(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월26일
(11) 등록번호 10-2548068
(24) 등록일자 2023년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/186 (2017.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01) *B01D 71/02* (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) *C23C 16/01* (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01) *C02F 101/32* (2006.01)
C02F 103/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/186 (2017.08)
B01D 67/0072 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7027950
(22) 출원일자(국제) 2018년03월06일
심사청구일자 2021년03월05일
(85) 번역문제출일자 2019년09월24일
(65) 공개번호 10-2020-0005532
(43) 공개일자 2020년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/AU2018/050204
(87) 국제공개번호 WO 2018/161116
국제공개일자 2018년09월13일
(30) 우선권주장
2017900765 2017년03월06일 오스트레일리아(AU)
2017905092 2017년12월20일 오스트레일리아(AU)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120115821 A*
US20120255899 A1
Science. 2013, Vol. 342, pp. 91-95 (2013.10.04.)
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션
오스트레일리아, 에이씨티 2601, 블랙 마운틴, 클러니즈 로스 스트리트, 빌딩 101
퀸스랜드 유니버시티 오브 테크놀로지
오스트레일리아 퀸스랜드 4000 브리즈베인 조지 스트리트 2 가든 포인트 캠퍼스
(72) 발명자
서 동한
오스트레일리아 ACT 2612 클루니스 로스 스트리트 액톤 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션 내
피네다 샤피크
오스트레일리아 ACT 2612 클루니스 로스 스트리트 액톤 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 최문정

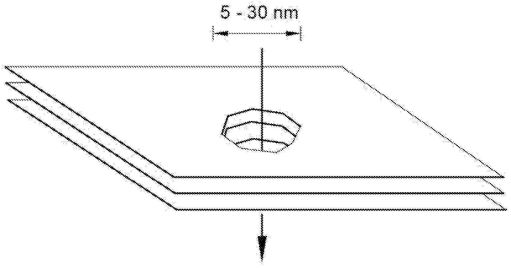
(54) 발명의 명칭 **투과성 그래핀 및 투과성 그래핀 막**

(57) 요 약

2개 이상의 층의 그래핀을 가지며 나노채널 또는 나노기공은 필름을 통해 연장하는 연속 투과성 그래핀 필름. 각각의 나노채널은 상기 2개 이상의 층 인접 시이트 내의 인접한 그래핀 결정립의 에지 미스매치 사이에서 유체적으로 연결된 일련의 갭을 포함하며, 상기 나노채널은 투과성 그래핀 필름의 한 면으로부터 다른 면으로의 유체

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1a



통로를 제공한다. 또한, 연속 투과성 그래핀 필름에 의해 오버레이된 투과성 지지 막을 포함하는 막 및 상기 막의 제조 방법. 또한 예를 들어 물의 정화 및 탈염에 사용되는 상기 막의 용도.

(52) CPC특허분류
B01D 69/10 (2022.08)
B01D 71/021 (2022.08)
C02F 1/447 (2013.01)
C23C 16/01 (2013.01)
C23C 16/26 (2013.01)
C01B 2204/04 (2013.01)
C02F 2101/32 (2013.01)
C02F 2103/08 (2013.01)
C02F 2103/10 (2013.01)

(72) 발명자
머독 아드리안
오스트레일리아 ACT 2612 클루니스 로스 스트리트 액톤 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션 내
한 자오 준
오스트레일리아 ACT 2612 클루니스 로스 스트리트 액톤 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션 내
오스트리코브 코스탄틴
오스트레일리아 ACT 2612 클루니스 로스 스트리트 액톤 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션 내
시에 밍
오스트레일리아 ACT 2612 클루니스 로스 스트리트 액톤 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션 내
반 데르 라안 티모시
오스트레일리아 ACT 2612 클루니스 로스 스트리트 액톤 커먼웰쓰 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치 오가니제이션 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

각각이 나노채널을 형성하는 연속 그래핀의 2개 이상의 층을 포함하는 연속 투과성 그래핀 필름으로서, 여기서 연속 그래핀의 각각의 층은 복수의 그래핀 결정립 및 인접한 그래핀 결정립이 서로 오버래핑하는 오버래핑 영역을 포함하고, 각각의 나노채널은 인접한 그래핀 결정립의 오버래핑 영역에 위치하고, 상기 나노채널은 연속 투과성 그래핀 필름의 한 면으로부터 다른 면으로의 유체 통로를 제공하는, 연속 투과성 그래핀 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 2-10개의 층을 포함하는 연속 투과성 그래핀 필름.

청구항 3

제1항에 따른 연속 투과성 그래핀 필름에 의해 오버레이된 투과성 지지 막을 포함하는 투과성 막.

청구항 4

제3항에 있어서, 결합제를 더 포함하는 투과성 막.

청구항 5

제3항에 있어서, 연속 투과성 그래핀 필름은 0.34-3.0 ㎚ 범위의 기능적 기공 크기를 갖는 투과성 막.

청구항 6

제3항에 있어서, 2성분 막의 형태인 투과성 막으로서, 투과성 지지 막과 그래핀 필름이 서로 인접하거나 또는 서로 부착되어 있거나; 또는 투과성 지지 막이 2개의 연속 투과성 그래핀 필름 사이에 개재되며, 각각의 연속 투과성 그래핀 필름은 이를 통해 연장되는 복수의 나노채널 또는 나노기공을 갖는, 투과성 막.

청구항 7

밀폐된 주위 환경에서 금속 기판 및 과잉 탄소원을, 증기가 금속 기판과 접촉하도록 탄소원으로부터 탄소 함유 증기를 생성하는 온도로 가열하는 단계, 그래핀 격자를 형성하기에 충분한 시간 동안 상기 온도를 유지하는 단계, 지연 시간 동안 감압 하에 지연된 냉각 속도로 샘플을 냉각하는 단계, 및 그 후 감압 하에 기판을 플래시 냉각하여 증착된 투과성 나노채널 그래핀을 형성하는 단계를 포함하는, 증착된 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 주위 환경은 대기압에서의 공기이거나 또는 진공인 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 금속 기판이 니켈이며 주위 환경이 대기압에서의 공기이거나; 또는 금속 기판이 구리이며 주위 환경은 밀폐 및 가열 전의 배기 챔버인 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 탄소원이 바이오매스이거나 또는 바이오매스로부터 유래된 것인 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 공급원료 가스를 사용하지 않는 제조 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 금속 기판 및 탄소원이 650℃-900℃ 범위의 그래핀 격자를 형성하기에 충분한 온도로 가열되는 제조 방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 지연된 냉각 속도가 5℃ 내지 10℃/분의 속도로 실행되는 제조 방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 플래시 냉각이 25℃/분-100℃/분의 속도로 실행되는 제조 방법.

청구항 15

제7항에 따른 기판 상에 증착된 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름을 제조하는 단계, 기판으로부터 필름을 분리하여 자유 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름을 제공하는 단계 및 자유 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름을 지지 막에 적용하는 단계를 포함하는, 지지 막 상의 증착된 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 자유 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름에 부착된 결합제를 이용하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 결합제는 그래핀 필름이 지지 막에 적용된 후에 용해에 의해 제거되는 제조 방법.

청구항 18

오염물로 오염된 공급수의 정화 방법으로서, 제3항에 따른 투과성 막에 상기 공급수를 제공하여 공급수가 공급측으로서 연속 투과성 그래핀 필름에 접촉하도록 하고, 물을 여과액 측으로 투과성 막을 통해 통과시켜 여과액을 제공하여, 이에 의해 오염물이 공급수 측에 보유되는 단계를 포함하는 정화 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 오염물이 계면활성제, 오일 또는 석유, 또는 계면활성제, 오일 또는 석유 제품의 잔류물인 정화 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 공급수가 Na^+ 및 Cl^-을 포함하는 무기 종 및 유기 종을 함유하는 탈염용 물인 정화 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **발명의 분야**

[0002] 본 발명은 투과성 그래핀 필름, 투과성 그래핀 막, 상기 필름 및 막의 제조 방법 및 이의 용도, 특히 물의 여과에 관한 이의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 투과성 나노다공성 및 나노채널 그래핀에 관한 것이다. 투과성 그래핀 필름은 고가의 공급원료 가스를 사용하지 않고 주위 공기에서 열적 방법에 이어 진공 하에 냉각시키는 것을 포함하는 단일 단계 공정에 의해 제조될 수 있으며, 재생 가능한 바이오매스를 탄소 원으로 사용하는 것이 또한 가능하다. 투과성 그래핀 막은 본 발명의 연속 투과성 그래핀 필름에 의해 오버레이된 투과성 지지막을 포함한다.

배 경 기 술

[0003] 그래핀은 고유한 전자적, 광학적, 화학적 및 기계적 특성을 나타낸다. 이의 매우 높은 전자 이동성(전자가 규소보다 약 100배 더 신속하게 그래핀을 통해 이동함), 가시 스펙트럼에서의 매우 낮은 흡수, (인듐 주석 산화물과 같은 무기물에 비해) 상대적인 가요성 및 탄성으로 인해, 지지된 수평 그래핀은 활성 기능 물질로서 많은 분야에서 혁명을 일으키고 있다. 예를 들어, 그래핀은 가요성이며, 투명하고, 웨어러블 전자장치를 위해, 에너지 저장 장치(예컨대, 연료 전지, 슈퍼커패시터, 광전지, 리튬 이온 배터리 등), 진단 및 치료용 장치(예컨대, 바이오센서, 바이오전자장치, 약물 전달), 물의 정화(예컨대, 사용시 여과 막) 및 촉매(예컨대, 수소 방출 반응 촉진)에서 잠재적으로 유용하다. 그래핀의 결함 함량, 미세 구조 및 표면 화학적 특성의 제어는 이들 적용에서 그래핀의 가능성을 극대화하기 위해 중요할 것이다.

[0004] 그래핀은 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 그래핀의 대량 생산은 광범위한 상업적 사용에 필수적일 것이며, 현재까지 소수의 일반적인 공정, 가장 특히 하기에 의해 타겟화 되었다.

[0005] · 흑연의 기계적 분쇄 및 용액 내 분산에 이어 자기 조립(self-assembly).

[0006] · SiC의 열적 흑연화.

[0007] · 금속 기판상에 화학 증기 증착(CVD: chemical vapour deposition)

[0008] 이들 3가지 방법 중, 금속 기판상의 CVD는 그래핀의 가능성이 보다 완전히 실현될 수 있도록 충분히 고품질의 그래핀 필름을 생성하기 때문에 가장 유망하다. CVD는 또한 롤 투 롤(roll-to-roll) 그래핀 합성을 허용한다.

[0009] 생성된 그래핀의 품질은 고성능 물질로서 기능하기 위해 그의 능력이 중요하다. 고품질 그래핀은 이상적인 완전하게 규칙적인 sp^2 탄소 필름에서 최소 결함 수를 가지고 있으며, 또한 매우 얇다, 즉, 생성된 벌크 물질은 가능한 한 소수의 탄소 원자 층을 함유한다.

[0010] 그래핀의 품질은 그의 전자적 및 광학적 성능의 관점에서 정량적으로 표시 될 수 있다. 작은 결함 수는 매우 낮은 필름 저항을 유도하며, 이는 전형적으로 대략 200 Ω/sq일 수 있다. 그래핀의 결함은 면내 전하 캐리어 수송을 감소시킬 수 있으며, 이는 효율적인 전계 방출, 초고속 감지 및 나노 전자 기반 장치에 필요한 유망한 특성을 손상시킨다.

[0011] 매우 얇은 필름, 예를 들어 단지 1, 2 또는 3개의 탄소 원자 층을 갖는 필름은 매우 투명하며 광학 디스플레이에 유용한 최대 97 %의 투과율을 갖는다.

[0012] 다른 형태(예컨대 결정립 및 코팅)의 더 두꺼운 필름 및 그래핀은 촉매 및 여과와 같은 다른 상황에서 유용할 수 있다. 성장된 그래핀의 두께를 제어하는 능력이 매우 바람직하다.

[0013] 그러나 금속 기판상의 CVD는 몇 가지 고유의 제한이 있다. CVD 장치 자체는 복잡하고 고가이다. CVD는 매우 많은 양의 전력을 소비하며 현재 사용되는 다른 열적 방법과 마찬가지로 저압 진공 환경이 필요하다. 이는 CVD와

관련하여 거액의 자본과 지속적인 작동 비용이 있음을 의미한다. 또한, 진공 장비의 비용은 진공 챔버의 크기에 따라 기하급수적으로 증가하고 이는 제조업체가 비용 효율적인 방식으로 공정을 확장할 수 있는 능력을 제한한다.

[0014] CVD는 또한 고순도 공급 원료 가스의 사용이 필요하며, 이는 고가이다. 기판 패시베이션을 위해 수소와 같은 가스 및 탄소 원 가스로서 메탄 및 에틸렌의 사용은 추가적인 위험 보호도 또한 도입할 필요가 있다는 것을 의미한다.

[0015] CVD는 또한 성장, 어닐링 및 냉각 단계가 발생하기 위해 몇 시간 정도의 비교적 긴 시간 프레임을 필요로 한다. 이러한 고유의 요건은 알맞은 가격의 그래핀의 급속한 대량 생산에 CVD가 용이하게 처리될 수 없음을 의미한다.

[0016] 그래핀의 새로운 방법에 대한 탐색은 매우 활발한 노력의 분야이며 많은 연구자들은 안전하고 저렴하며 규모 확장할 수 있는 고품질 그래핀에 대한 합성 경로를 조사하고 있다.

[0017] 본 출원인은 이들의 이전 특허 출원 PCT/AU2016/050738에서 대량으로 고품질 그래핀을 저가 생산할 수 있는 그래핀 합성 방법을 기술하였다.

[0018] 그래핀의 모폴로지에 대한 변형은 추가적인 용도를 야기할 가능성이 있다. 특히 바람직한 한 변형은 다공성 그래핀의 생산일 수 있다. 그래핀 필름의 한 측에서 다른 측으로 통과하는 기공을 갖는 그래핀 시이트는 공기 정화(미립자, 휘발성 유기 화합물 여과) 물의 정화(석탄층 가스 폐수 처리, 광산 폐수 처리, 중 금속 제거); 액체-액체 분리, 예컨대 삼투, 역삼투, 탈염, 막 증류, 용매 추출 및 용매 분리; 공기 정화, 촉매작용; 에너지 저장 장치; 의료 장치(바이오전자장치, 약물 전달) 등에 사용될 수 있는 중요한 가능성을 가질 수 있을 것으로 예상된다.

[0019] 유용하게 하기 위해, 다공성 그래핀은 경제적이고 재현 가능한 방식으로 제조될 필요가 있다. 따라서 지금까지, 유용한 기공 구조를 가지며 상업적으로 유용한 충분한 스케일로 고품질의 다공성 그래핀을 얻는 것은 알기 어려운 것으로 판명되어 왔었다.

[0020] 한 측에서 다른 측으로의 통로를 갖는 그래핀 필름 또는 층은 본질적인 결함의 결과로서, 예를 들어 (i) 그래핀 전사 공정 동안[Suk, J.W. et al. ACS Nano 2011, 5, 6916-6924.], 또는 (ii) Cu상의 그래핀의 CVD 성장[Li, X et al. Science 2009, 324, 1312-1314.]으로부터 생성된 결함이 우발적으로 발생할 수 있다. 이들 다단계 공정은 정제된 가스, 광범위한 진공 처리 및 장기간 고온 어닐링의 사용을 포함한다. 이들 결함은 산발적이고 단리되며, 동반하는 보다 큰 결함 부위(즉, 균열 및 인열)을 밀폐하기 위해 추가의 중합체 화학이 필요할 수 있다.[Jain, T.; et al. Nat Nano 2015, 10, 1053-1057; O'Hern, S.C. et al. Nano Letters 2015, 15, 3254-3260; O'Hern, et al. ACS Nano 2012, 6, 10130-10138.]

[0021] 그래핀에 기공을 생성하기 위한 시도에 다수의 기술이 사용되어 왔다.

[0022] 한 가지 접근법은 이온 충격이다. 이 접근법은 매우 작은 스케일의 작업으로 제한되며 초고 진공 조건이 필요한 고가 공정이다. [WO2014152407; US20130270188; US 8894796; O'Hern, S.C.; et al. Nano Letters 2014, 14, 1234-1241; Surwade, S.P. et al. Nat Nano 2015, 10, 459-464; Celebi, K. et al. Science 2014, 344, 289-292; Russo, C.J.; Golovchenko, J.A., A. Proceedings of the National Academy of Sciences 2012, 109, 5953-5957.]

[0023] 자외선 에칭도 또한 사용되고 있지만 형성된 기공의 밀도는 매우 낮으며, 기공 크기는 넓게 분포되어 있다.[Koenig, S.P. et al. Nat Nano 2012, 7, 728-732; Liu, L. et al. Nano Letters 2008, 8, 1965-1970; Huh, S. et al. ACS Nano 2011, 5, 9799-9806.]

[0024] 블록 공중합체 및 나노스피어 (템플릿)리소그래피도 또한 사용되고 있다. 이 공정은 매우 복잡하고 다단계이며 그래핀을 더 손상시키지 않으면서 템플릿 잔류 물을 조심스럽게 제거하기 위해 추가적인 리소그래피 기술이 필요하다.[US 20140154464; Safron, N.S. et al. Advanced Materials 2012, 24, 1041-1045; Liang, X. et al. Nano Letters 2010, 10, 2454-2460; Jackson, E.A.; Hillmyer, M.A., ACS Nano 2010, 4, 3548-3553.]

[0025] 고전압 전기 펄스도 또한 사용되고 있으나 다시 작은 스케일의 생산으로 제한되며 복잡한 설치가 필요하다.[Rollings, R.C. et al., Nature Communications 2016, 7, 11408; Kuan, A.T. et al. Applied Physics Letters 2015, 106, 203109.]

[0026] 전자빔 리소그래피도 또한 사용되고 있다. 작은 스케일 공정에 더하여, 사용된 고 에너지 전자빔은 그래핀 상에

탄소 원자의 증착 및 유도된 비정질화와 같은 바람직하지 않은 결함을 생성한다.[US 20130309776; Garaj, S. et al. Nature 2010, 467, 190-193; Merchant, C.A.; et al. Nano Letters 2010, 10, 2915-2921; Garaj, S. et al. Proceedings of the National Academy of Sciences 2013, 110, 12192-12196; Schneider, G.F. et al. Nature Communications 2013, 4, 2619; Fischbein, M.D., Drndic, M., Applied Physics Letters 2008, 93, 113107.]

[0027] 나노다공성 그래핀을 제조하기 위해 사용된 현재의 기술은 모두 그래핀 필름의 CVD 합성 후에 추가의 후 처리 단계로서 수행되므로, 정제된 가스를 사용할 필요성, 광범위한 진공 처리, 및 연장된 고온 어닐링과 같은 본질적인 모든 단점을 포함한다. 지금까지 사용되어온 기술은 또한 산업적으로 유용한 크기의 필름까지 확장할 수 없는 고비용, 높은 복잡성 및 후속 필름에서의 일관성 및 제어의 결여와 같은 다수의 단점이 있다.

[0028] 그래핀은 수화된 이온의 직경에 접근하는 직경을 갖는 원자적으로 정의된 나노채널을 갖는 초박막으로서 잠재적으로 유용하다. 그래핀의 원래의 단일 층은 표준 가스(예컨대, 헬륨)에 불투과성이다[1]. 그래핀 격자 전체에 걸쳐 선택적 결함의 도입은 잠재적으로 물 분자의 투과를 가능하게 할 수 있다. 상기 기술된 바와 같이, CVD 그래핀의 합성 후 반응 처리에서의 최근의 진보는 물의 정화에 잠재적으로 적합한 원자적으로 얇은 투과성 필름을 생성한 것이다.[2, 3, 4] 그러나 이들 기술은 고밀도 및 큰 스케일로 균일하게 구현하기 어려운 고도로 제어되고 자원 집약적이며 복잡한 절차가 포함되어 있다. 따라서, 물의 정화 및 탈염을 위한 CVD 그래핀 필름의 능력은 작은 스케일 시연(μm 스케일)으로 제한되어 있다.[2] 더욱이, CVD 합성은 그래핀 필름의 성장을 양호하게 제어하지만, 압축 가스의 필요성 및 광범위한 진공 작동으로 인해 고가의 공정으로 남아 있다. 또한, CVD 그래핀의 소수성은 종종 물의 정화 막에서 이용하기 위해 추가적인 장애물을 생성한다. 결과적으로, 이들 기술적 과제는 물의 정화를 위한 CVD 그래핀 필름의 상업적인 실행 가능성을 방해한다.[5]

[0029] 그래핀은 물의 정화 물질로서 가능성이 있다. 깨끗한 물 공급에 대한 우려와 산업 폐수의 환경적인 영향으로 인해 물 처리는 간단하고 효과적인 해결책을 필요로 하는 전 세계적인 문제가 되었다.

[0030] 물의 정화에서 사용되는 중요한 기술은 막 여과이고 특히 중요한 막 여과의 서브셋은 MD로도 알려진 막 증류이다. 막 증류는 산업적인 역삼투 공정을 보완한다. 막 증류는 막을 가로지르는 압력과는 반대로 차등 온도를 사용하여 플럭스를 유지하면서 다양한 염 농도의 범위에 대해 높은 배제를 달성한다. MD는 주목할만한 몇 가지 단점, 즉 가열 및 공급수 온도를 유지하는 에너지 집약적 공정 및 MD 막이 다양한 오염물 혼합물을 처리할 수 없는 단점이 있다.[7, 9] 최근 막 계면에서 열을 국소적으로 발생시키는 효과적인 경로로서 탄소 나노튜브/중합체 복합재를 구현함으로써 에너지 집약적 공정의 문제가 해결되었다.[10] 그러나 MD 및 유사한 막 여과 공정이 갖는 일부 주요 문제는 여전히 해결되지 않고 있다. 첫째 MD 여과 공정 동안 일반적인 화학 또는 오일계 오염물이 도입되면, 막은 현저한 오염 거동을 나타내어 막 성능을 급속히 저하시키고 막의 비가역적인 저하를 초래한다.[11, 12] MD 작동 동안 이러한 오염 문제는 물 회수를 감소시키고, 오염물 배제를 유지하지 못하며, 가혹한 화학 세정에 대한 요구를 증가시키고, 막의 수명을 급속히 감소시킨다. 둘째, 종래의 MD 막이 막을 가로지르는 열전도를 절연시킬 수 없다는 점은 종종 또 다른 중요한 과제로 남아있는 장기간의 작동에 걸쳐 성능이 저하되는 낮은 수증기 플럭스로 이어진다.[13]

[0031] 셋째, 현재 가혹한(높은 염, 산 및/또는 염기 농도) 조건하에 여과 성능을 유지하는 막이 없는 것으로 알려져 있다.

[0032] 종래의 막의 이러한 제한은 이들 과제를 해결할 수 있는 오염방지 막을 실현하기 위한 새로운 물질의 필요성을 강조하고 있다. 개선된 MD 막은 중합체의 상 전환 및 전기방사와 같은 여러 기술에 의해 제조되었다. 그러나 이들 방법의 대부분은 막 손상 오염물의 다양한 혼합물하에서 MD 작동 동안 높은 수증기 플럭스 및 장기 안정성을 입증하는 오염방지 막을 달성 할 수 없었다.[14, 15]

[0033] 수증기 통과를 제한하는 작은 고유한 기공에도 불구하고, CVD 그래핀 필름은 MD 적용에 유용한 다수의 물리 화학적 특성을 갖는다. 여기에는 양호한 기계적 강도, 열 및 화학적 안정성, 소수성, 원자적으로 얇은 두께 및 높은 면외 열 저항(Z 방향의 낮은 열 전도도)이 포함된다.[16, 17] 최근 막에 그래핀 플레이크를 혼입하여 물의 정화 공정의 성능이 향상되었음이 입증되고 있다.[18] 그러나 지금까지 물의 정화를 위한 2D 그래핀 필름의 광범위한 전망 및 가능성은 실현되지 않았다.

[0034] 본 발명의 목적은 선행 기술의 단점 중 적어도 하나를 극복 또는 개선하거나 유용한 대안을 제공하는 것이다.

[0035] 본 명세서 전반에 걸친 선행 기술에 대한 어떠한 논의도 승인으로서 이러한 종래 기술이 널리 알려져있거나 해당 분야에서 일반적인 지식의 일부를 형성하는 것으로 간주되어서는 안된다.

[0036] 문맥상 달리 명확하게 요구하지 않는 한, 설명 및 청구 범위 전체에서, "포함하다", "포함하는" 등의 단어는 배타적이거나 완전한 의미와는 대조적으로 포괄적인 의미로 해석되어야 한다; 즉, "포함하지만 이것으로 제한되지 않는"의 의미이다.

[0037] 본 출원

발명의 내용

[0038] **요약**

[0039] 광범위한 양태에서, 본 발명은 투과성 그래핀 필름의 한 면으로부터 다른 면으로의 유체 통로를 제공하는 나노채널 또는 나노기공을 갖는 연속 투과성 그래핀 필름을 제공한다. 필름은 예를 들어 1-40개 층의 그래핀을 함유할 수 있다.

[0040] 또 다른 광범위한 양태에서, 본 발명은 투과성 그래핀 필름의 한 면으로부터 다른 면으로의 유체 통로를 제공하는 2개 이상의 층의 그래핀 및 나노채널 또는 나노기공을 포함하는 연속 투과성 그래핀 필름을 제공한다. 필름은 예를 들어 2-40개 층의 그래핀을 함유할 수 있다.

[0041] 더 바람직하게는, 본 발명은 나노채널을 형성하는 2개 이상의 층의 그래핀을 포함하는 상기 광범위한 양태에서 기술된 연속 투과성 그래핀 필름을 제공하며, 여기에서 각각의 나노채널은 상기 2개 이상의 층 인접 시이트 내의 인접한 그래핀 결정립의 에지 미스매치 사이에 유체 연결된 일련의 갭을 포함하며, 상기 나노채널은 투과성 그래핀 필름의 한 면으로부터 다른 면으로의 유체 통로를 제공한다.

[0042] 제1 양태에 따라 본 발명은 2개 이상의 층의 그래핀을 포함하는 연속 투과성 그래핀 필름을 제공하며, 여기에서 나노채널은 상기 필름을 통해 연장되며, 각각의 나노채널은 상기 2개 이상의 층 인접 시이트 내의 인접한 그래핀 결정립의 에지 미스매치 사이에 유체 연결된 일련의 갭을 포함하고, 상기 나노채널은 투과성 그래핀 필름의 한 면으로부터 다른 면으로의 유체 통로를 제공한다.

[0043] 갭은 그래핀 필름에서 결정립 경계의 접합부에 위치한다.

[0044] 2개 이상의 층은 바람직하게는 2-40개 층의 그래핀 또는 더 바람직하게는 2-10개 층의 그래핀을 포함할 수 있다.

[0045] 본원에서 사용된 바의 "연속 투과성 그래핀 필름"은 필름의 한쪽에서 다른쪽으로 연장되는 개구부를 갖는 기공 또는 나노채널을 포함하는 그래핀 필름을 의미한다(즉, 상기 기공 또는 나노채널은 그래핀 필름의 z 축을 통과하는 유체 통로를 제공한다). 그래핀 필름은 기공 또는 채널이 존재하는 위치에서 필름을 가로지르는 임의의 적합한 분자 크기를 갖는 기체 또는 임의의 유체 또는 물질의 투과를 허용한다. 다공성 그래핀의 경우, 연속 개구부는 하나 이상의 시이트, 예를 들어, 1-5개의 그래핀 시이트에 있을 수 있다. 나노채널 그래핀에 대하여, 개구부는 2-10개 또는 2-40개 만큼의 그래핀 시이트에 걸쳐 있는 상호 연결된 연속 채널의 형태이다. 채널은 그래핀 시이트의 미스매치된 적층에 의해 생성된다.

[0046] 바람직하게는 갭은 그래핀 필름의 결정립 경계에 근접하여 위치한다. 나노채널 그래핀 필름은 또한 0.37-3 nm의 기능적 기공 크기를 갖는 것이 바람직하다.

[0047] 제2 양태에 따라 본 발명은 연속 투과성 그래핀 필름에 의해 오버레이된 투과성 지지 막을 포함하는 투과성 막을 제공하며, 상기 연속 투과성 그래핀 필름은 이를 통해 연장하는 복수의 나노채널을 갖는다.

[0048] 바람직하게는, 연속 투과성 그래핀 필름은 2개 이상의 층의 그래핀을 포함하며 여기에서 나노채널은 상기 연속 투과성 그래핀 필름을 통해 연장되며, 각각의 나노채널은 상기 2개 이상의 층 인접 시이트 내의 인접한 그래핀 결정립의 에지 미스매치 사이에 유체 연결된 일련의 갭을 포함하고, 상기 나노채널은 투과성 그래핀 필름의 한 면으로부터 다른 면으로의 유체 통로를 제공한다.

[0049] 즉, 본 발명은 제1 양태의 연속 투과성 그래핀 필름에 의해 오버레이된 투과성 지지 막을 포함하는 투과성 막을 제공한다.

[0050] 2개 이상의 층의 그래핀은 바람직하게는 2-40개 층의 그래핀 또는 더 바람직하게는 2-10개 층의 그래핀을 포함할 수 있다.

[0051] 일부 실시양태에서, 연속 투과성 그래핀 필름은 0.7 내지 3.7nm의 두께를 가지며, 예를 들어, 연속 투과성 그래핀 필름은 1.7nm의 두께를 갖는다.

[0052] 일부 실시양태에서, 연속 투과성 그래핀 필름은 0.34-3.0 nm의 범위, 바람직하게는 0.34 nm의 기능적 기공 크기를 갖는다.

[0053] 바람직하게는, 투과성 막은 투과성 지지 막 및 그래핀 필름이 서로 인접하거나 또는 서로 부착되어 있는 2성분 막이다.

[0054] 대안적인 실시양태에서, 본 발명은 2개의 연속 투과성 그래핀 필름 사이에 개재된 투과성 지지 막을 포함하고, 각각의 연속 투과성 그래핀 필름은 이를 통해 연장되는 복수의 나노채널 또는 나노기공을 갖는 투과성 막을 제공한다.

[0055] 여전히 추가의 대안적인 실시양태에서, 막은 또한 그래핀 필름이 투과성 지지 막에 혼입된 복합 막일 수 있다.

[0056] 바람직하게는, 투과성 지지 막은 다공성 고분자 막이며, 예를 들어, 투과성 지지 막은 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드), 폴리에틸렌 및 폴리술폰으로 구성된 군으로부터 선택된 다공성 고분자 막이다. 그러나 그래핀에 대하여 충분한 지지체를 제공하는 임의의 다공성 막 또는 기판이 사용될 수 있다.

[0057] 투과성 지지 막은 시판되는 다공성 고분자 MD(막 증류: Membrane Distillation) 막일 수 있으며, 예를 들어, 투과성 지지 막은 0.1μm 이상의 기공 크기를 갖는 시판되는 다공성 고분자 MD 막 증류 막이다. 시판되는 다공성 고분자 MD 막 증류 막은 또한 100-200 μm10 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0058] 제3 양태에 따라 본 발명은 증기가 금속 기판과 접촉하도록 탄소 원으로부터 탄소함유 증기를 생성하는 온도로 밀폐된 주위 환경에서 금속 기판 및 과잉 탄소 원을 가열하는 단계, 그래핀 격자를 형성하기에 충분한 시간 동안 온도를 유지하는 단계, 지연 시간 동안 감압 하에 지연된 냉각 속도에서 샘플을 냉각하는 단계, 및 그 후 감압하에 기판을 플래시 냉각하여 증착된 투과성 나노채널 그래핀을 형성하는 단계를 포함하는 증착된 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0059] 그 방법은 또한 본원에서 개시된 것과 같은 표준 절차에 의해 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름의 분리 단계를 더 포함할 수 있다.

[0060] 본원에서 사용된 바의 "지연 시간"은 밀폐된 환경이 그래핀 격자의 형성 후에 냉각될 때 증착된 그래핀 필름이 밀폐된 환경 내부에서 냉각되기 위해 허용되는 시간을 의미한다.

[0061] 바람직하게는, 주위 환경은 대기압에서의 공기 또는 진공이다. 중요하게는, 기술 분야의 대부분의 방법과는 달리, 본 발명의 방법은 압축 가스 또는 가스들을 사용하지 않는다. 공급원료 가스가 필요하지 않다. 본원에서 사용된 바의 "공급원료 가스"는 에칭, 블랭킷화 또는 탄소 원 물질로써 CVD 공정에서 전형적으로 사용되는 임의의 정화된 가스를 포함하며 용어는 구체적으로 이것으로 제한되는 것은 아니지만 수소 가스, 아르곤 가스, 질소 가스, 메탄 가스, 에탄 가스, 에틸렌 가스 및 아세틸렌 가스를 포함한다.

[0062] 금속 기판은 전이 금속 기판일 수 있으며, 바람직한 금속 기판은 니켈 또는 구리이며, 가장 바람직하게는 니켈이다. 금속 기판은 임의의 적합한 형태, 예를 들어 편평한 포일 또는 와이어일 수 있다.

[0063] 금속 기판이 니켈일 때 주위 환경은 바람직하게는 대기압에서의 공기이다. 바람직하게는, 금속 기판은 순도 99% 이상의 니켈이며, 가장 바람직하게는 금속 기판은 다결정질 니켈이다.

[0064] 대안적으로, 금속 기판이 구리일 때 주위 환경은 바람직하게는 밀폐 및 가열 전의 진공된 챔버이다.

[0065] 탄소 원은 유리하게는 바이오매스이거나 또는 바이오매스 또는 정화된 바이오매스로부터 유래될 수 있다. 바이오매스 또는 정화된 바이오매스는 예를 들어 장쇄 트리글리세리드(지방산), 예컨대 대두유일 수 있거나, 또는 셀룰로오스 물질일 수 있다. 재생 가능한 바이오매스가 사용될 수 있다. 탄소 원은 액체 또는 고체 형태와 같은 임의의 형태 일 수 있으며, 일반적으로 액체가 유리한 것으로 간주 된다.

[0066] 그 방법은 공급원료 가스가 없다.

[0067] 바람직하게는 가열 단계는 탄소 풍부, 또는 탄소 과잉 환경에서 사용된다. 가열 단계 동안 금속 기판 및 탄소 원은 모두 하나의 가열 구역에 위치하는 것이 바람직하다.

[0068] 바람직하게는 밀폐된 환경은 석영, 유리 또는 다른 절연성 내열 용기와 같은 불활성 용기이다. 가장 바람직하게는 밀폐된 환경은 석영 튜브내에 함유된다.

[0069] 바람직하게는 금속 기판 및 탄소 원을 650℃-900℃ 범위, 예컨대 800℃ 또는 900℃로 그래핀 격자를 형성하기에 충분한 온도로 가열한다. 그래핀 격자를 형성하기에 충분한 온도를 적합한 시간, 이상적으로 0-3 분 동안 유지한다.

[0070] 바람직하게는 가열은 가열 구역에서 유지되며 플래시 냉각은 냉각 구역에서 발생한다. 바람직하게는, 그래핀 격자는 지연 시간이 0 또는 0에 가깝도록 플래시 냉각 전에 가열 구역에서 냉각 구역으로 전사시킨다.

[0071] 바람직하게는, 그래핀 격자는 가열 구역에서 감압 하의 냉각 구역으로 격자가 전사함에 의해 감압 하에 플래시 냉각된다.

[0072] 바람직하게는 플래시 냉각은 25℃/분-100℃/분의 속도이다.

[0073] 바람직하게는, 그래핀 격자는 지연 시간이 1 내지 5분이 되도록 가열 구역에서 냉각 구역으로 전사된다.

[0074] 바람직하게는, 지연된 냉각 속도는 5℃에서 10℃/분의 속도로 발생하며, 더 바람직하게는 지연된 냉각 속도는 10℃/분의 속도로 가열 구역에서 발생한다.

[0075] 방법은 또한 기판으로부터 증착된 그래핀 필름을 분리하여 그래핀 필름을 제공하는 단계를 더 포함한다. 예를 들어, 방법은 금속 기판으로부터 연속 투과성 그래핀 필름을 제거 또는 분리하여 자유 연속 투과성 그래핀 필름을 생성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0076] 지지 막 상의 증착된 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름의 제조 방법은 제3 양태에 따라 기판상에 증착된 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름을 제조하는 단계, 기판으로부터 필름을 분리하여 자유 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름을 제공하는 단계 및 자유 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름을 지지 막에 적용하는 단계를 포함한다.

[0077] 방법은 또한 기판으로부터 증착된 그래핀 필름을 분리하여 그래핀 필름을 제공하는 단계를 더 포함할 수 있다. 투과성 또는 나노 투과성 그래핀 필름은 임의의 종래의 수단에 의해 분리될 수 있다.

[0078] 투과성 또는 나노 투과성 그래핀 필름은 임의의 종래의 수단에 의해 분리될 수 있다. 예를 들어, 이것은 산성 환경에서 기판을 용해시킴에 의해 하부 금속 기판으로부터 분리될 수 있다. 특히, 니켈 기판은 유리하게는 H_2SO_4 또는 HCl 또는 $FeCl_3$에 용해될 수 있거나 또는 구리 기판은 임의의 상기 또는 HNO_3에서 용해될 수 있다.

[0079] 방법은 자유 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름에 부착된 결합제를 이용하는 단계를 포함할 수 있다. 결합제는 그래핀 필름이 지지 막에 적용된 후에 제거될 수 있거나, 또는 사용시에 보유될 수 있다. 즉, 최종 생성물은 증착된 투과성 연속 나노채널 그래핀 필름, 결합제 층, 및 지지 막을 포함한다. 결합제 층은 투과성이다.

[0080] 예를 들어, 연속 투과성 그래핀 필름은 예를 들어, PMMA 보조 공정에 의해 제거되어 하부 금속 성장 기판으로부터 제거되는 중간 PMMA 결합 그래핀 필름을 생성할 수 있다. PMMA 결합 그래핀 필름은 그 후 지지 막에 적용된다. PMMA 층은 예를 들어, 용해에 의해 제거될 수 있거나, 또는 이것은 최종 생성물에 보유될 수 있다.

[0081] 본원에서 사용되는 바의 용어 "분리하다", "분리" 등은 하부 기판으로부터 형성된 그래핀을 제거 또는 들어올려 그래핀 필름을 단리하는 것을 의미한다.

[0082] 본 발명은 공급수가 공급 측으로서 연속 투과성 그래핀 필름과 접촉하도록 본 발명에 따른 투과성 그래핀 필름에 상기 공급수를 제공하는 단계, 물을 여과액 측으로 투과성 막을 통해 통과시켜 여과액을 제공하는 단계, 및 이에 의해 오염물이 공급수 측에 보유되는 단계를 포함하는 오염물로 오염된 공급수의 정화 방법을 제공한다.

[0083] 투과성 그래핀 필름은 나노다공성 그래핀이거나 또는 더 바람직하게는, 2개 이상의 층의 그래핀을 포함하는 나노채널 그래핀이며, 여기에서 나노채널은 상기 필름을 통해 연장되며, 각각의 나노채널은 상기 2개 이상의 층 인접 시이트 내의 인접한 그래핀 결정립의 에지 미스매치 사이에 유체 연결된 일련의 갭을 포함하며, 상기 나노채널은 투과성 그래핀 필름의 한 면으로부터 다른 면으로의 유체 통로를 제공한다. 나노다공성 그래핀 필름 또는 나노채널 그래핀 필름은 종래의 막 기판에 의해 지지될 수 있다.

[0084] 제5 양태에 따라, 본 발명은 공급수가 공급 측으로서 연속 투과성 그래핀 필름과 접촉하도록 본 발명에 따른 투

과성 그래핀 필름 또는 투과성 막에 상기 공급수를 제공하는 단계, 물을 여과액 측으로 투과성 막을 통해 통과시켜 여과액을 제공하는 단계, 및 이에 의해 오염물이 공급수 측에 보유되는 단계를 포함하는 오염물로 오염된 공급수를 정화하는 방법을 제공한다.

[0085] 바람직하게는, 방법은 막 증류이며 공급수는 여과액에 비해 고온에서 투과성 막에 제공된다.

[0086] 더 바람직한 실시양태에서, 공정은 막 증류이며, 공급수는 여과성 막에 비해 고온에서 투과성 막에 제공되고, 연속 투과성 그래핀 필름은 공급수 측으로부터 여과액 측을 열적으로 절연하도록 작용한다.

[0087] 공급수는 예를 들어 계면활성제, 오일 또는 석유 또는 계면활성제, 오일 또는 석유 제품의 잔류물과 같은 무기 및 유기 종의 범위를 함유할 수 있다. 무기 종의 구부피인 예는 Na^+ 및 Cl^-를 포함한다.

[0088] 일 실시양태에서 공급수는 산업 폐수 또는 탈염을 위한 물이다. 예를 들어, 산업 폐수는 광업, 농업 또는 물질 가공에서 나온 것 일수 있다.

[0089] 특히 바람직한 일 실시양태에서, 공급수는 해수이며 오염물은 염이다. 본 발명의 투과성 막은 역삼투 및 특히 더, 막 증류와 같은 탈염 공정에서 특히 적당하다.

[0090] 방법은 매우 높은 pH(pH 9 초과 내지 약 pH 13) 또는 매우 낮은 pH (pH 5 미만 내지 약 pH 2)의 경우 또는 공급수가 생리학적 pH 범위(pH 5-9)를 벗어난 산성 또는 염기성의 경우에 적용 가능하지만 여과 방법은 임의의 pH에서 적용 가능하다는 것이 이해될 것이다.

[0091] 본 발명의 방법에서, 막의 투과성 그래핀 측은 pH 2 내지 pH 13 또는 pH 3 내지 10 또는 pH 4 내지 9와 같은 광범위한 범위의 pH에 걸쳐 전하 중성을 유지한다.

[0092] 여과될 오염물은 수화 또는 용매화된 이온일 수 있다. 특히 더, 여과될 오염물은 0.9 nm^3 초과의 반경을 갖는 수화 또는 용매화된 이온이다.

[0093] 제6 양태에 따라, 본 발명은 공급수가 공급 측으로서 연속 투과성 그래핀 필름과 접촉하도록 본 발명에 따른 투과성 그래핀 필름 또는 투과성 막에 상기 공급 용액을 제공하는 단계, 물을 여과액 측으로 투과성 막을 통해 통과시켜 여과액을 제공하는 단계, 및 이에 의해 수화 또는 용매화된 이온이 공급수 측에 보유되는 단계를 포함하는 수화 또는 용매화된 이온을 함유하는 공급 용액을 분리하는 방법을 제공한다.

[0094] 또 다른 양태에서, 본 발명은 1-40개 층의 그래핀을 포함하며 상기 필름을 통해 연장하는 복수의 기공 또는 채널을 갖는 연속 투과성 그래핀 필름을 제공한다.

[0095] 바람직하게는 기공은 5-100㎚의 개구부 크기를 갖는다. 바람직하게는, 기공 밀도는 필름 전체에 걸쳐 균일하며, 더 바람직하게는 기공 밀도는 50 내지 220 기공/㎛이다.

[0096] 특히 더, 이 양태에서, 본 발명은 1-5개 층의 그래핀을 포함하며 필름을 통해 연장하는 복수의 기공을 갖는 연속 투과성 나노다공성 그래핀 필름을 제공하며, 기공은 5-100㎚의 개구부 크기를 갖는다.

[0097] 본 발명은 또한 증기가 금속 기판과 접촉하도록 탄소 원으로부터 탄소함유 증기를 생성하는 온도로 밀폐된 주위 환경에서 금속 기판 및 과잉 탄소 원을 가열하는 단계, 그래핀 격자를 형성하기에 충분한 시간 동안 온도를 유지하는 단계, 및 감압 하에 그래핀 격자를 플래시 냉각하여 증착된 투과성 나노다공성 그래핀 필름을 형성하는 단계를 포함하는 증착된 투과성 나노다공성 그래핀 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0098] 바람직하게는 가열은 가열 구역 내에서 유지되고 플래시 냉각은 냉각 구역에서 발생한다.

[0099] 바람직하게는 주위 환경은 대기압에서의 공기 또는 진공이다. 가장 바람직하게는, 주위 환경은 대기압에서의 공기이다.

[0100] 한 실시양태에서, 주위 환경은 대기압에서의 공기이다. 본 발명이 공기와 관련하여 기술되어 있지만, 인공적으로 제조된 가스 또는 공기의 작용을 모방하는 가스의 조합을 원하는 경우 사용할 수 있다. 이러한 인공적인 가스의 조합은 주위 압력에서의 공기에 의해 달성되는 효과를 모방하는 압력에서 사용할 수 있다.

[0101] 또 다른 실시양태에서, 주위 환경은 가열 전에, 바람직하게는 1㎜ Hg 미만으로 진공된 챔버이다.

[0102] 금속 기판은 전이 금속 기판일 수 있으며, 바람직하게는 금속 기판은 니켈 또는 구리이고, 가장 바람직하게는 니켈이다. 금속 기판은 임의의 적합한 형태, 예를 들어 편평한 포일 또는 와이어일 수 있다.

[0103] 금속 기판이 니켈이라면 주위 환경은 대기압에서의 공기이다. 바람직하게는, 금속 기판은 순도 99% 이상의 니켈이고, 가장 바람직하게는 금속 기판은 다결정질 니켈이다.

[0104] 대안적으로, 금속 기판은 구리이고 주위 환경은 밀폐 및 가열 전에 진공된 챔버이다.

[0105] 탄소 원은 유리하게는 바이오매스이거나 또는 바이오매스 또는 정화된 바이오매스로부터 유래될 수 있다. 바이오매스 또는 정화된 바이오매스는 예를 들어 대두유와 같은 장쇄 트리글리세리드(지방산)이거나, 또는 그것은 셀룰로오스 물질일 수 있다. 재생 가능한 바이오매스가 사용될 수 있다. 탄소 원은 임의의 형태, 예컨대 액체 또는 고체 형태일 수 있으며 일반적으로 액체가 유리한 것으로 간주된다.

[0106] 방법은 공급원료 가스가 없다. 본원에서 사용된 바의 "공급원료 가스"는 에칭, 블랭킷화 또는 탄소 원 물질로서 CVD 공정에서 전형적으로 사용되는 임의의 정화된 가스를 포함하며 용어는 구체적으로 이것으로 제한되는 것은 아니지만 수소 가스, 아르곤 가스, 질소 가스, 메탄 가스, 에탄 가스, 에틸렌 가스 및 아세틸렌 가스를 포함한다.

[0107] 바람직하게는 가열 단계는 탄소 과잉 환경을 사용한다. 가열 단계 동안 금속 기판 및 탄소 원은 모두 하나의 가열 구역에 위치하는 것이 바람직하다.

[0108] 바람직하게는 밀폐된 환경은 석영, 유리 또는 다른 절연성 내열 용기와 같은 불활성 용기이다. 가장 바람직하게는 밀폐된 환경은 석영 튜브에 함유된다.

[0109] 바람직하게는 금속 기판 및 탄소 원을 650℃-900℃ 범위, 예컨대 800℃ 또는 900℃로 그래핀 격자를 형성하기에 충분한 온도로 가열한다. 그래핀 격자를 형성하기에 충분한 온도를 적합한 시간, 이상적으로 0-3 분 동안 유지한다.

[0110] 바람직하게는 플래시 냉각은 25℃/분-100℃/분의 속도이다.

[0111] 바람직하게는, 그래핀 격자는 가열 구역에서 감압 하의 냉각 구역으로 격자가 전사함에 의해 감압 하에 플래시 냉각된다.

[0112] 본 발명은 증기가 금속 기판과 접촉하도록 탄소 원으로부터 탄소함유 증기를 생성하는 온도로 밀폐된 주위 환경에서 금속 기판 및 과잉 탄소 원을 가열하는 단계, 그래핀 격자를 형성하기에 충분한 시간 동안 온도를 유지하는 단계, 및 그 후 감압 하에 그래핀 격자를 플래시 냉각하여 증착된 투과성 나노다공성 그래핀 필름을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된 1-5개 층의 그래핀 상기 필름을 포함하는 연속 투과성 나노다공성 그래핀 필름을 제공한다.

[0113] 또 다른 양태에서, 본 발명은 투과성 그래핀 필름의 한 면으로부터 다른 면으로의 유체 통로를 제공하는 나노채널 및 나노기공을 갖는 연속 투과성 그래핀 필름을 제공한다. 필름은 예를 들어 1-40개 층의 그래핀을 함유할 수 있다.

[0114] 본 발명은 또한 연속 투과성 그래핀 필름에 의해 오버레이된 투과성 지지 막을 포함하는 투과성 막을 제공하며, 상기 연속 투과성 그래핀 필름은 이를 통해 연장되는 복수의 나노채널 또는 나노기공을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0115] 도 1a는 본 발명의 나노다공성 투과성 그래핀의 단면도를 나타낸다.

도 1b는 본 발명의 투과성 막의 제조에 적합한 나노채널 투과성 그래핀 구조의 단면도를 나타낸다.

도 2는 본 발명의 나노다공성 및 나노채널 투과성 그래핀을 제조하기 위해 사용된 장치를 나타낸다.

도 3a는 본 발명의 나노다공성 투과성 그래핀을 제조하기 위해 사용된 시간 및 온도 프로파일을 나타낸다.

도 3b는 본 발명의 나노채널 투과성 그래핀을 제조하기 위해 사용된 시간 및 온도 프로파일을 나타낸다.

도 4a 및 4b는 각기 결정질 도메인의 성장 및 그래핀 시이트 에지의 미스매칭을 나타낸다.

도 5는 본 발명의 나노채널 그래핀의 TEM을 나타내며, 특히 그래핀 시이트의 에지 미스매치를 식별하는 것으로 (a) 스케일은 50 nm, (b) 스케일은 10 nm이다.

도 6은 본 발명의 투과성 막의 제조에 적합한 나노채널 투과성 그래핀을 포함하는, 다양한 그래핀에 대한 성장 파라미터를 나타낸다.

도 7은 상이한 튜브형 퍼니스(tube furnace) 치수에 대하여 그래핀 형성을 위한 상이한 최소 전구체 양을 나타낸다.

도 8. 투과성 그래핀 필름 합성 도식 및 막 증류를 통한 오염방지, 물의 탈염 막으로서의 그의 사용. 도식 (a)는 대두유와 같은 재생 가능한 원으로부터 주위 공기 CVD 공정을 통해 다결정질 Ni 기판을 사용하는 투과성 그래핀의 합성을 설명한다. 합성된 투과성 그래핀 필름은 물의 탈염 시험을 위해 시판되는 PTFE 기반 MD 막으로 습식 전사시켰다. 그래핀 도메인의 오버랩 및 결정립 경계와 같은 독특한 그래핀 특징에 의해 물의 정화 및 탐염의 메커니즘이 가능하다고 믿어진다(b). 더욱이, CVD 그래핀의 소수성 및 면외 열 저항 특성은 오염방지, 장기간 플럭스 안정적인 MD 막 형성에 유리한 특징으로 이용된다.

도 9. 수증기의 투과 및 물의 탈염 및 정화를 가능하게 하는 투과성 그래핀 필름의 특성. 투과성 그래핀 필름의 몇몇 나노스코픽 특징은 물 투과 및 탈염을 가능하게 한다. 그래핀 필름의 마이크로스코픽 모폴로지는 SEM을 사용하여 조사하여, (a) 저배율 및 (b) 고배율로 PTFE 막 상의 그래핀 필름을 나타냈다. 그래핀 필름 표면상에 많은 리플이 관찰되고, 그래핀 필름의 높은 투명도는 하부 PTFE 막을 관찰할 수 있게 한다. (c) 저배율에서 TEM 이미지, 및 각각의 (d) 명시야 및 (e) 암시야 이미지는 수증기 통로를 위한 채널을 형성하는 결정립 경계의 오버랩에 해당하는 많은 두꺼운 암흑선을 갖는 많은 작은 그래핀 도메인을 나타낸다.

도 10. 투과성 그래핀 필름에서 나노채널을 형성하는 오버래핑 도메인의 상세한 TEM 특성평가. (a) 투과성 그래핀 필름에서 연장된 나노채널을 형성하는 오버래핑 도메인 경계(보다 어두운 콘트라스트 영역)의 TEM 이미지. SAED 패턴(및 보충 정보의 관련 라인 프로파일)은 (b) 29.5° 의 회전축을 갖는 단일 층 그래핀, (c) ~250 nm 폭의 나노채널을 형성하는 오버랩된 도메인, (d) -7.6° 및 25.1° 의 회전축을 갖는 터보스트레이트 이중 층 그래핀으로서 표지된 영역을 확인한다. 보다 어두운 콘트라스트 영역은 단일 층에서 이중 층으로의 전이 및 피처의 어느 한 쪽에서 각각의 회전축으로 시프트함에 의한 오버래핑 오배향된 그래핀 도메인 경계 또는 나노채널로서 확인된다. 삽입도는 도메인의 등가 회전이지만 좁은 나노채널 폭을 갖는 오버래핑 도메인 경계의 대표적인 다이어그램을 나타낸다.

도 11. 투과성 그래핀 필름의 추가적인 구조적 특징. 그래핀 필름의 추가적인 특성평가는 이들의 거친 표면 질감과 두께 변화를 나타낸다. 이들 특징은 수증기 투과를 위한 병목 영역을 생성하는데 유리하다. 복수의 나노결정질 도메인의 존재는 수증기 투과를 위한 다수의 채널의 존재를 시사한다. (a) 운모 기판상에 증착된 그래핀 필름의 에지의 AFM 토포그래피 이미지; 이미지의 좌측에서 어두운 영역은 운모 기판이다; 더 밝은 영역은 그래핀 필름이고, 밝은 점은 습식 전사 공정으로부터의 잔류물일 가능성이 가장 높다. (b) AFM 이미지(a)의 상대 높이 히스토그램. 대략 0 nm 높이의 높은 좁은 피크는 운모 기판을 나타내고, 더 넓은 분포는 그래핀 필름을 나타내며, 18 nm 높이 까지의 꼬리는 습식 전사 공정 잔류물일 가능성이 가장 높다. (c, d) *ID/IG* 및 *I2D/IG*의 강도비의 라만 스펙트럼 매핑 분석.

도 12. 상이한 오염 환경(고농도 염수, SDS 농도가 높은 염수, 미네랄 오일 농도가 높은 염수)에서 시판되는 MD 막 및 투과성 그래핀 기반 막의 탈염 성능 비교. 시판되는 PTFE 기반 MD 막 및 투과성 그래핀 기반 막의 수증기 플럭스 및 염 배제(salt rejection) 성능. 72시간 동안의 DCMD공정에서 공급물로서 70 gL^{-1}의 NaCl 용액을 사용한 (a) 시판되는 PTFE 기반 MD 막 및 (b) 투과성 그래핀 기반 막. 공급물로서 70 gL^{-1} NaCl 용액 및 1 mM 소듐 도데실 술페이트(SDS: sodium dodecyl sulfate)를 사용한 (c) 시판되는 PTFE 기반 MD 막 및 (d) 투과성 그래핀 기반 막. 이들 DCMD 시험의 유속은 공급물 및 투과 스트림에서 6 Lh^{-1}로 양자를 유지하였다. 48시간 동안 DCMD 공정에서 70 gL^{-1}의 NaCl 및 1 mM $NaHCO_3$와 함께 1 gL^{-1} 미네랄 오일을 함유하는 공급 용액을 사용한 DCMD 공정에서 (e) 시판되는 PTFE 기반 MD 막 및 (f) 투과성 그래핀 기반 막. 공급 및 투과 온도는 각기 60℃ 및 20℃이었다. 이들 DCMD 시험의 유속은 공급 및 투과 스트림에서 모두 30 Lh^{-1}로 유지하였다. 본 결과는 투과성 CVD 그래핀 기반 막이 급속한 수증기 투과 및 양호한 염 배제를 가능하게 하면서 강한 오염방지 특성을 나타낸다는 것을 입증한다.

도 13. 시드니 항구로부터의 미처리된 염수를 사용한 시판되는 MD 막 및 투과성 그래핀 기반 막의 탈염 성능 비교. 시드니 항구 영역으로부터의 미처리된 해수를 사용하는 막 증류 성능. 72시간의 DCMD 공정에서 (a) 시판되는 PTFE 기반 MD 막 및 (b) 투과성 그래핀 기반 막의 수증기 플럭스 및 염 배제 성능. 공급 및 투과 온도는 각기 60℃ 및 20℃이었다. 모든 DCMD 시험의 유속은 공급 및 투과 스트림에서 30 Lh^{-1}로 양자를 유지하였다. 본 결과는 긴 작동 시간에 걸쳐 높고 안정적인 수증기 플럭스로 투과성 그래핀 필름의 강력한 오염방지성을 다시 입

증한다. 더욱이, 안정한, 100% 염 배제율이 유지된다.

도 14. 투과성 그래핀 및 시판되는 MD 막의 표면 특징 및 모폴로지를 나타내는 추가적인 SEM 이미지. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 중합체로 구성된 시판되는 MD 막, 시판되는 PTFE 기반 MD 막/투과성 그래핀 접합부의 상부에서 넓은 면적의 균일한 피복 그래핀을 나타내는 SEM 이미지 및 원래의 PTFE 기반 MD 막의 SEM. (a) PTFE 막 상의 투과성 그래핀 필름의 넓은 면적 저배율 이미지. 많은 리플 유사 구조가 존재하는 것이 명백하다. (b) 그래핀과 PTFE 막 사이의 경계. (c) PTFE 막의 고 배율 SEM 이미지, 미세다공성 웹 유사 구조가 명백하다.

도 15. 막 시험에 사용되는 소수의 다층(few-multi layer) 그래핀 필름에서 결정립 경계의 오버래핑을 나타내는 추가적인 TEM 이미지. Cu TEM 그리드 상에 넓은 면적의 그래핀을 나타내는 TEM 이미지, (적색 화살표) 그래핀 결정립 경계의 미스매치된 오버래핑의 영역을 나타내는 TEM 이미지상의 암흑선을 지시함.

도 16. 주로 나노채널을 갖는 단일 또는 이중 층 그래핀 이미지의 TEM. 나노채널을 갖는 단일 층 내지 이중 층 그래핀은 그래핀 도메인 경계의 오버래핑 존재를 명확하게 입증하기 위해 합성되었다. 보다 어두운 콘트라스트 영역의 스트립은 나노채널(적색 화살표)을 나타낸다.

도 17. 레이스 상 탄소 TEM 그리드에서 주로 단일 또는 이중 층 그래핀의 저 배율 TEM 이미지의 몽타주. 보다 어두운 콘트라스트의 연장된 선을 나타내고 (b)에서 적색으로 강조 표시된 영역은 그래핀 시이트의 접힘 또는 오버래핑 도메인 경계(나노채널)이며 SAED 분석을 통해 확인할 수 있다. 다층은 또한 보다 어두운 콘트라스트 및 한정된 뚜렷한 각진 에지를 갖는 영역으로서 시각적으로 표시된다.

도 18. 투과성 그래핀의 광학 투과 스펙트럼. 전사 후 유리 슬라이드로부터 취한 투과성 그래핀 필름의 광학 투과율. 샘플링 면적은 2 cm^2 이었다. 85 %의 투과율은 소수의 층 내지 다층 그래핀 필름을 시사한다.

도 19. 투과성 그래핀 샘플의 선택된 영역에서 취한 개별 라만 스펙트럼. 라만 스펙트럼은 그래핀의 층 수의 변화를 갖는 다층 그래핀의 존재를 시사한다.

도 20. 물의 탈염 및 정화를 위한 시험 설정. 시험은 투과성 그래핀 필름이 공급 및 투과 측 사이에 배치된 연속 교차 유동 시스템에서 수행하였다.

도 21. 염수, SDS/염수 혼합물 및 미네랄 오일/염수 혼합물을 사용한 원래의 PTFE 막의 반복 MD 실험. 모든 오염 실험을 2회 반복하여 원래의 PTFE 기반 막 성능의 재현성을 입증하였다. (a, b)는 염수(70 gL^{-1}의 NaCl)를 사용한 반복 실험을 입증한다, (c, d)는 SDS/염수 혼합물(1mM SDS/70 gL^{-1}의 NaCl)을 사용한 반복 실험을 입증한다. 결과는 막 성능의 급속한 저하가 관찰됨을 보여준다. 유사하게, (e, f)는 미네랄 오일/염수 혼합물(70 gL^{-1}의 NaCl 및 1 mM $NaHCO_3$와 함께 1 gL-1 미네랄 오일)을 사용한 반복실험을 입증한다. 결과는 막을 통한 오일의 통과를 입증하는 TOC 레벨의 증가에 따라 48시간에 걸쳐 염 배제가 85~90%로 저하됨과 함께 수증기 플럭스의 유의한 감소가 관찰되었음을 나타낸다.

도 22. 염수, SDS/염수 혼합물 및 미네랄 오일/염수 혼합물을 사용한 투과성 그래핀 막의 반복 MD 실험. 모든 오염 실험을 2회 반복하여 투과성 그래핀 기반 막 성능의 재현성을 입증하였다. (a, b)는 염수(70 gL^{-1}의 NaCl)를 사용한 반복 실험을 입증한다, (c, d)는 SDS/염수 혼합물(1mM SDS/70 gL^{-1}의 NaCl)을 사용한 반복 실험을 입증한다. 결과는 >99.9% 염 배제를 갖는 안정한 물 플럭스가 72시간 동안의 MD 작동으로 달성됨을 나타낸다. 유사하게, (e, f)는 미네랄 오일/염수 혼합물(70 gL^{-1}의 NaCl 및 1 mM $NaHCO_3$와 함께 1 gL-1 미네랄 오일)을 사용한 반복실험을 입증한다. 이 경우, 투과한 물의 TOC도 또한 모니터링하여 MD 작동 48시간에 걸친 오일 배제를 나타내었다. 결과는 48시간에 걸쳐 안정적인 오일 배제와 함께 > 99.9 %의 염 배제와 수증기 플럭스의 약간의 감소가 관찰되었음을 나타낸다.

도 23. 상이한 교차 유동 및 상이한 공급 온도에서 투과성 그래핀의 막 성능. 투과성 그래핀 기반 막에서 수증기 수송에 영향을 미치는 요인들을 조사하기 위해, (a) 공급된 물의 교차 유속 및 (b) 수증기 투과의 변화를 확인하기 위한 공급수 온도와 같은 상이한 공정 파라미터를 변화시켰다. 결과는 물 스트림의 교차 유속이 증가함에 따라 수증기 플럭스가 증가함을 나타낸다. 유사하게, 공급수의 온도가 증가함에 따라, 수증기 플럭스도 또한 증가 되었다. 모든 경우에, 안정한 수증기 플럭스는 MD 작동 기간 내내 투과성 그래핀 기반 막에 대하여 투과측에서 유지되었다. 모든 시험은 염수 용액 (70 gL^{-1}의 NaCl)으로 수행하였다.

도 24. 미네랄 오일/염수 혼합물 및 SDS/염수 혼합물을 사용한 시판되는 PVDF 기반 MD 막 시험. 또 다른 널리 사용되는 MD 막은 PVDF 기반 MD 막(듀라포어)이다. (a) 미네랄 오일/염수 혼합물 및 (b) SDS/염수 혼합물 하의 시판되는 PVDF 기반 막 시험은 표면 장력이 낮은 액체에 대한 오염 문제는 PTFE 기반 MD 막에만 국한되는 것이 아니라 MD 막에 대한 일반적인 문제임을 입증하기 위해 수행하였다. 결과는 (a) 미네랄 오일/염수 혼합물 및 (b) SDS/염수 혼합물 모두에 대해 염 배제의 감소와 함께 유의한 플럭스 감소가 관찰되며, 짧은 MD 작동 기간 내에 막 파손을 나타냄을 보여준다.

도 25. 입자 크기 분포를 갖는 실험에 사용된 미네랄 오일/염수 혼합물 및 시험 후 미네랄 오일/염수 혼합물을 사용한 투과성 그래핀의 사진. (a)는 안정한 오일 에멀션이 형성되어 있는 것을 볼 수 있는 바와 같이 실험에 사용된 미네랄 오일/염수 혼합물의 사진을 나타낸다. (b)는 78nm 내지 180nm 크기의 소수 함유물과 함께 오일 함유물이 거의 1 내지 3μm 크기임을 나타내는 오일 크기 분포 곡선을 나타낸다. (c)는 시험 후 투과성 그래핀의 사진이다. 48시간에 걸친 여과 시험에서, 그래핀 필름의 표면에 상당한 오일 함유물이 보인다.

도 26. 시드니 항구에서 120시간 동안 수집된 해수를 갖는 투과성 그래핀의 장기 막 성능. 투과성 그래핀 기반 막의 실제 적용성 및 장기 안정성을 입증하기 위해 시드니 항구에서 수집한 해수로 장기(120시간, 5일) 막 성능 시험을 수행하였다. 결과는 투과성 그래핀을 통해 MD 작동 120시간에 걸쳐 안정한 물 플럭스는 물론 > 99.9%의 안정한 염 배제가 달성되어 오염방지, 장기 안정 막 물질로서 투과성 그래핀의 우수한 능력을 나타낸다는 것을 보여준다.

도 27. 투과성 그래핀 필름의 AFM 토포그래피 측정. 운모 기판상의 그래핀 필름의 단면 프로파일을 도 3a로부터 추출하였다. AFM 토포그래피 측정은 투과성 그래핀 필름 표면이 거침을 나타내며, 이는 0.7 nm 내지 3.7 nm 범위의 그래핀 필름의 높이 변화에 의해 반영된다. 습윤 전사 잔류물은 수 nm 높이었다. 투과성 그래핀 필름의 거친 표면은 수증기 투과를 위한 유리한 모폴로지를 생성한다.

도 28. MD 막에 투과성 그래핀을 혼입시키는 추가 이점.

고온의 공급수를 사용한 MD 실험을 나타낸다.(공급수 온도 90℃) 투과된 증기 플럭스 및 막 표면의 공급물의 온도 및 투과 증기 온도는 MD 작동 4시간에 걸쳐 기록되었다. 모든 시험은 염수 용액(70 gL^{-1}의 NaCl)을 사용하여 수행되었다. 그 후 실제 공급 수 및 투과 증기 플럭스의 온도 차이는 MD 작동 시간에 걸쳐 계산하였다. 첫째, (a) 수증기 플럭스 곡선은 원래의 PTFE 막에 대한 습윤 거동을 나타내며, 4시간에 걸쳐 수증기 플럭스에서의 급격한 증가를 나타내고, 막은 높은 공급 온도에서 안정한 성능을 유지하지 못한다. 그러나 투과성 그래핀 필름이 혼입된 경우, MD 작동 기간 동안 높은 안정적인 수증기 플럭스가 유지되어, 고온 구배 하에 투과성 그래핀 기반 막의 우수한 막 안정성을 입증하며, 이는 MD 공정의 안정한 작동 온도 윈도우를 잠재적으로 넓힐 수 있다. (b)는 원래의 PTFE 막 및 투과성 그래핀 기반 막에 대해 기록된 실제 온도 차이를 나타낸다. 결과는 투과성 그래핀이 MD 작동 기간 전체에 걸쳐 원래의 PTFE 막과 비교하여 더 높은 온도 구배를 유지할 수 있었으며, 이는 MD 공정에서 그래핀 필름을 사용하는 것의 잠재적인 열적 이점을 입증함을 보여 주었다.

도 29. 투과성 그래핀/PTFE 막 및 원래의 PTFE 막의 기계적 강도 측정. 투과성 그래핀 혼입 후 막의 기계적 강도의 변화를 조사하기 위해, (a) 원래의 PTFE 막 및 (b) 투과성 그래핀 혼입 후에 기계적 강도 시험을 수행하였다. 결과는 투과성 그래핀 필름이 혼입될 때 막의 기계적 강도의 미미한 개선을 보여준다. 벌크 (120 μm 두께) PTFE 막과 비교하여 투과성 그래핀 필름(수 nm 두께)의 얇은 성질로 인해 개선이 미미하였다.

도 30. 투과성 그래핀 필름/PTFE 막 및 시판되는 PTFE 막의 접촉 각 측정. 상부: 그래핀/PTFE 막. CA 81.3 +/- 0.51 도. 하부: PTFE 막만 해당. CA 131.32 +/- 8.63 도. 투과성 그래핀 필름은 PTFE 막 보다 더 친수성인 것으로 나타났다.

도 31. SDS/염수 혼합물하에 시험 후 샘플의 라만 분석. 원래의 PTFE 막 및 투과성 그래핀 표면에 대한 SDS의 상이한 흡착 거동을 정성적으로 시각화하기 위해, 라만 분석을 시험 (72 시간) 후 SDS/염수 혼합물하에 시험한 샘플에 대해 수행하였다. (a, b)는 (a) 원래의 PTFE 막 및 (b) 투과성 그래핀/PTFE 막의 시험 후 샘플의 일부를 나타낸다. (c, d)는 시험 후 (c) 원래의 PTFE 막 및 (d) 투과성 그래핀/PTFE 막의 개별 라만 스펙트럼을 나타낸다. 그 후 흡착 거동의 차이를 정성적으로 검증하기 위해, SDS 피크 강도의 라만 영역 매핑을 시험 후 (e) 원래의 PTFE 막 및 (f) 투과성 그래핀/PTFE 막 샘플에 대하여 수행하였다. 결과는 투과성 그래핀/PTFE 막의 경우와 비교하여 원래의 PTFE 막에 대해 상당히 높은 SDS 피크 강도가 관찰되었음을 나타낸다. 이들 발견은 원래의 PTFE 막에 SDS 흡착이 현저하게 높다는 것을 시사하고 있으며, SDS 분자와 PTFE 막 표면 및 투과성 그래핀 표면 간의 상이한 흡착 상호 작용을 나타낸다.

도 32. 투과성 그래핀 및 원래의 PTFE 막의 제타 전위 측정. 제타 전위 측정은 본 발명의 그래핀 필름이 다양한 pH 조건에서 대략 2-4 mV의 거의 평평한 선으로 도시된 다양한 pH 조건하에서 거의 무시할 수 있는 전하(전하 중성)를 나타낸다는 것을 보여준다. 원래의 PTFE 막은 다양한 pH 조건하에 음의 표면 전하를 나타낸다.

도 33. PTFE 막에 1 cm^2의 투과성 그래핀을 통합하는 비용 분석(US $).

도 34. 공급 용액으로 사용되는 경질 원유 및 미네랄 오일 간의 주요 물리화학적 성질의 비교.

도 35. 시드니 항구로부터의 해수의 조성 분석

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0116] **설명**

[0117] 본 발명은 저비용, 고효율의 나노다공성 및 나노채널 그래핀 및 이들 그래핀으로부터 제조된 막, 특히 물의 탈염을 포함하여 물의 여과 및 정화에 적합한 막에 관한 것이다. 그래핀 필름은 주위 공기 환경에서 단일 단계의 급속 열 공정으로 합성되며, 재생 가능한 형태의 바이오매스, 대두유를 전구체로 사용할 수 있다. 이 공정에는 임의의 압축가스가 필요하지 않다. 더 중요하게는, 이 공정에서 개발된 그래핀은 물 수송용 그래핀 필름에 나노기공을 생성하기 위한 임의의 합성 후 처리를 포함하지 않는다.

[0118] 오히려 본 발명의 막의 그래핀 층은 수증기 투과를 가능하게 하고 소수성 막을 필요로 하는 막 증류(MD)와 같은 탈염 공정에서 그의 유리한 성능을 용이하게 하는 미세 구조 특징의 독특한 조합을 나타낸다.

[0119] 역삼투(RO: Reverse osmosis) 및 MD는 물을 정화 할 수 있는 기술이다 - 실용적인 의미에서, 이들은 탈염 방법이다. 둘 다 소금물 또는 다른 종류의 염수 용액이 막과 접촉하고, 막의 여과액 측에서 탈염된, 이상적으로 음용 가능한 물을 수집하는 것을 포함한다.

[0120] RO는 압력 구동 공정이며, 염수 공급 측에서의 높은 삼투압과 순수한 여과 액 측에서의 낮은 삼투압 사이의 자연적 유동 구배에 대응하기 위해 적용된 압력이 사용된다. RO 막에 적용되는 고압으로 인해, 이들은 오염 및 막힘에 특히 취약하다. 필요한 높은 작동 압력을 달성하고 유지하는 것도 또한 복잡하며 상당한 양의 에너지가 필요하다. 물의 탈염을 위한 RO 막의 사용은 또한 예를 들어 매우 높은 농도의 NaCl을 갖는 잔류 용액의 생성을 초래한다. 이들 초 농축 염 용액은 환경에 매우 유해하며 폐기 측면에서 중대한 문제가 있다.

[0121] 그에 반해, MD는 열 구동 공정이며 그 자체로 환경에 유해할 수 있는 폐기해야하는 용액을 생성한다. 이 경우, 삼투압 차에 대항하기 위해 압력이 아니라 열이 사용된다. MD는 비교적 낮은 온도, 예를 들어 염수 용액이 간단한 태양열로 달성할 수 있는 온도의 유형에서 실행할 수 있다. 대량의 염수 물질이 생성되지 않는 방식으로 MD 시스템을 작동하는 것도 또한 가능하다.

[0122] MD에서, 수증기가 막을 통과한다. 이와 같이, 막이 소수성이어야 한다는 요건 외에, 공정은 막의 화학적 성질에 비교적 민감하지 않지만, 바람직하지 않은 종이 막을 통과하는 것을 허용하지 않아야 하기 때문에 기공 크기가 중요하다.

[0123] MD는 역삼투(RO) 및 다양한 탈염 공정에서 얻은 해수, 산업 폐수 및 소금물의 처리(탈염 및 정화)에 특히 유망한 급속히 출현하고 있는 기술이다.[7] MD 공정에서, 물의 정화는 다공성 및 소수성 막을 가로지르는 증기압 구배에 의해 구동된다. 이러한 상황은 고온 공급 용액 및 투과 스트림의 평행 유동에 의해 생성되며, 여기에서 수증기는 막의 고온 공급 측의 경계면에서 형성되고 반대의 차가운 투과 측으로 수송된다.[8]

[0124] MD 공정의 주요 유리한 특징은 공급 용액의 염도에 거의 독립적인 물 생성, 및 용해된 염, 유기물, 콜로이드와 같은 대부분의 비휘발성 구성 성분을 배제할 수 있는 가능성(단일 여과 공정으로 깨끗한 물을 생성할 수 있는 기술) 및 저급 폐열을 이용하여 공정을 추진하는 능력을 포함한다. 이들 장점으로 인해 MD는 다양한 물 처리 적용에서 액체 배출 제로의 탈염 및 정화 공정을 위한 유망한 녹색 기술을 가능하게 한다.[9]

[0125] 본 발명의 투과성 막은 종래의 MD 막 상에 배치된 투과성 그래핀 층으로부터 형성된다. 투과성 그래핀 층은 제어된 에지 미스매치로부터 형성된 나노채널을 갖는다. 각 층 사이의 에지 미스매치는 그래핀 시이트들 사이의 평면 공간으로 물이 유입되도록 허용하며, 이는 약 0.34nm의 간격을 두고 있고, 간격은 물과 같은 작은 종의 통과에 유리하게 적합하지만, 수화된 이온 또는 더 큰 분자와 같은 더 큰 종은 배제한다. 그래핀 층은 비 결합 상호작용을 통해 MD 막에 보유되며, 접착을 유지하기 위한 다른 메커니즘은 필요하지 않다. MD 막은 그래핀보다

더 큰 기공을 갖고, 따라서 더 큰 종의 배제에 관여하지 않기 때문에, 원자적으로 얇은 그래핀 층에 대한 기계적 지지를 제공하는 기능이 있다.

[0126] 이와 같이, 그래핀 층의 모폴로지는 본 발명의 성공에 중요하다. 본 발명은 출원인의 이전 출원 PCT/AU2016/050738에 개시된 그래핀 합성의 기본 공정을 출발점으로 이용하였으며, 이의 내용은 본원에 참조로 통합된다.

[0127] 증착 챔버에서 유리 탄소 밀도를 신중하게 제어하고, 제어된 소정의 온도 프로파일로 진공하에 증착된 물질을 냉각시킴으로써, 생성된 그래핀의 모폴로지를 제어할 수 있다는 것이 발견되었다.

[0128] 본 발명의 단순한 나노다공성 그래핀과 본 발명의 나노채널 그래핀 모두를 형성하는 공정은 모두 냉각 단계에서 차이가 발생하는 어닐링 공정이 종료될 때까지 동일한 공통 단계를 갖는다.

[0129] 증착 챔버에서 유리 탄소 밀도를 신중하게 제어하고, 제어된 소정의 온도 프로파일로 진공하에 증착된 물질을 냉각시킴으로써, 생성된 그래핀의 모폴로지를 제어하여 다공성 또는 나노다공성 형태의 그래핀을 생성하는 것이 가능하고 이들 모두는 필터 또는 투과성 막으로 사용하기에 우수한 잠재력을 갖는다는 것이 발견되었다.

[0130] 모폴로지의 한 유형에서, 본 발명의 그래핀 필름은 두께가 1-5개 층이고 1-5개 층 그래핀을 가로 질러 직접 뻗어있는 대략 5-100 nm 폭의 기공을 갖는다, 즉 기공은 각기 5-100 nm 폭 및 1-5의 그래핀 층 깊이이다. 이것은 본원에서 "나노다공성 그래핀"으로 지칭된다. 구조는 도 1a에 나타낸다.

[0131] 다른 유형의 모폴로지에서, 그래핀 필름은 2개 이상(예를 들어 2-10개) 층의 그래핀이며 나노채널에 의해 제공된다. 이것은 본원에서 "나노채널 그래핀"으로 지칭된다. 나노기공은 단순한 기공보다 구조적으로 더 복잡하지만, 증착 공정 동안 단순한 기공의 변형에서 유래한다. 나노채널 영역의 단면은 도 1b에 나타낸다.

[0132] 이론에 구속되고자 함이 없이, 어닐링 단계 동안, 그래핀은 다수의 핵생성 부위에서 금속 기판상에 형성되기 시작하고, 각각의 개별 나노결정질 도메인이 형성되기 시작하는 것으로 여겨진다. 이들 도메인의 배향은 정렬되거나 정렬되지 않을 수 있다. 이들은 도 4a에서 볼 수 있다. 이들 나노 결정 각각이 어닐링 단계 동안 성장함에 따라, 화살표로 나타낸 바와 같이, 이들의 에지는 바깥쪽으로 이동한다. 결국, 나노결정질 도메인은 서로를 따라 침식하기 시작한다. 도메인이 정렬하게 되면, 개별 나노결정질 도메인은 "완벽한 스티칭"으로 지칭되는 방식으로 결합될 것이다. 완벽한 스티칭이 발생하는 경우, 2개의 개별 나노결정질 도메인은 단일 나노결정질 도메인을 형성할 것이다. 각각의 나노 결정질 도메인은 대략 100nm 내지 500nm의 크기로 성장된다.

[0133] 나노채널은 각각의 연속 그래핀 내에서 형성하는 그래핀의 나노 결정질 구역의 결과로 발생한다. 각각의 후속 그래핀 층은 그 자체의 나노결정질 구역을 가지며 연속 필름의 미스매치 층의 일부 장소에서 후속 오버레이는 2-10층의 그래핀을 가로지르는 구불구불한 나노채널 경로의 확립을 초래한다.

[0134] 그러나 도메인이 정렬되지 않거나, 다시 말해, '미스매치'이며 결정이 지속적으로 성장하는 경우, 나노 결정질 도메인 중 하나가 다른 도메인 위에 그 자체가 오버레이될 것이다. 도 4b는 미스매치된 그래핀 도메인의 성장을 나타낸다. 그래핀 시이트는 약 0.37nm로 분리된다.

[0135] 본 발명에서, 그래핀 어닐링이 정지되고 진공이 적용되면, 그래핀 아래 시스템에서 혼입 가스가 그래핀 필름을 통해 배출된다. 후속적으로 기공화된 그래핀의 "스냅 냉각"은 단순 다공성 그래핀의 회수로 이어진다.

[0136] 본 발명의 다른 양태에서, 나노다공성 그래핀, 기공 형성까지의 메카니즘은 필연적으로 동일하지만, 고온에서 발생하는 지연 단계는 다공성 그래핀 구조를 "스냅 동결(snap freeze)"하지 않고 오히려 약간의 지속적인 성장 반응을 허용한다. 결정질 도메인의 제한된 재성장으로 인해 5 nm 내지 100 nm의 기공이 그래핀 시이트로 충전되고 결정립 경계 영역 근처에서 미스매칭된 에지의 형성을 초래한다. 이러한 방식으로, 도 1b에 나타낸 바와 같이, 필름의 모든 층을 통해 근접하게 미스매치하는 에지를 갖는 영역이 형성된다.

[0137] 물 분자는, 예를 들어, 그래핀 층 사이의 채널을 통과할 수 있으며 미스매치된 에지에서 이와 같이 할 수 있다. 인접한 층에 미스매치가 존재하면, 물 분자도 또한 이를 통해 이동할 수 있다. 미스매치 영역이 가까울수록, 그래핀 층을 통과하기 위해 분자가 취해야 하는 구불구불한 경로는 더 짧아진다. 본 발명에서, 이전에 형성된 기공으로 인해, 나노채널 그래핀은 근접한 모든 층에서 미스매치된다.

[0138] 따라서 나노채널 그래핀의 채널 크기는 0.37 nm(그래핀 시이트의 일반적인 적층 거리)와 최대 약 3 nm 사이이며, 초기 데이터는 나노다공성 그래핀이 0.37-3 nm 막으로서 기능 함을 시사한다.

[0139] 또한, 이러한 서냉 단계를 제어함으로써, 그래핀 시이트 두께도 또한 제어될 수있다. 예를 들어, 냉각 속도가

느릴수록, 시이트는 더 두꺼워지고 그래핀의 오버랩 및 오버래핑도 또한 감소한다.

[0140] 투과성 여과 막의 제조에 사용하기에 특히 적합한 그래핀 모폴로지는 나노채널에 의해 투과성이 제공되는 2개 이상(예를 들어 2-10개) 층의 그래핀을 갖는 그래핀 필름이다. 이것은 본원에서 "나노채널 그래핀"으로 지칭된다. 나노채널 영역의 단면을 도 1b에 나타낸다.

[0141] 전술한 바와 같이, 나노다공성 및 나노채널 그래핀 물질을 형성하는 초기 단계는 동일하다. 단계는 이제 나노채널 그래핀 물질을 참조하여 기재된다. 본 발명의 방법은 오븐 내의 밀폐된 용기(1)에서 수행된다. 일반적인 구성은 도 2에 나타낸다.

[0142] 전형적으로, 용기(1)는 불활성 튜브, 예를 들어 석영, 알루미나, 지르코니아 또는 이와 유사한 것으로 제조된 튜브이다. 용기의 크기는 코팅되는 기판과 비교적 상용성이되도록 선택된다, 즉 용기 내의 사강(dead space)의 양을 최소화하는 것이 바람직하다.

[0143] 오븐은 용기를 800℃ 정도의 온도로 가열하기에 적합한 임의의 유형의 오븐 일 수 있다. 적합한 오븐의 한 유형은 열 CVD 퍼니스(OTF-1200X-UL, MTI Corp)인 것으로 밝혀졌으며, 이는 튜브형 용기를 가열하기에 적합하다. 적당한 튜브형 용기의 일례는 100 cm 길이 및 5 cm 직경의 석영 튜브이다.

[0144] 본 발명의 방법은 용기 내에 성장 기판(2) 및 탄소 원(3)을 서로 비교적 근접하게 배치하는 단계를 포함한다. 이들은 튜브에 직접 배치될 수 있거나, 보다 일반적으로, 튜브에 배치하기 전에 알루미나 도가니와 같은 불활성 도가니(4)에 배치된다. 그 후 용기를 밀폐하고 오븐에 넣거나, 대안적으로 오븐에 넣고 밀폐한다. 금속이 니켈인 경우, 가스 배출 또는 플러싱이 필요하지 않으며 공정의 개시에 밀폐된 용기 내의 대기는 공기이다. 일반적인 기계적 밀폐로 충분할 것이다. 상당한 압력 차이를 견딜 수 있도록 용기를 밀폐할 필요는 없다.

[0145] 금속 기판(금속 포일 또는 금속 와이어) 및 탄소 원은 서로 인접하게 배치된다. 기판 및 탄소원 모두가 가열 구역 내에 있는 한 정확한 거리는 중요하지 않다. 탄소원으로부터 증기의 급속한 열팽창으로 인해, 증기 농도는 가열 구역에 걸쳐 상당히 일정할 것이다. 필요하다면 가열 구역 내에서 전구체의 유동을 보조하기 위해 어느 정도의 진공도가 적용될 수 있다.

[0146] 용기 내에서 탄소 원 및 기판의 위치는 용기가 오븐에 있을 때 탄소 원 및 기판 모두가 동시에 가열 구역(5) 내에 있도록 하여야 한다.

[0147] 기판은 금속 기판, 가장 바람직하게는 전이 금속 기판, 예를 들어 니켈 기판이다. 본 발명자들에 의해 99.5 % 이상의 순도를 갖는 니켈을 사용함으로써 얻을 수 있는 이점이 거의 없다는 것이 확립되었다. 99.9 % 이상의 순수 니켈이 본 발명에서 사용하기에 적합하지만, 99.5 % 또는 99 % 순수 니켈에 비해 인식할 수 있는 장점은 없으며, 이는 더 고순도인 물질의 비용의 일부로 이용할 수 있다.

[0148] 기판(2)은 상당히 얇을 수 있다. 적합한 기판의 한 유형은 다결정질 Ni 포일 (25 μm, 99.5 %) 또는 다결정질 Ni 포일(25 μm, 99 %)이다.

[0149] 이론에 구속되고자 함이 없이, Ni는 탄화수소 종을 그래핀 합성에 필수적인 더 작은 구축 단위로 분해하기 위한 촉매로서 작용하는 것으로 여겨진다.

[0150] 다른 전이 금속은 약간 변형하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 니켈은 주위 대기 조건하에서 유용한 기판인 한편, 구리는 공정 시작시 튜브 내에서 임의의 주위 공기를 배출함으로써 그래핀의 성장을 위한 기판으로 사용될 수 있다. 공정의 나머지 부분은 그렇지 않으면 동일하다. 그러나 기판에 관계없이, 본 발명의 방법은 종래 기술의 방법에서 요구되는 고가의 압축 가스의 사용을 하지 않게한다.

[0151] 니켈 기판의 사용은 공기의 존재에 의해 악영향이 없는 것으로 보이지만, 구리 기판은 임의의 가스 부재하에, 즉 공기 없이 그래핀 도메인의 더 큰 성장을 제공한다. 이러한 경우, 탄소의 양은 그렇지 않으면 가용 탄소와 반응하게 될 것인 산소의 부재에 대하여 보상하기 위해 조정될 필요가 있다. 경쟁 산화 반응에보다 민감한 기판은 추가의 배출 단계를 요구하는 조건하에서 유리하게 반응할 것이다.

[0152] 냉각 후, 기판(2)을 제거하고 그 위에서 성장한 그래핀(6)을 TEM 현미경법 등으로 분석하였다.

[0153] 탄소원은 주위 압력에서 200-650℃ 사이의 온도에서 휘발성 탄소를 제공하는 임의의 물질 원일 수 있다. 예를 들어, 미가공 형태의 동물성 또는 식물성 지방 모두가 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0154] 특히 유용한 탄소원 중 하나는 생 대두유이며, 이는 화학식 $C_{18}H_{36}O_6$의 트리글리세리드이다. 보다 풍부한 바이오

매스 및 산업 부산물, 예를 들어 셀룰로오스 물질이 사용될 수 있다. 본 발명자들은 탄소원으로서 고순도 물질을 사용할 필요가 없다는 것을 확립하였다.

[0155] 본원에서 기술된 나노채널 형태의 그래핀을 수득하기 위해, 증착 챔버 내에 소정의 "약간 탄소 풍부 또는 탄소 풍부" 환경이 생성될 필요가 있음이 밝혀졌다. 증착 챔버 내의 단위 부피당 탄소의 몰량은 중요한 파라미터인 것으로 밝혀졌다. 나노채널 그래핀 필름을 형성하기 위해, 출원인의 이전 출원 PCT/AU2016/050738에서 간단한 그래핀 필름을 형성하기 위해 요구되는 환경보다 약간 더 탄소가 풍부한 증착 환경을 생성하는 것이 필요하다는 것이 밝혀내었다. 그러나 챔버가 탄소로 과포화되는 것은 매우 두꺼운 그래핀을 초래할 것이므로 피해야 한다.

[0156] 하기 계산은 대두유 및 0.00196 m^3 챔버를 참조하여 챔버 내의 탄소의 양을 계산하는 방법 및 본 발명의 다공성 및 나노다공성 그래핀 필름을 제조하기 위한 적합한 탄소 풍부 환경 범위를 설명한다.

[0157] 먼저, 대두유를 사용하여 성장하는 동안 반응기에서의 산소 소비량을 계산할 필요가 있다. 오일은 탄소로 분해되지만, 상당 부분이 이산화탄소로 전환되며, 이는 본 조건하에서 반응하여 그래핀을 생성할 수 없다.

[0158] **단순한 그래핀 필름을 형성하기 위한 탄소 과잉**

[0159] 단순한 소수 층 그래핀 필름을 형성하는데 필요한 탄소원으로서 최적량의 대두유(주위 온도에서 액체)를 0.00196 m^3의 챔버에서 0.14 mL가 되도록 실험적으로 결정하였다. 0.14 mL는 이 챔버에서 "탄소 중립" 환경을 정의하는 것으로 간주 될 수 있다, 즉 금속의 산화로 이어질 정도로 탄소가 부족한 것은 아니며 다공성 또는 나노다공성 그래핀이 형성되도록 허용하기에는 탄소가 충분히 풍부한 것은 아니다.

[0160] 대두유의 평균 밀도(0.917 g mL^{-1}) 및 평균 화학 조성(리놀레산 - 52%, 올레산 - 25%, 팔미트산 - 12%, 리놀렌산 - 6%, 스테아르산 - 5%)을 사용하여, ~0.0081 몰의 C 및 ~0.0151 몰의 H가 초기에 성장 챔버에 존재하는 것으로 계산된다. 대두유에 의해 제공되는 산소의 양은 대략 ~0.0001 몰 이므로 무시할 수 있다.

[0161] 니켈의 경우에 사용되는 주위 공기 공정은 증착 챔버 내의 산소가 대두유의 열적 분해에 관여할 것이기 때문에 고려될 필요가 있음을 의미한다. 이러한 대두유의 분해는 상이한 반응 경로를 통해 O_2를 소비하는 다수의 분자 단편을 생성하는 복잡한 공정일 것이다.

[0162] 가능한 연소 반응은 하기를 포함한다.

[0163] $C + O_2 \rightarrow CO_2$ O_2 에 대하여 1 C -- (1)

[0164] $4CH_3 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$ 1.75 O_2에 대하여 1 C-- (2)

[0165] $2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$ 2.5 O_2에 대하여 1 C-- (3)

[0166] $4C_2H_5 + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O$ 3.25 O_2에 대하여 1 C-- (4)

[0167] $2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$ 3.5 O_2에 대하여 1 C-- (5)

[0168] $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ 단독 소비 O_2 -- (6)

[0169] 성장 챔버 치수 및 STP 조건을 사용하여, 0.0168 몰 O_2(g)가 존재하는 것이 계산된다. 또한, 주위 공기 공정과 관련된 온도에서 CO_2는 더이상 분해되지 않는다는 점에 유의한다.

[0170] O_2가 C의 반응(상기 반응 (1))을 통해서만 소비된다면, O_2는 0.0087 몰의 나머지와 함께 약간 과잉이 될 것이다. 그러나 다른 모든 반응 경로는 O_2의 소비 속도가 더 크다. 예를 들어, O_2가 C_2H_5의 반응(상기 반응 (3))을 통해서만 소비된다면, 모든 O_2가 소비될 것이고 C는 나머지 0.0035 몰이 과잉될 것이다. 이러한 모든 반응 경로가 진행될 가능성이 높기 때문에, O_2의 조합된 소비는 챔버에서 과잉 C를 생성할 것이다. 실험에서 사용된 탄소 원의 양 - 0.14 mL의 대두유는 단지 성장 챔버에서 O_2를 소비하기에 충분하여, 본 그래핀이 형성할 수 있는 과잉 C를 생성한다. 최적의 그래핀을 형성하기 위해 사용된 과잉은 0.00196 m^3당 0.0035 몰 C, 또는 리터 과잉당 0.00179 몰 C, 즉 그래핀 증착을 위해 이용 가능한 리터당 0.00179 몰 C로 정량화될 수 있다.

[0171] **투과성 그래핀 필름을 형성하기 위한 탄소 과잉**

[0172] 나노다공성 및 나노채널 모두의 투과성 그래핀을 형성하기 위해, 대략 0.15 또는 0.19 ml의 과잉 대두유가 0.00196 m^3당 요구되는 것으로 밝혀졌다. 챔버 내의 산소가 0.14mL 대두유의 기본량에 의해 주로 소비되기 때문에, 추가적인 0.01-0.05ml의 대두유 및 상기 0.14mL는 증착을 위해 사용 가능한 탄소로 직접 보내진다.

[0173] 대두유는 주로 가중 평균 MWT가 대략 278인 C_{18} 오일이다. 0.14mL의 대두유는 약 0.008 몰의 탄소에 해당하므로, 여분의 0.01mL로 여분의 0.0006 몰의 탄소가 대략 첨가될 것이고, 여분의 0.02mL로 여분의 0.0012 몰의 탄소가 증착 챔버에 첨가될 것이다.

[0174] 따라서 0.15 mL를 사용하면 0.00196 m^3당 0.0041(0.0035 + 0.0006) 몰의 탄소 또는 리터당 0.00209 몰 과잉의 C가 생성될 것이다.

[0175] 0.19 mL를 사용하면 0.00196 m^3당 0.0059(0.0035+0.0024) 몰의 탄소 또는 리터당 0.003 몰 과잉의 C가 생성될 것이다.

[0176] 따라서 과잉 탄소 리터당 약 0.002 몰 C - 챔버 부피의 리터당 약 0.0018 내지 0.003 몰의 과잉 C를 포함하는 탄소 환경을 사용하여야 한다. 표 1 및 표 2는 사용된 튜브의 길이에 따른 전구체 양의 계산을 위한 가이드를 제공한다.

[0177] 상이한 탄소 원(예를 들어, 상이한 오일 조성)이 그래핀 성장에 필요한 상이한 전구체 양을 유도할 것임을 당업자는 이해할 것이다. 유사하게, 상이한 챔버 크기는 그래핀 성장을 위해 상이한 전구체 양을 요구할 것이지만, 본원에서 설명된 원리는 정확한 양의 전구체를 계산할 수 있게 할 것이다.

[0178] **나노다공성 그래핀 형성 방법**

[0179] 탄소 원은 주위 온도에서 기판 및 가열 원과 함께 챔버에서 밀폐된다. 이것은 도 3b의 지점 A에 나타낸다.

[0180] 퍼니스 온도는 20-30 분의 기간에 걸쳐 대략 800℃(B)로 상승한다. (ab)에서 나타낸 전형적인 램핑 속도는 25-35℃/분이다. 램핑 단계(~300℃-350℃) 동안 전구체가 기화되고 대두유의 긴 탄소 쇄는 열 해리를 통해 가스상 탄소 구축 단위로 분해되기 시작한다. 당업자는 정확한 해리 온도가 탄소 원 전구체 물질의 화학적 및 물리적 특성에 기초하여 상이할 것임을 이해할 것이다. 동시에, 가스상 탄소 구축 단위는 튜브를 통해 및 Ni 포일 성장 기판 쪽으로 확산한다. 퍼니스의 온도가 점차 800℃로 증가함에 따라, 탄소 전구체는 금속 기판의 표면에서 그래핀 생성을 위해 더 간단한 탄소 단위로 더 분해된다. 또한, 온도가 상승함에 따라 Ni에서의 탄소 용해도가 증가하고 탄소 구축 단위가 Ni 벌크로 용해되기 시작한다. 탄소 원자가 sp^2 배치로 그 자체가 배열되기 시작하는 흑연화 공정이 500℃에서부터 발생한다. 500℃ 내지 800℃에서 그래핀 격자가 형성된다.

[0181] 그래핀 형성은 650℃에서 발생하는 것으로 관찰되지만, 최고 품질의 그래핀 (낮은 결함의 측면에서)은 약 800℃에서 수득된다.

[0182] 원하는 온도에 도달하면, 퍼니스는 그 온도, 예를 들어 800℃(99.5 % 순도 Ni 포일에 대하여 10~15분 동안)를 유지하여 성장을 가능하게 한다. 이 어닐링 공정 동안 그래핀 결정립이 커진다. 낮은 순도의 필름을 사용하여 어닐링 시간(bc)을 단축시킬 수 있다. 예를 들어, 99 % 순도 Ni 포일이 사용되는 경우 어닐링 시간은 대략 3 분으로 단축될 수 있다.

[0183] 본 발명의 나노다공성 그래핀을 형성하기 위해, 어닐링 단계 C가 완료될 때까지 약간의 탄소 풍부 환경을 사용하여 상기 기술된 바와 같이 공정을 수행한다. 어닐링 단계는 대기압에서 수행된다(즉, 튜브를 밀폐하는 것 외에는 압력 제어 없음). 어닐링이 완료되면, 샘플을 가열 구역(일반적으로, 오븐)으로부터 즉시 제거하고 진공이 적용되는 냉각 구역으로 이동시키며 샘플은 분당 대략 20-30℃의 속도, 더 전형적으로 분당 대략 25℃(또는 장치를 손상시킴이 없이 실행가능한 대로 가능한 신속히)로 진공 적용 하에서 플래시 냉각시킨다. 이 단계 동안 소비되지 않은 가스는 냉각 시작 전에 튜브에서 제거되고 그래핀 성장은 중단된다. 급냉으로 인해, 시이트 두께는 1-5개 그래핀 층이다. 기공 크기는 5-100nm이다.

[0184] **나노채널 그래핀 형성 방법**

[0185] 나노채널 그래핀을 형성하기 위해, 공정은 어닐링 단계가 완료될 때까지 탄소 풍부 환경을 사용하여 상술한 바와 같이 수행한다.

[0186] 이전과 같이, 퍼니스 온도는 그 후 20-30 분의 기간에 걸쳐 대략 800℃(B)까지 상승시킨다. (ab)에서 나타낸 전형적인 램핑 속도는 25-35℃/분이다.

[0187] 원하는 온도에 도달하면, 퍼니스는 그 온도, 예를 들어 800℃(99.5 % 순도 Ni 포일에 대하여 10 ~ 15분 동안)를 유지하여 성장을 가능하게 한다. 이 어닐링 공정은 어닐링 시간(bc) 동안 발생한다.

[0188] 상기 공정에서 어닐링 단계는 대기압에서 수행된다(즉, 튜브의 밀폐 이외에 압력 제어가 없음). 공정은 도 3b를 참조하여 기술한다. (C)에서 어닐링이 완료되면, 지연 단계 (cd)는 (D)에서 플래시 냉각이 시작되기 전에 사용된다.

[0189] 전형적으로 약 1 내지 5 분인 이러한 지연 단계 동안, 열원을 끄고 (C)에서 진공을 적용하지만, 기판 및 챔버는 계 내에서 유지된다. 이 시간 동안 냉각 속도는 분당 대략 10℃, 보다 유리하게는 분당 대략 0 ~ 10℃ 사이이다.

[0190] 지연 (cd) 단계의 시간 길이는 나노채널 구조의 정확한 성질을 결정한다. D에서 지연 단계가 완료되면 챔버가 오븐에서 제거되어 분당 대략 20-30℃, 보다 전형적으로 분당 대략 25℃의 속도로(또는 장치를 손상시킴이 없이 실행가능한 대로 가능한 신속히) 진공 적용하에 실온으로 플래시 냉각(de)된다.

[0191] 더 느린 냉각 속도는 또한 더 두꺼운 그래핀, 전형적으로 0.37-3nm의 채널 크기를 갖는 2-10개 층을 초래한다.

[0192] 본 발명의 막에 유용한 불투과성 그래핀, 나노다공성 그래핀 및 나노채널 그래핀을 포함하는 일련의 그래핀에 대한 성장 조건을 도 6에 요약한다.

[0193] **나노채널 및 나노기공 모두를 함유하는 그래핀 형성 방법**

[0194] 투과성 그래핀의 형성 메카니즘은 상기에서 상세하게 기술되어 있다. 나노채널 그래핀을 형성하는 공정이 성장 초기 단계에서 중단되면, 나노기공 및 나노채널 모두를 갖는 그래핀 필름을 얻는 것이 가능하다는 것을 유의하여야 한다. 나노채널 그래핀에 대해 기술된 바와 같이 성장 공정이 더 오래 지속되게 할수록, 나노채널 형성의 정도는 더 커지고 그래핀에서 기공을 얻을 확률은 더 낮아진다.

[0195] **투과성 그래핀의 형성 메커니즘**

[0196] 이론에 구속되고자 함이 없이, 어닐링 단계 동안, 그래핀은 다수의 핵생성 부위에서 금속 기판상에 형성되기 시작하고, 각각의 개별 나노결정질 도메인이 형성되기 시작하는 것으로 여겨진다. 이들 도메인의 배향은 정렬되거나 정렬되지 않을 수 있다. 이들은 도 4a에서 볼 수 있다. 이들 나노 결정 각각이 어닐링 단계 동안 성장함에 따라, 화살표로 나타낸 바와 같이, 이들의 에지는 바깥쪽으로 이동한다. 결국, 나노결정질 도메인은 서로를 따라 침식하기 시작한다. 도메인이 정렬하게 되면, 개별 나노결정질 도메인은 "완벽한 스티칭"으로 지칭되는 방식으로 결합될 것이다. 완벽한 스티칭이 발생하는 경우, 2개의 개별 나노결정질 도메인이 단일 나노결정질 도메인을 형성할 것이다. 각각의 나노 결정질 도메인은 대략 100nm 내지 500nm의 크기로 성장된다.

[0197] 나노채널은 각각의 연속 그래핀 내에서 형성하는 그래핀의 나노 결정질 구역의 결과로 발생한다. 각각의 후속 그래핀 층은 그 자체의 나노결정질 구역을 가지며 연속 필름의 미스매치 층의 일부 장소에서 후속하는 오버레이는 2-10층의 그래핀을 가로지르는 구불구불한 나노채널 경로의 확립을 초래한다.

[0198] 그러나 도메인이 정렬되지 않거나, 다시 말해, '미스매치'이며 결정이 지속적으로 성장하는 경우, 나노 결정질 도메인 중 하나가 다른 도메인 위에 그 자체가 오버레이될 것이다. 도 4b는 미스매치된 그래핀 도메인의 성장을 나타낸다. 그래핀 시이트는 약 0.37nm로 분리된다.

[0199] 본 발명에서, 그래핀 어닐링이 정지되고 진공이 적용되면, 그래핀 아래 시스템에서 혼입 가스가 그래핀 필름을 통해 배출된다. 후속적으로 기공화된 그래핀의 "스냅 냉각"은 단순 다공성 그래핀의 회수로 이어진다.

[0200] 상기 기술된 바와 같이, 물 분자는, 예를 들어, 그래핀 층 사이의 채널을 통과할 수 있으며 미스매치된 에지에서 이와 같이 할 수 있다. 인접한 층에 미스매치가 존재하면, 물 분자도 또한 이를 통해 이동할 수 있다. 미스매치 영역이 가까울수록, 그래핀 층을 통과하기 위해 분자가 취해야 하는 구불구불한 경로는 더 짧아진다. 본 발명에서, 이전에 형성된 기공으로 인해, 나노채널 그래핀은 근접한 모든 층에서 미스매치된다.

[0201] 따라서 나노채널 그래핀의 채널 크기는 0.37 nm(그래핀 시이트의 일반적인 적층 거리)와 최대 약 3 nm 사이이며, 더 상세하게 하기에서 나타낸 보유 데이터는 나노다공성 그래핀이 0.37-3 nm 막으로서 기능 함을 시사한다.

[0202] 또한, 이러한 서냉 단계를 제어함으로써 그래핀 시이트 두께도 또한 제어될 수있다. 예를 들어, 냉각 속도가 느릴수록, 시이트는 더 두꺼워지고 그래핀의 오버랩 및 오버래핑도 또한 감소한다.

[0203] 니켈 기판의 사용은 공기의 존재에 의해 악영향이 없는 것으로 보이지만, 구리 기판은 임의의 가스 부재하에, 즉 공기 없이 그래핀 도메인의 더 큰 성장을 제공한다. 이러한 경우, 탄소의 양은 그렇지 않으면 가용 탄소와 반응하게 될 것인 산소의 부재에 대하여 보상하기 위해 조정될 필요가 있다. 경쟁 산화 반응에보다 민감한 기판은 추가의 배출 단계를 요구하는 조건하에서 유리하게 반응할 것이다.

[0204] 냉각 후, 기판(2)을 제거하고 그 위에서 성장된 그래핀(6)을 TEM 현미경 법등으로 분석하였다.

[0205] **투과성 그래핀 기반 막 및 오버래핑 결정립 경계를 통한 수증기 투과 메커니즘**

[0206] 투과성 그래핀 막은 상기 및 다른 곳[6] 에서 보다 상세히 기술된 주위 공기 CVD 공정에 의해 성장되고 그 후 시판되는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) MD 막으로 습식 전사된다. 이 공정은 도 8(a 부분)에 기술되어 있다. 종래의 CVD 방법과는 달리, 주위 공기 그래핀 합성 기술은 임의의 고가의 폭발성 정제 압축 가스를 필요로하지 않는다.[19, 20] 그래핀 성장 원은 대두유와 같은 저비용의 안전하고 재생 가능한 바이오원으로 대체된다. 주위 공기 CVD 공정은 수증기 투과성 채널로서 바람직한 다결정질 Ni 기판상에 고밀도의 나노결정질 결정립 경계를 갖는 연속 그래핀 필름의 성장을 가능하게 한다. 그래핀은 그 후 종래의 지지 시판 PTFE MD 막 상으로 습식 전사된다. PMMA 보조 전사가 사용될 수 있으며, PMMA는 물의 정화에서 그래핀 기반 막을 시험하기 전에 제거된다(비용 분석은 표 S1 참조).[6] 도 8(b 부분)은 CVD 그래핀 필름에서 새로 제안된 물 투과 메커니즘을 입증한다. 이전의 연구는 에너지 집약적이고 스케일러블할 수 없는 공정에서 성장 후 생성되는 CVD 그래핀의 기공을 통한 물의 투과를 입증한다.[2, 21, 22, 23] 그에 반해, 본 발명은 효과적인 수증기 투과 채널로서 작용하는 결정립 경계가 오버래핑하는 소수층 내지 다층의 나노결정질 CVD 그래핀 필름이 강력한 오염방지 탈염 막을 가능하게 한다는 것을 입증한다. 막은 동시에 염을 배제할 뿐만 아니라 계면활성제 및 오일과 같은 물 유래 오염물을 손상시킬 수 있다.

[0207] **투과성 그래핀 필름의 구조적 특성 및 특징**

[0208] 그래핀 필름의 모폴로지 및 구조적 특성은 주사 전자 현미경법(SEM) 및 투과 전자 현미경법(TEM)에 의해 분석하였다(도 9 및 도 14). 저배율 및 고배율에서 촬영한 SEM 이미지로부터 명백한 바와 같이, 전사된 그래핀 필름은 PTFE 막을 균일하게 코팅한다(도 9a-b). 그래핀 필름은 부분적으로 가시적인 하부 막 위에 그래핀 필름 내의 가시적인 주름에 의해 시사되는 바와 같이, 막 표면에 부합하는 것으로 나타났다. 또한, 그래핀 필름 내의 도메인 크기의 분포, 도메인 배향 및 두께를 특성평가 하였다. 단일 결정성을 표시하는 육각형 모폴로지를 종종 보이는 랜덤하게 배향된 오버래핑 적층 그래핀 층을 갖는 연속 소수 층 그래핀 필름이 저 배율 TEM에서 확인되었다(도 9c). 명시야(도 9d) 및 암시야(도 9e) TEM 이미징은 베이스 소수 층 그래핀이 ~200 nm 내지 600 nm 범위의 오배향된(misoriented) 도메인을 갖는 다결정질임을 입증하며, 이는 도메인 경계에서 콘트라스트의 변화 및 그래핀 도메인 내의 무아레 무늬(주기적인 줄무늬)의 존재로 표시된다. 중요하게는, 샘플의 복수의 영역에서 도메인 경계의 약간의 오버랩이 관찰되었다 - 이들은 물 분자의 통과를 위한 잠재적인 채널 역할을 한다(도 15a-b).24 TEM 이미지 콘트라스트에 기초하여 이들 채널은 대략 10 nm 오버래핑되며, 대략 400 nm - 1 μm의 결정립 경계의 길이를 따라 연장된다. 채널 높이는 그래핀의 층간 간격이며, 특히 본 실험에서와 같이 니켈에서 성장한 터보스트래틱(turbostratic) CVD 그래핀 층의 경우에, 이 값은 0.34 nm이다.[25] 이들 나노채널의 고해상도 TEM 및 선택 영역 전자 회절(SAED:selected area electron diffraction) 분석은 선택 영역 애퍼처 크기에 비해 다층 두께 및 작은 채널 폭으로 인해 제한된다.

[0209] 투과성 그래핀에서 나노채널의 존재에 대한 결정적인 증거를 제공하기 위해, 더 넓은 나노채널을 갖는 주로 단일 또는 이중 층 그래핀의 샘플을 합성하였다. 다양한 채널 길이> 1 μm 및 다양한 채널 폭> 100 nm를 갖는 보다 어두운 콘트라스트의 나노채널이 보인다(도 10a 및 도 16, 도 17). 더 넓은 나노채널의 SAED가 가능하며, 그래핀 필름의 접힘 또는 주름보다는 오버래핑 도메인 경계의 존재를 확인한다. 특히, 도 10은 단일 층 영역(도 10a 좌측) 및 터보스트래틱 이중 층 영역(도 10a 우측) 영역들의 오배향된 오버랩으로 인해 2.5 μm 길이에 걸쳐 형성된 ~250 nm 폭의 나노채널을 나타낸다. 보다 어두운 콘트라스트 영역은 단일 층에서 이중층으로의 전이 및 피처의 어느 한 쪽 상에 각각의 회전축에서의 시프트(단일 층 측 상에서 29.5°(도 10b), 터보스트래틱 이중 층 측 상에서 -7.6° 및 25.1°(도 10d))로 인해 오버랩하는 오배향 그래핀 도메인 경계(또는 나노채널)로 확인된다(도메인의 상대 회전을 나타내는 대표적인 다이어그램은 도 10a의 삽입도 참조). 주위 공기 CVD 공정으로부

터 성장한 주로 단일 또는 이중층 그래핀 필름을 사용하여 나노채널의 존재를 확인할 수 있지만, 이들 샘플은 소수층 내지 다층 그래핀에 비해 취약하고 열등한 막이라는 점은 주목할 만한 가치가 있다. 이상적인 투과성 소수 층 그래핀 필름의 독특한 모폴로지, 즉 나노채널을 생성하는 미스매치된 그래핀 경계의 오버래핑뿐만 아니라 다수의 결정립 경계를 갖는 고밀도의 서브 마이크로미터 다결정질 결정립은 수증기의 효율적인 수송을 위한 다중 통로를 생성할 것이다.

[0210] 그래핀 필름의 구조적 특성은 라만 분광학 매핑 및 원자력 현미경법(AFM: atomic force microscopy)에 의해 추가로 조사되었다(도 11). 다층 그래핀 필름은 다양한 두께의 영역으로 전체 표면에 걸쳐 연속적으로 성장하는 것으로 관찰된다. 그래핀 필름의 AFM 토포그래피 이미징은 0.7 nm 내지 3.7 nm 범위의 두께(~2 내지 10개 그래핀 층) 및 평균 필름 두께 1.7 nm를 나타낸다(도 11a-b). 습식 전사 공정은 그래핀 표면 상의 오염물(예컨대 PMMA 잔류물 및 Fe 입자)을 발생시킬 가능성이 있다. 더욱이, 그래핀 필름의 투과율을 측정하여 평균 필름 두께를 조사하였다. 550 nm에서 85 %의 투과율이 관찰되었다(도 18). 라만 특성평가는 그래핀이 소수 층 다결정질 필름임을 나타낸다. 그래핀 필름의 결함 분포 및 상대 두께 분포를 나타내는 ID/IG 및 I2D/IG 강도비의 라만 스펙트럼 매핑은 필름의 결함 및 두께 균일성을 결정하기 위해 수행된다(도 11c-d 및 도 19). 그래핀의 라만 스펙트럼에는 3개의 뚜렷한 피크가 존재한다, 즉 ~ 1350cm-1에서 sp2 탄소의 결함으로 인해 발생하는 특징적인 무질서 피크(D 밴드), ~1580 cm-1에서 sp2 탄소의 면내 진동 E2g 모드로 인해 발생하는 흑연 피크(G 밴드), 및 ~ 2670 cm-1에서 육각형 탄소 네트워크의 3차원 평면 간 적층으로 인해 발생하는 2차 2D 밴드.26 ID/IG의 강도 비는 0.1-0.3이고 I2D/IG의 강도비는 0.6-1이다(도 11c-d). 이러한 무질서 내용은 G 피크를 분석하여 결정립 경계 상호 작용으로 인해 발생하는 결함에 기인할 수 있다. I2D/IG 강도비는 필름이 2 내지 10 원자 층의 필름 두께 변화를 수반하는 소수 층 그래핀으로 구성됨을 시사한다. 이들 특성평가는 TEM 및 다른 특성평가에 의해 결정된 그래핀 필름의 구조와 잘 일치한다.

[0211] **시드니 항구로부터의 해수의 탈염 및 오염된 오염물이 있는 물의 탈염을 위한 그래핀 기반 막**

[0212] 투과성 그래핀 기반(그래핀/PTFE 기반 MD 막) 막의 성능은 계면활성제, 미네랄 오일 및 시드니 항구로부터 수집된 실제 해수가 존재하는 고 염수 용액을 함유하는 다양한 용액 혼합물을 사용하여 직접 접촉 MD(DCMD)에 의해 수행되었다. 그래핀 막에 의한 물의 정화를 특성평가 하기 위해 수증기 플럭스 및 염 배제를 측정하였다. 투과성 그래핀 기반 막의 성능은 시판되는 PTFE MD 막(닝보 창키(Ningbo Changqi), 120 μm 두께, 0.4 μm 기공 크기)에 대해 벤치마킹한다. 시험은 **도 20**에서 나타낸 연속, 병류 교차 유동 시스템에서 수행된다.

[0213] NaCl 공급 용액(70 gL-1 NaCl, 전형적인 농도의 소금물)을 사용하여, 투과성 그래핀 기반 막 및 시판되는 PTFE 막 모두 72시간 작동 후 99.9 %의 유사한 염 배제를 나타내었다. 원래의 PTFE 기반 MD 막과 비교하여 투과성 그래핀 기반 막에 대해 비교적 높은 수증기 플럭스가 관찰되었다(**도 12a-b**). 더욱이, 투과성 그래핀 기반 막의 수증기 투과 지배 인자를 조사하기 위해, 막을 물 스트림의 상이한 교차 유속 및 공급수의 온도를 증가시킴으로써 생성된 상이한 온도 구배 하에서 시험하였다 (**도 21**). 결과는 물 스트림의 교차 유속이 증가함에 따라 수증기 플럭스의 체계적인 증가(**도 21a**)가 관찰됨을 보여준다. 유사하게, 온도 구배가 증가함에 따라, 수증기 플럭스의 체계적인 증가(**도 21b**)가 관찰되었으며, 물의 교차 유속 및 온도 구배 모두는 투과성 그래핀을 통한 수증기 투과를 제어하는데 중요한 인자임을 나타낸다. 더욱이, 모든 경우, 상이한 교차 유동에서 및 상이한 온도 구배 하에서, 투과성 그래핀 기반 막은 MD 작동 기간 전체에 걸쳐 안정한 수증기 플럭스를 나타낸다.

[0214] MD 분리 공정에서, 표면 장력이 낮은 액체(즉, 소듐 도데실 술페이트(SDS)와 같은 계면활성제가 있는 염수 용액)는 MD 막에서 유해한 기공 오염 및/또는 습윤을 야기하여 막 성능의 유의한 저하를 유발한다(**도 22** 참조)27, 28. 따라서, 유해한 오염물을 함유하는 이러한 용액의 혼합물하에 투과성 그래핀 기반 막의 능력을 조사하기 위해, 원래의 PTFE 막 및 투과성 그래핀 기반 막 모두를 SDS와 같은 계면 활성제를 함유하는 염수 용액하에서 시험하였다. 44시간에 걸쳐 40 $Lm^{-2}h^{-1}$ 에서 8 $Lm^{-2}h^{-1}$로의 물 플럭스 저하는 원래의 PTFE 기반 MD 막 처리 염수/SDS 공급 용액(1 mM SDS와 함께 70 gL^{-1} NaCl)에 대하여 유의한 오염이 명백하다(**도 5c**). 또한, 염 배제의 현저한 저하가 100 % 에서 95 %로 관찰된다. 그에 반해, 투과성 그래핀 기반 막은 유사한 작동 조건하에서 MD 작동 72시간에 걸쳐 안정하고 높은 수증기 플럭스(50 $Lm^{-2}h^{-1}$)와 안정한 염 배제(100 %)를 입증하였다(**도 12d**).

[0215] 상업적으로 이용 가능한 PTFE 및 PVDF 기반 MD 막과 같은 널리 사용되는 MD 막에서 중요한 습윤 및 오염 문제를 야기하는 또 다른 일반적인 오염물인 고 농도의 오일 화합물을 포함하여 또한 시험되었다(**도 12e-f** 및 **도 22** 참조). 염수/미네랄 오일(실험에 사용된 에멀션 혼합물 및 그의 오일 크기 분포에 대하여 **도 23a-b** 및 **도 34** 참조) 공급 용액(70 gL^{-1}의 NaCl 및 1 mM $NaHCO_3$와 함께 1 gL-1 미네랄 오일)을 처리할 때 원래의 PTFE 기반 MD

막에 대하여 실질적인 오염이 명백하다(**도 12**). 이는 50 $Lm^{-2}h^{-1}$ 에서 19 $Lm^{-2}h^{-1}$로 물 플럭스의 급속한 저하, 및 48시간에 걸쳐 100 %에서 89 %로 막의 염 배제 능력의 유의한 감소로 나타난다. 그에 반해, 투과성 그래핀 기반 막은 시판되는 PTFE 기반 MD 막보다 성능이 우수하여 유사한 조건하에 MD 작동 48시간 동안 염 배제(100 % 내지 99.9 %) 및 수증기 플럭스의 보유(52 $Lm^{-2}h^{-1}$ 내지 39 $Lm^{-2}h^{-1}$)의 유의한 개선을 입증한다(**도 12**). MD 작동 후에 그래핀 표면에 유의한 양의 오일이 보였지만, 본 결과는 시판되는 PTFE 기반 MD 막의 경우와는 달리, 막 표면의 습윤 또는 오염이 투과성 그래핀 기반 막에서 중요하지 않음을 나타낸다. 본 발명의 막의 재현 가능한 성능을 나타내기 위해 모든 실험을 반복하였다. 반복 실험 동안, 투과된 물 스트림에서 총 유기 탄소(TOC: total organic carbon) 레벨을 48시간에 걸쳐 모니터링(오일 배제를 조사하기 위해)하였다(**도 22e-f** 참조). 결과는 MD 작동 48 시간에 걸쳐 안정한 유기 탄소 배제가 달성되었음을 보여주었으며, 이는 투과성 그래핀 기반 막을 통한 안정한 오일 배제를 나타내는 것이다. 또한, 모든 반복 실험은 본 발명의 투과성 그래핀 기반 막이 계면활성제 및 오일과 같은 막을 오염시키는 오염물을 수반한 염수 및 염수들 하에서 우수한 염 및 오일 배제를 수반한 재현성, 안정성, 오염방지성을 보이는 것임을 나타낸다. 전반적으로, 투과성 그래핀을 사용한 본 발명의 MD 시연은 종래의 막이 전달할 수 없는 유해한 물 유래 오염물의 혼합물을 함유하는 액체의 고가의 다단계 전처리가 없는 직접 막 기반 물의 정화를 할 수 있게하는 가능성을 입증하였다.

[0216] **투과성 그래핀 기반 막을 사용한 시드니 항구로부터의 해수의 탈염**

[0217] 실제 탈염 상황에서 투과성 그래핀 기반 막의 실용적인 적용성을 입증하기 위해, 미처리된 실제 해수 공급(34.2 gL^{-1}의 총 용존 고형물)을 이용한 물의 탈염 시험을 수행하였다(**도 13**). 오스트레일리아 뉴사우스웨일스의 시드니 항구에서 실제 해수를 수집하였다(해수의 분석에 대해서는 **표 S3** 참조). 해수 수집 현장은 가정 환경과 지속적인 산업 활동의 중심에 있다. 결과는 72시간에 걸쳐 수증기 플럭스가 지속적으로 감소(40 $Lm^{-2}h^{-1}$ 에서 20 $Lm^{-2}h^{-1}$)하고, 염 배제가 약간 감소(100% 에서 99%)하여 미처리된 해수를 처리하는 동안 시판되는 PTFE 기반 MD 막이 오염되었음을 보여준다(**도 13**). 반대로, 투과성 그래핀 기반 막은, 4cm2의 투과성 그래핀 기반 막을 통해 하루에 0.4 ~ 0.5 L의 해수를 처리하는 실제 해수의 탈염에서, 높은 수증기 플럭스(50 $Lm^{-2}h^{-1}$ 내지 46 $Lm^{-2}h^{-1}$) 및 72시간에 걸친 장기 안정성을 유지하면서 염 배제(100 %)의 우수한 성능을 보여주었다. 더욱이, 실제 해수 공급하에서 투과성 그래핀 기반 막의 장기 안정성을 입증하기 위해, MD 작동의 연장된 기간(120 시간) 동안 막 성능(**도 26** 참조)을 시험하였다. 결과는 120시간에 걸친 MD 작동에서, 99.99 %의 우수한 염 배제를 갖는 안정한 수증기 플럭스가 관찰되었으며, 이는 투과성 그래핀 기반 막의 우수한 장기 안정성을 입증하는 것이다. 또한, 농도 분극 효과는 다중 성분을 갖는 실제 해수를 사용한 MD의 연장된 작동에서도 투과성 그래핀 기반 막에 대해 중요하지 않았다. 전반적으로, 본 발명의 결과는 본 발명의 주위 공기 유래 CVD 그래핀 필름이 MD에 유망한 활성 물질임을 입증하고 소수성 CVD 그래핀 필름이 물의 정화에 적용될 수 있는 유망한 적용임을 입증한다. 더욱이, 본 연구는 막에서의 물의 정화의 주요 문제점 해결에서 새로운 2D 나노물질을 적용하는 시너지 효과를 입증한다.

[0218] 본 발명의 막은 시판되는 PTFE 기반 MD 막과 비교하여 그래핀 막을 통한 비교적 높은 수증기 플럭스를 보여주었다. 이것은 수증기가 신속한 유동으로 수송되도록 하는 그래핀 필름 내에 다수의 잠재적인 영역의 존재를 나타낸다. 후 처리 기술이 그래핀 표면에서 나노기공을 생성하는 선행 연구와는 달리, 본 발명자들은 본 소수 층 그래핀 미세 구조에서 전통적인 의미의 나노기공을 관찰하지 않았다. 오히려, 작은 도메인 크기로부터 발생하는 다수의 그래핀 결정립 경계 및 미스매치된 그래핀 결정립 경계를 갖는 인접한 그래핀 결정립의 다수의 오버래핑 영역을 갖는 다층 그래핀 필름을 관찰하였다.

[0219] 미스매치되고 오버랩하는 그래핀 도메인에 의해 생성된 이들 나노채널은 수증기의 신속한 수송을 용이하게 하는 것으로 보인다.[30] 이러한 오버래핑 그래핀 도메인을 통한 물 분자 수송의 가능성은 MDS를 사용하여 확인되며, 이는 그래핀 기반 막을 통해 관찰된 효과적인 물 수송을 추가로 검증한다. 최근에, 물 수송에서 그래핀을 사용하는 또 다른 유리한 장점은 그래핀 시이트 사이에서 물 또는 수증기가 수송될 때 최소 저항이 발생한다는 것이 입증되었다.[31] 더욱이, 다중 특성평가(즉, AFM, SEM 및 TEM)는 본 발명의 다공성 그래핀 필름이 오배향, 오버래핑 및 서브 마이크론 크기의 결정립에 의해 유도된 마이크로스코픽 영역에 걸쳐 층의 수에 변화를 갖는 것임을 보여준다. 최근의 연구는 이러한 구조적 특성이 그래핀 필름의 변형(즉, 주름)을 촉진하는 것임을 보여준다.[30, 32] 이러한 나노스코픽 주름은 본 발명의 다공성 그래핀 필름의 표면 조도를 증가시키고 이상적인 표면 구조(즉,

나노스코픽 병목 부위)를 생성하여 수증기의 침입 및 급속한 투과를 촉진한다.

[0220] **투과성 그래핀에 의한 단열 효과 및 투과성 그래핀 기반 막의 기계적 강도**

[0221] 막 증류에서 고려할 필요가 있는 또 다른 중요한 양태은 열전도이다. 종래의 MD 막의 주요 단점은 고온 공급 측과 저온 투과 측 사이에서 막을 가로 질러 단열을 제공할 수 없다는 점이다.[13] 막을 통한 열의 지속적인 손실은 MD 막에서 해결되지 않은 문제 중 하나인 긴 작동 시간에 걸쳐 수증기 플럭스의 저하 및 수증기 플럭스 감소를 유발한다.[16, 17, 33] 그래핀은 열 전도도에서 비등방성이 높은 2차원 나노 물질이며, 이는 그래핀 격자에서 sp2 결합과 약한 반 데르 발스 상호 작용에서 발생하는 Z 방향의 불량한 열 전도로 인해 MD 적용에서 유리한 특징인 X-Y 방향에서의 높은 열 전도도가 관찰된다.[16, 17, 34, 35] 막 증류 막에서 투과성 그래핀 필름을 혼입할 때의 열적 이점을 조사하기 위해, 물 플럭스 및 막의 공급 측의 온도 및 투과된 증기 온도를 측정하여 고온 구배(ΔT= 70 ℃) 하에서 실제 온도 차이를 계산하는 실험을 작은 막 영역에서의 단열 효과를 명확히 알기 위하여 수행하였고 이것을 원래의 PTFE MD 막과 비교하였다(**도 28**). 예상한 바와 같이, 높은 공급수 온도는 더 낮은 입구 압력을 생성하여, MD 공정의 단기간에 걸쳐 수증기 플럭스가 급속히 증가함에 따라 시판되는 PTFE MD 막의 막 열화를 야기하였다. 한편, 투과성 그래핀 기반 막은 심지어 고온의 공급수에서도 안정한 수증기 플럭스를 보여주었다(**도 28a**).

[0222] 더 중요하게는, 투과성 그래핀 기반 막은 원래의 PTFE 막에 비해 안정적이고 더 높은 실제 온도 구배를 유지할 수 있었으며(**도 28b**), 투과성 그래핀 필름의 단열 효과에 대한 실험적 증거를 제공하고 또한 투과성 그래핀을 사용한 MD 공정의 안정적인 작동 온도 윈도우를 증가시킬 수 있는 가능성을 입증하였다.

[0223] 막의 또 다른 중요한 특징은 그의 기계적 강도이다. 본 발명의 투과성 막은 원래의 PTFE 막과 비교하여 투과성 그래핀의 혼입 후 기계적 강도의 미미한 개선을 나타낸다(**도 29**).

[0224] **그래핀 막의 오염방지 특성**

[0225] 표면 에너지는 높은 소수성(즉, 높은 물 접촉각)인 이상적인 MD 막을 갖는 MD 막의 오염방지 및 항습윤 특성에 결정적인 역할을 한다. 본 발명의 그래핀 기반 막은 약한 소수성(접촉각 81.3°)이지만, 시판되는 PTFE 기반 MD 막의 높은 소수성 표면(접촉각 131.3°)에 비해 유의하게 우수한 오염방지 및 항습윤 성능을 나타낸다.(도 **30**) 따라서 오염물 분자가 수증기 채널을 차단하거나 이에 부착하는 것을 방지하는 추가의 요인이 있다. 본 발명의 투과성 그래핀 필름의 오염방지성을 보다 잘 이해하기 위해, 결정립 경계에서 나노채널과 SDS와 같은 오염 입자 사이의 상호 작용을 조사하기 위해 흡착 에너지 시뮬레이션을 수행하였다. 계산은 결정립 경계에서 하나의 SDS 분자의 흡착 에너지 Ead는 -2.36 eV이고 H2O의 흡착 에너지는 -0.12 eV임을 나타내며, 이는 그래핀과 오염물 분자 사이의 상호 작용이 약한 물리흡착임을 나타낸다. SDS와 유사한 화학 구조(예컨대 미네랄 오일)를 가진 분자의 경우 유사한 흡착 에너지가 예상된다. 더욱이, 그래핀 표면에서 오염물의 약한 물리흡착은 지속적인 공급수 유동에 의해 제공되는 운동 에너지로 인해 극복된다.

[0226] SDS와 본 발명의 그래핀 표면 사이의 약한 물리흡착 거동을 실험적으로 검증하기 위해, 실험을 원래의 PTFE 막과 SDS/염수 혼합액을 가진 투과성 그래핀 기반 막을 사용하여 72시간 동안 반복한 다음, 샘플을 임의의 세정 공정 없이 건조시키고 라만 분광학을 사용하여 분석하였다. SDS가 명확하고 뚜렷한 라만 피크를 갖는 것임을 알고 있기 때문에, SDS 라만 강도의 면적 매핑을 수행하여 원래의 PTFE 막과 투과성 그래핀 표면에서의 SDS 흡착의 상대적인 차이를 알아내었다(**도 31**). 결과는 투과성 그래핀 표면에 대해 SDS 라만 강도가 유의하게 더 낮은 것으로 나타났으며, 원래의 PTFE 막과 비교하여 그래핀 표면과 SDS 사이의 약한 상호 작용을 실험적으로 밝혀 흡착 에너지 시뮬레이션을 보강하였다.

[0227] 다결정질의 미스매치된 그래핀 도메인 및 결정립 경계의 존재는 일부 그래핀 적용(즉, 고속 전자 장치 등)에서 불리하지만, 본 결과는 이러한 모폴로지가 물의 정화 적용에 유리하며, 수증기의 급속 투과와 이의 효과적인 오염물의 배제를 용이하게 하는 주요 장점을 제공함을 시사한다.

[0228] 따라서, 임의의 합성 후 기공 엔지니어링 없이, 본 발명의 투과성 막은 높은 염수(즉, 70 gL^{-1}의 NaCl) 처리시 높은 물 플럭스(4cm^2에 대해 ~50 $Lm^{-2}h^{-1}$, 1일당 최대 ~0.5L) 우수한 염 배제(99.9 %) 및 일반적인 물 유래 오염물을 배제함에 의한 탁월한 오염방지 특성을 입증하였다.

[0229] **극단 pH 및 염수 조건하에서의 성능**

[0230] 물 처리는 광업, 농업 및 물질 처리를 포함하여 많은 상이한 산업에서 중요한 부분이다. 이들 원으로부터의 물은 다수의 상이한 단계로 처리되지만 어떤 시점에서는 역삼투 단계가 항상 포함된다. 이 단계는 용액에서 용해된 염을 제거하는 것이 중요하다. 전형적인 RO 막 사양은 1551 kPa의 적용 압력과 0.034 M의 공급 NaCl 농도에서 99.5 %의 배제로 44.6 $L.m^{-2}.h^{-1}$의 유동이 필요하다. RO 단계 전에, 물을 처리하여 막이 유기 또는 다른 오염물의 존재로 인해 오염되지 않도록 하여야 한다. 잠재적인 오염물이 제거되었을지라도 극단의 pH 용액이나 염도가 존재할 때 문제는 여전히 남아 있다.

[0231] RO의 대안으로서 막 증류는 압력 구배를 필요로 하지 않지만, 대신에 물 플럭스를 생성하기 위해 온도 구배에 의존한다. 이 온도 구배는 폐열 원을 사용하여 생성할 수 있다. 여과액 염 농도가 변하더라도 MD 공정은 플럭스를 유지하지만, 플럭스는 RO만큼 높지 않으며 공정은 여전히 그의 초기 단계로 간주된다. 더욱이, MD는 또한 오염 및 pH 문제를 겪고 있다. 극단의 pH에서 막의 작동은 어렵고 공정은 중성 조건에 비해 이들 조건하에 상당히 덜 효과적이다. 복합 폴리아민 막은 1 및 13의 pH에서 사용되어 왔다. 달성된 최고의 플럭스는 116 $L.m^{-2}.h^{-1}$이고, NaCl의 배제는 1000 kPa에서의 RO 모드에서 0.034M NaCl의 공급으로부터 최대 85 %이었다.

[0232] 다양한 모드에서 작동하는 막의 성능을 향상시키기 위해 2D 물질이 시험되오 왔다. 삼투 공정에서 그래핀 기반 막은 용액에서 다수의 염을 배제할 수 있는 것으로 나타났다. 그래핀 옥시드 및 그래핀 분말이 막에 성공적으로 혼입되었으며, 보고된 최고의 성능은 정 삼투 모드에서, 7500 kPa 삼투압을 사용하여 97 % NaCl 배제이며, 물의 플럭스는 0.1 M의 공급 NaCl 농도로 0.5 L.m-2.h-1이었다. 성장 후 기공 생성을 갖는 화학 기상 증착 성장 그래핀도 또한 막 물질로서 조사되어왔다. 서브 나노미터 반경의 수화된 이온의 배제는 파악하기 어렵게 남아 있으며, 최고 성능의 막은 0.9 nm^3보다 큰 반경을 갖는 수화된 이온에 대해 최소 90 % 배제를 달성한다. 변형 여부에 관계 없이 CVD 성장된 2D 물질은 MD 모드에서 작동하는 효과적인 막인 것으로 나타나지 않았다. 본 출원인이 알고 있는 한 가혹한 조건에서 작동하는 것으로 나타난 그래핀 기반 막은 없다. 또한, 현재 가혹한 조건을 견디면서 산업적으로 적용 가능한 양의 시간으로 성능, 물 플럭스 및 염 배제 레벨을 유지할 수 있는 막은 없다.

[0233] 투과성 나노채널 그래핀은 본 발명의 방법에 따라 제조되고 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) MD 막과 같은 널리 사용되는 MD 막으로 (예컨대 PMMA 보조 습식 전사 공정을 통해) 습식 전사 된다.

[0234] PMMA와 같은 결합제 물질의 사용은 PVDF 막과 같은 내화학성이 없는 다른 막 기판에 투과성 그래핀을 사용할 수 있게 하였으며, 여기에서 투과성 그래핀으로부터 결합제의 제거는 사용될 수 있는 지지 막의 범위를 제한한다.

[0235] 놀랍게도 PTFE 지지 막 상의 투과성 나노채널 그래핀은 용매화된 염 이온을 배제할 뿐만 아니라 H_3O^+ 및 OH^- 용매화된 이온도 배제하여 극단 pH의 물에 대한 효과적인 정화 막이며, 이를 통해 공급수의 극단 pH 범위에 상관없이 투과로서 중성 pH의 물을 얻을 수 있음이 밝혀졌다.

[0236] 또한, 더 작은 내화학성의 PVDF 지지 막 상에 PMMA 결합제/그래핀을 사용하는 유사한 막은 화학적으로 강력한 투과성 그래핀에 의해 지지 막의 보호를 초래하였다.

[0237] 본 발명의 투과성 나노채널 그래핀 필름의 표면 특징은 주사 전자 현미경법(SEM)으로 분석하였다. 저배율 및 고배율 모두의 SEM에 의해 전사된 투과성 그래핀 필름은 지지 PTFE 막 상에 균일하게 코팅되어 있는 것을 알 수 있다. 고배율 SEM 이미지는 그래핀 결정립 경계를 갖는 작은 나노미터 스케일 그래핀 도메인을 나타낸다.

[0238] 사용된 그래핀 필름은 낮은 두께 변화, 저 결함, 양호한 구조적 품질, 다결정질 그래핀 도메인을 갖는 다층 그래핀 필름을 가졌다.

[0239] 여과 시험 후 투과성 그래핀 필름 샘플의 TEM 및 스캐닝 TEM(STEM) 분석은 효과적인 정화 막으로서의 그의 우수한 능력에 대한 추가 증거를 제공하였다. 사용된 그래핀 막은 매우 적은 양의 염 잔류물을 함유하므로 오염방지성을 시사한다. 존재하는 최소 염 잔류물의 경우, 이들은 나노 입자 또는 불균일한 표면 증착물일 수 있다. 드문 경우에, 염 잔류물은 오버래핑 도메인의 길이를 따라 축적되며, 이는 물 수송의 메커니즘이 그래핀 막의 투과성 나노채널을 통해서 임을 입증하는 것이다.

[0240] **극단 pH의 물의 정화를 위한 PTFE MD 막 및 투과성 그래핀/ PTFE 막의 성능 비교**

[0241] 용매화된 염 이온이 있는 극단 pH의 물의 물 혼합물 정화에서 투과성 그래핀의 능력을 입증하기 위해, 0.1 M의 황산이 있는 염수 용액(35 gL^{-1}) 및 0.1M 수산화나트륨이 있는 염수 용액(35 gL^{-1})을 함유하는 다양한 용액 혼합

물을 제조하였다. 황산 및 수산화나트륨 용액의 양을 조정하여 공급수의 pH를 산성의 경우 pH 2로, 염기성 공급수의 경우 pH 13으로 조정하였다. 그 후 투과성 그래핀/PTFE MD 막 시험을 직접 접촉 MD에 의해 수행하였다. 수증기 플럭스, 염 배제 및 pH는 72시간의 시험 기간 동안 지속적으로 모니터링하였다. 유사하게, 원래의 PTFE MD 막 시험의 성능은 비교하기 위해 수행하였다.

[0242] 산성 공급 용액(35 gL^{-1} NaCl/0.1M H_2SO_4, pH2)을 사용한 막 시험은 72시간의 시험 후에도 내화학성인 원래의 PTFE 막은 그의 구조적 완전성 및 기계적 안정성을 보유하는 것으로 나타났다. 그러나 염 배제의 감소와 함께 72시간의 종료시에 pH 6.0에 도달하는 pH의 점진적인 감소가 72시간에 걸쳐 관찰되었다. 더 중요하게는, 72시간에 걸쳐 수증기 플럭스가 23 $Lm^{-2}h^{-}$에서 17 $Lm^{-2}h^{-1}$로 지속적으로 감소함에 따라 막 오염은 분명해졌다. 72시간의 시험 후, PTFE 막의 SEM 분석은 막의 부분 기공 차단을 나타내었다. 더욱이, 사진 시험 후, 막은 또한 원래의 PTFE 막에 비해 잠재적 손상 또는 표면 특성 변화의 징후를 나타내었다. 산성 공급 용액과 접촉한 막은 72시간의 시험 종료시 진한 흑색을 나타내었다. 그러나 PTFE 막 상에 투과성 그래핀을 혼입한 경우, 안정한 중성 pH 투과를 유지하였으며, 99.9 %의 안정한 염 배제 및 25 $Lm^{-2}h^{-1}$의 안정한 물 플럭스가 작동 72시간 동안 관찰되었다. 이는 본 발명의 막이 오염방지성, 우수한 염 배제 능력 및 우수한 H_3O^{+} 배제 능력을 갖는 것임을 입증하는 것이다. 막을 염기성 공급 용액(35 gL^{-1} NaCl/0.1M NaOH, pH13)으로 시험하였을 때, 원래의 PTFE 막은 pH의 증가를 나타내었고, 99.9 에서 97%로 염 배제의 감소와 함께 72시간의 종료시에 pH 7.5에 도달하였다. 염기성 용액의 경우, 막 성능의 점진적인 감소를 나타내는 산성 용액의 경우와 달리 막 성능은 대략 48시간 마크에서 급격히 감소하기 시작하였다. 더 중요하게는, 플럭스 곡선으로부터 명백한 바와 같이, 염기성 용액의 경우 막 오염이 더 중요하며, 수증기 플럭스의 지속적인 감소가 72시간에 걸쳐 23 $Lm^{-2}h^{-1}$에서 12 $Lm^{-2}h^{-1}$로 관찰되었다. PTFE 막의 시험 후 SEM 분석은 72시간 후에 막의 중요한 기공 차단을 나타내었다. 산성 공급수 실험과 마찬가지로, 막은 물리적 안정성 및 막의 변색 측면에서 최초 원래의 PTFE 막에 잠재적인 손상의 징후를 나타낸다. 그러나 투과성 그래핀 필름이 PTFE 막에 혼입될 때, 안정한 중성 pH, 99.9 %의 우수하고 안정한 염 배제 및 25 Lm-2h-1의 안정한 물 플럭스가 작동 72시간 동안 관찰되었다. 본 발명의 나노채널 그래핀 막은 변형되지 않은 PTFE 막과 달리 우수한 오염방지성, 염 배제 능력 및 OH^{-} 배제 능력을 나타내었다. 나노채널 그래핀 막은 그래핀 표면에 다량의 염 축적과 함께 144 시간의 시험 후(72시간의 산성 여과, 이어서 12시간의 세정, 이어서 72 시간의 염기성 용액) 양호한 구조적 완전성을 나타내었다. 전반적으로, 극단 pH(pH2 및 pH13)를 갖는 물 혼합물의 경우, 내화학성 PTFE의 정화 능력조차 72시간에 걸쳐 상당히 저하되는 반면, 본 발명의 투과성 그래핀 필름은 우수한 오염방지성의, 안정적인, 장기간의 막 성능을 MD 작동 144 시간에 걸쳐 제공하였으며, 이는 투과성 그래핀 필름을 낮고 높은 pH에서 가혹한 화학 또는 광산 폐수를 단일 단계, 다단계 자유 정화를 가능하게 할 수 있는 유망한 후보로 만들었다.

[0243] **극단 pH의 물의 정화를 위한 PVDF MD 막 및 PMMA 결합제를 갖는 투과성 그래핀 기반 막의 막 성능 비교**

[0244] 상이한 지지 막에서 투과성 그래핀의 넓은 적용성을 입증하기 위해, 그래핀 습식 전사를 위한 결합제로서의 그의 일반적인 유용성으로 인해 PMMA 결합제가 사용되었다. 이 경우, 결합제를 제거할 필요가 없어, PMMA 결합제/나노채널 그래핀에 대한 지지층으로서 널리 사용되지만 내화학성이 작은 다른 PVDF MD 막을 이용할 수 있었다. 투과성 그래핀에서 결합제의 이용은 다른 유형의 고분자 베이스 막으로의 더 광범위한 통합을 가능하게 한다.

[0245] 72시간에 걸쳐 극단 pH의 물(35 gL^{-1} NaCl/0.1M H_2SO_4, pH2 및 35 gL^{-1} NaCl/0.1M NaOH, pH13)의 동일한 혼합물을 사용하여 본 발명의 비교 PVDF 막 및 복합 PVDF/PMMA/나노채널 그래핀 막에 대해 MD 시험을 수행하였다. 수증기 플럭스, 염 배제 및 pH는 72시간의 시험 기간 동안 지속적으로 모니터링하였다. 그러나 과도한 막 파손의 경우, 72시간 전에 실험을 정지하였다.

[0246] 산성 공급 용액(35 gL^{-1} NaCl/0.1M H_2SO_4, pH2)을 사용한 막 시험은 원래의 PVDF MD 막의 성능이 짧은 작동 기간(10 시간)에 걸쳐 유의하게 저하됨을 나타낸다. 10시간 후에 막의 구조적 완전성은 상실되었으며, 여기에서 필름 막은 연질이 되고 그의 형상은 유지할 수 없었다. 더 중요하게는, 용매화된 이온에 대한 배제 층으로서의 이의 역할과 pH의 제거가 단기간에 실패한 것이다. 염 배제가 61%로 감소하면서 10시간의 종료시에 pH가 3.5에 도달하면서 pH의 급속 감소가 관찰되었다. 이 경우, 수증기 플럭스는 10시간에 걸쳐 23 $Lm^{-2}h^{-1}$에서 140 $Lm^{-2}h^{-1}$로 급속히 증가하여 산성 공급 용액과 접촉하게 될 때 PVDF 막의 잠재적인 손상 또는 표면 특성 변화의 징후를 나

타낸다. 그러나 PMMA 결합제를 갖는 투과성 그래핀 필름이 PVDF 막 상에 혼입된 경우, 72시간의 작동 동안 관찰된 99.9 %의 우수한 안정적인 염 배제 및 20 $Lm^{-2}h^{-1}$(20.5 $Lm^{-2}h^{-1}$ 내지 19.8 $Lm^{-2}h^{-1}$)의 안정적인 평균 물 플럭스로 안정한 중성 pH를 수득하였다. 이는 결합제를 갖는 투과성 그래핀 필름의 오염방지성, 우수한 염 배제 능력 및 우수한 H_3O^+ 배제 능력을 다시 나타냈다. PMMA 결합제가 없는 투과성 그래핀 경우와 비교하여, 25 $Lm^{-2}h^{-1}$ 에서 20 $Lm^{-2}h^{-1}$로 수증기 플럭스의 약간의 저하가 관찰되었다. 유사하게, 막을 염기성 공급 용액(35 gL^{-1} NaCl/0.1M NaOH, pH13)으로 시험하였다. 원래의 PVDF MD 막은 짧은 작동 기간(20 시간)에 걸쳐 유의한 성능 저하를 나타내었다. 염 배제가 99.9에서 53 %로 급속히 감소하면서 20시간의 종료시에 pH가 9.6에 도달하는 pH의 급속한 증가가 다시 관찰되었다. 산성 공급 용액의 경우와 마찬가지로, 수증기 플럭스는 20시간에 걸쳐 23 $Lm^{-2}h^{-1}$ 에서 72 $Lm^{-2}h^{-1}$로 급속히 증가하였다. PVDF 막은 또한 이의 구조적 완전성을 상실하고 심한 변색이 관찰됨에 따라 표면 특성 변화의 징후를 나타냈다. 그러나 PMMA 결합제를 갖는 투과성 그래핀 필름을 PTFE 막에 혼입한 경우, 99.9%의 우수한, 안정적인 염 배제를 갖는 안정한 중성 pH를 얻었으며 21 $Lm^{-2}h^{-1}$(20.5 $Lm^{-2}h^{-1}$ 내지 21 $Lm^{-2}h^{-1}$)의 안정적인 평균 물 플럭스는 작동 72시간 동안 관찰되었고, 원래의 PVDF 막의 경우와는 달리 결합제를 갖는 투과성 그래핀 필름은 오염방지성, 우수한 염 배제 능력 및 우수한 OH^- 배제 능력을 다시 나타낸다.

[0247] 하부 막의 구조적 완전성을 조사하기 위해, 그래핀 필름을 지지 PVDF 막으로부터 박리하였다. 베이스 PVDF 막은 이의 구조적 완전성을 유지하였고, 72시간의 산성 및 염기성 공급수 여과 후 기계적으로 안정하였다. 더 중요하게는, 본 발명의 투과성 그래핀이 더 작은 내화학성의 PVDF 막을 위한 우수한 보호층으로서 작용한 경우, 베이스 막에서의 변색이 관찰되지 않았다. 전반적으로, 극단 pH(pH2 및 pH13)를 갖는 물 혼합물의 경우, 결합제를 갖는 투과성 그래핀 필름은 낮은 화학적 안정성의 베이스 막을 보호할뿐만 아니라 우수한 오염방지, pH 중화, 장기간 안정적인 막으로서 작용하였다.

[0248] **화학적으로 안정한 투과성 그래핀 필름에 의한 지지 막의 특성 보존**

[0249] 막을 지지하기 위한 보호층으로서의 투과성 그래핀의 역할을 추가로 조사하기 위해 일련의 접촉각 측정을 막 표면 특성의 변화를 결정하기 위해 수행하였다. MD 공정은 효과적인 수증기 통과를 위해 막 표면의 소수성이 높아야 할 필요가 있으므로, 이것은 PTFE 및 PVDF 막이 MD 공정에 널리 사용되는 이유이다. 원래의 PTFE 막은 131°의 높은 접촉각을 갖는 막 표면상에서 구형 액적의 형성에 의해 명백한 매우 소수성 표면을 나타낸다. 그러나 72시간의 MD 작동 후, 산성 공급 용액으로 시험 한 후 접촉각이 96° 로 감소하고, 염기성 공급 용액으로 시험 한 후 107 ° 이며, 이는 돔 형상 물 액적으로 확인된다. 그러나 투과성 나노채널 그래핀이 혼입될 때, 121° 의 접촉각을 갖는 매우 깨끗한 구형 물 액적을 나타내는 하부 PTFE 막의 표면 특성과 마찬가지로, 그래핀의 접촉각은 시험 후 변하지 않고 유지된다. 하부 PTFE 기판을 노출시키기 위해, 그래핀을 기판으로부터 조심스럽게 스크래치 하여야 했다. 강한 접착력으로 인해 그래핀을 완전히 제거할 수 없었으며, 이는 원래의 표면 특성과의 미묘한 차이를 설명할 수 있다. 이들 실험은 투과성 그래핀의 화학적 안정성과 베이스 막 표면 특성을 보존하는 역할을 명백히 입증한다.

[0250] PVDF 막의 경우에 유사한 효과가 관찰되었다. 원래의 PVDF 막은 141° 의 높은 접촉각을 갖는 매우 소수성인 표면을 나타낸다. 그러나, 산성 및 염기성 공급 용액으로 10시간 및 20시간 시험 한 후, PVDF 막의 접촉 각은 산성 공급수로 시험후 103° 로, 염기성 공급 용액으로 시험 후 64° 로 급격히 감소하였다. 이것은 원래 보다 구형 액적이라기 보다는 막 표면에 돔 형상 물 액적이 존재함에 의해 확인되었다. 그러나 결합제를 갖는 투과성 그래핀이 혼입된 경우, 시험 후 접촉각 측정은, 산성 공급 용액으로 시험 후 139° 이고 염기성 공급 용액으로 시험 후 127° 이며, 막 표면에 구형 물 액적의 외관을 유지한다. 이들 결과는 더 작은 내화학성의 PVDF 막의 표면 특성을 보존하는 데 있어서 결합제를 갖는 투과성 그래핀의 역할을 보강한다. 상기 PTFE 막의 경우와 같이, 결합제를 갖는 투과성 그래핀의 표면 특성은 산성 및 염기성 물 혼합물을 사용한 시험 전후에 또한 보존되었다. PTFE상의 투과성 나노채널 그래핀 샘플에 대해 라만 영역 매핑 ID/IG 비를 수행함으로써 그래핀의 화학적으로 안정한 성질을 입증하였다. 0.1 내지 0.3의 유사한 ID/IG 비 값이 시험 전후 모두에서 관찰되었으며, 본 발명의 투과성 그래핀 필름의 구조적 특성은 산성 또는 염기성 공급 용액으로 시험 한 후에 안정함을 나타낸다. 전반적으로, 이들 측정은 화학적으로 안정하고, 투과성인 그래핀의 우수한 막 자체로서의 중요한 역할과 화학적으로 덜 안정한 성질을 갖는 막의 막 표면 특성을 보존하는 이의 역할을 나타낸다.

[0251] 이론에 구속되고자 함이 없이, 공급수 스트림에서 용매화된 이온의 효과적인 배제는 물의 통과를 허용하지만 용매화된 이온 또는 더 큰 종은 통과시키지 않는 그래핀 층의 결정립 경계의 오버래핑에서 발생하는 것으로 여겨

진다. 본 나노채널 그래핀 필름의 다결정질 성질은 물 분자의 유용한 플럭스로 이어지는 다수의 이러한 결정립 경계가 존재한다는 것을 의미한다.

[0252] 시험 후 그래핀 샘플의 SEM 분석은 산성에 직면한 그래핀 표면을 나타내고 염기성 용액은 염 입자로 덮여있다. 그러나 막 측에 직면하는 막 표면은 그의 표면에 염의 임의의 흔적이 없는 매우 깨끗한 그래핀 표면을 나타내었으며, 이는 그래핀 표면상의 나트륨 이온의 EDX 매핑에 의해 보강된다. 이는 용매화된 이온 배제가 나노채널 그래핀 필름의 표면에서 발생하여야 함을 입증하였다. 결정립 경계의 오버래핑으로 인해 발생하는 나노채널에 대한 가설을 더 조사하기 위해, 나노채널 그래핀 필름은 효과적인 물 통로 및 염 배제 층을 형성하였으며, 결정립 경계가 오버래핑하는 영역에서 TEM 분석 및 EDX 매핑을 수행하였다.

[0253] 시험 후 샘플의 TEM 분석은 그래핀 필름의 넓은 영역에 걸쳐 결정립 경계의 오버래핑이 있는 다수의 영역을 나타내었다. 결정립 경계의 오버래핑이 있는 영역에서, 염의 강한 축적이 결정립 경계의 오버래핑에서 나트륨 이온의 EDX 매핑에 의해 밝혀진 결정립 경계 및 오버래핑 영역을 따라 관찰되었으며, 이는 이들 경계의 오버랩 또는 미스매치가 용매화된 이온 배제 부위뿐만 아니라 물 통로 영역으로 작용했다는 가설에 대한 강력한 실험적인 증거를 제공한다. 투과성 나노채널 그래핀 표면 상의 미량의 다른 금속염은 공급 용액을 가열하는 데 사용되는 금속 합금 발열체의 느린 용해로부터 발생하는 것으로 여겨지는 산성 및 염기성 환경에서 MD 공정의 장기간 작동 후 또한 관찰되었다.

[0254] **투과성 그래핀에 의한 pH의 안정한 오염방지 제거**

[0255] 본 발명자들은 또한 가혹한 산성 및 염기성 조건하에서 안정하고 용매화된 염 이온 및 H_3O^+ 및 OH^- 이온을 배제할 수 있는 효과적인 오염방지 막으로서 나노채널을 갖는 다층 그래핀을 사용하는 다른 많은 중요한 유리한 특징을 발견하였다. 이러한 가혹한 pH 조건을 견딜 수 있는 일부 여과 막이 있지만, 이러한 막은 장기간 노출 후에 여전히 손상을 받고, 불량한 염 배제가 나타날 수 있으며, 투과 스트림에서 중성 pH의 물을 얻을 수 없다.

[0256] 본 출원의 실험은 내화학성의 PTFE MD 막 조차도 장기간의 작동에 의해 궁극적인 막 성능의 저하를 유발하는 극단적으로 산성 또는 염기성 용액의 공급 용액으로부터 pH를 중화할 수 없음을 나타냈다. 투과 스트림에서 pH를 중화시키는 본 발명의 그래핀 필름의 능력을 추가로 조사하기 위해, X-선 회절 분광학(XRD) 측정을 실험적으로 수행하였고, 분자 역학적 시뮬레이션은 산성 및 염기성 공급 용액 내의 용매화된 종과 본 발명의 나노채널 그래핀 필름 사이의 상호작용을 조사하기 위해 사용되었다. PTFE 막상의 투과성 나노채널 그래핀의 XRD 측정을 수행하여 여과 전후의 그래핀 필름의 D-간격을 결정하였다. 물 투과 채널의 우수한 막 안정성을 설명하는 본 발명의 투과성 나노채널 그래핀 필름의 D-간격에 대한 무시할만한 변화가 있었다.

[0257] 분자 동역학 시뮬레이션(MDS: Molecular dynamics simulation)은 투과성 나노채널 그래핀 기반 막의 산성 및 염기성 환경에서 그래핀의 오버래핑 결정립, 오염방지 특성 및 수화된 이온 종의 배제를 통해 현재 제안된 물 수송 메커니즘을 확인하였다.

[0258] **실시예**

[0259] **비교예 1 - 비다공성 그래핀 필름.**

[0260] 이 실시예는 출원인의 계류중인 PCT/AU2016/050738에 기술된 바와 같이 단순한 고품질 그래핀 필름을 제조하기 위한 "베이스" 공정을 제시한다.

[0261] 그래핀의 성장은 열 CVD 퍼니스(OTF-1200X-UL, MTI Corp)에서 수행되었다. 석영 관이 사용되었다. 성장 기판으로서 다결정질 Ni 포일(25㎛, 99.5 % 또는 99 %, 알파 에이사(Alfa Aesar))을 사용하였다.

[0262] 2개의 알루미나 도가니를 석영 튜브에 하중 시켰다. 하나의 도가니에는 탄소원이 함유되어 있으며, 이는 0.15-0.25mL의 대두유이었다. 다른 도가니는 정사각형($10cm^2$)의 Ni 포일 성장 기판을 유지하였다. 이들 두 도가니는 석영 튜브 내에 근접하게 배치하였다. 튜브는 두 도가니가 퍼니스의 가열 구역 내에 있도록 위치시켰다. 석영 튜브의 개방 단부를 그 후 밀폐하였다.

[0263] 퍼니스 온도를 800℃(30℃/분)로 상승시킨 후, 온도를 99.5 % 순도 Ni 포일에 대해 15분 동안 및 99 % 순도 Ni 포일에 대해 3분 동안 800℃에서 유지하여 그래핀 격자를 형성하였다. 격자 형성 후, 성장 기판을 가열 구역에서 냉각 구역으로 즉시 제거하여 제어된 속도(50-100℃/분)로 냉각하여 금속 기판으로부터 그래핀 격자를 분리하여 증착된 그래핀을 형성할 수 있게 하였다.

[0264] 튜브 내의 압력은 주위 압력에서 유지하였다. 전체 성장 과정 동안, 석영 튜브에 추가의 가스가 도입되지 않았다.

[0265] 주위 온도로 냉각되면, 기판을 튜브로부터 제거하고 성장된 그래핀 필름을 하기 기술된 바와 같이 종래의 기술을 사용하여 분석하였다. 가시 스펙트럼 투과율은 94.3 %이었다. 또한, 라만 스펙트럼은 그래핀이 비교적 적은 비율의 결함으로 형성되고 매우 얇다(3 개 이하의 필름)는 것을 나타낸다. 이들 특징은 이 공정에서 수득한 그래핀이 고품질임을 시사한다.

[0266] 그래핀의 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 보조 전사가 사용되었다. 46 mg /mL의 PMMA(M_w 996,000)를 Ni 포일에서 성장한 그래핀 상에 스핀 코팅하였다(1분 동안 3000 rpm). 그 후 샘플을 12시간 동안 야외에서 건조시켰다. 후속하여, 하부 Ni 포일을 30분 내에 1M $FeCl_3$에 용해시켰다. PMMA/그래핀 필름을 그 후 표면에 부유시켰다. 이것을 탈이온수로 수회 세척하였다. 다음으로, PMMA/그래핀을 탈이온 수조에서 들어올려 유리 기판으로 전사하였다. 그 후 PMMA를 아세톤으로 용해시키고, 샘플을 탈이온수로 반복 세척하였다. 유리 상에서 단리된 그래핀을 그 후 후속 현미경법 및 전기 특성평가에 사용하였다. 이 전사 방법은 본 발명에 따라 제조된 모든 투과성 그래핀 필름에 적용가능하다.

[0267] **비교예 2 - 제어된 두께의 비다공성 그래핀.**

[0268] 그래핀의 양 및 냉각 속도를 변형하여, 실시예 1에 기술된 바와 같이 그래핀의 성장을 수행하였다. 석영 튜브가 사용되었다. 성장 기판으로서 다결정질 Ni 포일(25㎛, 99.5 % 또는 99 %)을 사용하였다.

[0269] 2개의 알루미나 도가니를 석영 튜브에 장입시켰다. 하나의 도가니는 탄소원을 함유하고, 다른 도가니는 Ni 포일 성장 기판을 보유하였다. 이들 두 도가니는 석영 튜브 내부에 인접하게 배치하였다. 튜브는 두 도가니가 퍼니스의 가열 구역 내에 있도록 위치시켰다. 석영 튜브의 개방 단부를 그 후 밀폐하였다.

[0270] 퍼니스 온도를 800℃(30℃/분)로 상승시킨 후, 온도를 15분 동안 유지하여 99.5% 순도 Ni 포일 및 99 %의 순도 Ni 포일에 대해 3분 800℃에서 그래핀 격자를 형성하도록 하였다.

[0271] 성장 단계 후, 성장 기판을 가열 구역에서 냉각 구역으로 즉시 제거하고 제어된 속도로 냉각시켰다.

[0272] 튜브 내의 압력은 주위 압력으로 유지하였다. 전체 성장 과정 동안, 석영 튜브에 추가의 가스가 도입되지 않았다. 주위 온도로 냉각되면, 기판을 튜브로부터 제거하고 분석하였다.

[0273] **본 발명의 실시예 3 - 나노다공성 그래핀.**

[0274] 그래핀 필름에서 나노미터 크기의 기공을 갖는 그래핀 필름의 단일 단계 주위 공기 성장

[0275] 다공성 그래핀 필름의 성장은 석영 튜브를 사용하여 열 CVD 퍼니스(OTF-1200X-UL, MTI Corp)에서 수행되었다. 성장 기판으로서 다결정질 Ni 포일(25㎛, 99.5 % 또는 99 %, 알파 에이사)을 사용하였다. 2개의 알루미나 도가니를 석영 튜브에 하중시키고, 하나의 도가니는 전구체, 0.15~0.16 mL의 대두유를 보유하고, 다른 하나는 Ni 포일 성장 기판을 보유한다. 이들 두 도가니를 퍼니스의 가열 구역에 배치하고 석영 튜브의 개구부를 밀폐하였다. 그 후, 퍼니스 온도를 800℃(30℃/분)로 상승시킨 후 3분 동안 800℃에서 어닐링하였다. 어닐링 단계 동안, 튜브의 압력은 대기압으로 유지하였다. 어닐링 단계 후, 성장 기판은 가열 구역에서 즉시 제거하여 급냉(25℃/분)을 가능하게 하고, 가열 영역에서 샘플을 제거한 직후, 석영 튜브 내부의 모든 공기를 챔버에서 제거하였으며 샘플을 냉각 구역에서 진공하에 냉각시켰다. 전체 성장 공정 동안, 석영 튜브에는 압축가스가 도입되지 않았다.

[0276] **투과성 그래핀 합성: 다결정질 나노채널 그래핀의 압축 가스가 없는 주위 공기 CVD**

[0277] 나노 투과성 그래핀 필름의 성장은 석영 튜브를 사용하여 열 CVD 퍼니스(OTF-1200X-UL, MTI Corp)에서 수행되었다. 성장 기판으로서 다결정질 Ni 포일(25㎛, 99%, 알파 에이사)을 사용하였다. 실험 도식은 **도 2**에 나타낸다. 2개의 알루미나 도가니를 석영 튜브에 장입시키고, 하나의 도가니는 전구체, 0.17 mL의 대두유를 보유하고, 다른 하나는 Ni 포일 성장 기판을 보유한다. 이들 두 도가니를 퍼니스의 가열 구역에 배치하고 석영 튜브의 개구부를 밀폐하였다. 그래핀의 성장은 점진적인 가열 및 신속한 켄칭 온도 프로파일로 진행된다. 먼저, 퍼니스 온도를 800℃(30℃/분)로 상승시킨 후 3분 동안 800℃에서 어닐링하였다. 어닐링 단계 동안, 튜브의 압력을 대기압으로 유지하였다. 가열 단계(200 내지 800℃)를 통해, 이러한 가스 축적이 튜브의 배기를 통해 배출되도록 함으로써 석영 튜브에서 대기압을 유지하였다. 전구체 증발에 의해 생성된 가스의 순환을 가능하게 함으로써 제어된 가스 환경이 튜브 내에 생성되었다. 가열 단계 후에, 석영 튜브 내의 압력은 대기압에서 안정화되었다. 전체

성장 공정 동안 석영 튜브에 추가의 가스가 도입되지 않았다. 이러한 성장 공정은 다수의 결정립 경계를 갖는 다결정질, 소수 층 내지 다층 그래핀 시이트의 형성을 초래하였다.

[0278] 어닐링 단계 후, 석영 튜브 내부의 모든 공기를 챔버로부터 제거하고 샘플을 지연 시간으로 진공 하에서 냉각시켰다. 지연 시간 후, 균일하고 연속적인 그래핀 필름이 분리될 수 있도록 샘플을 가열 구역으로부터 급속하게 냉각시켰다. 전구체 물질의 증발 및 열 팽창으로 인해, 튜브 내에서 작은 압력 축적이 관찰되었다. 그러나 냉각 속도는 (23-20℃/분)의 더 느린 냉각 속도로 제어되었다. 더 느린 냉각 속도는 가열 구역에서 샘플의 제거에 지연을 도입함으로써 생성되었다. 냉각 구역으로의 샘플의 제거에서 지연은 그래핀 시이트들 사이에서 오버래핑하는 미스매칭 그래핀을 갖는 나노결정질 도메인, 다층 그래핀(2 내지 10층)을 생성시켰다. 이러한 미스매칭 오버랩은 그래핀에서 나노투과성을 생성한다. 전체 성장 공정 동안, 석영 튜브에 압축 가스가 도입되지 않았다.

[0279] TEM 현미경사진은 그래핀 층 사이의 투과성 채널의 존재를 나타내는 그래핀 필름에서 많은 미스매칭 오버래핑 영역(TEM 이미지에서 더 어두운 암흑선)과 함께 (TEM 이미지에서 미세한 암흑선)으로 나타낸 많은 결정립 경계(나노결정질 그래핀)를 갖는 다층 그래핀을 나타낸다.

[0280] 그래핀 도메인 경계의 오버래핑 형성, 주위 공기 CVD 공정에 의한 나노채널의 존재를 확인하기 위한 추가의 TEM 분석을 위해, 더 얇은 그래핀 필름(주로 단일 층에서 이중 층)은 다른 프로토콜을 동일하게 유지하면서 0.155 ml의 더 작은 전구체 양을 사용하여 합성되었다.

[0281] **그래핀의 전사**

[0282] 그래핀의 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 보조 전사를 채택하였다. 간단히, 46 mg/mL의 PMMA(Mw 996,000 시그마 알드리치)를 Ni 포일에서 성장한 그래핀(1분 동안 3000 rpm)에 스핀 코팅하였다. 그 후, 샘플을 12시간 동안 야외에서 또는 80℃에서 10분 동안 블록 히터에서 건조시켰다. 후속하여, 하부 Ni 포일을 필요에 따라 30-120분 내에 1M $FeCl_3$에 용해시켰다. PMMA/그래핀 필름을 그 후 표면에 부유시켰다. 이것을 탈이온수(DI)로 수회 세척하였다. 그 후, PMMA/그래핀을 DI 수조로부터 들어올려 막 기판상으로 전사시켰다. 그 후 PMMA를 아세톤으로 용해시키고, 샘플을 DI수로 헹구었다.

[0283] PMMA 결합제/투과성 그래핀/PVDF 막의 제조를 위해, PMMA/투과성 그래핀 샘플을 DI 수조로부터 들어올려 PVDF 막 기판으로 전사시키고 DI 수로 수회 세척하며 사용전에 건조시켰다. 유사하게, PTFE 막상의 투과성 그래핀의 제조를 위해, PMMA /투과성 그래핀을 들어올리고, 그 후 PMMA를 아세톤으로 용해시킨 PTFE 막으로 전사시켰다. 사용 전에 샘플을 야외에서 건조시켰다. 샘플을 DI수로 헹구었다. 투과성 그래핀/PTFE 막의 제조를 위해 시판되는 PTFE 막(닝보 창키 PTFE 막)을 사용하였다. PMMA 결합제/투과성 그래핀/PVDF 막의 합성을 위해, 전기방사법을 사용하여 PVDF 막을 작성하였다.

[0284] **현미경법 및 미량분석**

[0285] 라만 분광학은 514 nm에서 Ar 레이저 여기 및 약 1 μm2의 프로빙 스팟 크기를 갖는 레니쇼 인비아(Renishaw inVia) 분광계를 사용하여 수행되었다. 원자력 현미경법(AFM) 이미지는 버젯 센서 TAP150Al-G 캔틸레버(fR = 123 kHz, Q = 1745 및 k = 2.1 Nm- 1, 자유 공기 진폭 = 100 nm 및 피드백 설정 점 = 70 %)를 사용하여 간헐적 접촉("태핑(tapping)") 모드에서 작동하는 어사일럼 리서치(Asylum Research) MFP-3D AFM으로 획득하였다. 이미지 분석은 이미지 메트롤로지(Image Metrology) A/S에서 제조한 스캐닝 프로브 이미지 프로세서(SPIP™: Scanning Probe Image Processor) 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 에너지 여과 투과형 전자 현미경(TEM)은 200 kV에서 작동되는 JEOL 2200FS TEM 현미경을 사용하여 수행하였다. 올림푸스 BX51 광학 현미경을 사용하여 광학 이미지를 얻었다. 배리안 캐리 5000 UV-Vis 분광광도계를 사용하여 투과율 측정을 얻었다. 2 cm^2의 그래핀 영역을 사용하였고, 300-400 nm 내지 800 nm의 파장 범위에서 광학 스펙트럼을 기록하였다.

[0286] **막 증류 설정**

[0287] 직접 접촉 막 증류(DCMD: Direct contact membrane distillation)는 폐쇄 루프 벤치 스케일 막 시험 장치를 사용하여 수행되었다(**도 20**). 막 셀(membrane cell)은 주위에 열 손실을 최소화하는 아크릴 플라스틱으로 만들어졌다. 공급 및 투과 세미 셀(semi-cell)을 구성하는 2개의 아크릴 블록 각각에 유동 채널을 새겨 넣었다. 각각의 채널은 깊이 0.3cm, 폭 2cm, 길이 2cm이고; 총 활성 막 면적은 4 cm^2이었다. 공급물 및 증류 용액의 온도는 2개의 히터/칠러(폴리사이언스(Polyscience), 미국 일리노이주 소재)로 제어하였고, 막 셀의 입구 및 출구에 삽입된 온도 센서에 의해 연속적으로 기록되었다. 공급물 및 증류액 스트림 모두 2개의 기어 펌프에 의해 동시에

순환되었다. MD 막을 가로지르는 압력차를 최소화하기 위해 30 Lh-1의 동일한 교차 유속(9 cms^{-1}의 교차 유속에 상응함)을 공급물 및 증류액 모두에 동시에 적용하였다. 증류 탱크의 중량 변화는 데이터 로거(data logger)를 갖춘 전자 저울(메틀러 토레도, 미국 오하이오주 소재)에 의해 기록되었다. DCMD 시험 유닛에 사용된 모든 배관은 단열 발포체로 덮여있어 열 손실을 최소화하였다.

[0288] **염수의 막 증류를 위한 실험 프로토콜**

[0289] MD 오염 실험은 4가지 유형의 염수 및 오염물 혼합물을 갖는 염수: 70 g L^{-1} NaCl 용액, 1 mM 소듐 도데실 술페이트(SDS)와 함께 70 g L^{-1} NaCl 용액, 1 g L^{-1} 미네랄 오일 및 1 mM $NaHCO_3$와 함께 70 g L^{-1} NaCl 용액(오일 에멀션은 30분 동안 20,000 rpm의 속도에서 모듈러 균질화기(Modular Homogenizer)를 사용한 격렬한 혼합으로 제조하였다), 및 실제 해수를 각기 사용하여 수행하였다. 미네랄 오일과 경질 원유의 비교는 보충 정보 **표 S2**에 표로 정리하였다.

[0290] 4 리터 및 1 리터의 공급물 및 증류액 부피를 각기 사용하였다. 입구 공급 용액의 온도는 60℃이고; 한편 증류액 입구 스트림의 온도는 모든 실험에서 20℃이다. 각각의 실험에 새로운 막 샘플을 사용하였다. 수증기 플럭스는 연속적으로 디지털 저울에 의해 기록하였다. 증류물의 전도도는 5분마다 전도도 측정기(HQ14d, Hach, CO)로 측정하였다. 48시간 동안 수행된 미네랄 오일 시험의 경우 및 120시간 동안 수행된 실제 해수 공급물을 사용한 장기 안정성이 입증되는 경우를 제외하고, 모든 공급 용액은 72시간 동안 DCMD로 처리하였다. TOC/TN 분석기(TOC-VCSH, 시마즈, 교토소재)를 사용하여 총 유기 탄소(TOC)를 분석하였다. 막 표면 전하는 SurPASS 전기 동력 분석기(Anton Paar CmbH, 오스트리아 그라츠 소재)로 측정하였다. 막 표면의 제타 전위는 페어브라더-마스틴(Fairbrother-Maastin) 접근법을 사용하여 측정된 스트리밍 전위로부터 계산되었다. 모든 스트리밍 전위 측정은 백그라운드 전해질 용액(즉, 10 mM KCl)에서 수행하였다. 백그라운드 용액은 또한 염산(0.5M) 또는 수산화칼륨(0.5M)을 사용하여 pH 적정 전에 셀을 완전히 플러싱 하기 위해 사용되었다. 막의 표면 에너지는 리프시츠 반데르 발스(비극성) 및 루이스 산-염기(극성) 접근법을 이용한 3가지 상이한 액체(2 극성 및 1 비극성)의 공지의 표면 장력을 사용한 접촉 각 측정으로 계산하였다.[36] 시판되는 PVDF MD 막(듀라포어(Durapore), 0.45 μm 기공 크기, 280 μm 두께) 실험은 PTFE 막 경우와 같이 동일한 실험 프로토콜로 수행되었다.

[0291] **산성 및 염기성 물의 막 증류를 위한 실험 프로토콜**

[0292] 실험은 염수 혼합물을 첨가하여 높은(pH 13) 및 낮은(pH 2) pH를 갖는 2가지 유형의 물을 사용하여 수행하였다. 1M 황산을 35g L^{-1} NaCl 용액에 첨가하여 pH 2에 도달하게 하여 산성 용액 (pH 2)을 제조하였다. 유사하게, 35 g L^{-1} NaCl 용액에 1M NaOH 용액을 첨가하여 염기성 용액(pH 13)을 제조하였다.

[0293] 4 리터 및 1 리터의 공급물 및 증류액 부피를 각기 사용하였다. 입구 공급 용액의 온도는 40℃인 한편 증류액 입구 스트림의 온도는 모든 실험에서 20℃이었다. 수증기 플럭스는 연속적으로 디지털 저울로 기록하였다. 증류액의 전도도는 5 분마다 전도도 측정기(HQ14d, Hach, CO)로 측정하였다. 전도도 및 플럭스가 유의하게 증가된 원래의 PVDF 막을 제외하고 모든 공급 용액을 72시간 동안 DCMD으로 처리하였다. 투과성 그래핀/PTFE 막의 시험을 제외한 모든 실험에 새로운 샘플을 사용하였으며, 산성 물 혼합물하에 72 시간의 시험이 먼저 이루어졌다. 시험 후, 샘플은 염기성 물 혼합물하에 72시간 동안 시험하기 전에 DI수로 수회 세정하였다.

[0294] **결론**

[0295] 따라서, 본 발명은 막 또는 필터로서 작용할 수 있는 다중 기공 및 채널을 갖는 고 품질 나노다공성 또는 나노채널 그래핀을 제공할 뿐만 아니라, 기공을 형성하기 위해 후처리 공정의 필요 없이 재생 가능한 저품질 바이오매스, 대기압에서의 공기 및 저온을 사용하는 능력과 같은 장점을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0296] 본 발명은 고품질의 그래핀 필름의 합성이 열 화학 기상 증착을 통해 주위 공기 환경에서 발생할 수 있게 한다. 진공 챔버의 부재는 본 공정이 고도로 확장 가능하다는 것을 의미한다. 본 발명에 따른 주위 공기 합성은 산업 생산에 필요한 롤 투 롤 또는 배치 공정과 같은 대규모 그래핀 생산 인프라로의 간소화된 통합을 용이하게 한다.

[0297] 본 발명은 고가의 및/또는 고 폭발성인 임의의 정제된 압축 공급 원료 가스(예컨대, 메탄, 수소, 아르곤, 질소 등)의 부재하에 열 기반 합성을 허용한다. 본 발명의 합성 기술은 임의의 정제된 공급 원료 가스를 필요로 하지 않으며, 대신 그래핀 필름의 합성을 위한 전구체로서 재생 가능한 바이오매스와 같은 훨씬 더 저렴한 탄소원 물

질을 이용할 수 있다. 특히, 이것은 본 발명의 공정이 기술적으로 지속 가능하며, 또한 현재 사용 가능한 방법보다 상당히 더 저렴하고 더 안전할 수 있게 한다.

[0298] 따라서 본 방법은 그래핀 합성을 위한 안전하고 환경 친화적이며 자원 효율적인 기술이다.

[0299] **참고 문헌**

1. Bunch JS*, et al.* Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters* **8**, 2458-2462 (2008).
2. Surwade SP*, et al.* Water desalination using nanoporous single-layer graphene. *Nature Nanotechnology* **10**, 459-464 (2015).
3. Garaj S, Hubbard W, Reina A, Kong J, Branton D, Golovchenko JA. Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane. *Nature* **467**, 190-193 (2010).
4. Abraham J*, et al.* Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nature Nanotechnology* **12,** 546-550 (2017).
5. Sun P, Wang K, Zhu H. Recent Developments in Graphene-Based Membranes: Structure, Mass-Transport Mechanism and Potential Applications. *Advanced Materials* **28**, 2287-2310 (2016).
6. Seo DH*, et al.* Single-step ambient-air synthesis of graphene from renewable precursors as electrochemical genosensor. *Nature Communications* **8**, 14217 (2017).
7. Drioli E, Ali A, Macedonio F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination* **356**, 56-84 (2015).
8. Curcio E, Drioli E. Membrane Distillation and Related Operations—A Review. *Separation & Purification Reviews* **34**, 35-86 (2005).
9. Tijing LD, Woo YC, Choi J-S, Lee S, Kim S-H, Shon HK. Fouling and its control in membrane distillation—A review. *Journal of Membrane Science* **475**, 215-244 (2015).
10. Dudchenko AV, Chen C, Cardenas A, Rolf J, Jassby D. Frequency-dependent stability of CNT Joule heaters in ionizable media and desalination processes. *Nat Nano* **12**, 557-563 (2017).
11. Lee J, Boo C, Ryu WH, Taylor AD, Elimelech M. Development of Omniphobic Desalination Membranes Using a Charged Electrospun Nanofiber Scaffold. *ACS Appl Mater Interfaces* **8**, 11154-11161 (2016).
12. Lu X, Peng Y, Ge L, Lin R, Zhu Z, Liu S. Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **505**, 61-69 (2016).
13. Camacho L*, et al.* Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications. *Water* **5**, 94 (2013).
14. Lin S, Nejati S, Boo C, Hu Y, Osuji CO, Elimelech M. Omniphobic Membrane for Robust Membrane Distillation. *Environmental Science & Technology Letters* **1**, 443-447 (2014).
15. Boo C, Lee J, Elimelech M. Omniphobic Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Desalination of Shale Gas Produced Water by Membrane Distillation. *Environmental Science & Technology* **50**, 12275-12282 (2016).
16. Pop E, Varshney V, Roy AK. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin* **37**, 1273-1281 (2012).
17. Jung H*, et al.* High Through-Plane Thermal Conduction of Graphene Nanoflake Filled Polymer Composites Melt-Processed in an L-Shape Kinked Tube. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 15256-15262 (2015).

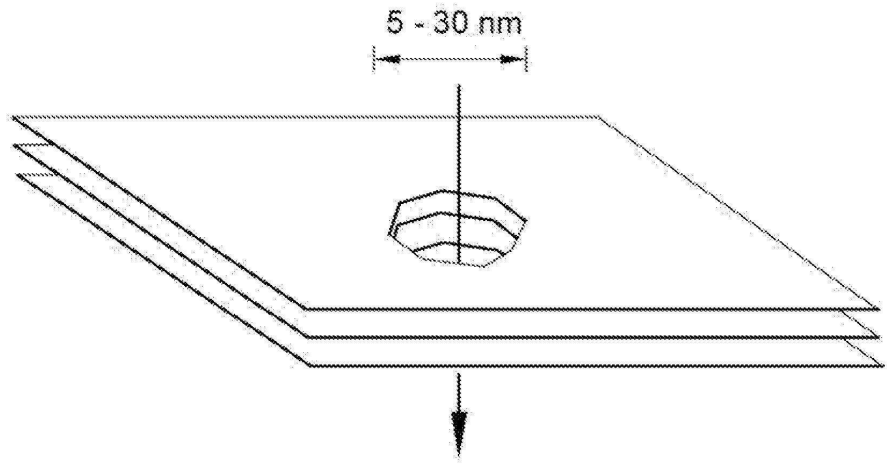
[0300]

18. Woo YC, *et al.* Graphene/PVDF flat-sheet membrane for the treatment of RO brine from coal seam gas produced water by air gap membrane distillation. *Journal of Membrane Science* **513**, 74-84 (2016).
19. Ruan G, Sun Z, Peng Z, Tour JM. Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste. *ACS Nano* **5**, 7601-7607 (2011).
20. Sun Z, Yan Z, Yao J, Beitler E, Zhu Y, Tour JM. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature* **468**, 549-552 (2010).
21. O'Hern SC, *et al.* Selective Ionic Transport through Tunable Subnanometer Pores in Single-Layer Graphene Membranes. *Nano Letters* **14**, 1234-1241 (2014).
22. Rollings RC, Kuan AT, Golovchenko JA. Ion selectivity of graphene nanopores. *Nature Communications* **7**, 11408 (2016).
23. Jain T, *et al.* Heterogeneous sub-continuum ionic transport in statistically isolated graphene nanopores. *Nature Nanotechnology* **10**, 1053-1057 (2015).
24. Dong J, Wang H, Peng H, Liu Z, Zhang K, Ding F. Formation mechanism of overlapping grain boundaries in graphene chemical vapor deposition growth. *Chemical Science* **8**, 2209-2214 (2017).
25. Garlow JA, Barrett LK, Wu L, Kisslinger K, Zhu Y, Pulecio JF. Large-Area Growth of Turbostratic Graphene on Ni(111) via Physical Vapor Deposition. *Scientific Reports* **6**, 19804 (2016).
26. Niyogi S, *et al.* Spectroscopy of covalently functionalized graphene. *Nano Letters* **10**, 4061 (2011).
27. Lin S, Nejati S, Boo C, Hu Y, Osuji CO, Elimelech M. Omniphobic Membrane for Robust Membrane Distillation. *Environ Sci Technol Lett* **1**, 443-447 (2014).
28. Oschmann N, Nghiem LD, Schäfer AI. Fouling mechanisms of submerged ultrafiltration membranes in greywater recycling. *Desalination* **179**, 215-223 (2005).
29. Liu Y, Yakobson BI. Cones, Pringles, and Grain Boundary Landscapes in Graphene Topology. *Nano Letters* **10**, 2178-2183 (2010).
30. Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, Grigorieva IV, Geim AK. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak–Tight Graphene-Based Membranes. *Science* **335**, 442-444 (2012).
31. Kim K, Lee Z, Regan W, Kisielowski C, Crommie MF, Zettl A. Grain Boundary Mapping in Polycrystalline Graphene. *ACS Nano* **5**, 2142-2146 (2011).
32. Alkhudhiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* **287**, 2-18 (2012).
33. Harb M, *et al.* The c-axis thermal conductivity of graphite film of nanometer thickness measured by time resolved X-ray diffraction. *Applied Physics Letters* **101**, 233108 (2012).
34. Fugallo G, Cepellotti A, Paulatto L, Lazzeri M, Marzari N, Mauri F. Thermal Conductivity of Graphene and Graphite: Collective Excitations and Mean Free Paths. *Nano Letters* **14**, 6109-6114 (2014).
35. Maphutha S, Moothi K, Meyyappan M, Iyuke SE. A carbon nanotube-infused polysulfone membrane with polyvinyl alcohol layer for treating oil-containing waste water. *Scientific Reports* **3**, 1509 (2013).
36. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865-3868 (1996).

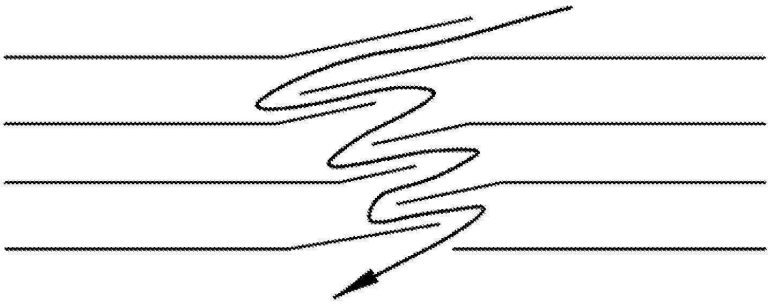
[0301]

도면

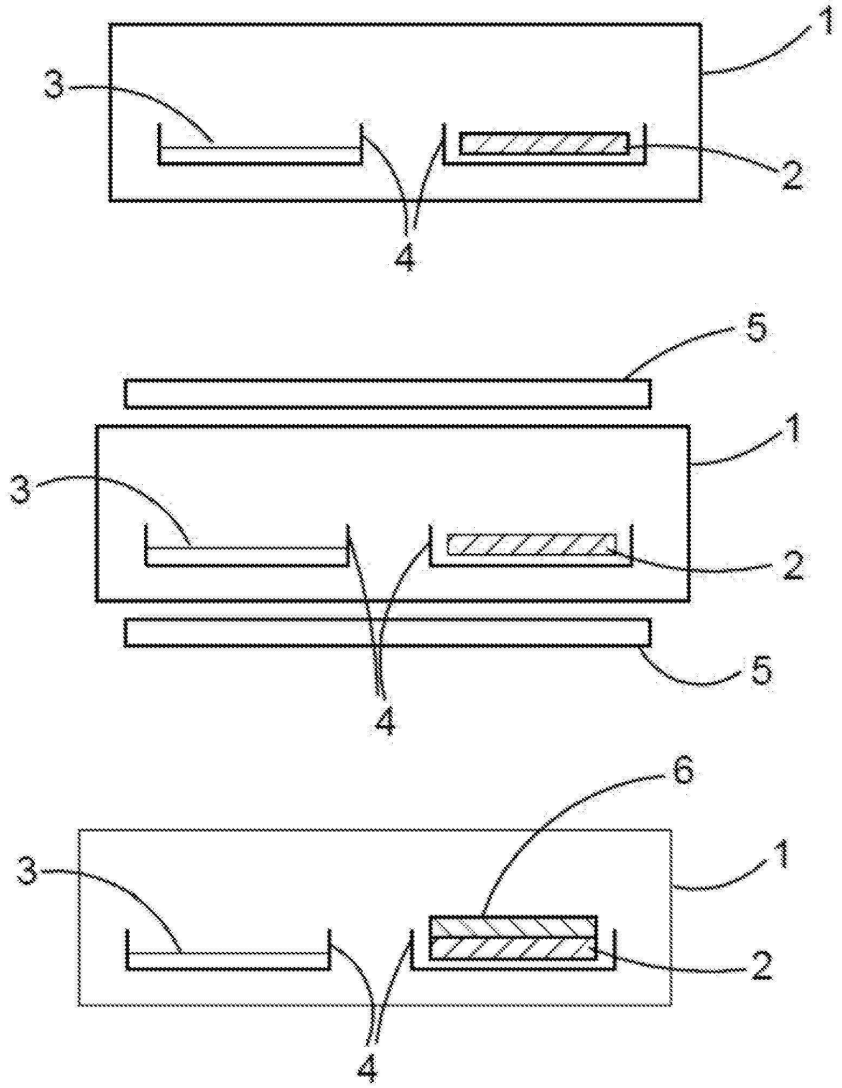
도면1a



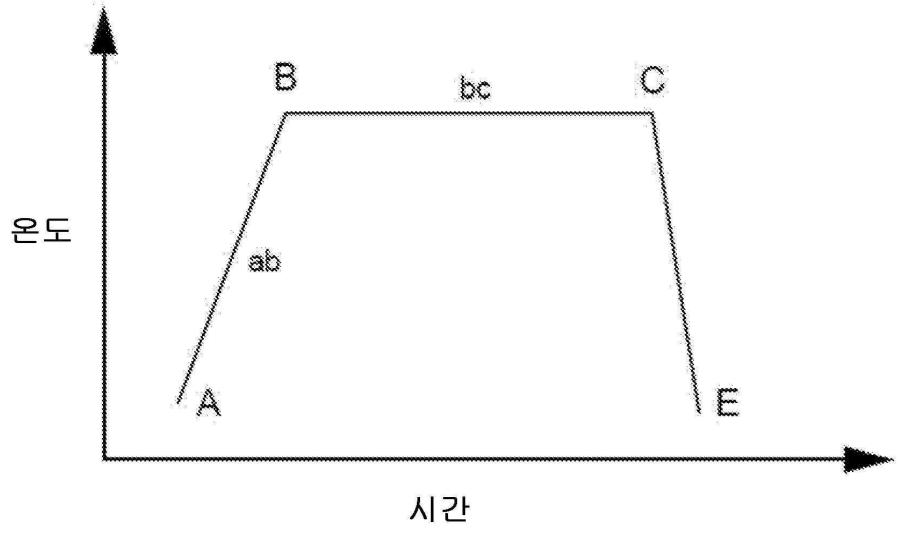
도면1b



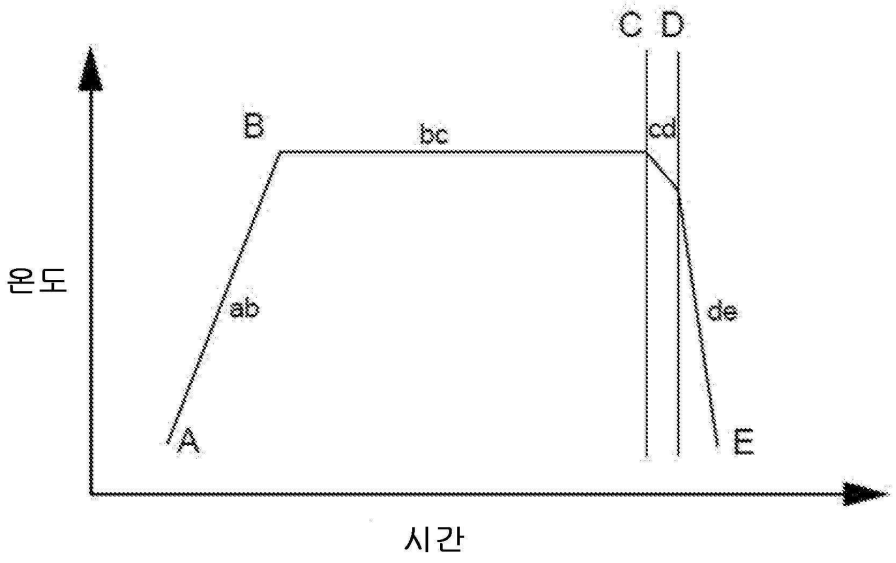
도면2



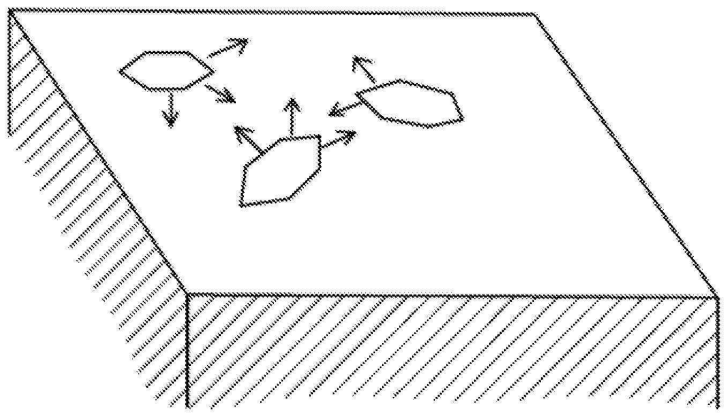
도면3a



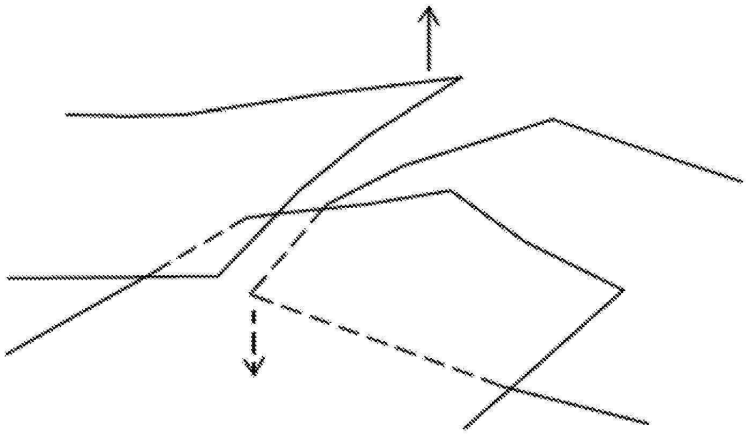
도면3b



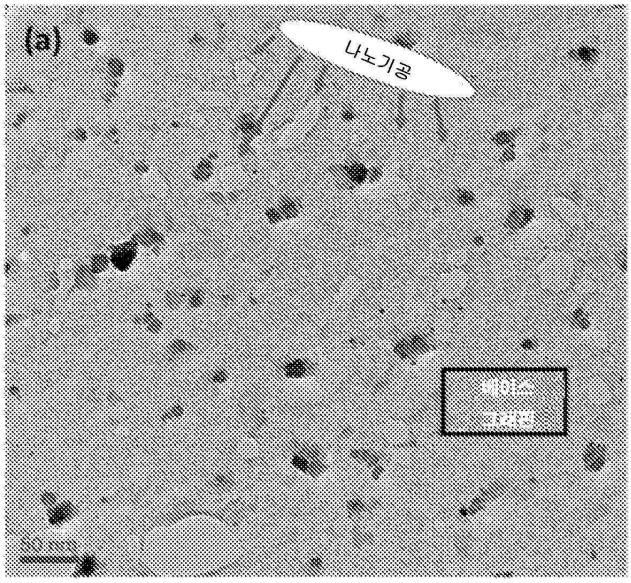
도면4a

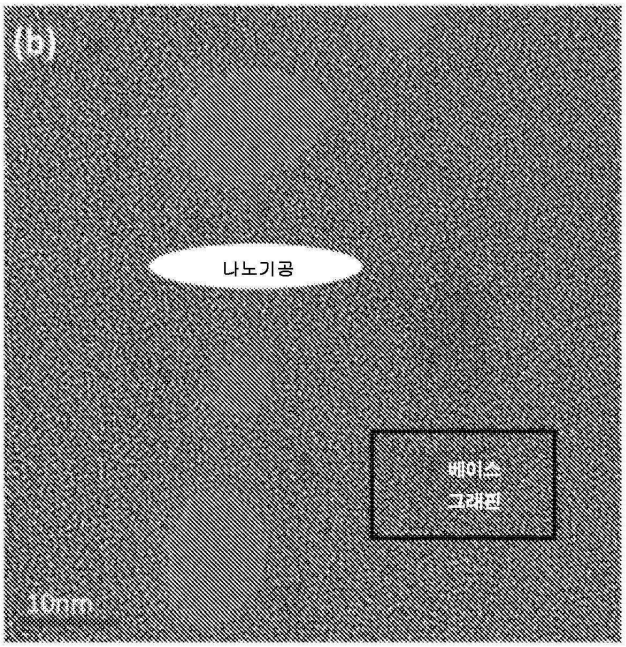


도면4b



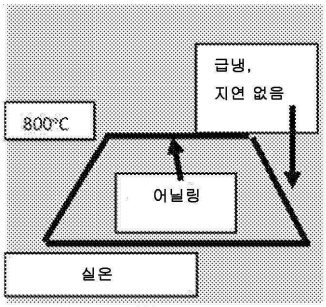
도면5



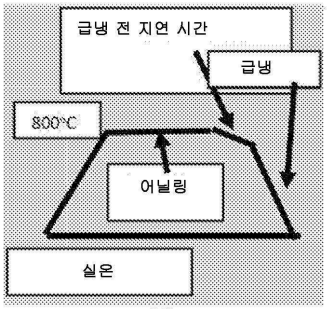


도면6

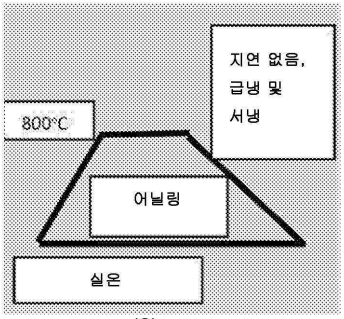
미터법	기공(5nm-100nm)을 갖는 그래핀 필름	채널(<3nm)을 갖는 그래핀 필름	기공이 없는 그래핀 필름
전구체 양	약간 탄소 풍부 (2인치 직경*100cm 길이 튜브에 대하여 0.15-0.16 ml)	탄소 풍부 (2인치 직경*100cm 길이 튜브에 대하여 0.17-0.19 ml)	2인치 직경*100cm 길이 튜브에 대하여 0.15-0.25 ml
어닐링 온도	800°C	800°C	800°C
어닐링 환경	공기	공기	공기
어닐링 시간	0-3 분	3분	3-15분
급냉 전 사용된 지연 시간	0 분	1-5 분	0분
냉각 환경	진공	진공	공기
가열 프로파일	(A)	(B)	©



(A)



(B)

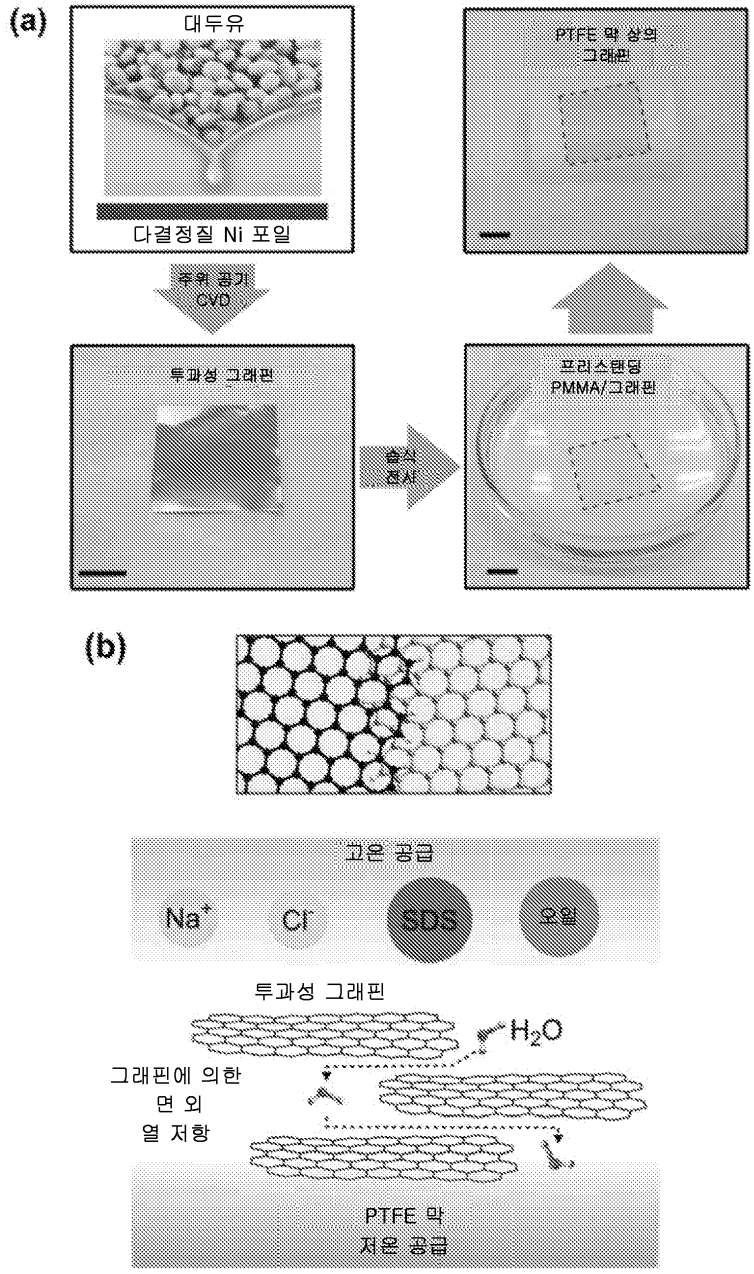


(C)

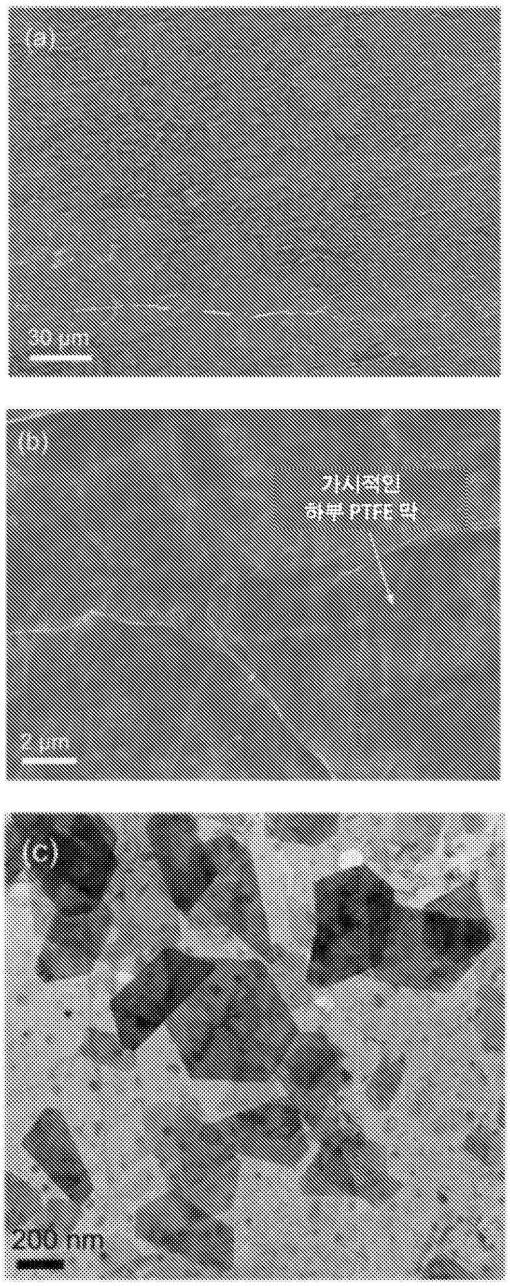
도면7

튜브 직경(튜브의 길이는 1m에서 일정)	그래핀 성장을 위한 최소 전구체 양
2 인치	0.15ml
3 인치	0.35ml
4 인치	0.62ml
5 인치	0.96ml

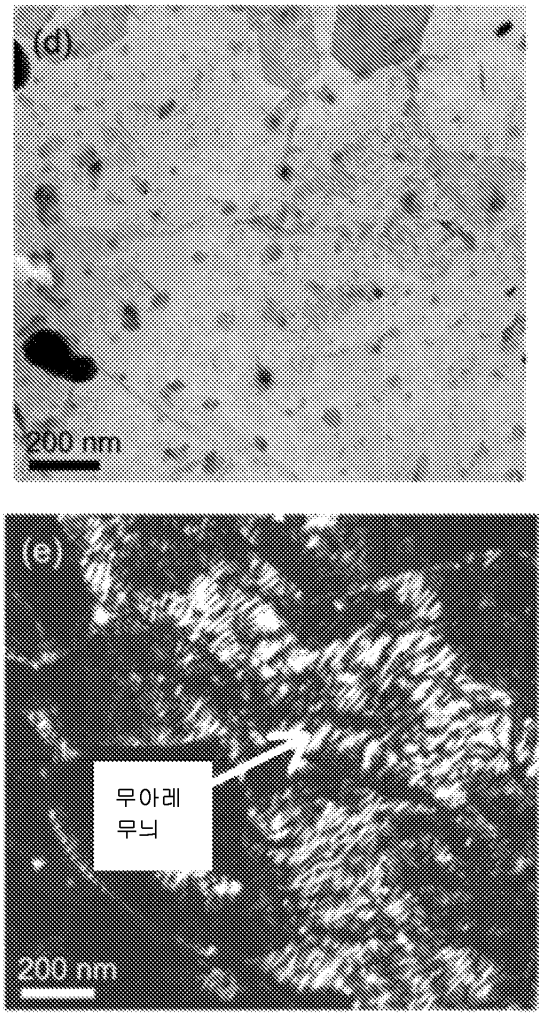
도면8


(a)
대두유
다결정질 Ni 포일
주위 공기
CVD
투과성 그래핀
습식
전사
프리스탠딩
PMMA/그래핀
PTFE 막 상의
그래핀
(b)
고온 공급
Na+
Cl-
SDS
오일
투과성 그래핀
H2O
그래핀에 의한
면 외
열 저항
PTFE 막
저온 공급

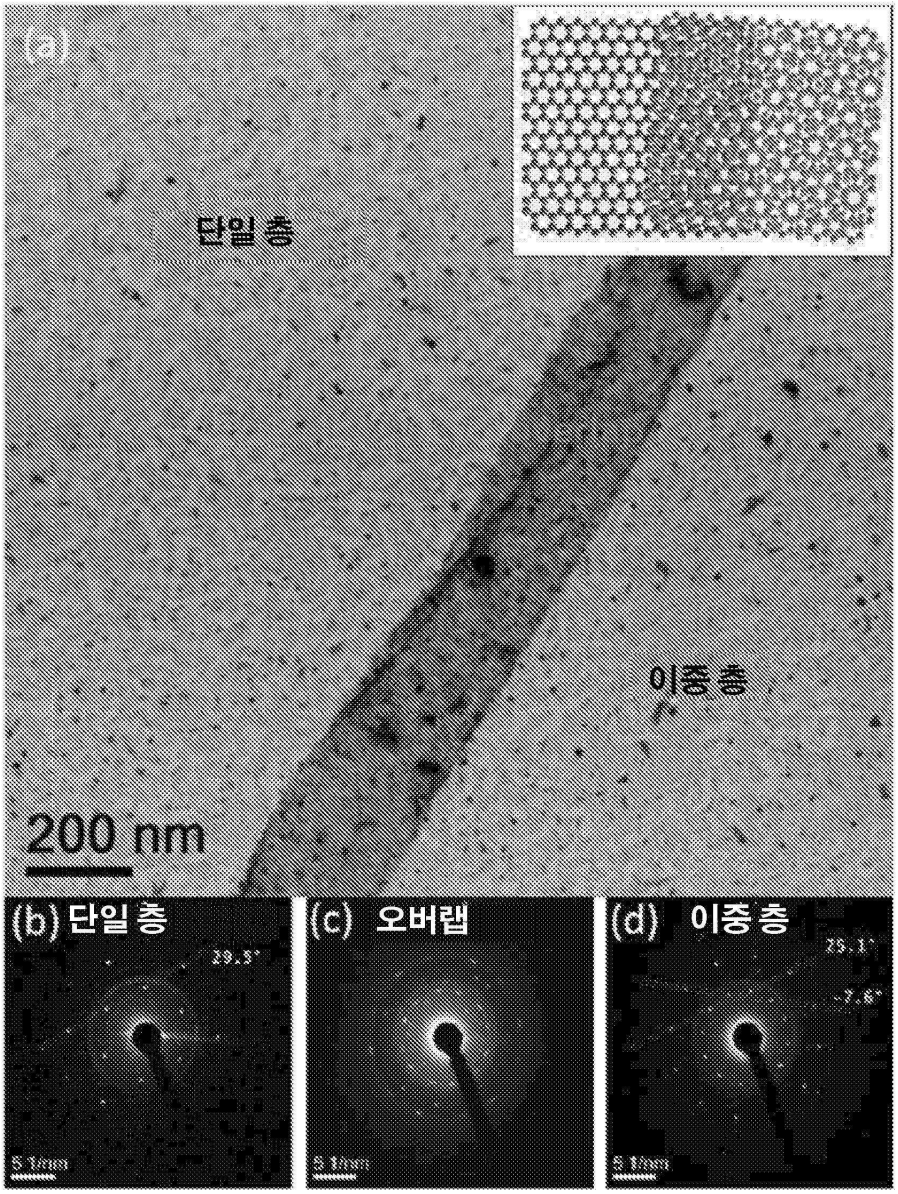
도면9a



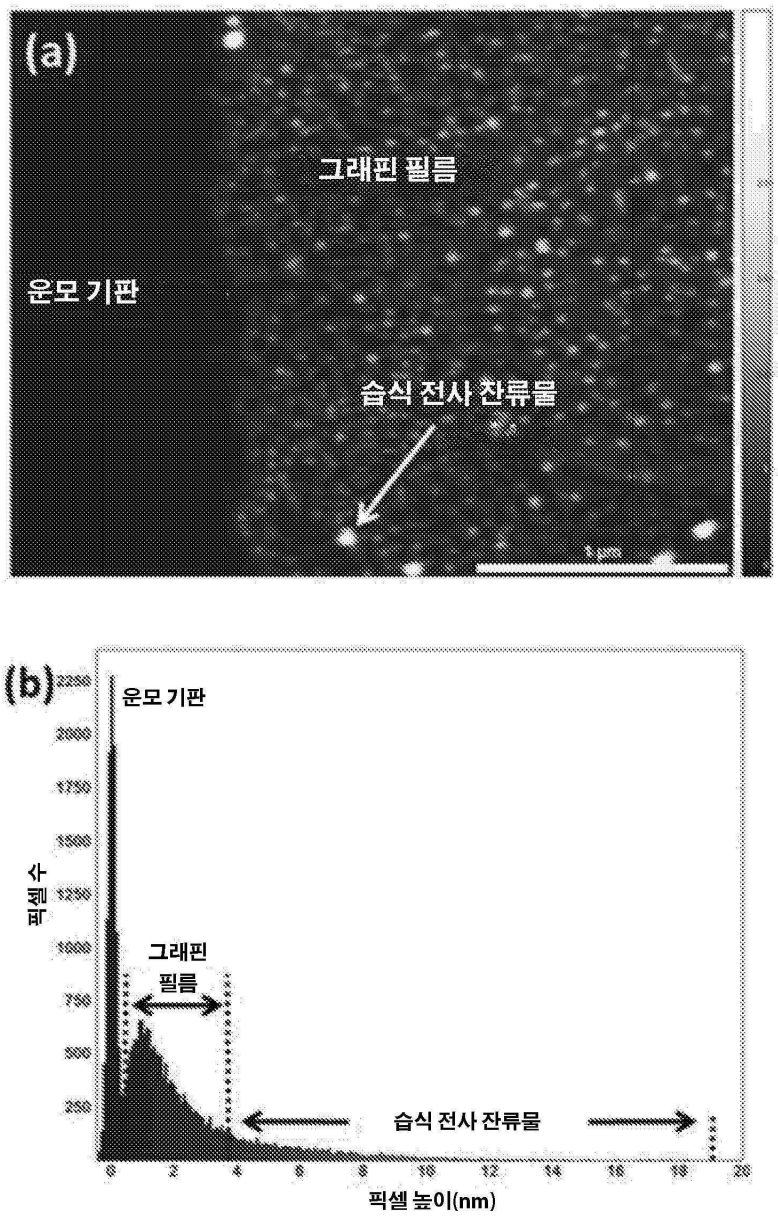
도면9d



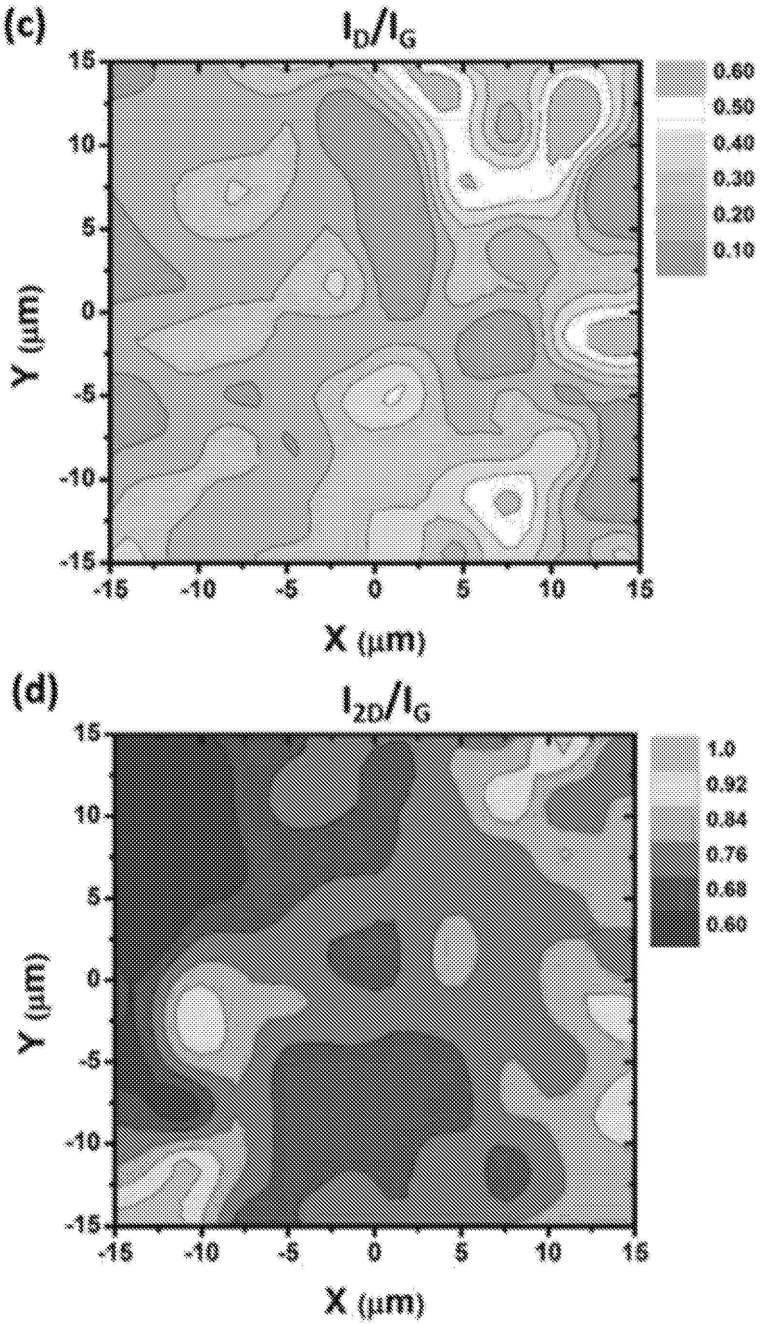
도면10



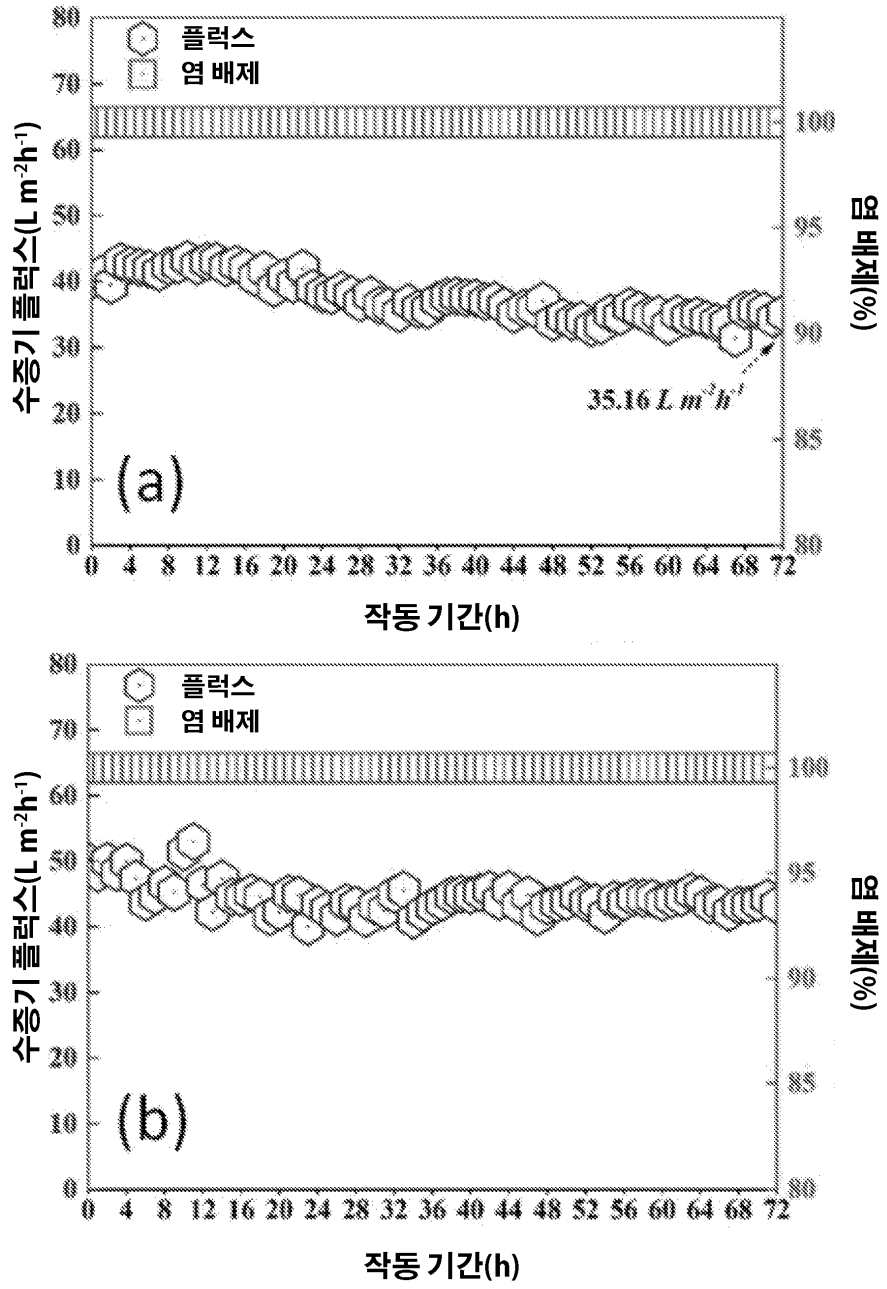
도면11a



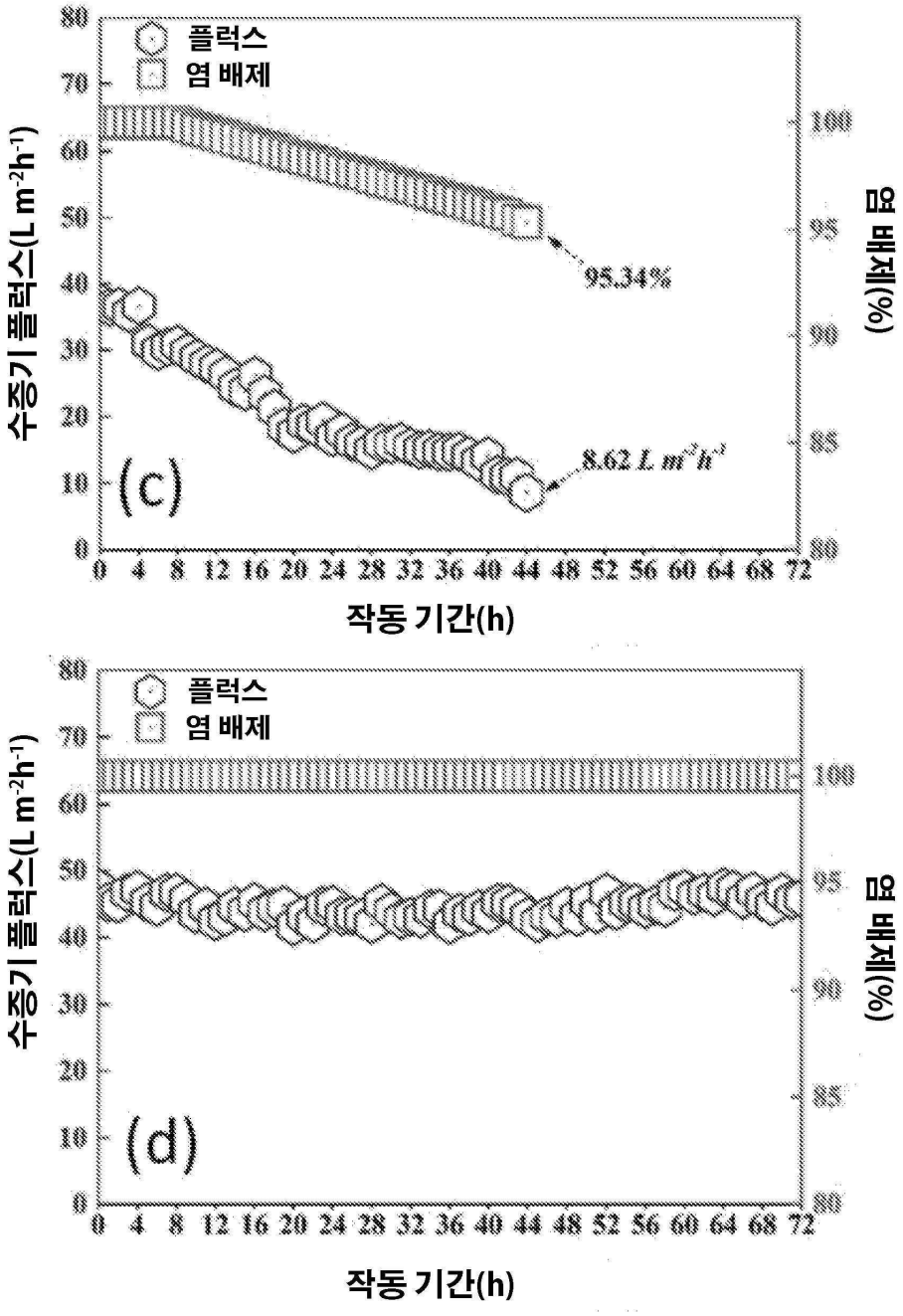
도면11c


(c)
I_D/I_G
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
Y (μm)
X (μm)
(d)
I_{2D}/I_G
1.0
0.92
0.84
0.76
0.68
0.60
Y (μm)
X (μm)

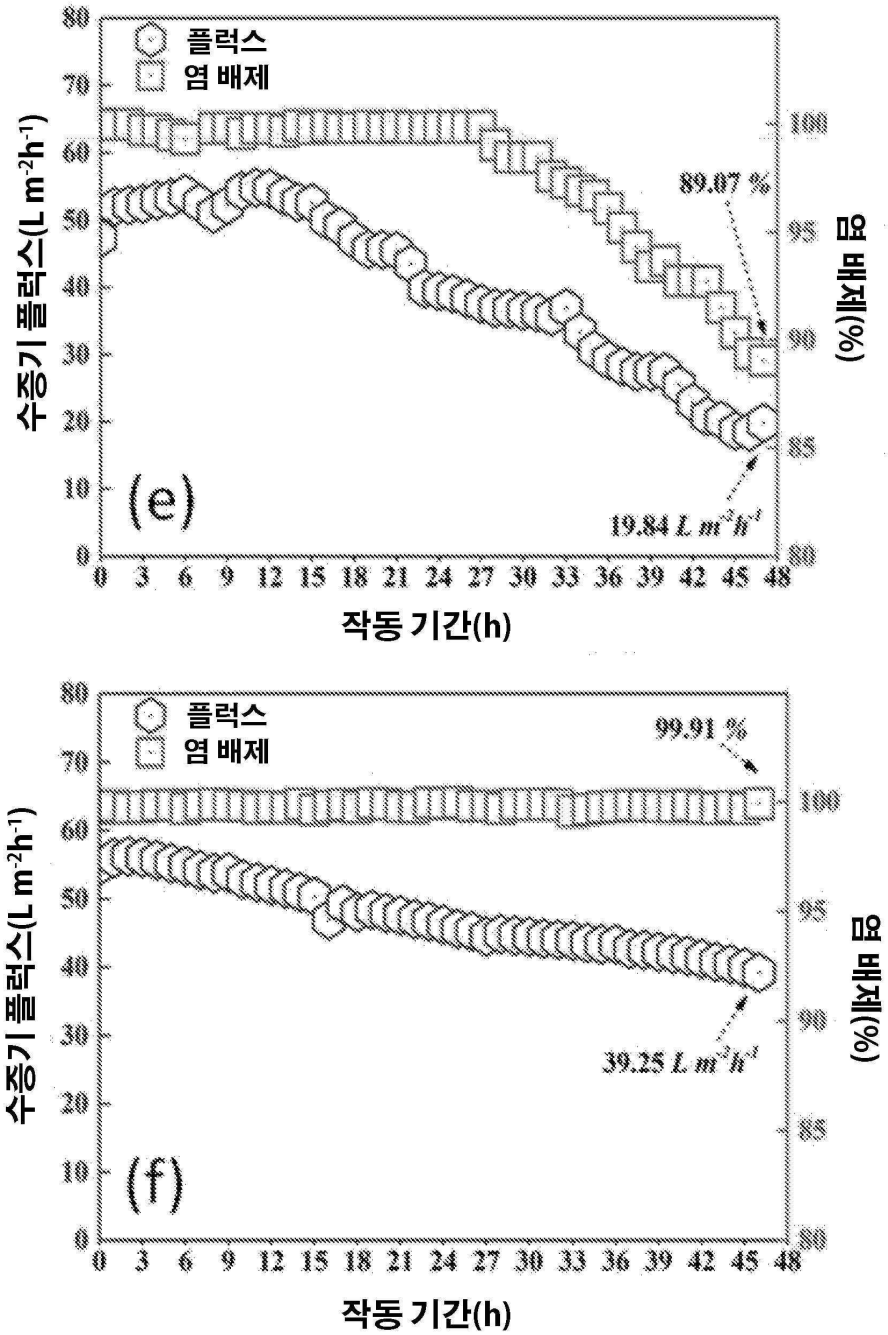
도면12a


플럭스
염 배제
수중기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
35.16 L m-2h-1
(a)
작동 기간(h)
플럭스
염 배제
수중기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
(b)
작동 기간(h)

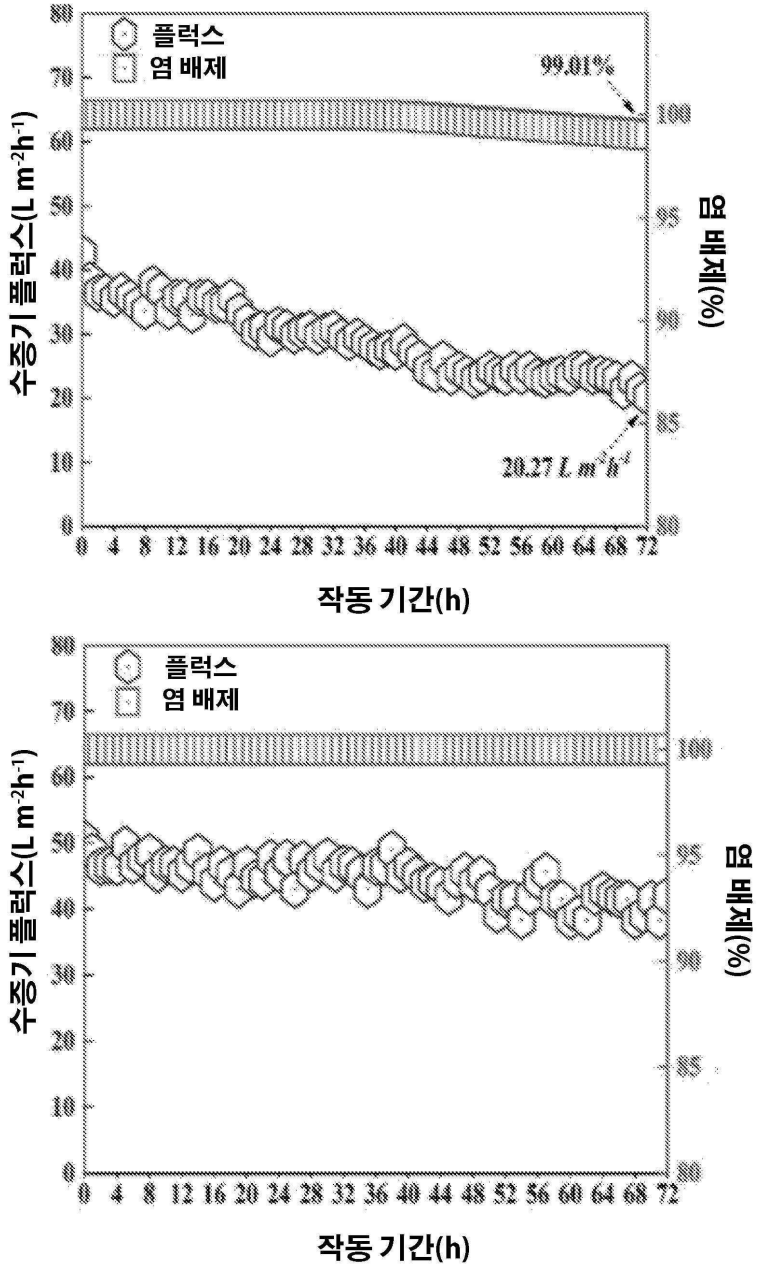
도면12c


플럭스
염 배제
95.34%
8.62 L m⁻²h⁻¹
(c)
(d)
수증기 플럭스(L m⁻²h⁻¹)
염 배제(%)
작동 기간(h)
0 4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72
0 10 20 30 40 50 60 70 80
80 85 90 95 100

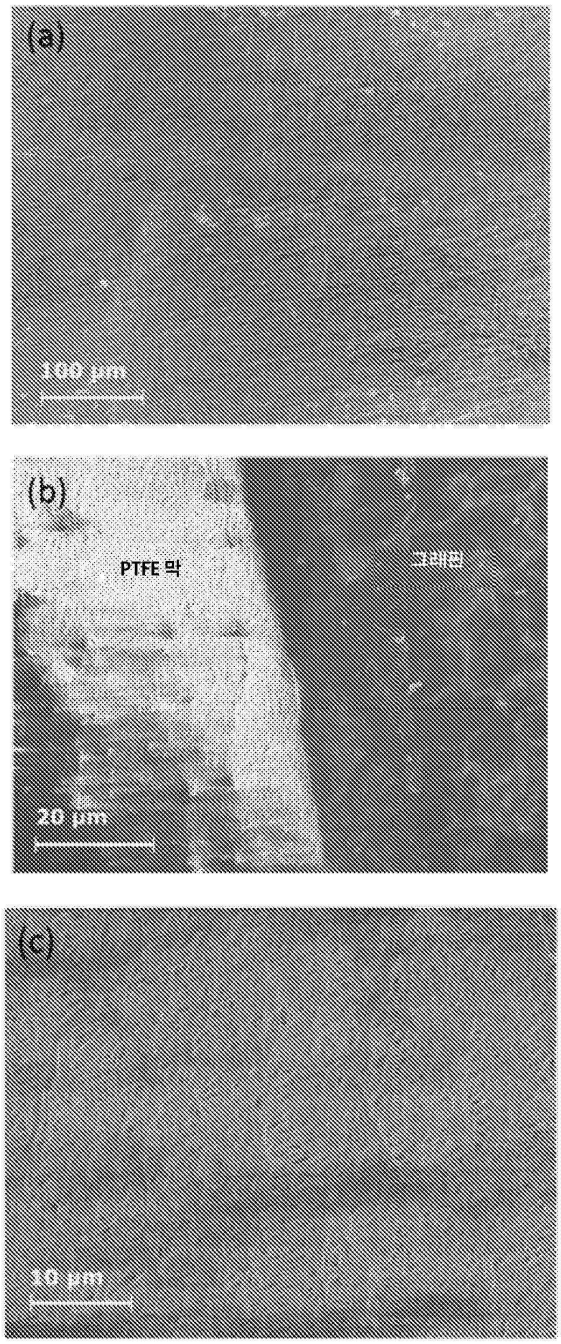
도면12e


플럭스
염 배제
89.07 %
19.84 L m-2h-1
(e)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
작동 기간(h)
플럭스
염 배제
99.91 %
39.25 L m-2h-1
(f)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
작동 기간(h)

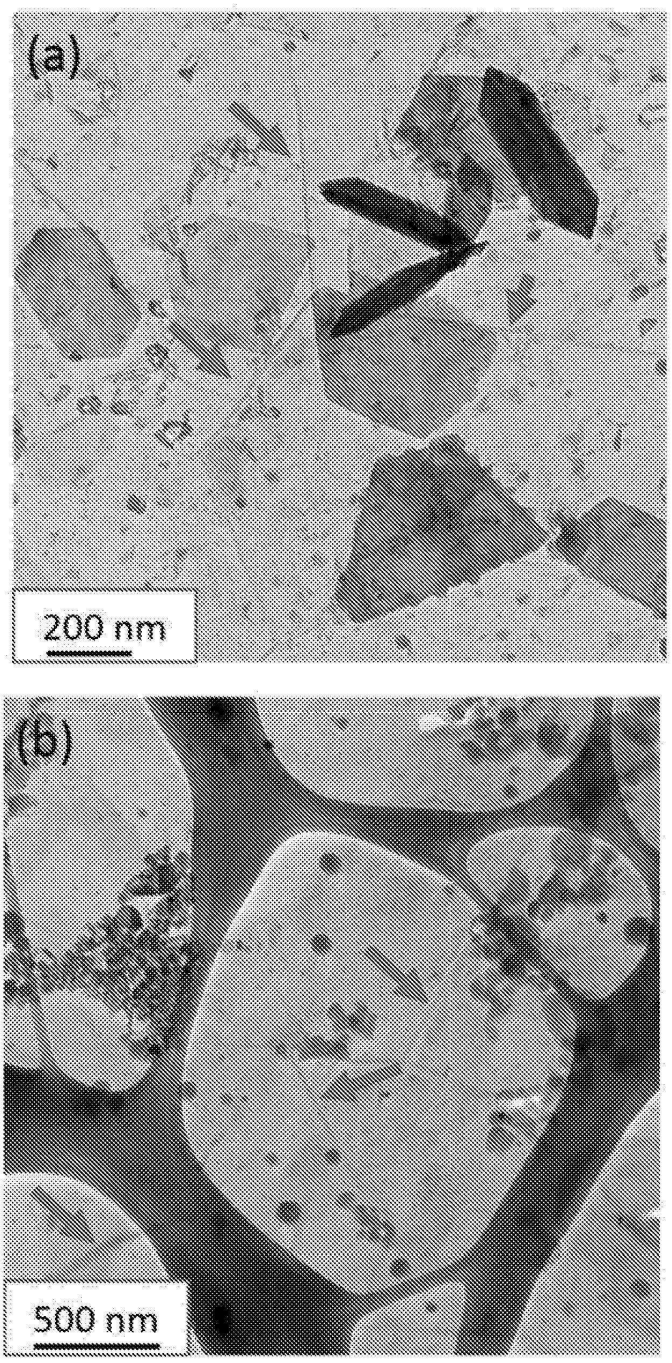
도면13


플럭스
염 배제
99.01%
20.27 L m-2 h-1
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
작동 기간(h)
0 4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56 60 64 68 72
0 10 20 30 40 50 60 70 80
80 85 90 95 100

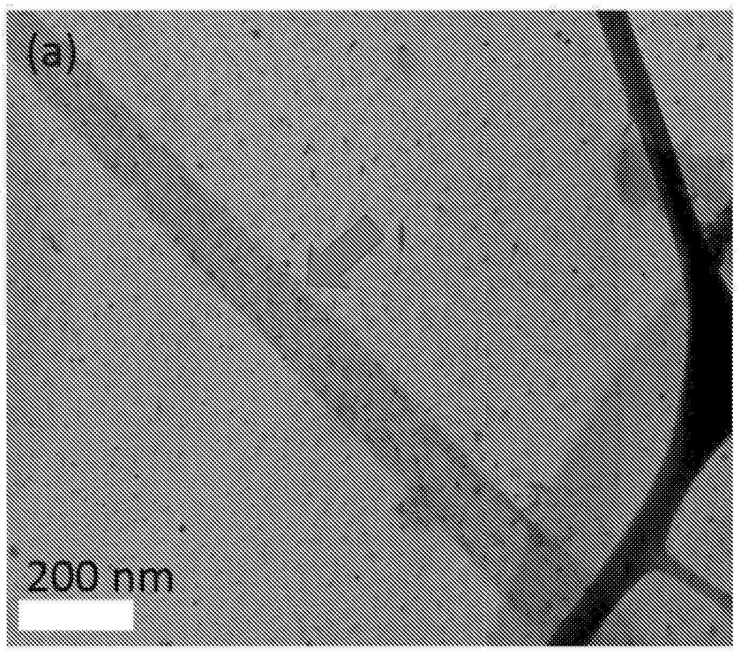
도면14

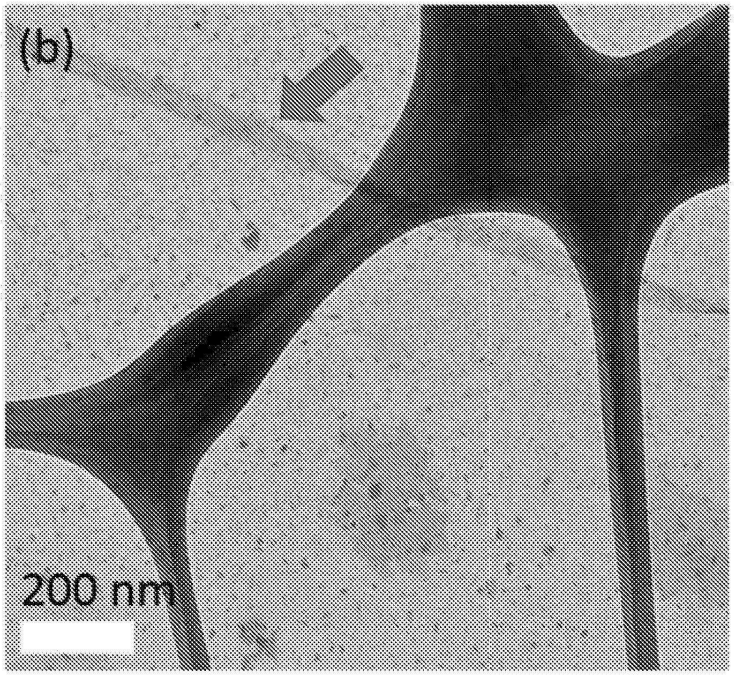


도면15

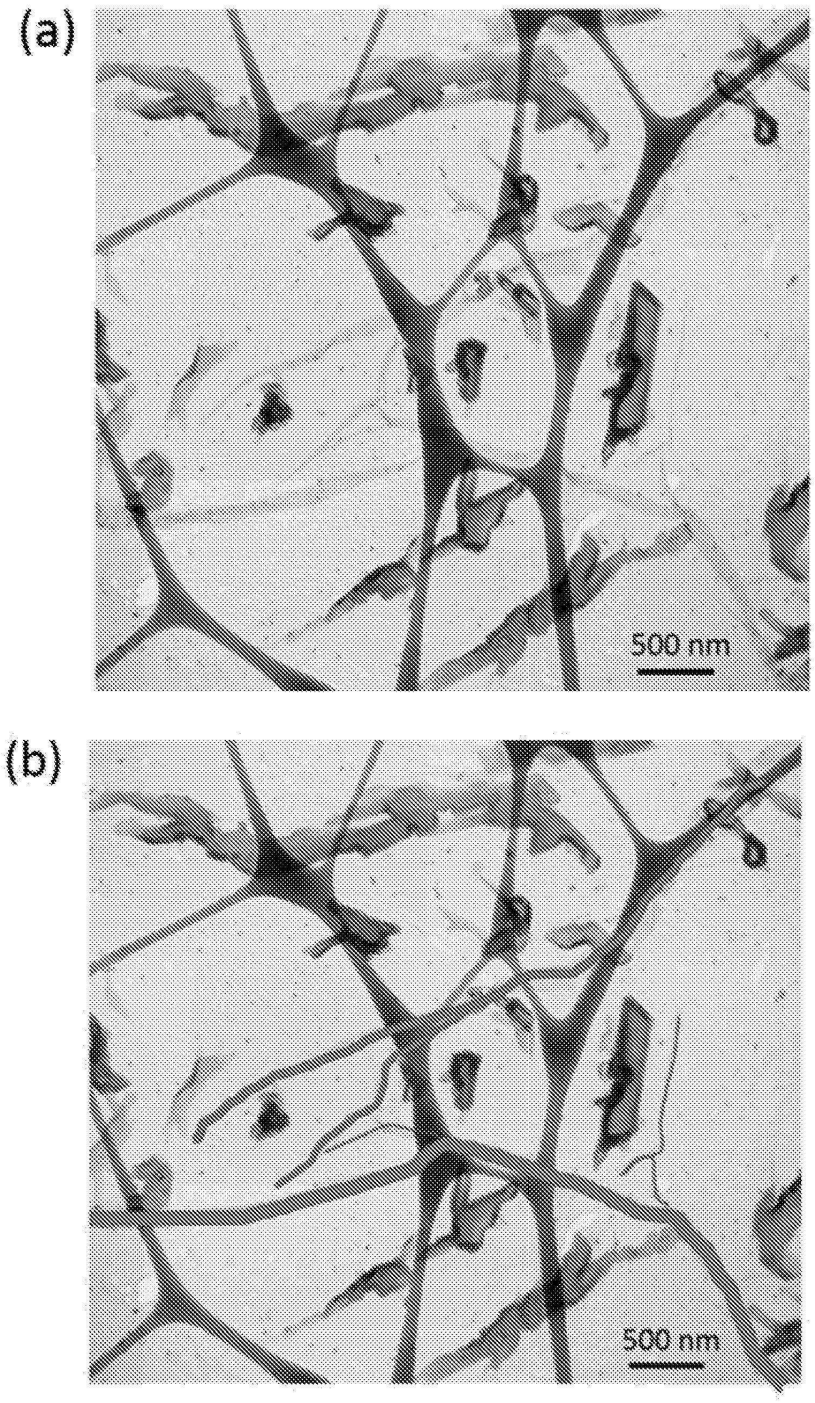


도면16

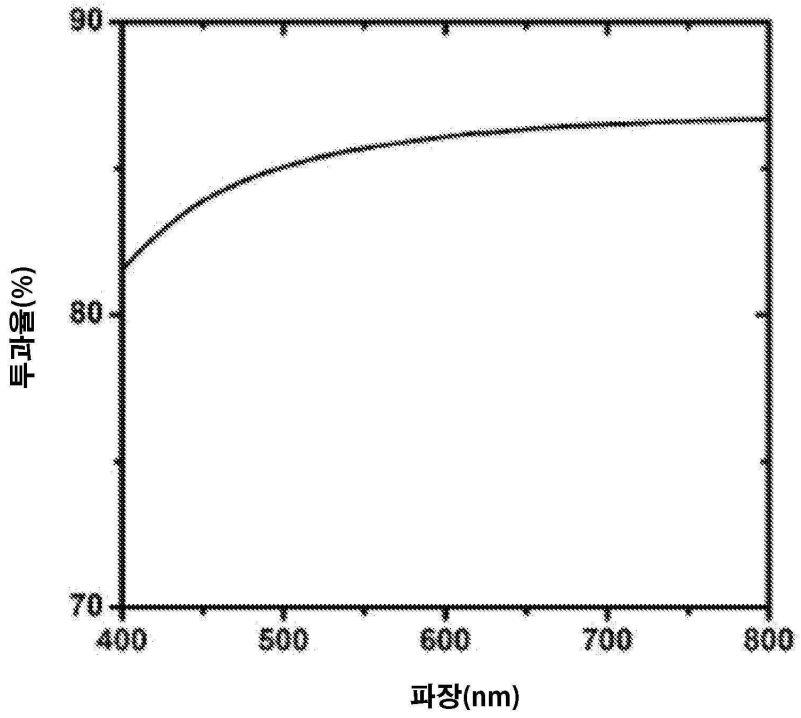




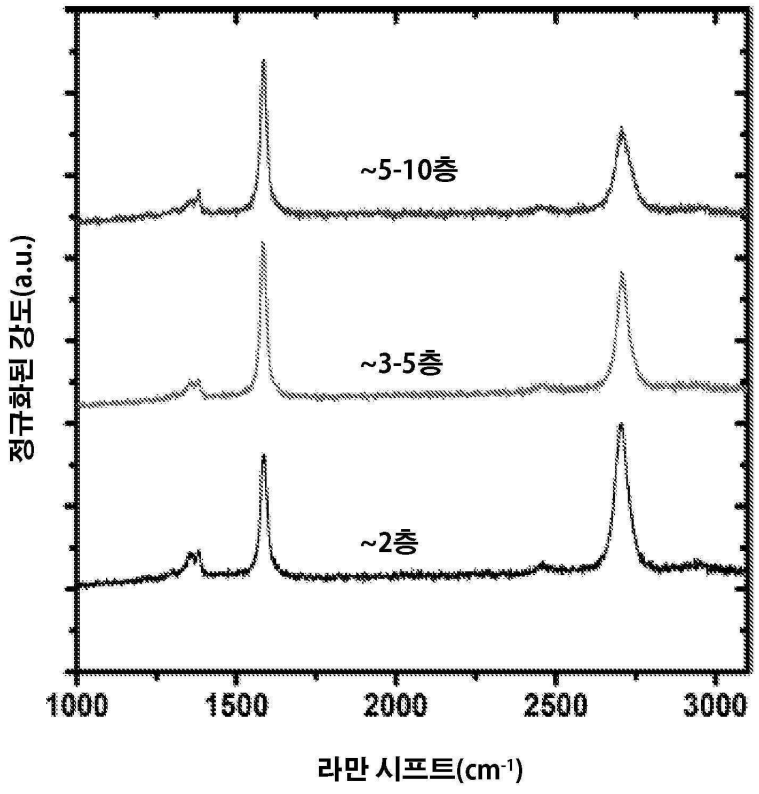
도면17



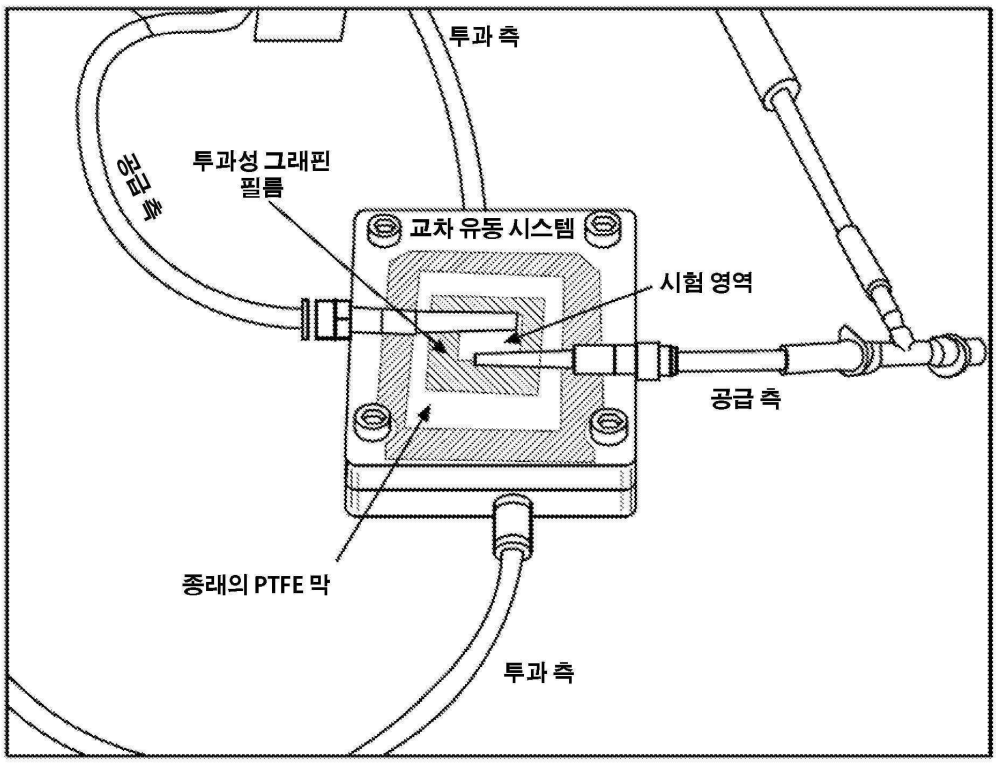
도면18


90
80
70
투과율(%)
400
500
600
700
800
파장(nm)

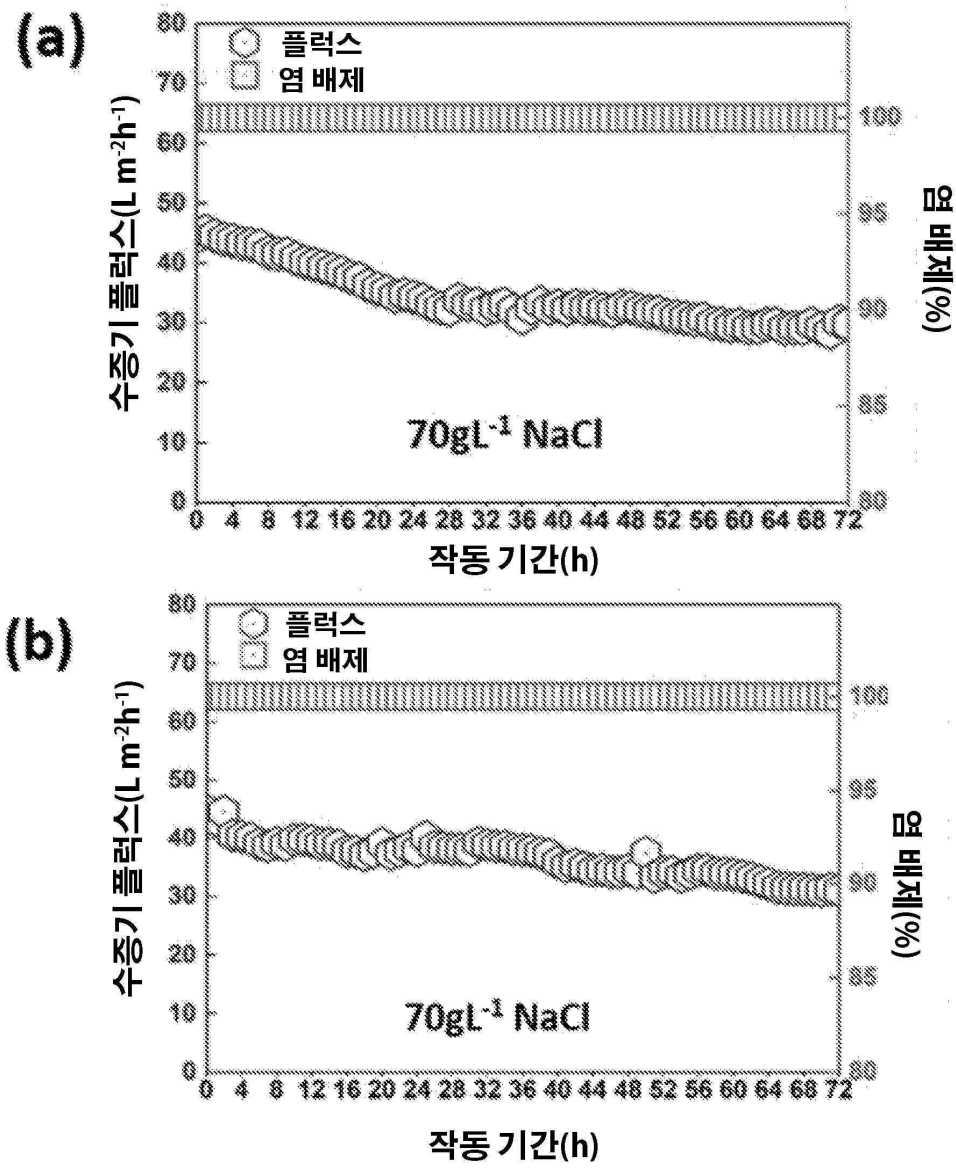
도면19


~5-10층
~3-5층
~2층
정규화된 강도(a.u.)
1000
1500
2000
2500
3000
라만 시프트(cm-1)

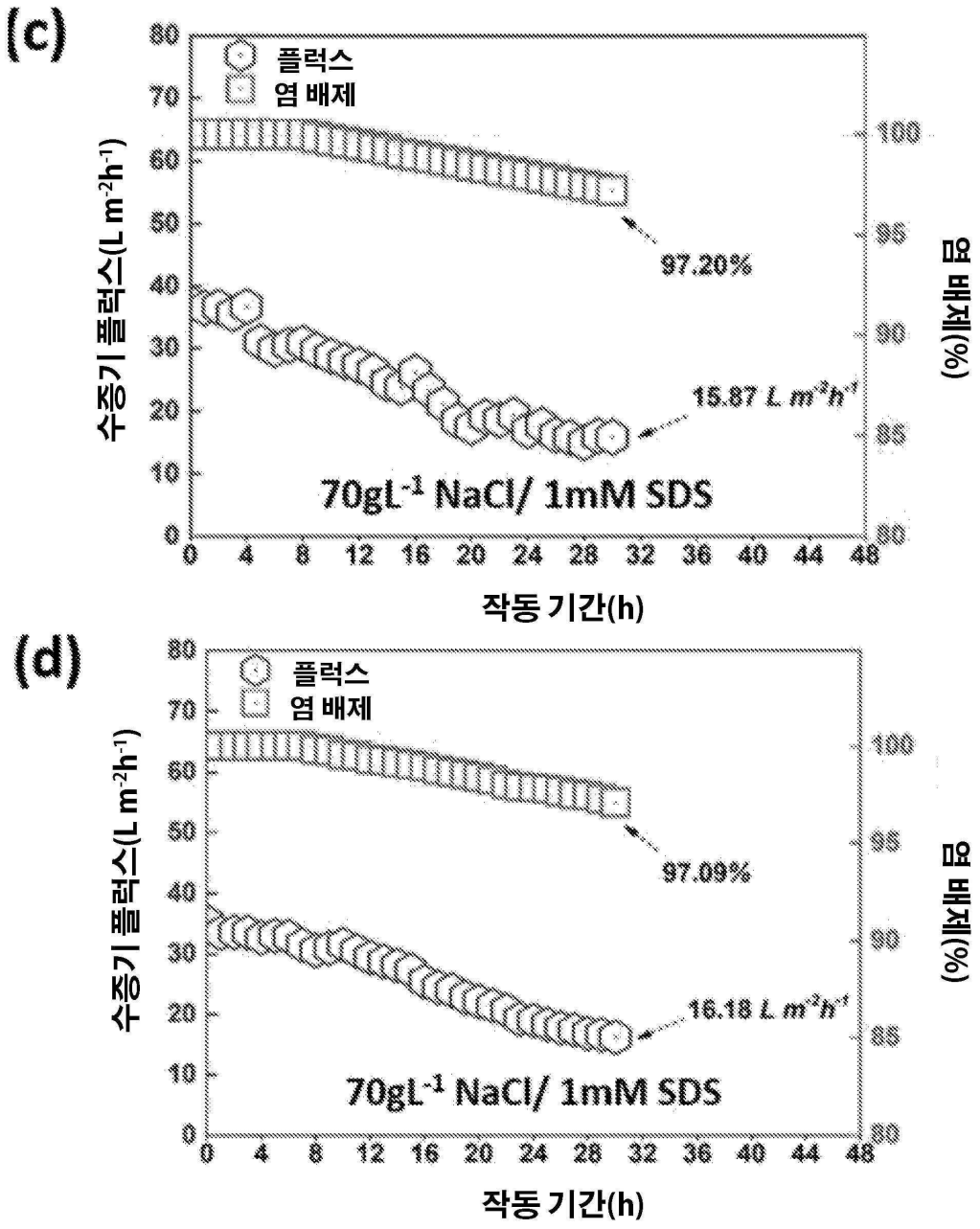
도면20



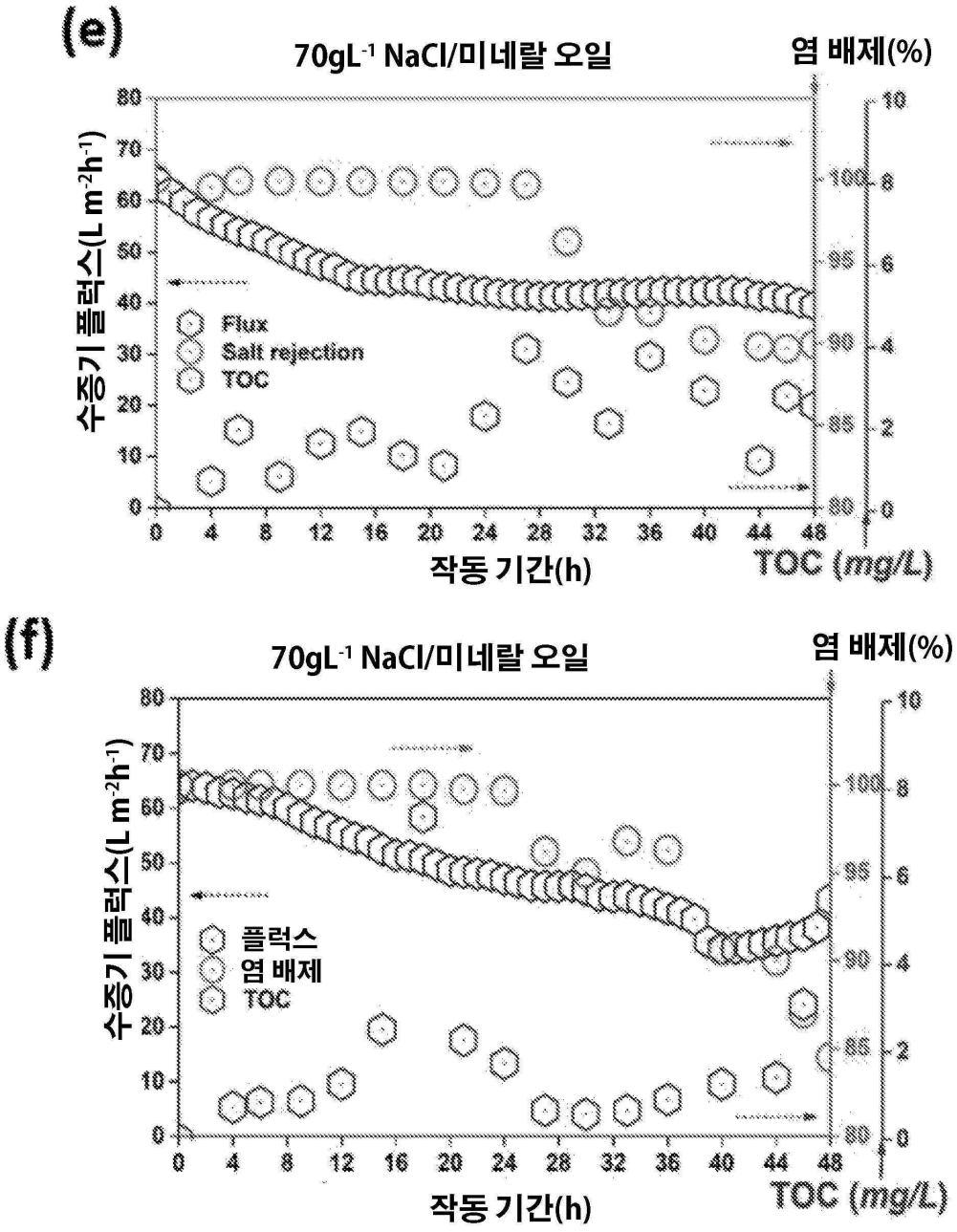
도면21a


(a)
플럭스
염 배제
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
70gL-1 NaCl
작동 기간(h)
(b)
플럭스
염 배제
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
70gL-1 NaCl
작동 기간(h)

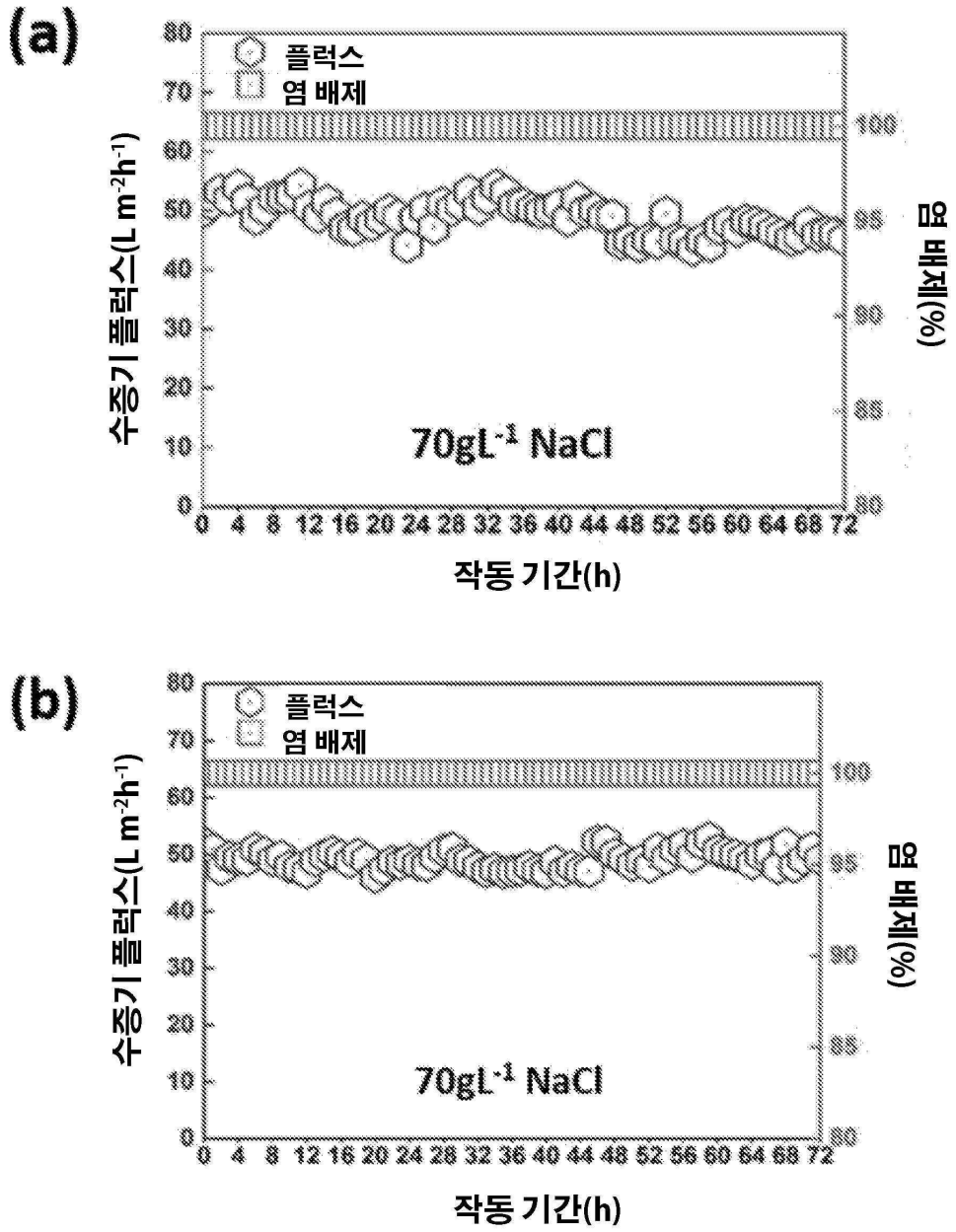
도면21c


(c)
플럭스
염 배제
97.20%
15.87 L m-2h-1
70gL-1 NaCl/ 1mM SDS
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제율(%)
작동 기간(h)
(d)
플럭스
염 배제
97.09%
16.18 L m-2h-1
70gL-1 NaCl/ 1mM SDS
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제율(%)
작동 기간(h)

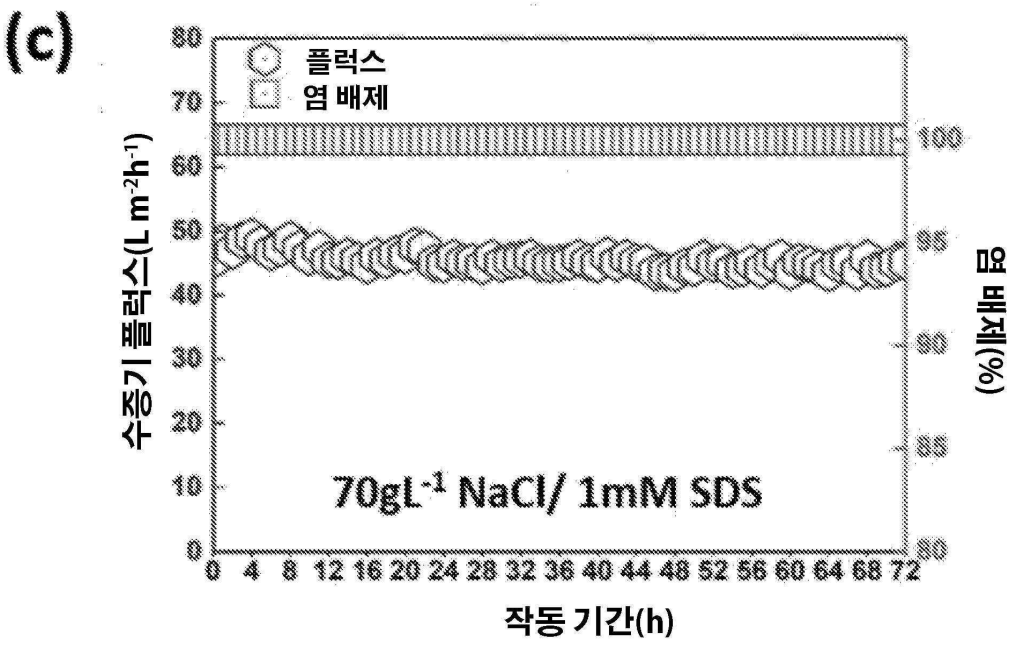
도면21e

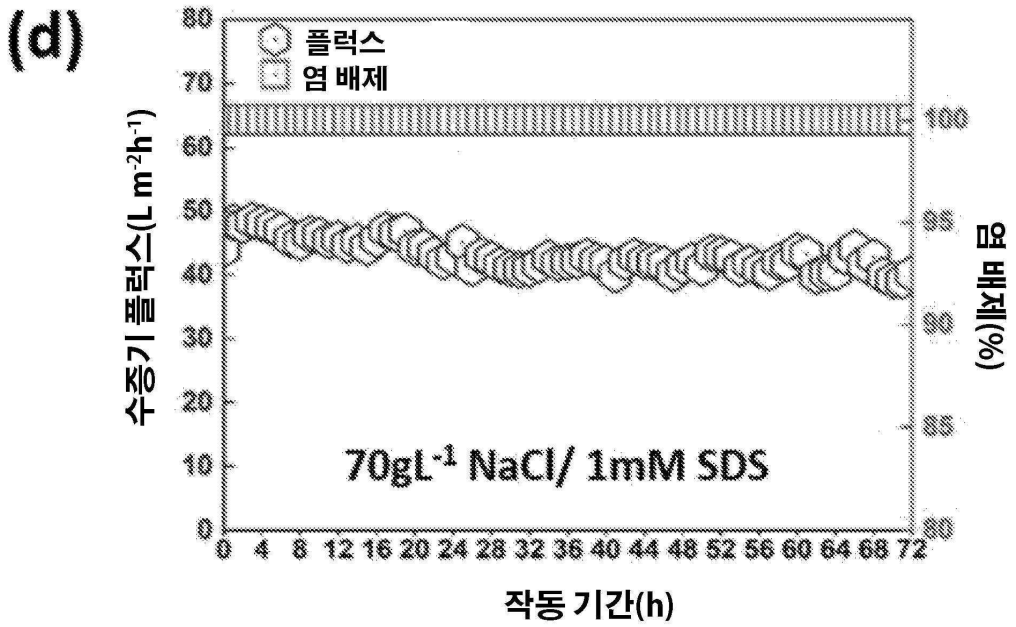

(e)
70gL-1 NaCl/미네랄 오일
염 배제(%)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
Flux
Salt rejection
TOC
작동 기간(h)
TOC (mg/L)
(f)
70gL-1 NaCl/미네랄 오일
염 배제(%)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
플럭스
염 배제
TOC
작동 기간(h)
TOC (mg/L)

도면22a

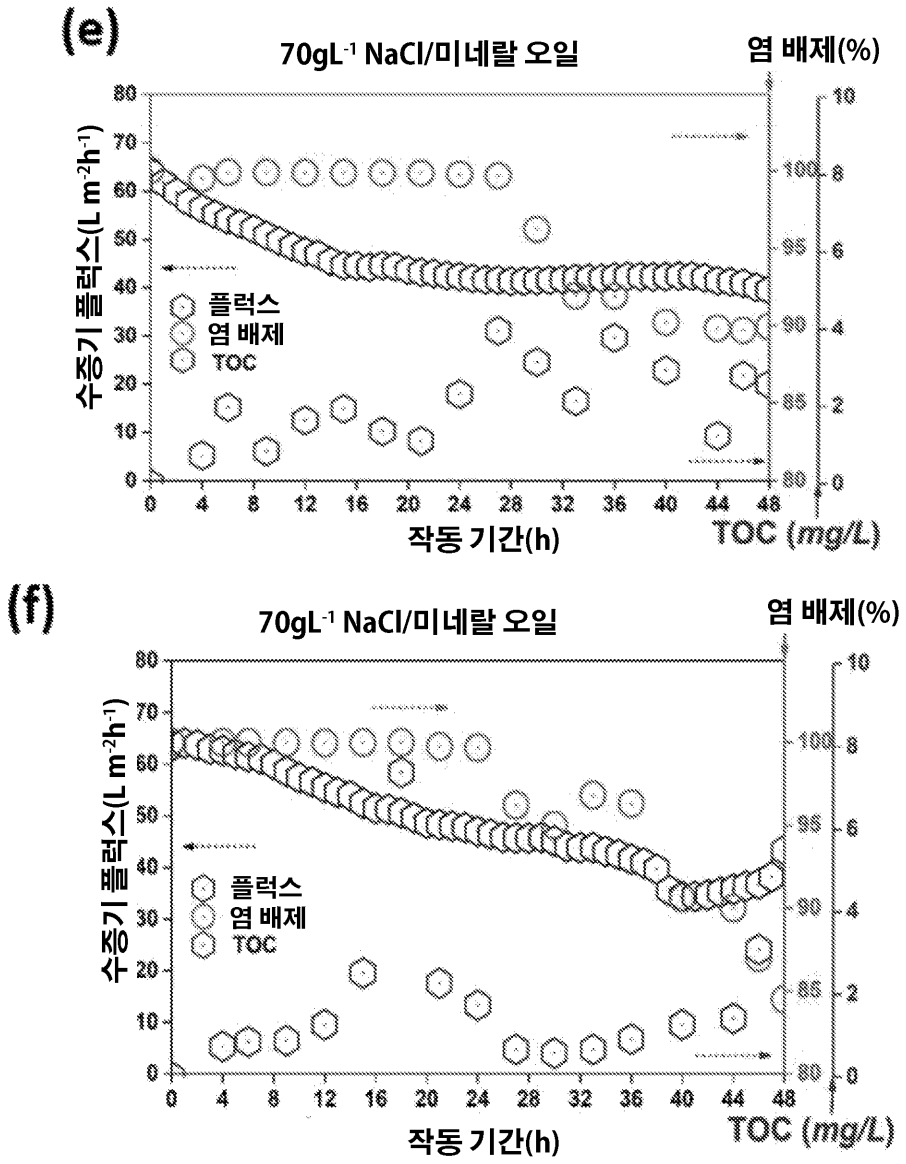

(a)
플럭스
염 배제
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
70gL-1 NaCl
작동 기간(h)
(b)
플럭스
염 배제
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
70gL-1 NaCl
작동 기간(h)

도면22c

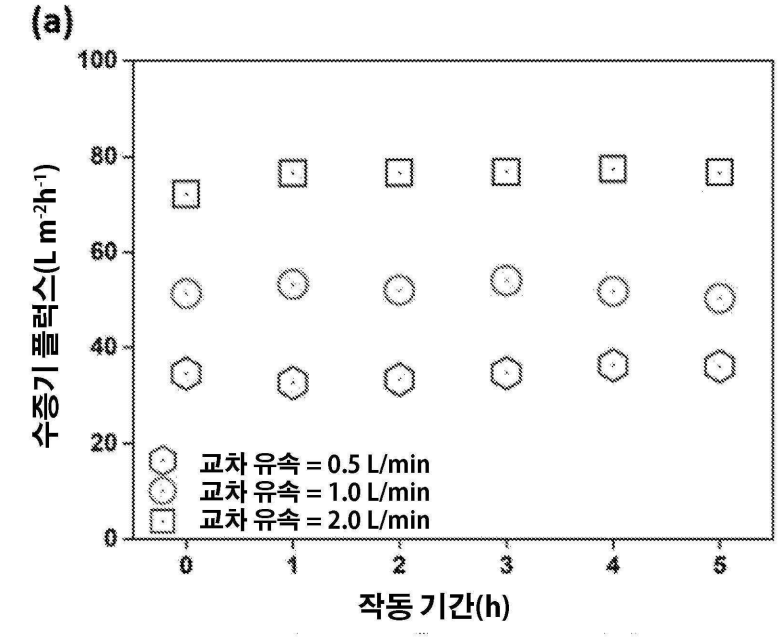

(c)
플럭스
염 배제
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제율(%)
70gL-1 NaCl/ 1mM SDS
작동 기간(h)

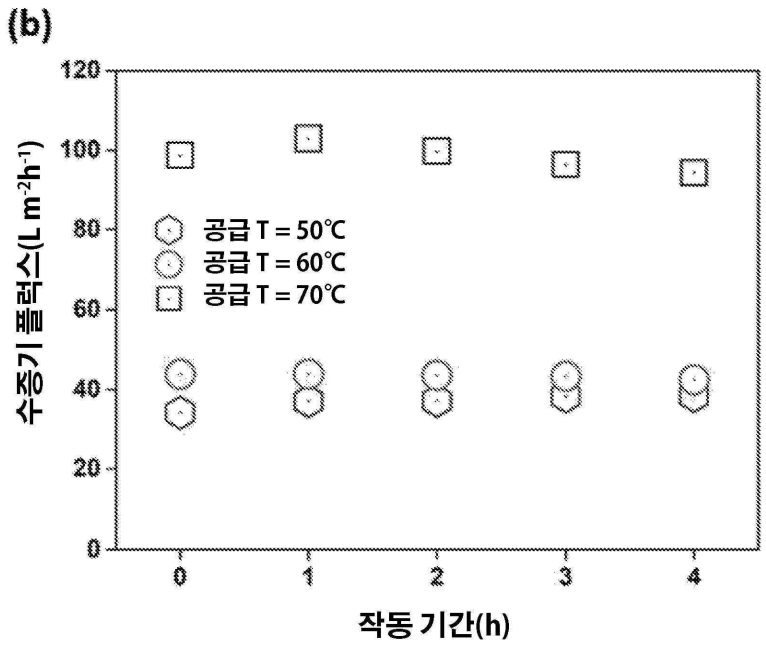

(d)
플럭스
염 배제
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제율(%)
70gL-1 NaCl/ 1mM SDS
작동 기간(h)

도면22e

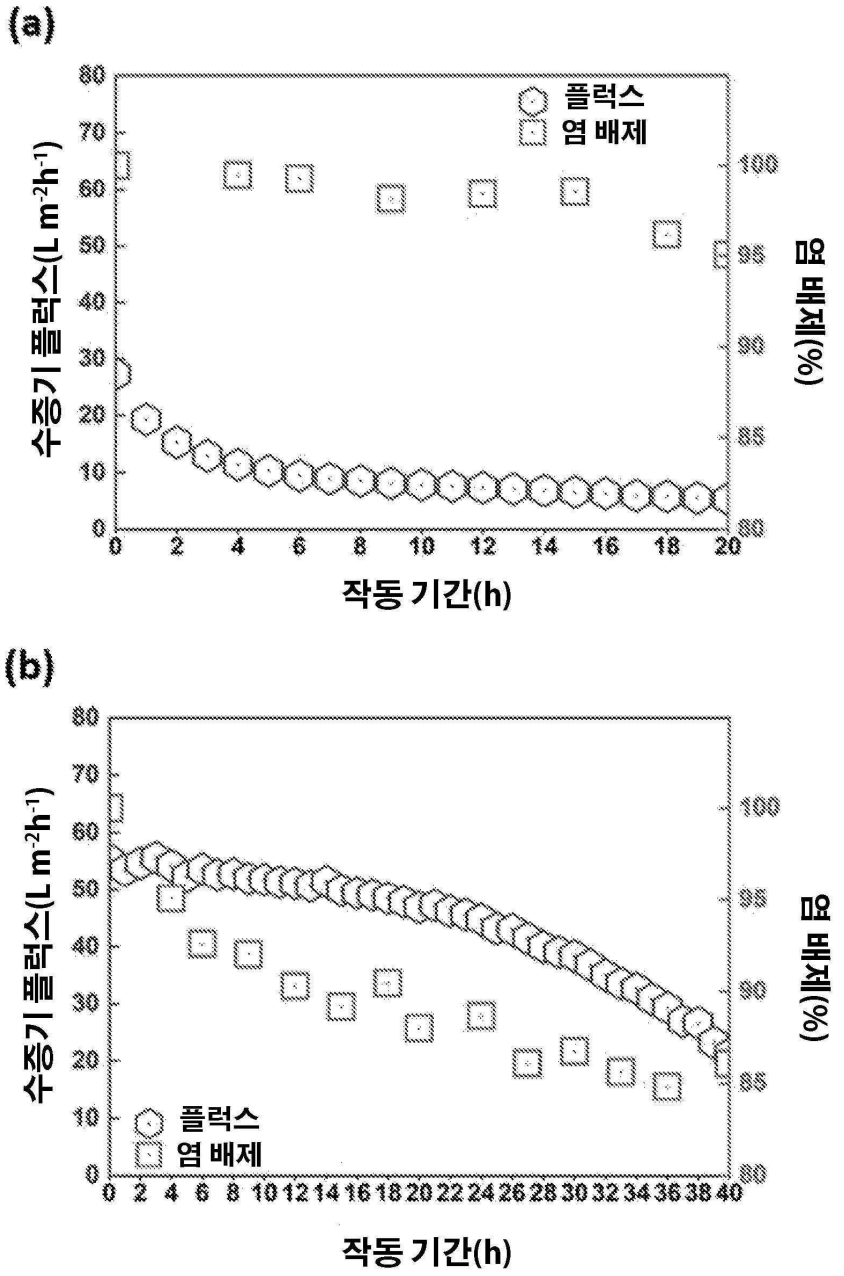

(e)
70gL-1 NaCl/미네랄 오일
염 배제(%)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
플럭스
염 배제
TOC
작동 기간(h)
TOC (mg/L)
(f)
70gL-1 NaCl/미네랄 오일
염 배제(%)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
플럭스
염 배제
TOC
작동 기간(h)
TOC (mg/L)

도면23

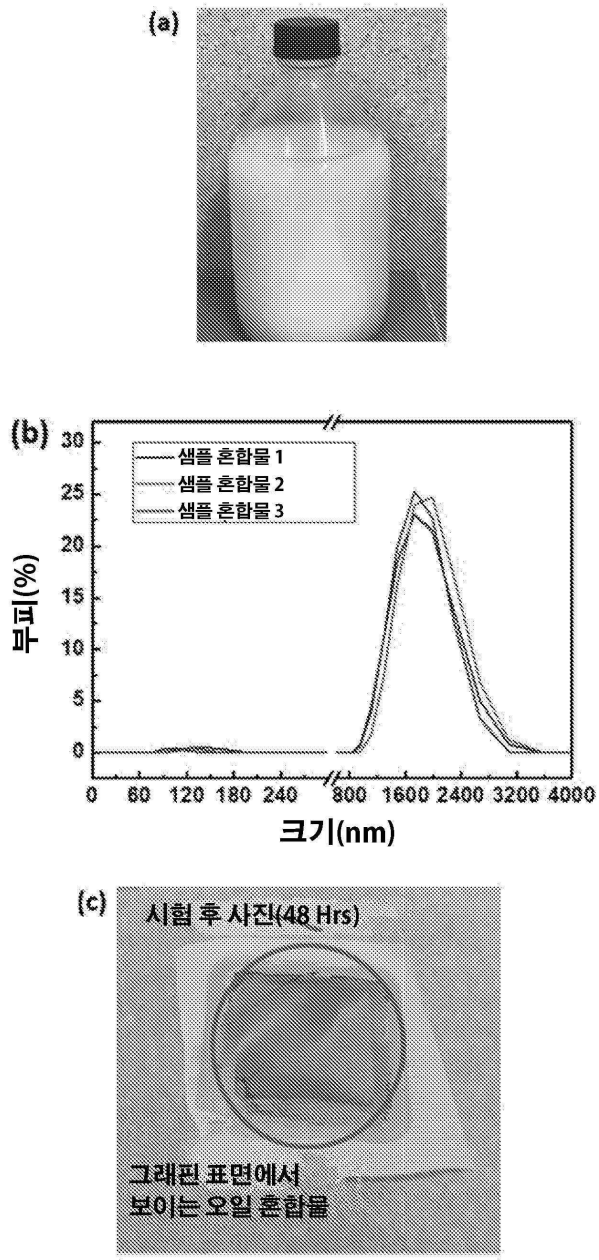

(a)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
100
80
60
40
20
0
교차 유속 = 0.5 L/min
교차 유속 = 1.0 L/min
교차 유속 = 2.0 L/min
0
1
2
3
4
5
작동 기간(h)


(b)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
120
100
80
60
40
20
0
공급 T = 50℃
공급 T = 60℃
공급 T = 70℃
0
1
2
3
4
작동 기간(h)

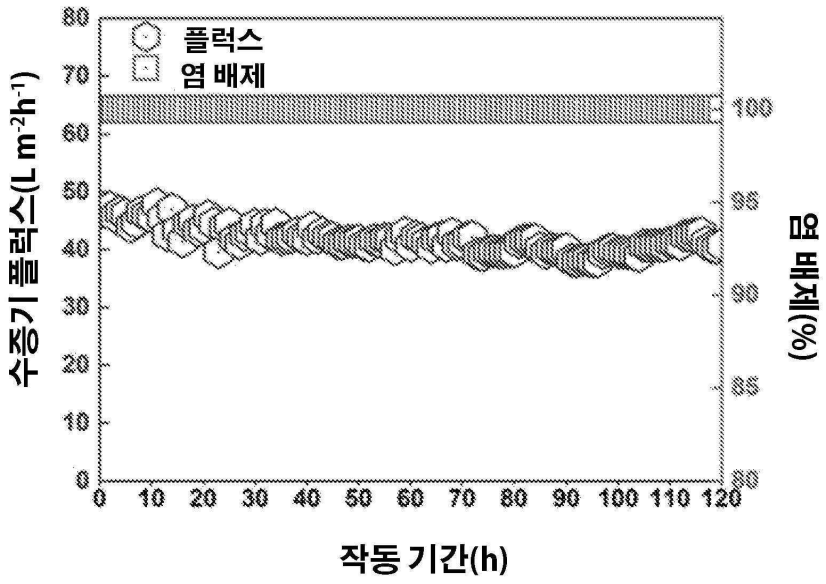
도면24


(a)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
플럭스
염 배제
작동 기간(h)
(b)
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
플럭스
염 배제
작동 기간(h)

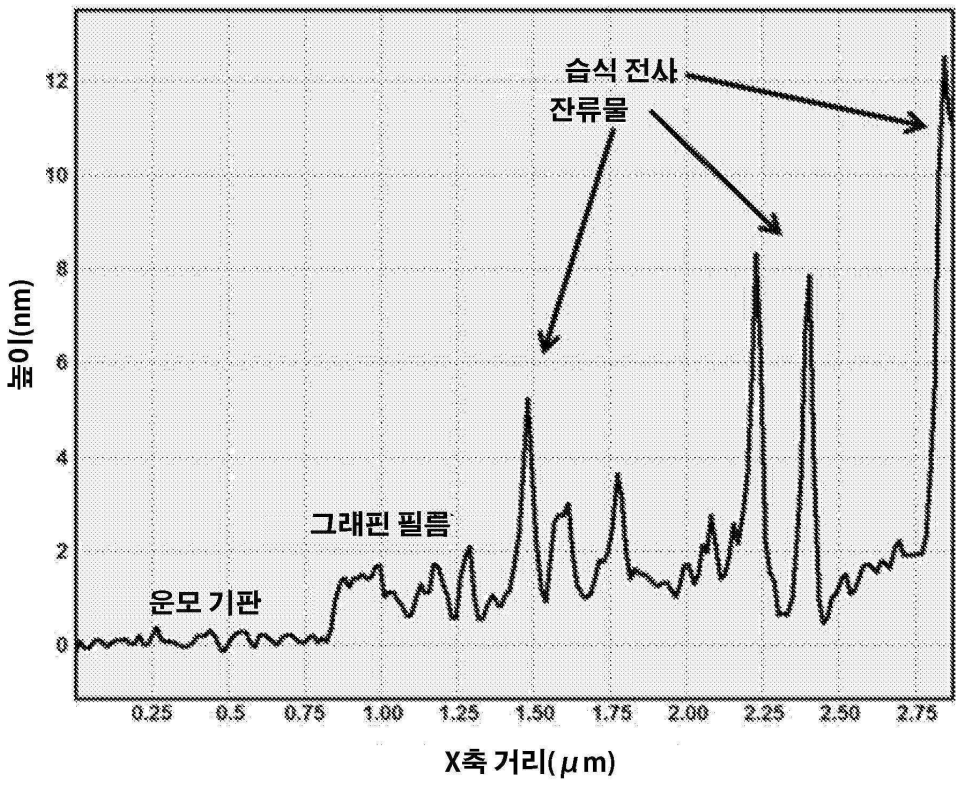
도면25


(a)
(b)
샘플 혼합물 1
샘플 혼합물 2
샘플 혼합물 3
부피(%)
크기(nm)
0
5
10
15
20
25
30
0 60 120 180 240 800 1600 2400 3200 4000
(c)
시험 후 사진(48 Hrs)
그래핀 표면에서
보이는 오일 혼합물

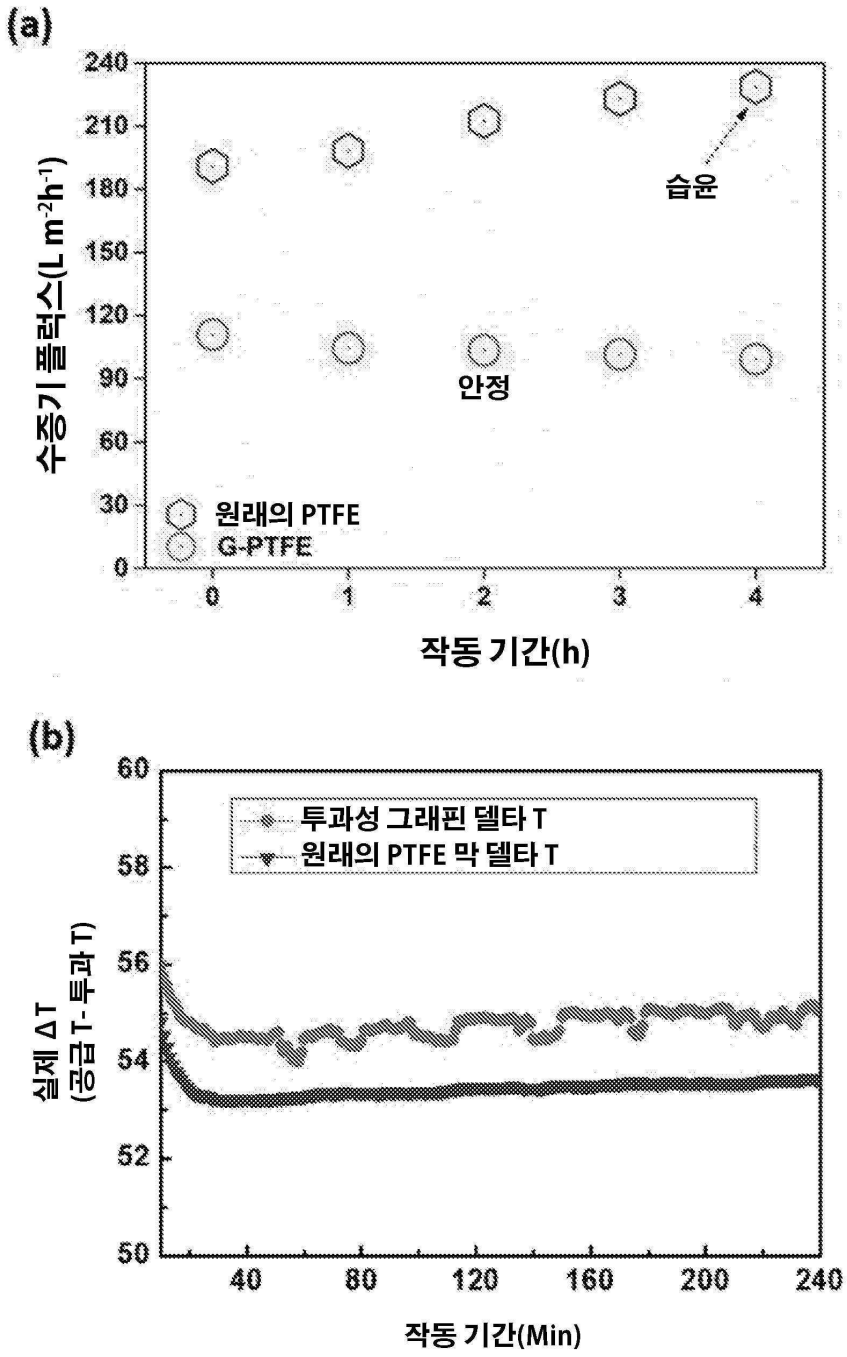
도면26


플럭스
염 배제
수증기 플럭스(L m-2h-1)
염 배제(%)
작동 기간(h)

도면27


습식 전사
잔류물
그래핀 필름
운모 기판
높이(nm)
X축 거리(μm)

도면28

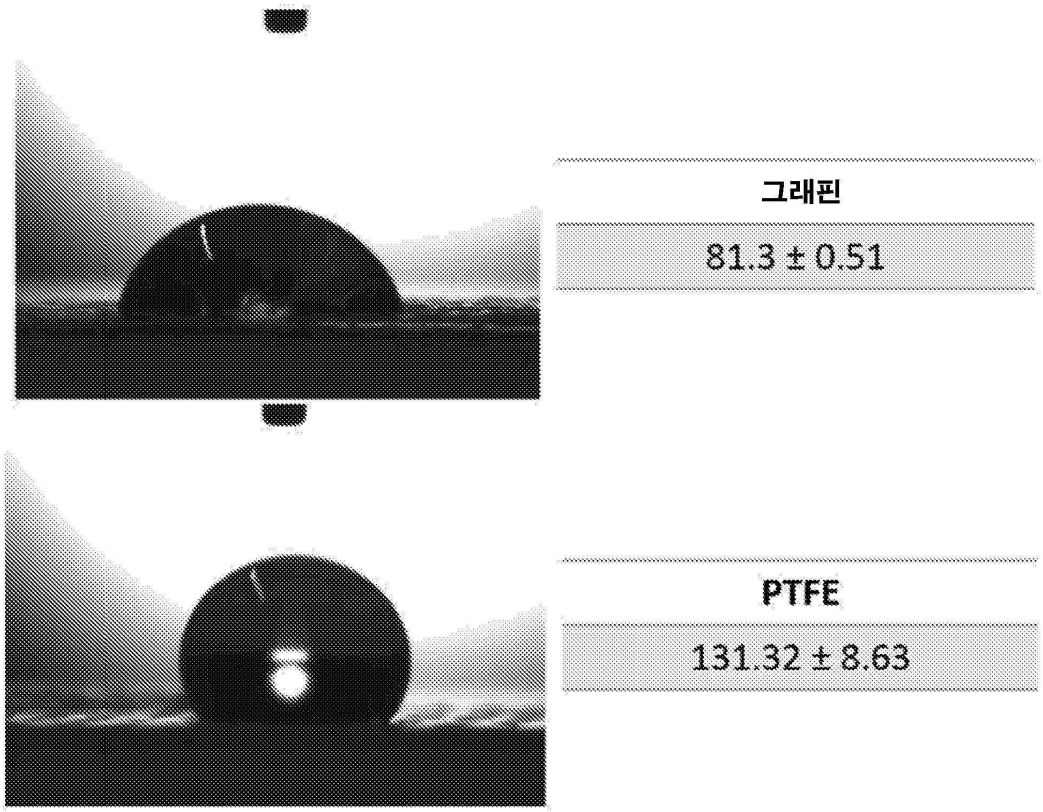

(a)
240
210
180
150
120
90
60
30
0
수증기 플럭스(L m-2h-1)
습윤
안정
원래의 PTFE
G-PTFE
0
1
2
3
4
작동 기간(h)
(b)
60
58
56
54
52
50
실제 ΔT
(공급 T- 투과 T)
투과성 그래핀 델타 T
원래의 PTFE 막 델타 T
40
80
120
160
200
240
작동 기간(Min)

도면29

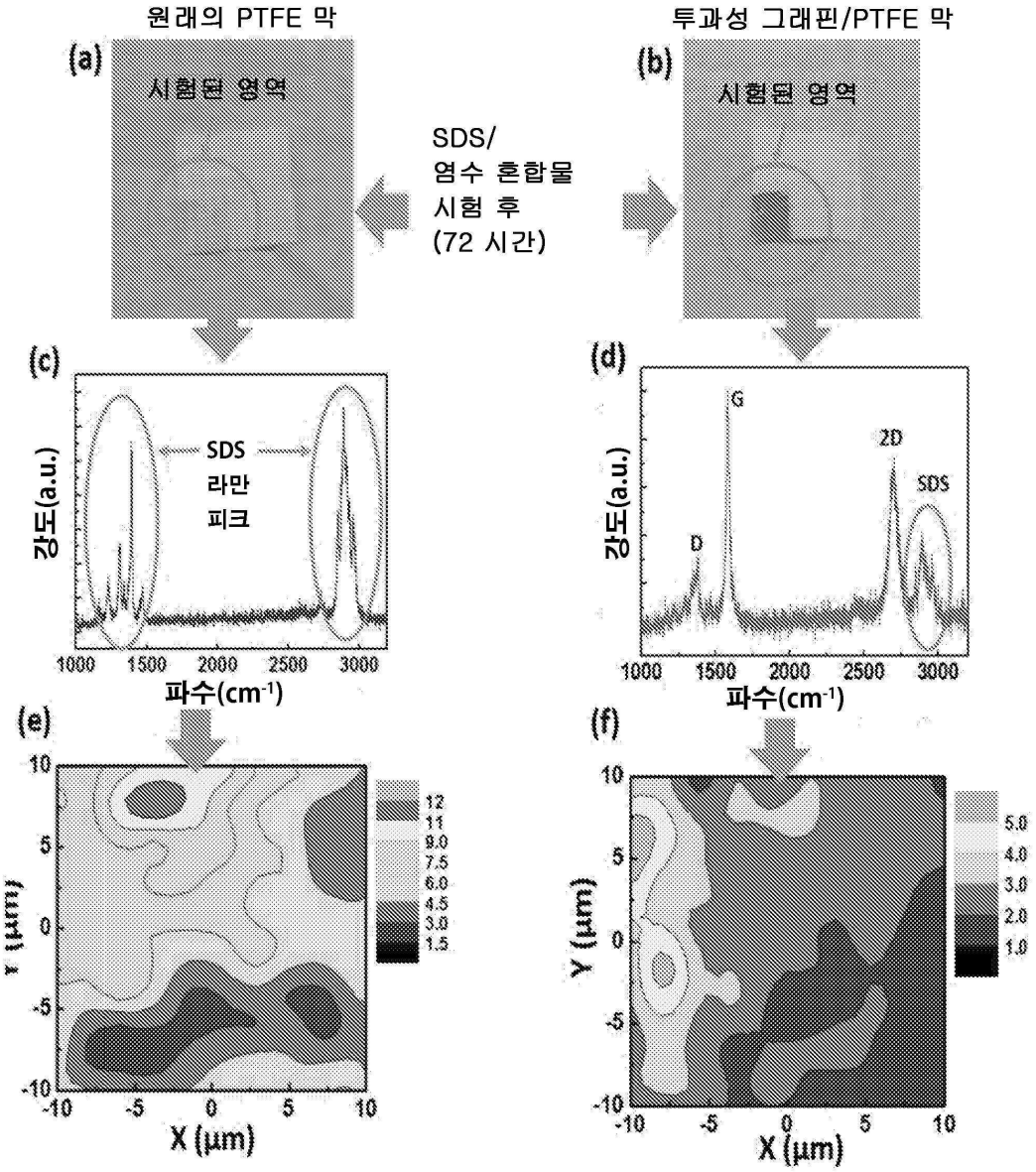
(a) 원래의 PTFE 막			
	최대 하중/ 항복시인장 응력 (MPa)	파단시 인장 응력 (MPa)	최대 하중시 신장(mm)
1	0.0173	0.0173	0.3802
2	4.2587	1.7707	6.1550
3	0.0173	0.0173	0.0000
4	0.0173	0.0173	0.0722
5	4.9027	3.2920	5.9447
6	2.9880	0.5187	5.0476
7	0.0173	0.0173	0.0225
8	0.0173	0.0173	0.0049
9	3.4893	0.3933	5.3870
10	2.5053	0.0173	5.9303
11	3.2747	0.8227	3.6886
12	0.0173	0.0173	1.4635

(b) 투과성 그래핀/PTFE 막			
	최대 하중/ 항복시인장 응력 (MPa)	파단시 인장 응력 (MPa)	최대 하중시 신장(mm)
1	6.1733	1.9320	4.1050
2	2.6307	0.0173	4.0473
3	4.3667	2.7733	6.1297
4	3.8210	0.1600	4.8313
5	0.0173	0.0173	0.3795
6	0.0173	0.0173	0.2305
7	0.0173	0.0173	0.4552
8	5.0827	3.4720	4.9973
9	4.2773	4.0080	5.3467
10	1.0013	1.0013	1.6386
11	2.0213	0.1787	4.5721
12	2.1293	1.7173	4.9556

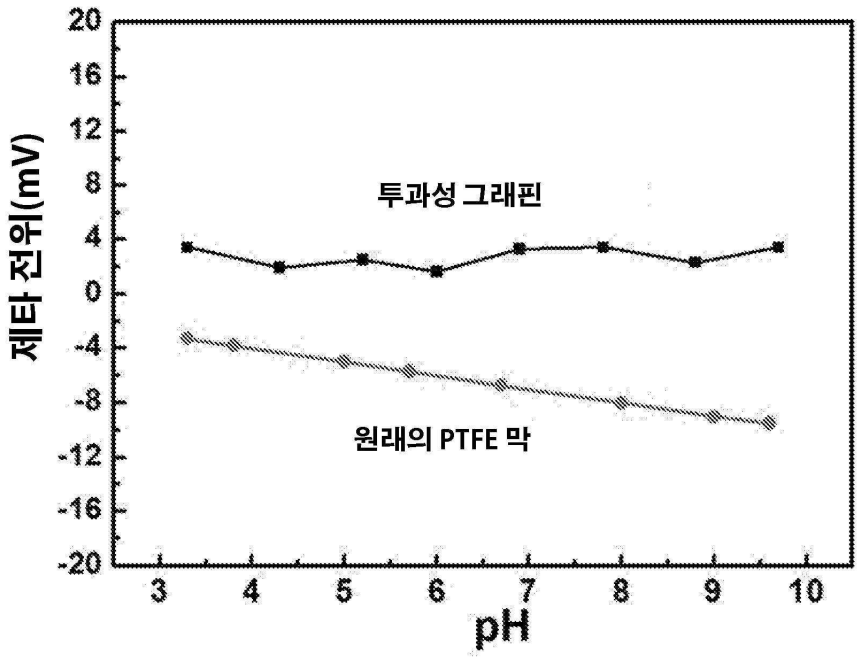
도면30



도면31


원래의 PTFE 막
투과성 그래핀/PTFE 막
(a)
시험된 영역
(b)
시험된 영역
SDS/
염수 혼합물
시험 후
(72 시간)
(c)
SDS
라만
피크
강도(a.u.)
파수(cm-1)
(d)
G
2D
SDS
D
강도(a.u.)
파수(cm-1)
(e)
Y (μm)
X (μm)
12
11
9.0
7.5
6.0
4.5
3.0
1.5
(f)
Y (μm)
X (μm)
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0

도면32



도면33

견적서	투과성 그래핀
전구체 물질	사용된 대두유 0.17 mL 9cm² 샘플에 대하여 실행당 $0.00025
성장 기판	Ni(25 ㎛, 99%, 알파 에이사 9㎠) $0.35
퍼니스 가열용 전기	총 29분 $0.33(실행당)
진공 펌프의 작동	29분에 대하여 $0.051 (실행당)
전사용 화학물질	PMMA(시그마 알드리치) $FeCl_3$(시그마 알드리치) 아세톤(셉톤) $0.1, $0.35, $0.1
벤치탑 히터의 작동	30분에 대하여 $0.04
9cm²에 대한 예상 비용	$1.32
예상 비용(cm²당)	$0.15

도면34

사양	경질 원유	미네랄 오일 (포크 w2.5 모터사이클 오일)
밀도(kg/L)	0.825	0.827
점도(mm2/s)	5.96	6.74

도면35

파라미터	해수	파라미터	해수
pH	8.19 ± 0.00	술페이트(mg/L SO_4^{2-})	2,964.57 ± 4.42
전도도(mS/cm)	56.73 ± 0.01	클로라이드/술페이트 비	6.91 ± 0.07
총 용해염 (TDS, mg/L)	38,576.12 ± 3.83	총 콜라이형 (cfu/100ml)	<1
혼탁도	0.20 ± 0.02	이콜라이 분변 세균 (cfu/100ml)	<1
TOC(mg/L)	16.12 ± 1.33	UV_{254}(cm^{-1})	0.014 ± 0.002
$SUVA_{254}$(L/mg,m)	0.0867 ± 0.004	알루미늄(mg/L)	0.011 ± 0.001
알칼리도 (mg/L $CaCo_3$ 당량)	120.52 ± 1.16	비소(mg/L)	<0.001
물 경도 (mg/L $CaCo_3$ 당량)	6,461.23 ± 2.49	카드뮴(mg/L)	<0.001
포스페이트(mg/LP)	0.007 ± 0.000	크롬(mg/L)	0.003 ± 0.000
니트레이트(mg/LN)	0.007 ± 0.001	니트라이트(mg/L N)	<0.001
암모니아(mg/LN)	0.039 ± 0.004	구리(mg/L)	0.021 ± 0.003
나트륨(mg/L)	12,501.21 ± 12.47	철(mg/L)	0.312 ± 0.011
칼륨(mg/L)	405.20 ± 1.35	망간(mg/L)	0.005 ± 0.000
칼슘(mg/L)	417.23 ± 2.16	니켈(mg/L)	<0.001
마그네슘(mg/L)	1,316.75 ± 3.79	납(mg/L)	<0.001
나트륨 흡수율(SAR)	67.60 ± 2.62	아연(mg/L)	<0.001
클로라이드(mg/L)	20,505.33 ± 34.30	규소(mg/L)	2.35 ± 0.29