

전기투석/용매추출 공정에서 멤브레인 표면 개질을 통한 구리 이온의 회수 효율 향상

박 중 원* · 김 리 나** · 이 현 주** · 김 민 석**,†† · 손 희 상*,†

*광운대학교 화학공학과, **한국지질자원연구원 자원활용연구본부
(2022년 11월 24일 접수, 2022년 12월 9일 수정, 2022년 12월 9일 채택)

Improved Copper Ion Recovery Efficiency through Surface Modification of Membranes in the Electrodialysis/Solvent Extraction Process

Joongwon Park*, Rina Kim**, Hyunju Lee**, Min-seuk Kim**,††, and Hiesang Sohn*,†

*Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Republic of Korea

**Resources Utilization Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Republic of Korea

(Received November 24, 2022, Revised December 9, 2022, Accepted December 9, 2022)

요 약: 본 연구는 전기투석과 용매추출을 융합한 희유금속 회수 공정에서 분리막과 음이온교환막의 개질을 통해 유기상과 수상에 대한 분리막의 낮은 젖음성 및 AEM을 통한 수소이온 투과로 인한 금속이온의 회수 효율 감소를 개선하였다. 구체적으로, 분리막 표면 중 한면은 polydopamine (PDA) 통한 친수성 개질, 다른 면은 SiO₂ 또는 graphene oxide를 통한 친유성 개질을 함으로써 분리막의 젖음성을 개선하였다. 또한, 음이온교환막의 표면을 polyethyleneimine, PDA, poly(vinylidene fluoride) 등을 이용, 개질해 수분 흡수(Water uptake) 감소 및 기공구조 변화를 통해 수소이온 수송을 억제해 수소이온 투과를 억제할 수 있다. 개질된 막 표면 형상과 화학적 특성 및 조성은 주사전자현미경과 푸리에변환 적외선 분광법을 통해 확인되었고, 이를 구리 이온 회수 시스템에 적용해 향상된 추출 및 탈거 효율과 수소이온 수송 억제능을 확인하였다.

Abstract: This study presents the improved recovery efficiency of rare metal ions through the modified separation membrane wettability and hydrogen ion permeation in the anion exchange membrane (AEM) under the recovery process of combined electrodialysis and solvent extraction. Specifically, the wettability of the separator was enhanced by hydrophilic modification on one separator surface through polydopamine (PDA) and lipophilic modification on the other surface through SiO₂ or graphene oxide (GO). In addition, the modified surface of AEM with polyethyleneimine (PEI), PDA, poly(vinylidene fluoride) (PVDF), etc. reduces the water uptake and modify the pore structure for proton ions generation. The suppressed transport resulted in the reduced hydrogen ion permeation. In the characterization, the surface morphology, chemical properties and composition of membrane or AEM were analyzed with Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform-Infrared Spectroscopy (FT-IR). Based on the analyses, improved extraction and stripping and hydrogen ion transport inhibition were demonstrated for the copper ion recovery system.

Keywords: rare metal recovery, membrane, surface modification, electrodialysis, solvent extraction

1. 서 론

첨단 IT 기술의 발전과 함께 휴대전화, 전기자동차 등에 사용되는 반도체, 디스플레이, 2차전지 시장이 크

게 성장하고 있으며, 이에 사용되는 희유금속의 수요가 증가하고 있다[1-3,5-14]. 희유금속은 소수국가에 대부분(80% 이상)이 편재되어 있어 공급 불안정, 희소성의 문제가 있고, 이로 인해 금속자원의 안정적 확보가 쉽지

† 1st Corresponding author(e-mail: hsohn@kw.ac.kr; sonisang@hanmail.net; <http://orcid.org/0000-0002-4164-9397>)

†† 2nd Corresponding author(e-mail: redkms@kigam.re.kr; <http://orcid.org/0000-0003-2555-3384>)

않다[1-4]. 우리나라의 경우, 해외 금속자원 의존도는 매우 크고(95% 이상), 이에 따른 금속자원 수급 불안 및 자원 중속화의 위험이 점점 더 커지고 있어 폐회유 금속 회수를 통한 중장기적 금속자원 확보가 필요하다.

대표적인 금속자원 회수기술로는 용매추출(solvent extraction)과 전기투석(electrodialysis)이 있다[15,16]. 용매추출은 서로 섞이지 않는 두 상의 화합물이 특정 상에 선택적 친화도를 갖는 추출용매에 의해 선택적으로 용해돼 분리되는 현상을 이용, 이를 통한 많은 금속 추출이 이뤄지고 있다[15]. 그러나 용매추출을 통한 금속 자원의 회수 시, 다량의 추출제 사용으로 인한 손실이 커, 경제적 효율이 높지 않다[17,18]. 전기투석은 용해된 이온의 정전기적 인력을 구동력으로 각 이온을 이온 교환막(양이온교환막(cation exchange membrane, CEM)과 음이온교환막(anion exchange membrane, AEM))으로 분리한다. 전기투석은 효율적이나, 전기장이 양이온과 음이온 모두에 작용하므로 특정 금속이온에 대한 선택적 추출 및 회수가 어렵고, 추출 진행에 따라 농도 분극(concentration polarization)에 의한 효율저하가 발생한다[19,20].

이러한 문제들을 해결하기 위해, 용매추출과 전기투석을 융합한 금속 회수 공정(전기투석/용매추출 융합공정)이 제안되었다[21-26]. 전기투석/용매추출 융합공정은 음이온교환막(AEM) 및 액상 멤브레인(liquid membrane)을 이용한 전기투석으로서 추출대상용액(feed 용액)에 함유된 금속이온이 이온교환막을 거친 후, 추출제가 포함된 liquid membrane을 통과해, 탈거(strip) 용액으로 수송되는 과정을 포함한다. 본 융합공정은 기존 농도 구배에 의한 용매추출에 정전기적 구동력을 부여, liquid membrane을 통과하는 금속의 전달효율성을 향상시키고, liquid membrane 내 추출제와 결합한 금속이온을 쉽게 탈거할 수 있다. 또한, 추출제를 통해 대상 금속이온에 대한 선택적 분리가 가능해, 이에 대한 많은 연구가 이뤄지고 있다[27]. 그럼에도 불구하고, 액상 멤브레인에 사용되는 다공성 고체 분리막은 liquid membrane 전후에 접하는 수상과 유기상에 낮은 선택적 젖음성(wettability)을 나타내므로 금속이온과 추출제 간 이온교환 효율이 감소하며, 이는 전반적인 금속의 회수율을 감소로 이어진다[27].

본 연구에서는 liquid membrane의 polyethylene (PE) 분리막과 음이온 교환막의 표면 개질을 통해 금속이온 회수 효율을 개선하고자 한다. 먼저 분리막 표면을 폴

리도파민(polydopamine, PDA)과 다른 나노 실리카 입자(nano silica particle, NSP) 및 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO) 등으로[28] 양친성(친수성, 친유성) 표면 개질해 수상과 유기상에 대한 경계층에서의 젖음성을 개선하고, 추출효율을 향상하고자 한다. 또한, 음이온 교환막과 관련, 물 분자를 매개체로 하는 수소이온 수송을 억제하기 위하여 AEM의 수분 흡수를 줄이거나 수소이온이 흡착된 물 분자의 투과 억제를 통해 수소이온 투과를 저하하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

H₂SO₄ (99%, DUKSAN), H₃PO₄ (85%, DAEJUNG), KMnO₄ (99.3%, DAEJUNG), 흑연 DAEJUNG), H₂O₂ (30%, SAMCHUN)를 사용해 graphene oxide (GO)를 합성하였다. Methanol (99.8%, DAEJUNG), tris buffer (99.8%, HANLAB), dopamine hydrochloride (98%, Sigma-Aldrich)를 사용해 PDA를 합성, polyethylene (PE) 재질의 분리막 코팅을 진행하였다. Tetrahydrofuran (THF, 99.5%, SAMCHUN), SiO₂ (99.8%, Sigma-Aldrich), SYLGARD 184 (A/B, DOW CORNING)를 사용해 표면 개질된 PE 분리막을 합성하였고, 음이온교환막(AEM)은 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%, DAEJUNG), PANI (emeraldine base, Alfa Aesar), PVDF (M.W. 534,000, Sigma-Aldrich), PEI (99%, Alfa Aesar)를 사용해 개질 및 합성하였다.

2.2. 분리막/AEM의 개질 및 합성

2.2.1. 분리막의 개질

- 나노 실리카 입자(nano silica particle, NSP)의 분리막 표면 개질:

THF에 NSP를 1 wt% 농도로 첨가 후, 초음파 처리를 통해 분산시켰다. 이 용액에 PDMS elastomer (SYLGARD 184 A)를 넣어준 뒤, 1시간 동안 교반과 초음파 처리를 진행하였다. 나노 실리카 입자 코팅 용액은 경화제(SYLGARD 184 B)를 PDMS 대비 10 wt% 농도로 첨가 및 교반해 제조하였다. 다공성 분리막(polyethylene, PE)의 표면 개질을 위해 나노 실리카 입자를 스핀 코팅하였다. 이후 60°C 오븐에서 12시간 동안 열처리를 통해 최종적으로 NSP로 표면 코팅된 분리막을 제작하였다.

- Graphene oxide (GO)의 합성 및 분리막 표면 개질: graphene oxide (GO)는 Hummer's method를 이용해, 다음과 같이 합성되었다[29-31]. 황산(H_2SO_4)과 인산(H_3PO_4) 혼합용액(9:1 v/v) 400 mL가 들어있는 플라스크에 흑연 3 g과 과망간산 칼륨($KMnO_4$) 18 g을 첨가 후, 용액 온도를 $50^\circ C$ 로 유지하면서 교반, 산화 흑연 (graphite oxide)을 제조하였다. 이후, 산화 흑연 용액을 상온으로 냉각 후, 얼음이 담긴 비커에 옮긴 후, 과산화 수소(H_2O_2)를 용액의 색이 밝아질 때까지 상온 교반하였다. 교반 후, 용액으로부터 산화 흑연을 분리, 세척 및 필터링 후 진공오븐에서 24시간 동안 건조해 산화 흑연 분말을 제작하였다. 제작된 산화 흑연 분말을 THF에 넣고 교반 및 초음파 처리해 GO 분산액을 제작하였다.

제작된 GO 분산액에 PDMS를 넣고 충분히 교반후, 경화제를 넣고 추가로 교반해 GO/PDMS 코팅 용액을 제조하였다. 제조된 GO/PDMS 코팅액을 PE 분리막에 스핀 코팅후, 오븐에서 12시간 동안 저온 열처리($60^\circ C$)하여 최종적으로 GO 표면 개질된 분리막을 제작하였다.

- polydopamine (PDA)의 분리막 표면 개질:

중류수와 메탄올을 1:1 중량비로 혼합한 용액에 tris buffer(10 mM)를 넣은 후 용액의 pH를 8.5로 맞추었다. 이후, PDA(2 g/L) 전구체를 용액에 추가 후 및 교반해 코팅 용액을 준비하였다. PDA의 표면 코팅을 위해, 용액을 분리막을 담지 및 표면 중합을 진행 후, $60^\circ C$ 진공오븐에서 건조해, 최종적으로 PDA 표면 개질된 분리막을 제작하였다.

2.2.2. 음이온교환막(AEM)의 개질 및 합성

- PEI-PDA 기반 AEM 개질:

중류수에 Tris buffer를 10 mM 농도로 넣고 묽은 황산을 사용하여 용액의 pH를 8.5로 적정한다. 위의 용액에 PEI (0.1 g/L)와 PDA (2 g/L)를 넣고 충분히 교반하여 PEI-PDA 코팅 용액을 제조한다. PEI-PDA 코팅 용액에 음이온 교환막(AEM)을 넣어 교반하며, 4시간 동안 침지한다. 코팅후 AEM을 충분히 세척 후, 중류수에 보관한다.

- PEI-PDA/PVDF 기반 AEM 개질:

NMP에 PVDF를 5 wt%로 넣어준 뒤, 충분히 혼합되도록 4시간 동안 교반하여 코팅 용액을 제조한다. 스핀

코터에 AEM을 고정한 뒤, 위의 코팅 용액을 사용하여 150 RPM으로 10초, 1,000 RPM으로 120초 동안 스핀 코팅을 진행한다. $60^\circ C$ 진공오븐에서 12시간 동안 건조한다. 이후 PVDF가 코팅된 AEM에 PEI-PDA를 코팅한다.

- PANI-PVDF 기반 AEM 제작:

PVDF 6.3036 g을 NMP 41 mL에 용해한 후 2시간 동안 교반한다. PANI 1.5759 g을 NMP 10 mL에 용해한 후 30분 동안 교반한다. PANI 용액을 PVDF 용액에 천천히 첨가한 뒤, 교반 및 초음파 처리 후 차광 상태에서 12시간 동안 방치하여 합성 용액을 제조한다. 이후, $800\ \mu m$ 두께로 합성 용액을 캐스팅하고, $80^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조해 AEM을 제작, 완성한다.

2.3. 물질 분석

분석 대상 개질막은 $15 \times 15\ (mm^2)$ 크기로 샘플링 후, 분석 진행하였다. 개질막의 표면 형상을 확인하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, HITACH, S-4800)을 사용해 분석하였고, FT-IR (FT-IR spectrometer, JASCO, FT/IR-4600)을 사용해 개질막의 화학적 구조를 확인하였다.

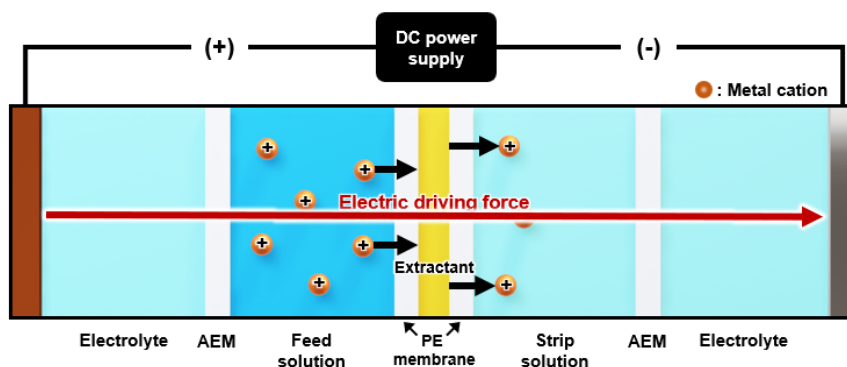
2.4. 금속 회수 성능 분석

금속 회수 성능은 Scheme 1과 같은 전기투석 셀을 구성, 금속이온의 추출 및 회수 후 분석하였다. 전기투석 셀은 5개의 구역으로 구성되어 있으며 전해질, feed 용액, liquid membrane, strip 용액이 각 구역에 존재한다. 각 전해질(Anode 전해질(anolyte)과 Cathode 전해질(catholyte))은 AEM을 통해 분리되어 있고, feed 용액, liquid membrane, strip 용액은 다공성 PE 분리막을 통해 구분, 분리되어 있다. 다공성 분리막은 에너지 효율적이고 낮은 자본 비용으로 분리, 센서, 에너지 저장 등 다양한 분야에서 관심을 받고 있다[32,33]. 전기투석 셀의 양 끝에는 구리 전극과 알루미늄 전극이 있고, 전압계(DC, Fug, M)로 전류를 공급하여 전기적 구동력을 부여한다. 전기투석은 정전압 200 V 조건에서 3시간 동안 진행하였으며, 1시간 간격으로 feed 용액과 strip 용액을 1 mL씩 추출해 금속 회수량을 분석하였다.

Anode 전해질(anolyte), cathode 전해질(catholyte), feed 용액, strip 용액과 liquid membrane의 구성은 아래 Table 1과 같다.

Table 1. Composition of Each Solution in The Electrodialysis Cell

Solution	Composition
Anolyte	0.1 M Na ₂ SO ₄ in 1 mM H ₂ SO ₄ aqueous solution
Feed solution	0.1 M CuSO ₄ in 1 mM H ₂ SO ₄ aqueous solution
Strip solution, catholyte	2 M H ₂ SO ₄ aqueous solution
Liquid membrane	1 M LIX 84-I in octanone

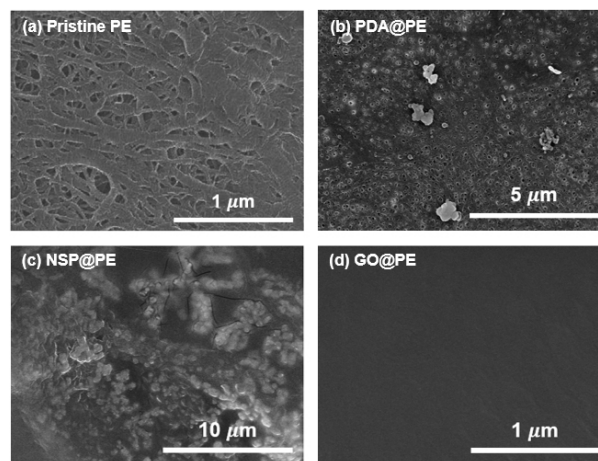
**Scheme 1.** Schematic illustration of electro dialysis/solvent extraction cell.

Anode 전해질(anolyte)은 1 mM 황산(H₂SO₄) 수용액에 0.1 M 황산나트륨(Na₂SO₄)을 첨가해 제작하였고, cathode 전해질(catholyte)과 strip 용액은 각각 2 M 황산(H₂SO₄) 수용액을 기반해 제작하였다. feed 용액은 1 mM 황산(H₂SO₄) 수용액에 0.1 M의 황산 구리(CuSO₄)를 첨가해 제작하였고, liquid membrane은 octanone에 1 M의 LIX 84-I를 넣어 제조하였다. 금속 회수량은 시간에 따라 feed 용액과 strip 용액을 추출한 뒤 UV-vis 분광광도계(UV-vis spectrometer, JASCO, V-730)를 사용, 추출 용액의 흡광도를 측정해 추출·탈거 효율을 확인하였다[34]. 수소이온 억제능은 anolyte에서 수소이온 이동에 따른 pH 변화를 측정하여 확인하였다. 이를 위해 시간에 따라 anolyte을 추출한 뒤 pH 미터를 사용하여 anolyte의 pH를 측정해 수소이온 억제능을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질된 분리막의 표면 분석

개질된 분리막(PE separator)의 표면 형상은 SEM 통해 분석하였다(Fig. 1). Fig. 1(a)는 무처리(pristine) 분리막에 대한 전자현미경(SEM) 이미지로 약 100~200 nm 크기의 기공이 있는 표면 형상을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)는 PDA가 코팅된 면의 전자현미경 이미지로

**Fig. 1.** SEM images of (a) Non-treated membrane (PE); treated membranes (b) PDA@PE, (c) NSP@PE, (d) GO@PE.

PDA 코팅이 분리막의 기공 구조를 유지한 채로 형성된 것을 확인하였으며, PDA가 코팅된 분리막의 water contact angle이 무처리 분리막에 비해 감소하여 친수성 증가를 확인하였다. Fig. 1(c)는 NSP가 코팅된 면의 SEM 이미지로 PDMS 바인더에 약 100 nm 크기의 NSP가 응집되지 않고 일정한 분산을 확인하였다. Fig. 1(d)는 GO가 코팅된 면의 SEM 이미지로 GO가 PDMS 바인더에 응집되지 않고 고른 분산을 확인하였다. 친유

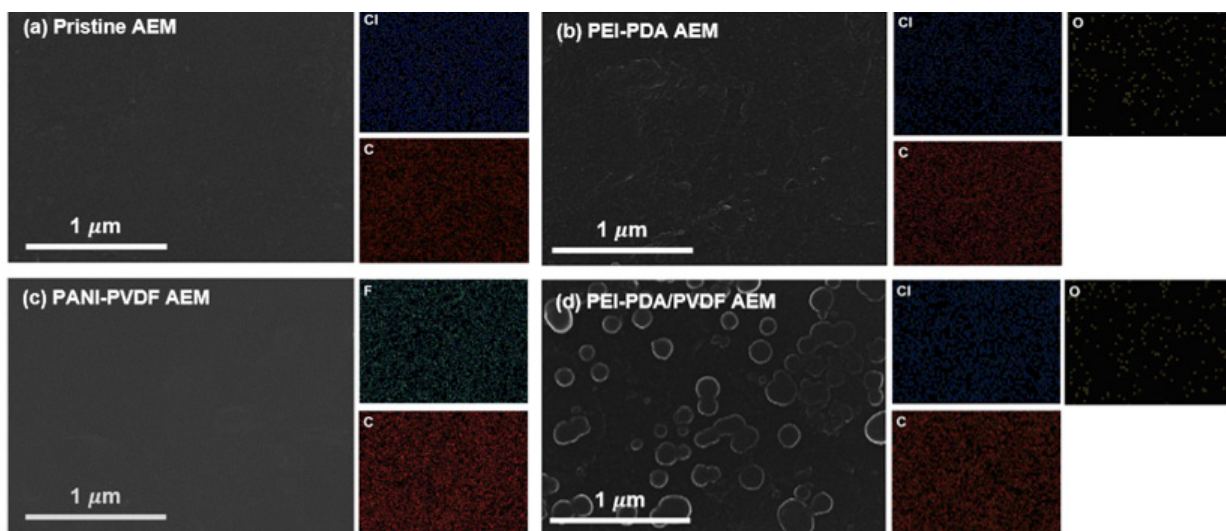


Fig. 2. SEM-EDS images of (a) pristine AEM, (b) PEI-PDA AEM, (c) PANI-PVDF AEM, (d) PEI-PDA/PVDF AEM.

성 코팅된 분리막의 water contact angle은 무처리 분리막에 대비 증가하였음을 확인하였다.

3.2. 개질된 AEM의 표면 분석

개질된 AEM의 표면 형상과 원소 분포 분석을 SEM-EDS 통해 수행하였다(Fig. 2). Fig. 2(a)는 무처리 AEM의 이미지로 초기의 표면 형상은 매끄러운 표면을 가짐을 확인되었다. 또한, SEM-EDS를 통해 확인한 결과, 무처리 AEM이 C, Cl로 이루어져 있으며 이는 각각 고분자 뼈대(backbone)와 작용기에서 유래한 것이다 [35]. Fig. 2(b)는 PEI-PDA AEM의 SEM-EDS 이미지로 PEI-PDA의 균일한 코팅이 확인되었고, 원소분석에서 나타나는 O는 PDA와 PEI의 -OH기(O)에서 유래한 것이다. Fig. 2(c)는 PANI-PVDF로 합성한 AEM의 SEM 이미지로 응집이나 균열이 없는 표면 형상을 통해 PANI-PVDF AEM이 성공적으로 제작되었음을 확인할 수 있다. 또한, 표면 원소에 대한 성분분석을 진행한 결과(SEM-EDS), PVDF의 성분인 F가 존재함을 확인하였다. Fig. 2(d)는 PEI-PDA/PVDF AEM의 SEM 이미지로 다공성 표면 구조(기공 크기: *ca.* 190 nm)가 확인되었다. SEM-EDS 원소분석 결과, 기공 부분에서는 원소 mapping이 관찰되지 않았으며, 기존 AEM의 C, Cl 원소 외에 고르게 분포된 O 원소의 존재가 확인되었고 이는 PDA의 코팅을 통해 유래한 것으로 추정된다[36].

3.3. 개질된 PE 분리막의 화학적 구조 분석

분리막의 개질된 표면 상태를 확인하기 위해 FT-IR을 통해 화학적 분석 진행하였다(Fig. 3). Fig. 3에서 나타난 분리막의 친수성(hydrophilic)으로 개질된 면은(H), 친유성(lipophilic)으로 개질된 면은(L)로 나타났다. Fig. 3(a)는 GO/PDA로 개질된 분리막의 FT-IR 분석 결과로 친수성 면에 O-H ($3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$), C-N (1460 cm^{-1}) 피크가 나타나 분리막 표면의 성공적 PDA 코팅이 확인되었고, 친유성 표면에 PDMS의 특징 피크인 Si-CH₃ (1260 cm^{-1}), Si-O (1020 cm^{-1}) 피크와 GO의 특징 피크인 C-OH (1410 cm^{-1})를 관찰함을 통해 GO@PDMS의 성공적 코팅이 확인되었다. Fig. 3(b)는 NSP/PDA PE 분리막의 FT-IR 통한 화학적 분석 결과로 코팅된 표면에 O-H ($3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$), C-N (1460 cm^{-1}) 피크가 나타나, 분리막 표면이 PDA으로 화학적 코팅되었음을 확인하였으며, 친유성 면에 Si-OH (880 cm^{-1}), Si-CH₃ (1260 cm^{-1}), Si-O (1020 cm^{-1}) 피크의 존재를 관찰함에 의해 NSP@PDMS의 분리막 표면 코팅이 확인되었다.

3.4. 개질된 AEM의 화학적 구조 분석

일반적으로 금속이온의 회수시 수소 이온 투과에 의한 효율 감소가 발생하는데, 이의 개선을 위해 AEM의 표면 개질이 필요하다. 즉, 전기 투석시 전기투석조 내 수소 이온의 이온교환막을 통한 전해질 내 이동에 따른 용액의 pH 변화와 이온교환 효율의 급격한 저하를 개선하기 위함이다[37]. 이러한 수소이온의 수송과 투과

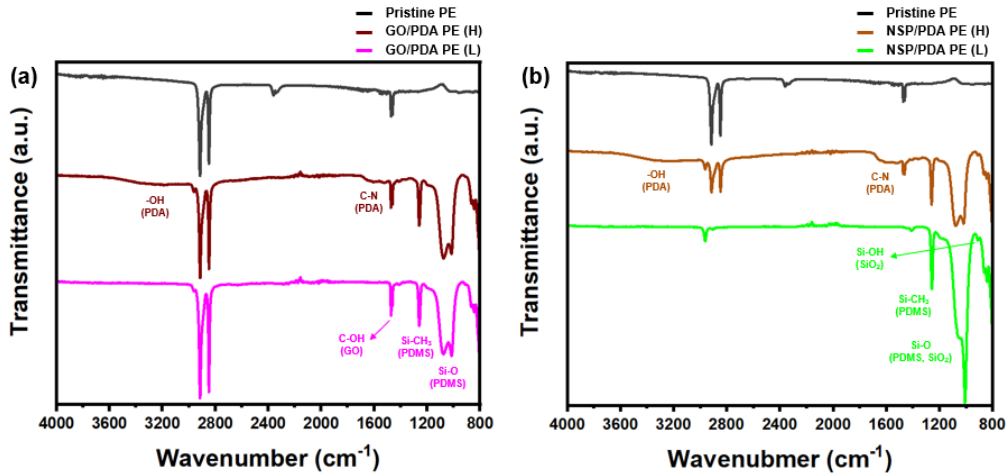


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) GO/PDA PE, (b) NSP/PDA PE.

는 Grotthuss mechanism, vehicle mechanism에 의해 이루어지는데, 이는 수소이온이 물 분자의 수소 결합이 형성과 파괴를 반복하며 물 분자 간 이온 호핑을 하거나(Grotthuss mechanism)[38], 수소이온이 수화되어 물 분자와 H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_4^+$ 와 같은 양성자 클러스터 통한 수송 채널을 형성(Vehicle mechanism)하기 때문에 나타난다[39].

이러한 수소이온의 투과에 의한 이온교환 효율 증가를 위해 AEM을 개질하였고, 개질된 AEM의 화학적 구조를 FT-IR을 사용해 분석하였다(Fig. 4). PEI-PDA AEM은 -OH (3367 cm^{-1}), C=O (1640 cm^{-1}), C-N (1461 cm^{-1}), C-O (1178 cm^{-1})에서 peak가 나타나 PEI와 PDA가 AEM 표면에 코팅 및 개질되었음을 확인하였다. 또한, PEI-PDA/PVDF으로 개질된 AEM은 추가적으로 PVDF의 특징 피크인 C-F (1178 cm^{-1}), C-H (1404 cm^{-1})가 나타나 PVDF가 결합 없이 잘 코팅되었음이 확인되었다. PANI-PVDF 개질된 AEM은 C=C (1480 cm^{-1}), C-N (1560 cm^{-1}) 피크의 관찰을 통해, PANI의 성공적 AEM 표면 코팅/개질을 확인하였고, C-F (1178 cm^{-1}), C-H (1404 cm^{-1})의 피크를 통해 PVDF도 함께 잘 표면 코팅되었음이 확인되었다.

3.5. 개질된 분리막의 성능 분석

전기투석/용매추출 공정에 개질된 분리막을 이용, 1시간 간격으로 feed 용액과 strip 용액의 회수 성능 측정을 통해 금속 추출의 성능을 분석 및 확인하였다(Fig. 5). Fig. 5(a)는 개질된 PE 분리막에 따른 feed 용액의

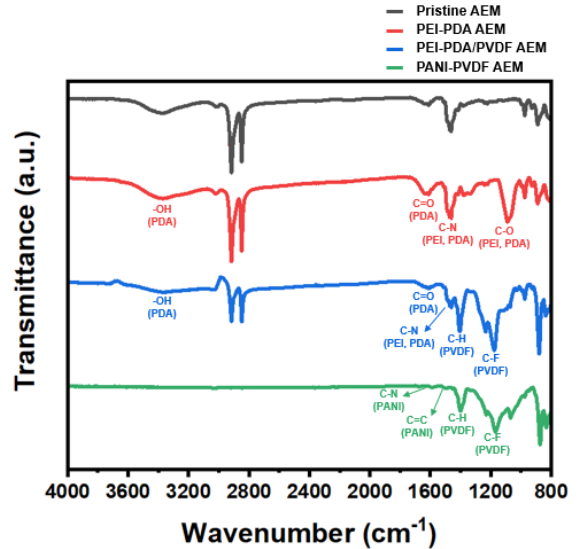


Fig. 4. FT-IR spectra: pristine, PEI-PDA, PEI-PDA/PVDF, PANI-PVDF AEM.

추출도 변화를 나타낸 것으로, 추출 경과 후(3시간), GO/PDA PE 분리막(11.4%), NSP/PDA PE 분리막(10.89%), 무처리 PE 분리막(6.65%) 순으로 높은 추출도가 관찰되었다. Fig. 5(b)는 개질된 PE 분리막 종류에 따른 strip 용액의 흡광도로 추출 후 일정시간(3시간)이 경과했을 때, NSP/PDA PE 분리막(0.01897), GO/PDA PE 분리막(0.01251), 무처리 PE 분리막(0.00955) 순으로 stripping 정도가 높게 나타났다. 이를 기반으로 비교한 결과, 최종적인 추출·탈거 효율은 NSP/PDA PE 분리막회수 성능이 가장 높은 것을 확인하였다.

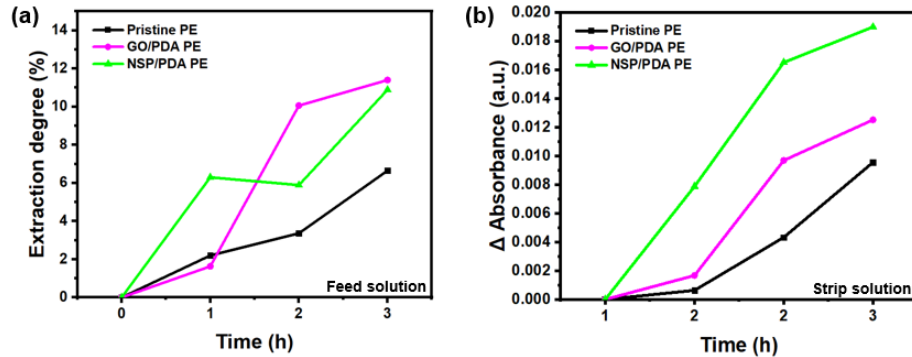


Fig. 5. (a) Extraction degree, (b) stripping degree of pristine, GO/PDA, NSP/PDA PE membrane.

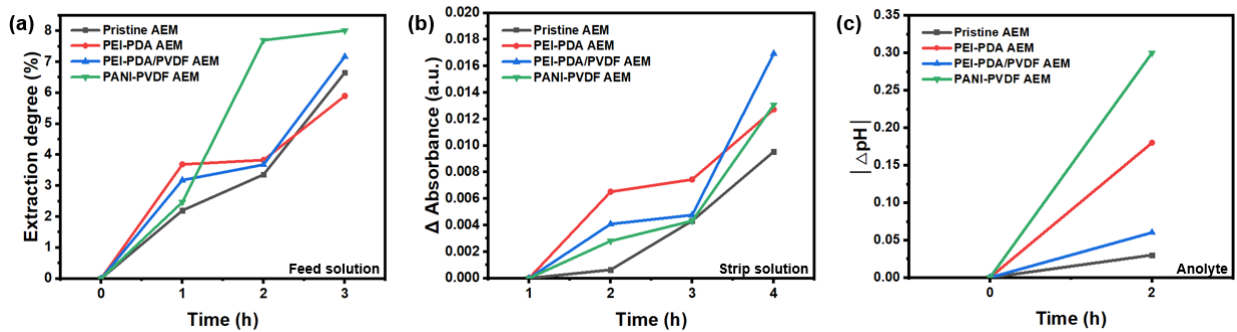


Fig. 6. (a) Extraction degree, (b) stripping degree, (c) pH change of anolyte of modified AEM.

3.6. AEM의 성능 분석

개질된 AEM을 적용해 전기투석을 진행하였다. 1시간 간격으로 feed 용액과 strip 용액의 회수율 측정 결과 시 anolyte의 pH 변화를 나타냈다(Fig. 6). Fig. 6(a)는 개질된 AEM에 따른 feed 용액의 추출도 변화로 PEI-PDA AEM (5.90%)을 제외한 PEI-PDA/PVDF AEM (7.17%), PANI-PVDF AEM (8.01%)은 무처리 AEM (6.65%)보다 추출도가 높게 나타났다. Fig. 6(b)는 개질된 AEM에 따른 strip 용액의 추출도 변화로 추출 3시간이 경과했을 때 PEI-PDA/PVDF AEM (0.0169), PANI-PVDF AEM (0.01308), PEI-PDA AEM (0.01273), 무처리 AEM (0.00955) 순으로 추출 정도가 나타났다.

AEM에서는 grotthuss mechanism과 vehicle mechanism에 의해 수소 이온이 투과되며, 이는 AEM의 친수성과 수분 흡수에 의하여 일어난다. 따라서 소수성 PVDF 코팅을 통해 수분 흡수를 줄이거나[40], acid doped PANI의 기공 크기 조절을 통해 수소 이온 클러스터를 차단함으로써 수소 이온 투과 억제능을 향상

할 수 있다[41]. PEI-PDA과 같은 고분자 코팅은 화학적 안정성과 전기음성도가 높아 AEM의 오염을 방지할 수 있다[42,43]. Fig. 6(c)는 개질된 AEM에 따른 anolyte의 pH 변화로 추출 2시간이 경과했을 때 PEI-PDA/PVDF AEM의 경우 anolyte의 pH 변화는 0.30으로 가장 크게 나타났으나 strip 성능 또한 제일 높게 나옴을 확인하였다. PANI-PVDF AEM은 2번째로 높은 strip 성능과 2번째로 낮은 anolyte의 pH 변화를 가지는 것을 확인하였다. 기존 무처리 AEM으로 금속 추출을 진행할 경우 anolyte의 pH 변화가 0.03으로 크지 않으나, strip도 잘 일어나지 않아 낮은 금속 회수 성능이 낮음을 확인하였다. 이를 기반으로 최종적으로 추출·탈거 효율과 수소이온 억제능이 우수한 PANI-PVDF AEM의 회수 성능이 가장 높은 것으로 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 전기투석/용매추출 융합공정을 통한 금속 회수에 사용되는 분리막과 AEM을 표면개질하여,

대상 금속의 추출·탈거 효율 향상과 수소이온 투과 억제능 개선을 도모하였다. 분리막의 경우, 한 면은 친수성 PDA 코팅, 다른 면은 친유성 NSP@PDMS 또는 GO@PDMS으로 코팅해 개질되었고, AEM의 경우, PEI-PDA, PEI-PDA/PVDF 및 PANI-PVDF를 이용해 개질 또는 합성하였다. 이러한 개질된 PE 분리막과 AEM을 적용해 금속 회수 공정을 진행한 결과, NSP/PDA 기반 PE 분리막, PANI-PVDF 기반 AEM을 통해 가장 향상된 금속 회수 성능을 확인할 수 있었다.

본 연구를 통해 분리막의 친수성/친유성 표면개질을 통한 젖음성 개선과 AEM의 수소이온 억제능 개선이 전기투석/용매추출 공정의 금속 회수 성능 향상을 확인하였으며, 이를 바탕으로 추가적인 성능 개선을 통해 금속자원 회수 기술 개발에 활용할 수 있다.

감 사

이 논문은 2021년도 광운대학교 우수연구자 지원 사업에 의해 연구되었습니다. 또한, 본 연구는 2022년도 정부의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업 및 한국연구재단-나노·소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구(No. NRF-2020R1F1A1065536, 2009-0082580)이며, 한국지질자원연구원 주요사업인 ‘전기투석을 이용한 Zero-emission 유가금속 분리정제기술 탐색 연구(21-3212-2)’ 과제의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

Reference

1. K. Kuroda and M. Ueda, “Engineering of microorganisms towards recovery of rare metal ions”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **87**, 53 (2010).
2. B. Ji and W. Zhang, “Adsorption of cerium (III) by zeolites synthesized from kaolinite after rare earth elements (REEs) recovery”, *Chemosphere*, **303**, 1 (2022).
3. K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, and M. Buchert, “Recycling of rare earths: A critical review”, *J. Clean. Prod.*, **51**, 1 (2013).
4. W. Zhang, M. Rezaee, A. Bhagavatula, Y. Li, J. Groppo, and R. Honaker, “A review of the occurrence and promising recovery methods of rare earth elements from coal and coal by-products”, *Int. J. Coal Prep. Util.*, **35**, 295 (2015).
5. Y. Jeong, J. Park, S. Lee, S. H. Oh, W. J. Kim, Y. J. Ji, G. Y. Park, D. Seok, W. H. Shin, J.-M. Oh, T. Lee, C. Park, A. Seubsaic, and H. Sohn, “Iron oxide-carbon nanocomposites modified by organic ligands: Novel pore structure design of anode materials for lithium-ion batteries”, *J. Elec. Anal. Chem.*, **904**, 115905 (2022).
6. S. Lee, S.-S. Choi, J.-H. Hyun, D.-E. Kim, Y.-W. Park, J.-S. Yu, S.-Y. Jeon, J. Park, W. H. Shin, and H. Sohn, “Nanostructured PVdF-HFP/TiO₂ composite as protective layer on lithium metal battery anode with enhanced electrochemical performance”, *Membr. J.*, **31**, 417 (2021).
7. K. Hwang, N. Kim, Y. Jeong, H. Sohn, and S. Yoon, “Controlled nanostructure of a graphene nanosheet- TiO₂ composite fabricated via mediation of organic ligands for high-performance Li storage applications”, *Int. J. Energy Res.*, **2021**, 1 (2021).
8. D. Seok, W. H. Shin, S. W. Kang, and H. Sohn, “Piezoelectric composite of BaTiO₃-coated SnO₂ microsphere: Li-ion battery anode with enhanced electrochemical performance based on accelerated Li⁺ mobility”, *J. Alloys Comp.*, **870**, 159267 (2021).
9. S. Lee, D. Seok, Y. Jeong, and H. Sohn, “Surface modification of Li metal electrode with PDMS/GO composite thin film: Controlled growth of Li layer and improved performance of lithium metal battery (LMB)”, *Membr. J.*, **30**, 38 (2020).
10. Y. Jeong, D. Seok, S. Lee, W. H. Shin, and H. Sohn, “Polymer/Inorganic nanohybrid membrane on lithium metal electrode: Effective control of surficial growth of lithium layer and its improved electrochemical performance”, *Membr. J.*, **30**, 30 (2020).
11. D. Seok, Y. Jeong, K. Han, D. Y. Yoon, and H. Sohn, “Recent progress of electrochemical energy devices: Metal oxide-carbon nanocomposites as materials for next-generation chemical storage for renewable energy”, *Sustainability*, **11**, 3694 (2019).
12. K. B. Hwang, H. Sohn, and S. H. Yoon,

- “Mesostuctured niobium-doped titanium oxide-carbon (Nb-TiO₂-C) composite as an anode for high-performance lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, **378**, 225 (2018).
13. J. H. Lim, J. H. Won, M. K. Kim, D. S. Jung, M. Kim, S.-M. Koo, J.-M. Oh, H. M. Jeong, H. Sohn, W. H. Shin, and C. Park, “Synthesis of flower-like manganese oxide for accelerated surface redox reactions on nitrogen-rich graphene of fast charge transport for sustainable aqueous energy storage”, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 7668 (2022).
 14. H. Sohn, W. H. Shin, D. Seok, T. Lee, C. Park, J.-M. Oh, S. Y. Kim, and A. Seubsai, “Novel hybrid conductor of irregularly patterned graphene mesh and silver nanowire networks”, *Micromachines*, **11**, 578 (2020).
 15. J. E. Silva, A. P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha, and F. Castro, “Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge”, *J. Hazard. Mater.*, **120**, 113 (2005).
 16. J.-M. A. Juve, F. M. S. Christensen, Y. Wang, and Z. Wei, “Electrodialysis for metal removal and recovery: A review”, *Chem. Eng. J.*, **435**, 2 (2022).
 17. Bi Q, Xue J, Guo Y, Li G, and Cui H. “A two-step approach for copper and nickel extracting and recovering by emulsion liquid membrane”, *Water Sci Technol.*, **74**, 10, 2454 (2016).
 18. D. Wang, Q. Chen, J. Hu, M. Fu, and Y. Luo, “High flux recovery of copper(II) from ammoniacal solution with stable sandwich supported liquid membrane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 17, 4823 (2015).
 19. R. D. Patel, K.-C. Lang, and I. F. Miller, “Polarization in ion-exchange membrane electrodialysis”, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, **16**, 340 (1977).
 20. T. Mubita, S. Porada, P. Aerts, and A. van der Wal, “Heterogeneous anion exchange membranes with nitrate selectivity and low electrical resistance”, *J. Membr. Sci.*, **607**, 118000 (2020).
 21. A. Popov, “Electrodialysis through liquid ion-exchange membranes and the oil-water interface”, In: A. Volkov and D. Deamer (Eds.), *Liquid-Liquid Interface: Theory and Methods*, CRC Press, NY, L., Tokyo, 333 (1996).
 22. B. A. Purin, “The influence of an electric field on the membrane extraction of substances”, *Proc. Inter'l Solvent Extr. Symp.*, Moscow, 234 (1998).
 23. I. Bustero, Y. Cheng, J. C. Mugica, T. Fernandez-Otero, A. F. Silva, and D. J. Schiffrin, “Electro-assisted solvent extraction of Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺”, *Electrochim. Acta*, **44**, 29 (1998).
 24. T. Zh. Sadyrbaeva, “Separation of platinum(IV) and iron(III) by liquid membranes during electrodialysis”, *Russ. J. Appl. Chem.*, **76**, 78 (2003).
 25. T. Zh. Sadyrbaeva, “Separation of copper(II) from palladium(II) and platinum(IV) by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid-based liquid membranes during electrodialysis”, *J. Membr. Sci.*, **275**, 195-201 (2006).
 26. T. Zh. Sadyrbaeva and B. A. Purin, “Membrane extraction of copper(II) by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid during electrodialysis”, *Russ. Chem. Technol.*, **11**, 23 (2000).
 27. X. J. Yang, A. G. Fane, and K. Soldenhoff, “Comparison of liquid membrane processes for metal separations: Permeability, stability and selectivity”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 392 (2003).
 28. M.-J. Kim, D.-S. Ko, J.-H. Kim, E.-H. Cho, D. J. Yang, C. Kwak, and H. Sohn, “Silver nanowires network film with enhanced crystallinity toward mechano-electrically sustainable flexible-electrode”, *Adv. Mater. Inter.*, **6**, 2000838 (2021).
 29. H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, and R. Xing, “High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method”, *Sci. Rep.*, **6**, 36143 (2016).
 30. J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, “An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide”, *Carbon*, **64**, 225 (2013).
 31. J. Chen, Y. Li, L. Huang, C. Li, and G. Shi, “High- yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved hummers method with a simple purification process”, *Carbon*, **81**, 826 (2015).

32. H. Sohn, Q. Xiao, A. Seubsai, Y. Ye, J. Lee, H. Han, S. Park, G. Chen, and Y. Lu, "Thermally robust porous bimetallic ($\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$) alloy particles within carbon framework: High-performance catalysts for hydrogenation reaction and oxygen reduction reaction", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 21435 (2019).
33. S. Jeong, H. Sohn, and S. W. Kang, "Highly permeable PEBAX-1657 membranes to have long-term stability for facilitated olefin transport", *Chem. Eng. J.*, **333**, 276 (2018).
34. D. Seok, Y. Kim, and H. Sohn, "Synthesis of Fe_3O_4 /porous carbon composite for efficient Cu^{2+} ions removal", *Membrane J.*, **29**, 308 (2019).
35. E. Abouzari-Lotf, M. V. Jacob, H. Ghassemi, M. Zakeri, M. M. Nasef, Y. Abdolahi, A. Abbasi, and A. Ahmad, "Highly conductive anion exchange membranes based on polymer networks containing imidazolium functionalised side chains", *Sci. Rep.*, **11**, 3764 (2021).
36. S. H. Park, H. J. Kim, J. Lee, Y. K. Jeong, J. W. Choi, and H. Lee, "Mussel-inspired polydopamine coating for enhanced thermal stability and rate performance of graphite anodes in Li-ion batteries", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 13973, (2016).
37. T. Z. Sadyrbaeva, "Recovery of cobalt(II) by the hybrid liquid membrane-electrodialysis-electrolysis process", *Electrochim. Acta*, **133**, 161 (2014).
38. N. Agmon, "The Grotthuss mechanism", *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 456-462 (1995).
39. K. D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, "Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 208 (1982).
40. R. Xie, P. Ning, G. Qu, J. Deng, Z. Li, Z. Li, and J. Li, "Preparation of proton block and highly conductive AEM by creating PANI dominated and hydrophobicity ion channels for sulfuric acid enrichment", *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 2131 (2021).
41. R. Xie, P. Ning, G. Qu, J. Li, M. Ren, C. Du, H. Gao, and Z. Li, "Self-made anion-exchange membrane with polyaniline as an additive for sulfuric acid enrichment", *Chem. Eng. J.*, **341**, 298 (2018).
42. L. Hao, Z. Chi, and J. Wang, "Co-deposition of hyperbranched polyethyleneimine and dopamine on anion exchange membrane for improved antifouling performance", *J. Membr. Sci.*, **640**, 119811 (2021).
43. H. Sohn, S. Y. Kim, W. Shin, J. M. Lee, K.-S. Moon, H. Lee, D.-J. Yun, I. T. Han, C. Kwak, and S.-J. Hwang, "Novel flexible transparent conductive films with enhanced chemical and electromechanical sustainability: TiO_2 nanosheet-ag nanowire hybrid", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 2688 (2018).