

해수담수화 분리막의 바이오 파울링 저감 기술

Research on Biofouling Control of Seawater Desalination Membranes

※ 한국고분자학회 홈페이지에서는 본 총설을 color page로 열람할 수 있습니다.

박상희 · 최완석 · 이정현 | Sang-Hee Park · Wansuk Choi · Jung-Hyun Lee

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University,
145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02841, Korea
E-mail: leejhyyy@korea.ac.kr

1. 서론

최근 급격한 기후 변화와 인구 증가로 인해 수자원 공급에 대한 문제가 중요한 이슈로 주목 받고 있으며, 새로운 수자원을 확보하기 위한 노력이 크게 증가하고 있다. 지구에 존재하는 물의 97%가 해수이기 때문에 이 풍부한 해양의 수자원을 이용하여 담수를 생산하는 해수담수화 기술이 각광을 받고 있다. 특히, 분리막을 이용한 해수담수화 기술이 다른 기술 대비 성능 및 에너지 효율이 우수하여 경제성이 높기 때문에 상업적으로 가장 널리 이용되고 있다. 해수담수화 공정에 적용되고 있는 역삼투 분리막은 다공성 고분자 지지체 위에 매우 얇은 고밀도 폴리아미드 선택층(~100 nm)을 포함하는 박막 복합체(thin film composite, TFC) 형태로, 우수한 내화학적 및 pH 안정성, 높은 기계적 강도 그리고 높은 염제거율과 수투과도를 가지고 있다.

이러한 해수담수화 분리막이 가지고 있는 가장 큰 문제는 원수 내의 오염원에 의한 파울링 현상이다. 주요 오염원으로는 탄산 칼슘 등의 이온성 고체, 단백질이나 당류 등의 유기 분자 그리고 박테리아와 같은 미생물이 있다. 그 중 미생물에 의한 표면 오염을 바이오 파울링이라 하고, 생물체의 기하급수적인 증식 메커니즘을 포함하고 있기 때문에 다른 오염원보다 제어하기가 가장 어렵다. 바이오 파울링은 해수담수화 분리막의 표면에 형성되어 수투과도를 감소시키거나 생산수의 품질을 낮추고, 궁극적으로 공정 효율 감소에 따른 유지 비용의 증가를 야기시킨다. 따라서, 해수담수화 분리막의 바이오 파울링 저감 기술에 대한 관심이 지속적으로 높아지고 있는 실정이다.

바이오 파울링을 효과적으로 제어하기 위해서는 표면에서 바이오 필름의 성장 메커니즘을 이해하는 것이 가장 중요하다. 바이오 필름 성장 메커니즘은 미생물이 이동하여 표면에 부착되는 단계; 부착된 미생물이 성장하는 과정에서 세포 외 고분자 분비물(extracellular polymeric substances, EPS)을 생성하는 단계; 증식을 통한

Author



박상희

2008 창원대학교 화공시스템공학과 (학사)
2010 창원대학교 화공시스템공학과 (석사)
2016 고려대학교 화공생명공학과 (박사)
2017-현재 고려대학교 화공생명공학과 (Post-Doc.)



최완석

2010 고려대학교 화공생명공학과 (학사)
2010-현재 고려대학교 화공생명공학과 (석박통합과정)



이정현

1999 고려대학교 화학공학과 (학사)
2001 고려대학교 화학공학과 (석사)
2010 Georgia Tech 화학공학과 (박사)
2010-2012 NIST (Post-Doc.)
2012-2014 한국과학기술연구원 물질구조제어연구단 선임연구원
2014-현재 고려대학교 화공생명공학과 부교수

바이오 필름 형성 단계를 포함한다(그림 1).¹ 미생물-표면 상호작용은 다양한 물리적(표면 구조, 소수성/친수성 등), 화학적(표면 전하 등) 요인에 의해 크게 영향을 받는다. 따라서, 바이오 파울링을 저감시키기 위해서는 미생물이 이동하고 부착되는 첫번째 단계를 효과적으로 제어하는 것이 가장 중요하다.

친수성 분리막 표면은 분리막과 미생물 사이에 수막을 형성시킴으로써 서로 간의 상호작용을 감소시키기 때문에 바이오 파울링에 덜 민감하다.² 그리고 일반적인 폴리아마이드 기반 해수담수화 분리막은 표면에 미반응 carboxylic acid가 존재하기 때문에 음전하를 띤다. 따라서 분리막 표면과 미생물 사이에 서로 같은 전하를 가질 경우, 정전기적 반발력이 작용하여 바이오 파울링을 저감시킬 수 있다.³ 바이오 파울링은 분리막의 표면 구조에 의해서도 영향을 받는다. 분리막의 평평한 표면일 경우, 거친 표면에 비해서 미생물이 부착할 수 있는 표면적이 감소되고 세척 능력이 향상되어 바이오 파울링 제어에 유리하다.⁴

이러한 이유로 해수담수화 분리막의 표면을 개질하여 미생물의 부착 방지(anti-adhesion), 표면에서의 이탈력 향상(easy-release) 그리고 증식을 억제(anti-bacterial)할 수 있는 특성을 부여하는 연구들이 많이 수행되어 왔다. 본 특집에서는 해수담수화 분리막에 사용되는 이러한 바이오 파울링 저감 기술들에 대한 대표적인 연구 사례들과 관련 분야에서 최근 주목 받고 있는 신규 바이오 파울링 저감 기술들에 대해 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 유기물을 이용한 바이오 파울링 저감

유기 분자로 구성된 미생물 표면은 대부분 강한 소수성을 가지기 때문에, 분리막 표면의 친수성을 증가시키는 기술을 통하여 미생물과 표면 사이의 소수성 인력을 감소시켜 막오염을 억제할 수 있다. 대표적인 친수성 소재로는 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리도파민(polydopamine) 그리고 양쪽성 이온 분자(zwitterionic molecules) 등이 있고, 이를 이용하

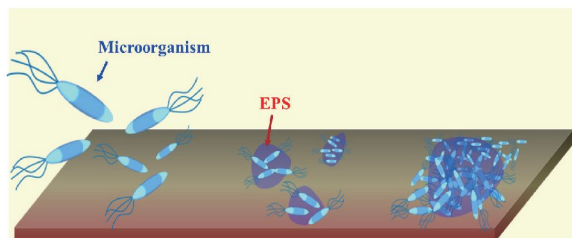


그림 1. 바이오 필름의 형성 과정.^{1,2}

여 코팅 및 그래프팅과 같은 방법으로 분리막의 표면을 개질하여 친수성을 부여하는 연구들이 보고되어 왔다.

이스라엘 벤구리온 대학의 Freger 그룹에서는 양이온 및 음이온을 동시에 가지는 zwitterion 분자를 상용 분리막 표면에 그래프팅하여 표면에서의 미생물 부착을 억제하는 연구를 수행하였다.⁵ 양쪽성 이온 분자를 환원 개시제와 함께 분리막 표면에 흘려 보내 환원된 단분자와 분리막 표면 작용기 간의 중합이 일어나게 유도하여 고정하였다. 양쪽성 이온이 고정된 분리막 표면은 매우 우수한 친수성과 강한 전하를 나타내었다. 단백질 생산 미생물을 이용하여 표면 개질 전후의 분리막 표면에서의 부착 양상을 관찰한 결과, 개질한 분리막에서 미생물 부착이 확연히 감소하는 것을 확인하였다. 실험에서 사용한 미생물 표면은 소수성인 동시에 음전하를 강하게 띠고 있기 때문에, 분리막 표면의 우수한 친수성 및 강한 음전하가 미생물의 부착을 감소시키는 주요 요인으로 작용했다고 보고하였다. 그리고 zwitterion 고분자를 이용한 유사한 연구를 비롯하여⁶ 다량의 아민기 및 가지형 구조를 갖는 polyamidoamine (PAMAM) dendrimer를 부착한 연구⁷ 및 하이드록실기를 다량으로 가지는 산화그래핀(graphene oxide, GO)을 사용한 연구⁸ 등을 통해서도 파울링을 효과적으로 저감시킬 수 있다고 보고되었다.

최근에는 분리막 표면에 친수성과 항균성을 동시에 가진

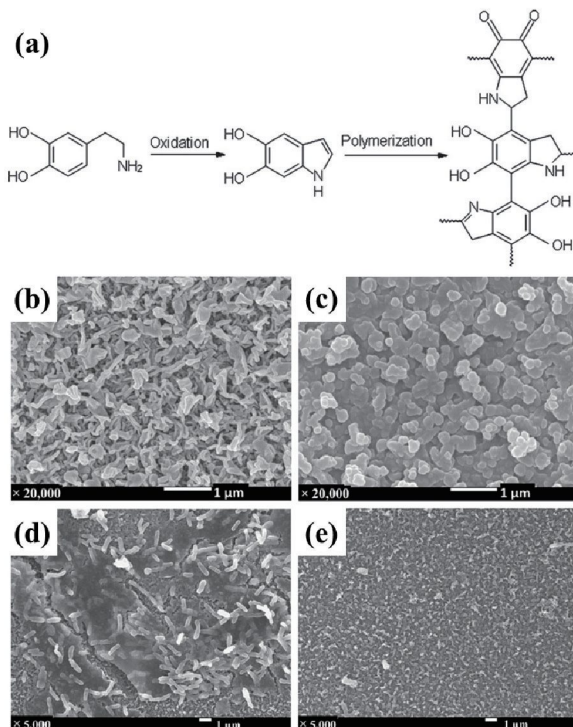


그림 2. 폴리도파민이 코팅된 분리막.¹⁰ (a) 도파민 자가 중합 과정. (b) 폴리도파민 코팅 전 분리막 표면 SEM 이미지. (c) 폴리도파민 코팅 후 분리막 표면 SEM 이미지. 20시간 동안 미생물 포함 오염수 여과 후 (d) 폴리도파민이 코팅되지 않은 분리막 표면 SEM 이미지. (e) 폴리도파민이 코팅된 분리막 표면 SEM 이미지.

소재를 적용하여 미생물의 부착 및 증식을 동시에 제어할 수 있는 연구가 많이 보고되어 왔다. VTT 핀란드 국가기술연구센터의 Nikkola 연구팀은 해수담수화 분리막 표면의 항균성을 향상시키기 위해서 cationic polyhexamethylene guanidine hydrochloride(PHMG)로 개질된 PVA(PVA-PHMG)를 사용하여 코팅을 수행하였다.⁹ PVA-PHMG로 코팅된 분리막의 표면에서 미생물의 부착이 확연하게 줄었고, 부착된 미생물의 증식이 억제 되는 것을 확인하였다. 이 연구팀은 코팅 후 향상된 표면 친수성과 감소된 표면 거칠기가 부착 방지 특성을 향상시켰다고 설명하고 있고, PHMG의 양이 증가함에 따라서 더 우수한 항균 특성을 가진다고 보고하였다.

한편, 일본 고베 대학의 Matsuyama 연구팀은 생체 모방형 소재인 폴리도파민의 자가 중합 특성을 이용하여 해수담수화 분리막 표면을 코팅하였고(그림 2a-c), 이를 통해서 미생물과의 표면 접착력을 감소시키고 우수한 항균 특성을 가지는 것을 증명하였다(그림 2d, e).¹⁰ 특히, pH 8.8에서 가장 우수한 항균 특성을 나타내었고, 이는 폴리도파민이 가지고 항균 특성이 부여되었기 때문이라고 보고하였다. 이와 같이 최근에는 친수성 고분자를 도입하여 단순하게 분리막의 표면의 친수성을 향상시켜 부착 방지 특성을 부여하는데 그치지 않고, 동시에 항균 특성을 부여할 수 있는 항균성 유기물

소재를 많이 사용하고 있다.

더 나아가 분리막의 표면 개질을 통해서 부착 방지, 이탈력 향상 및 항균 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 연구들이 보고되고 있다. 예를 들어, 중국 화학공학기술대학의 Wang과 그 연구팀은 해수담수화 분리막 표면에 cationic quaternary ammonium(N^+) 그룹과 anionic carboxylate(COO^-) 그룹을 동시에 가지는 양쪽성 이온 고분자를 그래프팅하여 다기능 항균 특성을 부여하는 분리막을 제조하였다.¹¹ 개발된 분리막은 양극과 음극을 띄는 단백질에 대해 우수한 부착 방지 특성을 나타내었고, 코팅을 하지 않은 분리막보다 이탈력이 향상되는 특성을 보였으며 동시에 항균 특성을 나타내었다. 이는 본 연구에 사용된 양쪽성 이온 고분자가 가지는 고유한 특성에 기인하는데, 기본적으로 전기적인 중성을 띄고 있어 분리막과 오염물 사이에 정전기적 인력이 감소되고, 다른 친수성 고분자보다 분리막 표면에 강력하고 안정된 수화층을 형성하여 분리막과 오염물 사이의 차단막 역할을 하기 때문에 다양한 기능을 동시에 부여할 수 있다.

2.2 무기물을 이용한 바이오 파울링 저감

2.2.1 나노 입자를 이용한 분리막 표면 개질

해수담수화 분리막의 바이오 파울링을 제어하기 위해서

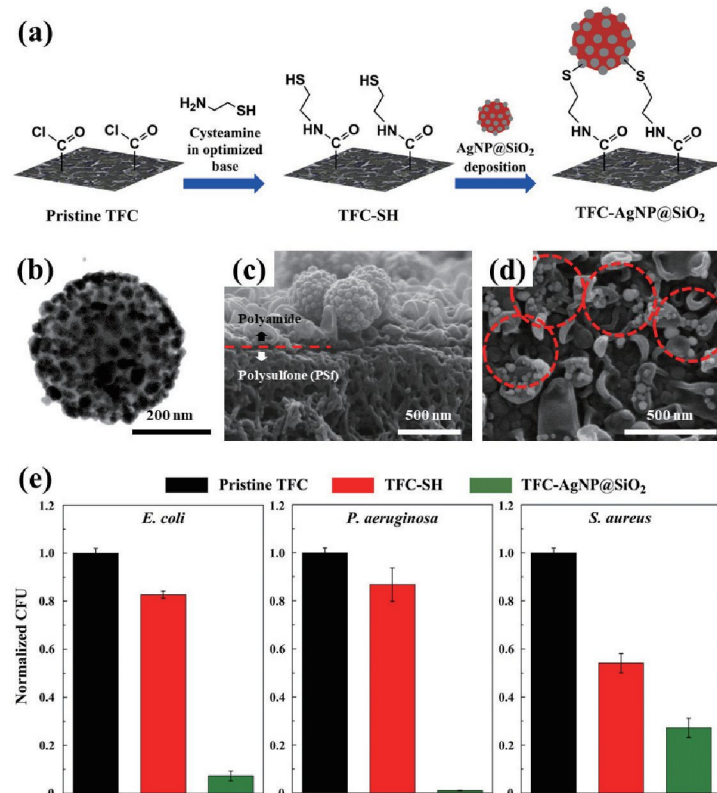


그림 3. AgNP@SiO₂ 나노 입자가 고정화 된 분리막.¹⁰ (a) AgNP@SiO₂ 나노 입자의 고정화 전략. (b) AgNP@SiO₂ 나노 입자의 TEM 이미지. (c) AgNP@SiO₂ 나노 입자가 고정화된 분리막의 단면SEM 이미지. (d) Sonication 처리 후 AgNP@SiO₂ 나노 입자가 고정화된 분리막의 표면 SEM 이미지. (e) AgNP@SiO₂ 나노 입자 고정화 단계별 분리막의 미생물에 대한 항균 특성.

분리막의 표면에 다양한 나노 입자들을 복합화 하는 전략이 사용되어 왔다. 나노 입자의 우수하고 폭넓은 항균 특성과 인 간 세포에 대한 낮은 독성 때문에 은(Ag) 및 구리(Cu)를 비롯한 금속과 금속 산화물이 가장 많이 사용되어 왔다. 그 중 에서 은 나노 입자와 은 이온이 가장 우수한 항균 효과를 나 타내는 것으로 보고되었고, 은 나노 입자를 분리막 표면에 고 정화시키거나 분리막 매트릭스 내부에 복합화하여 우수한 항균 특성을 나타내는 연구들이 보고되었다. 최근 연구 동향 에 따르면, 분리막 표면에 나노 입자를 물리/화학적으로 고 정화하여 항균 특성을 향상시키고, 오래 동안 항균 활성을 유 지하고자 하는데 초점을 두고 있다. 예를 들어, 최근에 본 연 구팀이 나노 입자들의 뭉침 현상을 최소화하기 위해서 400 nm 크기의 실리카(SiO_2) 입자 표면에 30 nm 크기의 은 나노 입자들이 복합화된 새로운 형태의 나노 입자(AgNP@SiO_2) 를 제안하였고, 이를 이용해 해수담수화용 분리막 표면에 Ag-S 결합을 이용하여 화학적으로 고정화하는 전략을 소개 하였다(그림 3a).¹² 이 연구에서 가장 흥미롭게 소개하는 부 분은 400 nm의 큰 나노 입자가 전단력이 작용하는 조건에서 도 매우 안정적으로 고정화가 되어 있었다는 것이고(그림 3b, c), 그 이유는 분리막의 표면과 하나의 은 입자 사이에 다 중 결합을 형성하고 있었기 때문으로 보고있다(그림 3d). 은 나노 입자가 고정화된 분리막으로부터 은 이온(Ag^+)이 방출 되어 다양한 미생물에 대해 매우 우수한 항균 특성을 나타내 었다(그림 3e). 또한, 수용액 상태에서 시간에 따라 매우 균일

한 양의 은 이온이 방출되었고, 이론적으로 최대 140일까지 항균 효율을 나타내는 것으로 보고하였다.

하지만, 앞에서 소개된 연구의 가장 큰 단점은 수용액 상 태에서 은 나노 입자를 균일하게 고정화하는데 시간이 오래 걸린다는 것이다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 본 연구팀 은 은 나노 입자를 건조한 분리막 표면에 손쉽게 도입하고, 물리/화학적 결합을 유도하기 위해서 아크플라즈마 스퍼터 링(arc plasma deposition, APD)을 사용하는 전략을 추가 적으로 보고하였다(그림 4a).¹³ 매우 균일한 크기(~ 8 nm)의 은 나노 입자가 분리막 표면에 균일하게 도입이 되었고 분리 막 표면에 부분적으로 침투되어 고정화 되었다는 것을 확인 하였다(그림 4b-d). 그리고 분리막 표면과 은 나노 입자 사이 의 물리적인 상호작용뿐만 아니라 N-Ag와 O-Ag 결합, N-H $\cdots$ Ag와 O-H $\cdots$ Ag의 수소 결합 그리고 carboxyl 그룹 과의 화학적 결합이 존재하기 때문에, 은 나노 입자를 강하게 고정화할 수 있었다. AgNP 나노 입자가 고정화된 분리막을 미생물이 포함된 수용액과 접촉시킨 후, 접촉된 표면의 confocal laser scanning microscopy(CLSM) 이미지를 통해서 죽은 미생물을 확인하였고, 이를 통해서 항균성이 우수하다는 것 을 증명하였다(그림 4e, f). 추가적으로 AgNP 나노 입자를 고 정화한 후 염제거율 감소 없이 수투과도가 40% 향상되는 효 과를 나타내었다. 이는 AgNP를 고정화하는 과정에서 폴리 아미드 선택층 표면의 저밀도 화학 구조가 부분적으로 파 괴되어 수투과도가 향상되고, 반면에 염제거율을 결정하는

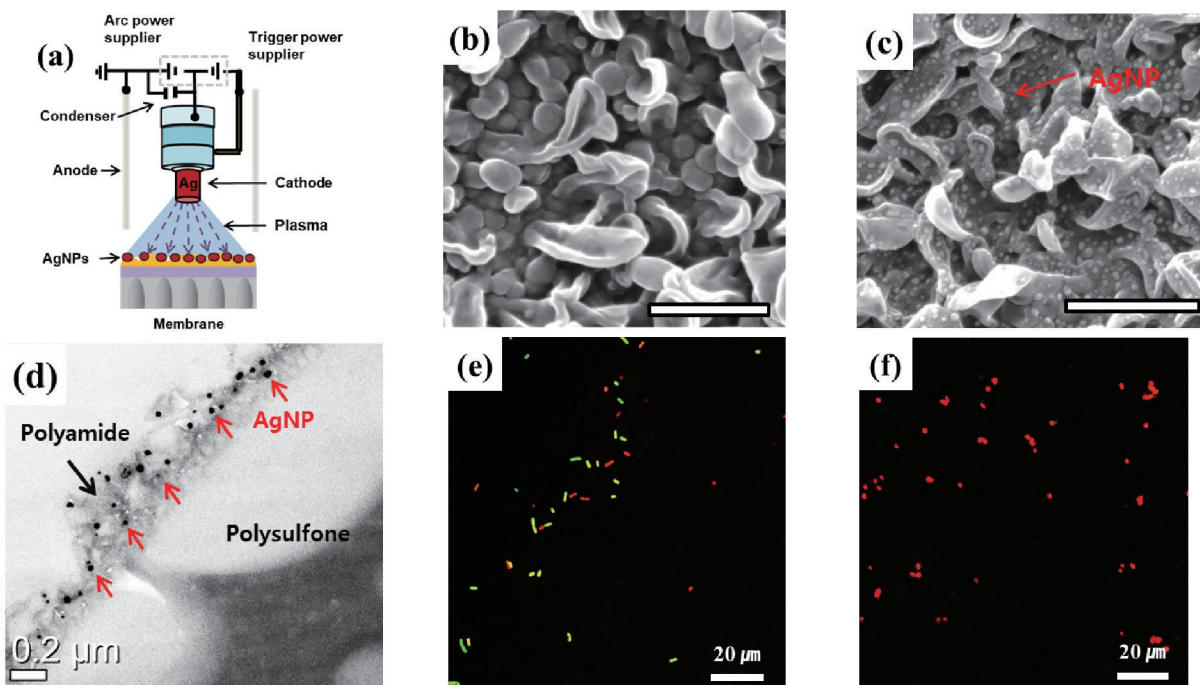


그림 4. AgNP 나노 입자가 고정화된 분리막.¹⁰ (a) APD 기술을 이용한 AgNP 나노 입자의 고정화 전략. (b, c) AgNP 나노 입자가 고정화되지 않은 분리막과 고정화된 분리막의 표면 SEM 이미지. (d) AgNP 나노 입자가 고정화 된 분리막의 단면 TEM 이미지. (e, f) 미생물이 포함된 수용액과 접촉한 AgNP 나노 입자가 고정화되지 않은 분리막과 고정화된 분리막의 CLSM 이미지(green=살아있는 미생물, red=죽은 미생물).

고밀도 화학구조는 그대로 유지되기 때문인 것으로 설명하고 있다. 이와 같은 결과는 우수한 항균 특성과 함께 본 연구에서 제시한 APD 기술을 이용한 AgNP 나노 입자 고정화 전략의 장점을 더욱 부각시켜 준다.

은 나노 입자의 표면 고정화와 장기적인 항균 지속성에 초점을 둔 연구들이 최근에 많이 보고가 되고 있는 가운데, 최근 예일대학교의 Elimelech 연구팀에서 나노 입자를 재충전하는 전략을 소개하였다.¹⁴ 이는 분리막의 표면에 고정된 나노 입자가 녹아나와 이온 형태로 수용액 속으로 방출되고, 시간이 지남에 따라 분리막의 항균성이 사라지는 것을 극복하기 위한 전략이다. 먼저, 구리 나노 입자와 polyethyleneimine (PEI) 복합체 용액을 만들고, 이를 분리막을 용액속에 담지시킨 후 표면에 정전기적 인력으로 고정화시켰다. 제조된 구리 복합체 분리막은 우수한 항균 특성을 나타내었지만, 매우 빠르게 수용액 상으로 녹아 났다. 이후 다시 구리 나노 입자 복합체 용액에 담지하여 재충전 가능성을 확인하였다. 이 전략은 장기적인 항균성은 떨어지지만 담지 코팅 방법을 사용하여 손쉽게 나노 입자를 재충전을 할 수 있는 전략을 보여주고 있기 때문에 실용성 측면에서 유용한 연구가 될 수 있다.

2.2.2 패터닝 기술을 이용한 분리막 표면 개질

현재 상용화된 해수담수화 분리막은 ridge-and-valley라 불리는 표면 구조를 가지고 있는데, 이는 나노스케일의 요철이 고밀도로 무질서하게 분포된 것을 그 특징으로 한다. 이러한 표면의 요철은 미생물의 부착 특성에 큰 영향을 미치며, 실제로 valley 부분과 ridge 부분의 콜로이드 입자에 대한 인력이 최대 20배 이상 차이를 보이는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 따라서 이러한 peak와 valley의 형상을 규칙적으로 조절하여 인력이 강한 valley에 콜로이드 입자의 접근을 차단할 수 있

다면 오염물의 부착을 저감하는 데 확연한 효과를 볼 수 있을 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구진은 분자 다층박막 자기조립법(molecular layer-by-layer, mLbL)을 이용하여 제조한 역삼투 분리막 표면에 무기 이산화티타늄(TiO_2) 나노패턴을 조합하여 분리막의 내오염성 향상을 시도하였다(그림 5a).¹⁷ 분자 다층박막 자기조립법은 계면 중합에 사용되는 단량체 MPD 및 TMC를 각각 분자 한 개층씩 표면에 쌓아 올려 기존 분리막의 평균 1/10 이하의 거칠기를 가지는 매끄러운 선택층을 제조할 수 있는 기술이다(그림 5b-d).¹⁶ 그리고 매끄러운 표면을 가지는 분리막 표면에 TiO_2 sol을 도포하고, 그 위에 미리 만들어 둔 패턴 몰드를 얹어 압력 및 열을 가해 패턴 형상의 sol을 gel로 경화시켜 TiO_2 패턴 구조를 제조하였다(그림 5e-g). 이렇게 제조된 복합 분리막은 기존 mLbL 분리막과 동일한 수준의 염 제거율을 가졌으며, 단백질 및 미생물을 이용한 내오염 성능 평가에서는 mLbL 분리막 대비 크게 향상된 내오염성을 보였다(그림 5h). 이러한 내오염성에는 복합적인 원인이 작용하는 것으로 생각된다. 우선 코팅한 TiO_2 는 성능 측정 과정에서 수화되고 친수성을 가지게 되는 것이 확인되었으며, 따라서 유기물 및 미생물에 대한 내오염성은 이러한 표면의 친수화에 영향을 받는 것으로 보인다. 또한 패턴 구조에 대한 3차원 유동 시뮬레이션 결과, 표면의 규칙적인 나노패턴 구조로 인하여 패턴의 돌출된 표면에서 보다 높은 shear stress를 가지는 것을 알 수 있었다. 이러한 국부적 shear stress 차이는 표면의 오염물 부착에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며,¹⁸ 따라서 이 또한 표면의 오염 억제에 효과를 보이는 이유로 보인다. 마지막으로, 실험에 사용한 미생물은 일반적으로 길이 2 μm 에 폭 1 μm 정도의 크기를 갖는데, 본 논문에서 사용한 패턴은 높이 150 nm, 지름 100 nm, 간격

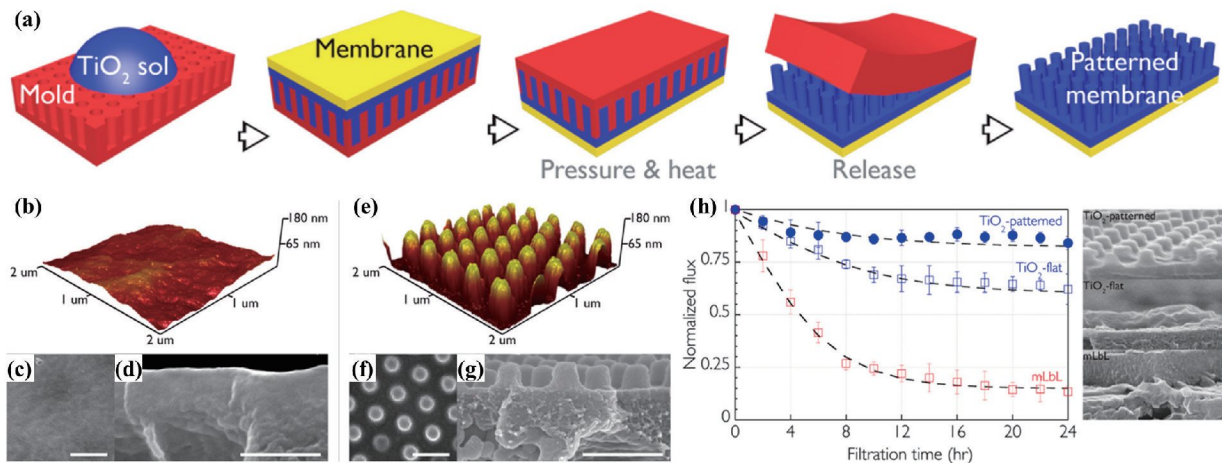


그림 5. 나노패턴을 이용한 분리막 내오염성 향상.¹⁷ (a) TiO_2 패턴 분리막 제조 방법 개략도. (b) mLbL 분리막 표면 AFM 이미지. (c, d) mLbL 분리막 표면 및 단면 SEM 이미지. (e) TiO_2 패턴 분리막 표면 AFM 이미지 (f, g) TiO_2 패턴 분리막 표면 및 단면 SEM 이미지. 이상 모든 그림에서 스케일 바=500 nm. (h) mLbL, TiO_2 -flat, TiO_2 -patterned 분리막의 박테리아 오염수 여과 유량 정규화 그래프. 우측 SEM 이미지는 측정 후 각 분리막의 단면을 나타낸다.

400 nm로 미생물보다 훨씬 작은 크기를 가진다. 따라서 표면과 미생물의 접촉 시 접촉 면적이 크게 줄어들게 되고, 따라서 우수한 바이오 파울링 저감 효과를 보이는 것으로 여겨진다.¹⁹

3. 결론

본 특집에서는 해수담수화 분리막에서 이슈가 되고 있는 바이오 파울링을 저감하기 위해 이용되는 다양한 기술과 실제 사례들에 대해 소개하였다. 자가 증식 특성을 가지는 생물체들에 의해 발생하는 막오염인 바이오 파울링에 대응하여 분리막 표면에서의 접촉 억제 및 증식 억제를 목표로 하는 다양한 소재 및 기법이 활용되고 있으며, 현재 업계에서는 이러한 바이오 파울링 예방을 위해 다양한 노력을 기울이고 있는 만큼 이러한 연구는 향후 더욱 새로운 방향으로 전개되어 갈 것이다. 수자원은 인류에게 필수 불가결한 가장 중요한 천연 자원 중 하나로서 향후 관련 분야 및 산업의 발전은 시간이 흐름에 따라 더욱 증가할 것으로 예상된다. 이러한 흐름에 부합하는 새로운 연구가 앞으로 지속적으로 등장하여 비단 학술적 성과에서 그치지 않고 상업화를 거쳐 관련 산업에서의 혁신을 가져오고 결과적으로 인류에게 기여하기를 바란다.

참고문헌

1. V. Kochkodan and N. Hilal, *Desalination*, **356**, 187 (2015).
2. J. Mansouri, S. Harrison, and V. Chen, *J. Mater. Chem.*, **20**, 4567 (2010).
3. A. Al-Amoudi and R. W. Lovitt, *J. Membr. Sci.*, **303**, 6 (2007).
4. W. H. Peng, I. C. Escobar, and D. B. White, *J. Membr. Sci.*, **238**, 33 (2004).
5. R. Bernstein, S. Belfer, and V. Freger, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 5973 (2011).
6. M. Ginic-Markovic, T. G. Barclay, K. T. Constantopoulos, E. Markovic, S. R. Clarke, and J. G. Matison, *Desalination*, **369**, 37 (2015).
7. A. Sarkar, P. I. Carver, T. Zhang, A. Merrington, K. J. Bruza, J. L. Rousseau, S. E. Keinath, and P. R. Dvornic, *J. Membr. Sci.*, **349**, 421 (2010).
8. X. W. Huang, K. L. Marsh, B. T. McVerry, E. M. V. Hoek, and R. B. Kaner, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 14334 (2016).
9. J. Nikkila, X. Liu, Y. Li, M. Raulio, H. L. Alakomi, J. Wei, and C. Y. Tang, *J. Membr. Sci.*, **444**, 192 (2013).
10. H. Karkhanechi, R. Takagi, and H. Matsuyama, *Desalination*, **336**, 87 (2014).
11. J. Wang, Z. Wang, J. X. Wang, and S. C. Wang, *J. Membr. Sci.*, **493**, 188 (2015).
12. S. H. Park, Y. S. Ko, S. J. Park, J. S. Lee, J. Cho, K. Y. Baek, I. T. Kim, K. Woo, and J. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **499**, 80 (2016).
13. S. H. Park, S. H. Kim, S. J. Park, S. Ryoo, K. Woo, J. S. Lee, T. S. Kim, H. D. Park, H. Park, Y. I. Park, J. Cho, and J. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **513**, 226 (2016).
14. M. Ben-Sasson, K. R. Zedrow, G. G. Qi, Y. Kang, E. P. Giannelis, and M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 384 (2014).
15. W. R. Bowen and T. A. Doneva, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **229**, 544 (2000).
16. J. E. Gu, S. Lee, C. M. Stafford, J. S. Lee, W. Choi, B. Y. Kim, K. Y. Baek, E. P. Chan, J. Y. Chung, J. Bang, and J. H. Lee, *Adv. Mater.*, **25**, 4778 (2013).
17. W. Choi, E. P. Chan, J. H. Park, W. G. Ahn, H. W. Jung, S. Hong, J. S. Lee, J. Y. Han, S. Park, D. H. Ko, and J. H. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 31433 (2016).
18. Y. K. Lee, Y. J. Won, J. H. Yoo, K. H. Ahn, and C. H. Lee, *J. Membr. Sci.*, **427**, 320 (2013).
19. L. C. Xu and C. A. Siedlecki, *Acta Biomater.*, **8**, 72 (2012).