

## Poly (phenylene oxide, PPO) 고분자 전해질을 이용한 불균질 바이폴라막 제조 및 물분해 특성

김인식<sup>‡</sup> · 황성연<sup>‡</sup> · 강병관 · 황택성<sup>†</sup>

충남대학교 응용화학공학과  
34134 대전광역시 유성구 대학로 99  
(2018년 11월 7일 접수, 2018년 12월 4일 수정본 접수, 2018년 12월 6일 채택)

## Preparation of Heterogeneous Bipolar Membranes Using Poly (phenylene oxide, PPO) Polyelectrolyte and Their Water Splitting Properties

In Sik Kim<sup>‡</sup>, Seong Yeon Hwang<sup>‡</sup>, Byung Gwan Kang and Taek Sung Hwang<sup>†</sup>

Department of Applied Chemical Engineering, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea  
(Received 7 November 2018; Received in revised form 4 December 2018; accepted 6 December 2018)

### 요 약

본 연구에서는 PPO 이온선택성 용액과 이온교환수지의 혼합비율을 달리하여 캐스팅법으로 불균질 이온교환막을 제조하였고 이를 이용하여 불균질 바이폴라막을 제조하였다. 불균질 양이온교환막 및 음이온교환막의 함유율은 각각 60~80%이었고 이온교환용량은 2.81~3.26 meq/g, 2.31~2.74 meq/g이었으며 전기저항은 1.65~1.45  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 1.55~1.05  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이었다. 또한 불균질 이온교환막의 최대 수지함량은 60 wt%이었다. 불균질 바이폴라막의 인장강도는 관능화 전 PPO 수지의 인장강도(700 Kg/cm<sup>2</sup>) 보다 모두 낮았고, 촉매층이 형성된 불균질 바이폴라막의 인장강도는 무촉매 불균질 바이폴라막보다 인장강도가 낮았다. 또한 촉매층이 형성된 불균질 바이폴라막의 물분해 전압은 최소 1.7~1.8 V, 최대 3.9~4.0 V로 낮고 매우 안정적이었고, 무촉매 불균질 바이폴라막의 물분해 전압은 3.8~4.0 V로 일정하였다.

**Abstract** – In this study, heterogeneous ion exchange membranes were prepared by casting method with various mixing ratios of PPO ion-selective solution and ion exchange resin. Then heterogeneous bipolar membranes were prepared by using this. The water content of heterogeneous cation and anion exchange membranes were 60~80% respectively, the ion exchange capacity was 2.81~3.26 meq/g, 2.31~2.74 meq/g and electrical resistances were 1.65~1.45  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  and 1.55~1.05  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ . The tensile strength of heterogeneous bipolar membrane was lower than that of PPO resin before functionalization (700 Kg/cm<sup>2</sup>). The tensile strength of heterogeneous bipolar membrane with catalyst layer was lower than that of non-catalytic heterogeneous bipolar membrane. The water splitting voltage of the heterogeneous bipolar membrane with catalyst layer was low and stable at a minimum of 1.7~1.8 V, maximum 3.9~4.0 V, and the water splitting voltage of the non-catalytic heterogeneous bipolar membrane was constant at 3.8~4.0 V.

Key words: Heterogeneous cation exchange membrane, Heterogeneous anion exchange membrane, Heterogeneous bipolar membrane, PPO, Ion exchanger resin

### 1. 서 론

최근들어 반도체 공정의 초순수 제조 및 공업용수 제조 등 수처리 산업에서 전기탈염 및 전기투석 등 전기화학적 방법이 주로 사용되

고 있어 이들 처리기술의 핵심 소재인 이온교환막에 대한 관심이 집중되고 있다. 이온교환막은 낮은 에너지소비율과 분리효율이 높아 수처리 공정에 사용되고 있으며[1,2]. 최근에는 이들 막의 성능 향상 즉, 높은 이온선택성, 낮은 전기저항, 전기전도도가 높은 막의 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[3].

현재 사용되고 있는 수처리용 이온교환막은 대부분 불균질 이온교환막으로 polyethylene 기재에 이온교환수지를 혼합하여 시트 형태로 제조한 막이 이용되고 있으나 이들 막은 제조가 간편한 반면 매트릭스 내 이온교환수지의 분산이 균일하지 않고 일정 두께 이하의 막 제조가 불가능하며 전기저항이 큰 단점이 있다. 고분자 수지 기반

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

<sup>‡</sup>이 논문은 충남대학교 강용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

<sup>‡</sup>In Sik Kim and Seong Yeon Hwang contributed equally to this work.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

상용화 불균질 이온교환막인 Ralex membrane은 이온교환용량이 2.2 meq/g으로 우수하나 전기저항이  $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 높아[4,5], 전기 투석 등 공정 적용시 효율이 낮고 에너지 소비가 높아 성능이 우수한 새로운 형태의 불균질 이온교환막 제조기술 개발이 필요한 실정이다.

불균질 이온교환막 제조방법으로는 압출법, 캐스팅법 및 분산 증발법 등이 알려져 있다[6-9]. 압출법은 메트릭스 수지에 이온교환수지 입자의 분산이 어렵고, 두께가 두꺼워 전기저항이 높아 효율이 낮은 단점이 있으며, 캐스팅법은 제조는 간편하나 용매에 용해되는 고분자 지지체가 한정되어 있으며 건조과정에서 용매 증발로 인한 핀홀이 형성되며 기계적 물성이 낮은 단점이 있다. 또한 분산증발에 의한 불균질막의 제조방법은 다른 방법에 비해 박막제조가 가능하나 용매 증발시 미세 기공이 형성되고 지지체를 사용하지 않고는 막의 기계적 강도를 지속적으로 유지하는데 문제가 있다[10-12]. 지금까지 알려진 방법으로 제조한 불균질 이온교환막은 대부분 이온선택성이 없는 지지체를 사용하고 있어 전기저항이 높아 탈염 공정 효율 향상에 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는 막의 두께가 얇고 기계적 물성이 우수하며 이온교환용량이 높고 전기저항이 낮은 불균질 이온교환막을 제조하기 위하여 고분자 지지체로 이온선택성이 우수한 Sulfonated poly (phenylene oxide, SPPO)와 Aminated poly (phenylene oxide, APPO) 이온교환용액에 양이온 및 음이온교환수지를 균일 분산시킨 후 캐스팅하여 불균질 양이온 및 음이온교환막을 제조하였고, 촉매층을 중심으로 이들을 결합한 불균질 바이폴라막을 제조 하였다.

또한 이들의 구조를 확인하고 기계적 물성을 UTM (universal testing machine) 방법으로 측정하였으며 이온교환용량, 함수율, 팽윤율 및 전기저항, 전기전도도 등 기본 특성을 조사하였다. 또한 수처리 성능을 확인하기 위하여 pH를 변수로 이들 막의 전기투석 장치 내에서의 물분해 성능을 시험하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 재료

본 연구에서는 불균질 이온교환막을 제조하기 위하여 Table 1과 같이 삼양사의 양이온 및 음이온교환수지를 사용하였다. 또한 SPPO (22 wt% in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP))와 APPO (15 wt% in NMP) 이온교환 용액은 Table 2와 같은 성능을 지닌 (주)노켄텍의 제품을 사용하였고 NMP 용매는 Sigma Aldrich사의 특급시약을 사용하였으며 기타 용매 및 완충용액은 표준용액을 사용하였다.

### 2-2. 이온교환수지 입도분석

캐스팅법으로 불균질 바이폴라막(heterogeneous bipolar membrane,

HBM) 제조용 PPO 이온교환용액을 이용한 불균질 이온교환막을 제조하기 위하여 양이온 및 음이온교환 수지를 air zet mill (NETZSCH)을 이용하여 분쇄한 후 이들의 입도를 HELOS 입도분석기(Sympatec GmbH, Germany)를 이용하여 분석하였다.

### 2-3. PPO 불균질 양이온 및 음이온교환막 제조

불균질 바이폴라막 제조를 위한 불균질 이온교환막을 제조하기 위하여 SPPO 용액에는 양이온교환수지 분말을, APPO 용액에는 음이온교환수지 분말을 균일하게 혼합하였고, 이때 PPO 용액과 이온교환수지 분말의 비율(wt%)은 각각 70:30, 60:40, 50:50으로 혼합하였다. 혼합한 용액을 이형제가 도포된 유리판에 bar coater를 이용하여 일정두께로 casting 한 후 적외선 건조기에서 80~100 °C로 180분 동안 건조하여 불균질 양이온 및 음이온 교환막을 제조하였다. 또한 막의 성능 평가를 위해 1.0 M HCl, 증류수, 1.0 M NaCl 용액에 침적시켜 치환시킨 후 사용하였다.

### 2-4. 불균질 바이폴라막의 제조

불균질 바이폴라막을 제조하기 위하여 APPO 용액에 음이온교환수지 분말을 균일하게 혼합하고 이형제가 도포된 유리판에 bar coater를 사용하여 두께 54  $\mu\text{m}$ , 넓이 100 × 100 mm로 casting 하였다. casting한 불균질 이온교환막을 적외선 건조기에서 80~100 °C로 180분 건조하여 불균질 음이온교환막을 제조하였다. 제조한 불균질 음이온교환막의 계면 접착력 증가를 위해 sandpaper로 표면을 연마시키고 FeCl<sub>3</sub> 용액을 1 × 1 cm 당 0.5 g이 되도록 casting 하고 적외선 건조기에서 100~120 °C로 60분동안 건조시켜 촉매층이 결합된 불균질 음이온교환막을 제조하였다.

또한 SPPO 용액에 양이온교환수지 분말을 음이온교환수지 비율과 동일하게 혼합 분산시킨 후 촉매층이 형성된 불균질 음이온교환막 위에 casting 하였다. IR 건조기에서 80~100 °C로 180분 건조시켜 PPO 불균질 바이폴라막을 제조하였다. 이 때의 제조조건을 Table 3에 나타내었다.

### 2-5. PPO 불균질 이온교환막의 함수율 측정

PPO 불균질 이온교환막의 함수율(water uptake, W.U)을 측정하기 위하여 막을 3 × 3 cm로 절단하여 무게를 측정하고, 막을 충분히 팽윤시키기 위하여 증류수에 24시간 동안 침적시키고 꺼낸 뒤, 데시케이터에서 막 표면의 수분을 제거한 후에 무게를 측정하여 식 (1)에 따라 함수율을 계산하였다[13].

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

Table 1. Physicochemical properties of TRILITE CMP-16 and TRILITE AMP-16 ion exchange resins (Samyang Co.Ltd, Ion HI-TECH)

Functional group	Ionic form	Particle size (mm)	Total capacity (eq/L)	Operating pH range	Maximum swelling (%)	Moisture retention (%)
Sulfonate	Na <sup>+</sup>	0.3~1.2	<1.75	0~14	8.0	46~52
Trimethyl ammonium	Cl <sup>-</sup>	0.3~1.2	<1.2	0~14	23.0	49~55

Table 2. Characteristics of APPO and SPPO polyelectrolyte

Type	I.E.C* (meq/g)	Electric resistance ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Water uptake (%)
SPPO	1.30	3.5~4.5	25~30
APPO	1.44	2.0~2.5	20~25

\*I.E.C : Ion exchange capacity

**Table 3. Preparation conditions of heterogeneous bipolar membrane**

Batch No.	PPO (wt%)	I.E.R* (wt%)	FeCl <sub>3</sub> (g)	Drying Time (min.)	Drying Temperature (°C)
HPM-1	50	50	0.5	180	80~100
HPM-2	40	60	0.5	180	80~100
HPM-3	30	70	0.5	180	80~100
HPM-4	50	50	0	180	80~100
HPM-5	40	60	0	180	80~100
HPM-6	30	70	0	180	80~100

\*I.E.R : Ion exchange resin

여기서  $W_{wet}$  과  $W_{dry}$ 는 팽윤 전후 막의 무게이다.

## 2-6. PPO 불균질 이온교환막의 이온교환용량 측정

SPPO 불균질 양이온교환막의 이온교환용량을 측정하기 위하여  $3 \times 3$  cm로 절단한 막을 1.0 M HCl 용액에 24 h 침적시켜  $H^+$ 로 치환시킨 후 증류수로 충분히 세척하여 24 h 건조하였다. 건조된 막을 1.0 M NaCl 용액에 24 h 침적시켜  $Na^+$ 로 치환시킨 후 페놀프탈레인 용액 2~3방울 적가한 후 0.01 M NaOH 표준용액으로 적정하여 식 (2)에 따라 이온교환용량을 계산하였다[14].

$$IEC\left(\frac{meq}{g\ dry}\right) = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (2)$$

여기서  $V_{NaOH}$ 와  $C_{NaOH}$ 는 각각 NaOH의 부피와 농도를 나타낸다. 또한  $W_{dry}$ 는 건조된 막의 무게이다.

APPO 불균질 음이온교환막의 이온교환용량을 측정하기 위하여  $3 \times 3$  cm로 절단한 막을 1.0 M NaOH 용액에 24 h 침적시켜  $OH^-$ 로 치환시킨 후 증류수로 충분히 세척하여 24 h 건조하였다. 건조된 막을 0.1 M HCl 용액에 24 h 침적시켜 평형에 도달시킨 후 페놀프탈레인 2~3방울 적가하였다. 0.1 M NaOH 표준용액으로 적정하고 식 (3)에 따라 이온교환용량을 계산하였다.

$$\frac{C_{HCl} \times V_{HCl} - C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{W_{dry}} \quad (3)$$

## 2-7. PPO 불균질 이온교환막의 전기저항 측정

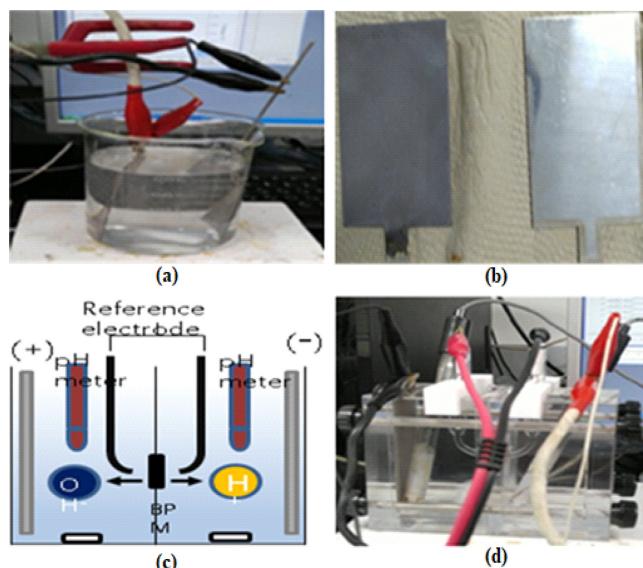
PPO 불균질 이온교환막의 전기저항(electrical resistances, E.R)을 측정하기 위하여 LCR meter (HIOKI Co. Japan)를 사용하였다. 막을  $1.5 \times 1.5$  cm 크기로 절단하고 1.0 M NaCl 표준용액에 24시간 동안 침적시킨 후 2-compartment cell을 이용하여 전기저항을 측정하였다. 이때 전해액으로 1.0 M NaCl 용액을 사용하였고, 0.8 V의 전압을 인가하여 막의 전기저항을 측정하고 식 (4)에 따라 전기저항 값을 계산하였다[15].

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

$R_1$ 은 막을 고정된 후의 전기저항 값,  $R_2$ 는 막을 고정하기 전의 전기 저항 값이고, A는 막의 유효면적이다.

## 2-8. 불균질 바이폴라막의 기계적 물성 시험

불균질 바이폴라막의 tensile strength를 측정하기 위하여 ASTM D-638 시험방법에 따라 시편을 제조하고, UTM으로 막의 인장강도를 측정하였다. 막의 인장시험은 측정값의 편차를 줄이기 위해 동일한 시료에 대하여 5회씩 측정한 후 평균값을 구하여 인장강도를 계산하였다[14].



**Fig. 1. Apparatus of water splitting for bipolar heterogeneous membranes.**

## 2-9. 불균질 바이폴라막의 물분해 성능시험

불균질 바이폴라막의 물분해 성능시험을 위하여 Fig. 1과 같이 전극을 제조하여 물분해 전압을 평가하였다. Fig. 1의 (a)와 같이 1.0 M KCl 수용액에 Ag plate와 Sus plate를 침적시켜 30 mA/cm<sup>2</sup> 전류를 통해 Ag 도금 전극을 제작하였고, 도금하기 전 후의 plate를 (b)에 나타내었다. 제조한 전극을 (d)와 같이 2-compartment cell로 이용하여 potentiostat (Wonatech)로 0.5 M NaCl을 전해질용액 내 막의 유효면적 0.785 cm<sup>2</sup>에 인가 최대전류밀도 50 mA/cm<sup>2</sup>로 조절하여 39.25 mA 하에서 불균질 바이폴라막의 pH 및 전압의 변화를 측정하여 막의 물분해 성능을 평가하였다. 이를 도식화하여 (c)에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 이온교환수지의 입도분석

Air zet mill로 분쇄한 이온교환수지 분말의 입도분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는바와 같이 동일조건에서 분쇄한 양이온교환수지의 평균 입경은 20.47  $\mu m$  이었으며, 음이온교환수지는 17.57  $\mu m$ 으로 양이온교환수지보다 약간 낮은 값을 나타내었다. 상용 불균질막의 평균 두께가 400~500  $\mu m$ 으로 본 연구에서 제조한 이온교환수지의 입자크기가 30  $\mu m$  이하로 상용 불균질막보다 두께가 얇은 200  $\mu m$  이하의 불균질막 제조에 이온교환 수지의 입자크기는 영향이 없을 것으로 사료된다.

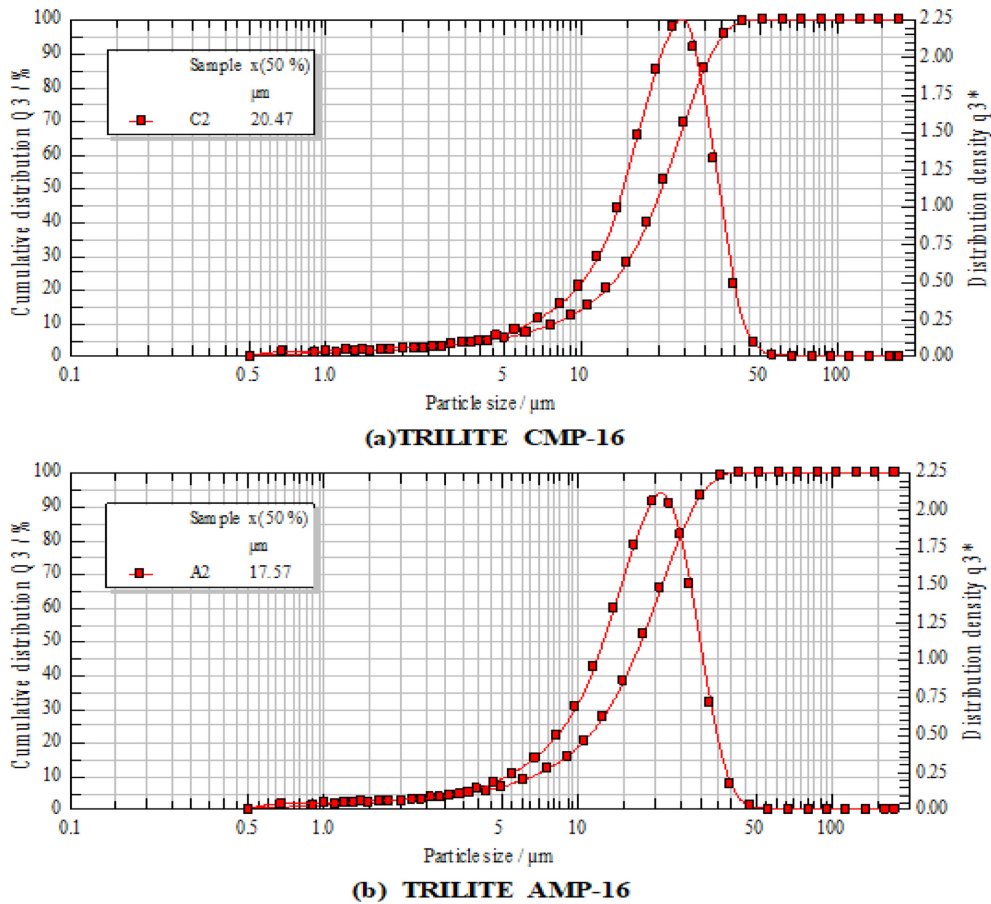


Fig. 2. Particle size distribution of cation and anion exchange resin.

Table 4. Characteristics of heterogeneous ion exchange membranes based on I.E.R and PPO ratio

Batch No.	Type	PPO (wt%)	I.E.R (wt%)	W.U (%)	I.E.C (meq/g)	E.R ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Thickness ( $\mu\text{m}$ )
HCEM*-1	Cation	50	50	70.00	2.81	1.65	170
HCEM-2	Cation	40	60	72.40	3.09	1.60	120
HCEM-3	Cation	30	70	78.89	3.26	1.45	170
HAEM*-1	Anion	50	50	62.40	2.31	1.55	140
HAEM-2	Anion	40	60	65.85	2.67	1.15	110
HAEM-3	Anion	30	70	69.69	2.74	1.05	160

\*HCEM : Heterogeneous cation exchange membrane

\*HAEM : Heterogeneous anion exchange membrane

### 3-2. PPO 불균질 이온교환막의 함수율 측정

PPO 용액과 이온교환수지의 혼합비율을 달리하여 불균질 이온교환막을 제조하고 이들의 함수율을 측정한 결과를 Table 4와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Table 4와 Fig. 3에서 보는바와 같이 불균질 이온교환막의 함수율은 이온교환수지의 비율이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 이온교환수지 자체의 함수율보다도 높게 나타났다.

불균질 이온교환막의 함수율이 이온교환수지의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것은 술폰산기 및 4급 암모늄기와 같은 친수성기가 도입되어 있어 이온교환수지의 친수성기와의 상승작용에 기인한 것으로 사료된다. 이는 Kumar[16]의 연구에서  $\text{SO}_3^-$ 기가 물 분자와의 강력한 수소결합을 형성하여 물분자와의 친화력에 의해  $\text{SO}_3^-$ 기의 함량이 증가할수록 함수율이 증가한다는 결과와 일치하는 경향을 보였다.

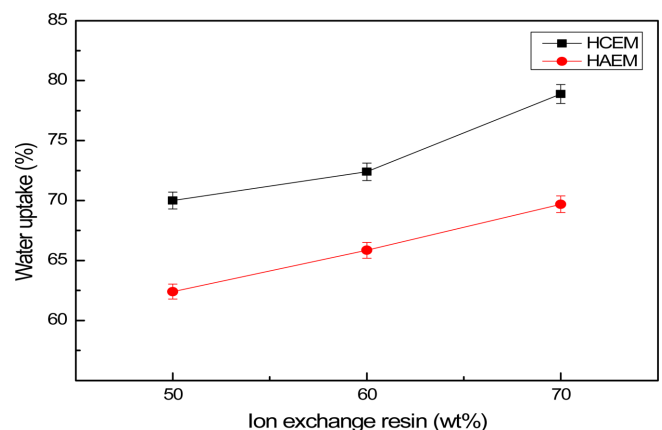


Fig. 3. Water uptake of PPO heterogeneous ion exchange membranes.

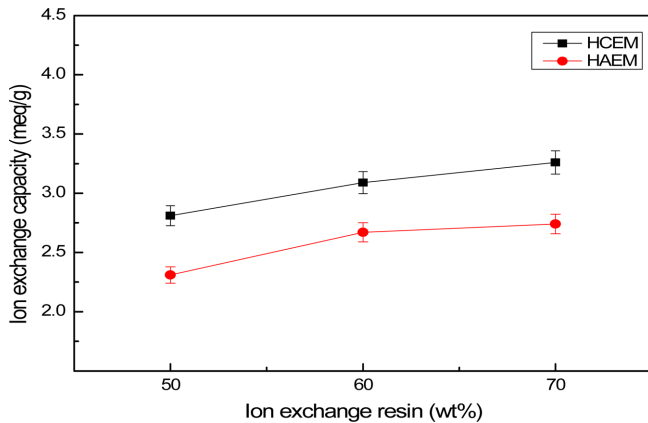


Fig. 4. Ion exchange capacity of PPO heterogeneous ion exchange membranes.

### 3-3. PPO 불균질 이온교환막의 이온교환용량

PPO 용액과 이온교환수지의 혼합비율에 따라 캐스팅법으로 제조한 불균질 이온교환막의 이온교환용량을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 불균질 양이온교환막의 경우 이온교환수지의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량이 2.81~3.26 meq/g으로 증가하는 경향을 보였고, 불균질 음이온교환막의 경우도 2.31~2.74 meq/g으로 증가하는 경향을 보였다. 또한 PPO 불균질 양이온 및 음이온교환막의 이온교환용량 모두 양이온 및 음이온교환수지 각각의 이온교환용량인 1.75, 1.20 meq/g 보다 높게 나타났다. 불균질 이온교환막의 이온교환용량이 PPO 용액의 혼합비율이 증가함에 따라 낮아지는 것은 PPO 용액이 이온선택성은 있으나, 이온교환수지 분말의 표면을 코팅하여 표면의 이온교환기의 성능을 감소시켰기 때문인 것으로 판단된다[17].

### 3-4. PPO 불균질 이온교환막의 전기저항 측정

불균질 이온교환막의 전기저항 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 불균질 양이온교환막의 전기저항은 첨가된 이온교환수지의 혼합비율에 따라 각각 1.65, 1.60, 1.45  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 나타났으며, SPPO:CER=50:50로 제조한 불균질 이온교환막의 전기저항이 가장 높게 나타났다. 불균질 음이온교환막의 전기저항도 이온교환수지의 혼합비율에 따라 1.55, 1.15, 1.05  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 불균

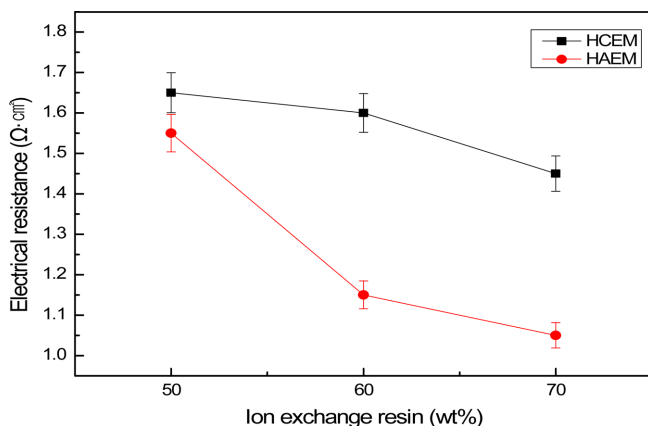


Fig. 5. Electrical resistance of PPO heterogeneous ion exchange membranes.

질 양이온교환막과 동일한 경향을 보였다. 동일한 이온교환수지의 혼합비율로 제조한 경우 불균질 양이온교환막 보다 음이온교환막의 전기저항이 낮게 나타났고 각각의 불균질 양이온 및 음이온교환막의 전기저항은 PPO 단일 용액의 전기저항( $\text{SPPO}=3.5\sim4.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $\text{APPO}=2.0\sim2.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )보다 약 50% 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 이렇게 불균질 이온교환막의 전기저항이 우수하게 나타나는 이유는 불균질 이온교환막 내의 이온교환수지 관능기가 전해질 용액에서 불균질 이온교환막의 이온통로를 제공하여 전하의 이동이 자유로워 전기저항이 낮아지는 것으로 사료된다[15].

### 3-5. 불균질 이온교환막 및 불균질 바이폴라막의 표면관찰

PPO 용액과 이온교환수지의 혼합비율 조건에 따라 제조한 불균질 이온교환막과 이들을 접합하여 제조한 불균질 바이폴라막의 표면 사진을 관찰하여 Fig. 6과 7에 나타냈다. Fig. 6은 SPPO 및 APPO 용액에 양이온 및 음이온교환수지 분말의 혼합비율을 달리하여 제조한 불균질 양이온 및 음이온교환막의 사진으로 Fig. 6에서 보는 바와 같이 수지의 혼합비율이 60 wt%까지는 불균질 이온교환막의 표면이 일정하였으나, 수지 함량이 70 wt% 일때는 PPO 용액내 수지가 균일하게 분산되지 않아 표면이 불규칙하고 brittle한 성질을 나타내었다.

한편 Fig. 7은 Table 3의 조건으로 제조한 불균질 바이폴라막의 사진으로 Fig. 7에서 보는바와 같이 PPO 용액과 이온교환수지의 혼합비율이 50 wt%에서 제조한 불균질 바이폴라막의 표면이 가장 균일하게 나타났으며, 그 이상의 수지 함량에서는 기계적 물성 보강을 위한 기재의 사용 없이는 불균질 바이폴라막의 제조가 어렵다는 것을 확인하였다.

따라서 본 연구결과 PPO 계 불균질 바이폴라막의 제조를 위한 이온교환수지 분말의 혼합비율은 최대 60 wt%임을 확인할 수 있었고, 불균질 이온교환막으로서의 물성을 유지하기 위한 최적 혼합비율은 50 wt%임을 확인하였다.

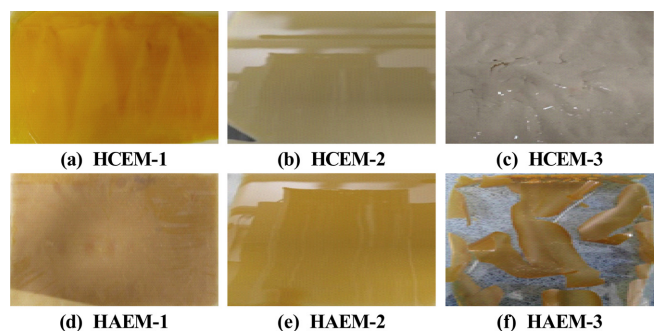


Fig. 6. Photos of heterogeneous cation and anion exchange membranes.

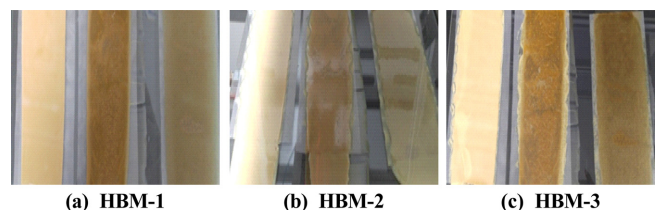


Fig. 7. Photos of bipolar heterogeneous membranes.



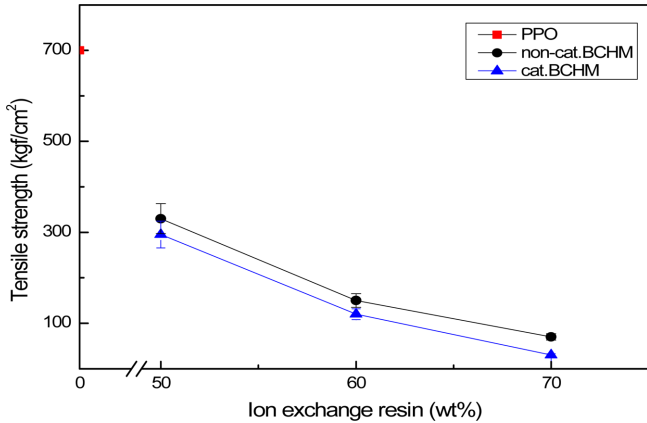


Fig. 8. Tensile strength of biopolar heterogeneous membranes.

### 3-6. 불균질 바이폴라막의 인장강도 측정

이온교환수지 분말의 혼합비율을 달리하여 제조한 불균질 바이폴라막의 인장강도를 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는바와 같이 동일 조건에서 측정한 불균질 바이폴라막의 인장강도는 PPO 수지의 인장강도(700 Kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>) 보다 모두 낮게 나타났고, 첨가된 이온교환수지 분말의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 수지 함량이 70 wt%일때 불균질 바이폴라막의 인장강도는 100 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup> 이하로 매우 낮아 막으로 사용할 수 없을 것으로 사료된다. 또한 촉매층이 형성된 불균질 바이폴라막의 인장강도는 무촉매 막보다 인장강도가 더욱 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라

서 본 연구에서는 불균질 바이폴라막을 제조하기 위한 이온교환수지의 최대 혼합비율은 탈염공정 적용을 기준으로 할 때 50 wt% 이하로 제한하여 제조하는 것이 바람직하다고 사료된다.

### 3-7. 불균질 바이폴라막의 물분해 성능

PPO 용액과 이온교환수지의 혼합비율을 달리하고 계면에 촉매층을 형성시켜 제조한 불균질 바이폴라막의 전기탈염 성능을 확인하기 위하여 물 분해 성능을 시험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9는 동일한 조건에서 상용화 불균질 바이폴라막(ASTOM BP)과 비교 실험한 결과로 상용화 막의 물 분해전압은 1.9~2.0 V 이고, HBM-3의 물 분해 전압은 1.7~1.8 V 이었으며, HBM-2, HBM-1의 물분해 전압은 각각 2.1~2.3 V, 2.9~3.3 V로 나타났다. 이온교환수지의 혼합비율이 높은 불균질 바이폴라막의 물 분해 전압이 가장 낮게 나타났으며 시간에 따른 물분해 전압 차이가 매우 안정적인 것으로 보아 본 연구에서 제조한 불균질 바이폴라막의 물 분해 성능은 우수한 것으로 사료된다. 그러나 이온교환수지의 함량이 높으면 물 분해 전압이 낮아 성능은 우수하나 막의 기계적 물성이 낮아 공정 적용시 내구성에 문제가 있을 것으로 사료된다.

한편 이온교환수지 혼합비율을 동일하게 하고 불균질 양이온 및 음이온교환막 계면에 촉매를 사용하지 않고 제조한 불균질 바이폴라막의 물 분해 성능을 시험하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보는바와 같이 촉매층이 있는 불균질 바이폴라막과 동일한 조건에서 HBM-4, HBM-5, HBM-6의 물분해 전압은 각각 3.9~4.0 V, 3.8~3.9 V, 3.8~3.9 V로 약간의 차이는 있으나 이온교환

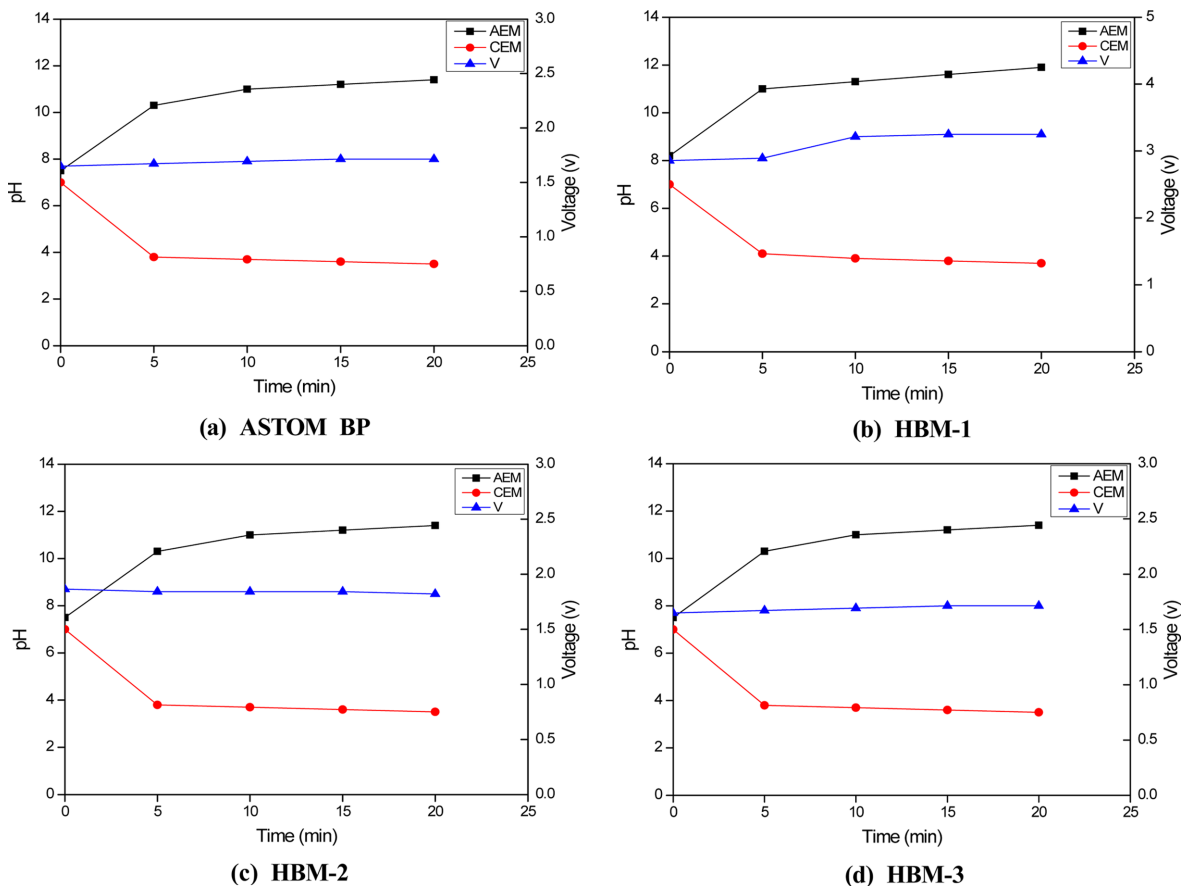


Fig. 9. Water splitting performance of HBM with catalyst.

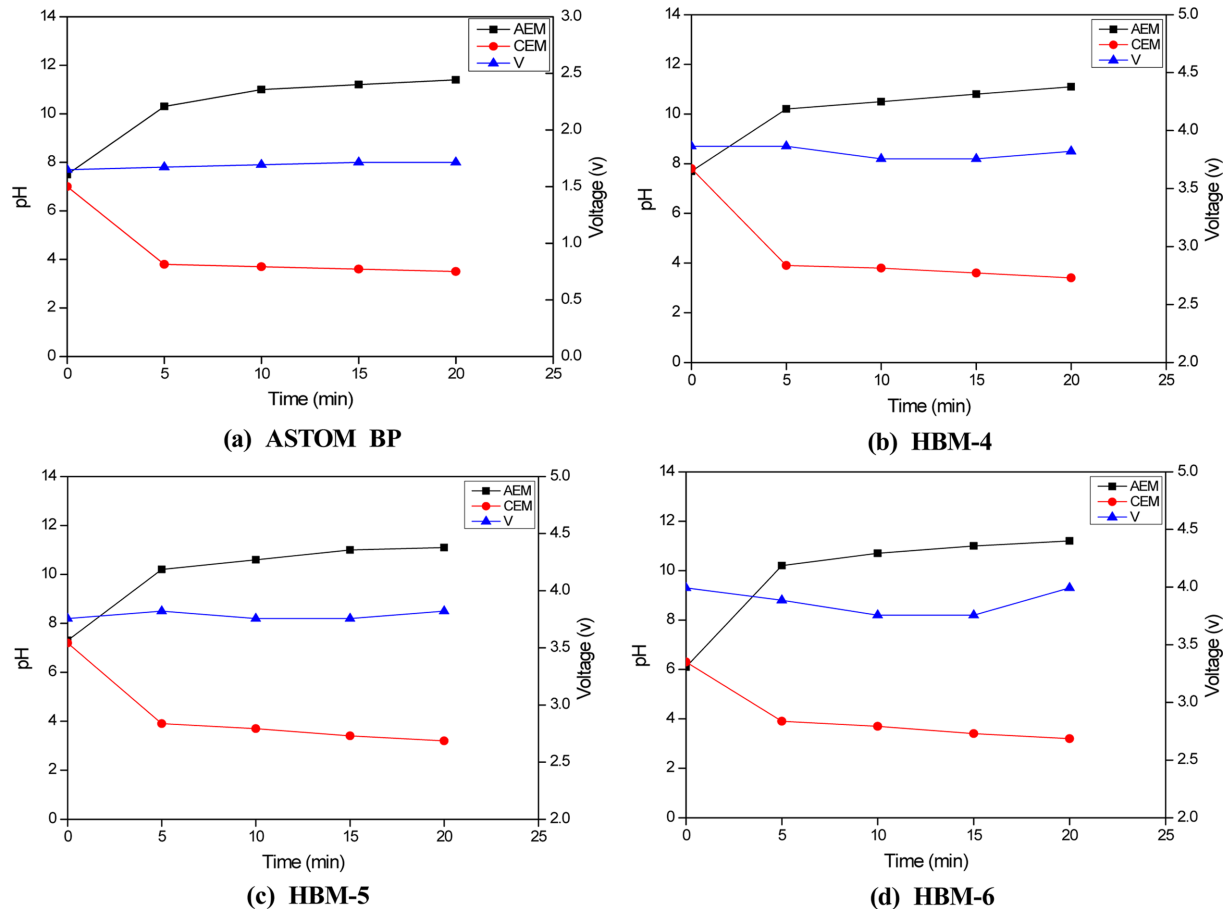


Fig. 10. Water splitting performance of non-catalyst HBM.

수지의 혼합비율에 관계없이 동일한 물 분해 전압 성능을 나타내었으며 상용화막의 물분해 전압보다 높게 나타나는 경향을 보였다. 또한 촉매를 사용하여 제조한 불균질 바이폴라막보다 물 분해 성능이 낮은 것을 확인 하였고 이는 불균질 바이폴라막의 촉매는 탈염 공정에서 물분해시 매우 중요한 역할을 하는 것으로 판단되고, 불균질 바이폴라막을 제조할 경우 촉매층이 불균질 바이폴라막의 성능에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구는 이온선택성 PPO 용액을 이용하여 불균질 이온교환막을 제조하고 이를 이용하여 탈염공정에서 물분해 성능이 우수한 불균질 바이폴라막을 제조하고 물분해 성능을 구명한 논문으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PPO 불균질 이온교환막의 경우 혼합하는 이온교환수지의 비율이 증가함에 따라 수지의 분산성이 낮았으며 수지함량은 용액기준 60 wt% 이하가 적합하였고 불균질 이온교환막 제조 시 건조 조건은 적외선 건조기에서 80 °C, 120분이 최적이었다.

(2) 불균질 이온교환막의 함수율은 60~80%로 이온교환수지의 혼합비율이 증가함에 따라 증가하였으며 이온교환용량 역시 불균질 양이온교환막은 2.81~3.26 meq/g, 불균질 음이온교환막은 2.31~2.74 meq/g으로 증가하는 경향을 보였다.

(3) 불균질 양이온교환막의 전기저항은 혼합된 이온교환수지의 비율이 증가함에 따라 1.65, 1.60, 1.45  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 으로 나타났고, SPPO:IER=50:50으로 제조한 불균질막의 전기저항이 가장 높게 나타났다. 또한 불균질 음이온교환막의 전기저항은 1.55, 1.15, 1.05  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이었으며 양이온교환막의 전기저항보다 낮았다.

(4) 불균질 바이폴라막의 인장강도는 PPO 수지의 인장강도(700  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ) 보다 모두 낮았으며 이온교환수지의 혼합비율이 70 wt% 일때 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 이하로 매우 낮은 막의 형태를 유지하지 못하였다.

(5) 불균질 바이폴라막의 물분해 전압은 최소 1.7~1.8 V에서 최대 3.9~4.0 V로 낮았으며 매우 안정적이었다. 또한 무촉매층 불균질 바이폴라막의 물 분해 성능은 상용화 막보다 약간 높았으며 이온교환수지 혼합비율에 관계없이 3.8~4.0 V로 일정한 경향을 보였다.

#### 감 사

본 연구는 충남대학교 자체연구(CNU학술연구지원사업, 2018-1066-01)에 의해 수행되었습니다.

#### References

- Hosseini, S. M., Madaeni, S. S., Heidari, A. R. and Amirimehr, A., "Preparation and Characterization of Ion-selective Polyvinyl Chloride Based Heterogeneous Cation Exchange Membrane Modified by Magnetic Iron-nickel Oxide Nanoparticle", *Desali-*

- nation, **284**, 191(2012).
2. Nagarale, R. K., Gohil, G. S., Shahi, V. K. and Rangarajan, R., "Preparation and Electrochemical Characterizations of Cation-exchange Membranes with Different Functional Groups," *Colloids surfaces a physicochem. Eng. Asp*, **251**, 133(2004).
  3. Lee, C. S., Shin, H. S., Jun, J. H., Jung, S. Y. and Rhim, J. H., "Recent Development Trends of Cation Exchange Membrane Materials," *Membr. J.*, **12**, 1(2002).
  4. Zhong, P. S., Widjojo, N., Chung, T.-S., Weber, M. and Maletzko, C., "Positively Charged Nanofiltration (NF) Membranes via UV Grafting on Sulfonated Polyphenylenesulfone(sPPSU) for Effective Removal of Textile Dyes from Wastewater," *J. Membr. Sci.*, **417**, 52-60(2012).
  5. Al-Rashdi, B., Johnson, D. and Hilal, N., "Removal of Heavy Metal Ions by Nanofiltration," *Desalination*, **315**, 2-17(2013).
  6. Cho, C. H., Oh, K. Y., Kim, S. K., Yeo, J. G. and Sharma, P., "Pervaporative Seawater Desalination Using NaA Zeolite Membrane: Mechanisms of High Water Flux and High Salt Rejection," *J. Membr. Sci.*, **371**, 226-238(2011).
  7. Strathmann, H., "Electrodialysis, a Mature Technology with a Multitude of New Applications," *Desalination*, **264**, 268(2010).
  8. Kim, K. S., Kim, S. H. and Jung, I. H., "Preparation of a Heterogeneous Ion Exchange Membrane for Nickel Plating Rins Waters treatment by Electrodialysis," *J. Korean Ind. Eng.chem* **12**(5), 560-568(2001).
  9. Sung, Y. T., Kum, C. K., Lee, H. S., Kim, J. S., Yoon, H. G. and Kim, W. N., *Polymer*, **46**(25), 11844(2005).
  10. Zandehnam, A., Mokhtari, S., Hosseini, S. M. and Rabieyan, M., "Fabrication of Novel Heterogeneous Cation Exchange Membrane by Use of Synthesized Carbon Nanotubes-co-copper Nanolayer Composite Nanoparticles: Characterization, Performance in Desalination," *Desalination*, **347**, 86-93(2014).
  11. Yoshida, N., Ishisaki, T., Watakabe, A. and Yoshitake, M., "Characterization of Flemion® Membranes for PEFC," *Electrochim. Acta.*, **43**, 3749(1998).
  12. Kwak, N.-S., Koo, J. S., Hwang, T. S. and Choi, E. M., "Synthesis and Electrical Properties of NaSS-MAA-MMA Cation Exchange Membranes Formed by Membrane Capacitive Deionization (MCDI)," *Desalination*, **285**, 138(2012).
  13. Strathmann, H., "Ion-exchange Membrane Processes in Water Treatment (Chapter6), Sustainability Science and Engineering, Elsevier:Amsterdam, 141-119, 2010.
  14. Ko, D. Y., Kim, I. S. and Hwang, T. S., "Preparation and Desalination Characteristics of Highly Durable Heterogeneous Cation-exchange Membrane Based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) by Casting Method for Electrodialysis," *Membr. J.*, **26**(2), 97-107(2016).
  15. Jeong, M. H., Ko, D. Y. and Hwang, T. S., "Preparation of Novel Polyvinylidene Fluoride (PVdF) Cation Exchange Heterogeneous Membrane and Their Adsorption Properties of Ion Selectivity," *Membr. J.*, **25**(5), 431-439(2015).
  16. Kumar, P., Dutta, K., Das, S. and Kundu, P. P., "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).
  17. Park, C. O. and Rhim, J. W., "Performance of Membrane Capacitive Deionization Process Using Polyvinylidene Fluoride Heterogeneous Ion Exchange Membranes Part I: Preparation and Characterization of Heterogeneous Ion Exchange Membranes," *Membr. J.*, **27**(1), 84-91(2017).