

피리디니움 그룹을 도입한 음이온교환막의 제조 및 전기화학적 특성분석

강문성, 최용진, 문승현
광주과학기술원 환경공학과

Preparation and Electrochemical Characterization of Anion-Exchange Membranes with Pyridinium Groups

Moon-Sung Kang, Yong-Jin Choi, and Seung-Hyeon Moon
Department of Environmental Engineering, Kwang-ju Institute of
Science and Technology

1. 서론

이온교환막에서의 물분해(water splitting) 효과는 한계전류밀도(limiting current density, LCD) 이상에서 이온교환막 표면과 용액상의 계면에서 발생하는 현상이다[1]. 물분해효과는 이온교환막 공정의 전류효율의 감소 및 막오염효과를 유발시킴에 따라 한계전류밀도 이상에서의 효과적인 운전을 제한하는 요소로 지목되고 있다. 흥미롭게도 기존의 연구에서 양이온교환막과 음이온교환막에서의 물분해효과가 상이하다는 결과가 보고되어 왔다. 즉, 양이온교환막의 경우 한계전류밀도 이상에서 대부분의 전류는 양이온(counter ion)에 의해 전달되는 반면 음이온교환막의 경우에는 심각한 pH 변화가 발생하게 된다[2]. 이러한 양이온교환막과 음이온교환막의 물분해효과와의 차이는 기존의 second Wien effect에 의한 전기장 효과 모델(electric field enhanced model)로는 설명이 불가능하다. 따라서 이러한 음이온교환막에서의 물분해가속화 현상을 설명하기 위해 Simons은 약염기 그룹(i. e. tertiary/secondary amines)과 물분자 사이의 가역적인 catalytic proton transfer reaction 이론을 도입하였다[3]. 또한 Rubinstein등은 음이온교환막에서의 물분해효과는 막표면의 이온교환기의 종류에 따라 크게 좌우됨을 보고하였다[4]. 그들은 crown ether에 착물화된 알칼리 금속을 기존

의 4차 암모늄그룹을 대신하여 음이온교환기로서 도입한 음이온교환막을 제조하였으며 그 결과 물분해효과가 매우 감소함을 알 수 있었다. 그러나 알칼리 금속의 경우에는 강한 전기장 하에서 안정하지 않은 단점이 있으므로 막의 상용화에는 큰 어려움이 있다.

본 연구의 목적은 기존의 4차 알리파틱(aliphatic) 암모늄 그룹대신에 4차 아로마틱(aromatic) 피리디늄 그룹을 음이온교환기로 도입한 한계전류밀도 이상에서 매우 낮은 물분해효과를 나타내는 새로운 음이온교환막을 제조하고 그 전기적 특성을 평가하는데 있다. 관능기로 도입된 피리디늄 혹은 그 유도체 염은 아로마틱 공명효과로 인하여 알리파틱계 암모늄을 모체로 하는 관능기에 비해 안정된 구조를 형성한다. 따라서 알리파틱계 암모늄을 모체로 하는 음이온교환막에서 발생하는 4차 암모늄의 3차 아민으로의 전환에 기인한 물분해 효과의 증대를 효과적으로 억제할 것으로 기대된다. 본 연구에서는 기저막의 재료로서 glycidyl methacrylate(GMA) 및 divinylbenzene(DVB)을 사용하였으며 새로운 막제조 방법인 모노머수축법[5]을 도입하여 제조하였다. 그리고 4차 피리디늄 그룹을 도입하기 위한 피리딘 모노머로 pyridine, 4-ethyl pyridine, 그리고 4-tetrabutyl pyridine을 사용하였으며 제조된 음이온교환막들은 다양한 전기화학적 특성분석방법을 이용하여 평가되었다. 또한 상용 음이온교환막과의 전기화학적 특성 비교를 수행하였다.

2. Experimental

기저막의 주재료로서 glycidyl methacrylate(GMA, Tokyo Kasei Co.), 가교제로서 divinylbenzene(DVB, Aldrich), 그리고 공중합반응의 개시제로서 benzoyl peroxide(BPO, Fluka)가 사용되었다. 4차 피리디늄 그룹을 도입하기 위한 기능기 모노머로서 pyridine(Py, Aldrich), 4-ethyl pyridine(EPy, Aldrich) 그리고 4-tetrabutyl pyridine(TBPy, Aldrich)이 선택되었으며 70 μm 두께의 비다공성 poly (vinyl chloride)(PVC) 필름이 막의 지지체로서 사용되었다. 제조된 막과의 특성비교를 하기 위한 상용막으로는 4차 암모늄그룹을 함유한 Neosepta[®] AM-1, AMX, 그리고 AFN (Tokuyama Co.) 막이 선정되었다.

기저막의 제조를 위해 먼저 준비된 PVC 필름을 GMA/DVB/BPO 모노머용액에 일정시간 동안 함침시켰다. 그 결과 PVC막이 자유체적에 수축된 모노머 용액에 의해 팽윤되었으며 이 후 두 개의 사각 유리판 사이에 위치시키고 중합 시 모노머의 유출을 방지하기 위해 알루미늄 테이프로 두 유

리판을 봉합하였다. 이어 약 80 °C의 온도조건에서 약 1~10시간 동안 공중합 반응을 수행하였다. 이렇게 제조된 기저막은 미량의 미반응 모노머를 함유하고 있으며 이는 막의 기계적인 강도와 모폴로지(morphology)를 결정하는 주요인자로 작용하였다. 이 미반응 모노머를 제거하기 위하여 하루 이상 상온에서 방치하였다. 공중합 후 기저막에 4차 피리디니움 그룹을 도입하기 위해 0.5 M Py 수용액; 0.5 M EPy 물/에탄올(1/1 wt.%) 용액; 그리고 0.5 M TBPY 물/에탄올(1/1 wt.%) 용액에 각각 2~5 시간 동안 50 °C 온도조건에서 반응을 시켰다. 이 후 제조된 기저막을 1 M HCl 용액에 2 시간동안 함침시킨 후 다시 0.5 M ammonium chloride 용액에 담구어 Cl⁻ 이온으로 치환된 피리디니움 음이온교환막을 제조하였다. 제조된 이온교환막은 0.50 M NaCl 용액에 하루이상 보관하였다.

3. Results and Discussion

Fig. 1은 PVC 필름 및 제조된 PVC/GMA-DVB-Py 음이온교환막의 ATR 스펙트라를 보여주고 있다. 두 막의 ATR 스펙트라에서 PVC의 특성기인 C-Cl 피크가 830~600 cm⁻¹ 범위에서 관찰되었다. 그리고 PVC/GMA-DVB-Py 막의 경우, 방향족그룹의 피크가 1600~1500 cm⁻¹ 범위에서 발견되었으며 이는 DVB 및 피리디니움 그룹이 PVC 필름에 도입되었음을 나타낸다. 또한 GMA의 카르복실 그룹이 약 1700 cm⁻¹ 서 관찰되었으며 이는 GMA가 DVB와 공중합 되어 PVC 필름에 도입되었음을 나타내고 있다. 한편 C-O 특성 피크가 1125~1100 cm⁻¹ 에서 발견되었으며 이는 GMA의 epoxides가 피리딘 모노머와 반응하여 2차 알코올 그룹이 생성되었음을 나타내고 있다. 이상의 결과로부터 피리디니움 그룹이 도입된 GMA-DVB 공중합체가 비다공성 PVC 필름에 생성이 되었음을 확인할 수 있었다.

제조된 피리디니움 음이온교환막은 4차 암모늄 그룹을 포함한 상용 음이온교환막과 전기화학적 특성 및 물분해효과의 관점에서 비교평가 되었다. 실험 결과 피리디니움 음이온교환막은 상용막과 유사한 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다 (Table 1). 즉, 전기저항은 3.0 Ωcm² (in 0.5 M NaCl) 이하였으며 동시에 이온수송수(transport number)는 Cl⁻ 이온에 대하여 0.96 이상을 나타내었다. 특히 한계전류밀도 이상에서의 물분해효과로 인한 수소이온 수송수(proton transport number)는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 상용막에 비하여 매우 낮음을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 4차 암모늄 그룹은 강한 전기장의 영향하에 3차/2차 아민 그룹으로 분해됨에

따라 물분해 효과가 가속화되는 반면, 피리디늄 그룹을 도입한 음이온교환막은 피리디늄 그룹의 화학적 안정성 때문에 상대적으로 매우 적은 물분해 효과가 발생함을 알 수 있다.

Table 1 Membrane properties

음이온교환기	이온교환능 (meq./g)	흡수율 (-)	막 면적 저항 ($\Omega \text{ cm}^2$)	Cl^- 이온 수송수 (-)	인장강도 (kg/cm^2)
pyridinium	1.64	0.64	2.31	0.965	160.7
4-ethyl pyridinium	1.50	0.63	2.78	0.966	158.2
4-tetrabutyl pyridinium	1.45	0.54	3.70	0.986	159.8

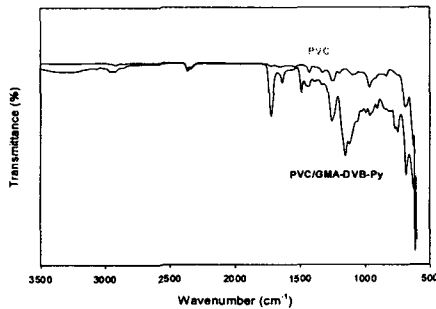


Fig. 1. ATR spectra of PVC and PVC/GMA-DVB-Py films.

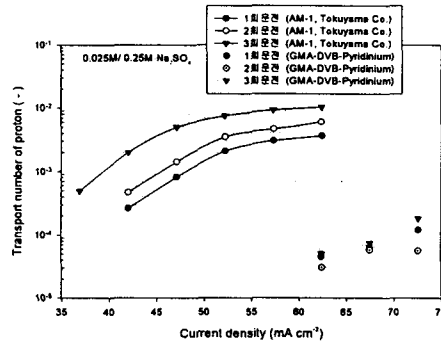


Fig. 2. Variation of proton transport numbers with an increase in the current densities.

4. 사사

본 연구는 한국과학기술기획평가원(KISTEP)의 국가지정연구실(NRL) 사업 (Project No. 2000-N-NL-01-C-185)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. J.J. Krol, M. Wessling, and H. Strathmann, J. Membr. Sci., **162**, 145 (1999).
2. H. Strathmann, J.J. Krol, H.J. Rapp, and G. Eigenberger, J. Membr. Sci., **125**, 123 (1997).
3. R. Simons, Nature, **280**, 824 (1979).
4. I. Rubinstein, A. Warshawsky, L. Schechtman, and O. Kedem, Desalination, **51**, 55 (1984).
5. Y.-J. Choi, M.-S. Kang, and S.-H. Moon, Desalination, accepted (2002).