



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월13일
(11) 등록번호 10-2488108
(24) 등록일자 2023년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/02 (2006.01) B01D 61/02 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01) C01B 32/174 (2017.01)
C01B 32/198 (2017.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/021 (2022.08)
B01D 61/027 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2022-0065583
(22) 출원일자 2022년05월27일
심사청구일자 2022년05월27일
(65) 공개번호 10-2022-0162627
(43) 공개일자 2022년12월08일
(30) 우선권주장
1020210070527 2021년06월01일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
ACS NANO VOL.4, NO.5, 2615-2626(2010.04.09.)*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김대우
서울특별시 서대문구 연세로 50(연세대학교 GS칼텍스산학협력관) 301호
최연규
서울특별시 서대문구 연세로 50(연세대학교 GS칼텍스산학협력관) 308호
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 11 항

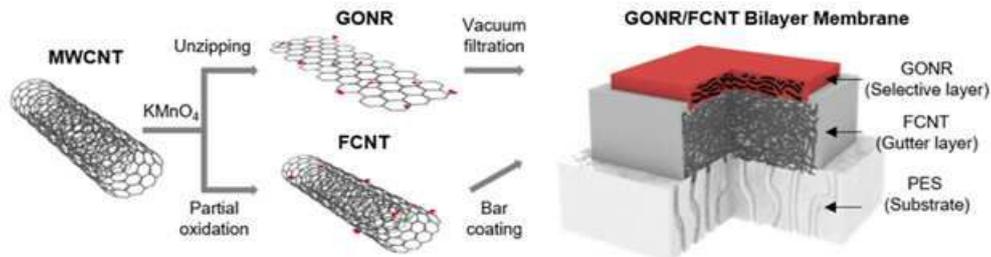
심사관 : 김훈석

(54) 발명의 명칭 극성 탄소나노튜브 분산액 및 극성 1차원 탄소체를 기반으로 하는 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액, 이를 통하여 제조된 극성 탄소나노튜브 및 극성 1차원 탄소체를 기반으로 하여 여과 효율이 향상된 분리막에 관한 것이다. 본 발명의 분리막 및 이의 제조 방법에 따르면, 계면 활성제나 안정제의 사용 없이도 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액을 제조하고, 이를 통하여 제조된 극성 탄소나노튜브 및 극성 1차원 탄소체를 기반으로 하여 쉽게 박리되지 않고 고압에서도 안정적으로 사용 가능한 분리막을 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01D 67/0025 (2013.01)
- B01D 67/0088 (2022.08)
- B01D 67/009 (2013.01)
- B01D 69/10 (2022.08)
- B01D 69/12 (2022.08)
- C01B 32/174 (2017.08)
- C01B 32/198 (2021.01)
- C01P 2004/17 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

- JP2012500179 A
- JP2014512258 A
- JP2015535743 A
- JP6164695 B2
- JP6679117 B2
- KR1020170125444 A
- KR1020150135090 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107411
과제번호	2020R1C1C1003289
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	이차원 다공성 결정 소재 기반 고성능 가스 분리막 개발
기여율	40/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173534
과제번호	20013621
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점센터육성시범사업(R&D)
연구과제명	초임계 소재 산업기술거점센터
기여율	30/100
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345332192
과제번호	2019R1A6A1A11055660
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	나노과학기술연구소
기여율	30/100
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체;

상기 다공성 지지체 상에 위치하며 극성 탄소나노튜브를 함유하는 다공성 제1코팅층; 및

상기 다공성 제1코팅층 상에 위치하며 그래핀 나노리본을 함유하는 제2코팅층;을 포함하는, 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 극성 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 0.1 이상이고, XRD의 $2\theta=25.6^\circ$ 위치에서 반치전폭이 2.0 이상인, 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 제1코팅층은 점탄성 극성 탄소나노튜브 분산액을 도포하여 제조된, 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 극성 탄소나노튜브의 극성기는 탄소나노튜브의 표면에 위치하는, 분리막.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2코팅층의 층간 간격이 5 내지 20 Å인, 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다공성 제1코팅층과 제2코팅층의 두께비는 5:1 내지 20:1인, 분리막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 극성 탄소나노튜브는 그래핀 나노리본보다 낮은 산소/탄소 원자비를 가지는, 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서,

10bar의 조건에서 염화나트륨 및 유기 염료를 포함하는 혼합물에 대한 유기 염료 배제율이 80% 이상이고, 염화나트륨 배제율이 20% 이하인, 분리막.

청구항 12

(a) 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 제조하는 단계;

(b) 그래핀 나노리본을 포함하는 분산액을 제조하는 단계;

(c) 다공성 지지체 상에 상기 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 코팅하여 다공성 제1코팅층을 제조하는 단계; 및

(d) 상기 다공성 제1코팅층 상에 상기 그래핀 나노리본을 포함하는 분산액을 코팅하여 제2코팅층을 제조하는 단계;를 포함하는, 분리막의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 제조하는 단계는,

(a-1) 탄소나노튜브를 부분적으로 산화하여 극성 탄소나노튜브를 제조하는 단계;

(a-2) 상기 극성 탄소나노튜브를 기계적으로 밀링하는 단계; 및

(a-3) 상기 밀링한 극성 탄소나노튜브를 초음파 처리하는 단계;를 포함하는, 분리막의 제조방법.

청구항 14

제1항에 따른 분리막을 이용하여 염과 유기 염료의 혼합물로부터 유기 염료를 분리하는 것을 특징으로 하는, 유기 염료의 분리 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액, 이를 통하여 제조된 극성 탄소나노튜브 및 극성 1차원 탄소체를 기반으로 하여 여과 효율이 향상된 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 막 분리는 증류 및 흡착과 같은 다른 방법에 비해 비용이 저렴하고 설비가 간단하며 에너지 효율이 높기 때문에 작은 분자/이온/용매를 분리하는 데 효과적이다. 최근에는 산화 그래핀, 전이 금속 디칼코게나이드, MXene과 같은 2차원 재료가 용매 투과율이 높고 분자 선택성이 정밀한 장점이 있어 막 제조에 사용되고 있다. 다양한 2D 재료 중에서 그래핀은 닥터 블레이드, 슬롯-다이 코팅과 같은 연속 코팅으로 대면적 제작이 가능하고, 화학적, 기계적 조건을 견딜 수 있기 때문에 특히 유망한 재료로 선택되고 있다.

[0004] 위와 같이 그래핀은 많은 이점이 있지만, 압력, 용매 등의 조건에 따라 쉽게 박리되기 때문에 기계적 안정성과 접착력을 향상시키기 위해 추가적인 처리가 필요한 것이 현실이다. 따라서 적절한 기공 구조, 안정한 기계적/화학적 특성, 그래핀 층과의 강한 접착력을 가지기 위해서는 지지체가 필요하다. 이러한 지지체를 보완하기 위하여 폴리도파민(PDA), 탄소 나노튜브(CNT), 디아민, 폴리에틸렌이민(PEI), 플라즈마 처리 등 여러 연구가 수행되었다. 그러나, 지지체와 그래핀 사이의 화학적 가교는 막의 안정성을 향상시키는 데는 효과적이지만, 고분자 지지체는 화학적 처리에 의해 고분자 사슬이 끊어질 수 있다. 또한, 기계적 안정성이 높은 무기 지지체는 전하를 가지는 고분자로 표면 개질 후에도 사용이 가능하지만, 높은 제조 비용과 취성 측면에서 문제가 있다.

[0005] 따라서, 그래핀을 기반으로 하는 막을 실제 조건에서 사용하기 위한 연구 개발이 여전히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액, 이를 통하여 제조된 극성 탄소나노튜브 및 극성 1차원 탄소체를 포함하여 고압에서도 안정적으로 사용 가능하고 여과 효율이 향상된 분리막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 위치하며 극성 탄소나노튜브를 함유하는 다공성 제1코팅층; 및 상기 다공성 제1코팅층 상에 위치하며 극성 1차원 탄소체를 함유하는 제2코팅층을 포함하는 분리막을 제공한다.

[0010] 본 발명의 분리막에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 0.1 이상이고, XRD의 $2\theta=25.6^\circ$ 위

치에서 반치전폭이 2.0 이상일 수 있으며, 상기 극성 탄소나노튜브의 극성기는 탄소나노튜브의 표면에 위치할 수 있다.

- [0011] 본 발명의 분리막에 있어서, 상기 다공성 제1코팅층은 점탄성 극성 탄소나노튜브 분산액을 도포하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0012] 본 발명의 분리막에 있어서, 상기 극성 1차원 탄소체의 극성기는 히드록실기, 에폭시기 및 카르복실기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 상기 극성기는 극성 1차원 탄소체의 에지(edge)에 편재할 수 있으며, 상기 극성 1차원 탄소체는 그래핀 나노리본일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 분리막에 있어서, 상기 제2코팅층의 층간 간격이 5 내지 20 Å 일 수 있고, 상기 다공성 제1코팅층과 제2코팅층의 두께비는 5:1 내지 20:1 일 수 있으며, 상기 극성 탄소나노튜브는 극성 1차원 탄소체보다 낮은 산소/탄소 원자비를 가질 수 있다.
- [0014] 본 발명의 분리막에 있어서, 10bar의 조건에서 염화나트륨 및 유기 염료를 포함하는 혼합물에 대한 유기 염료 배제율이 80% 이상이고, 염화나트륨 배제율이 20% 이하일 수 있다.
- [0015] 본 발명은 (a) 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 제조하는 단계; (b) 극성 1차원 탄소체를 포함하는 분산액을 제조하는 단계; (c) 다공성 지지체 상에 상기 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 코팅하여 다공성 제1코팅층을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 다공성 제1코팅층 상에 상기 극성 1차원 탄소체를 포함하는 분산액을 코팅하여 제2코팅층을 제조하는 단계를 포함하는 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 분리막의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계에서 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 제조하는 단계는 (a-1) 탄소나노튜브를 부분적으로 산화하여 극성 탄소나노튜브를 제조하는 단계; (a-2) 상기 극성 탄소나노튜브를 기계적으로 밀링하는 단계; 및 (a-3) 상기 밀링한 극성 탄소나노튜브를 초음파 처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명은 상기 분리막을 이용하여 염과 유기 염료의 혼합물로부터 유기 염료를 분리하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0018] 본 발명은 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 극성 탄소나노튜브를 포함하는 극성 탄소나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 0.1 이상이고, XRD의 $2\theta=25.6^\circ$ 위치에서 반치전폭이 2.0 이상일 수 있으며, 상기 극성 탄소나노튜브 분산액은 점탄성을 가질 수 있다.
- [0020] 본 발명은 (a) 탄소나노튜브를 부분적으로 산화하여 극성 탄소나노튜브를 제조하는 단계; (b) 상기 극성 탄소나노튜브를 기계적으로 밀링하는 단계; (c) 상기 밀링한 극성 탄소나노튜브를 용매와 혼합하여 분산액을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 분산액을 초음파 처리하는 단계를 포함하는 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 용매는 물, 에탄올, 이소프로판올(IPA), 아세톤, 디메틸포름아미드(DMF) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 극성 탄소나노튜브 분산액 중 극성 탄소나노튜브의 농도는 1 mg/mL 이상일 수 있으며, 상기 극성 탄소나노튜브 분산액은 계면 활성제를 실질적으로 포함하지 않을 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액, 이를 통하여 제조된 분리막 및 이의 제조방법에 따르면, 계면 활성제나 안정제의 사용 없이도 고농도로 용매에 분산이 가능한 극성 탄소나노튜브 분산액을 제조하고, 이를 통하여 제조된 극성 탄소나노튜브 및 극성 1차원 탄소체를 기반으로 하여 쉽게 박리되지 않고 고압에서도 안정적으로 사용 가능한 분리막을 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명에 따른 분리막의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 분리막의 개략도이다.
- 도 2(a)는 MWCNT, 도 2(b)는 FCNT, 도 2(c)는 GONR의 구조를 SEM 및 TEM으로 관찰한 그림이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 분리막의 단면을 SEM으로 관찰한 그림이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 분리막의 XRD 패턴을 나타내는 그래프이다.

도 5(a)는 종래 산화된 탄소나노튜브, 도 5(b)는 본 발명의 극성 탄소나노튜브의 화학적 구조를 XPS 스펙트럼을 사용하여 관찰한 그래프이다.

도 6은 MWCNT, FCNT 및 GONR의 BET isotherm을 나타낸 그래프이다.

도 7은 고농도 FCNT 분산액에 구조화되어 있는 FCNT 스캐폴드 구조를 SEM 및 TEM으로 관찰한 그림이다.

도 8은 FCNT가 분산액 내에서 자가조립되는 과정을 나타내는 개략도이다.

도 9는 FCNT가 분산액 내에서 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 나타내는 개략도이다.

도 10은 MWCNT 및 FCNT를 다양한 용매에 용해했을 때 분산도를 나타내는 그림이다.

도 11(a)는 FCNT 필름 상면을 SEM으로 관찰한 그림, 도 11(b)는 FCNT 필름을 AFM으로 관찰한 그림, 도 11(c)는 FCNT 필름 단면을 SEM으로 관찰한 그림이다.

도 12(a)는 본 발명의 실시예에 따른 분리막에 염을 투과시켰을 때, 도 12(b)는 본 발명의 실시예에 따른 분리막에 유기 염료를 투과시켰을 때의 투과도 및 배제율을 나타내는 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 분리막에 압력을 가하였을 때, 투과도 및 배제율을 나타내는 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 분리막에 염과 유기 염료의 혼합물을 투과시켰을 때의 투과도 및 배제율을 나타내는 그래프이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 분리막에 염과 유기 염료의 혼합물을 투과시켰을 때의 분리 계수를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 극성 탄소나노튜브 분산액, 이를 포함하는 분리막 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0027] 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0028] 이 때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명을 생략한다.
- [0029] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0030] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0031] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0032] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0033] 본 발명에서의 용어, “미세기공(Micropore)”은 내부 기공의 평균 직경이 2 nm 미만인 것을, “메조기공(Mesopore)”은 내부 기공의 평균 직경이 2 nm 내지 50 nm인 것을, “매크로기공(Macropore)”은 내부 기공의 평균 직경이 50 nm 초과인 것을 의미한다.
- [0035] 본 발명에 따른 분리막은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체 상에 위치하며 극성 탄소나노튜브를 함유하는 다

공성 제1코팅층; 및 상기 다공성 제1코팅층 상에 위치하며 극성 1차원 탄소체를 함유하는 제2코팅층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 지지체는 분리막의 지지체로 사용되는 재질이면 특별히 제한되지 않으나, 비한정적인 예로, 다공성 무기 지지체 또는 다공성 고분자 지지체일 수 있고, 바람직하게는 다공성 고분자 지지체일 수 있다. 다공성 고분자 지지체로는 천연 고분자 또는 합성 고분자일 수 있으나, 특정 고분자로 제한받지 않는다. 상기 천연 고분자는 셀룰로오스계 고분자 또는 이의 유도체일 수 있으며, 상기 합성 고분자의 비한정적인 예로, 폴리카보네이트계, 폴리아미드계, 폴리이미드계, 폴리올레핀계, 폴리아크릴레이트계, 폴리설폰계, 폴리에테르계 및 폴리에스테르계 등에서 선택될 수 있다. 구체적인 예로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리메틸펜텐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 폴리에테르설폰(PES)을 사용할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 지지체의 기공의 평균 크기는 0.01 μm 내지 1 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 0.05 μm 내지 0.5 μm 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.1 μm 내지 0.3 μm 일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 지지체의 기공율은 20% 내지 80%일 수 있으며, 바람직하게는 20% 내지 60%일 수 있다. 상기 범위의 기공 크기 및 기공율을 가짐에 따라, 분리막으로 흡착된 물질이 지지체를 용이하게 투과할 수 있는 장점이 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 산소를 함유하는 작용기를 포함할 수 있고, 상기 산소를 함유하는 작용기는 히드록실기, 에폭시기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 얽힌 구조(entanglement)를 가질 수 있다. 상기 작용기 및 구조를 포함함으로써 다공성 지지체 상에 안정적으로 극성 탄소나노튜브가 위치하여 높은 압력에서도 다공성 지지체에서 쉽게 탈리되지 않는 장점이 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 0.1 이상일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 0.5일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.3일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 XRD의 $2\theta=25.6^\circ$ 위치에서 반치전폭(Full Width Half Maximum; FWHM)이 통상적인 탄소나노튜브의 반치전폭(1.98)보다 크며, 구체적으로 2.0 이상일 수 있고, 바람직하게는 2.2 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2.2 내지 2.5일 수 있다. 상기 범위의 산소/탄소 원자비 및 FWHM을 가짐에 따라, 다수의 산소기를 포함하기 때문에 용액상에서 강한 정전기적 반발이 발생하며 단순한 응집을 형성하기 보다 자가조립을 통해 용매 내에서 3차원적인 스캐폴드 구조를 형성할 수 있는 장점이 있다. 이에 반해 통상적인 산화반응을 통해 극성기가 도입된 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 낮아 수상에서 분산성은 향상되지만 응집되는 경향이 높아, 균질한 고농도 분산액의 제조가 불가능하다. 여기서 스캐폴드 구조의 의미는 극성 탄소나노튜브가 자가조립을 통하여 스스로 얽힌 스폰지와 같은 다공성 구조를 의미하며, 스캐폴드 기공의 크기는 수백 마이크로미터 직경의 수준으로 통상의 Macropore에 해당한다. 스캐폴드를 이루는 극성의 탄소나노튜브는 얽힌 구조를 형성하고 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 점탄성 극성 탄소나노튜브 분산액을 도포하여 제조된 것일 수 있다. 점탄성 극성 탄소나노튜브 분산액을 도포하여 제조된 극성 탄소나노튜브는 낮은 표면 거칠기를 가지고, 고분자 용액과 같은 점탄성을 가짐에 따라, 바코팅/닥터블레이드 코팅 등을 통하여 균일하게 코팅 용액을 기판에 도포할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액은 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 구조를 형성할 수 있고, 상기 3차원 다공성 스캐폴드 구조는 극성 탄소나노튜브가 서로 얽힌 구조에 의하여 형성될 수 있다. 상기 극성 탄소나노튜브 분산액에 존재하는 극성 탄소나노튜브가 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가짐으로 인하여 극성 탄소나노튜브의 응집이 억제될 수 있고, 계면 활성제의 추가 없이도 다양한 용매에 분산될 수 있는 장점이 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브의 표면적은 100 내지 500 m^2/g 일 수 있고, 바람직하게는 200 내지 300 m^2/g 일 수 있다. 상기 범위의 표면적을 가짐에 따라, 제1코팅층에서 극성 탄소나노튜브의 응집이 억제될 수 있고, 계면 활성제의 추가 없이도 다양한 용매에 분산될 수 있는 장점이 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브의 극성기는 탄소나노튜브의 표면에 위치할 수 있다. 표면에 위치하는 극성기를 포함하는 탄소나노튜브는 극성기에 의한 친수성 및 탄소에 의한 소수성을 동시에 가짐으로써

다공성 지지체의 표면 특성에 크게 의존하지 않고 균일한 코팅층을 형성할 수 있다.

- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 단일벽 극성 탄소나노튜브 또는 다중벽 극성 탄소나노튜브일 수 있으며, 바람직하게는 다중벽 극성 탄소나노튜브를 사용할 수 있다. 다중벽 극성 탄소나노튜브는 기계적 강도가 우수하고, 인장의 반복에 따른 구조 유지성이 우수하며, 인장 범위가 넓어 분리막에 사용되는데 장점이 있다. 또한, 상기 극성 탄소나노튜브는 종횡비(aspect ratio)가 100 내지 50,000 일 수 있고, 바람직하게는 1,000 내지 45,000 일 수 있고, 더욱 바람직하게는 4,000 내지 40,000 일 수 있다. 상기 범위의 종횡비를 가짐에 따라, 다공성 지지체 상에서 스캐폴드의 구조가 붕괴되지 않고 우수한 기계적 강도를 가질 수 있는 장점이 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 1차원 탄소체는 극성기를 포함할 수 있고, 상기 극성기는 히드록실기, 에폭시기 및 카르복실기로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 극성기는 극성 1차원 탄소체의 에지(edge)에 편재할 수 있으며, 극성 1차원 탄소체의 총 원자 중 극성기에 함유되는 헤테로원자의 비율은 0.1 내지 50원자%, 바람직하게는 0.1 내지 20원자%, 보다 바람직하게는 1 내지 10원자%로 포함될 수 있으나, 이에 제한받지 않는다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 1차원 탄소체는 극성기를 포함함에 따라 일정한 수준의 친수성을 가질 수 있기 때문에 물에 대한 분산성이 우수하여 균일한 수분산 또는 수용액을 형성할 수 있으며, 수분산액 또는 수용액을 도포함으로써 균일한 코팅층을 용이하게 형성할 수 있다. 또한, 에지(edge)에 편재하는 극성기를 포함하는 극성 1차원 탄소체는 극성기에 의한 일정한 수준의 친수성 및 탄소에 의한 소수성을 동시에 가짐으로써 균일한 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 1차원 탄소체는 그래핀계 화합물일 수 있고, 바람직하게는 그래핀 나노리본일 수 있다. 상기 그래핀 나노리본은 극성 탄소나노튜브 상에 균일하게 코팅되어 박막을 형성하는데 바람직하고, 그래핀 나노리본이 극성 탄소나노튜브 상에 박막을 형성함에 따라, 다공성 제1코팅층을 보호함과 동시에 입자의 크기에 따른 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 그래핀 나노리본의 폭의 길이는 10 내지 100 nm일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 70 nm일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 30 내지 50 nm 일 수 있다. 상기 범위의 폭의 길이를 가짐에 따라, 그래핀 나노리본은 우수한 표면적을 가지게 되는 장점이 있다. 또한, 상기 그래핀 나노리본의 종횡비는 1 내지 50,000 일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 40,000 일 수 있다. 상기 범위의 종횡비를 가짐에 따라, 우수한 분산성을 가짐과 동시에 우수한 기계적 강도를 가질 수 있는 장점이 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 제2코팅층은 다층 구조를 가질 수 있다. 이 때 다층 구조의 층간 간격은 1 내지 100 Å로 형성될 수 있고, 바람직하게는 3 내지 50 Å로 형성될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 5 내지 20 Å로 형성될 수 있다. 상기 범위의 층간 간격을 가짐에 따라, 크기가 작은 물질의 투과는 방해하지 않으면서, 크기가 상대적으로 큰 물질의 투과는 방해하여 우수한 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 제1코팅층과 제2코팅층의 두께비는 5:1 내지 20:1 일 수 있고, 바람직하게는 10:1 내지 20:1 일 수 있다.
- [0055] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 제1코팅층은 1 내지 10 μm 두께로 형성될 수 있고, 바람직하게는 1.5 내지 7.5 μm로 형성될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2 내지 5 μm 두께로 형성될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 제2코팅층은 10 내지 500 nm 두께로 형성될 수 있고, 바람직하게는 50 내지 400 nm 두께로 형성될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 100 내지 300 nm 두께로 형성될 수 있다. 상기 범위의 두께를 가짐에 따라, 분리막의 안정성, 투과도 및 선택도를 동시에 구현할 수 있는 장점이 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 극성 1차원 탄소체보다 낮은 산소/탄소 원자비를 가질 수 있다.
- [0058] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 1차원 탄소체의 산소/탄소 원자비는 0.2 이상일 수 있고, 바람직하게는 0.2 내지 0.5 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.4 일 수 있다. 즉, 극성 탄소나노튜브는 극성 1차원 탄소체보다 낮은 산화도를 가질 수 있다. 이러한 산화도의 차이로 인하여 극성 탄소나노튜브와 비교하여 극성 1차원 탄소체 코팅층이 조밀한 구조를 가져 입자의 크기에 따라 투과도를 달리 할 수 있음과 동시에 다공성 지지체, 극성 탄소나노튜브 및 극성 1차원 탄소체 코팅층이 안정적으로 결합할 수 있는 장점이 있다. 또한, 다공성 제1코팅층과 제2코팅층은 모두 극성기, 구체적으로 산소를 함유하는 작용기를 포함하고 있기 때문에 극성기 사이의 수소 결합 및 방향족 π 전자에 의한 π-π 결합을 형성할 수 있다. 따라서, 수소 결합

및 π - π 결합에 의하여 다공성 제1코팅층 및 제2코팅층이 안정적으로 결합할 수 있는 장점이 있다.

- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막은 10bar의 조건에서 염화나트륨 및 유기 염료를 포함하는 혼합물에 대한 유기 염료 배제율이 80% 이상이고, 염화나트륨 배제율이 20% 이하일 수 있고, 바람직하게는 유기 염료 배제율이 85% 이상이고, 염화나트륨 배제율이 15% 이하일 수 있다.
- [0061] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막을 이용하여 염과 유기 염료의 혼합물로부터 유기 염료를 분리하는 것을 특징으로 하는 유기 염료의 분리 방법을 제공할 수 있다. 여기서 염은 일반적으로 사용되는 염이라면 특별히 제한되지 않으나, 비한정적인 예로 Na_2SO_4 , NaCl , MgSO_4 , MgCl_2 등을 선택할 수 있고, 유기 염료 역시 일반적으로 사용되는 유기 염료라면 특별히 제한되지 않으나, 비한정적인 예로 메틸 레드(MR), 메틸렌 블루(MnB), 브릴리언트 블루G(BBG), 로즈 벵갈(RB) 등을 선택할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막을 이용하여 기체 혼합물로부터 수소를 분리할 수 있고, 여기서 기체 혼합물은 탄화수소 및 수소를 포함할 수 있으며, 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 탄화수소는 C1 내지 C8의 지방족 탄화수소일 수 있으며, 예시적으로 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 및 C_3H_8 등에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 염료 폐수에서 염료를 분리할 수 있어, 염료 폐수 처리용 분리막으로 사용될 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 분리막의 제조방법은 (a) 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 제조하는 단계; (b) 극성 1차원 탄소체를 포함하는 분산액을 제조하는 단계; (c) 다공성 지지체 상에 상기 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 코팅하여 다공성 제1코팅층을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 다공성 제1코팅층 상에 상기 극성 1차원 탄소체를 포함하는 분산액을 코팅하여 제2코팅층을 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계에서 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 제조하는 단계는 (a-1) 탄소나노튜브를 부분적으로 산화하여 극성 탄소나노튜브를 제조하는 단계; (a-2) 상기 극성 탄소나노튜브를 기계적으로 밀링하는 단계; 및 (a-3) 상기 밀링한 극성 탄소나노튜브를 초음파 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 극성 탄소나노튜브를 기계적으로 밀링하는 단계 및 초음파 처리하는 단계를 통하여 극성 탄소나노튜브의 응집을 방지하고, 다공성 제1코팅층을 다공성 지지체 상에 균일하게 코팅하여 박리를 방지하는 장점이 있다.
- [0068] 본 발명에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액은 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 극성 탄소나노튜브를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0070] 본 발명에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액에 있어서, 극성 탄소나노튜브는 상기 서술한 바와 같이 분리막에 포함되는 극성 탄소나노튜브일 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 극성 탄소나노튜브는 산소/탄소 원자비가 0.1 이상일 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 0.5일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.3일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브는 XRD의 $2\theta=25.6^\circ$ 위치에서 반치전폭(Full Width Half Maximum; FWHM)이 통상적인 탄소나노튜브의 반치전폭(1.98)보다 크며, 구체적으로 2.0 이상일 수 있고, 바람직하게는 2.2 이상일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2.2 내지 2.5 일 수 있다. 또한, 상기 극성 탄소나노튜브 분산액은 점탄성을 가질 수 있다. 이러한 성질에 의하여 자가조립을 통해 용매 내에서 3차원적인 스캐폴드 구조를 형성할 수 있고, 응집되는 경향이 높은 통상적인 탄소나노튜브와 비교하여 다양한 용매에서 균질한 고농도 분산액의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0072] 본 발명에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법은 (a) 탄소나노튜브를 부분적으로 산화하여 극성 탄소나노튜브를 제조하는 단계; (b) 상기 극성 탄소나노튜브를 기계적으로 밀링하는 단계; (c) 상기 밀링한 극성 탄소나노튜브를 용매와 혼합하여 분산액을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 분산액을 초음파 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 분산액의 용매는 극성 탄소나노튜브를 분산시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한하지 않지만, 물, 에탄올(Ethanol), 2-프로판올(2-propanol), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide) 또는 메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)일 수 있으며, 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브를 포함하는 분산액 중 극성 탄소나노튜브의 농도는 1 mg/mL 이상일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 100 mg/mL 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 mg/mL 일 수 있다. 상기 범위의 농도를 가짐에 따라, 기존에는 저농도 분산만 가능하여 고농도에서는 응집된 입자를 보이는 문제점을 해결하여 우수한 분산성을 가질 수 있는 장점이

있다.

- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법에 있어서, 상기 극성 탄소나노튜브 분산액은 계면 활성제를 실질적으로 포함하지 않을 수 있다. 여기서 계면 활성제를 실질적으로 포함하지 않을 수 있음의 의미는 극성 탄소나노튜브 분산액의 총 중량에서 계면 활성제의 중량이 0.1중량%, 구체적으로 0.01중량% 미만으로 포함되는 것을 의미한다.
- [0077] 일반적으로 극성 탄소나노튜브 필름을 제조하기 위해서는 계면 활성제를 이용하여 분산액을 제조하여야 하는데, 이는 공정이 복잡하고 계면 활성제의 제거를 위하여 추가 세척이 필요한 문제가 있었다. 또한, 계면 활성제를 사용하지 않기 위해서는 디메틸포름아미드(DMF) 또는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 같은 용매를 이용하여 분산액을 제조하여야 하는데, 이러한 용매의 성질에 의하여 다공성 지지체에 손상을 일으키는 문제가 있었다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 극성 탄소나노튜브 분산액의 제조방법은 계면 활성제를 실질적으로 포함하지 않음으로 인하여 상기 문제점을 해결할 수 있다.
- [0079] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 다만, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0081] <실시예> GONR/FCNT/PES 분리막
- [0082] 극성 탄소나노튜브(Functionalized carbon nanotube; FCNT) 및 산화그래핀 나노리본(Graphene oxide nanoribbon; GONR)은 탄소나노튜브(Carbon nanotube; CNT)/KMnO₄의 비율과 산화 시간을 변경하여 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube; MWCNT)의 산화도를 조절하여 제조하였다. β 및 γ 알켄에 대한 KMnO₄의 반응으로 인해 MWCNT에서 산소를 포함하는 작용기가 생성되었으며, 산소를 포함하는 작용기의 밀도가 증가함에 따라 MWCNT의 압축이 해제된다. 폴리에테르설폰(PES)에 FCNT 층을 코팅한 후, GONR 층을 진공 여과를 통해 순차적으로 코팅하여 FCNT 및 GONR 층으로 이루어진 이중막을 제작하였다. 구체적인 제조방법은 아래와 같다.
- [0084] 1. FCNT 및 GONR의 제조
- [0085] 먼저, FCNT는 MWCNT의 부분적인 산화를 통하여 제조하였다. MWCNT는 직경 15 내지 25 nm, 길이 20 내지 100 μm, 7 내지 12층의 두께를 가진다. 200 mL의 H₂SO₄에 4g의 MWCNT를 혼합하고, 8g의 KMnO₄를 ice bath에서 혼합물에 첨가한 후, 35℃의 온도에서 혼합물을 교반하였다. 1시간 동안 교반한 후, 350 mL의 탈이온수와 80 mL의 과산화수소(H₂O₂)를 순차적으로 혼합물에 첨가하여 산화반응을 종결시키고 남아있는 산화제를 제거하였다.
- [0086] 다음으로, GONR의 합성은 MWCNT 2g과 KMnO₄ 10g을 혼합한 것을 제외하고는 상기 FCNT의 제조방법과 동일한 방법으로 제조하였다. 이후 혼합액을 셀룰로오스 여과지로 여과하여 불순물과 산성 용매를 제거하여 FCNT와 GONR를 수득하였다.
- [0088] 2. FCNT 분산액의 제조
- [0089] FCNT를 1200rpm에서 6시간 동안 불 밀링하고 다시 300rpm에서 6시간 동안 불 밀링하였다. 불 밀링 후, 탈이온수를 FCNT에 첨가하여 농도를 40 mg/mL로 조절하고, 준비된 분산액을 horn sonicator(VC 505, Sonics & Materials, USA)로 3시간 동안 초음파 처리하였다. FCNT 분산액은 초음파 처리 후 하이드로겔과 같은 점성을 나타냈다. FCNT 분산액을 탈이온수로 추가로 희석하여 1 mg/mL 용액을 제조하였다.
- [0091] 3. GONR/FCNT/PES 분리막의 제조
- [0092] 0.5 mL의 FCNT 분산액(40 mg/mL)을 PES 지지체(0.2 μm 기공 크기 및 5 cm 직경)에 코팅하고, 60℃에서 3시간 동안 건조하였다. 희석된 GONR 용액을 여과하여 GONR 층을 FCNT 층에 코팅하였다. 0.1 mL GONR 분산액(5 mg/mL)을 100 mL 탈이온수에 희석하고 FCNT 코팅된 PES 지지체를 사용하여 진공 여과한 후 60℃에서 3시간 동안 건조시켰다.
- [0094] <비교예 1> FCNT/PES 분리막
- [0095] 실시예 1의 단계 3에서 GONR층을 코팅하지 않는 것을 제외하고는, 실시예의 분리막과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0097] <비교예 2> GONR/PES 분리막
- [0098] 실시예 1의 단계 3에서 FCNT층을 코팅하지 않는 것을 제외하고는, 실시예의 분리막과 동일한 방법으로 제조하였

다.

- [0100] <실험예 1> 구조 분석
- [0101] 도 1은 실시예에 따른 GONR/FCNT/PES 분리막의 제조방법 및 이에 의하여 제조된 GONR/FCNT/PES 분리막의 개략도를 나타낸다. 폴리에테르설폰(Polyethersulfone; PES) 지지체 상에 FCNT층을 코팅하고, FCNT층 상에 GONR 코팅층을 코팅한 것을 알 수 있다.
- [0103] 다음으로, MWCNT, FCNT, GONR의 형태 및 구조를 투과 전자 현미경(TEM; JEM-F200, JEOL, Japan) 및 전계 방출 주사 전자 현미경(SEM; 7610f-plus, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다.
- [0104] 도 2(a)를 참조하면, MWCNT의 SEM 이미지에서 매크로포어가 있는 MWCNT 번들을 관찰할 수 있었고, MWCNT의 직경은 15 내지 25 nm임을 확인할 수 있다. 다음으로, 도 2(b)를 참조하면, MWCNT를 부분 산화하여 제조한 FCNT의 경우, MWCNT와 같이 다중벽 구조와 다공성 네트워크를 유지함과 동시에, 부분적으로 산화된 영역은 화살표로 표시된 것을 관찰할 수 있다. 다음으로, 도 2(c)를 참조하면, MWCNT를 unzipping하여 제조한 GONR의 경우, 나노리본의 폭은 30 내지 50 nm로 넓어진 것을 확인하였고, GONR로 이루어진 조밀한 네트워크가 존재하는 것을 확인하였다.
- [0105] 다음으로, 실시예에 따른 GONR/FCNT/PES 분리막의 단면을 SEM 이미지를 통하여 관찰하였다. 도 3을 참조하면, 3 μm 두께의 FCNT층이 PES 지지체에 코팅되었고, 상단의 GONR층 두께는 약 200 nm임을 확인하였다. 보다 구체적으로, 다공성 구조인 FCNT층에 비해 GONR층은 selective layer로 작용할 수 있도록 치밀한 층을 형성하였다. 물, 에탄올, 이소프로필알코올(IPA), 황산(H₂SO₄), 수산화나트륨(NaOH)을 포함한 용매에 28일 동안 상기 이중막을 담근 후에도 GONR과 FCNT의 박리가 관찰되지 않았으며, PES, GONR, FCNT층이 안정적으로 코팅됨을 확인하였다.
- [0107] 다음으로, 적층된 GONR층의 층간 간격은 분리능을 결정하는 데 중요하므로 MWCNT, FCNT 및 GONR과 비교하여 GONR/FCNT/PES 분리막의 XRD 패턴을 조사하였다. GONR/FCNT/PES 분리막의 층간 간격 계산을 위해 고해상도 XRD(Smartlab, Rigaku, Japan)를 통하여 1°C의 스캔 속도로 관찰하였다.
- [0108] 도 4를 참조하면, FCNT와 MWCNT는 25.6° 에서 피크를 가져 XRD 패턴에 유사성을 보였는데, 이를 통하여 MWCNT에서 FCNT로의 부분 산화에 의하여 층간 간격 및 구조에 영향을 주지 않아 서로 유사한 구조를 가지면서, 표면에 산소를 포함하는 작용기가 생성된 것을 확인하였다. 다만, FCNT는 MWCNT의 산화로 인한 결정도의 감소로 인해 피크가 MWCNT에 비하여 넓어짐과 동시에 피크의 강도가 감소한 것을 확인하였다. 반면 GONR의 XRD 패턴에서는 11.8° 에서 피크를 보였는데, 이를 통하여 기저면과 가장자리에 산소를 포함하는 작용기가 존재하여 층간 간격이 약 7.5 Å으로 확장되었음을 알 수 있다. 또한, 비교예 1에 따른 FCNT/PES 분리막 및 실시예에 따른 GONR/FCNT/PES 분리막은 FCNT층에 의해 25.6° 에서 피크를 나타내었고, GONR/FCNT/PES 분리막은 GONR층에 의해 11.8° 에서 추가 피크가 관찰되었다. 즉, FCNT 층은 GONR 층의 적층에 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.
- [0110] 다음으로, FCNT의 산화 정도를 측정하기 위하여 XPS 스펙트럼을 관찰하였다. 도 5(a)을 참조하면, 기존의 산화된 CNT의 경우에는 개별화된 CNT의 구조 유지 및 분산을 위하여 표면 처리를 최소화하였기 때문에 산화도가 매우 적은 것을 알 수 있다. 그러나, 도 5(b)를 참조하면, FCNT의 경우에 CNT의 구조를 유지함과 동시에, 매우 높은 0 1s 피크를 나타내는 것으로 보아 기존의 산화된 CNT 대비 산화가 진행되어 많은 수의 산소 작용기를 가지는 것을 확인하였다.
- [0112] 다음으로, MWCNT, FCNT 및 GONR의 다공성 구조는 BET isotherm을 사용하여 관찰하였다. 도 6을 참조하면, FCNT를 함유하는 층(215.3 m²/g)은 MWCNT를 함유하는 층(178.8 m²/g)에 비해 표면적이 넓었으며, 이는 MWCNT의 부분 산화에 의한 내부 표면 노출에 의하여 내부 벽에 질소 기체의 흡/탈착이 가능하기 때문이다. GONR를 함유하는 층(255.6 m²/g)은 표면적이 더 넓은 것을 확인하였다. 이를 통하여 FCNT가 MWCNT의 구조를 유지하면서 산화되었고, GONR층은 FCNT층에 비해 작은 기공이 밀집하여 더 치밀한 구조를 가지는 것을 확인하였다.
- [0114] 다음으로, FCNT의 스캐폴드 구조를 전계 방출 주사 전자 현미경(SEM; 7610f-plus, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 도 7을 참조하면, FCNT의 스캐폴드 구조를 관찰할 수 있고, 이를 통하여 MWCNT가 FCNT로 부분 산화되는 과정에서 3차원 스캐폴드 구조를 가지는 것을 확인하였다. 고농도에서 얽힌(entangle) FCNT들이 나노플레이트를 형성하고, 3차원적인 스캐폴드를 형성함을 확인하였다. 즉, 높은 중형비를 가지는 CNT(4000~40000)와 많은 산소 작용기에 의하여 FCNT는 서로에게 강한 반발력이 발생하고, 볼밀링, 초음파 처리 등의 기계적 혼합공정에 의하여 단순한 응집이나 번들을 형성하기 보다는 자가조립으로 인한 3차원적인 스캐폴드 구조를 형성하는 것을

확인하였다.

[0116] <실험예 2> FCNT 분산액의 분산도 평가

[0117] 도 8 및 도 9는 분산액 내에서 FCNT의 자가 조립 과정 및 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 FCNT의 개략도를 나타낸다. 기존 CNT의 경우 용매에 분산될 경우 개별화된 CNT의 상태로 존재하지만, 본 발명의 FCNT의 경우 고농도로 용매에 분산 시 3차원 다공성 스캐폴드 구조를 가지는 것을 확인하였다. 즉, 엮힌 FCNT 사이 및 3차원 다공성 스캐폴드 외부에 용매들이 존재하게 되며, 이로 인해 FCNT는 고농도에서도 분산 안정성을 가지게 되는 것을 확인하였다.

[0119] 다음으로, 제조된 FCNT 분산액의 분산도를 평가하기 위하여, 제조된 FCNT를 다양한 용매에 용해시켜 관찰하였다.

[0120] 도 10을 참조하면, 기존의 MWCNT 및 MWCNT의 부분 산화를 통하여 수득한 FCNT를 볼 밀링 및 초음파 처리를 통하여 기계적으로 혼합하여 1 mg/mL의 농도로 다양한 용매에 분산시켰을 경우, 분산이 되지 않아 동일 농도에서 입자의 응집이 나타난 MWCNT와 달리, FCNT의 경우에는 이러한 현상이 관찰되지 않았다. 이러한 분산 안정성을 기반으로 물에 40 mg/mL 이상의 고농도로 분산된 분산액을 제조할 수 있으며, 이러한 분산액은 점탄성을 가지는 특징이 있다. 즉, MWCNT의 부분 산화에 의하여 생성된 3차원 스캐폴드 구조의 FCNT에 의하여, 용매의 종류와 관계없이 입자의 응집이 억제되어 분산도가 크게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0122] 다음으로, 점탄성을 가지는 고농도 FCNT 분산액을 이용하여 대면적 필름 제조공정의 일종인 바코팅을 통해 매우 균일한 FCNT 필름의 제조가 가능함을 확인하였다. 도 11(a) 및 도 11(b)를 참조하면, 제조된 FCNT 필름에서는 어떠한 응집도 관찰되지 않았고 15.6 나노미터의 매우 낮은 R_q 를 가지며 매우 균일한 구조를 가짐을 알 수 있다. 또한, 도 11(c)를 참조하면, 제조된 필름은 약 8.5 μm 의 두께를 가짐을 확인할 수 있었으며, 필름의 측면 구조를 통해 CNT의 다공성 구조를 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 균일한 필름의 제조는 FCNT 스캐폴드에 힘이 가해짐에 따라 스캐폴드가 부서지면서 스캐폴드의 나노플레이트들이 배열되어 코팅이 되기 때문인 것을 확인하였다.

[0124] <실험예 3> GONR/FCNT/PES 분리막을 이용한 여과 시험

[0125] 실시예에 따른 GONR/FCNT/PES 분리막의 여과 성능 평가를 위하여 염 및 염료 용액을 10bar에서 dead-end 여과를 사용하여 측정하였다. 0.1M Na_2SO_4 , NaCl, MgSO_4 , MgCl_2 염 및 10 mg/L의 메틸 레드(MR, 269 Da), 메틸렌 블루(MnB, 320 Da), 브릴리언트 블루G(BBG, 854 Da), 로즈 벵갈(RB, 1018 Da) 유기 염료를 프로브 분자로 사용하여 여과 시험을 진행하였다. 막의 유효 면적은 4.52 cm^2 이고 N_2 에 의해 가압하여 10bar에서 여과하였다. 고압 성능 평가를 위해 조절기를 사용하여 가스 압력을 10bar에서 30bar로 높였다. 염의 농도는 이온 프로브 전도체(Hi 9033, Hanna Instruments, USA)를 사용하여 측정하였고, 유기 염료의 농도는 UV-vis 분광법으로 측정하였다.

[0126] 여기서, 투과도(J)는 하기 식 1을 사용하여 계산하였다.

[0127] [식 1]

$$J = \frac{V_p}{t \times A \times \Delta p}$$

[0129] 여기서 V_p 는 투과액의 부피(L), A는 막의 유효 면적(m^2), t는 투과 시간(h), Δ 는 막간차압(bar)을 의미한다.

[0131] 또한, 배제율(Rejection rate; R)은 하기 식 2를 사용하여 계산하였다.

[0132] [식 2]

$$R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} \times 100$$

[0134] 여기서 C_i 는 공급 용액의 농도이고, C_p 는 투과 용액의 농도를 의미한다.

[0136] 다음으로, 실제 조건에서의 막 성능은 교차 흐름 여과 시스템을 사용하여 측정하였다. 10 mg/L BBG를 프로브 분자로 사용하였으며, 막간 압력은 8 bar였다. 상기 식 (1) 및 식 (2)를 이용하여 투과도와 배제율을 계산하였으

며, 막의 유효면적은 7.07 cm²였다.

[0138] 먼저, 0.1M 농도의 Na₂SO₄(Z⁺/Z⁻: 1/2), NaCl(Z⁺/Z⁻: 1), MgSO₄(Z⁺/Z⁻: 1), MgCl₂(Z⁺/Z⁻: 2)의 투과도 및 배제율을 측정하였다. 도 12(a)를 참조하면, 모든 염 용액에서 7 내지 11 LMH/bar 범위의 투과도를 나타내었다. 그러나 GONR 층의 d-spacing(7.5 Å)이 수화된 이온의 반경(Na⁺: 3.79 Å, Mg²⁺: 4.28 Å, Cl⁻: 3.32 Å, SO₄²⁻: 3.79 Å)보다 크기 때문에, 배제율은 20% 미만임을 확인하였다.

[0139] 또한, 10 mg/L 농도의 메틸 레드(MR, 269 Da, 전기적 중성), 메틸렌 블루(MnB, 320 Da, 양전하), 브릴리언트 블루 G(BBG, 854 Da, 음전하), 로즈 벵갈(RB, 1018 Da, 음전하)을 프로브 분자로 사용하여 투과도 및 배제율을 측정하였다. 도 12(b)를 참조하면, 모든 염료에 대해 높은 배제율(~100%)을 나타냈고, GONR층에 풍부한 나노 포어가 존재하기 때문에 염료 분자(19 LMH/bar)의 존재 하에서 순수 투과율(22 LMH/bar)의 86%를 유지하였다. 즉, GONR층의 존재로 인하여 입자의 크기가 큰 유기 염료의 경우 이중막에 의하여 높은 배제율을 나타내는 것을 확인하였다.

[0141] 다음으로, 고압에서 막의 기계적 안정성을 측정하기 위해 10 mg/L BBG 용액을 사용하여 압력을 최대 30bar까지 증가시켜 여과 테스트를 수행하였다. 도 13을 참조하면, 작동 압력이 11bar에서 30bar로 증가함에 따라 유량은 228 LMH에서 467 LMH로 증가했으며, 100% 배제율을 유지하면서 FCNT층이 제공하는 안정적인 기계적 특성을 확인하였다. 즉, 압력이 증가하여도 FCNT층의 얽힌 구조(entanglement) 및 FCNT층과 GONR층의 안정적인 결합에 의하여 기계적 안정성이 유지되는 것을 확인하였다.

[0143] <실험예 4> GONR/FCNT/PES 분리막을 이용한 정용여과 시험

[0144] 실시예에 따른 GONR/FCNT/PES 분리막을 이용하여 염/염료 혼합물의 분리능을 측정하였다. 혼합물은 6 g/L NaCl 용액에 농도가 10 mg/L인 염료(MR, MnB, BBG)를 분산시켜 준비하였다. 수분 투과율 및 배제율은 식 (1), (2)로 구하였으며, 정용여과 분리 계수는 하기 식 3을 사용하여 계산하였다.

[0145] [식 3]

$$SeparationFactor = \frac{1 - R_{NaCl}}{1 - R_{dye}}$$

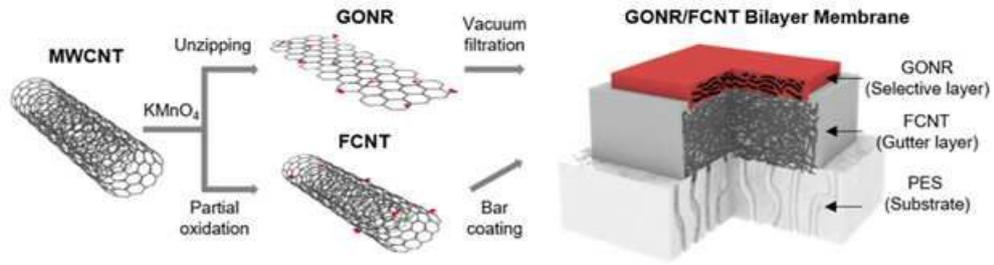
[0148] 먼저, 정용여과 성능은 10bar의 압력으로 dead-end 시스템에서 BBG/NaCl, MnB/NaCl, MR/NaCl을 사용하여 측정하였다. 혼합물은 각각 염료 및 염에 대해 10 mg/L 및 6 g/L의 농도로 제조되었다. 도 14를 참조하면, 각 염료/염 혼합물에서 BBG, MnB 및 MR에 대해 각각 98.4%, 95.3%, 87.7%의 배제율을 나타냈다. 즉, 염 이온이 있는 경우의 배제율은 염 이온이 없는 경우에 비해 약간 감소하였는데, 이는 염의 존재로 인한 염석 효과로 인해 염료의 수화 반경이 감소하고, 삽입된 이온에 의한 GONR의 층간 간격이 확장되기 때문인 것을 확인하였다. 그러나 dead-end 시스템과 실제 이중막을 사용한 경우 모두에서 GONR층의 존재로 인하여 입자의 크기가 큰 유기 염료의 경우 이중막에 의하여 높은 배제율을 나타내는 것을 확인하였다.

[0150] 다음으로, dead-end 시스템에서 염/염료 혼합물의 분리능을 평가하기 위해 정용여과 분리 계수를 측정하였다. 도 15를 참조하면, GONR/FCNT/PES 분리막의 이상적인 분리 계수는 BBG/NaCl, MnB/NaCl, MR/NaCl 혼합물에 대해 각각 853, 122, 95이지만, GONR/FCNT/PES 분리막의 실제 분리 계수는 55.6, 18.5, 6.5로 예상보다 낮은 정용여과 성능을 나타냈다. 그러나, 분리 계수가 7.5, 3.3 및 1.7인 GONR 막에 비해 높은 정용여과 성능을 보여주었다. 이는 고압 및 이온 용액 하에서 GONR층 구조의 변화를 억제하는 FCNT 층의 존재로 인한 것임을 확인하였다.

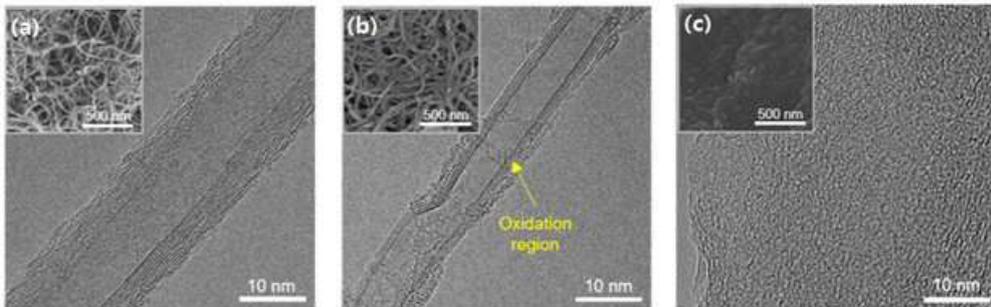
[0152] 요약하면, 본 발명의 분리막 및 이의 제조방법에 따르면, 추가적인 화학적 처리와 화학적 가교에 의하지 않고 기계적 안정성인 우수한 분리막을 제조하여 고압에서도 분리능이 우수한 분리막을 제조할 수 있는 장점이 있다.

도면

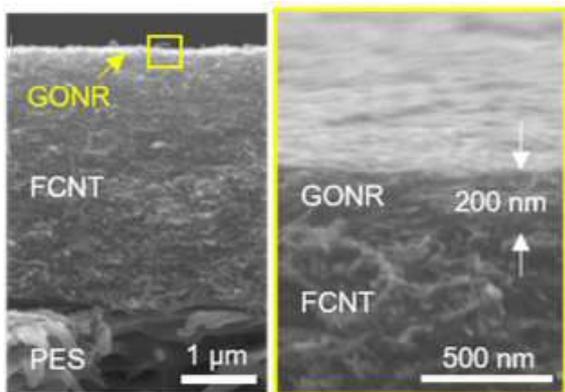
도면1



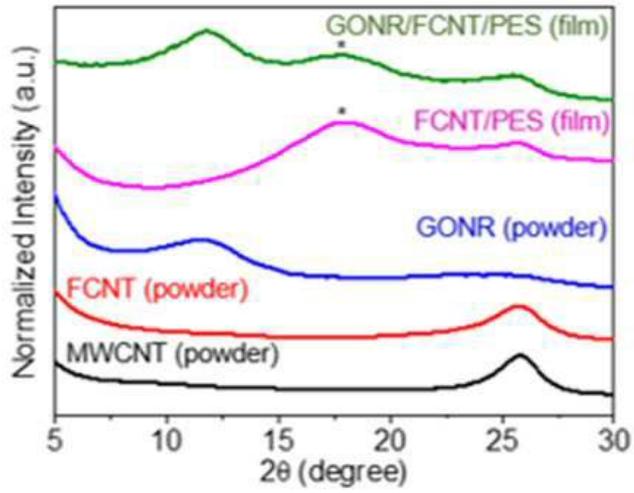
도면2



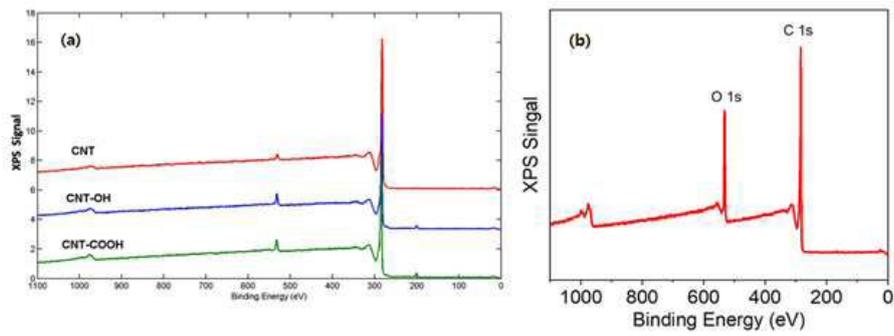
도면3



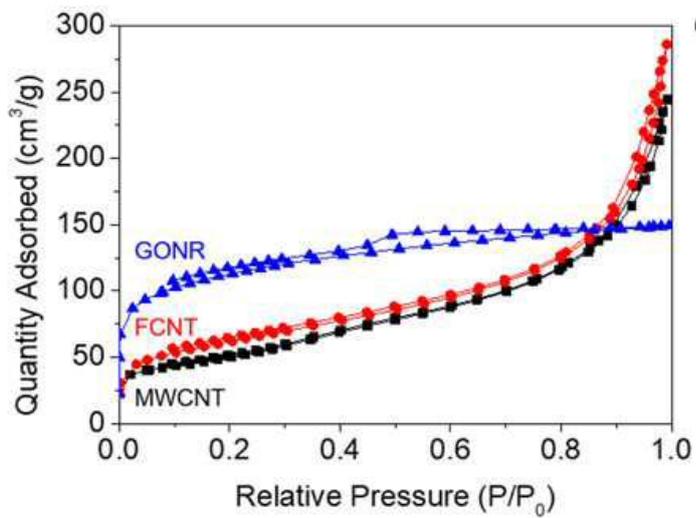
도면4



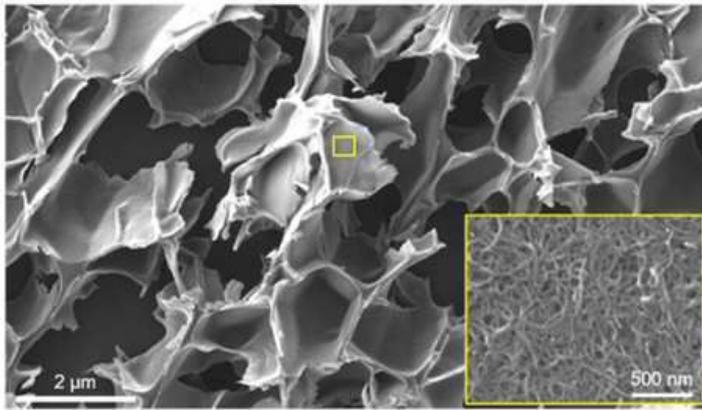
도면5



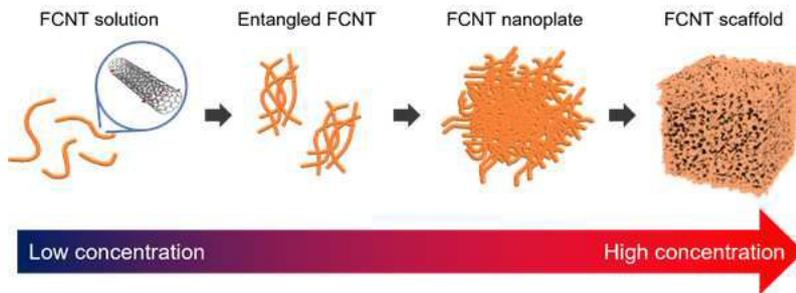
도면6



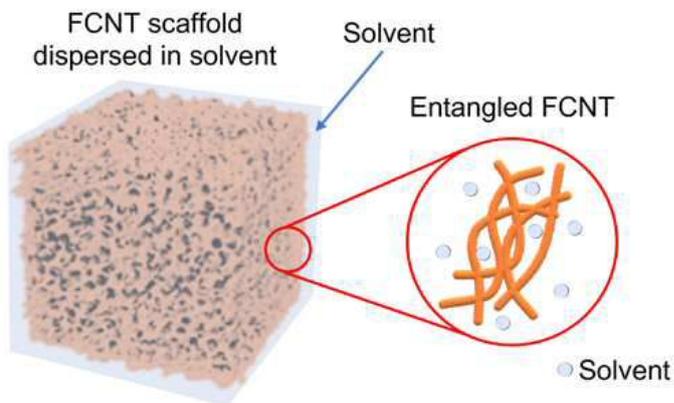
도면7



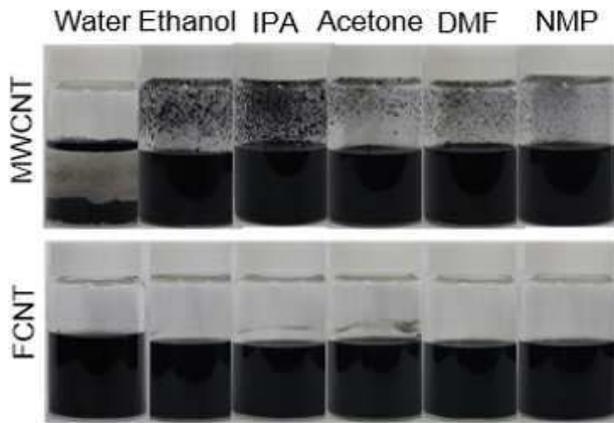
도면8



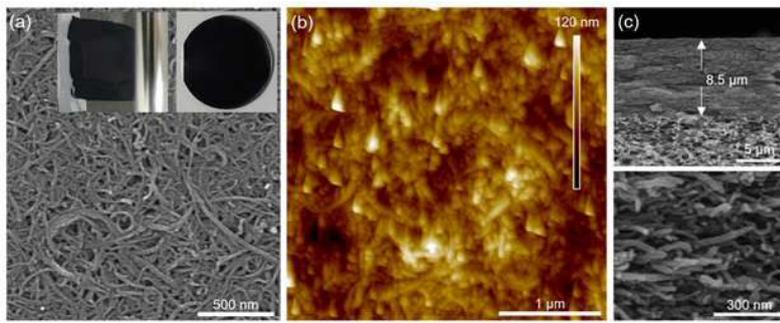
도면9



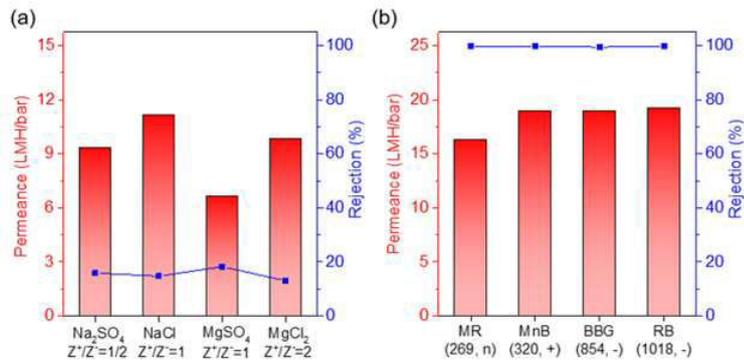
도면10



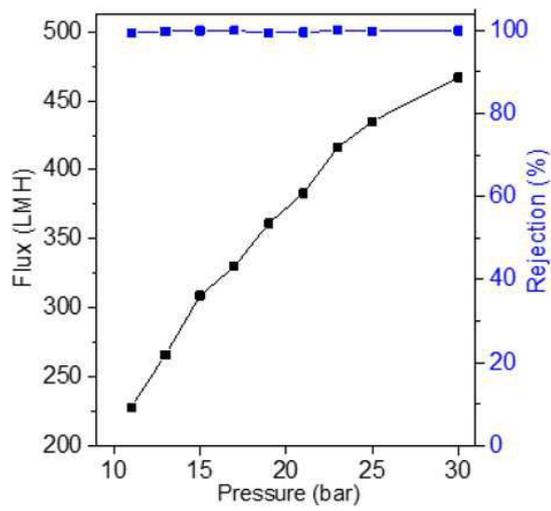
도면11



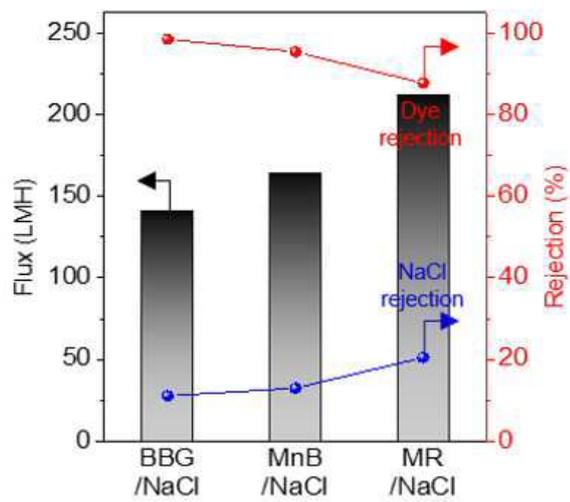
도면12



도면13



도면14



도면15

