



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0057417  
(43) 공개일자 2020년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

**B01D 39/14** (2006.01)

(52) CPC특허분류

**B01D 39/14** (2013.01)

**B01D 2239/10** (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0141804

(22) 출원일자 2018년11월16일

심사청구일자 2018년11월16일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

김선혜

대전광역시 서구 동서대로1005번길 101 (내동)

(72) 발명자

정원석

대전광역시 유성구 지족로190번길 39, 702-902 (지족동, LH노은에코힐)

채중령

전라북도 군산시 경춘1길 56 부향아파트 130동 205호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

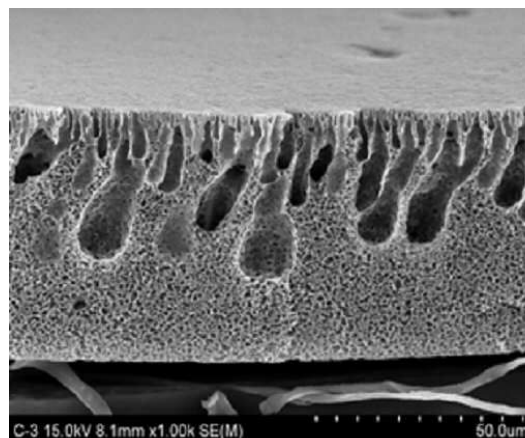
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 정수 필터 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 높은 여과 효율을 갖는 동시에 고투수성을 나타내는 정수 필터의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀 옥사이드 및 탄소나노튜브를 이용한 정수 필터의 제조 방법 및 이로부터 제조된 정수 필터에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

**강지연**

대전광역시 서구 도솔로 275 (내동)

**설찬용**

대전광역시 서구 둔산로 201, 205동 608호 (둔산동, 국화아파트)

**김선혜**

대전광역시 서구 동서대로1005번길 101 (내동)

**최주원**

대전광역시 서구 월평북로 11 주공아파트 303동 402호

**성석현**

대전광역시 동구 옛신탄진로81번길 16-12. 503호 (홍도동, 대호하이츠)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018-0007-01

부처명 중소벤처기업부

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산학연공동기술개발 첫걸음사업

연구과제명 그래핀옥사이드 멤브레인을 이용한 고효율, 고선택적 융복합 정수 필터 개발

기 여 율 1/1

주관기관 가람테크

연구기간 2017.12.01 ~ 2018.11.30

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

그래핀 옥사이드를 포함하는 용액을 기체에 도포하고 열처리하여 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름을 제조하는 단계;

탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름 제조용 혼합 용액을 제조하는 단계; 및

상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 상기 혼합 용액을 도포 또는 상기 혼합 용액을 건조하여 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 합지하는 단계;

를 포함하는 정수 필터의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 도포는 상기 혼합 용액을 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름에 캐스팅하는 것인 정수 필터의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 합지는 상기 혼합 용액을 기체에 캐스팅 및 건조하여 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 제조한 후, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름과 열압착하는 것인 정수 필터의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 100 내지 250℃에서 수행되는 것인 정수 필터의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 혼합 용액의 제조 단계는 상기 혼합 용액을 초음파 처리하는 것을 포함하는 정수 필터의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 혼합 용액을 도포 후, 상전이 시키는 단계를 더 포함하는 정수 필터의 제조 방법.

#### 청구항 7

다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 및 탄소나노튜브를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름이 적층된 정수 필터.

#### 청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 정수 필터는 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 및 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름의 계면에 다공성 환원 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 혼합된 중간층을 포함하는 정수 필터.

#### 청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 정수 필터는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 0.1 ~ 10 중량%, 탄소나노튜브 0.1 ~ 10 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 85 ~ 99 중량%를 포함하는 정수 필터.

#### 청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 및 탄소나노튜브의 혼합비가 1 : 0.01 내지 5 중량비인 정수 필터.

#### 청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름은 다공성 환원 그래핀 옥사이드 시트가 적층된 형태인 정수 필터.

#### 청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 시트의 층간 간격이 0.7 내지 0.9 nm인 정수 필터.

#### 청구항 13

제 7항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 정수 필터.

#### 청구항 14

제 7항에 있어서,

상기 정수 필터는 기공 크기가 10 nm 내지 20  $\mu$ m인 정수 필터.

#### 청구항 15

제 7항에 있어서,

상기 정수 필터는 작동 압력이 50 psi 이하이며, 비소 제거율이 55 % 이상인 정수 필터.

#### 청구항 16

정수 필터를 포함하는 직수 연결형 정수 장치에 있어서,

상기 정수 필터가 제 7항에 따른 정수 필터인 직수 연결형 정수 장치.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 여과 효율을 갖는 동시에 고투수성을 나타내는 정수 필터의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 그래핀 옥사이드 및 탄소나노튜브를 포함하는 정수 필터의 제조 방법 및 이로부터 제조된 정수 필터에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 국내에서는 물을 음용 가능한 생활용수로 공급하기 위하여 정수처리장 시설을 통해 정수된 물을 각 가정에 공급하고 있다. 이러한 정수처리장은 각종 오염물질이 포함된 물을 여과 처리하고, 상기 여과 처리된 물에 살균 소독제의 일종인 염소를 투입하여 정수 처리된 물을 수도관을 통해 각 가정에 공급하고 있다.

[0003] 그러나, 상기 살균 소독제로 투입되는 염소 특유의 냄새로 음용 시 불쾌감을 유발하며, 가정으로 정수 처리된

물이 공급되는 과정에서 노후된 수도관으로부터 부식물이 혼합됨에 따라 사실상 식수로는 이용이 불가능한 문제점이 있어, 현재까지 다양한 기능의 정수기들이 널리 개발되고 있는 실정이다.

- [0004] 정수기는 그 내부에 원수를 필터링 하기 위한 필터가 필수적으로 설치되며, 상기 필터는 부직포 필터, 활성탄 필터, 중공사막 필터, 이온교환수지 필터, 역삼투압 필터 등 물을 여과하는 방법 및 단계에 따라 다양한 정수용 필터가 적용되고 있다.
- [0005] 하지만, 상기 필터를 사용하기 위해서는 일정한 설치공간을 확보해야하며, 과다한 부피구성과 그에 따른 전문 설치기술이 요구됨에 따라 상대적으로 제품의 가격이 상승한다.
- [0006] 또한 현재 필터에 보편적으로 적용되고 있는 부직포 필터의 경우, 직경이 커서 바이러스와 같은 나노사이즈 크기의 입자를 여과할 수 없어 수중의 바이러스를 제거할 수 없으며, 여과 정밀도가 낮은 문제점이 있다.
- [0007] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 종래 부직포 위에 전기방사하여 고분자 나노 섬유를 도포한 필터가 개발되었으며, 상기 전기방사를 통해 섬유 직경이 수 백 nm인 초극세 섬유를 제조할 수 있어 바이러스와 같은 극미세 입자가 제거될 수 있다. 그러나, 작은 기공 크기를 갖는 필터를 제조하는 것이 쉽지 않고, 기공 크기가 너무 작아지기 때문에 높은 작동 압력이 요구되며 압력 손실이 크고, 낮은 투과성으로 인해 투과 유량이 현저히 낮다. 또한, 사용 중에 기공이 폐쇄되어 투과속도가 급격히 감소할 수 있는 문제점이 존재한다. 즉, 극미세 입자의 제거가 가능한 높은 여과 효율 및 고투수성을 동시에 만족하는 정수용 필터의 개발이 필요한 실정이다.
- [0008] 한편, 그래핀(Graphene)은 탄소 원자로 만들어진 2차원 평면 구조를 이루는 물질로 벌집 모양의 구조를 가지고 있으며, 구조적·화학적으로 매우 안정하고 열적·기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 유기물 흡착성이 뛰어난 것으로 알려져 있다.
- [0009] 현재 저가격으로 대량의 그래핀을 합성하는 방법으로 가장 주목 받고 있는 방법은 그래파이트(Graphite, 흑연)를 이용해서 화학적으로 산화된 그래핀인 그래핀 옥사이드(Graphene oxide, GO)를 합성한 뒤 다시 환원(reduced GO, rGO)시키는 GO-rGO 방법이다. 구체적인 일 예로, 용액 상에서 화학적인 방법으로 친수성 작용기가 도입되어 단층으로 분리된 GO를 용액 공정을 통해 기판에 코팅한 뒤 환원하거나 또는 용액 상에서 환원한 뒤 기판에 코팅하여 rGO 박막을 제조하는 방법이 예시될 수 있다.
- [0010] 상술한 바와 같이 그래핀을 대량으로 생산할 수 있는 다양한 경제적인 제조방법들이 개발되면서 그래핀의 우수한 화학적 성질을 이용하여 수처리용 필터로 활용하기 위한 기술들이 개발되고 있다. 그러나 그래핀을 포함하는 복합체를 통한 수처리용 필터의 경우 투수성이 떨어지거나 여과 효율이 감소하는 문제로 인해 정수 필터로 활용성이 낮은 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2009-148748호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 정수 필터로서, 높은 여과 효율을 갖는 동시에 고투수성을 나타내는 정수 필터를 제조하는 방법을 제공하는데 목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 정수 필터를 제조하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명의 일 양태는 그래핀 옥사이드를 포함하는 용액을 기재에 도포하고 열처리하여 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름을 제조하는 단계; 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름 제조용 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 상기 혼합 용액을 도포 또는 상기 혼합 용액을 건조하여 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 합지하는 단계;를 포함하는 정수 필터의 제조 방법이다.

- [0014] 본 발명의 일 양태에서, 상기 도포는 상기 혼합 용액을 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름에 캐스팅하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 양태에서, 상기 합지는 상기 혼합 용액을 기재에 캐스팅 및 건조하여 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 제조한 후, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름과 열압착하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에서, 상기 열처리는 100 내지 250℃에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에서, 상기 혼합 용액의 제조 단계는 상기 혼합 용액을 초음파 처리하는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에서, 상기 혼합 용액을 도포 후, 비용매에 침지하여 상전이 시키는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 양태는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 및 탄소나노튜브를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름이 적층된 정수 필터이다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정수 필터는 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 및 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름의 계면에 다공성 환원 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 혼합된 중간층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정수 필터는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 0.1 ~ 10 중량%, 탄소나노튜브 0.1 ~ 10 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드 85 ~ 99 중량%를 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 양태에서, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 및 탄소나노튜브의 혼합비가 1 : 0.01 내지 5 중량비인 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 양태에서, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름은 다공성 환원 그래핀 옥사이드 시트가 적층된 형태인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 양태에서, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 시트의 층간 간격이 0.7 내지 0.9 nm인 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 양태에서, 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정수 필터는 기공 크기가 10 nm 내지 20 μm인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정수 필터는 작동 압력이 50 psi 이하이며, 비소 제거율이 55 % 이상인 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 정수 필터를 포함하는 직수 연결형 정수 장치이다.

### 발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 정수 필터 제조 방법은 간단한 공정 및 장비를 이용하여 높은 여과 효율과 투수성을 동시에 갖는 정수용 필터의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0030] 또한, 본 발명에 따른 정수 필터는 가정으로 공급되는 생활용수에 잔류하는 염소뿐만 아니라 클로로포름을 포함한 유해물질의 제거가 용이하며, 색도 및 탁도 제거율이 우수하여 생활용수의 사용 효율을 증대시킬 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따른 정수 필터는 항균 효과가 뛰어나며 바이러스의 제거가 가능할 뿐만 아니라, 비소를 포함한 중금속의 제거가 가능하여 현저히 높은 여과 효율을 나타낸다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따른 정수 필터는 상기 높은 여과 효율을 갖는 동시에 낮은 필터 작동 압력을 가짐에 따라 필터 시 발생하는 압력 손실을 최소화하고, 빠른 투과 속도 및 높은 투수성을 가지는 장점이 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따른 정수 필터는 기계적 강도 및 내구성이 우수하여 필터의 손상 없이 높은 여과 효율을 유지할 수 있는 장점이 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따른 정수 필터는 종래 활성탄 필터 및 중공사막 필터의 여과 기능을 동시에 확보할 수 있어, 상기 두 필터를 하나의 필터로 대체할 수 있으며, 이로 인해 여과 단계 및 필터 설치 공간을 최소화할 수 있는 장점을 가진다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 정수 필터는 생활용수가 공급되는 수도배관라인에 직수 연결형 구조로 연결하여 사용이 가능하며, 이를 통해 사용자에게 수도밸브를 통한 안전한 식수를 공급할 수 있어 편리성을 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름의 X-선 회절 분석결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 정수 필터의 SEM 단면 사진이다.

도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 정수 필터의 윗면 SEM 사진이다.

도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 정수 필터의 바닥면 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 정수 필터를 장착하여 사용한 수처리 장치의 육안사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체에 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체에 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0038] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0039] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 양태는 정수 필터의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 정수 필터의 제조 방법은 그래핀 옥사이드를 포함하는 용액을 기재에 도포하고 열처리하여 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름을 제조하는 단계; 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름 제조용 혼합 용액을 제조하는 단계; 및 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 상기 혼합 용액을 도포 또는 상기 혼합 용액을 건조하여 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 합지하는 단계;를 포함한다.

[0042] 본 발명에 따른 정수 필터의 제조 방법은 종래 바이러스와 같은 극미세 입자를 제거하기 위해 전기방사를 통한 섬유상의 필터를 제조하는 방법과 비교하여, 방사 노즐 등의 장비를 사용하지 않고 간단한 공정으로 극미세 기공 크기를 갖는 필터의 제조가 가능한 장점이 있다.

[0043] 본 발명의 일 양태에서, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름을 제조하는 단계는 구체적으로, 그래핀 옥사이드를 포함하는 용액을 기재에 도포하고 열처리하여 수행되는 것일 수 있다.

[0044] 상기 그래핀 옥사이드는 통상적으로 이용되는 그래핀 옥사이드 제조방법을 통하여 제조된 것인 경우 제한이 없으나, 구체적으로 흑연 등의 탄소 물질을 산화시키는 방법으로 제조할 수 있다. 더욱 구체적으로는 흑연을 Hummer's 방법, Brodie's 방법 또는 Staudenmaier 방법 등의 산화방법을 이용하여 산화시키는 방법으로 제조된 것을 사용할 수 있다.

[0045] 상기 그래핀 옥사이드를 포함하는 용액에 포함되는 용매는 그래핀 옥사이드를 분산시킬 수 있는 용매라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 상기 용매로서 예를 들면 증류수, 에테르계 용매, 알코올계 용매, 방향족 용매, 지환족 용매, 헤테로방향족 용매, 헤테로지환족 용매, 알칸계 용매, 케톤계 용매 및 할로겐화 용매 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 용매로서 증류수, 클로로포름, 아세톤, 에탄올, 메탄올, 벤젠, 톨루엔, 시클로 헥산(cyclohexane), 노말 헥산(n-hexane), 피리딘, 퀴놀린, 에틸렌글리콜, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈 및 테트라하이드로퓨란 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 또한, 상기 용액 내 그래핀 옥사이드 함량은 0.01 내지 30 중량%, 종계는 0.05 내지 20 중량%, 더욱 종계는 0.1 내지 10 중량%로 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위의 그래핀 옥사이드는 용액 내 균일하게 분산되어 다공성 환원 그래핀 옥사이드로 용이하게 제조될 수 있다.

- [0047] 그래핀 옥사이드 필름을 제조하기 위해 사용되는 기재는 상기 그래핀 옥사이드 필름을 부착할 수 있는 기재라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 일 예로, 철, 마그네슘, 니켈, 알루미늄, 주석 및 구리 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 금속 기재에 그래핀 옥사이드를 도포하는 것일 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 도포 방법으로는 예를 들면, 진공 증착, 스프레이 코팅(spray coating), 스핀 코팅(spin coating), 디핑 코팅(dipping coating), 스크린 프린팅(screen printing), 바 코팅(bar coating), 드롭핑 코팅(dropping coating), 롤 코팅(roll coating) 및 잉크젯 프린팅(inkjet printing) 중에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 보다 구체적으로 예를 들면, 상기 그래핀 옥사이드를 용매에 첨가하여 균일하게 분산시킨 후, 이를 양극 산화 알루미늄(Anodic Aluminum Oxide, AAO)에 진공 증착하여 그래핀 옥사이드 필름을 제조하는 것일 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다. 이 때, 상기 그래핀 옥사이드가 분산된 용매를 증착하기 전, 초음파 처리하여 그래핀 옥사이드의 분산성을 보다 향상시키는 단계를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 또한, 상기 그래핀 옥사이드 필름의 두께는 10 내지 500 nm, 종계는 15 내지 400 nm, 더욱 종계는 20 내지 200 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다. 환원된 그래핀 옥사이드 또는 그래핀 옥사이드와 환원된 그래핀 옥사이드가 혼합되어 존재하는 필름은 상기 범위의 두께를 가짐에 따라 이후 열처리를 통해 필터에 향상된 투수성을 부여하는 효과가 있다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에서, 상기 열처리는 그래핀 옥사이드 필름 내 그래핀 옥사이드를 환원시키고 필름에 다공성을 부여하는 것으로, 열처리된 그래핀 옥사이드 필름은 바람직하게, 환원된 그래핀 옥사이드일 수 있으며, 또는 그래핀 옥사이드와 환원된 그래핀 옥사이드가 혼합되어 존재하는 필름인 것일 수 있다.
- [0052] 상기 열처리는 100 내지 250℃, 종계는 120 내지 230℃, 더욱 종계는 150 내지 200℃에서 10 분 내지 3 시간동안 상압 또는 진공 압력 하에 수행되는 것일 수 있으나, 상기 조건으로 제한하는 것은 아니다. 상압에서 열처리를 수행 시 비활성 기체 분위기에서 수행될 수 있으며, 일 예로 아르곤, 질소 등의 비활성 기체일 수 있다.
- [0053] 보다 구체적으로, 열처리를 수행함에 따라 상기 그래핀 옥사이드를 포함하는 용액 내 용매의 제거가 가능하며, 이 때 용매가 차지하던 부분이 기공으로 형성될 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 열처리를 통해 그래핀 옥사이드 내 존재하는 수산화기 및 카르복실기 등의 작용기가 제거됨에 따라, 그래핀 고유의 벌집 모양을 갖는 나노 채널(nano channel)의 크기를 조절할 수 있으며, 필름의 우수한 기계적 안정성을 확보할 수 있다.
- [0055] 특히, 상기 범위에서 열처리를 수행함으로써, 제조되는 필터가 100 nm 이하의 공극을 포함할 수 있으며, 이로 인해 바이러스 및 중금속 등의 극미세 입자의 제거가 가능하여 현저히 높은 필터 여과 효율을 부여한다.
- [0056] 또한, 상기 범위의 열처리를 통해 환원된 그래핀 옥사이드 시트 사이의 간격을 조절할 수 있으며, 상기 시트 사이에 2차원 모세관(capillaries)이 형성됨에 따라 통해 물의 흐름이 현저히 향상되어, 정수 필터의 투수성을 보다 향상시키는 효과를 부여한다.
- [0057] 또한, 본 발명에 따른 정수 필터의 제조 방법은 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름 제조용 혼합 용액을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 단계를 통해 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함하는 복합 필름을 제조할 수 있다.
- [0058] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)는 중량평균분자량이 50,000 내지 500,000 g/mol, 종계는 100,000 내지 400,000 g/mol인 것을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)는 그래파이트 면이 나노크기의 직경으로 둥글게 말린 속이 빈 튜브 형태이며, 단일벽 탄소나노튜브(Single-walled carbon nanotube; SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(Double-walled carbon nanotube; DWCNT), 얇은벽 탄소나노튜브(Thin multi-walled carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube; MWCNT) 및 다발형 탄소나노튜브(Roped carbon nanotube)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직하게 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브일 수 있으며, 이를 포함함에 따라 상기 혼합 용액 내 정수 필터의 기계적 특성 및 투수성을 향상시키는 장점이 있다.
- [0060] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드 및 탄소나노튜브를 포함하는 복합 필름은 폴리비닐리덴플루오라이드 및 탄소나노튜브가 균질하게 혼합된 것일 수 있으며, 균질하게 혼합됨에 따라 정수 필터에 적절한 유연성 및 항균성을 부여할 수 있다.

- [0061] 보다 구체적으로, 상기 복합 필름은 정수 필터에 항균 효과를 부여함에 따라 물에 존재하는 여러 종류의 박테리아 및 세균의 제거가 가능할 뿐만 아니라, 필터 자체를 정화시킬 수 있다. 이는 단순히 물이 필터를 통과함에 따라 정화 및 항균 작용이 동시에 일어나는 것으로서 추가의 항균 단계를 필요로 하지 않으며, 필터의 반영구적인 사용이 가능한 장점이 있다.
- [0062] 본 발명의 일 양태에서, 상기 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름 제조용 혼합 용액은 상기 탄소나노튜브, 폴리비닐리덴플루오라이드 및 용매를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 용매는 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 분산시킬 수 있는 용매라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 상기 용매로서 예를 들면 클로로포름, 아세톤, 에탄올, 메탄올, 벤젠, 톨루엔, 시클로헥산(cyclohexane), 노말 헥산(n-hexane), 피리딘, 퀴놀린, 에틸렌글리콜, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈 및 테트라하이드로퓨란 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0063] 또한, 상기 용액 내 탄소나노튜브의 함량은 0.01 내지 10 중량%, 총계는 0.01 내지 5 중량%, 더욱 총계는 0.01 내지 3 중량%인 것일 수 있으며, 폴리비닐리덴플루오라이드의 함량은 1 내지 60 중량%, 총계는 2 내지 50 중량%, 더욱 총계는 5 내지 40 중량%인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위에서 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 용액 내에 균일하게 분산되어 추후 안정적으로 복합 필름을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0064] 즉, 상기 혼합 용액의 제조 단계는 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 상기 함량이 되도록 용매에 첨가한 후, 공지의 분산 방법으로 균일하게 분산시켜 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름 제조용 혼합 용액으로 제조하는 것일 수 있다. 상기 분산 조건으로서 제한하는 것은 아니나, 25 내지 90℃에서 1 내지 24 시간 교반하는 것일 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 제조 단계와 혼합 용액의 제조 단계에 앞서, 각각의 원료를 80 내지 130℃의 온도 범위에서 건조시키는 전처리 단계를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 전처리 단계를 포함함에 따라, 이 후 각 단계를 통한 정수 필터의 제조 시 기공 형성이 보다 용이한 효과가 있다.
- [0066] 본 발명의 일 양태에서, 상기 혼합 용액의 제조 단계는 혼합 용액을 1 내지 12 시간 동안 초음파 처리하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 초음파 처리는 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드의 용액 내 응집을 방지하고, 정수 필터 내에 고르게 분산시키는 효과를 부여하며, 정수 필터의 유연성 및 항균성을 현저히 향상시키는 장점이 있다.
- [0067] 또한, 본 발명에 따른 정수 필터의 제조 방법은 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 상기 혼합 용액을 도포 또는 상기 혼합 용액을 건조하여 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 합지하는 단계를 포함한다. 상기 단계를 통해 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 및 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 포함하는 정수 필터를 제조할 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에서, 상기 혼합 용액을 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 도포하여 정수 필터를 제조하는 것일 수 있으며, 구체적으로 상기 도포는 상기 혼합 용액을 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름에 캐스팅하는 것일 수 있다.
- [0069] 상기 캐스팅하는 방법은 공지된 필름 캐스팅 방법을 제한 없이 사용할 수 있으며, 캐스팅 이후 건조 공정을 포함하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름 제조용 혼합 용액을 앞서 제조된 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 10 내지 1000  $\mu\text{m}$  두께의 필름이 형성되도록 캐스팅 및 건조하여, 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름과 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름이 적층된 형태의 정수 필터를 제조하는 것일 수 있다.
- [0070] 보다 구체적으로, 상기 적층된 형태의 정수 필터는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 및 탄소나노튜브를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름의 계면에 형성된 다공성 환원 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 농도 구배를 가지며 혼합된 중간층을 포함하는 구조를 가질 수 있다.
- [0071] 상기 중간층을 두 필름의 계면에 형성함에 따라 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름이 탄소나노튜브를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름에 안정적으로 결합될 수 있으며, 높은 작동 압력에서도 필터의 구조를 유지하여 높은 내구성을 가질 수 있는 점에서 유리하다.
- [0072] 상기 제조방법으로 제조된 정수 필터는 하나의 필터 내에 다양한 크기의 기공이 존재하며, 물이 상기 다공성 환

원 그래핀 옥사이드 필름, 중간층 및 복합 필름을 통과하여 정화됨에 따라 잔류 염소, 유해 화학물질, 색도 및 탁도 제거율이 모두 향상되는 효과를 나타낸다. 뿐만 아니라, 바이러스 및 비소를 포함한 중금속의 제거율 또한 증가되어 현저히 우수한 여과 효율을 가지는 장점이 있다.

[0073] 본 발명의 일 양태에서, 상기 혼합 용액을 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 도포 후 상전이 시키는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 비용매에 함침하여 상전이 시키는 것일 수 있으며, 상기 비용매에서 상전이 시키는 단계는 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 용매에 균일하게 분산된 혼합 용액을 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름에 공지의 도포 방법으로 도포한 후, 비용매에 침지시켜 수행하는 것일 수 있다.

[0074] 상기 비용매는 특정 용매로 제한하는 것은 아니나, 상기 혼합 용액의 용매와 혼화성이 있으면서 폴리비닐리덴플루오라이드를 침전시킬 수 있는 용매라면 제한되지 않는다. 비한정적인 일 예로, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 글라이콜류에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 총계는 물일 수 있다.

[0075] 상기 상전이 방법으로서 구체적으로 예를 들면, 혼합 용액을 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름에 균일한 두께로 도포한 후, 이를 0 내지 90℃의 비용매에 1 분 내지 6 시간, 총계는 25 내지 50℃의 비용매에 5 분 내지 1 시간동안 침지시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0076] 상기의 비용매 상전이 단계를 더 포함함에 따라, 탄소나노튜브를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름에 비대칭적 거대기공을 효과적으로 형성시킬 수 있으며, 상기 복합 필름 내에 탄소나노튜브를 균일하게 분산할 수 있다. 이에 따라 여과 효율 및 투과 유량이 우수하고, 잔류 염소를 포함하는 유해물질의 제거 효과가 더욱 향상되는 장점이 있다.

[0077] 본 발명의 일 양태에서, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 및 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 포함하는 정수 필터를 제조하는 단계는, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 상기 혼합 용액을 건조하여 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 합치하는 단계일 수 있다.

[0078] 상기 합치는 상기 혼합 용액을 기재에 캐스팅 및 건조하여 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 제조한 후, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름과 열압착하는 것일 수 있다.

[0079] 상기 합치 단계에서 캐스팅하기 위한 기재로는 표면을 제공하여 일정한 두께로 상기 혼합 용액을 캐스팅하여 필름 형태로 성형할 수 있는 기재라면 재질이나 형태에 제한되지 않으며, 구체적으로 예를 들면 유리판을 사용할 수 있다.

[0080] 또한, 상기 건조는 25 내지 130℃의 온도 범위에서 상압 또는 감압 하에 수행되는 것일 수 있으며, 바람직하게는 25 내지 40℃에서 건조하여 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 제조함으로써 물성의 저하 없이 우수한 투수성을 유지시킬 수 있다.

[0081] 상기 열압착 공정은 공지의 열압착 장치 및 방법을 사용하여 상기 복합 필름과 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름을 합치시키는 것일 수 있으며, 예를 들면 롤러를 이용하여 100 내지 160℃에서 5 kgf 이상의 압력으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0082] 상기 열압착하여 합지된 정수 필터는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름 및 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름이 적층된 구성을 가지며, 상기의 열압착 공정을 수행함에 따라 두 개의 필름 사이에 중간층을 포함할 수 있다. 상기 중간층은 다공성 환원 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 농도 구배를 가지며 혼합된 중간층을 의미할 수 있다. 상기 열압착 공정을 통해 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름이 탄소나노튜브를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름에 안정적으로 결합될 수 있으며, 높은 작동 압력에서도 필터의 구조를 유지하여 높은 내구성을 가질 수 있고, 필터의 손상 없이 투과 속도와 여과 효율을 모두 높게 유지할 수 있는 장점이 있다.

[0083] 본 발명의 일 양태에 따른 정수 필터 제조 방법에 있어서, 상기 정수 필터의 총 중량을 기준으로 다공성 환원 그래핀 옥사이드가 0.1 ~ 10 중량%, 탄소나노튜브가 0.1 ~ 10 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 85 ~ 99 중량% 포함되도록 제조하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 총계는 다공성 환원 그래핀 옥사이드가 0.1 ~ 8 중량%, 탄소나노튜브가 0.1 ~ 8 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 90 ~ 99 중량%, 더욱 총계는 다공성 환원 그래핀 옥사이드가 0.1 ~ 5 중량%, 탄소나노튜브가 0.1 ~ 5 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 90 ~ 99 중량% 포함되도록 제조하는 것일 수 있으며, 상기 함량 범위를 포함하여 제조되는 정수 필터는 높은 투수

성을 가지며, 탁도 및 잔류 염소의 제거율이 우수한 효과가 있다.

- [0084] 본 발명의 또 다른 양태는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 및 탄소나노튜브를 포함하는 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름이 적층된 정수 필터에 관한 것으로, 상기 정수 필터의 제조 방법으로부터 제조될 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따른 정수 필터는 기계적 강도 및 내구성이 우수하고, 항균 효과를 나타냄에 따라 추가의 항균 단계 없이 한 번의 정수 과정을 통해 박테리아 및 세균 등의 제거가 가능한 효과가 있다.
- [0086] 또한, 상기 정수 필터는 높은 투수성을 나타내는 동시에 중금속을 포함하는 유해 물질에 대한 여과 효율이 매우 우수하여 종래 기공 크기에 따라 두 개 이상의 필터를 연결하여 사용하는 정수용 필터를 대체할 수 있는 장점이 있다. 이에 따라, 여과 단계 및 필터 설치 공간을 최소화할 수 있는 효과가 있다.
- [0087] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정수 필터는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 및 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름의 계면에 다공성 환원 그래핀 옥사이드, 탄소나노튜브 및 폴리비닐리덴플루오라이드가 혼합된 중간층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0088] 즉, 본 발명에 따른 정수 필터는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름, 중간층 및 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름이 적층된 구조를 가질 수 있으며, 상기와 같이 적층된 구조를 가짐으로써 여과 효율 및 내구성이 우수한 특성을 가진다.
- [0089] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정수 필터는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 0.1 ~ 10 중량%, 탄소나노튜브 0.1 ~ 10 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드 85 ~ 99 중량%, 종계는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 0.1 ~ 8 중량%, 탄소나노튜브 0.1 ~ 8 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드 90 ~ 99 중량%, 더욱 종계는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 0.1 ~ 5 중량%, 탄소나노튜브 0.1 ~ 5 중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드 90 ~ 96 중량%를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0090] 상기 범위의 함량을 포함하는 정수 필터는 적절한 유연성을 가지며, 우수한 기계적 물성 및 내구성을 나타낼 수 있으며, 높은 투수성 및 여과 효율을 동시에 만족할 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 양태에서, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 및 탄소나노튜브의 혼합비가 1 : 0.01 내지 5, 종계는 0.05 내지 3, 더욱 종계는 0.1 내지 2 중량비인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 상기 혼합비의 다공성 환원 그래핀 옥사이드 및 탄소나노튜브를 포함함에 따라 정수 필터의 여과 효율이 보다 향상되며, 특히 탁도 및 잔류 염소의 여과율 및 여과 속도가 향상되는 효과가 있다.
- [0093] 본 발명의 일 양태에서, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 다공성 환원 그래핀 옥사이드 시트가 적층된 형태인 것일 수 있다.
- [0094] 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름은 2차원 평면 구조를 이루는 다공성 환원 그래핀 옥사이드가 적층된 형태로 필터 내에 존재할 수 있으며, 이에 따라 필름에 기계적 안정성이 증가하고, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름을 지나는 물의 흐름성이 보다 향상되어 정수 필터의 투수성을 증가시키는 효과가 있다.
- [0095] 본 발명의 일 양태에서, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 시트의 층간 간격이 0.7 내지 0.9 nm인 것일 수 있다.
- [0096] 상기 범위의 층간 간격을 가지는 다공성 환원 그래핀 옥사이드 시트를 포함함에 따라, 필터의 투수성 및 여과율이 증대되고, 투과 속도가 향상되는 장점이 있다.
- [0097] 본 발명의 일 양태에서, 상기 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 정수 필터는 기계적 특성이 우수하고, 정수 필터 내 보다 균일하게 분산되어 여과 효율 및 투수성이 균일하게 유지될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정수 필터는 기공 크기가 10 nm 내지 20  $\mu\text{m}$ , 구체적으로 20 nm 내지 20  $\mu\text{m}$ , 보다 구체적으로 50 nm 내지 20  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0099] 상기 범위의 기공 크기를 가짐으로써, 필터가 높은 투수성을 나타내는 동시에 다양한 크기의 유해물질을 분리해낼 수 있으며, 구체적으로, 잔류 염소, 바이러스, 세균, 박테리아 및 중금속에 이르는 다양한 유해 물질에 대한 여과 효율이 우수한 효과가 있다.
- [0100] 이는 기공 크기에 따른 필터를 두 개 이상 연결하여 사용함으로써 유해물질의 단계적 제거가 필수적인 종래 정수용 필터와 비교하였을 때 현저히 우수한 효과를 가지는 것이다. 구체적으로, 일반적인 정수용 필터로 사용되

는 활성탄 및 중공사막 필터의 경우, 원재료 확보가 어렵고 바이러스 및 중금속 등의 유해물질의 제거가 불가능한 것과 비교하여, 본 발명의 정수 필터 상기 범위의 기공 크기를 가짐에 따라 활성탄 및 중공사막의 여과 기능을 동시에 확보할 수 있어 하나의 필터로 대체가 가능한 장점이 있다.

[0101] 본 발명의 일 양태에서, 상기 정수 필터는 작동 압력이 50 psi 이하, 종게는 30 psi 이하, 더욱 종게는 20 psi 이하이며, 비소 제거율이 55 % 이상, 종게는 65% 이상, 더욱 종게는 75% 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0102] 일반적으로 우수한 여과율을 갖는 필터, 즉 작은 기공의 크기를 갖는 필터의 경우, 작은 기공 크기로 인해 높은 작동 압력이 요구되어 압력 손실이 크고 필터 속도가 저하됨에 따라 실제 필터로의 적용이 어려운 반면, 본 발명에 따른 정수 필터는 낮은 작동 압력에서도 높은 투수성을 가지며, 투과 속도의 저하 없이 우수한 여과율을 유지할 수 있다.

[0103] 본 발명의 일 양태는 상기 정수 필터를 포함하는 직수 연결형 정수 장치이다.

[0104] 본 발명에 따른 정수 필터는 각 가정에 생활용수를 공급하는 수도배관라인에 직수 연결형 구조로 연결하여, 정수된 생활용수를 수도밸브를 통해 사용자에게 직접 공급될 수 있다. 이에 따라, 생활용수의 사용효율이 증대되며 안전한 물을 다량으로 편리하게 공급할 수 있는 효과가 있다.

[0105] 즉, 종래 복잡한 정수기의 구성 및 과도한 설치 공간을 필요로 하지 않으며, 저렴하고 단순한 제품 구성에 따라 불필요한 비용 낭비를 예방할 수 있다.

[0106] 또한, 종래 정수용 필터 재료의 원재료 확보 문제가 없으며, 우수한 제품 경쟁력을 갖는 직수 연결형 정수의 제공이 가능한 장점이 있다.

[0107] 또한, 본 발명에 따른 정수 필터는 물 뿐만 아니라 어떤 물질에 대하여 여과 기능이 필요한 분야, 예를 들어 대기 및 토양 등 다양한 분야에 적용할 수 있다.

[0109] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0111] 1. 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름의 층간 간격

[0112] 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름의 층간 간격을 확인하기 위하여 X-선 회절 장치(X-ray diffraction, XRD, Bruker, D8 DISCOVER) 및 하기 식 1로부터 상기 층간 간격을 계산하였다.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

[0113] [식 1]

[0114] (상기 식 1에서, d는 결정의 층간 간격이고,  $\lambda$ 는 입사광의 파장이고,  $\theta$ 는 회절각이다.)

[0116] 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름의 제조

[0117] 80℃ 오븐에서 12 시간 건조시킨 그래핀 옥사이드(Standard Graphene, GO-V20, Lateral size  $\geq 7.0$   $\mu\text{m}$ , Thickness  $< 5$  nm, Carbon 50-56 %, Oxygen 30-35 %, Hydrogen  $\leq 4.5$  %) 2.6 g을 증류수 1 L에 첨가하고 1 시간 동안 초음파 처리하여 그래핀 옥사이드 용액을 제조하였다. 이 후, 상기 용액 10 mL를 양극 산화 알루미늄(AAO, Whatman, Anodisc 47, 직경 : 47 mm)에 0.08 MPa 압력으로 진공 증착 및 건조하여 그래핀 옥사이드 필름을 제조하였다. 이 후,  $3 \times 10^{-3}$  torr의 진공 압력 하에 170℃에서 1 시간 동안 필름에 열처리하여 두께 42 nm의 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD, Bruker, D8 DISCOVER) 분석 결과를 도 1에 도시하였으며, 상기 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름의 층간 간격이 0.74 nm인 것을 확인하였다.

[0119] 폴리비닐리덴플루오라이드 혼합 용액의 제조

[0120] 폴리비닐리덴플루오라이드(상해삼애부, FR904, 밀도:  $1.78 \text{ g/cm}^3$ ) 및 다중벽 탄소나노튜브(한화케미칼(주), CM-130, 직경 10-15 nm, Aligned, Purity 86-92 wt.%, Bulk Density 0.025-0.05 g/cc)를 80℃ 오븐에서 12 시간 건조시킨 후, 폴리비닐리덴플루오라이드 13 g 및 다중벽 탄소나노튜브 0.026 g을 디메틸아세트아마이드 106.4 ml에 첨가하여 10 시간동안 초음파 처리하였다. 이 후, 80℃에서 24 시간 교반 후, 2 시간 초음파 처리하여 폴리비닐리덴플루오라이드 혼합 용액을 제조하였다.

[0122] [실시에 1]

[0123] 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 혼합 용액을 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 캐스팅 나이프를 이용해 150  $\mu\text{m}$  두께로 도포한 뒤, 25℃의 증류수로 이루어진 응고조에 5분 간 침지시켜 필터를 제조하였으며, 제조된 필터의 단면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Zeiss Merlin Compact)으로 분석한 결과를 도 2에 도시하였다. 이를 통해 제조된 필터가 10 nm ~ 20  $\mu\text{m}$ 의 다양한 기공 크기를 가지는 것을 확인하였다.

[0124] 이어서, 제조된 필터를 직경 14.5 cm의 정사각형으로 커팅하고 세디멘트에 감아서 도 4와 같은 수처리 장치에 장착한 후, 염소 3 ppm 및 비소 0.05 ppm을 함유하는 수용액을 1 L씩 통수시켜 필터하였다. 이 때, 통수는 10 회 반복하여 염소 및 비소 제거율을 측정하고 평균값을 계산하였다.

[0125] 상기 제거율 측정 결과, 염소 제거율이 97.3%였고, 비소 제거율이 75.0%인 것을 확인하였으며, 이를 통해 실시 예 1로부터 제조된 필터는 우수한 제거율을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, 필터 시 작동 압력은 20 psi이었으며, 투과 속도의 저하 없이 우수한 투수성을 유지하는 것을 확인하였다.

[0127] [실시에 2]

[0128] 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 혼합 용액을 유리판에 캐스팅 나이프를 이용하여 150  $\mu\text{m}$  두께로 도포하고 이를 40℃, 감압 하에 24 시간 건조한 후, 유리판으로부터 박리시켜 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 제조하였다. 이 후, 제조된 폴리비닐리덴플루오라이드 복합 필름을 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름 상에 적층하고, 롤러를 이용하여 145℃에서 5 kgf의 압력으로 열압착하여 다공성 환원 그래핀 옥사이드 필름과 복합 필름이 순차적으로 적층된 구조의 필터를 제조하였다. 제조된 필터의 윗면 및 바닥면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Zeiss Merlin Compact)으로 분석한 결과를 도 3에 도시하였다.

[0129] 제조된 필터는 실시예 1과 동일한 방법으로 염소 및 비소 제거율을 측정하여 평균값을 계산하였다.

[0130] 상기 제거율 측정 결과, 염소 제거율이 94.5%였고, 비소 제거율이 69.8%인 것을 확인하였으며, 이를 통해 실시 예 2로부터 제조된 필터는 우수한 제거율을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, 필터 시 작동 압력은 22 psi이었으며, 투과 속도의 저하 없이 우수한 투수성을 유지하는 것을 확인하였다.

[0132] [비교예 1]

[0133] 80℃ 오븐에서 12 시간 건조시킨 그래핀 옥사이드 0.013 g, 다중벽 탄소나노튜브 0.026 g 및 폴리비닐리덴플루오라이드 13 g을 디메틸아세트아마이드 106.4 ml에 첨가하여 10 시간동안 초음파 처리한 후, 80℃에서 24 시간 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. 제조된 혼합 용액을 실시예 2와 같은 방법으로 유리판 위에 도포 및 건조하여 두께 150  $\mu\text{m}$ 의 필터를 제조하였다.

[0134] 제조된 필터는 실시예 1과 동일한 방법으로 염소 및 비소 제거율을 측정하여 평균값을 계산하였다.

[0135] 상기 제거율 측정 결과, 염소 제거율 40.2%, 비소 제거율 44.3%로 낮은 제거율을 나타내는 것을 확인하였다.

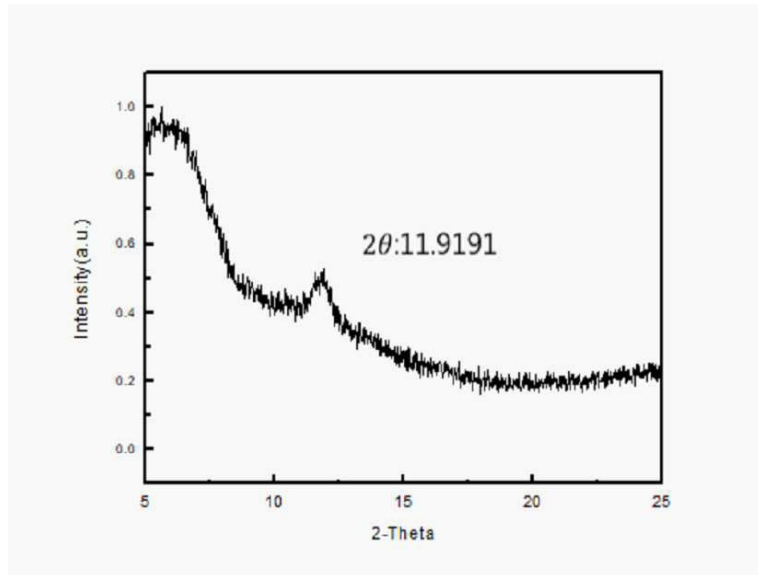
[0137] [비교예 2]

[0138] 시판되는 활성탄 필터(HAYCARB, PHO80-325WW, 80X325 mesh)를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 염소 및 비소 제거율을 측정하여 평균값을 계산하였다.

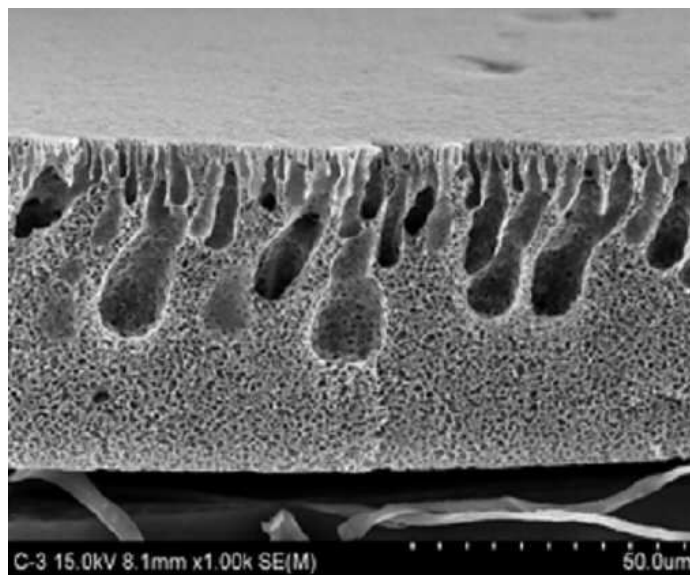
[0139] 상기 제거율 측정 결과, 염소 제거율은 80.2%였으나, 비소는 제거되지 않는 것을 확인하였다.

도면

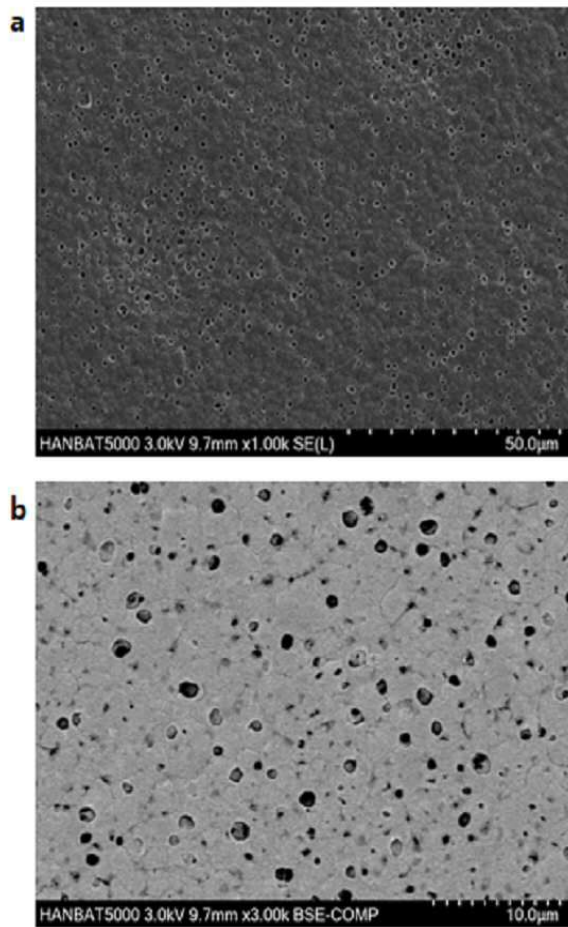
도면1



도면2



도면3



도면4

