

산화철이 기능화된 산화그래핀을 함유한 PAN 나노섬유 복합분리막의 제조 및 수처리용 분리막으로의 활용

장 원 기 · 윤 재 한 · 변 홍 식[†]

계명대학교 화학시스템공학과
(2014년 4월 15일 접수, 2014년 4월 23일 수정, 2014년 4월 24일 채택)

Preparation of PAN Nanofiber Composite Membrane with Fe₃O₄ Functionalized Graphene Oxide and its Application as a Water Treatment Membrane

Wongi Jang, Jaehan Yun, and Hongsik Byun[†]

Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received April 15, 2014, Revised April 23, 2014, Accepted April 24, 2014)

요약: 본 연구에서는, 산화그래핀(GO) 및 산화철이 기능화된 산화그래핀(M-GO)을 용매인 dimethylformamide (DMF)에 초음파분쇄법을 이용하여 완전히 분산시킨 후, 기질고분자인 polyacrylonitrile (PAN)에 첨가하여 전기방사함으로써, 나노섬유 형태의 복합분리막을 제조하였다. 제조된 나노섬유 분리막은 적층수를 변화시켜 기공크기를 조절하였다. Scanning Electron Microscope (SEM) 분석 결과로부터 약 500 nm 크기의 고른 직경분포를 가진 나노섬유 복합분리막이 제조되었음을 확인하였다. 또한, Raman spectroscopy 분석과 Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (EDS) 분석 결과로부터 GO 및 M-GO가 분리막 내에 분산되어 있음을 확인하였다. 최종 나노섬유 복합분리막은 상용막(0.27 μm , 55%)과 유사한 기공특성(0.21~0.24 μm , 40%)을 보여주었으며, 수투과도 측정결과 PAN 막에 비해 약 200% 향상된 성능을 보여주었다. 이러한 결과로부터, 전기방사법으로 제조된 나노섬유 복합분리막은 수처리용 분리막으로서 충분한 활용가능성이 있다고 판단된다.

Abstract: In this study, the nanofiber composite membrane was prepared by electrospinning method with poly(ancrylonitrile) (PAN) and a dispersed solution of graphene oxide (GO) and Fe₃O₄ functionalized graphene oxide (M-GO) in dimethyl formamide (DMF). The pore-diameter of prepared membranes was controlled by change of those layers. It was confirmed with SEM that the nanofiber composite membranes having fiber size of 500 nm were prepared. It was found with Raman spectroscopy and EDS that GO and M-GO were well dispersed on those membranes. Final nanofiber composite membrane showed the similar pore properties (0.21~0.24 μm /pore-size, 40% porosity) with the commercial membrane (0.27 μm /pore-size, 55% porosity) and their water-flux results also showed the 200% higher flux than its PAN membrane. From these results, it was expected that the nanofiber composite membrane prepared by electrospinning method could be utilized as a water-treatment membrane.

Keywords: Water-treatment, Polyacrylonitrile, Electrospinning method, Graphene oxide, Functionalized graphene oxide

1. 서론

최근 급속한 도시화, 산업화에 따른 수질악화와 함께 기후변화에 의한 물부족 현상으로 인해 물산업의 중요성이 강조되고 있다. 특히, 2010년 기준 물산업은 미래

녹색 친환경 성장동력으로 인식되었으며, 이와 더불어 물산업의 핵심소재인 분리막에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있다[1,2]. 수처리용 분리막은 우수한 에너지 효율, 저렴한 투자비용 및 우수한 분리성능 등의 장점을 가지고 있어, 하폐수처리 분야, 정수처리 분야 및 식품 생산 분야까지 그 적용범위가 확대되고 있다. 그러

[†]교신저자(e-mail: hsbyun@kmu.ac.kr)

나, 분리막 공정의 높은 에너지소모와 필연적으로 발생되는 분리막의 오염현상 등으로 인해 다각적인 활용에 제한을 받고있다[3-5]. 최근 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene) 및 산화그래핀(graphene oxide, GO), 나노점토(nanoclay) 등 다양한 나노필러(nanofiller) 소재를 활용하여 기계적 강도 향상, 내오염성 증가, 항균성 부여 등 분리막의 기능성을 부여하는 연구가 활발히 진행되고 있다[3,6-11]. 특히, 산화그래핀의 경우 carboxyl (-COOH), hydroxyl (-OH), aldehyde (CHO) 그룹 등 산화그래핀의 말단 및 내부에 다양한 친수성 그룹들을 포함하고 있어, 수처리 분리막의 첨가물질로 활용할 경우, 친수성을 부여하고, 유기물질에 대한 내오염성 증가에 탁월한 효과가 있다는 연구가 지속적으로 발표되고 있다[10-13].

하폐수처리 분야에서 산화철(Fe_3O_4)을 이용한 다양한 중금속의 제거 연구는 우수한 처리성능과 회수율을 가진다고 보고되었다[14,15]. 그러나 이 재료의 경우 공기 중에 노출되었을 시 쉽게 산화되어 그 기능이 현저히 떨어지는 문제가 발생하고 있어, 이를 보완하기 위해 산화그래핀에 산화철을 도입한 연구가 진행되었으며, 특히, 비소의 경우 약 99.9% 이상 제거가 가능하다고 보고되었다[15]. 따라서 이와 관련된 연구가 지속적으로 증가될 것으로 기대된다.

분리막을 제조하는 방법으로는 NIPS (nonsolvent induced phase separation), VIPS (vapor induced phase separation), TIPS (thermally induced phase separation) 법이 있으며, 재료에 따라 고분자 및 금속막으로 구분되어진다[1]. 나노필러 소재를 고분자 분리막에 도입하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 나노섬유를 제조한 후 이를 활용하는 연구를 진행하였다. 전기방사법은 마이크로미터 이하의 직경을 가진 섬유를 제조하는 공정으로 기존의 알려진 방법들에 비해 운전 설비가 간단하고, 재료의 선택에 제한이 없을 뿐만 아니라, 높은 비표면적, 공극률 및 구조와 크기의 조절이 용이하여 에너지, 환경, 의학 등 다양한 분야에 활용될 것으로 기대된다[16,17]. 전기방사법을 이용한 분리막의 제조는 나노필러소재와 고분자가 분산된 용액을 나노섬유형태로 제조함으로써, 상전이법에 비해 우수한 분산도를 보여줄 것으로 기대된다. 그러나, 대부분의 나노섬유의 경우 취급이 용이하지 않으며, 기계적물성이 현저히 떨어지는 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 나노섬유 분리막의 기계적 물성을 증가시키

는 연구도 더불어 진행하였으며, 산화그래핀과 산화철이 기능화된 산화그래핀을 도입하여 수처리용 분리막으로의 활용가능성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 시약

Graphene oxide (GO) 합성을 위해 natural graphite와 $NaNO_3$ ($\geq 99.0\%$) 및 $KMnO_4$ ($\geq 99.9\%$)는 SIGMA-ALDRICH에서 황산(H_2SO_4 , 98%)은 SAMCHUN, 과산화수소수(H_2O_2 , 35%)는 J.T.Baker에서 각각 구매하여 사용하였다. Fe_3O_4 -GO (M-GO)합성을 위해 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (99.0%)는 SAMCHUN에서 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 는 SIGMA-ALDRICH, HCl (1N)은 DUKSAN, NH_4OH (29%)는 J.T.Baker에서 각각 구매하여 사용하였다. 고분자 나노섬유 분리막에 사용된 기질고분자는 Poly (acrylonitrile) (PAN, MW=100,000, SIGMA-ALDRICH)를 사용하였으며, 용매인 N,N-Dimethyl formamide (DMF)는 DUKSAN에서 구매하여 사용하였다. 비교막으로 사용된 PVdF (Cat. No. ISEQ20200) 막의 경우 Millipore사에서 구매하여 사용하였다.

2.2. GO 및 M-GO 합성

GO의 경우 Hummer's법을 이용하여 제조하였다. Natural graphite 분말과 $NaNO_3$, H_2SO_4 용액을 등근 플라스크에 넣어 교반과정을 거친후 $KMnO_4$ 를 서서히 첨가하여 두 시간 동안 교반하였다. 교반과정이 완료된 graphite 잔류물에 5 vol% 황산용액을 첨가하여 용액상태로 만든 후, H_2O_2 를 첨가하여 노란색의 graphite 분산물을 얻었다. 반응하지 않고 남아있는 잔여물을 제거하기 위해 황산과 과산화수소 용액을 첨가하여 원심분리과정을 진행하였으며, 증류수를 이용하여 수차례 반복하여 세척하였다. 세척과정이 완료된 graphite 분산물질을 진공오븐을 이용하여 상온에서 24시간 이상 완전히 건조시킨 후 갈색 분말형태의 graphite oxide를 합성하였다. 제조된 graphite oxide 분말(100 mg)을 distilled water (D.I. water) (100 mL)에 넣은 후 초음파 분쇄법을 이용하여 완전히 분산시킨다. 분산된 용액을 다시 원심분리과정을 진행하여 분산되지 않은 잔여물을 제거하고, 진공오븐을 이용하여 건조과정을 거친 후 최종적으로 sheet 형태의 graphene oxide (GO)를 제조하였다.

Fe_3O_4 -GO (M-GO) 합성은 위 과정을 통해 제조된

Table 1. Composition Ratio of Electrospinning Solutions

Sample code	PAN (g)	GO (g)	M-GO (g)	DMF (g)
PAN	1	0	0	4
PAN/GO	1.0	0.020		4
PAN/M-GO	1.0		0.020	4

sheet 형태의 GO를 이용하여 제조하였다. 1mg/mL 비율로 분산된 GO 용액(100 mL)에 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.2 g) 과 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.54 g)을 각각 HCl (0.5 mol, 5 mL), D.I. water (10 mL)에 분산시킨 용액을 등근플라스크에 넣어 질소분위기에서 천천히 주입한 후 15분간 교반과정을 진행하였다. NH_4OH 16 mL를 첨가하여 45분간 교반과정을 진행하였으며, 완전히 반응시키기 위해 90°C에서 두 시간 동안 교반을 진행하였다. 반응이 완료된 용액을 에탄올과 D.I. water를 이용하여 수차례 반복하여 세척하였으며, 진공오븐(70°C)에 24시간 이상 건조시킨 후 검정 분말형태의 M-GO를 합성하였다.

2.3. PAN, PAN/GO 및 M-GO 나노섬유 복합분리막 제조

합성된 GO 및 M-GO (~2 wt%) 파우더를 DMF에 각각 넣어 초음파분쇄법을 이용하여 1시간 동안 완전히 분산시킨다. 분산된 용액에 기질고분자인 PAN (1.0 g)을 첨가하여 24시간, 상온에서 교반과정을 통해 완전히 녹인 후 전기방사법을 이용하여 제조하였다. 각각 제조된 전기방사용액의 조성비를 Table 1에 나타내었다. 준비된 용액은 5 mL 주사기에 넣어 30분 이상 수직으로 세워두어 잔류하고 있는 기포를 완전히 제거한 후 사용하였다. KDS100 (KD Scientific Inc.)을 이용하여 방사용액의 주입속도를 조절하였으며, PCS 60K02VIT (CHUNGPA EMT co., Ltd.)를 이용하여 방사전압을 조절하였다. 본 연구에 적용된 전기방사 조건을 Table 2에 나타내었다.

전기방사법으로 제조된 나노섬유 분리막은 기계적 물성이 현저히 떨어지는 문제가 발생한다. 또한, 수처리용 분리막으로 사용하기 위해서는 적절한 기공크기를 가지고 있어야 한다. 따라서, 본 연구에서는 기공크기 조절과 기계적 물성 향상을 위해 제조된 나노섬유 막들을 여러층 겹친 후 후처리 공정을 실시하여 나노섬유 분리막을 제조하였다.

Table 2. Electrospinning Conditions of PANs Nanofiber Membranes

Voltage	Flow rate (mL/h)	TCD	Duration	Needle size
		(Tip to collector distance)		
15 kV	0.9 mL/h	15 cm	5 h	22 gauge

2.3. 구조 및 표면분석

전기방사법으로 제조된 PAN, PAN/GO 및 M-GO 나노섬유 분리막들의 구조 및 표면구조를 확인하기 위하여 Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (E.D.S, Hitachi, S-480)와 Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi, S-480)을 이용하여 비교 분석하였다. Raman spectroscopy (WITec project, alpha 300R)를 이용하여 GO 및 M-GO 도입 여부를 확인하였다.

2.4. 기공특성분석

기공특성을 분석하기 위하여 Porometer (POROLUX 1000, IB-FT GmbH)를 이용하여 평균 기공크기를 측정하였다. 16.0 dynes/cm의 표면장력을 가진 porewick 용액을 이용하여 각 샘플들을 약 30분 이상 충분히 함침시킨 후, 각 샘플의 기공크기를 분석하였다. 이때, 샘플의 유효지름은 25 mm이며, wet down/dry down 방식으로 측정하였다.

기공도(Porosity) 측정은 다음 식(1)을 통해 얻어진다. 드라이오븐에 24시간 완전히 건조시킨 샘플의 무게 (W_{dry})와 부피(V_{dry})를 측정 후, 부탄올(n-butanol, Junsei Chemical Co. Ltd.)에 상온에서 2시간 동안 침지시키고, 필터페이퍼(Filter paper)를 이용하여 표면에 잔류하고 있는 부탄올을 제거한 후, 무게(W_{wet})를 측정하여 기공도를 측정하였다. 모든 실험은 상온에서 진행하였다[18].

$$P(\%) = \frac{W_w - W_d}{\rho_b \cdot V_d} \quad (1)$$

W_w = n-butanol에 함침된 membrane의 무게

W_d = 건조된 membrane의 무게

ρ_b = n-butanol의 밀도

V_d = 건조된 membrane의 부피

2.4. 수투과도 분석

제조된 막들의 수투과도를 분석하기 위해 Fig. 1에

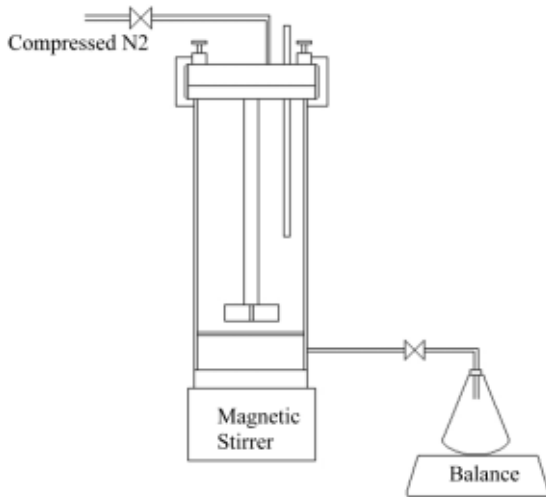


Fig. 1. Schematic diagram of dead-end cell device[18].

나타낸 dead-end cell 장치를 이용하였다. 이때 막의 유효면적은 38.5 cm²이며, cell의 내부는 막 표면에서 발생할 수 있는 오염물질의 적층을 방지하기 위해 magnetic stirrer를 이용하여 200 - 300 rpm으로 회전시키면서 측정하였다. 측정된 압력 범위는 0.1~0.5 bar이며, 상온(25°)에서 distilled water를 사용하여 측정하였다. 비교군으로 사용된 PVDF (milipore) 상용막은 저압에서 수투과성능이 나타나지 않기 때문에, 에탄올과 증류수 (1:1) 용액에 약 1시간 동안 함침시킨 후 수투과도를 측정하였으며, PAN, PAN/GO 및 PAN/M-GO 나노섬유 분리막의 경우 물에 쉽게 젖기 때문에 별도의 공정 없이 실험을 진행하였다. 이때, 수투과도(Q)는 다음 식 (2)에 대입하여 계산하였다.

$$Q(\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}) = \frac{m_x \cdot C_t}{t \cdot A_m} \quad (2)$$

m_x = 투과수의 무게(kg)

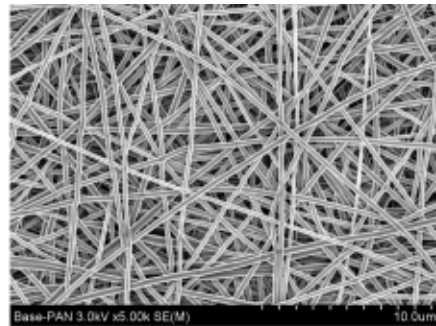
C_t = 온도보정계수

t = 경과된 시간(h)

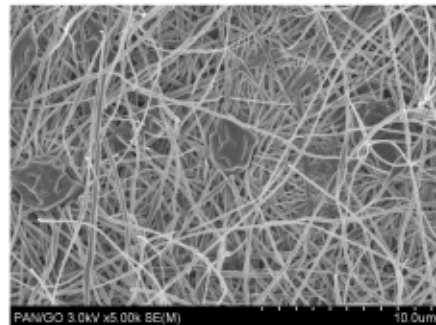
A_m = 막의 유효면적(cm²)

온도보정계수(C_t)의 경우 다음 식 (3)에 의해 계산되어지며, 25°C에서 1에 가까운 값을 나타낸다.

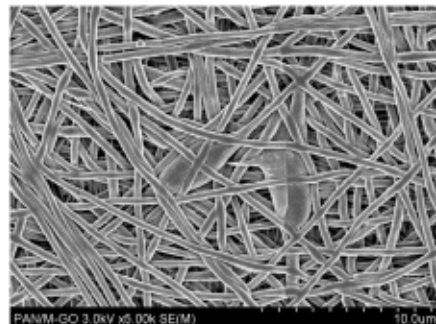
$$C_t = -0.575 \ln T(^{\circ}\text{C}) + 2.85 \quad (3)$$



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM image of prepared membrane (X5000); (a) PAN nanofiber, (b) PAN/GO, and (c) PAN/M-GO.

3. 결과 및 고찰

3.1. PAN, PAN/GO 및 AN/M-GO 나노섬유 복합 분리막 제조

전기방사법으로 제조된 나노섬유 분리막의 표면을 관찰하기 위하여 SEM 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2 (a)의 PAN 나노섬유 분리막의 경우 약 500 nm 크기의 고른 직경 분포를 형성하는 나노섬유가 제조되었음을 확인할 수 있었다. GO 및 M-GO가 도입된 복합분리막에서는 그래핀의 2차원 2-D 형상을 SEM 분석으로는 확인할 수 없었으며,

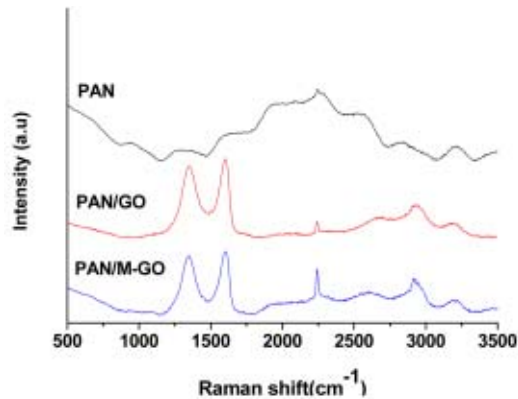
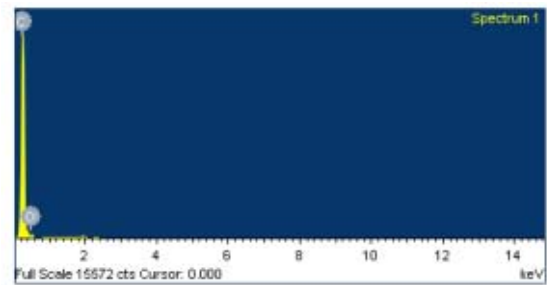


Fig. 3. Raman spectra of prepared membranes.

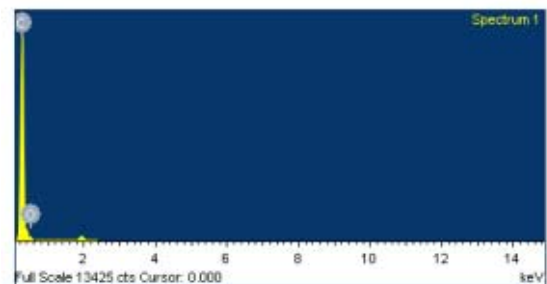
PAN 나노섬유 분리막과 달리 다량의 비드(Bead)가 관찰되어졌다. 이러한 결과는 전기방사용액 제조시 GO 분산용액과 고분자물질 간에 고른 분산이 이루어지지 않아 발생한 것으로 예상되어지며, 또한, GO가 함유하고 있는 다양한 기능기들과 PAN 고분자 내부에 nitrile (-CN) 그룹 간에 상호작용으로 미약하지만 특정한 결합이 형성되어, 그림과 같이 비드형태가 관찰되어진 것으로 추정된다. 그러나 이를 확인하기 위해서는 다양한 보완실험이 필요하다고 판단된다.

일반적으로 Raman spectroscopy를 이용하여 그래핀 물질의 도입여부를 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 GO의 도입 여부를 분석하기 위하여 Raman 분석을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PAN/GO의 경우 D-band는 1352 cm^{-1} 에서, G-band는 1601 cm^{-1} 에서 각각 관찰되어졌으며, PAN/M-GO의 경우 1349 cm^{-1} , 1603 cm^{-1} 에서 각각 관찰되어졌다. 위 결과로부터, Hummer's법으로 제조된 GO와 M-GO가 PAN 나노섬유에 도입되어 있음을 확인할 수 있으며, 이전연구에서 제조된 GO sheet의 D, G-band peak ($1,353\text{ cm}^{-1}$, $1,594\text{ cm}^{-1}$)와 유사한 범위 분포를 가지므로[10,11], 본 연구에서 GO가 안정적으로 합성된 것을 확인할 수 있었다.

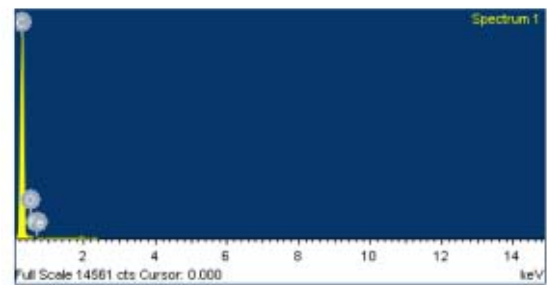
Raman 분석과 더불어 EDS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4 (c)의 PAN/M-GO 나노섬유 복합분리막의 경우 Fe 원소는 C, O함량에 비해 약 1% 범위 내에 측정되어졌다. 이러한 결과는 산화철이 기능화된 M-GO가 첨가되어 있다는 것을 확인할 수 있는 결과이다. 또한, 기질고분자인 PAN에 약 2 wt% 첨가된 M-GO의 함량 중 산화철이 가지는 비율과



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. E.D.S. results of prepared membranes; (a) PAN nanofiber, (b) PAN/GO, and (c) PAN/M-GO.

유사한 범위에 속한다. 따라서, 제조된 나노섬유 분리막에 첨가제인 M-GO가 분산되어 있음을 보여주고 있다.

3.2. 기공특성 분석 및 수투과도 분석

전기방사법으로 제조된 PAN 나노섬유 분리막들의 수처리용 분리막 활용가능성을 조사하기 위해 기공특성분석을 진행하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 적절한 기공크기의 조절을 위해 나노섬유 분리막의 적층수를 변화시켰으며, 약 8-layer로 제조시 상용막과 비교하여 유사한 기공특성을 가진다는 것을 확인하였다. 제조된 나노섬유 분리막의 기공크기는 약 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 까지 조절이 가능하였으며, 기공도는 약 40~45%로 상용막의 약 85% 수준으로 측정되어졌다. 나노섬유 분리막의 적층수를 증가함에 따라 기공크기가 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며, 결과적으로 제조된 샘플들이 상용

Table 3. The Pore Characteristics With Various Layer Numbers of PAN Nanofiber

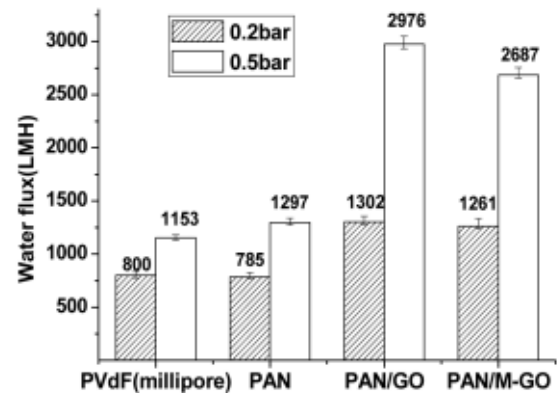
Sample code	Thickness (μm)	Avg. diameter (μm)	Porosity (%)
PAN (4-layer)	55 ~ 60	0.35 ± 0.03	47.0 ± 5.0
PAN (8-layer)	105 ~ 110	0.21 ± 0.01	43.0 ± 7.0
PAN/GO (8-layer)	103 ~ 112	0.22 ± 0.01	41.0 ± 3.0
PAN/M-GO (8-layer)	105 ~ 115	0.24 ± 0.01	40.0 ± 5.0
PVdF (MILLIPORE)	105 ~ 107	0.27 ± 0.02	55.0 ± 5.0

막과 유사한 기공특성을 보유하고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

제조된 나노섬유 복합분리막들의 수처리 분리막으로의 활용가능성을 조사하기 위하여 Fig. 1에 도식화된 dead-end cell 장치를 이용하여, 수수투과도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. PAN, PAN/GO 및 M-GO 나노섬유 복합분리막들의 경우 상당히 높은 친수성을 보유하고 있어, 물과의 친화성이 높아 별도의 wetting 공정이 요구되지 않는다. 표면의 친수화도를 측정하기 위하여, contact angle 분석을 진행했을 시, 약 10초 이내에 분리막 내부에 물이 스며들어 측정하기가 용이치 않았다. 그러나, PVdF (Millipore)막의 경우 소수성 성질을 가지고 있어, 비교적 낮은 압력하에서는 수투과도가 측정되지 않았다. 따라서, 에탄올과 물의 혼합용액을 이용하여 30분 이상 함침시킨 후 수투과도를 측정하였다. 함침된 분리막은 cell 내에 넣어 약 30분 가량 운전을 실시하여, 에탄올을 완전히 제거하는 공정을 진행하였다. PVdF 상용막과 PAN 나노섬유 분리막의 수투과도 비교결과에서 비교적 작은 기공크기와 낮은 기공도에 비해 유사한 값을 보여주고 있으며, 다양한 친수성 그룹을 가진 GO의 소량 도입으로 수투과도가 약 200% 증가한 것을 확인하였다. 위 결과로부터, GO의 도입은 기타 여러 첨가물 대비 약 2 wt% 첨가만으로 탁월한 수투과도 결과를 얻을 수 있으며, 수처리용 분리막으로 나노섬유 복합분리막의 우수한 활용가능성을 시사해 주고 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 분리막의 기능성 향상을 위해 활용되

**Fig. 5.** Water-flux results of prepared membranes.

고 있는 나노필러소재 중 GO를 도입하여 고분자물질과 함께 전기방사함으로써, 수처리용 나노섬유 복합분리막을 제조하고 그 활용가능성을 조사하였다. 기공크기 조절과 기계적 물성을 향상을 위해 분리막을 여러층 겹친 후, 후처리 공정을 진행하여 약 0.2 μm 범위까지 기공크기를 조절하였으며, 상용막에 약 85% 수준의 기공도를 확보하였다. SEM 및 Raman 분석결과부터 GO의 도입여부를 확인하였으며, 산화철이 기능화된 GO의 합성여부와 분리막의 도입여부를 EDS분석을 통해 확인할 수 있었다. 제조된 분리막의 수투과도 분석에서 상용막에 비해 약 200% 이상 향상된 수투과 특성을 확인하였으며, 이 결과로부터 GO의 소량도입과 전기방사법은 수처리용 분리막제조에 충분한 활용가능성이 있다고 판단된다. 또한, 산화철이 기능화된 산화그래핀(M-GO)의 경우에도 역시 수투과도 증가에 우수한 성능을 보여주고 있다. 그러나, GO 및 M-GO의 도입에 따른 수처리용 분리막 가능성 조사는 수투과도 분석과 함께, 제거율, 내오염성, 중금속 흡착 실험 등 다양한 보완실험이 병행되어야 하며, 추후 연구에 반영할 계획이다.

감 사

본 연구는 2014년 1학기 계명대학교 대학원 학생 학술연구 장학금에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. B. J. Cha and S. D. Chi, "Polymeric Membrane for Water Treatment", *Polymer Science and Technology*, **22**(6), 553 (2011).

2. J. T. Kim, H. Y. Hwang, B. P. Hong, and H. S. Byun, "The Background and Direction of R&D Project for Advanced Technology of Wastewater Treatment and Reuse", *Membrane Journal*, **21**(3), 277 (2011).
3. C. A. Mecha and V. L. Pillay, "Development and evaluation of woven fabric microfiltration membranes impregnated with silver nanoparticles for potable water treatment", *Journal of Membrane Science*, **458**(15), 149 (2014).
4. K. Praneeth, S. K. Bhargava, J. Tardio, and S. Sridhar, "Design of novel ultrafiltration system based on robust polyphenylsulfone hollow fiber membranes for treatment of contaminated surface water", *Chemical Engineering Journal*, **248**, 297 (2014).
5. N. Phao, E. N. Nxumalo, B. B. Mamba, and S. D. Mhlanga, "A nitrogen-doped carbon nanotube enhanced polyethersulfone membrane system for water treatment", *Physics and Chemistry of the Earth*, **66**, 148 (2013).
6. H. D. Lee, Y. H. Cho, and H. B. Park, "Current Research Trends in Water Treatment Membranes Based on Nano Materials and Nano Technologies", *Membrane Journal*, **23**(2), 101 (2013).
7. C. Y. Lai, A. Groth, S. Gray, and M. Duke, "Enhanced abrasion resistant PVDF/nanoclay hollow fibre composite membranes for water treatment", *Journal of Membrane Science*, **449**, 149 (2014).
8. Y. B. Baek, C. L. Kim, D. K. Seo, T. W. Kim, J. S. Lee, Y. H. Kim, K. H. Ahn, S. S. Bae, S. C. Lee, J. L. Lim, K. H. Lee, and J. Y. Yoon, "High performance and antifouling vertically aligned carbon nanotube membrane for water purification", *Journal of Membrane Science*, **460**, 171 (2014).
9. Md. A. Rahman and G. S. Chung, "Synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties", *Journal of Alloys and Compounds*, **581**, 724 (2013).
10. W. D. Chen, H. M. Jung, W. G. Jang, B. P. Hong, and H. S. Byun, "Preparation and characterization of Poly (vinylidene fluoride)/Graphene oxide composite membrane for MF application", *Advanced Materials Research*, 726-731, 1715 (2013).
11. H. M. Jung, W. D. Chen, W. S. Yang, and H. S. Byun, "Study on the PVdF Nanofibers and Graphene Oxide Hybrid Membrane", *Membrane Journal*, **23**(3), 204 (2013).
12. C. A. Crock, A. R. Rogensues, W. Q. Shan, and V. V. Tarabara, "Polymer nanocomposites with graphene-based hierarchical fillers as materials for multifunctional water treatment membranes", *Water Research*, **47**, 3984 (2013).
13. J. W. Lee, H. R. Chae, Y. J. Won, K. B. Lee, C. H. Lee, H. H. Lee, I. C. Kim, and J. M. Lee, "Graphene oxide nanoplatelets composite membrane with hydrophilic and antifouling properties for wastewater treatment", *Journal of Membrane Science*, **448**, 223 (2013).
14. H. Jabeen, K. C. Kemp, and V. Chandra, "Synthesis of nano zerovalent iron nanoparticles - Graphene composite for the treatment of lead contaminated water", *Journal of Environmental Management*, **130**, 429 (2013).
15. V. Chandra, J. S. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I. C. Hwang, and K. S. Kim, "Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal", *ACS Nano*, **4**(7), 3979 (2010).
16. A. A. Taha, Y. N. Wu, H. T. Wang, and F. T. Li, "Preparation and application of functionalized cellulose acetate/silica composite nanofibrous membrane via electrospinning for Cr(VI) ion removal from aqueous solution", *Journal of Environmental Management*, **112**, 10 (2012).
17. W. G. Jang, J. Hou, and H. S. Byun, "Preparation and characterization of PVdF nanofiber ion exchange membrane for the PEMFC application", *Desalination and Water Treatment*, **34**, 315 (2011).
18. W. G. Jang, K. S. Jeon, and H. S. Byun, "The preparation of porous polyamide-imide nanofiber membrane by using electrospinning for MF application", *Desalination and Water Treatment*, **51**(25-27), 5283 (2013).