활성 탄소 복합 전극을 이용한 Capacitive Deionization 공정의 제염 효과

이정원 · 김홍일 · 김한주 · 신현수[†] · 김정식[†] · 정봉익[†] · 박수길^{*}

충북대학교 공업화학과, [†]R&D 센터, (주)테크윈

(2009년 7월 28일 접수: 2009년 8월 14일 채택)

Desalination Effects of Capacitive Deionization Process Using Activated Carbon Composite Electrodes

Jeong-Won Lee, Hong-Il Kim, Han-Joo Kim, Hyun-Soo Shin[†], Jeong-Sik Kim[†],
Boong-Ik Jeong[†], and Soo-Gil Park^{*}

Dept. of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea.

[†]R&D Center, Techwin Co., Ltd., 66-26, Songjeong-dong, Heungduk-gu, Cheongju, 361-296, Korea.

(Received July 28, 2009 : Accepted August 14, 2009)

초 록

TiO₂가 첨가된 탄소복합전극을 제조 Capacitive deionization(CDI)에서의 제염효과에 대하여 고찰하였다. 본 연구에서는 탄소전극과 탄소복합전극을 제조하여 순환전류전압법과 충전-방전 평가를 하였으며 이때의 이온제거율에 대하여 고찰하였다. 순환전류전압법으로 1 mV/s의 전위주사속도에서 측정한 결과 탄소전극은 125 F/g, 탄소복합전극의 축전용량은 243 F/g으로 2배 증가됨을 확인하였다. 탄소복합전극의 TiO₂의 함량은 10 wt.%로 고정하였으며 TiO₂가 첨가됨에 따라 전기이중층 흡착량이 증가되어 이온제거율이 탄소전극보다 25% 증가되었다.

Abstract : Desalination effects of Capacitive deionization(CDI) process using activated carbon TiO₂ composite electrode. In this study, we made the activated carbon electrode and activated carbon TiO₂ composite electrode, which analysed at cyclic voltammetry and charge-discharge. The results measured for discharge capacitance in cyclic voltammetry were 125 F/g in activated carbon electrode and capacitance of activated carbon composite electrode was increased about two time, 243 F/g. The TiO₂ content of activated carbon composite electrode was 10 wt.%. When it was added with TiO₂, electric double layer adsorption content was increased, so it was increased 25% in ion removal ratio of activated carbon electrode.

Keywords : Capacitive deionization(CDI), Desalination, Activated carbon, TiO₂

1. 서 론

물의 수요는 지속적으로 증가하고 있는데 반하여, 물의 공급은 대부분 강수량에 의존하고 있고, 환경문

제로 인한 수질악화는 심화되고 있어 사용 가능한 물의 양은 급격히 감소하고 있다. 우리나라의 경우도 물 기근 국가군으로 분류되며, 지역적으로 물 부족으로 인한 문제를 경험하고 있다. 이와 같은 물 부족 현상을 해결하는 여러 가지 방안이 연구되어 왔고, 그중에서 바닷물을 이용하여 이를 극복하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 바닷물을 이용하려는 생각은 오래전부터

*E-mail: sgpark@cbnu.ac.kr

연구되어 왔으며, 중동지역을 중심으로 물 부족 해결을 위해서 사용되고 있다. 지역의 특성과 상황에 따라 다양한 방법이 연구되고 있으며, 증발법과 역 삼투압 법, 그리고 전극과 전기 석출에 의해 바닷물을 처리하는 연구가 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 하지만 기존에 사용되고 있는 이들 방법들은 여러 가지 개선해야 할 단점들을 가지고 있다. 담수화 방법으로 가장 오래되고 많이 사용되고 있는 증발법의 경우 원리 및 장치가 단순하고 고 순도의 담수를 얻을 수 있는 장점이 있으나 다른 방법들에 비해 월등히 많은 에너지 비용을 필요로 하며, 전기투석법의 경우 값비싼 이온 교환막과 높은 농도에서는 높은 전압을 사용해야한다는 점 때문에 주로 저농도 처리용으로 사용되고 있다. 또한 역 삼투압 법은 고압 펌프를 사용해야하며, 사용되는 막을 관리하는데 어려움이 있다.⁴⁻⁷⁾ 기존에 사용되고 있던 담수처리 방법들이 가진 단점들을 보완하고자 새로운 연구들이 진행되고 있다. 그 중 Capacitive deionization(CDI) 공정은 다른 방법들에 비해 에너지 소비량이 적으며, 이온 교환법의 경우와 같이 이온교환수지 막의 재생시에 사용되는 H_2SO_4 나 HNO_3 와 같은 산 세정 및 $NaOH$ 등의 염기 세정에 의한 2차 오염이 없어 환경 친화적인 공정이며, 또한 유지 보수도 간단하다는 장점을 가지고 있어 새로운 담수처리 방법으로 연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹¹⁾ CDI 공정의 기본 원리는 전기이중층(Electric double layer)에 기초하여 탄소 전극을 사용하여 전기적으로 이온을 흡착시키는 것이다. 두 개의 다공성 탄소 전극에 전압을 걸어주고 그 사이로 이온이 함유된 물을 흘려주면 양 이온은 음극에 음 이온은 양극에 흡착되어 이온을 제거하는 원리이다.¹²⁾ 포화된 전극은 반대 전하를 가하거나 전극을 연결시켜 주어 이온을 탈착시킴으로 전극을 쉽게 재생할 수 있다 (Scheme 1).

CDI 공정에 사용하는 전극으로 다공성 탄소 전극이 유

Scheme 1. Schematic diagram of electrodes for the CDI process.

리하다. 다공성 탄소전극은 넓은 표면적을 가지고 반응성이 적기 때문에 다양한 용도로 사용되고 있다.¹³⁾ 다공성 탄소재료가 전극으로 사용될 때 물리화학적 특성으로 표면적, 기공크기분포도를 고려해야 한다. 다공성 탄소재료 중 활성탄소(Activated carbon)는 우수한 세공 용적, 높은 비표면적, 높은 탈-흡착 성능, 그리고 오랜 수명을 가진다.^{14,15)} CDI 전극 표면에 이온의 흡착은 물리흡착과 전기이중층에서의 흡착으로 나뉜다. 전극 표면의 흡착점과 이온의 상호작용에 의해 전해질이 흡착되는 물리흡착과 전극에 인가된 전위차에 의해 이온이 전극에 흡착되는 전기이중층에서의 흡착이 있다. CDI 공정에서 주된 메커니즘은 이온들과 전극사이의 정전기적 인력 때문에 발생하는 전기이중층에서의 흡착이라 할 수 있다.⁴⁾ 본 연구에서는 이러한 전기이중층 흡착량을 증가시키고자 Anatase의 TiO_2 를 물리적으로 활성 탄소와 혼합하여 CDI공정용 전극을 구성하였다. TiO_2 는 CDI전극재로 사용하였을 때 TiO_2 에 전위가 인가되면 양극의 TiO_2 는 산화되어 양 하전이 커지고, 음극의 TiO_2 는 환원되어 음하전이 커진다. 이처럼 적은 전위차에 의해서도 가역적으로 산화-환원될 수 있는 TiO_2 주변에 극성이 다른 이온이 강하게 흡착될 수 있어 전기이중층 흡착량이 많아진다 (Scheme 2).¹⁶⁾

본 연구에서는 CDI 공정을 이용하여 갈수록 심해지는 물 부족 현상을 해결하는 방법의 하나인 해수의 담수화를 목적으로 아자각을 원료로 한 다공성 활성 탄소를 사용하여 CDI 특성을 고찰하였다. 또한 활성 탄소에 첨가제로 TiO_2 를 물리적으로 혼합하여 전극을 구성하여 CDI 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 전극의 제조

CDI 공정용 전극의 활물질로 아자각을 원료로 한 다공성 활성 탄소(Coconut shell, Dongyang Carbon Co.)를 사용하였다. 전기이중층 흡착량을 증가시키기 위한 첨가제로 TiO_2 (Titanium oxide, Aldrich)를 사용하였다. 바인더로는 에멀전의 PTFE (polytetrafluoroethylene,

Scheme 2. Schematic diagram of the role of anatase TiO_2 in electrolyte.

Aldrich)를 첨가하여 전극을 제조하였다. 활성탄소를 사용하여 TiO_2 를 넣지 않고 활물질 90 wt.%와 바인더 10 wt.%를 혼합하여 CDI용 탄소전극을 제조하였다. 또한 활물질 80 wt.%와 첨가제인 TiO_2 10 wt.%, 바인더 10 wt.%를 물리적으로 혼합하여 CDI용 탄소복합전극을 제조하였다. 활물질과 첨가제, 바인더를 함량비로 마노유발에 넣어 혼합하여 전극을 제조한 뒤 제조된 전극물질을 상온에서 rolling press를 사용하여 일정한 두께로 압착한 후, 전극의 크기를 $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 로 하였다. 재단된 전극을 60°C 에서 24 h 동안 건조시킨 뒤 집전체 전도성 흑연 시트(Dongbang carbon Co.)에 rolling press를 가하여 각각의 전극을 제조 하였다.

2.2. 셀 제작

본 실험을 수행하기 위하여 제조된 전극을 이용하여 단위 셀을 제작 하였다. 면적이 $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 인 동일한 물질로 구성된 두 전극 사이에 단락을 방지하고, 전극을 동일한 간격으로 유지시키기 위한 분리막으로 polyethylene mesh를 사용하였다. 이 때 전극의 간격은 0.1 mm로 일정하게 유지하였다. 전극에 직경 6 mm인 구멍을 뚫어서 유로를 형성 하였다. 그 뒤 아크릴 지지대를 사용하여 전극을 고정한 뒤 조립하여 두 개의 CDI용 단위 셀을 제작 하였다 (Scheme 3).

2.3. 분석 방법

활물질로 사용한 다공성 활성 탄소의 표면관찰 및 구조

Scheme 3. Schematic diagram of CDI unit cell.

(a)

분석을 위해서 SEM(Scanning electron microscope, ULTRA 55, Carl ZEISS), XRD(X-ray diffraction, D8 Discover with GADDS, Bruker AXS)분석을 하였다. 그리고 활성 탄소의 비표면적, 세공용적, 세공경분포를 측정하기 위하여 BET(ASAP2010, Micromeritics)분석을 하였다. 제조된 탄소전극의 전기화학 평가를 하기위하여 cyclic voltammetry(CV, IVIUMSTAT, HS Technologies) 분석을 하였다. CDI용 단위 셀로 charge-discharge(WBCS, Wonatech. Co.)를 통하여 충전과 방전이 이루어질 때의 이온전도도를 측정하여 이온 제거율을 분석하였다. 이 때 전해액으로써 초기 이온전도도가 $1,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 인 NaCl 용액을 제조하여 사용하였다. 그리고 정량적 분석을 위하여 ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrophotometer, JOBIN-YVON, JY 38 Plus)로 Na^+ 이온의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

전극 활물질인 활성 탄소의 SEM을 통한 표면관찰과 XRD pattern을 통한 구조분석을 수행하여 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1(a)에 도시된 SEM image의 활성탄소는 $1,200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 가진 물질로 최대 $3 \mu\text{m}$ 이하의 기공이 형성된 활성탄임을 확인할 수 있다. Fig. 1(b)에 도시된 XRD pattern을 전형적인 탄소에서 나타나는 (002), (100)면이 나타나는 것을 확인 할 수 있다.¹⁷⁾ Fig. 2는 첨가제로 쓰인 TiO_2 의 결정구조를 확인해 보기 위하여 분석한 XRD pattern을 나타내었다.

Fig. 2에 도시된 TiO_2 의 XRD pattern 결과 anatase구조에서 확인되는 (101), (004), (200), (105), (211) 그리고 (204)면이 나타나는 것을 확인 할 수 있다(JCPDS no. 21-1272).¹⁸⁾ Fig. 3은 활성탄소에 첨가제인 TiO_2 를 10 wt.% 물리적으로 혼합하여 제조한 탄소복합전극 활물질의 SEM image를 나타내었다. 활성탄소 표면에

(b)

Fig. 1. SEM image(a) and XRD pattern(b) of activated carbon(Coconut Shell).

Fig. 2. XRD pattern of TiO_2 particle (anatase structure).

Fig. 3. SEM images activated carbon TiO_2 (10 wt.%) composite material.

100~200 nm의 TiO_2 입자가 분포되어있는 것을 확인하였다.

Fig. 4 및 Fig. 5는 활성탄의 N_2 가스에 대한 흡착 등온선과 세공분포를 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용된 활성탄은 Brunauer 등이 분류한 형태 중에서 기체의 압력이 높아지면 흡착량이 증가되다가 일정한 압력 이후부터는 기체압력에 무관하게 흡착량이 일정해지는 Langmuir type라고 불리어지는 Type 1 흡착 등온선의 특성을 보여주고 있다(Fig. 4). 즉, 대부분 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 보이고 있으며, 그 이상에서는 상대압을 높여도 흡착량이 더 이상 증가하지 않았고 흡착평형을 이루어 거의 수평에 가까운 거동을 보였다. 이렇게 낮은 상대압에서 많은 흡착량을 보인 것으로 보아 미세기공이 형성됨을 확인하였다.

Fig. 5는 활성탄의 기공분포를 보여주고 있다. Fig. 5를 통해서 활성탄의 세공부피의 대부분이 30 Å 이하인 기공이 차지하여 Micro- 및 Meso- 크기의 기공이 발달되었

Fig. 4. Comparison of nitrogen adsorption-desorption isotherm plotted on the relative pressure scale for the activated carbon.

Fig. 5. Pore size distribution of activated carbon in nitrogen adsorption.

Table 1. Specific surface area and porosity parameters of activated carbon

Sample	S_{BET} (m^2/g)	S_{mi} (m^2/g)	V_{tot} (cm^3/g)	V_{mi} (cm^3/g)	D (Å)
Activated carbon	1,202	1,045	0.55	0.41	18

S_{BET} : BET surface area, S_{mi} : micropore area, V_{tot} : total volume, V_{mi} : micropore volume, D: average pore diameter

음을 확인하였다. Table 1은 활성탄의 비표면적, 평균 세공크기 그리고 세공 직경등을 나타낸 것이다. 활성탄의 비표면적은 $1,202 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 평균 세공 직경은 18 Å이다. 세공특성은 Micro-, Meso-, Macro-Pore로 구분된다. 20 Å 이하의 직경을 갖는 세공을 Micro-Pore라 하고, 20~1000 Å의 직경을 갖는 세공을 Meso-Pore라 한다. 반면 직경이 1,000 Å 이상인 Macro-Pore는 실제적인 흡착공정에서 단지 2차적인 중요성을 가질 뿐이다. 주로

이러한 Macro-Pore는 액체로부터 용질을 흡착하기 위한 통로로서 제공된다.^{14,15)} 물에 녹아있는 이온들의 크기는 보통 6~7.6 Å 이므로 15 Å 정도의 미세공에서도 흡착이 가능하다.¹⁹⁾ 본 연구에서 쓰인 활성탄소의 세공 직경은 18 Å이므로 CDI의 전극물질로 제염에 효과적인 기공이 발달되었음을 확인하였다.

Cyclic voltammetry(CV)는 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 수행하였으며, 탄소 전극의 축전용량과 전극에서의 흡착 및 탈착 특성을 분석하기 위하여 평가하였다. 전극을 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 작업전극으로 제조하였으며 Ag/AgCl을 기준전극, 그리고 백금 전극을 상대전극으로 전기화학 셀을 구성하였다. 전해질로 4 M NaCl 용액을 사용하였다. 전극에서 산화 및 환원반응이 일어나지 않는 -0.8 V~0.8 V의 전위 구간에서 CV를 측정하였다. Fig. 6는 (a)탄소전극과 (b)TiO₂가 첨가된 탄소복합전극을 1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s의 전위주사속도로 측정한 CV 결과를 나타낸 것이다. CV 측정 결과 탄소 전극과 탄소복합전극이 전형적인 전기이중층 거동을 보이고 있으며 이는 전극 표면에서 이온들의 흡착 및 탈착이 원활하게 이루어지고 있음을 보여준다. 또한 각각의 전위주사속도로 비교한 결과 탄소전극보다 탄소복합전극의 축전용량이 증가하였음을 알 수 있다. 이는 탄소 복합전극이 이온들을 더 많이 흡착 및 탈착됨을 보여준다.

Table 2는 CV 결과를 통해 축전용량을 나타낸 표이다. 전극의 축전용량(specific capacitance, F/g)은 식 (1)을 통해서 고찰하였다. 축전용량은 전극사이에 흐르는 평균 전류 $[(i_c + i_a)/2]$ 를 전위주사속도(v), 그리고 전극의 무게(ω)로 나누어 줌으로써 순환 전류전압법 결과로 계산된다(식 1).²⁰⁾

$$c_s = [(i_c + i_a)/2]/v/\omega \quad (1)$$

Table 2에서 볼 수 있듯이 두 전극 모두 전위주사속도가 작을수록 축전용량이 크게 나타나는 것을 볼 수

Table 2. Discharge Capacitance of activated carbon and activated carbon composite electrode in 4M NaCl

Sample	1 mV/s	5 mV/s	10 mV/s
Activated carbon	125 F/g	106.7 F/g	92.45 F/g
Activated carbon composite	243.5 F/g	151.6 F/g	121.45 F/g

있었다. 이러한 원인은 활성탄소에 존재하는 기공의 크기에 따른 흡-탈착 속도의 차이로 설명할 수 있다. 즉 전위주사속도가 크게 되면 이온들이 활성탄소의 큰 기공과 표면에만 흡착되고 미세기공까지 이동하지 못하기 때문에 낮은 축전용량을 갖게 된다. 반대로 전위주사 속도를 작게 하면 활성탄소가 가지고 있는 미세기공까지 이온이 확산하여 흡착하게 되므로 축전용량은 증가 하게 된다.²¹⁾ 그러므로 유속이 증가함에 따라 이온의 제거율도 감소할 것으로 사료 된다. CDI공정에 적용되는 기존의 전극들은 일반적으로 1 mV/s의 전위주사속도에서 100~150 F/g 정도의 축전용량을 보인다.²²⁻²⁴⁾ 이에 비하여 본 연구에서 사용된 탄소복합전극의 축전용량이 1 mV/s의 전위주사속도에서 243.5 F/g의 축전용량을 나타내었다. 이러한 결과는 제조된 탄소복합전극의 TiO₂에 전위가 인가되면 양극의 TiO₂는 산화되어 양 하전전위가 커지고, 음극의 TiO₂는 환원되어 음하전전위가 커진다. 이처럼 적은 전위차에 의해서도 가역적으로 산화-환원될 수 있는 TiO₂ 주변에 극성이 다른 이온이 강하게 흡착될 수 있어 전기이중층 흡착량이 많아 졌기 때문이다 (Scheme 2).¹⁶⁾ 이에 따라 탄소복합전극을 CDI공정에 적용했을 때 효과적으로 탈염을 할 수 있을 것으로 사료된다. CDI 실험을 하기 위하여 제조된 전극을 이용하여 $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 단위 셀을 제작하였으며, 실험을 위한 장치를 Scheme 4에 나타내었다.

전해질이 흐르는 셀 내부의 부피는 $8.5 \times 8.5 \times 0.2 \text{ cm}^3$ 로 연동펌프를 이용하여 15 ml/min의 유량으로 전해질 1,000 $\mu\text{S/cm}$ NaCl 용액을 제조 하여 셀에 공급하였다. 용액이 흐르는 동안 Potentiostat을 이용하여 일정한 전위를

Fig. 6. Cyclic voltammograms of (a) activated carbon electrode (b) activated carbon composite electrode at scan rate 1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s in 4 M NaCl electrolyte(vs. Ag/AgCl).

Scheme 4. Schematic diagram of CDI equipment.

Scheme 5. Conditions of Charge-discharge for CDI process.

인가하면서 흡착과 탈착 실험을 진행하였다. 셀의 배출구에 Ion conductivity meter(Istek Inc., 455C)를 연결하여 처리수의 전기전도도를 측정하였다. 단위 셀에 대한 충방전 조건은 Scheme 5에 나타난 것과 같이 충전 1.3 V에서 5분, 방전은 -0.001 V에서 5분 인가하였으며, 휴지시간을 1분으로 하였다. 이러한 과정을 10회 반복하여 충방전 시간에 따른 전압-이온전도도 그래프를 나타내었다 (Fig. 7).

Fig. 7(a)는 탄소 전극의 충방전 시간에 따른 전압-이온전도도 그래프이다. 충전 전위인 1.3 V의 전위를 가해주면 전해질에 있던 Na^+ , Cl^- 이온들이 전극에 흡착되면서 이온전도도가 감소하다가 방전 전위인 -0.001 V의 전위를 가해주면 전극에 흡착된 이온들이 탈착되면서 이온전도도가 상승하다 5분이 지나면 초기의 이온전도도 값으로 되돌아오는 것을 볼 수 있다. 10회 동안 안정적으로 이온들이 흡착-탈착 거동을 보였으며 1cycle에 $263.09 \mu\text{S}/\text{cm}$ 의 이온이 제거되었음을 확인할 수 있다. Fig. 7(b)는 탄소복합전극의 충-방전 시간에 따른 전압-이온전도도 그래프이다. 탄소복합전극에서도 10cycles 동안 안정적으로 이온들이 흡착-탈착 거동을 보였으며 1cycle에 $351.23 \mu\text{S}/\text{cm}$ 의 이온이 제거되었음을 확인하였다.

Fig. 7에서 제거된 NaCl의 이온들의 양은 식(2)에 의해 %비율로 계산된다.

$$\text{Salt removal}(\%) = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (2)$$

위 (2)식에서 C_f 는 초기의 이온전도도 값, C_p 는 충

(a)

(b)

Fig. 7. Adsorption/desorption profiles of (a) activated carbon electrode (b) activated carbon composite electrode in $1,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ NaCl solution and flow rate of $15 \text{ ml}/\text{min}$.

Table 3. Salt removal rate of activated carbon electrode

Sample	C_f	C_p	Salt removal rate(%)
Activated carbon	$1,000 \mu\text{S}/\text{cm}$	$736.91 \mu\text{S}/\text{cm}$	26.3%
Activated carbon composite	$1,000 \mu\text{S}/\text{cm}$	$648.76 \mu\text{S}/\text{cm}$	35.1%

C_f : Feed conductivity, C_p : lowest product conductivity

전시 최저의 이온전도도 값이라고 정의한다. Table 3은 초기 이온전도도 값, 충전시 최저의 이온전도도 값 및 제거된 NaCl의 %비율을 나타내었다.

CDI $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 단위 셀에서 탄소전극의 충-방전에 따른 이온제거량은 약 26.3% 제거되었으며 탄소복합전극에서는 약 35.1%제거되었음을 확인할 수 있다. TiO_2 가 첨가된 탄소복합전극의 이온제거율이 25% 증가 되었음을 확인

하였다. CV를 통한 탄소전극과 탄소복합전극의 사이의 용량변화는 주사속도가 증가하면서 감소함을 보여준다. 따라서 유속의 증감에 따라 이온제거율이 변화 할 수 있음을 시사하고 있다. 또한 정량적 분석을 위하여 유도쌍 플라즈마 분광분석기(ICP)로 시료에서의 Na^+ 이온의 농도를 분석하였다. ICP분석 결과 초기 전해질의 Na^+ 이온의 농도는 197 ppm이었으며 탄소 전극에서는 Na^+ 이온이 60 ppm제거 되었으며 탄소복합전극에서는 79 ppm이 제거되는 것을 확인하였다. 이는 TiO_2 를 CDI전극재로 사용하였을 때 TiO_2 에 전위가 인가되면 양극의 TiO_2 는 산화되어 양 하전 이 커지고, 음극의 TiO_2 는 환원되어 음하 전이 커진다. 이처럼 적은 전위차에 의해서도 가역적으로 산화-환원될 수 있는 TiO_2 주변에 극성이 다른 이온이 강하게 흡착될 수 있어 전기이중층 흡착량이 많아진다 (Scheme 2).¹⁶⁾ 이는 CDI 공정에서 주된 메카니즘인 전기 이중층 흡착을 증가시켜 탄소전극에 비하여 TiO_2 가 첨가된 탄소복합전극의 이온제거율이 25% 증가하였다. CDI 전극에서 TiO_2 가 첨가된 탄소복합전극이 탄소전극보다 효과적으로 제염효과를 보였음을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 아자각을 원료로 한 다공성 활성 탄소를 사용하여 CDI 특성을 고찰하였다. 또한 활성 탄소에 TiO_2 를 첨가 물리적으로 혼합하여 전극을 구성하여 CDI 특성을 고찰하였다. 활성탄소를 SEM, XRD를 분석한 결과 다공성을 가진 활성 탄소였으며, BET 분석결과 $1.202 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적과 $18\text{\AA}$ 의 평균 세공 직경을 보였다. 또한, SEM image를 통해서 활성탄소 표면에 TiO_2 가 흡착되어 있음을 확인하였다. CDI $8 \times 8 \text{ cm}^2$ 단위 셀에서 충방 전시간에 따른 전압-이온전도도평가 결과 초기 $1,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ NaCl전해질에서 탄소복합전극의 이온이 약 35.1% 제거되는 것을 확인 하였으며, ICP분석 결과 초기 전해질의 Na^+ 이온의 농도는 197 ppm이었으며 탄소 전극에서는 Na^+ 이온이 60 ppm제거 되었으며 탄소복합전극에서는 79 ppm이 제거되는 것을 확인하였다. 이는 탄소전극 보다 25% 더 이온이 제거되는 효과를 보였으며, 그에 따른 이유는 첨가된 TiO_2 가 가역적으로 산화-환원되어 TiO_2 주변에 극성이 다른 이온이 강하게 흡착될 수 있어 전기이중층 흡착량이 많아 졌기 때문이다. 본 연구 결과 CDI용 전극 재료 TiO_2 가 첨가된 탄소복합전극이 첨가되지 않은 탄소 전극보다 효과적인 제염효과를 보임을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 중소 기업청에서 시행한 산학 협력실 지원 사업에 의해 수행된 연구입니다.

참고문헌

1. J. A. Trainham and J. Newman, "A Flow-Through Porous Electrode Model: application to Metal-Ion Removal from Dilute Streams", *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1528 (1977).
2. W. J. Blaedel and J. C. Wang, "Flow electrolysis on a reticulated vitreous carbon electrode", *Anal. Chem.*, **51**, 799 (1979).
3. M. Matlosz and J. Newman, "Experimental investigation of a porous carbon electrode for the removal of mercury from contaminated brine", *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1850 (1986).
4. J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mark, R. W. Pekala, and J. F. Poco, "Capacitive Deionization of NaCl and NaNO_3 Aqueous Solutions with Carbon Aerogel Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 159 (1996).
5. A. Porteous, *Desalination Technology*, Applied Science Publishers, London (1983).
6. K. S. Spiegler and Y. M. El-Sayed, "The energetics of desalination processes", *Desalination*, **134**, 109 (2001).
7. R. V. Perez, M. L. Rodriguez, and J. Mengual, "Characterizing an electrodialysis reversal pilot plant", *Desalination*, **137**, 199 (2001).
8. T. Hori, M. Hashino, A. Otori, T. Matsuda, K. Takasa, K. Watanabe, and J. Membr, "Synthesis of Novel Micro-filters with Ion-Exchange Capacity and Its Application to Ultrapure Water Production Systems", *Sci.* **132**, 203 (1997).
9. K. L. Yang, T. Y. Ying, S. Yiacoumi, C. Tsouris, and E. S. Vittoratos, "Electrosorption of Ions from Aqueous Solutions by Carbon Aerogel : An Electrical Double-Layer Model", *Langmuir*, **17**, 1961 (2001).
10. J. Wang, L. Angnes, H. Tobias, R. A. Roesner, K. C. Hong, R. S. Glass, F. M. Kong, and R. W. Pekala, "Carbon aerogel composite electrodes", *Anal. Chem.*, **65**, 2300 (1993).
11. R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, and B. Dunn, "Carbon aerogels for electrochemical applications", *J. Non-Cryst. Solids*, **255**, 74 (1998).
12. J. C. Famer, D. V. Fix, G. V. Mark, R. W. Pekala, and J. F. Poco, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1007 (1996).
13. S. Shiraishi, H. Kurihara, H. Tsubota, A. Oya, Y. Soned, and Y. Yamada, "Electric Double Layer Capacitance of Highly Porous Carbon Derived from Lithium Metal and Polytetrafluoroethylene", *Electrochemical and Solid-State Letter*, **4**, A5 (2001).
14. H. Shi, "Conductivities and ion association of quaternary ammonium tetrafluoroborates in propylene carbonate", *Electrochimica Acta*, **39**, 2083 (1994).
15. M. Mullier and B. Kastening, "The double layer of activated carbon electrodes : Part I. The contribution of ions in the pores", *J. Electroanal. Chem.*, **374**, 149 (1994).
16. M. W. Ryoo and G. Seo, "Improvement in Capacitive Deionization Function of Activated Carbon Cloth by Titania Modification", *Water Research*, **37**, 1527 (2003).
17. Y. J. Hwang, S. K. Jeong, J. S. Shin, K. S. Nahm, and A. M.

- Stephan, "High capacity disordered carbons obtained from coconut shells as anode materials for lithium batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, **448**, 141 (2008).
18. X. H. Xia, Z. J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, and L. L. Ma, "Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO_2 and its photocatalytic activity in the reduction of CO_2 with H_2O ", *Carbon*, **45**, 717 (2007).
19. I. Tanahashi, A. Yoshida, and A. Nishino, "Electrochemical Characterization of Activated Carbon-Fiber Cloth Polarizable Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors", *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3052 (1990).
20. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical methods", John Wiley & Sons (1980).
21. C. H. Hou, C. Liang, S. Yiacoumi, S. Dai, and C. Tsouris, "Electrosorption capacitance of nanostructured carbon based materials", *J. of Colloid and Interface Science*, **302**, 54 (2006).
22. K. L. Yang, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, "Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry", *J. of Electroanalytical Chemistry*, **540**, 159 (2003).
23. H. J. Oh, J. H. Lee, H. Ahn, Y. S. Jeong, Y. J. Kim, and C. S. Chi, "Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution", *Thin Solid Films*, **515**, 220 (2006).
24. C. T. Hsieh and H. Teng, "Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics", *Carbon*, **40**, 667 (2002).