

## 이온교환용량이 막 결합형 축전식 탈염공정에서 염 제거율에 미치는 영향

윤원섭·정성일·임지원<sup>†</sup>

한남대학교 화공신소재공학과  
(2018년 10월 18일 접수, 2018년 10월 24일 수정, 2018년 10월 25일 채택)

### Effect of Ion Exchange Capacity on Salt Removal Rate in Membrane Capacitive Deionization Process

Won Seob Yun, Seong Ihl Cheong, and Ji Won Rhim<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University,  
1646 Yuseongdae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34054, Korea

(Received October 18, 2018, Revised October 24, 2018, Accepted October 25, 2018)

**요약:** 막 결합형 축전식 탈염공정에서 이온교환막의 이온교환용량이 염 제거 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 poly(vinyl alcohol)(PVA) 수용성 고분자에 sulfosuccinic acid (SSA) 가교제를 첨가하고 poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid)(PSSA\_MA)를 PVA 질량대비 10, 50, 90 wt%로 달리 첨가하여 제조하였다. PSSA\_MA의 함량이 증가함에 따라 함수율과 이온교환용량이 증가하는 경향을 나타내었으며 막 결합형 축전식 탈염공정에서 염 제거 효율도 상승되었다. PSSA\_MA 90 wt%, 100 mg/L NaCl의 공급액과 유속 15 mL/min에서 흡착 1.4 V/5분의 조건에서 가장 높은 65.5%의 염 제거 효율을 나타내었다.

**Abstract:** In order to investigate the effect of ion exchange capacity of ion exchange membranes on the salt removal efficiency in the membrane capacitive deionization process, sulfosuccinic acid (SSA) as the cross linking agent was added to poly(vinyl alcohol)(PVA) and sulfonic acid-co-maleic acid (PSSA\_MA) was put into PVA at different concentrations of 10, 50 and 90 wt% relative to PVA. As the content of PSSA\_MA increased, the water content and ion exchange capacity increased and the salt removal efficiency was also increased in the membrane capacitive deionization process. The highest salt removal efficiency was 65.5% at 100 mg/L NaCl feed at a flow rate, 15 mL/min and adsorption, 1.4 V/5 min for PSSA\_MA 90 wt%.

**Keywords:** Membrane capacitive deionization (MCDI), Ion exchange capacity (IEC), PVA/SSA/PSSA\_MA, Salt removal efficiency

### 1. 서론

수처리 기술에 대한 중요성은 시간이 흐를수록 더욱 중요해지고 있다. 해수담수화란 바닷물로부터 염분을 제거하여 담수로 만드는 기술로서 수처리 기술 중의 하나인 축전식 탈염 기술(Capacitive Deionization, CDI)이 있다. 축전식 탈염 기술은 정전기적 인력을 이용하

여 이온을 흡착하는 기술이며 저염분의 염수 처리에 대한 효율이 높고 다른 수처리 기술보다 에너지 저감 효과가 커 수처리 기술로 많이 연구되고 있다[1]. 축전식 탈염 기술이란 다공성 탄소 전극이 이용되며 음이온과 양이온을 전극표면에 흡착했다가 탈착 시 탈 이온화되어 배출되는 원리로 전해질에서 이온을 제거하므로 에너지 소비가 적고 90% 이상의 회수율을 얻을 수 있어

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [jwrhim@gmail.com](mailto:jwrhim@gmail.com), <http://orcid.org/0000-0001-7803-2959>)

친환경적인 기술이다[2-8].

하지만 축전식 탈염 기술은 탈착과정에서 전극에 흡착되었던 이온들이 완전히 떨어지지 못하고 다음 사이클이 진행되면서 염 제거 효율을 감소시킨다는 문제점이 있다[9-10]. 이러한 문제점을 보완하고 성능 향상을 위해 이온교환막(Ion Exchange Membrane, IEM)을 전극에 결합시키는 방식인 막 결합형 축전식 탈염 기술(Membrane Capacitive deionization, MCDI)이 개발되었다. 음이온 및 양이온교환막을 결합함으로써 이온을 선택적으로 통과시켜 전극에 흡착시키고 탈착 시에 이온들이 완전히 배출되어 효율이 증가하고 재생 및 유지보수가 쉬워 수처리 기술로서 더욱 주목을 받고 있다[11-15]. MCDI 기술은 전해질과 전극이 직접적으로 접촉하는 것을 방지함으로써 전극표면에 오염이 생기지 않도록 하며 음이온교환막과 양이온교환막을 겹쳐 결합시키고 두 교환막 사이에 스페이서를 도입하여 공급액이 사이로 지나갈 수 있는 구조로 설정되어 있다.

이온교환막은 높은 투과선택성, 기계적 안정성, 이온 전도도, 화학적 안정성 등이 요구되고 이온성 오염제거, 정수처리 공정, 물의 염수화 공정, 연료 전지 응용 등에 적용되고 있다[16-19]. 수처리 공정인 RO, NF, UF 공정에는 경제적인 이유로 주로 사용되고 있지만 MCDI 기술에서의 성능에는 중요한 역할을 하고 있다[20]. 이온교환막이 많은 분야에 이용되고 있지만 합성법이나 새로운 공정에 적용되고 있다는 연구들에 대한 보고는 아직 부족하다. 이온교환막에 있어서 이온교환용량은 막의 성능에 있어서 중요한 요소 중 하나인데 이온교환용량에 대하여 MCDI 기술에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 이온교환용량에 따른 염 제거 효율을 측정함으로써 이온교환용량이 막 결합형 축전식 탈염공정에 미치는 영향을 관찰하고자 한다.

이온교환용량을 달리한 PVA/SSA/PSSA\_MA 이온교환고분자 용액을 제조하여 탄소전극 한 쪽에만 코팅하였으며 흡착시간과 흡착전압을 변수로 하여 염 제거 효율을 비교해보았다. 1, 1.4 V의 흡착전압과 1, 3, 5분의 흡착시간의 조건에서 비교 실험을 진행하였고, 공급액의 농도는 NaCl 100 mg/L, 유속 15 mL/min으로 고정하여 실험을 진행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 양이온교환고분자의 제조에 있어 poly(vinyl alcohol)(PVA, Mw. 89,000~98,000) 수용성 고분자와 가교제 역할을 하는 sulfosuccinic acid (SSA, Mw. 20,000, 70% mass in water)를 사용하였고 poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA\_MA, Mw. 198.15)을 사용하여 이온교환능력을 부여해주었다. 시약들은 Aldrich Chemicals에서 구입하였다. 이 외에 sodium nitrate (NaCl)는 삼천(한국)의 제품을 사용하였으며, 다공성 탄소 전극은 퓨리켄(한국)의 제품을 사용하였다. 공급액 제조에 필요한 sodium nitrate (NaCl)는 삼천(한국)의 제품을 사용하였으며, 영린 초순수 제조장치(한국)로 생산된 초순수를 사용하였다.

### 2.2. 양이온교환고분자 합성

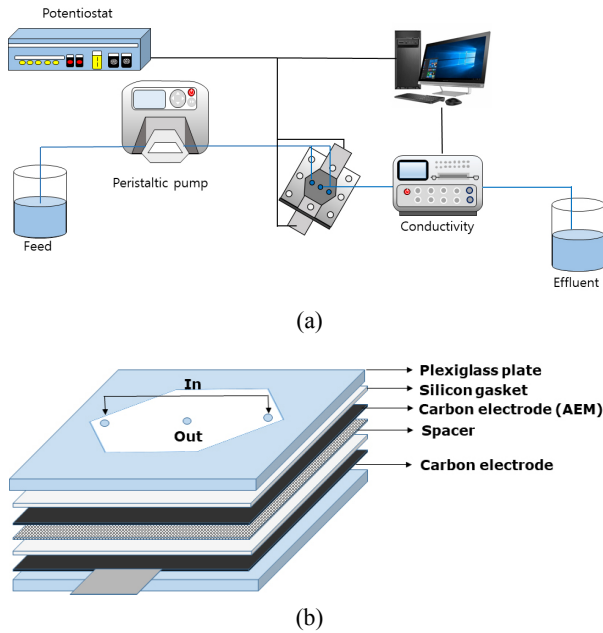
양이온교환고분자 PVA/SSA/PSSA\_MA는 수용성 고분자인 PVA를 증류수에 10 wt%로 하여 증탕하며 교반시킨다. PVA 용액이 투명한 색을 나타낼 때까지 녹인 후에 용액을 충분히 식혀준다. 식힌 PVA 용액에 가교제인 SSA를 PVA 고분자 대비 11 wt%로 첨가하여 하루 이상 충분히 교반시킨다. 제조해 놓은 PSSA\_MA 10 wt% 용액을 PVA/SSA 용액에 PVA 고분자 함량에 대하여 10, 50, 90 wt%로 첨가 후 하루 이상 충분히 교반시켜 PSSA\_MA 함량이 다른 용액을 준비하였다.

### 2.3. Scanning Electron Microscope (SEM)

다공성 탄소전극의 코팅 유무를 확인하기 위해 SEM 사진을 통해 관찰하였다. 분석 장치는 FE-S-4800 (Hitachi, Japan)을 사용하였으며 분석을 위해 코팅 전, 후의 전극 시료를 액체질소에 담가 적당한 크기로 잘랐다. 그리고 진공오븐에서 수분을 완전히 제거하고 시료의 표면에 전도성을 주고 표면을 보호하기 위해 백금으로 코팅하여 전극의 표면과 단면을 관찰하였다.

### 2.4. 함수율(Water Content)

제조한 양이온교환고분자의 함수율 측정을 위해 일정한 크기의 막을 준비하여 상온의 증류수에 하루 이상 충분히 침적시켰다. 침적시킨 막을 꺼내어 막 표면의 수분을 제거하고 밀폐용기에 넣어 수분을 머금은 막의 무게를 칭량하였다. 다음으로 막을 진공오븐에 넣어 수



**Fig. 1.** Schematic diagram of (a) experimental apparatus; (b) MCDI cell configuration.

분을 완전히 제거하여 건조 무게를 측정하였다. 아래의 식 (1)을 이용하여 막의 함수율을 구하였다.

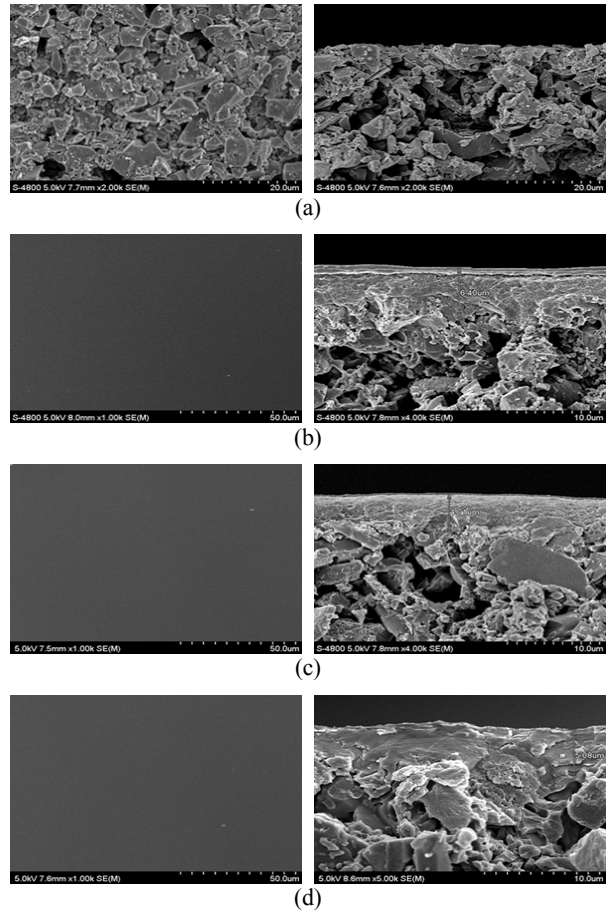
$$\text{함수율 (\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

2.5. 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)

본 연구에서 중요한 변수인 양이온교환고분자의 이온교환용량 측정을 위해 산염기의 적정반응을 이용하는 Fisher의 역적정법을 이용하였다. 일정한 크기의 막으로 자르고 무게를 측정한 후 0.1 N NaOH 수용액에 하루 이상 침적시켜  $-SO_3H^+$  형태에서  $-SO_3Na^+$  형태로 치환되도록 한다. 침적한 막을 담가놓은 용액에 페놀프탈레인을 떨어뜨리고 용액이 붉은색을 띠도록 한 후에 0.1 N HCl 용액을 이용하여 용액이 투명하게 변하는 종말점까지 적정을 한다. 이온교환용량은 아래의 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$IEC(meq/g) = \frac{2 \times (V_{NaOH} \times N_{NaOH} - V_{HCl} \times N_{HCl})}{W_{dry}} \quad (2)$$

$W_{dry}$ 는 건조된 막의 무게,  $V$ 는 적정용액의 부피,  $N$ 은 적정에 사용된 용액의 농도를 의미한다.



**Fig. 2.** SEM images of surfaces and cross-section: (a) carbon electrode; (b) PSSA\_MA 10% coated on the carbon electrode; (c) PSSA\_MA 50% coated on the electrode; (d) PSSA\_MA 90% coated on the carbon electrode.

2.6. 막 결합형 축전식 탈염 시험

실험에 사용된 전극은 제조된 용액을 탄소전극에 casting knife로 직접 코팅하여 진공오븐 60°C에서 2시간 건조하고 120°C에서 1시간 동안 열 가교를 진행하였으며, PVA 고분자 질량대비 PSSA\_MA의 함량을 각각 달리하여 전극을 제조하였다. 전극은 100 cm<sup>2</sup>의 육각형 모양의 유효면적을 가졌으며 실험의 공정도와 내부 모식도는 Fig. 1 (a), (b)에 나타내었다. 연동펌프를 통하여 2개의 유입구에 일정한 유량으로 공급액을 공급 해주며 Potentionstat (WonATech Co. WPG 100)을 이용하여 전극에 전위를 인가해주었다. 가운데 배출구로 나온 배출수는 conductivity (istek, EC-470L)에서 2초 간격으로 TDS 값을 도출해내는 형태로 구성되어있다. 염 제거 효율은 아래의 식 (3)을 이용하여 도출하였다.

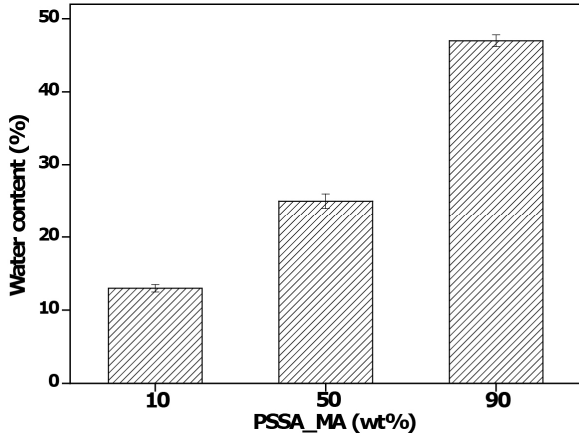


Fig. 3. Water content of PVA/SSA/PSSA\_MA exchange membrane PSSA\_MA contents at 10, 50, 90%.

$$\eta_{id}(\%) = \left(1 - \frac{C_{eff}}{C_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

이때,  $C_{eff}$ 는 배출수의 평균 농도를 나타내며  $C_0$ 는 공급액의 초기농도를 나타낸다. 공급액의 농도는 NaCl을 사용하여 100 mg/L로 진행하였으며 흡착시간과 흡착전압을 달리하여 각각의 조건에 따른 염 제거 효율을 비교하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 탄소전극의 표면 및 단면 분석

다공성 탄소전극의 코팅 유무를 파악하고자 SEM 분석을 실시하였으며, 전극의 표면과 단면의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 코팅하지 않은 다공성 탄소전극의 표면과 단면을 나타내었다. 표면은 활성탄의 입자가 보이며 불규칙한 다공성 형태를 확인 할 수 있었고, 단면은 불규칙한 활성탄으로 인한 울퉁불퉁한 단면의 모습을 나타내었다. (b), (c), (d)는 PSSA\_MA의 함량이 10, 50, 90 wt%순으로 나열되어있다. 이온교환고분자 용액으로 코팅된 탄소전극의 표면은 모두 매끄러운 모습을 나타내었으며 단면은 6.4, 4.71, 5.08  $\mu\text{m}$ 의 두께로 이온교환고분자 용액이 얇게 코팅된 모습을 관찰할 수 있었다.

#### 3.2. 함수율(Water Content)

제조한 이온교환고분자의 함수율을 Fig. 3에 나타내었으며 각각의 조건에서 5개의 샘플로 진행하여 함수율을 측정하였다. PVA 고분자 함량 대비 PSSA\_MA 함량

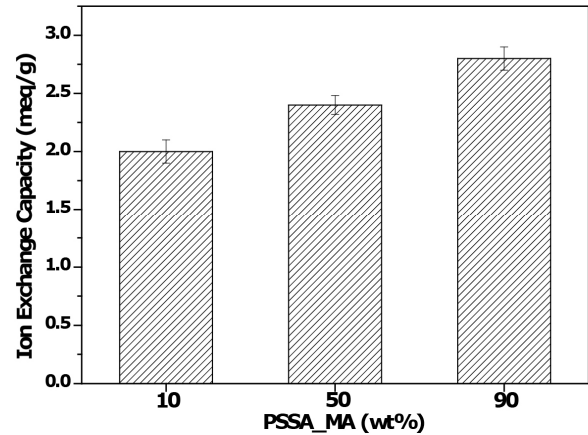


Fig. 4. IEC of PVA/SSA/PSSA\_MA exchange membrane PSSA\_MA contents at 10, 50, 90%.

이 10 wt%일 때의 함수율은 13%, 50 wt%일 때 25%, 90 wt%일 때는 47%의 함수율을 보였다. PSSA\_MA의 함량이 증가할수록 PSSA\_MA에서의 술폰산기 및 카르복실기 친수성기의 증가로 함수율이 증가한다. PSSA\_MA의 함량이 높을수록 함수율이 증가하여 과도한 팽윤 현상으로 인해 이온교환막의 기계적 강도를 감소시킬 수 있다[21]. 진행된 실험 조건 PSSA\_MA의 함량을 90 wt%까지 증가시켜 제조한 막의 상태가 쉽게 찢어지거나 부풀어 오르는 현상이 발견되지 않았으며, PSSA\_MA 함량을 90 wt%까지 증가시켜도 막의 기계적 강도에 크게 영향을 끼치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

#### 3.3. 이온교환용량

막의 이온교환용량은 작용기의 함유량을 나타낸다. 이온교환용량 값은 동일하게 제조된 조건하에서 이온교환막 5개의 샘플을 통해 이온교환용량 값을 조사하였다. 이온교환용량에 따른 막 결합형 축전식 탈염공정에서의 염 제거 효율을 비교해보기 위한 실험으로써 양이온교환기의 포함정도를 측정하였으며 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. PSSA\_MA의 함량을 PVA 고분자 대비 10, 50, 90 wt%로 달리하였고 각각의 이온교환용량은 2, 2.4, 2.8 meq/g으로 측정되었다. PSSA\_MA의 함량이 증가할수록 이온교환용량이 증가하였으며 함수율에서도 언급하였듯이 PSSA\_MA의 양이 증가됨에 따라 친수성기인 술폰산기 및 카르복실기의 증가로 인하여 이온교환용량 또한 증가된 것으로 사료된다. 이온교환용량이 증가하면 술폰산기의 자유 부피의 증가로 인해 중합체 사슬 간의 간격이 넓어져 함수율이 증가하게

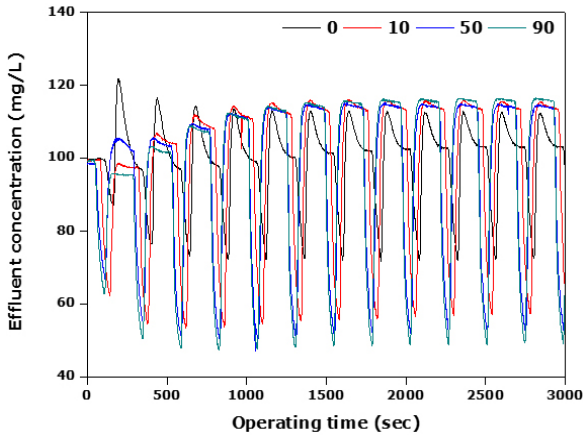


Fig. 5. Effluent concentration in accordance with the adsorption time of 1 min.

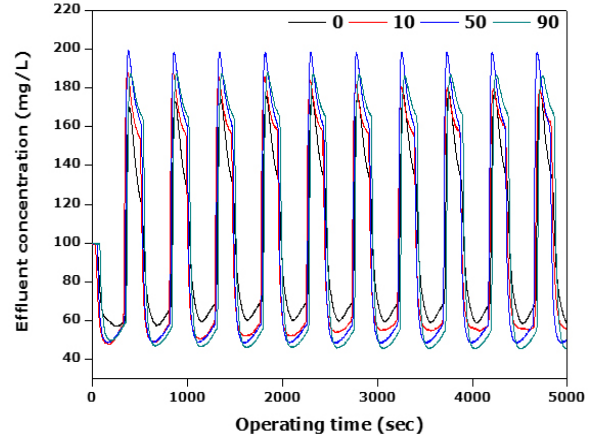


Fig. 7. Effluent concentration in accordance with the adsorption time of 5 min.

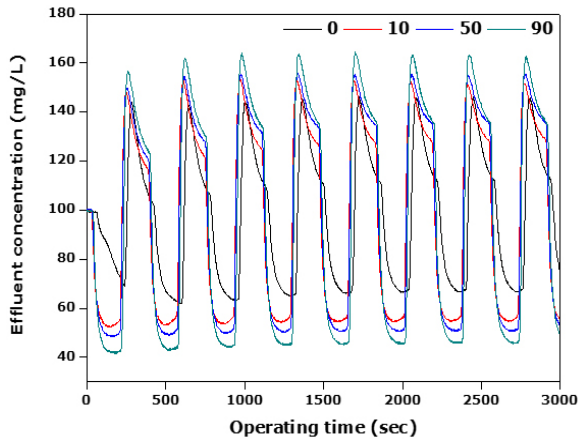


Fig. 6. Effluent concentration in accordance with the adsorption time of 3 min.

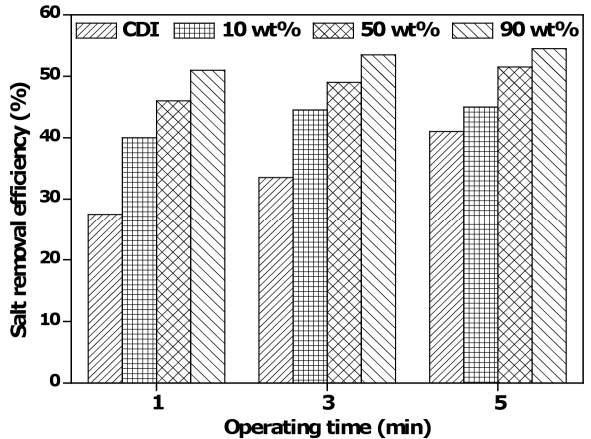


Fig. 8. Salt removal efficiency in accordance adsorption time of 1, 3, 5 min.

되고[22] 과도한 함수율은 막의 기계적 강도를 감소시킬 수 있으나 실험 조건인 PSSA\_MA 함량 90 wt%까지 증가하여 제조된 막의 기계적 강도에는 크게 문제가 없음을 보여 MCDI에 적용하여 실험을 진행하였다.

### 3.4. 이온교환용량에 따른 MCDI 실험

MCDI 공정에서 이온교환고분자의 이온교환용량에 따른 염 제거 효율을 비교하고자 한다. PSSA\_MA의 함량이 10, 50, 90 wt%로 이온교환용량 값이 각각 다른 용액을 이용한 MCDI와 CDI에서의 염 제거 효율을 비교 진행하였다. 실험 조건으로는 공급액 NaCl 100 mg/L의 농도로 하였으며 유속은 15 mL/min으로 일정하게 공급해주었다. 흡착전압은 1 V, 탈착조건은 -0.1 V, 3분으로 고정하였으며 흡착시간을 1, 3, 5분으로 달리

하여 실험을 수행하였다. Fig. 5에 나타난 배출수 농도 그래프는 흡착시간 1분에서의 그래프이며 흡착시간이 1분인 조건에서 CDI와 PSSA\_MA의 함량 10, 50, 90 wt% 조건에서의 염 제거 효율은 27.5, 40, 46, 51%로 PSSA\_MA의 함량이 증가될수록 염 제거 효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 다음으로 Fig. 6은 흡착시간 3분의 배출수 농도 그래프이며 흡착시간 3분 조건에서는 33.5, 44.5, 49, 53.5%의 염 제거 효율을 보였고 흡착시간 5분의 경우에는 41, 45, 49, 51.5, 54.5%의 염 제거 효율로 흡착시간 3분 조건보다 소폭 상승하였으며 Fig. 7에 배출수 농도를 나타내었다. 각 조건에 대한 염 제거 효율에 대한 결과를 Fig. 8에 정리하였다. 실험의 결과로 흡착시간이 증가됨에 따라 보다 긴 시간 동안 전극에 이온들을 붙잡고 있어 염 제거 효율이 증가되었다.

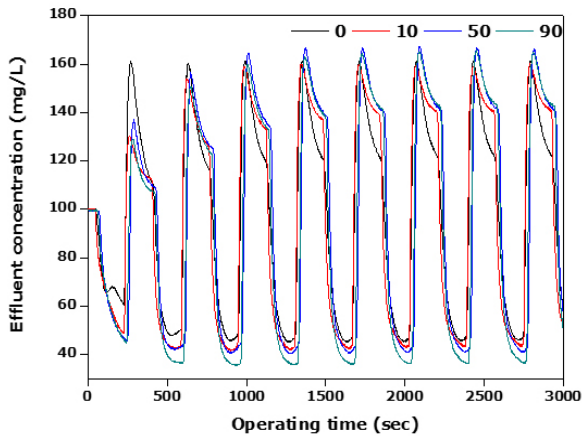


Fig. 9. Effluent concentration in accordance with the adsorption time of 3 min.

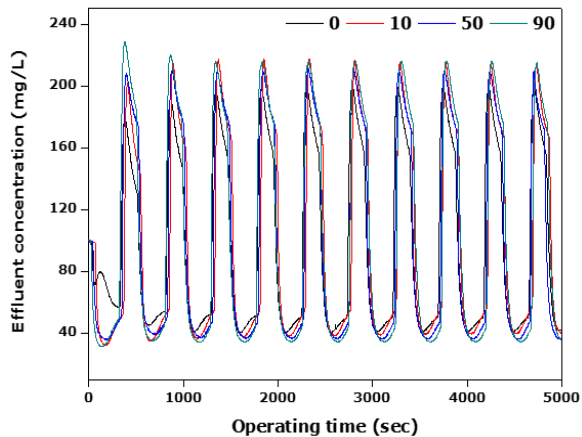


Fig. 10. Effluent concentration in accordance with the adsorption time of 5 min.

그리고 PSSA\_MA의 함량이 증가됨에 따라 염 제거 효율이 증가됨을 볼 수 있었는데, 이는 이온교환용량이 높아지면서 이온교환기의 증가로 흡착 사이클에 더 많은 이온들을 전극에 붙잡을 수 있게 되어 염 제거 효율이 증가된 것으로 사료된다. 이러한 결과로 인해 이온교환용량은 MCDI 공정에서의 염 제거 효율에 영향을 끼치는 중요한 인자로 생각되어진다.

### 3.5. 흡착전압에 따른 MCDI 실험

이번엔 흡착전압을 증가시켜 향상된 염 제거 효율을 관찰하고자 한다. 물 분해는 전압이 1.5 V 이상에서 발생되며 물 분해 시 부산물로 인한 MCDI 공정의 성능이 저하된다고 보고되고 있어 1.4 V의 조건에서 실험을 진행하였다. 공급액의 조건은 동일하게 NaCl 100

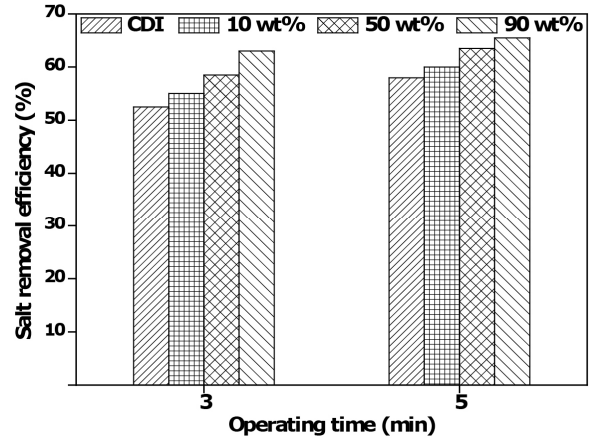


Fig. 11. Salt removal efficiency in accordance adsorption time of 3, 5 min.

mg/L, 유속 15 mL/min으로 고정하였고 흡착전압을 1.4 V로 증가시켜 흡착시간 3분과 5분에서의 염 제거 효율을 비교해보았다. 흡착시간 3분에서의 염 제거 효율은 CDI와 PSSA\_MA 10, 50, 90 wt%순으로 각각 52.5, 55, 58.5, 63%의 염 제거 효율을 나타내었으며 Fig. 9에 배출수 농도 그래프를 나타내었다. 흡착전압 1 V의 조건보다 약 10%의 염 제거 효율의 향상을 보였다. 다음 흡착시간 5분에 대한 배출수 농도 그래프는 Fig. 10에 나타내었고 각각의 염 제거 효율은 58, 60, 63.5, 65.5%의 결과를 보였으며 흡착전압 1 V의 조건보다 약 13%의 향상된 염 제거 효율을 관찰할 수 있었다. 각각의 조건의 염 제거 효율을 Fig. 11에 나타내어 정리하였다. 흡착전압이 증가함에 따라 전극에 인가되는 전압의 크기가 증가되어 흡착 시 전극에 보다 많은 양의 이온들이 흡착되기 때문에 배출수의 농도가 낮아져 염 제거 효율이 증가한 것으로 사료된다. MCDI 공정에서 흡착전압은 중요한 공정 조건 중 하나이며 염 제거 효율은 흡착전압에 높은 의존성을 가진다. 1.5 V 이상의 전압에서는 물분해가 진행되기 때문에 한정된 흡착전압 조건에서 이온교환막의 역할은 더욱 중요해진다.

## 4. 결 론

논문에서는 막 결합형 축전식 탈염공정에서 이온교환막의 이온교환용량이 염 제거 효율에 미치는 영향을 알아보려고 했다. 친수성 고분자인 PVA에 가교제 SSA를 첨가하고 PSSA\_MA 함량을 달리하여 제조하였으며, 제조된 이온교환고분자 용액의 성능평가를 위해

IEC와 함수율 측정을 진행하였다.

PSSA\_MA를 PVA 고분자 대비 10, 50, 90 wt%로 증가될수록 이온교환용량 값이 2, 2.4, 2.8 meq/g으로 증가되었고 함수율 또한 13, 25, 47%로 증가되었다. 이를 통해 PSSA\_MA의 함량이 증가될수록 친수성기인 술폰산기 및 카르복실기의 증가로 이온교환용량과 함수율이 증가된 것으로 사료된다. 과도한 함수율은 막의 기계적 강도를 감소시킬 수 있으나 실험 조건 PSSA\_MA 90 wt%까지 증가시켜 제조한 결과 막의 기계적 물성에는 크게 영향을 끼치지 않았다.

실험 결과 PSSA\_MA의 함량이 증가할수록 염 제거 효율이 증가하는 경향을 보였다. 흡착시간이 증가할수록 공급액 내의 이온들을 오래 흡착하여 염 제거 효율이 증가되고, 이온교환용량 값이 높아질수록 이온교환기의 증가로 많은 이온들을 붙잡을 수 있어 흡착 시 배출수의 농도가 낮아져 염 제거 효율이 증가된 것으로 사료된다. PSSA\_MA 함량 90 wt%, 흡착시간 5분에서 54.5%의 염 제거 효율을 나타내었다.

흡착전압을 1.4 V 조건에서 PSSA\_MA 함량 90 wt% 일 때 흡착시간 3분에서는 63%, 5분에서는 65.5%의 제거율을 나타내었다. 흡착전압은 막 결합형 축전식 탈염 공정에서 흡착전압은 중요한 운전조건 중 하나이다. 1.5 V 이상의 전압에서는 물 분해 된다고 보고되어 있으며, 물 분해되기 전까지의 전압의 범위에서는 흡착전압이 증가됨에 따라 전극에 인가되는 전압의 크기가 증가되어 보다 많은 양의 이온들이 전극에 흡착되기 때문에 염 제거 효율이 증가한다. 막 결합형 축전식 탈염공정에서 이온교환용량이 염 제거 효율에 미치는 영향을 관찰할 수 있었으며 막의 기계적 물성에 영향을 끼치지 않는 범위에서 이온교환용량 값이 높을수록 더 높은 염 제거 효율을 나타낸다.

## 감 사

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임(과제번호 : 2016002200001).

## Reference

1. A. Hassanvand, G. Q. Chen, P. A. Webley, and S. E. Kentish, “A comparison of multicomponent electrosorption in capacitive deionization and membrane capacitive deionization”, *Water Res.*, **131**, 100 (2018).
2. B. M. Asquith, J. Meier-Haack, and B. P. Ladewig, “Poly(arylene ether sulfone) copolymers as binders for capacitive deionization activated carbon electrodes”, *Chem. Eng. Res. Des.*, **104**, 81 (2015).
3. Y. Liu, C. Nie, X. Liu, X. Xu, Z. Sun, and L. Pan, “Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization”, *RSC Adv.*, **5**, 15205 (2015).
4. S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, “Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization”, *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 1388 (2013).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. K. W. Kang and T. S. Hwang, “Synthesis and characteristics of partially fluorinated poly(vinylidene fluoroide)(PVDF) cation exchange membrane via direct sulfonation”, *Membr. J.*, **25**, 406 (2015).
9. M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, “Effective modified carbon nanofibers as electrodes for capacitive deionization process”, *Electrochim. Acta*, **55**, 3845 (2010).
10. S. Porada, L. Weinstein, R. Dash, A. Van der Wal, M. Bryjak, Y. Gogotsi, and P. M. Biesheuvel, “Water desalination using capacitive deionization with microporous carbon electrodes”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 1194 (2012).

11. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, "Membrane capacitive deionization", *J. Membr. Sci.*, **346**, 256 (2010).
12. 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 (2010).
13. C. Wang, H. Song, Q. Zhang, B. Wang, and A. Li, "Parameter optimization based on capacitive deionization for highly efficient desalination of domestic wastewater biotreated effluent and the fouled electrode regeneration", *Desalination*, **365**, 407 (2015).
14. Y.-J. Kim, J. Hur, W. Bae, and J.-H. Choi, "Desalination of brackish water containing oil compound by capacitive deionization process", *Desalination*, **253**, 119 (2010).
15. P. M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, and A. van der Wal, "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space", *J. Colloid Interface Sci.*, **350**, 239 (2011).
16. H. Strathmann, "Ion-exchange Membrane Separation Processes", Elsevier, Amsterdam (2004).
17. D. H. Kim, J. S. Park, and M. S. Kang, "Controlling water splitting characteristics of anion-exchange membranes by coating imidazolium polymer", *Membr. J.*, **25**, 152 (2015).
18. J. H. Yeo and J. H. Choi, "Enhancement of selective removal of nitrate ions from a mixture of anions using a carbon electrode coated with ion-exchange resin powder", *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 49 (2013).
19. S. W. Chen, J. H. Jun, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Studies on the preparation of the poly(vinyl alcohol) ion exchange membranes for direct methanol fuel cell", *Membr. J.*, **13**, 199 (2003).
20. H. Strathmann, "Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications", *Desalination*, **264**, 268 (2010).
21. C. W. Lin, Y. F. Huang, and A. M. Kannan, "Cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride)-based semi-interpenetrating network as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, **171**, 340 (2007).
22. Y. S. Jeon and J. W. Rhim, "Performance study on membrane capacitive deionization (MCDI) processes using the composite carbon electrodes coated by cation and anion exchange polymers based on PVA", *Polym. Korea*, **41**, 352 (2017).