

불소화 탄소나노튜브를 적용한 저에너지 소모형 축전식 탈염전극의 제조 및 특성

유현우^{*,**} · 강지현^{*} · 박남수^{*,†} · 김태일^{*} · 김민일^{**} · 이영석^{**},[†]

^{*}시온텍, ^{**}충남대학교
(2016년 4월 19일 접수, 2016년 5월 1일 심사, 2016년 5월 18일 채택)

Preparation and Characteristics of Fluorinated Carbon Nanotube Applied Capacitive Desalination Electrode with Low Energy Consumption

Hyun-woo Yoo^{*,**}, Ji-hyun Kang^{*}, Nam-soo Park^{*,†}, Tae-il Kim^{*}, Min-Il Kim^{**}, and Young-Seak Lee^{**},[†]

^{*}Siontech, 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 34025, Korea

^{**}Department of Industrial System Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea
(Received April 19, 2016; Revised May 1, 2016; Accepted May 18, 2016)

초 록

축전식 탈염전극의 에너지 효율을 향상시키기 위하여 탄소나노튜브를 불소화 표면처리하고 이를 도전재로 적용하였다. 탄소나노튜브는 상온에서 불소와 질소의 혼합가스로 불소화 처리되었으며, 미처리 탄소나노튜브와 불소화 탄소나노튜브를 각각 활성탄소 대비 0~0.5 wt% 첨가하여 활성탄소 기반 축전식 탈염전극을 제조하였다. 불소화 탄소나노튜브는 미처리 탄소나노튜브에 비하여 전극 슬러리 및 전극 내에서 분산성이 향상된 것을 제타 전위와 전자주사현미경을 통해 확인하였다. 불소화 탄소나노튜브를 첨가한 전극은 미처리 탄소나노튜브를 첨가한 전극보다 전체적으로 높은 탈염효율을 보였으며, 에너지 소비량 역시 감소하였다. 이는 불소화 표면처리로 인한 탄소나노튜브의 분산성 향상으로 인해 축전식 탈염 전극의 저항이 감소되었기 때문이다.

Abstract

The surface of carbon nanotubes (CNTs) was modified by fluorination and applied to conductive materials to improve the energy efficiency of a capacitive desalination (CDI) electrode. CNTs were fluorinated at room temperature with a mixed gas of fluorine and nitrogen, and activated carbon based CDI electrodes were then prepared by adding 0-0.5 wt% of untreated CNTs or fluorinated CNTs with respect to the activated carbon. Fluorinated CNTs showed improved dispersibility in the electrode and also slurry as compared to untreated CNTs, which was confirmed by the zeta potential and scanning electron microscopy. Fluorinated CNTs added electrodes showed higher desalination efficiency but lower energy consumption than those of using untreated CNTs added electrodes. This was attributed to the decrease in the resistance of CDI electrodes due to the improved dispersibility of CNTs by fluorination.

Keywords: carbon nanotube, fluorination, desalination, surface treatment, zeta potential

1. 서 론

최근 산업의 발달과 지구 온난화로 인한 기후 변화로 인하여 곳곳에 가뭄과 물 부족이 대두됨에 따라 해수 및 염수로부터 담수를 제조하는 탈염(desalination)기술의 개발이 활발히 진행되고 있다[1-3]. 현재 상용화된 탈염 기술로는 이온교환법, 증발법, 역삼투압법, 전기투석법 등이 있다. 하지만 이러한 기술들은 에너지 소비, 멤브레인 파울링, 2차 오

염 물질 발생 등의 많은 단점을 가지고 있다[1,2]. 이러한 단점을 해결하고자 저에너지 소모형 탈염기술인 축전식 탈이온(capacitive deionization, CDI) 공정에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[4-7].

CDI 기술은 전기 이중층을 형성하는 캐패시터(capacitor)의 원리를 이용한 기술로서 넓은 비표면적을 가진 전극에 전위를 인가하여 물 속의 음이온과 양이온이 각각 양극과 음극 표면에 전기 이중층(electrical double layer, EDL)을 형성하면서 흡착하는 기술이다. 더 이상의 이온을 흡착할 수 없는 포화상태가 되었을 때, 반대로 전극에 전위차를 제거하거나 역전위를 주어 흡착되어있던 이온들이 탈착되면서 농축되어 배출된다. 또한 이때 인가한 전위는 물 분해를 방지하기 위해 비교적 낮은 1-1.5 V의 전위를 인가하기 때문에 에너지 소모가 낮고 전위차를 조절함에 따라 이온이 흡착 및 탈착되기 때문에 추가적인 화학물질을 사용하지 않는다. 따라서 2차 폐기물이 발생하지 않아 환경 친화적 기술로 평가되어 CDI 기술에 대한 연구가 활발히 이

[†] Corresponding Author: N.-S. Park, Siontech, 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 34025 Korea / Y.-S. Lee, Chungnam National University, Department of Industrial System Engineering, Daejeon 34134, Korea
Tel: +82-42-935-0401, +82-42-821-7007
e-mail: pns0123@siontech.com, youngslee@cnu.ac.kr

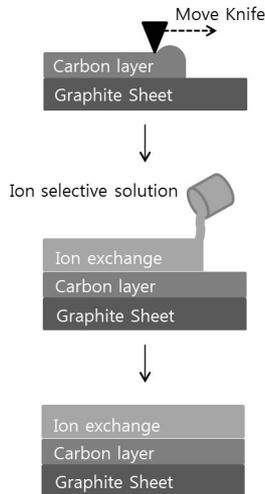


Figure 1. Manufacture of carbon electrode.

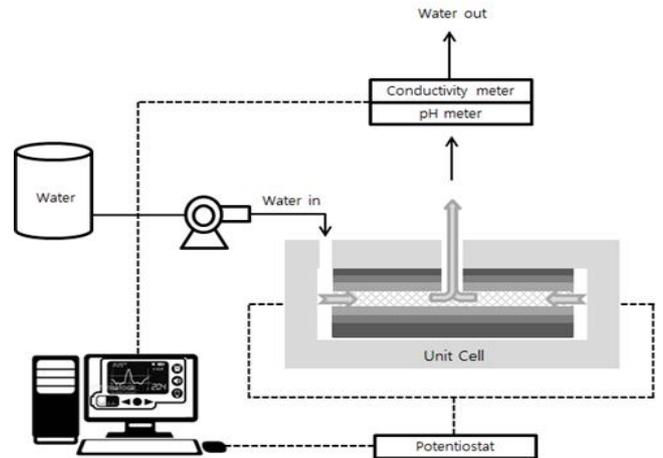


Figure 2. Schematic diagram of capacitive deionization experiment unit cell test setup.

루어지고 있다[8-11]. 현재까지 CDI 기술은 탄소 물질을 중심으로 다양한 연구가 진행되어 왔으며, 주로 카본에어로겔, 탄소섬유, 그래핀, 탄소나노튜브 등의 전기전도성이 우수한 탄소계 전극 재료를 사용하여 고성능의 CDI 전극이 개발되어 왔다[13-16].

또한 CDI 시스템은 탈염과정이 일어나는 과정에서의 에너지를 다른 곳에 재이용이 가능하지만, 원수 내의 이온이 흡·탈착에서 일어나는 에너지의 이동은 완벽하게 유지되지 않는다는 단점이 있다[17]. 그러므로 많은 연구자들이 CDI 시스템에서의 에너지 효율 향상에 중점을 두고 연구하고 있는 실정이다. 이에 본 연구에서는 전기전도도와 비표면적이 높은 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)를 도전재로 사용하여 기존 CDI 공정의 에너지 효율을 높이고, 그 특성을 고찰하고자 한다. 그러나 일반적으로 CNT는 나노미터 단위의 작은 입자의 번들 형태로 이루어진 CNT는 분산 문제 때문에 그 응용이 용이하지 않다[18]. 이렇게 분산이 원활히 이루어지지 않고 응집되어 있는 CNT는 전기전도도 감소의 큰 원인이 되기 때문에 탄소전극의 탈염 효율을 감소시킬 수 있다[19]. 이러한 이유로 CNT의 분산성을 향상시키기 위하여 초음파처리, 계면활성제 첨가, CNT 표면처리 등의 다양한 물리·화학적 방법들이 다양하게 연구되고 있다[20]. 이러한 물리·화학적 방법 중에서 불소화 처리 방은 탄소재료 표면에 불소관능기를 도입하는 방법으로 최근 많은 각광을 받고 있는 매우 독특한 표면처리 방법으로 알려져 있다[21].

이에 본 연구에서는 불소화 반응을 통하여 CNT를 표면처리하고, 이를 CDI 전극의 도전재로 적용하여, 도전재 첨가량에 따라 CDI 전극을 제조하고 그 성능 및 특성에 대하여 알아보았다. 또한, CNT의 불소화 유무와 CNT 첨가 함량이 CDI 전극의 탈염 특성과 에너지 효율에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 불소화 탄소나노튜브의 제조 및 분석

본 실험에서는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT, CM-350, Hanwha Nanotech, Korea)를 CDI 전극의 도전재로 이용하였다. 불소화 표면처리를 위하여 CNT를 니켈보트에 넣고 비정질탄소 등 불소물질을 제거하기 위해 200 °C에서 2 h 동안 전처리를 수행하였으며, 반응기 내에 존재하는 산소와의 반응을 방지하기 위하여 질소가스로 3회 이상 퍼징하였다. 불소관능기를 도입하기 위

한 불소화 반응은 반응기를 충분히 냉각시킨 후 상온에서 진행하였다. 진공인 반응기 내부에 질소와 불소의 혼합가스를 1 bar 주입하였으며 이때 반응가스의 불소 대 질소의 압력비는 1 : 9로 하였고, 반응시간은 10 min으로 고정하였다. 반응이 종료되면 질소 퍼징을 3회 반복하여 반응기 내에 잔존하는 불소가스를 제거하였다[22]. 여기에서 미처리 CNT와 불소화된 CNT를 각각 CNT, F-CNT로 명명하였고, 각각의 샘플은 분산성 정도를 알아보기 위하여 제타 전위(ELS-Z2, Otsukael, Japan)를 측정하였다.

2.2. CDI용 활성탄소 전극 제조

고분자 바인더 PVdF (polyvinylidene fluoride, Aldrich, MW= 275,000)를 유기용매인 DMAc (N,N-Dimethylacetamide, Aldrich)에 용해시킨 후 용해된 고분자 용액에 활성탄소(P-60, Kuraray chemical, Germany) 분말과 CNT를 활성탄소의 0, 0.05, 0.10, 0.30, 0.50 wt%의 비율로 각각 첨가하여 도전재 비율이 다른 전극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 집전체인 흑연 시트(Graphite Sheet)에 Figure 1과 같이 Knife Casting법으로 350 μm 두께로 코팅한 후 80 °C의 오븐에서 60 min 건조하여 탄소전극을 제조하였다. 준비한 탄소전극 표면에 이온선택성 용액(양이온 - ICS solution, Cation exchange solution 22 wt% in DMAc, Innochemtech. 음이온 - ITA solution, Anion exchange solution 16 wt% in NMP, Innochemtech.) 코팅으로 이온교환층을 형성하여 CNT가 첨가된 이온교환막 일체형 전극을 제조하였다. 제조된 전극의 형상은 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 분석하였다.

2.3. 축전식 탈염 실험

제조된 전극을 이용하여 축전식 탈염 실험을 진행하였다. 유효 면적이 100 × 100 mm²인 이온 교환막이 코팅된 탄소전극 사이에 두께가 약 100 μm인 스페이서(spacer, nylon)를 넣고 구성한 아크릴 재질의 단위 셀은 전극의 정중앙에 지름이 1 cm인 구멍을 뚫어서 원수(raw water)가 전극의 외부에서 유입되어 중앙으로 배출되도록 구성하였다. 원수는 NaCl 수용액을 이용하였고, 그 농도는 250 ppm이며 연동펌프를 사용하여 30 mL/min의 일정한 유량으로 유입되게 하였다. 축전식 탈염 실험에서 전압과 성능을 평가하기 위하여 실험은 Potentiostat (Wonatech, WMPG-1000)를 이용하여 정전류 모드로 180 mA, -180 mA 전류를 공급하여 각각 흡착과 탈착을 2 min 동안 진행

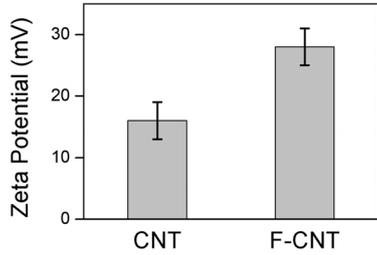


Figure 3. Zeta potential of CNT and F-CNT.

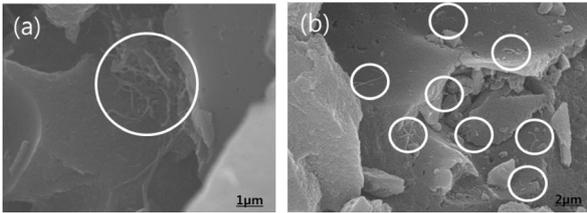


Figure 4. SEM image of surface of activated carbon based electrode with CNT (a) and F-CNT (b).

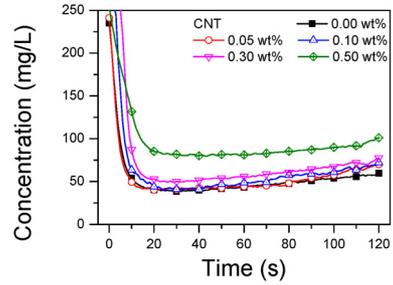
하였고, 이 흡착 및 탈착 과정을 5회 이상 진행하며 전류 및 전압을 측정하고 관찰하였다. 단위 셀의 유출 쪽에는 전도도 측정기(ROC CCT3300 Series)와 pH 측정기(Orion Star A211)를 연결하여 처리수의 전도도와 pH를 측정하고 Data Logger (Graphtech midi logger GL-220)를 사용하여 1 s 간격으로 기록하였다. 본 실험에 사용된 장치에 대한 개념도를 Figure 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

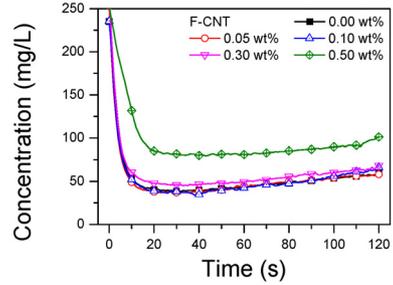
3.1. CDI 전극 내부에서의 불소화된 CNT의 분산특성

CDI 전극에서 도전체의 분산성은 전극의 성능에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서 제조된 입자의 분산 정도를 알아보기 위하여 F-CNT와 기능기화 되지 않은 CNT의 제타 전위(Zeta potential) 분석을 실시하였다. 이 제타 전위 분석은 콜로이드 입자 표면의 확산층의 포텐셜 차이를 알아볼 수 있는데 측정 결과를 Figure 3에 나타내었다. 측정 결과에서 알 수 있는 것처럼, F-CNT의 제타 전위 값은 절대값 28 (± 3.5) mV로 미처리 CNT의 16 (± 3.5) mV 보다 상당히 높은 전위를 가짐을 확인하였다. 제타 전위란 액체 속에 부유하는 콜로이드(Colloid) 입자 표면의 전기적 인력과 반발력의 기준으로 사용하는 용어으로써, 제타 전위의 절대값이 클수록 확산층의 포텐셜 차이가 커 고르게 분산되어 있다고 할 수 있다[23]. 일반적으로 측정된 절대값이 20 mV 이상인 경우 분산안정성이 다소 양호하다고 알려져 있다[24]. F-CNT의 제타 전위 값은 28 mV로 F-CNT가 미처리 CNT보다 전극 슬러리에서 안정적인 분산이 가능할 것으로 예상된다.

또한 CDI 전극 제조 시 CNT를 첨가한 전극과 F-CNT를 첨가한 전극의 표면을 SEM을 통하여 비교 관찰하였고, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4 (a)에서 알 수 있는 것처럼, 미처리 CNT 첨가 활성탄소 전극에서는 전극 곳곳에 CNT가 묻쳐있는 모습이 관찰되었고, F-CNT 첨가 전극(Figure 4 (b))은 이러한 묻침 현상이 거의 없으며 전극 내부에 F-CNT가 골고루 분산되어 있는 모습을 확인할 수 있었다. 이는 불소화 처리를 통하여 CNT 표면에 불소기능기를 도입함으로써 전극 슬러리 내부에서 CNT의 분산 안정성을 향상시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 이와 같은 결과로부터, 불소로 기능기화 된 F-CNT는 미처리 CNT보다 전극 내부에서 분산에 유리하고, 또한 이



(a)



(b)

Figure 5. Salt removal efficiency for the continuous ion removal step in CDI unit cell as a function of CNT (a) or F-CNT (b) contents and a adsorption time at a flow rate of 30 mL/min.

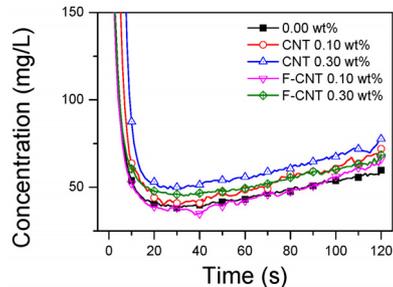


Figure 6. Salt removal efficiency for the continuous ion removal step in CDI unit cell with CNF or F-CNT and a adsorption time at a flow rate of 30 mL/min.

로부터 제조된 CDI 전극의 전기전도도 역시 향상이 가능할 것으로 여겨진다.

3.2. 불소화 CNT가 첨가된 활성탄소 CDI 전극의 탈염특성

활성탄소 전극에 첨가된 CNT와 F-CNT의 함량에 따른 이온 제거율의 변화를 관찰하고자 단위 셀을 이용하여 실험하고 시간에 따른 이온 제거율의 결과를 각각 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 알 수 있듯이, 이온 제거율 결과를 보면 전반적으로 도전체인 CNT의 첨가량이 증가하여도 CNT를 넣지 않은 전극과 비슷한 수준의 이온 제거율을 보이거나 이온 제거율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 CNT 함량이 증가할수록 이온 제거에 중요 역할을 하는 물질인 활성탄소가 전극 내부에서 상대적인 비율이 감소하기 때문으로 볼 수 있다. Figure 5(a)에 나타난 것과 같이 CNT를 0.05 wt% 첨가한 전극은 CNT 미 첨가 전극과 유사한 성능을 나타내었으나, CNT 함량이 0.1 wt% 이상일 경우에 오히려 낮은 이온 제거율을 보였다. 또한, Figure 5(b)의 F-CNT를 첨가한 전극의 이온 제거율을 보면 0.05 wt%와 0.10

Table 1. Removal Rate According to the CNT and F-CNT Content

wt%	Salt removal rate (%)				
	0	0.05	0.10	0.30	0.50
CNT	79	79	76	72	57
F-CNT	79	80	80	77	62

Table 2. Potential Average According to the F-CNT Added Rate

wt%	Energy consumption (kWh/m ³)				
	0	0.05	0.10	0.30	0.50
CNT	0.13	0.13	0.15	0.23	0.28
F-CNT	0.13	0.12	0.11	0.19	0.26

wt%의 F-CNT를 첨가하였을 때 CNT 미첨가 전극과 유사한 이온 제거 성능을 보였으며, 0.30 wt%와 0.50 wt%의 F-CNT를 첨가한 전극은 역시 다소 성능이 낮아지는 것으로 확인되었다. 그러나 F-CNT의 경우 미처리 CNT 보다 더 많은 함량이 들어가도 CDI 전극의 탈염특성을 유지하는 것으로 나타났다. Figure 6에 나타난 바와 같이, CNT와 F-CNT의 첨가량이 같을 경우 F-CNT를 첨가한 경우가 활성탄소 전극의 이온 제거율이 높은 것을 볼 수 있다. 또한 특이한 점은 F-CNT를 첨가한 경우(특히 0.10 wt% 첨가한 전극)의 10 s 전의 이온 제거율이 미세하게 증가하는 것이다. 이는 불소화로 인하여 탄소나노튜브가 전극 내부에서 분산성이 향상되었고 이로 인하여 CDI 전극의 전도도가 향상되었기 때문으로 여겨진다[25].

CNT와 F-CNT첨가 전극의 이온 제거율을 아래 식에 따라 계산한 값들을 함량별로 Table 1에 나타내었다. 이 탈염효율은 다음의 식 (1)로부터 계산될 수 있다[26].

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

상기 식 (1)에서 C₀와 C_e는 각각 유입수와 유출수의 농도를 의미한다. Table 1에 나타난 결과는 Figures 5 및 6과 같은 결과를 보였으며, F-CNT를 첨가한 전극이 처리하지 않은 CNT를 첨가한 전극보다 전체적으로 높은 탈염효율을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한 CNT 첨가 전극은 0.05 wt% 이상의 CNT가 첨가되면 오히려 탈염효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. F-CNT를 첨가한 전극의 경우, 0.10 wt% 미만의 F-CNT의 첨가로 약 80%의 탈염효율을 나타내었고 이는 F-CNT가 첨가되지 않은 전극의 탈염 효율보다 미미하게나마 증가한 것을 볼 수 있다. 그러나 0.30 wt% 이상 F-CNT 첨가를 첨가한 전극의 경우에는 염 제거율이 감소하였다. CNT의 첨가로 염을 흡착하는 주 인자인 활성탄소의 전극 내부에서의 비율은 감소하였으나 F-CNT의 전극 내부에서의 분산 정도의 향상은 CDI 전극 전극의 전도도를 향상시키므로 탈염효율의 미세한 증가를 보일 수 있는 것으로 여겨진다.

3.3. 불소화 CNT가 첨가된 활성탄소 CDI 전극의 에너지 효율

Figures 7과 8은 정전류에서 CNT 혹은 F-CNT의 첨가 정도에 따른 전극의 전압 변화를 시간에 따라 측정된 그래프이다. CNT 첨가 전극은 CNT 첨가량이 증가할수록 전압이 증가하는 경향을 보이지만,

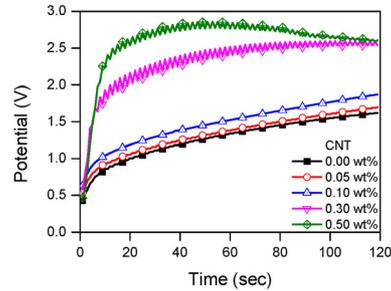


Figure 7. Voltage over time according to the CNT added rate.

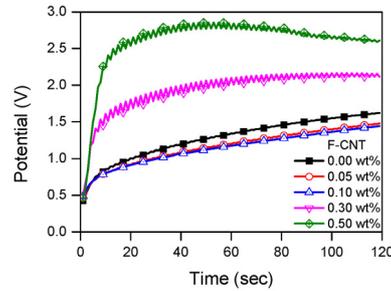


Figure 8. Voltage over time according to the F-CNT added rate.

F-CNT 첨가 전극은 0.05 wt%와 0.10 wt%의 전압이 CNT를 첨가하지 않은 전극보다 낮게 측정됨을 확인할 수 있었다. 이는 단순히 CNT가 도입된 전극 자체의 전도도를 측정할 것이 아니고, 축전식 탈염이 진행될 때 전류와 전압의 변화를 고찰한 것으로, 탈염 반응 시 이온 흡착량이 감소하여 저항이 증가하기 때문이다. 그러나 F-CNT의 함량이 0.30 wt%와 0.50 wt%의 경우에는 확연한 전압증가가 관찰되었다. 이러한 결과는 분산성이 향상된 F-CNT의 적정량의 첨가로 인하여 전극 내부의 저항이 감소된 것으로 평가된다. 이렇게 분산성 향상에 따른 전극내부의 저항감소로 정전류에서 낮은 전압을 갖는다는 것은 이렇게 제조된 전극에서의 에너지 소모가 낮다고 평가할 수 있다. 따라서 F-CNT를 0.10 wt% 첨가한 전극의 경우 CNT 미첨가 전극에 비하여 저에너지 소모형 CDI 전극이라고 여겨진다.

탈염 실험 시 전극에 공급한 전류에 따른 염의 제거율에 따른 에너지 소모량을 계산하기 위하여, 다음 식 (2)로부터 에너지 소비(Energy Consumption)를 계산하였고 이를 Table 2에 나타내었다[27].

$$\text{Energy consumption (kWh/m}^3\text{)} = A \int V dt \quad (2)$$

상기 식 (2)에서 A와 V는 각각 전류와 전압을 의미한다. Table 2에서 알 수 있는 것과 같이 CNT 첨가 전극은 CNT 함량이 높아질수록 에너지 소비가 늘어난 반면, F-CNT 전극은 0.10 wt%일 때 에너지 소비량이 0.11 kWh/m³으로 최저값을 나타내고 그 이상의 함량에서는 에너지 소비량이 다시 증가하는 경향을 보였다. F-CNT를 0.10 wt% 첨가한 CDI 전극의 에너지 소비량은 CNT를 첨가하지 않은 CDI 전극보다 약 15% 정도 감소하였다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 분산성이 향상된 F-CNT의 적정량의 첨가가 전극내부의 저항을 감소시켜 에너지 효율이 증가하는 저에너지 소모형 CDI 시스템을 구축할 수 있는 가능성이 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CNT를 불소화 표면처리하고 이를 축전식 탈염전극의 도전체로 사용하였고, CNT 첨가량과 CNT의 불소화 유무에 따른 전극의 축전식 탈염특성을 고찰하였다. 불소화 표면처리는 활성탄소 전극 내부에서 CNT의 분산성을 향상시킬 수 있다는 것을 제타 전위 분석을 통하여 확인하였다. 활성탄소 전극에 F-CNT를 0.05 wt%와 0.10 wt%를 첨가한 전극은 염 제거율이 약 80%로 기존 활성탄소 전극에 비해 미세하게 이온 제거율이 증가하였다. 또한 F-CNT를 0.10 wt% 첨가한 전극의 에너지 소비량은 0.11 kWh/m³으로 에너지 소비가 가장 낮게 나타났다. 이러한 결과로부터 불소화 처리한 CNT를 도전체로 활성탄소 기반 CDI 전극에 적용하는 것은 저에너지 소모형 축전식 탈염 전극으로서의 가능성이 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국환경산업기술원이 지원하는 환경융합 신기술 개발 사업으로 수행된 연구결과이며, 지원에 감사드립니다.

References

1. Y. Liu, T. Lu, Z. Sun, D. H. C. Chua, and L. Pan, Ultra-thin carbon nanofiber networks derived from bacterial cellulose for capacitive deionization, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8693-8700 (2015).
2. D. J. Lee, M. S. Kang, S. H. Lee, and J. S. Park, Application of capacitive deionization for desalination of mining water, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **17**, 37-43 (2014).
3. Y. Oren, Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment past, present and future (a review), *Desalination*, **228**, 10-29 (2008).
4. P. F. Cai, C. J. Su, W. T. Chang, F. C. Chang, C. Y. Peng, I. W. Sun, Y. L. Wei, C. J. Jou, and H. P. Wang, Capacitive deionization of seawater effected by nano Ag and Ag@C on graphene, *Mar. Pollut. Bull.*, **85**, 733-737 (2014).
5. A. Omosibi, X. Gao, J. Landon, and K. Liu, Asymmetric Electrode Configuration for Enhanced Membrane Capacitive Deionization, *Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 12640-12649 (2014).
6. Y. Zhang, L. Zou, B. P. Ladewig, and D. Mulcahy, Synthesis and characterisation of superhydrophilic conductive heterogeneous PANI/PVDF anion-exchange membranes, *Desalination*, **362**, 59-67 (2015).
7. T. Y. Kim, *Analysis of influential factors on deionization capacity and rate in capacitive deionization*, PhD Dissertation, Seoul National University, Seoul, Korea (2014).
8. 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**, 85-90 (2010).
9. H. Li and L. Zou, Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination, *Desalination*, **275**, 62-66 (2011).
10. M. Mossad and L. Zou, Study of fouling and scaling in capacitive deionization by using dissolved organic and inorganic salts, *J. Hazard. Mater.*, **244-245**, 387-393 (2013).
11. J. S. Kim, C. S. Kim, H. S. Shin, and J. W. Rhim, Application of synthesized anion and cation exchange polymers to membrane capacitive deionization (MCDI), *Macromol. Res.*, **23**, 360-366 (2015).
12. J. A. Lim, N. S. Park, J. S. Park, and J. H. Choi, Fabrication and characterization of a porous carbon electrode for desalination of brackish water, *Desalination*, **238**, 37-42 (2009).
13. C. J. Gabelich, T. D. Tran, and I. H. "Mel" Suffet, Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3010-3019 (2002).
14. G. Wang, Q. Dong, Z. Ling, C. Pan, C. Yu, and J. Qiu, Hierarchical activated carbon nanofiber webs with tuned structure fabricated by electrospinning for capacitive deionization, *J. Mater. Chem.*, **22**, 21819-21823 (2012).
15. H. Li, L. Zou, L. Pan, and Z. Sun, Novel graphene-like electrodes for capacitive deionization, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8692-8697 (2010).
16. L. Wang, M. Wang, Z. H. Huang, T. Cui, X. Gui, F. Kang, K. Wang, and D. Wu, Capacitive deionization of NaCl solutions using carbon nanotube sponge electrodes, *J. Mater. Chem.*, **21**, 18295-18299 (2011).
17. E. García-Quismondo, R. Gómez, F. Vaquero, A. L. Cudero, J. Palma, and M. Anderson, New testing procedures of a capacitive deionization reactor, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 7648-7656 (2013).
18. P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion, *Eur. Polym. J.*, **40**, 137-148 (2004).
19. D. S. Hecht, A. M. Heintz, R. Lee, L. Hu, B. Moore, C. Cucksey, and S. Risser, High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid, *Nanotechnology*, **22**, 075201 (2011).
20. G. W. Lee and J. T. Han, Dispersion of Carbon Nanotubes (CNTs) and CNT-based Transparent Conductive Films, *Korean Ind. Chem. News*, **10**, 8-19 (2007).
21. J. S. Im, I. J. Park, S. J. In, T. Kim, and Y. S. Lee, Fluorination effects of MWCNT additives for EMI shielding efficiency by developed conductive network in epoxy complex, *J. Fluor. Chem.*, **130**, 1111-1116 (2009).
22. J. S. Im, S. C. Kang, B. C. Bai, T. S. Bae, S. J. In, E. Jeong, S. H. Lee, and Y. S. Lee, Thermal fluorination effects on carbon nanotubes for preparation of a high-performance gas sensor, *Carbon*, **49**, 2235-2244 (2011).
23. E. J. Park, L. H. Bac, J. S. Kim, Y. S. Kwon, J. C. Kim, H. S. Choi, and Y. H. Chung, Production and Properties of Ag Metallic Nanoparticle Fluid by Electrical Explosion of Wire in Liquid, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **16**, 217-222 (2009).
24. H. J. Ha, Y. C. Kong, K. H. Do, and S. P. Jang, Experimental Investigation on Thermal Characteristics of Heat Pipes Using Water-based MWCNT Nanofluids, *Korean J. Air Cond. Refrig. Eng.*, **23**, 528-534 (2011).
25. Z. Peng, D. Zhang, L. Shi, and T. Yan, High performance ordered mesoporous carbon/carbon nanotube composite electrodes for capacitive deionization, *J. Mater. Chem.*, **22**, 6603-6612 (2012).
26. K. Dermentzis and K. Ouzounis, Continuous capacitive deionization-electrodialysis reversal through electrostatic shielding for desalination and deionization of water, *Electrochim. Acta*, **53**, 7123-7130 (2008).
27. R. Zhao, P. M. Biesheuvel, and A. van der Wal, Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9520-9527 (2012).