



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월12일
(11) 등록번호 10-1118473
(24) 등록일자 2012년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 69/00 (2006.01) *B01D 71/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0026356
(22) 출원일자 2009년03월27일
 심사청구일자 2010년06월15일
(65) 공개번호 10-2010-0107960
(43) 공개일자 2010년10월06일
(56) 선행기술조사문헌
 JP2004524945 A
 JP2010508140 A
 JP평성09157062 A

(73) 특허권자
 (주)바이오니아
 대전광역시 대덕구 문평서로 8-11 (문평동)
(72) 발명자
 박한오
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 208동 601호 (전민동, 엑스포아파트)
 김재하
 대전광역시 서구 둔산로 155, 크로바아파트 117동 405호 (둔산동)
 진명국
 대전광역시 서구 청사로 254, 108동 103호 (둔산동, 등지아파트)
(74) 대리인
 박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 문영준

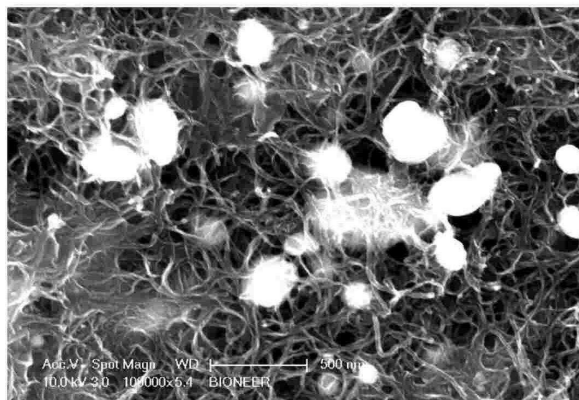
(54) 발명의 명칭 **나노다공막 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 마이크로 또는 나노 기공을 갖는 분리막 지지체의 일면 또는 양면에 탄소나노구조체-금속의 복합체가 코팅된 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막에 관한 것이다. 또한 본 발명은 탄소나노구조체-금속의 복합체를 계면활성제 존재 하에 분산시킨 뒤 분리막 지지체의 일면 또는 양면에 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 분리막 지지체를 열처리하여 상기 금속을 상기 분리막 지지체에 용착시키는 단계;를 포함하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막은 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체에서 금속의 크기가 수nm ~ 수백nm이므로 저온에서 용융하는 특징이 있다. 따라서, 저온에서 열처리를 함으로써 상기 금속과 탄소나노구조체를 망상으로 연결시키고, 상기 금속을 분리막 지지체에 용착시킴으로 제조되는 새로운 형태의 나노다공막 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한 본 발명에 따른 나노다공막은 수처리 분리막으로 사용할 때 분리막에서의 문제인 세균에 의한 막힘 현상에 따른 분리막 수명 문제를 해결할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

마이크로 또는 나노 기공을 갖는 분리막 지지체의 일면 또는 양면에 탄소나노구조체-금속의 복합체가 코팅된 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 탄소나노구조체와 금속 또는 금속산화물이 결합 또는 혼합된 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 탄소나노구조체의 직경 크기에 의해 상기 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막의 기공 크기를 제어하는 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속의 복합체 나노다공막.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 기공은 0.1 ~ 500nm인 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 환원성 용매에 분산시킨 탄소나노구조체의 분산액과 금속 전구체를 혼합하고 열처리하여 제조된 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

청구항 6

제 5항에 있어서,

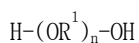
상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 상기 분산액에 안정제를 더 포함하여 혼합하여 열처리하여 제조된 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

청구항 7

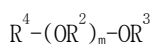
제 5항에 있어서,

상기 환원성 용매는 다가알코올, 글리콜에테르류 또는 이의 혼합물로부터 선택되며, 상기 다가알코올은 하기 화학식 1의 글리콜류, 글리세린, 트라이톨, 아라비톨, 글루코스, 만니톨, 갈락티톨 및 솔비톨로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 글리콜에테르류는 하기 화학식 2의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 C2~C10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌으로부터 선택되고; R^3 는 수소원자, 알릴, C1~C10의 알킬, C5~C20의 아릴, 또는 C6~C30의 아르알킬기; R^4 는 알릴, C1~C10의 알킬, C5~C20의 아릴, C6~C30의 아르알킬기, 또는 C2~C10의 알킬카르보닐기로부터 선택되며 상기 알킬카르보닐기의 알

길은 탄소사슬에 이중결합을 포함할 수 있고; n 및 m은 독립적으로 1 내지 100의 정수이다.)

청구항 8

제 2항에 있어서,

상기 탄소나노구조체는 단일벽 탄소나노튜브, 이중벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브, 탄소나노혼, 탄소나노섬유 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

청구항 9

제 2항에 있어서,

상기 금속은 Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Hf, Ir, Pt, Tl, Pb 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나이상의 금속을 포함하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노구조체-금속의 복합체를 상기 분리막 지지체에 코팅하여 압착, 가열 또는 소결하여 제조하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막은 항균 수처리에 사용되는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막.

청구항 12

탄소나노구조체-금속의 복합체를 계면활성제 존재 하에 용매에 분산시킨 뒤 분리막 지지체의 일면 또는 양면에 코팅하는 단계; 및

상기 코팅된 분리막 지지체를 열처리하여 상기 금속을 상기 분리막 지지체에 용착시키는 단계;

를 포함하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 금속은 1 ~ 500nm인 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 열처리는 100 ~ 700℃에서 수행하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 금속은 은인 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 16

제 12항에 있어서,

상기 금속이 은인 경우, 상기 열처리는 100 ~ 300℃에서 수행하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 17

제 15항에 있어서,

상기 은은 탄소나노구조체에 대하여 5 ~ 70 중량% 함유하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 18

제 12항에 있어서,

상기 코팅은 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체를 상기 분리막 지지체에 여과시키고 분리막 지지체에 잔류된 탄소나노구조체-금속의 복합체를 압착하는 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 19

제 12항에 있어서,

상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 환원성 용매에 분산시킨 탄소나노구조체의 분산액과 금속 전구체를 혼합하고 열처리하여 제조된 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 상기 분산액에 안정제를 더 포함하여 혼합하여 열처리하여 제조된 것을 특징으로 하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 21

제 12항에 있어서,

상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 계면활성제 100중량부에 대하여 10 ~ 50중량부를 혼합하여 분산시키는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 22

제 12항에 있어서,

상기 용매는 물, 알코올, 다가알코올, 글리콜 에테르류 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

청구항 23

제 12항에 있어서,

상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 마이크로 또는 나노 기공을 갖는 분리막 지지체의 일면 또는 양면에 탄소나노구조체-금속의 복합체가 코팅된 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 수처리용 분리막 제작, 전계방출 디스플레이 제작, 수소저장장치 결합체 제작, 전극 제작, 슈퍼캐퍼서터 제작, 전자파 차단체 제작, 경량 고강도 응용제품 제작 등에 사용되는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [0002] 최근에 산업이 고도화되면서 고순도의 분리능을 가진 분리막 기술이 매우 중요한 분야로 인식되고 있다. 화학공업, 식품공업, 약품공업, 의료, 생화학 및 환경 분야까지 폭 넓은 분야에서 중요성이 커지고 있으며, 특히 환경 분야에서 맑은 물에 대한 요구와 물 부족에 대한 인식이 증가하면서, 이를 해결하기 위한 방안의 하나로 분리막을 이용한 기술이 크게 주목 받고 있다.
- [0003] 한편, 탄소나노구조체가 최근에 발견되었는데, 형태에 따라 탄소나노튜브(carbon nano tube), 탄소나노혼(carbon nano horn), 탄소나노섬유(carbon nano fiber)등으로 나눌 수 있다. 특히 탄소나노튜브는 우수한 기계적 강도, 열전도도, 전기전도도 및 화학적 안정성으로 인하여 에너지, 환경 및 전자소재 등 다양한 분야에 응용이 가능하다.
- [0004] 탄소나노구조체-금속의 복합체는 탄소나노튜브에 관능기를 유도하고, 유도된 관능기에 금속(코발트, 구리, 니켈, 은 등)을 반응시켜 화학적으로 결합시킨 것으로, 함유하고 있는 금속 성분 때문에 전계방출 디스플레이 제작, 수소저장장치 결합체 제작, 전극 제작, 슈퍼커패시터(Super Capacitor) 제작, 전자파 차단체 제작, 경량 고강도 응용제품 제작 등의 구조체 성형 제작에 우수한 특성을 가지고 있다.
- [0005] 이러한 탄소나노구조체-금속의 복합체에 대한 소재는 대한민국 등록특허 제0558966호, 대한민국 출원특허 제2007-0072669호 및 대한민국 출원특허 제2008-0049464호에 제조방법이 개시되어 있다.
- [0006] 특히 수처리 분야에서 마이크로여과(MF; Micro Filtration)막, 한외여과(UF; Ultra Filtration)막, 나노여과(NF; Nano Filtration)막, 역삼투압(RO; Reverse Osmosis)막, 이온교환막으로 분리막이 사용되고 있으며, 산업 배수처리, 정수처리, 하수처리, 폐수처리, 해수담수화 용도가 있다. 수처리 플랜트는 마이크로여과막이 사용되며, MBR(Membrane Bio Reactor)에 의한 하수처리에도 사용이 된다. 한외여과막은 세균 제거가 가능하여 정수처리 용도에 사용되고, 역삼투압막은 해수담수화 시설에 사용된다. 이온교환막은 탈염공정에 주로 사용된다. Shizuoka 기술센터에서는 나노여과막을 개발하여, 녹차 성분 분리에 성공하였고, 동경대학 Yamamoto그룹에서는 초고도수처리를 위한 MBR을 개발하여, 폐수를 초고도처리하는 기술로 실용화 단계에 있다.
- [0007] 그러나 이러한 분리막의 가장 큰 문제는 막오염이다. 특히 미생물에 의한 막오염은 분리능을 떨어뜨려, 분리막 수명에 큰 장애를 일으킨다. 이러한 미생물에 의한 막오염이 분리막의 성능 및 수명을 떨어뜨리는 문제점이 있다. 따라서 상기의 문제점을 해소하기 위한 다양한 기능을 갖는 분리막에 대한 연구가 지속되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하고자 하는 것으로써 기존의 분리막에 탄소나노구조체-금속의 복합체를 코팅함으로써 해결할 수 있음을 알게 되어 본 발명을 제공하게 되었다. 즉 본 발명은 새로운 형태의 탄소나노구조체-금속의 복합체가 코팅된 나노다공막에 관한 것이다.
- [0009] 또한 본 발명은 촉매효과, 미생물제거효과를 가지는 새로운 나노다공막에 관한 것이다. 또한 본 발명은 탄소나노구조체-금속의 복합체에 따라 기공의 크기가 조절된 미다공성을 가지는 나노다공막에 관한 것이다. 본 발명은 수처리용 분리막 제작, 전계방출 디스플레이 제작, 수소저장장치 결합체 제작, 전극 제작, 슈퍼커패시터 제작, 전자파 차단체 제작, 경량 고강도 응용제품 제작 등에 사용되는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0010] 이에 따라서 본 발명은 수nm 내지 수백nm의 금속입자가 균일하게 분산된 탄소나노구조체-금속의 복합체를 사용하여 새로운 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제 해결수단

- [0011] 본 발명자들은 상기의 목적을 달성하기 위하여, 연구를 거듭한 결과, 신소재인 탄소나노구조체-금속의 복합체를 사용하여 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막을 제조할 수 있고 제조한 나노다공막은 항균성이 있음을 발견하였다. 이하 본 발명에 대해 설명하고자 한다.
- [0012] 본 발명은 마이크로 또는 나노 기공을 갖는 분리막 지지체의 일면 또는 양면에 탄소나노구조체-금속의 복합체가 코팅된 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막에 관한 것이다.
- [0013] 또한 본 발명은 탄소나노구조체-금속의 복합체를 용매 및 계면활성제에 분산시킨 뒤 분리막 지지체의 일면 또는 양면에 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 분리막 지지체를 열처리하여 상기 금속을 상기 분리막 지지체에 용착시

키는 단계;를 포함하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법을 제공한다.

- [0014] 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체의 나노 금속 또는 금속 산화물은 저온에서 용융 또는 소결이 가능하며, 상기 금속의 용융 또는 소결로 탄소나노구조체를 망상구조로 연결하여 나노다공막을 만들 수 있다. 상기 탄소나노구조체 및 금속은 수nm ~수백nm 크기이며, 보다 구체적으로 1nm - 500nm의 구형 금속 입자 및 탄소나노구조체로 이루어져 있다. 상기 금속의 크기가 나노단위이기 때문에 통상의 크기의 금속에 비하여 금속의 용융점이 낮아진다. 이 때문에 비교적 저온에서 열처리 하여도, 상기 금속이 용융 또는 소결되어 탄소나노구조체- 금속 복합체를 망상구조로 연결하여 탄소나노구조체-금속의 복합체와 분리막 지지체가 잘 결합 될 수 있게 할 수 있다. 그리고 상기 제조된 나노다공막은 기공의 크기 때문에 미생물이 여과되지 못하므로 상기 나노다공막을 수처리 분리막에 사용하였을 때 효과적으로 미생물 제거를 할 수 있다.
- [0015] 본 발명에서 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 탄소나노구조체와 금속 또는 금속산화물이 결합 또는 혼합된 것을 특징으로 한다. 보다 상세하게는 본 발명에서 상기 탄소나노구조체-금속 복합체는 탄소나노구조체와 금속 또는 금속산화물을 혼합하여 만든 혼합물을 포함한다. 탄소나노구조체와 금속 또는 금속산화물을 혼합하여 가열 또는 압축 등의 방법을 이용하여 결합한 혼합물도 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막을 제조할 수 있다.
- [0016] 또한 본 발명은 탄소나노구조체의 직경 크기에 의해 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막의 기공 크기가 제어되는 것을 특징으로 한다. 상기 탄소나노구조체의 종류에 따라 탄소나노구조체의 직경이 달라 탄소나노구조체의 종류로 기공의 크기를 제어할 수 있다. 본 발명에 의한 나노다공막은 상기 탄소나노구조체 사이로 기공을 가지며, 상기 기공은 0.1 ~ 500nm인 것을 특징으로 하며, 또한 본 발명에서 나노다공막은 분리막에 응용될 수 있다.
- [0017] 이하 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체에 대해 보다 상세히 설명하고자 한다.
- [0018] 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 환원성 용매에 분산시킨 탄소나노구조체의 분산액과 금속 전구체를 혼합하고 열처리하여 제조되는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 상기 분산액에 안정제를 더 포함하여 혼합하여 열처리하여 제조될 수 있다.
- [0020] 본 발명에서 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 탄소나노구조체와 금속 또는 금속산화물이 결합된 것이며, 상기 탄소나노구조체는 단일벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(double wall carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(multi wall carbon nanotube), 탄소나노혼(carbon nano horn), 탄소나노섬유(carbon nano fiber) 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 단일벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(double wall carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(multi wall carbon nanotube)를 사용할 수 있다. 상기 탄소나노구조체의 종류에 따라 본 발명에 의해 제조된 나노다공막의 기공의 크기를 제어할 수 있다.
- [0021] 상기 금속은 Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Hf, Ir, Pt, Tl, Pb 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는 다가알코올, 글리콜에테르류 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 환원성 용매에 상기 탄소나노구조체를 분산시킨 후, 안정제와 금속전구체를 가하고 열처리함으로써 제조할 수 있다.
- [0023] 보다 구체적으로 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체는
- [0024] 탄소나노구조체를 환원성 용매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;
- [0025] 상기 분산액에 금속 전구체를 가하여 혼합액을 제조하는 단계; 및
- [0026] 상기 혼합액을 열처리하여 금속 전구체를 환원시키는 단계;
- [0027] 를 포함하여 제조될 수 있다. 그리고 상기 분산액에 안정제를 더 포함하여 제조될 수 있다.
- [0028] 상기 다가알코올은 하기 화학식 1의 글리콜류, 글리세린, 트라이톨, 아라비톨, 글루코스, 만니톨, 갈락티톨 및 솔비톨로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 글리콜에테르류는 하기 화학식 2의 화합물로부터 선택되어 제조될 수 있다.
- [0029] [화학식 1]

- [0030] $H-(OR^1)_n-OH$
- [0031] [화학식 2]
- [0032] $R^4-(OR^2)_m-OR^3$
- [0033] (상기 화학식에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 C2~C10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌으로부터 선택되고; R^3 는 수소원자, 알릴, C1~C10의 알킬, C5~C20의 아릴, 또는 C6~C30의 아르알킬기; R^4 는 알릴, C1~C10의 알킬, C5~C20의 아릴, C6~C30의 아르알킬기, 또는 C2~C10의 알킬카르보닐기로부터 선택되며 상기 알킬카르보닐기의 알킬은 탄소사슬에 이중결합을 포함할 수 있고; n 및 m은 독립적으로 1 내지 100의 정수이다.)
- [0034] 상기 글리콜류는 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜(Diethylene Glycol), 트리에틸렌 글리콜(Triethylene Glycol), 테트라에틸렌 글리콜(Tetraethylene Glycol), 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene Glycol), 프로필렌 글리콜(Propylene Glycol), 디프로필렌 글리콜(Dipropylene Glycol), 폴리프로필렌 글리콜(Polypropylene Glycol), 헥실렌 글리콜(Hexylene Glycol) 등을 예로 들 수 있으며, 에틸렌 글리콜이 보다 바람직하나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0035] 상기 글리콜 에테르류에 포함되는 화합물로는 메틸 글리콜(Methyl Glycol), 메틸 디글리콜(Methyl Diglycol), 메틸 트리글리콜(Methyl Triglycol), 메틸 폴리글리콜(Methyl Polyglycol), 에틸 글리콜(Ethyl Glycol), 에틸 디글리콜(Ethyl Diglycol), 부틸 글리콜(Butyl Glycol), 부틸 디글리콜(Butyl Diglycol), 부틸 트리글리콜(Butyl Triglycol), 부틸 폴리글리콜(Butyl Polyglycol), 헥실 글리콜(Hexyl Glycol), 헥실 디글리콜(Hexyl Diglycol), 에틸헥실 글리콜(Ethyl Hexyl Glycol), 에틸헥실 디글리콜(Ethyl Hexyl Diglycol), 아릴 글리콜(Allyl Glycol), 페닐 글리콜(Phenyl Glycol), 페닐 디글리콜(Phenyl Diglycol), 벤질 글리콜(Benzil Glycol), 벤질 디글리콜(Benzil Diglycol), 메틸 프로필렌 글리콜(Methyl Propylene Glycol), 메틸 프로필렌 디글리콜(Methyl Propylene Diglycol), 메틸 프로필렌 트리글리콜(Methyl Propylene Triglycol), 프로필 프로필렌 글리콜(Propyl Propylene Glycol), 프로필 프로필렌 디글리콜(Propyl Propylene Diglycol), 부틸 프로필렌 글리콜(Butyl Propylene Glycol), 부틸 프로필렌 디글리콜(Butyl Propylene Diglycol), 페닐 프로필렌 글리콜(Phenyl Propylene Glycol), 메틸 프로필렌 글리콜 아세테이트(Methyl Propylene Glycol Acetate), 폴리 메틸 글리콜 등을 예로 들 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다. 본 발명에 따른 환원성 용매로 상기 글리콜류를 사용하여 글리콜에테르류와 혼합하여 사용하는 것이 보다 바람직하고, 구체적으로 글리콜류와 메틸 폴리 글리콜을 혼합하여 사용하는 것이 더 바람직하다.
- [0036] 상기 안정제는 계면활성제, 수용성고분자, 아민류 및 이들의 혼합물로부터 선택되어 사용할 수 있다. 상기 수용성고분자의 구체적인 예시로는 폴리비닐피롤리돈(polyvinyl pyrrolidone)을 들 수 있으며, 아민류는 1차아민, 2차아민, 3차아민, 방향족아민 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있으며, 보다 구체적인 예시로는 올레일아민(Oleylamine)을 들 수 있다.
- [0037] 상기 금속 전구체는 질산은(Silver Nitrate), 은 아세틸아세토네이트(Silver Acetylacetonate), 은 아세테이트(Silver Acetate), 은 카보네이트(Silver Carbonate), 은 클로라이드(Silver Chloride), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminum hydroxide), 알루미늄 클로라이드(Aluminum Chloride), 알루미늄 아세틸아세토네이트(Aluminum Acetylacetonate), 알루미늄 아세테이트(Aluminum Acetate), 알루미늄 니트레이트(Aluminum Nitrate), 망간 카보네이트(Manganese Carbonate), 망간 클로라이드(Manganese Chloride), 망간 니트레이트(Manganese Nitrate), 망간 아세틸아세토네이트(Manganese Acetylacetonate), 망간 아세테이트(Manganese Acetate), 아연 클로라이드(Zinc Chloride), 아연 니트레이트(Zinc Nitrate), 아연 아세테이트(Zinc Acetate), 아연 아세틸아세토네이트(Zinc Acetylacetonate), 코발트 아세틸아세토네이트(Cobalt Acetylacetonate), 코발트 아세테이트(Cobalt Acetate), 구리 아세틸아세토네이트(Copper Acetylacetonate), 구리 아세테이트(Copper Acetate), 니켈 아세틸아세토네이트(Nickel Acetylacetonate), 니켈 아세테이트(Nickel Acetate), 철 아세틸아세토네이트(Iron Acetylacetonate), 철 아세테이트(Iron Acetate), 티타늄 아세테이트(Titanium Acetate), 티타늄 아세틸아세토네이트(Titanium Acetylacetonate) 및 이들의 수화물로부터 선택되어 사용될 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 탄소구조체-금속 복합체는 상기에서 언급하였듯이, 1 내지 500nm의 구형 금속 입자 및 탄소나노튜브로 이루어진 탄소나노구조체-금속의 복합체를 사용할 수 있다.
- [0039] 이하 본 발명인 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막에 대해 보다 상세히 설명하고자한다.

- [0040] 본 발명은 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체를 상기 분리막 지지체에 코팅하여 압착, 가열 또는 소결하여 제조하며, 탄소나노구조체 사이로 나노기공을 갖는 구조로 이루어지는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막을 제공한다. 상기 나노기공은 0.1nm - 500nm로 이루어지며, 이에 따라 미생물이 상기 나노다공막을 통과하지 못하므로 미생물 제거효과를 가질 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명에 의한 나노다공막은 항균 수처리의 분리막에 사용할 수 있다.
- [0041] 본 발명은 탄소나노구조체-금속의 복합체를 용매 및 계면활성제에 분산시킨 뒤 분리막 지지체의 일면 또는 양면에 코팅하는 단계; 및
- [0042] 상기 코팅된 분리막 지지체를 열처리하여 상기 금속을 상기 분리막 지지체에 용착시키는 단계;
- [0043] 를 포함하는 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막 제조방법을 제공한다.
- [0044] 상기 분리막 지지체에는 HEPA 필터, ULPA 필터, 유리섬유필터, 유리분말 소결 필터, 고분자 부직포 필터, 테프론 분리막 필터, 금속 분말 소결필터 및 금속 와이어 직조 필터 등이 사용될 수 있고, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 본 발명에서 상기 코팅은 탄소나노구조체-금속의 복합체를 분리막 지지체에 여과시키고 상기 분리막 지지체에 잔류된 탄소나노구조체-금속의 복합체를 압착하는 것을 특징으로 한다.
- [0046] 본 발명에서 상기 금속은 1 ~ 500nm이며, 상기 금속입자가 나노크기일 경우에는 저온에서 용융하는 특징이 있다. 이에 따라, 본 발명에서는 열처리를 100 ~ 700℃ 보다 바람직하게는 100 ~ 500℃에서 수행하며, 상기 금속이 은일 경우 100 ~ 300℃에서 열처리가 가능하다. 상기 금속입자를 용융시켜 탄소나노구조체-금속의 복합체를 서로 연결시켜 망상구조의 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막을 제조할 수 있다. 또한 본 발명에서 상기 온도에서 열처리함으로써 분리막 지지체가 녹지 않으면서 탄소나노구조체-금속의 복합체가 상기 분리막 지지체에 용착될 수 있게 하는 장점이 있다.
- [0047] 보다 구체적으로 설명하면, 탄소나노구조체-금속의 복합체는 분리막 지지체에 결합시키는 원리는 다음과 같다. 탄소나노구조체는 자체로는 서로간의 결합력이 없다. 그러나 탄소나노구조체-금속의 복합체의 경우는 금속이 결합되어 있고, 금속 입자가 나노 크기일 경우 저온에서 용융하는 특징이 있다. 이러한 금속 성분을 이용하여 탄소나노구조체-금속의 복합체를 열처리에 의하여 서로 연결시키고, 상기 분리막 지지체에 용착시켜 망상구조의 탄소나노구조체- 금속 복합 나노다공막을 제조할 수 있다.
- [0048] 본 발명에서, 보다 구체적으로 상기 금속은 은을 사용할 수 있으며, 은을 함유하는 나노다공막은 항균 수처리의 분리막에 사용할 수 있다. 상기 은은 탄소나노구조체에 대하여 5 ~ 70중량% 함유하는 것이 항균성을 효과적으로 나타낼 수 있다. 5 중량%보다 적으면 탄소나노튜브를 망상구조로 만들기 어렵고, 70 중량%를 넘으면 분리막을 은이 막기 때문에 액체의 흐름이 원활하지 않는 문제점이 있다.
- [0049] 하기 도 3 , 도 4 및 도 5의 사진은 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막이 항균효과가 있는 것을 확인할 수 있는 사진이며, 도면에 대한 설명은 이하 실시예 및 시험예에서 보다 구체적으로 설명하도록 한다. 본 발명에 의해 제조된 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막을 분리막으로 사용하였을 때 세균으로 인한 분리막 막힘 현상이 없어 분리막의 교환 주기를 길게 하는 나노분리막을 제공 할 수 있다.
- [0050] 탄소나노구조체-금속의 복합체는 계면활성제 100중량부에 대하여 10 ~ 50중량부를 혼합하여 분산시킬 수 있으며 상기 범위에서 탄소나노구조체-금속의 복합체의 영킹을 방지하고 효과적으로 분산시킬 수 있다.
- [0051] 상기 용매는 물, 알코올, 다가알코올, 글리콜 에테르류 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되어 사용될 수 있다. 상기 알코올의 구체적인 예시로는 메틸알코올, 에탄올, 프로필알코올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 옥틸알콜로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 프로필알코올을 사용하는 것이 좋다.
- [0052] 상기 다가알코올, 글리콜 에테르류에 대한 상세한 설명은 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체 제조방법 설명에서 기재되어 있으므로 여기서는 생략하도록 한다.
- [0053] 본 발명에서 사용되는 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0054] 상기 계면활성제는 보다 구체적으로 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyltrimethylammonium bromide), 세틸트리메틸암모늄 클로라이드(Cetyltrimethylammonium chloride), 소디움도데실설페이트(Sodium dodecyl

sulfate), 스테릭산(Stearic Acid), 메틸글루코시드(Methyl glucoside), 옥틸글루코시드(Octyl glucoside), 폴리옥시에틸렌 소비탄 모노라우레이트(Polyoxyethylene sorbitan monolaurate), 폴리옥시에틸렌소비탄 모노팔미테이트(Polyoxyethylene sorbitan monopalmitate), 폴리옥시에틸렌소비탄 모노스테아레이트(Polyoxyethylene sorbitan monostearate), 폴리옥시에틸렌소비탄 모노올리테이트(Polyoxyethylene sorbitan monooleate), 소비탄 모노라우레이트(Sorbitan monolaurate), 에틸렌글리콜 모노라우레이트(Ethylene glycol monolaurate), 프로필렌글리콜 모노라우레이트(Propylene glycol monolaurate), 트리글리세롤 모노라우레이트(Triglycerol monostearate) 또는 이의 혼합물 등을 들 수 있는데, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 또는 세틸트리메틸암모늄 클로라이드가 보다 바람직하지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 본 발명에 따른 제조방법에서 탄소나노구조체-금속의 복합체를 용매에 분산시키는 방법은 공지된 방법을 모두 사용할 수 있으나 초음파 처리에 의해 분산시키는 것이 제조방법이 용이하고 분산성이 우수하여 보다 바람직하다. 탄소나노구조체-금속의 복합체는 일반적으로 서로 엉켜져 있는 것을 전자 현미경으로 확인할 수 있다. 이러한 탄소나노구조체-금속의 복합체의 엉킴은 상기 분리막 지지체에 코팅시 탄소나노구조체-금속의 복합체를 균일하게 분산되는데 방해가 될 수 있으므로 초음파 처리는 탄소나노구조체-금속의 복합체 나노분리막 제조시 반드시 수행하여야 할 공정이다.

[0056] 본 발명에 따른 제조방법에서 분리막 지지체의 일면 또는 양면에 코팅할 때 상기 코팅하는 방법으로는 스핀코팅 (spin coating), 딥코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 바코팅(bar coating) 및 스크린프린팅 (screen printing), 상기 지지체에 여과시켜 코팅하는 방법 등을 예로 들 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0057] 상기 코팅된 분리막 지지체는 열처리를 100 ~ 700℃에서 3 ~ 10시간 수행함으로써 금속을 용융 또는 소결하여 망상구조를 만들 수 있는데 상기 열처리는 일반적인 저온 오븐에서 열처리하거나, 열로울러를 통과시키는 방법, 또는 고온의 전기로에서 열처리하는 방법 등을 예로 들 수 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0058] 하기 도 1 및 도 2는 본 발명에 의해 제조된 탄소나노튜브-금속 복합 나노다공막의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것으로 상기 나노다공막은 금속 입자가 용융하여 망상 구조를 이루고 나노크기의 기공이 형성된 것을 확인할 수 있다.

효 과

[0059] 본 발명에 따른 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막은 상기 탄소나노구조체의 크기에 따라 나노다공막의 기공의 크기를 제어할 수 있는 장점이 있다.

[0060] 본 발명에 따른 탄소나노구조체-금속 복합 나노다공막은 상기 탄소나노구조체-금속의 복합체의 금속의 크기가 수nm ~ 수백nm이므로 저온에서 용융하는 특징이 있다. 따라서, 저온에서 열처리를 함으로써 상기 금속과 탄소나노구조체를 망상으로 연결시키고, 상기 금속을 분리막 지지체에 용착시킴으로 제조되는 새로운 형태의 나노다공막 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다. 비교적 저온에서 열처리 하여도, 상기 금속이 용융 또는 소결되어 탄소나노구조체- 금속복합체를 망상구조로 연결하여 상기 탄소나노구조체가 분리막 지지체와 잘 부착될수 있도록 할 수 있다. 그리고 상기 제조된 나노다공막은 기공의 크기 때문에 미생물이 여과되지 못하므로 상기 나노다공막을 수처리 분리막에 사용하였을 때 효과적으로 미생물 제거를 할 수 있다.

[0061] 또한 본 발명에 따른 나노다공막은 수처리 분리막으로 사용할 때 분리막에서의 문제인 세균에 의한 막힘 현상에 따른 분리막 수명 문제를 해결할 수 있다. 또한 수질 및 대기오염 유발물질을 효과적으로 제거할 수 있어, 수질 및 대기 정화용 필터로도 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0062] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일례를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0063] [제조예1] 탄소나노튜브-은 복합체 제조

[0064] 500 ml 등근 플라스크에 얇은 다중벽 탄소나노튜브(나노텍, Thin Multi-wall CNT grade) 0.3g을 넣고, 에틸렌글리콜(EG) 280ml를 등근 플라스크 반응기에 투입하였다. 교반기를 장착하여 30분간 교반하고, 반응기를 초음파 세척기에 넣고 초음파를 이용하여 3시간 탄소나노튜브를 에틸렌 글리콜에 분산시켰다. 이 때 반응기의 온도는 50도가 넘지 않도록 하였다. 초음파 처리가 끝나면 교반기를 다시 장착하고, 온도계와 냉각용 콘덴서를 연결하

였다. 반응기를 교반하면서 PVP (Poly vinylpyrrolidone, 제조사: Fluka, 평균분자량(Mw): 40,000) 1.68g, 올레일아민(Oleylamine) 5.6ml을 투입하고, 이어서 질산은(Silver Nitrate; AgNO₃) 1.102g을 투입하였다. 반응기에 진공 펌프를 연결하여, 반응기 내부의 공기를 제거하고 질소로 치환시켰다. 질소를 계속 투입하며 질소가 반응기 내부를 통하여 외부로 흐르게 하여 산소 유입을 막았다. 플라스크 하부에 맨틀을 설치하고 반응기 내부 온도를 200℃까지 40분에 걸쳐 승온하고, 1시간 동안 반응시켰다. 환원 반응이 종료되면 3시간에 걸쳐 반응기 온도를 상온까지 서서히 내렸다. 합성된 탄소나노튜브-은 복합체를 여과지를 이용하여 여과하고 에틸아세테이트(Ethyl acetate)와 헥산(Hexane)으로 수회 세척하여 탄소나노튜브-은 복합체를 얻었다. 탄소나노튜브-은 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과, 은(Silver) 입자가 구형이며 일정한 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0065] [제조예2] 탄소나노튜브-코발트 복합체 제조

[0066] 500 ml 둥근 플라스크에 탄소나노튜브(한화나노텍, CM-95) 0.3g을 넣고, 트리에틸렌 글리콜(TEG) 128ml를 반응기에 투입한다. 교반기를 장착하여 30분간 교반하고, 반응기를 초음파 세척기에 넣고 초음파를 이용하여 3시간 탄소나노튜브를 분산시킨다. 이 때 반응기의 온도는 50도가 넘지 않도록 한다. 초음파 처리가 끝나면 교반기를 다시 장착하고, 온도계와 냉각용 콘덴서를 연결한다. 반응기 용액을 교반하면서 메틸 폴리 글리콜(MPG, CH₃(OCH₂CH₂)_nOH, n=4~5, 한농화성, 제품명:MPG) 4.26ml를 플라스크 반응기에 투입하고 이어서 코발트아세틸아세토네이트 3.48g을 추가로 투입한다. 반응기에 진공 펌프를 연결하여, 반응기 내부의 공기를 제거하고 질소로 치환시킨다. 질소를 계속 투입하며 질소가 반응기 내부를 통하여 외부로 흐르게 하여 산소 유입을 막는다. 플라스크 하부에 맨틀을 설치하고 반응기 내부 온도를 280℃까지 1시간에 걸쳐 승온하고, 30분 동안 유지한다. 환원 반응이 종료되면 3시간에 걸쳐 반응기 온도를 상온까지 서서히 내린다. 합성된 복합체를 여과지를 이용하여 여과하고 에탄올로 수회 세척하여 탄소나노튜브-코발트 복합체를 얻었다. 탄소나노튜브-코발트 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과, 코발트 입자가 구형이며 일정한 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0067] [제조예3] 탄소나노튜브-구리 복합체 제조

[0068] 금속염으로 구리 아세틸아세토네이트 4.04g을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 조건으로 진행하여 탄소나노튜브-구리 복합체를 제조하였다. 제조된 탄소나노튜브-구리 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과, 구리 입자가 구형에 가까우며 일정한 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0069] [제조예4] 탄소나노튜브-니켈 복합체 제조

[0070] 금속염으로 니켈 아세틸아세토네이트 3.48g을 사용하는 것을 제외하고는 제조예 2와 동일한 조건으로 진행하여 탄소나노튜브-니켈 복합체를 제조하였다. 제조된 탄소나노튜브-니켈 복합체의 주사전자현미경(SEM) 분석 결과, 니켈 입자가 구형에 가까우며 일정한 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0071] [실시예1] 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막 제조

[0072] 250ml 둥근 플라스크에 상기 제조예 1에서 제조된 탄소나노튜브-은 복합체 0.5g, 초순수 100ml, 세틸트리메틸암모늄클로라이드(cetyltrimethylammonium chloride, 28wt%) 3ml를 넣고, 25~30℃에서 초음파를 사용하여 2시간 분산 처리하였다. 기공 크기 0.3 μm 의 HEPA 여과지를 지름 6.2cm 원형으로 잘라 필터에 장착한 뒤 상기 초음파를 사용하여 분산시킨 분산액을 30ml 넣고, 여과하였다. 여과지를 통과하지 못한 고형분이 상기 여과지에 코팅되면, 균일한 유리판 사이에 넣어 압착하고 오븐에서 150℃에서 8시간 열처리하여 상기 은을 여과지에 용착시켰다. 상온으로 냉각시킨 후에 지름 5cm로 자르고, 여과장치(Advantec KP-47H) 에 장착한 다음 에탄올 50ml, 초순수 50ml로 계면활성제(cetyltrimethylammonium chloride)와 미세 잔유물을 세척하였다. 다시 오븐에서 150℃ 2차 열처리하여 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막을 제조하였다. 제조한 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영하여 하기 도 1에 나타내었고, 은 입자가 탄소나노튜브에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

- [0073] [실시예2] 탄소나노튜브-코발트 복합 나노다공막 제조
- [0074] 250ml 둥근 플라스크에 상기 제조예 2에서 제조된 탄소나노튜브-코발트 복합체 0.5g, 초순수 100ml, 세틸트리메틸암모늄클로라이드(cetyltrimethylammonium chloride, 28wt%) 3ml를 넣고, 25~30℃에서 초음파를 사용하여 2시간 분산 처리하였다. 기공 크기 0.3 μm 의 HEPA 여과지를 지름 6.2cm 원형으로 잘라 필터에 장착한 뒤 상기 초음파를 사용하여 분산시킨 분산액을 30ml 넣고, 여과하였다. 여과지를 통과하지 못한 고형분이 상기 여과지에 코팅되면, 균일한 유리판 사이에 넣어 압착하고 오븐에서 450℃에서 8시간 열처리하여 상기 코발트를 여과지에 용착시켰다. 상온으로 냉각시킨 후에 지름 5cm로 자르고, 여과장치(Advantec KP-47H)에 장착한 다음 에탄올 50ml, 초순수 50ml로 계면활성제(cetyltrimethylammonium chloride)와 미세 잔유물을 세척하였다. 제조한 탄소나노튜브-코발트 복합 나노다공막을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영하여 하기 도 2에 나타내었고, 코발트 입자가 탄소나노튜브에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0075] [실시예3] 탄소나노튜브-구리 복합 나노다공막 제조
- [0076] 복합체로 제조예 3에서 합성한 탄소나노튜브-구리 복합체를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 진행하여 탄소나노튜브-구리 복합 나노다공막을 제조하였다. 제조된 탄소나노튜브-구리 복합 나노다공막을 주사전자현미경(SEM) 분석 결과, 구리 입자가 탄소나노튜브에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0077] [실시예4] 탄소나노튜브-니켈 복합 나노다공막 제조
- [0078] 복합체로 제조예 4에서 합성한 탄소나노튜브-니켈 복합체를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 조건으로 진행하여 탄소나노튜브-니켈 복합 나노다공막을 제조하였다. 제조된 탄소나노튜브-니켈 복합 나노다공막을 주사전자현미경(SEM) 분석 결과, 니켈 입자가 탄소나노튜브에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0079] [시험예1] 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막의 항균 시험
- [0080] a) 황색포도상구균 항균성 시험
- [0081] BHI (Brain Heart Infusion) 액체배지를 이용하여 Staphylococcus aureus (S. aureus, 황색포도상구균)를 37℃, 12시간 배양하였다. 이 배양액을 균수가 10³ CFU/ml가 되도록 희석한 액 100 μl를 BHI 평판배지 위에 도말한(smear) 후 실시예 1에서 제조한 나노 분리막 위에 올리고 37℃, 24시간 배양하였다. 배양 후 분리막을 올린 부분에 콜로니(colony)가 증식하였는지를 관찰하여 항균력 유무를 판별하였다. 하기 도 3은 24시간 배양 후 관찰된 사진이다.
- [0082] 하기 도 3과 같이 실험한 균주에 대하여 탄소나노튜브-은 분리막을 올린 플레이트(plate)에서 콜로니(colony)가 자라지 않아 탄소나노튜브-은 나노 분리막에 항균력이 있음을 확인할 수 있었다.
- [0083] b) 대장균 항균성 시험
- [0084] Staphylococcus aureus (S. aureus, 황색포도상구균)대신에 대장균(Escherichia coli; E. coli)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 시험예1의 a)과 동일하게 실시하였다. 하기 도 4는 시험예 1의 b)에서 24시간 배양 후 관찰한 사진이다. 탄소나노튜브-은 분리막을 올린 플레이트(plate)에서 콜로니(colony)가 자라지 않아 탄소나노튜브-은 나노 분리막에 항균력이 있음을 확인할 수 있었다.
- [0085] [시험예2] 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막 세균 여과 시험
- [0086] BHI (Brain heart infusion) 액체배지를 이용하여 Staphylococcus aureus (S. aureus, 황색포도상구균)를 37℃, 12시간 배양하였다.
- [0087] 상기 실시예1에서 제조된 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막을 이용하여 여과한 후 여과되어 나온 액을 BHI 평판 배지에 도말하여 37℃, 12시간 배양하여 관찰한 사진을 하기 도 5에 나타내었다. 균이 자랄 경우 여과되지 않았음을 의미하여, 균이 자라지 않았을 경우 여과되었음을 의미하는 것으로 판단하였다. 시험 결과 하기 도 5에서

보듯이 Staphylococcus aureus (S. aureus, 황색포도상구균)액을 여과한 액체는 평판배지에서 균이 검출되지 않아 Staphylococcus aureus (S. aureus, 황색포도상구균)이 여과된 것으로 나타났다.

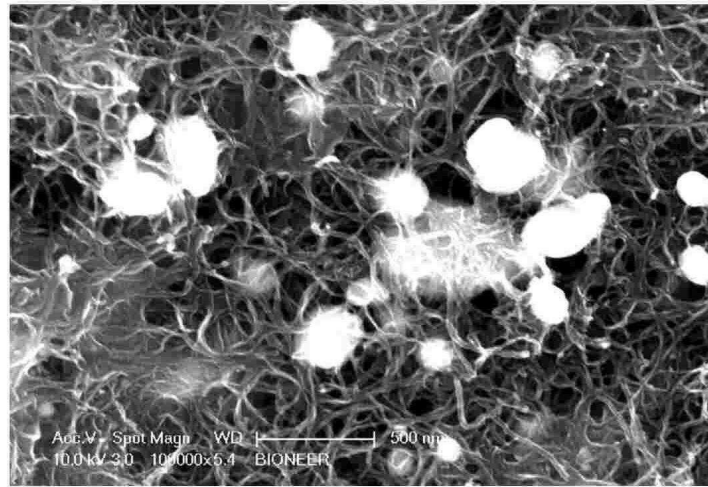
- [0088] [시험예3]탄소나노튜브-은 복합 나노다공막 세균 여과 시험
- [0089] BHI (Brain heart infusion) 액체배지를 이용하여 대장균 (Escherichia coli; E. coli)를 37℃, 12시간 배양하였다. Staphylococcus aureus (S. aureus, 황색포도상구균)대신에 대장균(Escherichia coli; E. coli)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 시험예2와 동일하게 실시하였다.
- [0090] 상기 실시예1에서 제조된 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막을 이용하여 여과한 후 여과되어 나온 액을 BHI 평판 배지에 도말하여 37℃, 12시간 배양하여 관찰하였다. 시험 결과 Escherichia coli(E. coli, 대장균)액을 여과한 액체는 평판배지에서 균이 검출되지 않아 Escherichia coli(E. coli, 대장균)이 여과된 것으로 나타났다.
- [0091] [시험예4]탄소나노튜브-은 복합 나노다공막 바이러스 여과 시험
- [0092] 엔테로바이러스를 이용하여 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막의 바이러스 여과 시험을 진행하였다. 엔테로바이러스는 크기가 28~30nm인 단일 가닥 RNA 유전체로 이루어진 외피 비보유 바이러스이다. 콕사키바이러스 (coxsackievirus)는 엔테로바이러스(enterovirus;EV) 중의 하나로 29종의 혈청형이 알려져 있으며 A군과 B군으로 구분한다. 본 실험에서는 콕사키바이러스 A9 type(ATCC-VR186)을 사용하여 여과 실험을 하였다.
- [0093] 먼저 콕사키바이러스 A9를 100℃에서 20분간 가열하여 활성을 잃게 한 다음 실험에 사용하였다. 바이러스액 1000ul를 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막에 1시간 정도 통과시킨 후 여과된 바이러스액 250μl를 취하여 Accuprep? Viral RNA Extraction kit(추출키트; Bioneer, Korea)를 사용하여 RNA를 추출하는 동시에 여과 하지 않은 바이러스액 250ul에서도 RNA를 추출하여 대조군(control)로 사용하였다. RNA 추출액의 마지막 부피를 50μl로 하여 Real-Time PCR 실험에는 45μl를 사용하였다. Real-Time PCR 실험에 Accupower? Enterovirus Real-Time RT-PCR kit(증폭키트; Bioneer, Korea)를 사용하여 콕사키바이러스 RNA를 증폭시켜 콕사키바이러스의 존재여부를 확인하였다.
- [0094] 실험 결과는 대조군(control)의 증폭결과는 도 6과 같으며, 나노다공막 여과 실험군 결과는 도 7과 같이 콕사키바이러스 A9는 증폭되지 않았고 IPC(Internal positive control)는 증폭되어 콕사키바이러스가 존재하지 않음을 알 수 있었다. 따라서 콕사키바이러스액은 여과 후 바이러스는 필터를 통과하지 못하는 결과를 확인하였다.

도면의 간단한 설명

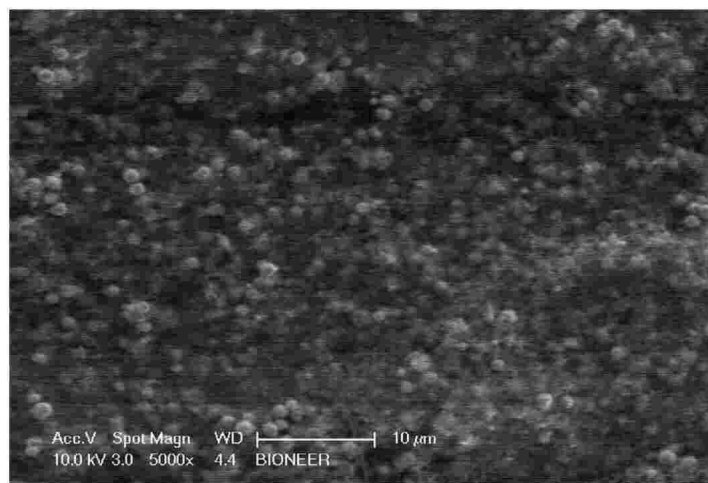
- [0095] 도 1은 실시예 1에서 제조된 탄소나노구조체-은 복합 나노다공막을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.
- [0096] 도 2는 실시예 2에서 제조된 탄소나노구조체-코발트 복합 나노다공막을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다.
- [0097] 도 3은 시험예 1의 a)에 따라 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막의 황색포도상구균(S. aureus) 항균 시험 결과 사진이다.
- [0098] 도 4는 시험예 1의 b)에 따라 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막의 대장균(E. Coli) 항균 시험 결과 사진이다.
- [0099] 도 5는 시험예 2에 따라 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막의 황색포도상구균(S. aureus)의 필터링 후 여과된 액체의 균 배양 사진이다.
- [0100] 도 6은 시험예 4에 따라 대조군(control)의 Real-Time PCR 반응 결과이다.
- [0101] 도 7은 시험예 4에 따라 탄소나노튜브-은 복합 나노다공막의 콕사키바이러스 여과 후에 여과된 액체의 Real-Time PCR 반응 결과이다.

도면

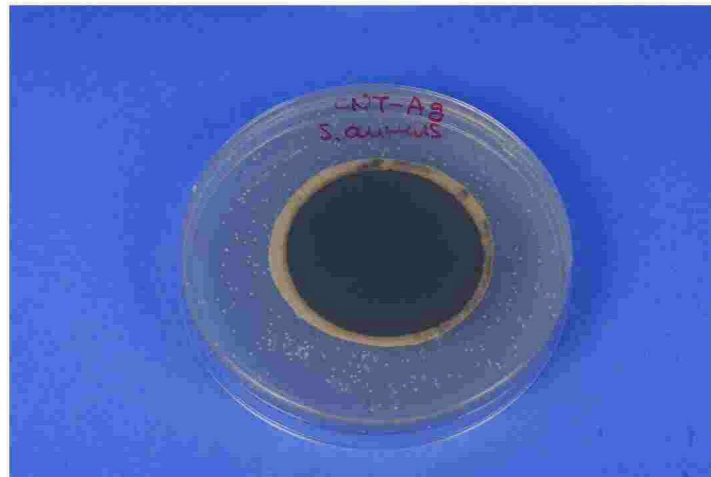
도면1



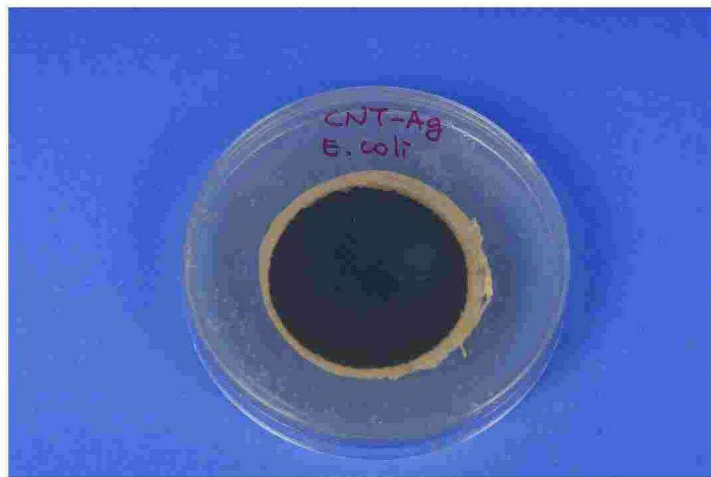
도면2



도면3



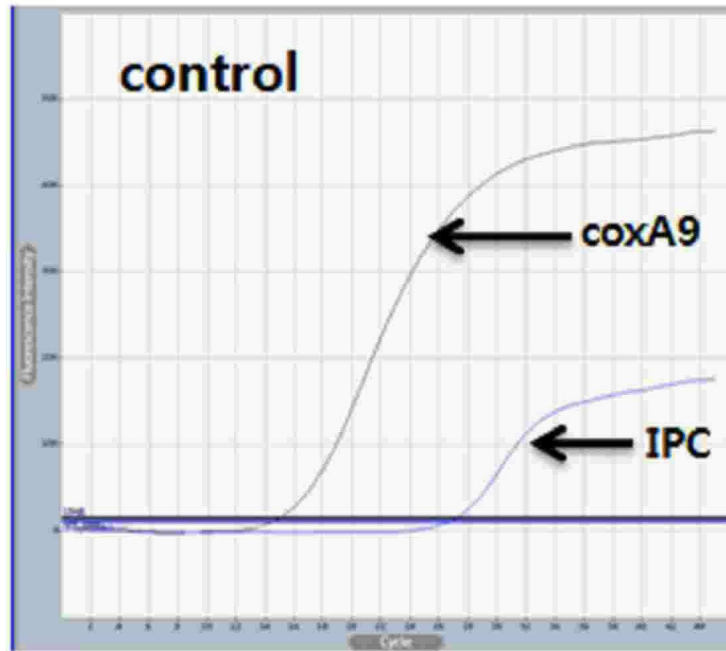
도면4



도면5



도면6



도면7

