

4급화 폴리페닐렌 옥시드 코팅을 통한 축전식 탈이온 성능 향상

김도형·강문성[†]

상명대학교 환경공학과

(2014년 8월 7일 접수, 2014년 8월 22일 수정, 2014년 8월 23일 채택)

Improvement of Capacitive Deionization Performance by Coating Quaternized Poly(phenylene oxide)

Do-Hyeong Kim and Moon-Sung Kang[†]

Department of Environmental Engineering, Sangmyung University, 300 Anseo-dong, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 330-720, Republic of Korea

(Received August 7, 2014, Revised August 22, 2014, Accepted August 23, 2014)

요약: 본 연구에서는 축전식 탈이온 공정(capacitive deionization, CDI)의 성능을 개선하기 위해 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)를 기저물질로 이용하여 코팅이 가능한 음이온교환 이오노머(quaternized PPO, QPPO) 용액을 제조하였다. 제조된 QPPO는 상용 음이온교환막(AMX, Astom Corp., Japan) 대비 우수한 이온전도도 특성을 나타내었으며 전기화학적 특성 또한 동등 수준임을 확인할 수 있었다. 다공성 탄소 전극에 이오노머 용액을 코팅하여 CDI 성능평가를 수행하였으며 그 결과 약 94.9%의 높은 염 제거 효율을 나타내었다. 기존의 CDI와 상용 음이온교환막을 결합한 membrane CDI (MCDI), QPPO가 코팅된 전극을 사용한 coated CDI (CCDI)의 탈염 성능을 비교한 결과 QPPO의 높은 이온선택성 및 낮은 이온 전달저항으로 CCDI가 기존의 CDI에 비해 52.1%, MCDI에 비해 18.3% 향상된 높은 염 제거 성능을 나타냄을 확인하였다.

Abstract: In this study, an anion-exchange ionomer solution was developed by employing poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) as the base material for the improvement of the capacitive deionization (CDI) performances. It was found that prepared quaternized PPO (QPPO) exhibited excellent ion conductivity superior to that of a commercial anion-exchange membrane (AMX, Astom Corp., Japan) and also the electrochemical properties were shown to be comparable with each other. The CDI tests were conducted by employing the porous carbon electrode coated with the ionomer solution and the result showed the high salt removal efficiency of about 94.9%. By comparing the desalination efficiencies in conventional CDI, membrane CDI (MCDI) with a commercial anion-exchange membrane, and coated CDI (CCDI) employing the porous carbon electrode coated with QPPO, it was confirmed that CCDI shows the high salt removal performance improved by 52.1% and 18.3% compared with those of conventional CDI and MCDI, respectively.

Keywords: anion-exchange ionomer solution, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), capacitive deionization, salt removal efficiency, desalination

1. 서론

세계적으로 물 부족 및 수질 오염 문제가 점차 심각하게 대두됨으로써 이를 해결하기 위한 탈염(desalination) 기술의 개발이 활발히 진행되고 있다. 널리 상용화된 탈염 기술로는 증발법 및 멤브레인을 사용한 역삼투법, 전

기투석법 및 전기탈이온법 등이 있다[1-3]. 그러나 이러한 종래의 탈염 기술은 높은 에너지 소모와 같은 단점을 가지고 있다. 이러한 점에서 저 에너지 소모형 탈염 기술에 대한 관심이 높아지고 있으며 그중 하나가 축전식 탈이온(capacitive deionization, CDI) 공정이다[4-6].

CDI는 전기이중층을 가진 캐패시터(capacitor)의 원리를 이용한 기술로써 전극에 전위를 인가하여 유입수

[†]Corresponding author(e-mail: solar@smu.ac.kr)

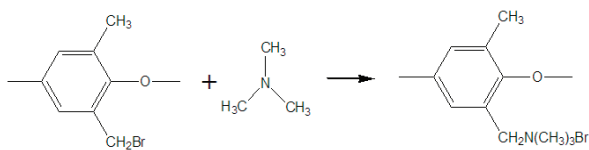


Fig. 1. Reaction scheme of quaternization of brominated PPO with TMA.

의 이온을 전극에 일시적으로 흡착시켜 제거하는 기술이다. 즉, 넓은 비표면적을 가진 전극에 전위를 인가하여 각각 전극이 양(+)과 음(-) 극성을 띠게 한 후 원수를 두 전극 사이로 흘려보내면 원수에 포함되어있던 음이온과 양이온이 각각 양극과 음극 표면에 전기 이중층을 형성하면서 흡착하게 된다. 이어 전극에 전위차를 제거하거나 역전위를 인가하게 되면 흡착되어있던 이온들이 탈착되면서 농축되어 배출되는 원리이다. 또한 이때 인가한 전위는 물분해를 방지하기 위해 비교적 낮은 1-1.5 V의 전위를 인가하기 때문에 에너지 소모가 낮고 전위차를 조절함에 따라 이온이 흡착 및 탈착되기 때문에 추가적인 화학물질의 사용이 필요 없다. 따라서 2차 폐기물이 발생하지 않아 환경 친화적 기술이라고 할 수 있다. 하지만 높은 탈염 효율을 얻기 위해서는 원수의 농도가 1000 ppm 이하로 제한된다는 단점을 가지고 있다[5-9].

기존의 1세대 CDI 공정은 carbon powder, carbon cloth, carbon felt, carbon nanotube 및 carbon aerogel 등 다양한 탄소 소재로 제조된 전극을 사용한 공정이다. 전극의 표면적을 최대한 넓혀 이온의 흡착량을 증가시키려는 연구가 진행되었다. 그러나 탄소 전극만을 사용할 경우 전극 내부 기공 속에 있는 이온이 먼저 흡착이 된 후에 빈 자리에 외부의 원수로부터 이온을 흡착시키기 때문에 탈염 효율이 낮아지는 문제점을 가지고 있었다. 2세대 CDI 공정은 기존의 CDI 공정에 사용되는 탄소 전극에 이온교환막을 물리적으로 결합한 공정으로 탄소 전극과 이온선택성 층을 함께 포함하고 있다[10,11]. 이를 막 축전식 탈이온(membrane capacitive deionization, MCDI) 공정이라고 한다. 이온교환막을 탄소 전극과 결합할 경우 선택적으로 음이온과 양이온이 분리되어 흡착되기 때문에 탈염 효율이 증가하게 된다. 하지만 이 경우 단지 이온교환막이 전극 위에 올려져있는 것이기 때문에 계면 저항이 증가하게 되어 전력 소모가 증가할 수 있다. 또한 상용화 이온교환막이 매우 고가이기 때문에 공정비용을 증가시키는 주요 원인

이 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에는 고분자에 이온작용기를 도입한 이오노머(ionomer)를 탄소 전극에 코팅하는 CDI 공정이 연구 되고 있다(본 논문에서는 “coated capacitive deionization (CCDI)”로 명명하였다). 이오노머 코팅은 MCDI에서의 이온교환막과 동일한 역할을 하며 동시에 전극표면에 밀접하게 얇은 두께로 코팅하기 때문에 계면전달저항 또한 감소시킬 수 있다. 이로 인해 MCDI 보다도 높은 탈염 효율을 나타내는 것으로 알려져 있으며 동시에 고가의 이온교환막을 대체할 수 있어 CDI 공정의 경제성을 높일 수 있다[12,13].

본 연구에서는 CDI 탄소전극의 이온 흡착 및 탈착 효율을 향상시키기 위한 고 이온전도성 이오노머 용액을 개발하였다. 내 화학성 및 물리적 강도가 우수한 엔지니어링 고분자인 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)를 기저물질로 선정하여 코팅이 가능한 음이온교환 고분자를 제조하였다. 기존에 PPO를 이용한 이온교환막 제조 연구는 활발히 이루어졌으나 멤브레인 제조 후 이온교환기를 도입하는 후처리(post-treatment) 방식으로 제조가 되었으며 이온교환기의 치환 후에는 대부분 용매에 녹지 않기 때문에 코팅 공정을 통한 응용이 제한적이었다[14]. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 공용매(co-solvent)의 개념을 도입하여 trimethyl amine (TMA)과 brominated PPO (BPPO)를 함께 용해시킨 이오노머 코팅 용액을 제조하였다. Fig. 1에 benzyl 위치에 브롬화된 BPPO와 TMA의 반응을 통한 4급화 PPO (quaternized PPO, QPPO)의 제조 과정을 나타내었다. 이 경우, 별도의 4차 암모늄화를 위한 후처리 과정이 필요 없으므로 전극의 제조과정도 간소화 된다는 장점을 가지고 있다. 제조된 QPPO의 화학적 구조 및 전기화학적 특성을 분석하고 다공성 탄소 전극에 코팅하여 CDI의 염 제거 성능을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 음이온교환 이오노머 용액 제조

장기 내열성 및 내 화학성이 우수한 엔지니어링 고분자인 PPO (Aldrich)는 벤젠링의 aryl 및 benzyl 위치에 브롬의 치환이 가능하다. PPO에 음이온교환기인 암모늄기를 도입하기 위해서는 먼저 브롬을 치환(bromination)해야 하는데 이를 위해 먼저 PPO를 chlorobenzene에 8 wt%로 용해시켰다. 이어 4구 둥근바닥 플라스크를 이용

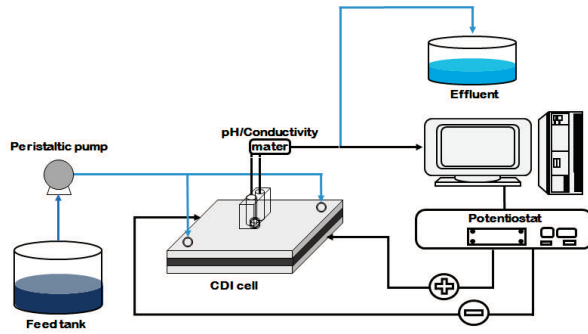


Fig. 2. Experimental setup for capacitive deionization tests.

하여 131°C에서 10시간 동안 질소 분위기에서 Br₂ 용액 (20 wt% in chlorobenzene)을 천천히 적하시켜 반응을 진행하였다. 본 실험에서 PPO (repeating unit)와 Br₂의 몰비율은 1 : 1로 고정하였다. 브롬화 반응 후 고분자 용액은 메탄올에 침전 시키고 수차례 세척을 한 후 진공오븐을 이용하여 60°C에서 12시간 이상 건조하였다. 제조된 BPPO를 공용매인 dimethylformamide (DMF)와 TMA 수용액(45 wt% in water)의 혼합 용액에 녹여 코팅이 가능한 음이온교환 QPPO 이오노머 용액을 제조하였다. BPPO는 용액의 총 무게 대비 15 wt% 농도로 첨가되었으며 BPPO (repeating unit) 대 TMA의 몰 비율을 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5, 1 : 7로 조절하였다.

2.2. 음이온교환막의 특성 분석

상기 QPPO 이오노머 용액을 유리판 위에 캐스팅 한 후 60°C에서 12시간 동안 건조하여 화학구조 및 전기화학적 특성 분석을 위한 평가용 멤브레인을 제조하였다. 특성 비교를 위한 상용 음이온교환막으로 Astom사의 AMX 멤브레인을 선정하였다.

BPPO 및 QPPO의 화학적 구조는 적외선분광법(Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry, BIO-RAD FTS 3000 FT-IR spectrometer, USA)을 통해 분석되었다.

상용 음이온교환막 및 QPPO 멤브레인의 전기적 저항(electrical resistance, ER) 및 이온전도도는 실험실에서 제작한 2-point probe 클립 셀(clip cell)을 이용하여 0.5 M NaCl 수용액에서 측정하였다. 식 (1)에 이온교환막의 전기적 저항을 계산하는 식을 나타내었다[15-18].

$$ER = (|Z|_{sample} \cdot \cos\theta_{sample} - |Z|_{blank} \cdot \cos\theta_{blank}) \times area \quad (1)$$

이 식에서 $|Z|$ 는 LCZ 미터에서 관측된 임피던스 값이며 θ 는 위상각을 의미한다.

함수율(water content, WC)은 멤브레인의 젖은 무게와 건조 무게의 차이를 측정하여 산정되었으며 이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)을 측정하기 위해 Cl⁻ 이온의 이온교환량을 은적정법을 이용하여 정량분석 하였다[15-18].

멤브레인의 음이온에 대한 선택투과성을 나타내는 이온수송수(transport number, \bar{t}_a)는 2-compartment diffusion cell을 이용한 *emf* 방법으로 측정되었으며 계산식은 식 (2)와 같다[15-18].

$$E_m = \frac{RT}{F} (1 - 2\bar{t}_a) \ln \frac{C_L}{C_H} \quad (2)$$

여기에서 E_m 은 측정된 셀 전위, R 은 기체상수, T 는 절대온도, F 는 Faraday 상수이며 C_L 과 C_H 는 NaCl 용액의 농도로 각각 1 mM과 5 mM이었다. 셀 전위는 한 쌍의 Ag/AgCl 전극을 디지털 전압계에 연결하여 측정하였다.

전류-전압 곡선(I-V curve)도 동일한 2-compartment diffusion cell을 이용하여 측정되었다. Potentiostat/galvanostat (SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)에 Ag/AgCl plate 전극을 연결하여 전압을 10 mV/s의 속도로 0에서 5 V로 증가시키며 전류의 변화를 측정하였다[15-18].

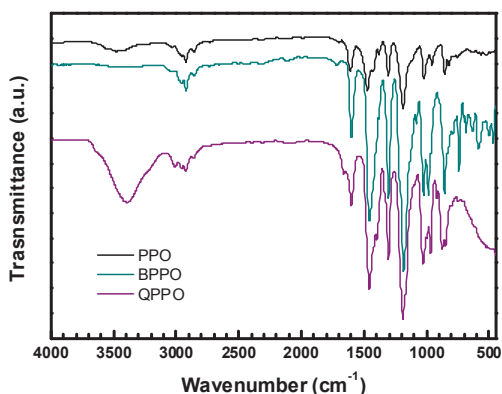
2.3. 축전식 탈염 특성 평가

이온흡착 전극을 제조하기 위해 약 250 μm의 두께로 다공성 탄소층을 코팅한 graphite sheet (Siontech, Korea) 위에 QPPO 이오노머 용액을(고분자 함량 = 15 wt%) knife coater (Comate 3000, 기메이엔티, Korea)를 이용하여 10 mm/sec 속도로 코팅하였다. 이후 상온에서 30분, 60°C에서 3시간 동안 건조하여 QPPO층이 도입된 다공성 탄소 전극을 제조하였으며 사용 전 증류수에 함침 시켜 세척 및 보관을 하였다. MCDI의 경우, 양극에는 AMX (Astom Corp., Japan)를 음극에는 CMX (Astom Corp., Japan)를 이온선택성 층으로 사용하였다. CCDI의 경우에도 동일하게 음극에는 CMX를 적용하였다.

Fig. 2에 본 연구에서 사용된 CDI 평가 시스템을 도시하였다. CDI 이온 흡착 전극의 유효 면적은 10 × 10

Table 1. Physical and Electrochemical Characteristics of Commercial and QPPO Anion-exchange Membranes

Membranes	WC (%)	IEC (meq./g)	Membrane thickness (μm)	Conductivity (mS/cm)	Electrical resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Transport No. (-)
AMX	21.08	1.40	135	4.17	3.24	0.970
BPPO : TMA = 1 : 1.0	46.43	2.05	41	7.87	0.521	0.967
BPPO : TMA = 1 : 1.3	41.42	2.04	40	8.49	0.471	0.963
BPPO : TMA = 1 : 1.5	46.88	1.95	32	8.23	0.389	0.968
BPPO : TMA = 1 : 1.7	46.15	2.24	35	9.16	0.382	0.967

**Fig. 3.** FT-IR spectra of PPO, brominated PPO (BPPO), and quaternized PPO (QPPO) films.

cm^2 이었으며 스페이서의 두께는 2 mm, 유량은 peristaltic pump를 사용하여 20 mL/min으로 일정하게 공급하였다. 또한 potentiostat/galvanostat (SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)을 사용하여 전위차를 조절하였으며 CDI 셀의 유출수구에 pH 미터와 전도도 측정기를 위치하여 유출수의 pH와 전도도를 3초 간격으로 측정하여 실시간으로 데이터를 컴퓨터에 전송시켜 저장하였다. 또한 일정시간 간격으로 시료를 채취하여 이온 크로마토그래피(883 Basic IC plus, Metrohm, Switzerland)를 이용하여 처리되어 나오는 유출수에 포함되어 있는 이온의 농도를 측정하여 탈염 효율을 산정하였다. 유입수는 200 ppm 농도의 NaCl 수용액을 사용하였으며 셀 인가 전압은 1.5 V로 고정하였다. 흡착과 탈착 시간은 3분으로 동일하였으며 총 10 사이클을 운전하였다.

3. 결과 및 고찰

PPO 기저고분자의 브롬화 및 4급 암모늄화 반응을 확인하기 위해 FT-IR 측정을 수행하였다. Fig. 3에 도시된 FT-IR 스펙트라 결과로부터 브롬화 반응 후 $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ 에서(582 cm^{-1}) C-Br symmetric stretching에 해당되는 흡수피크를 확인할 수 있다. 또한 4급 암모늄화 반응 후 3400 및 2401 cm^{-1} 에서 NH, NH_2 , NC에 대한 symmetrical 및 asymmetric 흡수피크를 확인할 수 있었으며 또한 1659 cm^{-1} 에서 C-N에 해당하는 진동 흡수피크를 확인할 수 있다. 동시에 BPPO 시료에서 발견되었던 브롬에 대한 흡수피크는 사라진 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 연구에서 수행한 PPO 기저고분자에 대한 브롬화 및 4급 암모늄화 반응이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

QPPO 이오노머의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 캐스팅을 통해 멤브레인을 제조하고 전류-전압 곡선, 함수율, 이온교환용량, 전기적 저항, 이온수송수 등을 측정하였다. Table 1에 제조된 QPPO 멤브레인 및 상용 음이온교환막(AMX, Astom Corp., Japan)의 물리적 및 전기화학적 특성을 정리하였다. QPPO 이오노머 멤브레인은 상용 멤브레인 대비 이온교환용량이 다소 높았으며 이로 인해 함수율도 높은 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 QPPO 이오노머의 경우 상용막과 달리 화학적 가교를 시키지 않았으며 보강재(reinforcing material, e.g. PVC backing)가 포함되지 않은 이유로 설명될 수 있다. 또한 BPPO (repeating unit)에 대한 TMA의 몰비율이 증가됨에 따라 이온교환용량이 증가하는 경향은 뚜렷하게 나타나지는 않았는데 이는 PPO에 치환된 브롬량에 비해 과량의 TMA가 투입이 되었음을

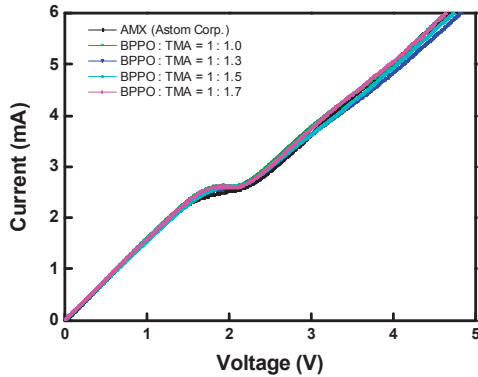


Fig. 4. *I-V* curves of commercial and QPPO anion-exchange membranes.

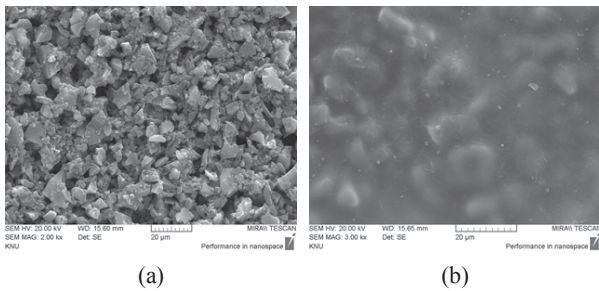


Fig. 5. FE-SEM images of the surfaces of (a) pristine carbon electrode and (b) QPPO-coated carbon electrode.

의미한다. 반면에 이온전도도 및 전기적 저항은 TMA 함량이 증가할수록 각각 증가 및 감소하는 경향을 나타내었으며 즉, 코팅용액 내 TMA 함량이 증가할수록 고정 이온교환기의 함량이 소폭 증가함을 예상할 수 있다. 제조된 QPPO 멤브레인은 상용 멤브레인 대비 약 2배 정도 높은 이온전도도를 나타내었으며 얇은 두께로 인해 6배에서 10배 정도 낮은 전기적 저항을 나타내었다. *emf* 방법으로 측정된 QPPO 멤브레인의 음이온수송수(for Cl)는 상용 멤브레인 대비 동등수준으로 확인되었다.

제조된 QPPO 멤브레인 및 상용 음이온교환막의 전류-전압 곡선을 Fig. 4에 도시하였다. 모든 멤브레인이 음의 법칙을 따르는 ohmic region, 한계전류밀도(limiting current density, LCD)에서 막표면에서의 이온농도가 0에 가까워지며 전압이 증가하는 plateau region, electro-convection 및 water-splitting에 의한 전류증가로 설명되는 over-LCD region을 명확히 나타내는 전형적인 이온교환막의 전류-전압 곡선을 나타내었다. 또한 QPPO 멤브레인과 상용 음이온교환막 간 큰 차이가 나

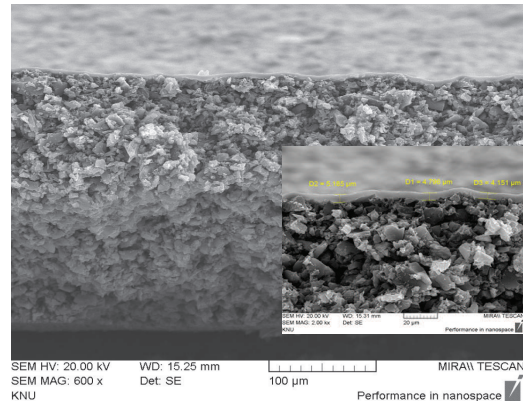


Fig. 6. Cross-sectional FE-SEM images of QPPO-coated carbon electrode.

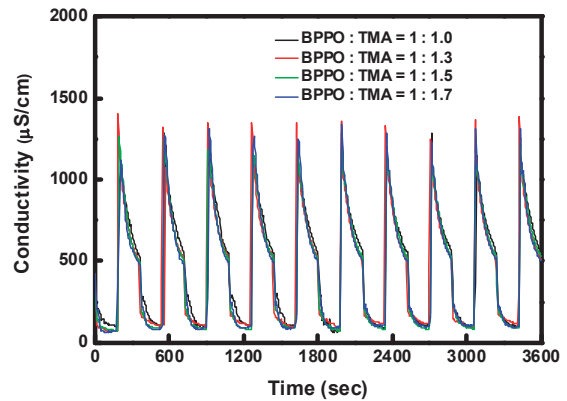


Fig. 7. Variations in solution conductivity during constant voltage operation (applied voltage = 1.5 V; adsorption time = 3 min; desorption time = 3 min; flow rate = 20 mL min⁻¹).

타내지 않았으며 이는 제조된 QPPO 음이온교환 고분자가 상용 음이온교환막에 준하는 우수한 이온선택성 및 전기화학적 특성을 가지고 있음을 의미한다.

Fig. 5에 QPPO 코팅 전 후의 다공성 카본 전극의 표면 FE-SEM 이미지를 나타내었다. QPPO 코팅 후 다공성 카본 전극 표면이 QPPO 이오노머로 결합 없이도 포뮬을 확인할 수 있다. 또한, 단면 FE-SEM 이미지로부터 QPPO 이오노머 코팅층의 두께는 약 4-5 μm 수준임을 확인하였다(Fig. 6). QPPO 이오노머는 전극 표면에만 코팅이 되었으며 내부기공으로의 침투는 없는 것으로 확인되었다.

Fig. 7에 상기 QPPO가 코팅된 다공성 전극을 적용하여 정전압 조건에서 측정된 CDI 성능평가 결과를 나타내었다. 시간에 따른 용액의 전기전도도의 변화로부터 이온의 흡착 및 탈착이 가역적으로 원활히 이루어짐을

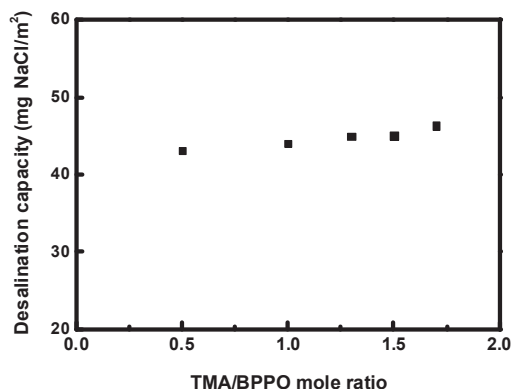


Fig. 8. Variations in salt removal capacities displayed as a function of TMA/BPPO mole ratio.

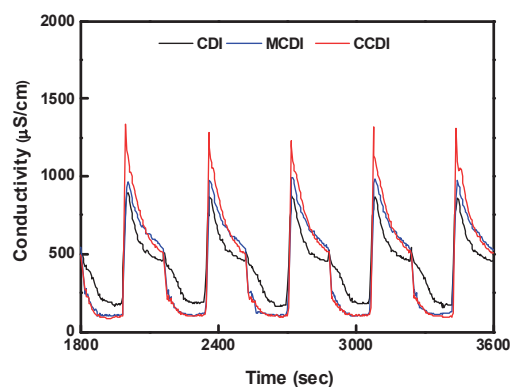


Fig. 9. Variations in solution conductivity during constant voltage operation (applied voltage = 1.5 V; adsorption time = 3 min; desorption time = 3 min; flow rate = 20 mL min⁻¹).

알 수 있다. 또한 전기화학적 특성 결과와 마찬가지로 TMA 함량 변화에 따른 탈염 특성의 변화는 미소함을 확인할 수 있었다.

상기 결과로부터 산정된 탈염량의 변화추이를 Fig. 8에 도시하였다. 한편 CDI의 탈염 효율은 식 (3)으로부터 계산될 수 있다.

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

이 식에서 C_0 와 C_e 는 각각 유입수와 유출수의 농도를 의미한다. 코팅 이오노머 용액에 TMA의 함량이 증가함에 따라 탈염량 및 제거 효율도 미소하게 증가함을 확인할 수 있으며 TMA/BPPO = 1.7/1 조건에서 가장 높은 탈염량(45.35 mg NaCl/m²)을 나타내었으며 이 경

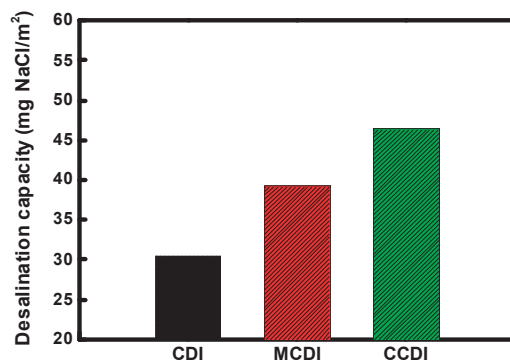


Fig. 10. Comparison of desalination capacities among CDI, MCDI, and CCDI.

우 탈염 효율은 94.92%로 나타났다. 이는 Table 1에 정리된 바와 같이 TMA/BPPO = 1.7/1 조건에서 가장 낮은 전기적 저항 및 높은 이온전도도 특성을 가지고 있기 때문으로 사료된다. TMA/BPPO = 1.7/1 이상으로 TMA의 함량을 높이면 앞서 실험결과로부터 알 수 있듯이 PPO에 치환된 브롬의 양이 한정적이므로 이온교환용량의 증가를 기대하기 어려우며 동시에 코팅 용액 내 수분함량이 증가하게 되어 고분자의 부분적인 침전이 예상되는 바 TMA/BPPO = 1.7/1이 최적 조성 비로 판단되었다.

또한 Fig. 9에 CDI, MCDI (AMX/CMX), CCDI (QPPO/CMX)의 탈염 성능을 비교하였다. 이온교환막 또는 이오노머층이 결합되지 않은 CDI에 비해 MCDI와 QPPO를 전극에 코팅한 CCDI의 이온 흡착/탈착 속도가 현저히 빠름을 알 수 있다. 그리고 CCDI의 이온 흡착/탈착 성능이 MCDI에 비해 다소 우수함을 확인할 수 있다. CDI의 경우 탄소 전극의 공극 및 전극표면에 잔류하는 이온들이 다시 흡착되는 이유로 인해 염 제거 효율이 감소하게 되나 이온교환막을 결합하거나 (MCDI) 및 이오노머를 코팅한 경우(CCDI) 이온선택성을 부여하게 되어 염 제거 효율을 향상시킬 수 있다 [19]. 또한 본 연구에서 개발된 QPPO 코팅층의 경우 상용 음이온교환막인 AMX에 비해 얇은 두께 및 우수한 이온전도도를 가지고 있어 동일한 전위차 하에서 이온 전달저항이 감소하게 되므로 더 우수한 탈염 효율을 나타낸 것으로 사료된다.

또한 CDI, MCDI 및 CCDI의 탈염량을 비교한 결과 Fig. 10에 도시된 바와 같이 CCDI가 CDI에 비해 52.1%, MCDI에 비해 18.3% 향상된 염 제거 성능을 나

타냄을 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 QPPO 이오노머를 코팅한 전극이 기존 CDI의 탈염 성능을 크게 개선시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소전극의 이온 흡착 및 탈착 효율을 향상시키기 위해 엔지니어링 고분자인 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)를 기저물질로 이용하여 코팅이 가능한 음이온교환 이오노머(quaternized PPO, QPPO) 용액을 제조하였다. 또한 제조된 QPPO의 전기화학적 특성 및 탄소전극에 코팅하여 CDI의 염 제거 성능을 확인하였다. 제조된 QPPO는 상용 음이온교환막(AMX, Astom Corp., Japan) 대비 우수한 이온전도도 특성을 나타내었으며 이온선택도를 포함한 전반적인 전기화학적 특성 또한 동등 수준임을 확인할 수 있었다. 코팅 용액의 조성변화 실험을 통해 trimethyl amine (TMA)/ brominated PPO (BPPO) = 1.7/1 (mole ratio) 조건에서 가장 높은 탈염성능을 나타냄을 확인하였다. 또한 CDI, MCDI (AMX/CMX), CCDI (QPPO/CMX)의 탈염 성능을 비교한 결과 QPPO를 전극에 코팅한 CCDI의 이온 흡착/탈착 속도가 가장 빠름을 알 수 있었으며 이는 QPPO의 높은 음이온선택성 및 낮은 이온 전달저항에 기인한 것으로 판단되었다. 결과적으로 탈염량을 기준으로 CCDI가 기존의 CDI에 비해 52.1%, MCDI에 비해 18.3% 향상된 염 제거 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 개발한 QPPO 이오노머 코팅용액을 적용함으로써 기존 CDI의 탈염 성능을 크게 개선시킬 수 있으며 또한 고가의 상용 음이온교환막을 대체하여 CDI의 경제성을 더욱 높일 수 있을 것으로 판단되었다.

감 사

본 연구는 2013년도 상명대학교 교내선발과제(2013-A000-0109)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

Reference

1. J. H. Song, K. H. Yeon, and S. H. Moon "Migration phenomena of Ni²⁺ through a cation exchange textile (CIET) in a continuous electrodeionization (CEDI)", *Membrane Journal*, **16**, 77 (2006).
2. J. H. Song and S. H. Moon "Principles and current technologies of continuous electrodeionization", *Membrane Journal*, **16**, 167 (2006).
3. M. K. Hong, S. D. Han, H. J. Lee, and S. H. Moon "A study on process performances of continuous electrodeionization with a bipolar membrane for water softening and electric regeneration", *Membrane Journal*, **17**, 210 (2007).
4. Y. J. Kim and J. H. Choi, "Selective removal of calcium ions from a mixed solution using membrane capacitive deionization system", *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 474 (2012).
5. T. J. Welgemoed and C.F. Schutte, "Capacitive Deionization TechnologyTM: An alternative desalination solution", *Desalination*, **183**, 327 (2005).
6. J. H. Ryu, T. J. Kim, T. Y. Lee, and I. B. Lee, "A study on modeling and simulation of capacitive deionization process for waste water treatment", *J. Taiwan. Inst. Chem. E.*, **41**, 506 (2010).
7. K. K. Park, J. B. Lee, P. Y. Park, S. W. Yoon, J. S. Moon, H. M. Eum, and C. W. Lee, "Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination", *Desalination*, **206**, 86 (2007).
8. C. M. Yang, W. H. Choi, B. W. Cho, W. I. Cho, K. S. Yun, and H. S. Han, "Desalination effects of capacitive deionization process with porous carbon-nano materials", *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 294 (2004).
9. C. M. Park and J. H. Choi, "Fabrication and electrochemical characterization of ion-selective composite carbon electrode coated with sulfonated poly(ether ether ketone)", *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 247 (2013).
10. J. W. Lee, H. I. Kim, H. J. Kim, H. S. Shin, J. S. Kim, B. I. Jeong, and S. G. Park, "Desalination effects of capacitive deionization process using activated carbon composite electrodes", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**, 287 (2009).
11. S. Shiraiishi, H. Kurihara, H. Tsubota, A. Oya, Y. Sone, and Y. Yamada, "Electric double layer capaci-

- tance of highly porous carbon derived from lithium metal and polytetrafluoroethylene”, *Electrochem. Solid. ST.*, **4**, A5 (2001).
12. Y. J. Kim and J. H. Choi, “Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion-exchange polymer” *Water. Res.*, **44**, 990 (2010).
 13. Y. Liu, L. Pan, X. Xu, T. Lu, Z. Sun, and H. C. Chua, “Enhanced desalination efficiency in modified membrane capacitive deionization by introducing ion-exchange polymers in carbon nanotubes electrodes”, *Electrochim. Acta*, **130**, 619 (2014).
 14. T. Xu, “Ion exchange membranes: State of their development and perspective”, *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
 15. Y. Tanaka, “Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Application”, Elsevier, Amsterdam (2007).
 16. M. S. Kang, Y. J. Choi, and S. H. Moon, “Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol) (PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)”, *J. Membr. Sci.*, **207**, 157 (2002).
 17. D. H. Kim, J. H. Park, S. J. Seo, J. S. Park, S. Jung, Y. S. Kang, J. H. Choi, and M. S. Kang, “Development of thin anion-exchange pore-filled membranes for high diffusion dialysis performance”, *J. Membr. Sci.*, **447**, 80 (2013).
 18. D. H. Kim, H. S. Park, S. J. Seo, J. S. Park, S. H. Moon, Y. W. Choi, Y. S. Jiong, D. H. Kim, and M. S. Kang, “Facile surface modification of anion-exchange membranes for improvement of diffusion dialysis performance”, *J. Colloid Interf. Sci.*, **416**, 19 (2014).
 19. Y. J. Kim and J. H. Choi, “Desalination of brackish water by capacitive deionization system combined with ion-exchange membrane”, *Appl. Chem. Eng.*, **21**(1), 87 (2010).