



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월07일

(11) 등록번호 10-2107749

(24) 등록일자 2020년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 61/36 (2006.01)

B01D 69/06 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)

B01D 71/26 (2006.01) B01D 71/34 (2006.01)

B01D 71/36 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 67/0093 (2013.01)

B01D 61/364 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0007482

(22) 출원일자 2019년01월21일

심사청구일자 2019년01월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010018853 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 6 항

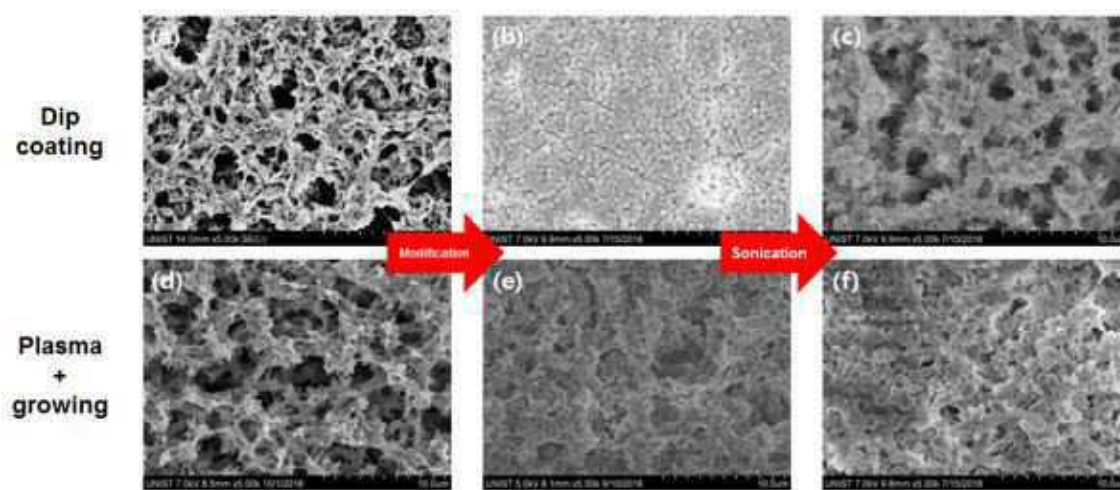
심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 막 종류 공정에서 분리막의 젖음을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 우수한 안정성을 나타내는 초소수성 분리막에 관한 것이다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

B01D 67/0079 (2013.01)
B01D 67/009 (2013.01)
B01D 69/06 (2013.01)
B01D 71/027 (2013.01)
B01D 71/26 (2013.01)
B01D 71/34 (2013.01)
B01D 71/36 (2013.01)
C02F 1/447 (2013.01)
B01D 2325/38 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160131654 A*
 KR1020100026015 A
 KR1020130011191 A
 KR1020180001019 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1D1A1B07043609

부처명 교육부

연구관리전문기관 재단법인 한국연구재단

연구사업명 기본연구

연구과제명 하이드레이트 기반 급속냉동법과 증발막을 활용한 슬러지의 cell lysis 및 탈수율 향상 연

구

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2018.06.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 고분자 막을 펜톤(Fenton) 반응시켜 표면 및 기공 내에 수산화기가 생성된 고분자 막을 제조하는 단계;
 (ii) 상기 고분자 막을 테트라에틸 오소실리케이트 또는 테트라에틸 오소타이타네이트와 반응시켜 표면 및 기공 내에 수산화기로부터 세라믹 나노 입자가 성장된 고분자 막을 제조하는 단계; 및
 (iii) 상기 세라믹 나노 입자의 표면을 소수성 물질로 개질하여 초소수성 고분자 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는,
 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (i) 단계 전에 고분자 막을 제막하여 평평한 형태의 고분자 막을 제조하는 단계를 포함하는, 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 고분자 막은 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리테트라플루오로에틸렌인, 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (i) 단계 전에 상기 고분자 막 표면을 플라즈마 처리하여 표면 기공의 크기가 증가된 고분자 막을 제조하는 단계를 포함하는, 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (ii) 단계에서 세라믹 나노 입자는 SiO_2 또는 TiO_2 나노 입자인, 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (iii) 단계에서 소수성 물질은 상기 세라믹 나노 입자와 반응할 수 있는 실란(Silane) 계열 또는 인산 계열의 물질인, 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 막 증류 공정에서 분리막의 젖음을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 우수한 안정성을 나타내는 초소수성 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 막 증류법이란 서로 다른 온도의 두 용액을 막의 양쪽 면으로 흐르게 할 때 한 쪽의 뜨거운 용액이 증발하여 막을 통과한 뒤 반대쪽의 차가운 용액에서 응결시키는 분리법으로, 현재 해수담수화, brine treatment, 그리고 폐수 정수에 사용되고 있는 기술이다.

[0003] 막 증류법은 운전 도중 증발된 증기만이 막의 기공을 통과하는 특징으로 인해 높은 염 제거율을 가진 방법이다. 혼합용액은 투과하지 못하고 증기만 막을 통과시켜 분리하는 특성으로 인해, 막 증류법에 사용되는 막은 소수성을 가지는 재료를 사용하여 만들게 된다. 대표적으로 막 증류법에 적용되는 소수성 재료로는 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 등이 있다.

[0004] 증기가 막을 투과할 때 기공 내에서 응결되어 기공이 막히고 젖게 되면 초기에는 증기의 이동이 저해되지만 그 정도가 심하게 되면 혼합용액이 분리막을 투과하기 시작하여 더 이상 막으로서 역할을 하지 못하는 문제점을 가지고 있다.

[0005] 막의 소수성을 높이기 위한 방법으로 코팅(coating), 혼합(mixing), 전자방사(electrospinning), 겔화(gelation) 등의 다양한 방법들을 이용한 초소수성 표면에 대한 연구가 진행되었다.

[0006] 그러나, 겔화(gelation)를 통한 막 제조의 경우 겔화와 건조(drying) 과정에서 기공의 변화를 초래하는 문제점을 가지고 있다. 또한 소수성 입자를 용매에 분산시켜 스프레이로 뿌리는 방법의 경우, 긴 시간 운영시 뿌려진 입자와 막 표면간의 안정성이 떨어져 운영 도중 소수성을 잃을 수 있는 문제점을 가지고 있다. 전기 방사의 경우, 방사 하는 동안 전압이 걸리는 stage 나 주변의 습도나 전도도에 의해 방사되는 막의 형상이 크게 달라질 수 있다는 문제점을 가지고 있다.

[0007] 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 장시간 운전시에도 소수성을 유지하고 우수한 안정성을 나타내는 막 증류 공정을 위한 분리막을 제조하기 위한 연구개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) J.A. Prince, G. Singh, D. Rana, T. Matsuura, V. Anbharasi, T.S. Shanmugasundaram, Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride) - Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF-clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation, J. Membr. Sci., 397-398 (2012) 80-86.

(비특허문헌 0002) J. Zhang, Z. Song, B. Li, Q. Wang, S. Wang, Fabrication and characterization of superhydrophobic poly (vinylidene fluoride) membrane for direct contact membrane distillation, Desalination, 324 (2013) 1-9.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명에 따른 초소수성 분리막 및 이의 제조방법은 상기한 문제점을 해결하고자 하는 것으로,

[0010] 본 발명은 막 증류 공정 중에 발생하는 분리막의 젖음 현상을 방지하여 막 증류 공정의 장시간 운전시에도 우수

한 안정성을 나타내는 초소수성 분리막을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 한편으로, 본 발명은
- [0012] (i) 고분자 막을 펜톤(Fenton) 반응시켜 표면 및 기공 내에 수산화기가 생성된 고분자 막을 제조하는 단계;
- [0013] (ii) 상기 고분자 막을 테트라에틸 오소실리케이트 또는 테트라에틸 오소타이타네이트와 반응시켜 표면 및 기공 내 수산화기로부터 세라믹 나노 입자가 성장된 고분자 막을 제조하는 단계; 및
- [0014] (iii) 상기 세라믹 나노 입자의 표면을 소수성 물질로 개질하여 초소수성 고분자 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는,
- [0015] 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 다른 한편으로, 본 발명은
- [0018] 기공이 형성된 고분자 막; 및
- [0019] 상기 고분자 막의 표면 및 기공 내에서 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자;를 포함하는, 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막을 제공한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 초소수성 분리막은, 소수성을 높이기 위해 소수성 개질된 나노 입자가 분리막의 표면 및 기공 내에서 성장하도록 하여 소수성 나노 입자와 분리막 표면 사이에 높은 부착성을 나타낼 수 있다.
- [0021] 따라서, 본 발명에 따른 초소수성 분리막은 막 종류 공정에 이용하여도 증기 투과시 분리막의 우수한 초소수성 특성으로 인해 젖음이 방지되어 장시간 운전시에도 높은 안정성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 비교예에 따른 딥코팅 방법을 이용하여 개질된 초소수성 분리막을 나타낸 SEM 결과이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 초소수성 분리막을 나타낸 SEM 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 코팅 시간에 따른 표면 화학적 변화를 나타낸 FTIR 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 막 표면의 화학적 변화에 따른 소수성 변화를 나타낸 접촉각 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 Pure 및 개질된 PVDF 막의 DCMD flux를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 Pure 및 개질된 PVDF 막의 DCMD normalized flux 및 salt flux를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 막의 음파(sonication) 처리를 통해 막의 안정성을 테스트한 SEM 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명의 일 실시형태에 따른 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막의 제조방법은,
- [0026] (i) 고분자 막을 펜톤(Fenton) 반응시켜 표면 및 기공 내에 수산화기가 생성된 고분자 막을 제조하는 단계;
- [0027] (ii) 상기 고분자 막을 테트라에틸 오소실리케이트 또는 테트라에틸 오소타이타네이트와 반응시켜 표면 및 기공 내 수산화기로부터 세라믹 나노 입자가 성장된 고분자 막을 제조하는 단계; 및
- [0028] (iii) 상기 세라믹 나노 입자의 표면을 소수성 물질로 개질하여 초소수성 고분자 분리막을 제조하는 단계;를 포함한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 (i) 단계 전에 고분자 막을 제막하여 평평한 형태의 고분자 막을 제조하는 단

계를 수행할 수 있다.

- [0031] 상기 평평한 형태의 고분자 막을 제조하기 위해 캐스팅 등의 방법을 이용하여 고분자를 제막할 수 있다. 제막 공정을 선수행함으로써, 다양한 기공 크기, 기공 형태, 분리막 두께 등으로 tailoring이 가능하기 때문에 적용 분야 맞춤형 분리막(지지체)을 만들고 그 위에 소수성을 추가로 부여할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 고분자 막은 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 등을 사용할 수 있으나, 이중 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 PVDF는 높은 화학적 내구성, 기계적 강도 및 열 안정성을 가지는 폴리머로서, 증발막(Membrane Distillation, MD)으로 널리 사용되고 있는 재료 중 하나이다. 상기 PVDF는 용매가 많아 기공을 포함하는 물리적 특성의 조절이 용이하여 제막 및 개질이 용이한 장점이 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 (i) 단계 전에 상기 고분자 막 표면을 플라즈마 처리하여 표면 기공의 크기가 증가된 고분자 막을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 고분자 막은 이와 같은 플라즈마 처리를 이용하여, 막 표면 및 기공의 크기를 증가시키기 위한 것을 특징으로 한다. 일반적으로, 기공 크기를 증가하는 방법으로는 스트레칭(stretching) 또는 에칭(Etching) 방법이 이용되나, 상압 플라즈마 처리를 이용하여 기공을 미세하게 조절하고, 연속 플라즈마 처리하여 추가 시약을 사용하지 않고 간단하게 핸들링할 수 있다.
- [0037] 상기 표면 기공의 크기를 증가시킴으로써 고분자 막의 표면적이 증가하여 추후 펜톤(Fenton) 반응을 통해 다수의 수산화기(-OH기)가 형성되도록 할 수 있다.
- [0038] 또한 플라즈마 처리를 통해 기공 안에 더욱 많은 세라믹 입자가 형성되도록 하면, 분리막 전체의 두께가 감소하여 개질에 따른 성능 감소를 줄일 수 있다. 구체적으로, 같은 두께로 폴리머 용액으로 doping하였을 때, 플라즈마 처리 없이 펜톤처리/입자생성/개질 과정을 거친 경우 분리막 두께가 $0.3421 \text{ mm} \pm 0.0076 \text{ mm}$ 인 반면, 플라즈마를 추가로 한 경우, 두께가 $0.2575 \text{ mm} \pm 0.0065 \text{ mm}$ 이다.
- [0040] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 (i) 단계에서 펜톤(Fenton) 반응은 과산화수소와 철을 이용하여 막의 표면에 수산화기를 부여하는 기술로서, 상기 반응은 공정이 마일드(mild)하고 단순한 장점이 있다.
- [0041] 막의 표면에 수산화기를 부여하기 위한 기술로는, 물리적 표면 개질 및 화학적 표면 개질법으로 크게 구분될 수 있다. 물리적 표면 개질방법은 수산화기를 가지는 다양한 고분자 물질로 막을 개질하는 방법으로, 막 표면을 완전히 덮어 막 자체의 소수성이 사라지며, 코팅으로 인해 기공 크기가 오히려 감소하는 문제가 있다. 화학적 표면 개질방법은 강염기 및 강산화제 또는 오존 등으로 처리하는 방법으로, 막의 화학적 손상이 발생할 우려가 있고, 추가 생성물의 위험성이 존재하는 문제가 있다.
- [0042] 본 발명에서는, 고분자 막을 플라즈마 처리하여 표면 기공(또는 공극)의 크기를 증가시키고, 상기 펜톤 반응을 수행하여 상기 증가된 표면 기공 내 및 표면 상에 복수 개의 수산화기를 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 (ii) 단계에서 상기 고분자 막을 테트라에틸 오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS)와 반응시켜 표면 및 기공 내에서 세라믹 나노 입자, 구체적으로는 SiO_2 나노 입자가 성장하도록 한다. 상기 고분자 막의 표면 기공 내 및 표면 상에 형성된 복수 개의 수산화기는 상기 TEOS와 반응하여 상기 수산화기로부터 SiO_2 나노 입자를 성장시킨다.
- [0045] 또한, 상기 고분자 막을 테트라에틸 오소타이타네이트(Tetraethyl orthotitanate, TEOT)와 반응시키는 경우, 표면 및 기공 내부에서 펜톤 처리된 고분자 막의 수산화기에서 반응을 시작하여 TiO_2 나노 입자를 성장하게 할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 고분자 막의 표면 기공 내 및 표면 상에 성장된 세라믹 나노 입자는 소수성 물질을 도포하여 입자의 표면이 개질된다.
- [0048] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 (iii) 단계에서 소수성 물질은 상기 SiO_2 또는 TiO_2 나노 입자와 반응할 수 있는 실란(Silane) 계열의 물질 또는 인산 계열의 물질을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 실란 계열의 물질로는 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane), n-옥틸트리메톡시실란(n-octyltriethoxysilane), 도데실트리메톡시실란(dodecyltrimethoxysilane, DTMS), 옥타데실트리메톡시실란

(Octadecyltrimethoxysilane, OTMS), 페닐트리에톡시실란 (phenyltriethoxysilane) 등의 카본계 물질과 퍼플루오로옥틸트리에톡시실란(perfluorooctyltriethoxysilane, PFOTES), 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로도데실트리클로로실란(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorododecyltrichlorosilane, FTCS), 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸트리에톡시실란(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane, FAS) 등의 불소계 물질을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 인산 계열의 물질로는 옥타데실포스포닉산 (octadecylphosphonic acid), 퍼플로로데시포스포닉산(perfluorodecylphosphonic acid) 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명에 따른 초소수성 분리막은, 상기 소수성 개질된 세라믹 나노 입자가 고분자 막의 표면 기공 내 및 표면 상으로부터 성장되어 상기 나노 입자와 분리막 사이에 높은 부착성을 나타내므로, 장시간 공정 운전시에도 상기 입자와 분리막이 서로 분리되지 않고 우수한 안정성을 나타낼 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0054] 본 발명의 일 실시형태에 따른 막 표면 및 기공 내에 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자를 이용한 초소수성 분리막은,

[0055] 기공이 형성된 고분자 막; 및

[0056] 상기 고분자 막의 표면 및 기공 내에서 성장되어 소수성 개질된 세라믹 나노 입자;를 포함한다.

[0058] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0060] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 고분자 (Solef 1015/1001)는 Solvay에서 구입하였다. 트리에틸 포스페이트(Triethyl phosphate, TEP)는 시그마에서 구입하였으며 용매로 사용하였다. 캐스팅으로 준비한 막을 건조하기 위해 대정에서 구입한 메탄올과 n-헥산을 이용하였다. 테트라에틸 오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS), 1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸트리에톡시실란(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane, FAS), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 시그마에서, 에틸알코올(ethyl alcohol, EtOH)은 대정화학에서 구입하였으며, 나노 입자 형성 및 소수성 개질에 사용하였다. FeSO_4 , H_2O_2 , 그리고 H_2SO_4 는 Fenton 반응을 위해 시그마에서 구입하였다. 소듐 도데실 설페이트(Sodium dodecyl sulfate, SDS)은 계면활성제로 시그마에서 구입하여, DCMD 도중 젖음 현상을 가속화하기 위해 사용하였다. 모든 시약은 받은 직후 추가 정제 없이 사용하였다.

[0062] 실시예 1: PVDF 평막(PVDF flat membrane)의 제조

[0063] Dope 용액을 준비하기 위해 PVDF (15 wt%)를 TEP (85 wt%)에 녹여주었다. 30 분간 질소로 퍼징하여 용액 내 기포를 없애준 후, 80℃로 24시간 동안 유지시켜 주며 스테어링(Stirring)하여 PVDF 고분자를 균일한 용액이 되게 녹여주고, 이후 용액의 온도를 상온으로 낮추어주었다. 그런 다음, PET substrate를 깔아준 유리판을 준비하고 폴리머 용액을 부은 다음, 캐스팅 나이프를 이용하여 150 μm 의 일정한 두께로 캐스팅한 후 즉시 에탄올 수조에 넣어주었다. 12시간 동안 침지시켜준 후 꺼내어 즉시 메탄올에 1시간, 1-헥산에 1시간씩 담근 후 꺼내었다. 이후 60℃의 오븐에 넣어 완전히 건조시켜 PVDF 평막을 제조하였다.

[0065] 실시예 2: 나노입자 성장을 통한 초소수성 분리막의 제조

[0066] 상기 실시예 1에서 제조된 PVDF 평막을 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.4 g, H_2O_2 6 g, ethanol 50 ml 및 DI 50 ml와 함께 반응기에 넣어주었다. 질소로 30분간 퍼징시켜준 후 반응기의 온도를 50 ℃로 올려주었다. 이후 용액과 상기 PVDF 평막을 1시간 동안 펜톤(Fenton) 반응시켰다.

[0067] 반응이 끝난 이후 반응기로부터 PVDF 평막을 꺼내어 H_2SO_4 와 DI를 이용하여 세척하였다. 표면에 수산화기(-OH)가 생성된 PVDF 평막은 상기 실시예 1의 건조 방법과 동일하게 메탄올과 헥산을 이용하여 건조하였다.

[0068] Fenton 반응 처리된 PVDF 평막을 틀에 고정하고 에탄올 50 ml를 평막 위에 부어주었다. 이후 TEOS 1 ml를 첨가한 후 교반시켜 주었다. 충분히 교반시켜준 후, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액 10 ml를 첨가한 후 입자가 성장할 수 있도록 반응시켜주었다. 이때, Fenton 반응으로 인해 표면에 생긴 OH 작용기가 상기 TEOS와 반응하여 표면에서부터 나노 입자가 성장하여 형성되었다.

[0069] 입자의 성장 정도에 따른 소수성 비교를 위해, 성장 시간을 4, 6 및 12시간으로 증가시켜가며 반응을 진행하였다. 입자의 성장 반응을 끝낸 후, 나노입자의 소수성 개질을 위해 FAS 1%에 에탄올 용액 50 ml를 부어 교반시켜

주며 개질 반응시켰다. 개질 반응이 완료된 PVDF 막은 꺼내어 건조한 다음 초소수성 분리막을 제조하였다.

[0071] 실시예 3: 나노입자 성장을 통한 초소수성 분리막의 제조

[0072] 실시예 3-1: 플라즈마 표면 처리를 통해 기공 크기가 증가한 PVDF 평막의 제조

[0073] PVDF 분리막 표면 기공 크기를 증가시키기 위해, A.P.P Co., Ltd 회사의 상압 플라즈마(plasma) 기기를 이용하였다.

[0074] 플라즈마 기기의 경우 O_2 와 Ar을 이용하여 퍼징시켜 준비하고, 이후 플라즈마 기기의 stage위에 상기 실시예 1에서 제조한 PVDF 평막을 부착하여 막의 표면과 기기의 플라즈마가 방출되는 헤드의 거리를 0.3 cm로 조절하였다. 그런 다음, 150 W로 60초 간 노출시켜 표면처리를 수행하여 표면 기공 크기가 증가된 PVDF 평막을 제조하였다.

[0075] 실시예 3-2: 나노입자 성장을 통한 초소수성 분리막의 제조

[0076] 상기 실시예 1에서 제조된 PVDF 평막 대신에 상기 실시예 3-1에서 제조된 PVDF 평막을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 초소수성 분리막을 제조하였다.

[0078] 비교예 1: 딥코팅을 통한 초소수성 분리막의 제조

[0079] TEOS를 이용하여 SiO_2 나노 입자를 만들어 용액으로 준비하고 표면을 딥코팅(dip-coating) 방법으로 PVDF 분리막을 개질하였다.

[0080] SiO_2 입자의 준비방법으로, 에탄올 25 ml 에 TEOS 1 ml 의 용액을 준비하였다. 두번째 용액으로 에탄올 25 ml 에 $NH_3 \cdot H_2O$ 용액 10 ml 를 섞은 용액을 준비하였다. 준비된 상기 두 용액을 섞은 후 12시간 동안 반응시켜 일정한 크기를 가진 SiO_2 나노 입자 용액을 제조하였다. 이렇게 준비된 SiO_2 나노 입자 용액에 FAS 1%를 넣어주어 나노입자 표면이 소수성을 가지도록 개질하였다. 이때 SiO_2 의 OH기와 FAS의 반응을 통해 합성이 이루어지며, 이렇게 준비된 소수성 나노 입자 용액에 실시예 1에서 제조된 PVDF 평막을 0.5, 1, 2, 4시간 동안 담그어 초소수성 분리막을 제조하였다.

[0082] 실험예 1: SEM

[0083] 나노 입자를 통한 표면 개질에 대한 영향을 확인하기 위해 pure PVDF 와 개질 후 소수성 PVDF 막의 표면을 SEM을 통해 확인하였다.

[0084] 메탄올과 헥산에 차례대로 담근 후 꺼내어 오븐에 60 $^{\circ}C$ 로 24시간 건조시킨 막을 홀더 위에 카본 테이프를 고정시켜 Pt 코팅을 하여 준비하였다. Pt 코팅의 경우 Turbo Pumped High-Resolution Chromium Sputter Coater (K575X, EMITECH, Lohmar, Germany) 기기를 이용하여 1분간 2×10^{-3} mbar 에서 20 mA의 조건에서 코팅시켜 준비하였다.

[0085] 도 1은 상기 비교예 1의 딥코팅 방법을 이용하여 개질된 초소수성 분리막을 나타낸 SEM 이미지로, 코팅 시간에 따른 소수성 개질 정도의 차이를 확인하기 위한 것이다.

[0086] 도 1을 참조로, 소수성 나노 입자가 퍼져 있는 용액 속에 pure PVDF 막을 담궈두는 시간을 증가시켜가며 그에 따른 표면 변화를 확인하였다. 도 1의 (b) 에서 확인할 수 있듯이, 코팅 0.5 시간 이후 약 500 nm 사이즈의 소수성 SiO_2 나노 입자가 도 1의 (a) pure PVDF 막 표면에 붙어있는 것을 확인할 수 있었다. 표면에 붙은 나노 입자의 양은 코팅 시간을 1시간으로 증가시킨 경우(도 1의 (c) 참조), 더욱 많은 양의 입자가 붙어있음을 확인할 수 있었고, 코팅 시간을 2, 4 시간으로 증가시킨 경우 나노 입자가 더욱 표면을 덮는 것을 확인할 수 있었다(도 1의 (d), (e) 참조). 이후 4시간 코팅한 경우 나노 입자가 새로운 층을 만들어 PVDF 표면을 균일하게 덮은 것을 확인할 수 있었다.

[0087] 도 2는 상기 실시예 2 및 3의 초소수성 분리막을 나타낸 SEM 이미지이다.

[0088] 도 2의 (a) 내지 (d)는 플라즈마 처리하지 않고 나노 입자를 성장시켜 제조한 실시예 2의 초소수성 분리막이고, (e) 내지 (h)는 플라즈마 처리 후 나노 입자를 성장시켜 제조한 실시예 3의 초소수성 분리막이다.

[0089] 먼저, 도 2의 (b)에서 Growing을 4시간 해 준 막의 표면을 확인하였을 때, 입자가 완전히 자라지 못하여 앞서

확인한 구형의 500 nm 사이즈보다 작고 다양한 크기의 입자가 표면에 붙어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 growing 시간이 6, 12 시간 증가함에 따라 표면의 입자 크기가 커지고 덮어가는 것을 (c) 및 (d)를 통해 확인할 수 있었다. 특히 도 2의 (c) 6시간의 경우 SiO₂ 입자가 표면에서 더욱 자라 큰 사이즈가 표면을 좀 더 채우고 있으며, 또한 (d) 12시간이 경과한 경우 표면을 거의 덮고 있는 입자를 확인할 수 있었다.

[0090] 다음으로, pure PVDF 표면을 plasma 처리를 통해 표면의 기공(pore) 크기를 키운 이후 앞서 이용한 SiO₂ growing을 진행한 방법을 이용하여 막을 준비한 다음, Growing 이 끝난 막의 나노입자와 FAS를 반응시켜, 소수성 개질이 완료된 막의 SiO₂가 growing 하는 정도를 시간에 따라 비교하였다.

[0091] 도 2의 (e)에서 확인할 수 있듯이 plasma 처리 이후 pure PVDF에 비해 표면 pore가 커진 것을 확인할 수 있었다. 이후 (f)에서 확인할 수 있듯이 4시간 growing 한 경우, 나노 입자가 표면에도 자라 있지만, 표면의 pore 크기가 커져 내부에도 입자가 자라 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 growing 시간이 증가한 6시간(g)의 경우 더욱 표면과 내부에 SiO₂ 입자가 더욱 많아진 것을 확인할 수 있었고, 12시간이 지난 이후 표면과 내부를 나노 입자가 가득 채우고 있는 것을 (h)에서 확인할 수 있었다. 이를 통해, plasma 처리 이후에는 나노 입자가 표면뿐만이 아닌 막 내부에서도 growing을 통해 자라나 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 실험예 2: FTIR

[0094] 막 표면의 개질에 따른 화학적 성질 변화를 확인하기 위하여 ATR-FTIR을 이용하여 확인하였다. 이때 diamond ATR crystal을 사용하여 PVDF 막을 분석하였다. 모든 막은 위와 같은 방법과 같이 분석 전에 건조된 상태로 분석을 수행하였다. 막을 분석하기 전, 우선 질소로 기기를 24 시간 퍼징해준 후 background로서 공기를 측정하여 주었다. 이때 600 에서 4000 cm⁻¹ 범위로 64 초간 4 cm⁻¹의 resolution 의 조건으로 수행하였다. 이때 분석 프로그램으로는 OMNIC software (ver. 8.1)을 사용하여 spectra를 확인하였다.

[0095] 도 3은 코팅 시간에 따른 표면 화학적 변화를 나타낸 FTIR 그래프이다. 구체적으로 도 3의 (a)는 Pure PVDF와 SiO₂, NPs, (b)는 SiO₂ 나노 입자로 딥코팅한 막, (c)는 플라즈마 처리 하지 않고 성장시킨 막 및 (d)는 플라즈마 처리 후 성장시킨 막의 그래프이다.

[0096] 도 3을 참조로, (a) Pure의 경우 1400 cm⁻¹ 부근에서 -CH₂기를 확인할 수 있으며, 1200 cm⁻¹에서 -CF₂ peak를 확인할 수 있었다. 나노 입자의 경우 Si-O-Si 결합이 주된 bond로서 이를 1100 cm⁻¹ 부근에서 broad 하게 나타나는 것을 도 4에서 확인할 수 있었다. 코팅 이후 나노 입자가 표면을 덮으면서 1100 cm⁻¹ 부근에서 Si-O-Si peak가 점점 PVDF의 peak를 덮는 것을 확인할 수 있었다. 이는 코팅 시간에 따라 점점 증가하며 4시간 코팅한 이후 순수한 나노 입자와 peak가 비슷해지는 것을 FTIR 결과를 통해 확인하였다(도 3의 (a) 참조).

[0097] Growing 처리를 한 막의 경우 역시 시간에 따라 peak를 비교하였다. 코팅과 마찬가지로 시간이 지남에 따라 PVDF의 peak가 약해지고(1400 cm⁻¹ 부근) 나노 입자의 peak(1100 cm⁻¹ 부근)가 커지는 것을 확인할 수 있었다(도 3의 (b)참조). 추가적으로 코팅에 비해 더욱 빠르게 PVDF peak가 없어지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 표면에서 growing 하는 나노 입자들을 통해 PVDF의 성격이 더욱 빨리 묻히는 것으로 보인다.

[0098] 마지막으로 plasma 처리를 통해 기공이 커진 이후 growing한 막의 경우 이런 경향이 매우 크게 나타나는 것을 확인하였다. 도 3의 (b) 에서 볼 수 있듯이, growing 시간이 지남에 따라 점점 PVDF Peak가 사라지며 12시간의 경우 나노 입자의 peak와 거의 같은 것을 확인할 수 있었다. 이는 나노 입자가 표면에서만 자라는 것이 아닌, 막의 pore 속에서도 자라난 나노 입자가 FTIR 측정 시 안쪽부터 쌓인 입자가 찍힌 결과로 보인다.

[0100] 실험예 3: 접촉각(Contact Angle) 측정

[0101] 표면의 소수성을 확인하기 위한 지표로서 접촉각 측정 장비 (Phoenix 300Plus, Surface & Electro Optics Co. Ltd., Korea) 를 이용하여 확인하였다. 측정 전 모든 막은 이전과 같은 방법을 통하여 건조된 막을 준비하여 분석을 수행하였다. Pure PVDF 막과 소수성 개질의 PVDF 막의 비교를 위해 모든 막은 2개의 쿠폰을 이용하여 각각 20번씩 측정하여 확인하였다. Sessile drops 방법을 이용하여 표면의 접촉각을 계산하여 비교를 진행하였다.

[0102] 도 4는 막 표면의 화학적 변화에 따른 소수성 변화를 나타낸 접촉각 그래프이다.

[0103] 도 4를 참조로, 딥코팅의 경우 시간이 증가함에 따라 접촉각 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Pure의 경

우 128도의 접촉각을 가지며, 이는 코팅 0.5 시간 이후 표면에 소수성 나노 입자가 올라가며 137도로 증가하였다. 이후 1시간, 2시간 그리고 4시간으로 코팅 시간을 늘리면서 143, 159, 162도로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 소수성 나노 입자가 표면을 덮을수록 소수성이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 SEM에서 확인한 결과와 비교하였을 때, 소수성 입자가 표면을 거의 다 덮은 2시간과 4시간의 경우 접촉각 값이 크게 차이 나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0104] Plasma 를 처리하지 않고 growing 을 한 경우, 4시간의 경우 pure에 비해 약간 증가한 142도의 접촉각을 보였으며 이후 6, 12 시간으로 growing 시간을 증가시켜 확인한 결과 147, 157도까지 접촉각이 증가한 것을 확인할 수 있었다. SEM 결과에서도 확인할 수 있듯이 이는 표면이 점점 나노 입자로 채워지면서 표면 소수성이 증가한 것으로 보인다.

[0105] Plasma 처리 후 나노 입자를 growing 한 경우 코팅 처리를 한 경우에 비해 값이 낮은 것을 확인할 수 있었다. 4시간의 경우 138도로 pure에 비해 10도 가량 증가하였다. 이후 6시간, 12시간 증가한 경우 151, 154도로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 플라즈마를 처리하지 않고 growing 한 경우와 마찬가지로 딥코팅에 비해 낮은 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 이는 코팅에 비해 표면에 소수성 나노 입자가 적은 것으로, plasma 처리를 통해 표면의 pore가 커져 안에서 더욱 growing하기 때문에 표면 소수성 자체는 조금 낮은 것으로 확인된다.

[0107] 실험예 4: DCMD Performance 측정

[0108] 준비된 막의 평가를 위해 DCMD 를 이용하여 진행하였다. 평막을 평가하기 위한 MD 셀로는 4 x 6 cm 넓이를 가진 셀을 이용하였으며 feed 와 permeate 은 counter-current로 흐르며 막 표면에 닿게 준비하였다. 이때 feed 의 경우 히팅 자켓을 이용하여 70 ℃로 유지되는 1 M 의 NaCl 을 1 Lmin⁻¹ 로 기어 펌프를 이용하여 소수성 표면에 닿게 순환시켜 주었다. permeate 의 경우 항온 수조로 25 ℃로 유지되는 DI 를 역시 1 Lmin⁻¹ 로 기어펌프를 이용하여 다른 표면을 닿으며 순환시켜 주었다. 운전이 시작된 이후 feed 의 농도를 유지시켜 주기 위해 permeate 으로 넘어간 양 만큼 DI 를 첨가시켜주며 2시간 운전하였다. 2시간 이후 feed 내 SDS 농도가 0.2 mM이 될 양을 첨가하여 운전하고 이후 매 30분간 0.2 mM만큼 첨가하여 feed 내 SDS 농도를 점차 증가시키며 가속화 실험을 진행하였다.

[0109] 이때 플럭스는 아래 식 1과 같이 permeate 의 시간에 따른 무게 변화를 이용하여 계산하였다. 또한 feed 에서 permeate 으로 염이 넘어가는 정도의 지표인 salt flux 의 경우 막이 젖음의 지표로 이용하기 위해 아래 식 2를 이용하여 시간에 따른 permeate 내 염의 농도를 확인하였다.

[0110] [식 1]

$$J_w = \frac{\Delta \text{ weight}}{\Delta \text{ time} \times \text{effective membrane area} \times \text{water density}} \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^2\text{h}} \text{ or LMH} \right)$$

[0111]

[0112] [식 2]

$$SF = \left(\frac{[\text{NaCl}] \text{ in permeate}}{\Delta \text{ time} \times \text{effective membrane area}} \right) \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2\text{h}} \text{ or GMH} \right)$$

[0113]

[0114] 도 5는 Pure 및 개질된 PVDF 막의 DCMD flux를 나타낸 그래프이다. 앞서 확인한 개질로 인한 소수성 변화가 실제 MD의 젖음 현상의 방지에 얼마나 영향을 미치는지 확인하기 위해 각 막들을 DCMD로 실험을 진행하였다.

[0115] 도 5를 참조로, DI를 이용하여 2시간 운전한 이후 pure 의 경우 flux가 41 LMH를 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 2시간 이후 SDS를 첨가하였을 때, pure의 경우 flux가 바로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 막이 SDS로 인해 젖으면서 feed 와 permeate의 삼투압 차이로 인해 낮은 농도를 가진 permeate의 DI가 feed 로 넘어오는 힘이 발생하여 Flux 가 감소하는 현상이 발생한 것으로 보인다. 또한, 0.5, 1 시간 코팅한 경우에도 마찬가지로 현상을 확인할 수 있었다. Flux의 경우 pure 의 경우인 41 LMH보다 떨어진 31, 25 LMH임을 확인할 수 있는데, 이는 표면이 나노 입자가 덮게 되면서 점점 감소하는 것으로 보인다. 소수성 입자가 표면을 덮으면서 앞서 소수성 증가를 접촉각 측정으로 확인하였지만, 이런 접촉각 증가가 DCMD 운전을 할 때 젖음 현상 방지에 크게 도움이 되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

- [0116] 이후 2 시간 코팅한 경우, SEM 결과에서 확인했듯이 표면이 소수성 입자로 대부분 덮여지게 되면서 SDS 첨가 이후 다른 막들에 비해 조금 더 견디는 것을 확인할 수 있었다. 초기 20 LMH로 유지되고 있던 flux는 2 시간 운전 이후 SDS 첨가 후 약 8,500초부터 flux가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 마찬가지로 4시간의 경우 약 15 LMH로 유지되고 있는 것을 보여주던 막이 SDS 첨가 이후 약 8,000초부터 flux가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 젖음 현상의 경우 코팅 시간이 증가함에 따라 표면이 소수성 나노 입자로 덮히면서 조금씩 방지 되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0117] 코팅과 다른 방법으로서 막의 표면에 growing 한 경우를 확인하면 4시간의 경우 소수성이 크게 증가하지 않은 것을 접촉각을 통해 확인하였다. 이와 마찬가지로 DCMD에서도 젖음 현상을 방지함에 있어 큰 역할을 하지 못하였음을 도 5에서 확인할 수 있었다. Pure와 비교하여 SDS를 넣은 직후 바로 젖음 현상이 확인된 것은 아니지만 약 1,000초 이후 젖는 것을 확인하였다. 또한 flux 역시 크게 감소하여 21 LMH로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면이 나노 입자로 덮여지면서 감소한 것으로 보인다. 이후 6 시간으로 growing 시간을 증가시킴에 따라 flux는 20 LMH로 감소하지만 두번째 SDS 첨가까지 flux가 유지 되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면의 소수성이 증가함에 따라 젖음 현상 방지에 나노 입자의 영향을 확인할 수 있는 결과로 볼 수 있다. 이후 12 시간 growing 한 경우 6 LMH로 flux가 감소하였지만 SDS의 3번째 첨가 이후 조금씩 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면의 growing으로 인한 기공의 막힘으로 인해 flux가 대폭 감소하였지만 멤브레인 표면의 개질로 인해 나노 입자가 표면에서부터 자라게 되어 운전 도중에도 소수성이 유지되어 3번째 첨가 이후 약간씩 감소하는 것으로 확인된다.
- [0118] 앞선 방법들의 문제점으로 코팅 시간이 늘수록, growing 시간이 증가할수록 flux가 감소하는 문제를 해결하기 위하여 개질 전 plasma 처리를 통해 기공 크기를 키워 개질을 완료한 막의 실험 결과를 도 5에서 확인할 수 있다.
- [0119] 4시간 growing 한 경우 pure에 비해 더욱 견디는 것을 확인할 수 있었다. SDS 첨가 직후 바로 젖어 flux가 감소한 pure와 비교하여 2번 첨가 이후 flux가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 growing 시간이 증가시킨 막의 SDS 첨가에 따른 젖음 현상도 확인하였다. 6 시간의 경우 초기 16 LMH의 flux가 2번 첨가 이후 약간씩 감소하였으며 3번 이후에는 확실히 감소하는 것을 볼 수 있었다. Growing 시간을 증가시켜 12시간 개질 시켜준 막의 경우, flux는 그 차이 없이 16 LMH를 보여주며 SDS를 3번 첨가 하였을 때도 flux가 크게 감소하지 않았으며 4번 첨가 이후 조금씩 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 처음 넣어준 농도에 비해 SDS 농도가 4배 증가한 0.8mM까지 넣어준 이후에도 급격한 flux감소는 보이지 않은 것으로 보아 표면 뿐만이 아닌 pore 내부에도 소수성 나노 입자의 growing으로 인해 젖음 방지에 큰 역할을 한 것으로 확인된다.
- [0120] 도 6은 Pure 및 개질된 PVDF 막의 DCMD normalized flux 및 salt flux를 나타낸 그래프이다. 도 7을 참조로, Flux를 모두 함께 normalize한 경우 SDS 첨가에 따른 flux 변화와 feed에서 permeate으로 염이 직접적으로 넘어가는 양을 나타내는 SF의 변화에 관한 결과를 확인할 수 있다.
- [0121] Pure, 0.5, 그리고 1 시간 코팅한 경우 SDS 첨가 직후 flux는 급격히 감소하며 SF가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 막의 표면에 소수성 나노 입자가 존재하지 않거나 소수성 증가에 크게 영향을 미치지 않아 젖음 방지에 크게 역할을 하지 못한 결과로 확인된다. 막이 젖음으로 인해 permeate이 feed로 넘어오려는 삼투압으로 인해 flux가 감소하게 되고, feed에 존재하는 염은 막이 젖음으로 인해 직접적으로 permeate이 넘어오는 길을 통해 넘어가는 것으로 인해 SF가 증가한 것으로 볼 수 있었다. 2, 4 시간의 경우 pure에 비해 SDS 첨가 이후 바로 젖지 않고 flux를 유지하는 모습을 보였지만 결국 8,000초 부근에서 막이 젖고 flux가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 SF를 확인해 보면 앞선 현상과는 다르게 오히려 조금씩 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 막이 완전히 젖어 버린 앞의 결과와는 다르게 표면의 pore가 조금 젖어 flux가 줄어든 것으로, 운전 중 feed의 염이 permeate으로 직접적으로 넘어갈 정도로 젖은 상태는 아니며, 이로 인해 SF는 변하지 않거나 오히려 flux의 감소로 같이 감소하는 모습을 보인다.
- [0122] 막 위에 존재하는 나노 입자의 안정성을 증가시키기 위해 Fenton 처리와 growing 개질을 마친 막의 경우, 운전 중 입자가 떨어지지 않고 표면의 소수성을 유지시켜주기에 코팅에 비해 젖음 현상 방지 효과를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 4 시간 growing 한 경우 SDS 첨가 이후 조금 후 젖음과 동시에 flux가 감소하며 SF가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 나노 입자가 4시간을 통해 충분히 자라지 못하여 소수성 증가에 크게 기여하지 못한 것으로 보이며 앞선 SEM 결과를 통해 함께 확인할 수 있었다. 6 시간 growing 한 경우 첫 SDS 첨가 이후 flux가 유지 되는 것을 보이며, 이후 두번째 첨가 이후 급격히 flux가 감소하며 SF가 함께 약간씩 감소하는 것으로 막이 젖음을 확인할 수 있었다. 12 시간의 경우 6시간과 비슷한 결과를 보이며 두번째 SDS 첨가 이후 막

이 젖음을 확인하였다.

[0123] 앞서 표면의 개질을 통해 growing 한 경우 flux 의 급격한 감소와 표면 만의 개질로 인해 막 내부의 소수성이 변하지 않는 문제를 해결하기 위하여 plasma 처리를 통한 표면의 pore 크기 개질 이후 막 안쪽과 표면 모두에 fenton 개질로 작용기를 생성시키며 이후 나노 입자의 growing을 통해 소수성 개질을 해준 막의 결과를 확인하였다. SEM 결과에서 확인할 수 있듯이 표면 뿐만이 아니라 내부에도 소수성 입자가 채워져 있는 것으로 보아 표면 뿐만이 아니라 내부의 소수성도 증가하였을 것으로 보이며, 이는 DCMD 운전 도중 표면에서 증발한 증기가 내부 pore 에서도 응결될 가능성을 줄여주어 젖음 현상 방지에 도움이 될 것으로 보인다. 도 7에서 확인할 수 있듯이 4 시간 growing 한 경우 앞선 plasma 를 처리하지 않고 4시간 growing 한 경우에 비해 막이 젖을 때 까지 걸리는 시간이 긴 것을 확인할 수 있었다. 또한 6, 12 시간 증가함에 따라 다른 막에 비해 더욱 안정적인 것을 함께 확인할 수 있었다. 최종적으로 12시간 growing 한 막의 경우 SDS를 3번 첨가할 때까지 flux 가 떨어지지 않고 안정적인 것을 볼 수 있으며 4번 첨가하여 feed 내 SDS 농도가 0.8 mM이 되었을 때 비로소 막이 젖어 flux 가 감소하고 SF 역시 조금씩 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0124] 앞선 결과를 통해 dip-coating을 통한 소수성 개질의 경우 표면의 소수성을 증가시키기에 놀라운 효과를 보였지만 DCMD의 운전 도중 물리적으로 덮여져 있는 상태이기 때문에 불안정하여 젖음 현상 방지에 큰 효과를 보여주지 못한 것을 확인하였다. 이를 해결하기 위해 작용기 생성을 통한 나노 입자의 직접적인 growing과 나노 입자의 표면 덮음으로 인한 flux 감소의 방지를 위한 plasma 처리를 모두 마친 막의 경우 최종적으로 0.2 mM의 SDS를 4번 첨가하여 feed 내 농도가 0.8 mM이 될 때까지 젖지 않음을 보여 젖음 현상 방지에 탁월한 효과를 확인하였다.

[0126] 실험예 5: 안정성 평가

[0127] 소수성 개질 이후 막의 소수성 안정성(stability)을 확인하기 위하여 Ultrasonic processor (Cole Parmer Co.)를 이용하였다. 준비된 막을 3 x 3 cm 로 준비하여 에탄올 용액 100 ml 에 담근 후 완전히 젖은 상태로 준비하였다. 이후 sonication 장비를 이용하여 288,000 Joules 의 파워로 30분간 처리하였다. Pure 막에 코팅을 하였을 때와 나노 입자를 성장(growing)하였을 때의 차이를 sonication 처리 후 앞서 사용한 분석법인 SEM을 통해 표면에 존재하는 입자들의 남아있는 정도를 통해 안정성을 확인하였다.

[0128] 상기 실험예 4를 통해, 단순히 표면에 나노 입자를 올리는 개질인 dip-coating에 비해 Fenton 개질 이후 나노 입자를 표면에 growing 하는 방법의 경우 입자의 안정성이 증가하여 젖음 방지에 효과를 보인 것을 확인할 수 있었다.

[0129] 이런 안정성에 관한 확인을 위하여 음파(sonication)를 통한 처리 이후 막 표면을 SEM을 통해 확인하였다.

[0130] 도 7은 30분 동안 음파(sonication) 처리를 통해 막의 안정성을 테스트한 SEM 결과이다. 구체적으로는, (a) Pure PVDF, (b) 딥코팅 4시간, (c) 음파 처리, (d) 플라즈마 처리된 PVDF, (e) 플라즈마 처리 후 성장된 막 및 (f) 음파 처리한 결과이다.

[0131] 도 7을 참조로, 코팅의 경우 sonication 을 30분 처리한 이후 표면을 확인하였을 때 완전히 입자가 떨어져 나가 pure와 다른없는 표면을 확인할 수 있었다. 이는 물리적으로 표면을 덮고 있었기에 막과의 상호작용이 없어 안정성이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 반면에 plasma 와 Fenton을 처리한 막의 경우 sonication 을 처리한 이후에도 처리 전과 거의 차이가 없는 것을 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있다. 내부에서 자란 나노 입자 뿐만이 아니라 표면의 입자 역시 sonication 처리 이후에도 붙어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0133] 결론적으로, 비교예 1의 PVDF 막 표면에 단순히 소수성 나노 입자를 올리는 딥코팅 방법과 실시예 2의 입자와 표면 사이의 안정성을 높이기 위해 Fenton을 통한 OH 작용기 생성 이후 분리막 표면에서부터 나노 입자를 성장시킨 방법, 및 실시예 3의 최종적으로 plasma 처리 이후 Fenton 및 나노를 성장시킨 방법을 정리하면 다음과 같다.

[0134] 상기 비교예에 1에 따른 소수성 나노 입자를 이용한 코팅을 통해서도 접촉각이 나타내는 값은 초소수성이라 부를 정도의 값인 162도의 표면을 얻을 수 있었다. 하지만 DCMD를 통해 소수성 입자가 표면에 물리적으로 올려져 있는 코팅의 경우, 실제 운전에 있어 젖음 현상을 막는 데는 큰 효과를 보여주지 못한 것을 보여주었다. 이는 표면이 소수성이어도 입자의 부착성이 없는 문제로 인해 운전 도중 떨어져 나가며 소수성을 잃은 것으로 보인다.

[0135] 또한, 실시예 2에 따른 Feton 반응을 이용해 작용기 생성 이후 나노 입자의 growing을 통해 소수성 입자의 안전

성을 올린 막의 경우, 운전 도중 입자가 떨어지지 않고 소수성이 유지되어 SDS 첨가 이후에도 flux 가 안정적으로 유지되었으며 총 3 번의 첨가 이후 조금씩 flux 가 감소하여 젖음을 확인하였다. 이를 통해 pure 또는 코팅에 비해 젖음 현상에 대한 방지 효과가 있음을 확인하였지만 역시 표면을 덮는 입자로 인해 flux 가 감소하는 문제가 발생하였다.

[0136] 마지막으로 앞선 문제점들을 해결하기 위해 상기 실시예 3에서는 plasma 처리를 통해 표면 pore 크기를 늘려 flux 감소를 방지하며 내부에도 나노 입자가 성장할 수 있게 하였으며, Fenton 반응을 통해 안정성을 증가시킨 막의 경우 젖음 방지에 탁월한 효과를 보였다. Plasma 처리 이후 커진 표면 pore로 인해 안쪽에도 소수성 나노 입자가 성장할 수 있으며 그로 인해 표면 뿐만이 아닌 내부까지 소수성이 증가하여 젖음 현상 방지에 효과를 보인 것으로 보인다.

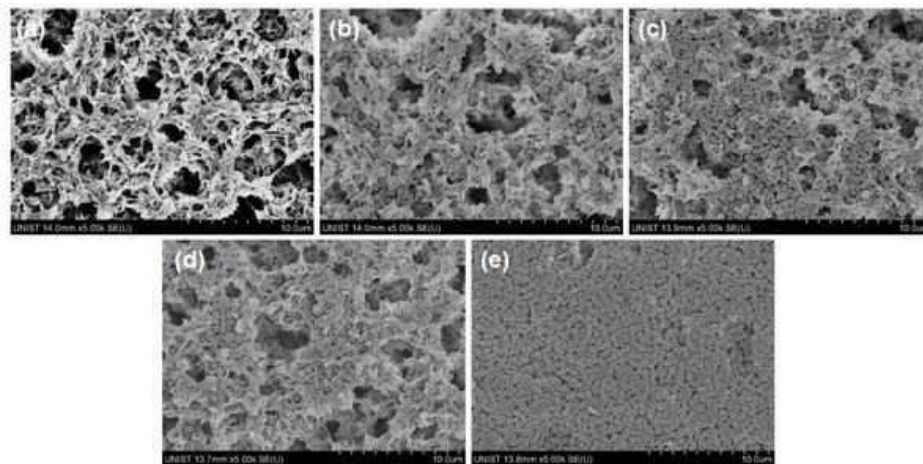
[0137] 결과적으로 pure의 경우 SDS 0.2 mM 첨가 이후 바로 젖어 버린 것에 비해 이는 4번의 첨가 이후 약간씩 젖어 가는 현상을 보였다. 또한 growing으로 나노 입자를 형성시켜주었기에 durability 면을 확인하기 위한 sonication 처리 이후에도 코팅을 통한 소수성 증가 방법에 비해 입자가 표면에 여전히 남아 있는 것을 확인하여 긴 운전 시간 동안 젖지 않고 또한 소수성 입자가 떨어지지 않는 막으로 개질 할 수 있었다.

[0139] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

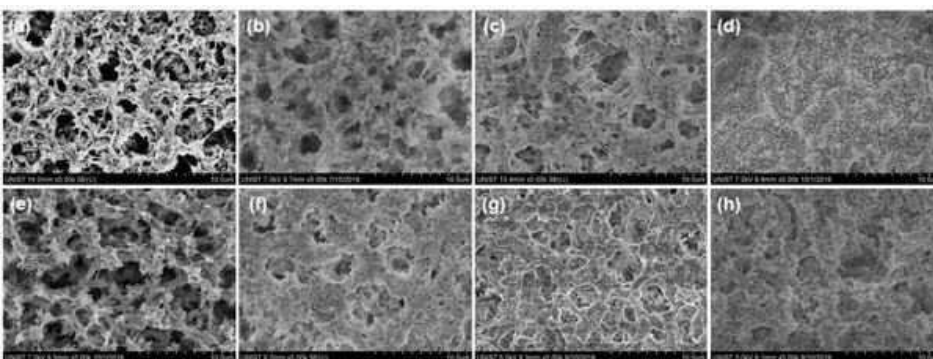
[0140] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

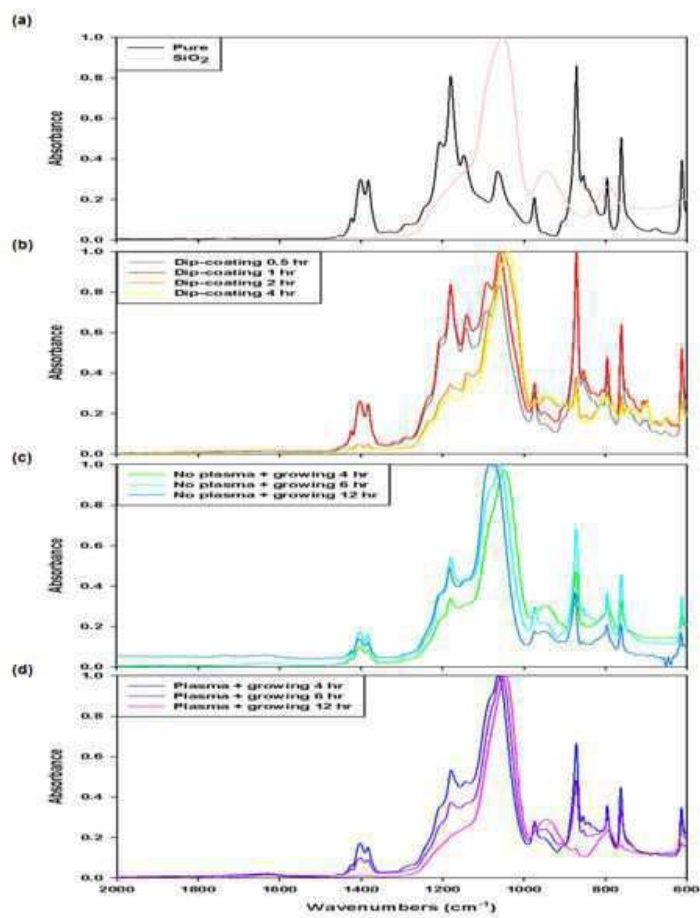
도면1



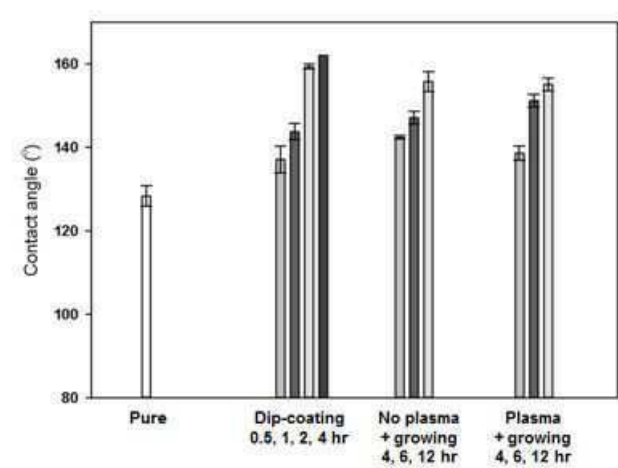
도면2



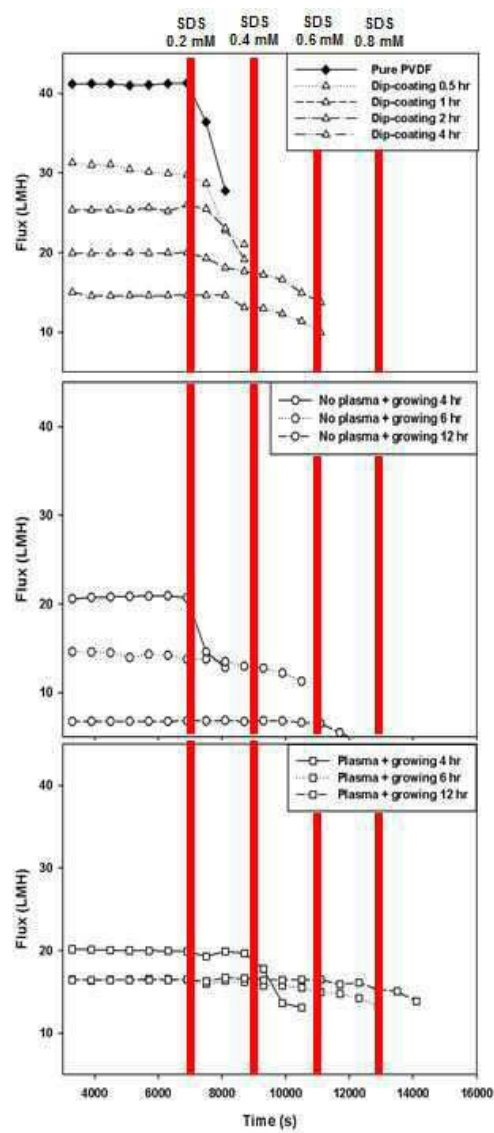
도면3



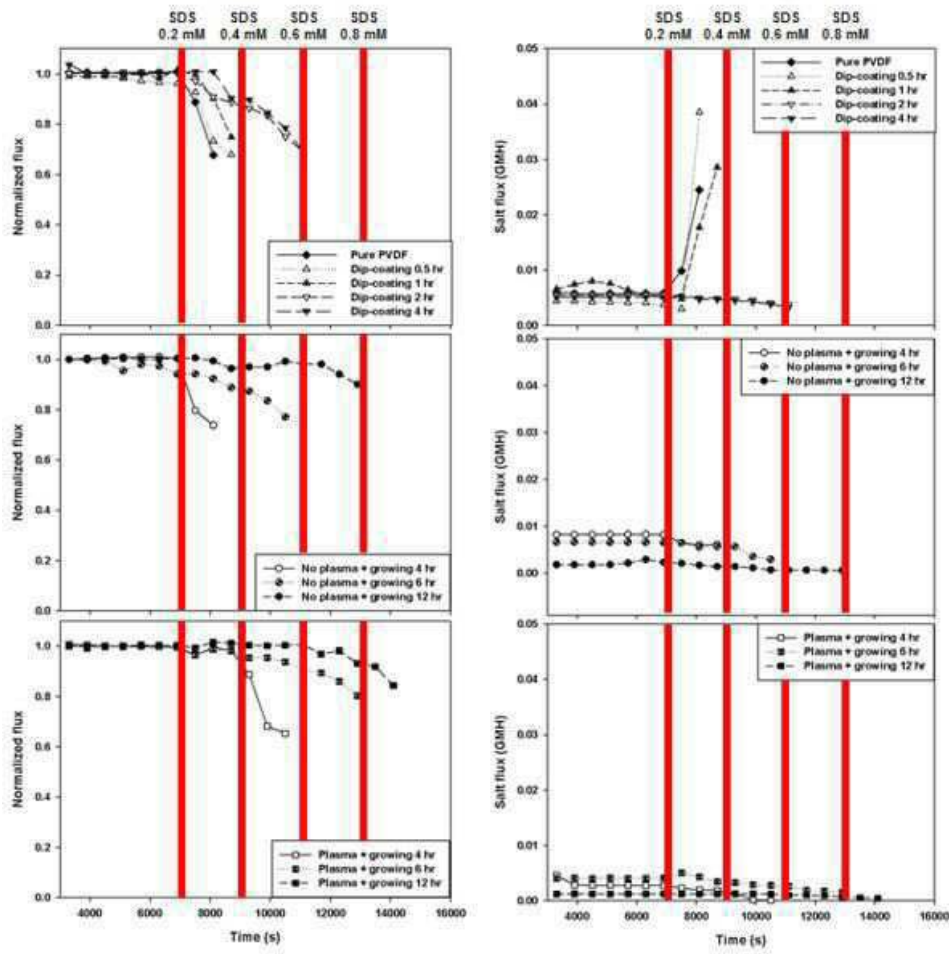
도면4



도면5



도면6



도면7

