

캐스팅법에 의한 전기투석용 고내구성 Polyvinylidene Fluoride (PVDF)계 양이온 불균질 이온교환막 제조 및 탈염특성

고 대 영 · 김 인 식 · 황 택 성[†]

충남대학교 바이오 응용 화학공학과
(2016년 4월 1일 접수, 2016년 4월 8일 수정, 2016년 4월 11일 채택)

Preparation and Desalination Characteristics of Highly Durable Heterogeneous Cation-exchange Membrane Based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) by Casting Method for Electrodialysis

Dae Young Ko, In Sik Kim, and Taek Sung Hwang[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, 99 Daehack-Ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134 Republic of Korea

(Received April 1, 2016, Revised April 8, 2016, Accepted April 11, 2016)

요 약: 본 연구는 양이온 불균질막을 제조하기 위해 PVDF matrix에 상용 양이온교환수지와 sulfonated poly(phenylene oxide)(SPPO)를 배합하여 제조, 이온 흡착 특성에 관하여 연구하였다. 연구결과 PVDF-IER 불균질막과 PVDF-SPPO 불균질막 PVDF-SPPO-IER과 비교하였을 때 고분자 매트릭스의 비율이 30% 이하일 경우 이온교환용량, 전기저항에서 우수한 물성을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 인장강도의 경우 PVDF resin의 약한 내구성에도 불구하고 상용화 불균질막과 비교하여 최대 5배 이상의 강인한 모습을 보이고 있는 것으로 확인할 수 있었다. 따라서 화학적 특성과 기계적 특성을 고려했을 때 PVDF와 이온교환분말과 SPPO의 혼합 최적 비율은 30 : 70이며 이때의 전기저항은 3~5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 이온교환 용량은 0.6~1.0 meq/g으로 측정되었고 기계적 강도는 12~15 kgf/cm²으로 측정되었다.

Abstract: This study was carried out to prepare a heterogeneous cation exchange membrane by mixing polyvinylidene fluoride (PVDF), commercial cation exchange resin and sulfonated poly(phenylene oxide)(SPPO) in order to propose an optimum condition for the preparation, and to compare its properties with commercial membrane. Study results show that the ion exchange capacity and electrical resistance were outstanding when the ratio of polymer matrix was less than 30% comparing between PVDF-IER, PVDF-SPPO and PVDF-SPPO-IER. The tensile strength was confirmed that seemed a hard look was five times greater compared to the commercial heterogeneous membrane, despite the weak durability of PVDF resin. Therefore, when chemical and mechanical properties are considered, the optimum mixing ratio between PVDF, IER and SPPO was 30 : 70, at which electric resistance was measured as 3~5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ion exchange capacity as 0.6~1.0 meq/g, while mechanical strength was in a range of 12~15 kgf/cm².

Keywords: PVDF, SPPO, Ion exchange resin, heterogeneous membrane, desalination, Electrodialysis

1. 서 론

이온교환막을 이용한 공정은 낮은 에너지소비율과 높은 분리효율 때문에 여러 산업과 함께 발전되어 우리

생활과 밀접한 관계를 가지고 있다[1,2]. 그리하여 이온교환막 산업의 급격한 성장과 더불어 이온교환막의 성능은 점차 우수해지고 있고 높은 투과선택성, 낮은 전기저항, 우수한 물리적 강도 및 화학적 안정성이 요구되고 있고 이와 관련하여 단점을 개선하기 위하여 많은

[†]Corresponding author(e-mail: tshwang@cnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5462-6039>)

Table 1. Physicochemical Properties of TRILITE SCR-B Ion Exchange Resins

Functional group	Ion form	Particle size (mm)	Total capacity (meq/mL)	Operating Temp (°C)	Maximum swelling (%)	Moisture retention (%)
-SO ₃ ⁻	H ⁺	0.3~1.2	1.7	120	5.8	40~50

Table 2. Physicochemical Properties of SPPO Solution

Functional group	Counter ion	Solvent	Ion exchange capacity (meq/g)	Concentration (wt%)	Boilong point od DMAc
-SO ₃ ⁻	H ⁺	DMAc (N.N dimethyl acetamide)	1.2	22	165

* SPPO : sulfonated poly(phenylene oxide)

연구가 진행되고 있다[3]. 또한 이러한 이온교환막의 개발과 함께 기존의 탈염기술을 보완한 이온들의 흡착과 탈착 또는 탈염 및 재생과정이 가능하여 비교적 운전이 간편하고, 전기이중층을 형성할 수 있는 낮은 전압으로 탈염이 가능한 축전식 탈염 기술(capacitive deionization, CDI)의 활용도 대두되고 있다[4].

균질 이온교환막은 전기화학적 특성은 우수하지만 기계적 강도가 낮은 단점을 가지고 있고, 이와 반대로 불균질 이온교환막은 전기화학적 특성은 약하지만 기계적 강도가 우수한 특징을 갖고 있다[5,6]. 따라서 적당한 기계적 강도를 유지하며 우수한 전기화학적 소재의 개발이 요구된다[7].

불균질 이온교환막의 제조 방법으로는 이온교환수지(Ion exchange resin, IER) 분말을 압출 또는 성형이 가능한 고무, PVC, 아크릴로니트릴 공중합체와 같은 매트릭스와 결합하여 제조될 수 있다[8]. 불균질막 제조방법에는 i) 이온교환입자와 고분자 지지체를 혼합하여 압출(extruder) 또는 압축성형을 이용하여 제조하는 방법[9,10], ii) 고분자 지지체를 용매에 용해시켜 이온교환입자를 분산시킨 후 casting하여 용매를 증발건조 방법으로 제조[11-14], iii) 고분자 지지체를 용매에 용해시켜 이온교환입자를 분산한 뒤 casting하고 수용성 용매에 침전시켜 제조하는 방법이 있다[8,15].

현재 제조되는 불균질 이온교환막은 PE 기재에 이온교환 수지를 분산 고정시켜 제조하였는데 이들은 이온교환성능은 우수하나 막 강도가 약하여 이들을 보완하는 것이 시급한 실정이다. 따라서 이러한 약점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 불균질 이온교환막이 갖는 matrix 단점을 보완할 수 있는 소재를 탐색하여 높은 기계적 강도와 여러 화학 물질에 대한 저항성과 높은

노화 저항성 특성이 있으며 DMAc, DMF, NMP 등과 같은 일반적인 유기 용매에 용해되는 Polyvinylidene fluoride (PVDF)[16,17]를 고분자 지지체로 사용한다, 그러나 PVDF는 관능기를 분자구조 내에서 갖고 있지 않아 이온들의 선택적 반응의 유용성을 가지고 있지 않다는 한계점이 있다[18,19]. 이를 개선하기 위하여 본 연구에서는 이온선택성을 가지고 있지만 내열성이 우수하고 기계적 강도가 우수한 SPPO (Sulfonated poly phenylene oxide)[20,21]와 상용 양이온교환수지를 교반기를 이용하여 불균질막의 성능이 일정하게 발현될 수 있도록 하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 PVDF와 상용 양이온교환수지, PVDF와 SPPO, PVDF, 이온교환수지와 SPPO의 배합비율을 달리하여 casting법을 통해 제조한 세 가지 불균질 이온교환막의 morphology를 조사하여 이온교환수지가 균일하게 분산되었는지 확인하였으며, UTM으로 막의 기계적 강도와 측정하였다. 또한 불균질 막의 이온교환용량, 팽윤률, 함수율, 전기저항을 측정하여 morphology와 물리화학적 특성을 고찰하였다. 이를 토대로 CDI PVDF 양이온 불균질막의 최적 제조조건 및 탈염 성능 시험을 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 불균질막을 제조하기 위하여 Polyvinylidene Fluoride (PVDF; Kynar®761) powder를 Arkema (France, Nanterre)사 제품을 사용하고, Table 1과 같은 조건의 cation exchange resin (TRILITE SCR-B)를 Samyang (Seoul, Korea)사 제품을 사용하였다. 또한 Table 2와 같은 조건의 sulfonated poly(phenylene ox

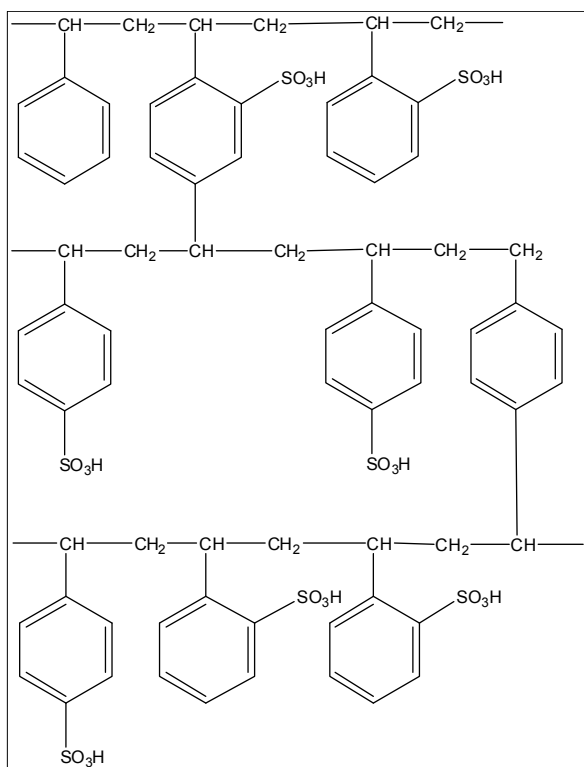


Fig. 1. Chemical structure of cation exchange resin.

ide) 제품 용액을 Siontech (Daejeon, Korea)사의 제품을 사용하는 한편 반응 용매인 N,N Dimethylacetamide (DMAc; 99%)는 Samchun (Seoul, Korea)사의 제품을 사용하였다. 또한 불균질막과 비교하기 위한 상용화 불균질막 Ionac MC-3470 (sybron, USA)를 사용하였다.

2.2. PVDF계 불균질막 제조

PVDF 불균질막을 제조하기 위하여 Fig. 2의 방법에 따라 불균질막을 제조하였다. 우선 cation exchange resin을 50°C에서 48시간 건조시킨 후 pin mill을 이용하여 1차적으로 분쇄한 후 Netzsch사의 CGS Air Jet mill을 통해 50 μm 이하로 분쇄하였다. 매트릭스로 사용되는 고분자 PVDF를 DMAc에 용해시킨 후 Table 3과 같은 조건으로 이온교환수지분말과 SPPO 용액을 첨가하여 교반하였다. 이때 이온교환수지 분말이 고르게 분산될 수 있도록 Homogenizer (model X1032D, CAT, Ingenieur büro M. Zipperer GmbH)를 이용하여 20,000 rpm으로 교반하여 분산시킨 후 혼합용액을 유리판 위에 Doctor blade를 이용하여 0.2 mm 두께로 casting 하고 60°C 진공오븐에서 24시간 건조하여 PVDF 불균질막을 제조하였다.

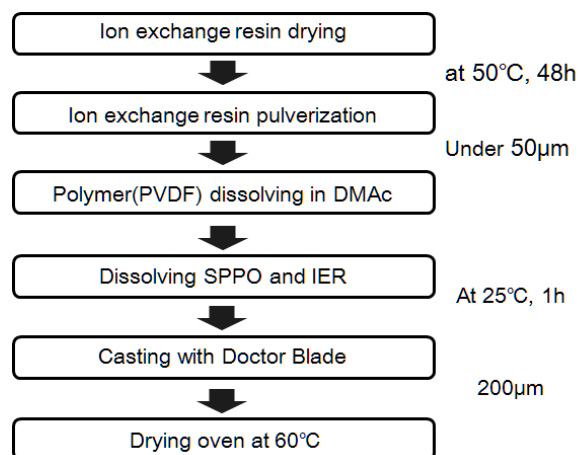


Fig. 2. Preparation scheme of PVDF heterogeneous ion exchange membrane.

2.3. 함수율 및 팽윤율 측정

제조한 PVDF-SPPO 불균질막의 함수율을 측정하기 위하여 막을 일정크기(3 × 3 cm)로 절단하여 시편을 만들고 증류수에 24시간 동안 침적시켜 막을 충분히 팽윤시킨 후 꺼내어 막 표면의 수분을 제거한 뒤 막의 무게를 측정하고 식 (1)에 의하여 함수율을 계산하였다.

$$\text{Water Uptake}(\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_{wet} 과 W_{dry} 는 팽윤 전후 멤브레인의 무게이다. 또한 절단한 막의 넓이를 측정하고 식 (2)에 의하여 멤브레인의 팽윤율을 계산하였다.

$$\text{Swelling ratio}(\%) = \frac{A - A_{\text{dry}}}{A_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 A 와 A_{dry} 는 팽윤 전후 멤브레인의 면적이다.

2.4. 이온교환용량 측정

PVDF-SPPO 양이온교환막의 이온교환용량을 적정법을 사용하여 측정하였다. 이온교환용량 측정을 위해 PVDF-SPPO 양이온교환막을 1M HCl 용액에 24시간 침적시켜 술폰산기를 SO_3H foam으로 치환시켰다. 이후 막의 표면을 세척한 뒤 0.1 M NaOH 표준용액 300 mL에 함침시켜 24시간 동안 교반하면서 평형에 도달시킨 후 상등액 50 mL를 분취하여 250 mL 삼각플라스크에 넣은 후 페놀프탈레인 용액 2~3방울을 적가하고 0.1

Table 3. Preparation Condition of Heterogeneous PVDF-SPPO Heterogeneous Membrane

Batch No.	PVDF (wt%)	IER ^a (wt%)	SPPO (wt%)
PVDF-SPPO-1	30	-	70
PVDF-SPPO-2	40	-	60
PVDF-SPPO-3	50	-	50
PVDF-SPPO-4	60	-	40
PVDF SPPO-5	70	-	30
PVDF-IER-1	30	70	
PVDF-IER-2	40	60	
PVDF-IER-3	50	50	
PVDF-IER-4	60	40	
PVDF-IER-5	70	30	
PVDF-SPPO-IER-1	30	10	60
PVDF-SPPO-IER-2	40	10	50
PVDF-SPPO-IER-3	50	10	40
PVDF-SPPO-IER-4	60	10	30
PVDF-SPPO-IER-5	70	10	20

M HCl 표준용액으로 적정한 후 식 (3)에 의해 PVDF 불균질막의 이온교환 용량을 계산하였다.

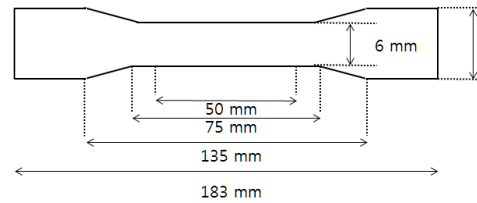
$$IEC_{value} \left(\frac{meq}{g \text{ dry}} \right) = \frac{(V_{NaOH} \times C_{NaOH}) - (V_{HCl} \times C_{HCl})}{W_{dry}} \quad (3)$$

여기서 V_{NaOH} , V_{HCl} 는 NaOH와 HCl의 부피이고, C_{NaOH} , C_{HCl} 는 농도를 나타낸다. 또한 W_{dry} 는 건조된 막의 무게이다.

2.5. 전기저항 측정

PVDF-SPPO 불균질 양이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 HIOKI사의 Model 3522-50 LCR meter (Japan)를 사용하였다. 전기저항은 2-compartment cell에 PVDF 불균질 양이온교환막을 1M NaCl 표준용액에 24시간 침적시킨 후 1.5 cm × 1.5 cm 크기로 절단하여 cell에 고정하고 각각의 cell에 1M NaCl 표준 전해질 용액을 채운 후 막의 전기저항을 측정하고, 1M NaCl의 전해액의 전기저항을 측정하여 아래의 식에 의해 PVDF 불균질 양이온교환막의 전기저항 값을 계산하였다.

$$ER(\Omega \cdot cm^2) = (R_1 - R_2) \cdot A \quad (4)$$

**Fig. 3.** ASTM D 638 specimen.

여기서 R_1 은막이 장착된 후의 전기저항 값, R_2 는 막이 장착되기 전의 전기저항 값, A 는 막의 유효면적이다.

2.6. SEM 측정

제조한 불균질 이온교환 내의 SPPO와 IER의 분산상태를 조사하기 위하여 불균질 이온교환막을 gold coating한 후 JEOL, JSM-7000F 전자 현미경을 사용하여 배율을 달리하여 불균질 이온교환막의 수지 분산성과 morphology를 관찰하였다.

2.7. Tensile strength 측정

막의 인장시험은 ASTM D638의 7 mm 이하 시편 시험방법에 따라 Fig. 3와 같이 specimen을 제조하고, UTM (universal testing machine)을 이용하여 불균질막의 인장강도를 측정하였다. 측정값의 편차를 줄이기 위하여 동일 시료에 대해서 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

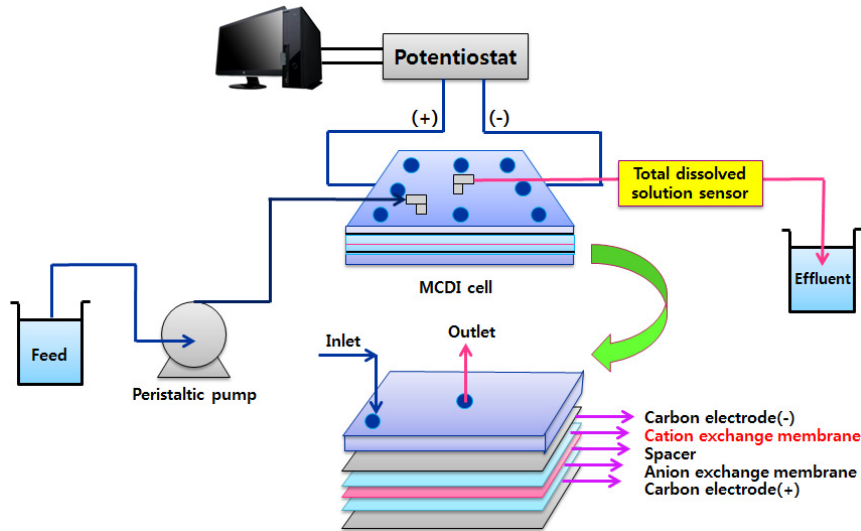


Fig. 4. Schematic diagram of the membrane capacitive deionization (MCDI) unit cell and the setup for desalination experiments.

2.8. 불균질막의 탈염특성 시험

PVDF-SPPO heterogeneous membrane의 탈염성능 시험을 위하여 자체 제작한 MCDI 단위 cell에 장착하고 막의 효율변화를 측정하였다. Unit cell의 구성은 Fig. 4와 같이 Nylon spacer, 실리콘 Barrier, 양이온교환막, 음극, 양극으로 구성되었으며 연동펌프(Peristaltic pump)를 통하여 일정한 유속으로 NaCl용액을 셀에 공급하였다. 또한 양극에 작업전극(working electrode)과 센서 전극(sence electrode)을 연결하고 음극에는 상대전극(reference electrode)과 기준전극(standard electrode)을 연결하였다. 또한 Potentiostat (WEIS 500, Won A Tech Corp.)을 이용하여 전극에 일정한 전위를 공급하면서 연동펌프를 통하여 250 mg/L의 농도를 가진 NaCl 수용액을 20 mL/min으로 셀에 공급하였다. 양극에 작업 전극과 센서전극을 연결하고 음극에는 상대전극과 기준전극을 연결하였다. Potentiostat (WEIS 500, WonA Tech Corp.)을 이용하여 전극에 + 1.5 V의 일정한 전위를 공급하면서 농도의 변화량을 측정하고 -1.5 V의 전극전위가 인가하여 농도의 변화를 측정할 수 있도록 각각 120, 180 초로 반복 설정하였다. NaCl의 농도는 TDS센서를 통하여 측정하였고 그 결과를 1초 간격으로 midi Logger GL220 (GraphTech)을 이용하여 기록하였다. 얻어진 염 제거 속도(%)는 염제거율 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Salt removal rate (\%)} = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 함수율 및 팽윤율 측정

PVDF-SPPO 불균질막의 함수율과 팽윤율을 측정하였는데 그 결과가 Figs. 5, 6, 7에 나타나 있다. Fig. 5는 불균질막 내 IER의 함량과 불균질막의 팽윤율과 함수율의 관계를 나타낸 것이다. Table 1에 나타났듯이 수분을 40~50% 정도 함유할 수 있기 때문에 이온교환수지의 비율이 높아질수록 함수율은 증가하는 것으로 사료된다. P. Kumar[22]의 연구에 따르면 SO_3^- 그룹이 물 분자와의 강력한 수소결합을 형성하면서 그 인력으로 물을 흡수하기 때문에 SO_3^- 그룹이 존재하는 양이온교환수지의 배합비율이 높아질수록 함수율은 증가하는 것으로 보고된 바 있다. Fig. 6은 불균질막 내 SPPO의 함량과 불균질막의 팽윤율과 함수율의 관계를 나타낸 것으로 Fig. 5에서 보는 바와 같이 SPPO의 함량이 증가함에 따라 팽윤율과 함수율이 증가하였다. Chung의 연구에서 알 수 있듯이 매트릭스로 사용된 PVDF 고분자는 hydrophobic한 성질을 가지고 있다[23]. 그리하여 SPPO의 함량이 증가함에 따라 matrix의 감소로 hydrophilic한 SPPO에 의하여 함수율과 팽윤율이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 R. Rangarajan의 연구에 따르면 이온교환수지의 입자 크기가 작아짐에 따라 이온교환수지의 양이 증가하고, 수지 표면적의 증가로 이온교환기가 양적으로 많아지면서 작용하는 부분이 증가한다는 것을 알 수 있다 [6]. 이러한 모습을 통해 미세하게 분쇄된 이온교환수지의 이온교환기가 같은 양의 SPPO의 이온교환기보다 더

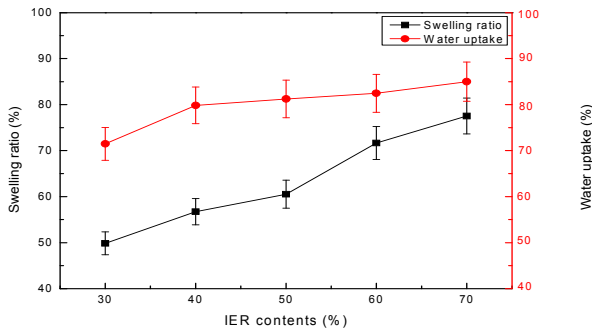


Fig. 5. Water uptake and Swelling ratio of PVDF-IER heterogeneous membrane.

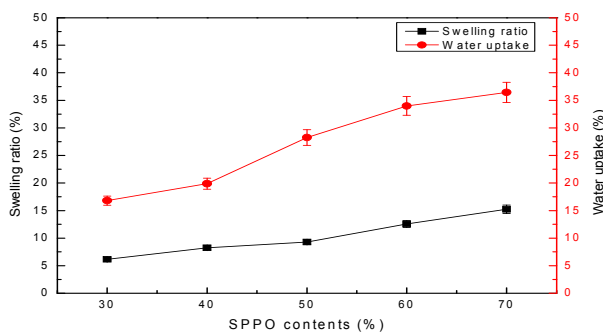


Fig. 6. Water uptake and Swelling ratio of PVDF-SPPO heterogeneous membrane.

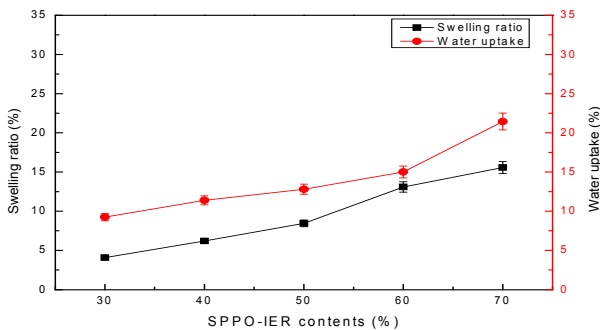


Fig. 7. Water uptake and Swelling ratio of PVDF-SPPO-IER heterogeneous membrane.

많은 이온교환기를 적재하게 되어 큰 영향을 끼쳐 더 큰 흡수율과 팽윤율을 가지게 되는 것이라 사료된다.

Fig. 7은 불균질막 내 SPPO와 IER의 함량 변화와 불균질막의 팽윤율과 흡수율의 관계를 나타낸 것으로 SPPO와 IER의 함량이 증가할수록 팽윤율과 흡수율이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 SPPO-IER의 70% 함량인 경우 SPPO의 함량 70%인 PVDF-SPPO막의 흡수율을 36.45%보다 낮은 21.44%를 가지고 있다. 이러한 성질은 친수성을 가지고 있어 쉽게 팽윤하는 SPPO의 영향에도 불구하고 S. S. Madaeni[24]의 연구에서 알 수

있듯이 degree of sulfonation이 28%를 넘지 않는 SPPO의 사용으로 친수성 정도가 약해졌고 또한 가교가 되어있는 이온교환수지의 함유가 영향을 끼친 것으로 보여 진다.

불균질막을 사용함에 있어 흡수율과 팽윤율은 매우 중요한 인자이다. 팽윤율이 높으면 막이 변형을 일으키기 때문에 공정 적용에 어려움이 따른다. 따라서 적절한 흡수율과 팽윤율을 갖는 불균질 이온교환막을 제조하는 것이 매우 중요하다.

3.2. 전기저항 및 이온교환용량

이온교환막을 사용함에 있어 전기저항은 매우 중요한 요소이다. 전기저항이 높으면 수 처리공정 적용과 배터리 성능에 영향을 미치기 때문에 실제 사용에 문제를 발생시킬 수 있다. 또한 이온교환용량이 클수록 이온교환막의 기능이 우수하다고 평가할 수 있다. 본 연구에서 제조한 불균질막의 전기저항과 이온교환용량을 측정하여 Figs. 8, 9, 10에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 이온교환수지의 함량이 높아질수록 전기저항은 감소하는 모습을 보이고 있다. 이는 전기적 특성이 매우 낮은 PVDF막에 전하이동을 가능하게 하는 이온교환수지 분말을 넣어 제조하였기 때문에 전기적 특성을 나타내는 것으로 사료된다. 따라서 이온교환수지의 함량이 높아질수록 이온의 이동을 가능하게 하는 통로가 제공되기 때문에 전기저항은 낮아지게 되고 매트릭스의 양이 감소함에 따라 고정된 매트릭스가 이온의 이동을 방해하는 현상이 적어 지기 때문이라 사료된다. 가장 우수한 전기저항은 PVDF-IER 1으로 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 값을 나타냈다. 그에 반하여 PVDF-SPPO 1의 경우 약 $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 전기저항을 가지고 PVDF-SPPO-IER 1은 PVDF-SPPO막 보다 개선된 전기저항인 $3.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 값을 나타낸다. 이러한 모습을 통해 이온교환수지가 SPPO 보다 PVDF 불균질막의 전기저항에 더 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다. 또한 상용 불균질막이 $8\sim 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 정도의 값을 가지고 있어 PVDF 불균질막의 전기저항은 상대적으로 비슷하거나 우수한 성능을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 모습은 이러한 모습은 T. S. Hwang의 직접솔폰화반응에 의한 PVDF 양이온교환막의 연구 [25]에서 얻은 것과 비슷한 수준의 전기적 성질을 가짐에 따라 이 연구에서 얻어진 이온교환막은 실제 공정 적용 시 그 효용성이 클 것으로 생각된다.

이온교환용량이 클수록 이온교환막의 기능이 우수하다고 평가할 수 있다. 따라서 이온교환용량은 이온교환

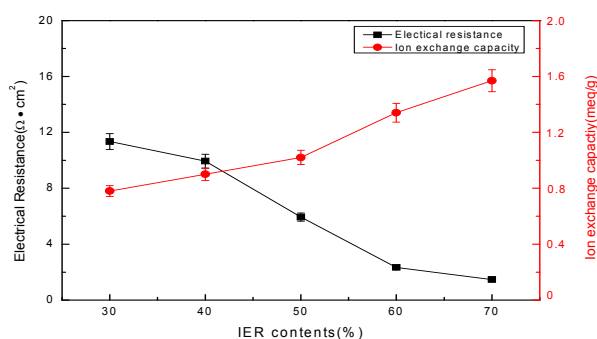


Fig. 8. Electrical resistance and Ion exchange capacity of PVDF-IER heterogeneous membrane.

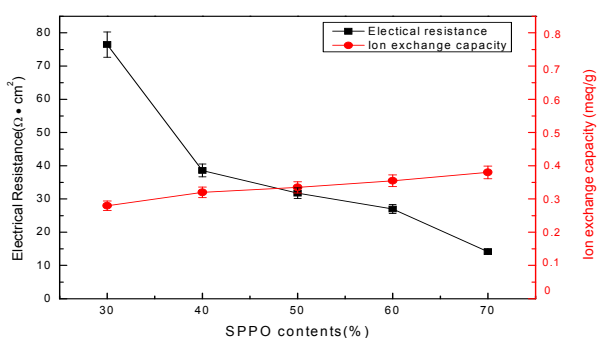


Fig. 9. Electrical resistance and Ion exchange capacity of PVDF-SPPO heterogeneous membrane.

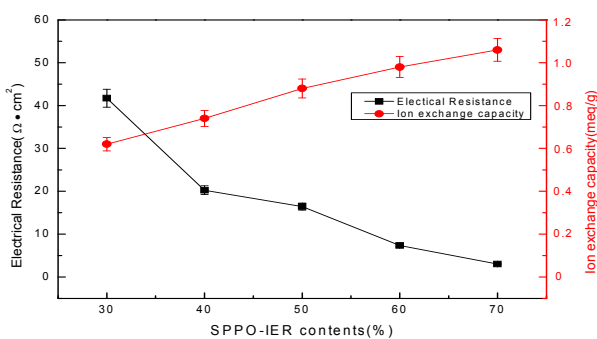


Fig. 10. Electrical resistance and Ion exchange capacity of PVDF-SPPO-IER heterogeneous membrane.

수지와 이온교환막에서 중요한 요소이다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 SPPO의 함량이 높아질수록 이온교환 용량이 높아졌다. Table 2에서 볼 수 있듯이 SPPO의 이온교환용량은 1.2 meq/g 값을 가지는 것에 반해 제조한 PVDF-SPPO 1의 경우 이온교환용량이 0.76 meq/g로 측정되어진다. 이러한 성향을 봤을 때 지지체를 위해 사용된 매트릭스가 30% 포함되어 있어도 이온교환용량의 거동을 낮추는 것을 알 수 있다. 이러한 점을 통해 이온교환수지와 SPPO의 이온교환 시 매트릭스에 의해 방해받고 있다고 판단된다.

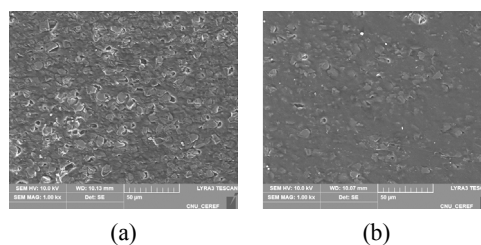


Fig. 11. SEM 표면 분석 $\times 1000$. (a) PVDF-IER 1, (b) PVDF-IER 5.

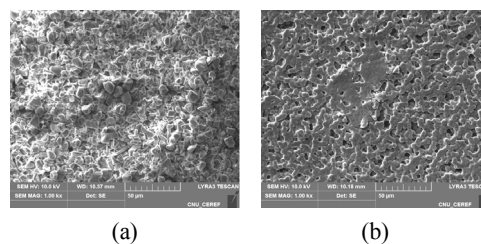


Fig. 12. SEM 표면 분석 $\times 1000$. (a) PVDF-SPPO 1, (b) PVDF-SPPO 5.

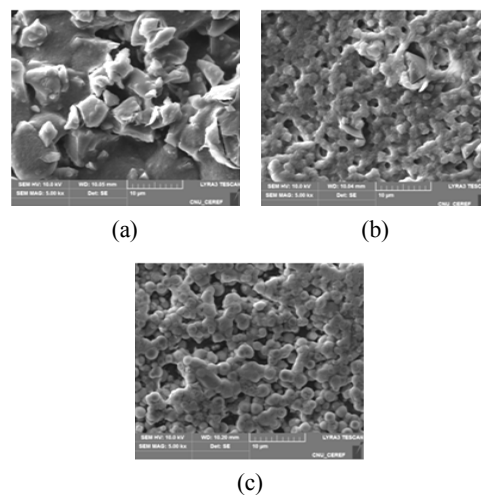


Fig. 13. SEM 표면 분석 $\times 5000$. (a) PVDF-SPPO-IER 1, (b) PVDF-SPPO-IER 2, (c) PVDF-SPPO-IER 3.

3.3. SEM 분석

제조한 불균질막의 표면을 분석하기 위하여 SEM 분석을 하여 Figs. 11, 12, 13에 나타냈다. 매트릭스 PVDF-IER 1과 PVDF-IER 5를 1000배의 비율로 비교 분석해 보았다. Fig. 11에 나타난 단면을 살펴보면 PVDF-IER 1의 비율의 경우 매트릭스와 이온교환분말이 매트릭스 사이에 고르게 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 매트릭스의 함량이 많아짐에 따라 이온교환수지의 분포가 감소함에 따라 매트릭스가 이온교환수지를 쌓고 있는 모습을 보이고 있다.

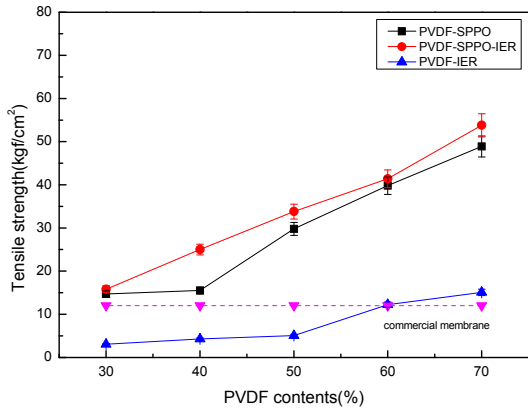


Fig. 14. Tensile strength of PVDF heterogeneous membrane.

Fig. 12에서는 PVDF-SPPO의 함량이 증가함에 따른 막의 표면의 변화를 나타내 있다. SPPO 함량이 많은 PVDF-SPPO 1은 입자들이 매트릭스와 함께 결합되어 있으나 매트릭스의 함량이 증가함에 따라 입자들이 매트릭스에 가리어지는 모습을 볼 수 있다. 이러한 모습이 막의 흡수율과 팽윤율이 작아지는데 영향을 끼칠 것이라 추론할 수 있다. 또한 이러한 표면 특성 때문에 전자의 이동을 방해하여 저항이 높아지기 때문에 불균질막의 전기저항이 높게나오는 것으로 사료된다. 또한 매트릭스와 SPPO가 서로 강하게 결합되어 있어 막이 더 PVDF-IER에 비하여 더 강한 인장강도를 가지고 있다고 볼 수 있다. 그러나 SPPO 함량이 작을수록 입자들이 서로 결합하지 않고 뭉쳐있어 약한 인장강도를 갖게 되어 쉽게 찢어질 것이라 보여 진다.

Fig. 13에서 PVDF-SPPO-IER의 분산정도를 비교해 보았다. 매트릭스와 SPPO 간 서로 결합하였고 PVDF가 SPPO를 감싸고 있고 IER 입자가 돌출되어 있어 전기적 성질을 보이는 것으로 보인다. 그러나 매트릭스의 함량이 높아짐에 따라 SPPO와 이온교환수지를 감싸고 있는 매트릭스가 서로 결합하여 이온교환용량 및 전기저항이 성질이 감소한 것으로 추론할 수 있다.

3.4. 인장강도 측정

불균질 막의 기계적 물성은 균질 막보다 우수하게 평가되고 있기 때문에 막의 인장강도는 매우 중요하다. 따라서 인장강도를 측정하여 Fig. 14에 나타냈다. 이온교환수지와 SPPO의 비율이 높아질수록 인장강도는 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 불균질 막의 기계적 강도는 고분자 matrix의 물성에 따라 결정되기 때문에 고분자의 비율이 높을수록 Tensile strength는 증가한다. 제일

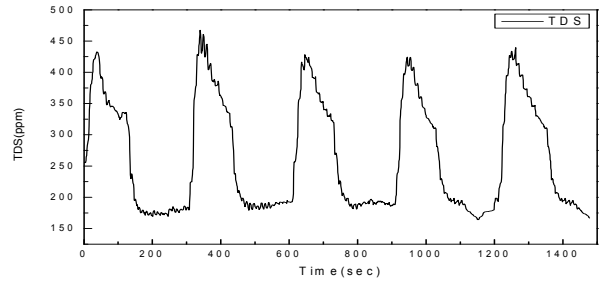


Fig. 15. Amount of TDS removal by PVDF-IER heterogeneous membrane MCDI unit process.

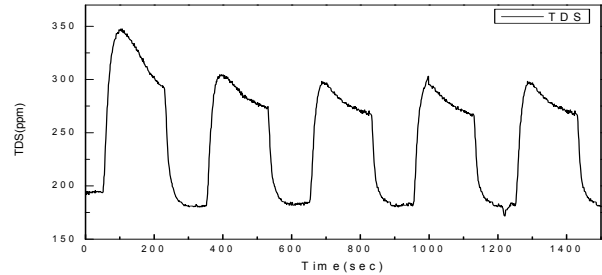


Fig. 16. Amount of TDS removal by PVDF-SPPO heterogeneous membrane MCDI unit process.

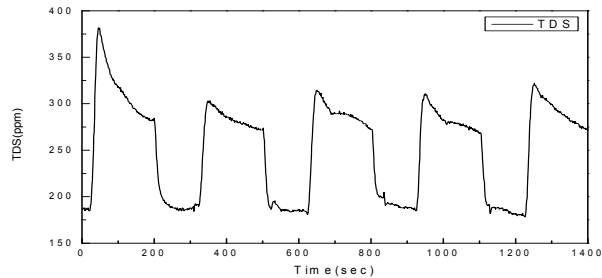


Fig. 17. Amount of TDS removal by CDI unit process.

강한 힘을 가지는 막은 PVDF-SPPO-IER 5로 53.8 kgf/cm², PVDF-SPPO 5는 48.9 kgf/cm²을 가진다. 이에 반해 상용화막이 12 kgf/cm²을 가지는 것을 보아 매우 강한 강도를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 PVDF-IER의 막은 매트릭스 함량이 60% 이상을 가져야 상용화 막보다 강한 힘을 가지게 된다. 또한 PVDF-SPPO-IER 1과 PVDF-SPPO 1 막의 경우에 상용화 막과 흡사한 인장강도를 가지고 있어 매트릭스의 비율이 낮아져도 상용화 막보다 우수한 인장강도를 보이고 있다. 이러한 강도를 통해 실 공정에 적용이 쉽고 또한 교체주기를 늘려주면서 원가절감에 도움을 줄 수 있을 것이라 판단된다.

3.5. TDS 흡탈착 확인

불균질 막의 흡탈착 특성을 확인하기 위하여 TDS 흡탈착성능을 측정하여 Figs. 15, 16, 17에 나타냈다. Fig.

14는 MCDI 단위셀에 PVDF-IER 불균질 양이온교환막을 장착하고 250 mg/L NaCl 수용액을 유속 20 mL/min로 공급하고 ± 1.5 V의 전압을 인가하여 수중 TDS 흡-탈착 농도 변화를 관찰한 결과이다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 흡-탈착 Cycle에서 전압을 + 1.5 V 인가하였을 때 최대 TDS의 값은 250 mg/L에서 460.8 mg/L로 증가하는 경향을 보였다. 최저 TDS의 값은 163.9 mg/L로 낮아져 원수의 TDS 값보다 86.1/ mg/L 만큼 낮아진 것을 확인하였다. 식 (6)에 의해 계산된 염 제거율은 34.4 %를 나타냈다. 또한 Fig. 15는 동일조건에서 PVDF-SPPO 불균질막의 흡탈착 성능을 확인하였을 때 최대 TDS의 값은 350 mg/L로 증가하는 경향을 보였고 최저 TDS 값은 170.3 mg/L로 낮아져 염 제거율은 32%를 나타냈다. Fig. 17은 동일한 조건에서 막을 사용하지 않은 CDI 자체의 TDS 제거율을 실험한 결과이다. 최대 TDS의 값은 381.3 mg/L로 증가하는 경향을 보였고 최저 TDS의 값은 175.1 mg/L로 식 (6)에 의해 계산된 염 제거율은 28.7%를 나타냈다. 이러한 모습을 보았을 때 PVDF계 불균질막을 이용, 탈염실험을 시행한 결과 TDS 염 제거 효율을 보이고 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구는 우수한 물성을 갖는 불균질 양이온교환막의 제조를 위하여 casting 방법으로 PVDF와 상용 양이온교환수지, SPPO의 배합비율을 달리하여 제조하고 이들의 기계적, 전기화학적 특성을 연구한 논문으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불균질 이온교환막 제조 시 casting법을 이용하여 고분자 지지체에 이온교환입자와 SPPO를 분산시킬 수 있음을 SEM 관찰을 통하여 확인하였으며 배합비율의 차이에 따라 분산에 차이가 있었다.

2. PVDF-IER 불균질 이온교환막의 이온교환용량은 수지의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 0.8~1.6 meq/g이다. PVDF-SPPO 불균질 이온교환막의 이온교환용량은 SPPO의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 0.6~1.1 meq/g을 가진다. 또한 PVDF-SPPO-IER 불균질 막의 경우 0.5~0.8 meq/g을 가진다.

3. PVDF-IER 불균질막의 매트릭스 함량이 30%일 때 전기저항과 함수율은 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 과 75%의 팽윤율과

82%의 함수율을 가진다. PVDF-SPPO 불균질막은 $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 과 36%의 함수율과 15% 팽윤율을 가진다. PVDF-SPPO-IER 불균질막의 경우 전기저항은 $3.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 과 21%의 함수율과 15%의 팽윤율을 가지게 된다.

4. 측정된 Tensile strength는 PVDF-SPPO 5에서 48.9 kgf/cm^2 PVDF-SPPO-IER 5에서는 53.8 kgf/cm^2 의 인장강도를 가지고 있다. 이것은 상용 불균질막의 Tensile Strength 보다 높은 수치를 보이고 있다.

5. PVDF-IER의 탈염성능 시험결과 TDS 제거율은 최대 34.4%이었으며 PVDF-SPPO의 탈염성능 32%와 비슷한 성능을 보였다. 또한 PVDF 불균질막의 TDS 제거율은 상용화 불균질막보다 약간 낮게 나타났다.

감 사

1. 이 논문(저서)은 2015년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015H1C1A1035652).

2. 이 연구는 충남대학교 자체연구에 의해 수행되었음.

3. 이 논문은 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2016. 산학연공동연구 법인 지원사업).

Reference

1. S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. R. Heidari, and A. Amirimehr, "Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic iron-nickel oxide nanoparticles", *Desalination*, **284**, 191 (2012).
2. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, and R. Rangarajan, "Preparation and electrochemical characterizations of cation-exchange membranes with different functional groups", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **251**, 133 (2004).
3. C. S. Lee, H. S. Shin, J. H. Jun, S. Y. Jung, and J. W. Rhim, "Recent development trends of cation exchange membrane materials", *Membr. J.*, **12**, 1 (2002).
4. B. R. Lee, I. J. Jeong, and S. G. Park, "Effects of

- N & P treatment based on liquid organic materials for capacitive deionization (CDI)", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **16**, 124 (2013).
5. G. S. Gohil, V. K. Shahi, and R. Rangarajan, "Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **240**, 211 (2004).
 6. P. V. Vyas, B. G. Shah, G. S. Trivedi, P. Ray, S. K. Adhikary, and R. Rangarajan, "Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, **187**, 39 (2001).
 7. Gunther E. Molau, "Heterogeneous ion-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **8**, 309 (1981).
 8. S. M. Hosseini, S. S. Madaeni, A. Zendehtnam, A. R. Moghadassi, A. R. Khodabakhshi, and H. Sanaeepur, "Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification", *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 854 (2013).
 9. J. Schauer and L. Brožová, "Heterogeneous ion-exchange membranes based on sulfonated poly(1,4-phenylene sulfide) and linear polyethylene: preparation, oxidation stability, methanol permeability and electrochemical properties", *J. Membr. Sci.*, **250**, 151 (2005).
 10. T. S. Hwang and J. R. Choi, "The preparation and its properties of heterogeneous anion exchange membrane from polyethylene matrix with 4-Vinylpyridine-divinylbenzene", *Korean J. Mater. Res.*, **8**, 1061 (1998).
 11. B. G. Shah, V. K. Shahi, S. K. Thampy, R. Rangarajan, and P. K. Ghosh, "Comparative studies on performance of interpolymer and heterogeneous ion-exchange membranes for water desalination by electrodialysis", *Desalination*, **172**, 257 (2005).
 12. N. Chen and L. Hong, "Proton-conducting membrane composed of sulfonated polystyrene microspheres, poly(vinylpyrrolidone) and poly(vinylidene fluoride)", *Solid State Ionics.*, **146**, 377 (2002).
 13. J. V. Gasa, S. Boob, R. A. Weiss, and M. T. Shaw, "Proton-exchange membranes composed of slightly sulfonated poly(ether ketone ketone) and highly sulfonated crosslinked polystyrene particles", *J. Membr. Sci.*, **269**, 177 (2006).
 14. X. Li, Z. Wang, H. Lu, C. Zhao, H. Na, and C. Zhao, "Electrochemical properties of sulfonated PEEK used for ion exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **254**, 147 (2005).
 15. K. Hu, T. Xu, W. Yang, and Y. Fu, "Preparation of novel heterogeneous cation-permeable membranes from blends of sulfonated poly(phenylene sulfide) and poly(ether sulfone)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 167 (2004).
 16. Y. Wu, X. Yu, Y. Yang, B. Li, and Y. Han, "Studies on the reactive polyvinylidene fluoride-polyamide 6 interfaces: rheological properties and interfacial width", *Polymer*, **46**, 2365 (2005).
 17. M.-C. Clochard, J. Bègue, A. Lafon, D. Caldemaion, C. Bittencourt, and J.-J. Pireaux, "Tailoring bulk and surface grafting of poly(acrylic acid) in electron-irradiated PVDF", *Polymer*, **45**, 8683 (2004).
 18. Z. Cui, E. Drioli, and Y. M. Lee, "Recent progress in fluoropolymers for membranes", *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 164 (2014).
 19. G. Kang and Y. Cao, "Application and modification of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) membranes-A review", *J. Membr. Sci.*, **463**, 145 (2014).
 20. D. Wu, L. Wu, J.-J. Woo, S.-H. Yun, S.-J. Seo, T. Xu, and S.-H. Moon, "A simple heat treatment to prepare covalently crosslinked membranes from sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for application in fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **348**, 167 (2010).
 21. B. Kosmala and J. Schauer, "Ion-exchange membranes prepared by blending sulfonated Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with polybenzimidazole", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1118 (2002).
 22. P. Kumar, K. Dutta, S. Das, and P. P. Kundu, "Membrane prepared by incorporation of cross-linked sulfonated polystyrene in the blend of

- PVdF-co-HFP/Nafion: A preliminary evaluation for application in DMFC”, *Appl. Energy.*, **123**, 66 (2014).
23. K.-Y. Wanga, T.-S. Chunga, and M. Grytab, “Hydrophobic PVDF hollowfiber membranes with narrowpore size distribution and ultra-thin skin for the freshwater production through membrane distillation”, *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 2587 (2008).
24. A. R. Khodabakhshi, S. S. Madaeni, T. W. Xu, L. Wu, C. Wu, C. Li, W. Na, S. A. Zolanvan, A. Babayi, J. Ghasemi, S. M. Hosseini, and A. Khaledi, “Preparation, optimization and characterization of novel ion exchange membranes by blending of chemically modified PVDF and SPPO”, *Sep. Purif. Technol.*, **90**, 10 (2012).
25. K. W. Kang and T. S. Hwang, “Synthesis and characteristics of partially fluorinated poly(vinylidene fluoroide)(PVDF) cation exchange membrane via direct sulfonation”, *Membr. J.*, **5**, 25 (2015).