서(biosensor), 마이크로패터닝(micropatterning), 광결정(photonic crystals) 등 다양하다.
- [0005] 이러한 자기조립법을 통해 만들어지는 다층박막에 대한 연구는 1991년 Mainz 대학의 Decher 등이 처음 시작했는데, 이들은 유리 기판을 음전하로 치환하여 양전하 물질인 폴리아릴아민 하이드로클로라이드 수용액에 일정 시간 동안 담가 기판과 물질 사이의 정전기적 인력을 통한 흡착을 유도하고, 이를 가볍게 세척하여 약하게 흡착된 폴리아릴아민 하이드로클로라이드(PAH)를 떨어뜨린 뒤 음전하 물질인 폴리소듐스티렌 술포네이트(PSS, poly(sodium styrene sulfonate)) 수용액에 다시 담가 PSS를 흡착시키는 과정을 반복함으로써 다층박막을 만들어내는 과정을 개발했다. 그 후 1998년 Max Planck Institute의 Mowwald 등은 콜로이드 입자에 다층박막을 적층시킨 후 콜로이드를 제거하여 속이 빈 실리카 - 고분자 구조를 제조하는 과정을 통해 이 신기술 응용범위의 일대 확장을 보였다. 현재 이 분야와 관련하여 연간 수천 건 이상의 논문이 발표되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 상기와 같은 기술적 배경 하에서 본 발명자들은 내염소성이 강화된 역삼투막을 개발하고자 예의 노력한 결과, 역삼투막에 탄소나노튜브를 삽입한 자기조립박막을 도입함으로써 내염소성이 강화됨을 확인하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0007] 결국, 본 발명의 목적은 탄소나노튜브가 삽입된 자기 조립 박막을 활성층으로서 구비하여 내염소성이 강화된 역삼투막을 제공하는데 있다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 역삼투막의 제조 시 탄소나노튜브가 고분자 전해질층에 삽입된 자기조립박막을 활성층으로

로 구비하도록 함으로써 내염소성을 강화하는 하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일측면에 따르면, 양이온성 고분자 전해질층 및 음이온성 고분자 전해질층의 결합으로 이루어진 자기 조립 박막에 탄소나노튜브가 삽입된 활성층; 및 다공성 지지체로 이루어진 지지층을 구비하는 내염소성이 향상된 역삼투막이 제공된다.
- [0010] 본 발명에 따른 역삼투막의 일실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브는 음이온성 고분자 전해질층에 삽입되어 있는 것일 수 있다.
- [0011] 본 발명에 따른 역삼투막의 일실시예에 따르면, 상기 다공성 지지체는 폴리술폰 한외여과막일 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따른 역삼투막의 일실시예에 따르면, 상기 다공성 지지체는 0.001~0.01 μ m의 공극을 가지는 한외여과막일 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따른 역삼투막의 일실시예에 따르면, 상기 양이온성 고분자 전해질은 폴리염산아릴아민 일 수 있고, 상기 음이온성 고분자 전해질은 폴리아크릴산일 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 역삼투막의 일실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes)일 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 역삼투막의 일실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브는 카르복실산으로 표면개질된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따른 역삼투막의 일실시예에 따르면, 상기 자기 조립 박막은 다층 자기 조립 박막일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 다공성 지지체를 준비하는 단계; 상기 다공성 지지체의 표면을 음이온 처리하는 단계; 상기 음이온 처리된 다공성 지지체를 양이온성 고분자 전해질 수용액에 침지처리하여 양이온성 고분자 전해질이 흡착되도록 하고, 상기 양이온성 고분자 전해질이 흡착된 다공성 지지체를 탄소나노튜브를 포함하는 음이온성 고분자 전해질 수용액에 침지처리하여 활성층을 형성시키는 단계; 상기 활성층이 표면에 형성된 다공성 지지체를 가열처리하는 단계를 포함하는 역삼투막의 제조방법이 제공된다.
- [0018] 본 발명에 따른 역삼투막 제조방법의 일실시예에 따르면, 상기 활성층을 형성시키는 단계를 2회 이상 반복하여 활성층의 두께를 조절할 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 역삼투막 제조방법의 일실시예에 따르면, 상기 활성층을 형성시키는 단계는 10 내지 20회 반복하여 수행할 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 역삼투막 제조방법의 일실시예에 따르면, 상기 다공성 지지체는 폴리술폰 한외여과막 일 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 역삼투막 제조방법의 일실시예에 따르면, 폴리술폰 한외여과막으로 이루어지는 다공성 지지체의 음이온 표면 처리는 설펜화반응 또는 오존플라즈마 처리법을 이용하여 수행할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 역삼투막 제조방법의 일실시예에 따르면, 상기 다공성 지지체는 0.001~0.01 μ m의 공극을 가지는 한외여과막일 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 역삼투막 제조방법의 일실시예에 따르면, 상기 양이온성 고분자 전해질 수용액은 폴리염산아릴아민 수용액일 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 역삼투막 제조방법의 일실시예에 따르면, 상기 음이온성 고분자 전해질 수용액은 폴리아크릴산 수용액일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 역삼투막 제조방법의 일실시예에 따르면, 상기 활성층이 표면에 형성된 다공성 지지체를 가열처리하는 단계는 150℃ 내지 200℃에서 1 내지 3시간 동안 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따르면 탄소나노튜브를 고분자전해질 수용액에 첨가하여 고분자전해질 기반 다층박막 자기조립방법

활성층을 포함하는 역삼투막을 제조함으로써 종래 사용한 역삼투막의 약점이었던 낮은 내화학적, 특히 내염소성이 향상된 역삼투막을 제공할 수 있다. 이와 같이 내염소성이 향상된 역삼투막은 해수담수화를 위한 역삼투막으로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0027] 내염소성이 향상된 역삼투막은 염소 이온의 공격에 강해 장시간 사용 시에도 성능 저하가 일어나지 않고 제조 직후의 성능을 더 오랫동안 발휘하는 장점을 가지고 있으며, 이러한 장점으로 인해 역삼투막의 염 제거 효율성이 개선될 수 있고, 탄소나노튜브의 특성인 높은 강도가 역삼투막에도 적용됨으로써 고압의 운용 조건에도 안정한 활성층을 장시간 유지할 수 있어 역삼투막의 운용 조건을 확대하여 투과 속도의 증가를 통한 투과유량의 증가도 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 지지층인 폴리술폰 한외여과(UF)막의 표면에 탄소나노튜브가 삽입된 전해질 고분자 다층 박막으로 이루어지는 역삼투막의 활성층(Activated layer)을 형성하는 공정도이다.

도 2에는 다중벽 탄소나노튜브의 카르복실산으로의 개질 전 및 후의 FT-IR 스펙트럼이 도시되어 있다.

도 3에는 지지체에 증착된 이중층의 수가 증가된 MWCNTs/고분자전해질 다층 필름의 두께가 도시되어 있다.

도 4에는 실시예 1에서 제조된 역삼투막의 열안정성을 확인하기 위한 열분석 결과가 도시되어 있다.

도 5는 (a), (b), (c)에 각각 10, 15, 및 20개의 이중층을 갖는 1 wt %의 MWCNTs를 포함하는 (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층의 염 제거율 및 투과속도를 시간에 따라 나타낸 그래프이다.

도 6은 NaOCl 용액처리 전 및 후의 역삼투(RO) 막의 염 제거율을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명에서는 자기조립방법으로 박막을 제조하는 과정에서 탄소나노튜브를 삽입함으로써 내염소성을 향상시킨 역삼투막 및 그 제조방법을 제공한다.

[0030] 탄소나노튜브(carbon nanotube)는 1991년 飯島澄男에 의해 발견된 이래로, 다이아몬드 이상의 강도와 극단적으로 큰 지름 대 길이의 비, 그리고 화학적으로 불활성인 특성 등이 어우러져 학계의 비상한 관심을 받아 왔고, 1993년 IBM 사의 Bethune 등이 단일벽 탄소나노튜브를 발견하여 전기적 특성이 새로이 주목받아 소자 응용에 일대 전기를 열게 되었다. 1998년 Weizmann Institute of Science의 Wagner 등이 탄소나노튜브를 포함한 고분자가 일반 고분자에 비해 월등히 향상된 물리적 성질을 보인다는 사실을 보고한 후 고분자와 탄소나노튜브의 복합 재료를 이용한 연구가 활성화되었다.

[0031] 이하에서는 첨부되는 도면을 참조하여 본 발명에 따른 탄소나노튜브가 삽입된 역삼투막을 제조하는 과정에 대하여 보다 구체적으로 설명하도록 한다.

[0032] 본 발명에 따른 역삼투막 활성층의 제조공정은 도 1을 참조하여 설명한다. 도 1에는 지지층인 폴리술폰 한외여과(UF)막의 표면에 탄소나노튜브가 삽입된 전해질 고분자 다층 박막으로 이루어지는 역삼투막의 활성층(Activated layer)을 형성하는 공정도가 도시되어 있다.

[0033] 먼저 다공성 지지체를 준비한다. 다공성 지지체로서 한외여과막은 특별히 한정되지는 아니하나, 본 발명의 일 실시예에서는 폴리술폰 한외여과막을 사용하였다.

[0034] 또한, 상기 다공성 지지체는 0.001~0.01 μ m 범위의 공극을 가지는 것을 사용하는 것이 바람직한데, 이는 공극크기가 0.001 μ m 미만일 경우 투과유량이 감소하는 문제점이 있고, 0.01 μ m 초과일 경우 활성층을 지지하기 위한 강도 형성에 어려움이 있기 때문이다.

[0035] 다음으로, 상기와 같이 준비된 다공성 지지체의 표면에 음이온을 처리하여 고분자전해질이 그 위에 정전기적 인력을 통해 흡착될 수 있도록 한다. 본 발명의 일 실시예에서 사용된 폴리술폰 한외여과막으로 이루어지는 다공성 지지체의 음이온 표면 처리는 선평화반응 또는 오존플라즈마 처리법을 이용하여 수행할 수 있다. 선평화 반응은 폴리술폰 한외여과막을 0.5몰 황산 수용액에 침전시켜 60분 동안 섭씨 130℃에서 가열하는 과정을 통해 표면에 선평 작용기(-SO₃)를 생성하는 과정으로 수행될 수 있고, 오존플라즈마 처리법은 표면 1cm 위에서 3초간 오존

플라즈마 처리를 통해 음전하를 유도하는 방식으로 수행될 수 있다.

[0036] 그리고 나서, 상기 음이온 처리된 다공성 지지체를 양이온성 고분자전해질 수용액에 침지 처리하여 양이온성 고분자 전해질이 흡착되도록 하고, 상기 양이온성 고분자 전해질이 흡착된 다공성 지지체를 탄소나노튜브를 포함하는 음이온성 고분자 전해질 수용액에 침지 처리하여 활성층을 형성시킨다. 활성층의 형성과정은 양이온성 고분자 전해질 및 음이온성 고분자 전해질을 처리하는 상기의 과정을 2회이상 반복할 수 있는데, 반복되는 횟수에 따라 활성층의 두께가 조절될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일실시예에서는 상기 활성층 형성단계를 10 내지 20회 반복하여 수행하는 것이 역삼투막으로 사용하기에 바람직하다. 이는 활성층 형성단계를 10회 미만으로 반복하는 경우는 활성층 두께가 너무 얇아 염체거울 확보에 문제가 있고, 20회 초과로 반복하는 경우는 활성층 두께가 너무 두꺼워 투과유량이 감소하는 문제점이 있기 때문이다.

[0038] 음이온 표면 처리된 다공성 지지체에 다층박막 자기조립방법을 이용하여 활성층을 제조할 때 사용되는 물질은 다음과 같다. 음이온성 고분자전해질 용액은 pH 3~4로 적정한 0.1 중량 퍼센트 폴리아크릴산 수용액에 0.1 중량 퍼센트의 표면 개질된 탄소나노튜브를 녹인 용액을 사용할 수 있고, 양이온성 고분자전해질 용액은 pH 7~8로 적정한 0.1 중량 퍼센트 폴리염산아릴아민 수용액을 사용한다. 상기 각 용액의 수소 이온 농도 조절에 따라 용액 내의 고분자전해질이 띠게 되는 전하량을 조절할 수 있고 이에 따른 고분자 배좌(conformation)의 변화로 인한 적층 두께의 조절이 가능하다.

[0039] 또한, 탄소나노튜브는 질산과 황산을 3:1의 중량비로 혼합한 산성 용액에 섞어 24시간 동안 섭씨 70℃에서 가열한 후 증류수로 희석하고 여과하여 카르복실 표면 개질된 것을 사용한다. 일반 탄소나노튜브에 비해 음이온성 고분자 전해질 수용액에 용해도가 뛰어나고, 양이온성 고분자 전해질 수용액과의 결합 형성이 용이하기 때문에 카르복실기로 표면이 개질된 탄소나노튜브가 사용되는 것이 바람직하다.

[0040] 또한, 다중벽 탄소나노튜브는 대량생산이 용이하여 단일벽 탄소나노튜브 사용에 비해 비용을 절감할 수 있고, 물리적 성질도 단일벽 탄소나노튜브 보다 양호하기 때문에 다중벽 탄소나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다.

[0041] 상기와 같은 과정을 통해 형성된 활성층은 양이온성 고분자층 및 음이온성 고분자층이 정전기적 인력에 의해 결합되어 있는 상태이다. 이러한 정전기적 인력을 보다 견고한 화학적 결합으로 변환시키기 위해 상기 활성층이 형성된 다공성 지지체를 가열처리한다. 가열처리를 통해 양이온 고분자와 양이온 고분자의 정전기적 인력으로 인한 결합은 양이온성 고분자전해질과 음이온성 고분자전해질 간 가교 결합으로 변환되어 보다 견고한 역삼투막으로 사용될 수 있다. 상기 가열처리는 활성층이 형성된 다공성 지지체를 150℃ 내지 200℃에서 1 내지 3시간 동안 가열함으로써 수행될 수 있다. 가열처리는 카르복실기와 아민기의 상호결합으로 아미드 결합을 형성하기 위한 것이므로 150℃ 이상 200℃ 이하의 고온으로 처리하는 것이 바람직하다.

[0042] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0043] 실시예 1: 활성층이 형성된 역삼투막의 제조

[0044] 가. 재료의 준비

[0045] 탄소나노튜브가 삽입된 다층 자기조립 박막을 활성층으로 구비하는 역삼투막을 제조하기 위하여 음이온성 고분자 전해질로는 폴리아크릴산 (PAA) (폴리사이언스(Polysciences), Mw = 100,000 g/mol)을 사용하였고, 양이온성 고분자 전해질로는 폴리(알릴아민하이드로클로라이드(poly(allylamine hydrochloride), PAH) (알드리치(Aldrich), Mn = 56,000 g/mol) (알드리치(Aldrich), Mw = 200,000 ~ 350,000 g/mol)를 사용하였다. 다공성 지지체로는 비대칭 다공성 폴리술폰막(트리셉(Trisep), UE50, 100,000g/mol)을 사용하였고, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)는 일진 CNT로부터 평균 지름 및 길이는 각각 9 12 nm 및 10 15 mm인 것을 구입하여 사용하였다.

[0046] 나. 다중벽 탄소나노튜브의 표면 개질 및 고분자 전해질 용액 제조

[0047] 자기조립박막의 다중벽 탄소나노튜브를 사용하기 위하여 다중벽 탄소나노튜브를 카르복실화하였다. 다중벽 탄소

나노튜브를 1 M H_2SO_4 및 1 M HNO_3 (3:1 부피비)의 혼합용액에 확산시키고, 70 °C에서 하룻밤(약 24시간)동안 환류시켰다. 다중벽 탄소나노튜브는 10,000 rpm에서 10분 동안 원심분리를 이용하여 분리되고 탈이온수로 초음파 처리하였다. 이 과정을 적어도 3회 반복하였다. 그리고 나서, 수득한 카르복실화된 다중벽 탄소나노튜브를 진공 하에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0048] 상기 과정을 통해 준비된 다중벽 탄소나노튜브의 카르복실산의 존재여부는 적외선 분광기(Fourier Transform Infrared(FT-IR) spectroscopy)를 사용하여 분석하였다. FT-IR 스펙트럼은 CaF_2 윈도우의 FTIR-200 분광계(JASCO사)를 사용하였다. 도 2에는 다중벽 탄소나노튜브의 카르복실산으로의 개질 전 및 후의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 개질 전에는 MWCNT내 방향족 탄소의 존재 외에는 특정 피크가 없으나, H_2SO_4 및 HNO_3 의 혼합물로 처리한 후에는 MWCNT의 카르복실화로 인해 수개의 피크를 나타내었다. 도 2의 FT-IR 스펙트럼에서 카보닐기(1703 cm^{-1} , COOH의 $-C=O$), 카르복실기(1568 cm^{-1} , $-COO^-$), 및 $2500 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 카르복실산의 OH 기의 넓은 피크의 존재를 확인할 수 있었다.

[0049] 상기 카르복실 표면개질된 탄소나노튜브를 pH 3~4로 적정한 1.0 mg/mL(0.1 wt%) 농도의 음이온성 PAA 수용액에 1 wt % 혼합하고 3시간 동안 초음파처리 하였다. 양이온성 PAH 용액도 pH 7~8로 적정한 1.0 mg/mL의 농도(0.1 wt%)로 조절하고, 음이온성 PAA/MWCNTs 및 양이온성 PAH 용액의 pH는 0.1 M HCl 및 NaOH로 조절하여 준비하였다.

[0050] 다. 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)/고분자 전해질(MWCNT/PE) 막으로 이루어진 활성층 형성

[0051] 폴리술폰 한외여과막을 다공성 지지체로서 준비하고, 이를 0.5 M H_2SO_4 용액으로 80°C에서 30분 동안 처리하였다. 그 후, 자기조립된 다중벽 탄소나노튜브/전해질(MWCNTs/PE) 다중층을 형성하기 위하여 상기 처리된 지지체를 먼저 양이온성 폴릴알릴아민 하이드로클로라이드(PAH) 용액에 10분 동안 담그고 탈이온수로 각 1분 동안 2회 세척한 후 온화한 질소공기로 건조하였다. 다음으로, 상기 양이온성 고분자 전해질로 코팅된 다공성 지지체를 음이온성 MWCNTs/PAA 수용액에 10분 동안 침지처리하여 음이온성 MWCNTs/PAA가 흡착되게 한 후, 탈이온수로 세척 및 공기 건조시켰다. 이 과정은 원하는 수의 이중층을 얻을 때까지 반복하였다. 또한, 양이온성 PAH 및 음이온성 MWCNTs/PAA 층 사이의 화학적 가교를 부과하기 위하여 $(MWCNTs-PAA/PAH)_n$ (n은 이중층의 반복 회수)다층막은 진공 하에서 180 °C로 1시간 동안 가열하여 탄소나노튜브가 삽입된 활성층을 구비하는 역삼투막을 제조하였다.

[0052] 다공성 지지체에 형성된 $(MWCNTs-PAA/PAH)_n$ 다층막의 두께는 632.8 nm He-Ne 레이저 광을 이용한 엘립소메트리(ellipsometry) (Gaertner Scientific Corp, L2W15S830)로 측정하였다. $(MWCNTs-PAA/PAH)_n$ 다층의 표면 특성은 고해상 주사전자현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy) (FE-SEM, 히타치사, S-4300)을 이용하여 분석하였다.

[0053] 도 3에는 지지체에 증착된 이중층의 수가 증가된 MWCNTs/고분자전해질 다층 필름의 두께를 나타내었다. MWCNTs/고분자전해질 다층은 PAH에 대해서 pH 7.5 및 MECNTs/PAA에 대해서 pH 3.5의 조건하에서 증착시켰다. 이 경우, 필름 두께는 다층의 고분자 전해질의 자기조립다층막의 증착에서 전형적인 기하급수적 증가를 보여주는 1개의 이중층에 대하여 2 nm에서 10개의 이중층에 대하여 280 nm로 증가하였다.

[0054] 폴리술폰 한외여과막에 음전하를 부과하기 위하여 H_2SO_4 용액을 처리한 후, 10, 15 및 20의 이중층을 갖는 MWCNTs/PE 다층, $(MWCNTs-PAA/PAH)_n$ 를 제조하였다. 상기 $(MWCNTs-PAA/PAH)_n$ 다층막은 상기 기술한 바와 같이 MWCNTs-PAA/PAH 층 간의 아미드 가교를 부여하기 위하여 진공하에서 180 °C에서 1시간 동안 가열하였다. 도 2b는 10, 15 및 20의 이중층을 갖는 가교된 $(MWCNTs-PAA/PAH)_n$ 다층막의 단면도의 SEM 이미지를 나타낸다. $(MWCNTs-PAA/PAH)_n$ 다층의 두께는 각각 200 nm, 250 nm, 및 310 nm이었다. 필름 두께는 열처리로 인한 밀집된 가교구조로 인해 현저히 감소하였다.

[0055] 실시예 2: 역삼투막의 열안정성 확인

[0056] 상기 $(MWCNTs-PAA/PAH)_n$ 다층 내의 다중벽 탄소나노튜브의 존재여부 및 이의 열안정성을 측정하기 위하여 열분

석은 TGA-Q50 (TA사)에 의해 측정하였다. 이 경우, 선택층, (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층의 분말을 닥터 블레이드 (doctor blade)로 막을 문질러 얻었다. TGA는 상온 내지 1000℃의 범위에서 10 ℃/분의 가열속도로 N₂ 세정기체에 맞추었다.

[0057] 도 4에는 상기 열분석 결과가 도시되어 있다. 순수 MWCNTs는 750 ℃까지 열적으로 안정하고 그 이상에서는 약간 (< 20 %) 분해되었다. 반대로, (PAH/PAA)_n 막은 420 ℃ 내지 510 ℃의 온도 범위에서 급속한 감소를 나타낸다. 이는 (PAH/PAA)_n 다층의 열분해 때문이다. 또한, 상기 막은 200 ℃부근에서 작은 범프와 함께 420 ℃에 이르기까지 계속적인 감소를 보여주는데, 이러한 현상은 다층 내의 남은 용매의 분해 또는 지지층을 이루는 폴리술폰 한외여과막의 저분자량 부분 때문이다. 이러한 특성은 (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층의 경우와 유사하다. 그러나, 420 ~ 510 ℃의 범위에서 열적 분해에 있어서 현저한 변화를 보여준다. (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층에 있어서, 열분해는 현저하게 지연되었고 약 750 ℃에 이르기까지 계속됨을 명백히 보여주는 것이라 할 수 있다.

[0058] 이러한 결과는 MWCNTs가 다층에 잘 도입된 사실과, (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층의 열안정성도 작은 양의 MWCNTs 추가로 인해 보다 향상되었다는 것을 보여주는 것이고, 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이 (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층의 열안정성은 카르복실화된 MWCNTs 및 고분자 전해질(예를 들어, PAA 및 PAH) 매트릭스간의 강한 정전기 상호작용 및 공유결합으로 인한 것으로 보인다.

[0059] 실시예 3: 역삼투막의 역삼투 성능 확인

[0060] (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층막의 역삼투(Reverse osmosis, RO) 성능은 이미 공지의 자체 제작된 역삼투 테스트 시스템을 이용하여 측정하였다. 역삼투 성능은 압력 챔버(막셀의 실효면적 = 13.85 cm² 압력 = 15.5 bar)에 위치하였다. 급수(feed water)의 속도 및 이온염(NaCl)의 농도는 각각 상온에서 333 L/m²h 및 2000 ppm 이었다. 셀의 밑 부분은 투과용액의 배출구가 설치되었다. 배출용액의 이온 농도는 이온전도도 측정기(ionic conductivity meter) (EUTECH, PC650)를 이용하여 측정하였다. 역삼투 막의 염 제거율 및 투과유량은 다음의 식에 따라 계산하였다.

$$\text{Salt Rejection (\%)} = \left(1 - \frac{\text{permeate conductance}}{\text{feed conductance}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Permeate Flux} = \frac{\text{permeate (L)}}{\text{membrane (m}^2\text{)} \cdot \text{time (h)}} \quad (2)$$

[0063] (상기 식에서 salt rejection은 염 제거율, permeate conductance는 투과 전도도, feed conductance는 주입 전도도, permeate Flux는 투과속도, permeate는 투과량, membrane은 막, time은 시간임.)

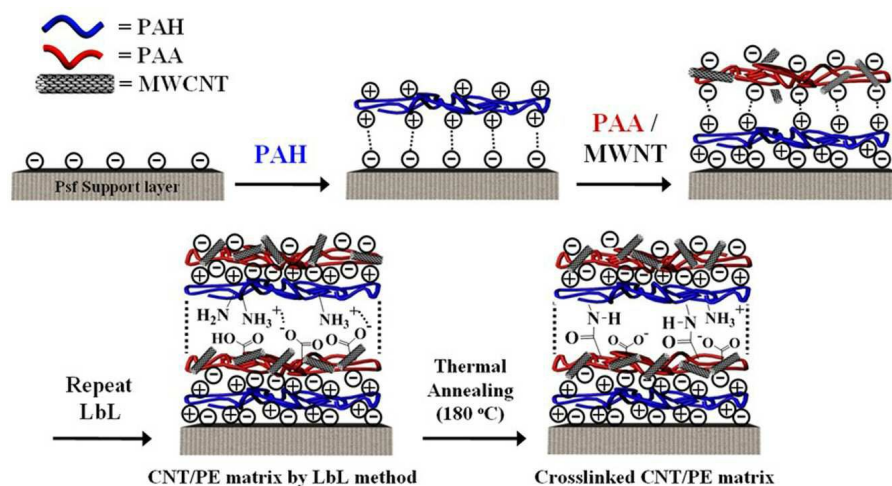
[0064] 도 5에는 (a), (b), (c)에 각각 10, 15, 및 20개의 이중층을 갖는 1 wt %의 MWCNTs를 포함하는 (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층의 염 제거율 및 투과속도를 시간에 따라 나타내었다. 약 60분을 작동시킨 후, 염 제거율 및 투과속도는 안정화되었고 모든 막은 이중층의 수에 관계없이 유사한 성능을 나타내었다. 이 경우, 1 wt %의 MWCNTs를 포함하는 (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층의 각각의 염 제거율 및 투과속도는 n = 10에 대하여 90.4 % 및 2.6 L/m²h, n = 15에 대하여 89.6 % 및 3.6 L/m²h 및 n = 20에 대하여 91.2 % 및 2.1 L/m²h를 나타냈다. 한편, 5개의 이중층을 갖는 다층인 (MWCNTs-PAA/PAH)₅를 제조하는 경우, 염 제거율은 약 50 내지 60% 이었고, 이는 너무 낮아 역삼투막으로 기능할 수 없음을 나타낸다. 따라서, 10개의 이중층이 역삼투 성능을 고려할 때 (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층 내에 최저의 수의 이중층을 갖는 최적의 구조임을 알 수 있었다.

[0065] 실시예 4: 역삼투막의 내염소성 확인

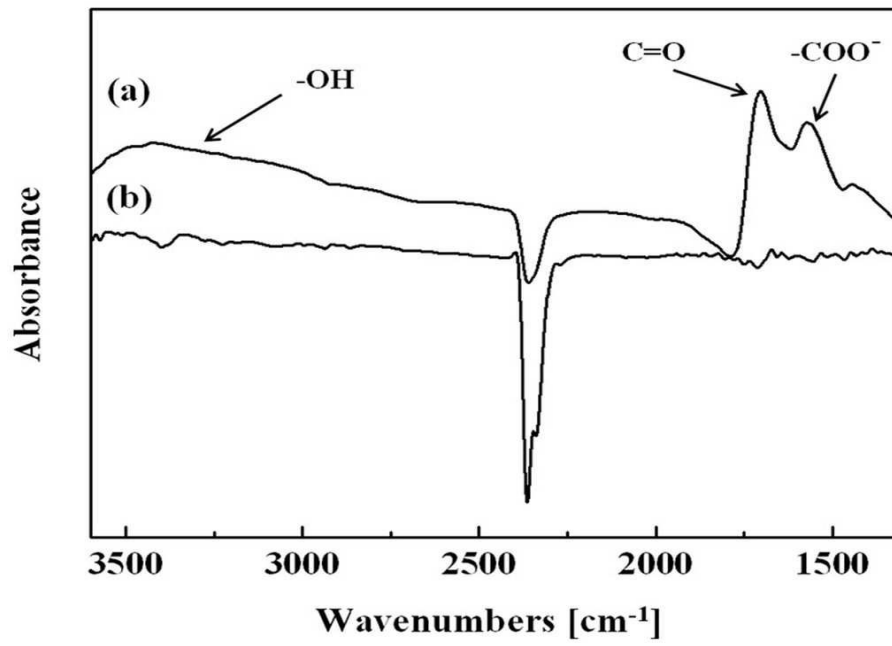
- [0066] 실시예 1에서 제조된 역삼투막의 염소에 대한 화학적 저항성을 확인하기 위하여 나노복합체 (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층을 3,000 ppm 차아염소산나트륨(NaOCl)용액에 4시간 동안 침적한 후, 막을 탈이온수로 세척하고 염 제거율을 비교하였다. (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층의 화학적 저항성을 정량적으로 비교하기 위하여 1,3-벤젠디아민 및 트리메소일 클로라이드의 계면중합에 의해 폴리아미드역삼투 막을 제조하였다. 기존의 폴리아미드 역삼투막은 염소에 대한 저항성이 약함은 이미 잘 알려져 있는데, 아마이드 결합이 염소에 노출되는 경우, N-H 결합은 쉽게 염소화 되고 물과의 가수반응으로 인해 산화되어 퀴논구조로 된다. 상기 반응은 역삼투 막의 아마이드 망을 체인방식으로 분해한다. 따라서, 폴리아미드막의 염소화는 심각한 불량을 일으키고 염 제거율을 현저하게 감소시킨다.
- [0067] 실시예 1에서 제조된 역삼투막은 무기 MWCNT의 결합은 MWCNTs 및 고분자 매트릭스 간의 정전기 상호작용 및 공유결합으로 인해 열안정성 뿐만 아니라 화학적 저항성이 향상되어 있다. 도 6은 NaOCl 용액처리 전 및 후의 역삼투(RO) 막의 염 제거율을 나타낸다. 폴리아미드 막에 있어서 염 제거율은 염소화에 의해 21.8 % (98.3 %에서 76.5 %로) 감소되었다. 그러나, (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층은 n = 10, 15, 및 20에 대하여 각각 16.2 % (90.4 %에서 74.2 %), 15.2 % (89.6 %에서 74.4 %로), 및 9.9 % (91.2 %에서 82.4 %로)의 염 제거율의 감소를 나타낸다.
- [0068] 염제거율의 감소가 막구조의 결합의 주원인이므로 염소에 대한 화학적 저항성은 염소화 후 염제거율의 감소의 상대량과 깊은 관련이 있다. 따라서, (MWCNTs-PAA/PAH)_n 다층은 폴리아미드 막보다 나은 염소에 대한 화학적 저항성을 가짐을 알 수 있었고, 이중층의 수는 염소화 후의 염 제거율의 감소를 줄여줄 수 있었다. 따라서, 실시예 1에서 제조된 역삼투막 중에서 최적의 구조는, 10 및 15 이중층과 유사한 역삼투 성능을 보이면서 보다 나은 내염소성을 가지는 (MWCNTs-PAA/PAH)₂₀ 다층임을 알 수 있었다.
- [0069] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

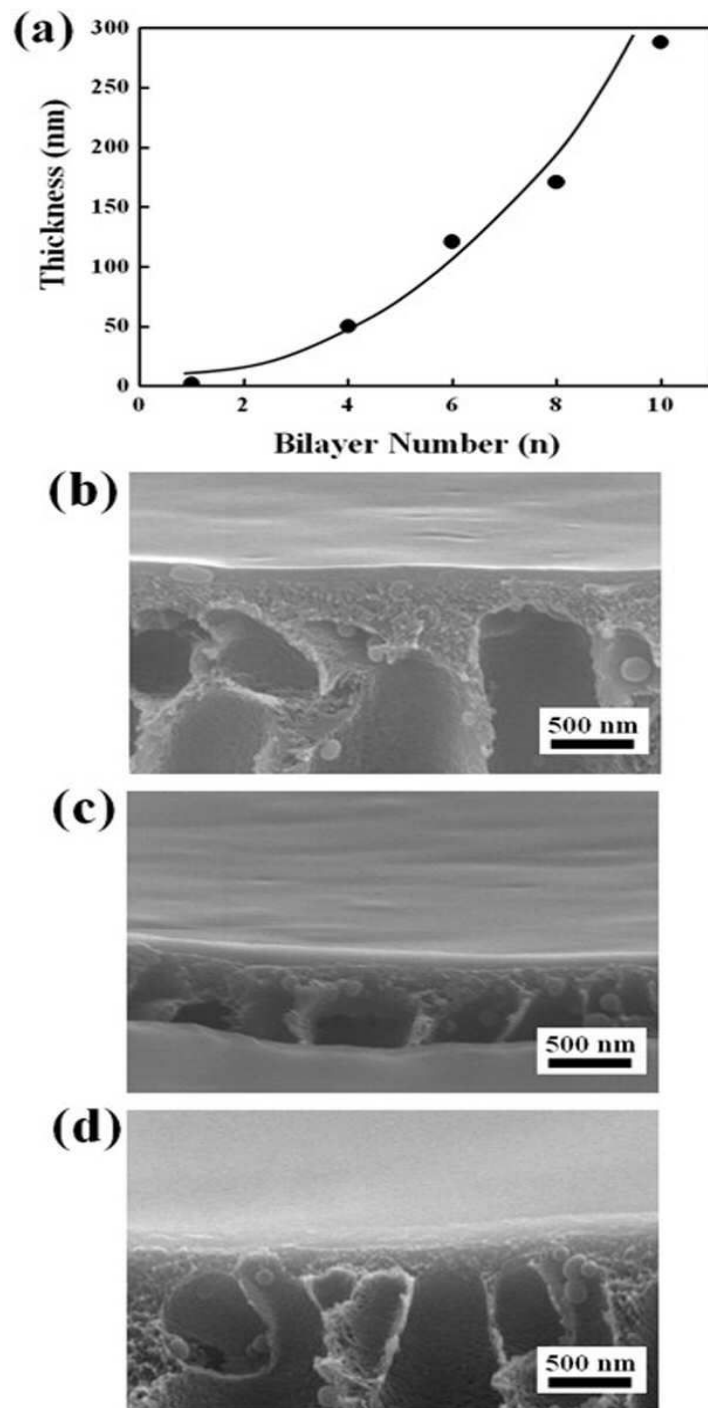
도면1



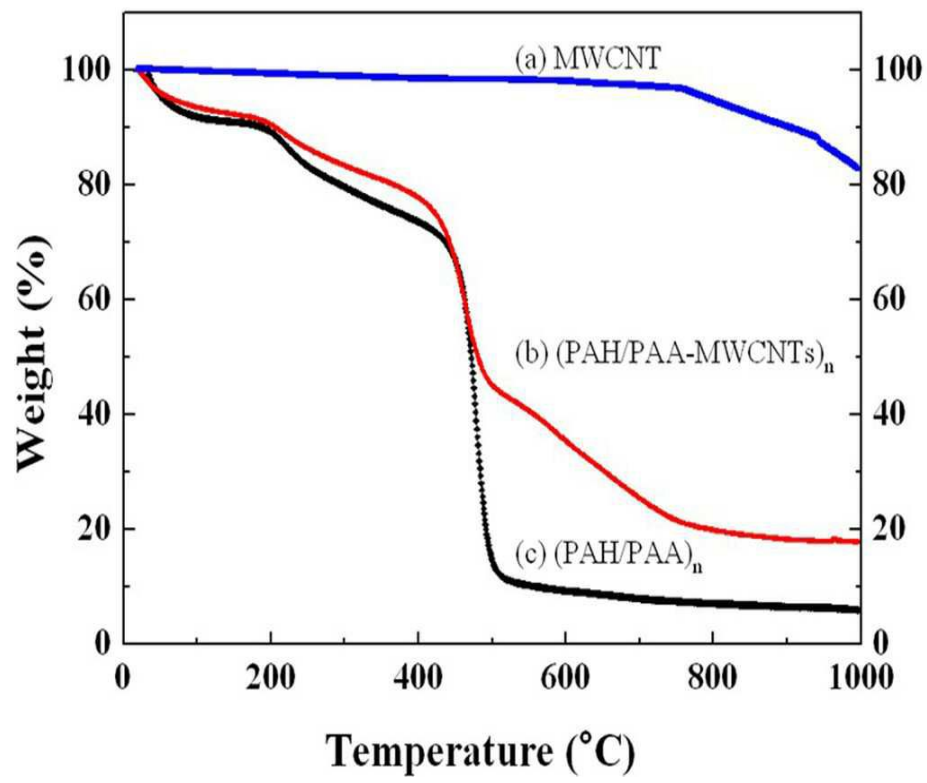
도면2



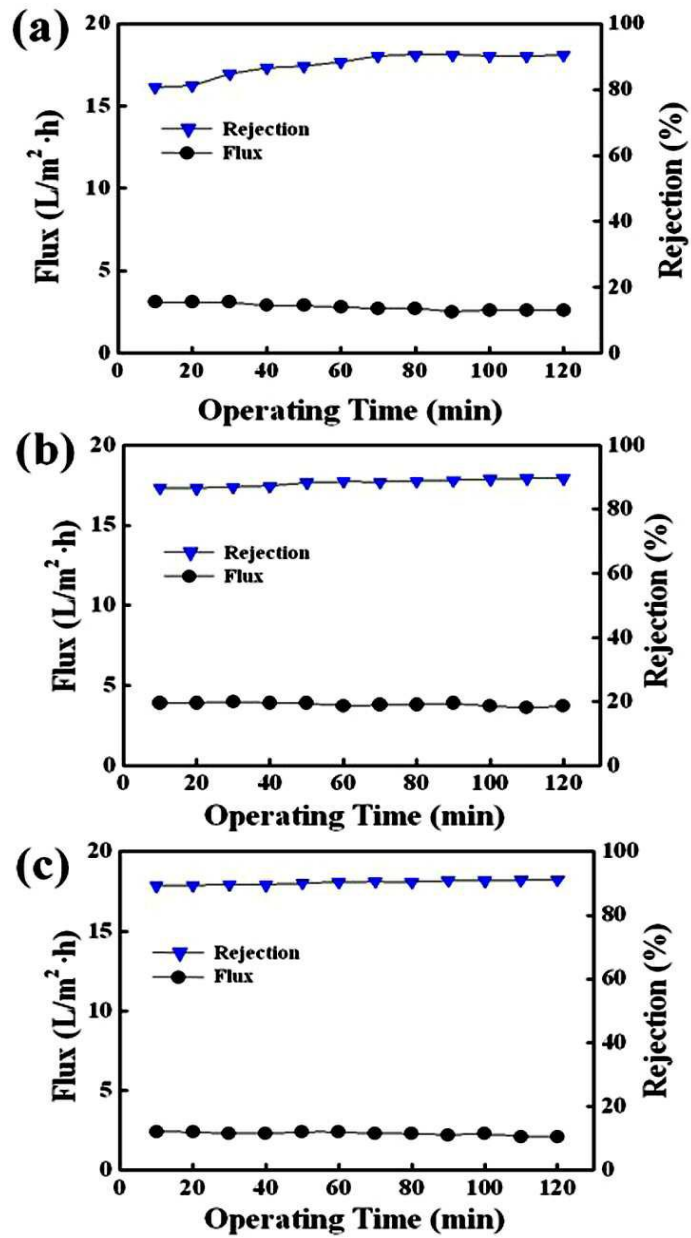
도면3



도면4



도면5



도면6

