

이미다졸륨 고분자 코팅을 통한 음이온교환막의 물분해 특성 제어

김도형·박진수·강문성[†]

상명대학교 환경공학과
(2015년 4월 1일 접수, 2015년 4월 13일 수정, 2015년 4월 16일 채택)

Controlling Water Splitting Characteristics of Anion-Exchange Membranes by Coating Imidazolium Polymer

Do-Hyeong Kim, Jin-Soo Park, and Moon-Sung Kang[†]

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

(Received April 1, 2015, Revised April 13, 2015, Accepted April 16, 2015)

요약: 본 연구에서는 이온교환막을 이용한 전기화학적 수처리 공정의 효율을 향상시키기 위해 낮은 전기적 저항, 높은 이온선택 투과성, 및 농도분극 조건에서 낮은 물분해 플럭스 특성을 갖는 새로운 세공충진 음이온 교환막을 개발하였다. 다공성 폴리올레핀 기재에 이온교환능이 우수한 4급 암모늄기를 포함한 공중합 고분자를 충전하여 상용막 이상의 성능을 갖는 기저 멤브레인을 제조하였다. 또한 기저 막 표면에 이미다졸륨 고분자를 코팅하여 전기화학적 성능을 유지하며 동시에 물분해 플럭스를 효과적으로 제어할 수 있음을 확인하였다. 제조된 세공충진 음이온 교환막은 상용막 대비 약 1/6~1/8 수준의 매우 낮은 전기적 저항을 나타내었으며 동시에 농도분극 조건에서 양이온 교환막 수준의 낮은 물분해 플럭스를 나타내었다.

Abstract: In this study, novel pore-filled anion-exchange membranes (PFAEMs) with low electrical resistance, high permselectivity, and low water-splitting flux property under a concentration polarization condition have been developed for the enhancement in the efficiency of electrochemical water treatment processes. The base membranes have been prepared by filling a copolymer containing quaternary ammonium groups with an excellent ion-exchange capability into a porous polyolefin substrate, showing a high performance superior to that of a commercial membrane. In addition, it was confirmed that the electrochemical membrane performances are preserved while the water-splitting flux is effectively controlled by coating an imidazolium polymer onto the surface of the base membrane. The prepared PFAEMs revealed remarkably low electrical resistances of about 1/6~1/8 compared to those of a commercial membrane, and simultaneously low water-splitting flux comparable with that of cation-exchange membranes under a concentration polarization condition.

Keywords: pore-filled anion-exchange membranes, water-splitting flux, electrochemical water treatment processes, porous polyolefin film, imidazolium polymer

1. 서론

이온교환막(ion-exchange membranes)을 이용한 전기투석(electrodialysis, ED) 공정은 염수의 효과적인 탈염 및 농축을 위해 널리 사용되어지고 있다[1]. 이온교환막은 전기투석 공정의 성능을 좌우하는 핵심 부품으로서

고정전하기(fixed charge groups)의 극성에 따라 양이온 교환막과 음이온 교환막으로 구분되어 진다. 이온교환막은 이온성 물질을 분리하기 위한 목적을 가지고 있으며 전기투석 외에도 확산투석(diffusion dialysis, DD), 전기탈이온(electro-deionization, EDI), 물분해 전기투석(water-splitting electrodialysis, WSED), 및 축전식 탈염

[†]Corresponding author(e-mail: solar@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5210-785X>)

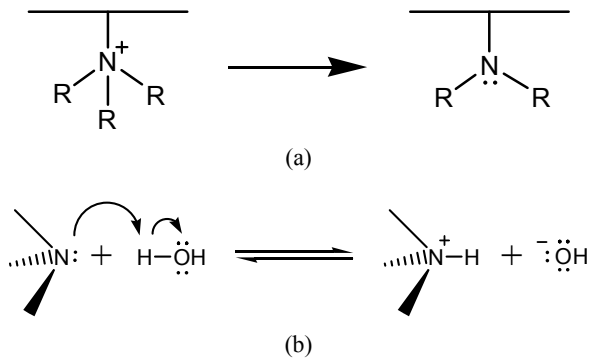


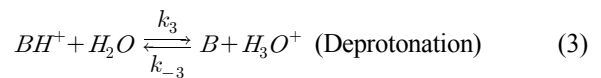
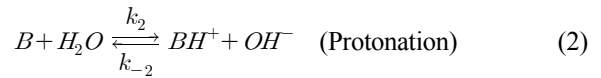
Fig. 1. (a) Chemical degradation of quaternary ammonium groups into tertiary amines and (b) catalytic water splitting mechanism.

공정(capacitive deionization, CDI) 등 다양한 수처리 공정에 적용되고 있다[2-6]. 또한 최근에는 역전기투석(reverse electrodialysis, RED), 연료전지(fuel cell, FC) 및 레독스 플로우 전지(redox flow battery, RFB)와 같은 에너지 변환 공정의 격리막으로서 응용범위가 확대되고 있는 추세이다[7-9].

이온교환막의 성능은 일반적으로 전기적 저항, 이온 선택투과성, 물리화학적 안정성 등에 의해 결정되며 또한 가격 경쟁력이 우수해야 한다. 또한 전기장을 구동력으로 이용하는 공정에서는 막 표면에서 발생하는 물분해(water dissociation) 현상이 고려되어야 한다. 한계 전류밀도(limiting current density, LCD) 이상에서 크게 발생하는 물분해 현상은 전류효율을 감소시킴으로써 에너지 소모를 증가시키고 또한 막 표면에 수산화물 침착과 같은 부반응을 유발시켜 막 오염(membrane fouling)을 가속화시키는 문제점을 가지고 있다[10]. 이러한 이온교환막 표면에서의 물분해 현상은 막-용액 계면에 작용하는 전기장의 효과(second Wien effect)로 이해될 수 있다[11-14]. 즉, 전류를 흐르게 할 이온이 없는 환경에서 물분해 반응의 정반응 속도상수를 전기장이 크게 증가시켜 물을 분해하고 생성된 수소 이온과 수산화 이온이 전류를 발생시키는 원리이다. 그러나 일반적으로 양이온 교환막 보다 음이온 교환막에서 심각한 물분해 현상이 관찰되고 있으며 따라서 전기장 이론만으로는 이온교환막에서의 물분해 현상을 충분히 설명할 수 없다. 즉, 음이온 교환막의 경우 이온교환기인 4급 암모늄기의 특성에 기인하여 물분해 효과가 두드러지게 발생하게 되는데 이를 화학적 촉매반응 이론으로 설명할 수 있다[11-13]. Fig. 1에 도시한 바와 같이 4급 암모늄

기의 경우 잘 알려진 Hofmann elimination 이론에 따라 수산화 이온과 열이 존재할 때 4급 암모늄기가 3차 또는 2차 아민으로 분해될 수 있다(Fig. 1(a)). 이온교환막에 존재하는 아민기는 물분자와 가역적인 protonation 및 deprotonation 반응을 일으켜 물분해 반응을 촉진할 수 있다(Fig. 1(b)).

구체적인 아민기에 의한 물분해 반응 메커니즘을 다음 Eqs. (1)~(3)에 나타내었다.



상기 식에서 B는 2차 또는 3차 아민기를 의미한다. 상기의 이유로 주로 양이온 교환막 보다 음이온 교환막에서의 물분해 현상이 문제가 되며 따라서 낮은 물분해능을 갖는 음이온 교환막의 개발이 필요하다. 따라서 Kang 등은 이러한 4급 알킬 암모늄기의 문제점을 해결하기 위해 고리형의 피리디늄(pyridinium)기를 도입한 음이온 교환막을 연구하였으며 기존의 4급 암모늄기를 갖는 음이온 교환막에 비해 현저히 낮은 물분해 플럭스를 나타냄을 확인하였다[11,12].

한편 기존 이온교환막의 문제점 중의 하나가 높은 멤브레인 가격이다. 이온교환막의 소재 및 제조기술은 일본 및 미국 등 일부 선진국에서 독점하고 있으며 복잡한 제조과정으로 인해 제조단가가 높다. 결과적으로 비싼 멤브레인 가격은 이온교환막의 응용을 저해하는 요소가 되고 있다. 이러한 관점에서 최근 다공성 기재를 이용한 세공 충전 멤브레인(pore-filled membranes, PFMs)에 대한 관심이 높아지고 있다. 세공 충전 멤브레인은 다공성 기재에 이온성 고분자(ionomer)를 충전한 형태의 막으로써 연속식 roll-to-roll 공정에 의한 막 제조가 용이하고 얇은 두께에도 불구하고 충분한 기계적 강도를 가지는 것을 특징으로 한다[15,16]. 일본의 Yamaguchi 등에 의해 제안된 이 기술은 최근 연료전지 및 레독스 흐름전지 등의 격리막 제조기술로 응용되며

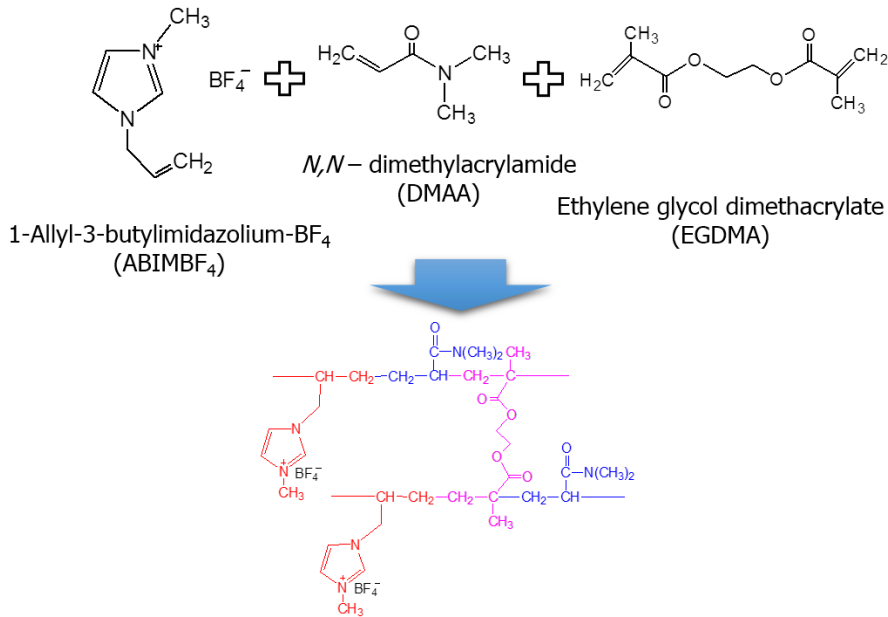


Fig. 2. Chemical structures of monomers and synthesized co-polymer.

국내의 많은 관심을 받고 있다[9,17].

본 연구에서는 이차전지용 다공성 separator 필름을 기재로 사용하고 이온교환능이 우수한 4급 암모늄기를 포함한 공중합 고분자를 세공에 충전하여 전기적 저항이 매우 낮은 세공충진 음이온 교환막(pore-filled anion-exchange membrane, PFAEM)을 제조하였다. 또한, PFAEM 표면에 알릴(allyl)기를 포함한 이미다졸륨(imidazolium) 이온성 액체 모노머를 코팅하고 광중합 함으로써 물분해 플럭스를 효과적으로 저감시키고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 세공충진 음이온 교환막 제조

세공충진 음이온 교환막을 제조하기 위한 기재로는 폴리에틸렌 재질의 이차전지용 분리막을 사용하였다 (Hipore, $t_m = 25 \mu\text{m}$, Asahi Kasei E-materials Corp., Japan). 음이온 교환 고분자 제조를 위해 선택한 모노머는 styrene (Sty) 및 vinylbenzyl chloride (VBC)였다. 가교제로는 divinylbenzene (DVB)를 사용하였으며 열중합을 위한 개시제로는 benzoyl peroxide (BPO)를 선정하였다. VBC와 Sty 모노머의 몰비율은 3 : 1로 고정을 하였으며 DVB 및 개시제 함량은 각각 총 모노머 무게 기준 6 wt%와 2 wt%로 결정하였다. 용매를 포함한 모든 시약은 Aldrich사에서 구매하였으며 별도의 정제 없

이 사용하였다. 세공충진 음이온 교환막을 제조하기 위해 먼저 다공성 기재를 아세톤 용매에 3시간 동안 세척하고 오븐에서 건조하였다. 이어 세척된 다공성 기재를 상기 모노머 용액에 함침시켜 세공에 모노머를 충전하였다. 두 장의 이형필름 사이에 모노머가 충전된 고분자 기재를 위치하고 롤링을 통해 밀착시킴으로써 잉여의 모노머를 제거하고 다시 두 장의 유리판 사이에 삽입한 후 캡톤 테이프를 실링하여 중합 과정 중 산소와의 접촉 및 모노머의 유실을 방지하였다. 열 중합은 80°C 온도 조건에서 3시간 동안 수행되었으며 중합이 완료된 후 기저 막을 이형필름으로부터 분리하였다. 이후 1 M trimethylamine (TMA) 수용액에 기저막을 함침 시킨 후 50°C 온도 조건에서 5시간 동안 4급 암모늄화 반응(quaternization)을 진행하였다. 반응이 종료된 후 증류수를 이용하여 세척하고 0.5 M NaCl 수용액에 함침시켜 보관하였다.

2.2. 이미다졸륨 고분자 코팅막 제조

코팅을 위한 이미다졸륨 고분자를 제조하기 위한 모노머로 1-allyl-3-butylimidazolium 이온성 액체(BF_4^- -form, ABIMBF₄) 및 *N,N*-dimethylacrylamide (DMAA)를 사용하였으며 가교제로 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)를 선정하였다. Fig. 2에 사용된 모노머 및 공중합 고분자의 화학적 구조를 도시하였다. ABIMBF₄ 및

DMAA 모노머의 몰비율은 0.2 : 1 ~ 1 : 1 범위에서 조절되었다. 가교제인 EGDMA의 함량은 총 모노머 무게 대비 6 wt%로 고정하였으며 광중합을 위한 개시제로 benzophenone을 2 wt% 첨가하였다. 먼저 제조된 세공 충전 음이온 교환막을 건조한 후 한쪽 면을 sand paper를 이용하여 거칠게 하고 모노머 용액을 doctor blade를 이용하여 코팅한 후 이형필름을 덮고 두 장의 유리판 사이에 위치하였다. 이 후 UV 조사를 통해 이미다졸류 고분자를 코팅한 세공충전 음이온 교환막(PIm-PFAEM) 제조를 완료하였다. UV 램프는 1 kW급을 사용하였으며 광중합 시간은 20분이었다. 제조된 음이온 교환막은 증류수로 세척한 후 0.5 M NaCl 수용액에 함침 시켜 보관하였다.

2.3. 음이온교환막 특성 분석

제조된 음이온 교환막의 화학적 구조는 적외선분광법(Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry, BIO-RAD FTS 3000 FT-IR spectrometer, USA)을 통해 분석되었다.

전기화학적 특성 비교를 위한 상용 멤브레인으로는 일본 Astom사의 AMX 및 CMX 막을 선정하였다. 상용 음이온 교환막 및 이미다졸류 고분자 코팅 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. Eq. (4)에 이온교환막의 전기적 저항을 계산하는 식을 나타내었다.

$$ER = (|Z_{sample} \cdot \cos\theta_{sample} - |Z_{blank} \cdot \cos\theta_{blank}) \times area \quad (4)$$

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

함수율(water uptake, WU)은 멤브레인의 젖은 무게와 건조 무게의 차이를 측정하여 산정되었으며 이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)을 측정하기 위해 CI의 이온교환량을 은적정법을 이용하여 정량분석하였다.

멤브레인의 음이온에 대한 선택 투과성을 나타내는 이온수송수(transport number, \bar{t}_a)는 2-compartment diffusion cell을 이용한 emf 방법으로 측정되었으며 계산식은 Eq. (5)와 같다.

$$E_m = \frac{RT}{F} (1 - 2\bar{t}_a) \ln \frac{C_L}{C_H} \quad (5)$$

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 cell을 이용하여 측정되었다. 측정을 위한 전해질 용액으로는 0.025 M NaCl 수용액을 사용하였다. Ag/AgCl plate 전극에 potentiostat/galvanostat (SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)을 연결하여 전압을 10 mV/s의 속도로 0에서 5 V로 증가시키며 한 쌍의 Ag/AgCl 기준전극을 이용하여 막 양단의 전류 변화를 측정하였다.

또한 대전위 전위차법(chronopotentiometry)을 이용하여 코팅층의 조성변화에 따른 이온교환막 표면의 전도 영역 비율(ϵ)을 측정하였다. 전류-전압 곡선 측정 시와 동일한 전해질 용액 및 실험 장치를 사용하였으며 일정 전류(3.5 mA)를 인가하고 100초 동안의 막전위의 변화를 측정하였다. 측정된 전이시간(transition time, τ)을 다음 Eq. (6) (modified Sand's equation)에 대입하여 막 표면의 전도영역 비율을 산정하였다[18].

$$\epsilon = \frac{2i\tau^{1/2}(\bar{t}_k - t_k)}{C_0 z_k F (\pi D)^{1/2}} \quad (6)$$

여기에서 ϵ 은 멤브레인 표면의 전도영역 비율, i 는 전류밀도, τ 는 전이시간, C_0 는 전해질의 농도, z_k 는 이온가, F 는 패러데이 상수, D 는 확산계수, \bar{t}_k 및 t_k 는 각각 멤브레인 상과 용액 상에서의 이온수송수이다.

2.4. 멤브레인의 물분해 특성 평가

이온교환막의 물분해 특성을 평가하기 위해 전류-전압 곡선 및 대전위 전위차 곡선 측정과 동일한 2-compartment cell을 이용하였다. 일반적으로는 이온교환막의 물분해 특성을 측정하기 위해 multi-compartment cell을 이용하는데 주된 이유는 전류를 인가하는 전극에서 전기물분해(electrolysis)가 발생하기 때문이다. 본 연구에서는 일반적인 platinum 전극 대신 전기분해가

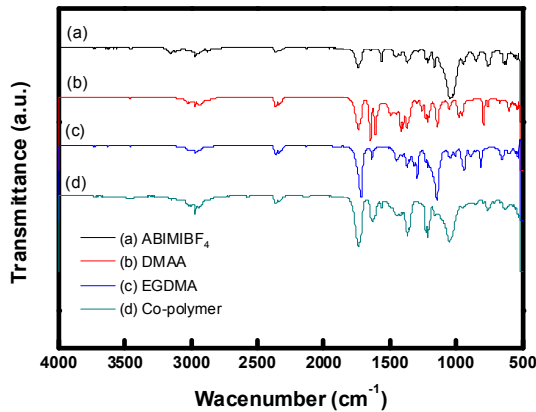


Fig. 3. FT-IR spectra of ABIMIBF₄, DMAA, EGDMA, and their co-polymer.

일어나지 않도록 한 쌍의 Ag/AgCl plate 전극을 사용하였으며 따라서 간단한 2-compartment cell로 물분해 특성을 확인할 수 있었다. 이때 사용된 Ag/AgCl plate 전극의 면적은 각 35 cm²였으며 막의 유효면적은 0.785 cm²였다. 전해질 용액으로 0.1 M NaCl 수용액을 사용하였고 30분간 50 mA/cm²의 정전류를 인가하며 base compartment의 pH를 측정하여 막의 물분해 플럭스 변화를 측정하였다. 막의 물분해 플럭스는 일정시간 동안 생성된 OH⁻ 이온의 몰수변화를 막의 유효면적으로 나누어 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 이미다졸륨 고분자 및 이를 제조하기 위해 사용된 모노머들의 FT-IR 스펙트라를 나타내었다. 기저 음이온 교환막을 구성하는 quaternized poly(Sty-DVB-VBC)에 대한 분석 결과는 다른 논문에서 상세히 기재되어 있다 [19]. ABIMIBF₄ 이온성 액체 모노머와 co-polymer에 대한 FT-IR 스펙트라의 비교에서 공통적으로 이미다졸륨 구조에 대한 특성 피크들이 확인되었다(예 : imidazole ring의 bending vibration @ 761 cm⁻¹ 및 C=N aliphatic stretching vibration @ 1566 cm⁻¹). 따라서 중합된 공중합체에 이미다졸륨기가 포함되어 있음을 확인할 수 있었으며 DMAA 및 EGDMA의 특성 피크들도 공중합체의 FT-IR 스펙트라에서 확인이 가능하였다(예 : amide의 C=O stretching vibration @ 1624 cm⁻¹ 및 N-H stretching vibration @ 3458 cm⁻¹).

Table 1에 상용막(AMX) 및 본 연구에서 제조된 음

이온 교환막들의 물리화학적 특성을 비교정리 하였다. 특히 본 실험에서는 코팅층의 AMIBF₄ 및 DMAA 모노머의 비율을 변화시키며 막을 제조하였으며 성능 분석을 통해 최적 조성을 도출하고자 하였다(DMAA의 몰농도를 1로 고정하고 ABIMBF₄의 몰농도를 0.2~1.0 범위에서 변화시켰음). 제조된 기저막(PFAEM)의 두께는 기재와 동등 수준인 26 μm로 확인되었으며 이미다졸륨 고분자 코팅층의 두께는 동일 조건에서 약 20 μm 정도였다. 함수율의 경우 상용막에 비해 다소 높지만 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한 이미다졸륨 고분자 코팅층의 도입으로 함수율이 다소 증가하는 추세를 보였지만 역시 변화폭이 크지 않음을 알 수 있었다. 즉, 기저막과 코팅층의 팽윤 특성이 큰 차이를 나타내지 않으므로 막의 구부러짐 현상이 적고 코팅층의 물리적 안정성 또한 우수할 것으로 예상되었다. 실험 중 코팅층의 박리현상은 관찰되지 않았으며 이는 코팅 전 기저막의 표면 거칠기를 증가시키고 또한 고분자가 아닌 모노머 상태로 코팅한 후 UV 경화를 통해 고분자화를 시킴으로써 기저막과의 접촉계면이 증가된 결과로 사료된다. 이온교환용량의 경우 상용막에 비해 높은 수치를 나타내었으며 코팅층의 이미다졸륨 모노머의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 상용막에 비해 높은 이온교환용량을 가지고 있음에도 함수율이 크게 높지 않은 이유는 세공충진 멤브레인의 특징으로 설명될 수 있다. 즉, 세공충진 멤브레인의 경우 팽윤성이 극히 낮은 다공성 폴리올레핀 기재가 세공에 충전되어 있는 이오노머의 과도한 팽윤을 방지할 수 있다. 또한 상용막에 비해 세공충진 기저막(PFAEM)의 이온전도도가 2배 이상 높음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 상대적으로 높은 이온교환용량에 기인한 것으로 사료된다. 또한 코팅층의 이미다졸륨 모노머의 함량이 증가할수록 막의 이온전도도는 증가하는 경향을 나타내었으며 ABIMBF₄ : DMAA = 0.4 : 1 이상에서는 기저막보다 향상된 이온전도도를 나타내었다. 막의 전기적 저항(ER)의 경우 막 두께의 영향을 받는 특성인자이므로 두께 증가로 인해 기저막에 비해 다소 높은 전기적 저항을 나타내었다. 그러나 코팅층의 이미다졸륨 모노머의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 ABIMBF₄ : DMAA = 1 : 1 조건에서는 기저막과 동등 수준의 전기적 저항을 나타내었다. 전반적으로 본 연구에서 제조된 이온교환막은 상용막 대비 매우 낮은 수준의 우수한 전기적 저항을 나타내었으며 이는 높은 이온

Table 1. Physical and Electrochemical Characteristics of Commercial and Prepared Anion-Exchange Membranes

Membranes	t_m (μm)	WU (%)	IEC (meq./g)	Conductivity (mS/cm)	ER ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	ta (-)	ϵ value (-)
AMX	135	21.08	1.40	4.17	3.24	0.975	0.895
PFAEM	26	25.77	2.04	9.09	0.38	0.972	0.903
PIIm-PFAEM (0.2 : 1)	45	26.55	2.06	8.65	0.52	0.968	0.764
PIIm-PFAEM (0.4 : 1)	48	26.84	2.09	10.67	0.45	0.959	0.900
PIIm-PFAEM (0.6 : 1)	46	27.65	2.10	10.45	0.44	0.968	0.959
PIIm-PFAEM (0.8 : 1)	45	27.51	2.28	10.71	0.42	0.964	0.918
PIIm-PFAEM (1 : 1)	46	28.25	2.24	11.79	0.39	0.965	0.961

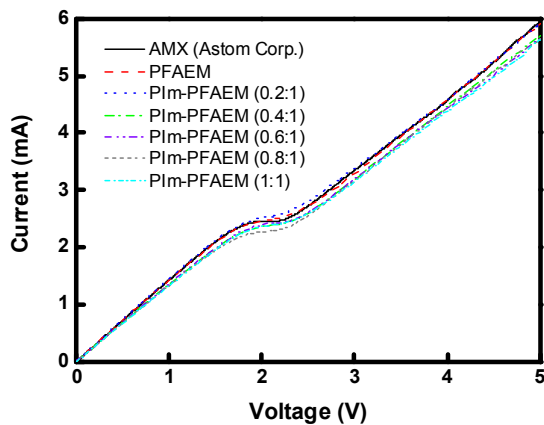


Fig. 4. I - V curves of commercial and prepared anion-exchange membranes.

교환용량과 얇은 막 두께에 기인한 결과이다. 또한 제조된 세공충진 음이온 교환막은 0.96 이상의 높은 음이온 수송수를 나타내었다.

상용막(AMX) 및 제조된 음이온 교환막의 전류-전압 곡선을 Fig. 4에 도시하였다. 모든 멤브레인이 옴의 법칙을 따르는 ohmic region, 막 표면의 이온농도가 0에 가까워지는 한계전류밀도(limiting current density, LCD)에서 전압이 크게 증가하는 plateau region, electro-convection 및 water-splitting에 의한 전류증가로 설명되는 over-LCD region으로 구성되는 전형적인 이온교환막의 전류-전압 곡선을 나타내었다[20]. 전체적으로 상용 멤브레인과 제조된 음이온 교환막 간의 큰 차이는 관찰되지 않았으며 따라서 본 연구에서 제조된 음이온 교환막이 상용막에 준하는 우수한 이온선택성 및 전기화학적 특성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 또한 코팅층의 이미다졸륨 모노머 함량을 증가시킴에 따라 LCD 값이 소폭 감소함을 확인할 수 있는데 이는 표면 전하밀도의

증가에 따라 멤브레인의 이온선택 투과성이 향상된 결과로 해석할 수 있다. 즉, 이온교환막에서의 LCD는 다음 Eq. 7과 같이 표현된다[20].

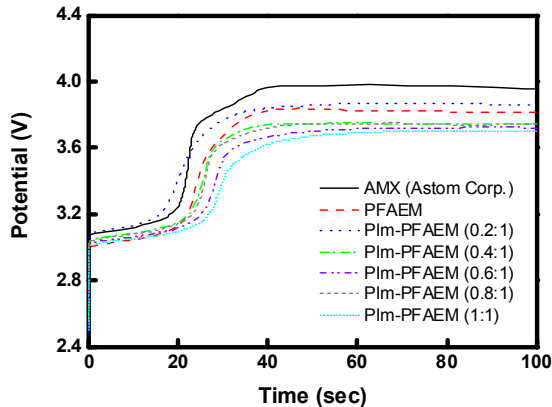
$$i_{lim} = \frac{z_k F D C_k^b}{\delta (t_k^m - t_k^b)} \quad (7)$$

여기에서 i_{lim} 은 한계전류밀도, C_k^b 는 용액 중 이온농도, δ 는 확산경계층의 두께, 그리고 t_k^m 및 t_k^b 는 각각 멤브레인 상과 용액 상에서의 이온수송수이다. 즉, 동일한 측정 조건에서의 LCD의 감소는 식에서 확인할 수 있는 바와 같이 멤브레인 상에서의 이온수송수 증가에 기인한 것임을 알 수 있다.

또한 대전위 전위차 곡선(Fig. 5)을 측정하여 코팅층의 조성변화에 따른 이온교환막 표면의 전도영역 비율(ϵ)을 측정하였다. 그래프에서 확인할 수 있는 바와 같이 정전류를 인가한 경우 일정 시간 이후 막 표면의 이온농도가 0에 근접하게 되는데 이때 급격한 막 전위의 증가가 관찰된다. 이러한 막 전위가 급격히 변하는 시간을 전이시간이라고 하며 측정된 전이시간을 Eq. 6에 대입하여 막 표면의 전도영역 비율을 산정하였다[18]. 실험 결과로부터 코팅층의 이미다졸륨 모노머의 비율이 증가할수록 전이시간이 증가하고 따라서 ϵ 값이 증가하는 경향을 확인하였다. 산정된 ϵ 값들은 Table 1에 정리하였다. ABIMBF₄ : DMAA = 0.8 : 1 조건에서 다소 경향성에서 벗어난 결과를 얻었지만 전체적으로 코팅층의 이미다졸륨 모노머의 비율이 증가할수록 막 표면의 전도영역 비율은 증가하였으며 상용막(AMX) 대비 높은 수치를 나타내었다(ABIMBF₄ : DMAA = 0.2 : 1 제외). 막 표면의 전도영역 비율은 이온교환용

Table 2. Physical and Electrochemical Characteristics of Commercial and Prepared Cation-Exchange Membranes

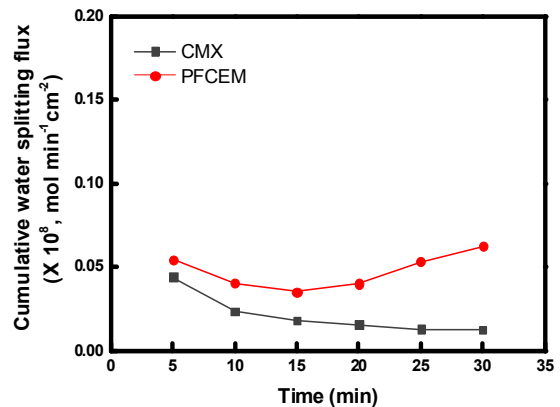
Membranes	t_m (μm)	WU (%)	IEC (meq./g)	Conductivity (mS/cm)	ER ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	t_c (-)
CMX	165	26.21	1.60	5.872	2.810	0.966
PFCEM	30	34.31	2.35	5.505	0.545	0.981

**Fig. 5.** Chronopotentiometric curves of commercial and prepared anion-exchange membranes.

량과도 상관성을 갖는 물리량이므로 멤브레인의 이온 교환기 농도의 증가로 인해 표면 전하밀도도 증가하였음을 의미한다.

막의 표면특성과 물분해 능력의 상관관계를 확인하기 위해 먼저 상용 양이온 교환막인 CMX와 본 연구에서 제조된 세공충진 양이온 교환막(PFCEM)의 물분해 특성 평가를 수행하였다. 음이온 교환막이 아닌 양이온 교환막을 대상으로 실험한 이유는 양이온 교환막의 경우 작용기에 의한 화학적 물분해 촉매반응을 배제하고 막 표면의 특성이 물분해 반응에 미치는 영향을 확인할 수 있기 때문이다. 본 실험에 사용된 CMX와 세공충진 양이온 교환막의 물리화학적 특성을 아래 Table 2에 제시하였다. 세공충진 양이온 교환막은 Sty 95 wt%/DVB 5% 모노머 조성으로 제조되었으며 상세 실험 내용은 다른 논문에 기재되어 있다[19].

Fig. 6에 2-compartment cell 실험을 통해 측정된 시간에 따른 누적 물분해 플럭스의 변화 추이를 나타내었다. 측정된 물분해 플럭스는 매우 낮은 수치를 나타내었으며 시간에 따라 뚜렷한 증가를 나타내지 않음을 확인할 수 있다. 또한 상대적으로 높은 이온교환용량을 가지고 있는 세공충진 양이온 교환막이 CMX에 비해 다소 높은 물분해 플럭스를 나타냄을 확인할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 이온교환용량은 막 표면 전하밀

**Fig. 6.** Time course change in the water splitting flux of commercial (CMX) and prepared cation-exchange membranes.

도와 상관관계를 가지고 있으므로 세공충진 양이온 교환막의 표면 전하밀도가 CMX에 비해 높을 것이라고 예상할 수 있다. 즉, 양이온 교환막에서의 물분해 반응은 막 표면에 형성되는 전기장의 세기에 의해서만 좌우되기 때문에 막 표면의 고정 전하기 밀도가 높을수록 물분해 반응이 크게 일어난 것으로 해석된다. 막 표면을 바이폴라 계면으로 생각할 때 막 표면에 발생하는 전기장의 세기는 다음 Eq. 8로 표현될 수 있다[21].

$$E = \sqrt{\frac{2F}{\epsilon_r \epsilon_0} (-V) \frac{X_N X_P}{X_N + X_P}} \quad (8)$$

여기에서 E 는 바이폴라 계면에 작용되는 전기장, ϵ_r , ϵ_0 는 전기유전율, V 는 계면을 통한 전압강하, 그리고 X_N 및 X_P 는 각각 음과 양 전하기의 농도이다. 즉, 물분해가 일어나는 막-용액 계면에서 막 표면의 고정 전하기의 밀도(농도)가 높아질수록 큰 전기장이 형성되고 따라서 물분해 반응이 촉진됨을 이해할 수 있다.

그러나 음이온 교환막의 경우 양이온 교환막과 다른 누적 물분해 플럭스의 변화 추이를 나타냄을 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 즉, AMX 막의 경우 가장 높은 물분해 플럭스 증가 속도를 나타내었는데 이는 서론 부분에서 설명한 바와 같이 4급 암모늄기의 분해에 따른 화

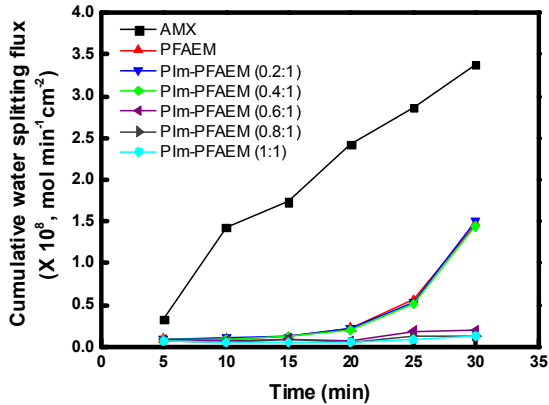


Fig. 7. Time course change in the water splitting flux of commercial (AMX) and prepared anion-exchange membranes.

학적 물분해 촉매반응으로 설명될 수 있다. 그러나 동일한 4급 암모늄기를 가지고 있는 세공충진 음이온 교환막(PFAEM)의 경우 양이온 교환막에 비해 높은 물분해 플럭스를 나타내었으나 AMX 막과 비교할 때 상대적으로 물분해 반응이 가속화되는 시점이 늦음을 알 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 음이온 교환막에서의 물분해 반응은 전기장의 효과와 4급 암모늄의 분해로 인해 일어나게 되는데 이 이론을 따르면 AMX 막에 비해 이온교환용량이 큰 세공충진 음이온 교환막에서 물분해 반응이 더 가속화될 것으로 예상된다. 이러한 예상과 다른 초기 결과는 멤브레인의 구조적인 측면과 관련성이 있을 것으로 판단된다. 예를 들면 막 표면의 이온교환기 분포 차이 등이 전기장의 형성 등에 영향을 미칠 수 있다. AMX 막과 PFAEM은 막의 기재 및 고분자 조성이 동일하지 않기 때문에 직접적인 비교를 하기에는 어려움이 있다. 이에 대한 상세한 연구는 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다. 그러나 PFAEM에서의 물분해 반응이 시간이 경과할수록 촉진됨을 확인할 수 있었으며 물분해 특성의 관점에서 상용막 대비 우수하다고 판단하기는 어렵다. 한편 코팅층의 이미다졸류 모노머의 비율을 증가시키기에 따라 물분해 플럭스가 감소함을 확인할 수 있었다. 특히 ABIMBF₄ : DMAA = 0.6 : 1 이상의 이미다졸류 함량의 경우 양이온 교환막과 유사한 낮은 물분해 플럭스를 나타내었다. 즉 고리 구조의 이미다졸류는 4급 암모늄에 비해 화학적으로 안정하여 화학적 물분해 촉매반응을 일으키지 않으며 양이온 교환막과 동일하게 전기장 효과(second Wien effect)에 의해서만 물분해를 일으키는 것으로 해석될 수 있다[11]. 코팅층

의 이미다졸류기의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량 및 표면 전하밀도가 증가함에도 불구하고 물분해 플럭스가 감소하는 결과는 전기장 보다 화학적 물분해 촉매 효과가 지배적으로 작용하고 있음을 의미한다. 상기 결과를 통해 4급 암모늄기를 포함한 세공충진 음이온 교환막 표면에 이미다졸류 고분자를 코팅함으로써 막의 전기화학적 특성을 저하시키지 않으며 동시에 낮은 물분해 반응을 효과적으로 억제할 수 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 이온교환막을 이용한 전기투석 공정의 탈염 효율을 향상시키기 위해 전기적 저항이 낮고 이온선택 투과성이 높으며 동시에 낮은 물분해 플럭스 특성을 갖는 음이온 교환막의 개발을 수행하였다. 이를 위해 다공성 폴리올레핀 필름을 기재로 사용하고 이온교환능이 우수한 4급 암모늄기를 포함한 공중합 고분자를 세공에 충전하여 전기적 특성이 우수한 세공충진 음이온 교환막을 제조하였다. 추가적으로 제조된 기저 막 표면에 이미다졸류 고분자를 코팅하여 음이온 교환막의 전기화학적 특성을 유지하면서 동시에 농도분극으로 인해 발생하는 물분해 플럭스를 효과적으로 저감하고자 하였다. 실험 결과, 본 연구에서 개발된 세공충진 음이온 교환막은 상용막(AMX, Astom Corp., Japan) 대비 동등 수준 이상의 전기화학적 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 특히 막 두께의 감소로 인해 상용막 대비 약 1/6~1/8 수준의 낮은 전기적 저항을 나타내었다. 또한 농도분극이 일어나는 조건에서 발생하는 물분해 플럭스를 측정된 결과, 세공충진 음이온 교환막은 상용 음이온 교환막 대비 낮은 물분해 플럭스를 나타내었으며 또한 코팅층의 이미다졸류 함량을 증가시키기에 따라 화학적 촉매반응에 의한 물분해 플럭스를 효과적으로 억제할 수 있음을 확인하였다. 코팅 고분자 층의 최적 조성은 ABIMBF₄ : DMAA = 0.6 : 1~1 : 1 (몰비율) 조건에서 결정되었다. 상기 조건에서 이미다졸류 고분자 코팅층은 기저 세공충진 멤브레인의 전기화학적 특성을 유지하며 동시에 효과적으로 물분해 반응을 억제하는 것으로 판단되었다. 본 연구에서 개발된 이미다졸류 고분자를 코팅한 세공충진 음이온 교환막은 탈염 성능이 우수하며 동시에 연속식 roll-to-roll 공정에 의한

대량 생산이 용이하여 향후 고가의 상용 음이온 교환막을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업(NRF-2012H1B8A2025906) 및 한국산업통상자원부의 광역경제권 선도산업 육성사업(R0001183)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

Reference

1. T. Xu, "Ion exchange membranes: state of their development and perspective", *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
2. 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).
3. 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)", *Membr. J.*, **16**, 77 (2006).
4. J.-H. Song and S.-H. Moon "Principles and current technologies of continuous electrodeionization", *Membr. J.*, **16**, 167 (2006).
5. 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", *Membr. J.*, **17**, 210 (2007).
6. D.-H. Kim and M.-S. Kang "Improvement of capacitive deionization performance by coating quaternized poly(phenylene oxide)", *Membr. J.*, **24**, 332 (2014).
7. J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, and L. Zhuang "Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems", *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3135 (2014).
8. G. Merle, M. Wessling, and K. Nijmeijer "Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review", *J. Membr. Sci.*, **377**, 1 (2011).
9. D.-H. Kim, S.-J. Seo, M.-J. Lee, J.-S. Park, S.-H. Moon, Y. S. Kang, Y.-W. Choi, and M.-S. Kang "Pore-filled anion-exchange membranes for non-aqueous redox flow batteries with dual-metal-complex redox shuttles", *J. Membr. Sci.*, **454**, 44 (2014).
10. M.-S. Kang, Y.-J. Choi, H.-J. Lee, and S.-H. Moon "Effect of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes 1. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol", *J. Colloid Interface Sci.*, **273**, 523 (2004).
11. M.-S. Kang, Y.-J. Choi, and S.-H. Moon "Characterization of anion-exchange membranes containing pyridinium groups", *AIChE Journal*, **49**, 3213 (2003).
12. M.-S. Kang, Y.-J. Choi, and S.-H. Moon "Preparation and application of anion-exchange membrane having low water-splitting capability", *Membr. J.*, **13**, 54 (2003).
13. J.-H. Choi and S.-H. Moon "Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties", *J. Colloid Interface Sci.*, **265**, 93 (2003).
14. Y. Tanaka "Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, **350**, 347 (2010).
15. T. Yamaguchi, S. Nakao, and S. Kimura "Plasma-graft filling polymerization: preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures", *Macromolecules*, **24**, 5522 (1991).
16. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao "Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **214**, 283 (2003).
17. M.-S. Lee, T. Kim, S.-H. Park, C.-S. Kim, and Y.-W. Choi "A highly durable cross-linked hydroxide ion conducting pore-filling membrane", *J.*

- Mater. Chem.*, **22**, 13928 (2012).
18. J.-H. Choi, S.-H. Kim, and S.-H. Moon “Heterogeneity of ion-exchange membranes: The effects of membrane heterogeneity on transport properties”, *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 120 (2001).
 19. M.-S. Kang “Development of pore-filled ion-exchange membranes for efficient all vanadium redox flow batteries”, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **16**, 204 (2013).
 20. J.-S. Park, J.-H. Choi, and S.-H. Moon “Operation of electro dialysis at over limiting current density”, *Membr. J.*, **12**, 171 (2002).
 21. M.-S. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Kim and S.-H. Moon “Enhancement of water splitting in bipolar membranes by optimized composite anion-exchange layer and alkali-treated polyacrylonitrile catalytic junction”, *J. Membr. Sci.*, **229**, 137 (2004).