

막 축전식 탈염 공정의 성능 향상을 위한 강화 이온교환막

신민규 · 송현비 · 강문성[†]

상명대학교 그린화학공학과

(2023년 10월 11일 접수, 2023년 10월 18일 수정, 2023년 10월 18일 채택)

Reinforced Ion-exchange Membranes for Enhancing Membrane Capacitive Deionization

Min-Kyu Shin, Hyeon-Bee Song, and Moon-Sung Kang[†]

Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan-si 31066, Republic of Korea

(Received October 11, 2023, Revised October 18, 2023, Accepted October 18, 2023)

요약: 막 축전식 탈염 공정(membrane capacitive deionization, MCDI)은 이온교환막을 다공성 전극과 함께 사용하여 탈염 효율을 향상시킬 수 있는 CDI 공정의 변형이다. 이온교환막은 MCDI의 성능에 큰 영향을 미치는 핵심 구성요소이다. 본 연구에서는 MCDI의 탈염 효율을 크게 향상시킬 수 있는 이온교환막의 최적 제조 인자를 도출하고자 하였다. 이를 위해 PE 다공성 필름의 세공에 단량체를 충전하고 *in-situ* 광중합을 진행하여 세공충진 이온교환막(pore-filled ion-exchange membranes, PFIEMs)을 제조하였다. 실험 결과, 제조된 PFIEMs은 다양한 탈염 및 에너지 변환 공정에 적용할 수 있는 수준의 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 또한, MCDI 성능과 막 특성 인자와의 상관성 분석을 통해 막의 가교도를 제어하여 막의 전기적 저항이 충분히 낮은 범위에서 이온 선택 투과성을 최대화하는 것이 MCDI의 성능 향상을 위해 가장 바람직한 막 제조 조건이라는 결론을 얻었다.

Abstract: Membrane capacitive deionization (MCDI) is a variation of the conventional CDI process that can improve desalination efficiency by employing an ion-exchange membrane (IEM) together with a porous carbon electrode. The IEM is a key component that greatly affects the performance of MCDI. In this study, we attempted to derive the optimal fabricating factors for IEMs that can significantly improve the desalination efficiency of MCDI. For this purpose, pore-filled IEMs (PFIEMs) were then fabricated by filling the pores of the PE porous support film with monomers and carrying out *in-situ* photopolymerization. As a result of the experiment, the prepared PFIEMs showed excellent electrochemical properties that can be applied to various desalination and energy conversion processes. In addition, through the correlation analysis between MCDI performance and membrane characteristic parameters, it was found that controlling the degree of crosslinking of the membranes and maximizing permselectivity within a sufficiently low level of membrane electrical resistance are the most desirable membrane fabricating condition for improving MCDI performance.

Keywords: membrane capacitive deionization, pore-filled ion-exchange membrane, desalination efficiency, volumetric energy consumption, permselectivity

1. 서론

최근 심화하는 물 부족으로 인하여 지속 가능한 수자원의 공급이 점점 더 중요해지고 있다[1]. 따라서 효율적인 수자원 공급을 위해 해수 또는 기수로부터 담수를 생산하는 reverse osmosis (RO), nanofiltration (NF), electrodialysis (ED), 그리고 electrodeionization (EDI)

같은 멤브레인 탈염 공정이 큰 주목을 받고 있다[2-4]. 그러나 상기의 멤브레인 공정들은 높은 에너지 소비나 막 오염 등을 해결해야 하는 문제점을 가지고 있다 [5,6]. 한편, 축전식 탈염 공정(capacitive deionization, CDI)은 저비용 및 높은 에너지 효율 측면에서 효율적인 수처리 공정 중 하나로 기존의 멤브레인 공정의 대

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

안으로 주목받고 있다[2,7].

CDI는 다공성(주로 탄소) 전극을 사용하여 유입수로부터 이온을 제거하는 전기화학적 담수화 기술이다[8]. 즉, 한 쌍의 다공성 전극에 전위를 인가함으로써 전극 표면에 전기 이중층이 형성되고 반대 전하를 갖는 이온이 다공성 전극 표면에 흡착된다. 그리고 인가된 전위를 제거하거나 역 전위를 인가하면 흡착되어 있던 이온이 전극에서 탈착되어 농축수로 배출되며 전극을 재생할 수 있다[9,10]. 한편 CDI의 담수화 성능을 향상시키기 위해 이온교환막(ion-exchange membranes, IEMs)을 다공성 전극과 결합한 membrane CDI (MCDI)이 최근 활발히 연구되고 있다[7,11]. MCDI는 Fig. 1에 도시된 바와 같이 이온교환막이 없는 기존 CDI의 변형으로 다공성 전극 앞에 이온교환막을 배치하여 co-ion이 전극을 떠나 공정의 염 제거 효율을 감소시키는 것을 방지한다. 구체적으로, 음전하를 띠는 전극 앞에 양이온 교환막을 놓고 양전하를 띠는 전극 앞에 음이온 교환막을 놓는다. 이러한 방식으로 counter ion은 전극 안팎으로 자유롭게 이동할 수 있지만, co-ion의 이동은 차단된다. 즉, MCDI에서는 co-ion effect가 최소화될 수 있으므로 염 제거 효율(salt removal efficiency) 및 에너지 효율(energy efficiency)을 크게 향상시킬 수 있다. 그 외에도 MCDI는 CDI와 비교하여 탈착 공정에서 역 전위를 걸어주었을 때 counter ion의 전극 영역을 더 완전히 고갈시켜 이온제거 용량을 증가시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다[10].

한편, 이온교환막은 작용기의 종류에 따라 음이온 교환막(anion-exchange membranes, AEMs)과 양이온 교환막(cation-exchange membranes, CEMs)으로 분류된다. 기본적으로 음이온 교환막은 음이온을 선택적으로 투과시키며, 양이온 교환막은 양이온을 선택적으로 투과시킨다. 음이온 교환막의 작용기로는 $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$ 등이 있고, 양이온 교환막의 작용기로는 $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H^-$ 등이 있다[12]. MCDI를 포함한 전기막 공정(electro-membrane processes)에 사용되기 위해서 이온교환막은 낮은 저항, 높은 이온선택성, 얇은 두께, 함수율, 우수한 기계적 강도 및 높은 화학적 안정성 등을 만족시켜야 한다[13-16]. 또한 상용 이온교환막은 일반적으로 단량체와 고무를 혼합하여 강화지지체에 함침하고 라디칼 중합한 후 후처리를 통하여 이온교환기를 도입하는 페이스트 법(paste method)으로 제조되는데 이 방법은 복잡하고 비용이 많이

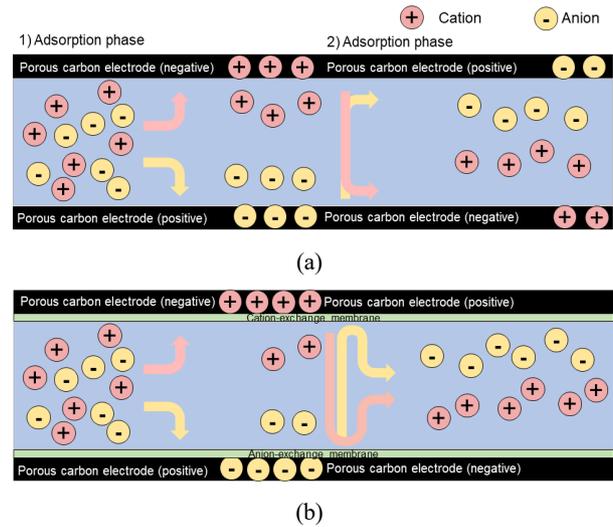


Fig. 1. Ion removal mechanisms of a) CDI and b) MCDI. The introduction of ion-exchange membranes on the surface of porous electrodes lowers the impact of co-ions, and thus results in higher salt removal efficiency[7].

드는 문제점을 가지고 있다. 고가의 상용막은 MCDI 공정의 비용을 크게 증가시킬 수 있어 MCDI 공정의 특성에 맞는 저렴한 이온교환막의 개발이 요구된다. 예를 들어 다공성 고분자 지지체의 기공에 이오노머를 채우는 방식으로 제조되는 세공충진 이온교환막(pore-filled ion-exchange membranes, PFIEMs)은 높은 화학적 안정성, 낮은 전기적 저항 및 저렴한 제조 비용의 장점을 가지고 있어 MCDI를 비롯한 다양한 electro-membrane processes에 활발히 응용되고 있다[17].

MCDI 응용을 위해 Kwak 등[18]은 sodium salt hydrate (NaSS), methacrylic acid (MAA), methyl methacrylate (MMA) 공중합체를 기반으로한 양이온 교환막을 제조하였고, Koo 등[19]은 vinylbenzyl chloride-co-ethylmethacrylate-co-styrene (VBC-EMA-St) 공중합체를 기반으로 음이온 교환막을 제조하고 이를 MCDI에 적용하였다. Zhang 등[20]은 graphene oxide/polyaniline 기반으로 이온교환막을 제조하여 MCDI에 적용한 결과 크게 향상된 염 제거 효율과 흡착 용량을 확인하였다. 또한 Kim 등[13]은 다가 양이온에 대한 높은 선택성 계수를 가진 세공충진 양이온교환막을 개발하였고 이를 MCDI에 적용하여 다가 양이온에 대한 높은 제거 효율을 관찰하였다. 이 밖에도 MCDI의 성능을 향상시키기 위해 다양한 화학적 구조를 갖는 양이온 및 음이온 교환막이 개발되었다[21-23]. 그러나 아직 MCDI 응

Table 1. Basic Characteristics of Reinforcing Materials Used in This Work

Reinforcing materials	Nylon	PEEK	PET	PE
Image (x50, except for PE)				
Thickness (μm)	111.3 \pm 0.47	19.7 \pm 0.47	65.0 \pm 0.82	20.0 \pm 0.21
Mesh size/porosity* (%)	100	80	80	41*
Tensile stress (MPa)	2.70	19.1	8.95	235
Tensile strain (%)	46.9	16.6	32.5	34.2

용을 위한 최적의 막 제조 조건에 대한 정립이 부족한 상황으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 MCDI에 응용하기 위한 이온교환막의 최적 막 제조 인자를 도출하기 위한 연구를 체계적으로 수행하였다. 특히, 이온교환막의 물리/화학적 안정성을 높이기 위해 최적의 지지체를 선정하고 가교도를 조절하여 다양한 특성을 갖는 이온교환막을 제조하였다. 그리고 MCDI 공정 성능과 이온교환막의 성능 인자를 비교하여 최적의 MCDI 성능을 얻기 위한 이온교환막의 제조 조건을 결정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 지지체의 산염기 안정성 평가

나일론(nylon, Ecofriendly life store, China), 폴리에틸렌(polyethylene, PE, W-Scope Korea, Korea), 폴리에테르케톤(polyether ether ketone, PEEK, Sefar, Switzerland) 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET, Sefar, Switzerland) 소재의 지지체를 60°C의 1 M NaOH 및 HCl 용액에 각각 침지시키고 100시간 후에 인장강도를 측정하여 물리적 특성 변화를 측정하였다. Table 1에 본 연구에서 사용된 강화 지지체들의 기본 물성을 정리하여 나타내었다.

2.2. 강화 이온교환막 제조

약 20 μm 두께의 PE 다공성 필름(W-Scope Korea)을 지지체로 사용하여 세공충진 이온교환막(pore-filled ion-exchange membranes, PFIEMs)을 제조하였다. 세공

충진 음이온교환막(pore-filled anion-exchange membrane, PFAEM)을 제조하기 위해 (vinylbenzyl)trimethylammonium chloride (VTAC)와 styrene (Sty)을 단량체로 사용하였으며 이 때 두 단량체의 몰 비율은 1:1로 고정하였고 가교제로 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)는 단량체 용액의 10, 15, 20, 25, 30, 35 wt%로 사용되었다. 광 개시제로 사용된 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide (TPO)는 단량체 용액 중 5 wt%로 첨가되었다. 또한 세공충진 양이온교환막(pore-filled cation-exchange membrane, PFCEM)을 제조하기 위해 단량체인 2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid (AMSA)와 올리고머인 PU640을 혼합하여 사용하였고 이때 두 물질의 몰 비율은 50:3으로 고정하였다. 가교제인 TMPTA는 단량체/올리고머 혼합 용액 중 5, 10, 15, 20, 25, 30 wt%로 첨가되었으며 광 개시제인 TPO는 전체 용액 중 3 wt%로 첨가되었다. 이후 지지체를 상기 용액에 함침시키고 이형 필름 사이에 위치하여 lab-made UV chamber (TL-K 40W/10R, philips, Netherlands)에서 17분 간 광 중합하였다. 제조된 PFAEM과 PFCEM의 화학구조를 Fig. 2에 도시하였으며 제조된 막은 0.5 M NaCl 수용액에서 보관되었다. 또한 이 연구에서 제조된 PFIEM과 특성을 비교하기 위한 상용 CEM과 AEM으로 각각 ASE (Astom Corp., Japan)와 CSE (Astom Corp., Japan)를 사용하였다.

2.3. 이온교환막 특성 평가

지지체 필름과 제조된 PFIEM의 모폴로지 확인을 위해 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM,

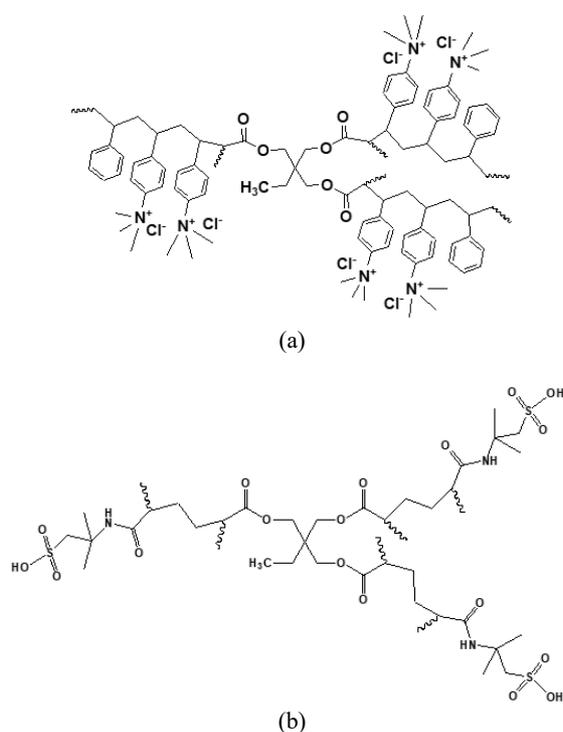


Fig. 2. Chemical structures of (a) anion-exchange polymer and (b) cation-exchange polymer.

TESCAM, Czech) 측정을 하였다.

제조된 PFIEM의 화학 구조는 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, FT/IR-4700, Jasco, Japan) 분석을 통해 확인하였다.

이온교환막의 전기적 저항(electrical resistance, ER)을 측정하기 위해 0.5 M NaCl에 6시간 이상 담가 평형 상태에 도달하도록 하였다. 이후 Lab-made two-point probe clip cell과 임피던스 분석기(potentiostat/galvanostat, SP-150, Bio-Logic Science Instrument, France)를 이용하여 0.5 M NaCl에서 용액의 blank 저항(R_2)을 측정하고 이온교환막을 clip cell 사이에 넣고 이온교환막+용액 저항(R_1)을 측정하였다. 그리고 저항값을 다음 식 (1)에 대입하여 전기적 저항을 계산하였다[24-26].

$$ER = (R_1 - R_2) \times A [\Omega \cdot \text{cm}^2] \quad (1)$$

여기서 A 는 clip cell을 구성하는 백금 전극의 유효 면적이다.

막의 함수율(water uptake, WU)을 측정하기 위해서 이온교환막의 샘플을 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기로 자르고 증류수

에 평형 상태가 될 때까지 담가두었다. 이어 표면의 수분을 필터페이퍼로 제거한 후 젖은 무게(W_{wet})를 측정하였고, 60°C 오븐에서 6시간 이상 건조 후 마른 무게(W_{dry})를 측정하였다. 함수율은 다음 식 (2)로부터 계산되었다[24-26].

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 [\%] \quad (2)$$

제조된 막의 이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)을 측정하기 위해 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기의 막 시료를 준비하였다. 음이온 교환막의 경우 시료를 0.5 M NaCl 용액에 6시간 이상 담가 놓아 이온교환기가 Cl^- 로 치환되어 평형 상태에 도달하도록 한 뒤 증류수로 여러 차례 세척하고 막 표면의 수분을 필터 페이퍼로 제거하였다. 그 후 0.25 M Na_2SO_4 수용액에 6시간 이상 담가 놓아 이온교환기의 Cl^- 가 SO_4^{2-} 로 치환되도록 하였고 K_2CrO_4 지시약과 0.01 M AgNO_3 수용액을 적정액으로 사용한 은법 적정을 통해 용액에 존재하는 Cl^- 의 양을 측정하였다. 양이온 교환막의 경우 시료를 0.5 M HCl 용액에 6시간 이상 담가 놓아 이온교환기가 H^+ 로 치환되어 평형 상태에 도달하도록 한 뒤 증류수로 여러 차례 세척하고 막 표면의 수분을 필터 페이퍼로 제거하였다. 그 후 0.5 M NaCl 수용액에 6시간 이상 담가 이온교환기가 H^+ 에서 Na^+ 로 치환되도록 하였고 페놀프탈레인 지시약과 0.01 M NaOH 수용액을 적정용액으로 사용하는 산-염기 적정을 통해 용액에 존재하는 H^+ 의 양을 측정하였다. 최종적으로 측정값을 식 (3)에 대입하여 시료의 이온교환용량을 계산하였다[24-26].

$$IEC = \frac{V \times C}{W_{dry}} \left[\frac{\text{meq.}}{\text{g}} \right] \quad (3)$$

여기서 V 는 용액의 부피이고 C 는 적정을 통해 측정된 이온의 농도이다.

이온교환막의 이온수송수(transport number, 음이온은 t_- , 양이온은 t_+)는 전통적인 *emf* 방법으로 결정되었으며 2-compartment diffusion cell (유효면적 = 0.785 cm^2 ; 각각 셀의 부피 = 230 ml)에서 한 쌍의 Ag/AgCl 기준 전극을 이용하여 막 전위를 측정하고 다음 식 (4)와 (5)를 통해 계산되었다[24-26].

$$E_m = \frac{RT}{F} (2t_+ - 1) \ln \frac{C_L}{C_H} \quad (4)$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad (5)$$

여기서 E_m 은 측정된 막 전위, R 은 기체상수, T 는 절대 온도, F 는 Faraday 상수, 그리고 C_L 과 C_H 는 NaCl 용액의 농도(각각 1 mM과 5 mM)이다.

전류-전압 곡선(I - V curve)의 측정은 한 쌍의 Ag/AgCl 기준 전극과 두 개의 Ag/AgCl 플레이트가 장착된 2-compartment diffusion cell을 사용하여 실온에서 0.025 M NaCl 용액에서 측정되었다. I - V curve의 측정을 위해 potentiostat/galvanostat을 사용하여 2 mV/s의 속도로 0~5 V의 전위를 셀에 인가하였다.

2.4. CDI 탈염 성능 평가

Fig. 3에 탈염 실험을 위한 CDI 시스템 및 셀 구성의 개략도를 나타내었다. 다공성 탄소 전극(유효면적 $10 \times 10 \text{ cm}^2$)은 Siontech (Korea) 사로부터 제공받았다. 스페이서의 두께는 2 mm였고 용액은 연동 펌프를 이용하여 20 ml/min의 유속으로 공급되었다. 실험에서는 potentiostat/galvanostat을 이용하여 흡착/탈착에 1.5/0 V의 고정 전위를 인가하고 흡착 및 탈착 시간을 3분씩 진행하였다. 유입수로는 200 mg/L NaCl을 사용하였다. 유출수의 pH와 전도도를 측정하기 위한 프로브를 CDI 셀의 유출구에 배치하였고 염 제거 효율은 용액 전도도를 측정하여 다음 식 (6)을 통해 계산하였다[14].

$$\eta(\%) = \frac{\sigma_o - \sigma_e}{\sigma_o} \times 100 \quad (6)$$

여기서 σ_o 와 σ_e 는 각각 유입수 및 유출수의 이온 전도도를 나타낸다. 또한 CDI 셀의 체적 에너지 소비 (E_v)는 다음 식 (7)로부터 계산되었다[27].

$$E_v = \frac{E_{ads} \int_0^{t_{ads}} I_{ads} dt + E_{des} \int_0^{t_{des}} I_{des} dt}{V} \quad (7)$$

여기서 E , I , t 는 각각 인가된 전압(V), 전류(A), 그리고 시간(s)이다. V_{total} 은 충방전 주기당 생산되는 처리수의 총 부피(m^3)이다. 아래 첨자 ads와 des는 각각 흡착과 탈착 단계를 나타낸다. MCDI 실험을 위해 다공성 탄소

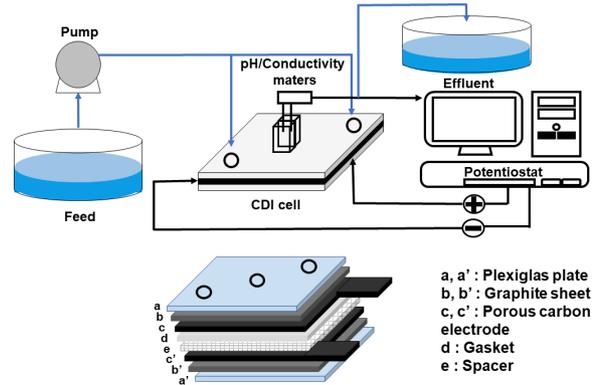


Fig. 3. Schematic diagram of the CDI system and the cell configuration for desalination experiments.

전극 앞에 이온교환막을 배치하고 성능을 비교하기 위한 기준 음이온 교환막과 양이온 교환막으로 각각 상용막인 ASE (Astom Corp., Japan)와 CSE (Astom Corp., Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지지체의 산-염기 안정성 평가

먼저 다양한 지지체의 고온 용액 함침 테스트 전후의 인장강도를 측정하여 산-염기 안정성을 평가하였으며 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 도시하였다. 실험 결과, 나일론과 폴리에틸렌으로 제조된 지지체가 상대적으로 좋은 산-염기 안정성을 나타내었다. 이러한 지지체의 고온 산-염기 안정성은 재료적인 특성에도 영향을 받지만 woven fabric (nylon, PEEK, PET)인지 또는 다공성 필름(PE)인지, 즉 형태에 따라서도 다른 영향을 받을 수 있다. 결과적으로 PE 다공성 필름이 다른 고분자 재료의 woven fabric 지지체들에 비해 매우 우수한 초기 toughness를 나타내었으며 고온 산-염기 안정성 평가 이후에도 가장 낮은 인장강도의 변화율을 나타냄을 확인하였다. MCDI 공정은 비교적 다른 electro-membrane 공정들에 비해 산-염기 영향도가 낮을 수 있으나 원수의 조건에 따라 큰 영향을 받을 수 있으며 또한 장기 안정성 측면에서도 산-염기 안정성이 높은 지지체를 선택하는 것이 바람직하다. 또한, 얇은 두께의 지지체로 막을 제작하여 막의 두께를 줄이면 막의 면 저항을 감소시킬 수 있어 MCDI의 전력소모를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 이상과 같은 종합적인 검토를 통해 본 연구에서는 MCDI용 이온교환막 제조를 위한 지지

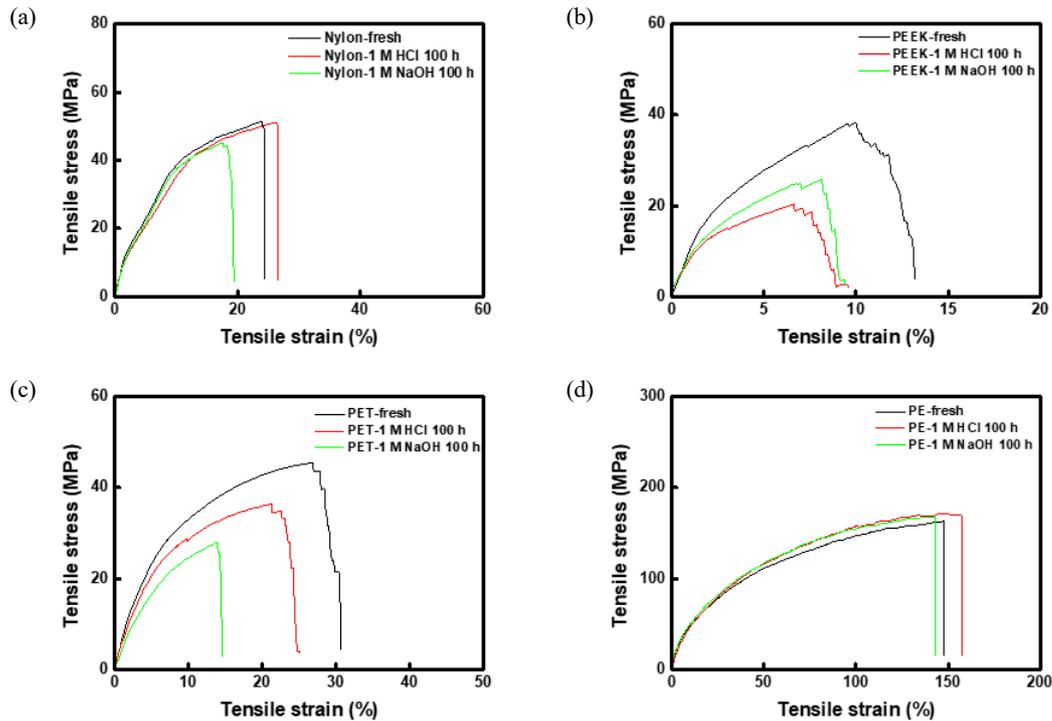


Fig. 4. Tensile stress-strain curves of the reinforcing materials: (a) Nylon, (b) PEEK, (c) PET, and (d) PE.

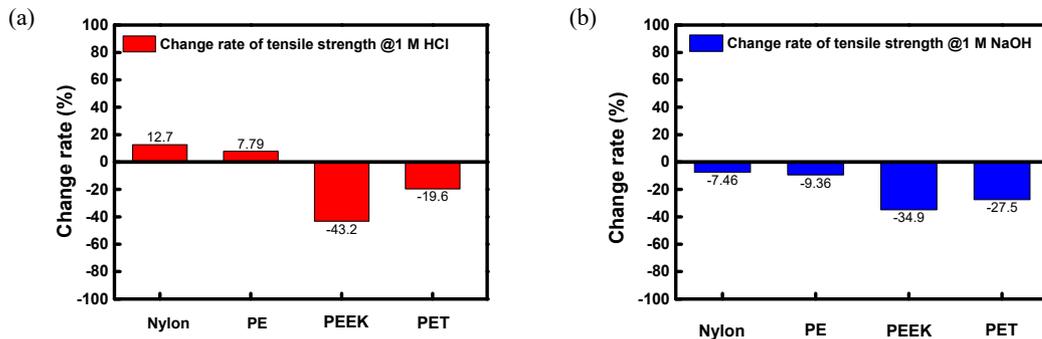


Fig. 5. Change rates of tensile strength of the substrates before and after acid-base soaking tests at a high temperature: (a) alkaline and (b) acidic conditions.

체로 약 20 μm 두께의 PE 다공성 필름을 선정하였다.

3.2. 막 특성 평가

PE 다공성 필름을 지지체로 이용하여 제조된 세공충진 이온교환막의 표면 형태 및 기공의 충진을 FE-SEM 분석으로 확인하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 PE 다공성 지지체의 기공이 막 제조 후 음이온교환 고분자(PFAEM) 및 양이온교환 고분자(PFCEM)에 의해 완전히 충진이 되었고 결과적으로 매끄러운 표면 형태를 관찰할 수 있었다[28].

Fig. 7에 제조된 세공충진 이온교환막의 기계적 물성

을 나타내는 stress-strain curves를 상용막 및 지지체 데이터와 함께 비교 도시하였다. PFAEM과 PFCEM 모두 얇은 막 두께에도 불구하고 상용막에 비해 높은 인장강도를 나타냄을 확인할 수 있었으며 이는 근본적으로 막 제조에 사용된 지지체의 우수한 기계적 강도에 기인한 결과임을 알 수 있다. 또한 가교제의 함량이 증가함에 따라 막의 toughness는 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 세공충진 이온교환막의 기계적 물성은 제막에 사용된 지지체와 세공에 충진된 이온노머의 가교도에 의해 크게 좌우됨을 의미한다.

Fig. 8에 다공성 폴리에틸렌 지지체 및 제조된 세공

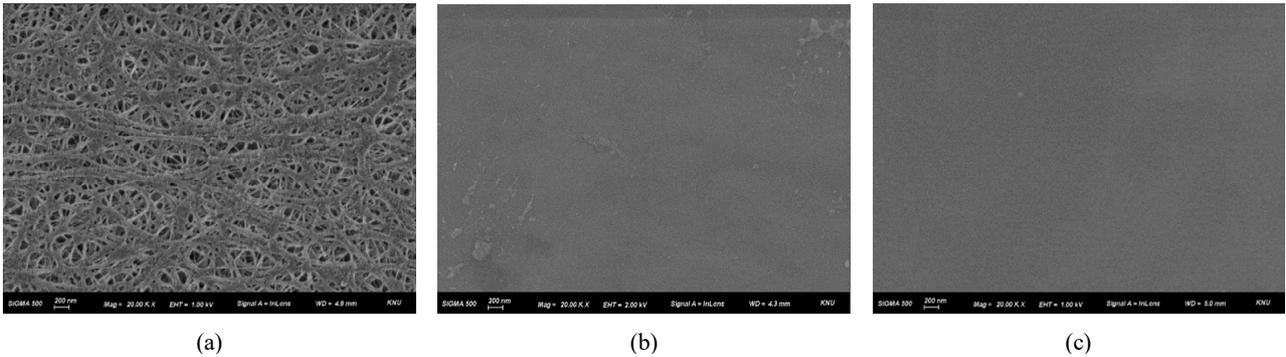


Fig. 6. FE-SEM images of the surfaces: (a) PE substrate, (b) PFAEM, and (c) PFCEM.

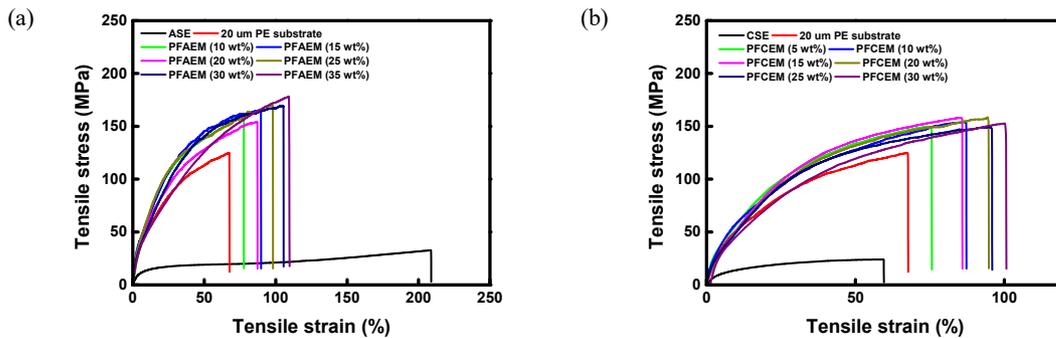


Fig. 7. Tensile stress-strain curves of the commercial membranes, PE substrate, and PFIEMs: (a) AEMs and (b) CEMs.

충진 이온교환막의 FT-IR 스펙트라를 나타내었다. PFAEM의 FT-IR 스펙트라에서 975, 890, 830 m^{-1} 에서 4차 암모늄기에 해당하는 흡수 밴드가 확인되었으며 [29-31] 1722 cm^{-1} 에서 C=O 결합에 할당된 흡수 밴드가 관찰되었다[32]. 그리고 PFCEM의 FT-IR 스펙트라에서 sulfonic acid group에 해당하는 흡수 밴드가 1037 cm^{-1} 에서 관찰되었고, S=O 신축 진동에 해당하는 피크도 1370과 1163 cm^{-1} 에서 확인되었다[15,28]. 상기 결과로부터 PE 지지체의 세공에 음이온 및 양이온 교환 고분자가 성공적으로 *in-situ* 합성되어 충진되어 있음을 확인하였다.

상용막과 제조된 PFIEMs의 다양한 특성 인자를 Table 2에 정리하였다. PFIEMs는 가교제인 TMPTA의 함량에 따라 제조되었다. 또한, Fig. 9에 TMPTA의 함량과 막의 특성 인자 간의 상관성을 그래프로 나타내었다. 즉, 가교제의 함량이 증가함에 따라 IEC는 감소하는 경향을 나타내었으며 이에 따라 전기적 저항은 증가하고 함수율은 감소하는 결과를 확인할 수 있다[15,24]. 전반적으로 상용막에 비해 낮은 IEC를 가지고 있음에도 얇은 막 두께로 인해 상대적으로 낮은 전기적 저항을

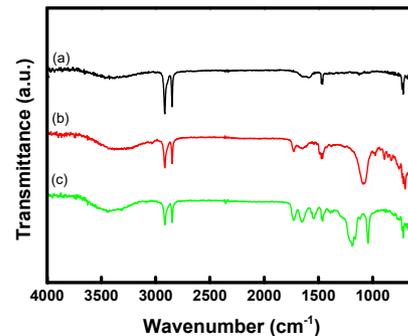


Fig. 8. FT-IR spectra of (a) PE substrate, (b) PFAEM-2, and (c) PFCEM-2.

나타내었다. 이온교환막의 선택투과성을 나타내는 이온수송수는 가교제의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 전반적으로 볼 때 제조된 PFIEMs는 다양한 탈염 및 에너지 변환 공정에 사용될 수 있는 적절한 특성 범위 내에 있음을 알 수 있다.

3.3. MCDI 성능 평가

Fig. 10은 CDI와 서로 다른 이온교환막을 적용한

Table 2. Various Properties of Commercial and Pore-Filled Ion-Exchange Membranes

Membrane	Thickness (μm)	WU (%)	IEC (meq./g)	σ (mS/cm)	MER ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Transport number (-)
ASE (Astom Co.)	150	21.7	2.03	5.667	2.70	0.990
CSE (Astom Co.)	157	38.7	2.43	8.612	1.73	0.985
PFAEM-1 (TMPTA 10 wt%)	21.7	26.7	2.05	4.375	0.49	0.975
PFAEM-2 (TMPTA 15 wt%)	21.7	23.5	1.75	3.050	0.71	0.979
PFAEM-3 (TMPTA 20 wt%)	22.2	21.2	1.51	2.408	0.91	0.979
PFAEM-4 (TMPTA 25 wt%)	21.3	15.9	1.37	1.612	1.32	0.985
PFAEM-5 (TMPTA 30 wt%)	21.7	13.3	1.26	1.363	1.59	0.987
PFAEM-6 (TMPTA 35 wt%)	20.7	12.5	1.11	1.006	2.08	0.987
PFCEM-1 (TMPTA 5 wt%)	20.3	36.5	1.61	3.399	0.60	0.971
PFCEM-2 (TMPTA 10 wt%)	20.0	33.5	1.45	3.099	0.64	0.974
PFCEM-3 (TMPTA 15 wt%)	20.0	29.0	1.27	2.812	0.71	0.976
PFCEM-4 (TMPTA 20 wt%)	20.7	23.8	1.07	2.640	0.78	0.983
PFCEM-5 (TMPTA 25 wt%)	20.3	17.0	0.87	2.456	0.83	0.985
PFCEM-6 (TMPTA 30 wt%)	20.7	15.6	0.78	2.376	0.87	0.985

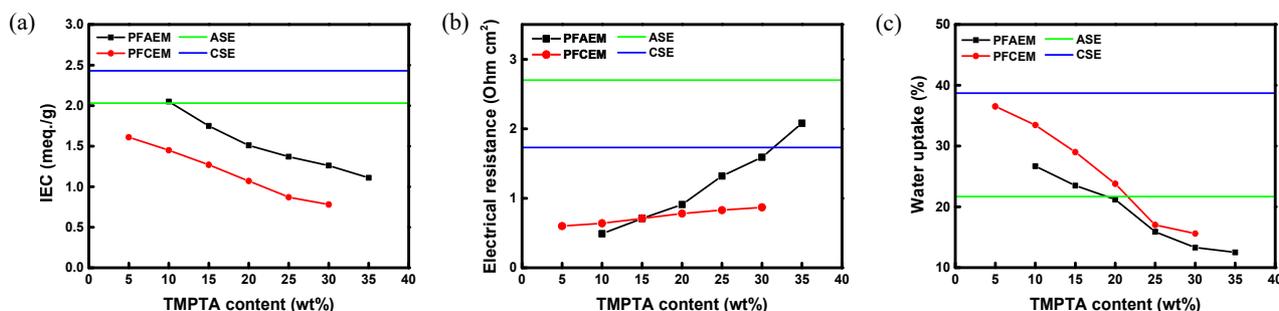


Fig. 9. Correlations between the TMPTA content and various membrane characteristics: (a) IEC, (b) Electrical resistance, and (c) Water uptake.

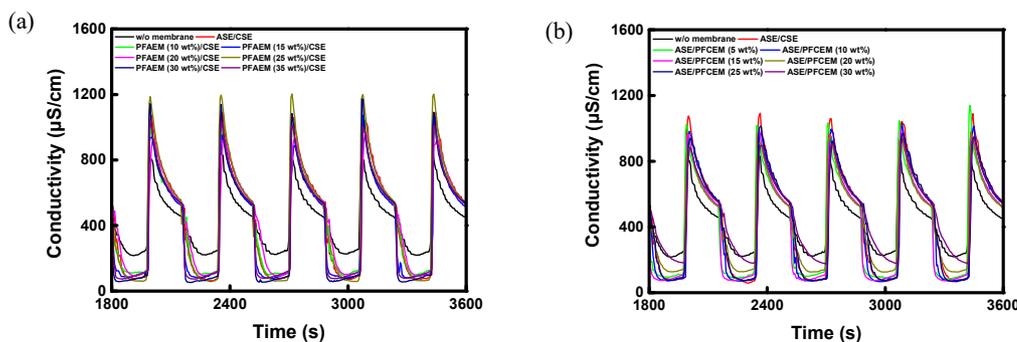


Fig. 10. Time-course changes in the effluent conductivity data of CDI and MCDIs employing different IEMs: (a) PFAEMs and (b) PFCEMs.

MCDI의 유출수 전도도의 시간 경과 변화를 나타내고 있다. 이온의 가역적인 흡착과 탈착은 시간에 따른 용액

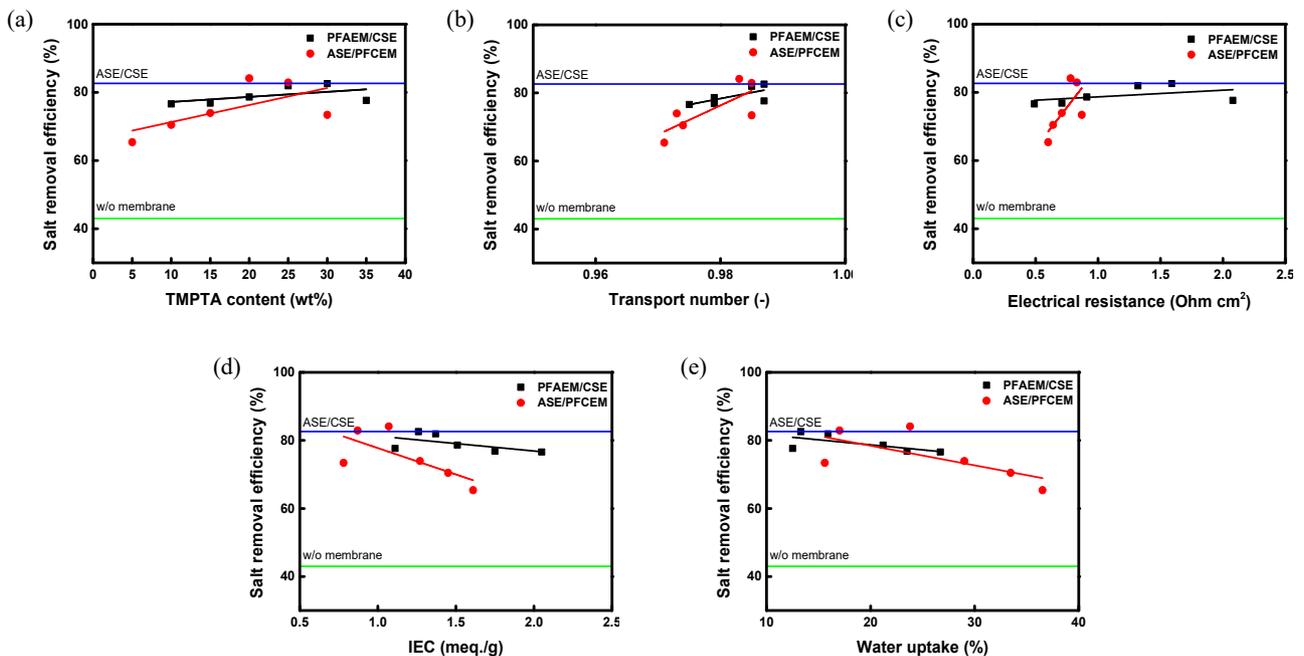
전도도의 변화로부터 확인하였으며 이로부터 계산된 염 제거 효율과 체적 에너지 소비값을 Table 3에 요약

Table 3. Salt Removal Efficiency and Volumetric Energy Consumption of CDI and MCDI Employing Different IEMs

Membrane	η (%)	E_v (kwh/m ³)
CDI	43.0	0.173
MCDI (ASE/CSE)	82.6	0.122
MCDI (PFAEM-1/CSE)	76.6	0.113
MCDI (PFAEM-2/CSE)	76.8	0.118
MCDI (PFAEM-3/CSE)	78.6	0.119
MCDI (PFAEM-4/CSE)	81.9	0.122
MCDI (PFAEM-5/CSE)	82.6	0.125
MCDI (PFAEM-6/CSE)	77.6	0.127
MCDI (ASE/PFCM-1)	65.4	0.114
MCDI (ASE/PFCM-2)	70.5	0.118
MCDI (ASE/PFCM-3)	73.9	0.121
MCDI (ASE/PFCM-4)	84.1	0.123
MCDI (ASE/PFCM-5)	82.9	0.125
MCDI (ASE/PFCM-6)	73.4	0.129

하였다. CDI와 비교하여 MCDI의 염 제거 효율이 크게 향상됨을 알 수 있다. 최적 조건으로 제조된 PFIEMs (즉, PFAEM-5 and PFCM-4)를 적용한 MCDI는 상용

막을 적용한 경우와 비교하여 동등 수준의 염 제거 효율과 체적 에너지 소비를 나타내었다. 본 연구에서는 single cell로 실험했기 때문에 시료 간 체적 에너지 소비의 차이가 크지 않았지만 모듈의 경우 전극과 막의 개수가 증가함에 따라 낮은 막 저항을 가지고 있는 PFIEMs를 적용함으로써 상용막 대비 MCDI의 에너지 소모량을 크게 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다 [14,16,33]. 또한, MCDI의 염 제거 효율과 다양한 막 특성 인자와의 상관성을 나타내는 그래프를 Fig. 11에 나타내었다. PFAEM과 PFCM 모두 가교도가 증가함에 따라 염 제거 효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 가교도가 증가할수록 IEC 및 함수율은 감소하게 되며 결과적으로 막의 이온수송능은 증가하게 된다. 따라서 막의 이온수송능이 염 제거 효율과 직접적인 상관성을 가지며 이에 가장 큰 영향을 미치는 특성 인자임을 알 수 있다. 즉, 막의 이온 선택 투과성이 증가할수록 탄소 전극에 불필요한 이온의 흡착을 방지함으로써 탈염 효율을 향상시킬 수 있음을 의미한다. 그러나 이 경우 동시에 IEC 및 함수율의 감소로 막의 전기적 저항은 증가할 수 있으며 따라서 이 세 가지 인자를 동시에 고려하여 최적의 이온교환막 제조 조건을 결정해야 한다.

**Fig. 11.** Correlations between the salt removal efficiency and various membrane characteristics: (a) TMPTA content, (b) Transport number, (c) Electrical resistance, (d) IEC, and (e) Water uptake.

4. 결 론

본 연구에서는 MCDI의 탈염 성능을 향상시키기 위한 얇은 강화 이온교환막의 제조 인자에 대해 조사하였다. 먼저 강화 막 제조에 적합한 지지체를 고온 산-염기 안정성 및 기계적 물성 측정을 통해 선정하였다. 실험 결과, 다공성 필름을 지지체로 사용하는 경우 강화 막의 두께를 얇게 하며 우수한 물리적 강도를 얻는데 woven fabric 지지체 보다 유리함을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 가장 우수한 기계적 물성 및 산-염기 안정성을 나타낸 약 20 μm 두께의 PE 다공성 필름을 지지체로 사용하여 PFIEMs를 제조하였다. 특히 가교제인 TMPTA의 함량을 변화시키며 PFIEMs를 제조하였으며 TMPTA의 함량과 막의 특성 인자 간의 상관성을 확인하였다. 제조된 PFIEMs는 상용막 대비 현저히 낮은 전기적 저항을 나타내며 종합적으로 판단할 때 다양한 탈염 및 에너지 변환 공정에 사용될 수 있는 우수한 성능을 갖추고 있음을 확인하였다. 또한, MCDI에 적용한 결과 상용막을 사용한 경우와 비교하여 동등 수준의 염 제거 효율과 체적 에너지 소비를 나타냄을 확인할 수 있었다. 한편, MCDI의 염 제거 효율과 다양한 막 특성 인자와의 상관성을 확인한 결과 막의 이온 선택 투과성이 탈염 효율에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 결론적으로 막의 가교도를 조절하여 막의 전기적 저항이 많이 증가하지 않는 범위에서 이온 선택 투과성을 최대화하는 것이 MCDI의 성능 향상을 위해 가장 바람직한 막 제조 조건임을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 2023년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 산업기술평가관리원의 지원(No. 20010491), KIER 주요사업의 지원(No. C2-2473), 그리고 환경부 및 한국환경산업기술원의 2023년도 녹색융합 전문인력양성 지원사업을 통해 수행되었음.

Reference

1. M. M. Mekonnen and A. Y. Hoekstra, "Four billion people facing severe water scarcity", *Sci. Adv.*, **2**, e1500323 (2016).
2. R. Zhao, S. Porada, P. M. Biesheuvel, and A. van der Wal, "Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis", *Desalination*, **330**, 35 (2013).
3. R. Rautenbach and K. VoBenkaul, "Pressure driven membrane processes-the answer to the need of a growing world population for quality water supply and waste water disposal." *Sep. Purif. Technol.*, **22**, 193 (2001).
4. T. Xu and C. Huang, "Electrodialysis-based separation technologies: A critical review". *AIChE J.*, **54**, 3147 (2008).
5. S. Jamaly, N. Darwish, I. Ahmed, and S. Hasan, "A short review on reverse osmosis pretreatment technologies", *Desalination.*, **354**, 30 (2014).
6. Y. Ghalavand, M. S. Hatamipour, and A. Rahimi, "A review on energy consumption of desalination processes", *Desalination Water Treat.*, **54**, 1526 (2015).
7. J. Choi, Pema Dorji, H. K. Shon, and S. K. Hong, "Applications of capacitive deionization: Desalination, softening, selective removal, and energy efficiency". *Desalination*, **449**, 118 (2019).
8. S. Porada, R. Zhao, A. Van Der Wal, V. Presser, and P. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization", *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 1388 (2013).
9. Yu. M. Volkovich, "Capacitive deionization of water (A review)", *Russ. J. Electrochem.*, **56**, 18 (2020).
10. P. M. Biesheuvel and A. Van Der Wal, "Membrane capacitive deionization", *J. Membr. Sci.*, **346**, 256 (2010).
11. R. McNair, G. Szekely, and R. A. W. Dryfe, "Ion-exchange materials for membrane capacitive deionization", *ACS ES&T Water.*, **2**, 217 (2021).
12. H. Strathmann, "Ion-exchange membrane separation processes", Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2004).
13. D.-H. Kim and M.-S. Kang, "Pore-filled ion-exchange membranes with optimal cross-linking de-

- gress for efficient membrane capacitive deionization”, *Macromol. Res.*, **28**, 1268 (2020).
14. G. Tian, L. Liu, Q. Meng, and B. Cao, “Preparation and characterization of cross-linked quaternised polyvinyl alcohol membrane/activated carbon composite electrode for membrane capacitive deionization”, *Desalination.*, **354**, 107 (2014).
 15. K. S. Jeong, W. C. Hwang, and T. S. Hwang, “Synthesis of an aminated poly(vinylidene fluoride-g-4-vinyl benzyl chloride) anion exchange membrane for membrane capacitive deionization (MCDI)”, *J. Membr. Sci.*, **495**, 316 (2015).
 16. J. Chang, K. Tang, H. Cao, Z. Zhao, C. Su, Y. Li, F. Duan, and Y. Sheng, “Application of anion exchange membrane and the effect of its properties on asymmetric membrane capacitive deionization”, *Sep. Purif. Technol.*, **207**, 387 (2018).
 17. T. Yamaguchi, H. Zhou, S. Nakazawa, and N. Hara, “An extremely low methanol crossover and highly durable aromatic pore-filling electrolyte membrane for direct methanol fuel cells”, *Adv. Mater.*, **19**, 592 (2007).
 18. 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).
 19. J. S. Koo, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, “Synthesis and properties of nonfluoro aminated poly(vinylbenzyl chloride-co-ethyl methacrylate-co-styrene) anion exchange membranes for MCDI process”, *Polymer.*, **36**, 564 (2012).
 20. Y. Zhang, L. Zou, Y. Wimalasiri, J. Y. Lee, and Y. Chun, “Reduced graphene oxide/polyaniline conductive anion exchange membranes in capacitive deionisation process”, *Electrochim. Acta.*, **182**, 383 (2015).
 21. V. M. Palakkal, J. E. Rubio, Y. J. Lin, and C. G. Arges, “Low resistant ion-exchange membranes for energy efficient membrane capacitive deionization”, *ACS Sustain. Chem.*, **6**, 13788 (2018).
 22. Y. Zhang, P. Srimuk, M. Aslan, M. Gallei and V. Presser. “Polymer ion-exchange membranes for capacitive deionization of aqueous media with low and high salt concentration”, *Desalination.*, **479**, 114331 (2020).
 23. X. Zhang and D. Reible “Exploring the function of ion-exchange membrane in membrane capacitive deionization via a fully coupled two-dimensional process model”, *Desalination.*, **417**, 87 (2017).
 24. H.-N. Moon, H.-B. Song, and M.-S. Kang, “Thin reinforced ion-exchange membranes containing fluorine moiety for all-vanadium redox flow battery”, *Membranes.*, **11**, 867 (2021).
 25. H.-B. Song, J.-H. Park, J.-S. Park, and M.-S. Kang, “Pore-filled proton-exchange membranes with fluorinated moiety for fuel cell application”, *Energies.*, **14**, 4433 (2021).
 26. D.-H. Kim and M.-S. Kang, “Pore-filled anion-exchange membranes with double cross-linking structure for fuel cells and redox flow battery”, *Energies.*, **13**, 4761 (2020).
 27. K. Jeong, N. Yoon, S. Park, M. Son, J. Lee, and J. Park, “Optimization of a nanofiltration and membrane capacitive deionization (NF-MCDI) hybrid system: Experimental and modeling studies”, *Desalination.*, **493**, 114658 (2020).
 28. D.-H. Kim, Y.-E. Choi, J.-S. Park, and M.-S. Kang, “Capacitive deionization employing pore-filled cation-exchange membranes for energy-efficient removal of multivalent cations”, *Electrochim. Acta.*, **295**, 164 (2019).
 29. S. Lee, H. Lee, T.-H. Yang, B. Bae, N. A. T. Tran, Y. Cho, N. Jung, and D. Shin “Quaternary ammonium-bearing perfluorinated polymers for anion exchange membrane applications”, *Membranes.*, **10**, 306 (2020).
 30. S. Ghosh, K. Dhole, M. K. Tripathy, R. Kumar, and R. S. Sharma, “FTIR spectroscopy in the characterization of the mixture of nuclear grade cation and anion exchange resins”, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **304**, 917 (2015).
 31. Y. A. Y. A. Mohammed, F. Ma, L. Liu, C. Zhang, H. Dong, Q. Wang, X. Xu, and A. A. Al-Wahbi,

- “Preparation of electrospun polyvinylidene fluoride/amidoximized polyacrylonitrile nanofibers for trace metal ions removal from contaminated water”, *J. Porous Mater.*, **28**, 383 (2021).
32. T. J. Zimudzi and M. A. Hickner “Signal enhanced FTIR analysis of alignment in NAFION thin films at SiO₂ and Au interfaces”, *ACS Macro Lett.*, **5**, 83 (2015).
33. Q. Qiu, J.-H. Cha, Y.-W. Choi, J.-H. Choi, J.-H. Shin, and Y.-S. Lee, “Preparation of polyethylene membranes filled with crosslinked sulfonated polystyrene for cation exchange and transport in membrane capacitive deionization process”, *Desalination*, **417**, 87 (2017).