

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0099189 (43) 공개일자 2012년09월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01D 61/02 (2006.01) B01D 61/08 (2006.01) C01B 31/02 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0009429 (22) 출원일자 2012년01월31일 심사청구일자 2012년01월31일 (30) 우선권주장 1020110009794 2011년01월31일 대한민국(KR)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 방준하 서울특별시 서초구 잠원동 신반포청구아파트 10 2동 402호 김성현 서울특별시 강남구 대치3동 66 쌍용아파트 5-1008 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인다나

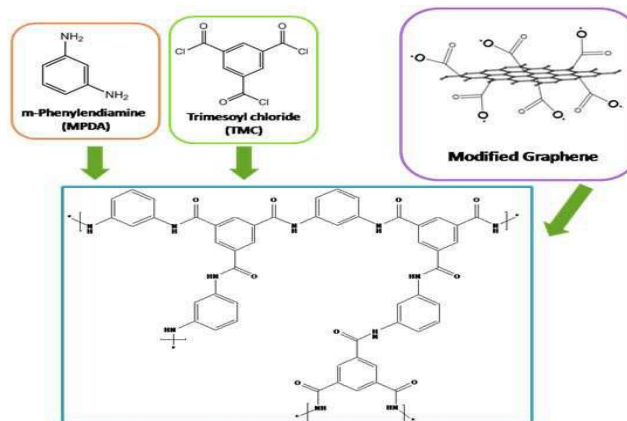
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **표면 개질된 나노탄소 물질을 포함하는 역삼투막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 기존의 계면중합을 통한 역삼투막 활성층 제조공정에 표면 개질된 나노탄소 물질을 도입함으로써 제조되는 내염소성이 향상된 역삼투막에 관한 것이다. 본 발명에서는 표면에 아민기가 치환된 나노탄소 물질이 삽입된 활성층; 및 다공성 지지체로 이루어진 지지층을 구비하는 역삼투막이 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최완석

경기도 용인시 처인구 고림동 820-144 영광파크빌
라 2-104

전병희

서울특별시 양천구 목5동 현대파크빌아파트 2202
호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10CPTA-A044737-05-000000

부처명 한국건설교통기술평가원

연구사업명 플랜트기술고도화사업

연구과제명 고내구성 차세대 해수담수화플랜트 건설용 국산막 제조 및 모듈 개발

주관기관 광주과학기술원

연구기간 2010.04.29 ~ 2011.04.28

특허청구의 범위

청구항 1

표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질이 도입된 활성층; 및
다공성 지지체로 이루어진 지지층을 포함하는 역삼투막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 나노탄소 물질은 탄소나노튜브, 그래핀, 및 풀러렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 역삼투막.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질이 삽입되거나 도포된 활성층을 포함하는 역삼투막.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 폴리술폰 지지체인 것을 특징으로 하는 역삼투막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 0.001 내지 0.01 μm 의 공극을 가지는 폴리술폰 한외여과막임을 특징으로 하는 역삼투막.

청구항 6

극성용매에 방향족 아민 및 3차 아민을 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;
상기 혼합 용액에 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질을 첨가하여 담지 용액을 제조하는 단계;
다공성 지지체를 상기 담지 용액에 담지 처리 후, 잔여용액을 제거하는 단계; 및
상기 잔여용액이 제거된 다공성 지지체를 다관능성 아실할라이드가 용해된 유기용액에 담지 처리 및 건조하는 단계;
를 포함하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 7

극성용매에 방향족 아민 및 3차 아민을 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;
다공성 지지체를 상기 혼합 용액에 담지 처리 후, 잔여용액을 제거하는 단계;

상기 잔여용액이 제거된 다공성 지지체를 다관능성 아실할라이드가 용해된 유기 용액에 담지 처리 및 건조하여 다공성 지지체 상에 활성층을 형성하는 단계; 및

상기 활성층이 형성된 다공성 지지체를 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질 수용액과 나노탄소물질 수용액을 교대로 반복 담지 처리하여 나노탄소물질 다층 박막을 형성하는 단계;

를 포함하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질은 나노탄소 물질을 강산으로 처리하고, 지방족 디아민을 첨가하여 나노탄소 물질 표면에 아민기를 치환시켜 제조된 역삼투막의 제조방법.

청구항 9

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 지지체의 담지 용액 또는 유기 용액에의 담지 처리는 1분 내지 10분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 10

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 잔류용액의 제거는 스펀지, 에어나이프, 질소 가스 블로잉, 자연건조, 및 압축 롤로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 11

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 건조 단계는 60℃ 내지 80℃로 1분 내지 10분 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

청구항 12

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질은 상기 방향족 아민 중량 대비 1 내지 10 wt%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 역삼투막의 제조방법.

명세서

기술분야

본 발명은 표면 개질된 나노탄소 물질을 포함하는 역삼투막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 기존의 계면중합을 통한 역삼투막 활성층 제조공정에 표면 개질된 나노탄소 물질을 도입함으로써 제조되는 내염소성이 향상된 역삼투막에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [0002] 종래 역삼투막의 개념은 1950년대 말 처음 제시되었고, 1960년에 UCLA의 연구진들이 초산 셀룰로오스를 이용하여 최초의 비대칭성 역삼투막을 발명한 바가 있다. 이러한 초산 셀룰로오스를 이용한 역삼투막은 제조비용이 저렴한 반면, 성능 및 내구성이 떨어지는 단점이 있었기 때문에, 다른 소재를 통해 역삼투막을 개발하려는 노력이 계속되어 왔다.
- [0003] 한편, 염을 제거하는 얇은 활성층과 이를 지지하는 두꺼운 지지층의 재료를 다르게 형성한 것을 복합막이라 하는데, 이러한 복합막을 제조하려는 시도는 1970년 Cadotte에 의해 최초로 이루어진 바가 있다. 그 후로 계속된 연구로 인해 1973년에 Scala 등은 계면 중합을 통해 제조한 역삼투막을 특허출원하였다. 그 후, 방향족 폴리아미드를 기반으로 한 역삼투막이 개발되기에 이르렀다. 이는 현재 가장 널리 쓰이는 역삼투막 종류인데, 다공성지지체와 폴리아미드 복합막으로 이루어져 있는 것으로 현재 상업화되어 있는 실정이며, 두 개의 아민 치환체를 함유하는 방향족 폴리아민과 세 개 이상의 아실할라이드 관능기를 갖는 방향족의 아실할라이드를 미세 다공성 폴리술폰 지지체 상에서 계면중합함으로써 얻어진다. 특히, 물에 녹인 메타페닐렌디아민(MPDA)을 프레온(trichlorotrifluoroethane, Freon TF, DuPont사)에 녹인 트리메조일 클로라이드(TMC)와 반응시켰을 때 그 성능이 우수함이 알려져 있는 실정이다.
- [0004] 그러나, 이러한 폴리아미드 역삼투막에는 계면중합 시 형성되는 가교 결합인 아미드 결합이 해수 내의 염소에 대단히 취약하기 때문에 낮은 내염소성을 나타내어, 막 교체 주기가 단축되어 해수 담수화 공정 전체의 효율이 저하되는 문제점이 존재하였다. 따라서, 장시간의 해수 노출에도 성능 저하가 적은 역삼투막의 개발이 지속적으로 요구되어 왔으나, 제조상 문제점으로 인하여 실용화된 기술이 없는 실정이었다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) S. Callcut, J.C. Knowles, Correlation between structure and compressive strength in a reticulated glass-reinforced hydroxyapatite foam, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 13 (2002) 485-489.
- (비특허문헌 0002) C. J. Bae, H. W. Kim, Y. H. Koh, and H. E. Kim, Hydroxyapatite (HA) Bone Scaffolds with Controlled Macrochannel Pores, J. Mater. Sci.: Mater. Med. 17 (2006) 517-521
- (비특허문헌 0003) B. H. Yoon, Y. H. Koh, C. S. Park, and H. E. Kim, Generation of Large Pore Channels for Bone Tissue Engineering using Camphene-based Freeze Casting", J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007) 1744-1752
- (비특허문헌 0004) T.M.G Chu, D.G. Orton, S.J Hollister, S.E. Feinberg, W.Halloran, Mechanical and in vivo performance of hydroxyapatite implants with controlled architectures, Biomaterials 23 (2002) 1283-1293

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 이에, 본 발명자들은 상술한 종래기술 상의 문제점을 해결할 수 있는 역삼투막을 개발하고자 예의 노력한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0007] 결국, 본 발명의 목적은 기존의 계면중합을 통한 역삼투막 활성층 제조공정에 표면 개질된 나노탄소 물질을 도입함으로써 제조되는 내염소성이 향상된 역삼투막을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위한 수단으로서, 본 발명은
- [0009] 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질이 도입된 활성층; 및 다공성 지지체로 이루어진 지지층을 포함하는 역

삼투막을 제공한다.

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위한 다른 수단으로서, 본 발명은
- [0011] 극성용매에 방향족 아민 및 3차 아민을 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;
- [0012] 상기 혼합 용액에 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질을 첨가하여 담지 용액을 제조하는 단계;
- [0013] 다공성 지지체를 상기 담지 용액에 담지 처리 후, 잔여용액을 제거하는 단계; 및
- [0014] 상기 잔여용액이 제거된 다공성 지지체를 다관능성 아실할라이드가 용해된 유기용액에 담지 처리 및 건조하는 단계;
- [0015] 를 포함하는 역삼투막의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 상기 과제를 해결하기 위한 또 다른 수단으로서, 본 발명은
- [0017] 극성용매에 방향족 아민 및 3차 아민을 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;
- [0018] 다공성 지지체를 상기 혼합 용액에 담지 처리 후, 잔여용액을 제거하는 단계;
- [0019] 상기 잔여용액이 제거된 다공성 지지체를 다관능성 아실할라이드가 용해된 유기 용액에 담지 처리 및 건조하여 다공성 지지체 상에 활성층을 형성하는 단계; 및
- [0020] 상기 활성층이 형성된 다공성 지지체를 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질 수용액과 나노탄소물질 수용액을 교대로 반복 담지 처리하여 나노탄소물질 다층 박막을 형성하는 단계;
- [0021] 를 포함하는 역삼투막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 일실시예에 따른 역삼투막은, 탄소나노튜브의 1차원적 구조 특성으로 인해 계면중합된 고분자와 물리적으로 얹혀 고분자의 내구성이 강화되고, 탄소나노튜브가 가진 높은 화학적 비활성으로 인해 내화학성이 증대되는 효과를 가질뿐만 아니라, 기존의 공법에 추가되는 공정이 간단하고, 시판 중인 탄소나노튜브를 그대로 사용할 수 있어 공정의 편의성이 매우 높다는 장점이 있다.
- [0023] 아울러, 나노탄소 물질의 도입으로 인해 역삼투막 활성층의 강도가 크게 향상되고, 나노탄소 물질의 표면에 치환된 아민기의 추가적인 도입으로 인해 내화학성도 증가되는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 역삼투막 활성층 형성 반응을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 MWCNT/MPDA 용액 및 TMC 유기용액의 계면중합에 의한 역삼투막의 제조방법을 도시한 것이다.
- 도 3은 나노탄소튜브 및 그래핀의 표면 개질과정을 나타낸 것이다.
- 도 4는 역삼투막의 성능 측정을 위해 사용한 장치의 모식도이다.
- 도 5는 작용기를 부착하기 전의 원 물질 및 작용기 부착 후(카복실기와 아민기)의 IR 데이터 그래프이다.
- 도 6은 나노탄소 물질 미첨가 역삼투막의 염소처리 전 후의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 탄소나노튜브 1wt%를 첨가한 역삼투막의 염소처리 전 후의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 탄소나노튜브 2.5wt%를 첨가한 역삼투막의 염소처리 전 후의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 탄소나노튜브 5wt%를 첨가한 역삼투막의 염소처리 전 후의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 10은 그래핀 1wt%를 첨가한 역삼투막의 염소처리 전 후의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 11은 그래핀 2.5wt%를 첨가한 역삼투막의 염소처리 전 후의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 12는 그래핀 5wt%를 첨가한 역삼투막의 염소처리 전 후의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 13은 기존 활성층 및 aCNT 포함 활성층에 대해 수행한 CV 결과로 얻어진 전류-전압 그래프를 염소 이온 노출 전후를 각각 비교하여 나타낸 것이다.

도 14는 기존 활성층 및 aGO 포함 활성층에 대해 수행한 CV 결과로 얻어진 전류-전압 그래프를 염소 이온 노출 전후를 각각 비교하여 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명에 따른 표면에 아민기가 결합된 그래핀을 활성층 상에 도포한 역삼투막을 나타낸 것이다.

도 16은 폴리아마이드 활성층, 표면에 아민기가 결합된 그래핀 5층이 도포된 활성층 및 표면에 아민기가 결합된 그래핀 10층이 도포된 활성층을 포함하는 역삼투막의 SEM 촬영 사진이다.

도 17은 표면에 아민기가 결합된 그래핀 10층이 도포된 활성층을 포함하는 역삼투막의 TEM 촬영 사진이다.

도 18은 폴리아마이드 활성층, PAH/그래핀 5층이 도포된 활성층 및 표면에 아민기가 결합된 그래핀 5층이 도포된 활성층을 포함하는 역삼투막의 염소처리 전의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 19는 폴리아마이드 활성층, PAH/그래핀 5층이 도포된 활성층 및 표면에 아민기가 결합된 그래핀 5층이 도포된 활성층을 포함하는 역삼투막의 염소처리 후의 유량 및 염제거율의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 20은 PAH/그래핀 5층이 도포된 활성층을 포함하는 역삼투막의 CV 결과로 얻어진 전류-전압 그래프를 염소 이온 노출 전후를 각각 비교하여 나타낸 것이다.

도 21은 표면에 아민기가 결합된 그래핀 5층이 도포된 활성층을 포함하는 역삼투막의 CV 결과로 얻어진 전류-전압 그래프를 염소 이온 노출 전후를 각각 비교하여 나타낸 것이다.

도 22는 기존 폴리아마이드 활성층과 표면에 아민기가 결합된 그래핀을 도포한 폴리아마이드 활성층의 염소 이온 노출 전후의 이온 제거 과정을 모식도로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0026] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0027] 본 발명은 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질이 도입된 활성층; 및 다공성 지지체로 이루어진 지지층을 구비하는 역삼투막이 제공된다.

[0028] 탄소나노튜브(carbon nanotube)는 1991년 발견된 이래로, 다이아몬드 이상의 강도와 극단적으로 큰 지름 대 길이의 비, 그리고 화학적으로 불활성인 특성 등이 어우러져 학계의 비상한 관심을 받아 왔고, 1993년 IBM사의 Bethune 등이 단일벽 탄소나노튜브를 발견하여 전기적 특성이 새로이 주목받아 소자 응용에 일대 전기를 열게 되었다. 1998년 Weizmann Institute of Science의 Wagner 등이 탄소나노튜브를 포함한 고분자가 일반 고분자에 비해 월등히 향상된 물리적 성질을 보인다는 사실을 보고한 후 고분자와 탄소나노튜브의 복합재료를 이용한 연구가 활성화되었다.

[0029] 이하에서는 본 발명에 따른 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질이 도입된 활성층을 구비하는 역삼투막의 구성 및 이의 제조방법에 대하여 보다 구체적으로 설명하도록 한다.

[0030] 본 발명의 일실시예에 따르면, 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질이 도입된 활성층; 및 다공성 지지체로 이루어진 지지층을 구비하는 역삼투막이 제공될 수 있다. 도 1은 역삼투막 활성층 형성 반응을 나타낸 모식도이다. 도 1에서 볼 수 있듯이 활성층은 표면에 아민기가 치환된 나노탄소 물질이 방향족 아민 및 다관능성 아실할라이드와 결합한 구조를 가지고 있다. 이러한 나노탄소 물질의 도입으로 인해 역삼투막 활성층의 강도가

크게 향상되고, 나노탄소 물질의 표면에 치환된 아민기의 추가적인 도입으로 인해 내화학성도 증가되는 효과를 나타낼 수 있다.

- [0031] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질이 도포된 활성층; 및 다공성 지지체로 이루어진 지지층을 구비하는 역삼투막이 제공될 수 있다.
- [0032] 도 22는 그래핀 도포로 인한 화학적 내구성의 차이를 이온 제거 메커니즘을 통해 표현한 모식도이다. 도 22에서 볼 수 있듯이, 그래핀 층의 도포는 염소 이온 노출에 영향받지 않는 이온 제거층의 추가적 도입으로 염소 이온 노출 후의 염 제거율을 향상시켜 결과적으로 내염소성을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 상기 나노탄소 물질은 특별히 제한되지 아니하고 광범위하게 응용될 수 있으나, 본 발명의 일 실시예에 따르면 탄소나노튜브, 그래핀, 및 풀러렌으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄소나노튜브는 특히 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다. 다중벽 탄소나노튜브는 대량생산이 용이하여 단일벽 탄소나노튜브 사용에 비해 비용을 절감할 수 있고, 물리적 성질도 단일벽 탄소나노튜브 보다 양호하기 때문에 다중벽 탄소나노튜브를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 다공성 지지체는 일반적인 역삼투막에 사용되는 지지체이면 한정되지 아니하나, 본 발명의 일 실시예에서는 폴리술폰 지지체를 사용할 수 있다.
- [0036] 아울러, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 다공성 지지체는 0.001 내지 0.01 μm 의 공극을 가지는 폴리술폰 한외여과막일 수 있다. 이는 공극크기가 0.001 μm 미만일 경우 투과유량이 감소하는 문제점이 있고, 0.01 μm 초과일 경우 활성층을 지지하기 위한 강도 형성에 어려움이 있기 때문이다.
- [0037] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 극성용매에 방향족 아민 및 3차 아민을 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;
- [0038] 상기 혼합 용액에 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질을 첨가하여 담지 용액을 제조하는 단계;
- [0039] 다공성 지지체를 상기 담지 용액에 담지 처리 후, 잔여용액을 제거하는 단계; 및
- [0040] 상기 잔여용액이 제거된 다공성 지지체를 다관능성 아실할라이드가 용해된 유기용액에 담지 처리 및 건조하는 단계;
- [0041] 를 포함하는 역삼투막의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0042] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 MWCNT/MPDA 용액 및 TMC 유기용액의 계면중합에 의한 역삼투막의 제조방법을 도시한 것이다.
- [0043] 본 발명은 극성용매에 방향족 아민, 3차 아민을 용해시켜 용액을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 방향족 아민은 특별히 제한되지는 아니하나, m-페닐렌디아민(MPDA), o-페닐렌디아민(OPDA) 및 p-페닐렌디아민(PPDA)으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다. 또한, 상기 3차 아민은 중합 시 생성되는 염산을 중화하기 위한 산 수용체로서, 바람직하게는 트리에틸아민(Triethylamine, 99.5%)일 수 있다.
- [0044] 상기 표면에 아민기가 결합 나노탄소 물질은 나노탄소 물질을 강산으로 처리하고, 지방족 디아민을 첨가하여 나노탄소 물질 표면에 아민기를 결합시키는 단계에 의해 제조된다. 우선 나노탄소 물질을 강산으로 처리하여 표면에 카르복시기를 형성한 후 지방족 디아민을 첨가하여 펩티드 결합으로 아민 말단기를 결합시키는 단계를 거친다. 도 3은 이러한 나노탄소튜브 및 그래핀의 표면 개질과정을 나타낸 것이다.
- [0045] 상기 나노탄소 물질은 특별히 제한되지 아니하고 광범위하게 응용될 수 있으나, 본 발명의 일 실시예에 따르면 탄소나노튜브, 그래핀, 및 풀러렌으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 특별히 한정되지는 아니하나, 평균 지름 9 내지 12nm, 평균 길이 10 내지 15 μm 의 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 탄소나노튜브는 역삼투막의 폴리머 매트릭스 내의 변질된 다중벽 탄소나노튜브의 카르복실 그룹과 계면중합 시 생성된 아마이드 그룹간의 상호작용을 하여, 역삼투막을 염소로부터 보다 안정하게 해주는 역할을 한다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 지지체의 상기 담지 용액 및/또는 상기 유기용액에의 담지 처리는 1분 내지 10분 동안 수행될 수 있다.
- [0047] 한편, 잔여 용액이 제거되지 않는 경우, 계면중합 층은 지지막 상에 안전하게 형성되지 않고 계면중합 후 불균일한 층을 형성하기 때문에 잔여 용액은 제거되어야 한다. 상기 잔여 용액의 제거는 과잉 용액의 제거는 스펀지, 에어나이프, 질소 가스 블로잉, 자연건조, 또는 압축 롤 등을 이용하여 행할 수 있으나 특별히 한정되

지는 아니한다.

- [0048] 그 후, 유기용매에 다관능성 아실할라이드를 용해시켜 유기용액을 제조한다.
- [0049] 유기용액의 용매로는 물에 녹지 않는 헥산, 사이클로 헥산, 헵탄, 알칸 등이 사용 가능하다. 특히, 본 발명의 일실시예에서는 n-헥산(98 %) 유기 용매가 바람직하다.
- [0050] 또한, 본 발명에서 사용 가능한 다관능성 아실할라이드는 트리메조일클로라이드(TMC), 이소프탈로일클로라이드(IPC) 및 테트라프탈로일클로라이드(TPC)로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따르면, 마지막으로 상기 잔류용액이 제거된 지지체를 상기 유기 용액에 담지 처리하여 계면중합 반응한 후, 건조하는 단계를 행하게 된다. 이러한 건조는 잔여 유기용매를 증발시키기 위한 것으로, 상기 건조하는 단계는 60℃ 내지 80℃로 1분 내지 10분 동안 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0052] 아울러, 상기 수용액에서 상기 방향족 아민은 극성용매 1 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부, 상기 3차 아민은 극성용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부인 것이 바람직하다. 상기 방향족 아민이나 3차 아민을 너무 적게 사용하면 너무 얇은 활성층으로 인해 염제거율이 부족해지고, 과량 사용하면 너무 두꺼운 활성층으로 인해 투과유량이 부족해지기 때문이다. 또한, 상기 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질은 상기 방향족 아민 중량 대비 1 내지 10 wt%(방향족 아민 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부)로 첨가되는 것이 바람직하다. 이는 1 wt% 미만일 경우 내염소성의 유의적인 증가가 나타나지 못하는 문제점이 있고, 10 wt% 초과일 경우에는 계면중합 시 밀집-가교된 아미드 망의 형성을 저해하기 때문이다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다관능성 아실할라이드는 상기 유기용액의 용매 100 부피부에 대하여 0.05 내지 5 부피부로 첨가될 수 있다. 이 경우, 0.05 부피부 미만에서는 너무 얇은 활성층으로 인해 염제거율이 부족해지고, 5 부피부 초과에서는 너무 두꺼운 활성층으로 인해 투과유량이 부족해지기 때문이다.
- [0054] 본 발명은 또한,
- [0055] 극성용매에 방향족 아민 및 3차 아민을 용해시켜 혼합 용액을 제조하는 단계;
- [0056] 다공성 지지체를 상기 혼합 용액에 담지 처리 후, 잔여용액을 제거하는 단계;
- [0057] 상기 잔여용액이 제거된 다공성 지지체를 다관능성 아실할라이드가 용해된 유기 용액에 담지 처리 및 건조하여 다공성 지지체 상에 활성층을 형성하는 단계; 및
- [0058] 상기 활성층이 형성된 다공성 지지체를 표면에 아민기가 결합된 나노탄소 물질 수용액과 나노탄소물질 수용액을 교대로 반복 담지 처리하여 나노탄소물질 다층 박막을 형성하는 단계;
- [0059] 를 포함하는 역삼투막의 제조방법을 제공한다.
- [0060] 상기 역삼투막의 제조방법은 상기 나노탄소 물질이 활성층에 도포되는 것을 제외하면 앞서 기술된 역삼투막 제조방법과 동일하며, 여기에 나노탄소 물질을 도포하는 것은 음이온성 나노탄소 물질과 양이온성 아민화 나노탄소 물질은 정전기적 인력을 이용한 다층박막 자기조립방법을 통해 앞서 제조된 역삼투막 활성층 상에 도입된다.
- [0061] 구체적으로, 양이온성 아민화 나노탄소 물질 수용액에 담가 선택한 물질을 표면에 흡착시키고, 이를 세척하여 표면에서 강한 인력이 작용하여 남아 있는 소재만 잔류시킨다. 그 다음, 이를 다시 음이온성 나노탄소 물질 산화물 수용액에 담가 양이온성 소재 표면에 흡착시킨다. 이를 다시 세척하여 양이온성 나노탄소 물질과 음이온성 나노탄소 물질로 이루어진 박막을 형성시키고 이러한 전 과정을 반복적으로 수행하여 원하는 두께로 조절한다. 이를 통해 제조된 다층박막이 흡착된 역삼투막은 일반 역삼투막에 비해 염 제거율 면에서의 우수한 화학적 내구성을 보이는 장점을 가지고 있다.
- [0062] 이때, 도포되는 아민화 나노탄소 물질은 방향족 아민 중량 대비 1 내지 10 wt%(방향족 아민 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부)를 사용하는 것이 바람직하다. 만일 1 wt% 미만을 사용하는 경우 농도가 낮아 적층이 올바르게 되지 않는 문제가 있고, 10 wt%를 초과하면 과다한 물질 함유량으로 인해 균일한 용액이 형성되지 않는 문제가 있다.
- [0063] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않

는다 할 것이다.

[0064] 실시예 1: 나노카본 물질의 표면 작용기 부착

[0065] 탄소나노튜브는 다중벽 CNT(한화나노텍 CM-100)를 원재료로 사용하였다. 작용기 첨가를 위해 우선 황산과 질산을 부피비 3:1로 섞은 용액 200ml에 CNT 2g을 넣고 70도에서 24시간 동안 stirring하며 반응시켜 CNT 표면을 산화시켰다. 반응이 끝난 후 다량의 증류수로 희석하고, 그 다음 다시 filtration을 통해 회수하여 건조시켜 표면에 카르복실기가 부착된 MWCNT를 얻었다. 이렇게 얻어진 MWCNT는 다시 아민 치환을 거치며, 이는 앞서 제조한 카르복실화된 CNT에 에틸렌 디아민을 첨가하고, 커플링제로 N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide(DCC)를 첨가하여 아민과 카르복실기 간의 커플링 반응을 일으키는 방법으로 행하였다. 이 혼합물은 상온에서 24시간 동안 반응시킨 후 카르복실화된 CNT와 동일한 방법으로 희석 및 filtration, 건조하여 건조된 아민화된 CNT 샘플을 얻었다.

[0066] 또한, 다음과 같은 과정을 거쳐 기능화된 그래핀을 제조하였다.

[0067] 우선 그래파이트 분말(입자크기 < 0.2mm, Aldrich)을 준비한 후 brodie method를 이용하여 산화 시켰다. 즉, 그래파이트 1g에 fuming nitric acid(>90%, aldrich) 20ml와 potassium chlorate(Aldrich) 8.5g을 함께 넣고 24시간 동안 stirring하며 반응시켰다. 그 다음 다량의 증류수에 희석하고, filtration 및 건조를 통해 graphene oxide를 회수하였다.

[0068] 아민화된 graphene oxide를 합성하기 위해 위에서 얻어진 graphene oxide에 에틸렌 디아민을 첨가하고, 이를 에탄올과 증류수의 혼합 용액 상에서 실온 반응시켰다. 그 다음 앞서와 마찬가지로 희석 및 filtration을 거쳐 건조된 상태의 아민화된 graphene oxide를 얻었다.

[0069] 이렇게 형성된 기능화된 나노카본은 작용기의 부착 여부를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 거쳤다. 두 종류의 나노카본 각각 pristine, oxidated, aminated 모두 측정하였으며, 시료는 분말 형태로 준비하여 KBr 펠렛을 제작하여 4000cm^{-1} 에서 400cm^{-1} 의 파장대를 이용하여 측정하였다.

[0070] 탄소나노튜브 및 그래파이트 분말에 화학적 처리를 통해 작용기를 부착하였으며, 이러한 작용기의 부착은 FT-IR을 통해 확인하였다. 작용기를 부착하기 전의 원 물질 및 작용기 부착 후(카르복실기와 아민기)의 IR 데이터 그래프를 도 5에 표시하였다. 탄소나노튜브의 경우 작용기를 부착하지 않은 원시료에서는 특별한 피크가 드러나지 않는 반면, 카르복실기를 부착한 후의 탄소나노튜브 시료의 경우 1700cm^{-1} 근방에서 선명한 카르복실기의 특성 피크($-\text{COOH}$)가 관측되고 또한 1600cm^{-1} 부근에서 $\text{C}=\text{O}$ 이중 결합의 피크가 관측되어 이 시료에 작용기가 생성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 아민기를 부착한 시료의 경우 앞서 카르복실기 부착 시료에서도 확인된 $\text{C}=\text{O}$ 이중 결합 피크뿐 아니라 1100cm^{-1} 근방의 강한 $-\text{NH}_2$ 작용기 그룹 피크, 1650cm^{-1} 근방의 $\text{CO}-\text{NH}$ 작용기 그룹 피크 등이 관측되어 카르복실기가 부착된 카본나노튜브 시료에 아마이드 결합을 통해 다이아민이 결합되어 아민 작용기를 가지는 것을 확인하였다.

[0071] 이러한 작용기의 확인은 작용기를 부착한 그래핀 파우더에 대해서도 동일하게 시행되었고, 그 결과 oxidized 그래핀에서는 1100cm^{-1} 부근에서 에테르 작용기의 특성 피크가 관측되었다. 또한 1700cm^{-1} 전후의 카르복실기 특성 피크, 3500cm^{-1} 부근의 하이드록실기 그룹 피크 등이 관찰되었는데, 이러한 작용기들을 통해 oxidized 그래핀의 형성을 확인하였다. 아민기를 부착한 시료에서도 일차 아민 그룹의 3400cm^{-1} 파장대 피크와 2차 아민 그룹의 3000cm^{-1} 파장대 피크 등이 관측되어 탄소나노튜브의 경우와 동일하게 성공적으로 작용기가 부착된 사실을 확인하였다.

[0072] 실시예 2: 폴리아마이드/나노카본 복합 역삼투막 활성층의 제조

[0073] 폴리술폰을 기반으로 한 지지막 위에 탄소나노튜브 및 그래핀을 포함한 서로 다른 두 종류의 활성층을 제조하였다. 지지막은 상용 제품인 TriSep 사의 모델명 UE50으로, $150\mu\text{m}$ 두께의 폴리에스테르 부직포 표면에 $50\mu\text{m}$ 두께의 비대칭 공극 폴리술폰이 도포되어 있는 한외여과막을 사용하였다. Spiral-wound 타입의 모듈에 최적화된 여과막으로, 41 bar의 압력까지 견딜 수 있다. 폴리아마이드 기반 활성층을 제조하는 데에는 m-phenylene

diamine(MPDA, >99%, SigmaAldrich) 및 Triethylamine(TEA, >99.5%, Aldrich)과 trimesoyl chloride(TMC, 98%, SigmaAldrich)를 사용하였다.

[0074] 앞서 만든 표면 치환된 MWCNT와 그래핀은 폴리아미드 활성층 증합에 첨가하여 사용하였다. 우선 증류수 200ml에 2g의 m-phenylenediamine(MPDA)과 1.4 ml의 Triethylamine(TEA)을 혼합하여 용액을 만들고, 여기에 MPDA 중량 대비 1~5 wt%(MPDA 100 중량부에 대하여 1 ~ 5 중량부)의 MWCNT 또는 그래핀을 약 30분의 sonication을 통해 분산시켜 용액 (1)을 제조하였다. 그 다음 사이클로헥산 200ml에 Trimesoyl chloride(TMC) 0.13 ml를 첨가하여 용액 (2)를 제조하였다. 표면 처리한 UF 막을 용액 (1)에 약 3분간 담지하여 표면에 용액(1)을 흡착시킨 후 꺼내어 롤 밀링 머신(Samwon Engineering 제작)을 통해 표면의 잔여 용액을 제거하였다. 그 다음 이를 다시 용액 (2)에 3분간 담지하여 막 표면에서 계면 중합이 일어나게 하여 활성층을 형성하였고, 그 다음 용액에서 꺼낸 막 샘플을 60℃에서 10 분간 건조하여 잔여 용매를 증발시켰다. 이러한 과정을 거쳐 만들어진 막을 측정 전 30분간 증류수에 담지하여 활성화시킨 후 성능을 측정하였다.

[0075] 같은 방식으로 PAH 포함 역삼투막 또한 제조되었으며, 첨가한 PAH의 중량은 MPDA 중량 대비 1~10 wt%(MPDA 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부)로 조절하였다.

[0076] 실시예 3: 폴리아마이드 활성층 상에 그래핀층을 도포한 복합 역삼투막 제조

[0077] 폴리술폰 기반 지지층 위에 폴리아미드 소재 활성층을 제조하였다. 지지층은 150 μ m 두께의 폴리에스테르 부직포 표면을 50 μ m 두께의 비대칭 공극 폴리술폰으로 코팅한 ultrafiltration용 평막을 미국 TriSep 사에서 구입하여 사용하였다. 폴리아미드 활성층 제조에 사용한 원료로는 m-phenylene diamine(MPDA, >99%, SigmaAldrich), Triethylamine(TEA, >99.5%, Aldrich), trimesoyl chloride(TMC, 98%, SigmaAldrich)의 물질들을 사용하였다.

[0078] 활성층 증합 시 용액은 두 가지를 사용하는데 우선 증류수 200ml에 2g의 m-phenylenediamine(MPDA)과 1.4 ml의 Triethylamine(TEA)을 혼합하여 용액 1을 제조하였다. 그리고 0.13ml의 Trimesoyl chloride (TMC)를 200ml의 cyclohexane에 첨가하여 용액 2를 제조하였다. 지지층 막은 sonication을 통해 표면의 잔여물을 세정하고 그 후 용액 1에 3분간 담지하여 MPDA를 막 표면에 흡착시켰다. 그 다음 이를 꺼내어 롤 밀링 머신(Samwon Engineering 제작)을 통해 표면의 잔여 용액을 제거하였다. 제거 후 MPDA가 흡착된 평막을 용액 2에 다시 3분간 담지하여 지지층 표면에서 MPDA와 TMC의 계면 중합이 일어나게 하여 활성층을 형성시켰다. 이 다음 용액에서 꺼내어 오븐에서 60℃에서 10 분간 건조시켜 cyclohexane을 증발시켰다.

[0079] 앞서의 과정을 거쳐 제작된 폴리아마이드 활성층 위에 추가로 작용기가 부착된 그래핀을 이용한 활성층을 적층시켰다. 작용기가 부착된 그래핀은 흑연 분말을 화학적으로 처리하여 제조하며 이는 다음의 과정을 통해 진행된다.

[0080] 물질은 Graphite powder (synthetic, Aldrich), Nitric acid (fuming, >95%, Junsei), Potassium chlorate (99%, Aldrich), Ethylenediamine (>98%, Aldrich), Ethanol (Baker)을 이용하였다. Graphite 2g에 potassium chlorate 17g과 nitric acid 40ml를 혼합하여 12시간 이상 stirring하여 반응시켰다. 그 다음 혼합물을 5L 이상의 증류수에 희석 후 filtration을 반복적으로 수행하여 graphene oxide를 만들었다. 이렇게 얻어진 graphene oxide 중 1g을 다시 Ethylenediamine 8ml 및 Ethanol 50ml와 혼합하여 12시간 stirring하여 반응시켰다. 그리고 앞서와 동일한 방식으로 증류수 희석 및 필터 정제를 거쳐 표면에 아민기가 결합된 아민화된 그래핀 옥사이드(aminated graphene oxide, AGO)를 얻었다.

[0081] 만들어진 그래핀은 실온의 증류수에 각각 1mg/ml 농도로 분산시켜 graphite oxide 수용액과 aminated graphene oxide 수용액을 제조하였다. 그 다음 이를 graphite oxide 수용액은 pH 3, aminated graphene oxide 수용액은 pH 8으로 적정하여 준비하였다. 그리고 순수한 증류수도 각각 pH 3과 8으로 적정하여 준비하였다.

[0082] 폴리아미드 활성층을 포함한 막을 아민화가 결합된 그래핀 산화물(aminated graphene oxide) 수용액에 우선 10분간 담지하여 표면에 아민화가 결합된 그래핀 산화물 층을 부착시킨다. 그 다음 이를 pH 8의 증류수에 세척하여 표면의 잔여물을 제거하고 pH 3의 graphite oxide 수용액에 담지하여 graphite oxide 층을 적층시켰다. 그 다음 이를 pH 3의 증류수에 세척하면 아민화가 결합된 그래핀 산화물과 graphene oxide의 복합층이 하나 형성되며, 이 과정을 5회 또는 10회 반복하여 그래핀으로 구성된 5층 또는 10층 박막, 방향족 아민 중량 대비로는 5~10 wt%의 그래핀을 폴리아미드 활성층 위에 정착시켰다.

[0083] 도 16과 도 17로 폴리아마이드 활성층에 그래핀층이 도포되었음을 확인할 수 있다.

[0084] 실험예 1: 폴리아마이드/나노카본 복합 역삼투막 성능 측정

[0085] 실시예 2에서 제조한 역삼투막의 성능을 측정하였다. 성능 측정에는 sodium chloride(NaCl, Aldrich)를 초순수에 녹여 만든 2,000 ppm 농도의 염수를 사용하였고, 내염소성 측정을 위해 sodium hypochlorite(NaOCl, >4%, Sigma-Aldrich)를 초순수에 희석하여 만든 6,000 ppm의 수용액을 사용하였다.

[0086] 역삼투막의 성능 측정을 위해 사용한 장치는 테스트 셀, 염수 저장탱크, 고압 펌프, 전자저울 등으로 구성되어 제작 및 실험하였으며 전체 장치의 설비 구조는 도 4에 도시되어 있다. 염수 저장탱크의 염수는 펌프를 통해 테스트 셀로 공급되며, 셀을 통과하고 남은 염수는 탱크로 되돌아가도록 설비하였다. 테스트 셀은 염수에 의한 부식을 방지하려는 목적에서 스테인리스 스틸로 제작하였고, 유효 투과면적은 13.85cm^2 이다. 테스트 셀의 구조는 십자흐름여과식(Cross-flow Filtration Method)을 채택하였는데, 이 방식은 투과막에 평행하게 염수를 흘려보냄으로서 수직으로 흘려 보낼 시 발생할 수 있는 이물질의 막 퇴적을 방지할 수 있다. 유량의 변화는 전자저울을 통해 정해진 시간마다 생산수의 질량을 측정한 뒤 이 결과를 토대로 계산하여 조사하였고, 염제거율은 막에 유입되는 염수 농도와 생산수의 농도를 salinometer(EUTECH PC650)를 통해 각각 측정하여 비교하여 계산하였다. 실험 중 압력은 15.5 bar(225 psi)로 고정하였고, 변하지 않고 일정하게 유지되도록 통제 하에 진행하였다.

[0087] 폴리아마이드 기반 역삼투막 제조 시 폴리아마이드 형성 모노머 중 하나인 MPDA의 중량대비 1~5%에 해당하는 양의 나노카본 물질을 첨가하여 역삼투막을 제조하였고 이를 자체 제작한 성능 측정 장비를 통해 성능을 측정하였다. 측정은 2,000 ppm 농도의 염수를 15.5 bar의 압력으로 crossflow type으로 흘려 보내어 생산수의 유량 및 농도를 측정하는 식으로 이루어졌으며, 나노카본을 첨가하지 않은 역삼투막을 비교용으로 자체 제작하여 측정한 결과 95.1%의 염제거율 성능 및 12.5 L/m^2 의 유량을 확인하였다.

[0088] 아민기 부착 탄소나노튜브를 첨가한 막은 그 첨가물의 양에 따라 MPDA 중량 대비 각각 1 wt%, 2.5 wt%, 5 wt%의 3종을 선별하여 반복 테스트하여 평균적 성능 측정치를 확보하였다. 그 결과 아민기 부착 탄소나노튜브 1 wt% 함유 역삼투막은 미첨가 비교용 막에 비해 약간 낮은 91.5%의 염제거율 및 10.1 L/m^2 의 유량 성능을 보였다. 이러한 성능 약화는 탄소나노튜브 함량이 증가함에 따라 심화되어 탄소나노튜브 2.5 wt% 막에서는 90.2%의 염제거율과 13.5 L/m^2 의 유량을, 그리고 탄소나노튜브 5 wt% 막에서는 83.9%의 염제거율과 12.8 L/m^2 의 유량을 보여 탄소나노튜브 함량 증가에 따라 성능이 악화되는 경향성을 보였다.

[0089] 아민기 부착 그래핀 첨가 막에 대해서도 아민기 부착 탄소나노튜브와 동일한 첨가물 농도 및 성능 측정 시험을 거쳤으며, 그 결과 이 또한 위와 유사한 단계적 성능 약화가 관측되었다. 즉, 그래핀 1 wt% 막에서는 12.1 L/m^2 의 유량과 95.1%의 염제거율이, 그리고 그래핀 2.5 wt%와 5 wt%에서는 각각 유량 13.5 L/m^2 , 염제거율 90.2%와 유량 12.7 L/m^2 , 염제거율 88.7%의 성능이 확인되었다. 이러한 일련의 결과들을 통해 첨가물 도입 자체가 역삼투막의 성능에 불가피한 약간의 지장이 초래되는 것을 알 수 있으며, 이는 첨가물로 인한 역삼투막의 morphology 변화에 따른 것으로 여겨진다.

[0090] 제조한 역삼투막의 내염소성 성능 측정은 유량 및 염제거율 성능을 측정한 막 샘플에 대해 각각 6,000 ppm의 NaOCl 용액에 1시간 동안 담지하여 염소 이온의 공격에 활성층을 노출시킨 후 유량 및 염제거율 성능을 재측정하고 담지 전후의 성능을 비교해 보는 방식으로 수행되었다. 대조군으로 설정한 나노카본 미첨가 역삼투막은 이 시험의 결과 유량 12.5 L/m^2 , 염제거율 95.1%이던 기존 성능이 각각 유량 42.5 L/m^2 , 염제거율 49.1%으로 크게 변하였다. 유량 증가와 염제거율 감소 모두 막 표면 활성층이 손실되었음을 드러내는 증거이므로 일반 폴리아마이드 기반 역삼투막의 취약한 내염소성을 확인할 수 있었다.

[0091] 그리고, 탄소나노튜브를 함유한 막과 그래핀을 함유한 막 모두에 걸쳐 대조군에 비해 크게 개선된 내염소성을 확인할 수 있었다. 탄소나노튜브를 첨가한 역삼투막 샘플에서는 첨가 농도를 1, 2.5, 5 wt%로 높일 때 각각 염제거율이 95.1%에서 76.4%, 90.2%에서 78.7%, 83.9%에서 80.0%로 감소하였으며, 이 감소폭은 각각 15.1%, 11.5%, 3.9%로 첨가물의 농도 증가에 따라 감소폭이 줄어드는 것을 확연히 보여주고 있다. 동일한 효과로 유량 증가폭도 첨가물 농도 증가에 따라 감소하며, 이는 1 wt%에서 유량 35.7 L/m^2 증가, 2.5 wt%에서 유량

26.9 L/m² 증가, 5 wt%에서 유량 23.0 L/m² 증가로 각각 나타났다. 이는 대조군으로 제시한 나노카본 미첨가 막이 내염소성 측정 후 유량 42.5 L/m², 염제거율 49.1%를 기록하여 측정 이전의 수치와 비교하여 각각 30.0 L/m² 증가, 46.0% 감소를 보인 것과 비교하면 주목할 만한 효과이다. 이상의 결과는 도 6, 7, 8 및 9를 통해 알 수 있다.

[0092] 또한, 그래핀 함유 역삼투막 시료 또한 주목할 만한 내염소성 증가를 보여주었으며, 이는 도 10, 11, 12를 통해 확인할 수 있다. MPDA 중량 대비 1 wt%의 그래핀을 포함하여 제작한 역삼투막 시료의 경우 내염소성 측정 이전의 유량 12.1 L/m², 염제거율 91.7%라는 성능이 측정 이후 유량 43.5 L/m², 염제거율 74.4%로 변화했는데 특히 염제거율 변화 17.3%는 대조군의 46.0% 변화의 40% 이하로, 현저한 내염소성 증가를 보여주고 있다. 첨가물 증가에 따라 내염소성이 더욱 강화되는 현상은 앞서의 탄소 나노튜브뿐 아니라 여기에서도 동일하게 관측되었으며, 이는 그래핀 2.5 wt% 포함 역삼투막과 5 wt% 포함 역삼투막의 내염소성 측정 전후 염제거율 성능이 각각 91.2%에서 87.8%로 6% 감소, 88.7%에서 82.3%로 3% 감소한 사실에서 잘 드러난다.

[0093] 실시예 3에서 제조한 역삼투막의 성능을 측정한 결과는 도 18 및 도 19에 나타내었다.

[0094] 제조한 역삼투막의 내염소성 성능 측정은 유량 및 염제거율 성능을 측정한 막 샘플에 대해 각각 6,000 ppm의 NaOCl 용액에 1시간 동안 담지하여 염소 이온의 공격에 활성층을 노출시킨 후 유량 및 염제거율 성능을 동일한 방식으로 자체 제작한 테스트 장비에서 2,000 ppm NaCl 수용액을 압력 15.5 bar를 가하여 그 유량과 농도를 재측정하고 담지 전의 성능과 비교해 보는 방식으로 수행되었다. 대조군으로 설정한 나노카본 미도포 역삼투막은 이 시험의 결과 유량 13 L/m², 염제거율 96%이던 기존 성능이 각각 유량 44 L/m², 염제거율 47%로 크게 변화했다. 또한, 대조군[양이온성 소재로 PAH(폴리(아릴릴아민 하이드로클로라이드)), 음이온성 소재로 그래핀 산화물을 자기조립방법으로 5층 박막을 형성한 역삼투막]은 이 시험의 결과 유량 12 L/m², 염제거율 93%이던 성능이 각각 유량 42 L/m², 염제거율 79%로 변화했다. 반면에, 실시예 2의 아민화된 그래핀 산화물 도포(방향족 아민 중량 대비 약 5 wt%) 역삼투막은 이 시험의 결과 유량 16 L/m², 염제거율 92%이던 성능이 각각 유량 44 L/m², 염제거율 86%로 변화했다. 즉, 내염소성 측정 전후 염제거율 성능이 6% 정도로 감소율이 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있다.

[0095] 실험예 2: Cyclic voltammetry 측정

[0096] 실시예 2에서 제조한 역삼투막의 Cyclic voltammetry를 측정하였다.

[0097] Cyclic voltammetry 측정을 위해 Cr 및 Au가 코팅된 Si 기판 위에 막 제조 시와 유사한 방법으로 활성층 폴리머를 형성하였다. 우선 기판을 오존 플라즈마 처리를 통해 음극성을 띠게 하고 MPDA/TEA/첨가물(MWCNT, graphene, PAH. 첨가물 농도는 MPDA 중량 대비 1 wt%로 고정) 혼합 용액을 그 위에 떨어뜨리고 스핀 코터를 이용하여 코팅하였다. 그 다음 TEA/cyclohexane 용액을 위에 떨어뜨려 계면 중합이 일어나도록 한 다음 잔여 용액은 스핀 코터를 이용하여 세척하였다. 이렇게 만들어진 샘플은 막 샘플과 동일하게 60도에서 10분간 건조시킨 후 측정하였다. 각 첨가물 종류별로 샘플 일부를 내염소성 테스트와 동일한 농도의 염소 이온에 노출시켜 활성층 폴리머를 손상시켰고, 이러한 샘플들을 cyclic voltammetry 측정 기기를 이용하여 테스트하여 전류-전압 그래프를 얻었다. 그리고 이를 통해 각 첨가물에 따라 염소 이온에 의한 활성층의 손상 정도를 상호 비교하였다.

[0098] 염소 이온의 공격으로 인한 활성층 폴리머 손상을 확인하기 위해 수행한 cyclic voltammetry (CV)에서 내염소성이 향상되었음을 알 수 있었다. 도 13 및 14에 기존 활성층, aCNT 포함 활성층, aGO 포함 활성층에 대해 수행한 CV 결과로 얻어진 전류-전압 그래프를 염소 이온 노출 전후에 대해 각각 비교하여 나타내었다.

[0099] 첨가물을 포함하지 않은 일반 활성층은 염소 노출 이후 주목할 만한 전류 피크의 변화를 보여주었는데, 일반적으로 폴리아미드는 전류를 통하지 않기 때문에 전압 변화에 따라 전류 변화를 크게 보이지 않으므로 이는 곧 염소 이온에 의해 폴리아미드층이 손상을 입어서 그 아래의 전극이 드러나 이러한 전류 흐름을 보이는 것으로 보여졌다. 반면 첨가물을 포함한 다른 샘플 전극에서는 이러한 현상이 현저히 약화되어 관측되는 것을 볼 수 있으며, 이는 곧 일반 역삼투막 활성층 폴리머에 비해 첨가물을 포함한 활성층 폴리머가 염소 이온의 공격에 더 잘 견딘다는 증거로 사료되었다. 따라서, 이를 통해 나노카본 포함 역삼투막 활성층의 상대적으로

우수한 내염소성을 확인할 수 있었다.

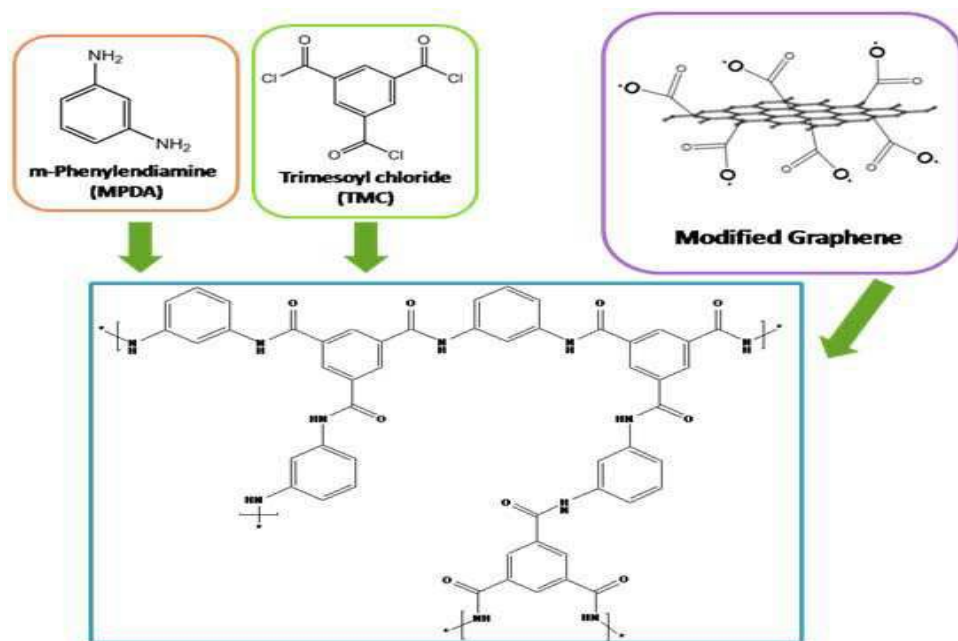
[0100] 실시예 3에서 제조한 역삼투막의 Cyclic voltammetry를 측정한 결과는 도 20, 도 21에 나타내었으며, 대조군 [양이온성 소재로 PAH(폴리(아릴릴아민 하이드로클로라이드)), 음이온성 소재로 그래핀 산화물을 자기조립방법으로 5층 박막을 형성한 역삼투막]에 비해 내염소성이 우수함을 확인할 수 있다.

[0101] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

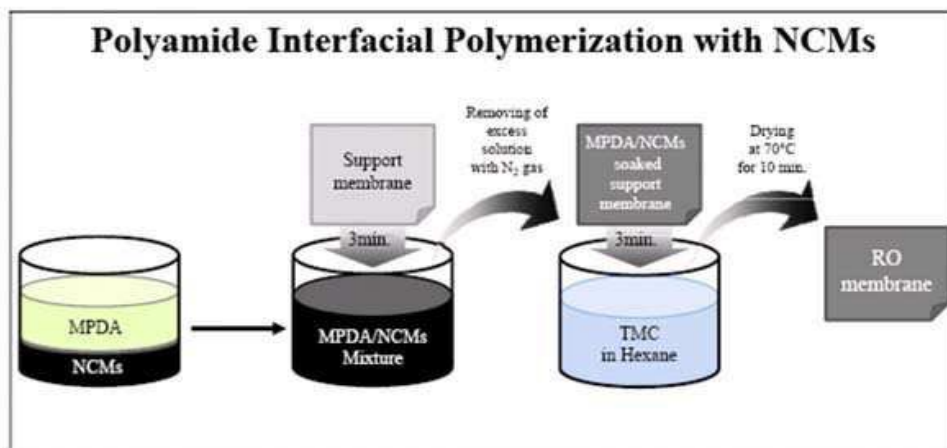
[0102] 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

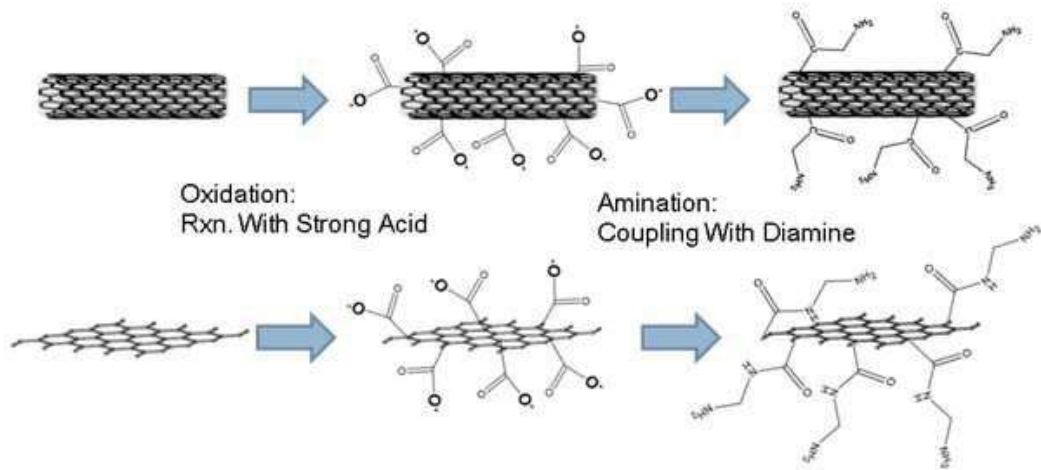
도면1



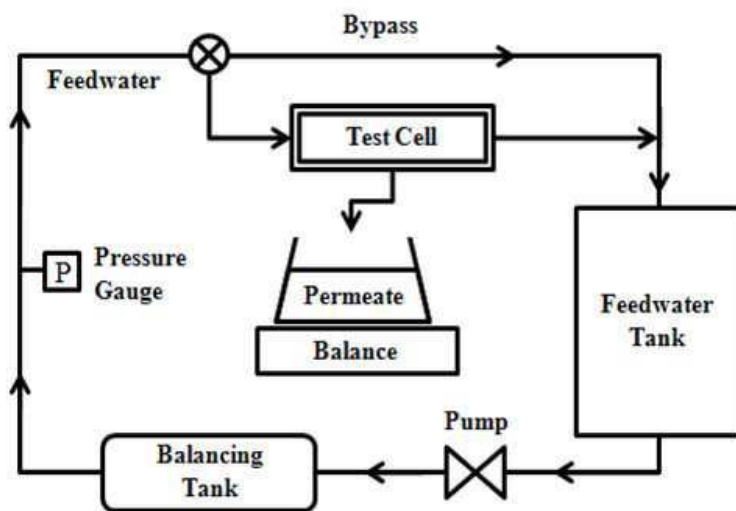
도면2



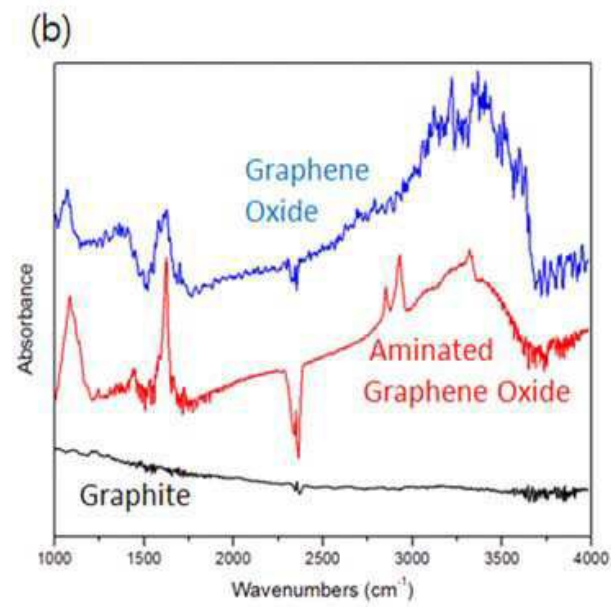
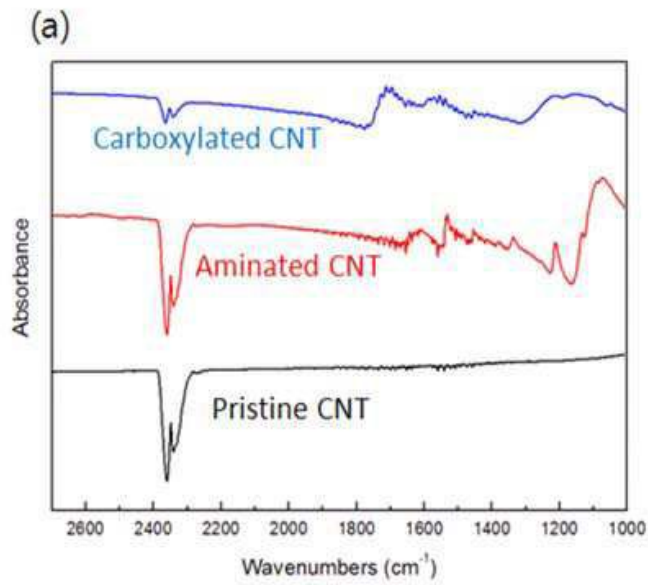
도면3



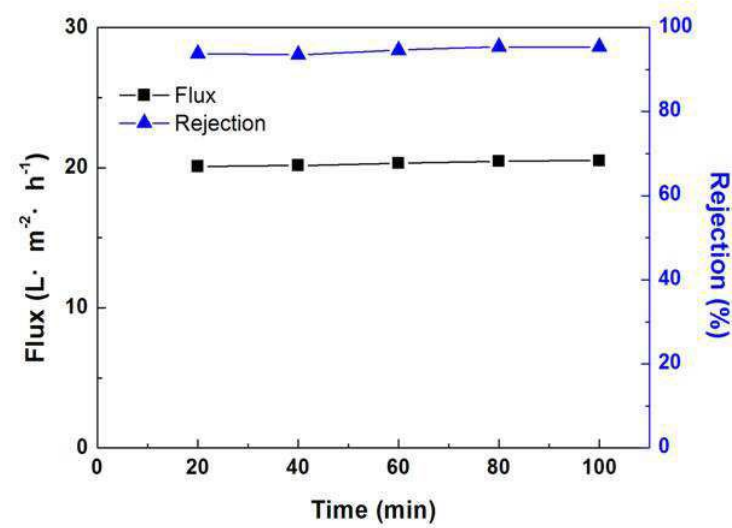
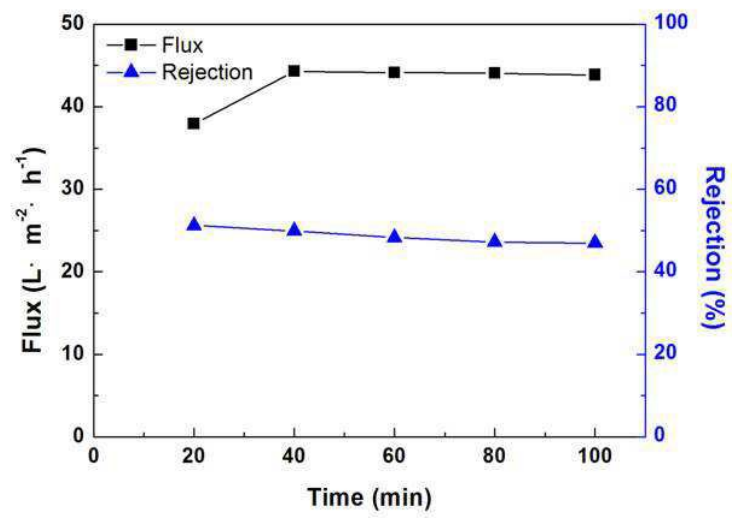
도면4



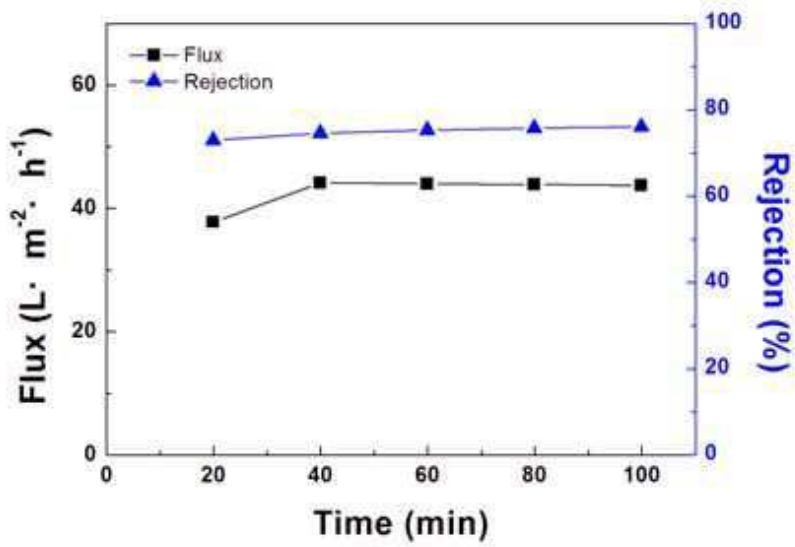
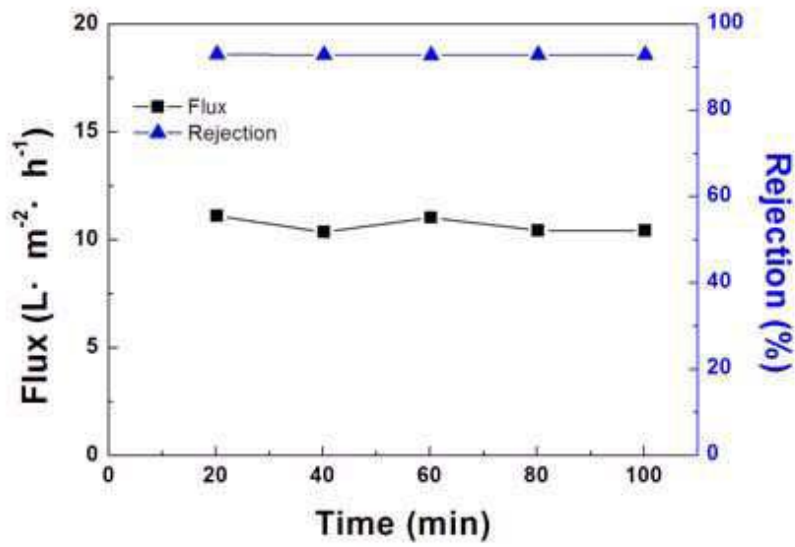
도면5



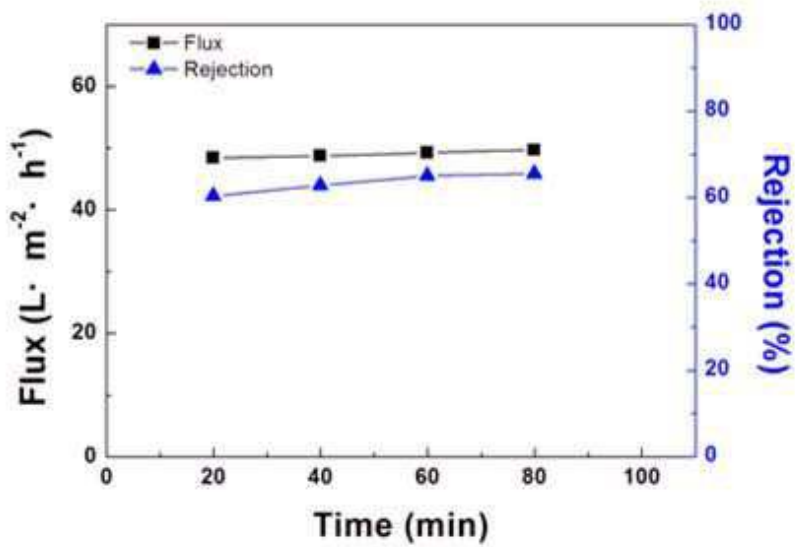
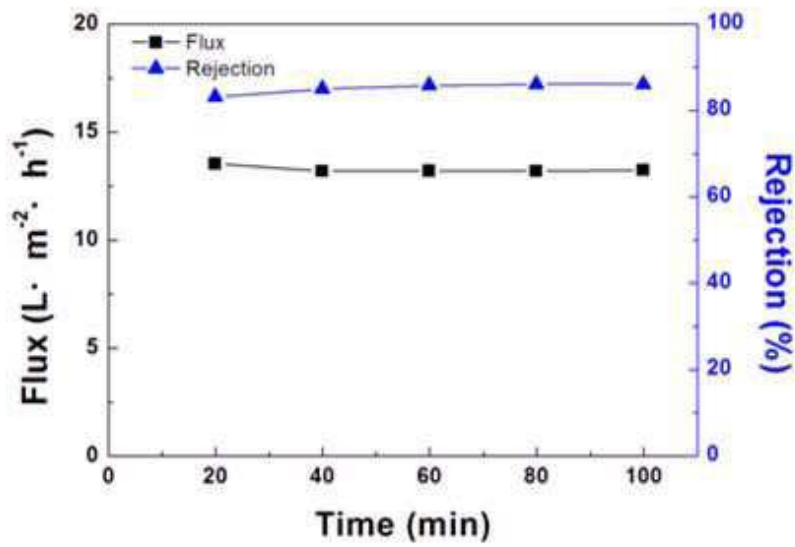
도면6



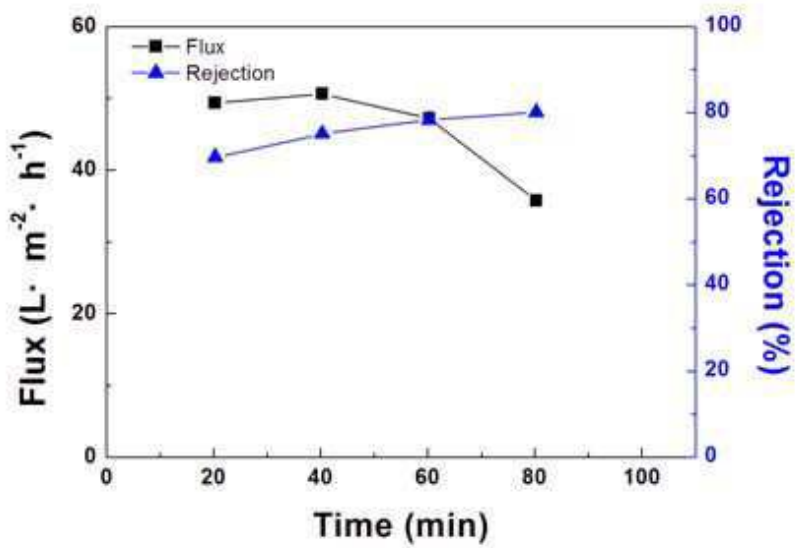
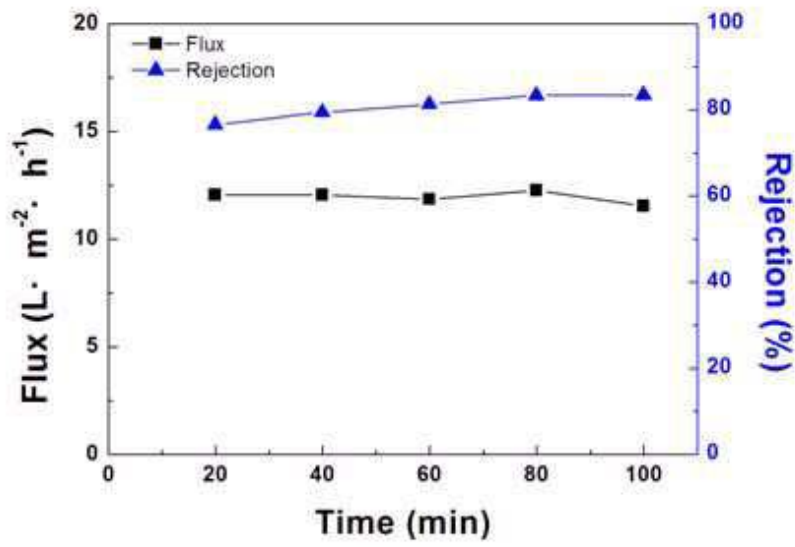
도면7



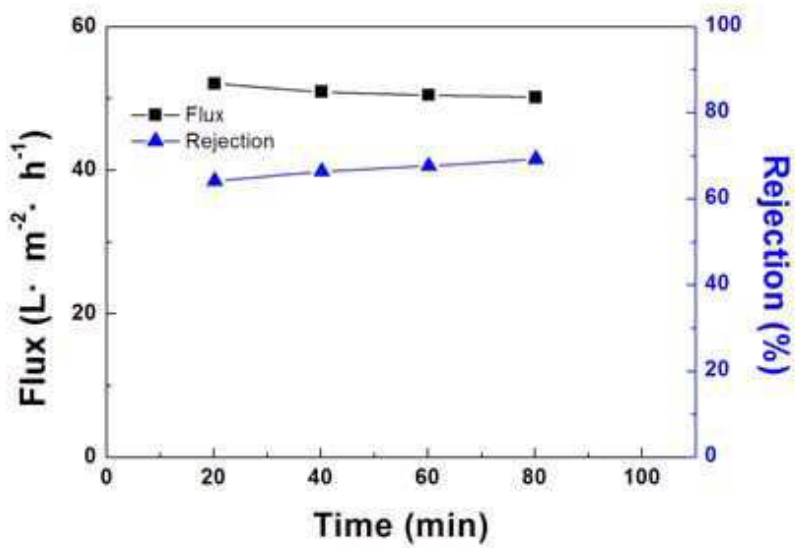
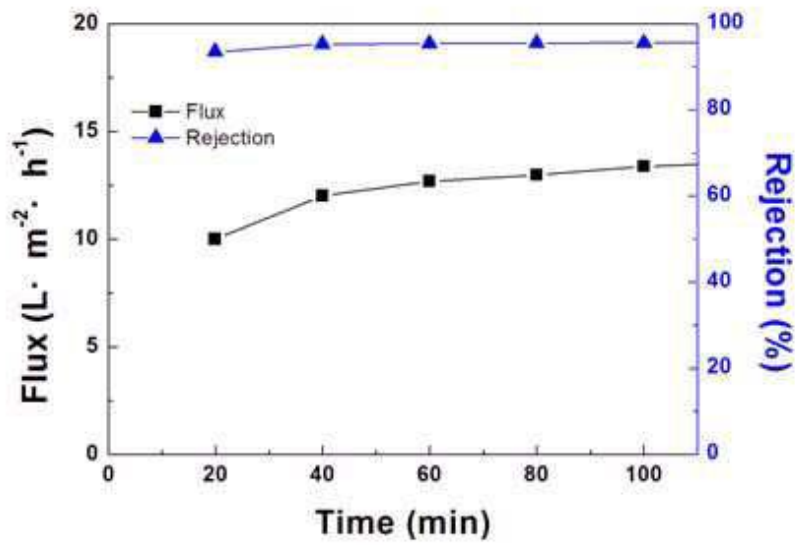
도면8



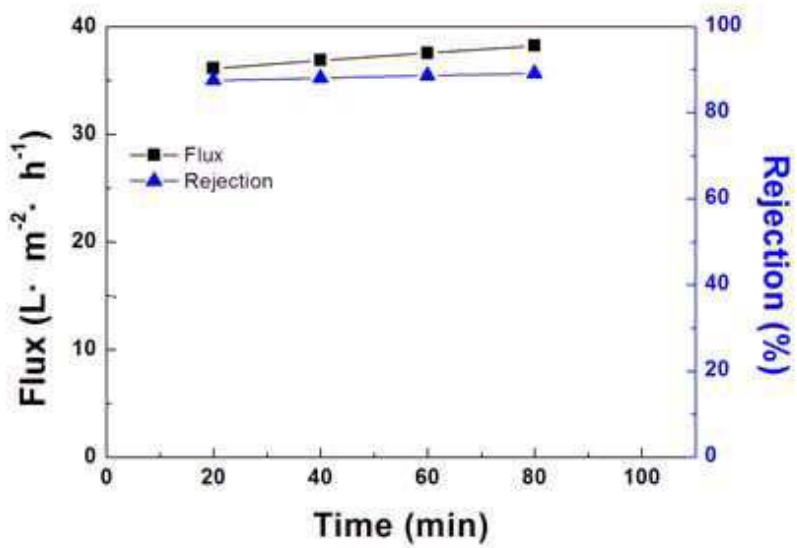
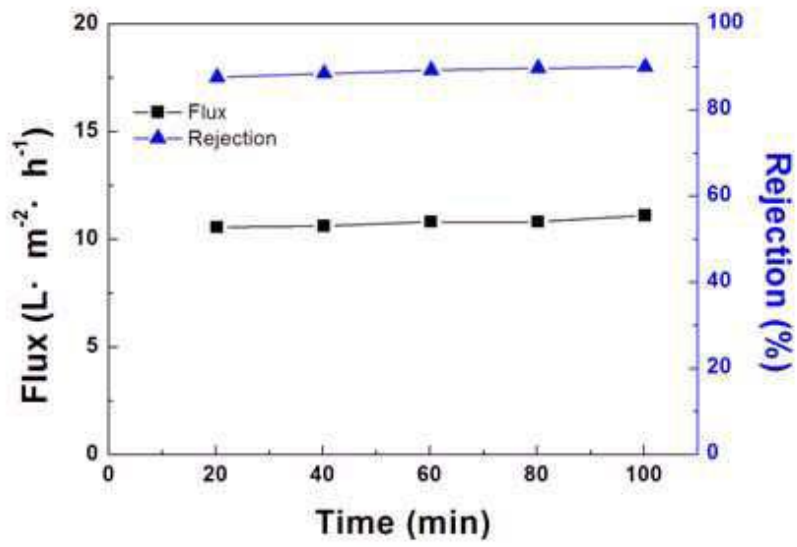
도면9



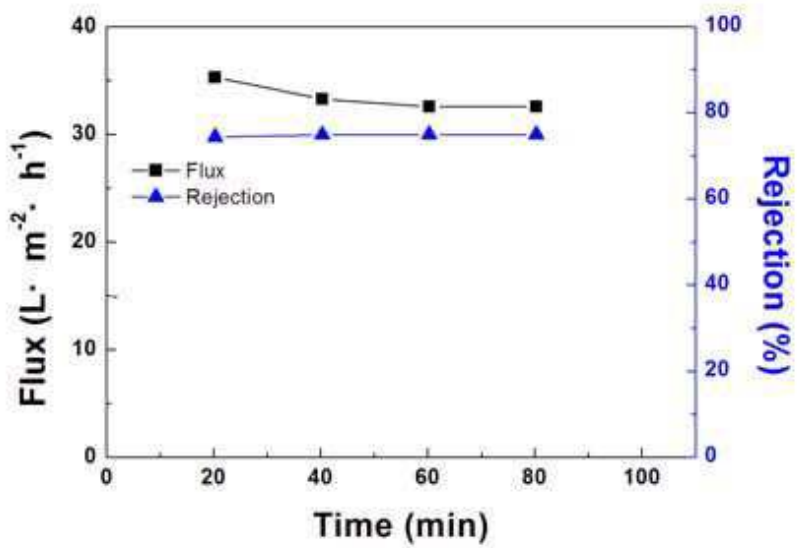
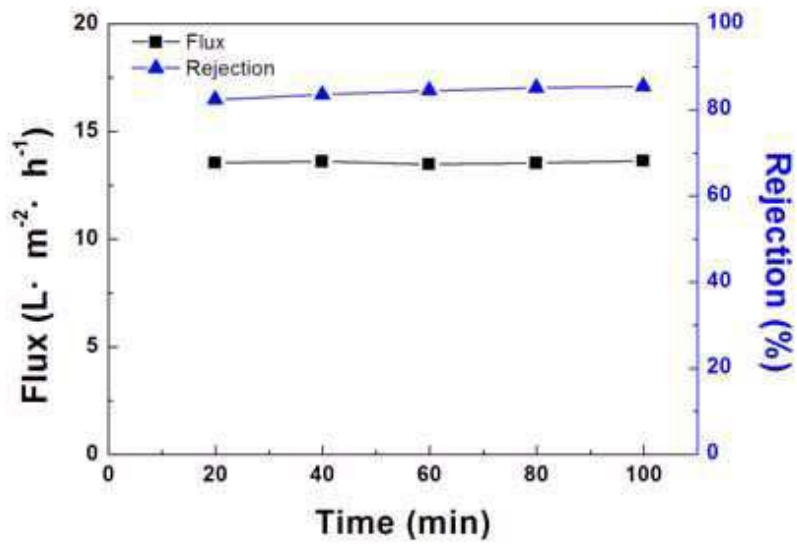
도면10



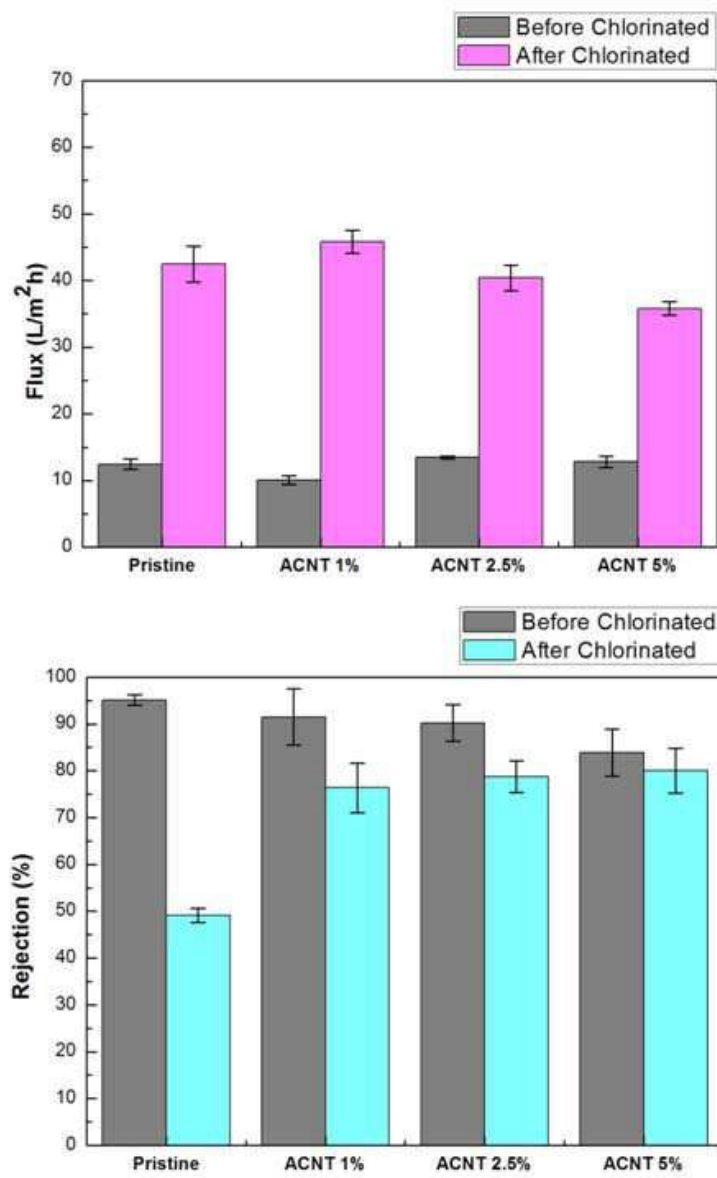
도면11



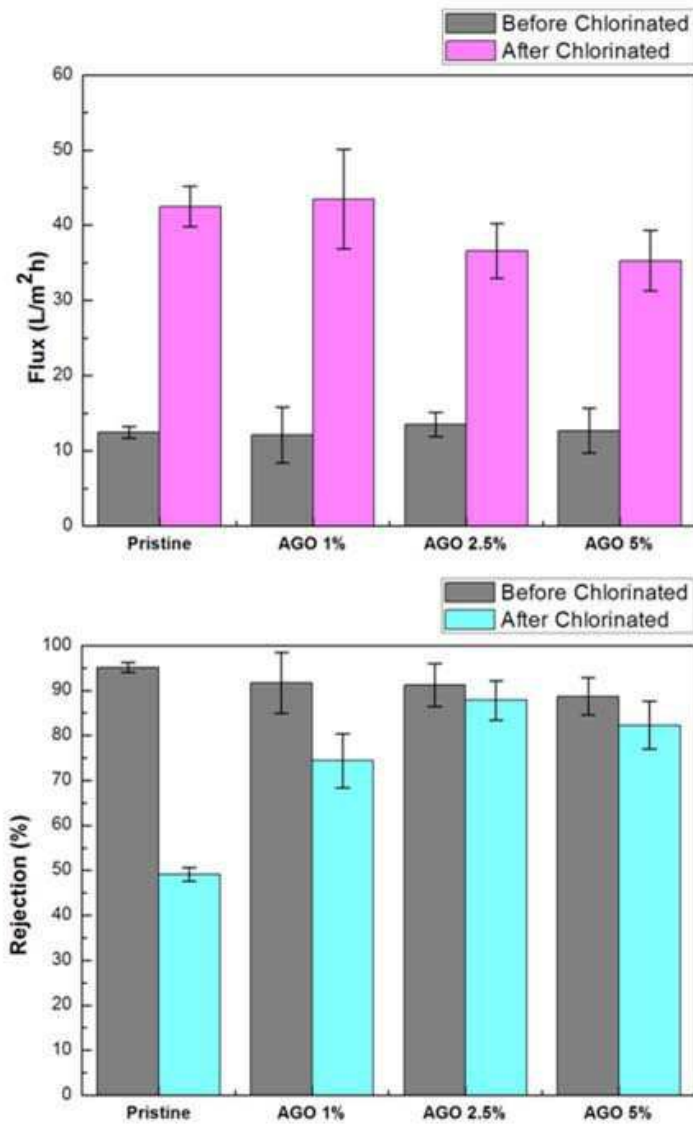
도면12



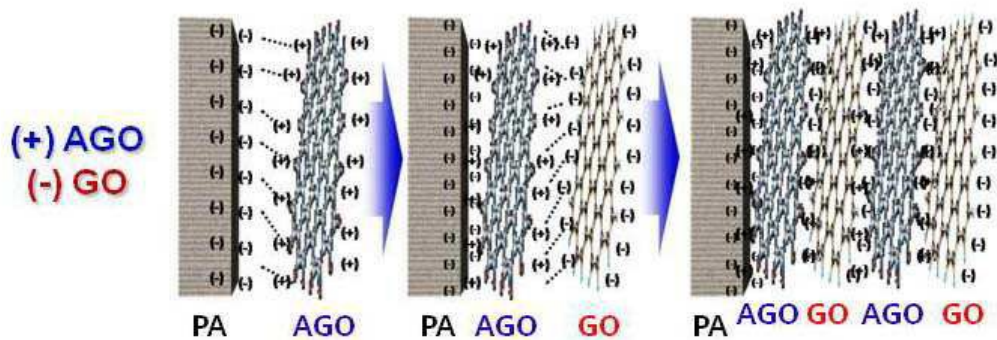
도면13



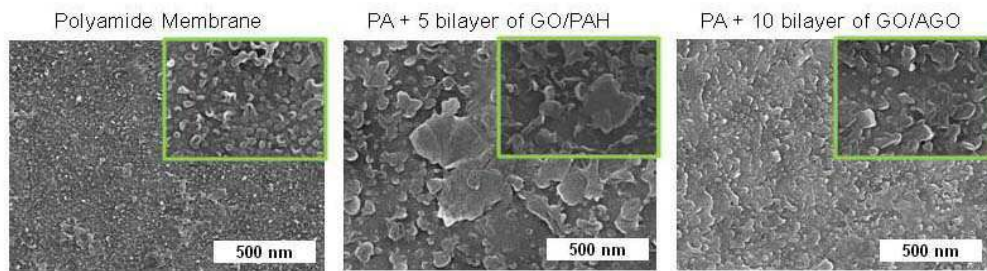
도면14



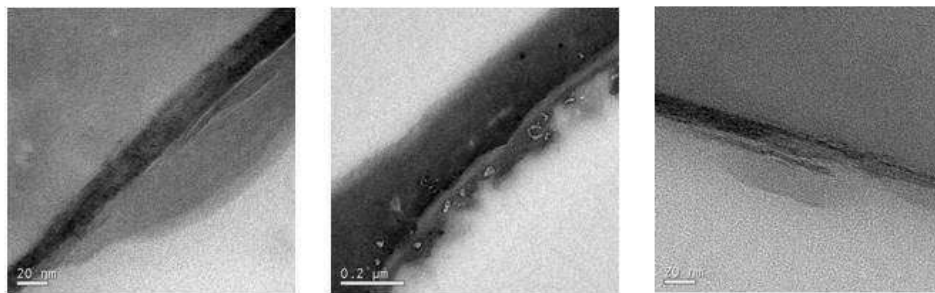
도면15



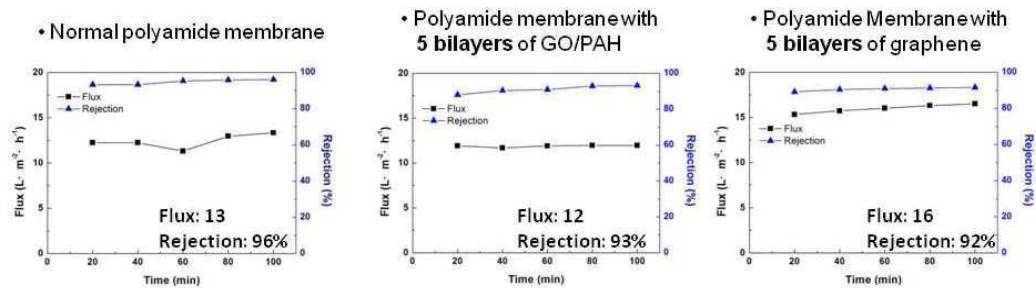
도면16



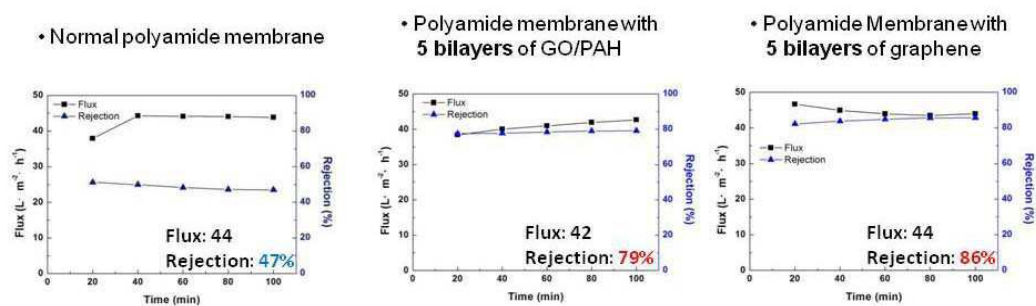
도면17



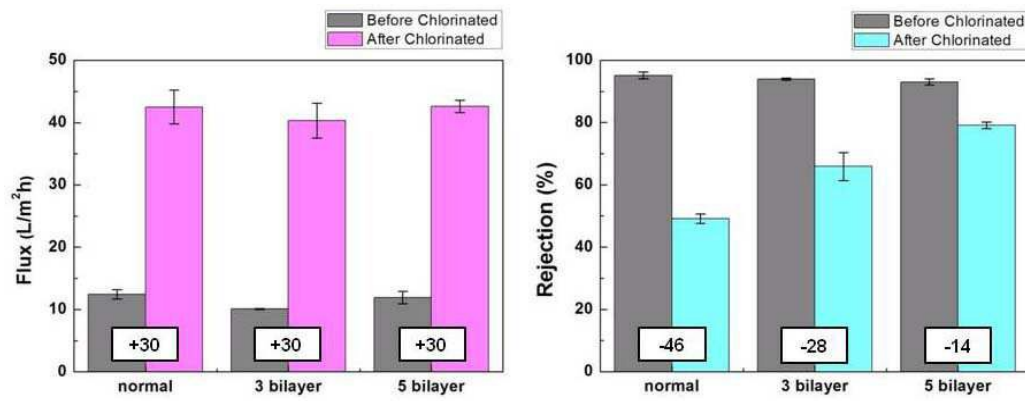
도면18



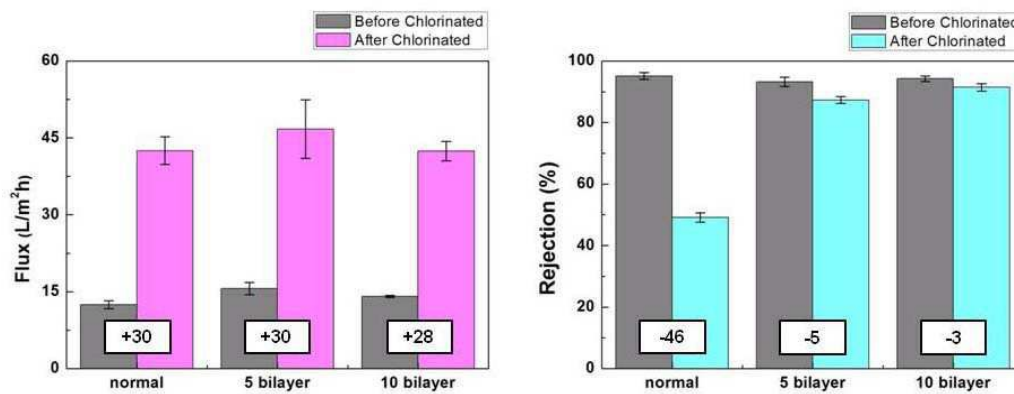
도면19



도면20



도면21



도면22

