

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 10월 16일 (16.10.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/168366 A1

- (51) 국제특허분류:
B01D 69/12 (2006.01) B01D 71/00 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01) C02F 1/44 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002722
- (22) 국제출원일: 2014년 3월 31일 (31.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0038195 2013년 4월 8일 (08.04.2013) KR
- (71) 출원인: 한국수자원공사 (KOREA WATER RESOURCES CORPORATION) [KR/KR]; 306-711 대전시 대덕구 신탄진로 200, Daejeon (KR). 한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) [KR/KR]; 133-791 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR). 경남대학교 산학협력단 (INDUSTRY- ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION OF KYUNGNAM UNIVERSITY) [KR/KR]; 631-701 경상남도 창원시 마산합포구 경남대학로 7, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 박호범 (PARK, Ho Bum); 133-798 서울시 성동구 고산자로 164, 117동 704호, Seoul (KR). 김효원

(KIM, Hyo Won); 143-891 서울시 광진구 천호대로 115길 33, 202호, Seoul (KR). 이희대 (LEE, Hee Dae); 138-818 서울시 송파구 마천로 39길 31-1, 301호, Seoul (KR). 배상식 (BAE, Sang Seek); 157-804 서울시 강서구 양천로 507, 104동 1903호, Seoul (KR). 김승현 (KIM, Seung Hyun); 631-770 경상남도 창원시 마산합포구 월영마을로 29 207동 302호, Gyeongsangnam-do (KR). 한경전 (HAN, Geung Jeon); 472-737 경기도 남양주시 경춘로 1306번길 9 102동 303호, Gyeonggi-do (KR). 이상철 (LEE, Sang Cheol); 306-806 대전시 대덕구 동춘당로 178 104동 1903호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 137-130 서울시 서초구 바우피로 225 한마음빌딩 4층, Seoul (KR).

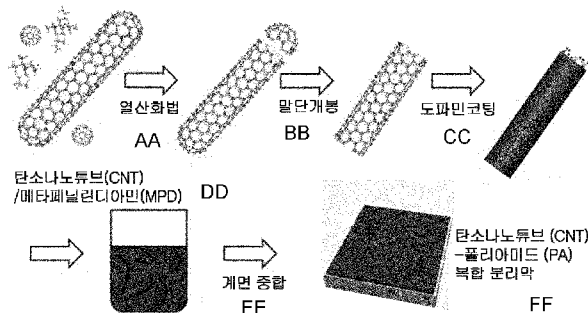
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SEPARATION MEMBRANE FOR SEAWATER DESALINATION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭 : 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법

[Fig. 10]



- AA ... Thermal oxidation method
BB ... Open distal end
CC ... Coat with dopamine
DD ... Carbon nanotube (CNT)/metaphenylenediamine (MPD)
EE ... Interfacial polymerization
FF ... Carbon nanotube (CNT)-polyamid (PA) composite separation membrane

(57) Abstract: The present invention relates to a separation membrane for seawater desalination and a method for producing the same and, more particularly, to a separation membrane for seawater desalination, which has excellent water permeability and salt rejection, and a method for producing the same. According to the present invention, the separation membrane for seawater desalination and the method for producing the same can provide a separation membrane for seawater desalination, which has excellent water permeability and salt rejection. Accordingly, compared with a conventional separation membrane for seawater desalination, a separation membrane for seawater desalination with excellent performance can be produced, which makes it possible to use water resources widely.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2014/168366 A1



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 수투과율과 염배제율이 우수한 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법은 수투과율이 우수하면서 염배제율이 우수한 해수담수화용 분리막의 제공을 가능하게 한다. 그리하여 종래 해수담수화용 분리막에 비해 우수한 성능의 해수담수화용 분리막의 제조가 가능하다. 결국 이를 통해 수자원의 폭넓은 활용을 가능하게 한다.

명세서

발명의 명칭: 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 수투과율과 염배제율이 우수한 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 해수담수화용 분리막(역삼투막)은 분자 수준의 물질을 분리하고 해수에서 염을 제거하여 가정용이나 공업용 용수를 생산하는데 효율적으로 활용되고 있다. 이러한 해수담수화용 분리막에 있어서 그 성능을 좌우하는 중요한 요인은 해수담수화용 분리막의 수투과율과 염배제율이다.
- [4] 그 중에서도 탄소나노튜브 내부에서의 빠른 수투과 성능을 해수담수화용 분리막에 적용시키기 위한 연구가 활발하게 시도되고 있다. 하지만 기존의 탄소나노튜브/고분자 복합 분리막의 연구는 탄소나노튜브 전처리 공정 없이 복합 분리막을 제조하여 수투과 성능은 향상되었으나, 염배제율은 감소하는 경향을 보이는 문제점이 존재하였다.
- [5] 또한 일반적인 탄소나노튜브를 적용하게 되면 분리막의 제조시 계면활성제 내에서 뭉침 현상이 발생하여 분산이 용이하지 않다는 문제점이 존재하였다.
- [6] 이러한 문제점을 해결하기 위해 안출된 선행기술문헌은 탄소나노튜브가 삽입된 역삼투막 및 그 제조방법에 관한 것으로서 역삼투막의 제조시 탄소나노튜브를 삽입함으로써 역삼투막 활성층의 내염소성이 향상된 역삼투막 및 그 제조방법에 관한 발명인 대한민국 등록특허 제10-1123859호(특허문헌 1)가 있다.
- [7] 그리고 향상된 내염소성을 가지는 폴리아미드 역삼투막 및 이의 제조방법에 관한 것으로 기존의 계면중합을 통한 폴리아미드 역삼투막 활성층 제조공정에 탄소나노튜브를 도입함으로써 향상된 내염소성을 가지는 폴리아미드 역삼투막 및 이의 제조방법에 관한 것이며, 탄소나노튜브를 극성 용매에 분산시킴으로써 역삼투막 활성층의 내염소성을 강화시켜주는 것에 관한 발명인 대한민국 공개특허 제10-2011-0098503호(특허문헌 2)가 있다. 상기 특허문헌 1 및 특허문헌 2와 같이 탄소나노튜브를 포함하면서 분산을 용이하게 유도하기 위한 시도가 있었지만, 낮은 염배제율 및 뭉침 현상에 따른 분산성 저하의 문제점이 여전히 존재한다.
- [8] [선행기술문헌]
- [9] 특허문헌 1. 대한민국 등록특허 제10-1123859호
- [10] 특허문헌 2. 대한민국 공개특허 제10-2011-0098503호

[11]

발명의 상세한 설명**기술적 과제**

[12] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 수투과율이 우수하면서도 염배제율이 감소되지 않은 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 위와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명의 한 특징에 따른 해수담수화용 분리막은 말단이 개봉되고 도파민으로 코팅된 탄소나노튜브를 포함한다.

[15] 또한 상기 탄소나노튜브의 평균 길이는 1~2 μ m이고, 평균 직경은 5~8nm인 것을 특징으로 한다.

[16] 또한 원자흡광분석법에 의해 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 분석한 경우,
[17] 탄소와 산소의 결합에 따른 결합에너지(Binding Energy)는 288~290 eV 에서 피크가 형성되는 것을 특징으로 한다.

[18]

[19] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 해수담수화용 분리막의 제조방법은

[20] 1) 열산화법을 통해 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 얻는 단계;

[21] 2) 상기 1)단계에 의해 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 도파민으로 코팅하는 단계; 및

[22] 3) 상기 2)단계에서 얻어진 탄소나노튜브를 아민 용액에 분산시킨 후 계면중합법에 의하여 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막을 제조하는 단계;
[23] 를 포함한다.

[24] 또한 상기 1)단계의 열산화법은 800~1000°C에서 비활성기체를 주입하면서 1~3시간 동안 탄소나노튜브를 산화시킨 후,

[25] 이를 상온에서 25~40°C까지 냉각하고,

[26] 그 후 이를 300~600°C로 승온하여 2~4시간 동안 유지한 다음,

[27] 비활성기체를 주입하여 상온까지 냉각시키는 것을 특징으로 한다.

[28] 또한 상기 2)단계에서 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 코팅하기 위하여 사용되는 도파민의 양은 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브 100중량부에 대하여 1,000중량부를 사용하여 코팅하는 것을 특징으로 한다.

[29] 또한 상기 아민 용액에 포함되는 아민은

오르소-페닐렌다이아민(ortho-phenylenediamine),

메타-페닐렌다이아민(meta-phenylenediamine),

파라-페닐렌다이아민(para-phenylenediamine), 피페라진(piperazine),

에틸렌다이아민(ethylene diamine), 카다버린(cadaverine), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[30]

발명의 효과

[31]

본 발명에 따른 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법은 수투과율이 우수하면서 염배제율이 우수한 해수담수화용 분리막의 제공을 가능하게 한다.

[32]

또한 분리막 제조 과정에서 탄소나노튜브의 분산성이 향상되어 우수한 성능을 갖는 해수담수화용 분리막의 제공이 가능하다.

[33]

도면의 간단한 설명

[34]

도 1은 제조에 2에 따른 분산 결과를 보여주는 사진 및 UV 분광계 분석의 결과를 보여주는 그림이다.

[35]

도 2는 도파민으로 코팅하지 않은 것에 따른 분산 결과를 보여주는 사진 및 UV 분광계 분석의 결과를 보여주는 그림이다.

[36]

도 3은 실시예 1에 의해 열산화법을 처리하여 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 보여주는 사진이다.

[37]

도 4는 비교예 1에 의해 열산화법을 처리하지 않아 말단이 개봉되지 않은 탄소나노튜브를 보여주는 사진이다.

[38]

도 5는 비교예 1로부터 제조된 분리막의 수투과율을 나타내는 그래프이다.

[39]

도 6은 비교예 3으로부터 제조된 분리막의 수투과율을 나타내는 그래프이다.

[40]

도 7은 열산화법 처리 유무에 따른 탄소나노튜브의 열중량분석(TGA) 결과이다.

[41]

도 8은 열산화법 처리에 의해 원자흡광분석에서 변화하는 피크 양상을 보여주는 그래프이다.

[42]

도 9는 도파민이 코팅된 탄소나노튜브를 보여주는 TEM 이미지이다.

[43]

도 10은 본 발명의 실시예 1에 따라 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막을 제조하는 공정도이다.

[44]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[45]

이에 본 발명자들은 수투과율이 우수하면서 염배제율도 우수한 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법을 개발하기 위하여 예의 연구 노력한 결과, 본 발명에 따른 해수담수화용 분리막 및 이의 제조방법을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[46]

[47]

일반적으로 해수담수화용 분리막(역삼투막)은 해수의 수분과 염을 분리하여 해수를 일반 용수로 사용할 수 있게 한다. 그러므로 상기 분리막의 수투과율과 염배제율이 우수하여야만 전체 분리막의 우수한 성능이 보장되게 된다.

[48]

한편, 상기 분리막에는 지지층이 결합하게 되는데, 이러한 지지층은 상기 분리막을 지지하는 것이다. 또한 일반적으로 상기 지지층의 두께는 100~200 μm 이며, 상기 분리막의 두께는 100~120 μm 인 것이 바람직하다.

- [49] 또한 열산화법은 고온의 열을 가하여 산화시키는 방법을 말한다.
- [50]
- [51] 구체적으로 본 발명에 따른 해수담수화용 분리막은 도파민으로 코팅된 탄소나노튜브를 포함한다.
- [52] 상기 도파민은 생체 모방 물질중 하나로서, 홍합 추출물에서 발견된다. 도파민은 특정 조건에서 다양한 물질에 자발적으로 흡착 반응이 일어나며, 하이드록실 그룹 (-OH) 및 아민 (-NH₂)기능기를 가지고 있어 흡착된 물질의 친수성을 향상시킬 수 있다.
- [53] 상기 탄소나노튜브에 도파민이 코팅됨으로 인해 해수담수용 분리막의 제조시 사용되는 용액 내에서 상기 탄소나노튜브의 분산성이 향상되게 된다.
- [54]
- [55] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 해수담수화용 분리막은 말단이 개봉되고 도파민으로 코팅된 탄소나노튜브를 포함하고, 상기 탄소나노튜브의 평균 길이는 1~2 μ m이며, 평균 직경은 5~8nm이다.
- [56] 특히 상기 탄소나노튜브의 말단은 열산화법으로 탄소나노튜브를 처리해 개봉하는 것이 바람직하다.
- [57] 상기 열산화법으로 처리하여 탄소나노튜브의 말단을 개봉하는 경우 처리전 말단이 닫혀 있는 평균 길이는 3~5 μ m였던 탄소나노튜브가 처리후 1~2 μ m로 짧아지게 된다. 또한 상기 열산화법으로 처리하여 탄소나노튜브의 말단을 개봉하는 경우 처리전의 평균 직경은 6~10nm였던 탄소나노튜브가 처리후 5~8nm로 작아지게 된다.
- [58] 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브의 평균 길이가 1 μ m 미만인 경우에는 그 길이가 너무 짧아져 선택층 내에 탄소나노튜브 내부를 통한 수투과 성능의 향상을 기대하기 어려워 바람직하지 않다. 또한 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브의 길이가 2 μ m를 초과하는 경우에는 그 길이가 너무 길어져 상기 선택층에서 돌출된 부위가 발생하여 바람직하지 않다.
- [59] 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브의 평균 직경이 작아질수록 일반적으로 성능이 향상되나, 5nm 미만인 경우에는 수투과율이 지나치게 떨어져 바람직하지 않으며, 8nm를 초과하는 경우에는 본 발명에서 달성하려는 염배제율이 지나치게 떨어지게 되어 바람직하지 않다.
- [60] 또한 상기 도파민이 코팅됨으로써 해수담수용 분리막의 제조시 사용되는 용액 내에서 상기 탄소나노튜브의 분산성이 향상되게 된다.
- [61] 한편, 상기 열산화법에 의해 탄소나노튜브의 말단을 개봉하는 경우에는 탄소나노튜브 내에 산소가 많아져서 탄소와 산소의 결합이 증가하게 된다.
- [62] 그러므로 원자흡광분석법에 의해 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 분석하는 경우, 탄소와 산소의 결합에 따른 결합에너지는 288~290 eV에서 피크가 형성된다. 상기 탄소나노튜브를 열산화법에 의해 처리하기 전에 원자흡광분석법에 의해 분석하는 경우 상기 288~290 eV에서 열산화법 처리

후와 같은 특징적인 피크(peak)는 관찰되지 않는다.

[63] 이러한 특징을 지닌 본 발명에 따른 해수담수화 역삼투막용 선택층은 수투과율 및 염배제율이 우수하여 해수담수화 역삼투막의 성능을 우수하게 향상시키는 것이 가능하다.

[64]

[65] 본 발명의 또 다른 특징에 따른 해수담수화용 분리막의 제조방법은

[66] 1) 열산화법을 통해 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 얻는 단계;

[67] 2) 상기 1)단계에 의해 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 도파민으로 코팅하는 단계; 및

[68] 3) 상기 2)단계에서 얻어진 탄소나노튜브를 아민 용액에 분산시킨 후 계면중합법에 의하여 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막을 제조하는 단계; 를 포함한다.

[70] 먼저, 탄소나노튜브는 상기 1)단계의 열산화법에 의해 말단이 개봉된다.

[71] 열산화법은 열을 주입하여 탄소나노튜브를 산화시키면서 그 말단을 개봉하는 것이라면 특별한 제한이 있는 것은 아니지만 바람직하게는 800~1,000°C에서 비활성기체를 주입하면서 1~3시간 동안 탄소나노튜브를 산화시킨 후, 이를 상온에서 25~40°C까지 냉각하고, 그 후 이를 300~600°C로 승온하여 2~4시간 동안 유지한 다음, 비활성기체를 주입하여 상온까지 냉각시키는 것을 특징으로 한다. 이러한 열산화법에 의하여 탄소나노튜브의 말단이 개봉되게 된다. 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 포함하여 해수담수화용 분리막을 제조하게 되면 탄소나노튜브 내부로의 빠른 수투과 현상을 가능하게 하고, 말단이 개봉되기 이전과 비교하여 수투과율이 우수한 해수담수화용 분리막의 제공이 가능하게 된다. 또한 상기 열산화법에 의하여 탄소나노튜브의 말단을 개봉하게 되면 탄소나노튜브의 평균 직경이 5~8nm로 줄어들게 되어 활성층에서의 염배제율 감소에 대한 영향을 줄일 수 있다. 또한 상기 열산화법에 의하여 탄소나노튜브의 말단을 개봉하게 되면 탄소나노튜브의 평균 길이가 1~2 μ m가 되어 돌출된 부위가 없음과 동시에 탄소나노튜브가 분리막의 내부에 완전히 포위되어 수투과율이 저하되는 현상을 방지할 수 있어 바람직하다.

[72] 상기 2)단계에서 탄소나노튜브를 도파민으로 코팅함으로써 분리막 제조에 사용되는 용액 내에서 탄소나노튜브의 분산성을 향상시킬 수 있다. 보통 분리막 제조시에 사용되는 용액에는 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키기 위해 계면활성제를 투여하는 것이 일반적이나, 이러한 계면활성제의 투입에도 불구하고 탄소나노튜브의 분산성이 떨어져 뭉침 현상이 발생하는 문제점이 존재하였다. 하지만, 도파민으로 탄소나노튜브를 코팅함으로써 탄소나노튜브의 분산성이 현저하게 향상되게 된다.

[73] 또한 상기 2)단계에서 탄소나노튜브를 코팅하기 위하여 사용되는 도파민의 양은 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브 100중량부에 대하여 1,000중량부를 사용하여 코팅하는 것을 특징으로 한다.

[74] 다음으로, 상기 2)단계에서 얻어진 탄소나노튜브를 아민 용액에 분산시킨 후 계면중합법에 의하여 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막을 형성하는 단계를 포함한다. 이때 탄소나노튜브는 도파민에 의해 코팅되어 아민 용액 내에서 분산성이 우수하고, 뭉침 현상이 현저히 줄어들게 된다.

[75] 또한 상기 아민 용액에 포함되는 아민은 오르소-페닐렌디아민(ortho-phenylenediamine), 메타-페닐렌디아민(meta-phenylenediamine), 파라-페닐렌디아민(para-phenylenediamine), 피페라진(piperazine), 에틸렌디아민(ethylene diamine), 카다버린(cadaverine), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하다.

[76]

발명의 실시를 위한 형태

[77] 이하 본 발명을 바람직한 실시예를 참고로 하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[78]

[79] 실시예

[80] <제조예 1: 열산화법 처리에 의해 말단이 개봉된 탄소나노튜브의 제조>

[81] 열산화법의 처리과정은 첫 단계로 비정질계 탄소 및 불순물을 제거하기 위하여 thermal annealing 공정을 거쳤다. 탄소나노튜브를 퍼니스(furnace) 내부에 위치하고, 알곤 분위기 상에서 900 °C로 2시간 동안 반응을 진행하였다. 두 번째 단계로, 탄소나노튜브의 말단을 개봉하기 위하여 열산화 반응공정을 진행하였다. 고순도 공기로 퍼니스 내부를 채우고, 탄소나노튜브를 Air조건에서 분당 10°C의 속도로 400°C까지 가열 후 400°C 온도에서 등온으로 3시간을 유지, 분당 10°C의 속도로 퍼니스 내부온도를 500°C로 올린 후 500°C에서 30분간 유지, 비활성기체(알곤)를 주입하면서 상온까지 냉각하여 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 제조하였다.

[82]

[83] <제조예 2: 도파민이 코팅된 탄소나노튜브의 제조>

[84] 제조예 1에 따라 말단이 개봉된 탄소나노튜브의 분산성능을 높이기 위하여 폴리도파민 코팅 공정을 도입하였다. 폴리도파민의 전구체인 도파민용액(2,000 ppm Dopamine hydrochloride)을 특정한 조건(15mM의 Trizma 용액에 1M NaOH용액을 사용하여 pH 8.5이상으로 pH를 조절함)으로 제조 후, 공지의 교반 코팅 방법을 이용하여 탄소나노튜브와 함께 반응을 진행하였다. 또한 균일한 코팅을 위하여 초음파 균질계로 반응을 시키면서 코팅 공정을 진행하였으며, 폴리도파민이 균일하게 코팅된 탄소나노튜브를 분리하기 위해 원심분리

공정으로 정제하였다. 하기 도 9는 폴리 도파민이 코팅된 탄소나노튜브의 구조를 TEM 분석을 통하여 확인한 것이다.

[85]

[86] <실시예 1: 계면중합법을 이용한 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막의 제조>

[87] 상기 제조예 1에 의해 전처리 되고, 상기 제조예 2에 의해 도파민이 코팅된 탄소나노튜브를 계면활성제와 함께 수계에서 분산 시킨 뒤에 메타-페닐렌디아민(MPD)과 교반시켜 MPD 용액을 얻고, TMC(Trimesoyl chloride)를 Dodecane 용매에 녹여 유기계 용액을 얻은 후, 두 용액을 계면중합법을 이용하여 말단이 개봉된 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막을 제조하였다. 그리고 분산 성능을 확인하기 위하여 탄소나노튜브의 농도를 높여가며 UV-vis 분광 분석을 진행하였다.

[88]

[89] 비교예

[90] 비교예 1

[91] 제조예 1 및 제조예 2의 과정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막을 제조하였다.

[92]

[93] 비교예 2

[94] 제조예 1의 과정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막을 제조하였다.

[95]

[96] 비교예 3

[97] 제조예 2의 과정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막을 제조하였다.

[98]

[99] 실험예

[100] 실험예 1: 분산성 측정

[101] 도파민의 코팅 유무에 따라 용액 내에서 분산성에 미치는 영향을 측정하는 실험을 진행하였다. 이의 실험은 초음파 균질계 분산 및 UV 분광계 분석(UV/Vis spectroscopy) 방법을 통해 진행하였으며, 이를 관찰한 사진 및 UV 분광계 분석의 결과를 하기 도 1 및 도 2에 나타냈다.

[102]

[103] 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이 도파민을 탄소나노튜브에 코팅한 제조예 2의 경우는 분산이 잘 이뤄지는 결과를 확인할 수 있었다(도 1a). 또한 UV 분광분석의 결과에서도 탄소나노튜브의 농도를 높이더라도 분산이 잘되는 결과를 확인할 수 있었다(도 1b).

[104] 하지만 도 2에서 보는 바와 같이 도파민을 탄소나노튜브에 코팅하지 않은

경우에는 분산이 원활하게 이뤄지지 않은 것을 확인할 수 있었다. 또한 농도를 높여갈수록 분산이 더욱 잘 이뤄지지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[105]

[106] **실험예 2: 탄소나노튜브의 말단 개봉 여부 측정**

[107] 제조예 1에 의하여 열산화법을 실시한 탄소나노튜브의 말단이 개봉되었는지를 확인하는 실험을 진행하였다. 이의 실험은 TEM 사진을 찍어 확인하는 방법으로 진행하였으며, 이의 비교를 위하여 열산화법을 실시하지 않은 탄소나노튜브에 대하여도 TEM을 찍었다.

[108] 도 3은 제조예 1에 의하여 열산화법을 실시한 경우, 도 4는 열산화법을 실시하지 않은 경우의 탄소나노튜브의 말단을 촬영한 TEM 사진이다.

[109]

[110] 하기 도 3 및 도 4에서 보는 바와 같이 열산화법을 실시한 제조예 1의 경우는 탄소나노튜브의 말단이 개봉되어 비교예 1의 경우와 차이가 있음을 확인하였다.

[111]

[112] 한편, 열산화법을 실시하지 않아 말단이 개봉되지 않은 탄소나노튜브의 경우에는 그 평균 길이가 3~5 μ m이며, 열산화법을 실시하여 말단을 개봉시킨 경우는 평균 길이 1~2 μ m인 것을 확인할 수 있어 열산화법에 따른 말단 개봉으로 인해 상기 탄소나노튜브의 평균 길이도 짧아짐을 확인할 수 있었다. 또한 열산화법을 실시하지 않아 말단이 개봉되지 않은 탄소나노튜브의 경우에는 그 평균 직경이 6~10nm이며, 열산화법을 실시하여 말단을 개봉시킨 경우는 평균 직경이 5~8nm인 것을 확인할 수 있어 열산화법에 따른 말단 개봉으로 인해 상기 탄소나노튜브의 평균 직경도 작아짐을 확인할 수 있었다.

[113]

[114] 한편 말단이 개봉된 탄소나노튜브와 말단이 개봉되지 않은 탄소나노튜브를 사용하여 제조한 각각의 분리막의 수투과율을 분석하는 실험을 진행하였다. 이의 결과는 하기 도 5 및 도 6에 나타내었고, 도 5는 비교예 1에 따라 말단이 개봉되지 않고 도파민도 코팅되지 않은 탄소나노튜브를 사용한 경우이며, 도 6은 비교예 3에 따라 도파민은 코팅되지 않았지만 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 사용한 경우이다. 여기서 확인할 수 있는 바와 같이 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 사용한 경우에는 말단이 개봉되지 않은 경우보다 수투과율이 증가하는 것임을 확인할 수 있었다.

[115]

[116] **실험예 3: 말단이 개봉된 탄소나노튜브의 열중량분석(TGA) 및 원자흡광분석(AAA)**

[117] 제조예 1에 따라 열산화법을 실시하여 말단이 개봉된 탄소나노튜브와 열산화법을 실시하지 않아 말단이 개봉되지 않은 탄소나노튜브의 구조적인 차이점이 존재하는지를 확인하기 위해 열중량분석 및 원자흡광분석 실험을 진행하였다. 이의 결과는 하기 도 7 및 도 8에 나타냈다.

[118]

[119] 하기 도 7에서 확인할 수 있는 바와 제조예 1에 따라 열산화법을 적용한 경우는 탄소나노튜브의 중량이 고온으로 올라갈수록 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 도 8에서 확인할 수 있는 바와 같이 제조예 1의 경우 원자흡광분석에 의해 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 분석한 경우, 탄소와 산소의 결합에 따른 결합에너지(Binding Energy)는 288~290 eV 에서 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 열산화법을 적용하지 않은 경우에는 288~290 eV에서 특징적인 피크가 관찰되지 않았다. 이는 제조예 1의 경우에는 열산화법을 통하여 말단에 생성된 산소의 원자 개수가 증가하여 탄소와 산소의 결합이 증가하므로 상기 288~290 eV에서 특징적인 피크가 나타난 것으로 해석할 수 있다.

[120]

[121] **실험예 4: 실시예 1로부터 제조된 복합 분리막의 수투과율 및 염배제율 측정**

[122] 실시예 1 및 비교예 1로부터 제조된 각 분리막의 수투과율 및 염배제율을 측정하는 실험을 진행하였다. 분리막의 성능은 crossflow방식 여과시스템 장비를 이용하여 측정하였다. 성능평가는 NaCl 2,000 ppm 농도의 용액을 피드(feed)로 사용했으며, flow rate: 2LPM, 15.5bar, 25°C 의 운전 조건에서 진행되었으며, 수투과도는 장치에 연결된 전자저울을 이용한 프로그램으로 측정하였고, 염배제율은 이온전도도 미터를 이용하여 측정하였다. 하기 표 1은 일반 폴리아미드 분리막(PA), 탄소나노튜브 함량이 0.25mg인 비교예 1로부터 제조된 분리막, 탄소나노튜브 함량이 0.25mg인 비교예 3으로부터 제조된 분리막의 수투과율과 염배제율을 측정하여 나타낸 결과이다. 또한 하기 표 2는 실시예 1로부터 제조된 분리막을 사용하여 탄소나노튜브의 함량을 증가시킴에 따라 막의 수투과율 및 염배제율을 측정하여 나타낸 결과이다. 또한 하기 표 3은 비교예 3으로부터 제조된 분리막의 수투과율 및 염배제율을 측정하여 나타낸 결과이다.

[123] 표 1

[Table 1]

분리막 (탄소나노튜브 함량)	수투과율 (LMH/bar)	염배제율 (%)
폴리아미드 분리막 (0)	2.42 ± 0.1	98.5 ± 0.2
비교예 1 (0.25mg)	2.58 ± 0.3	97.3 ± 0.5
비교예 3 (0.25mg)	2.74 ± 0.17	98.2 ± 0.3

[124]

[125] 표 2

[Table 2]

분리막 (탄소나노튜브 함량)	수투과율 (LMH/bar)	염배제율 (%)
폴리아미드 분리막 (0)	2.42 ± 0.1	98.7 ± 0.2
실시예 1 (0.25mg)	2.8 ± 0.11	98.5 ± 0.15
실시예 1 (1.25mg)	3.08 ± 0.16	98.7 ± 0.12
실시예 1 (3.75mg)	3.31 ± 0.17	98.5 ± 0.2

[126]

[127] 표 3

[Table 3]

분리막 (탄소나노튜브 함량)	수투과율 (LMH/bar)	염배제율 (%)
폴리아미드 분리막 (0)	2.42 ± 0.1	98.5 ± 0.2
비교예 3 (0.25mg)	2.71 ± 0.17	98.2 ± 0.3
비교예 3 (0.75mg)	2.39 ± 0.06	98.3 ± 0.3
비교예 3 (1.25mg)	2.01 ± 0.16	97.4 ± 0.7

[128]

[129] 표 1에서 보는 바와 같이 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 사용하면(비교예 3), 그렇지 않은 것(비교예 1)과 대비하여 수투과율이 기본적으로 증가함을 알 수 있다.

[130]

[131] 또한 상기 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1의 경우는 탄소나노튜브의 함량을 증가하여도 수투과율 및 염배제율이 우수하게 향상되거나 유지되는 것을 확인하였다. 이에 반하여 표 3에서는 비교예 3의 경우 탄소나노튜브의 함량을 증가시켜도 수투과율이 증가하지 않으며, 또한 염배제율도 떨어지게 되는 결과를 확인할 수 있었다. 이를 통해 말단이 개봉된 탄소나노튜브에 도파민을 코팅하는 것이 수투과율 및 염배제율의 향상에 기여하는 것임을 확인할 수 있었다.

[132]

[133] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 기술 사상 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고, 이 또한 첨부된 특허 청구 범위에 속하는 것은 당연하다.

[134]

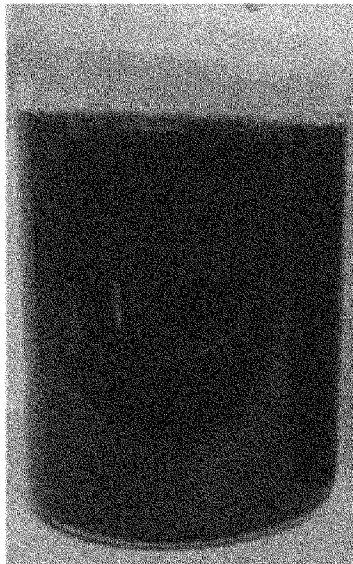
청구범위

- [청구항 1] 말단이 개봉되고 도파민으로 코팅된 탄소나노튜브를 포함하는 해수담수화용 분리막.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 탄소나노튜브의 평균 길이는 1~2 μ m이고, 평균 직경은 5~8nm인 것을 특징으로 하는 해수담수화용 분리막.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
원자흡광분석법에 의해 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 분석한 경우,
탄소와 산소의 결합에 따른 결합에너지(Binding Energy)는 288~290 eV 에서 피크가 형성되는 것을 특징으로 하는 해수담수화용 분리막.
- [청구항 4] 1) 열산화법을 통해 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 얻는 단계;
2) 상기 1)단계에 의해 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 도파민으로 코팅하는 단계; 및
3) 상기 2)단계에서 얻어진 탄소나노튜브를 아민 용액에 분산시킨 후 계면중합법에 의하여 탄소나노튜브-폴리아미드 복합 분리막을 제조하는 단계;
를 포함하는 해수담수화용 분리막의 제조방법.
- [청구항 5] 제 4항에 있어서,
상기 1)단계의 열산화법은 800~1000°C에서 비활성기체를 주입하면서 1~3시간 동안 탄소나노튜브를 산화시킨 후,
이를 상온에서 25~40°C까지 냉각하고,
그 후 이를 300~600°C로 승온하여 2~4시간 동안 유지한 다음,
비활성기체를 주입하여 상온까지 냉각시키는 것을 특징으로 하는 해수담수화용 분리막의 제조방법.
- [청구항 6] 제 4항에 있어서,
상기 2)단계에서 말단이 개봉된 탄소나노튜브를 코팅하기 위하여 사용되는 도파민의 양은 상기 말단이 개봉된 탄소나노튜브 100중량부에 대하여 1,000중량부를 사용하여 코팅하는 것을 특징으로 하는 해수담수화용 분리막의 제조방법.
- [청구항 7] 제 4항에 있어서,
상기 아민 용액에 포함되는 아민은
오르소-페닐렌다이아민(ortho-phenylenediamine),
메타-페닐렌다이아민(meta-phenylenediamine),
파라-페닐렌다이아민(para-phenylenediamine),
피페라진(piperazine), 에틸렌다이아민(ethylene diamine),

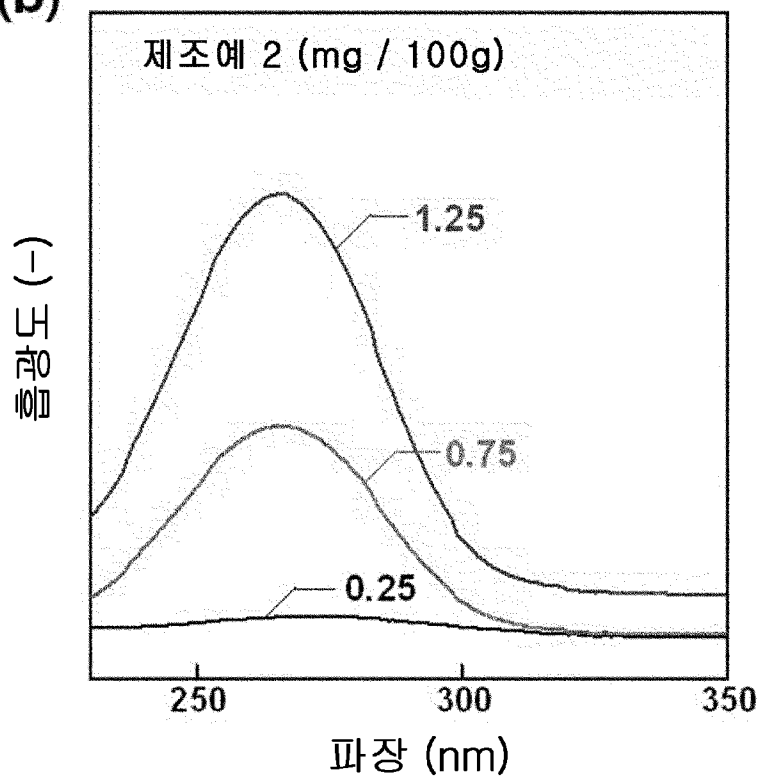
카다버린(cadaverine), 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 해수담수화용 분리막의 제조방법.

[Fig. 1]

(a)

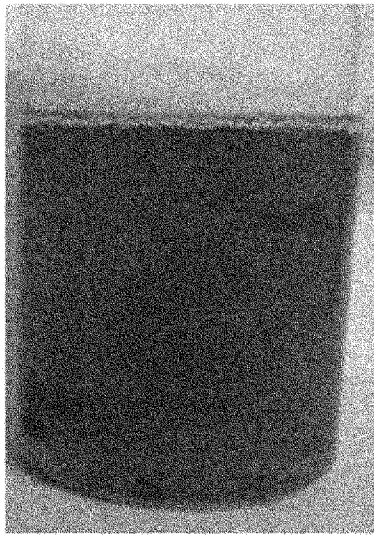


(b)

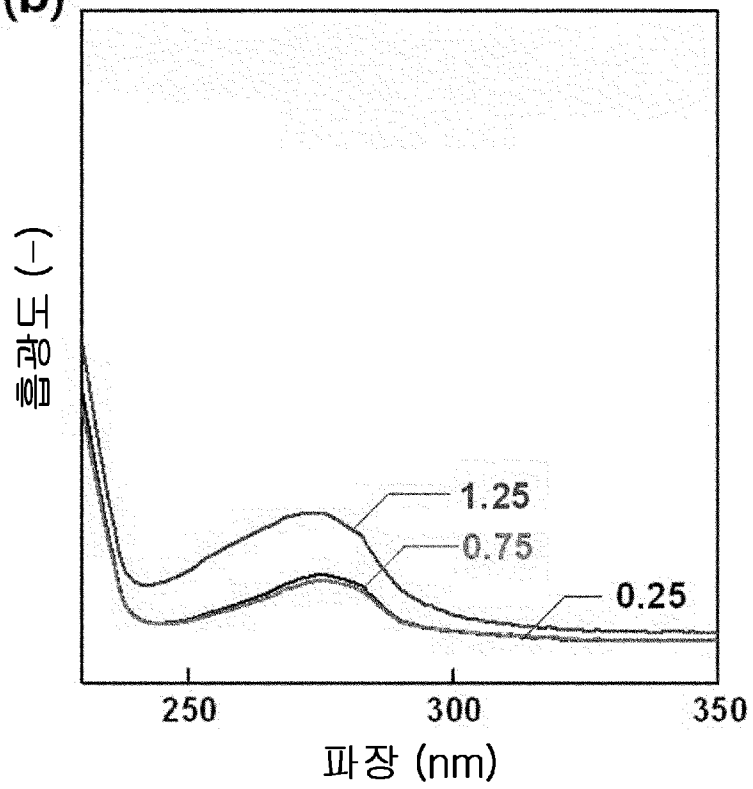


[Fig. 2]

(a)

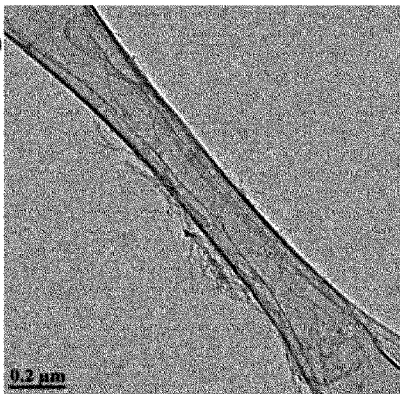


(b)

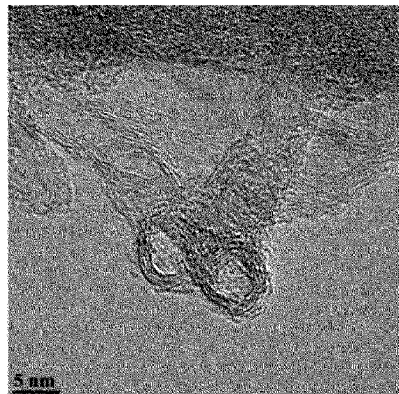


[Fig. 3]

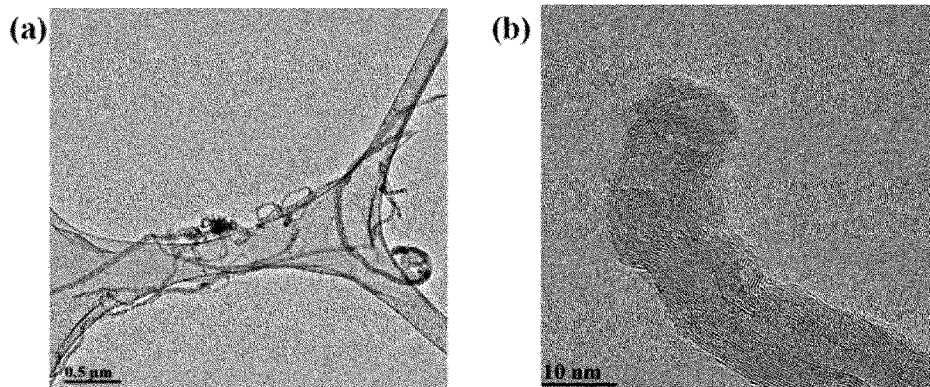
(a)



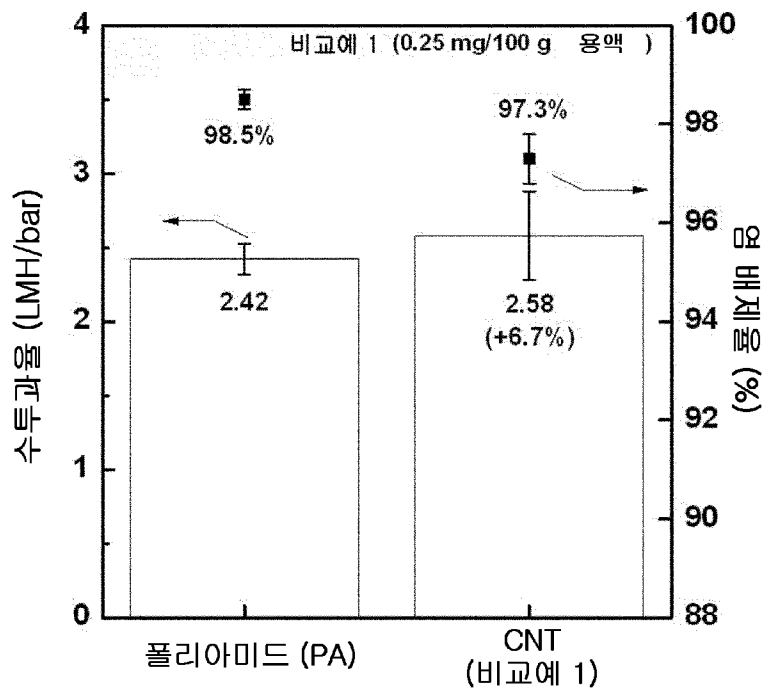
(b)



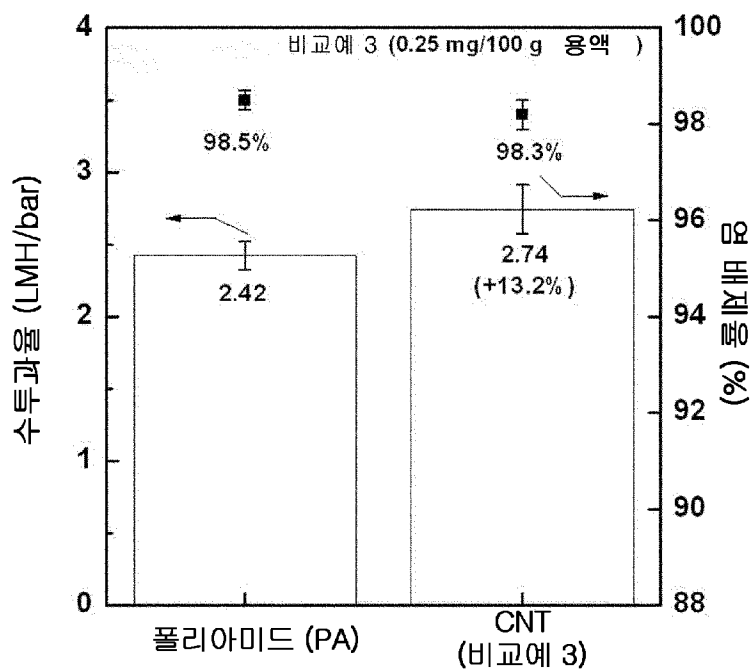
[Fig. 4]



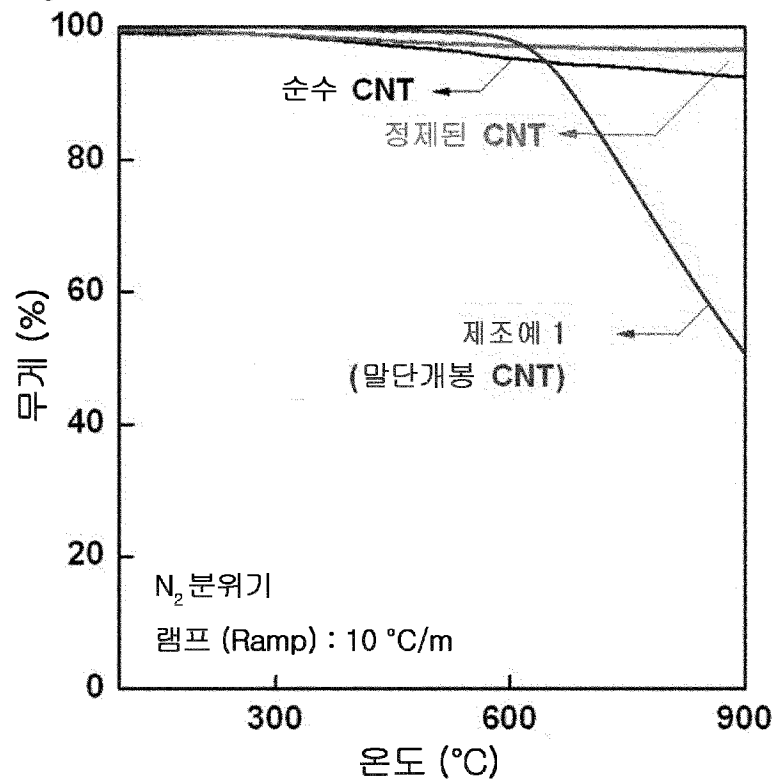
[Fig. 5]



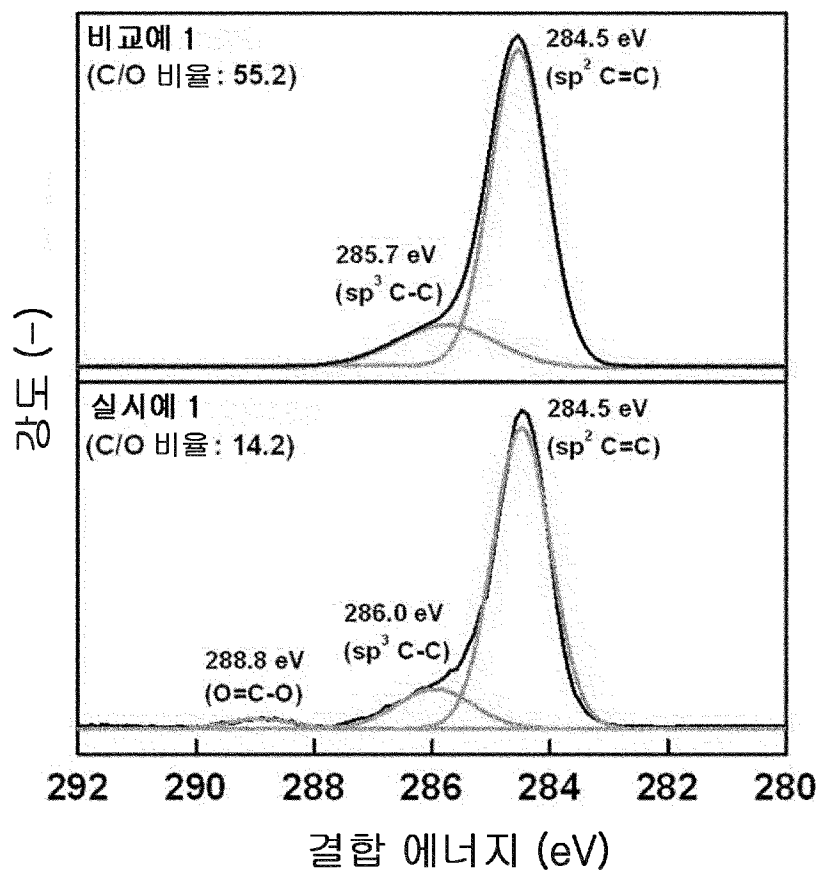
[Fig. 6]



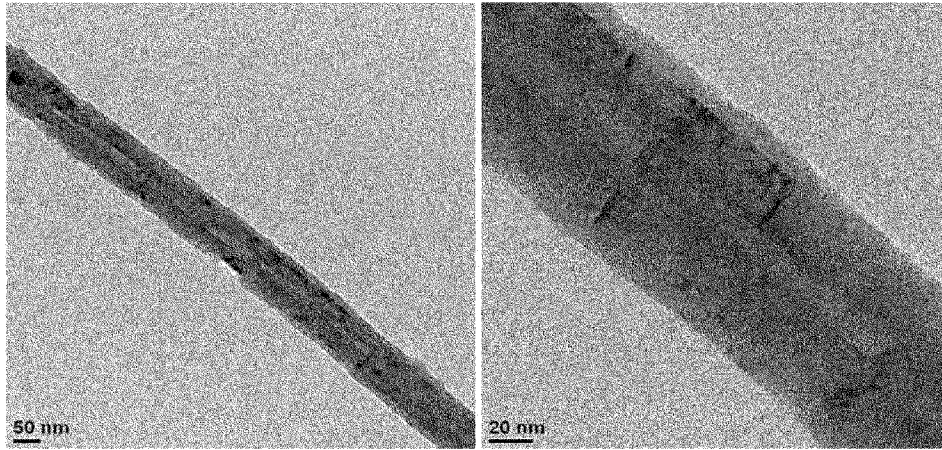
[Fig. 7]



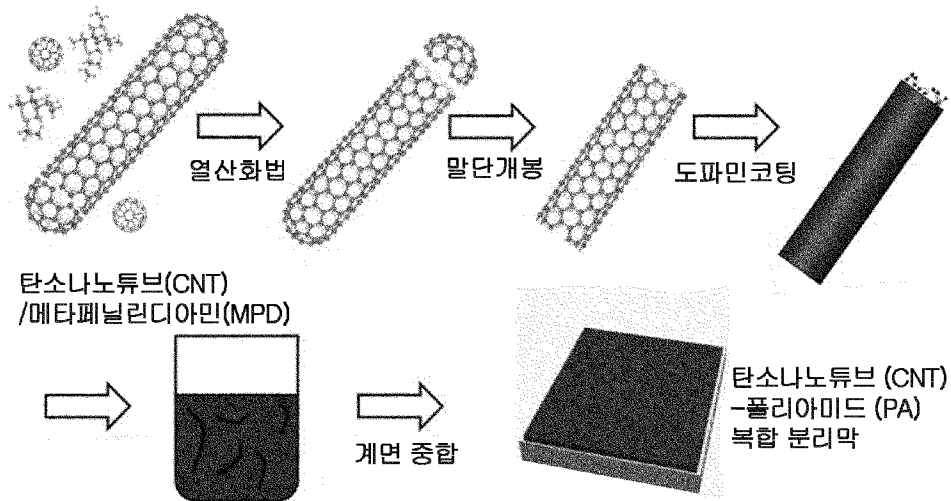
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002722**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 69/12(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i, B01D 71/00(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 69/12; B82B 3/00; B01D 69/01; C01B 31/02; B01D 71/56; B01D 69/02; B01D 61/02; B01D 71/00; C02F 1/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: reverse osmosis, carbon nano tube, dopamine, polyamide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1250310 B1 (KOREA WATER RESOURCES CORPORATION et al.) 03 April 2013 See abstract; claims 1 and 2; examples 2, 3 and 5.	1-7
Y	KR 10-2010-0113823 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 22 October 2010 See abstract; paragraphs [0090] to [0093].	1-7
Y	KR 10-2011-0068969 A (NANOASIS TECHNOLOGIES, INC.) 22 June 2011 See abstract; claims 1, 5, 59 and 60; paragraph [0021].	4-7
A		1-3
A	KR 10-2012-0077997 A (HYOSUNG CORPORATION) 10 July 2012 See abstract; claims 1 and 7.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 JULY 2014 (09.07.2014)

Date of mailing of the international search report

10 JULY 2014 (10.07.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/002722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1250310 B1	03/04/2013	NONE	
KR 10-2010-0113823 A	22/10/2010	US 2010-0261821 A1	14/10/2010
KR 10-2011-0068969 A	22/06/2011	AU 2009-267187 A1	07/01/2010
		CA 2729737 A1	07/01/2010
		CN 102164659 A	24/08/2011
		CN 102164659 B	12/03/2014
		EP 2303440 A1	06/04/2011
		IL 210267 A	31/12/2013
		IL 210267 D0	31/03/2011
		IL 229442 D0	31/12/2013
		JP 2011-526834 A	20/10/2011
		MX 2011000140 A	09/06/2011
		US 2009-0321355 A1	31/12/2009
		US 2010-0025330 A1	04/02/2010
		US 7993524 B2	09/08/2011
		WO 2010-002805 A1	07/01/2010
KR 10-2012-0077997 A	10/07/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 69/12(2006.01)i, B01D 69/02(2006.01)i, B01D 71/00(2006.01)i, C02F 1/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 69/12; B82B 3/00; B01D 69/10; C01B 31/02; B01D 71/56; B01D 69/02; B01D 61/02; B01D 71/00; C02F 1/44

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 역삼투, 탄소나노튜브, 도파민, 폴리아미드

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1250310 B1 (한국수자원공사 외 2명) 2013.04.03. 요약; 청구항 1 및 2; 실시예 2, 3 및 5 참조.	1-7
Y	KR 10-2010-0113823 A (삼성전자주식회사 외 1명) 2010.10.22. 요약; 문단 [0090] 내지 [0093] 참조.	1-7
Y	KR 10-2011-0068969 A (나노아시스 테크놀로지스 인코오포레이티드) 2011.06.22. 요약; 청구항 1, 5, 59 및 60; 문단 [0021] 참조.	4-7
A		1-3
A	KR 10-2012-0077997 A (주식회사 효성) 2012.07.10. 요약; 청구항 1 및 7 참조.	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 07월 09일 (09.07.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 07월 10일 (10.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

한승수

전화번호 +82-42-481-5699



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1250310 B1	2013/04/03	없음	
KR 10-2010-0113823 A	2010/10/22	US 2010-0261821 A1	2010/10/14
KR 10-2011-0068969 A	2011/06/22	AU 2009-267187 A1	2010/01/07
		CA 2729737 A1	2010/01/07
		CN 102164659 A	2011/08/24
		CN 102164659 B	2014/03/12
		EP 2303440 A1	2011/04/06
		IL 210267 A	2013/12/31
		IL 210267 D0	2011/03/31
		IL 229442 D0	2013/12/31
		JP 2011-526834 A	2011/10/20
		MX 2011000140 A	2011/06/09
		US 2009-0321355 A1	2009/12/31
		US 2010-0025330 A1	2010/02/04
		US 7993524 B2	2011/08/09
		WO 2010-002805 A1	2010/01/07
KR 10-2012-0077997 A	2012/07/10	없음	