

직접술폰화반응에 의한 부분불소화 Poly(vinylidene fluoroide)(PVDF) 양이온교환막의 합성 및 특성

강기원·황택성^{*,†}

충남대학교 바이오응용화학과, *충남대학교 화학공학과
(2015년 9월 25일 접수, 2015년 10월 22일 수정, 2015년 10월 22일 채택)

Synthesis and Characteristics of Partially Fluorinated Poly(vinylidene fluoroide)(PVDF) Cation Exchange Membrane via Direct Sulfonation

Ki Won Kang and Taek Sung Hwang^{*,†}

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, 99 Daehack-Ro, Yuseong-gu,
Daejeon 34134, Republic of Korea

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, 99 Daehack-Ro,
Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received September 25, 2015, Revised October 22, 2015, Accepted October 22, 2015)

요약: 본 연구에서는 막 축전식 탈이온 공정에 적용하기 위해 온도와 시간을 달리하여 술폰화 Poly(VDF-co-hexafluoropropylene) copolymers (PVDF-co-HFP)을 합성 후 캐스팅법에 의해 양이온교환막이 제조되었다. 술폰화 PVDF (SPVDF)는 Fourier-transform infrared (FT-IR), ¹H Nuclear magnetic resonance (¹H NMR)를 통해 구조확인을 하였고, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 통해 화학조성에 대한 정량적 분석을 하였다. 막 성능은 함수율 및 이온교환용량과 전기저항을 측정하였고, 60°C에서 7시간 술폰화한 SPVDF 멤브레인이 이온교환용량 0.89 meq/g, 함수율 21.5%, 전기저항 3.70 Ω · cm²로 가장 우수하였다. 수중 이온제거 특성을 막 축전식 탈이온 방법(MCDI)으로 전압(0.9~1.5 V), 유속(10~40 mL/min)을 변수로 SPVDF의 탈염 특성을 확인하여 MCDI 공정에 적용가능 여부를 평가하였다. MCDI 충방전 시험 결과 최대 탈염제거율은 62.5%이었다.

Abstract: In this study, partially fluorinated cation exchange membranes were prepared by direct sulfonation of Poly(VDF-co-hexafluoropropylene) copolymers (PVDF-co-HFP) followed by a casting method for application in the Membrane capacitive deionization (MCDI). The structure of sulfonated PVDF-co-HFP (SPVDF) was confirmed by Fourier-transform infrared (FT-IR) and ¹H Nuclear magnetic resonance (¹H NMR) analysis. For quantitative analysis of the chemical composition, the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used. The membrane properties such as water uptake, ion exchange capacity and electrical resistance were measured. It was suggested that the optimum direct sulfonation condition of PVDF-co-HFP ion exchange membranes was 60°C and 7 hours for temperature and duration of sulfonation, respectively. The water uptake of the SPVDF ion exchange membrane was 21.5%. The ion exchange capacity and electrical resistance were 0.89 meq/g and 3.70 Ω · cm², respectively. It was investigated that if it is feasible to apply these membranes in MCDI at various cell potentials (0.9~1.5 V) and initial flow rates (10~40 mL/min). In the MCDI process, the maximum salt removal rate was 62.5% in repeated absorption-desorption cycles.

Keywords: Caion-exchange membrane, Direct sulfonation, PVDF-co-HFP, Membrane capacitive deionization

[†]Corresponding author(e-mail: jonghak@yonsei.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5462-6039>)

1. 서 론

최근 급속한 도시화, 인구증가 및 기후변화에 따른 폐수처리와 해수 담수화처리기술에 대한 연구가 집중되고 있다. 수처리 분야 중 이온교환막 수처리 공정은 간편한 공정으로 다양한 산업분야에서 친환경적인 분리를 목적으로 계속적으로 부상하고 있다. 그중 CDI (Capacitive deionization) 공정은 염 제거 성능 및 회수 면에서 유망한 기술 중 하나로 이온제거율을 높이기 위한 이온교환막 활용에 대해 집중하고 있다[1,2].

전극 위에 이온교환막을 결합하여 전극이 직접 외부 전해질과 접촉하는 것을 방지하여 탈착 시 잔류한 이온이 재 흡착되어 탈염효율이 떨어지는 문제점을 해결하고자 Membrane capacitive deionization (MCDI) 공정이 활용되고 있다. MCDI 공정은 이온교환막의 도입으로 전극에 Co-ions를 제한하고 Counter-ions는 쉽게 전극에 의해 흡착되어 염 제거율이 CDI 공정에 비해서 더 증가하며, 탈염과 재생 과정 동안 생성되는 유독한 부산생물(By-products)이 없는 친환경적인 공정이다[3,4].

하지만 실제 응용의 관점에서 MCDI는 유입용액의 90%에 달하는 다른 탈염 기술과 비교하여 낮은 비율로 염이온을 제거시키고, 특히 물질 전달 저항(Mass transfer resistance)이 생긴다는 단점을 지닌다. MCDI 공정을 개선하기 위해서 낮은 전기저항과 높은 이온전도도와 이온선택성을 지니고, 기계적 강도와 여러 화학물질에 대한 저항성과 열적 특성을 지닌 이온교환막이 요구되어진다. 따라서 이온교환고분자를 탄소전극표면에 직접 Casting하거나 Spraying 방식으로 이온선택성을 갖는 복합 탄소전극을 제조하는 기술들이 연구되고 있다. MCDI 공정에서 기존 상용화 막인 음이온 교환막인 Neosepta AMX (Astom Co., Japan)와 양이온막인 CMX (Astom Co., Japan)를 적용하는 연구가 이루어지고 있으나 상용화 막은 고가이기 때문에 공정비용을 증가시켜 산업화가 어려우므로 CDI 공정의 경제성을 높일 수 있는 고가의 이온교환막을 대체할 수 있는 이온교환막 제조가 요구된다[5-8].

수처리를 대표하는 분리막용 고분자 소재로는 주로 PVDF (Polyvinylidene fluoride), PTFE (Polytetrafluoroethylene) 등을 중심으로 한 불소계 고분자 소재가 주로 사용되고 있다. 그중에서 PVDF는 높은 기계적 강도 (mechanical properties)와 여러 화학물질에 대한 저항성

Table 1. Direct Sulfonation Conditions of PVDF-co-HFP by CSA

	PVDF-co-HFP (g)	CSA (mL)	Temp. (°C)	Time (h)
SPVDF-1	20.0	50.0	45	3.0
				5.0
				7.0
				9.0
				11
SPVDF-2	20.0	50.0	60	3.0
				5.0
				7.0
				9.0
				11
SPVDF-3	20.0	50.0	80	0.5
				1.0
				1.5
				2.0

과 열적 특성을 갖고 있으며, 높은 노화 저항성(Aging resistnace) 특성이 있어서 다양한 분야에서 많이 응용되는 막 재료로 알려져 있다. 그러나 PVDF는 관능기를 분자구조 내에서 갖고 있지 않아 이온들의 선택적 반응에 의한 유용성을 부여하는 것에 대한 한계점이 있다 [10,11]. 이를 개선하기 위하여 PVDF 주쇄에 관능기를 도입하기 위한 다양한 PVDF 개질 방법이 연구되고 있다[12-14].

Das[14]의 연구에서 PVDF 또는 Poly(VDF-co-hexafluoropropylene) copolymers (PVDF-co-HFP)에 술포화제인 Chlorosulfonic acid (CSA)를 사용하여 PVDF 주쇄에 직접 술포산기를 도입함으로써 높은 이온선택성을 가지는 막을 제조하였다. 술포화시간과 온도를 달리하여 술포화도를 조절하여 Direct methanol fuel cell (DMFC)용 막을 제조하였다. Farrokhzad[15]는 직접 술포화 반응시킨 PVDF와 PVDF를 블렌딩하여 막을 제조 후 전기투석(Electrodialysis) 응용막을 제조하였다.

본 연구에서는 Das[14] 등의 방법에 따라 MCDI 공정에 적용하기 위해 온도와 시간을 달리하여 술포화도를 조절 후 술포화 Poly(VDF-co-hexafluoropropylene) copolymers (PVDF-co-HFP) 이온교환막을 합성하고 구조 확인을 하였다. 술포화 PVDF (이하 SPVDF라 칭함)의 수중 이온제거 특성을 막 축전식 탈이온 방법(MCDI)으

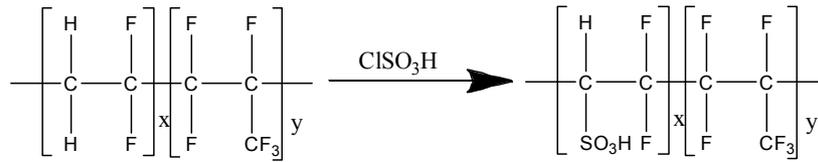


Fig. 1. Scheme of PVDF-co-HFP via direct sulfonation reaction.

로 전압, 유속을 변수로 SPVDF의 탈염 특성을 확인하여 MCDI 공정에 적용가능 여부를 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서는 합성 지지체로 Poly(VDF-co-hexafluoropropylene) copolymers (PVDF-co-HFP, Solef® 21216)를 구입하여 사용하였고, 술폰화제로 KANTO사의 Chlorosulfonic acid (CSA; 98%)를 사용하였다. Samchun사의 1,2-Dichloroethane (DCE; 99%)와 Samchun사의 Methanol은 술폰화반응 후처리 용매로 사용하였다. 용매는 Samchun사의 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP; 99.5%)시약을 사용하였다.

2.2. PVDF 술폰화반응

PVDF-co-HFP 주쇄에 술폰산기를 형성하기 위해 Table 1에 나타난 조건대로 PVDF-co-HFP powder에 시간과 온도를 달리하여 직접 술폰화반응을 실시하였다. 반응이 완료되면 DCE, Methanol, D.I Water로 수차례 세척하고 필터로 거른 다음 60°C 오븐에 넣어 24시간 동안 건조시켜 직접 술폰화된 부분불소화 양이온 합성체를 제조하였다.

2.3. 양이온교환막 제조

양이온교환막을 제조하기 위해 합성한 SPVDF를 NMP에 15 wt% 농도가 되도록 80°C 하에서 용해시켰다. 제조한 용액은 Doctor blade를 이용하여 두께(100 μm)를 조절하고 Auto film applicator P100 (Lab Q, Korea)을 이용하여 10 mm/s의 속도로 Glass plate 위에 캐스팅하였다. 오븐에서 60°C에서 24시간 동안 건조하고, 제조한 막은 증류수에 함침시킨다.

2.4. 구조확인

술폰화반응을 통한 PVDF 주쇄에 술폰산기 합성을 확인하기 위하여 FTIR spectrum과 ¹H NMR을 분석하였다.

FTIR spectrum 분석은 Shimatzu FTIR spectrometer를 이용하였고 KBR 방법에 의해 4000-700 cm⁻¹ 범위에서 Scan number 20, Resolution 4 cm⁻¹로 측정하였다. ¹H NMR은 Joel사의 JNM-AL400 NMR spectrometer (600 MHz)를 이용하였으며, Deuterated dimethyl sulfoxide (D₆-DMSO)를 용매를 사용하여 측정하였다. 기준물질로 Tetra methyl silane (TMS)를 사용하였다.

2.5. 함수율과 수분함량 측정

SPVDF 양이온교환막의 함수율을 측정하기 위하여 막을 3 cm × 3 cm로 절단하여 24시간 증류수에 침적시킨 후 표면의 수분을 제거하고 무게를 측정하고, 이를 60°C에서 24시간 건조하여 수분 제거한 막의 무게를 측정한 후 식 (1)에 대입하여 함수율을 구하였다.

$$\text{Wateruptake}(\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_{dry} 는 건조된 막의 무게, W_{wet} 은 건조 전 막의 무게이다.

2.6. 이온교환용량 측정

SPVDF 양이온교환막의 이온교환용량을 측정하기 위하여 막을 1 M HCl 용액에 침적시켜 관능기를 H⁺ form으로 치환시키고 다시 1.0 M NaCl 용액에 침적시켜 Na⁺ form으로 치환한 후 페놀프탈레인을 1~2방울 적가한 후 0.1 M NaOH로 적정하여 소모된 NaOH를 식 (2)에 대입하여 이온교환용량을 구하였다.

$$\text{IEC}(\text{meq/g}) = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W_{dry} 는 건조된 막의 무게, V_{NaOH} 는 소모된 NaOH의 부피, C_{NaOH} 는 소모된 NaOH의 농도이다.

2.7. 전기저항 측정

제조한 SPVDF 양이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 HIOKI사의 LCR meter (Model 3522-50)을 이용하여 1.5 cm × 1.5 cm로 절단한 막을 0.5 M NaCl 용액에 24시간 침적시키고 2-compartment cell에 고정된 후 0.5 M NaCl 용액을 전해액으로 하여 막을 cell에 삽입하기 전 후의 전기저항 값을 측정한 후 식 (3)에 대입하여 순수한 막의 저항 값을 구하였다.

$$ER(\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \cdot A \quad (3)$$

여기서 R_1 은 막이 장착된 후의 전기저항 값, R_2 는 막이 장착되기 전의 전기저항 값, A 는 막의 유효면적이다.

2.8. XPS 분석

SPVDF 양이온교환막의 화학조성을 확인하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy를 측정하였다. 사용한 XPS는 Thermo Scientific사의 MultiLab 2000 제품이다. Source type은 Al K α (1486.6 eV), Spot size는 650 μm , Analyser mode는 CAE, pass energy 100.0 eV, Energy step size는 1.000 eV이다.

2.9. 축전식 탈염 특성 평가

SPVDF 양이온교환막을 MCDI cell에 적용하고 효율 변화를 확인하였다. 탈염실험은 전기화학 셀을 적용하여 실험하였고, 전기화학 셀은 Nylon spacer, 실리콘 Barrier, 양이온교환막, 음극, 양극으로 구성하였다. 연동펌프(Peristaltic pump)를 통하여 일정한 유속으로 NaCl용액을 셀에 공급하였다. 양극에 작업 전극과 센서 전극을 연결하고 음극에는 상대전극과 기준전극을 연결하였다. Potentiostat (WEIS 500, WonA Tech Corp.)을 이용하여 전극에 일정한 전위를 공급하면서 농도의 변화량을 측정하고 역전위를 인가하여 농도의 변화를 측정할 수 있도록 각각 120, 180초로 반복 설정하였다. NaCl의 농도는 TDS (Total dissolved solids) conductivity meter (iSTEK, EC-470L)를 이용하여 측정하였고 그 결과를 1초 간격으로 Midi Logger GL220 (GraphTech)을 이용하였다. 얻어진 Salt removal rate (%)는 식 (6)에 의해 계산하였다.

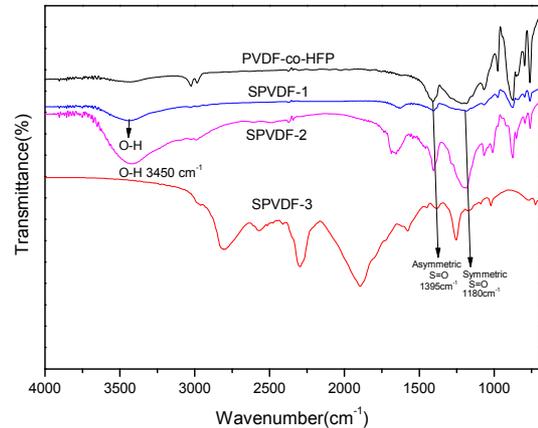


Fig. 2. FTIR spectra of PVDF-co-HFP and SPVDF.

$$\text{Salt removal rate (\%)} = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (4)$$

여기서 C_f 는 초기 용수의 농도값이고, C_p 는 배출수의 최저 농도 값이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 직접술평화한 PVDF-co-HFP 구조확인

SPVDF 양이온교환막의 술평화 반응여부를 확인하기 위하여 FTIR과 ^1H NMR 스펙트럼을 하였는데 그 결과가 Figs. 2, 3에 나타나 있다. Fig. 2는 시간과 온도를 달리하여 술평화한 SPVDF 멤브레인의 FTIR Spectra로 Fig. 2에서 보는 바와 같이 3450 cm^{-1} 부근에서 $-\text{SO}_3\text{H}$ 기의 OH 특성피크가 나타나고, 1395 cm^{-1} 부근과 1180 cm^{-1} 부근에서 S=O의 대칭 및 비대칭 신축진동 특성피크가 나타나는 것으로 보아 PVDF 수지에 술평산기가 도입되었음을 확인하였다. 이들의 특성피크는 반응시간 및 온도가 증가함에 따라 피크 intensity가 증가하는 것으로 보아 술평화 반응이 시간과 온도에 비례한다는 결과도 확인할 수 있었다. 그러나 술평화 반응온도가 80°C에서는 오히려 -OH 특성피크가 나타나지 않았는데 이러한 원인은 Fig. 3의 S. Das[14]와 S. Neelakandan[15] 연구결과에서 보는 바와 같이 PVDF에 도입된 술평산기가 서로 가교반응을 일으켜 특성피크가 생성되지 않는 것으로 사료되었으며 따라서 본 연구의 PVDF 술평화 반응온도는 80°C 이하로 제한하는 것이 타당하다고 판단되었다.

Fig. 4는 SPVDF의 술평화도를 정량적으로 확인하기 위하여 측정한 ^1H NMR spectra로 Fig. 4에서 보는 바와

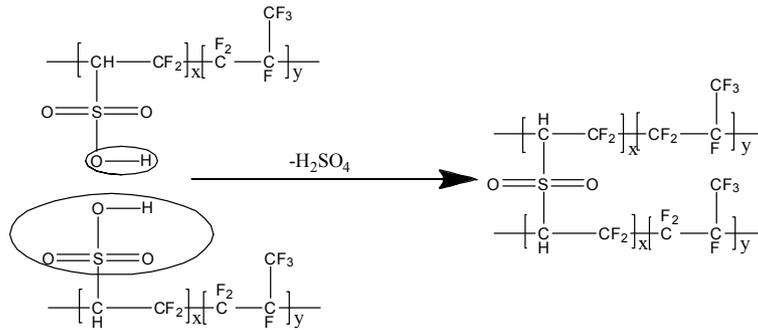


Fig. 3. A scheme of the formation of sulfone cross-links[12].

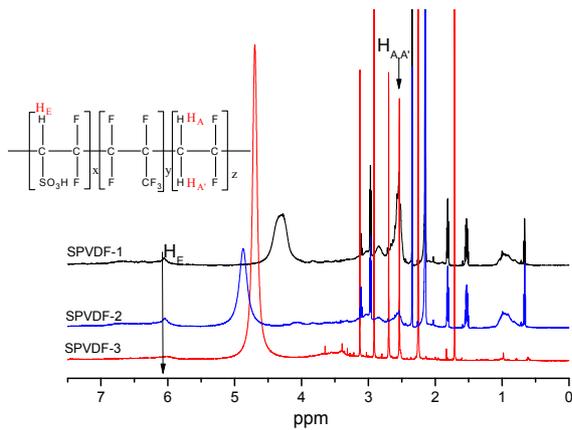


Fig. 4. 1H NMR spectra of SPVDF.

같이 $\delta = 2.8-3.0$ ppm에서 PVDF의 CH₂ 피크가 나타나고(4a), PVDF 수지에서 나타나지 않던 SPVDF의 SO₃H의 특성 Chemical shift가 $\delta = 6.2$ ppm에서 나타나고 이들 특성 피크가 술폰화 반응온도가 상승함에 따라 $\delta = 7.0$ ppm 쪽으로 blue shift하는 것으로 보아 술폰화 반응을 확인하였다. 반면 80°C에서 술폰화한 SPVDF의 특성 chemical shift는 스펙트럼상에 나타나지 않는 것으로 보아 Fig. 3에서 확인한 바와 같이 술폰산기끼리의 가교 결합에 의해 피크가 소멸되는 것으로 판단된다. 본 연구의 결과는 H. Farrokhzad[15] 연구에서 보고된 바와 같이 PVDF가 술폰화 반응이 진행됨에 따라 술폰산기는 술폰화된 탄소에 부착된 수소의 $\delta = 6.2$ ppm에서 $\delta = 7$ ppm으로 이동(Blue shift) 한다는 결과와 잘 일치하는 것으로 보아 본 연구에서 합성한 PVDF의 술폰화 반응이 잘 진행되었다고 사료되었다.

3.2. XPS 분석

술폰화 반응시간과 온도를 달리하여 합성한 SPVDF의 원소 조성을 정량적으로 확인하기 위해서 XPS

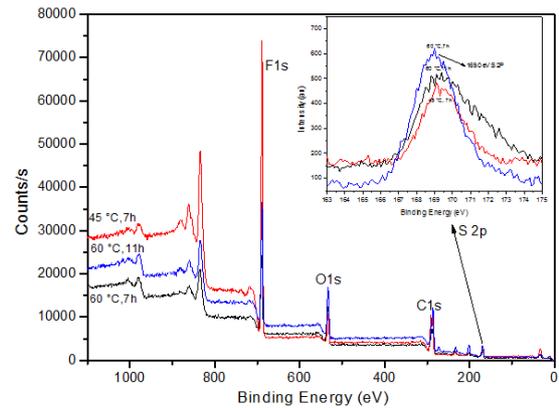


Fig. 5. XPS survey scan and S 2p of SPVDF with different sulfonation time.

분석을 하였는데 그 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. Fig. 5는 술폰화반응 후 XPS 스펙트럼으로 Fig. 5에서 보는 바와 같이 술폰화반응 시킨 스펙트럼 모두 169.0 eV 부근에서 S 2p 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 7시간 술폰화 반응시켰을 때 온도가 45°C에서 60°C로 증가함에 따라 S 2p 피크 Intensity가 증가하는 경향을 보였다. Table 2는 SPVDF의 sulfur 함량을 나타낸 것으로 Table 2에서 보는 바와 같이 60°C, 7시간 술폰화 반응시킨 SPVDF 이온교환 멤브레인의 Sulfur 함량이 8.47%로 가장 높게 나타났다. 그러나 60°C에서 7시간 이후 술폰화 반응시킨 SPVDF 멤브레인의 sulfur 함량은 Sulfur 함량이 0.69% 더 낮아지는 것으로 보아 앞에서 설명한 바와 같이 술폰화 반응시간이 증가함에 따라 도입된 술폰산기의 일부가 가교반응을 일으켜 그 농도가 낮아지는 것으로 사료되었으며 이는 반응시간이 증가함에 따라 S 2p 피크 Intensity의 증가폭이 변화하는 것과 일치하는 경향을 보였다.

Table 2. Elemental Atomic Percentages of SPVDF

Batch No.	Conditions	Carbon (%)	Oxygen (%)	Sulfur (%)
SPVDF-1	45°C 7 hr	82.69	12.95	4.36
SPVDF-2	60°C 7 hr	63.31	28.22	8.47
	60°C 11 hr	68.75	23.47	7.78

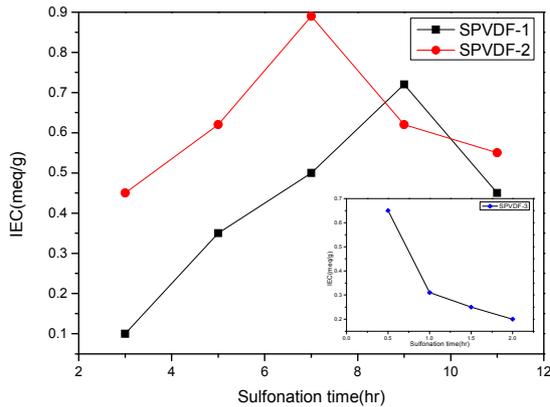


Fig. 6. Ion exchange capacity of the samples.

3.3. 이온교환용량과 함수율 측정

제조한 SPVDF 양이온교환막의 이온교환용량을 측정하였는데 그 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. Fig. 6은 술포화 시간에 따른 이온교환용량의 변화를 나타낸 그림으로 Fig. 6에서 보는 바와 같이 술포화온도가 60°C까지 증가함에 따라 술포화 시간이 7시간까지 이온교환용량은 증가하다 감소하는 경향을 보였다. Fig. 6의 80°C에서 30분 동안 술포화반응 시켰을 때 최대 이온교환용량이 0.65 meq/g이었고 술포화시간이 증가함에 따라 이온교환용량이 감소하는 경향을 보였다. 45°C에서 9시간 동안 술포화한 SPVDF 멤브레인의 경우 최대 이온교환용량은 0.70 meq/g이었으며 60°C에서 7시간 술포화반응시킨 SPVDF 멤브레인의 경우 최대 이온교환용량이 0.89 meq/g이었다. 따라서 이들 결과로부터 본 연구에서 60°C에서 7시간 술포화반응시킨 SPVDF 멤브레인은 이온교환용량 측면에서 볼 때 수처리 막으로 가능하다고 판단되었다.

한편 Fig. 7은 술포화 시간과 온도를 달리하여 반응시킨 SPVDF 이온교환막의 함수율측정한 결과로 Fig. 7에서 보는 바와 같이 7시간까지 시간이 증가함에 따라 SPVDF의 함수율은 증가하다 감소하는 경향을 보였으며 반응온도가 45°C에서 60°C로 증가함에 따라 함수율은 더 높게 나타나는 경향을 보였다. 60°C에서 7시간

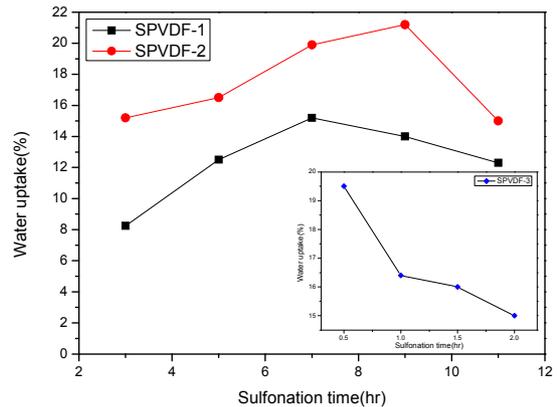


Fig. 7. Water uptake of the samples.

술포화한 SPVDF 멤브레인의 경우 최대 함수율이 21.5%로 함수율이 25%인 CMX 상용화 막과 비슷하게 나타나는 것으로 보아 본 연구에서 합성한 SPVDF 멤브레인의 공정 적용 시 치수안정성(Demension stability)에 함수율로 인한 막의 변형 등 공정상 문제가 없을 것으로 사료되었다.

3.4. 전기적 특성 분석

Fig. 8은 SPVDF 이온교환 멤브레인의 전기적 특성을 확인하기 위하여 측정한 전기저항을 나타낸 결과로 Fig. 8에서 보는 바와 같이 SPVDF 이온교환 멤브레인의 전기저항은 반응온도와 반응시간이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 보였으며 45°C에서 술포화한 SPVDF 이온교환막의 경우 최소 전기저항은 4.07 Ω · cm²로 60°C에서 7시간 술포화한 SPVDF 이온교환막의 최소 전기저항 3.70 Ω · cm²보다 약간 높게 나타났다. 이렇게 전기저항이 45°C에서 60°C, 7시간까지 온도와 시간이 증가함에 따라 낮아지는 이유는 앞의 이온교환용량에서 설명한 바와 같이 이온교환 멤브레인의 전기저항은 도입된 이온교환 관능기의 수소이온농도와 밀접한 관계를 가지고 있어 반응시간과 온도가 증가하면 술포산기의 도입량이 증가하여 전기저항도 낮아지는 것으로 사료되었다. 또한 본 연구에서 합성한 SPVDF 이온

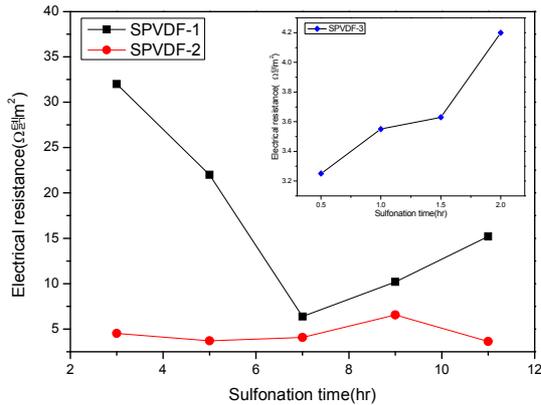


Fig. 8. Electrical resistance of the samples.

교환막의 전기저항이 CMX 상용화 막의 전기저항 보다 $1.00 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 약간 높게 나타나는 것은 이온교환용량의 차이 및 막의 두께 차이에 의한 것으로 전기저항값이 CMX 상용화 막과 큰 차이가 없는 것으로 보아 본 연구에서 60°C , 7시간 합성한 SPVDF 이온교환막제조에서 최적의 조건이라는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

3.5. 막의 MCDI 공정 적용시험

Fig. 9는 SPVDF 막이 삽입된 다공성 전극을 적용하여 단위셀(Unit cell)에 전위를 인가한 축전식 탈염(Capacitive deionization desalination) 성능평가 결과를 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 MCDI 셀에 전위를 1.5 V로 인가하면서 이온을 흡착시킨 후 역전위(Inverse potential) -1.5 V를 가하여 이온을 탈착시키는 동안 물속에 함유된 용존 고형물질(Total dissolved solids, TDS)의 농도를 나타낸 것으로 시간에 따른 용액의 유출수 농도 변화로부터 이온의 흡착과 탈착이 가역적으로 원활히 이루어짐을 알 수 있었다. 한편 식 (4)에 의하여 계산한 염 제거효율은 SPVDF-1은 23.2%, SPVDF-2은 62.5%, SPVDF-3은 13.9%로 이온교환용량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였는데 이는 친수성 관능기가 막 내부로 이온투과를 용이하게 함으로써, 흡탈착 속도가 증가하게 되어 염제거효율의 향상된다고 사료된다.

합성한 SPVDF 막에서 흡착과 탈착속도를 비교하기 위해 1.5 V의 전위를 180초 동안 흡착 후 -1.5 V의 전위를 120초 동안 인가하여 흡착(Adsorption period)과 탈착기간(Desorption period) 동안에 배출수(Effluent flow)의 상대적인 농도(C/C_0)를 Fig. 10에 나타내었다. Fig.

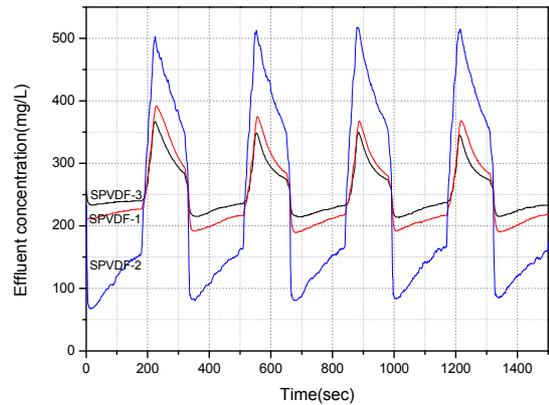


Fig. 9. Desalination performance of SPVDF based MCDI process at an initial concentration of 250 mg/L, 10 mL/min with applied voltage of 1.5 V.

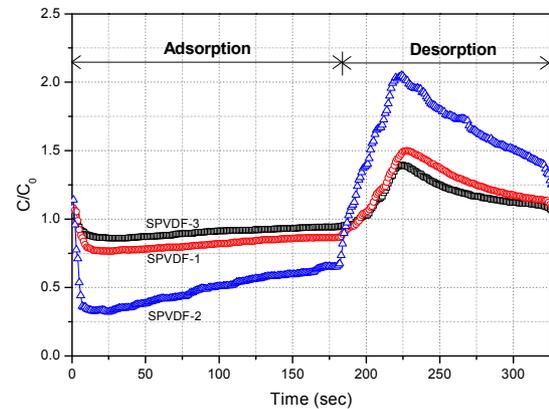


Fig. 10. Relative concentration of the effluent during adsorption and desorption period for SPVDF based MCDI process at an initial concentration of 250 mg/L, 10 mL/min with applied voltage of 1.5 V.

10에서 보는 바와 같이, 모든 막에서 흡착된 이온들이 전극으로부터 탈착된 후 초기농도로 환원되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탈착속도가 낮아져 전극의 재생 시간(Regeneration time)을 증가시키고, 탈염제거효율을 낮추기 때문으로 사료되었다.

Fig. 11은 셀 전위를 -0.9, -1.2, -1.5 V로 변화시키면서 탈착실험을 실시한 후 탈착기간동안에 배출수(Effluent flow)의 상대적인 농도(C/C_0)를 그래프로 도시한 그래프이다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 역전위가 증가할수록 최대 상대농도는 1.5, 1.7, 2.1로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 원인은 역전위가 증가할수록 전극계면에서 전기장의 세기가 증가하여 탈착하는 이온들에 대한 정전기적인 인력이 증가했기 때문이라고 사

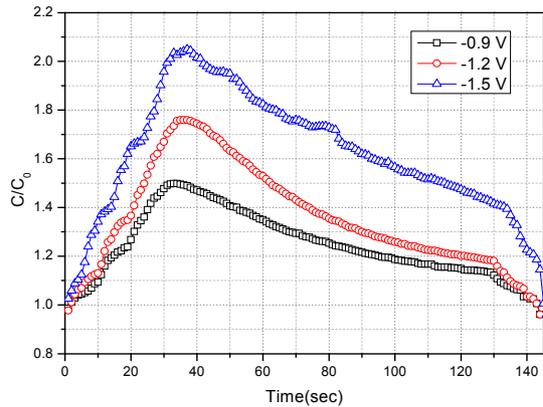


Fig. 11. Relative concentration of the effluent during desorption period for SPVDF-2 MCDI process at an initial concentration of 250 mg/L, 10 mL/min with a variety of reverse voltage.

료된다.

Fig. 12는 초기유속을 10, 20, 30, 40 mL/min으로 변화시키면서 탈착실험을 실시한 후 탈착기간동안에 배출수(Effluent flow)의 상대적인 농도(C/C_0)를 나타낸 것이다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 초기유속이 증가할수록 최대 상대농도는 2.1에서 1.5로 감소하고 탈착속도가 증가하는 경향을 보였는데 이는 유속이 증가함에 따라 유입수가 셀 내부에 체류하는 시간이 짧아지기 때문이라고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 PVDF-co-HFP에 직접 술포화 반응을 통하여 PVDF 주쇄에 술포산기를 합성함으로써 간편하게 양이온교환막을 제조하였으며 이들의 기본 특성을 평가하는데 목적을 두었다. 따라서 본 연구에 대한 결론은 다음과 같다.

- (1) FTIR, 1H NMR을 통해 직접 술포화한 PVDF-co-HFP의 구조를 확인하였으며 XPS를 통해서 화학조성에 대한 정량적 분석을 하였다. 60°C, 7시간 술포화 반응시킨 SPVDF 이온교환 멤브레인의 Sulfur 함량이 8.47%로 가장 높게 나타났다.
- (2) 술포화온도가 증가함에 따라 이온교환용량은 0.91 meq/g까지 증가하다 7시간 이후부터 이온교환용량이 감소하였다. 또한 80°C에서 술포화한 멤브레인의 이온교환 용량은 반응시간 30분 이후부터 감소하였다.
- (3) 반응온도가 증가함에 따라 흡수율은 증가하였으

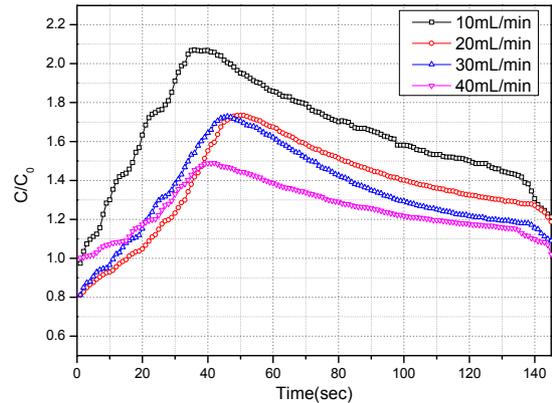


Fig. 12. Relative concentration of the effluent during desorption period for SPVDF-2 MCDI process at an initial concentration of 250 mg/L, -1.5 V with different feed rate.

며 60°C에서 7시간 술포화한 SPVDF 멤브레인이 흡수율을 21.5%, 전기저항 3.70 $\Omega \cdot cm^2$ 로 가장 우수하였다.

(4) 멤브레인의 이온교환용량이 증가함에 따라 염 제거효율은 13.9%-62.5%로 증가하였으며 유출수 농도 변화함에 따라 이온의 흡착과 탈착은 가역반응임을 확인하였다.

(5) SPVDF의 탈착전위와 유속의 변화에 따라 멤브레인의 상대적인 농도는 -1.5 V, 10 mL/min일 때 2.1로 가장 높게 나타났다.

감사

본 연구는 2015년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구(NRF-2015H1C1A103565)와 충남대학교 자체연구(2014-1118-01)에 의해 수행되었습니다.

Reference

1. V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, and S. Agarwal, "Chemical treatment technologies for waste-water recycling-an overview", *RSC Advances*, **2**, 6380 (2012).
2. P. Biesheuvel and A. Van der Wal, "Membrane capacitive deionization", *J. Membr. Sci.*, **346** 256 (2010).
3. F. A. AlMarzooqi, A. A. Al Ghaferi, I. Saadat, and N. Hilal, "Application of capacitive deionisa-

- tion in water desalination: A review”, *Desalination*, **342**, 3 (2014).
4. S. J. Seo, J. H. Lee, J. K. Kim, G. Y. Park, D. Nojima, H. Lee, and S. H. Moon, “Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization(CDI) for water softening applications”, *Water Res.*, **44**, 2267 (2010).
 5. S. H. Moon and S. H. yun, “Process integration of electro dialysis for a cleaner environment”, *Current opinion in chemical engineering*, **4**, 25 (2014).
 6. J. S. Kim and J. H. Choi, “Fabrication and characterization of a carbon electrode coated with cation-exchange polymer for the membrane capacitive deionization applications”, *J. Membr. Sci.*, **355**, 85 (2010).
 7. H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, “Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes”, *Water Res.*, **42**, 4923 (2008).
 8. Y. J. Kim and J. H. Choi, “Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane”, *Sep. Purif. Tech.*, **71**, 70 (2010).
 9. F. Liu, N. A. Hashim, Y. Liu, M. R. Moghareh Abed, and K. Li, “Progress in the production and modification of PVDF membranes”, *J. Membr. Sci.*, **375**, 1 (2011).
 10. Z. Cui, E. Drioli, and Y. M. Lee, “Recent progress in fluoropolymers for membranes”, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 164 (2014).
 11. G. Kang and Y. Cao, “Application and modification of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) membranes-A review”, *J. Membr. Sci.*, **463**, 145 (2014).
 12. K. Dutta, S. Das, P. Kumar, and P. P. Kundu, “Polymer electrolyte membrane with high selectivity ratio for direct methanol fuel cells: A preliminary study based on blends of partially sulfonated polymers polyaniline and PVdF-co-HFP”, *Applied Energy*, **118**, 183 (2014).
 13. K. Dutta, S. Das, and P. P. Kundu, “Low methanol permeable and highly selective membranes composed of pure and/or partially sulfonated PVdF-co-HFP and polyaniline”, *J. Membr. Sci.*, **468**, 42 (2014).
 14. S. Das, P. Kumar, K. Dutta, and P. P. Kundu, “Partial sulfonation of PVdF-co-HFP: a preliminary study and characterization for application in direct methanol fuel cell”, *Applied Energy*, **113**, 169 (2014).
 15. H. Farrokhzad, T. Kikhavani, F. Monnaie, S. Ashrafizadeh, G. Koeckelberghs, T. Van Gerven, and B. Van der Bruggen, “Novel composite cation exchange films based on sulfonated PVDF for electromembrane separations”, *J. Membr. Sci.*, **167**, 4 (2015).