

## 다층박막적층법을 이용한 담수화용 그래핀 나노복합체 분리막 개발

유 혜 원<sup>\*,\*\*</sup> · 송 준 호<sup>\*</sup> · 김 창 민<sup>\*</sup> · 양 은 태<sup>\*</sup> · 김 인 수<sup>\*,\*\*,\*†</sup>

\*광주과학기술원 지구환경공학부, \*\*광주과학기술원 글로벌담수화연구센터  
(2018년 2월 1일 접수, 2018년 2월 26일 수정, 2018년 2월 27일 채택)

### Development of Graphene Nanocomposite Membrane Using Layer-by-layer Technique for Desalination

Hye-Weon Yu<sup>\*,\*\*</sup>, Jun-Ho Song<sup>\*</sup>, Chang-Min Kim<sup>\*</sup>, Euntae Yang<sup>\*</sup>, and In S. Kim<sup>\*,\*\*,\*†</sup>

\*School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

\*\*Global Desalination Research Center, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

(Received February 1, 2018, Revised February 26, 2018, Accepted February 27, 2018)

**요 약:** 정삼투법을 이용한 해수담수화는 역삼투 공정에 비해 에너지 절감이 가능하여 해수담수화 차세대 기술로 주목받고 있다. 막을 기반으로 하는 수처리 분야에서 분리 성능을 향상시키고 새로운 기능을 부여하기 위해, 고분자 매트릭스에 필러인 나노물질을 삽입하는 박막 나노복합체 분리막(thin film nanocomposite, TFN) 개발에 대한 연구가 요구되고 있다. 본 연구에서는 딥 코팅(dip coating) 방법을 기반으로 한 다층박막적층법(Layer-by-layer, LBL)을 이용하여 산화그래핀(graphene oxide, GO)의 나노 적층구조를 제어하여, 정삼투 공정에서의 높은 안정성 및 높은 수투과도 및 염 제거, 낮은 염 역확산을 갖는 그래핀 나노복합체 분리막을 개발하고자 하였다. 정삼투 공정의 성능 향상을 위한 산화그래핀의 환원 반응시간과 LBL 딥 코팅 적층 수의 최적화를 통해, 수투과도 2.51 LMH/bar, 물분자 선택성 8.3 L/g, 염 제거율 99.5%를 갖는 나노복합체 분리막을 개발하였다. 이는 상용화된 CTA FO 분리막보다 수투과도는 10배, 물분자 선택성은 4배 높게 향상되었으며, 염 제거율은 비슷한 수준으로 나타났다.

**Abstract:** Forward osmosis (FO) desalination system has been highlighted to improve the energy efficiency and drive down the carbon footprint of current reverse osmosis (RO) desalination technology. To improve the trade-off between water flux and salt rejection of thin film composite (TFC) desalination membrane, thin film nanocomposite membranes (TFN), in which nanomaterials as a filler are embedded within a polymeric matrix, are being explored to tailor the separation performance and add new functionality to membranes for water purification applications. The objective of this article is to develop a graphene nanocomposite membrane with high performance of water selective permeability (high water flux, high salt rejection, and low reverse solute diffusion) as a next-generation FO desalination membrane. For advances in fabrication of graphene oxide (GO) membranes, layer-by-layer (LBL) technique was used to control the desirable structure, alignment, and chemical functionality that can lead to ultrahigh-permeability membranes due to highly selective transport of water molecules. In this study, the GO nanocomposite membrane fabricated by LBL dip coating method showed high water flux ( $J_w/\Delta \pi = 2.51$  LMH/bar), water selectivity ( $J_w/J_s = 8.3$  L/g), and salt rejection (99.5%) as well as high stability in aqueous solution and under FO operation condition.

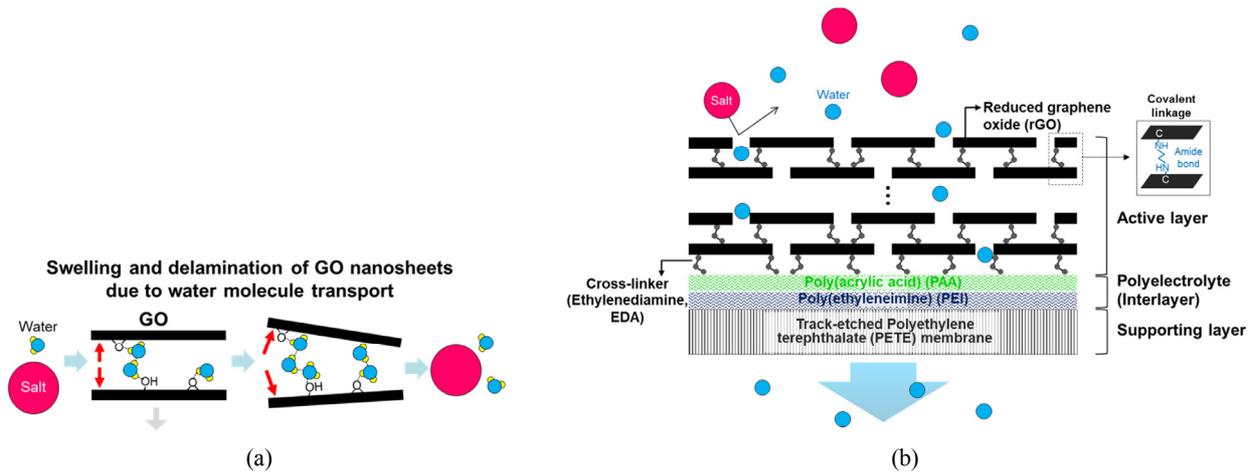
**Keywords:** Forward osmosis (FO), Thin film nanocomposite membrane (TFN), Graphene oxide (GO), Layer-by-layer (LBL), Dip coating

## 1. 서 론

정삼투법(Forward osmosis, FO)을 이용한 해수담수

화는 해수에 비해 농도가 높은 유도용액을 사용하여 삼투현상의 원리와 반투과성 막을 이용하여 물과 염의 분리를 매우 낮은 에너지 소비로 수행하는 방식으로 역삼

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [iskim@gist.ac.kr](mailto:iskim@gist.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0002-6016-5267>)



**Fig. 1.** Schematic diagram of (a) disintegration problem of GO membranes in aqueous solutions and (b) thin film nanocomposite membrane fabricated by layer-by-layer technique suggested in this study.

투 공정에 비해 에너지 절감이 가능하여 해수담수화 차세대 기술로 주목받고 있다. 하지만 기존 고분자 기반의 FO 분리막은 비대칭적인 구조 및 소재의 한계 때문에 낮은 선택적 수투과도로 인한 성능 향상의 기술적 한계가 있다[1]. 막을 기반으로 하는 수처리 분야에서 분리 성능을 향상시키고 새로운 기능을 부여하기 위해, 고분자 매트릭스에 필러 물질을 삽입하는 혼합 매트릭스 분리막(mixed matrix membranes, MMMs)이 연구되고 있다[2]. 최근에는 필러로 금속 나노입자, 제올라이트, 카본 나노튜브,  $\text{TiO}_2$ , 그래핀, 아쿠아포린 등의 다양한 나노 신소재들을 활용한 박막 나노복합체 분리막(thin film nanocomposite, TFN) 개발에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[3,4].

다양한 나노물질 중에서 그래핀(graphene)은 탄소 원자들의  $sp^2$  결합으로 이루어진 벌집모양의 2차원 평면 구조 탄소 동소체로, Molecular dynamics 모델링에서 그래핀 단일층이 선택적으로 물분자를 투과시키는 반투막으로 사용될 수 있음이 입증되었다. 그래핀 단일층에 수소 및 수산화기로 기능화된 Å 단위의 단일 막공에 의해 수투과 및 염(salt)의 제거가 일어나고, 기존의 고분자 기반의 역삼투 막 및 zeolite를 이용한 복합막과 성능을 비교하였을 때, 염 제거율은 99% 이상 높은 수준으로 유지하면서 수투과도는 이론적으로 적게는 100배에서 크게는 1000배( $39\text{--}66 \text{ L/cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ )까지 증가할 수 있음을 밝혀내었다[5].

적층된 산화그래핀(graphene oxide, GO) 분리막에서 물분자는 GO 나노시트 사이의 연결된 나노채널을 통

해 이동하며, 친수성인 산화된 가장자리보다 소수성인 비산화 표면에서 보다 빠르게 통과한다[6]. GO 나노채널보다 작은 이온들은 확산현상 보다 빠르게 이동하며, 크기 배제가 주된 여과 매커니즘이다. 하지만 GO 나노시트만으로 적층하였을 경우, 건조된 상태에서는 시트 사이의 *d*-spacing 간격은 0.85 nm에서 수용액 내에서는 1.31 nm로 증가한다[7]. 이는 물분자가 GO 나노시트 사이에 들어가 표면에 포함된 산소 기능기(hydroxyl, epoxy, carbonyl, carboxyl groups)와 수소결합이나  $\pi$ - $\pi$  결합을 하여 그래핀 시트 사이의 나노채널이 팽창 및 분리되고 결국 적층 구조가 와해되어 수용액 안에서 GO 필름이 박리(delamination)되는 현상을 일으킨다(Fig. 1(a)). 그래서 높은 수투과도의 특성에도 불구하고 분리막으로 적용하기 어려운 단점이 있다[8,9].

따라서 GO 나노시트를 환원시켜 산소 기능기를 탈락시키거나 고분자 전해질 및 가교 결합제(cross-linker) 등을 삽입하여 수용액 내 GO 필름의 안정성을 향상시킬 수 있는 연구가 진행되고 있다[10,11]. GO 나노복합체 분리막은 GO 나노입자 및 기타 첨가물을 단순히 혼합하여 일반적으로 진공 여과법(vacuum filtration)으로 단시간 내 제작이 가능하나[12], 2차원 평면 구조의 GO 나노시트가 무작위적인 방향으로 배열되어 단위 부피당 집적할 수 있는 양이 한정적이고 물질의 고유특성을 유지하기 어려운 문제점이 있다[13]. 반면에 다층 박막적층법(layer-by-layer, LBL)은 수용액 내 양/음으로 상반된 대전 특성을 가지는 다양한 나노소재 물질을 정전기적 상호 인력(electrostatic interaction)을 이용하

여 특정 지지체 위에 다층 구조의 초박막 형태로 제조할 수 있는 방법이다. 또한 각각의 층에 원하는 다양한 물질을 삽입시킬 수 있어 원하는 특성을 부여하고 효과적으로 나노 구조를 제어할 수 있는 장점을 가지고 있다 [13,14]. 하지만 정전기적 상호 인력만을 이용하여 GO 나노시트를 적층할 경우[11] 이온 강도가 높은 해수를 적용하였을 때 나노 구조가 와해될 가능성이 있음에도 불구하고, 물분자만 선택적으로 투과시킬 수 있는 해수 담수화용으로 적합한 GO 나노채널을 가진 다층박막적층법을 이용한 분리막에 대한 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 딥 코팅(dip coating) 방법을 기반으로 한 다층박막적층법을 이용하여 나노 적층 구조를 제어하여, 정삼투 공정에서의 높은 안정성 및 높은 수투과도(water permeability) 및 염 제거(salt rejection), 낮은 염 역확산(reverse salt flux)을 갖는 그래핀 나노복합체 분리막을 개발하고자 하였다. 이를 위해 GO 나노시트와 가교 결합제의 화학 결합 강화를 위한 다층박막적층 구조의 디자인, FO 운전시 수용액 내 나노복합체 분리막의 안정성, 정삼투 공정의 성능 향상을 위한 환원 반응 시간과 LBL 딥 코팅 적층 수 등을 최적화하여 분리막의 특성 평가 및 랩스케일의 FO 공정에서의 성능 평가를 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 다층박막적층법을 이용한 그래핀 나노복합체 분리막 제작

본 연구에서는 비대칭(asymmetric) 분리막 지지층(support layer)의 구조인자(structural parameter, S) 최소화화에 따른 내부 농도분극(internal concentration polarization, ICP) 감소 및 수투과도 향상을 목표로 막공비틀림(tortuosity) 인자(수직 막공인 경우 1.0 값을 가짐)를 최소화하기 위해[15] PETE 트랙-에치드(track-etched) 멤브레인을 사용하였다(Fig. 1). Polyethylene terephthalate (PETE) 멤브레인 필터(SterliTech (PET 0147100), 막공 크기 0.1  $\mu\text{m}$ )의 표면 음전하를 증가시키기 위해 1.5 M NaOH를 45°C에서 20분간 침지하여 가수분해 반응을 한 후, 증류수로 세척하여 다공성 고분자 지지체로 사용하였다. 그 위에 GO 나노시트와 PETE 지지층 멤브레인 사이에 카르복실기 다량 노출 및 결합력 강화를 위하여[14] 고분자 전해질 층인 양이온성의 0.1% polyethyleneimine (PEI)(pH 10.6)와 음이

온성의 0.1% polyacrylic acid (PAA)(pH 3.5)를 교대로 50 mm/min 속도로 딥 코팅한 후 증류수로 세척하고, 80°C에서 15분간 건조하였다. 표면 개질된 PETE 지지체를 cross-linker인 0.2 M ethylenediamine (EDA)와 2 시간 동안 초음파 처리된 0.1 mg/mL GO를 본 연구에서 개발한 딥 코팅 반응기로 한쪽 면만 85 mm/min의 속도로 교대로 적층하여 나노복합체 분리막을 제조하였다. 각 단계마다 증류수로 세척하여 반응하지 않은 EDA 및 GO를 제거하였다. 다층박막적층 후에 10 mg/mL의 (3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC · HCl)과 20 mg/mL N-Hydroxysuccinimide (NHS)의 혼합물에 GO 분리막을 상온에서 12시간 침지시켜 공유결합을 유도한 후, 증류수로 세척 후 상온에서 건조하였다. Hydriodic acid (HI) 증기로 GO 분리막을 환원시켜 최종적으로 rGO 나노복합체 분리막을 제조하였다.

### 2.2. 정삼투 분리막의 특성 및 성능 분석

rGO 나노복합체 분리막의 표면 접촉각은 goniometer (Phoenix 300, Surface Electro Optics Co.), 표면 및 단면 형태는 scanning electron microscopy (SEM, S-4700, Hitachi)를 이용하여 측정하였다.

개발된 그래핀 나노복합체 분리막의 FO 성능 평가를 하기 위하여 랩스케일 여과시스템을 제작하여 유효면적 3  $\text{cm}^2$ 의 분리막을 테스트 하였다[16]. 수투과도(water flux,  $J_w$ ) 및 염 역투과도(reverse salt flux,  $J_s$ ) 측정을 위하여 공급수(feed solution)는 증류수, 유도용액(draw solution)은 1 M NaCl ( $\Delta \pi = 48.75 \text{ bar}$ )을 200 mL/min의 유속으로 순환시켜 공급수로 투과되는 NaCl의 농도를 전기전도계로 측정하였다.

$$J_w = \Delta m / A \cdot t \quad (1)$$

$J_w$  : 수투과도

$\Delta m$  : 유도용액 무게 변화량

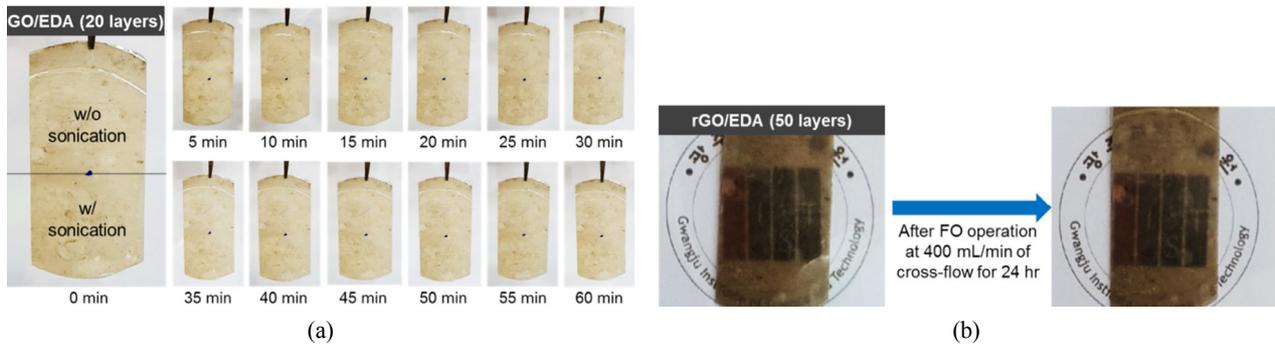
A : 분리막 유효면적

t : 운전시간

$$J_s = [C(V_0 - J_w \cdot A \cdot t) - C_0 \cdot V_0] / A \cdot t \quad (2)$$

$J_s$  : 염역투과도

$V_0$  : 공급수 초기 부피



**Fig. 2.** Stability test of GO and rGO nanocomposite membranes in aqueous solution; (a) After physical stimulation by ultrasonication for 1 h, (b) After FO operation at 400 mL/min of cross-flow for 1 d.

$C_0$  : 공급수 초기 NaCl 농도

$C$  : 운전 후 공급수 NaCl 농도

염 제거율(salt rejection)측정을 위하여 공급수는 10 mM NaCl, 유도용액은 1 M dextrose를 200 mL/min의 유속으로 순환시켜 유도용액으로 투과되는 NaCl의 농도를 전기전도계로 측정하였다.

$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100 \quad (3)$$

$R$  : 염 제거율

$C_f$  : 공급수 초기 NaCl 농도

$C_p$  : 유도용액으로 투과된 NaCl 농도

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 그래핀 나노복합체 분리막의 수용액 내 안정성 평가

GO의 높은 친수성으로 인해 물분자 유입시 나노시트 간의 결합력이 부족하여 수용액 상태에서 필름이 와해되는 단점을 개선하여 다층박막적층 구조로 코팅된 GO 및 rGO 필름의 수용액 내 안정성을 확보하기 위하여, 공유결합을 이용해 두 개 이상의 분자를 화학적으로 연결시키는 가교제를 이용하였다(Fig. 1). 특히 ethylenediamine (EDA)를 삽입하여 가교 결합 반응(cross-linking)을 하였을 경우,  $d$ -spacing이 0.91 nm (건조)와 0.93 nm (수용액)로 별 차이를 보이지 않기 때문에[7], GO 나노채널 간격 조절과 물분자 선택적 투과 및 염 제거를 위해 EDA를 선정하여 다층박막적층 구조를 형성하였다.

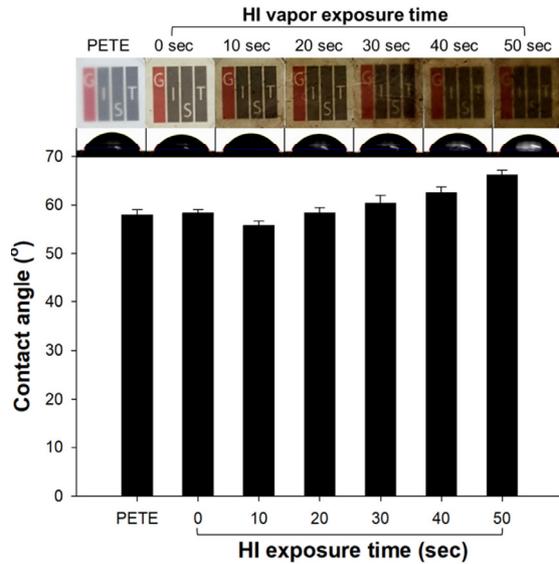
GO 표면의 카르복실기(-COOH) 및 수산화기(-OH)가

양쪽 끝에 아민기를 포함한 이아민 단량체(diamine monomer)인 EDA의 가교 결합은 (1) 수소결합(GO의 산소포함 기능기와 아민 분자간 결합,  $C-OH \cdots H_2N-R$ ), (2) 이온결합(GO 층의 약산성 부분에 의한 아민기의 양성자화(protonation),  $-COO^+H_3N-R$ ), (3) 공유결합(축합반응(condensation) 및 친핵성 치환반응(nucleophilic substitution)에 의한 GO의 산소포함 기능기와 아민 분자간 결합)으로 구성된다[7].

FO 공정 적용을 위해서 나노복합체 분리막은 표면과 유속 흐름사이에 발생하는 전단응력(shear stress)에 대한 안정성을 가져야 한다[17]. EDA 가교제를 이용하여 GO 나노시트를 교대로 20회 딥 코팅하고 초음파로 물리적인 자극(60 Hz, 1시간)을 인가하거나, 이 나노복합체 분리막을 rGO로 환원하고 400 mL/min의 cross-flow로 하루 동안 랩스케일 FO공정을 운전하였을 때도 물분자 투과에 따른 그래핀 나노복합체 분리막의 박리현상은 관찰되지 않았다(Fig. 2). 이는 PETE 지지체 표면, PEI/PAA 고분자 전해질 중간층, GO/rGO 나노필름 간의 강력한 나노구조 결합을 의미한다. 특히 LBL 딥 코팅 단계에서 정전기적 인력으로 교대로 적층된 GO 나노시트와 EDA의 결합을 EDC/NHS 반응을 통해 아마이드 결합(amide bond)으로 변환하면서 GO 나노시트 간의 결합력을 강화시켜서 수용액 내 안정성 개선과 동시에 그래핀 시트 간격을 감소시켜 물분자 선택성을 높일 수 있다.

#### 3.2. GO 나노복합체 분리막 제조방법의 최적화에 따른 특성 및 FO 성능평가

딥 코팅 시 필름 적층에 관여하는 힘은 크게 모세관 현상(capillarity)과 점성 항력(viscous drag)으로 구성된

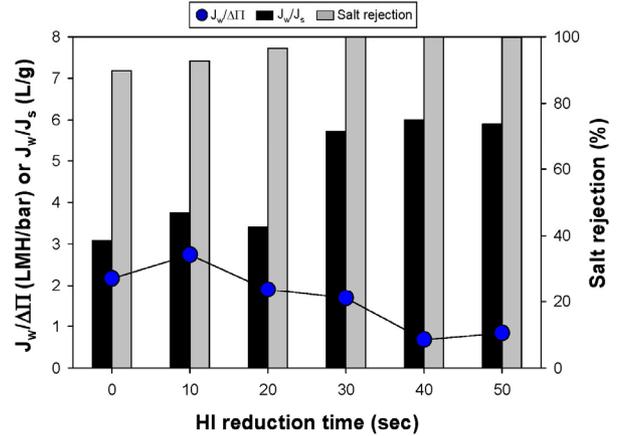


**Fig. 3.** Contact angle of GO nanocomposite membrane reduced by hydriodic acid vapor at different exposure time.

다. 이에 관여하는 초박막 필름의 두께 조절을 위한 물리화학적 및 공정 파라미터에는 인상 속도(withdrawal speed), LBL 딥 코팅 사이클 수, 딥 코팅 용액 농도 및 유기용매 조성, 온도 등이 있다[18]. GO 적층 구조의 나노채널 간격과 두께가 물분자 선택적 투과에 가장 중요한 요소이기 때문에, 본 연구에서는 GO 환원 시간과 LBL 딥 코팅 사이클에 따른 분리막 특성 및 FO 성능 평가를 실시하였다.

### 3.2.1. GO 나노복합체 분리막의 환원 시간 최적화

제조된 GO 나노복합체 분리막은 물분자 선택성 및 염 제거 효율 개선을 위하여, hydriodic acid (HI) 증기를 이용하여 GO 표면에 있는 산소 기능기(OH, C-O, C=O)를 환원 및 제거시켜 GO 나노시트 사이의 나노채널 간격을 감소시켜 환원된 GO (reduced graphene oxide, rGO) 형태의 다층박막 구조를 가진 정삼투 나노복합체 분리막을 개발하였다. PEI/PAA 고분자 전해질로 개질된 PETE 지지층 위에 GO와 EDA를 교대로 20회 적층한 후, 환원 시간을 0, 10, 20, 30, 40, 50초로 적용하여 FO 성능의 최적화에 대한 연구를 진행하였다. HI 증기 노출시간이 증가할수록 표면이 검은색으로 변하며, 접촉각(contact angle)이  $58.4^\circ$  (GO, 20 layers)에서  $66.2^\circ$ 로 증가하였다(Fig. 3). 이는 친수성인 산소 기능기들이 GO 표면에서 탈락되며 환원되어 rGO 적층 구조로 변환하는 것을 의미한다[16]. HI 증기에 의한 노출



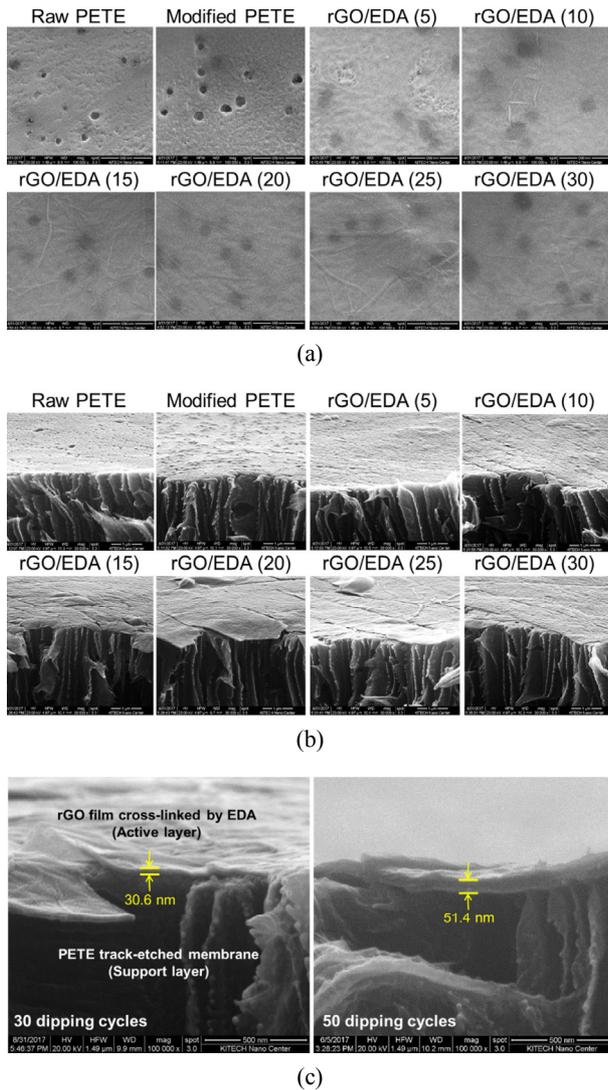
**Fig. 4.** FO performance test of GO nanocomposite membrane for optimization of reduction time.

시간이 증가할수록 부분적으로 rGO로 환원되면서 나노채널 간격이 감소하여, FO 성능 평가시 수투과도( $J_w/\Delta \pi$ )는 감소하고 물분자 선택성( $J_w/J_s$ ) 및 염 제거율(salt rejection)은 증가하는 추세를 보인다(Fig. 4). 환원시간 30초에서 수투과도는 1.68 LMH/bar, 물분자 선택성은 5.73 L/g, 염 제거율은 99.9%로 적층된 GO 나노시트가 대부분 환원되어 이후로 FO 성능향상에 큰 차이가 없었다. 따라서 GO 나노시트 사이의 채널 간격을 최적으로 감소시킨 환원시간 30초를 LBL 적층 수 최적화 연구에 고정하여 사용하였다.

### 3.2.2. rGO 나노복합체 분리막의 적층 수의 최적화

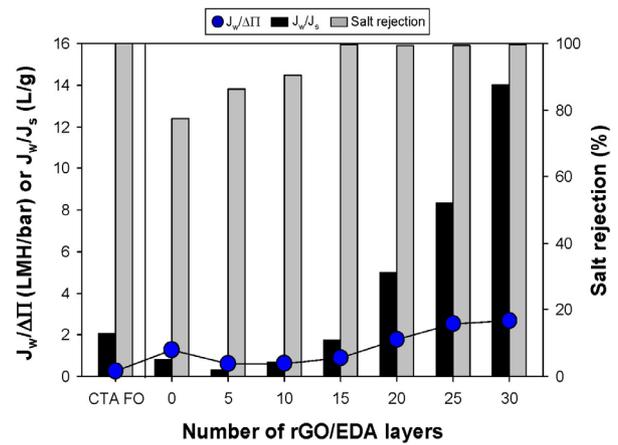
FO 적용에서 내부 농도분극 현상을 최소화하고 삼투공정의 원동력을 최대화하여 고프레스 분리막을 제작하기 위해서는 GO 및 rGO를 분리막의 물분자만 통과시키는 활성층(active layer)을 초박막으로 코팅할 필요가 있다[17]. LBL 방법에서 GO 분리막의 두께는 LBL 적층 사이클의 수에 따라 조절이 가능하며, 나노시트 적층의 결점 없이 균일한 코팅으로 물분자 선택성을 높이기 위해서는 최적의 LBL 적층 사이클 수 및 GO/rGO 적층 수 연구가 필요하다.

PETE 지지층 표면을 PEI/PAA 고분자 전해질로 개질하고, GO와 EDA를 교대로 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30회 적층하고 rGO로 30초 동안 환원한 후 표면 특성을 SEM으로 분석하였다. PETE 지지층 표면 위로 GO 나노시트가 적층될수록 두께가 증가하는 것을 확인하였다(Fig. 5). FO성능 평가지표 중 수투과도는 LBL 적층 사이클 및 rGO 적층 수가 증가할수록 나노시트 코팅의



**Fig. 5.** SEM images of rGO nanocomposite membranes fabricated with different numbers of dipping cycles during layer-by-layer coating (a) surface and (b) cross-sectional analysis, and (c) comparison of film thickness when 30 and 50 dipping cycles applied.

결점 감소와 보다 균일한 코팅으로 수투과도가 증가하는 추세를 보였으며, rGO/EDA의 25회 적층 이후로는 더 높이 적층하여도 수투과도는 크게 차이가 없었다. 반면에 필름의 두께가 증가할수록 염 역확산은 큰 폭으로 감소하여 물분자 선택성이 개선되는 현상을 보였다. PETE 지지층의 낮은 공극률(3%)로 인해 rGO/EDA로 개질하지 않았을 경우에도 상대적으로 높은 염 제거율(77.6%)을 보였으며, 나노복합체 필름의 적층에 따라 증가하여 15회 적층시 99.7% 이후 큰 변화가 없었다.



**Fig. 6.** FO performance test of rGO nanocomposite membrane for optimization of layer-by-layer dipping cycles.

이는 GO 필름의 두께가 수리학적 저항 증가와 큰 관련이 없기 때문에, 일정 두께 이상에서는 수투과도 변화에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 보인다[11].

따라서 본 연구에서는 rGO/EDA를 LBL 딥 코팅 방법으로 25회 교대로 적층하였을 때 최적의 FO 성능(수투과도 2.51 LMH/bar, 물분자 선택성 8.3 L/g, 염 제거율 99.5%)을 보였다. 상용화된 CTA FO 분리막은 동일 조건에서 FO 운전 시, 최적화된 rGO/EDA 나노복합체 분리막(25 rGO layers) 보다 낮은 수투과도(0.26 LMH/bar)와 물분자 선택성(2.04 L/g)을 보였으나, 염 제거율은 99.9%로 측정되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고성능(높은 수투과도 및 물분자 선택성, 높은 염 제거율)의 차세대 FO 나노복합체 분리막을 개발하기 위해 딥 코팅 방법을 기반으로 한 LBL을 이용하여 그래핀 나노시트의 적층 구조를 제어하여 초박막 분리막을 연구하였고, 그에 대한 연구결과는 다음과 같다.

(1) PETE track-etched 지지층 위에 PEI/PAA 고분자 전해질 중간층을 코팅하고, EDA 가교결합제 및 GO 나노시트의 LBL 딥 코팅 방법을 통한 교차 적층 및 EDC/NHS 공유결합, 환원반응을 통한 rGO 다층박막적층 구조를 통해 FO 운전시 수용액 내 나노복합체 분리막의 안정성과 나노채널 제어를 통한 물분자 선택성 및 수투과도를 향상시켰다.

(2) FO 공정의 성능 향상을 위한 환원 반응 시간(30

초)과 LBL 딥 코팅 적층 수(25회) 최적화를 통해, 수투과도 2.51 LMH/bar, 물분자 선택성 8.3 L/g, 염 제거율 99.5%를 갖는 나노복합체 분리막을 개발하였다. 이는 상용화된 CTA FO 분리막보다 수투과도는 10배, 물분자 선택성은 4배 높게 향상되었으며, 염 제거율은 비슷한 수준으로 나타났다.

(3) FO 성능 향상을 위해 딥 코팅 용액(GO 및 EDA) 농도 및 유기용매 조성의 최적화 등을 통해 GO 나노시트 간의 평행 간격 및 가교 결합체의 밀도가 나노복합체 적층 구조 및 FO 성능 향상에 미치는 영향에 대한 추가적인 연구가 요구되어진다.

(4) 정밀여과(microfiltration) 또는 한외여과(ultrafiltration) 막 지지체 위에 본 연구에서 제안한 LBL 딥 코팅을 이용하여 EDA 가교제와 GO 나노시트를 교대로 적층하고 rGO로 환원시킨 초박막 필름을 코팅하면 수리학적으로 안정하고 고성능의 나노복합체 분리막을 제조할 수 있어 실제 해수담수화 공정에 적용할 수 있는 가능성을 보여주었다.

## 감 사

본 연구는 국토교통부 플랜트 연구사업의 연구비지원(18IFIP-B087389-05)과 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2016R1D1A1B03936342)이다.

## Reference

1. H. B. Park, J. Kamcev, L. M. Robeson, M. Elimelech, and B. D. Freeman, "Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity", *Science*, **356**, 1137 (2017).
2. M. L. Lind, D. U. Suk, T. V. Nguyen, and E. M. V. Hoek, "Tailoring the structure of thin film nanocomposite membranes to achieve seawater RO membrane performance", *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8230-8235 (2010).
3. C. M. Kim, K. B. Park, K. S. Kim, and I. S. Kim, "Fabrication of ceramic-based graphene membrane (CbGM) and its mass transport behavior for water treatment", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**, 649 (2015).
4. W. J. Lau, S. Gray, T. Matsuura, D. Emadzadeh, J. P. Chen, and A. F. Ismail, "A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: History, applications, challenges and approaches", *Wat. Res.*, **80**, 306 (2015).
5. D. C. Tanugi and C. J. Grossman, "Water desalination across nanoporous graphene", *Nano Lett.*, **12**, 3602 (2012).
6. Z. Zhang, L. Zou, C. Aubry, M. Jouiad, and Z. Hao, "Chemically crosslinked rGO laminate film as an ion selective barrier of composite membrane", *J. Membr. Sci.*, **515**, 204 (2016).
7. W. S. Hung, C. H. Tsou, M. D. Guzman, Q. F. An, Y. L. Liu, Y. M. Zhang, C. C. Hu, K. R. Lee, and J. Y. Lai, "Cross-linking with diamine monomers to prepare composite graphene oxide-framework membranes with varying d-spacing", *Chem. Mater.*, **26**, 2983 (2014).
8. J. Abraham, K. S. Vasu, C. D. Williams, K. Gopinadhan, Y. Su, C. T. Cherian, J. Dix, E. Prestat, S. J. Haigh, I. V. Grigorieva, P. Carbone, A. K. Geim, and R. R. Nair, "Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes", *Nat. Nanotech.*, **12**, 546 (2017).
9. Y. H. Xi, J. Q. Hu, Z. Liu, R. Xie, X.J. Ju, W. Wang, and L. Y. Chu, "Graphene oxide membranes with strong stability in aqueous solutions and controllable lamellar spacing", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 15557 (2016).
10. B. Mi, "Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving", *Science*, **343**, 740 (2014).
11. M. Hu and B. Mi, "Layer-by-layer assembly of graphene oxide membranes via electrostatic interaction", *J. Membr. Sci.*, **469**, 80 (2014).
12. B. Liang, W. Zhan, G. Qi, S. Lin, Q. Nan, Y. Liu, B. Cao, and K. Pan, "High performance graphene oxide/polyacrylonitrile composite pervaporation membranes for desalination application", *J. Mat. Chem. A*, **3**, 5140 (2015).
13. T. Lee, M. Gu, and B. S. Kim, "Versatile gra-

- phene nanocomposites by layer-by-layer assembly for electroactive materials”, *Polym Sci. Tech.*, **24**, 512 (2013).
14. S. B., Kwon, J. S. Lee, S. J. Kwon, S. T. Yun, S. H. Lee, and J. H. Lee, “Molecular layer-by-layer assembled forward osmosis membranes”, *J. Membr. Sci.*, **488**, 111 (2015).
  15. D. L. Shaffer, J. R. Werber, H. Jaramillo, S. Lin, and M. Elimelech, “Forward osmosis: Where are we now?”, *Desalination*, **356**, 271 (2015).
  16. E. T. Yang, C. M. Kim, J. H. Song, H. G. Ki, M. H. Ham, and I. S. Kim, “Enhanced desalination performance of forward osmosis membranes based on reduced graphene oxide laminates coated with hydrophilic polydopamine”, *Carbon*, **117**, 293 (2017).
  17. H. Liu, H. Wang, and X. Zhang, “Facile fabrication of freestanding ultrathin reduced graphene oxide membranes for water purification”, *Adv. Mater.*, **27**, 249 (2015).
  18. D. Grosso, “How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation”, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17033 (2011).