



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월26일

(11) 등록번호 10-1522681

(24) 등록일자 2015년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 69/12 (2006.01) B01D 61/00 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) B01D 71/02 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0129582

(22) 출원일자 2013년10월29일

심사청구일자 2013년10월29일

(65) 공개번호 10-2015-0049273

(43) 공개일자 2015년05월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120140214 A*

KR1020130027787 A*

KR1020120099189 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

이규호

대전 유성구 어은로 57, 133동 205호 (어은동, 한빛아파트)

사이라바노

대전광역시 유성구 가정로 141 화학연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

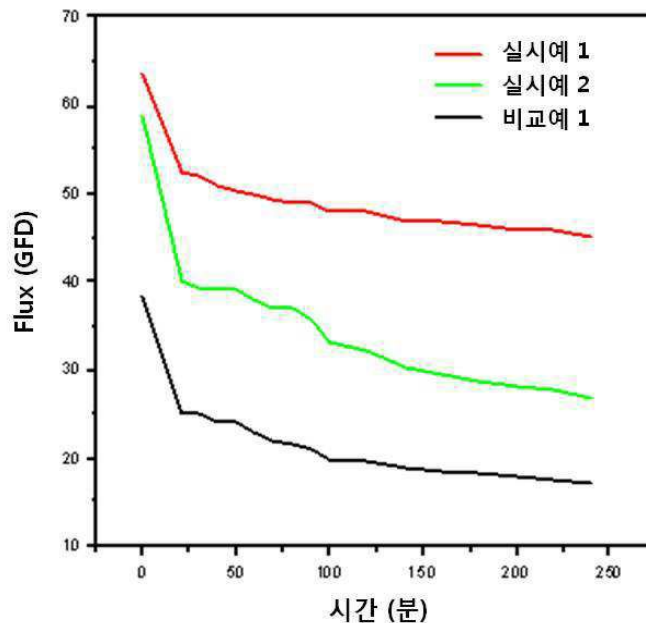
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법 및 이로부터 제조된 나노복합막

(57) 요약

본 발명은 0.05 내지 0.5 중량%의 그래핀 옥사이드를 포함하는 그래핀 옥사이드 용액을 준비하는 단계(단계 1); 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 단계 1에서 준비된 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기 용액에 침지 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



시켜 계면중합하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 나노복합막의 제조방법은 그래핀 옥사이드가 분산된 용액을 다관능성 아민 함유 수용액에 첨가함으로써, 수용액 내 그래핀 옥사이드의 분산도를 향상시킬 수 있으며, 계면중합을 통해 형성된 나노복합막에 함침 되어 있는 그래핀 옥사이드의 탈착을 방지할 수 있는 효과가 있다. 또한, 그래핀 옥사이드가 균일하게 분포된 나노복합막을 얻을 수 있으며, 기존의 나노복합막의 수투과량보다 향상된 수투과량을 얻을 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

김성중

대전 서구 신갈마로211번안길 51, 가동 101호 (갈마동, 우정빌라)

아쉬프 마무드

대전광역시 유성구 가정로 141 화학연구원

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B0080002

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 나노융합2020사업단

연구사업명 나노융합 2020 사업

연구과제명 (RCMS)고강도 중공사 지지체 및 코팅기술 개발에 의한 NF 중공사막 모듈화 및 상용화

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.12.01 ~ 2013.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

0.15 내지 0.3 중량%의 그래핀 옥사이드를 포함하는 그래핀 옥사이드 용액을 준비하는 단계(단계 1);
 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 단계 1에서 준비된 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계(단계 2); 및
 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기 용액에 침지시켜 계면중합하는 단계(단계 3);를 포함하되,
 상기 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액은 전체 유기용액에 대하여 다관능성 아실 할라이드 0.01 내지 2 중량% 및 유기 인산염 0.1 내지 5 중량%를 포함하는 유기용액인 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 단계 2의 수용액은 전체 수용액에 대하여 다관능성 아민 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법.

청구항 4

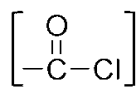
제3항에 있어서,
 상기 다관능성 아민은 방향족디아민, 지방족디아민, 시클로지방족 1차아민, 시클로지방족 2 차아민, 자일렌디아민 및 방향족 2 차아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,



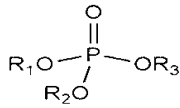
상기 다관능성 아실 할라이드는 2 내지 4개의 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Cl} \end{array} \right]$ 기를 포함하는 C₆ 내지 C₁₀의 방향족 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 인산염은 하기 화학식 1로 표시되는 인산을 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법:

[화학식 1]



(상기에서 R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소, C₁ 내지 C₆ 알킬기, C₂ 내지 C₆ 알케닐기, C₂ 내지 C₆ 알키닐기 또는 C₅ 내지 C₁₀의 방향족 화합물이며, R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 수소가 아니다.)

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 3의 계면중합은 30 내지 150 °C의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법.

청구항 9

제1항의 제조방법으로 제조된 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막.

청구항 10

제9항의 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 포함하는 분리 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래핀 옥사이드를 포함하는 나노복합막의 제조방법 및 이로부터 제조된 나노복합막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 분리막은 기공 크기에 따라 정밀여과막(Micro filtration, MF), 한외여과막(Ultra filtration, UF), 나노여과막 (Nano filtration; NF) 및 역삼투막(Reverse osmosis; RO) 등으로 분류된다.

[0003] 일반적으로, 나노여과막은 역삼투막(RO)과 한외여과막(UF)의 처리범위의 중간 범위인 수백에서 수천인 분자량을 갖는 물질에 대해 분리능을 가진 분리막으로서, 통상 분획분자량 1000 미만의 물질을 분리하는 성능을 가지며, 조작압력이 역삼투 공정의 1/4 내지 1/2 수준이면서 2가 이온에 대하여 90 % 이상의 높은 염 배제율을 갖기 때문에, 음용수 생산, 폐수 및 정수 처리, 해수담수화 전처리, 식품공정 및 경수의 연수화 등 다양한 공정에 응용이 가능하다.

[0004] 종래 폴리이미드 활성층을 포함하는 역삼투막의 경우, 90 % 이상의 높은 염 배제율을 가지나, 투과성능이 상대적으로 매우 낮기 때문에, 적용에 극히 제한적이었다. 따라서, 적용범위와 경제성을 높이기 위한 일환으로서, 역삼투막은 염 배제율을 40 내지 90% 수준을 충족하는 적정범위의 제거율을 가지면서 투과성능을 향상시킬 수

있도록 제안되고 있다.

- [0005] 일반적으로 담수화 공정을 포함하는 막 공정에 가해지는 압력은 다량의 염을 함유한 처리수가 갖는 삼투압 이상의 수압이 제공되어야 한다. 또한, 대량으로 처리할 경우, 에너지의 효율을 높이기 위해서는 저압에서도 높은 투과성능을 나타내어야 한다.
- [0006] 이러한 나노여과막 또는 역삼투막은 다공성 지지체와 폴리아미드 활성층으로 구성되며, 이때, 폴리아미드 활성층은 다관능성 아민과 다관능성 아실 할라이드의 계면중합에 의해 형성된다.
- [0007] 한편, 분리막을 제조하는 종래 기술에 따르면, 일례로서 미국특허 제4,872,984호에서는 계면중합으로 합성된 아민염을 포함하는 역삼투막 및 이의 제조방법이 개시된 바 있으며, 상세하게는 미세 다공성 지지체 상에 계면 중합을 통해 활성층을 형성하기 위하여 (a) 아민염을 함유하는 최소 두 개 이상의 아민 관능기를 지닌 방향족 폴리아민 반응물 수용액과 (b) 평균 반응 분자당 최소 2.2개의 아실 할라이드 관능기를 갖는 다관능성 방향족 아실 할라이드 또는 그 혼합물을 함유하는 유기용액을 사용하여 제조된 폴리아미드 복합막을 제공한다. 그러나, 상기 제조된 폴리아미드 복합막은 염 배제율이 99%로 매우 높지만, 투과유량이 상대적으로 매우 낮아 바람직하지 않다.
- [0008] 또한, 대한민국 공개특허 제10-2011-0009965호에서는 내염소성이 우수한 폴리아미드 나노분리막 및 그 제조방법이 개시된 바 있으며, 상세하게는 다공성 지지체 및 상기 다공성 지지체 상에서 염소와 반응성이 없는 내염소성 아민계 모노머와 친수성 고분자를 함유한 다관능성 아민 수용액과 다관능성 아실 할라이드 화합물 함유 유기용액을 계면중합시켜 형성된 폴리아미드층을 포함하는 내염소성이 우수한 폴리아미드 나노분리막 및 그 제조방법을 제공한다. 그러나, 상기 나노분리막은 상당 수준의 염 배제율을 가지나, 투과유량 측면에서는 나노여과막 또는 역삼투막 분야에서 요구되는 수준까지 충족시키기에는 미흡한 상황이다.
- [0009] 이에, 본 발명자들은 수투과량이 우수한 나노복합막의 제조에 대한 연구를 수행하던 중, 다공성 지지체 상에서 계면중합을 통해 분리막을 제조되던 수용액에 그래핀 옥사이드 용액을 첨가하고, 이를 통해 폴리아미드 활성층을 형성하여, 그래핀 옥사이드가 고르게 분포되어 높은 수투과량을 가지는 나노복합막을 제조하는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 그래핀 옥사이드를 포함하는 나노복합막의 제조방법 및 이로부터 제조된 나노복합막을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0012] 0.05 내지 0.5 중량%의 그래핀 옥사이드를 포함하는 그래핀 옥사이드 용액을 준비하는 단계(단계 1);
- [0013] 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 단계 1에서 준비된 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계(단계 2); 및
- [0014] 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기 용액에 침지시켜 계면중합하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법을 제공한다.

- [0015] 또한, 본 발명은
- [0016] 상기의 제조방법으로 제조된 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 제공한다.
- [0017] 나아가, 본 발명은
- [0018] 상기의 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 포함하는 분리 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 나노복합막의 제조방법은 그래핀 옥사이드가 분산된 용액을 다관능성 아민 함유 수용액에 첨가 함으로써, 수용액 내 그래핀 옥사이드의 분산도를 향상시킬 수 있으며, 계면중합을 통해 형성된 나노복합막에 함침 되어 있는 그래핀 옥사이드의 탈착을 방지할 수 있는 효과가 있다. 또한, 그래핀 옥사이드가 균일하게 분포된 나노복합막을 얻을 수 있으며, 기존의 나노복합막의 수투과량보다 향상된 수투과량을 얻을 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 나노복합막 내오염성을 측정된 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은
- [0022] 0.05 내지 0.5 중량%의 그래핀 옥사이드를 포함하는 그래핀 옥사이드 용액을 준비하는 단계(단계 1);
- [0023] 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 단계 1에서 준비된 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계(단계 2); 및
- [0024] 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기 용액에 침지시켜 계면중합하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 이하, 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0026] 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법에 있어서, 단계 1은 0.1 내지 0.5 중량%의 그래핀 옥사이드를 포함하는 그래핀 옥사이드 용액을 준비하는 단계이다.
- [0027] 상기 단계 1은 그래핀 옥사이드가 고르게 함침되어 있는 나노복합막을 제조하기 위하여 그래핀 옥사이드 용액을 준비하는 단계이다. 이때, 높은 친수성을 가지는 그래핀 옥사이드 0.05 내지 0.5 중량%를 포함함으로써, 높은 수투과량을 가지는 나노복합막을 제조할 수 있다.
- [0028] 구체적으로, 상기 단계 1에서 그래핀 옥사이드의 함량은 그래핀 옥사이드 용액에 대하여 0.05 내지 0.5 중량%인 것이 바람직하며, 0.15 내지 0.3 중량%인 것이 더욱 바람직하다. 만약, 상기 단계 1에서 그래핀 옥사이드의 함량이 그래핀 옥사이드 용액에 대하여 0.05 중량% 미만일 경우에는 분리막 성능에 영향을 미치지 않는 문제가 있으며, 0.5 중량%를 초과하는 경우에는 증류수에서 그래핀 옥사이드의 분산도가 상당히 떨어지는 문제가 있다.
- [0029] 또한, 상기 단계 1의 그래핀 옥사이드는 일반적으로 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있는 방법이면 이에 제한되지 않고 사용하여 제조할 수 있다. 일례로써 그라파이트, 질산나트륨(NaNO_3) 및 황산을 혼합한 혼합 용액을 사용하여, 상기 혼합 용액을 얼음 베스에 넣어 1 °C의 온도를 유지하고, 과망간산칼륨(KMnO_4) 및 과산화수소를 첨가

및 교반하여 제조할 수 있다.

- [0030] 다음으로, 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법에 있어서, 단계 2는 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 단계 1에서 준비된 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액에 침지시키는 단계이다.
- [0031] 상기 다공성 지지체 상에 폴리아미드 활성층을 형성하기 위하여 다관능성 아민 및 상기 단계 1에서 준비된 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액에 침지시켜 다공성 지지체의 적어도 일측면, 또는 양측면에 코팅한다.
- [0032] 상기 수용액에 그래핀 옥사이드를 분산시킨 용액을 첨가함으로써, 본 발명에 따른 나노복합막은 그래핀 옥사이드가 균일하게 분포되며, 이에 따라 기존의 나노복합막의 수투과량보다 향상된 수투과량을 가지는 나노복합막을 얻을 수 있다.
- [0033] 구체적으로, 상기 단계 2의 다공성 지지체의 소재는 일반적으로 복합막으로 사용되는 고분자 재질이 가능하며, 예를 들어, 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리프로필렌, 폴리올레핀 및 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 고분자 재질의 다공성 지지체를 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 단계 2의 다공성 지지체의 기공 크기와 두께는 적용하고자 하는 분야에 따라 달라질 수 있으며, 바람직하게는 기공 크기가 1 내지 500 nm, 두께는 25 내지 125 μm 인 다공성 지지체를 사용할 수 있다.
- [0035] 이때, 상기 단계 2에서 다공성 지지체를 침지시키는 수용액은 전체 수용액에 대하여 다관능성 아민 0.1 내지 10 중량%를 포함하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 다관능성 아민이 전체 수용액에 대하여 0.1 중량% 미만일 경우에는 상기 다관능성 아민과 다관능성 아실 할라이드 화합물간의 계면중합에 의한 생성물인 폴리아미드의 중합도가 저하되는 문제가 있으며, 10 중량%를 초과하는 경우에는 상기 다관능성 아민이 다공성 지지체 표면에 과량 코팅되어 다관능성 아실 할라이드 화합물과의 계면중합을 방해하여 생성물인 폴리아미드의 중합도가 저하되는 문제가 있다.
- [0036] 또한, 상기 단계 2의 다관능성 아민은 방향족디아민, 지방족디아민, 시클로지방족 1차아민, 시클로지방족 2차아민, 자일렌디아민 및 방향족 2차아민 등을 사용할 수 있다.
- [0037] 나아가, 상기 단계 2에서 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 단계 1에서 준비된 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액에 침지시키는 시간은 5 초 내지 10 분인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 단계 1에서 준비된 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액에 침지시키는 시간이 5 초 미만일 경우에는 계면에서 상기 다관능성 아민과 중합반응되는 다관능성 아실 할라이드간의 생성물인 폴리아미드 중합도가 저하되는 문제가 있으며, 10 분을 초과하는 경우에는 계면에서 상기 다관능성 아민과 중합반응되는 다관능성 아실 할라이드간의 생성물인 폴리아미드 중합도가 높아져 형성되는 폴리아미드 나노복합막의 수투과량이 저하되는 문제가 있다.
- [0038] 또한, 상기 단계 2에서 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 상기 단계 1에서 준비된 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액에 침지시킨 후, 과잉의 수용액을 제거한 후에 다음 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 고무 롤러를 이용하여 과잉의 수용액을 제거한 후, 상온에서 일정시간 동안 방치할 수 있다.
- [0039] 다음으로, 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 지지체를 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 침지시켜 계면중합하는 단계이다.
- [0040] 상기 다관능성 아민 함유 수용액으로 코팅된 다공성 지지체에 적어도 일측면을, 또는 양측면에 아민반응성 화합물인 다관능성 아실 할라이드를 포함하는 유기용액과 접촉시켜 폴리아미드 활성층을 형성한다.

[0041] 이때, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액은 전체 유기용액에 대하여 다관능성 아실 할라이드 0.01 내지 2 중량% 및 유기 인산염 0.1 내지 5 중량%를 포함하는 유기용액이다.

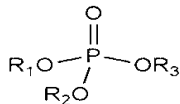
[0042] 구체적으로, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드는 2 내지 4개의 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Cl} \end{array} \right]_n$ 기를 포함하는 C₆ 내지 C₁₀의 방향족 화합물 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 트리메조일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드 및 테레프탈로일클로라이드 등을 사용할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드는 전체 유기용액에 대하여 0.01 내지 2 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 다관능성 아실 할라이드가 전체 유기용액에 대하여 0.01 중량% 미만일 경우에는 폴리아미드 활성층 형성이 미미한 문제가 있고, 2 중량%를 초과하는 경우에는 폴리아미드 나노복합막의 수투과량이 감소하거나 미반응의 다관능성 아실 할라이드 화합물이 다량 존재하는 문제가 있다.

[0044] 나아가, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드가 용해되는 용매는 통상적으로 사용되는 것이면 어떠한 것이어도 가능하다. 예를 들어, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 탄소수 8 내지 12개의 알칸, 프레온류의 할로겐 치환 탄화수소 또는 이들의 혼합물인 혼합 유기용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 C₈ 내지 C₁₂의 이소파라핀계 용매를 사용할 수 있다. 상기 C₈ 내지 C₁₂의 이소파라핀계 용매는 전체적인 반응이 골고루 일어날 수 있도록 하며, 비점이 낮아서 공기 중으로의 손실이 작으므로 전체 반응공정에 있어서 유기용액의 농도를 일정하게 유지하는 작용으로 반응성을 향상시킬 수 있다.

[0045] 또한, 상기 단계 3의 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 포함되는 유기 인산염은 하기 화학식 1로 표시되는 인산을 포함할 수 있다.

[0046] [화학식 1]



[0047] (상기에서 R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소, C₁ 내지 C₆ 알킬기, C₂ 내지 C₆ 알케닐기, C₂ 내지 C₆ 알키닐기 또는 C₅ 내지 C₁₀의 방향족 화합물이며, R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 수소가 아니다.)

[0048] 나아가, 상기 유기 인산염은 전체 유기용액에 대하여 0.1 내지 5 중량%인 것이 바람직하다. 만약, 상기 유기 인산염이 전체 유기용액에 대하여 0.1 중량% 미만일 경우에는 계면중합으로 형성되는 폴리아미드 나노복합막의 수투과량을 증가시키지 못하는 문제가 있고, 염 배제율이 급격히 감소하는 문제가 있다.

[0049] 또한, 상기 단계 3에서 다공성 지지체를 유기용액에 침지시키는 시간은 5초 내지 10 분인 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 3에서 다공성 지지체를 유기용액에 침지시키는 시간이 5 초 미만일 경우에는 계면에서 상기 다공성 지지체 표면에 존재하는 다관능성 아민과 중합반응되는 상기 다관능성 아실 할라이드 화합물간의 생성물인 폴리아미드 중합도가 저하되는 문제가 있으며, 10 분을 초과하는 경우에는 폴리아미드의 중합도가 높아져 형성되는 폴리아미드 나노복합막의 수투과량이 감소하는 문제가 있다.

[0050] 나아가, 상기 단계 3에서 다공성 지지체를 유기용액에 침지시켜 계면중합을 수행한 후, 건조시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 건조 조건은 특별히 한정하지는 않으나, 계면 중합에 미사용된 반응물질 및 유

기용매를 충분히 제거할 수 있는 조건에서 수행한다. 바람직하게는 30 내지 150 °C에서 수행할 수 있으며, 필요에 따라 감압 하에 수행할 수 있다.

- [0052] 또한, 본 발명은
- [0053] 상기의 제조방법으로 제조된 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 제공한다.
- [0054] 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막은 다공성 지지체를 다관능성 아민 및 그래핀 옥사이드 용액을 포함하는 수용액과 다관능성 아실 할라이드 함유 유기용액에 침지시켜 계면중합하여 제조된 폴리아미드층에 그래핀 옥사이드가 함침되어 있는 나노복합막이다.
- [0055] 상기 수용액에 그래핀 옥사이드 용액을 첨가함으로써, 수용액 내의 그래핀 옥사이드의 분산도를 향상시킬 수 있으며, 계면중합을 통해 형성된 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막에 함침되어 있는 그래핀 옥사이드의 탈착을 방지할 수 있다. 또한, 그래핀 옥사이드가 균일하게 분포된 나노복합막을 얻을 수 있기 때문에 기존의 나노복합막의 투과량보다 향상된 투과량을 얻을 수 있다.
- [0056] 이에, 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막은 나노여과 수준의 높은 투과량을 구현하게 됨으로써 단위시간당 처리용량이 증가하게 되며 수처리 공정상의 효율성을 높일 수 있어 경제적으로 유리하다.
- [0057] 나아가, 본 발명은
- [0058] 상기의 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 포함하는 분리 장치를 제공한다.
- [0059] 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막은 나노여과 수준의 고유량을 구현하게 됨으로써, 다양한 나노여과 공정에 적용 가능하며, 특히, 단위시간당 처리용량이 증가하게 되며 수처리 공정상의 효율성을 높일 수 있어 경제적으로 유리하다.
- [0060] 따라서, 본 발명의 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막은 정수기, 해수담수화 공정의 전처리 장치, 연수기, 정수 처리장치, 폐수 처리장치 또는 식품 정제장치에서 선택되는 어느 하나에 적용될 수 있다.
- [0061] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의해 더욱 상세히 설명한다.
- [0062] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시할 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0063] <제조예 1> 그래핀 옥사이드 용액의 제조
- [0064] 단계 1: 5 g의 그래파이트(Graphite)와 2.75 g의 질산나트륨(NaNO_3), 375 mL의 황산(H_2SO_4)을 혼합한 혼합 용액을 얼음 배스에 넣고 1 °C를 유지시킨다.
- [0065] 그 후, 상기 혼합 용액에 22.5 g의 과망간산칼륨(KMnO_4)을 넣고 35 °C에서 2 시간 동안 반응시킨다.
- [0066] 단계 2: 상기 단계 1에서 반응 중인 혼합 용액에 700 mL의 5 중량%의 황산(H_2SO_4)을 더 첨가하여 2 시간 동안 교반시킨다.
- [0067] 그 후, 15 mL의 30 % 과산화수소(H_2O_2)를 넣고 다시 2 시간 동안 교반하여 반응물을 얻는다.

- [0068] 단계 3: 상기 단계 2에서 얻은 반응물을 3 중량%의 황산(H_2SO_4)과 0.5 중량%의 과산화수소(H_2O_2)로 3 내지 4 시간 동안 세척한다.
- [0069] 그 후, 3 중량%의 염산(HCl)으로 pH 6 내지 7에 도달할 때까지 다시 세척하고, 진공 오븐에서 건조하여 그래핀 옥사이드를 제조하였다.
- [0070] <실시예 1> 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조 1
- [0071] 단계 1: 제조예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드를 증류수에 첨가하여 소니케이션을 통해 0.15 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 제조하였다.
- [0072] 단계 2: 부직포 상에, 캐스팅된 30 nm 크기의 기공을 가지는 다공성 폴리술폰 지지체를 상기 단계 1에서 제조된 0.15 중량%의 그래핀 옥사이드 용액과 2 중량%의 메타페닐렌디아민(MPD, Sigma-Aldrich), 3 중량%의 트리에틸아민(TEA, Sigma-Aldrich), 2 중량%의 캄포술폰산(Comphor sulfonic acid, CSA, Sigma-Aldrich), 1 중량%의 디메틸설폭사이드(DMSO, Sigma-Aldrich) 및 0.2 중량%의 에틸헥산디올(2-Ethyl-1,3-hexanediol, EHD, Sigma-Aldrich)을 용해시켜 준비한 다관능성 아민 및 금속 산화물을 포함하는 수용액 500 ml에 2 분간 침지하였다.
- [0073] 단계 3: 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 폴리술폰 지지체에 잔류하는 과잉의 다관능성 아민 수용액을 고무 롤러를 이용하여 제거한 후, 상온에 방치하여 완전히 제거하였다.
- [0074] 단계 4: 0.1 중량%의 트리메조일클로라이드(TMC, Sigma-Aldrich) 및 0.6 중량%의 트리부틸인산(TBP, Sigma-Aldrich)을 아이소파라핀(isoparaffine, Sigma-Aldrich)에 용해시켜 다관능성 아실 할라이드 유기용액 500 ml를 준비한다.
- [0075] 이후, 상기 단계 3에서 과잉의 수용액을 제거한 다공성 폴리술폰 지지체를 상기 다관능성 아실 할라이드 유기용액에 1 분간 침지하였다.
- [0076] 단계 5: 상기 단계 4에서 침지시킨 다공성 폴리술폰 지지체를 컨백션오븐(SejongPlus)에서 60 °C의 온도로 10 분간 건조시킨 후, 산이나 미반응 잔여물들을 제거하기 위하여 탄산칼륨(K_2CO_3 , Sigma-Aldrich) 0.2 중량% 함유 용액에 2 분 동안 침지하여 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 제조하였다.
- [0077] <실시예 2> 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조 2
- [0078] 상기 실시예 1의 단계 1에서 0.3 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 제조하였다.
- [0079] <실시예 3> 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조 3
- [0080] 단계 1: 제조예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드를 증류수에 첨가하여 소니케이션을 통해 0.15 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 제조하였다.
- [0081] 단계 2: 부직포 상에, 캐스팅된 30 nm 크기의 기공을 가지는 다공성 폴리술폰 지지체를 상기 단계 1에서 제조된 0.15 중량%의 그래핀 옥사이드 용액과 2 중량%의 메타페닐렌디아민(MPD, Sigma-Aldrich)을 용해시켜 준비한 다관능성 아민 및 금속 산화물을 포함하는 수용액 500 ml에 2 분간 침지하였다.

- [0082] 단계 3: 상기 단계 2에서 침지시킨 다공성 폴리술폰 지지체에 잔류하는 과잉의 다관능성 아민 수용액을 고무 롤러를 이용하여 제거한 후, 상온에 방치하여 완전히 제거하였다.
- [0083] 단계 4: 0.1 중량%의 트리메조일클로라이드(TMC, Sigma-Aldrich)을 아이소파라핀(isoparaffine, Sigma-Aldrich)에 용해시켜 다관능성 아실 할라이드 유기용액 500 ml를 준비한다.
- [0084] 이후, 상기 단계 3에서 과잉의 수용액을 제거한 다공성 폴리술폰 지지체를 상기 다관능성 아실 할라이드 유기용액에 1 분간 침지하였다.
- [0085] 단계 5: 상기 단계 4에서 침지시킨 다공성 폴리술폰 지지체를 쉐빙선오븐(SejongPlus)에서 60 °C의 온도로 10 분간 건조시킨 후, 산이나 미반응 잔여물들을 제거하기 위하여 탄산칼륨(K₂CO₃, Sigma-Aldrich) 0.2 중량% 함유 용액에 2 분 동안 침지하여 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 제조하였다.
- [0086] <실시예 4> 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조 4
- [0087] 상기 실시예 3의 단계 1에서 0.1 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 제조하였다.
- [0088] <실시예 5> 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 제조 5
- [0089] 상기 실시예 3의 단계 1에서 0.05 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 제조하였다.
- [0090] <비교예 1>
- [0091] 상기 실시예 1에서 단계 1의 그래핀 옥사이드 용액을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 나노복합막을 제조하였다.
- [0092] <비교예 2>
- [0093] 상기 실시예 1의 단계 1에서 0.01 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 제조하였다.
- [0094] <비교예 3>
- [0095] 상기 실시예 3에서 단계 1의 그래핀 옥사이드 용액을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 나노복합막을 제조하였다.
- [0096] <비교예 4>
- [0097] 상기 실시예 3의 단계 1에서 0.01 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 제조하여 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 제조하였다.
- [0098] <실험예 1> 나노복합막의 내오염성 측정
- [0099] 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 내오염성을 확인하기 위해서, 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 25 °C의 온도 및 225 psi의 압력 조건 하에서

20 ppm의 염화칼슘, 100 ppm의 휴믹산 수용액을 이용하여 막의 물성을 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0100] 도 1에 나타낸 바와 같이, 그래핀 옥사이드가 함침되어 있는 나노복합막인 실시예 1 및 실시예 2의 경우, 그래핀 옥사이드가 포함되어 있지 않은 나노복합막인 비교예 1의 경우보다 내오염성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 0.15 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 사용한 실시예 1의 경우에 매우 높은 내오염성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0101] <실험예 2> 수투과량 및 염 배제율 측정

[0102] 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막의 수투과량 및 염 배제율을 확인하기 위해서, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막을 25 °C의 온도 및 225 psi의 압력 조건 하에서 2,000 ppm 농도의 염화나트륨(NaCl), 황산마그네슘(MgSO₄) 및 황산나트륨(Na₂SO₄) 수용액을 이용하여 막의 물성을 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0103]

구분	투과 유량 특성					
	염화나트륨		황산마그네슘		황산나트륨	
	수투과량 (gallon/ft ² ·day)	염 배제율(%)	수투과량 (gallon/ft ² ·day)	염 배제율(%)	수투과량 (gallon/ft ² ·day)	염 배제율(%)
실시예 1	50.26	70.50	47.52	85.30	52.00	76.10
실시예 2	48.55	72.61	46.51	87.50	50.33	79.25
실시예 3	12.63	69.20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
실시예 4	9.68	70.00	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
실시예 5	4.58	72.00	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
비교예 1	N.D.	N.D.	43.44	93.66	N.D.	N.D.
비교예 2	30.48	80.24	39.29	96.77	34.21	83.23
비교예 3	0.96	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
비교예 4	2.50	73.25	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: 측정되지 않음

[0104] 그 결과, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 그래핀 옥사이드를 포함하지 않은 비교예 1의 경우에는 황산마그네슘에 대한 수투과량 및 염 배제율이 각각 43.44 gallon/ft²·day 및 93.66 %를 나타낸다. 또한, 0.01 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 사용하여 제조된 나노복합막인 비교예 2의 경우에는 30.48 gallon/ft²·day의 낮은 수투과량을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0105] 반면, 0.15 중량% 및 0.3 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 사용하여 제조된 나노복합막인 실시예 1 및 실시예 2의 경우에는 각각 47.52 및 46.51 gallon/ft²·day의 높은 수투과량을 나타내며, 85.30 및 87.50 %의 적절한 염 배제율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0106] 이때, 첨가제 없이 제조되었으며, 그래핀 옥사이드를 포함하지 않은 나노복합막인 비교예 3의 경우에는 0.96 gallon/ft²·day의 매우 낮은 수투과량을 보인다. 또한, 첨가제 없이 제조되었으며, 0.01 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 사용하여 제조된 나노복합막인 비교예 4의 경우에도 낮은 수투과량을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0107] 반면, 첨가제 없이 제조되었으나, 0.15 중량%, 0.3 중량% 및 0.05 중량%의 그래핀 옥사이드 용액을 사용하여 제조된 나노복합막인 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5의 경우에는 12.63, 9.68 및 4.58 gallon/ft²·day의 비교적 높은 수투과량을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0108] 이에, 본 발명에 따른 그래핀 옥사이드가 함침된 나노복합막은 종래의 나노복합막의 수투과량보다 우수한 성능을 보이면서, 염 배제율 또한 85.30 %의 성능을 보임으로써, 단위 시간당 처리 용량이 증가하게 되며 수처리 공정상의 효율성을 높일 수 있어 경제적으로 유리하다.

[0109] 따라서, 다양한 나노여과 공정에 적용 가능하며, 특히 음용수용, 경수의 연수화, 해수담수화의 전처리용, 식품 제조공정 등과 같은 분야에 적용할 수 있다.

도면

도면1

