

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 11월 6일 (06.11.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/178454 A1

- (51) 국제특허분류:
B01D 69/02 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)
B01D 69/06 (2006.01) B01D 71/40 (2006.01)
B01D 71/34 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003735
- (22) 국제출원일: 2013년 4월 30일 (30.04.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0047660 2013년 4월 29일 (29.04.2013) KR
- (71) 출원인: 계명대학교 (INDUSTRY ACADEMIC CO-OPERATION FOUNDATION KEIMYUNG UNIVERSITY) [KR/KR]; 704-701 대구시 달서구 달구벌대로 1095, Daegu (KR).
- (72) 발명자: 변홍식 (BYUN, Hong Sik); 706-791 대구시 수성구 지산동 지산우방아파트 105동 103호, Daegu (KR). 진유동 (CHEN, Wei Dong); 704-947 대구시 달서구 호산동 381-1번지 수정하이츠 305호, Daegu (KR). 정혜민 (JUNG, Hye Min); 702-753 대구시 북구 고성2가 고성아파트 103호 1310호, Daegu (KR).
- (74) 대리인: 특허법인아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174 세인트하이안 빌딩 12-13층, Seoul (KR).

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

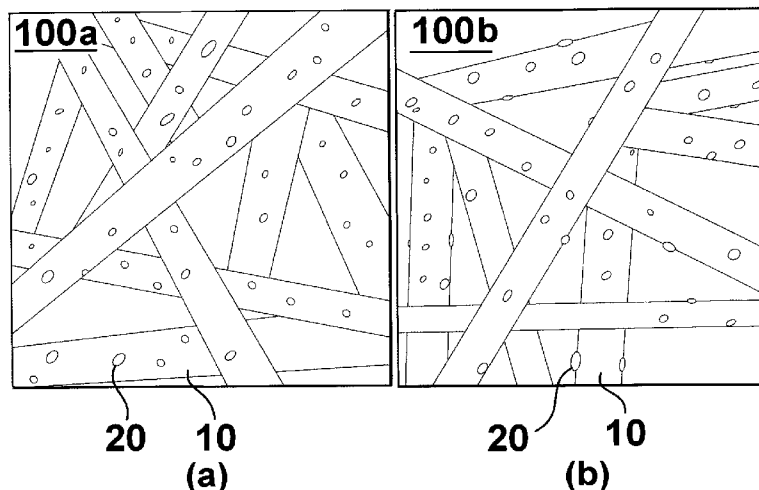
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING WATER TREATMENT NANOFIBER-GRAPHENE SEPARATION MEMBRANE AND WATER TREATMENT NANOFIBER-GRAPHENE SEPARATION MEMBRANE MANUFACTURED THEREBY

(54) 발명의 명칭 : 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a water treatment nanofiber-graphene separation membrane and a water treatment nanofiber-graphene separation membrane manufactured thereby. The method for manufacturing a water treatment nanofiber-graphene separation membrane includes the steps of: preparing a spinning solution including polyvinylidene fluoride (PVdF) mixed solution, graphene oxide dispersion solution, glycol and polyacrylic acid; electrospinning the spinning solution so as to form a nanofiber web; and heat-treating the nanofiber web, characterized in that graphene oxide contained in the graphene oxide dispersion solution is about 0.5% by weight to about 5% by weight of the entire weight of the spinning solution.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/178454 A1



본 발명은 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막에 관한 것이다. 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법은 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF) 혼합용액, 산화그래핀 분산액, 글리콜 및 폴리아크릴산을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계; 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계; 및 상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계;를 포함하며, 상기 산화그래핀 분산액에 포함된 산화그래핀은 상기 방사용액 전체중량에 대하여 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 한다.

【명세서】

【발명의 명칭】

수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막

5

【기술분야】

본 발명은 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 수지 및 산화그래핀(GO)을 포함하는 방사용액을 전기방사하여 친수 특성을 향상시켜 기계적 강도 및 내화학성이 우수한 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막에 관한 것이다.

10

【배경기술】

분리막을 이용한 공정은 대부분의 분리공정에서 필연적으로 수반하게 되는 상변화 또는 온도 및 압력 변화를 수반하지 않는 에너지 절약형 공정으로 다양한 분리장치와의 조합 및 분리막 소재 개발로 최근 해수담수화, 식품가공, 각종 폐수처리, 초순수 제조, 혈액 투석 및 여과, 혈장 분리 등 여러 분야에 활용됨으로써 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 분리막을 이용하여 콜로이드, 세균, 오일, 단백질, 염, 바이러스 등 기타 여러 물에 분산된 용질 또는 물에 용해된 염을 제거할 수 있다.

20

상기 분리막은 기공 크기 및 응용 목적에 따라 분류할 수 있으며, 정밀여과막(Microfiltration membrane), 한외여과막(Ultrafiltration membrane), 나노여과막(Nanofiltration membrane), 역삼투압막(Reverse Osmosis membrane), 투과증발막(Pervaporation membrane) 및 기체투과막(Gas separation membrane) 등이 있으며, 수처리 또는 액체용 분리막 공정에 주로 사용되는 분리막은 정밀여과막, 한외여과막 및 역삼투압막이 있다. 우수한 성능을 나타내는 액체용 분리막을 특징짓는 중요한 요소에는 우수한 투과유량, 고선택성 및 내오염성이 포함된다.

25

이러한 분리막에 사용되는 재료로는, 불소계 고분자인 폴리비닐리덴플루오라이드(Poly(vinylidene fluoride), PVdF)가 최근 주목받고 있다. 상기 PVdF는 화학적 안정성이 우수하며, 기계적 강도 등의 물리적 성질이 우수한 고분자로 알려져 있으나, PVdF로 제조된 분리막은 주쇄가 불소를 포함하여

30

소수성 성질이 강하기 때문에, 막여과 공정시 PVdF 여과막 표면에 오염원이 흡착하여 파울링이라 불리는 막 표면 오염이 유발되어, 여과시 작용하는 수투과압력을 상승시키고 생산수량을 점차 감소시켜 궁극적으로 수처리막의 여과기능이 저하되는 단점이 있었다. 이러한 PVdF 분리막의 파울링 현상을

5 억제하고 수투과 성능을 향상시키기 위해 대한민국 공개특허 제2013-0030954호 등에는 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌 글리콜과 같은 친수성 작용기를 포함하는 물질을 도입하여 PVdF 분리막 표면의 친수성을 확보하기도 하였다.

한편, 그래핀(Graphene)은 탄소의 동소체로서, sp^2 혼성 탄소 원자들이 벌집 형태의 육각형대로 배열되어 이루어진, 2차원 단일 시트(two-dimensional single sheet)를 일컫는다. 산화그래핀(Graphene Oxide, GO)은 상기 그래핀을 강산 및 산화제로 산화시키는 방법 등을 사용하여 제조되는 것으로, 하이드록시, 에폭시, 카르보닐 그룹과 같이 다양한 친수성 그룹들을 포함하여, 높은 비표면적 및 이온 교환 능력을 가지고 있어 고분자 매트릭스와 쉽게 상호작용할 수 있는 장점이 있다. 또한 카본나노튜브, 풀러렌 등에 비해 그래핀 옥사이드는 원 재료로부터 제조가

15 용이한 제조가 가능하여 제조비용이 상대적으로 저렴하여 최근 주목받고 있다.

한편, 수처리 분야에서 나노섬유(nanofiber) 분리막을 사용하는 기술이 최근 주목받고 있다. 상기 나노섬유는 섬유 원료 방사액(용액 또는 용융체)을 하전상태에서 방사하여 미세 직경의 섬유를 제조하는 기술인 전기방사(electrospinning)법으로 제조할 수 있으며, 최근 이에 대한 연구가

20 활발히 진행되고 있다.

통상적인 전기방사법은 전극의 한 극은 방사노즐부에, 다른 한 극은 콜렉터에 위치한 서로 반대 극성을 가지는 두 전극 사이에서, 하전된 고분자 방사액(용액 또는 용융체)을 방사노즐부를 거쳐 공기중으로 토출하고, 이어서 공기 중에서 하전 필라멘트의 연신 및 또 다른 필라멘트 분기를 거쳐 극세섬유를

25 제조하는 방법이다. 즉, 하전된 토출 필라멘트는 노즐과 집속장치(collector) 사이에 형성된 전기장 내에서 상호 반발 등 전기적 영향으로 심한 요동을 거치면서 극세화된다.

전기방사에 의해 제조되는 나노섬유는 기존의 섬유에서는 얻을 수 없는 다양한 물성을 가지게 되며, 이러한 나노섬유로 구성된 웹은 다공성을 갖는

30 분리막형 소재로서 다양한 분야에 응용될 수 있으나, 전술한 나노섬유 만으로는 적절한 강도를 유지하기 어렵고 취급성 등의 관점에서도 해결되어야 할 문제가 다수 존재하였다.

이에 본 발명자는 연구를 거듭하여 폴리비닐리덴플루오라이드 수지에

산화그래핀을 포함하는 방사용액을 전기방사하여 비친수성 특성을 향상시켜 기계적 강도 및 내화학성이 우수한 나노섬유 분리막을 제조하여 본 발명을 완성하였다.

【발명의 상세한 설명】

5 【기술적 과제】

본 발명의 목적은 내화학성 및 내오염성이 우수한 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 수투과 특성이 우수한 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법을 제공하는 것이다.

10 본 발명의 또 다른 목적은 기계적 물성이 우수한 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 생산 단가를 절감할 수 있는 분리막 제조방법을 제공하는 것이다.

15 본 발명의 또 다른 목적은 상기 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법에 의해 제조된 내오염성 나노섬유 분리막을 제공하는 것이다.

【기술적 해결방법】

본 발명의 하나의 관점은 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법에 관한 것이다. 상기 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법은 폴리아미드이미드, 글리콜, 20 디메틸아세트아마이드 및 테트라하이드로퓨란을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계; 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계; 및 상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 방사용액은 폴리아미드이미드 100 중량부, 글리콜 약 5 내지 약 30 중량부, 디메틸아세트아마이드 약 220 내지 약 250 중량부 및 테트라하이드로퓨란 25 약 140 내지 약 180 중량부로 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 폴리아미드이미드의 중량평균 분자량(Mw)은 약 100,000 g/mol 내지 약 500,000 g/mol인 것을 특징으로 한다.

상기 전기방사는 방사전압 약 10kV 내지 약 20kV, 방사거리 약 7cm 내지 약 10cm 및 방사속도 약 0.5ml/hr 내지 약 1.5ml/hr의 조건으로 실시하는 것을 30 특징으로 한다.

상기 열처리 단계는 복수의 나노섬유웹을 적층하여 약 100℃ 내지 약 300℃에서 열처리 하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 다른 관점은 상기 내오염성 나노섬유 분리막 제조방법에 의해

제조된 내오염성 나노섬유 분리막에 관한 것이다. 상기 내오염성 나노섬유 분리막은 폴리아미드이미드, 글리콜 및 디메틸아세트아마이드를 포함하고, 복수의 기공이 형성되며, 상기 기공의 크기는 약 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $1.0\mu\text{m}$ 이고, 기공도는 약 45% 내지 약 75%인 것을 특징으로 한다.

- 5 한 구체예에서 상기 내오염성 나노섬유 분리막의 표면 접촉각은 약 30도 내지 약 50도인 것을 특징으로 한다.

【유리한 효과】

- 10 본 발명에 따른 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 표면은 친수 특성이 향상되어 유기용매에 대한 내화학성이 우수하고 내오염성이 우수하며, 제조공정이 간단하여 생산 단가를 절감할 수 있고, 인장강도, 연신율 등의 기계적 물성이 우수하여 수처리용 분리막 용도, 특히 정밀여과용 분리막 용도로 적합할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

- 15 도 1(a)는 본 발명의 한 구체예에 따른 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막을 개략적으로 나타내고, 도 1(b)는 본 발명의 다른 구체예에 따른 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막을 개략적으로 나타낸다.

도 2는 본 발명에 대한 실시예 1~4 및 비교예 1에 따른 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

- 20 도 3은 본 발명에 대한 실시예 2에서 제조된 산화그래핀의 FT-IR 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1의 인장강도를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1의 연신율을 나타낸 그래프이다.

- 25 도 6은 상기 실시예 1~4 및 비교예 1에 따른 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 표면 접촉각을 측정한 사진이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

- 30 본 명세서에 기재된 "나노"라는 용어는 나노 스케일을 의미하며, 마이크로 단위를 포함할 수도 있다. 본 발명에서 방사용액에서 전기방사를 통해 복수 개의 나노섬유가 방사되어 구조물을 형성한 것을 "나노섬유웹"으로 정의하며, 상기 나노섬유 분리막을 구성하는 나노섬유웹 사이의 빈 공간을 "기공"으로 정의한다. 또한, 본 발명의 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 기공크기, 두께 및 기공도는 상기 나노섬유웹이 적층되어 열처리된 이후의 기공크기, 두께 및 기공도로

정의한다.

본 발명의 하나의 관점은 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법 및 이에 의해 제조된 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막에 관한 것이다. 한 구체예에서, 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법은 (a) 방사용액 준비단계; (b) 나노섬유웹 형성단계; 및 (c) 열처리 단계를 포함한다.

보다 구체적으로, 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법은 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 혼합용액, 산화그래핀 분산액, 글리콜 및 폴리아크릴산을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계; 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계; 및 상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계를 포함한다.

이하, 본 발명에 따른 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

(a) 방사용액 준비단계

상기 단계는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 혼합용액, 산화그래핀 분산액, 글리콜 및 폴리아크릴산을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계이다.

한 구체예에서 상기 방사용액은 폴리비닐리덴플루오라이드 혼합용액 100 중량부, 산화그래핀 분산액 약 50 내지 약 100 중량부, 글리콜 약 5 내지 약 30 중량부 및 폴리아크릴산 약 40 내지 약 70 중량부를 포함하여 제조될 수 있다. 상기 범위로 포함시 상기 방사용액의 점도가 우수하여 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막을 용이하게 형성시킬 수 있다.

폴리비닐리덴플루오라이드 혼합용액

상기 폴리비닐리덴플루오라이드 혼합용액은 폴리비닐리덴플루오라이드 수지, 디메틸아세트아마이드 및 아세톤을 포함할 수 있다. 한 구체예에서 상기 혼합용액은 폴리비닐리덴플루오라이드 수지 100 중량부, 디메틸아세트아마이드(DMAc) 약 200 내지 약 250 중량부 및 아세톤 약 280 내지 약 330 중량부를 포함할 수 있다. 상기 범위에서 상기 방사용액 형성에 적절한 점도를 가질 수 있으며, 본 발명의 내부기공 크기를 형성하기 용이할 수 있다.

상기 폴리비닐리덴플루오라이드 수지(Poly(vinylidene fluoride), 이하 PVdF)는 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막에 내화학적 및 기계적 강도를 제공하기 위해 포함된다. 상기 PVdF 수지로는 통상적인 것이 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 PVdF 수지는 랜덤, 블록 공중합체 또는 이들의 혼합물을 사용할 수

있다.

한 구체예에서, 상기 PVdF 수지의 중량평균 분자량(Mw)은 약 200,000 g/mol 내지 약 800,000 g/mol일 수 있다. 상기 중량평균 분자량에서 상기 PVdF 수지가 적절한 점도를 가질 수 있어 상기 방사용액을 전기방사시 기계적 강도가 우수한 나노섬유웹을 형성할 수 있다.

상기 디메틸아세트아마이드(Dimethylacetamide, DMAc)는 상기 아세톤과 함께, 상기 혼합용액에서 용매역할을 할 수 있다. 상기 디메틸아세트아마이드는 상기 PVdF 수지 100 중량부에 대하여 약 200 내지 약 250 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는 약 210 내지 약 240 중량부로 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 220 내지 약 240 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 상기 PVdF 수지를 용이하게 용해시키고, 상기 전기방사하기 용이하도록 안정한 방사용액을 제조할 수 있어 기계적 강도가 우수한 나노섬유웹을 제조할 수 있다.

상기 아세톤(acetone)은 상기 디메틸아세트아마이드와 함께, 상기 혼합용액에서 용매역할을 할 수 있다. 상기 아세톤은 상기 PVdF 수지 100 중량부에 대하여 약 280 내지 약 330 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는 약 290 내지 약 320 중량부로 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 290 내지 약 310 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 상기 PVdF 수지를 용이하게 용해시키고, 상기 전기방사하기 용이하도록 안정한 방사용액을 제조할 수 있어 기계적 강도가 우수한 나노섬유웹을 제조할 수 있다.

산화그래핀 분산액

상기 산화그래핀 분산액은 산화그래핀을 제조하여 용매에 분산시킨 것일 수 있다. 본 발명에서 상기 산화그래핀은 통상적인 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 흑연을 강산과 혼합하는 단계; 상기 혼합된 흑연을 강산화제와 혼합하는 단계; 및 상기 혼합된 흑연의 pH를 중성으로 조절하는 단계;를 포함할 수 있다.

한 구체예에서 상기 강산은 염산, 황산 및 질산 중에서 1종 이상의 강산을 사용할 수 있으며, 상기 강산화제는 과망간산칼륨을 사용할 수 있다. 상기와 같이 제조시 흑연 내 각 층의 표면이 산화되어, 탄소의 일부가 산소와 결합하게 되어 카보닐기를 갖게 될 수 있다.

한 구체예에서, 상기 흑연은 약 0.1 μ m 내지 약 1.0 μ m의 크기인 것을 사용할 수 있다. 상기 범위에서 용매에서의 분산성이 우수하며, 상기 PVdF 수지와 쉽게 결합하여 기계적 물성이 향상될 수 있다.

상기와 같이 제조된 산화그래핀을 용매에 투입하여 분산시켜 상기 산화그래핀 분산액을 제조할 수 있다. 이때, 상기 용매로는 시클로헥산(cyclohexane), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane), 디클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로메탄(dichloromethane), 디에틸 에테르(diethyl ether), 디메틸에테르(dimethylether), 디메틸포름아미드(dimethylformamide (DMF)), 디메틸 설펡사이드(dimethyl sulfoxide (DMSO)) 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독 내지 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 종류의 용매를 사용시 상기 산화그래핀이 용이하게 분산될 수 있다.

한 구체예에서 전술한 용매와 상기 산화그래핀을 혼합하고 초음파 처리하여 분산시켜 분산액으로 제조할 수 있다.

상기 산화그래핀 분산액은 상기 PVdF 혼합용액 100 중량부에 대하여 약 50 내지 약 150 중량부 포함될 수 있다. 바람직하게는 약 60 내지 약 130 중량부 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 70 내지 약 120 중량부 포함될 수 있다.

상기 범위에서 상기 방사용액의 전기방사에 적합한 점도를 제공할 수 있다.

한 구체예에서 상기 산화그래핀을 상기 방사용액 전체중량에 대하여 약 0.5 내지 약 5.0 중량%로 포함되도록 조절할 수 있다. 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3.5 중량%일 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2 중량%일 수 있다. 상기 범위에서 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 친수 특성이 우수하면서 기계적 강도 및 내화학성이 우수할 수 있다. 상기 산화그래핀을 0.5 중량% 미만으로 포함시 친수 특성이 저하되는 단점이 있으며, 5.0 중량%를 초과하여 포함시 상기 PVdF 혼합용액에서 상기 산화그래핀의 분산이 어려워져 연신율이 감소하게 되어 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 물성이 저하될 수 있다.

25 글리콜 및 폴리아크릴산

상기 글리콜은 친수성이 우수하며, 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 기공 크기를 조절하고, 표면을 친수성으로 개질하여 친수화도를 향상시키고, 내화학성 및 낮은 압력에서 수투과도를 향상시키기 위한 목적으로 포함된다.

상기 글리콜로는 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 프로필렌글리콜(propylene glycol), 1,3-부탄디올(1,3-butane diol), 1,4-부탄디올(1,4-butane diol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 1,6-헥산디올(1,6-hexane diol), 3-메틸-1,5-펜탄디올(3-methyl-1,5-pentanediol)

및 트리메틸올프로판(trimethylol propane) 등이 사용될 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜 또는 폴리에틸렌글리콜을 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜이 사용될 수 있다.

- 5 상기 글리콜은 상기 PVdF 혼합용액 100 중량부에 대하여 약 5 내지 약 30 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는 약 5 내지 약 25 중량부로 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 친수성 개질을 용이하게 하여 액적(液滴) 표면 접촉각의 크기가 줄어들어 내오염성을 향상시키고, 기공 크기를 적절하게
10 형성하여 내화학적 및 기계적 강도를 우수하게 할 수 있다.

상기 폴리아크릴산(Polyacrylic acid, PAA)은 본 발명에서 상기 글리콜과 함께 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 친수성질을 향상시키고, 기공 크기를 조절할 수 있으며, 상기 방사용액의 전기방사시 신속하게 상기 나노섬유웹을 형성시키는 목적으로 포함될 수 있다.

- 15 한 구체예에서 상기 폴리아크릴산은 상기 PVdF 혼합용액 100 중량부에 대하여 약 40 내지 약 70 중량부로 포함될 수 있다. 바람직하게는 약 45 내지 약 65 중량부로 포함될 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 45 내지 약 60 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 기공 크기를 적절하게 형성하여 내화학적 및 기계적 강도를 우수하게 할 수 있다.

20

(b) 나노섬유웹 형성단계

상기 단계는 상기 준비된 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계이다.

- 상기 전기방사는 집전체(collector)를 접지된 전도성 기판 상에 위치시키고
25 상기 접지된 전도성 기판을 음극으로 사용하고, 시간당 토출량이 조절되는 펌프가 부착된 방사노즐을 양극으로 사용하여 실시할 수 있다. 본 발명에서 상기 전기방사법을 사용시 전압, 방사유량, 방사거리등의 변수 조절을 통해 상기 나노섬유 분리막의 두께, 기공도 및 기공 크기 등을 용이하게 조절할 수 있다.

- 한 구체예에서 상기 전기방사는 방사전압 약 10kV 내지 약 20kV, 방사거리
30 약 7cm 내지 약 10cm 및 방사속도 약 0.5ml/hr 내지 약 1.5ml/hr의 조건으로 실시할 수 있다. 상기 조건에서 전기방사시 형성되는 상기 나노섬유웹의 기공도 및 기공의 크기가 적절하게 형성되어 기계적 강도 및 내화학성이 우수할 수 있다.

한 구체예에서 상기 전기방사는 약 35% 내지 약 50%의 상대습도에서 실시할

수 있다. 상기 조건에서 상기 나노섬유웹을 용이하게 형성할 수 있다.

(c) 열처리 단계

상기 단계는 상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계이다. 상기 나노섬유웹은
5 우수한 기계적 강도 및 수투과도를 달성하기 위하여 서로 적층하여 상기 나노섬유
웹의 두께, 기공도 및 기공의 크기를 조절할 수 있다.

한 구체예에서 상기 나노섬유웹을 2층 내지 10층으로 적층할 수 있다.
바람직하게는 6층 내지 10층으로 적층할 수 있다. 상기 범위로 나노섬유 웹을
적층시 적절한 기공 크기를 형성할 수 있으며, 기계적 강도 및 내화확성이 우수한
10 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막이 제조될 수 있다.

상기 열처리는 상기 적층된 나노섬유웹을 약 100°C 내지 약 300°C에서
가열하여 이루어질 수 있다. 상기 열처리를 통하여 수처리용 나노섬유-그래핀
분리막의 기계적 강도를 크게 강화시킬 수 있다.

한 구체예에서 상기 형성된 나노섬유웹을 2층 내지 10층 적층하여 약 100°C
15 내지 약 300°C에서, 약 15시간 내지 약 30시간 동안 열처리를 실시할 수 있다. 상기
조건에서 열처리시 상기 나노섬유웹에 포함된 성분들의 가교가 진행되어 기계적
강도 및 내화확성이 우수한 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막이 제조될 수 있다.

본 발명의 다른 관점은 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 제조방법에
20 의해 제조된 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막에 관한 것이다.

도 1(a)는 본 발명의 한 구체예에 따른 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막을
개략적으로 나타내고, 도 1(b)는 본 발명의 다른 구체예에 따른 수처리용
나노섬유-그래핀 분리막을 개략적으로 나타낸다. 도 1(a) 및 도 1(b)를 참조하면,
상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)은 복수 개의 나노섬유(10)로 이루어진
25 나노섬유웹 형태를 가지며, 상기 나노섬유(10)는 폴리비닐리덴플루오라이드와
폴리아크릴산을 포함하는 유기성분에 산화그래핀을 포함하는 무기성분(20)이
함침된 형태일 수 있다. 이때, 본 발명에서 상기 “함침”은 도 1(a)와 같이 상기
무기성분(20)이 상기 나노섬유(10)의 내부에 완전히 삽입되어 고정되거나, 도
1(b)와 같이 상기 나노섬유(10)의 표면에 일부 돌출된 상태를 포함하는 것으로
30 정의한다.

도 2는 본 발명에 대한 실시예 1~4 및 비교예 1에 따른 수처리용 나노섬유-
그래핀 분리막(100)의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기
수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)을 구성하는 나노섬유(10)의 평균 직경은 약

100nm 내지 약 1000nm 일 수 있다. 바람직하게는 약 200nm 내지 약 800nm 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 300 nm 내지 약 700nm 일 수 있다. 상기 범위의 직경에서 우수한 내화학성과 기계적 강도를 가질 수 있어 본 발명의 목적을 용이하게 달성할 수 있다.

5 한 구체예에서 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)의 두께는 약 50 μ m 내지 약 90 μ m 일 수 있다. 바람직하게는 약 60 μ m 내지 약 85 μ m 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 65 μ m 내지 약 80 μ m 일 수 있다. 상기 범위의 두께에서 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)의 구조적 안정성과 기계적 강도가 우수할 수 있다.

10 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)의 표면 접촉각은 약 40도 내지 약 60도 일 수 있다. 바람직하게는 약 40도 내지 약 55도 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 40도 내지 약 50도 일 수 있다. 상기 범위에서 본 발명의 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)의 내오염 특성 및 수투과도가 우수할 수 있다.

15 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)에 형성된 복수 개의 기공의 크기는 약 0.01 μ m 내지 약 0.3 μ m 일 수 있다. 바람직하게는 약 0.05 μ m 내지 약 0.3 μ m 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 0.1 μ m 내지 약 0.3 μ m 일 수 있다. 상기 크기의 기공이 형성시 본 발명의 분리막(100)은 수투과도 및 수처리 성능이 우수하며, 기계적 강도가 우수할 수 있다.

20 한 구체예에서, 상기 무기성분(20)의 크기는 약 0.4 μ m ~ 약 0.7 μ m 일 수 있다. 바람직하게는 약 0.45 μ m 내지 약 0.65 μ m 일 수 있다. 상기 범위에서 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)의 기계적 강도 및 구조적 안정성이 우수할 수 있다.

25 또한, 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)의 기공도는 약 30% 내지 약 60%일 수 있다. 바람직하게는 약 35% 내지 약 55% 일 수 있다. 더욱 바람직하게는 약 35% 내지 약 50% 일 수 있다. 상기 기공도로 분리막(100)이 형성시 수투과도가 우수하며, 구조적 안정성 및 기계적 강도가 우수할 수 있다.

30 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)은 연신율 및 인장강도 등의 기계적 물성이 우수하다. 예를 들면, 상기 분리막(100)의 인장강도는 약 260 kg/cm² 내지 약 380 kg/cm² 일 수 있다. 따라서 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막(100)은 수처리용 분리막 용도, 특히 정밀여과(MF)용 분리막 용도로 적합할 수 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되지는 않는다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

실시예 및 비교예

실시예 1

폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 혼합용액 제조

소수성 호모폴리머로 구성된 폴리비닐리덴플루오라이드(Arkema; Kynar 761) 수지 100 중량부, N,N-디메틸아세트아마이드(Duksan Pure Chemical Co. Ltd., Korea) 230 중량부 및 아세톤(Duksan Pure Chemical Co. Ltd., Korea) 300 중량부를 포함하는 PVdF 혼합용액을 제조하였다.

산화그래핀 분산액 제조

150mL 용량의 비커를 준비하고, 편상흑연(Flake Graphite) 3g, NaNO_3 2.55g 및 H_2SO_4 35.5mL를 투입하였다. 상기 비커를 0°C의 water bath에 위치시킨 후, KMnO_4 3g을 천천히 상기 비커 내부로 첨가하여 5시간 동안 교반하여 혼합물을 제조한 다음, 상기 0°C의 water를 제거하고, 상온에서 3일 동안 방치하였다. 상기 비커 내 혼합물은 3일 동안 방치하는 동안 갈색의 페이스트 형태가 되었다. 그 다음에, 상기 혼합물에 H_2SO_4 를 투입하여 3시간 동안 교반하고 H_2O_2 5mL를 첨가하였다. 이때 상기 혼합물의 색상은 밝은 노란색으로 변하였다. 그 다음에, 4% H_2SO_4 및 1.5% H_2O_2 를 넣어 세척 및 원심분리 하였고, 증류수를 이용하여 pH가 중성이 될 때까지 세척하고 원심 분리하였다. 마지막으로, 상기 원심분리된 혼합물을 진공 상태에서 건조하여 파우더 형태의 산화그래핀을 제조하였다.

상기 제조된 산화그래핀을 디메틸포름아미드(이하 DMF)에 분산시켜 초음파를 사용하여 상기 산화그래핀을 분산하여 산화그래핀 분산액을 제조하였다.

방사용액 제조

상기 제조된 PVdF 혼합용액 100 중량부에 대하여, 산화그래핀 분산액 110 중량부, 글리콜(폴리에틸렌글리콜) 13.5 중량부 및 폴리아크릴산 53.5 중량부를 포함하는 방사용액을 제조하였다. 이때, 상기 산화그래핀 분산액에 분산되는 산화그래핀은 상기 방사용액 전체중량에 대하여 0.5 중량%가 되도록 조절하였다.

전기방사

상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유 웹을 형성하였다. 이때 전압 17kV, 방사속도 0.7ml/hr 및 방사거리(tip to collector distance, TCD)가 10cm이며, 방사환경으로는 상대습도 35% 내지 50%으로 유지하면서 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하였다.

열처리

상기 나노섬유웹을 8겹으로 적층하여 유리판 사이에 넣고 270°C의 온도로 상압에서, 24 시간동안 dry oven을 이용하여 열처리를 진행하였다. 열처리 진행 후 메탄올과 distilled water를 이용하여 표면에 잔류하고 있는 불순물을 완전히 제거하여 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막을 제조하였다.

실시예 2

산화그래핀이 상기 분산액 전체중량에 대하여 1 중량%가 되도록 조절된 산화그래핀 분산액을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유웹을 제조하였다.

실시예 3

산화그래핀이 상기 방사용액 전체중량에 대하여 1.5 중량%가 되도록 조절된 산화그래핀 분산액을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 나노섬유웹을 제조하였다.

실시예 4

산화그래핀이 상기 방사용액 전체중량에 대하여 2 중량%가 되도록 조절된 산화그래핀 분산액을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막을 제조하였다.

비교예 1

산화그래핀 분산액을 포함하지 않고 상기 PVdF 혼합용액 100 중량부, 폴리에틸렌글리콜 20 중량부 및 폴리아크릴산 110 중량부를 혼합하여 방사용액을 제조한 다음, 실시예 1과 동일한 방법으로 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막을 제조하였다.

시험예

(1) 두께(μm): 상기 제조된 실시예 1~4 및 비교예 1의 나노섬유 분리막에 대하여 Mitutoyo 사의 Thickness gauge를 이용하여 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

(2) 기공크기(μm): 상기 제조된 실시예 1~4 및 비교예 1의 나노섬유 분리막의 기공크기를 PMI automated Perm-porometer(Porous Materials Inc.)를 이용하여 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

(3) 기공도(%): 제조된 실시예 1~4 및 비교예 1의 분리막을 일정한 온도의 오븐에서 24시간 건조 후의 무게를 측정하고(W_{dry}) n-butanol(Junsei Chemical Co. Ltd.)에 3시간 동안 함침 하여 무게를 측정하였다(W_{wet}). 상기 측정된 값을 하기 식 1에 대입하여 기공도를 계산하였다.

[식 1]

$$Porosity(\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{\rho_b V_{\text{dry}}}$$

W_{wet} : n-butanol에 함침된 막의 무게

W_{dry} : 건조된 막의 무게

ρ_b : n-butanol의 밀도

V_{dry} : 건조된 막의 부피

(4) 인장강도(kg/cm^2) 및 연신율(%): 실시예 1~4 및 비교예 1에 대하여, 만능인장시험기(KYUNG-SUNG)를 이용하여 ASTM D882에 따라 각각 10cm X 3cm의 시편형태로 제작하여 5.0 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 속도로 인장강도 및 연신율을 측정하였다. 시편 고정은 90psi의 에어 그립과 25 mm X 25 mm의 고무 jawface을 이용하여 측정하였다. 그 결과를 도 4 및 도 5에 기재하였다.

(5) 표면 접촉각($^\circ$): 실시예 1~4 및 비교예 1에서 제조된 분리막을 상온에서 contact testing machine를 이용하여 표면의 접촉각(contact angle)을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

【표 1】

평가항목	두께	기공크기	기공도	표면접촉각
------	----	------	-----	-------

	(μm)	(μm)	(%)	($^{\circ}$)
실시예 1	70	0.27	43 ± 7	50 ± 2
실시예 2	65	0.21	40 ± 6	47 ± 2
실시예 3	65	0.18	42 ± 5	45 ± 2
실시예 4	70	0.16	41 ± 5	40 ± 2
비교예 1	55	0.31	46 ± 5	70 ± 2

한편, 도 3은 본 발명의 실시예 1에 포함된 산화그래핀에 대한 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 적외선 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이다. 상기 도 3에서 관찰된 $1,630\text{ cm}^{-1}$ 의 흡수피크 강도는 C=C의 신축진동으로 보이며, sp^2 결합특성을 나타내는 것으로 관찰되었다. $3,000\text{ cm}^{-1}$ 내지 $3,700\text{ cm}^{-1}$ 구간의 흡수피크 강도는 -OH 기로 보이는 흡수피크가 관찰되었다. $1,627\text{ cm}^{-1}$ 에서는 물 분자의 흡수피크가 관찰되었다. 이것은 상기 산화그래핀이 완전히 건조가 되지 않아 물 분자가 여전히 남아 있다는 것을 나타낸다. $1,720\text{ cm}^{-1}$ 에서는 C=O 신축진동(stretching vibration)의 카르복실 그룹(carboxyl group) 흡수 피크가 관찰되었다. $1,050\text{ cm}^{-1}$ 에서는 C=O=C 흡수 피크가 관찰되었고, 869 cm^{-1} 에서 에폭시 그룹(epoxy group, $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}$)의 흡수피크가 관찰되었다. 이것은 상기 산화그래핀에는 적어도 -OH, -COOH, -C=O, 및 $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}$ 의 4종류의 기능기 그룹을 가지고 있다는 것을 나타낸다.

도 4는 상기 실시예 1~4 및 비교예 1의 인장강도를 나타낸 그래프이고, 도 5는 상기 실시예 1~4 및 비교예 1의 연신율을 나타낸 그래프이다. 상기 도 4 및 도 5를 참조하면, 상기 산화그래핀의 첨가량을 증가시킬수록 인장강도가 증가하였으며, 연신율은 산화그래핀의 첨가량에 따라 증가하나 첨가량이 증가할수록 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 상기 산화그래핀과 상기 PVdF 수지 간에 형성되는 수소결합이 인장강도를 증가시킨 요인이라고 볼 수 있다. 하지만 상기 산화그래핀의 첨가량이 일정 수준 이상일 경우, 상기 PVdF 수지 내에서 상기 산화그래핀의 분산이 어려워져 뭉치는 현상을 나타낼 수 있다. 따라서 연신율이 감소하는 것으로 볼 수 있다.

도 6은 상기 실시예 1~4 및 비교예 1에 따른 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 표면 접촉각을 측정한 사진이다. 상기 도 6에서, 상기 실시예 1~4의 표면 접촉각은 산화그래핀이 포함되지 않은 비교예 1의 분리막의 표면 접촉각에 비해 낮게 측정되었으며, 이를 통해 본 발명의 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의

친수성 특성이 우수한 것을 알 수 있었다.

따라서 상기 측정결과를 종합하였을 때 본 발명에 따른 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막은 수처리 분리막 용도로 충분히 활용될 수 있으며, 특히 정밀여과 용도로 사용하기 적합함을 알 수 있었다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 혼합용액, 산화그래핀 분산액, 글리콜 및 폴리아크릴산을 포함하는 방사용액을 준비하는 단계;

- 5 상기 방사용액을 전기방사하여 나노섬유웹을 형성하는 단계; 및
 상기 나노섬유웹을 열처리하는 단계;
 를 포함하며,

 상기 산화그래핀 분산액에 포함된 산화그래핀은 상기 방사용액 전체중량에 대하여 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 수처리용
 10 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법.

【청구항 2】

 제1항에 있어서, 상기 방사용액은 폴리비닐리덴플루오라이드 혼합용액 100 중량부, 산화그래핀 분산액 약 50 내지 약 150 중량부, 글리콜 약 5 내지 약 30
 15 중량부 및 폴리아크릴산 약 40 내지 약 70 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법.

【청구항 3】

 제1항에 있어서, 상기 폴리비닐리덴플루오라이드 혼합용액은
 20 폴리비닐리덴플루오라이드 수지 100 중량부, 디메틸아세트아마이드(DMAc) 약 200 내지 약 250 중량부 및 아세톤 약 280 내지 약 330 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법.

【청구항 4】

25 제1항에 있어서, 상기 폴리비닐리덴플루오라이드 수지의 중량평균 분자량(Mw)은 약 200,000 g/mol 내지 약 800,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법.

【청구항 5】

30 제1항에 있어서, 상기 전기방사는 방사전압 약 10kV 내지 약 20kV, 방사거리 약 7cm 내지 약 10cm 및 방사속도 약 0.5ml/hr 내지 약 1.5ml/hr의 조건으로 실시하는 것을 특징으로 하는 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 열처리 단계는 약 100℃ 내지 약 300℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막 제조방법.

5

【청구항 7】

복수 개의 나노섬유로 이루어진 나노섬유웹 형태를 가지고,

복수 개의 기공이 형성되며,

상기 나노섬유는 폴리비닐리덴플루오라이드와 폴리아크릴산을 포함하는 유기성분에 산화그래핀을 포함하는 무기성분이 함침된 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막.

10

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 기공 크기는 약 0.01 μm 내지 약 0.3 μm 이고, 기공도는 약 30% 내지 약 60%인 것을 특징으로 하는 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막.

15

【청구항 9】

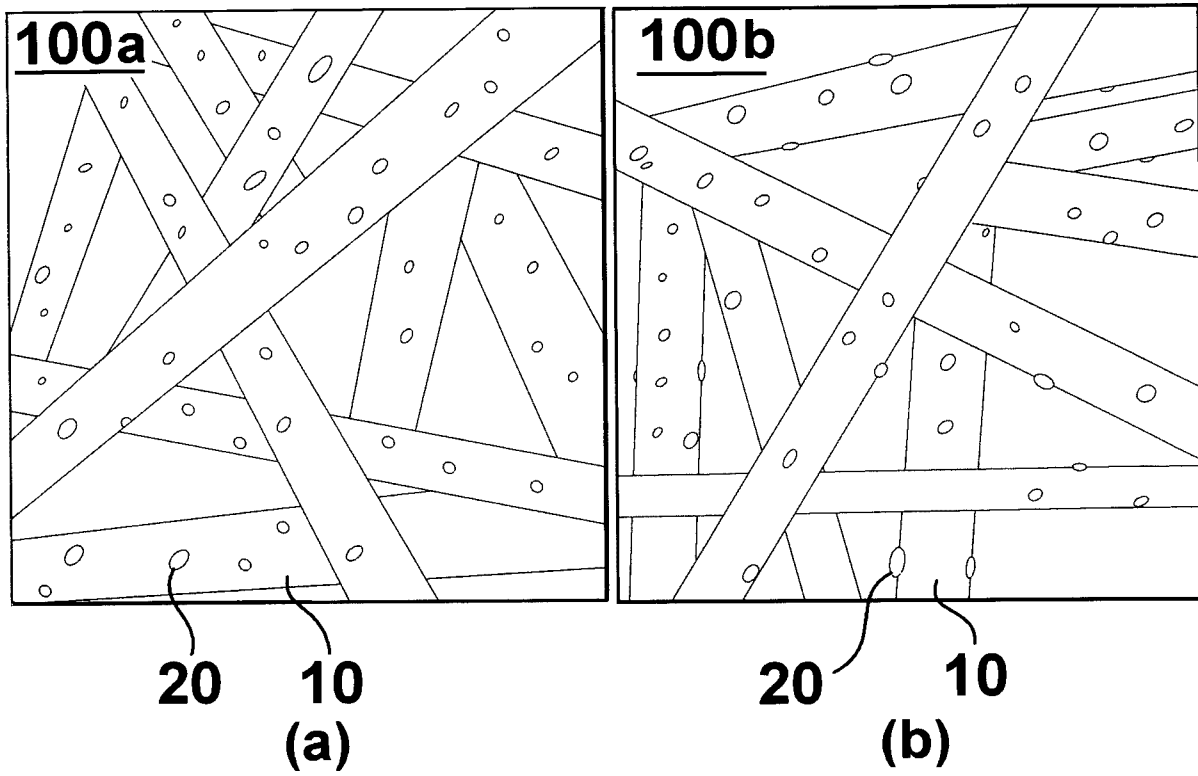
제7항에 있어서, 상기 무기성분의 크기는 약 0.4 μm ~ 약 0.7 μm 인 것을 특징으로 하는 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막.

20

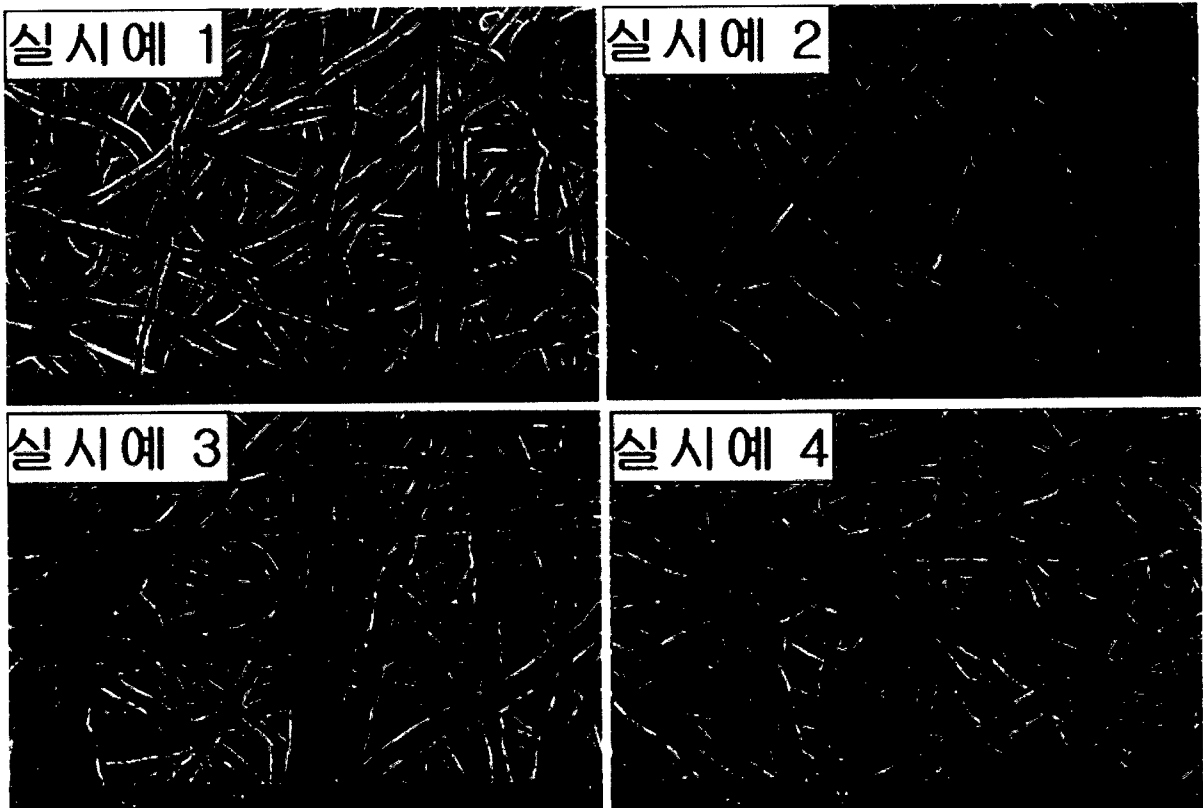
【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막의 표면 접촉각은 약 40도 내지 약 60도인 것을 특징으로 하는 수처리용 나노섬유-그래핀 분리막.

【도 1】

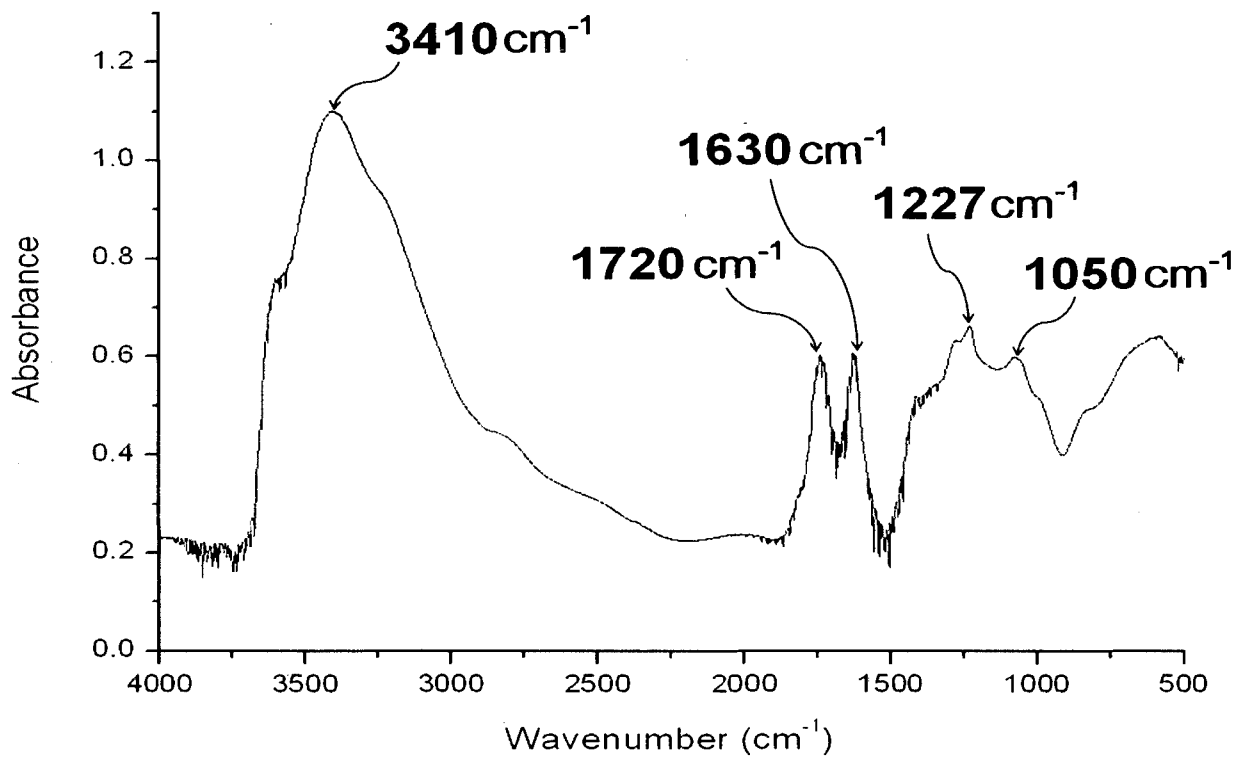


【도 2】

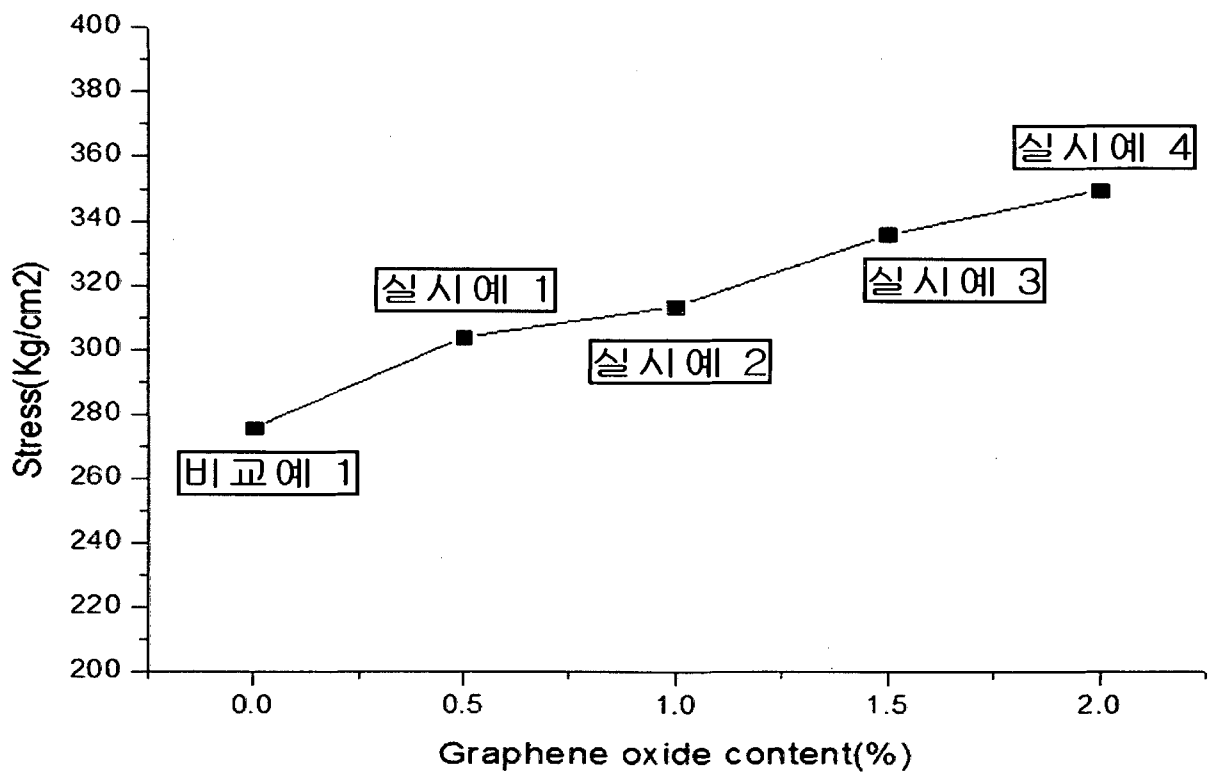


2/4

【도 3】

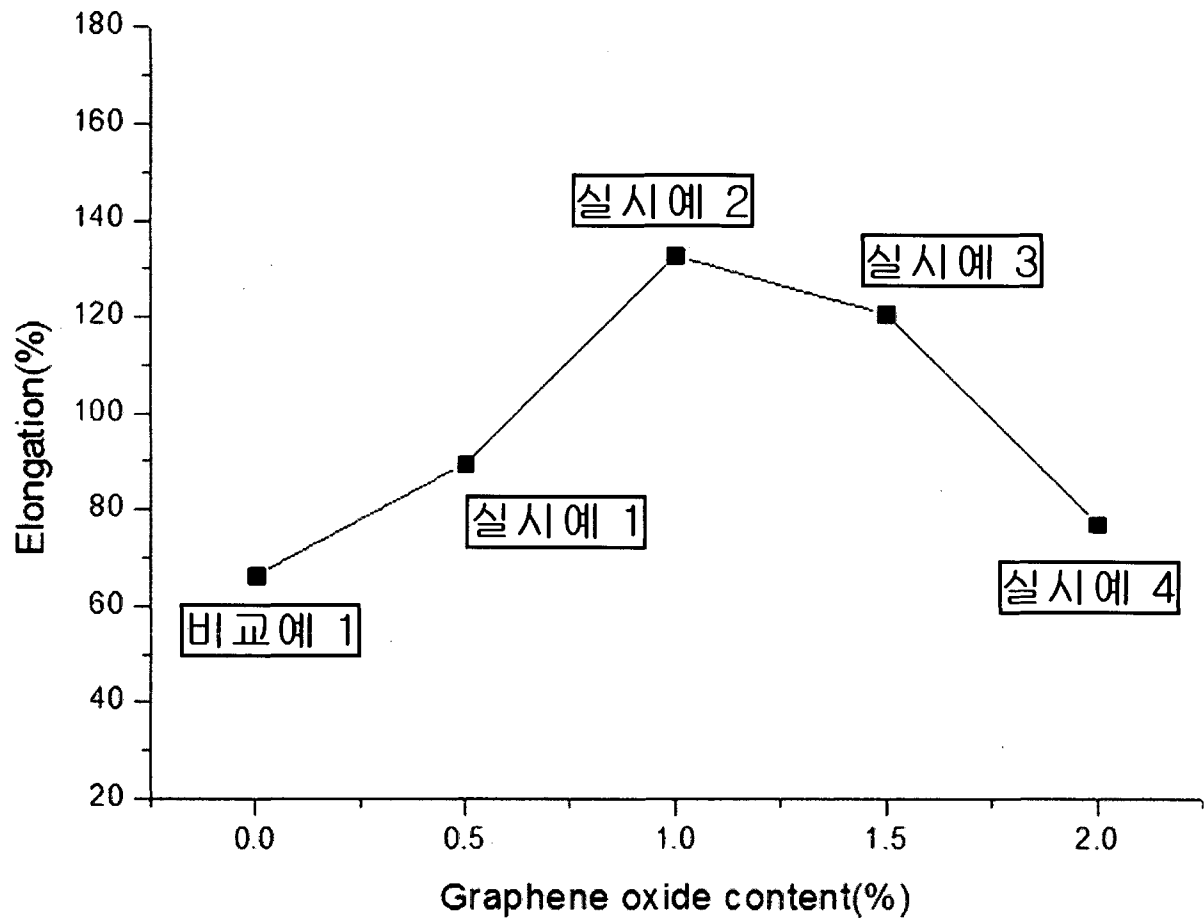


【도 4】

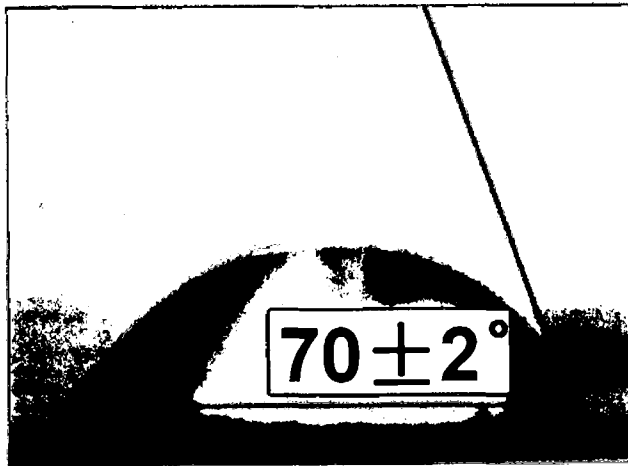


3/4

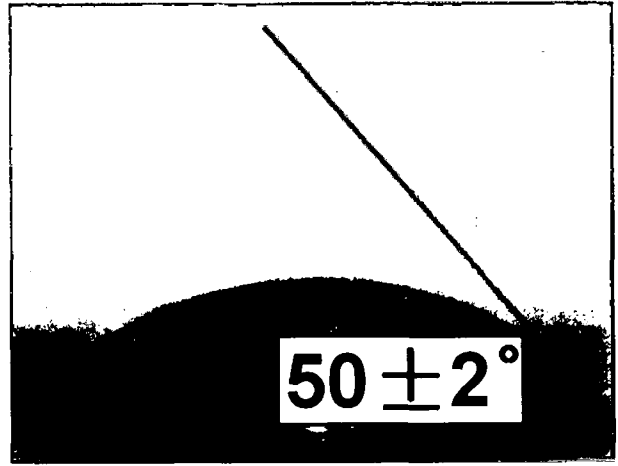
【도 5】



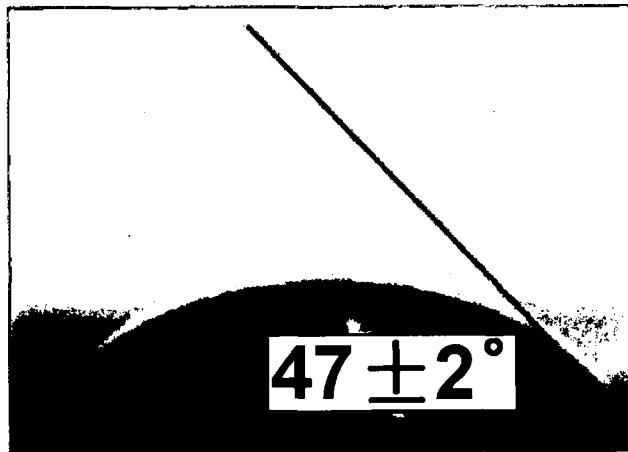
【도 6】



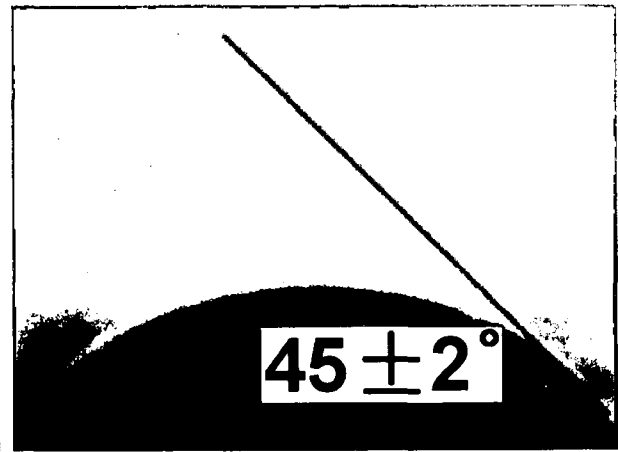
비교예 1



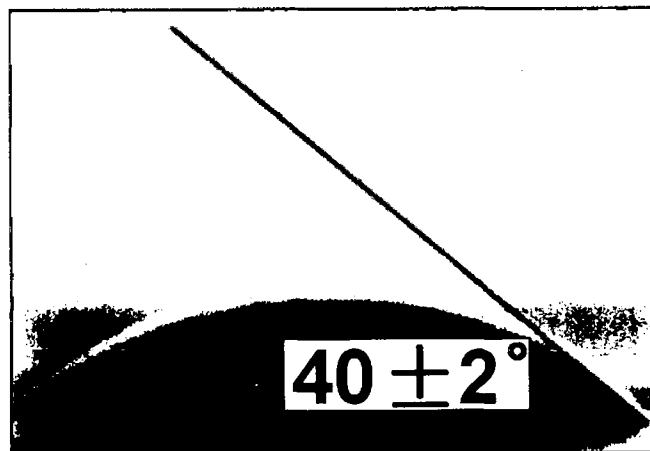
실시예 1



실시예 2



실시예 3



실시예 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003735**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 69/02(2006.01)i, B01D 69/06(2006.01)i, B01D 71/34(2006.01)i, B01D 71/02(2006.01)i, B01D 71/40(2006.01)i***

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D 69/02; D01D 5/00; B05D 5/12; H01M 4/38; H01M 8/02; D01D 4/02; B01D 69/10; B01D 69/12; H01M 8/10; C01B 31/02; D01F 9/127; B01D 69/06; B01D 71/34; B01D 71/02; B01D 71/40

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyvinylidene fluoride(PVdF), glycol, polyacrylic acid, nano fiber, graphene, membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 2013-0030954 A (CHEIL INDUSTRIES INC. et al.) 28 March 2013 See claims 1-2 and 8.	1-10
A	KR 2011-0073109 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 29 June 2011 See claims 1, 8 and 12.	1-10
A	KR 2011-0099475 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP) 08 September 2011 See claims 1 and 4-6.	1-10
A	JP 2001-288625 A (ULVAC CORP) 24 January 2002 See claim 1.	1-10
A	US 2010-0297502 A1 (ZHU, Yimin et al.) 25 November 2010 See paragraphs 10 and 92; claims 1 and 86.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 JANUARY 2014 (15.01.2014)

Date of mailing of the international search report

16 JANUARY 2014 (16.01.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003735

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0030954 A	28/03/2013	NONE	
KR 10-2011-0073109 A	29/06/2011	NONE	
KR 10-2011-0099475 A	08/09/2011	NONE	
JP 2001-288625 A	19/10/2001	DE 60115114 D1	29/12/2005
		DE 60115114 T2	20/07/2006
		EP 1122344 A2	08/08/2001
		EP 1122344 A3	30/01/2002
		EP 1122344 B1	23/11/2005
		JP 03953276 B2	08/08/2007
		JP 2005-288625 A1	14/04/2005
		KR 10-0649369 B1	24/11/2006
		KR 10-2001-0078216 A	20/08/2001
		TW 574138 B	01/02/2004
		US 2002-0009637 A1	24/01/2002
		US 6812634 B2	02/11/2004
US 2010-0297502 A1	25/11/2010	CN 102428763 A	25/04/2012
		EP 2433475 A1	28/03/2012
		KR 10-2012-0027369 A	21/03/2012
		WO 2010-135446 A1	25/11/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01D 69/02(2006.01)i, B01D 69/06(2006.01)i, B01D 71/34(2006.01)i, B01D 71/02(2006.01)i, B01D 71/40(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01D 69/02; D01D 5/00; B05D 5/12; H01M 4/38; H01M 8/02; D01D 4/02; B01D 69/10; B01D 69/12; H01M 8/10; C01B 31/02; D01F 9/127; B01D 69/06; B01D 71/34; B01D 71/02; B01D 71/40 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 글리콜, 폴리아크릴산, 나노섬유, 그래핀, 분리막		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 2013-0030954 A (제일모직주식회사 외 1명) 2013.03.28 청구항 1-2 및 8 참조.	1-10
A	KR 2011-0073109 A (한국화학연구원) 2011.06.29 청구항 1, 8 및 12 참조.	1-10
A	KR 2011-0099475 A (건국대학교 산학협력단) 2011.09.08 청구항 1 및 4-6 참조.	1-10
A	JP 2001-288625 A (가부시키가이샤 아루박) 2002.01.24 청구항 1 참조.	1-10
A	US 2010-0297502 A1 (ZHU, YIMIN 외 7명) 2010.11.25 단락 10 및 92; 청구항 1 및 86 참조.	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 01월 15일 (15.01.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 01월 16일 (16.01.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0030954 A	2013/03/28	없음	
KR 10-2011-0073109 A	2011/06/29	없음	
KR 10-2011-0099475 A	2011/09/08	없음	
JP 2001-288625 A	2001/10/19	DE 60115114 D1 DE 60115114 T2 EP 1122344 A2 EP 1122344 A3 EP 1122344 B1 JP 03953276 B2 JP 2005-288625 A1 KR 10-0649369 B1 KR 10-2001-0078216 A TW 574138 B US 2002-0009637 A1 US 6812634 B2	2005/12/29 2006/07/20 2001/08/08 2002/01/30 2005/11/23 2007/08/08 2005/04/14 2006/11/24 2001/08/20 2004/02/01 2002/01/24 2004/11/02
US 2010-0297502 A1	2010/11/25	CN 102428763 A EP 2433475 A1 KR 10-2012-0027369 A WO 2010-135446 A1	2012/04/25 2012/03/28 2012/03/21 2010/11/25