

복합구조를 가진 음이온교환막을 이용한 바이폴라막의 제조

강문성, 김성혜, 이현주, 최용진, 문승현
광주과학기술원 환경공학과

Preparation of Bipolar Membrane with Composite Anion-Exchange Membrane

Moon-Sung Kang, Sung-Hye Kim, Hyeon-Joo Lee, Yong-Jin Choi, and
Seung-Hyeon Moon
Department of Environmental Engineering, Kwang-ju Institute of
Science and Technology

1. 서론

바이폴라막은 양이온교환층과 음이온교환층이 결합된 형태의 막으로서 음이온교환층이 양극(anode) 그리고 양이온교환층이 음극(cathode) 방향으로 위치한 역바이어스(reverse bias) 조건에서 물분자를 해리 시켜 산과 염기를 동시에 생산할 수 있는 특수한 이온교환막이다. 최근 바이폴라막 제조기술의 비약적인 발전으로 인해 바이폴라막을 이용한 다양한 공정들이 개발 및 응용되고 있다. 바이폴라막의 대표적인 응용사례로는 물분해 전기투석공정을 이용한 산세폐액으로부터 질산 및 불산의 회수 등이 있다[1]. 바이폴라막을 이용한 물분해공정은 공정으로부터 발생하는 폐염으로부터 산/염기를 재생함으로써 폐액의 발생을 감소시키고 화학약품의 사용량을 절감시킬 수 있는 장점을 가지고 있으며 기존의 전해방식 (electrolysis)에 비해 에너지 효율이 우수한 것으로 알려져 있다[1].

이온교환막에서의 물분해(water slitting) 현상은 Second Wien Effect에 의한 전기장 효과 모델 (electric field enhanced model)과 Simons등이 제시한 약염기 그룹(i. e. tertiary/secondary amines)과 물분자 사이의 가역적인 catalytic proton transfer reaction 이론 등에 의해 설명되어지고 있다

[2]. 바이폴라막의 물분해 특성은 양이온교환층과 음이온교환층이 결합되어 있는 바이폴라 계면(bipolar junction)의 특성에 의해 크게 좌우되며 또한 막의 친수도 및 이온선택도에 의해 결정되어진다. 따라서 바이폴라막의 물분해 특성 향상을 위해 바이폴라 계면에 특정 관능기를 도입하거나 금속수산화물과 같은 무기촉매를 도입하는 연구가 활발히 진행되어왔다.

본 연구에서는 바이폴라막의 물분해 특성을 최대화할 수 있는 막제조 조건을 도출하고자 음이온교환층의 조성 및 이온교환능과 물분해 플럭스와 의 관계를 조사하였으며 바이폴라 계면에 촉매활성층(catalytic active layer)을 도입하여 물분해효과에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 두 가지 방법을 사용하여 바이폴라막을 제조하였다. 첫 번째는 양이온교환막 위에 monomer paste를 얇게 캐스팅하여 박막(약 10 μm 이하)을 형성시킨 후 4차 암모늄 그룹을 도입하고 그 위에 다시 두터운 음이온교환층(약 30-50 μm)을 코팅하는 방법이며 두 번째는 활성층의 도입 없이 음이온교환층만을 코팅하는 방법이다. 바이폴라막의 양이온교환층으로 상용막인 Neosepta[®] CM-1(Tokuyama Corp., Japan)이 선정되었으며 CM-1위에 일정비율의 acrylonitrile butadiene rubber (NBR)/ vinyl benzyl chloride(VBC)/styrene(Sty)/divinylbenzene(DVB)/ benzoyl peroxide(BPO) monomer paste를 코팅한 후 두 개의 사각 유리판 사이에 위치시키고 중합시 모노머의 유출을 방지하기 위해 알루미늄 테이프로 두 유리판을 봉합하였다. 이어 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도조건에서 약 3-4 시간 동안 공중합 반응을 수행하였으며 제조된 막은 0.50 M trimethylamine(TMA) 수용액에 함침 후 일정 온도에서 반응시켜 음이온교환층에 4차 암모늄 그룹을 도입하였다. Sty와 VBC의 비율은 1/1, 1/2, 1/3 wt.%로 조절하였으며 가교제인 DVB의 함량은 3, 6, 10 wt.%로 조절하였다. 제조된 바이폴라막은 0.50 M NaCl 용액에 하루이상 보관하였으며 제조된 바이폴라막들은 전류-전압 곡선 및 물분해 셀 실험 등을 통해 특성분석 되었다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 폴리머 조성과 아민화 반응시간을 다르게 하여 바이폴라막 계면의 음이온교환기 함량을 조절한 바이폴라막의 물분해 플럭스를 보여주고 있다. 바이폴라 계면의 이온교환기 함량이 증가할수록 물분해 플럭스는 증

가하였으며 이는 바이폴라막 계면에 발생되어지는 전기장의 세기 및 물분자의 편극화 현상이 이온교환기의 밀도 증가로 인해 상승하였기 때문으로 여겨진다. 바이폴라막 계면에 발생되는 전기장의 세기는 다음 식으로부터 계산되어진다[1].

$$E = \sqrt{\frac{2F}{\epsilon_r \epsilon_0} (-V) \frac{X_N X_P}{X_N + X_P}} \quad (1)$$

여기서 E는 전기장세기 (V/m), F는 패러데이 상수, $\epsilon_r \epsilon_0$ 은 바이폴라 계면의 유전율, V는 바이폴라 계면의 전압강하, X_N 과 X_P 는 각각 양이온교환층과 음이온교환층의 이온교환 그룹의 농도이다. 식 (1)에 나타낸 바와 같이 계면에 발생되는 전기장 세기는 이온교환층의 전하밀도와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 그러나 일정 시간이상 아민화 반응을 지속할 경우 오히려 막의 물분해능이 감소함을 알 수 있는데, 이는 일정이상의 이온교환기가 도입될 경우 바이폴라 계면이 용매에 의해 크게 팽윤됨에 따라 물분해가 일어나는 공간전하층(space charge region)의 간격이 넓어지게 되고 따라서 전기장 효과가 오히려 감소함을 의미한다. 따라서 바이폴라막의 물분해 특성을 최적화하기 위해서는 계면에서의 적절한 전하밀도가 요구됨을 알 수 있다. Fig. 2는 바이폴라 계면에 활성층을 도입한 경우와 도입하지 않은 경우의 음이온교환층의 구성에 따른 물분해 플럭스를 비교한 결과이다. 동일한 구성의 활성층을 도입한 경우에는 음이온교환층의 이온교환기 함량이 증가함에 따라 바이폴라막의 물분해능은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 음이온교환층의 이온선택도가 과도한 이온교환기 함량으로 인해 감소하였고 따라서 바이폴라막 계면으로 co-ion (SO_4^{2-})이 유입되어 바이폴라막의 물분해능을 감소시킨 결과로 해석된다. 그러나 활성층을 도입하지 않은 경우에는 계면의 이온교환기 밀도 증가로 인한 물분해능 상승 효과와 음이온교환층의 이온선택도 감소효과가 동시에 작용함에 따라 모노머 구성이 VBC/Sty=2/1(무계비) 인 경우 가장 높은 물분해 플럭스를 나타내었다. 따라서 바이폴라 계면에 적절한 함량의 이온교환기를 도입함과 동시에 외부 음이온교환층의 이온선택도 역시 향상시켜야 함을 알 수 있다. Fig. 3에 음이온교환층의 이온선택도를 향상시키기 위해 가교제인 DVB 함량을 증가시켜 제조된 바이폴라막의 물분해 플럭스 변화추이를 나타내었다. 실험결과 음이온교환층의 가교제인 DVB 함량이 증가할수록 막의 물분해 플럭스는 증가하는 경향을 나타내었으며 DVB 함량이 증가한 경우에는 styrene에 대한 VBC의 비율이 높을수록, 즉 이온교환기 함량이 높을수록 물분해 특성이 우수함을 알 수 있었다. 음이온교환층의 이온선택도는 고려된 세 구성에서 (VBC/Sty=1/1, 2/1, 3/1) 일정 DVB 함량이상(약

6 wt.%)에서는 대동소이하였으며 이 경우에는 막의 이온교환기 함량이 클수록 바이플라막의 물분해 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 이온교환기 함량의 증가로 인한 막저항의 감소 및 함수율 증가와 관련이 있는 것으로 사료된다. 즉, 함수율이 증가할수록 막저항이 감소하며 수소는 온 및 수산화이온의 이동이 더욱 용이해짐을 의미한다.

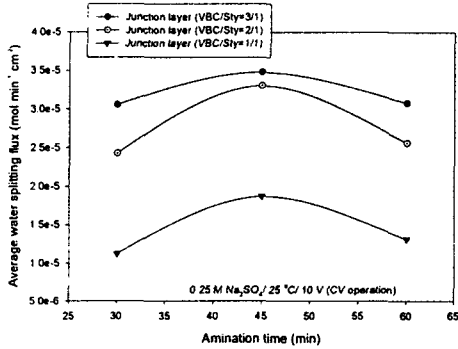


Fig. 1. Water splitting fluxes according to the composition of junction layer and amination time.

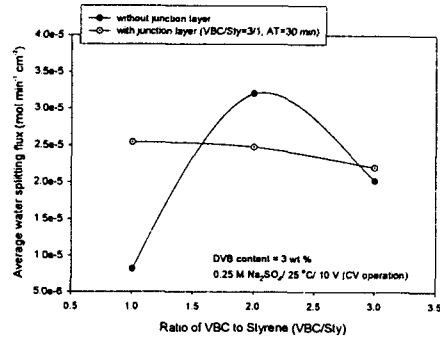


Fig. 2. Water splitting fluxes according to the composition of anion exchange layer.

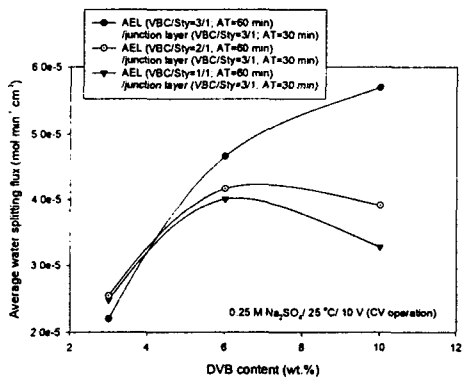


Fig. 3. Effect of crosslinker (DVB) on water splitting fluxes.

4. 사사

본 연구는 한국과학기술기획평가원(KISTEP)의 국가지정연구실(NRL) 사업 (Project No. 2000-N-NL-01-C-185)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. A.J.B. Kemperman (ed.), "Handbook on Bipolar Membrane Technology", Twente Univ. Press, Enschede, 2000.
2. R. Simons, "Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water", *Nature*, **280**, 824-826 (1979).