

## Bipolar막에서 전류/전압곡선에 미치는 중간계면 성분의 영향

정세일 · 유철휘 · 황용구 · 강안수<sup>†</sup>

명지대학교 화학공학과  
(2002년 4월 3일 접수, 2002년 6월 13일 채택)

## Effect of Intermediate Component on Current-Voltage Curves of a Bipolar Membrane

Se Il Jung, Cheol Hwi Ryu, Yong Koo Hwang and An Soo Kang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
(Received 3 April 2002; accepted 13 June 2002)

### 요 약

Bipolar막을 이용한 전기투석공정은 에너지 효율이 높고, 매우 경제적이며 다양한 용도를 갖고 있다. 이 공정은 성능이 좋은 bipolar막의 제조 및 공정의 개선으로 폐수처리, 고가의 순수한 유기 및 무기산의 제조 등에 그 적용 범위가 확대되고 있는 추세이다. 그러나, bipolar막을 이용한 전기투석 공정은 bipolar막이 매우 고가로 경제성과 bipolar막을 이용한 공정을 최적화하기에는 현재 water-splitting 메커니즘에 대한 이해가 부족하다는 문제점이 있으며, 이에 대한 연구와 막의 개발이 시급한 형편이다. 본 연구에서는 polysulfone을 poly(phenylene sulfide sulfone)와 공중합시켜 block copolymer를 제조하였고 sulfonation과 amination을 통하여 각각 양/음이온교환막을 제조하였다. 양/음이온 교환막 제조 시 전기화학적 특성과 물리적 특성을 고려하여 최적 제막조건을 확립하였고, 이를 적용하여 bipolar막을 제조하였다. Bipolar막의 최적조건을 찾기 위해 중간계면 성분의 변화에 따른 전류/전압 곡선을 측정하였고, 전기투석의 응용으로서 pH 변화를 측정하여 우수한 bipolar막을 제조하였다. 중간계면에 변화를 주어 bipolar막 제조 시 아민기가 도입된 bipolar막의 성능이 좋았고, 특히 3차 아민기가 도입된 bipolar막이 가장 우수한 water-splitting 특성을 보였으며, 100 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 2.4 V의 막전위를 보였다.

**Abstract** – Electrodialysis process with bipolar membrane is economically very attractive and has a multitude of interesting potential applications. Although the process expand applications such as waste water treatment, and recovery of pure organic and inorganic acids with the efficient bipolar membrane, the large scale utilization of bipolar membrane is still limited by unsatisfactory membrane properties and by a lack of application knowhow. In this study, the block copolymer(BPSf) was prepared by copolymerization of polysulfone(PSf) and poly(phenylene sulfide sulfone)(PPSS). The cation exchange membranes were prepared by the sulfonation of BPSf with chlorosulfonic acid and the anion exchange membranes were prepared by the chloromethylation by chloromethyl ether and the amination by triethyl amine. The bipolar membranes were fabricated by stacking anion exchange membrane over cation one with the conditions of good electrochemical characteristics and physical properties. The influence of intermediate layer components on the bipolar membrane properties such as current-voltage curve and pH was investigated, and the components were varied by pasting non-woven cloth, various polymers, and amine groups. Among the various bipolar membranes, the membranes prepared by tertiary amine group exhibited the best water-splitting effect and 2.4 V of membrane potential at 100 mA/cm<sup>2</sup> of current density.

Key words: Bipolar Membrane, Polysulfone, Electrodialysis, Current-Voltage Curve, Intermediate Component

### 1. 서 론

산업폐수 특히 제지산업, 정밀화학공업, 식품공업 및 핵발전소의 연소물질 재처리 시 유출되는 폐수 등을 처리하면서 폐수 중에 포함된 유효성분을 산소, 수소가스는 물론 기타 유해가스를 발생하지 않고 회수, 정제할 수 있는 방법을 모색할 수 있다면 매우 바람직한 일이다. 여러

가지 폐수처리 공정 중에서 전기투석은 양/음이온 교환막을 교대로 적층하고 전기장을 가하여 이온성 염류를 분리, 농축하는 공정이다. 일반적인 전기투석은 주로 식수나 식염을 생산하기 위한 해수의 담수화에 응용되어 왔으며 탈염식품과 화학제품에 적용되어 왔다.

Bipolar막은 양/음이온 교환막을 결합한 새로운 형태의 막으로서, 적은 에너지로 빠른 물의 해리에 의한 폐수처리, 특히 염을 포함하고 있는 폐수에서 순수한 산과 염기를 분리하여 자원을 회수, 재생하는 공정이 가능하여 그 적용 범위가 확대되고 있는 새로운 공정으로서 여러 선진국 특히 유럽 및 일본을 중심으로 활발히 연구되고 있다[1]. Bipolar

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: askang@mju.ac.kr

Table 1. Some Technology Applications of Bipolar Membrane

Polution Control/Resource Recovery	
mixed acid recovery	Stainless steel pickle liquor recovery
Sulphate recovery	Battery acid recovery
Nitrate recovery	Ammonium nitrate conversion from uranium processing
Amine recovery	Recovery of a catalyst in Al coating moulds
Pulp & Papers	Sodium alkali recycling in pulping and bleaching operations
Chemical Processing	
Organic acid recovery	Acetic, formic, acetylsalicylic and organic acids
Ion exchanger regeneration	Production of highly generated ion exchange resins
Waste water treatment	Salt splitting of NaCl
Sodium methoxide production	EDBM in methanolic solutions
High-purity water production	Continuous electrodeionisation for high purity water

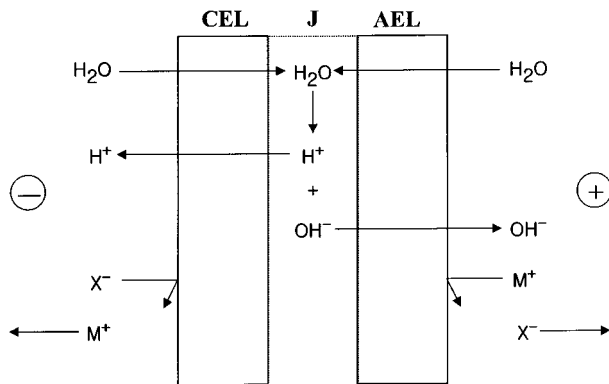


Fig. 1. Diffusion and dissociation of water in a bipolar membranes.

막을 이용한 전기투석의 몇 가지 응용 예를 Table 1에 나타내었다. 그러나 물의 해리를 촉진시키는 메커니즘에 대해서는 아직까지 정확히 밝혀진 바가 없기 때문에 전류효율 및 에너지효율 면에서 부가 가치가 높은 막이 제조되지 못하고 있는 실정이라서 bipolar막에 대한 이론적 연구가 필요하다.

Fig. 1은 bipolar막의 water-splitting 메커니즘을 나타낸 것으로 외부에서 중간계면(J)으로 확산한 물이 J에서 해리되어 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>이온이 양이온교환층(CEL)과 음이온교환층(AEL)을 통하여 분리되고 염(MX)은 해리되어 순수한 산(HX) 및 염기(MOH)로 된다. 그러나 bipolar막 계면에서의 water-splitting 메커니즘에 관한 많은 가설이 제안되고 있으며 아직도 논쟁 중에 있다. 이를 설명하기 위해서 2차 wien effect[2-4], 막계면의 중성층의 존재[5], 음이온 교환층 자체 및 중간계면 성분으로서 1차, 2차 및 3차 아민의 전장축진(field-enhanced)효과에 의한 water-splitting 특성[6-15] 등의 몇 가지 가설들이 제안되어 있으나 아직도 확실한 결론은 내려지지 않은 상태이다. 특히 물 해리 메커니즘에 미치는 중간계면의 촉매적 역할과 이 현상이 일어나는 막의 정확한 위치는 아직 완전히 규명되지 않은 상태이다[16].

Fig. 2에서와 같이 bipolar막에 의한 전류/전압 곡선은 두 부분의 한계 전류를 보인다. 첫 번째 한계전류는 계면에서 염 이온들의 이동 한계 때문에 생긴다. 0.8 V 이상의 전위차에서 전류밀도는 0.2 A/cm<sup>2</sup>까지 한계를 보이지 않고, 그 이상에서 두 번째 한계전류 현상을 보이고, 이는 계면에서의 water-splitting의 속도에 대한 물 공급의 한계 때문에 생긴다[1]. 따라서 bipolar막 공정에서 전류/전압 곡선은 세 가지 영역으로 나눌 수 있다. 첫 번째 영역에서 전류밀도는 매우 낮고, 전류는 염 이온의 이동에 의해 발생한다. 두 번째 영역은 급속한 전류의 증가를 보이고, 이는 bipolar막의 중간계면에서의 water-splitting에 의한 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>의 빠른 생성속도에 기인한다. 세 번째 영역에서 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>의 생성속도는 계면으로 들어

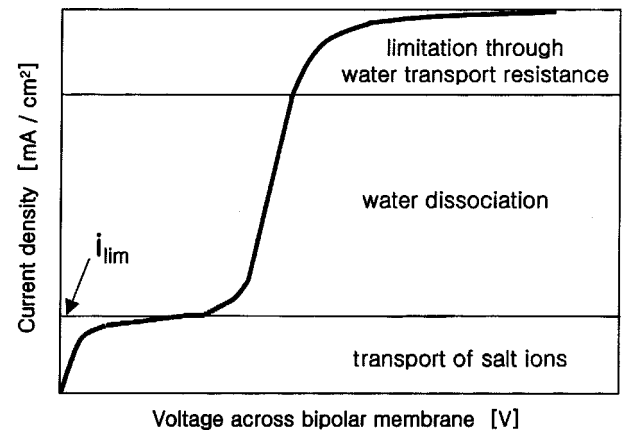


Fig. 2. Current density as a function of the applied voltage and three distinct areas of operation with bipolar membrane.

가는 물의 확산속도의 한계에 의해 급격히 감소한다. 그러나 두 번째 한계전류 이상에서의 공정은 bipolar막에 손상을 주게 된다[17].

Bipolar막 제조 시 중간계면에 대한 연구로서 Chou와 Tanioka[18]는 bipolar막의 계면에 관능기를 지닌 고분자를 이용하여 실험하였고, 고분자로는 아민함합물 Lenisalt와 PAL-2 탄소화합물 PAS-H 등을 사용하였다. 또한 CuO, Cu 및 CuCl 등의 전이금속화합물을 처리하여 성능을 비교한 결과 고분자는 water-splitting을 증가시켰으나 상용 bipolar막에 비해서는 그 성능이 낮았으며, 중간계면에 첨가한 전이금속화합물의 영향은 명확하지 않았다고 보고하였다. Hao 등[19]은 중간계면에 아민기를 처리하여 더 우수한 결과를 얻었고, 100 mA/cm<sup>2</sup>에서 약 4.5 V의 막전위 특성을 보였다. 또한 Aritomi 등[20]은 10-50 °C의 온도 범위에 따른 water-splitting 효과에 관하여 연구하였고, 온도가 높아짐에 따라 water-splitting이 증가하는 결과를 보였다고 발표하였다. 그 외 Chou와 Tanioka[21]는 전해질로 alcohol계를 사용하였고, alcohol계의 농도를 증가시키에 따라 alcohol-splitting 효과를 연구하였으나, water-splitting과 비교한 결과 분리속도는 낮았다고 보고하였다.

본 연구에서는 polysulfone(PSf)과 polyphenylenesulfidesulfone(PPSf)을 공중합시켜 제조된 block copolymer(BPSf)를 이용하여 양/음이온 교환막을 제조하였다. PSf는 가수분해와 내산화성이 강하고, 열적 안정성과 기계적 강도가 매우 우수한 열가소성 수지이며, 현재 슬론화 등에 의한 작용기 부여로 이온 교환막에 응용되어 축전기의 격막 및 연료전지용 고분자 전해질 등에 그 응용이 가능하다고 보고 되었다. 제조된 양/음이온 교환막을 적층 결합하여 bipolar막을 제조하고, 전류/전압 곡선과 pH 변화 등을 측정하여 중간계면에서 water-splitting에 영향을 주는 계면물질에 대한 연구를 수행하여 최적의 bipolar막을 제조하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

공중합체 제조용 시약으로서 PSf(polysulfone, Aldrich, Mn=26,000), 4,4'-dichlorodiphenylsulfone(DCDPS, Fluka, 95%)과 sodium sulfide hydrate (Janssen, 62%)를 사용하였고, 이 때의 촉매로는 lithium acetate dihydrate (Kanto, 98%)를, 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, ISP Tech., 99%)을 각각 사용하였다. Sulfonating agent로 chlorosulfonic acid(CSA, Janssen, 98%)를 사용하였고, 이 때 용매로는 1,1,2,2-tetra chloroethane(TCE, Shinyo, 95%)를 사용하여 sulfonation에 의해 이온 교환기를 도입하여 양이온 교환막을 제조하였다.

Chloromethylation agent로는 chloromethyl methyl ether(CME, Tokyo Kasei Kogyo, 96%)와 TCE를 그대로 사용하였으며, 이 때의 촉매로 stannic chloride hydrate(Junsei, 특 1급)를 사용하였고, triethyl amine (TEA, Kanto, 98%)과 N,N-dimethyl acetamide(DMAc, Shinyo, 99%)를 사용하여 amination에 의해 이온기를 도입하여 음이온 교환막을 제조하였다. 또한 증류수는 불순 이온과 pH가 실험변수에 미치는 영향을 고려하여 일반 증류수를 초순수 여과기 Milli-Q(Millipore)로 다시 여과하여 비전도도 18.3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  이하의 초순수를 사용하였다.

### 2-2. Bipolar막의 제조

BPSf 공중합체는 0.066 mol의 DCDPS, 0.06 mol의 sodium sulfide hydrate 및 촉매인 lithium acetate dihydrate 0.06 mol을 용매인 NMP 120 mL에 넣은 후 교반과 동시에 0.06 mol의 PSf를 혼합하면서 질소 분위기를 유지시켜 주었다. 이 혼합물을 120 °C에서 완전 용해시킨 후 160 °C로 승온시키고 3시간 동안 300 rpm으로 교반시키면서 중합하였다. 중합이 거의 완료되었을 때 반응정지제로 3-chloro-2-methyl-1-propene(Tokyo Kasei Kogyo, 95%) 20 mL를 주입시켜 반응을 정지시킨 후 미반응물과 반응정지제의 제거를 위하여 증류수를 사용하여 여러 번 세척을 하고, 마지막으로 메탄올을 사용하여 세척을 한 후 150 °C에서 5시간 동안 60 mmHg에서 감압 건조시켜 BPSf를 얻었다.

제조된 BPSf 0.01 mol을 TCE에 녹인 후 BPSf에 대한 CSA의 최적 물비를 구하기 위하여 sulfonation 반응 온도를 25 °C로 고정하고 CSA의 물비를 1:1, 1:2 및 1:3으로 변화를 주어 10분 동안 적하시키고 50분 동안 200 rpm으로 반응을 시킨다. 이 때 반응기 내부에 CSA와 산소의 반응을 방지하기 위해서 질소분위를 유지시켜 주었고 메탄올로 여러 번 세척한 후 침전물을 90 °C에서 4-5시간 건조하여 sulfonated polysulfone(SPSf)을 제조하였다. 양이온 교환막 제막은 BPSf에 대한 CSA의 물비 1:1, 1:2 및 1:3을 각각 CEM1, CEM2 및 CEM3으로 명명하여 제조된 SPSf를 용매인 NMP에 용해시켜 15 wt%의 용액을 제조한 후 유리판 위에서 casting하였다.

음이온 교환막은 BPSf 0.01 mol을 TCE에 녹인 후 chloromethylation agent인 CME 0.2 mol을 10분 동안 적하시키면서, 25 °C에서 6시간 반응시켰고, 촉매는 0.0011 mol stannic chloride hydrate를 사용하였다. 반응

후 메탄올에 4시간 침적시키고, 12시간 동안 감압 건조시켜 chloromethylated polysulfone(CMPS)를 제조한다. 음이온 교환막의 제막은 두 가지 방법으로 제조하였는데, 첫 번째는 amination시킨 반응액을 바로 casting시키는 방법으로 TEA용액을 30, 50 및 70 wt% 반응시켜 각각 AEM30, AEM50 및 AEM70으로 명명하여 제조하였다. 두 번째는 양이온 교환막과 같은 방법으로 DMAc를 용매로 사용하여 제막하였고, TEA 용액 30, 50 및 70 wt%에 따라 AEM30-1, AEM50-1 및 AEM70-1로 명명하였다.

Bipolar막의 구조는 양이온 교환막과 음이온 교환막의 적층 결합구조로서 먼저 양이온 교환막을 유리판에 casting시킨 후 음이온 교환막을 적층시켜 bipolar막을 제조하였다. 최적 bipolar막의 조건을 찾기 위하여 양이온 교환층은 전기적 특성이 가장 우수한 CEM3으로 고정하였고 음이온 교환층은 AEM30으로 고정하였다. Bipolar막 중간계면의 전기투석 공정에 미치는 영향을 알아보기 위하여 중간계면에 부직포, 전도성 고분자, 바인더용 고분자, 폴리술폰계 고분자 및 아민화합물 등으로 변화, 처리하여 bipolar막을 제조하였고 Table 2에 정리하여 나타내었다.

### 2-3. 이온교환막과 Bipolar막의 물성치

제조된 양/음이온 교환막에 도입된 술폰산기, 클로로메틸기 및 아민기를 확인하기 위해 FT-IR(Perkin Elmer, model 2000)을 사용하여 4,000-370  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 관능기를 분석하였다. 양/음이온 교환막의 면적저항(area resistance, A.R.) 이온교환용량(ion exchange capacity, I.E.C.), 함수율(water content, W.C.) 및 고정이온농도(fixed ion concentration, F.I.C.) 등과 같은 전기화학적 물성치를 측정하였다. 면적저항은 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$\text{A.R.} = (r_2 - r_1) \cdot S \quad (1)$$

여기서  $r_1$ 은 막이 없을 때의 순수한 3 M KCl 수용액의 전기저항 그리고  $r_2$ 는 막을 삽입하여 측정된 전기저항이고, S는 막의 면적이다. 막의 이온교환용량은 건조중량과 습윤중량 기준으로 나눌 수 있는데, 본 실험에서는 식 (2)와 같이 건조중량을 기준으로 이온교환용량을 측정하였다.

$$\text{I.E.C.} = \frac{\text{meq. cation/anion exchange capacity}}{\text{gram of dry H}^+ \text{ or Cl}^- \text{ form resin}} \quad (2)$$

함수율은 제조된 이온 교환막을 꺼내어 표면에 부착된 수분을 여과지로 빨리 닦아낸 다음 밀폐용기에 넣고 칭량한 후 수분이 완전히 제거될 때까지 12시간 이상 50 °C에서 건조한 다음 밀폐용기에 옮겨 건조된 막의 질량을 전자저울(Mettler AJ180)로 측정하였다. 건조 탈수에 의한 질량 감소량을 건조수지 기준으로 구하여 함수율을 식 (3)에 의하여 계산하였다.

$$\text{W.C.} = \frac{\text{g wet membrane} - \text{g dry membrane}}{\text{g dry membrane}} \times 100 \quad (3)$$

고정이온농도는 이온 교환막에 들어있는 이온성을 띤 치환기의 농도를 수치로 나타낸 것이다. 이온교환용량과 함수율로부터 막 내부의 물에 대한 고정이온농도를 식 (4)로부터 계산하였다.

Table 2. Electrochemical properties of cation and anion exchange membranes.

Ion exchange membrane				A.R.	I.E.C.	W.C.	F.I.C.
CEM	molar ratio	ratio(1/1)	CEM1	71.45	0.31	17.65	1.76
		ratio(2/1)	CEM2	23.1	0.52	23.58	2.21
		ratio(3/1)	CEM3	4.37	1.71	29.41	5.81
AEM	without washing	30% TEA	AEM30	7.56	1.69	25.47	6.64
		50% TEA	AEM50	20.49	1.42	40.71	3.49
		70% TEA	AEM70	26.12	1.54	45.18	3.41
	with washing	30% TEA	AEM30-1	362.84	0.43	5.16	8.43
		50% TEA	AEM50-1	846.92	0.49	6.47	7.71
		70% TEA	AEM70-1	906.34	0.61	10.89	5.59

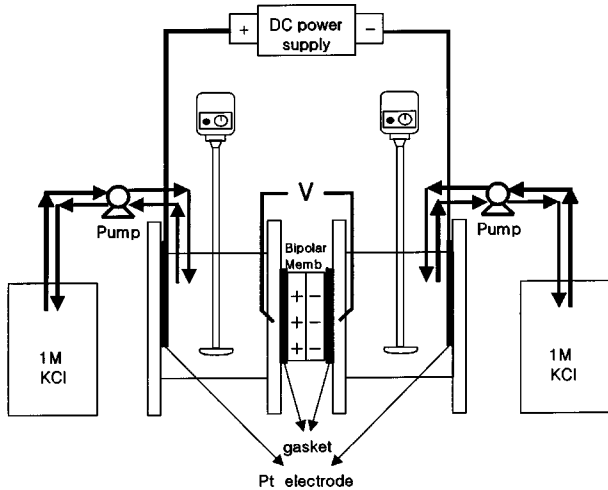


Fig. 3. Experimental apparatus measuring current-voltage curve.

$$F.I.C. = I.E.C. / W.C. \quad (4)$$

Bipolar막의 water-splitting 능력 측정을 위해서 측정용 셀을 Fig. 3과 같이 제작하여 측정하였다. 전해질은 1 M KCl을 사용하였고, 전류는 직류전원 공급 장치(Arbin, battery test system, BT2030-94-10)를 이용하여 전극전위를 0.2-20 V까지 변화시켜 주었다. 셀 양단의 전극은 Pt 판 전극을 사용하였고, bipolar막 계면 가까이에 2개의 Ag wire 전극으로 막전위를 측정하였다. 또한 측정 시 정상상태를 유지하기 위하여 기계적 교반기로 교반하여 막 표면에 농도 경계층이 생기지 않도록 하였고, 마이크로 튜빙 펌프(Eyela, micro tubing pump, MP3)를 이용하여 11 mL/min로 액을 순환시켜 주었다.

Bipolar막의 전기투석 응용으로서 측정용 셀을 Fig. 4와 같이 제작하여 산도와 염기도의 pH 변화를 측정하였다. 전기투석 시 셀의 구성방법은 Shimizu와 Tanioka[9] 및 Aritomi 등[20]의 연구와 동일한 방법으로서 bipolar막을 중앙에 배치하고 양쪽에 이온 교환막의 배열하는 방법을 사용하여 각각 2개씩의 농축실과 희석실을 구성하였다. 염으로는 0.1 M의 KCl을 사용하였고, 전극전위는 1, 4, 8, 12 및 16 V로 변화시켜 pH를 측정하였고 이 때 양/음이온 교환막은 Asahi Glass의 CMV 및 AMV를 사용하였다. 측정 장치는 전류/전압 곡선 측정과 동일하며, 측정 시 정상상태 유지 방법 또한 동일한 방법을 사용하였다.

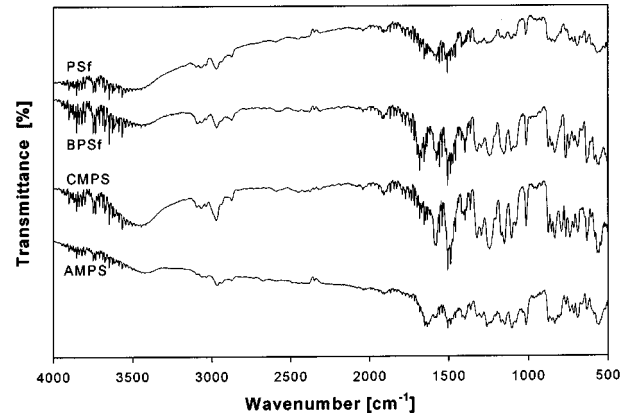


Fig. 5. FT-IR spectroscopy of prepared membranes.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 양/음이온교환막의 전기화학적 물성치

제조된 양/음이온 교환막에 도입된 치환기를 확인하기 위해서 FT-IR을 이용하여 관능기를 확인하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. PSf는  $-(C_6H_5)_2O-(C_6H_5)_2$ 의 C-O 비대칭 신축진동이  $1,275-1,200\text{ cm}^{-1}$ ,  $-SO_2-$ 의 S=O 비대칭 신축진동이  $1,300\text{ cm}^{-1}$ , 대칭 신축진동이  $1,150\text{ cm}^{-1}$ ,  $C(CH_3)_2$ 의 진동이  $1,175-1,165\text{ cm}^{-1}$ 에 나타났으며 PPSS의  $-(C_6H_5)_2S-$ 가  $1,500-1,400\text{ cm}^{-1}$ 에 나타난 것으로 보아 BPSf의 합성을 확인할 수 있었다. 또한  $-SO_3H$ 에서의  $-OH$ 기는  $3,500-3,400\text{ cm}^{-1}$  부근에서, S=O의 비대칭 신축진동이  $1,300-1,200\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 것을 확인함으로써 양이온 교환막이 제조되었음을 확인하였다[23]. 또한  $800-600\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 클로로메틸기(C-Cl)의 신축 진동에 의한 치환을 확인할 수 있었고  $1,600\text{ cm}^{-1}$  부근에서 N-H이 굽힘 진동에 의한 아민기가 도입됨을 확인함으로써 음이온 교환막의 합성을 확인할 수 있었다[23].

양이온 교환막은 BPSf와 CSA의 몰비 1 : 3일 때 면적저항  $4.37\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ , 이온교환용량  $1.71\text{ meq/g dry membrane}$ 로 가장 좋은 물성치를 나타내었다. 그러나 BPSf와 CSA의 몰비가 1 : 4에서는 gel화 현상이 생겨서 반응기내의 고분자가 덩어리 형태로 불균일하게 용해, 분산되어 균일한 반응이 생기지 않았다[24]. 이 경우 함수율은 20-30%의 함수율을 보이는 상용막과 유사한 29.41%이었고 고정이온농도는  $5.81\text{ meq/g H}_2\text{O}$ 이었다. Bipolar막에서 양이온 교환층보다는 음이온 교환층의 영향이 크기 때문에[4] 음이온 교환막은 아민화 반응 시 TEA의 농도를 30, 50 및

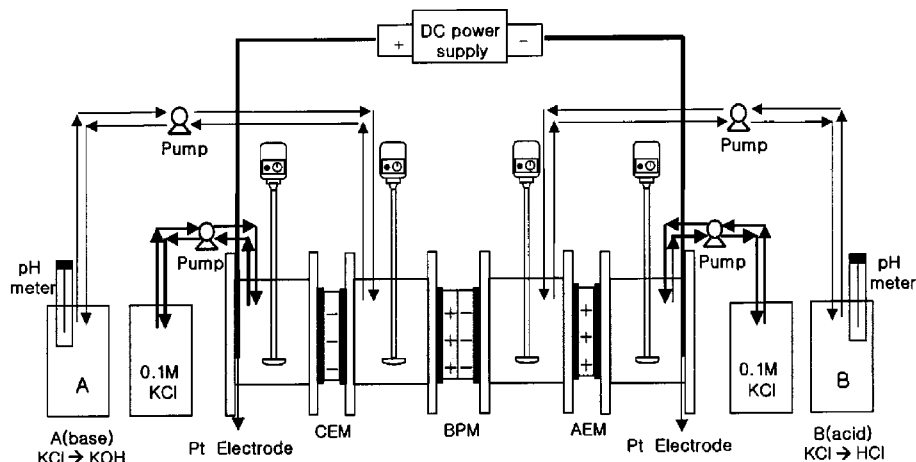


Fig. 4. Experimental apparatus measuring variation of pH in each compartment by electrodialysis.

Table 3. Composition of bipolar membranes<sup>†</sup>

	Intermediate layer	Remarks
BP 1	Non	Basic
BP 2	Non-woven cloth	Non-woven cloth
BP 3	Polyaniline	Conducting
BP 4	Polypyrrole	polymer
BP 5	PTFE	Binder
BP 6	PVP	
BP 7	PVA	
BP 8	BPSf	Polysulfone type
BP 9	Mixing +, - solns*	
BP10	AEM30-1 soln	
BP11	Benzylamine	Amine
BP12	Diocetylamine	
BP13	Triethylamine	
BP14	Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride	

<sup>†</sup>: Cation exchanger : CEM3, anion exchanger : AEM30

\*+, - : mixing solution were mixture of cation/anion exchanger

70 wt%로 변화시켰고, casting 용액 제조 시 메탄올로 세척하지 않은 경우와 세척한 경우로 구분하여 특성을 측정하였다. 세척하지 않은 경우 농도별로 각각 AEM30, AEM50 및 AEM70으로, 세척한 경우는 각각 AEM30-1, AEM50-1 및 AEM70-1로 명명하였다. 양/음이온 교환막의 전기화학적 물성치를 Table 3에 정리하여 나타내었다. 면적저항은 casting 용액을 세척하지 않은 30 wt% TEA(AEM30)에서  $7.56 \Omega\text{cm}^2$ 로 가장 낮은 면적저항을 나타내었다. 이온교환용량은 TEA 농도에 따라 큰 차이를 보이지는 않았고 AEM30에서 1.69 meq./g dry membrane을 나타내었다. AEM30에서 함수율은 25.47%로 상용막의 20-30%와 가장 비슷한 값을 나타내었고 고정 이온농도는 함수율의 함수로서 함수율과 반비례 결과를 보여주었으며 6.64 meq./g  $\text{H}_2\text{O}$ 를 나타내었다. 결과적으로 TEA 농도에 따른 음이온 교환막의 특성은 전기화학적으로 큰 차이를 보이지는 않았으나, 30 wt% TEA에서 가장 우수한 특성을 보였고, 반응액을 세척하지 않은 경우와 세척한 경우를 비교한 결과 세척하지 않은 반응액이 훨씬 우수한 성능을 보였으며, 이때 전기화학적 물성치는 면적저항  $7.56 \Omega\text{cm}^2$ , 이온교환용량 1.69 meq./g dry membrane, 함수율 25.47% 및 고정이온농도 6.64 meq./g  $\text{H}_2\text{O}$ 이었다.

### 3-2. Bipolar막의 전류/전압특성

제조된 bipolar막의 water-splitting 특성을 알아보기 위하여 전류/전압 곡선을 측정하였고 전극전위와 막전위에 따른 전류밀도를 도식하였다. 본 연구에서는 water-splitting 작용으로서 bipolar막 내부의 음이온 교환층과 중간계면 성분이 전류/전압 곡선에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 반응액을 세척하지 않은 경우 음이온 교환층의 TEA wt%별로 bipolar막을 제조하여 전극전위(a)와 막전위(b)에 따른 전류/전압 특성을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. TEA 30 wt%인 AEM30을 이용한 bipolar막인 BP1이 가장 우수한 특성을 보였고, 전류밀도  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서 4.1 V의 막전위(b) 및 8.6 V의 전극전위(a)를 나타내었다. 이는 상용 bipolar막의 막전위 약 1.2 V에 비해서는 높은 막전위이었지만 전기투석 공정에는 응용 가능한 막전위이었으며, 막전위가 높은 이유는 양/음이온 교환막의 저항 및 중간계면의 저항 때문인 것으로 생각된다. 이온 교환수지를 이용하여 bipolar막을 제조한 Chou 등 [14]의 결과에서는 막전위 4.5 V를 나타내었고, 이와 비교해 BP1이 더 우수한 특성을 보였다. 또한 전극전위와 막전위가 동일한 경향을 나타내었으므로 이후는 보다 직접적인 관계에 있는 막전위가 막에 미치는 영향만을 나타내었다.

Fig. 7은 음이온 교환체(AEM30)를 세척하지 않은 경우와 세척한 경

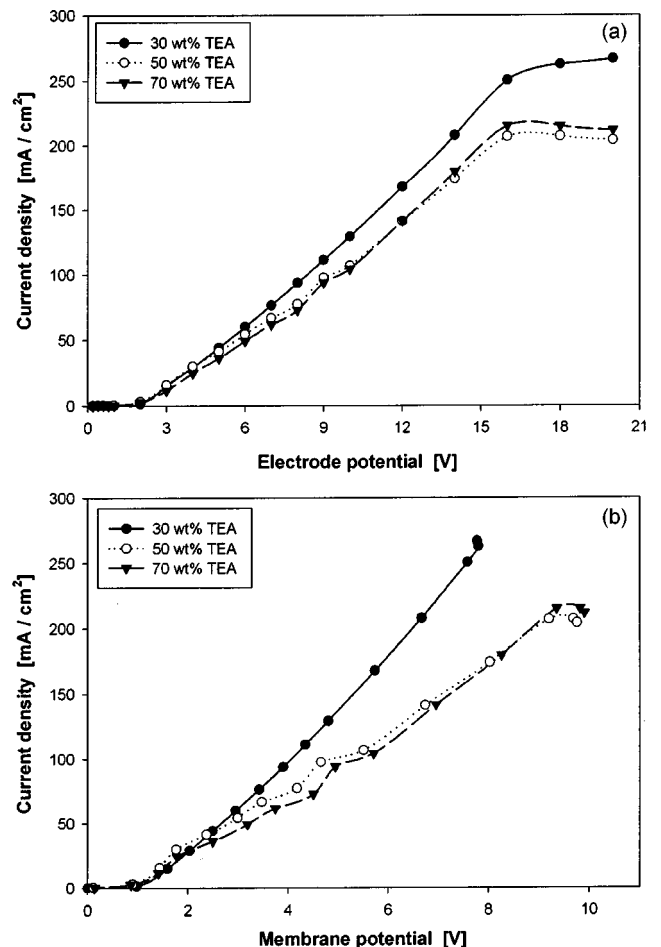


Fig. 6. Effect of TEA wt% of anion exchange layer on current-voltage curve of bipolar membranes.

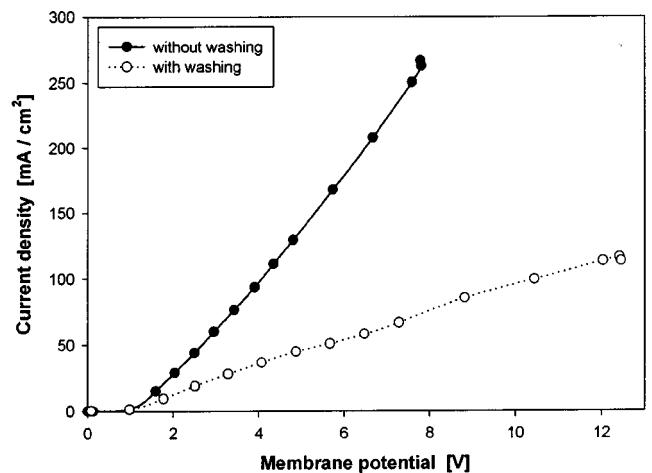


Fig. 7. Effect of washing of anion exchange layer on current-voltage curve of bipolar membranes.

우에 따른 막전위를 나타낸 것으로 음이온 교환층 제조 시 반응물을 세척한 용액으로 제조된 bipolar막은  $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 에서 10.5 V의 막전위를 보임으로서 세척하지 않은 용액을 음이온 교환층으로 구성한 BP1의 4.1 V에 비해 성능이 크게 떨어졌다. 이는 Table 3의 음이온 교환막의 전기화학적 물성치 결과와도 일치하였고 세척하지 않은 경우 오히려 pore( $0.5\text{-}3 \mu\text{m}$ )가 잘 발달된 것을 SEM 사진에서 확인할 수 있었다. 결

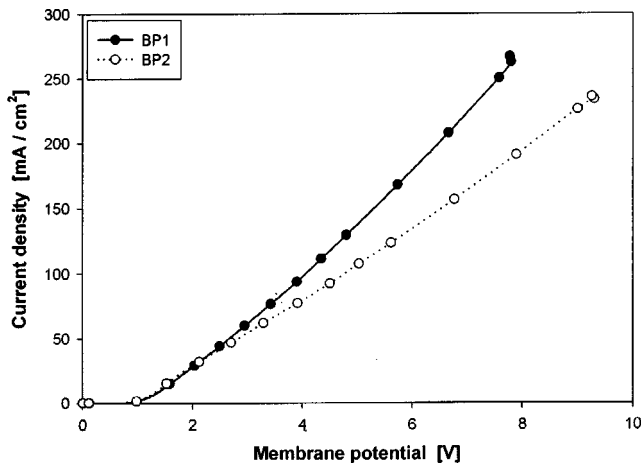


Fig. 8. Effect of nonwoven cloth of intermediate layer on current-voltage curves of bipolar membranes.

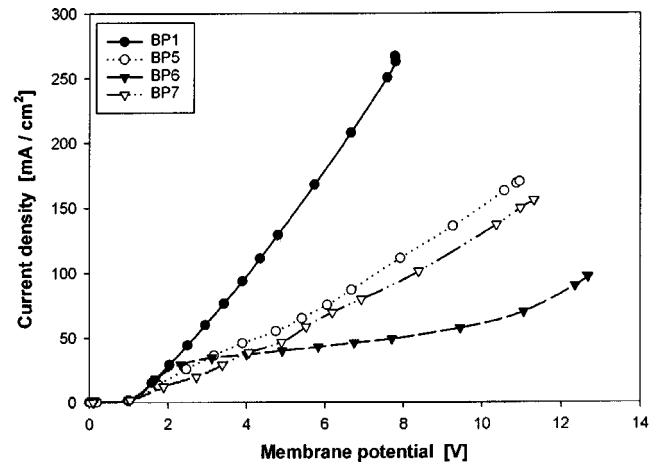


Fig. 10. Effect of binder of intermediate layer on current-voltage curves of bipolar membranes.

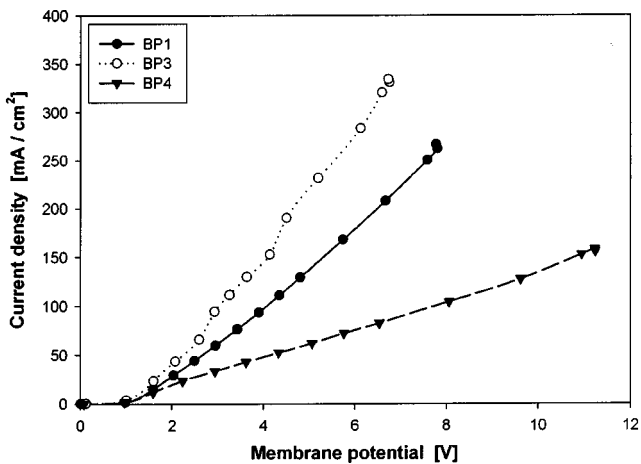


Fig. 9. Effect of conducting polymer of intermediate layer on current-voltage curves of bipolar membranes.

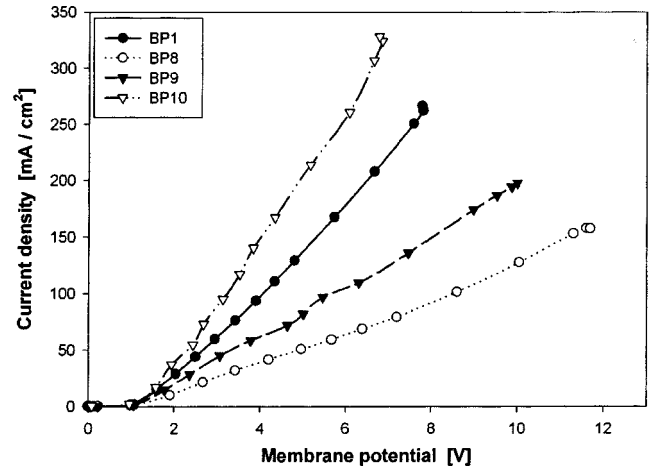


Fig. 11. Effect of polysulfone type of intermediate layer on current-voltage curves of bipolar membranes.

과적으로 bipolar막 제조 시 음이온 교환층은 30 wt% TEA로 amination 하여 반응용액을 세척하지 않은 AEM30, 양이온 교환층은 BPS와 CSA의 몰비를 1:3으로 sulfonation하여 제조한 CEM3이 가장 적당하였다. AEM30과 CEM3으로 고정하여 bipolar막 BP1을 제조하였다. Bipolar막 제조 시 중간계면이 막성능에 미치는 영향을 알아보기 위해서 BP1의 중간계면을 각각 부직포, 전도성 고분자, 전지나 capacitor의 binder용 고분자, 폴리술폰계 및 아민기를 도입하여 실험하였다.

Fig. 8은 부직포를 계면에 처리하였을 때 전류밀도와 막전위의 관계를 나타낸 것으로 bipolar막 특성이 처리하지 않은 경우보다 다소 떨어졌고, 이는 water-splitting이 일어나는 전이영역의 한계는  $10^{-8}$  m 정도로 보고 되고 있는데 부직포의 두께는  $2 \times 10^{-5}$  m로서 계면에서 막두께로 인한 저항이 증가하는 것으로 생각된다[35]. 또한 초기 염이온 이동에 의한 분해 개시 전압이 막전위의 경우 이론값 0.8 V보다 조금 큰 1 V정도이었고 전극전위의 경우 약 2 V이었다. 이것은 bipolar막 제조 시 사용된 양/음이온 교환막 자체의 면적저항이 약간 높기 때문이었다[24].

Fig. 9는 상용고분자와는 달리 전도도가 높은 전도성 고분자를 계면에 처리한 결과로 전도성 고분자는 polyaniline(PANI)과 polypyrrole(PPy)를 사용하였다. 일반적으로 PPy가 PANI에 비하여 높은 전도도를 보이는데 본 실험에서 측정된 전류/전압 곡선 측정결과는 이와 상반된 결과를 보였다. PPy는 PANI에 비하여 전도도는 우수하지만 대기 중에

서 산화되는 등 불안정한 화학적 특성 때문이라고 분석되었다[25].

Fig. 10은 중간계면에 바인더용 고분자로서 전기화학 재료에 널리 쓰이는 polytetrafluoroethylene(PTFE), polyvinylpyrrolidone(PVP) 및 polyvinylalcohol(PVA)을 사용한 결과를 나타낸 것이다. 실험결과 바인더용 고분자를 계면에 처리했을 때 전체적으로 water-splitting 특성이 저하되는 결과를 보였다. PVA를 이용한 Tanioka 등[18]의 실험결과를 살펴보면 8 mA/cm<sup>2</sup>에서 막전위가 약 5.7 V로써 본 연구의 bipolar막인 BP7은 10 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 1.8 V의 막전위로서 훨씬 우수한 특성을 보였다. 결국 바인더용 고분자를 중간계면에 처리했을 때는 작용기에 의한 촉매효과를 기대할 수 없었고 계면의 저항만 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 11은 양/음이온 교환막 제조 시 사용했던 고분자인 PSf/PPSS의 공중합체인 BPSf를 이용해서 중간계면을 처리한 bipolar막 BP8, 양/음이온 교환막 제조 시 사용한 CEM3과 AEM30의 casting 용액을 같은 부피로 혼합하여 중간계면을 처리한 bipolar막 BP9 및 아민기를 갖고 있는 AEM30-1 용액으로 처리한 bipolar막 BP10의 막전위를 나타낸 것이다. BP8 및 BP9의 경우 BP1에 비해 다소 성능이 저하되었다. 이는 바인더용 고분자와 마찬가지로 저항을 증가시키는 요인으로 작용하거나 중간계면에 이온 교환층의 상대 작용기가 공존하여 이온의 투과에 더 부정적인 영향을 나타내어 저항이 증가함으로써 water-splitting 작용이 감소한 것으로 분석된다[1]. BP10은 음이온 교환막 AEM30-1 제조 시

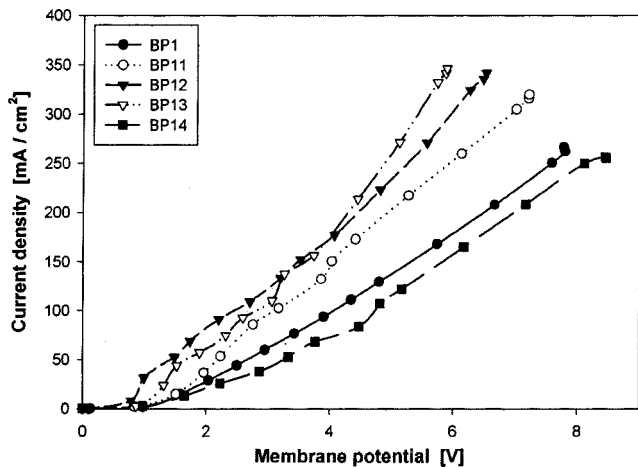


Fig. 12. Effect of various amine of intermediate layer on current-voltage curves of bipolar membranes.

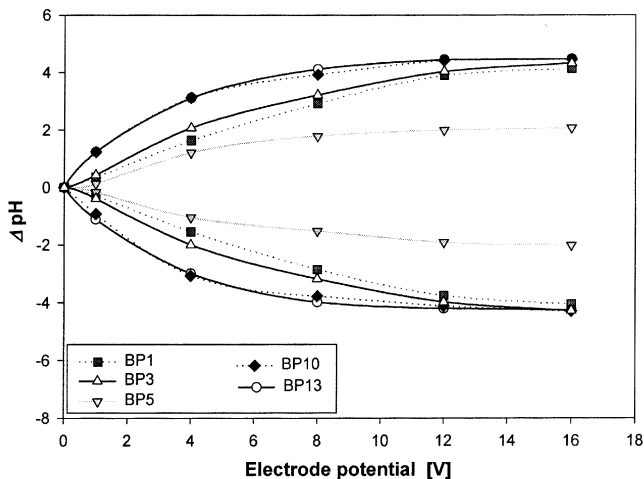


Fig. 13. Effect of various intermediate layers on pH changes.

사용되었던 casting 용액을 계면처리 함으로써 BPSf에 아민기가 도입된 형태이고, 전류밀도  $100 \text{ mA/cm}^2$ 에서 막전위 3.3 V를 보임으로써 계면 처리 없이 제조된 bipolar막에 비해서 우수한 성능을 보였으며, 아민기가 water-splitting을 가속화한다는 가설을 뒷받침하는 결과를 보였다[18].

본 연구에서는 아민기가 water-splitting을 가속화하는 촉매로서 작용한다는 가설을 확인하기 위하여 계면물질에 아민기를 도입하여 처리하였다. 아민기는 1차 아민으로 benzylamine을 이용한 bipolar막 BP11, 2차 아민으로 dioctyl amine을 이용한 bipolar막 BP12, 3차 아민으로 triethyl amine을 이용한 bipolar막 BP13 및 4급 암모늄염으로 tetradecyldimethylbenzylammonium chloride를 이용한 bipolar막 BP14를 사용하여 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 알 수 있듯이 BP11은 전류밀도  $100 \text{ mA/cm}^2$ 에서 3.1 V의 막전위를 나타내었고, BP12와 BP13은 동일한 전류밀도에서 각각 2.4 V와 2.7 V로서 계면처리 없이 제조된 bipolar막과 부직포와 고분자를 이용해서 계면을 처리한 bipolar막과 비교하여 우수한 전류/전압 특성을 보였다. 또한 BP12와 BP13은  $170 \text{ mA/cm}^2$  이하의 저 전류밀도에서는 BP12가 BP13보다 우수한 특성을 나타내었으나 그 이상에서는 3차 아민이 우수하였고 특히 실제 시스템과 비슷한  $300 \text{ mA/cm}^2$ 의 큰 전류밀도에서 막전위를 비교해 본 결과 각각 7.1 V와 5.5 V로서 BP13은 고전류밀도에서 BP12에 비교해서 더 우수한 성능을 보임을 알 수 있었다. 그러나 중간계면에 4급 암모늄기를 도입한 BP14는 BP1의 결과와 비슷하였다. 이와 같은 결과로서 아민기를 도입

한 BP11, BP12 및 BP13의 전류/전압 곡선 측정으로 아민기가 water-splitting을 가속화하여 촉매작용을 한다는 가설을 실험적으로 뒷받침할 수 있었고, 1차 아민보다는 3차 아민이 효과가 큰 것을 알 수 있었다[18].

### 3-3. pH 변화

음이온 교환층과 중간계면의 변화에 따른 전기투석 효과를 알아보기 위해 제조된 전기투석 장치의 산실과 염기실에서 pH 변화를 측정하였고, 측정시간은 각 단계별 300초로 하였다. 염으로는 0.1 M의 KCl을 사용하였고, bipolar막의 전기투석에 의해 염실에서 KOH, 산실에서 HCl 이 분리되었음을 확인하였고 pH 변화 측정으로 이를 확인하였다. Bipolar막은 전류/전압 곡선 측정 결과를 비교하여 가장 우수한 특성을 보였던 bipolar막을 선택하였다.

Fig. 13은 중간계면을 여러 고분자 성분을 처리하였을 때의 pH 변화를 비교한 결과로 전류/전압 곡선의 특성이 가장 우수한 3차 아민 triethylamine으로 처리한 막(BP13)의 pH 변화가 가장 좋았다. 모든 막에서 전류/전압 곡선의 특성이 좋은 막일수록, 즉 water-splitting작용이 좋을수록 pH의 변화가 크게 되었으며 실제 상용화 공정에 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

PSf와 PPSS의 공중합체인 BPSf를 합성하여 sulfonation과 amination을 통하여 양/음이온 교환막을 제조하였고 면적저항, 이온교환용량 및 함수율 등 전기화학적 물성치를 측정하여 bipolar막 구성요소인 최적의 양/음이온 교환층을 결정하였다. 제조된 이온 교환막을 이용하여 중간계면에 부직포, 전도성 고분자, binder용 고분자, 폴리술폰계 및 아민기를 도입, bipolar막을 제조하여 전류/전압 곡선과 pH 변화를 측정하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 양이온 교환막 제조 시 BPSf와 CSA의 몰비 1:3인 CEM3에서 가장 우수한 전기화학적 특성을 보였고, 전기화학적 물성치는 면적저항  $4.37 \Omega\text{cm}^2$ , 이온교환용량  $1.71 \text{ meq/g dry membrane}$ , 함수율 29.41% 및 고정이온농도  $5.81 \text{ meq/g H}_2\text{O}$ 이었다.

(2) 음이온 교환막 제조 시 TEA의 농도 30 wt%, 반응용액을 메탄올 용액에 세척하지 않은 AEM30에서 가장 우수한 전기화학적 특성을 보였으며, 전기화학적 물성치는 면적저항  $7.56 \Omega\text{cm}^2$ , 이온교환용량  $1.69 \text{ meq/g dry membrane}$ , 함수율 25.47% 및 고정이온농도  $6.64 \text{ meq/g H}_2\text{O}$ 이었다.

(3) 이온 교환층의 변화를 주어 bipolar막을 제조한 결과 양이온 교환막과 음이온 교환막으로 AEM30을 사용하여 제조한 bipolar막 BP1이 가장 우수한 특성을 보였으며,  $100 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도에서 4.1 V의 막전위를 보였다.

(4) 중간계면에 변화를 주어 bipolar막을 제조한 결과 중간계면에 부직포, 전도성고분자, 바인더용 고분자 및 PSf계 고분자에 비하여 아민기가 도입된 bipolar막의 성능이 좋았고, 특히 1차 아민보다는 3차 아민의 경우 가장 우수한 특성을 보였으며  $100 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도에서 2.4 V의 막전위를 보였다. 또한 pH변화를 측정해 본 결과 전류/전압곡선의 특성이 우수할수록 pH의 변화도 크게 되어 우수한 water-splitting 특성을 나타내었다.

## 참고문헌

1. Kemperman, A. J. B.: "Handbook on Bipolar Membrane Technology," Twente Univ. Press, Enschede(2000).
2. Mafe, S. and Manzanares, T. A.: *Phys. Rev. A*, **42**, 6245(1990).

3. Ramirez, P., Aguilera, V. M., Manzanares, J. A. and Mafe, S.: *J. Membr. Sci.*, **73**, 191(1992).
4. Tanioka, A., Shimizu, K., Miyasaka, K., Zimmer, H. J. and Minoura, N.: *Polymer*, **37**, 1883(1996).
5. Hinke, E. and Staude, E.: *J. Appl. Polym. sci.*, **42**, 2951(1991).
6. Cherif, A. T., Molenat, J. and Elmidaoui, A.: *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 1069(1997).
7. Mani, K. N., Chlanda, F. P. and Byszewski, C. H.: *Desalination*, **68**, 149(1988).
8. Moussaoui, R. E., Pourcelly, G., Maeck, M., Hurwitz, H. D. and Gavach, C.: *J. Membr. Sci.*, **90**, 283(1994).
9. Shimizu, K. and Tanioka, A.: *Polymer*, **38**, 5441(1997).
10. Simons, R.: *Electrochim. Acta*, **30**, 275(1985).
11. Simons, R.: *Electrochim. Acta*, **31**, 1175(1986).
12. Simons, R.: *J. Membr. Sci.*, **78**, 13(1993).
13. Simons, R.: *J. Membr. Sci.*, **82**, 65(1993).
14. Sridhar, S.: *J. Membr. Sci.*, **113**, 73(1996).
15. Strathmann, H., Rapp, H. J., Bauer, B. and Bell, C. M.: *Desalination*, **90**, 303(1993).
16. Strathmann, H., Krol, J. J., Rapp, H. J. and Eigenberger, G.: *J. Membr. Sci.*, **125**, 123(1997).
17. Strathmann, H.: *Membrane Journal*, **11**, 97(2001).
18. Chou, T. J. and Tanioka, A.: *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 576(1999).
19. Hao, J. H., Chen, C., Li, L., Yu, L. and Jiang, W.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1658(2001).
20. Aritom, T. D., Boomgaard, T. V. D. and Strathmann, H.: *Desalination*, **104**, 13(1996).
21. Chou, T. J. and Tanioka, A.: *J. Phys. Chem.*, **102**, 7866(1998).
22. Mulder, M.: "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academ. Publishers, Boston, (1996).
23. Pouchert, C. J.: "The Aldrich Library of FT-IR Spectra", 1<sup>st</sup> ed., Aldrich Chem. Co., Wisconsin(1998).
24. Lim, H. C. and Kang, A. S.: *Membr. J.*, **10**, 66(2000).
25. Roncail, J.: *J. Am. chem. soc.*, **97**, 173(1997).