

## 전해질용액에서의 다공성 음이온교환막을 통한 막전위

### Membrane Potential across Porous Anion-Exchange Membranes in Electrolyte Solution

유 동 석, 이 광 래

Ryotaro Kiyono\*, Masayasu Tasaka\*

강원대학교 공과대학 화학공학과

\*신슈(信州)대학 공학부 물질공학과

#### 1. 서론

최근의 이온교환막은 종래의 양이온교환막의 표면에 polycation 등의 얇은 층을 덧붙인 다층막(multi-layer membrane)의 형태가 많이 이용되고 있으며, 정전기적 반발력의 차 등을 이용하여 원자가가 다른 이온들간의 투과성에 차를 부여하기 위하여 이용되고 있다. 이 때문에 polycation막을 통한 1가 이온과 2가 이온의 투과성을 연구하는 것은 우수한 이온교환막을 제작하는것 이상으로 중요하다.

본 연구에서는 고정전하농도(fixed charge density,  $\phi X$ )가 낮은 다공성 저전하음이온교환막을 제작하여, 양측에 대이온(counterion)은 같고 복이온(co-ion)이 다른 전해질용액을 두었을 경우에 관찰되는 막전위를 측정하였다. 이를 토대로 음이온교환막을 통한 막전위의 농도의존성에 관하여 검토하였으며, 비평형열역학(non-equilibrium thermodynamics)에 기초한 이론적 모델을 도입하여 실험치와 비교, 해석하였다.

#### 2. 이론

이와 같은 계에서의 막전위 ( $\Delta\psi$ )는 막계면에서의 Donnan전위( $\Delta\psi(0, \delta)$ )와 막내에서의 확산전위( $\Delta\bar{\psi}$ )의 합으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta\psi &= \Delta\psi(0, \delta) + \Delta\bar{\psi} \\ &= \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{a_3(0) \cdot \bar{a}_3(\delta)}{a_3(0) \cdot a_3(\delta)} \right\} + \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{l_1 \bar{c}_1(0) + l_3 \bar{c}_3(0)}{l_2 c_2(\delta) + l_3 c_3(\delta)} \right\} \end{aligned}$$

여기서,  $a$ 는 활동도(activity),  $c$ 는 농도,  $l$ 은 막 내부에서의 이온의 이동도(mobility)를 나타내며, 첨자 1, 2, 3은 각각  $K^+$ ,  $(1/2)Ca^{2+}$  또는  $(1/2)Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ 에 대응한다. 수율(transport number,  $t$ )의 측정으로부터 본 연구에서 제작하여 사용한 막은 1가 양이온에 비하여 2가 양이온의 투과성이 매우 작음을 알 수 있었다. 따라서, 막 내부의 이온의 이동도는 수종의 이온의 이동도( $l^0$ )와 비이상성계수(non-ideality coefficient,  $\alpha$ )를 이용하여 다음과 같이 정의하였다.

$$l_1 = l_1^0, \quad l_2 = \alpha l_2^0, \quad l_3 = l_3^0 \quad (0 < \alpha \leq 1)$$

### 3. 실험

poly(vinylalcohol)과 약염기성 고분자인 poly(ethyleneimine)으로부터 고정전하농도가 낮은 음이온교환막을 제작하여, 막의 양측에 서로 다른 종류의 전해질용액을 놓았을 경우에 관찰되는 막전위를 측정하였다(KCl/(1/2)CaCl<sub>2</sub> or (1/2)MgCl<sub>2</sub>). 제작된 음이온교환막의 두께는 0.027 cm, 유효면적은 0.79 cm<sup>2</sup>, 함유율(water content)은 1.02 g water / g dry membrane이었다.

### 4. 결과

polycation 막을 통한 1가 양이온(K<sup>+</sup>)과 2가 양이온(Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)간의 투과선택도를 살펴보기 위하여 저전하 음이온교환막을 제작하여 막전위를 측정하였다. 제작된 음이온교환막의 고정전하농도는  $7.28 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ 로 매우 낮았으며, 모든 농도범위에서 1가 양이온의 투과선택도가 2가 양이온보다 높았다.

측정된 막전위는 고려된 모든 전해질용액계에서 최대치를 갖은 bell type을 보였으며, 도입한 이론모델에 의한 결과는 실험결과와 비교적 잘 일치하였다.

본 연구에서 얻은 단독이온활동도계수 ( $\gamma_i$ ) 값을 Debye-Hückel식으로부터 이론적으로 얻은 값과 비교한 결과, 1가 양이온의 편차(K<sup>+</sup>; 1.37%)보다 2가 양이온의 편차(Ca<sup>2+</sup>; 33.68%, Mg<sup>2+</sup>; 32.07%)가 더욱 큰 것을 알 수 있었다.

### 5. 참고문헌

- 1) D.-S. Yoo, R. Kiyono, and M. Tasaka, "Membrane Potential across Porous Anion-Exchange Membranes Separating Two Solutions with A Common Counterion and Two Different Co-Ions", submitted to Bull. of Chem. Soc. Jpn. (1997).
- 2) M. Tasaka, S. Iwaoka, K. Yamagishi and Y. Ikeda, "Dependence of Bi-Ionic Potential across membranes on salt concentration", J. of Membr. Sci., **24**, 29 (1985).