

Polyvinylidene Fluoride (PVDF) 양이온 불균질막 제조 및 이온선택 흡착 특성

정 민 호 · 고 대 영 · 황 택 성[†]

충남대학교 화학공학과
(2015년 9월 30일 접수, 2015년 10월 26일 수정, 2015년 10월 26일 채택)

Preparation of Novel Polyvinylidene Fluoride (PVdF) Cation Exchange Heterogeneous Membrane and Their Adsorption Properties of Ion Selectivity

Min Ho Jeong, Dea Young Ko, and Taek Sung Hwang[†]

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

(Received September 30, 2015, Revised October 26, 2015, Accepted October 26, 2015)

요 약: 이 연구는 양이온 불균질막을 제조하기 위해 PVdF와 상용 양이온교환수지를 배합하여 제조하고 최적의 조건제시 및 기존 상용화막과 비교 평가하였다. 연구결과 불균질막이 기존의 상용화막보다 이온교환용량, 전기저항, 함수율 부분에서 높은 물성을 나타내기 위해서는 이온교환수지의 무게 비율을 40% 이상 첨가해야 한다는 것을 확인하였다. 인장강도가 상용화막보다 높기 위해서는 이온교환수지의 무게 비율을 50% 이하로 첨가해야 한다는 것을 확인하였다. 따라서 화학적 특성과 기계적 특성을 고려했을 때, PVdF와 이온교환분말의 최적 비율은 60 : 40이며, 이때의 전기저항 $1.82 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 함수율 79%, 이온교환용량 1.60 meq/g으로 측정되었고 기계적 강도는 0.97 MPa로 측정되었다. 이때, TDS 제거율은 약 40%로 측정되었다.

Abstract: The study was evaluated and compared to commercial heterogeneous membrane in order to make cation exchange membrane set up the optimal preparing condition. The research findings show that ion exchange resin was added more than 40 wt% in order to show chemical properties of HPVDF higher than commercial heterogeneous membrane. But ion exchange resin was added less than 40 wt% in order to show mechanical properties of HPVDF higher than commercial heterogeneous membrane. According to conditions above, Electrical resistance was $1.83 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, water uptake was 79%, ion exchange capacity was 1.60 meq/g, and burst strength was 0.97 MPa. Also The TDS remove efficiency was measured by approximately 40%.

Keywords: Heterogeneous membrane, PVDF, Ion exchange resin, TDS, Electrical resistance

1. 서 론

이온교환막을 이용한 공정은 낮은 에너지소비율과 높은 분리효율 때문에 여러 산업과 함께 발전되어 우리 생활과 밀접한 관계를 갖고 있다[1,2]. 이온교환막에 관련하여 우수한 이온선택도, 낮은 전기저항, 전기화학적 성질을 개선하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[3]. 일반적으로 이온교환막은 한 가지 상(phase)으로 구성

되어 있는 균질이온교환막(homogeneous ion exchange membrane)과 마이크로 사이즈의 이온교환 입자가 매트릭스 고분자 사이에 포함되어 있는 불균질 이온교환막(heterogeneous ion exchange membrane)으로 분류할 수 있다[4].

균질이온교환막은 전기화학적 특성은 우수하지만 가격이 비싸고 제조과정이 복잡한 단점이 있다. 이와 반대로 불균질 이온교환막은 전기화학적 특성은 약하지

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

Table 1. Physicochemical Properties of CMP28LH

Functional group	Ion form	Particle size (mm)	Total capacity (meq/mL)	Operating temp (°C)	Maximum swelling (%)	Moisture retention (%)
-SO ₃ ⁻	H ⁺	0.3 ~ 1.2	2.2 ↑	120 ↓	5.8	40~50

만 가격적 측면과 제조방법이 간편한 특징을 갖고 있다 [5,6]. 불균질막은 균질막에 비하여 비교적 제조과정이 단순하기 때문에 실제 공정에 적용하는데 유리하지만 현재까지 이온교환막에 관한 연구의 대부분은 균질 이온교환막에 치우쳐 있다[4]. 현재 상용화 불균질막으로 사용되는 Ralex membrane (MEGA A. S., Czech Republic)의 이온교환용량이 2.2 meq/g으로 우수한 성능을 나타내는데 비하여 전기저항이 10 Ω·cm²으로 높은 값을 나타내고 있다[7,8]. 이처럼 불균질 이온교환막을 공정에 적용하기 위해서는 전기화학적 물성을 개선하는 것이 필수적이다.

불균질막 제조방법에는 i) 이온교환입자와 고분자 지지체를 혼합하여 압출(extruder) 또는 압축몰딩을 이용하여 제조하는 방법[9,10], ii) 고분자 지지체를 용매에 용해시켜 이온교환입자를 분산시킨 후 casting하여 용매를 증발건조 방법으로 제조[5,6,11-14], iii) 고분자 지지체를 용매에 용해시켜 이온교환입자를 분산 등 한 뒤 casting하고 비용매에 침전시켜 제조하는 방법이 있다 [15,16]. 이 중에서 압출성형이나 압축몰드와 같은 장비가 없어도 제조가능하며 건조시간이 짧아 비교적 간단한 제조공정인 iii) 방법으로 멤브레인을 제조하기에 가장 용이하다고 알려져 있다. 이러한 방법으로 불균질 이온교환막을 제조할 때 이온교환입자를 고분자 지지체에 분산시키기 위하여 초음파 분쇄기를 이용하여 제조하는 것이 일반적이다[8,17-21]. 하지만 초음파 분쇄기를 이용하는 방법은 국소부분의 입자를 균일하게 분산시킬 수는 있지만 전체적인 이온교환입자를 분산시키지 못해 불균질막의 성능이 불규칙적으로 나타날 가능성이 있다.

따라서 본 연구에서는 기계적 내구성이 우수하며 Dimethyl acetamide (DMAc), Dimethyl formamide (DMF), 1-N-methyl pyrrolidine (NMP) 등과 같은 일반적인 용매에 용해되는 Polyvinylidene fluoride (PVDF) [22,23]를 고분자 지지체로 사용하고, 상용 양이온교환수지를 균질기(homogenizer)를 이용하여 불균질막의 성능이 일정하게 나타날 수 있도록 제조하고자 한다. PVDF와 상용 양이온교환수지의 배합비율을 달리하여

불균질막을 제조하고 불균질 이온교환막의 기본물성측정과 전기화학적 특성을 비교하여 최적 제조 조건을 규명하였다. 또한 제조한 불균질막의 morphology를 조사하여 이온교환막수지가 균일하게 분산되었는지 확인하였으며, UTM (Universal Testing Machine)으로 막의 기계적 강도를 측정하였다. 또한 불균질 막의 이온교환용량, 팽윤율, 이온전달 수(Ion transport number)를 측정하여 이들의 특성을 규명하였고 이를 토대로 불균질막의 최적 제조조건을 규명하였다. 그리고 TDS (Total Dissolve Solids) Test를 통해 이온 흡·탈착률을 측정하였다[27,28].

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

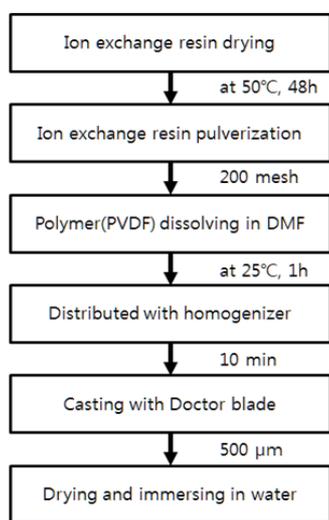
본 연구에서는 불균질막을 제조하기 위하여 Polyvinylidene Fluoride (PVDF; Kynar®761)powder를 Arkema (France, Nanterre)사 제품(Mw = 400,000)을 사용하고, Table 1과 같은 조건의 cation exchange resin (TRILITE CMP28LH)를 Samyang (Seoul, Korea)사 제품을 사용하였다. 한편 반응 용매인 N,N dimethylformamide (DMF; 99%)는 Samchun (Seoul, Korea)사의 제품을 사용하였다.

2.2. PVDF 불균질막 제조

PVdF 불균질막(HPVDF)을 제조하기 위하여 Fig. 1의 나타낸 순서로 불균질막을 제조하였다. 가장 먼저 Cation exchange resin을 50°C에서 48시간 건조 시킨 후 Pin mill을 이용하여 74 μm (200 mesh) 이하로 분쇄하였다. 매트릭스로 사용되는 고분자 PVdF를 용매 DMF에 용해시킨 뒤 Table 2와 같은 조건으로 이온교환수지 분말을 첨가하여 교반하였다. 이때 이온교환수지 분말이 고르게 분산될 수 있도록 X1030D Homogenizer (CAT, IngenieurbüroM. Zipperer GmbH)를 20,000 rpm으로 30분 동안 교반하여 분산시켰다. Doctor blade를 이용하여 0.5 mm 두께로 Casting하고 상온에서 건조 후 증류수에 침지시켜 막을 제조하였다.

Table 2. Preparation Condition of Heterogeneous PVdF Membrane

Batch No.	PVDF (wt%)	IER ^a (wt%)	DMF : (PVdF + IER) (wt%)
HPVDF-1	90	10	60 : 40
HPVDF-2	80	20	60 : 40
HPVDF-3	70	30	60 : 40
HPVDF-4	60	40	60 : 40
HPVDF-5	50	50	60 : 40
HPVDF-6	40	60	60 : 40

^aIER : Ion exchange resin**Fig. 1.** Flow sheet for the preparation of heterogeneous ion exchange membranes.

2.3. 함수율, 팽윤율 측정

제조한 HPVDF의 함수율을 측정하기 위하여 막을 일정크기(3 × 3 cm)로 절단하여 시편을 만들고 증류수에 24시간 동안 침적시켜 막을 충분히 팽윤시킨 후 꺼내어 막 표면의 수분을 제거한 뒤 막의 무게를 측정하고 식 (1)에 의하여 멤브레인의 함수율을 계산하였다.

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

여기서 W_{wet} 과 W_{dry} 는 팽윤 전후 막의 무게이다.

또한 절단한 막의 넓이를 측정하고 식 (2)에 의하여 멤브레인의 팽윤율을 계산하였다.

$$\text{Swelling Ratio}(\%) = \frac{A - A_{\text{dry}}}{A_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 A 와 A_{dry} 는 팽윤 전후 막의 넓이다.

2.5. 이온교환용량 측정

제조한 HPVDF의 이온교환용량을 측정하기 위하여 적정법을 이용하였다. 막을 3 × 3 cm로 절단하여 0.1 N NaOH 용액에 24시간 동안 침적시킨 후 상등액을 분취하여 지시약을 가한 후 0.1 N HCl 표준 용액으로 적정하여 식 (3)에 의해 막의 이온교환 용량을 계산하였다[24,25].

$$\text{IEC value} \left(\frac{\text{meq}}{\text{g dry}} \right) = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}) - (V_{\text{HCl}} \times C_{\text{HCl}})}{W_{\text{dry}}} \quad (3)$$

여기서 V_{NaOH} , V_{HCl} 는 NaOH와 HCl의 부피이고, C_{NaOH} , C_{HCl} 는 농도를 나타낸다. 또한 W_{dry} 는 건조된 막의 무게이다.

또한 고정이온농도(Fixed ion concentration)를 식 (4)에 의해 계산하였다[20].

$$\text{F.I.C} = \frac{\text{IEC}}{\text{water uptake}} \quad (4)$$

2.6. 전기저항 및 전기전도도 측정

제조한 HPVDF의 전기저항을 측정하기 위하여 LCR meter (HIOKI Co. Japan)를 이용하였다. 불균질막을 1.5 × 1.5 cm 크기로 절단한 후 1.0 M NaCl 용액에 24시간 동안 침적 후 2-Compartment cell을 이용하여 전기저항을 측정하였다. 이때 1.0 M NaCl 용액을 전해액으로 사용하였고, 0.8 V의 전압을 인가하여 멤브레인의 전기저항을 측정하고 식 (5)에 의해 막의 전기저항을

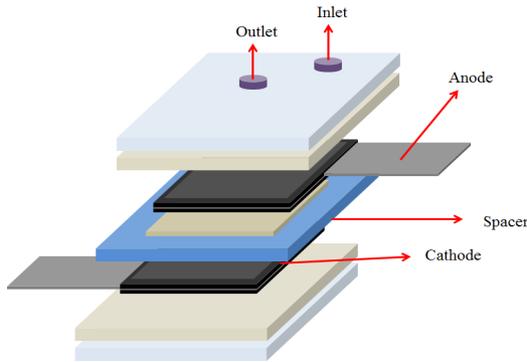


Fig. 2. Module of TDS analysis.

계산하였다.

$$ER(\Omega \cdot cm^2) = (R_1 - R_2) \cdot A \quad (5)$$

여기서 R_1 은 막이 장착된 후의 전기저항 값, R_2 는 막이 장착되기 전의 전기저항 값, A 는 막의 유효면적이다. 또한 불균질막의 이온전도도(Ion conductivity)를 식 (6)에 대입하여 계산하였다.

$$\sigma(S/cm) = \frac{L}{ER \times A} \quad (6)$$

여기서 ER 은 막의 전기저항(Ω), A 는 막의 유효면적(cm^2), L 은 막의 두께(cm)를 나타낸다.

2.7. TDS 제거율 측정

제조한 HPVDF의 양이온 흡착 및 탈착거동을 알아보기 위해 TDS (Total Dissolve Solids)를 측정하였다. 불균질막을 10×10 cm 크기로 제작하여 증류수에 담가놓은 후, Fig. 2에서와 같이 음극(Cathode)과 스페이서 사이에 제작한 불균질막을 투입한 후, TDS를 측정하였다. 이때 원수로 들어가는 NaCl의 농도는 250 ppm으로 고정시켰고, 흡·탈착을 측정하기 위해 인가전압은 1.5 V로 2분 간격으로 역전위를 주어 실험하였으며, 유속은 30 mL/min으로 투입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HPVDF의 함수율과 팽윤율

본 연구에서 HPVDF의 함수율과 팽윤율을 측정하여 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 이온

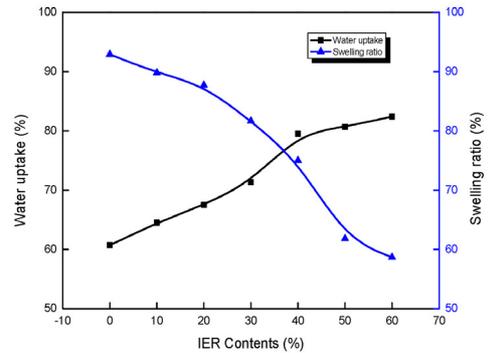


Fig. 3. Water uptake and Swelling ratio of HPVDF.

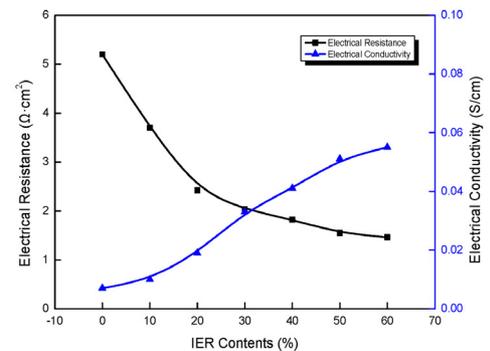


Fig. 4. Electrical resistance and Electrical conductivity of HPVDF.

교환수지(TRILITE CMP 28LH)의 배합비율이 높아질수록 함수율은 증가하고 팽윤율은 감소하는 경향이 나타났다. 연구에서 사용된 이온교환수지는 Table 1에서와 같이 수분을 40~50% 정도 함유할 수 있기 때문에 이온교환수지의 비율이 높아질수록 함수율은 증가하는 것으로 사료된다. 또한 P. Kumar[26]의 연구에 따르면 술폰산기의 물 분자와의 강력한 수소결합을 형성하면서 그 인력으로 물을 흡수하기 때문에 술폰산기가 존재하는 양이온교환수지의 배합비율이 높아질수록 함수율은 증가하는 것으로 보고된 바 있다.

이온교환수지의 비율이 높아질수록 팽윤율이 감소하는 것은 Table 1에 나타냈듯이 이온교환수지의 팽윤율은 상대적으로 매트릭스에 사용된 PVdF 고분자보다 물을 흡수하는 능력이 낮기 때문에 이온교환수지의 비율이 증가할수록 팽윤율이 낮아진 것으로 사료된다. 또한 함침법을 통해 제작한 HPVDF의 이온교환수지와 PVdF 사이의 약간의 공간을 통해 물이 흡수되기 때문에 소수성인 PVdF와 이온교환수지를 배합했다라도 함수율의 지속적인 증가에 영향을 미친 것으로 사료된다[29].

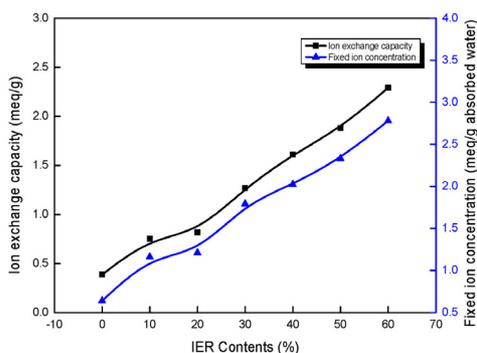


Fig. 5. Ion exchange capacity and Fixed ion concentration of HPVDF.

3.2. 전기저항 및 전기 전도도

본 연구에서 HPVDF의 전기저항을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 이온교환수지의 배합비율이 높아질수록 전기저항은 감소하고 전기 전도도는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 이온교환수지의 함량이 높아질수록 전자의 이동을 가능하게 하는 통로가 제공되기 때문에 전기저항은 낮아지고, 같은 이유로 전기전도도는 증가하는 것으로 사료된다. 가장 우수한 전기저항은 매트릭스와 이온교환수지의 무게 40 : 60 비율로 제조한 막으로 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 값을 나타냈다. 전기저항이 6~10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 인 상용화 불균질막과 비교하였을 때 상대적으로 전기저항부분에서 우수한 성능을 나타냈음을 알 수 있었다.

3.3. 이온교환용량 및 고정이온농도

제조한 HPVDF의 이온교환용량을 측정하여 Fig. 5에 나타냈다. 위 그림에 따르면 이온교환 수지의 함량이 높아질수록 이온교환 용량이 높아졌다. 그리고 고정이온농도와 이온교환용량의 거동이 거의 일치함을 알 수 있었다. 이는 막에 흡수된 물 안의 이온들이 막의 이온교환수지와 이온교환 시 매트릭스에 의해 방해받지 않았을 것으로 판단된다. 순수한 이온교환수지의 이온교환용량인 2.0~2.2 meq/g 값에 가까운 수치를 나타내었다. 매트릭스와 이온교환수지를 40 : 60 비율로 제조한 불균질막의 이온교환용량이 2.2 meq/g로 측정되는 것으로 볼 때, 매트릭스의 비율이 40% 이하일 경우 매트릭스인 PVdF가 이온교환수지의 표면을 감싸지 않고 이온교환수지의 성능을 다 한 것으로 사료된다.

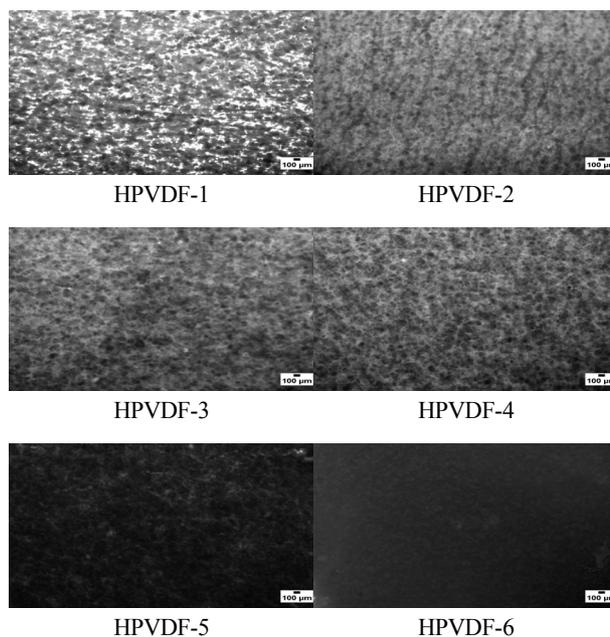


Fig. 6. Optical microscopy image of HPVDF.

3.4. Optical microscopy 분석

제조한 HPVDF의 입자 분포를 확인하기 위하여 Microscopy 분석을 하여 Fig. 6에 나타냈다. 이온교환수지분말의 비율이 높을수록 막에 분포되어 있는 입자의 양이 뚜렷하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 Homogenizer를 이용하여 20,000 rpm으로 이온교환수지 입자를 PVdF 매트릭스에 분산시켰기 때문에 입자가 균일하게 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 분포된 입자크기는 약 74 μm 정도로 관찰되었고 입자들은 균일하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이로서 불균질막에 사용된 이온교환수지 입자가 균일하게 분쇄되었으며 매트릭스 고분자에 입자가 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.5. SEM 분석

제조한 HPVDF의 표면을 분석하기 위하여 SEM 분석을 하여 Figs. 7, 8에 나타냈다. HPVDF 중에서 물성이 가장 우수한 HPVDF-4의 표면과 상용 불균질막인 Excellion™의 표면을 분석 비교하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 매트릭스 고분자인 PVdF와 분쇄된 이온교환수지의 분포 비율이 거의 동일 함을 확인할 수 있었다.

Fig. 7에 HPVDF-4와 상용 불균질막의 표면을 나타냈다. 제조 불균질막보다 상용 불균질막의 표면이 더

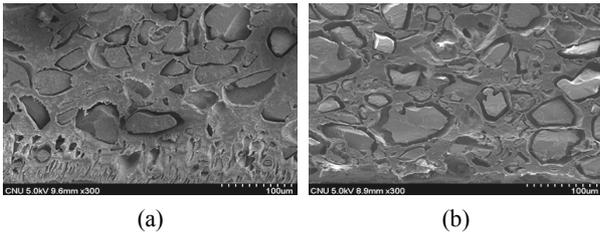


Fig. 7. SEM of Heterogeneous membrane cross section (a) HPVDF-4, (b) commercialization of Excellion.

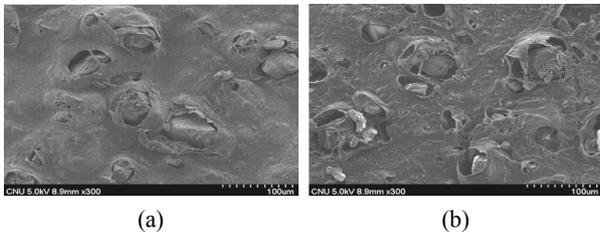


Fig. 8. Surface analysis SEM of 300 magnification (a) HPVDF-4, (b) commercialization of Excellion.

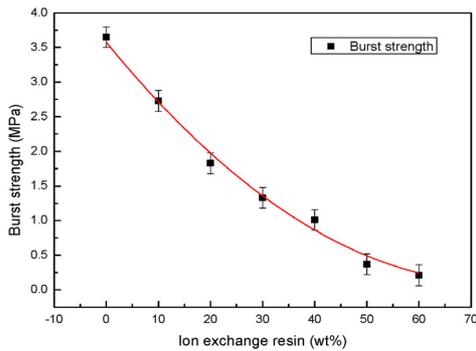
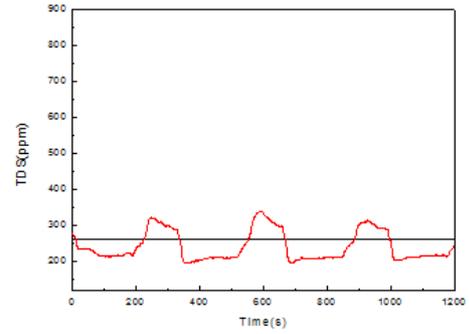


Fig. 9. Burst strength of HPVDF.

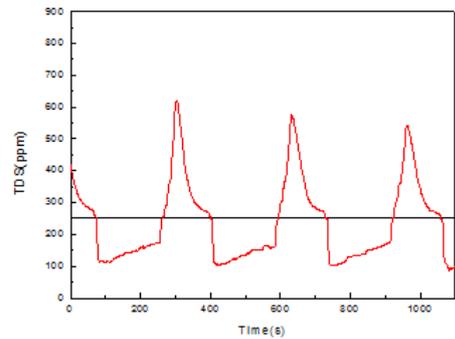
거친 것을 확인할 수 있었다. 이러한 표면 특성 때문에 이온의 이동을 방해하여 저항이 높아지기 때문에 상용 불균질막의 전기저항이 높은 수치를 갖는 것으로 사료된다.

3.6. 인장강도 측정

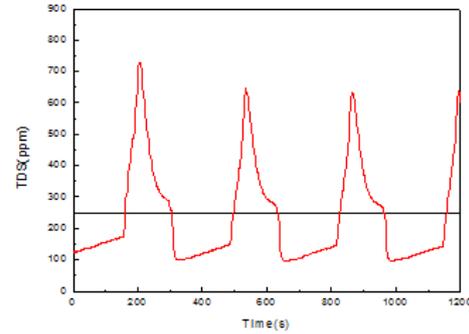
인장강도를 측정하여 Fig. 9에 나타냈다. 위 그림에 따르면 이온교환수지의 비율이 높아질수록 인장강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. HPVDF의 기계적 강도는 고분자 매트릭스의 물성에 따라 결정되기 때문에 고분자의 비율이 높을수록 Burst strength는 증가한다. 상용불균질막인 Excellion™의 Burst strength는 0.5인 것으로 볼 때, 이온교환수지함량이 40% 이하일 때 Burst strength는 약 0.5 이상 높은 것으로 확인되었다.



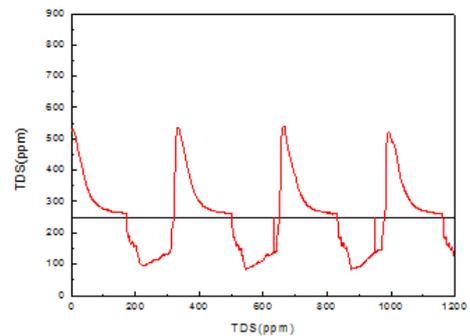
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. TDS remove efficiency of Heterogeneous membrane. (a) HPVDF-2, (b) HPVDF-4, (c) HPVDF-6, (d) commercialization of Excellion

따라서 이온교환수지의 비율이 40% 이하일 경우, 상용화막에 비해 인장강도가 좋은 것으로 판단된다.

3.7. TDS 흡·탈착 실험

HPVDF의 흡·탈착 특성을 확인하기 위하여 TDS 흡·탈착 성능을 측정하여 Fig. 10에 나타냈다. 상용화막의 인장강도를 기준으로 인장강도가 높은 HPVDF-2, 같은 HPVDF-4, 낮은 HPVDF-6 순으로 측정하였다. 위 그림에 따르면 이온교환수지의 함량이 높아질수록 TDS 제거율이 높아지는 경향을 보였다. 그리고 60 : 40 비율인 HPVDF-4의 결과는 상용화 막과 거의 같은 40% TDS 제거율을 나타냈다. HPVDF-6의 경우에는 상용화막보다 TDS 제거율이 약 20% 더 높은 경향을 보였다. 이는 상용화막 보다 이온교환용량이 높고, 전기저항이 낮기 때문에 나타난 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 우수한 물성을 갖는 불균질 양이온교환막의 제조를 위하여 Casting 방법으로 PVDF와 상용 양이온교환수지의 배합비율을 달리하여 제조하고 이들의 기계적, 전기화학적 특성을 연구한 논문으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불균질 이온교환막 제조 시 이온교환분말의 배합비율이 증가할수록 함수율은 약 20% 증가하였고, IEC는 약 1.9 가량 증가하였으며, 전기저항은 약 3.7 가량 감소하였다.

2. Microscopy 관찰을 통하여 불균질 이온교환막 제조 시 Homogenizer를 이용하여 고분자 지지체에 이온교환입자를 균일하게 분산시킬 수 있음을 확인하였고, SEM 분석을 통해 HPVDF가 Excellion™과 같이 입자가 뭉치지 않고 고르게 분포되어 있는 것으로 보아 제조한 불균질막은 상용화막과 같이 이온교환이 가능할 것으로 판단된다.

3. PVDF와 이온교환분말의 최적 비율은 60 : 40이며, 이때의 전기저항 $1.82 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 함수율 79%, 이온교환용량 1.60 meq/g으로 측정되었다.

4. 측정된 Burst strength는 이온교환분말의 비율이 40% 일 때 0.97 MPa로 측정되었으며 이는 상용불균질막보다 높은 수치이다.

5. TDS 제거율 측정결과 HPVDF의 이온교환수지 배합비율이 50 : 50인 경우 흡착 및 탈착량이 상용화막에

비해 약 20% 더 높은 제거율을 보였고 기울기도 급한 것으로 볼 때 더 빨리 흡·탈착이 되는 것으로 사료된다.

6. 위 연구에서 제작한 불균질막의 최적의 제조 조건은 실험에서 얻은 결과로부터, PVDF와 이온교환분말의 최적 비율은 60 : 40이며, 이때의 전기저항 $1.82 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 함수율 79%, 이온교환용량 1.60 meq/g으로 측정되었고 인장강도는 1.01 MPa로 측정되었다. 60:40의 배합비율로 제작된 HPVDF-4의 TDS 제거율이 40%로 기존의 상용화막과 거의 같은 제거율을 보였다.

감 사

이 연구는 충남대학교 자체연구(2014-1118-01)에 의해 수행되었음. 이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2015, 산학연공동연구법인 지원사업).

Reference

1. S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. R. Heidari, and A. Amirimehr, "Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic iron-nickel oxide nanoparticles", *Desalination*, **284**, 191 (2012).
2. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, and R. Rangarajan, "Preparation and electrochemical characterizations of cation-exchange membranes with different functional groups", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **251**, 133 (2004).
3. L. Yan and J. Wang, "Development of a new polymer membrane-PVB/PVDF blended membrane", *Desalination*, **281**, 455 (2011).
4. C. S. Lee, H. S. Shin, J. H. Jun, S. Y. Jung, and J. W. Rhim, "Recent Development Trends of Cation Exchange Membrane Materials", *Membr. J.*, **12**, 1 (2002).
5. G. S. Gohil, V. K. Shahi, and R. Rangarajan, "Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **240**,

- 211 (2004).
6. P. V. Vyas, B. G. Shah, G. S. Trivedi, P. Ray, S. K. Adhikary, and R. Rangarajan, "Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, **187**, 39 (2001).
 7. S. M. Hosseini, B. Rahzani, H. Asiani, A. R. Khodabakhshi, A. R. Hamidi and S. S. Madaeni et al., "Surface modification of heterogeneous cation exchange membranes by simultaneous using polymerization of (acrylic acid-co-methyl methacrylate): Membrane characterization in desalination process", *Desalination*, **345**, 13 (2014).
 8. A. R. Moghadassi, P. Koranian, S. M. Hosseini, M. Askari, and S. S. Madaeni, "Surface modification of heterogeneous cation exchange membrane through simultaneous using polymerization of PAA and multi walled carbon nano tubes", *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 2710 (2014).
 9. J. Schauer and L. Brožová, "Heterogeneous ion-exchange membranes based on sulfonated poly(1,4-phenylene sulfide) and linear polyethylene: preparation, oxidation stability, methanol permeability and electrochemical properties", *J. Membr. Sci.*, **250**, 151 (2005).
 10. T. S. Hwang and J. R. Choi, "The Preparation and its Properties of Heterogeneous Anion Exchange Membrane from Polyethylene Matrix with 4-Vinylpyridine-divinylbenzene", *Korean J. Mater. Res.*, **8**, 1061 (1998).
 11. B. G. Shah, V. K. Shahi, S. K. Thampy, R. Rangarajan, and P. K. Ghosh, "Comparative studies on performance of interpolymer and heterogeneous ion-exchange membranes for water desalination by electro dialysis", *Desalination*, **172**, 257 (2005).
 12. N. Chen and L. Hong, "Proton-conducting membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylidene fluoride)", *Solid State Ionics.*, **146**, 377 (2002).
 13. J. V. Gasa, S. Boob, R. A. Weiss, and M. T. Shaw, "Proton-exchange membranes composed of slightly sulfonated poly(ether ketone ketone) and highly sulfonated crosslinked polystyrene particles", *J. Membr. Sci.*, **269**, 177 (2006).
 14. X. Li, Z. Wang, H. Lu, C. Zhao, H. Na, and C. Zhao, "Electrochemical properties of sulfonated PEEK used for ion exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **254**, 147 (2005).
 15. K. Hu, T. Xu, W. Yang, and Y. Fu, "Preparation of novel heterogeneous cation-permeable membranes from blends of sulfonated poly(phenylene sulfide) and poly(ether sulfone)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 167 (2004).
 16. S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. Zendeenam, A. R. Moghadassi, A. R. Khodabakhshi, and H. Sanaeepur, "Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification", *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 854 (2013).
 17. A. Zendeenam, S. Mokhtari, S. M. Hosseini, and M. Rabieyan, "Fabrication of novel heterogeneous cation exchange membrane by use of synthesized carbon nanotubes-co-copper nanolayer composite nanoparticles: Characterization, performance in desalination", *Desalination*, **347**, 86 (2014).
 18. S. M. Hosseini, a. Gholami, P. Koranian, M. Nemati, S. S. Madaeni, and A. R. Moghadassi, "Electrochemical characterization of mixed matrix heterogeneous cation exchange membrane modified by aluminum oxide nanoparticles: Mono/bivalent ionic transportation", *J. Taiwan Inst. Chem., Eng.*, **45**, 1241 (2014).
 19. S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. R. Khodabakhshi, and A. Zendeenam, "Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment", *J. Membr. Sci.*, **365**, 438 (2010).
 20. S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, and A. R. Khodabakhshi, "Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous anion exchange membrane filled with activated carbon", *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 3371 (2010).
 21. G. Kang and Y. Cao, "Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) mem-

- branes-A review”, *J. Membr. Sci.*, **463**, 145 (2014).
22. Y. Wu, X. Yu, Y. Yang, B. Li, and Y. Han, “Studies on the reactive polyvinylidene fluoride-polyamide 6 interfaces: rheological properties and interfacial width”, *Polymer (Guildf)*, **46**, 2365 (2005).
 23. M.-C. Clochard, J. Bègue, A. Lafon, D. Caldemaison, C. Bittencourt, and J.-J. Pireaux, “Tailoring bulk and surface grafting of poly(acrylic acid) in electron-irradiated PVDF”, *Polymer (Guildf)*, **45**, 8683 (2004).
 24. N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, and M. Yoshitake, “Characterization of Flemion® membranes for PEFC”, *Electrochim. Acta.*, **43**, 3749 (1998).
 25. N.-S. Kwak, J. S. Koo, T. S. Hwang, and E. M. Choi, “Synthesis and electrical properties of NaSS-MAA-MMA cation exchange membranes for membrane capacitive deionization (MCDI)”, *Desalination*, **285**, 138 (2012).
 26. P. Kumar, K. Dutta, S. Das, and P. P. Kundu, “Membrane prepared by incorporation of cross-linked sulfonated polystyrene in the blend of PVdF-co-HFP/Nafion: A preliminary evaluation for application in DMFC”, *Appl. Energy.*, **123**, 66 (2014).
 27. J. H. Yang, K. H. Yeon, and S. H. Moon, “Scale Formation in the Concentrate Compartment of an Electrodialysis Stack During Desalination of Brackish Water”, *Membr. J.*, **15**, 175 (2005).
 28. J. H. Song and S. H. Moon, “Principles and Current Technologies of Continuous Electrodeionization”, *Membr. J.*, **16**, 167 (2006).
 29. D. J. Lin, C. L. Chang, F. M. Huang, and L. P. Cheng, “Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO₄/Water/DMF/PVDF system”, *Polymer*, **44**, 413 (2003).