

Pore-filled PVDF 이온교환막의 제조 및 응용

박 병 규 · 홍 병 표 · 여 광 수 · 윤 무 홍 · 변 홍 식[†] · 강 남 주*

계명대학교 공과대학 화학시스템공학과, *부성화학주식회사
(2004년 3월 2일 접수, 2004년 3월 24일 채택)

Preparation and Application of Pore-filled PVDF Ion Exchange Membranes

Byung-Kyu Park, Byung-Pyo Hong, Kwang-Soo Yeo, Moo-Hong Yun, Hong-Sik Byun[†], and Nam-Joo Kang*

Department of Chemical System Technology, Keimyung University

*Busung Chemical Inc. Ltd. Daegu, Korea

(Received March 2, 2004, Accepted March 24, 2004)

요 약: 본 연구에서는 비대칭 polyvinylidene fluoride (PVDF)막을 기질막으로 하여 pore-filled 이온교환막을 제조하였다. 먼저 다공성 PVDF막의 기공에 80%의 chloromethylate aryl ring을 가지고 있는 poly(vinylbenzyl chloride) (PVBCl)과 1,4- diaminobicyclo[2,2,2]octane (DABCO)을 tetrahydrofuran (THF)와 dimethylformamide (DMF)가 8:2로 혼합된 용액에 녹여서 채워 넣고 겔화시킨 후, 남아 있는 chloromethyl group에 trimethylamine (TMA, 40 wt% in water)을 이용하여 양이온 암모늄 site를 형성시키면 pore-filled 음이온교환막이 형성된다. 이와 같이 2단계의 제조 방식으로 제조된 pore-filled 막은 크기의 변화가 없으며, 가교도의 조절로써 최종 막의 특성이 간단하게 조절되는 것을 보여주었다. SEM과 AFM의 표면촬영의 결과로부터 기질막의 기공 내에 고분자겔의 존재를 확인하였다. 투과도와 배제율에 많은 영향을 미치는 용매를 조사한 결과 tetrahydrofuran (THF)만을 사용하여 제조한 막보다 THF와 DMF를 함께 사용할 때 더 우수한 막이 제조되었다. 제조된 최종 막의 수투과도 조사결과, 가교도 10% 막의 경우 아주 낮은 압력에서(100 Kpa) 전형적인 한외여과막의 투과도(8~10 kg/m²hr)를 보여주었으며 배제율 또한 우수한 결과(55~60%)를 보여주었다. 압력에 대한 pore-filled 이온교환막의 성능을 관찰한 결과 압력이 증가할수록 투과도와 배제율은 함께 증가하였다.

Abstract: In this study, the pore-filled ion-exchange membranes were prepared by using the asymmetric PVDF membrane as a nascent membrane. First, the solution of PVBCl having the chloromethylate aryl ring of 80 percents and DABCO was made with the mixed solvent of THF and DMF (8:2). These mixed solution was then, filled in the pores of PVDF membrane, and left for a day to complete the gelation. Finally the pore-filled anion-exchange membrane is obtained followed by the amination of the remaining chloromethyl groups with trimethylamine (TMA, 40 wt% in water) forming the positive ammonium ion sites. This 2 step procedure enabled us to produce the pore-filled membranes without change of size, and to control the properties of final membrane with various degree of cross-linking. The results of SEM and AFM showed the polyelectrolyte existed in the pores of nascent membrane as a certain configuration. From the investigation of the solvent affecting much to the permeability and rejection, it was found that the membranes using mixed solvent of THF and DMF (8:2) showed better performances than the membranes produced by THF only. The result of an investigation for the water permeability of the final membrane at low pressure (100 Kpa) showed a typical ultrafiltration membrane's permeability (8~10 kg/m²hr) and good values of rejection (55~60 percent).

Keywords: ion exchange membrane, pore-filled, PVDF, in-situ cross-linking

1. 서 론

최근에 연수(water softening)용 막으로 저압(100 kPa)

에서 우수한 성능을 보여주고 있는 pore-filled 이온교환막에 관한 연구가 주목받고 있다[1-3]. 일반적으로 pore-filled 이온교환막은 정밀여과막을 기질막(nascent membrane)으로 하여 기공 내에 우수한 분리특성이 있는 고분자 물질을 채워서 제조되며, 견고하고 성능이

[†]주저자(e-mail : hsyun@kmu.ac.kr)

탁월한 막으로 알려져 있다. 이때 고분자물질은 수화 겔(hydrogels), polyelectrolytes 등과 같은 고분자 물질이거나 액상물질로써 실제적으로 분리의 역할을 담당하고 있다. 초기에는 물리적 흡착을 이용하여 기질막 내의 기공에 수화겔을 채웠는데, 이러한 방법은 견고하지 못하여 점차적으로 수화겔의 손실을 가져왔다[4]. 그 후 수화겔의 손실을 방지하기 위한 방법으로 기질막과 수화겔 간의 화학적 결합을 유발시키는 UV-grafting[5], plasma 중합[6]이 이용되었다. 최근에는 *in-situ* 중합을 이용하여 vinyl 모노머를 polyethylene 정밀여과막의 기공 내에 채워 연수용 pore-filled 이온교환막을 제조하였다[7]. 그러나 이러한 방법은 기질막의 변형이 어렵고, 기공 내의 고분자 물질의 유실이 발생되거나 다른 polyelectrolyte의 활용이 어렵다는 단점이 노출되었다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 최근에 *in-situ* 중합에서 모노머 대신 폴리머를 채운 뒤 가교 결합시키는 *in-situ* 가교결합방식으로 pore-filled 이온교환막이 제조되었으며, 결과는 polyelectrolyte의 유실도 없었으며, 가교도의 조절 및 고분자 겔의 농도조절로써 최종 pore-filled 이온교환막의 투과특성이 쉽게 조절되는 것을 보여주었다. 그러나 이때 사용된 기질막인 polypropylene은 그 활용도가 제한적이어서 수투과용 정밀여과 외에는 그 이용이 쉽지 않았다[8].

따라서 본 연구에서는 기질막에 영향을 주지 않고 기공 내의 polyelectrolyte가 유실되지 않으며, 막의 기계적 강도를 유지할 수 있는 *in-situ* 가교결합을 활용하여 poly(vinylbenzyl ammonium salt)가 채워진 pore-filled 이온교환막을 제조하였으며, 이때 기질막으로 PVDF를 사용하여 연료전지에서 고분자 전해질 막으로의 응용가능성에 관한 자료를 확립하여 pore-filled 막의 활용을 더욱 다양하게 하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

고분자 겔로 사용한 polyvinylbenzyl chloride (PVBCl)은 수평균분자량이 약 55,000, chlorine 함량이 5.625 mmol/g인 것을 정제없이 사용하였다. 가교제로는 DABCO (98% purity)를 이용하였으며, 아민화 반응으로 TMA (40 wt% in water)을 사용하였다. 용매로 DMF (99.9%, purity)와 THF (99.9%, purity)를 이용하였으며, 모든 시약은 Aldrich Chemical Co.로부터 구입하여 정제없

Table 1. The Physical Properties of Nascent Membranes

Nascent membrane	Pore diameter (μm)	Thickness (μm)
Asymmetric PVDF	0.6	70

이 사용하였다.

Pore-filled 이온교환막의 기질막으로는 PVDF 비대칭막을 filterite사로부터 공급받아 사용하였으며, 기질막의 특성은 Table 1과 같다.

2.2. Pore-filled 이온교환막의 제조

먼저 pore-filled 이온교환막에서 최적의 성능을 보여주는 용매를 찾기 위해 용매를 다양하게 조절하여 pore-filled 이온교환막을 제조하였다. 고분자 겔(PVBCl)과 가교제(DABCO)를 용매[THF, 또는 THF/DMF (8:2)]에 녹인 용액을 준비한 후, 이 용액을 PVDF 기질막(10×10 cm)위에 골고루 분산한 뒤 teflon roller를 이용하여 일정하게 도포하는 동시에 남은 용액을 제거한다. PVBCl 용액이 채워진 기질막을 유리로써 덮은 뒤 겔화반응(gellation)이 일어나는 시간 동안(24 h) 상온에서 방치한다. 겔화반응이 끝난 막은 메탄올과 증류수를 이용하여 반응하지 않은 chlorine group을 제거한다. 위와 같이 제조된 막은 benzyl chloride 그룹이 함유되어 있으며, 이 그룹은 아민화반응에 의하여 ammonium site로 전환하게 된다. 아민화반응은 40 wt% TMA[methanol/물(1:1)]에 pore-filled 막을 상온에서 약 18 h 함침하면 이루어질 수 있다. 아민화반응 후 최종 막에 남아있는 3차 아민을 제거하기 위하여 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH에 세척한다. 최종 pore-filled 막을 사용하기 전 2-3일 동안 300 ppm NaCl에서 안정화시킨 후 압력에 따른 수투과도를 측정한다. 무게변화(MG)는 다음의 식(1)에 의해 계산되어 진다.

$$\text{Mass gain (MG)} = \frac{M_f - M_n}{M_n} \quad (1)$$

이 때 M_n = 기질막의 건조 후 초기무게, M_f = pore-filled 막의 건조 후 무게이다.

2.3. Pore-filled 이온교환막의 수투과 성능

제조된 다양한 막의 수투과 성능을 분석하기 위해서 특정 용액을 사용하여 관찰하였다. 측정용 용액은 300

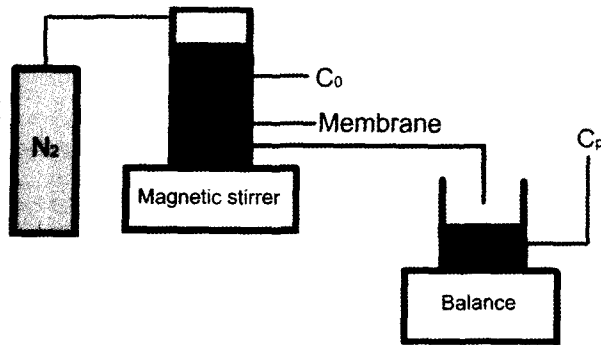


Fig. 1. Schematic diagram of dead-end cell device.

ppm NaCl과 수돗물(tap water)을 사용하였고, 전도도 측정을 위해서 conductivity meter (150, Orion)을 사용하였다. 또한 전처리 하지 않은 일반 수돗물의 양이온 검출을 위해 Ion Chromatograph (D-120, Dionex co.)을 이용하였고 모든 실험과 측정은 상온에서 수행되었다. 투과도 측정은 Fig. 1의 dead-end 한외여과막 cell (Nucleopore, S76-4 40)을 이용하였으며, 이때 막의 유효면적은 38.5 cm²이다. Cell의 내부는 magnetic bar가 200-300 rpm으로 회전되며, 100 Kpa의 압력과 상온에서 투과도(Q)를 측정하였다.

투과도는 다음 식(2)에 의하여 계산한다.

$$Q(\text{kg/m}^2\text{hr}) = \frac{m_x C_T}{t A_m} \quad (2)$$

m_x = 투과수의무게(kg), C_T = 온도보정계수($C_T = -0.575 \ln T(^{\circ}\text{C}) + 2.85$), t = 경과된 시간 (hr), A_m = 막의 유효면적(38.5 cm²)이다.

배제율(R)은 다음 식(3)에 의해서 계산되어진다.

$$R(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_0} \right] \times 100 \quad (3)$$

여기서 C_0 = 투과되기 전의 농도(mol/L) C_p = 투과된 후의 농도(mol/L)이다.

2.4. Pore-filled 이온교환막의 기공크기

Pore-filled 이온교환막을 2×2로 자른 후 porewick에 20 min 정도 적셔서 wet and dry 방식으로 Perm porosimeter (Filtec Co.)를 이용하여 mean flow pore-diameter와 bubble point를 측정하였다.

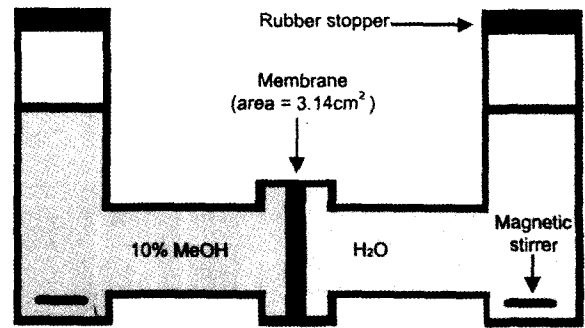


Fig. 2. Experimental setup for methanol permeability.

2.5. 이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC) 측정

IEC는 산-염기 적정에 의하여 다음과 같이 구할 수 있다. 제조한 고분자 전해질 막을 적당한 크기로 자른 후 무게를 측정하고 0.1 N NaOH 수용액 100 mL에 하루 동안 침적시킨다. 여기서 50 mL를 취하여 0.1 N HCl을 이용하여 적정(지시약: 페놀프탈레인)하여 다음의 식 (4)로부터 이온교환용량을 구한다. IEC (meq/g)는 고분자의 g당 NaOH의 밀리당량(milliequivalent) 값이다. IEC의 값은 pore-filled 이온교환막의 수소이온 전도도에 관한 중요한 정보를 제공한다. 또한 IEC의 측정은 고온 혹은 과산화물(peroxide)에서의 시험에서 고분자 전해질 막의 분해도를 예측하는데 매우 유용하다. IEC 값은 막 내의 이온기량이 많아질수록 증가한다. 다음은 이온교환용량을 계산하는 식 (4)를 나타내었다.

$$IEC = \frac{2 \times (50 \times N_{\text{NaOH}} - Y \times N_{\text{HCl}})}{g \text{ membrane}} \quad (4)$$

[meq/g membrane]

여기서 N_{NaOH} 와 N_{HCl} 는 각각 NaOH와 HCl의 노르말 농도이고 Y 는 소모된 HCl의 양(mL)이다.

2.6. Pore-filled 이온교환막의 메탄올 투과도

Fuel-cell에서 고분자 전해질 막으로 사용되는 막들의 가장 큰 문제점인 methanol crossover 현상에 대한 pore-filled 이온교환막의 성능을 알아보기 위하여 메탄올 투과도를 측정하였다. 메탄올 투과도 측정에 사용한 투과셀은 Fig. 2에 있다. 한쪽 chamber에는 10 wt%의 메탄올 수용액을 채우고 다른 쪽 chamber에는 증류수를 채웠다. 각 chamber의 부피는 35 mL이고, 이 두

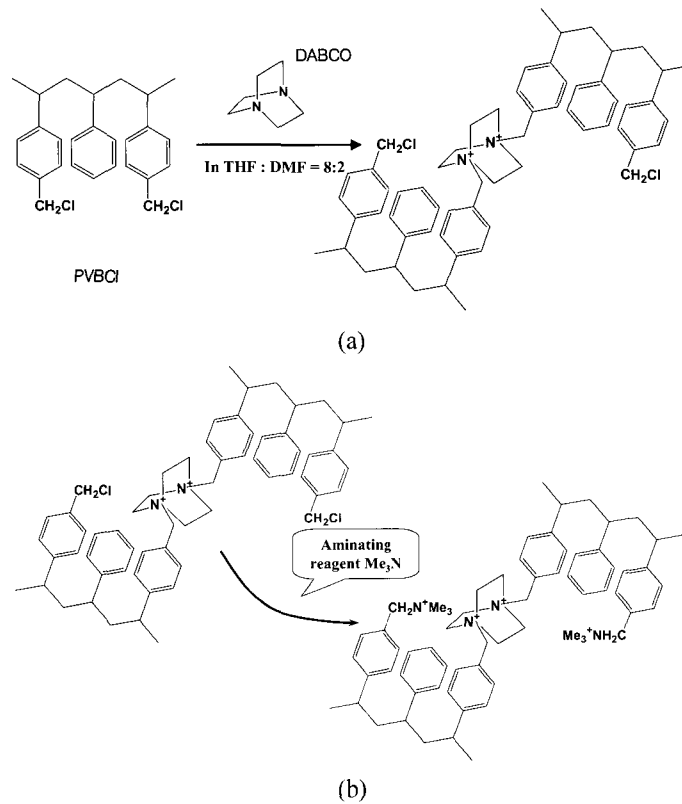


Fig. 3. Chemical reaction occurring during in-situ cross-linking with PVBCl, DABCO, and amination reagent: (a) in-situ cross-linking step, (b) aminating step.

공간 사이에 위치한 고분자 전해질 막의 유효면적은 3.14 cm^2 이며 아크릴 지지대를 이용하여 고정하였다. 실험 도중 지속적인 교반을 하였으며 시간에 따른 메탄올의 농도변화는 Gas Chromatography (Agilent Technologies 6890N)를 이용하여 측정하였다. 메탄올 투과도는 시간의 변화에 따른 메탄올의 농도변화를 측정하여 식 (5)의 기울기로부터 계산하였다.

$$C_B(t) = \frac{AP}{LV_B} C_{A0} \cdot t \quad (5)$$

여기에서 $C_B(t)$ 는 시간 t 에서의 B chamber의 메탄올 농도, A 는 막의 유효 면적, P 는 메탄올의 투과도, V_B 는 B chamber의 부피, L 의 막의 두께, 그리고 C_{A0} 는 A chamber의 메탄올 농도이다.

2.7. 전기전도도 측정

Pore-filled 이온교환막의 또 다른 활용도를 알아보기 위하여 전기전도도를 측정하였다. 제조된 pore-filled 이온교환막은 고분자 electrolyte를 함유하고 있으므로

전기전도도가 나타날 것으로 생각되며 이는 제조된 pore-filled 이온교환막의 새로운 응용을 기대할 수 있다. 전기전도도 측정은 표면저항측정기(CMT-SR1000N)를 사용하였다.

제조된 pore-filled 이온교환막을 vacuum oven에 하루 동안 진공건조 시킨 후 sample을 2×2 로 자른 후 표면저항측정기의 probe head로 9회씩 측정하여 평균값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pore-filled 이온교환막의 제조 및 특성

본 연구에서는 이온전도도, 수분흡수력, 산소환산계수 함수율이 높고 용해도가 낮으며, fuel-cell이나 electrolysis에서 충분한 저항성이 있다고 알려진 PVDF (Fig. 3(a))를 기질막으로 하여 pore-filled 이온교환막을 제조하였다.

Pore-filled 이온교환막의 제조는 두 가지 단계로 이루어진다. Fig. 3은 이러한 단계의 개략도를 보여준다.

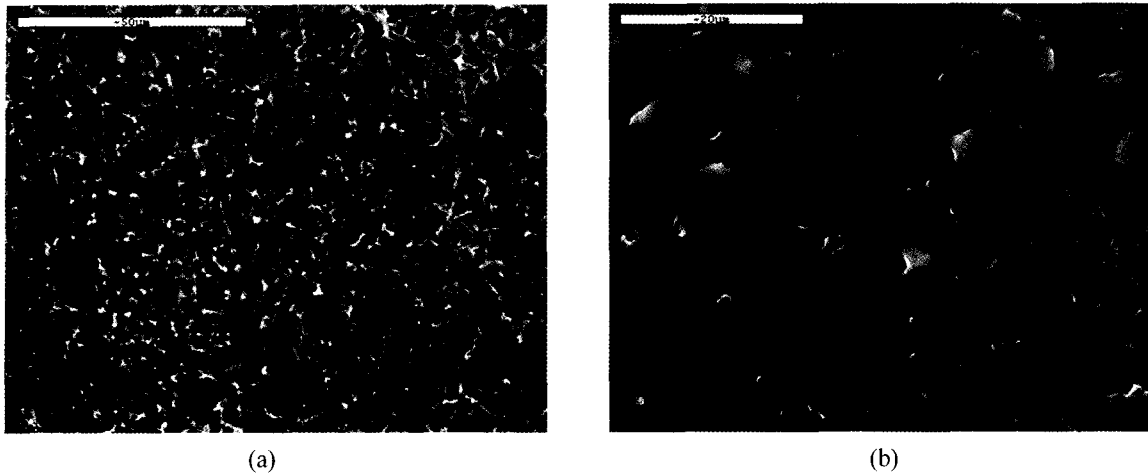


Fig. 4. SEM micrographs of the top surface of membranes. ($\times 1000$): (a) nascent membrane (b) pore-filled membrane (PVDF, pore size: $0.6 \mu\text{m}$, $\times 1000$).

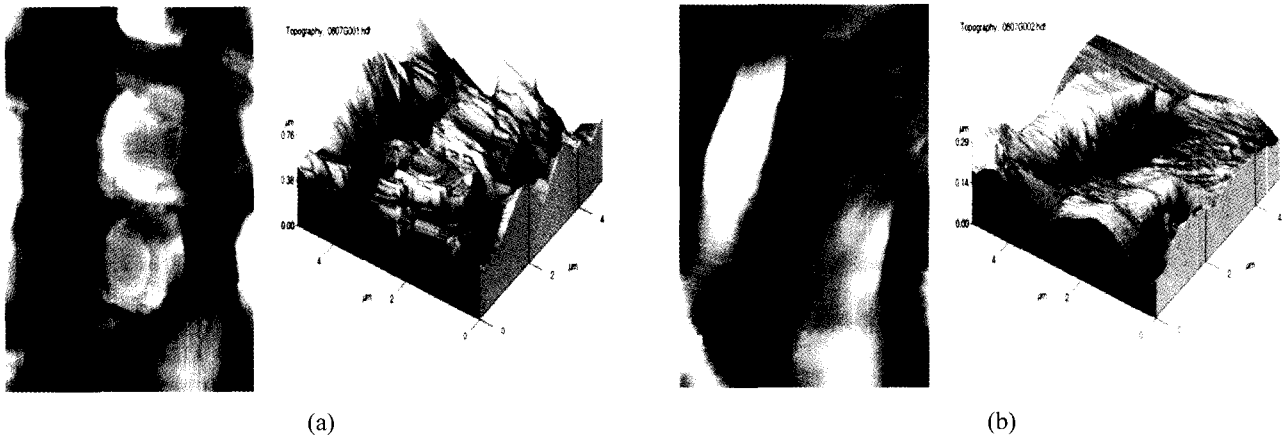


Fig. 5. AFM micrographs of the surface membranes.: (a) nascent membrane (b) pore-filled membrane.

우선 가교된 겔이 합성된 후 아민화반응을 통하여 이온교환그룹이 생성되는 것을 보여준다. 80%의 chloromethylated aryl ring을 갖고 있는 PVBCI ($M_n = 55,000$)을 초기 고분자로 사용하였는데, 이러한 형태의 고분자는 아민화반응에 의하여 염소원자가 아민, 또는 암모늄 작용기로 용이하게 전환된다고 알려져 있다 [9-10].

Fig. 4와 Fig. 5는 기질막과 고분자겔이 채워진 pore-filled 막을 SEM과 AFM을 이용하여 표면을 관찰한 사진이다. SEM의 결과 기질막의 다공성 구조를 확인할 수 있으며 고분자 겔이 가교제에 의해 기공 안에 고정되어 기질막에서 볼 수 있었던 다공성 구조가 더 이상 관찰되지 않았다. 이것은 고분자겔 용액이 기질막의 기공 안에 완전히 채워져 있음을 의미하는 것이

다. 또한 AFM의 결과에서도 고분자겔 용액이 기질막의 기공안으로 균일하게 채워지고 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 표면에서의 거칠은 형태(roughness)로써 표면에 약간의 coating이 되어 있음을 알 수 있다.

3.2. 용매에 따른 pore-filled 이온교환막의 수투과 성능 조사

Table 2는 용매를 조절하여 그에 따른 수투과성능을 조사한 것이다. 동일한 가교제(DABCO), 가교도(10 mol%), 아민(TMA)을 사용하고 용매로는 THF만을 사용한 경우와 THF와 DMF를 8:2로 혼합하여 사용한 2가지의 경우를 관찰하였다. THF만을 용매로 사용하였을 경우엔 투과도는 증가하였으나 배제율이 감소하였고 DMF를 함께 용매로 사용한 경우에는 투과도는 다소 감소

Table 2. Performance of Pore-filled Ion-exchange Membranes Depending on Solvent [Degree of cross-linking (10%)]

Sample	Cross-linker	Sovent	Polymer	300 ppm NaCl, 100 kPa	
				Rejection	Flux (kg/m ² hr)
A	DABCO	THF	PVBCI	25.86	22.36
B		THF:DMF=8:2		54.74	10.99

Table 3. Performance of Pore-filled Ion-exchange Membranes Depending on Degree of Cross-linking (mol%) (300 ppm NaCl, 100 Kpa, room temperature)

Degree of cross-linking (mol%)	Cross-linker	MG (wt%)	Rejection (%)	Flux (kg/m ² hr)
3%	DABCO	25.26	57.96	2.09
5%		28.52	59.3	2.45
8%		26.45	60.37	1.97
10%		25.62	54.74	10.99
15%		23.26	8.59	98.75
20%		22.15	4.25	415.32
30%		23.92	0.12	471.52

하였으나 배제율이 증가하였다. 이것은 한외여과막과 비슷한 수준의 수투과성능을 보여주는 것이다. 용매를 THF만을 사용하였을 경우에는 용매의 휘발성이 높아 PVBCI 용액이 완전가교 되기도 전에 용매가 증발하여 겔이 형성되고, 이것은 불완전 가교된 겔이 기질막의 기공에 존재한다는 것을 의미한다. 실험에서 이러한 불완전 가교된 겔이 유실되어 결과적으로 투과도의 증가와 배제율의 감소를 유발하게 되었다고 생각된다. 그러나 기질막을 잘 적시고 PVBCI 용액을 기질막에 쉽게 채우며 상분리가 일어나지 않는다고 알려진 DMF를 THF와 함께 사용함으로써 THF만을 사용할 때 발생된 불완전 가교를 방지할 수 있었으며 막의 성능도 향상시킬 수 있었다. 특히 용매에 따라 고분자 겔의 가교도와 두께, 그리고 기공 내의 겔의 위치 조절도 가능하며, pore-filled 막의 성능을 조절할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

3.3. Pore-filled 이온교환막의 가교도 변화에 따른 수투과성능 분석

Table 3은 300 ppm NaCl을 100 kPa의 압력에서 pore-filled 이온교환막의 가교도에 따른 수투과 성능을 비교한 결과이다. PVDF를 기질막으로 사용하고 동일한 가교제(DABCO)와 아민(TMA)을 사용하여 가교도만을 변화시켜 수투과성능을 측정한 결과이다. 가교

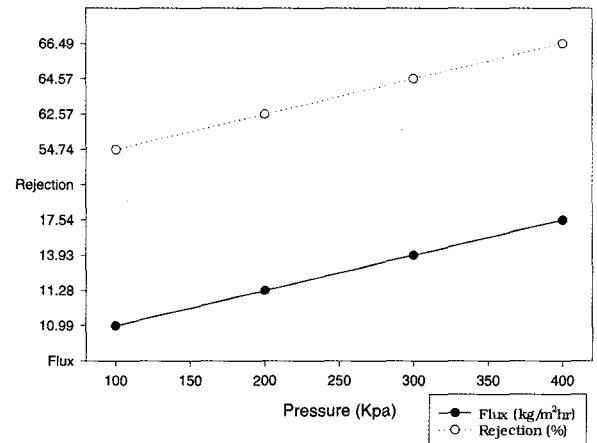


Fig. 6. Performance of pore-filled ion-exchange membrane with various pressure [Degree of cross-linking (10 wt%), 300 ppm NaCl, room temperature].

도가 10 mol% 일때까지는 일정한 배제율을 유지하면서 투과도가 증가하다가 가교도가 계속 증가하면 급격한 배제율의 감소와 투과도의 증가를 볼 수 있다. 이것은 가교도에 따른 겔의 팽윤특성을 잘 보여주는 것으로 높은 가교도에서는 겔의 팽윤이 부족하여 기공을 완전히 채우지 못하고 겔과 기공 사이의 틈으로 투과가 이루어지게 되며, 따라서 배제율이 급격히 감소하게 되는 것이다. 또한 적은양의 MG (22~28 wt%)으로 우수한 배제율 및 투과도를 보여주는 것은 비대칭막의 대표적인 특징이라고 볼 수 있다. 가교도가 10 mol%일때 최적의 성능을 얻을 수 있었다.

3.4. 입력변화에 따른 수투과성능 특성

Fig. 6은 PVDF를 기질막으로 하여 일정한 가교도 (10 mol%)에서 압력에 대한 수투과성능을 측정한 것이다. 투과도와 배제율은 압력 100 kpa~400 kpa에서 선형적인 증가를 갖고 있음을 알 수 있다. 이것은 높은 기공도와 상대적으로 크기가 큰 기공을 갖고 있는 기질막에도 불구하고, 기공 내의 고분자 겔이 압력변화에 따라 그 구조가 변형되지 않는다는 것을 의미하고 있다. 따라서 pore-filled 이온교환막은 압력이 증가

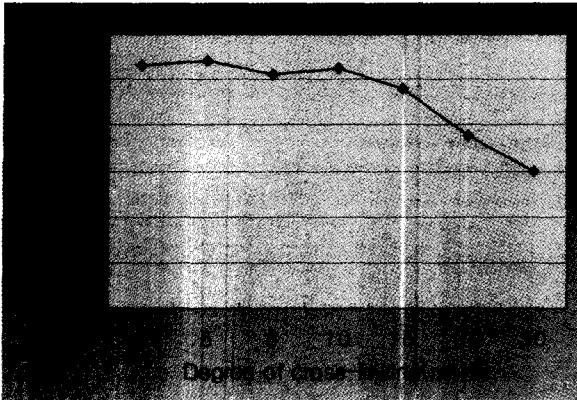


Fig. 7. Effect of degree of cross-linking on ion exchange capacity.

하더라도 기공 내의 고분자 겔이 매우 견고하여 그 성능이 발휘되므로 다양한 분야에서 활용 가능하다고 생각된다.

3.5. 이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC)

가교도에 따른 pore-filled 이온교환막의 IEC 변화는 Fig. 7에 있다. IEC는 pore-filled 이온교환막 내에 $CH_3^+-Cl^-$ 혹은 $Me_3^+-Cl^-$ 가 포함된 정도를 나타낸 것이다. 가교도가 증가함에 따라 IEC는 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 배제율과 유사한 경향을 보여주고 있고 가교 결합하지 않은 고분자 겔의 수와 일치한다. 가교도 10 mol%까지는 최상의 IEC를 보여주고 있으며 본 pore-filled 이온교환막의 IEC는 Nafion 117의 약 2~3배의 용량을 보여주고 있다. 문헌상으로 Nafion 117의 IEC는 약 0.9 meq/g membrane으로 알려져 있다[11].

3.6. Pore-filled 이온교환막의 기공크기 측정

Fig. 8은 Perm porometer를 이용하여 가교도가 다른 이온교환막의 pore diameter를 측정한 결과이다. 가교도가 증가함에 따라 기공의 크기가 증가하며, bubble point도 함께 증가한다는 것을 알 수 있다. 초기 기질막의 기공크기와 pore-filled 이온교환막의 기공크기를 비교해 보면 기질막 내의 고분자 겔이 가교제에 의해 잘 고정되어 있음을 알 수 있다. 3 mol%의 가교도에서 mean flow pore diameter와 bubble point pore diameter가 차이를 보이는 것으로 보아 가교도가 약하여 고분자 겔의 유실이 발생하였음을 알 수 있다. 그러나 15 mol% 이상의 가교도에서는 고분자 겔의 유실보다는 고분자 겔의 팽윤부족에서 발생된 틈이 bubble

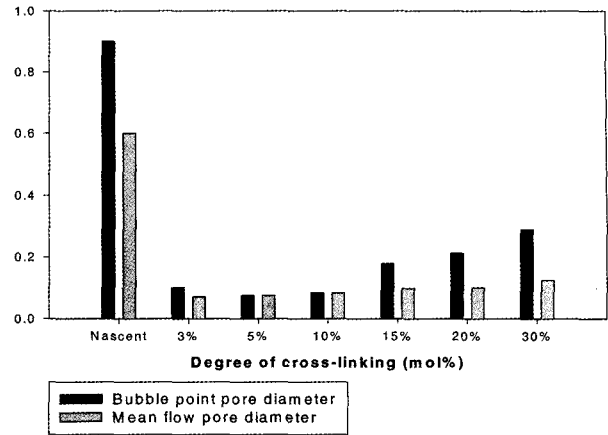


Fig. 8. Pore diameter of pore-filled PVDF membranes.

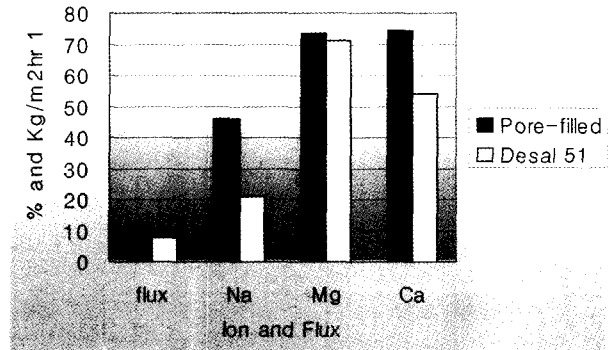


Fig. 9. Comparison of pore-filled membrane (Degree of cross-linking 10 mol%) with commercial membrane [tap water, 100 Kpa, room temperature].

point pore diameter로 측정되었다고 생각된다.

3.7. 수돗물에 대한 pore-filled 이온교환막의 성능

일반 수돗물에 대한 pore-filled 이온교환막의 성능을 알아보기 위하여 최대의 성능을 보여주고 있는 가교도 10 mol% pore-filled 이온교환막을 이용하여 이온배제율을 IC (DIONEX)로 분석하였다. Fig. 9는 가교도 10 mol% pore-filled 이온교환막과 상업용막으로 사용되고 있는 Desal 51을 비교한 것이다. Pore-filled 이온교환막은 상업용막보다 투과도(12.15 kg/m²hr)와 배제율($Na^+ : 46\%$, $Mg^{2+} : 73.4\%$, $Ca^{2+} : 74.3\%$) 모든면에서 우수하였고 특히 이가 양이온에 대한 배제율이 우수하였다. 따라서 pore-filled PVDF 이온교환막은 상업용막을 충분히 대체할 수 있으며, 그 성능도 더 우수하여 활용도가 상업용막과 비교하여 더욱 다양할 수 있으리라 기대한다(Desal 51, flux : 8 kg/m²hr, $Na^+ : 21\%$,

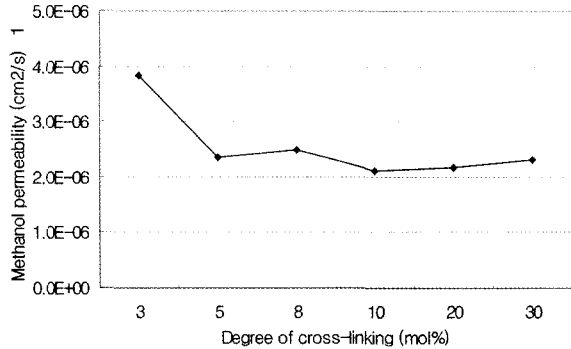


Fig. 10. MeOH permeability of pore-filled ion-exchange membrane.

Mg²⁺ : 71%, Ca²⁺ : 54%).

3.8. 메탄올 투과도 측정

Methanol crossover 측정장치를 이용하여 다양한 가교도에 따른 pore-filled 이온교환막의 메탄올 투과도를 Fig. 10에 나타내었다. 25°C에서 3%를 제외한 나머지 pore-filled 이온교환막의 메탄올 투과도는 약 2~3 × 10⁻⁶ cm²/s를 나타낸다. 이것은 연료전지에서 고분자 전해질 막으로 사용되고 있는 Nafion 117보다 두께가 훨씬 얇음에도 불구하고 유사한 메탄올투과도(1.72 × 10⁻⁶ cm²/s)를 보여주는 것이다[12]. 따라서 pore-filled 이온교환막의 낮은 메탄올 투과도는 직접메탄올 연료 전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)에서 발생하는 단점인 methanol cross-over를 어느 정도 방지할 수 있으리라 생각한다. 또한 고분자 겔의 종류와 두께를 조절한다면 메탄올 투과도가 더욱 낮은 pore-filled 이온교환막을 제조할 수 있으리라 예상된다. 가교도 3 mol%에서 메탄올 투과도가 증가하는 것은 낮은 가교도에 의해 고분자 겔의 유실이 의심된다.

3.9. 전기전도도

고분자 겔이 채워진 pore-filled 이온교환막의 새로운 활용도를 알아보기 위해 표면저항측정기를 이용하여 진공건조상태의 pore-filled 이온교환막의 전기전도도를 측정하였다. Fig. 11을 보면 가교도가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하였으며 10 mol%에서는 Nafion과 유사한 전기전도도를 보여주고 있다. 따라서 고분자 겔의 종류를 변화시키고 가교도를 조절함으로써 우수한 전기전도도를 나타내는 pore-filled 이온교환막을 제조할 수 있으리라 예상되고 또한 그 활용분야가 다

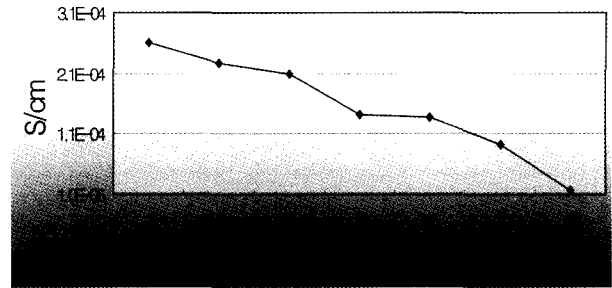


Fig. 11. Electric conductivity of pore-filled ion exchange membrane with various degree of cross-linking.

양할 수 있으리라 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 *in-situ* 가교결합 방식으로 pore-filled 이온교환막을 제조하였으며, 이때 막내의 고분자-겔은 확고하게 기공 내에 존재한다는 것을 확인하였다. 이와 같은 방식은 용매의 조절과 가교도의 조절로써 최종 pore-filled 막의 수투과성능을 쉽게 조절할 수 있으며, 낮은 압력에서도 우수한 배제율과 투과도를 나타낼 수 있는 장점이 있다. 특히 *in-situ* 가교결합 방식은 이미 중합된 고분자겔을 활용하므로 본 연구에서 얻어진 최적화된 자료를 다른 고분자 겔에도 별 어려움 없이 적용 가능하다는 장점이 있다. 본 연구로써 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 용매의 종류에 따라 고분자 겔의 위치와 두께조절이 가능한 pore-filled 이온교환막이 제조되었으며, *in-situ* 가교결합 방식으로 제조된 pore-filled 막의 크기(두께, 길이)는 변하지 않았다. 따라서 고분자 겔이 기질막의 기공안에 모두 존재한다는 것을 알 수 있었다.

(2) SEM과 AFM을 이용한 구조분석 결과 가교제에 의해 기질막 내부에 *in-situ* 가교결합이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였고, 고분자 겔이 균일하게 채워져서 pore-coating이 아닌 pore-filling이 되었음을 예상할 수 있었다.

(3) 가교도가 증가함에 따라 pore-filled 이온교환막의 기공크기는 증가하였고 초기 기질막의 기공크기와 비교해 보았을 때 pore-filled 이온교환막은 가교제에 의해 고분자 겔이 기질막의 기공안에 잘 고정되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 5 mol% 이상에서는 고

분자 껍질의 유실이 없었다.

(4) 수투과성능 측정결과 가교도가 증가함에 따라 투과도는 증가하고 배제율은 감소하였으며 가교도 10 mol%에서 한외여과막의 투과도(10.99 kg/m²hr)와 유사한 결과를 보여주었고 배제율(54.74%) 또한 우수하여 최적의 pore-filled 이온교환막이 제조되었다.

(5) Pore-filled 이온교환막은 압력이 증가하더라도 견고하고 우수한 성능을 보여주었으며 높은 이온교환용량과 이가 이온에 대한 높은 배제율을 보여주었다.

(6) 연료전지에서 고분자 전해질 막으로 사용되고 있는 Nafion117보다 두께가 얇음에도 불구하고 유사한 메탄올 투과도와 전기전도도를 보이고 있으므로 연료전지에서의 응용가능성을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 성능 향상을 위하여 제조된 pore-filled 이온교환막은 상용화된 막(Desal-51)보다 투과도 및 배제율 모두 우수한 결과를 보여 주었다. 또한 기질막으로 사용된 PVDF막은 다공성 막이면서 소수성이 높은 막이므로 수투과에 적합하지 않은 막이었으나, pore-filling 방법을 이용하여 고분자 전해질을 PVDF막에 첨가하고 기능기(functional group)에 암모늄기를 붙임으로서 친수성을 증가시켜 수투과에 적합한 막으로 변화되었다. 특히 본 연구는 저압(100 Kpa)에서 모든 실험이 실행되었으며 fouling에 의한 투과도의 손실도 발생되지 않았다. 이는 향후 실용화 과정에서 제막과 운전비용의 절감을 기대할 수 있다.

감 사

본 연구의 일부는 2004년도 산업자원부의 지역혁신인력양성사업(석박사인력양성사업)의 연구결과로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. A. M. Mika, R. F. Childs, and J. M. Dickson, *Desalination*, **121**, 149 (1999).
2. V. Kapur, J. C. Charkoudian, S. B. Kessler, and J. L. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3179 (1996).
3. A. J. B. Kemperman and B. Damink, Th. an Den Boomgaard and H. Strathmann, *J. Appl. Poly. Sci.*, **65**, 1205 (1997).
4. A. M. Mika, R. F. Childs, J. M. Dickson, B. E. McCarry, and D. R. Gagnon, *J. Membrane Sci.*, **108**, 37 (1995).
5. T. Yamaguchi, S. I. Nakao, and S. kimura, *Macromolecules*, **24**, 5522 (1991).
6. E. L. Cussler, G. E. Gillberg-LaForce, M. A. Sansone, and D. K. Schisla, U.S. Patent 5160627 (1992). (To Hoechst Celanese Corporation).
7. M. Camps, M. Chatzopoulos, and J. P. Montheard, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C28**, 343 (1982).
8. T. Sata, Y. Yamane, and K. Matsusaki, *J. Polym. Sci.:PartA:Polym. Chem.*, **36**, 49 (1998).
9. 변홍식, 멤브레인, **11**, 109 (2001).
10. A. M. Mika, R. F. Childs, M. West, and J. N. A. Lott, *J. Membrane Sci.*, **136**, 221 (1997).
11. G. J. Hwang and J. H. Ohya, *J. Membrane Sci.*, **140**, 195 (1998).
12. K. Scott, W. M. Taama, and P. Argynopoulos, *J. Membrane, Sci.*, **171**, 119 (2000).