

축전식 탈염에서 나피온 코팅 음극을 통한 담수화 성능 향상

김지은* · 정성우* · 김진욱* · 김재환* · 곽노균†

Enhanced Desalination Performance through Nafion-coated Cathode in Capacitive Deionization

Jieun Kim*, Seongwoo Jung*, Jinwook Kim*, Jaehwan Kim* and Rhokyun Kwak†

Abstract An effective capacitive deionization process termed membrane capacitive deionization (MCDI) is newly designed and experimentally tested for seawater desalination. By preventing co-ions to be expelled, MCDI can improve the ion removal performance, but there is a trade-off between blocking co-ion transfer and increasing contact resistance. The conventional MCDI uses 2D-shaped films which increase contact resistance and reduce desalination performance in the trade-off. In this paper, with the 3-D shape of Nafion coated activated carbon cloth, the mentioned problems are expected to be solved making the desalination performance better. We visualized ion concentration and fluid flows with half-MCDI cell that can measure only efficiency of cathode. We found the optimal number of coatings which have the better efficiency than CMX, commercial cation exchange membrane in fixed current conditions of 100uA.

Key Words : membrane capacitive deionization(막 결합형 축전식 탈염), desalination(담수화), scanning electron microscopy(주사전자현미경)

1. 서론

지구 온난화, 기후 변화, 인구 증가 등의 인류가 직면한 환경적인 문제들이 심화됨에 따라 사용 가능한 깨끗한 물을 얻는 것에 대한 필요성이 날이 갈수록 증가하고 있다. 깨끗한 물을 얻는 방법들 중 하나인, 해수담수화는 20세기 이후부터 꾸준한 연구가 이루어지고 있다. 해수 담수화를 하기 위한 방법으로, 역삼투 (reverse

osmosis), 전기 투석 (electrodialysis), 제열 증류 (thermal distillation), 축전식 탈염 (capacitive deionization, CDI) 등이 있는데, 그중 CDI는 차세대 핵심 탈염 기술로 떠오르고 있다.⁽¹⁾

CDI에 대한 연구는 1960년대부터 40년 동안 꾸준히 진행되어왔고, 2000년대 초에 탄소 전극과 이온교환막을 결합한 막 결합형 축전식 탈염 (membrane capacitive deionization, MCDI)이라는 기술이 새로 발명되면서 최근 20년간 CDI에 대한 연구가 기하급수적으로 증가하고 있다.⁽¹⁾

CDI는 전극에 전위를 인가하여 정전기적 인력으로 용액 중의 이온들을 전극의 미세 기공에 흡착시켜 제거하는 방식으로, 높은 온도와

† Department of Mechanical Engineering,
Hanyang University, Associate Professor
E-mail: rhokyun@hanyang.ac.kr

* Department of Mechanical Engineering,
Hanyang University, Undergraduate

압력을 필요로 하지 않기 때문에 설비의 크기를 줄일 수 있고, 기존의 탈염 기술의 해결 과제인 에너지 소모량과 환경오염 물질 배출 문제를 해결할 수 있다(Fig. 1a).⁽²⁾ CDI에서 우리가 원하는 반응은 전극과 반대 전하를 띤 이온의 흡착을 통해 전하가 이동하는 것이다. 하지만 실제로는 전극과 같은 극인 이온의 방출을 통해서도 전하가 이동하게 되며, 이 때문에 탈염 효율이 감소하게 된다. 이를 해결하기 위해 음이온 또는 양이온을 선택적으로 투과시키는 막을 이용하여 전극과 같은 극을 가진 이온의 방출을 막고, 탈염 효율을 향상시킨 것이 바로 MCDI이다(Fig. 1b).⁽³⁾ 하지만 기존 MCDI는 이온교환막의 두께가 두꺼워서 높은 전기적 저항을 가진다. 또한, 전극과 이온교환막 사이의 응착력이 약하기 때문에, 접촉 표면적이 줄어들어 접촉 저항이 증가한다.⁽¹⁾ 이는 담수화 성능의 감소로 이어진다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 연구에서는 음극의 탄소 전극에 나피온 수용액(nafion™ perfluorinated resin solution)을 코팅하여, 접촉 저항을 줄이고 표면적을 늘리는 방식을 고안하였다. 코팅 횟수 최적화를 통해 기존의 MCDI보다 담수화 성능을 향상시키고자 하였다. 성능 검증을 위해, i) 마이크로

스케일의 half-MCDI시스템에서 가시화된 유동의 이온 변화를 실시간으로 관찰하고, ii) 담수화된 염수의 전기전도도를 측정했다.⁽⁴⁾ 측정된 데이터를 통해, iii) 담수화 성능을 나타내는 지표들을 계산하여 기존의 MCDI와 비교하였다. 그 결과 나피온 수용액으로 코팅한 음극이 기존의 MCDI에서 사용하는 양이온교환막인 CMX (Neosepta® cation exchange membrane)를 이용한 음극보다 효율이 좋아짐을 4가지 담수화 지표(Salt removal ratio, CE, Energy consumption, EPIR)를 통해 확인하였다.⁽⁵⁾

2. 이론해석

2.1 이론

이온농도분극(ion concentration polarization) 현상은 양이온이나 음이온을 이온교환막을 통하여 선택적으로 투과시켰을 때, 막 근처에서 발생하는 급격한 이온 농도 변화를 말한다.⁽⁶⁻⁸⁾ 이온교환막은 양이온만 통과할 수 있는 양이온교환막(cation exchange membrane, CEM)과 음이온만 통과할 수 있는 음이온교환막(anion exchange membrane, AEM)으로 분류된다. 이러한 선택적 이온흐름은 막의 한 쪽에는 이온 농도의 감소로 인한 이온공동(ion depletion)을, 다른 한 쪽에는 이온 농도의 증가로 인한 이온 축적(ion enrichment)을 가져온다.⁽⁶⁻⁸⁾ MCDI 시스템에서 유동과 수직방향으로 전기장을 가하여 이온을 이동시키면 이온이 활성탄소전극에 흡착된다. 이에 따라 막 주변에 이온공동영역이 형성되고 담수흐름을 얻을 수 있다. 기존의 이온교환막은 고체 상태로 이온교환막과 탄소전극을 접합할 경우 접촉저항이 발생하고 표면적이 넓은 탄소전극의 반응 면적을 감소시켜 담수화를 방해한다(Fig. 2a). 양이온교환막 역할을 하는 나피온 수용액으로 코팅할 경우 이온교환막과 탄소전극을 완전히 접합하여 접촉저항을 줄이고 탄소전극의 형상을 따라 코팅되어 2D 형상인 이온교환막보다 반응 면적을 넓힐 수 있다(Fig. 2b).

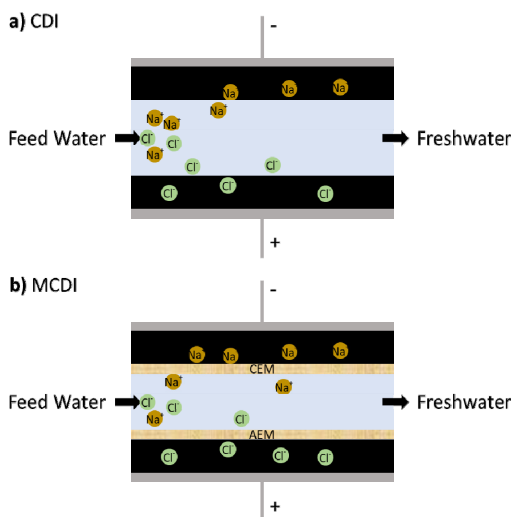


Fig. 1. a) Scheme of capacitive deionization.
b) Scheme of membrane capacitive deionization.

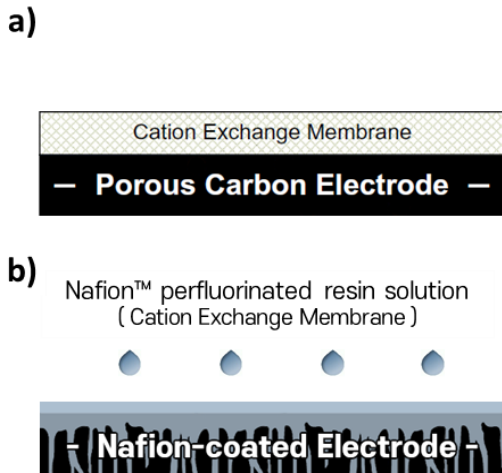


Fig. 2. a) Scheme of porous carbon cathode combined with CEM in 2D solid state. b) Scheme of nafion-coated cathode. A coating method that the carbon electrode is wetted with a certain amount of nafion™ perfluorinated resin solution is used. Through this method, it is possible to reduce contact resistance and increase the surface area.

3. 실험방법

3.1 Fabrication of nafion-coated electrodes

소수성인 Polydimethylsiloxane(PDMS) 블록 위에 전극 역할을 하는 활성 탄소섬유(Spectracarb™ 2225 Type900 Activated Carbon Fabric, ACF)를 올려놓고 60μL의 나피온 수용액(5wt% Nafion™

perfluorinated resin solution in mixture of lower aliphatic alcohols and water, contains 45% water, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)을 떨어뜨려 코팅하였다(Fig. 3). 탄소섬유에 나피온 수용액이 완전히 스며들도록 적신 후에, 오븐에 1시간 정도 말린다. 이 과정을 1~8번 반복하면서, 다양한 코팅 횟수의 나피온 코팅 전극을 만들었다.

이 때 나피온이 탄소섬유에 코팅되는 표면 양상을 코팅 횟수별로 관찰하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 촬영을 진행하였다. 나피온 코팅 횟수에 따른 탄소섬유의 탑 뷰, 단면 뷰가 나타난다(Fig. 4). 탑 뷰에서는 코팅을 하지 않은 탄소섬유의 사진에서

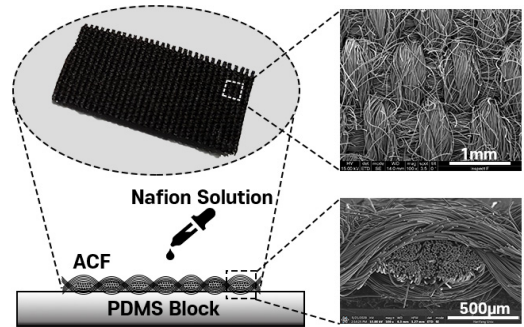


Fig. 3. Scheme of the process of coating ACF with Nafion™ perfluorinated resin solution. The pictures on the right are SEM top view (mag.100x) and SEM cross-section view (mag.100x) of ACF. Weft and warp structures are observed in ACF.

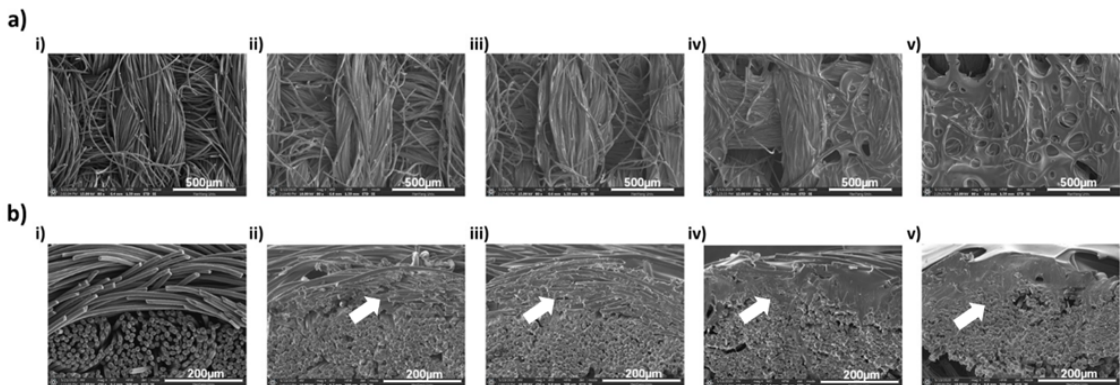


Fig. 4. a) SEM top view (mag.80x) and b) SEM cross-section view (mag.250x) of nafion-coated electrode : i) uncoated ii) 2 times coating iii) 4 times coating iv) 6 times coating v) 8 times coating.

씨실과 날실 구조를 확인할 수 있고 코팅 횟수가 증가함에 따라 섬유 사이를 나피온이 뽀뽀하게 매우면서 섬유의 미세한 구조를 덮어버리는 것을 볼 수 있다(Fig. 4a). 6번 이하의 코팅에서는 코팅 횟수가 증가할수록 섬유 사이의 미세한 틈을 점차 채우는 것으로 보인다. 8번 코팅한 탄소섬유는 미세한 틈이 포화되어 씨실과 날실의 사이의 틈까지 코팅되었다. 단면 뷰에서도 코팅의 횟수가 증가할수록 섬유 사이를 나피온이 뽀뽀하게 매우면서 섬유의 미세한 구조를 덮어버리는 것이 확인되었다(Fig. 4b). 코팅을 하지 않은 탄소섬유에서는 섬유 사이의 미세한 틈을 볼 수 있다. 코팅 횟수가 증가할수록 흰색 화살표로 표시한 나피온으로 가득 찬 부분이 두꺼워지는 것을 볼 수 있다. 하지만 코팅 횟수가 증가해도 탄소섬유 내부는 2번 코팅한 경우와 크게 차이 나지 않는다. 그렇기 때문에 처음 코팅했을 때는 탄소섬유 내부까지 코팅이 되지만 코팅 횟수를 증가할수록 표면에 가까운 쪽이 두껍게 코팅되는 것으로 보인다.

3.2 The microfluidic half-MCDI cell

본 연구에서는 앞에서 언급된 바와 같이 half-MCDI 시스템을 설계 및 제작하였으며 슬롯의 재료로는 투명하고 유연한 Polydimethylsiloxane(PDMS)가 사용되었다(Fig. 5a). Half-MCDI 장치는 흑연 전극, CEM 그리고 본 연구의 핵심인 나피온 코팅 전극으로 구성되며 PDMS로 만든 장치의 슬롯에 각각 들어가게 된다. 우선 3D 프린터를 통해 제작한 틀에 PDMS를 붓고 65도의 오븐에서 약 3시간 정도 굳힌 후 PDMS를 떼어낸다. 떼어낸 PDMS의 슬롯에 CEM(RALEX® Membrane CMHPES)과 흑연 전극 및 나피온 코팅 전극을 끼운다. NaCl 수용액을 유로에 흘려줄 수 있도록 PDMS장치의 유로 끝부분에 주사기 펌프를 연결할 구멍을 뚫고 두 PDMS를 플라즈마 처리하여 붙인다. 양끝 흑연 전극과 나피온 코팅 전극에 전선을 연결한다.

완성된 장치는 탈이온수로 채워져 상온에서 약 12시간정도 보관되며 그동안 이온교환막이 수분을 흡수하여 부풀어올라 슬롯 내부의 빈 공간이 메워진다. 각 슬롯사이 채널의 너비는

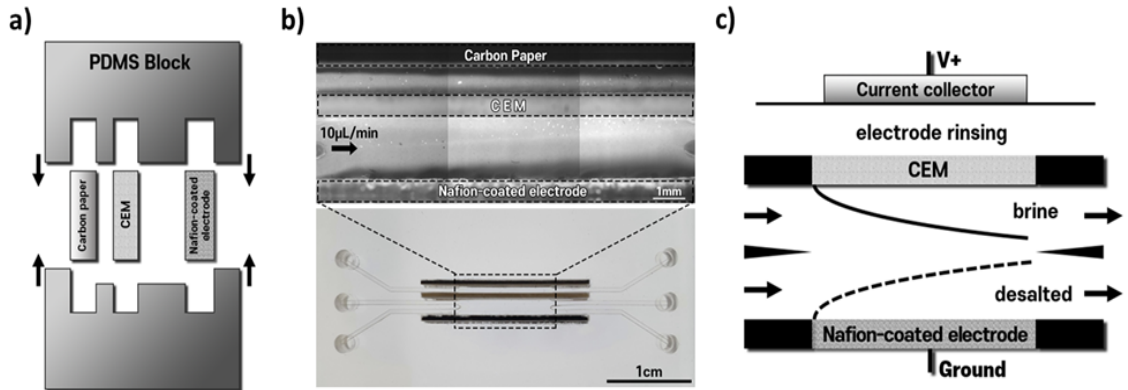


Fig. 5. a) Fabrication process of the schematic microscale half-MCDI cell before bonding in front view. a half-MCDI cell consists of carbon paper, CEM, Nafion-coated electrode. The depth of each slot of PDMS is 4mm. The width of slot for carbon paper and CEM is 0.45mm and the width of slot for nafion-coated electrode is 0.7mm. The length of slot for each slot is 2cm. b) Top view of the half-MCDI cell : i) photo image and ii) microscopic image. c) Scheme of microscale half-MCDI cell with cathode as nafion-coated electrode. Between current collector and CEM (i.e. buffer channels), we load 10mM NaCl solution with flow rate(5 μ L/min) to rinse products from electrodes and compensate the adsorbed cations for satisfying electroneutrality.

흑연전극과 CEM 사이(이하 위쪽 채널)에서 1mm이고 CEM과 나피온 코팅 전극 사이(이하 아래쪽 채널)에서 2mm이다.

이온 농도 프로파일을 가시화하기 위해 형광 염료 중 하나인 Alexa Fluor 488(molecular probes, Eugene, OR)을 사용하였다. 형광염료의 농도가 이온의 농도보다 현저히 낮을 경우 형광 염료는 이온의 농도를 정량적으로 따라갈 수 있다. 10mM NaCl 수용액에 0.1%의 형광 염료를 섞어 이온 농도 프로파일을 가시화하였다. 3개의 채널 입구에 주사기 펌프를 연결한 후, 각각

10mM NaCl 수용액을 5 μ L/min의 유속으로 흘러주었다. 유동을 흘려준 후 형광 물질에 반응하는 파장의 빛을 비추어서, 이온 농도 감소로 인한 이온공동을 시각적으로 가시화하고 charge-coupled device(CCD)로 촬영하였다(Fig. 5b).

CEM과 나피온 코팅 전극 사이에서 유동과 수직방향으로 가해진 전기장에 의하여 양이온이 음극에 흡착되어 아래 채널에서 담수흐름으로 얻을 수 있다. 또한 CEM과 양극사이에서 흐르는 NaCl 수용액이 전기적 중성을 만족시키기 위해 흡착된 양이온을 공급하여 위 채널에서

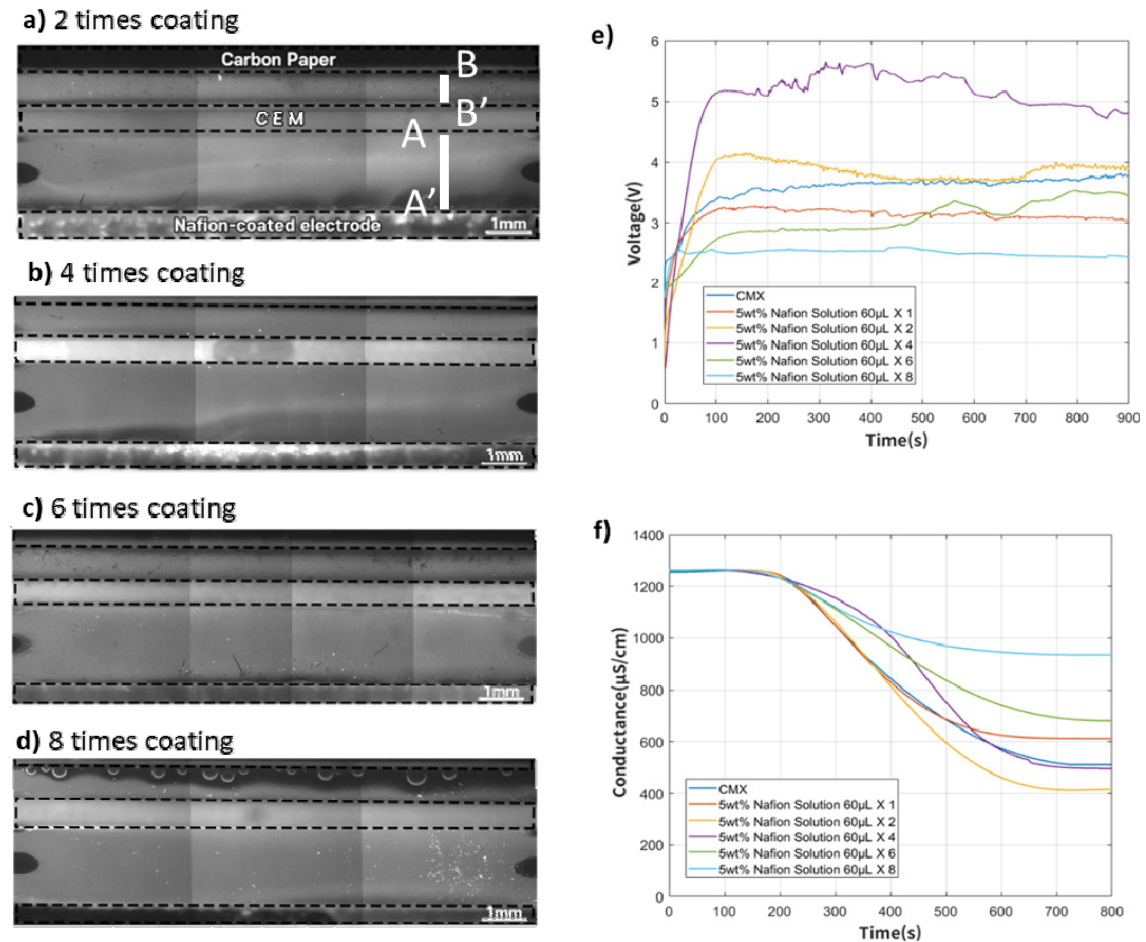


Fig. 6. Visualization images of the microscale half-MCEDI a) 2 times coating b) 4 times coating c) 6 times coating d) 8 times coating. Fluorescent images with Alexa Fluor 488 were displayed in fixed current conditions of 100 μ A. e) A voltage-time curve of the microscale half-MCEDI cell. f) A Conductance-time curve of the microscale half-MCEDI cell.

이온 농도의 증가로 인한 해수흐름으로 얻을 수 있다. 담수화된 아래쪽 채널 출구를 전기전도도 측정기(Thermo Scientific, US)와 연결해서 전기전도도를 측정하였다(Fig. 5c). 전기전도도(σ_0)와 농도(C_0)의 관계식 (1)을 통해 담수화된 채널의 농도를 얻을 수 있었다.

$$C_0 = \frac{\sigma_0}{(7.63+5.01) \times 10^{-3}} \quad (1)$$

4. 결과 및 고찰

4.1 Visualization in the microscale half-MCDI

Alexa Fluor488 형광 물질로 담수화 정도를 가시화하였다(Fig. 6a-d). 구간 A-A'에서 나트륨 이온이 제거됨에 따라 이온공동부가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 2번 코팅한 전극에서 이온공동부가 가장 넓게 형성되었고 코팅 횟수가 증가할수록 이온공동부가 감소했다. 또한 Alexa Fluor488은 pH4 이하에서 형광 특성을 상실한다는 특성을 통해 구간 B-B'에서 어두운 부분은 수소 이온이 증가함을 나타낸다. 코팅 횟수가 증가함에 따라 어두운 부분이 증가하고 8번 코팅한 전극에서 기포가 발생하는 것은 양극에서 전하의 전달에 수소 이온이 참여하는 비중이 커짐을 알 수 있다.

4.2 Voltage-time & conductance-time responses

100uA의 전류를 유지하기 위해 가해지는 전압을 V-t 그래프로 나타냈다(Fig. 6e). 전류가 일정하므로 $R = \frac{V}{I}$ 의 관계를 고려하면 그래프에 나타난 전압이 채널을 가로지르는 전체 저항의 크기와 비례함을 알 수 있다. 4번 코팅한 전극에서 전압이 5V로 가장 높게 나왔으며 저항이 가장 높음을 확인할 수 있다. 코팅횟수에 따라 저항의 크기가 증가하다가 4회 이상 코팅한 전극에서는 저항이 감소함을 확인할 수 있다.

채널을 통과한 용액의 전기전도도 측정을 통해 담수화 정도를 측정했다(Fig. 6f). 2번 코팅

한 전극의 경우 전기전도도가 가장 많이 떨어졌으므로 담수화가 가장 많이 일어났다고 할 수 있다.

4.3 Desalination metrics

담수화 효율은 Salt removal ratio, CE(Current Efficiency), Energy Consumption, EPIR(Energy per Ion Removal)의 4가지 지표를 이용해 확인했다(Fig. 7).

$$\text{Salt removal ratio} = \frac{C_0 - C_{\text{desalted}}}{C_0} \times 100 (\%) \quad (2)$$

Salt removal ratio은 다음과 같이 계산되며 염수내의 염분이 제거된 정도를 나타내고, 유속의 영향도 받는다. 해당 실험에서는 유속이 동일하도록 통제해 주었으므로 2번 코팅한 전극의 탈염 속도가 가장 크다고 할 수 있다.

$$\text{CE} = \frac{zFQ_{\text{desalted}}(C_0 - C_{\text{desalted}})}{I} \quad (3)$$

CE는 다음과 같이 계산되며 전하의 이동중 Na 이온의 이동이 차지한 비중을 나타낸다. 2번 코팅한 전극의 CE가 가장 높았으므로 원하지 않는 이온을 이동시키느라 낭비된 에너지가 가장 적었다고 할 수 있다. 1번 코팅한 전극에서는 나피온이 ACF표면을 충분히 감싸지 못해서 co-ion의 방출을 막지 못했기 때문에 CE가 2번 코팅한 전극보다 낮은 것으로 보인다. 2번 이상의 코팅한 전극에서는 코팅양 증가에 따라 이온전달저항의 증가로 인해 Na이온 대신 H이온의 참여가 증가했기 때문에 CE가 감소한 것으로 보인다.

$$\text{Energy consumption} = \frac{VI}{Q_{\text{desalted}}} \text{ (Wh/L)} \quad (4)$$

Energy consumption은 유량 당 에너지 소비량으로 담수화 중에 드는 에너지 비용을 결정하는

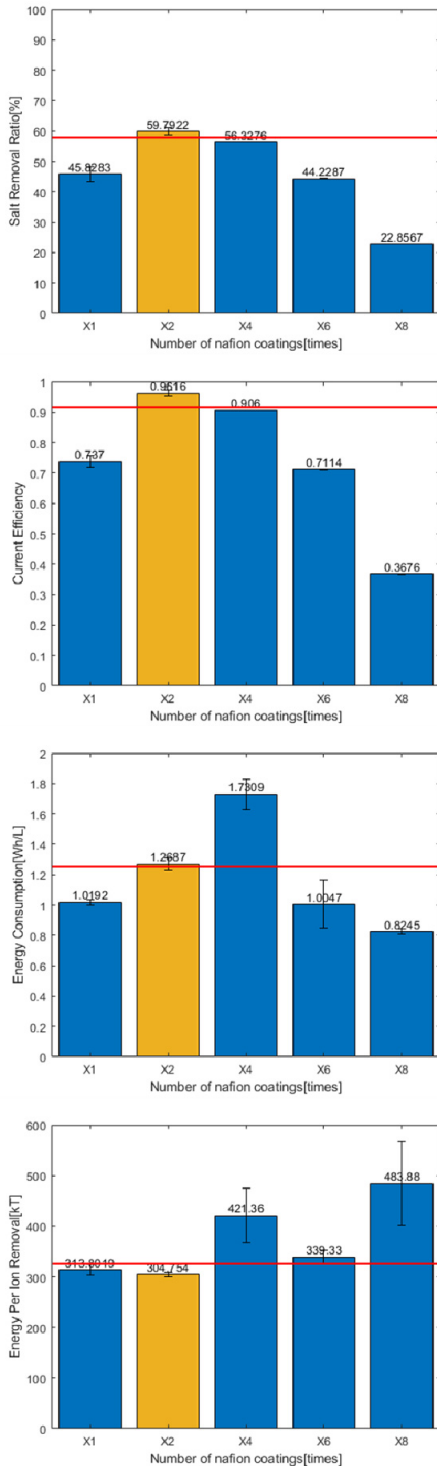


Fig. 7. Desalination metrics. a) Salt removal ratio. b) Current efficiency. c) Energy consumption. d) Energy per ion removal.

지표이다. 단, 유동을 생성하기 위한 에너지는 제외된다. Salt removal ratio과 CE가 높을수록 Energy consumption도 높은 경향이 확인되었다.

$$EPIR = \frac{VI/Q_{desalted}}{zkBT(C_0 - C_{desalted})} \quad (5)$$

EPIR은 다음과 같이 계산되며 동일한 양의 이온을 에너지 측면에서 얼마나 더 효율적으로 제거하는지를 나타낸다. Salt removal ratio와는 달리 이온이 얼마나 많이 제거되었는지보다는 얼마나 효율적으로 제거하는지에 초점을 맞춘 담수화 지표이다. EPIR 역시 2번 코팅한 전극에서 가장 작았으므로 이온을 제거하는 데 드는 에너지 효율도 가장 좋다고 할 수 있다. Energy consumption이 큰 디바이스들은 CE가 컸던 덕분에 비교적 적은 EPIR 값을 가질 수 있었다.

전체 지표들을 비교해본 결과, Salt Removal Ratio와 CE가 가장 높고, EPIR값이 가장 낮은 2번 코팅 전극이 가장 큰 담수화 성능을 보인다. 2번 코팅보다 코팅 횟수가 적거나(1회), 많으면(4회, 6회, 8회), 담수화 성능이 떨어짐을 볼 수 있다. 그리고 2번 코팅한 전극은 기존 상용 이온교환막인 CMX를 이용해 만든 전극보다 더 좋은 효율을 보인다. Nafion 코팅 횟수가 늘어나면, 고분자막의 이온 전달 저항이 증가하여 이온 전도도가 감소하지만, 코팅 횟수가 늘어남에 따라 ion selectivity는 증가한다. 이 두 가지 작용의 trade-off 관계에 따라, 최적의 Nafion 코팅 횟수가 존재하게 되고, 다양한 코팅 횟수의 실험을 통해서, 가장 최적의 코팅 횟수가 2번임을 발견하였다.

4. 결론

본 연구에서는 나피온 코팅을 통해 MCDI 전극을 개선하고자 했고 half-MCDI 장치를 만들어 음극만의 효율을 측정하고 분석했다. 실험 결과 표면적은 늘리고 접촉 저항은 줄인 양이온 교환막을 가진 전극을 만들었고 상용 CEM

을 이용한 전극보다 높은 담수화 성능을 가지는 것을 확인했다.

추후 더 상세한 규모의 실험을 통해 코팅양의 최적점 근처에 대한 데이터를 보충하고 코팅의 양을 수치화하는 더 나은 방법을 도입함으로써 나피온 코팅이 담수화 효율에 미치는 영향을 더 상세히 관찰할 수 있을 것이다.

또한 최근의 실험에서 최적 코팅양은 전압의 세기에 따라 달라지는 경향성이 확인되고 있다. 전압과 최적 코팅양 사이의 관계식을 찾는 연구를 통해 다양한 구동조건에 대한 초고효율 MCDI 전극을 설계할 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCE

- 1) Tang, W., Liang, J., He, D., Gong, J., Tang, L., Liu, Z., Wang, D., Zeng, G., 2018, "Various cell architectures of capacitive deionization: recent advances and future trends," *Water Research*, Vol. 150, pp.225-251.
- 2) Porada, S., Zhao, R., van der Wal, A., Presser, V., Biesheuvel, P. M., 2013, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization," *Progress in Materials Science*, Vol.58, pp.1388-1442.
- 3) Biesheuvel, P. M., Zhao, R., Porada, S., van der Wal, A., 2011, "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.360, pp.239-248.
- 4) Lee, H., Kim, D., Kang, J. Y., Bong, K. W., Lee, S. H., Kwak, R., 2019, "Nonlinear dynamics of ion concentration polarization in capacitive deionization," *Desalination*, Vol.458, pp.14-24.
- 5) Zhao, R., Biesheuvel, P. M., van der Wal, A., 2012, "Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization," *Energy & Environmental Science*, Vol.5, pp.9520-9527.
- 6) Probstein, R. F., "Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction(Wiley-Interscience, New York, 2003)," 2nded.
- 7) Kwak, R., Pham, V. S., Lim, K. M., Han, J., 2013, "Shear Flow of an Electrically Charged Fluid by Ion Concentration Polarization: Scaling Laws for Electroconvective Vortices," *Physical Review Letters*, Vol.110.
- 8) Kwak, R., Pham, V. S., Kim, B., Chen, L., Han, J., 2016, "Enhanced Salt Removal by Unipolar Ion Conduction in Ion Concentration Polarization Desalination," *Scientific Reports*, Vol.6.
- 9) Park, S., Kwak, R., 2020, "Microscale electrodeionization: In situ concentration profiling and flow visualization," *Water Research*, Vol.170, 115310.
- 10) Kwak, R., Han, J., 2018, "Half-Cell Ion Concentration Polarization on Nafion-Coated Electrode," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol.9, pp.2991-2999.
- 11) Suss, M. E., Porada, S., Sun, X., Biesheuvel, P. M., Yoon, J., Presser, V., 2015, "Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?" *Energy & Environmental Science*, Vol.8, pp.2296-2319.
- 12) Oh, H., Lee, J., Ahn, H., Jeong, Y., Kim, Y., Chi, C., 2006, "Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution," *Thin Solid Films*, Vol.515, pp.220-225.