

다공성 폴리에틸렌 막에 폴리에틸렌이민을 함침 시킨 음이온교환막의 제조 연구

박찬종·김일형·김성표·이학민·정성일·최호상*·임지원[†]

한남대학교 나노생명화학공학과, *경일대학교 화학공학과
(2011년 3월 9일 접수, 2011년 3월 18일 수정, 2011년 3월 21일 채택)

Preparation of Poly(ethylenimine) Anionic Exchange Membrane Impregnated in Porous Polyethylene Membranes

Chan Jong Park, Il Hyung Kim, Sung Pyo Kim, Hak Min Lee, Seong Ihl Cheong, Ho Sang Choi*, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

1Department of Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongbuk 712-701, Korea

(Received March 9, 2011, Revised March 18, 2011, Accepted March 21, 2011)

요약: 본 연구에서는 다공성 polyethylene (PE) 이차전지용 격리막에 poly(ethylenimine) (PEI)을 함침시켜 isophthaloyl dichloride (IPC)을 이용한 가교반응 통하여 음이온교환막을 제조하였다. 제조된 막의 특성화를 평가하기 위하여 흡수율, 접촉각, FT-IR, 이온교환용량, 이온전도도 등을 측정하였다. PEI와 IPC의 반응은 아민과 -COCl기와의 반응으로 아마이드기가 생성된다. 이온교환용량의 경우 30초 반응에서 1.96 meq./g dry membrane부터 600초 반응으로 인한 1.14 meq./g dry membrane 까지 감소하는 경향을 나타내었고, 이온전도도의 경우 IPC와의 가교시간이 30초일 때 9.15×10^{-2} S/cm의 높은 값을 나타냄을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, the anionic exchange membranes were prepared through the impregnation of polyethylenimine (PEI) into porous polyethylene (PE) separator and then crosslinking with isophthaloyl dichloride (IPC). To characterize the resulting membranes, the contact angles, FT-IR, ion exchange capacity and ion conductivity were measured. The amide group is produced the reaction between amines in PEI and -COCl in IPC. In case of ion exchange capacity, 1.96 meq./g dry membrane at the reaction time, 30 sec was decreased to 1.14 meq./g dry membrane at 600 sec reaction time. The ion conductivity, 9.15×10^{-2} S/cm at 30 sec reaction time, was obtained.

Keywords: polyethylene, poly(ethylenimine), isophthaloyl dichloride, anionic exchange membranes

1. 서론

2차전지의 한 종류인 레독스 흐름 전지(Redox Flow Battery)가 있다. 이는 기전력이 낮으며 무게와 부피가 커 처음에는 관심을 갖지 못하였지만 전압을 조절할 수 있으며 전류의 세기를 조절할 수 있고 원격제어가 가능한 대용량 에너지저장시스템으로서 실용적 측면에서의 큰 장점으로 풍력이나 태양광과 같은 대체에너지의 간헐적 전력의 저장과 야간의 잉여전력의 저장방법으로 연구가 이루어지고 있다[1,2].

또한, 많은 대체에너지 중에서도 운전온도가 낮으며, 시스템의 소형화와 이동 및 휴대성이 편리한 친환경적인 발전 시스템으로서의 연료전지의 연구가 많이 이루어지고 있는데, 이러한 전지기술에서의 중요한 기술 중 하나가 바로 이온교환 막에 관한 기술이다[3,4].

이온교환막은 1890년 Ostwald가 막에서 양이온과 음이온 중에서 어느 하나가 불 침투성이라면 다른 전해액을 통과 시키지 못하는 것을 발견하고 반 투과성막의 성질을 연구하면서 이온교환막에 기반을 둔 공정이 발달하기 시작되었다. 20세기 초에 들어서면서 Kurt Heinrich Meyer의 선택투과성이론을 통해서 이온교환막의

[†]주저자(e-mail: jwrhim@gmail.com)

Table 1. Properties of Commercialized Ion Exchange Membranes[11]

Membrane	Structure Properties	Ion exchange capacity (meq/g)	Thickness (mm)	Water content (%)	Area resistance* ($\Omega \text{ cm}^2$)	Permselectivity** (%)
<i>Tokuyama Soda Co. Ltd. Japan</i>						
Neosepta CMX	Cation, PS/DVB	1.5~1.8	0.14~0.20	25~30	1.8~3.8	97
Neosepta AMX	Anion, PS/DVB	1.4~1.7	0.12~0.18	25~30	2.0~3.5	95
Neosepta CMS	Cation PS/DVB	2.0	0.15	38	1.5~2.5	-
Neosepta ACM	Anion PS/DVB	1.5	0.12	15	4.0~5.0	-
<i>Asahi Glass Co. Ltd. Japan</i>						
DMV	Cation PS/DVB	2.4	0.15	25	2.9	95
AMV	Anion PS/butadiene	1.9	0.14	19	2.0~4.5	92
HJC	Cation heterogeneous	1.8	0.83	51	-	-
<i>Ionics Inc., USA</i>						
61CZL386	Cation heterogeneous	2.6	0.63	40	9	-
103PZL183	Anion heterogeneous	1.2	0.60	38	4.9	-
<i>Dupont Co., USA</i>						
Nafion 117	Cation fluorinated	0.90	0.20	16	1.5	97
Nafion 901	Cation fluorinated	1.1	0.4	5	3.8	96
<i>RAI Research Corp., USA</i>						
R-5010-H	Cation LDPE	0.9	0.24	20	8.0~12.0	95
R-5030-L	Anion LDPF	1.0	0.24	30	4.0~7.0	83
R-1010	Cation fluorinated	1.2	0.10	20	0.2~0.4	86
R-1030	Anion fluorinated	1.0	0.1	10	0.7~1.5	81
<i>Institute of Plastic Materials, Moscow</i>						
MA-40	Anion	0.6	0.15	17	5.0	95
<i>CSMCRI, Bhavnagar India</i>						
IPC	Cation LDPE/HDPE	1.4	0.14~0.16	25	1.5~2	97
IPA	Anion LDPE/HDPE	0.8~0.9	0.16~0.18	15	2.0~4.0	92
HGC	Cation, PVC Heterogeneous	0.67~0.77	0.22~0.25	14	4.0~6.0	87
HGA	Anion, PVC Heterogeneous	0.4~0.5	0.22~0.25	12	5.0~7.0	82

Measured : *0.5 M NaCl and **0.1/0.01 M NaCl at 25°C.

분야는 빠르게 발전하게 되었다. 그리하여 오늘날 산업 폐수 관련 사업이나 초순수의 제조, 해수의 탈염 및 농축 등 이온교환막의 연구결과를 통한 다양한 산업분야에 응용되며 이온교환막은 많은 관심을 받았다[5-7].

1960년대 초 처음 상용화되어 현재까지 대표적인 이온교환막으로 상용화되어오고 있는 미국의 DuPont사에서 개발한 과불소계 수소이온교환막인 Nafion[®]이 있으며, 높은 이온전도도와 내화학성과 내산화성의 장점을 가지고 있어 소금 전해용, 연료전지용 등의 여러 분

야에서 격리막으로 사용되고 있다. 그러나 수소를 불소로 치환하여 생산하는 공정이 매우 까다롭고 생산원가가 높은 단점을 가지고 있다. 또한 고온의 운전환경에서는 막의 함수율이 감소하며 이로 인한 수소이온전도 감소를 일으킨다[8-10]. 현재 다양한 이온교환막이 개발되어져 있는데 이에 대한 성질이 다음의 Table 1에 잘 나타나 있다.

Nafion117의 경우 이온교환용량은 0.9 meq/g이고, water content는 16%이며 막의 두께는 0.2 mm이다.

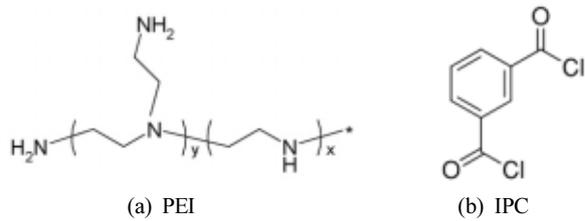


Fig. 1. Chemical structures of PEI and IPC.

Nafion 901은 Ion-exchange capacity가 1.1 meq/g이며 water content는 5%이고 막의 두께는 0.4 mm의 특성을 나타낸다. 이러한 이온교환막은 산과 염기회수를 위한 물 분해 전기투석, 산 및 금속화학종을 회수하기 위한 확산투석, 초 순수 제조공정, 해수의 담수화 공정 등에 사용이 가능하다. 뿐만 아니라 공정에 적용할 시에 수종의 전해질을 농축할 수 있는 낮은 전력을 요구하기 때문에 탈염 공정 중 축전식 탈염(CDI: capacitive deionization)[12,13], 연료전지(fuel cell)[14-16], 태양전지(solar cell)[17] 등에도 응용이 가능하다.

본 연구에서는 격리 막의 물리적 안정성 및 고출력시 안정한 전기화학적 특성 향상을 위해 polyethylene (PE) 격리막에 1차, 2차, 3차 양이온기를 포함하고 있는 poly(ethylenimine) (PEI)을 함침시켜 isophthaloyl dichloride (IPC)에 가교하여 이에 따른 제조된 막의 특성에 관하여 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

주쇄부를 이루는 poly(ethylenimine) (PEI)는 1차, 2차, 3차 아민이 1 : 2 : 1로 구성되어 있는 평균분자량 750,000인 것을 이용하였으며 가교제로서 사용된 isophthaloyl dichloride (IPC) 모두 Aldrich사(Milwaukee, USA)로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다(Fig. 1 참조). 다공성 polyethylene (PE) 막은 Asahi사로부터 구입하여 사용하였고, 초 순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로부터 생산하여 사용하였다. 다음의 Fig. 2는 다공성 PE막의 표면을 scanning electron microscope (SEM)으로 관찰한 것인데 SEM 사진에서 보여 지는 것과 같이 기공구조는 스펀지 형태로 이루어져 있으며 50% 이상의 기공도를 가지는 것으로 알려져 있다.

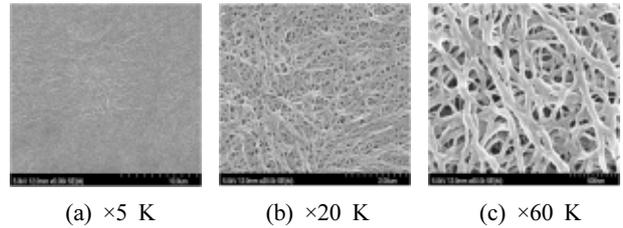


Fig. 2. Surface SEM images of porous PE separator membrane.

2.2. 막 제조

다공성 PE막을 적당한 크기로 자른 후 유리판 위에 고정한 후 에탄올에 녹인 10 wt% PEI 용액을 Gardner knife를 이용하여 PE막 위에 캐스팅한 다음 상온에서 하루이상 건조시킨 후 막을 유리판에서 떼어낸다. 이때 막은 약 70~80 μm의 두께를 지니게 되는 PE/PEI막을 제조하였다. 이 후 IPC를 헥산에 용해시킨 2 wt% 용액에 PE/PEI 막을 침적시켜 반응시간별로 가교하였다.

2.3. 함수율(Water Content)

막의 함수율 및 표면 젖음성은 건조 전·후의 막 질량(W; weight) 및 넓이(A; area)의 변화를 기초하여 산술되어 졌다. 일정한 크기(5 cm × 5 cm)의 시료 막을 준비하여 25°C에서 초 순수에 하루이상 충분히 침적시켜 평형이 된 후 꺼내어 여과지로 유리 수분을 제거하고, 밀폐용기에 넣고 칭량하였다. 다음에 샘플을 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거하고 밀폐용기에 옮겨 건조 무게를 칭량하였다. 건조/함수에 의한 질량 변화량은 다음의 식 (1)으로부터 산술되어졌으며, 산술식에 사용된 dry 및 wet의 첨자는 각각 완전 건조된 상태 및 100% 팽윤(swelling)된 상태에서의 측정값을 의미한다.

$$\text{Water content (-)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (1)$$

2.4. 접촉각(Contact angle)

PE막에 PEI를 함침시켜 제조한 막의 물에 대한 젖음성을 측정하기 위하여 접촉각 측정 실험을 실시하였다. 실험은 NRL C.A. GONIMETER (rame'-hart, inc., U.S.A.)를 이용하여 실시하였다. 일정한 크기의 막을 준비하여 25°C의 진공오븐에 넣어 수분을 완전히 제거한 후 밀폐용기에 옮겨 상온에서 막을 고정시킨 후 1 μL의 증류수를 막 표면에 떨어뜨려 막과 물방울이 이루는 각을

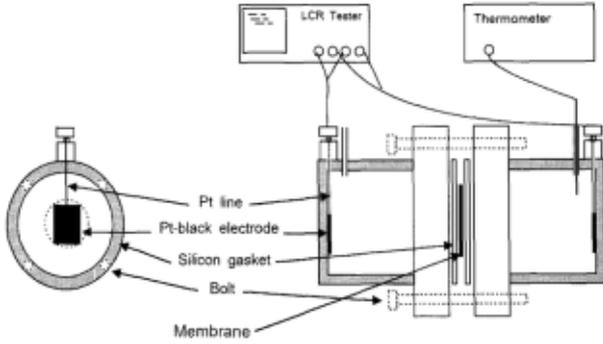


Fig. 3. Schematic diagram of ion conductivity measurement apparatus.

측정하였다.

2.5. 이온교환 용량(Ion Exchange Capacity)

이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC)을 확인하기 위하여 PE/PEI막으로 적정법 중의 하나인 Mohr법을 이용하여 아래의 식 (2)로부터 계산하였다. 준비된 막의 건조무게를 측정한 후 1.0 M NaCl 용액에 침적시켜 Cl⁻형태로 완전히 치환시켰다. 그 후 Cl⁻를 CO₃로 치환하고 이 용액에 크로뮴산칼륨용액(5%)을 1~3방울 정도 떨어뜨려 이온기에서 떨어져 용액 중에 분포하고 있는 Cl⁻를 AgNO₃로 적갈색 침전이 발생할 때까지 적정하여 소모된 AgNO₃ 양(mL)으로 식 (2)에 의해 IEC 값을 측정하였다.

$$IEC(meq/g) = \frac{V_{AgNO_3} C_{AgNO_3}}{m_{dry}} \quad (2)$$

이 때, m_{dry} 는 건조된 막의 무게, V_{AgNO_3} 은 소모된 $AgNO_3$ 의 양, C_{AgNO_3} 는 적정에 사용된 $AgNO_3$ 용액의 농도를 각각 나타낸다.

2.6. 이온전도도(Ion Conductivity)

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정용 셀을 Fig. 3과 같이 제작하였다. 먼저 제조된 막을 초순수에서 하루 이상 침적시킨 후 다시 측정용액인 1 M 수산화나트륨용액에 24시간 동안 침적하였다. 준비된 막을 그림과 같이 셀 중앙에 위치시키고 양쪽 방에 1 M 수산화나트륨용액을 채우고 항온수조에서 온도를 평형에 도달하게 하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt-black

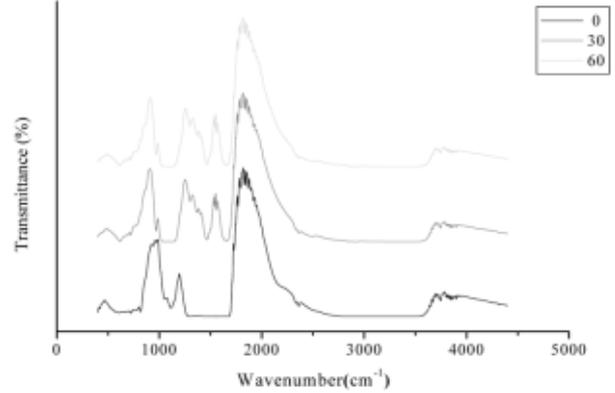


Fig. 4. FT-IR of PE/PEI membranes.

(1 × 1 cm²)으로 직접 제작하여 사용하였으며 주파수 1000 Hz, 전압 1 V에서 LCR hitester (Reactance Capacitor Resistor tester, Hioki Model 3522)로 전기저항을 측정하였다(R_1). 다음은 막을 꺼낸 후 1M NaOH 수용액의 저항을 측정하였다(R_2). 막의 전기저항 R 은 $R_2 - R_1$ 으로부터 구하였으며 이렇게 구한 막의 저항 값을 식 (3)으로 이온전도도 K 값을 구하였다.

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} \quad (3)$$

여기에서 K 는 이온전도도, ρ 는 비저항이며, l 은 막의 두께, R 은 막의 전기저항이며, S 는 막의 유효단면적을 나타낸다.

3. 결과 및 토의

3.1. FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectrometry)

Fig. 4은 제조된 PE/PEI 막의 FT-IR spectra 측정결과를 보여주고 있다. 실험결과 Fig. 4에 나타난 스펙트럼 중, PEI에 대한 특성피크에 해당하는 1,461 cm⁻¹에서의 -NH를 확인할 수 있었으며, 또한 1,620 cm⁻¹에서 아민기와 IPC의 -COCl과의 반응으로 인해 생성된 아마이드기의 특성 피크를 관찰할 수 있었다. 이것으로 보아 PE막에 PEI가 함침되었으며, IPC와의 반응이 잘 이루어졌다는 것을 확인 할 수 있었다.

3.2. 함수율(Water Content)

가교시간에 따른 막의 함수율을 Fig. 5에 나타내었다.

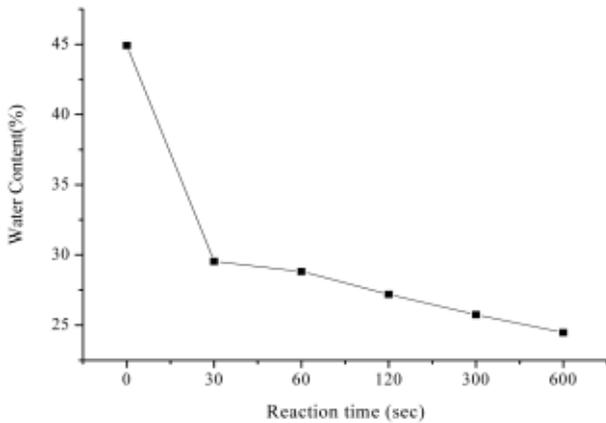


Fig. 5. Water contents of PE/PEI membranes according to reaction time.

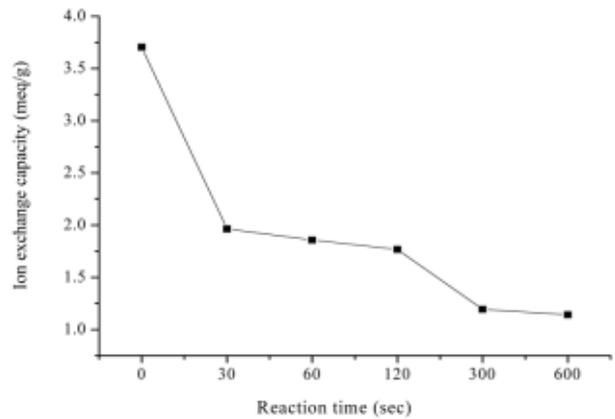


Fig. 7. Ion exchange capacity of PE/PEI membranes.

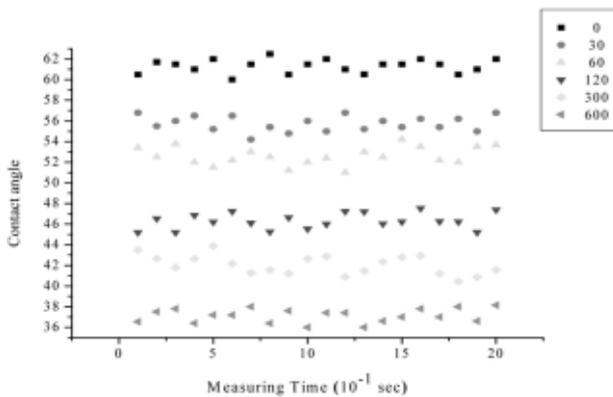


Fig. 6. Contact angle of PVA/PEI membranes.

예상한 바와 같이 가교시간에 따라 함수율이 감소하는데 이는 PEI의 아민기와 IPC의 -COCl과의 반응에서 IPC의 두 개 반응기 중에서 한쪽만 일어나는 경우와 양쪽 모두 일어나는 경우 즉, 가교반응이 일어나는 모든 경우를 포함하고 있다. 이로 인하여 가교시간이 증가함에 따라 함수율이 감소하게 된다. 가교시간이 0일 때 함수율은 45%를 나타내고 있는데 이는 PEI가 수용성 고분자임에도 불구하고 다공성 PE막에 함침 되어 있어 함수율이 예상보다 크지 않게 된다. 가교시간이 30초 일 때의 함수율은 29.5%를 나타내었으며, 가교시간이 600초 일 때의 막의 함수율은 24.5%의 값까지 나타내었다. 이를 다음의 Fig. 5에 나타내었다.

3.3. 접촉각(Contact Angle)

PE/PEI막의 IPC와의 가교시간에 따른 접촉각을 Fig. 6에 나타내었다. 가교시간이 증가할수록 접촉각은 낮아

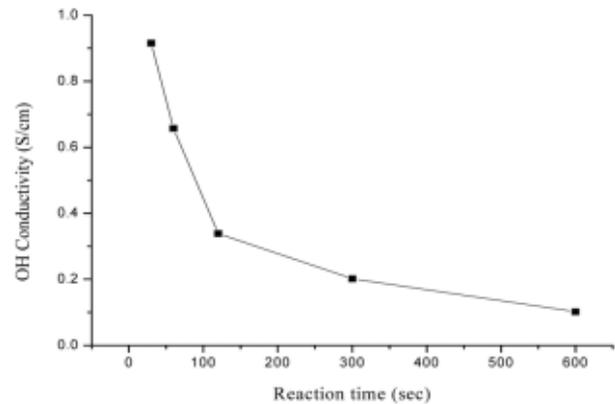


Fig. 8. Ion conductivities of PE/PEI membrane.

지고 있는데 이는 아민기와 IPC의 -COCl기와의 반응으로 아마이드기의 형성으로 인한 것으로 사료된다. 가교시간이 30초인 막의 경우 53.7%의 접촉각을 나타내었고, 60, 120, 300, 600초의 가교시간인 막의 접촉각은 각각 52.6, 50.9, 42.8, 41.7%의 값을 나타내었다. 이는 IPC의 가교 시간이 증가할수록 표면에너지도 증가한다는 것을 의미한다.

3.4. 이온교환 용량(Ion Exchange capacity)

Fig. 7은 가교시간에 따른 PE/PEI막의 이온교환용량을 나타낸 것이다. 가교시간이 증가함에 따라 제조된 막의 이온교환용량은 감소하는데 이는 아민기가 반응으로 인하여 아마이드기로 변하면서 이온교환을 할 수 있는 사이트가 감소하기 때문이다. 30초 가교반응에서 1.96 meq/g dry membrane 부터 600초 가교반응으로 인한 1.14 meq/g dry membrane 까지 감소하는 경향을

나타내었다. Nafion 117의 경우 0.9 meq/g의 이온교환 용량을 나타내었으며 Nafion 901은 1.1 meq/g이다.

이것으로 보아 현재 상용화된 이온교환막 보다 이온 교환 용량이 향상된 것을 관찰할 수 있다.

3.5. 이온전도도(Ion Conductivity)

25°C에서 1 M NaOH를 전해질 용매로 사용하여 가교시간에 대한 막의 이온전도도 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 예상한 바와 같이 가교시간이 증가할수록 이온전도도는 감소하고 있다. 이는 가교시간이 따라 아마이드기의 생성이 증가하여 아민기의 감소에 의한 것으로 사료된다. IPC에 30초 가교한 막의 경우 9.2×10^{-2} S/cm의 값을 나타내었으며 60초, 120초 가교한 막의 경우 각각 6.6×10^{-2} S/cm, 3.4×10^{-2} S/cm의 값이 나타내었다. 그리고 300초, 600초 가교한 막은 2.0×10^{-2} S/cm, 1.0×10^{-2} S/cm를 각각 나타내었다. Nafion117의 이온전도도는 6.03×10^{-2} S/cm인데 IPC에 30초 가교한 막과 비교하면 이온전도도가 상당히 증가한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

다공성 PE막에 PEI를 함침시켜 음이온 교환막을 제조하였다. IPC와의 가교시간에 따라 막의 특성에 대한 실험을 FT-IR, 함수율, 이온교환용량, 이온전도도로 나타내었다. PEI와 IPC의 반응은 PEI의 아민기와 IPC이 -COCl과의 반응으로 아마이드기가 형성되어 이것이 막의 여러 특성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. FT-IR 측정을 통하여 $1,461 \text{ cm}^{-1}$ 에서 PEI의 N-H 특성 피크를 확인할 수 있었고, $1,620 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아마이드기를 확인할 수 있었다. 이온교환용량 및 이온전도도는 가교시간이 증가할수록 감소하는 경향을 보여주었다. 이온교환용량의 경우 30초 가교반응에서 1.96 meq./g dry membrane부터 600초 가교반응으로 인한 1.14 meq./g dry membrane 까지 감소하는 경향을 나타내었고, 이온전도도의 경우 IPC와의 가교시간이 30초 일 때 9.15×10^{-2} S/cm의 높은 값을 나타냄을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 지식경제부의 재원으로 한국에

너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(2009201010007B).

참 고 문 헌

1. G. J. Hwang and A. S. Kang, "Studies on Redox Flow Battery", *Chemical Industry and Technology*, **16(5)**, 445 (1998).
2. Y. W. Lee, Y. Y. Kim, H. C. Kang, S. J. Shin, B. C. Lee, and A. S. Kang, "A Study on Ion-exchange Membranes in Redox-flow Battery (II)", *Membrane Journal*, **5(3)**, 109 (1995).
3. J. Stephens, "The US army portable fuel cell program", *Fuel Cells Bulletins*, **2(13)**, 6 (1999).
4. D. H. Kim, B. S. Lee, B. S. Lee, S. W. Yoon, J. W. Rhim, and H. S. Byun, "Preparation and Characterization of PVA/PSSA-MA Electrolyte Membranes Containing Silica Compounds for Fuel Cell Application", *Membrane Journal*, **18(4)**, 336 (2008).
5. T. Xu, "Ion exchange membranes : State of their development and perspective", *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
6. W. Ostwald, "Elektrische eigenschaften halbdurchlassiger schei-dewande", *Z. Phys. Chem.*, **6**, 71 (1890).
7. K. H. Meyer and H. Strauss, "La permeabilite des membranes VI, sur le passage du courant electrique a travers des membranes selective", *Helv. Chim. Acta*, **23**, 795 (1940).
8. N. Lakshminarayanaiah, "Transport Phenomena in Membranes", Academic Press (1969).
9. M. P. Hogarth and G. A. Hard, "Direct Methanol Fuel Cell", *Platinum Met. Rev.*, **40(4)**, 150 (1996).
10. H. Y. Lee, H. K. Hwang, S. S. Park, S. W. Choi, and Y. G. Shul, "Nafion Impregnated Electrospun Polyethersulfone Membrane for PEMFC", *Membrane Journal*, **20(1)**, 41 (2010).
11. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, and V. K. Shahi, "Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes", *Advances in*

- Colloid and Interface Science*, **119**, 97 (2006).
12. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, "Capacitive of NH_4ClO_4 Solutions with Carbon Aerogel Electrods", *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1007 (1996).
 13. K. S. Lee, J. H. Kim, and J. H. Kim, "Capacitive Deionization of NaCl and NaF Solutions with Activated Carbon Cloth Electrodes", *Appl. Chem.*, **7**, 129 (2003).
 14. M. Y. Kariduraganavar, R. K. Nagarale, A. A. Kittur, and S. S. Kulkarni, "Ion-exchange Membranes: Preparative Methods for Electrodialysis and Fuel Cell Applications", *Desalination*, **197**, 225 (2006).
 15. Y. Yang and S. Holdcroft, "Synthetic Strategies for Controlling the Morphology of Proton Conducting Polymer Membranes", *Fuel Cells*, **2**, 171 (2005).
 16. H. B. Park and Y. M. Lee, "Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1 (2002).
 17. M. A. Green, "Thin-film Solar Cells: Review of Materials, Technologies and Commercial Status", *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, **18**, 15 (2007).