

설펜산기와 포스폰산기를 함께 포함한 세공충진 양이온 교환막의 제조 및 응용

신 민 규 · 이 지 현 · 강 문 성[†]

상명대학교 그린화학공학과

(2024년 10월 16일 접수, 2024년 10월 21일 채택)

Fabrication and Application of Pore-filled Cation-exchange Membranes Containing both Sulfonic and Phosphonic Acid Groups

Min-Kyu Shin, Ji-Hyeon Lee, and Moon-Sung Kang[†]

Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan-si 31066, Republic of Korea

(Received October 16, 2024, Accepted October 21, 2024)

요 약: 본 연구에서는 산 폐수에서 효율적인 산-금속이온 분리를 위한 전기투석 공정에 적용할 수 있는 1가 이온에 대한 높은 선택성을 가진 양이온 교환막의 제조에 관한 연구를 수행하였다. 설펜산기를 가진 sodium 4-vinylbenzenesulfonate (NaSS), 포스폰산기를 가진 vinylphosphonic acid (VPA) 단량체 및 가교제를 비대칭 구조의 다공성 지지체에 충전하고 in-situ 광중합을 통해 세공충진 양이온 교환막을 제조하였다. 제조된 세공충진 양이온 교환막은 상용막 대비 이온교환용량이 다소 낮았으나 실제 응용에 적합한 수준의 전기적 저항 및 기계적 물성을 나타내었다. 다양한 NaSS:VPA 몰 비율로 제조된 세공충진 양이온 교환막과 상용막(CSE, Astom, Japan)의 H⁺/Fe²⁺ 혼합용액에서의 선택투과도를 측정한 결과 NaSS:VPA = 25:75 조건에서 가장 우수한 선택투과도를 확인하였으며 이는 상용막 대비 10 이상 높은 값이었다. 또한 최적 조건의 제조막을 이용한 H⁺/Fe²⁺ 혼합용액의 전기투석 결과 상용막 대비 우수한 산-금속 이온 분리 성능을 확인할 수 있었다. 이온전도성이 우수한 설펜산기와 금속이온에 대한 결합력이 강한 포스폰산을 함께 도입한 양이온 교환막은 Fe²⁺ 이외에도 산 폐액으로부터 다양한 유가 금속이온을 분리하는 데 효과적일 것으로 기대된다.

Abstract: In this study, we studied the fabrication of a cation-exchange membrane (CEM) with high permselectivity for monovalent ions that can be applied to an electro dialysis (ED) process for efficient separation of acid-metal ions from acid wastewater. The pore-filled cation-exchange membranes (PFCEMs) were fabricated by filling a porous substrate with sodium 4-vinylbenzenesulfonate (NaSS) monomers having sulfonic acid groups and vinylphosphonic acid (VPA) monomers having phosphonic acid groups together with a crosslinker into an asymmetric structure and in-situ photopolymerization. The fabricated PFCEMs had a slightly lower ion-exchange capacity than that of a commercial membrane, but they exhibited electrical resistance and mechanical properties suitable for practical applications. The permselectivity of the PFCEMs fabricated with various NaSS:VPA molar ratios and a commercial membrane (CSE, Astom, Japan) in H⁺/Fe²⁺ mixed solutions was measured. The best permselectivity was confirmed at the condition of NaSS:VPA = 25:75, which was more than 10 higher than that of the commercial membrane. In addition, the ED results of H⁺/Fe²⁺ mixed solution using the optimally fabricated membrane showed excellent acid-metal ion separation performance compared to the commercial membrane. The CEM including both sulfonic acid groups with excellent ion conductivity and phosphonic acid groups with strong binding affinity for metal ions is expected to be effective in separating various valuable metal ions in addition to Fe²⁺ from acid waste solutions.

Keywords: electro dialysis, pore-filled cation-exchange membrane, acid waste water, acid-metal ion separation

[†]Corresponding author(e-mail: solar@smu.ac.kr; <https://orcid.org/0000-0002-5210-785X>)

1. 서 론

전 세계적으로 산업화가 가속되면서 산업 폐수의 배출량이 많이 증가하고 있으며 이에 따라 금속이온의 배출량도 함께 늘고 있다[1-3]. 산업 폐수에는 유용한 금속 성분들이 다량 포함되어 있어 폐수로부터 유용 금속을 회수하여 자원의 손실을 최소화하기 위한 노력이 요구된다[4]. 금속 함유 폐수를 처리하는 기술은 다양하며, 대표적으로 화학적 침전, 이온 교환, 전기분해, 흡착, 확산투석 그리고 전기투석 등이 있다[4-6]. 이중 전기투석은 전위차를 구동력으로 사용하여 이온교환막을 통해 이온을 분리할 수 있는 효율적이며 친환경적인 막 분리 기술이다[7]. 전기투석 스택은 양이온 교환막과 음이온 교환막을 교대로 배열한 구조로 되어 있으며 막 사이에서 양이온 혹은 음이온만을 선택적으로 분리하여 한 구획에서는 이온이 제거되고 동시에 다른 구획에서는 이온이 농축된다. 전기투석은 다른 폐수 처리 방법들에 비해 비교적 환경친화적이고 높은 금속 회수율을 가지며 다양한 금속이온을 동시에 처리할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

이러한 전기투석 공정의 분리 효율을 결정하는 것은 핵심 소재인 이온교환막의 이온 투과 특성이다. 특정 이온에 대한 분리 특성을 높이기 위해서는 이온교환막의 선택적 이온 투과 특성을 적절하게 조절해야 한다. 체 거름 효과는 이온교환막의 특정 이온에 대한 선택적 투과 특성을 조절하기 위한 메커니즘 중 하나이다. 막의 기공(또는 자유체적)을 통해 이온의 선택적인 수송을 가능하게 하려면, 수화 이온의 직경(D_h)과 수화 자유 에너지 등을 고려하여 기공의 크기를 조절해야 한다. 그러나 고분자의 경우 조밀한 구조로 인해 나노미터 크기의 정확한 기공 크기를 제어하기에 어려움이 있다. 따라서 체 거름 효과를 이용하여 이온을 분리하는 연구는 막 표면층을 가교하여 선택성을 높이는 방법과 더불어 graphene oxide, covalent organic framework, metal organic framework 등의 2-D 및 3-D 나노 구조체를 이용하여 기공 크기를 제어하는 데 초점이 맞춰져 진행되고 있다[8-10].

또한, 막의 정전기적 반발력을 조절함으로써 특정 이온에 대한 분리 특성을 높일 수 있다. 예로 이온교환막의 표면에 반대 극성의 층을 코팅하여 정전기적 반발력을 조절할 수 있다. 이온교환막의 작용기와 반대 전하를 띤 코팅층은 막의 전기적 저항을 증가시킬 수 있

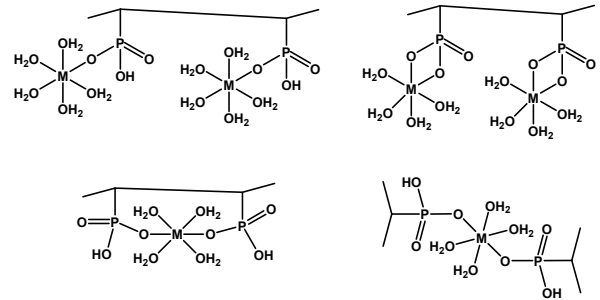


Fig. 1. Possible coordination reaction mechanisms of phosphonic acid and metal ions.

므로 얇게 도입되어야 한다. 이는 동일 이온가를 가진 이온의 분리는 어렵지만 다른 이온가의 이온을 선택적으로 분리하는 데 유용한 방법이다. 주로 layer-by-layer (LBL)에 의해 제조된 고분자 전해질 다층막으로 정전기적 반발력을 조절하는 방식으로 연구가 진행되고 있다.

또한, 막 구조뿐만 아니라 이온교환기의 종류도 이온교환막의 특정 이온 선택성에 영향을 줄 수 있다 [11,12]. 예를 들어 양이온 교환막에 사용되는 일반적인 작용기로 $-SO_3^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H$, 그리고 $-COO^-$ 등이 있다. 이 중 $-SO_3^-$ 및 $-COO^-$ 작용기의 경우에는 1가 양이온과 다가 금속이온에 대한 이온 수송수의 차이가 크지 않다. 하지만 $-PO_3^{2-}$ 의 경우 금속이온과 배위결합이 가능하므로 2가 금속이온과 불용성 인산염을 형성하여 이온 수송수가 매우 낮아지고 1가 이온과 2가 금속이온의 혼합물에서 1가 이온에 대한 높은 선택성을 가지는 것으로 보고되고 있다[13-16]. Fig. 1에 2가 금속이온과 포스폰산의 다양한 배위결합의 형태를 표시하였다[17].

본 연구에서는 금속이온을 포함하는 산 폐수로부터 전기투석을 통해 산과 금속이온을 분리하기 위한 목적으로 프로톤에 대한 선택 투과성이 우수한 양이온 교환막을 제조하였다. 특히 설폰산기와 포스폰산기를 동시에 도입하고 이 두 작용기의 비율을 조절함으로써 최적의 산/금속이온 분리 특성을 갖는 양이온 교환막을 개발하고자 하였다. 제조된 양이온 교환막은 다양한 전기화학 방법을 통해 체계적으로 특성 분석되었으며 전기투석 공정에 적용하여 산-금속이온 분리 성능을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 소재

양이온 교환막을 제조하기 위한 지지체로 도레이첨단소재사에서 제공받은 150 μm 두께의 polyester 부직포에 polysulfone (PSF)을 코팅한 막을 사용하였다. 막 제조를 위한 단량체로 sodium 4-vinylbenzenesulfonate (NaSS)와 vinylphosphonic acid (VPA)를 사용하였다. 가교제는 *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (MBA)를 사용하였고 광 개시제로는 2-hydroxy-2-methylpropiophenone을 사용하였다. 모든 시약은 Sigma-Aldrich 사에서 구매하였으며 별도의 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 또한, 특성 비교를 위한 상용막으로 Astom사의 표준 grade 양이온 교환막인 CSE 막을 사용하였다.

2.2. 지지체의 전처리

이온교환막을 제조하기 전에 지지체의 친수성 향상을 위해 전처리를 진행하였다. 지지체의 전처리는 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 2.5 M NaOH 용액에 비대칭 지지체를 적절한 크기로 잘라 모두 잠기게 하여 10, 30, 50, 70, 90분 동안 각각 진행하였다. 그 후에는 증류수로 여러 차례 세척하여 지지체에 남아 있는 NaOH가 모두 제거되도록 반복하고 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 dry oven에서 수분을 제거하였다.

2.3. 강화복합 양이온 교환막 제조

강화복합 양이온 교환막의 제조를 위해 NaSS와 VPA를 각각 100:0, 90:10, 75:25, 50:50, 25:75, 10:90의 몰 비율로 혼합하고 가교제인 MBA를 20 wt% 그리고 광개시제인 2-hydroxy-2-methylpropiophenone를 3 wt%로 첨가하여 교반기에서 충분히 혼합시켰다. 이후 전처리를 진행한 지지체를 혼합 단량체 용액에 침지하여 30분 동안 완전히 함침 시켰다. 이후 2장의 이형필름 사이에 단량체가 충전된 지지체 필름을 위치시키고 lab-made UV chamber (ramp power = 1 kw)에서 20분간 광 중합하였다. 제조된 막의 제조과정 및 예상 화학구조를 Fig. 2에 도시하였다. 제조된 이온교환막은 증류수로 세척한 후 0.5 M NaCl 용액에 담가 보관하였다.

2.4. 이온교환막 특성 평가

이온교환막의 작용기가 물과 접촉할 때 막이 얼마나 팽윤되는지를 확인하기 위해 흡수율(water uptake, WU)을 측정하였다. 막의 흡수율을 측정하기 위해 이온교환

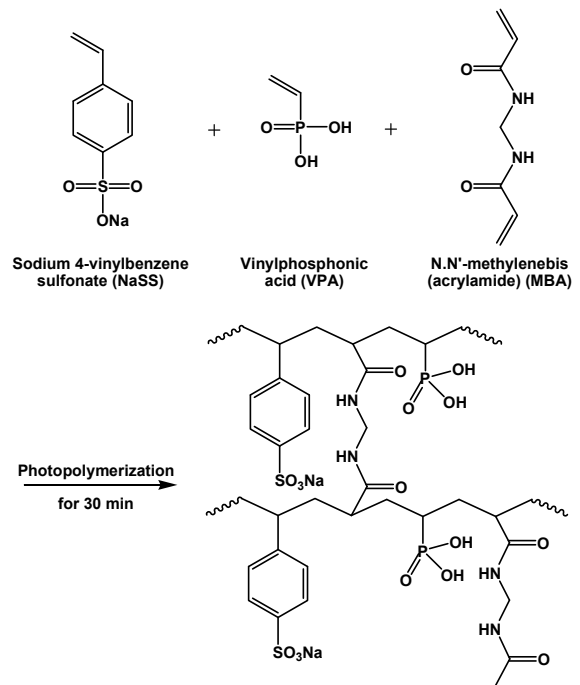


Fig. 2. Reaction scheme of poly(NaSS-VPA) ionomer crosslinked with MBA.

막의 표면에 있는 수분을 필터 페이퍼를 이용하여 제거한 후 막의 젖은 무게(W_{wet})를 측정하였고, 60 $^{\circ}\text{C}$ dry oven에서 6시간 이상 건조시킨 후 무게(W_{dry})를 측정하였다. 측정된 젖은 무게와 건조 무게를 식 (1)에 대입하여 시료의 흡수율을 계산하였다.

$$WU = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 [\%] \quad (1)$$

막의 이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)은 두 가지 조건으로 측정하여 비교하였다. 먼저 막을 0.5 M HCl 용액에 6시간 이상 담가 작용기를 H^+ 이온으로 모두 치환시켰다. 이후 막 표면에 존재하는 산 용액을 증류수로 여러 차례 세척하고 필터 페이퍼를 이용하여 막 표면의 수분을 제거하였다. 그 이후에 막을 0.5 M NaCl과 NaOH에 각각 담가 작용기가 치환되어 있던 H^+ 이온을 Na^+ 이온으로 재 치환시켰다. 1 wt% 페놀프탈레인 수용액을 지시약으로 사용하고 0.01 M NaOH와 HCl 수용액을 각각 적정용액으로 사용하는 산-염기 적정을 통해 용액에 존재하는 H^+ 의 양을 측정하였다. 적정이 모두 끝나면 막의 건조 무게를 측정하여 식 (2)에 대입하여 이온교환용량을 계산하였다.

$$IEC = \frac{V \times C}{W_{dry}} \left[\frac{\text{meq.}}{\text{g}} \right] \quad (2)$$

여기서, V 는 이온의 양을 정량적으로 측정하기 위해 사용된 적정액의 부피(mL), C 는 적정액의 농도(mol/L), 그리고 W_{dry} 는 실험에 사용된 막의 건조 무게(g)이다.

이온교환막의 전기적 저항(electrical resistance, ER)을 측정하기 위해 임피던스 측정 모듈을 포함한 potentiostat/galvanostat (SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)을 이용하였다. 이온교환막 샘플은 0.5 M NaCl 수용액에 6시간 이상 함침시키고 막이 평형상태에 도달하면 lab-made clip cell을 이용하여 0.5 M NaCl에서 측정하였다. 수용액에서의 이온교환막의 저항을 측정하기 위해 용액의 blank 저항(R_2)을 측정하고 clip cell 사이에 막을 삽입하여 이온교환막의 저항(R_1)을 측정하였다. 그리고 측정값을 다음 식 (3)에 대입하여 전기적 저항을 계산하였다[18-20].

$$ER = (R_1 - R_2) \times A \left[\Omega \cdot \text{cm}^2 \right] \quad (3)$$

여기서 A 는 clip cell을 구성하는 전극의 유효 면적(cm^2)이다.

이온교환막의 이온수송수는 막의 확산전위를 측정하는 전통적인 *emf* 법을 사용하여 결정되었다. 2-compartment diffusion cell에서 한 쌍의 Ag/AgCl 기준 전극을 이용하여 막 전위를 측정하여 식 (4)를 통해 이온수송수(\bar{t}_c)를 계산하였다.

$$E_m = \frac{RT}{F} (2\bar{t}_c - 1) \ln \frac{C_L}{C_H} \quad (4)$$

위 식에서 E_m 은 측정된 막 전위(mV), R 은 기체상수, T 는 절대온도, F 는 Faraday 상수, 그리고 C_L 과 C_H 는 NaCl 용액의 농도(각각 1 mM과 5 mM)이다.

이온 선택투과도(permeability, P)는 제조한 양이온 교환막이 2가 금속이온에 비해 1가 양이온을 얼마나 잘 투과시키는지를 나타내는 지표이다. 이를 측정하기 위해 4-compartment cell을 이용한 전기투석 실험을 수행하였다. 이때 혼합 용액으로는 0.05 M HCl/FeCl₂을 사용하였으며 농축 용액으로는 0.05 M KCl이 채워지고 순환되었다. 또한 전극 셀에는 0.3 M Na₂SO₄가 채워지고 순환되었다. Pt 전극과 막의 유효 면적은 15 cm²이

였으며, 1시간 동안 3.54 mA/cm²의 전류밀도 조건에서 실험을 진행하였다. 이온 농도를 분석하기 위해 일정 시간 간격으로 용액을 채취하였다. H⁺의 농도는 NaOH를 이용한 산-염기 적정에 의해 측정되었으며 Fe²⁺의 농도는 DR/4000 spectrophotometer (Hach, USA)를 이용하여 결정되었다. 이온의 플럭스(J)는 측정된 농도를 다음 식 (5)에 대입하여 계산되었다.

$$J = \frac{C_f - C_0}{A \times t} \times V \quad (5)$$

여기서 C_0 는 초기 이온 농도(mol/L), C_f 는 최종 이온 농도(mol/L), A 는 유효면적(cm²), t 는 실험 시간(h) 그리고 V 는 부피(L)를 나타낸다. 식 (5)를 이용하여 구한 두 비교 대상의 이온 플럭스를 식 (6)에 대입하여 이온 투과 선택성을 계산하였다[21,22].

$$P = \frac{J_{i^+}}{J_{j^+}} \quad (6)$$

2.4. 전기투석 성능 평가

전기투석 성능은 Fig. 3에 나타난 3-cell pair 전기투석 셀을 이용하여 평가되었다. 실험을 위한 상용막으로는 CSE와 ACM (Astom Corp., Japan) 막을 사용하였다. 각각의 구획은 양이온 교환막과 음이온 교환막으로 분리되었으며, 막과 Pt 전극의 유효면적은 15 cm²이었다. 농축액으로는 200 mL의 증류수를 사용하였으며 희석액으로는 200 mL의 0.25 M H₂SO₄/0.5 M FeSO₄를 사용하였다. 또한 전극액으로는 250 mL의 0.5 M Na₂SO₄를 사용하였다. 유속은 12 mL/min으로 고정하였으며 농축 셀의 농도를 10분마다 측정하고 식 (7)을 이용하여 전류 효율(η , current efficiency, %)을 계산하였다[23]. 전류 효율은 막을 통해 실제로 이동한 이온의 양과 전기투석 시스템에 공급된 전류가 이론적으로 이동시킬 수 있는 최대 이온 양의 비율로 정의된다.

$$\eta = \frac{(C_t - C_0)ZVF}{NIT} \times 100\% \quad (7)$$

여기서 N 은 cell pair의 수, Z 는 이온의 원자가, F 는 Faraday 상수, I 는 전류이다. 또한 전기투석 운전 중 수소이온과 금속이온의 분리 효율(S , separation efficiency,

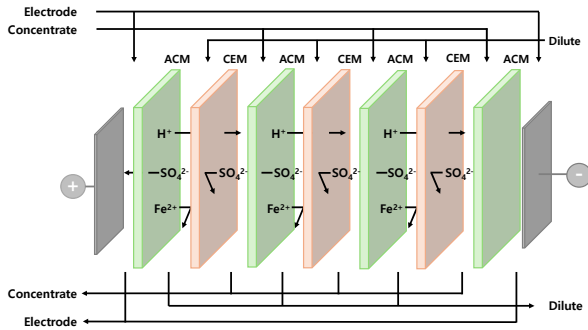


Fig. 3. Schematic drawing of electrodiagnosis operation.

%)은 다음 식 (8)로부터 계산되었다[23].

$$S_B^A(t) = \frac{\frac{C_A(t)}{C_A(0)} - \frac{C_B(t)}{C_B(0)}}{\left(1 - \frac{C_A(t)}{C_A(0)}\right) + \left(1 + \frac{C_B(t)}{C_B(0)}\right)} \times 100\% \quad (8)$$

여기서 A 와 B 는 각각 금속 양이온과 1가 양이온을 나타내며 $C_i(t)$ 와 $C_i(0)$ 은 시간 t 및 0에서의 i 이온 농도 (mol/L)이다. A 이온이 B 이온보다 느리게 이동하는 경우 S 값은 0에서 100 사이이다. 이온 플럭스 (mmol/m²s)는 전기투석 공정에서 비용을 평가하는 매개변수로 사용되었고 다음 식 (9)로부터 계산되었다.

$$J = \frac{V_t C_t}{AN} \times 100\% \quad (9)$$

여기서 A 는 막의 유효면적, N 은 스택의 반복 단위 수, V_t 는 시간 t 에서 농축 셀의 부피이고, 그리고 C_t 는 시간 t 에서 이온의 농도이다.

한편 전기투석 공정의 분리 성능은 산 회수율(η_{i^+})과 금속(철) 누출률($\xi_{j^{2+}}$)로 평가되었다. 산 회수율은 식 (10)을 통해 계산되었으며 금속(철) 누출률은 다음 식 (11)을 이용하여 계산되었다[24].

$$\eta_{i^+} = \frac{C_i^+ V_t}{C_{0i^+} V_{feed}} \times 100\% \quad (10)$$

$$\xi_{j^{2+}} = \frac{C_j^{2+} V_t}{C_{0j^{2+}} V_{feed}} \times 100\% \quad (11)$$

여기서 C_{0i^+} 와 $C_{0j^{2+}}$ 는 초기의 i^+ 와 j^{2+} 이온의 농도, C_i^+ 와 C_j^{2+} 는 시간 t 에서의 i^+ 와 j^{2+} 이온의 농도, V_t 은 시간 t 에서 농축액의 부피이며 V_{feed} 는 초기 농축액의 부피이다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 UF 공정에 사용되는 상용 PSF 막을 사용하기 전에 NaOH 혹은 EtOH에 전처리를 하여 잔류 방부제나 첨가제를 제거하고 물의 flux를 높여주는 과정을 거친다. EtOH을 사용할 경우 스킨층의 기공이 커져 flux가 증가하고 NaOH을 사용하는 경우 막의 표면에 순 음전하가 많아져 접촉각이 감소하고 flux가 증가하는 것으로 알려져 있다. 세공충진막을 제조하기 앞서 친수성을 증가시키기 위해 지지체를 2.5 M NaOH 수용액에 일정 조건에서 함침시키고 세척 건조 후 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, FT/IR-4700, Jasco, Japan) 분석을 진행하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. FT-IR spectra의 비교를 통해 NaOH 전처리 후 921 cm⁻¹, 1411 cm⁻¹, 그리고 3330 cm⁻¹에서의 흡수 피크가 사라지는 것을 확인할 수 있다. 해당 피크들은 모두 방부제로 사용된 글리세롤에 해당하는 흡수 피크이다[25]. 즉, FT-IR 분석을 통해 NaOH 전처리 후 지지체에 포함된 방부제가 제거된 것을 확인할 수 있었다.

한편 NaOH를 이용한 전처리는 polyester 부직포에도 영향을 미치며 가수분해가 일어나 친수성이 증가하여 접촉각이 감소하지만 동시에 기계적 안정성 또한 감소한다는 단점을 가지고 있다[25]. NaOH 전처리를 통하여 지지체의 친수성을 증가시켜 이온교환막 제조 시 단량체 용액의 함침이 잘 일어나게 할 수 있지만 지지체의 기계적 강도가 지나치게 저하되면 이온교환막의 물리적 안정성도 보장할 수 없게 된다. 따라서 본 연구에서는 최적의 NaOH 전처리 조건을 도출하기 위해 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 처리 시간별로 지지체의 표면 특성 및 두께 변화를 측정하였다. NaOH 전처리를 진행한 지지체의 두께는 초기 125.0 μm에서 90분 후 103.8 μm까지 감소하는 것을 확인하였다. 이는 polyester 부직포가 NaOH에 의해 가수분해를 일으킨 결과로 사료된다[25]. 또한 NaOH 전처리 후 PSF 층의 표면 접촉각은 10분 이내에서 큰 폭으로 감소하였고 이후 일정한 값을 유지함을 알 수 있었다. 이에 반해 polyester 부직포 층은 반응 시간이 증가함에 따라 지속적으로 접촉각

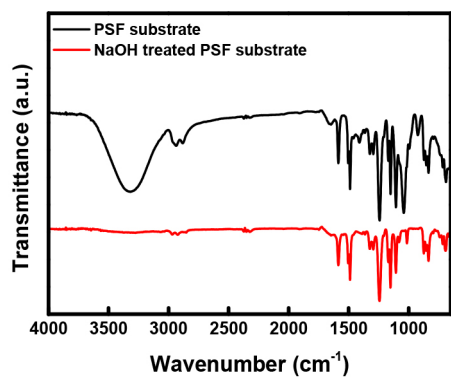


Fig. 4. FT-IR spectra of PSF substrate before and after treatment with NaOH.

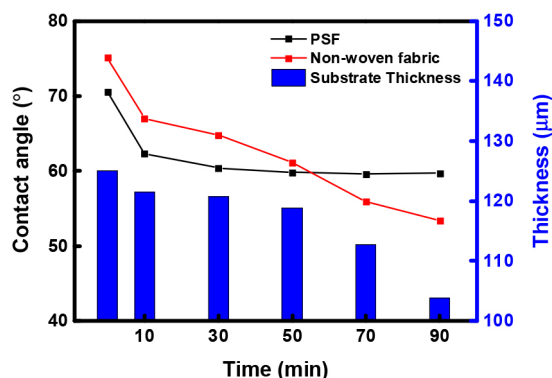


Fig. 5. Contact angle and thickness of substrate according to pre-treatment times.

Table 1. Tensile Strength and Elongation of Commercial Membrane and Asymmetric Ion-exchange Membranes According to Pre-treatment Times

Membranes	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
CSE (Astom Corp.)	24.0	59.4
0 min	54.0	11.3
10 min	44.6	10.9
30 min	30.1	10.6
50 min	18.9	7.5
70 min	11.8	4.8
90 min	7.4	5.1

이 감소하는 것을 확인하였으며 이는 가수분해 반응이 계속 진행되고 있음을 의미한다. 또한 지지체의 전처리 시간에 따른 이온교환막의 물리적 강도를 측정된 결과를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 전처리 시간이 증가할수록 인장강도와 연신율 모두 감소하는 경향을 나

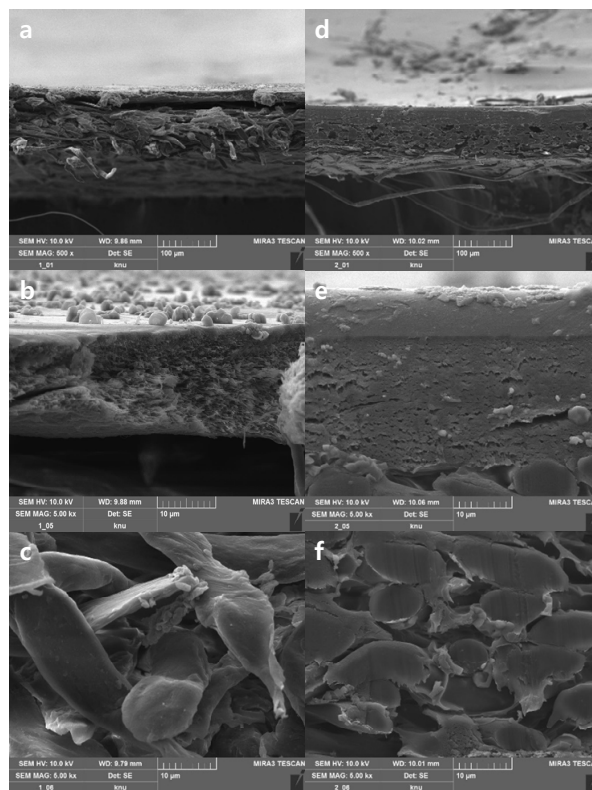


Fig. 6. FE-SEM cross-sectional images of substrate and membranes: (a) substrate (b) PSF side of substrate (c) non-woven fabric side of substrate (d) membrane (e) PSF side of membrane and (f) non-woven fabric side of membrane.

타내었으며 이는 polyester 부직포 층의 가수분해에 기인한 결과로 판단된다. 지지체의 친수성과 물리적 강도를 동시에 고려하여 최적 전처리 시간을 50분으로 결정하였다. 이 조건에서 제조된 이온교환막은 상용막과 유사한 수준의 인장강도를 나타내었다.

막 제조에 사용된 지지체와 제조된 세공충진 양이온 교환막의 형태적인 특징을 분석하기 위해 FE-SEM 분석을 수행하였다. Fig. 6(a-c)는 각각 지지체의 전체 단면, PSF 층의 단면, 그리고 부직포 층의 단면을 나타내고 있다. 이를 제조된 세공충진막의 단면을 보여주는 Fig. 6(d-f)와 비교할 때 지지체의 세공이 in-situ 광중합에 의해 defect 없이 이온노머로 잘 충전되었음을 알 수 있다.

제조된 세공충진 양이온 교환막의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR 스펙트라를 측정하였으며 이를 Fig. 7에 나타내었다. FT-IR 스펙트라를 통해 MBA에 해당하는 C=O stretching vibration과 N-H 결합을 각각

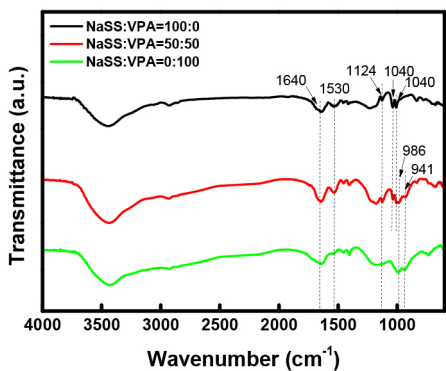


Fig. 7. FT-IR spectra of NaSS:VPA membranes.

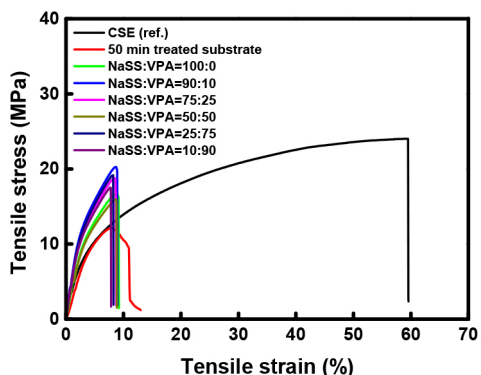


Fig. 8. Tensile stress-strain curves of commercial membrane, NaOH treated substrate and prepared pore-filled cation-exchange membranes.

1640 cm^{-1} 그리고 1530 cm^{-1} 에서 확인하였다[26,27]. 또한 1124 cm^{-1} 에서 $-\text{SO}_3$ stretching vibration, 그리고 1012 및 1040 cm^{-1} 에서 $-\text{SO}_3$ 의 흡수 피크를 관찰함으로써 sulfonic acid group이 존재하는 것을 알 수 있었다[26,28]. VPA가 포함된 막에서는 968 및 941 cm^{-1} 에서 P-O stretching 흡수 밴드가 나타나는 것으로 보아

phosphonic acid group이 존재하는 것을 확인할 수 있었다[27,28]. 이상의 결과를 통해 NaSS, VPA, 그리고 MBA가 지지체 세공에 충전되어 중합이 잘 이루어졌다고 판단되었다.

또한 상용 양이온 교환막(CSE), 전처리를 진행한 지지체, 그리고 NaSS/VPA 세공충진 양이온 교환막의 물리적 강도를 확인하기 위해 인장강도와 연신률을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 상용막인 CSE의 인장강도는 24.0 MPa로 측정되었으며 전처리한 지지체의 인장강도는 12.0 MPa로 상용막보다 낮은 물리적 강도를 가지고 있음을 확인하였다. 제조된 세공충진 양이온 교환막의 최대 인장강도는 약 19.3 MPa로 전처리한 지지체의 인장강도인 12 MPa보다 높은 물리적 강도를 나타내었다. 세공충진 이온교환막의 경우 이오노머가 지지체의 세공을 채우면서 막의 내부 밀도가 증가하고 견고한 구조를 가져 응력이 고르게 분포됨에 따라 물리적인 강도가 증가한 것으로 사료된다[29].

이온교환막의 특성을 확인하기 위해 기초 물성 평가를 진행하였으며 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 이온교환용량을 측정할 결과, 0.5 M HCl에 담가 놓은 후 Na^+ 이온으로 재 치환시킬 때의 용액인 NaCl과 NaOH에 따라서 이온교환용량 측정값의 차이가 나타났다. 포스폰산 그룹은 이관능성 양이온 교환기이므로 VPA의 몰 비율이 증가하면 그만큼 이온교환용량이 증가해야 하며 이에 따라 함수율이 증가할 수 있다[5,6]. NaOH 용액을 사용하여 이온교환용량을 측정하였을 때는 예상대로 VPA의 함량이 증가할수록 함수율과 이온교환용량이 함께 증가하는 결과를 보였다. 그러나 재 치환 용액으로 NaCl 수용액을 사용하여 측정하였을 때는 VPA의 함량이 증가할수록 함수율은 증가하였지만, 이온교환용량은 감소하는 결과를 보였다. 이는 설펡산기

Table 2. Various Properties of Commercial and Prepared Pore-filled Cation-exchange Membranes

Membrane	ER ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) (0.5 M NaCl)	IEC (meq./g) (0.5 M NaCl)	IEC (meq./g) (0.5 M NaOH)	WU (%) (0.5 M NaCl)	WU (%) (0.5 M NaOH)	TN (-)
CSE (Astom Co.)	1.82	2.20		31.5		0.971
NaSS:VPA = 100:0	3.99	0.58	0.58	44.7	44.3	0.980
NaSS:VPA = 90:10	4.02	0.55	0.64	45.3	46.1	0.974
NaSS:VPA = 75:25	4.26	0.55	0.97	46.4	48.2	0.980
NaSS:VPA = 50:50	5.09	0.39	1.37	49.0	51.4	0.971
NaSS:VPA = 25:75	5.16	0.33	1.52	52.0	54.2	0.971
NaSS:VPA = 10:90	5.31	0.23	1.68	55.2	56.8	0.966

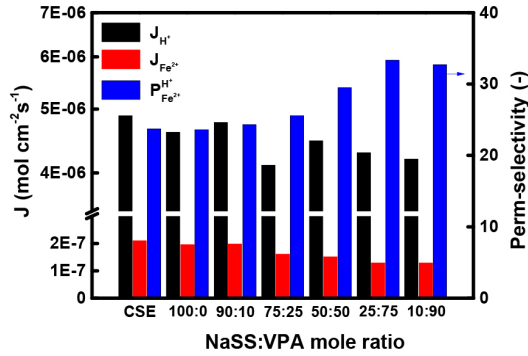


Fig. 9. H⁺/Fe²⁺ permselectivity and flux through commercial and pore-filled cation-exchange membranes.

와 포스폰산기의 이온화도의 차이 때문이다. 설폰산기는 pKa = 1으로 낮은 pH에서도 H⁺ 이온을 쉽게 해리하고 다른 양이온과 교환할 수 있지만 포스폰산기는 pKa₁ = 2.74과 pKa₂ = 7.34로 약한 다양성자 산이기 때문에 pH 범위에 따라 부분적으로 이온화되어 NaCl과 NaOH로 측정하였을 때 차이가 발생하게 된다[30]. 즉 포스폰산기를 많이 도입할수록 막의 이온교환용량은 커지나 낮은 pH 조건에서는 이온교환용량이 줄어들 수 있음을 의미한다.

제조된 막은 상용막인 CSE에 비해 높은 전기적 저항값을 나타내었으며 이는 제조된 막의 이온교환용량이 상용막에 비해 현저히 낮기 때문으로 생각된다. 비교한 상용막보다는 전기적 저항이 높지만, 실제 공정에 충분히 응용될 수 있는 수준으로 판단되었다. 제조된 막은 VPA의 함량이 높아질수록 막의 전기적 저항이 점차 증가하는 경향을 보였다. 이는 포스폰산 그룹은 상대적으로 약한 산이기 때문에 부분적으로 이온화되어 이관능성 작용기임에도 불구하고 VPA의 함량이 증가할수록 저항이 증가하는 것을 확인할 수 있었다[5,6].

NaSS:VPA의 몰 비율별로 제조한 세공충진 양이온 교환막과 CSE 막의 H⁺/Fe²⁺ 선택투과도 평가를 진행하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 상용막인 CSE의 H⁺/Fe²⁺ 선택투과도는 23.7로 측정되었으며 제조된 막의 경우 NaSS:VPA = 100:0, 90:10, 75:25, 50:50, 25:75까지 23.6에서 33.3로 점차 증가하는 경향을 보였고 10:90 조건에서는 약간 감소한 32.7의 결과를 나타내었다. 즉, NaSS:VPA = 25:75에서 최적의 선택투과도를 얻을 수 있으며 이 조건에서 상용막 대비 약 10 이상 높은 값을 가짐을 확인할 수 있었다. Fe²⁺ 이온 flux의 경우, VPA의 함량이 높아질수록 감소하는 경향을

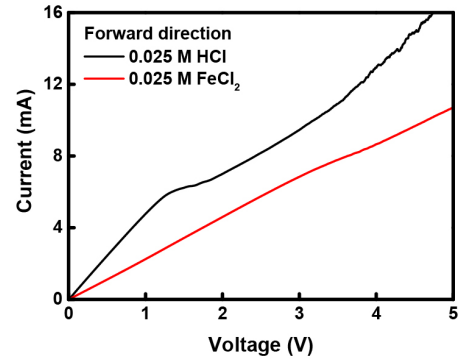


Fig. 10. Current-voltage curves of NaSS:VPA = 25:75 pore-filled cation-exchange membranes (measured in 0.025 M HCl and 0.025 M FeCl₂).

보였으며 이는 막에 도입된 포스폰산기가 철 이온과 불용성 화합물을 생성하고 막의 내부에 생성된 불용성 화합물의 정전기적 반발력으로 인해 철 이온의 이동성이 감소된 결과로 해석된다[14-16].

HCl 및 FeCl₂ 용액 조건에서 막을 통한 이온의 이동 특성을 확인하기 위해 0.025 M HCl과 0.025 M FeCl₂에서 측정된 NaSS:VPA = 25:75 막의 전류-전압 곡선을 Fig. 10에 나타내었다. H⁺ 이온의 높은 이동성으로 인해 HCl에서 측정된 한계전류밀도는 FeCl₂ 조건보다 높음을 알 수 있다. 또한 FeCl₂ 조건에서 측정하였을 때 한계전류밀도에서 명확한 plateau region이 관찰되지 않았으며 이는 상대이온인 Fe²⁺ 이온이 막을 통해 잘 이동하지 못하고 막과 결합함으로써 이온선택성이 감소한 결과로 사료된다.

또한 상용막인 CSE와 NaSS:VPA의 비율별로 제조한 세공충진 양이온 교환막을 이용하여 Fe²⁺ 이온이 포함되어 있는 산 용액의 전기투석 성능 평가를 수행하였다. Fig. 11에 전기투석 실험을 통해 얻은 (a) H⁺ flux와 전류 효율 그래프와 (b) Fe²⁺ 누출률, 산 회수율, 그리고 분리 효율 그래프를 나타내었다. 상용 양이온 교환막인 CSE를 사용한 결과 61.8%의 전류 효율, 59.6%의 분리 효율을 얻었다. 제조된 막들의 H⁺ flux와 산 회수율은 VPA가 막에 도입됨에 따라 증가하는 결과를 보였으며 VPA의 함량이 증가함에 따라 점차 늘어나는 경향을 보였다. 또한 Fe²⁺ 누출률은 막에 도입된 VPA의 함량이 증가할수록 감소하는 경향성을 나타내었다. 결과적으로 NaSS:VPA = 25:75 조건에서 가장 우수한 전류 효율(90.5%) 및 분리 효율(68.7%)을 나타내었고 비교를 통해 상용막에 비해 산-금속 분리를 위한 전기투석

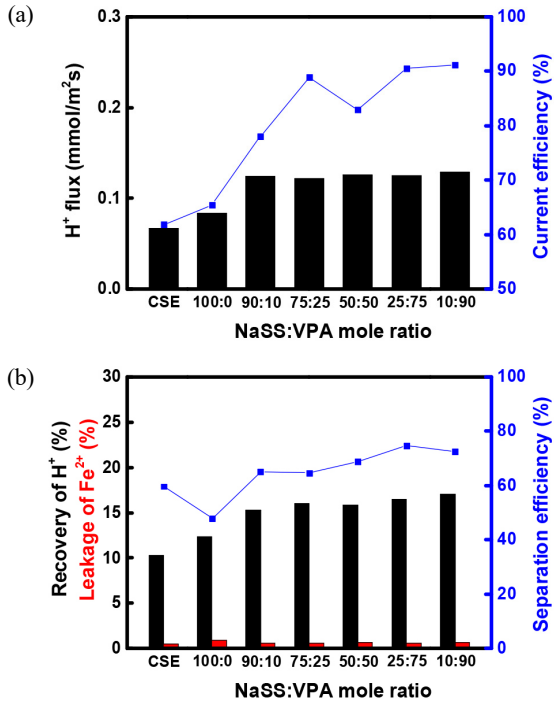


Fig. 11. ED performance parameters of CSE and NaSS:VPA membranes: (a) H⁺ flux and current efficiency; (b) recovery rate of H⁺, leakage rate of Fe²⁺, and separation efficiency.

성능이 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속이온을 함유한 산 폐액을 효율적으로 처리할 수 있는 비대칭 다공성 지지체를 이용한 세공충진 양이온 교환막을 제조하였다. 특히 넓은 pH 범위에서 사용이 가능한 설펜산기와 금속이온과 강한 결합을 할 수 있는 포스폰산기를 함께 도입함으로써 산과 금속이온의 분리 효율을 향상시키고자 하였다. 제조된 세공충진 양이온 교환막은 상용막인 CSE 대비 낮은 이온교환용량을 가져 다소 높은 전기적 저항을 나타내었으나 실사용에 큰 문제가 없는 수준으로 판단되었다. 그리고 산과 금속이온이 혼합된 용액에서 선택투과도를 측정할 결과 NaSS:VPA = 25:75 조건에서 가장 우수한 H⁺/Fe²⁺ 선택투과도를 얻을 수 있었으며 이는 상용막 대비 10 이상 높은 결과였다. 또한 금속 함유 산 폐액의 전기투석 실험 결과 상용막은 10.3%의 산 회수율과 61.8%의 전류 효율 그리고 59.6%의 분리 효율을

보인 반면 NaSS:VPA = 25:75 세공충진막은 16.5%의 산 회수율, 90.5%의 전류 효율 그리고 68.7%의 분리 효율을 나타내었다. 결과적으로 설펜산기와 포스폰산기를 적절한 비율로 함께 도입함으로써 양이온 교환막의 산/금속이온에 대한 선택투과도를 효과적으로 증가시킬 수 있음을 밝힐 수 있었다. 본 연구에서는 철 이온(Fe²⁺)에 대해서만 성능 평가 실험을 진행하였으나 개발된 세공충진 양이온 교환막은 철 이외에도 다양한 유기 금속이온과 산의 분리에도 효과적일 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원의 지원(20010491)과 2023년도 환경부(MOE)의 재원으로 한국환경산업기술원(KEITI)의 녹색복원 특성화대학원 전문인력양성 지원사업의 지원을 받아 수행되었습니다. 또한 도레이첨단소재사의 지지체 제공에 감사드립니다.

Reference

1. C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, and F. C. Walsh, "Redox flow cells for energy conversion", *J. Power Sources*, **160**, 716 (2006).
2. V. Fernão Pires, E. Romero-Cadaval, D. Vinnikov, I. Roasto, and J. F. Martins, "Power converter interfaces for electrochemical energy storage systems - A review", *Energy Convers. Manag.*, **86**, 453 (2014).
3. M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, and M. Saleem, "Progress in flow battery research and development", *J. Electrochem. Soc.*, **158**, R55 (2011).
4. A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, and Q. Liu, "Redox flow batteries: A review", *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 1137 (2011).
5. J. P. Barton and D. G. Infield, "Energy storage and its use with intermittent renewable energy", *IEEE Trans. Energy Conversion*, **19**, 441 (2004).
6. H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, and Y. Ding, "Progress in electrical energy storage

- system: A critical review”, *Prog. Nat. Sci.*, **19**, 291 (2009).
7. H. T. Chiu, J. M. Lin, T. H. Cheng, and S. Y. Chou, “Fabrication of electrospun polyacrylonitrile ion-exchange membranes for application in lysozyme”, *Express Polym. Lett.*, **5**, 308-317 (2011).
 8. T. Luo, S. Abdu, and M. Wessling “Selectivity of ion exchange membranes: A review”, *J. Membr. Sci.*, **555**, 429-454 (2018).
 9. J. H. Song, H. W. Yu, M. H. Ham, and I. S. Kim, “Tunable ion sieving of graphene membranes through the control of nitrogen-bonding configuration”, *Nano Lett.*, **18**, 5506-5513 (2018).
 10. W. Zhang, L. Zhang, H. Zhao, B. Li, and H. Ma, “A two-dimensional cationic covalent organic framework membrane for selective molecular sieving”, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 13331-13339 (2018).
 11. Z. Song, F. Qiu, E. W. Zaia, Z. Wang, M. Kunz, and J. Guo, “Dual-channel, molecular-sieving core/shell ZIF@MOF architectures as engineered fillers in hybrid membranes for highly selective CO₂ separation”, *Nano. Lett.*, **17**, 6752-6758 (2017).
 12. D. Ariono Khoiruddin and I. G. Wenten Subagjo, “Surface modification of ion-exchange membranes: methods, characteristics, and performance”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45540-45544 (2017).
 13. M. L. Gerardo, N. H. Aljohani, D. L. Oatley-Radcliffe, and R. W. Lovitt, “Moving towards sustainable resources: Recovery and fractionation of nutrients from dairy manure digestate using membranes”, *Water Res.*, **80**, 80-89 (2015).
 14. A. Lysova, I. Stenina, Y. G. Gorbunova, and A. Yaroslavtsev, “Preparation of MF-4SC composite membranes with the anisotropic distribution of polyaniline and ion transport asymmetry”, *Polym. Sci. Ser. B*, **53**, 35-41 (2011).
 15. T. Sata, T. Sata, and W. Yang, “Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis”, *J. Membr. Sci.*, **206**, 31-60 (2002).
 16. T. Sata, T. Yoshida, and K. Matsusaki, “Transport properties of phosphonic acid and sulfonic acid cation exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **120**, 101-110 (1996).
 17. B. Gajda and M. B. Bogacki “The effect of tributyl phosphate on the extraction of nickel(ii) and cobalt(II) ions with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid”, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, **41**, 145-152 (2007).
 18. T. Yamaguchi, H. Zhou, S. Nakazawa, and N. Hara, “An extremely low methanol crossover and highly durable aromatic pore-filling electrolyte membrane for direct methanol fuel cells”, *Adv. Mater.*, **19**, 592-596 (2007).
 19. S. Al-Amslawee, M. Y. B. M. Yunus, A. A. M. Azoddein, D. G. Hassell, I. H. Dakhil, and H. A. Hasan, “Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review”, *J. Chem. Eng.*, **380**, 122231-122249 (2020).
 20. H.-N. Moon, H.-B. Song, and M.-S. Kang, “Thin reinforced ion-exchange membranes containing flourine moiety for all-vanadium redox flow battery”, *Membranes*, **11**, 867-884 (2021).
 21. M. -S. Kang, Y. Choi, and S. -H Moon. “Water-swollen cation-exchange membranes prepared using poly(vinyl alcohol)(PVA)/poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid)(PSSA-MA)”, *J. Membr. Sci.*, **207**, 157-170 (2002).
 22. X. Pang, Y. Tao, Y. Xu, J. Pan, J. Shen, and C. Gao, “Enhanced monovalent selectivity of cation exchange membranes via adjustable charge density on functional layers”, *J. Membr. Sci.*, **595**, 117544-117563 (2019).
 23. J. Yan, H. Wang, R. Fu, R. Fu, R. Li, B. Chen, C. Jiang, L. Ge, Z. Liu, Y. Wang, and T. Xu, “Ion exchange membranes for acid recovery: Diffusion dialysis (DD) or selective electrodialysis (SED)?”, *Desalination*, **531**, 115690-115698 (2022).
 24. L. Tao, X. Wang, F. Wu, B. Wang, C. Gao, and X. Gao, “Highly efficient Li⁺/Mg²⁺ separation of monovalent cation permselective membrane enhanced by 2D metal organic framework nanosheets”, *Sep. Purif. Technol.*, **296**, 121309 (2022).

25. M. Ji, J. Luo, J. Wei, J. Woodley, A. E. Daugaard, and M. Pinelo, "Commercial polysulfone membranes pretreated with ethanol and NaOH: Effects on permeability, selectivity and antifouling properties", *Sep. Purif. Technol.*, **219**, 81-89 (2019).
26. L. A. Forato, R. Bernardes-Filho, and L. A. Colnago, "Protein structure in KBr pellets by infrared spectroscopy", *Anal. Biochem.*, **259**, 136-141 (1998).
27. S. Laishevskina, O. Iakobson, N. Saprykina, A. Dobrodumov, V. Chelibanov, E. Tomšík, and N. Shevchenko, "Hydrophilic polyelectrolyte microspheres as a template for poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) synthesis", *Soft Matter*, **19**, 4144-4154 (2023).
28. E. Şeref, P. Ilgin, O. Ozay, and H. Ozay, "A new candidate for wound dressing materials: s-IPN hydrogel-based highly elastic and pH-sensitive drug delivery system containing pectin and vinyl phosphonic acid", *Eur. Polym. J.*, **207**, 112824 (2024).
29. A. K. Das and V. K. Shahi, "Acid stable bi-functional cation exchange membrane based on modified poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) for electrochemical Bunsen process", *J. Power Sources*, **450**, 227622 (2020).
30. C. Klaysom, S. H. Moon, B. P. Ladewig, G. M. Lu, and L. Wang, "Preparation of porous ion-exchange membranes (IEMs) and their characterizations", *J. Membr. Sci.*, **371**, 37-44 (2011).