

## 복합 하전 모자이크 막과 이온교환 막의 전기적화학적 특성

송 명 관 · 조 영 석\*\* · 양 원 강\*†

동국대학교 과학기술대학 \*나노소재화학과, \*\*컴퓨터공학과  
(2007년 2월 14일 접수, 2007년 2월 28일 채택)

### Electrochemical Characteristics of Ion-Exchange Membrane and Charged Mosaic Membrane

Myungkwan Song, Youngsuk Cho\*\*, and Wongkang Yang\*†

\*Dept. of Nano Material Chemistry and \*\*Computer Science, College of Science Technology,  
Dongguk University, Gyeongju 780-714, Korea  
(Received February 14, 2007, Accepted February 28, 2007)

**요약:** 크로노포텐시오미터(CP)와 전류-전압곡선(I-V)을 사용하여 음/양 이온 교환 층의 영향을 하전 모자이크 막에서 조사하였다. 역시 전해질과 음/양이온의 계면에서 이온수송을 실험하였다. 결과 음/양이온 교환 막은 전류법위에서 점점 전압강하가 나타났고, 특히 저 농도의 KCl 전위는 일정하였다. 한편 복합 하전 모자이크 막은 여러 전해질 수용액의 종류와 농도에 관계없이 전위의 변화는 없었다. CP와 I-V의 측정은 이온교환 막 계면에서 일어나는 이온수송에 대한 기초해석으로 대단히 유효하였다.

**Abstract:** The effect of anionic and cationic exchange polymer layer on the chronopotentiometry (CP) and current voltage curves (I-V) of charged composite membrane are investigated. Also, the ion transport near the interface between electrolyte and ionic exchange polymer membranes (anionic and cationic ones) and charged mosaic polymer composite membrane is studied. The results show that both anionic and cationic polymer exchange membranes exhibit lower voltage drop over range of applied current density and possess favorable industrial application potentials, especially at low KCl concentration. While the charged mosaic polymer composite membrane didn't show any current-voltage change, irrespective to the type and the concentration of used electrolyte. CP and I-V measurements are effectively used to give some fundamental understanding for ion transport behavior of ion exchange polymer membrane near the interface.

**Keywords:** cation exchange polymer membrane (CM-1), anion exchange polymer membrane (AM-1), current-voltage measurements (I-V), charged mosaic membrane, Chronopotentialmetry (CP)

### 1. 서 론

이온교환막을 사용하여 전기투석으로 물질을 분리하는 막 분리방법은 다양하게 소개되었다. 바닷물에서 염을 정제하고, 식염을 제조하고, 폐수에서 유효금속을 회수하고 그리고 식품 속의 염을 회수하는 방법은 매우 유익하게 이용되고 있다. 특히 산업분야에서 바다 물에서 염을 제조할 때는 전기투석으로 고분자 음/양이온 교환 막을 각각 사용하여 제조하고 있다. 최근에 복합

이온교환 막이 개발되어 역시 바다 물에서 염을 이전보다 높은 효율의 제조가 보고 되었다[1]. 아주 최근에는 하나의 막내에 2가지 이온교환기가 같이 존재하는 복합형 하전 모자이크 막과 비폴라 막이 각각 개발되었고 이 막의 분리특성에 대한 연구가 많은 관심을 모으고 있다[2-5]. 본 실험실은 이전에 막내에 양이온과 음이온 교환 도메인이 병렬구조를 갖는 하전 모자이크 막에서 알칼리이온의 분리특성에 대한 연구를 처음으로 보고하였다[6]. 이 하전 모자이크 막에서 이온과 염의 확산에 의한 탈염에 대한 거동을 주로 조사한 실험보고를 하였다[7,8]. 결과적으로 하전 모자이크 막도 농도 기울

†주저자(e-mail : yangwk@dongguk.ac.kr)

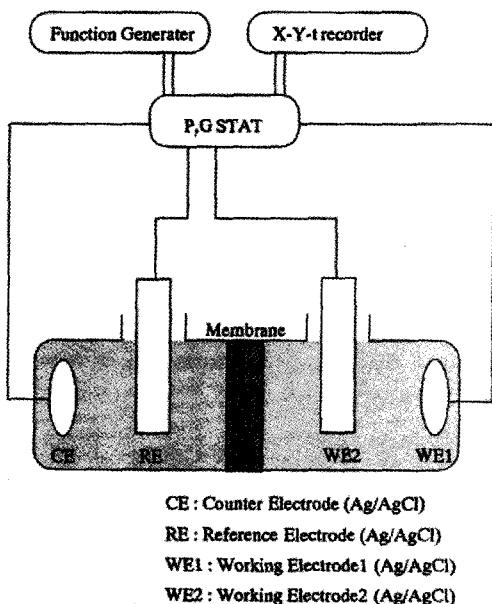


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used for I-V and CP measurements.

기애 따른 음/양 이온의 수송이 동시에 발생하고 그 다음에 환 전류가 발생하여 하전 이온의 이동이 일어나고 다음에 확산에 의한 촉진수송이 발생하였다. 전해질과 비전해질의 분리는 보통 이 방법을 이용한 연구결과가 보고되었다. 이것은 용액상에서 막으로 전류가 흐르고 이 전류에 의한 음이온과 양이온의 이동이 발생하여 하전 모자이크 막의 경계에 와서는 하전의 높은 밀도에 의한 분극이 형성되고 이 분극이 하나의 층(layer)으로써 확산 층이라 명명하였다. 전류가 세면 분극이 커지고 반면에 전류의 세기가 한계전류에 가까고 막 근방의 전해질이온의 분극은 서서히 작아지는 현상이다. 이 때문에 전기투석에서 보다 이온 선택성의 효율이 떨어지는 것으로 보고되어 큰 단점으로 지적되었다. 전기화학 분석법의 한가지인 CP법은 복합 하전 모자이크 막과 이온교환 막의 이온수송의 현상을 해석하는 분석법으로 종종 보고되었다[9,10]. 다시 말하면, CP법은 시간변화에 대한 전압을 측정하여 전류 밀도 값에서 수송이온의 현상을 해석하는 방법이다. CP법은 I-V법과 동시에 분석하고 전류밀도의 시간에 대한 변화를 해석가능 한 것이 장점이다. 복합 하전 모자이크 막의 확산 층 부근에서 만들어지는 전류 밀도의 크기를 해석할 때 음/양 이온 교환 막의 각각에서 생긴 결과와 하전 모자이크 막의 I-V과 CP의 결과를 동시에 분석하는 연구이다.

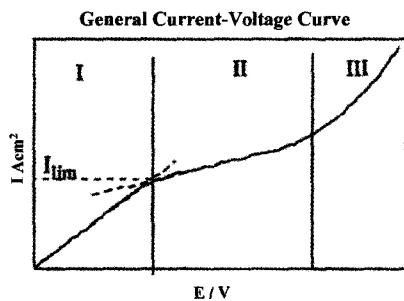


Fig. 2. General current-voltage curve of ion exchange membrane.

## 2. 실 험

### 2.1. 이온교환 막의 제법

양이온교환 막(CM-1)은 Polystyrene Sulfuric 산에 Sodium salt의 Divinyl Benzene을 Copolymer 하였고, 음이온교환 막(AM-1)은 Polyvinyl Pyridine iodide를 Divinyl benzene에 합성하여 제조하였다.

### 2.2. 하전 모자이크 막

이 막에 대한 자세한 보고는 이전에 하였다[5]. 모든 시약은 특급시약(Aldrich)을 사용하였다. 중류수는 2차를 사용하였다.

### 2.3. 전기화학적 측정

2개의 유리 셀 속에 한 쌍의 은/염화 은 전극을 각각 사용하였고, 전압기록기기(x-y 그래프, HB-111, model F35c, Riken Denshi Co. Jpn.)와 갈바니 포텐시오(Hokkudo P. G. Stat, Jpn)를 각각 사용하고 장치는 Fig. 1과 같다. 2개의 전극은 전압측정용이고 다른 2개의 전극은 전류의 측정에 사용하였다. I-V곡선과 전압-시간의 결과는 x-y 그래프로 나타내었다. I-V곡선은 2개의 셀내에서 측정하였고 전해질은 1가 염은 KCl, LiCl이고 2가 염은 CaCl<sub>2</sub>를 다음의 농도에서 0.001 M, 0.0025 M, 0.005 M, 0.0075 M, 0.01 M 각각 조사하였다. 막을 사용한 전압측정은 은/염화 은 전극(WE2, RE)을 사용하고 막을 투과하는 전류는 둥근 모양의 은/염화 은 전극(WE1, CE)을 각각 사용하였다. 전압은 HB-111 (Model Hokkuto Denki Co. Jpn) 기기로 0~7 V 범위에서 사용하였다. 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

### 2.4. CP 측정

CP측정은 I-V곡선의 측정과 같은 장치에서 2개의 전

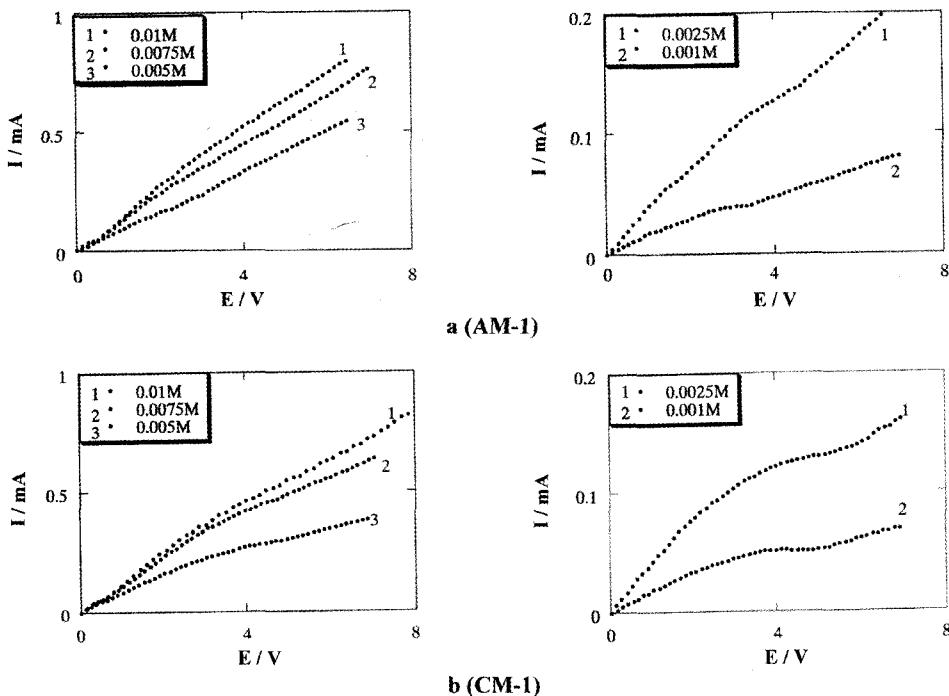


Fig. 3. The relation between current-voltage curves (I-V) for cation and anion exchange polymer membrane (CM-1 & AM-1).

극을 한 쪽으로 사용하고 결과는 x-y 그래프(HA-151)를 사용하였다. 전도도 측정(CP)은 Fig. 1과 같은 장치에서 I-V측정을 하였다. 막의 양쪽에 2개의 백금전극을 넣고 여기에 일정한 전류를 가해주었다. 전압은 갈바니/포텐시오 미터(HA-151)기를 사용하였다[11].

### 3. 결과 및 고찰

전류-전압곡선 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 영역 I, II, III으로 나누고 영역 I은 선형관계를 나타내었고 이것은 전도도의 값에 해당하고, 한계 전류에 도달하면 확산 층 근방의 전해질의 농도는 거의 제로에 가까운 값을 나타내었다. 영역 I의 결과에도 불구하고 저항 값은 커졌고, 영역 II의 전류는 전압이 상승함에도 불구하고 거의 일정한 것은 한계전류의 영향으로 해석하였다. 영역 II에서 전류상태는 물이 삼투하는 일과 같이 거동이 일정하지 않았고 영역 III의 전압 상승은 전류도 같이 상승하였다. 서로 다른 전류-전압곡선은 확산 층 내에서 이온의 투과가 원인으로 확인하였다. 영역 I, II에서 기울기는 한계전류 값의 변화에 해당하고 이 밀도 값은 다음 식(1)으로 계산하였다.

$$I_{\text{lim}} = FC_0D / \delta(\bar{t}_i - t_i) \quad (1)$$

여기서  $\delta$ 는 확산 층의 두께,  $C_0$ 는 bulk상의 농도,  $D$ 는 용액내의 확산계수,  $t_i$ 는 용액내의 역 이온의 수송율, 그리고  $\bar{t}_i$ 는 막내 이온의 수송율이다. Fig. 3은 KCl의 서로 다른 농도 값에서 AM-1과 CM-1의 I-V곡선이다. 이 결과는 Fig. 4와 같다. 이것은 전형적인 I-V곡선이고 전해질 농도 값의 차이에 따른 막의 전류-전압곡선을 각각 잘 나타내었다. 분명한 것은 전체의 전류-전압곡선이 이온수송과 물의 해리에 대한 거동을 나타내었다. 이것은 낮은 전압에서 염으로 생긴 전류이고 그 다음이 한계전류 값이 된다. 즉, 전압이 올라가면 저항이 커져 대부분의 전류는 물의 해리이온( $H^+$ ,  $OH^-$ ) 때문에 형성되고 그래서 저항은 서서히 작아지고 전압도 따라서 낮아진다. AM-1막의 작용기는 4차 아민염의 작용으로 고분자 중합체내의 친수성의 반응이 활발하게 일어난 것으로 해석하였다[12,13]. 그래서 AM-1막의 이온교환용량이 증가를 하였다. 한편, 전류밀도는 본 실험에서 KCl의 여러 농도범위에서 증가하는 것을 알 수 있었다. 동일 전압상태에서 AM-1막의 전류밀도가 CM-1막의 밀도보다도 높은 값을 나타내었다. 이것은 전기투석에서 사용하는 CM-1과 AM-1의 이온교환기가

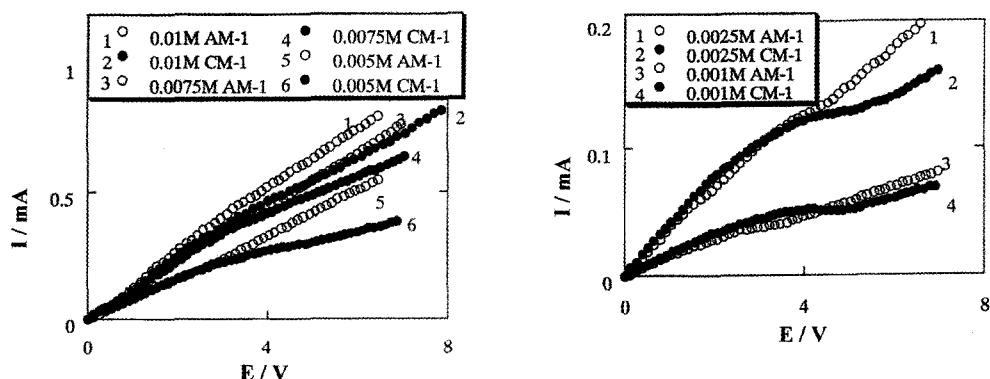


Fig. 4. Comparison between I-V measurement of cation and anion at different KCl concentration.

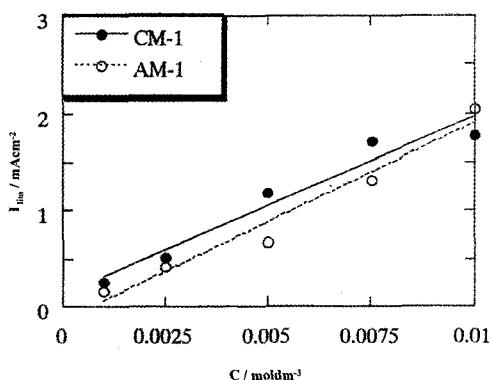


Fig. 5. The relation between limiting current density ( $I_{\text{lim}}$ ) and KCl concentration.

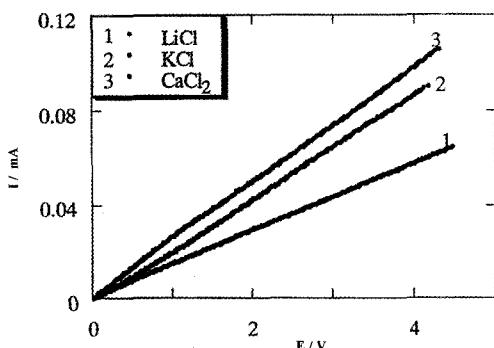


Fig. 6. The relation between current-voltage (I-V) for charged mosaic membrane at  $10^{-3}$  M of different electrolytes.

장산과 강염기로 해석하였다[13]. Fig. 5는 CM-1과 AM-1막에서 KCl 농도에 대한 전압-전류곡선의 영역 I, II의 범위에서 상호작용에 의해 정해지는 전류밀도와 깊은 관계를 나타내었다[14,15]. Fig. 6은 KCl, LiCl, 및  $\text{CaCl}_2$ 의  $10^{-3}$  M에서 하전 모자이크 막의 I-V곡선이다. 여기서는 전류밀도와 전압이 거의 선형관계를 나타내었다. 이는 하전 모자이크 막은 음/양이온을 각각 동시

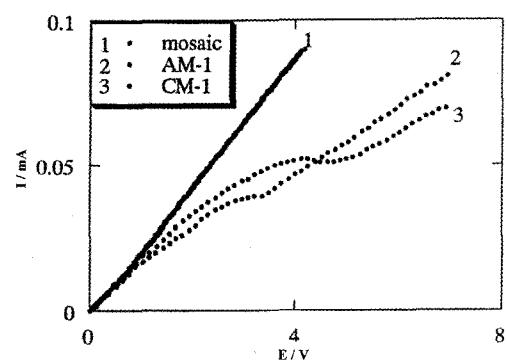


Fig. 7. Comparison between I-V measurements for anionic, cationic exchange polymer membranes and charged mosaic polymer membrane.

에 막 수송을 하기 때문에 이온 선택도가 없는 것으로 단정하였다. 정확한 해석을 위해 복합 하전 모자이크 막과 이온교환 막에 대한 염(KCl)의 0.001 M 농도에 대한 비교실험의 결과는 Fig. 7에 각각 나타내었다. 이온교환 막과 하전 모자이크 막의 서로 다른 차이를 확실히 알 수 있었다. 하전 모자이크 막에서는 막 전위가 일정하지 않다는 결과를 알았다. 즉 네른스트 전위가 존재하지 않는 것으로 판명 된 셈이다. 결과적으로 비교하여 막이 거의 동시에 전해질의 양이온과 음이온을 수송하는 결과로 해석한다. 한계전류 밀도와 전도도가 음/양이온 교환 막과 전해질용액에 경계에서 수송현상의 정보를 나타내는 결과를 알았다. Fig. 8(a, b)은 서로 다른 전류 밀도에서 0.001 M-KCl에 대한 양이온 막(CM-1)과 음이온 막(AM-1)의 전형적인 전도도 값의 결과의 그래프이다. 전류가 영의 상태에서 전압은 시간의 변화와 같이 일정하게 변화했다. 전류 값이 한계 전류 값이나 그 보다 낮은 상태에서 막(CM-1, AM-1)의 CP 변화는 거의 나타나지 않았다. 시간변화의 폭이 전

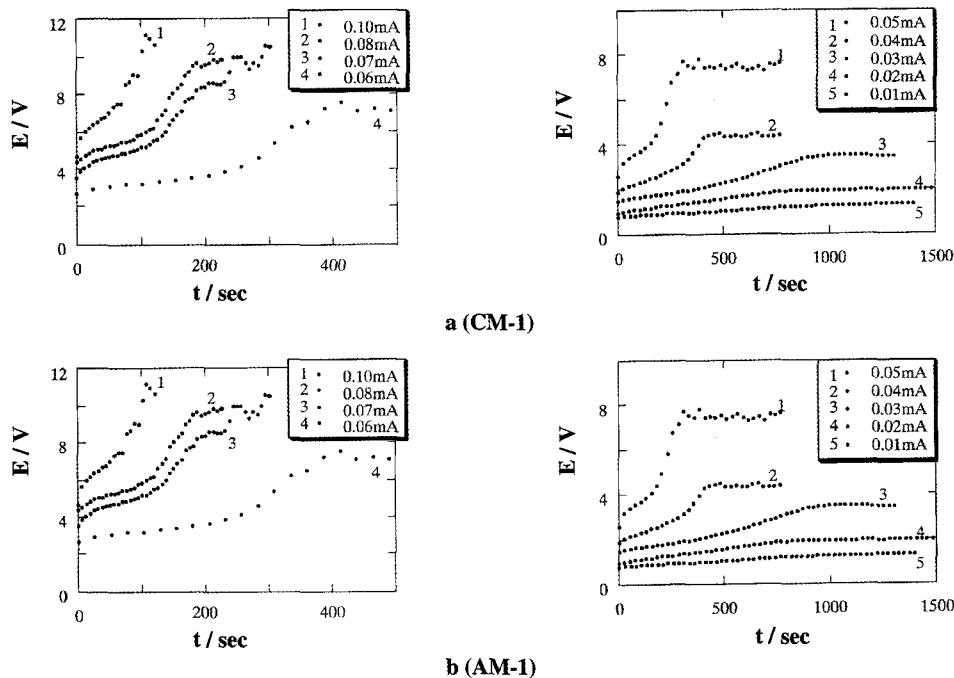


Fig. 8. (a~b) Chronopotentiometry measurements for cation, anion exchange membrane (CM-1 and AM-1) at  $10^{-3}$  M KCl concentration.

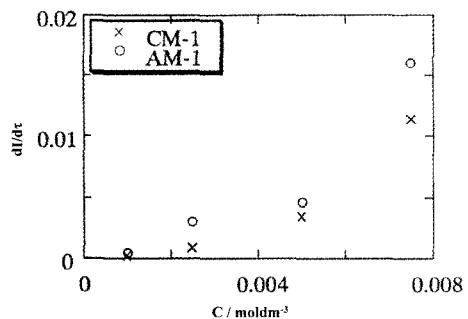


Fig. 9. The relation between slope ( $dl/dt$ ) and KCl concentration for cation (CM-1) and anion (AM-1) exchange polymer membrane.

류밀도와 더불어서 감소하였고 어느 때는 전류의 증가와 동시에 전압이 같이 증가하였다. 이것은 용액의 확산 층이 막 가까이에서 이온수송을 선택적 거동의 결과로 해석하였다[16,17]. 시간변화의 확산은 식(2)에 의하여 해석하였다.

$$\tau = (\pi D / 4)(C_i^0 z i F / \bar{t}_i - t_i)^2 1 / i^2 \quad (2)$$

여기서  $D$ 는 전해질의 확산 계수이고,  $C$ 와  $z$ 는 용액상의 농도와 상대이온의 하전을 각각 나타낸다.  $\bar{t}_i$ ,  $t_i$ 는 막과 용액의 수율(transport number)를 각각 나타낸다.  $I$ 는 전류밀도이다. 식(2)에서 용액의 확산 층에서

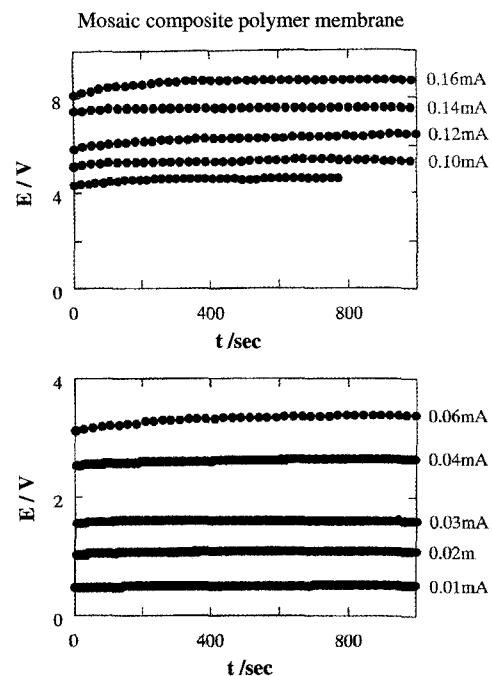


Fig. 10. The Chronopotentiometry measurements of charged mosaic composite polymer membrane at  $10^{-3}$  M KCl concentration.

이온수율을 값이 감소하면 전이 시간이 증가한다. Fig. 9는 CM-1과 AM-1막이 bulk상에서 염의 농도에 대한 전류밀도의 기울기 값을 나타낸 결과이다.

#### 4. 결 론

이온교환막(AM-1, CM-1)과 복합 하전 모자이크 막에서 다양한 농도 범위에서 KCl의 전류밀도를 I-V측정한 결과 이온교환 막에서 나타나는 전류밀도와 같은 현상을 모자이크 막에서는 볼 수가 없었다. 그래서 한편 하전 모자이크 막의 한계전류밀도는 I-V측정도 마찬가지로 KCl의 여러 농도범위에서 측정하였으나 전류밀도는 나타나지 않았다. 이온교환 막에서는 역시 CM-1막 보다는 AM-1의 전류밀도가 높은 결과를 알 수 있었다. 이것은 AM-1막 구조가 음이온의 4차 아민 염의 영향과 고분자 막의 친수성의 증가에 따른 작용기의 활성으로 결론지었다. 다시 말하면, 한계 전류밀도는 전해질의 농도에 크게 의존하는 사실을 알았으나 복합 하전 모자이크 막에서 한계 전류밀도는 전압에는 영향 없이 선형을 나타낸다는 사실이었다. 이것은 하전 모자이크 막내의 음/양의 교환기가 똑같이 용액의 양/음이온을 투과시키기 때문으로 전압이 관측되지 않았다. 따라서 CP측정이 전해질과 막의 시스템에서 이온이동을 해석하는 효과적인 측정방법의 한가지이다. 끝으로 I-V곡선과 CP법이 각각의 음/양 이온 교환 막과 하전 모자이크 막의 확산 층 부근에서 이온이동의 거동을 효과적으로 조사하는 실험방법이다.

#### 감 사

본 연구는 과학재단의 국제공동과제(JR 029, 2004~2006년)로 수행되어 이에 감사한다.

#### 참 고 문 헌

- K. Sato, T. Sakairi, T. Yonemoto, and T. Tadaki, "The desalination of a mixed solution of an amino acid and an inorganic salt by means of electro-dialysis with charge-mosaic membranes", *J. Membr. Sci.*, **100**, 209 (1995).
- A. Yamauchi, J. Tateyama, B. Etoh, M. Takizawa, Y. Sugito, and S. Doi, "Charged mosaic membrane prepared from microsphere gel and its characterization", *J. Membr. Sci.*, **173**, 275 (2000).
- V. M. Volgin and A. D. Davydov, "Ionic transport through ion-exchange and bipolar membranes", *J. Membr. Sci.*, **259**, 110 (2005).
- T. Sata, Y. Tagami, and K. Matsusaki, "Transport properties of Anion-Exchange Membranes Having a Hydrophobic Layer on Their Surface in Electro-dialysis", *J. Phys. Chem.*, **102**, 8473 (1998).
- V. A. Shaposhnik and T. V. Eliseeva, "Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes", *J. Membr. Sci.*, **161**, 223 (1999).
- T. Fukuda, W. K. Yang, and A. Yamauchi, "KCl transport mechanism across charged mosaic membrane in KCl-sucrose mixed system", *J. Membr. Sci.*, **212**, 255 (2003).
- K. Hirao, A. Yamauchi, A. Mounir, and E. L. Sayed, "Material transport properties of polymer gel composite charged mosaic membrane with and without reinforcement", *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 3507 (2006).
- O. Kedem and A. Katchalsky, "Fundamental studies on novel series of bipolar membrane prepared from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenyl oxide) (PPO)", *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1931 (1962).
- N. Pismenskaia, P. Sistat, P. Huguet, V. Nikonenko, and G. Pourcelly, "Chronopotentiometry Applied to the Study of Ion Transfer through Anion-Exchange Membranes", *J. Membr. Sci.*, **228**, 65 (2004).
- J. J. Krol, M. Wessling, and H. Strathmann, "Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **162**, 155 (1999).
- M.-S. Kang, Y.-J. Choi, and S.-H. Moon, "Preparation and Application of Anion-Exchange Membrane having Low Water-Splitting Capability", *Membrane Journal*, **13**, 54 (2003).
- A. Yamauchi, M. Shinozaki, L. S. Hosoe, and M. Miyazaki, "Membrane characteristics of composite collodion membrane I", "Water and salt transports across membranes incorporating perfluorobenzoic", *J. Membr. Sci.*, **163**, 297 (1999).
- T. Sata, T. Sato, and W. K. Yang, "Studies on

- Cation Exchange Membranes Having Permselectivity between Cations in Electrodialysis”, *J. Membr. Sci.*, **206**, 31 (2002).
14. W. K. Yang, “Transport Coefficients across Charged Mosaic Membrane”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**, 665 (2004).
15. H. W. Roesler, F. Maletzski, and E. Staude, “Ion transfer across electrodialysis membranes in the overlimiting current range: Chronopotentiometric studies”, *J. Membr. Sci.*, **72**, 171 (1992).
16. J.-H. Song and S.-H. Moon, “Principles and current technologies of continuous electrodeionization”, *Membrane Journal*, **16(3)**, 167 (2006).
17. M. K. Song and W. K. Yang, “Transport Properties of Charged Mosaic Membrane Based on Non-equilibrium Thermodynamics”, *Korean Membrane Journal*, **7**, 67 (2005).