

# 나노 구조 이온교환 물질을 이용한 역전기투석식 발전장치에 대한 연구

정희인

아주대학교 열유동제어 실험실

(hoiin85@hanmail.net)

## 서론

근래에 국제 유가가 배럴당 \$100을 오르내리고 석유의 가채년수가 200년 이하로 예상되는 등 화석 연료의 고갈문제가 세계적 이슈로 떠오르고 있다.<sup>(1)</sup> 또한 화석 연료를 연소시킬 때 나오는 오염 물질들에 의해, 1970년 이래에 홍수와 가뭄 등의 자연재해가 심화되고 있고, 지구 온난화로 인하여 10% 이상의 동·식물종이 멸종 위기에 처하게 되었다.<sup>(2)</sup> 따라서 생산량에 한계가 있고 환경오염을 유발하는 화석 연료를 대체할 수 있는 새로운 에너지 자원에 대한 관심이 급증하고 있다. 현재, 태양광, 풍력, 조력, 수력, 지열 및 Biomass 등을 이용하여 재생 에너지를 얻어내는 연구들이 활발히 진행되고 있다.

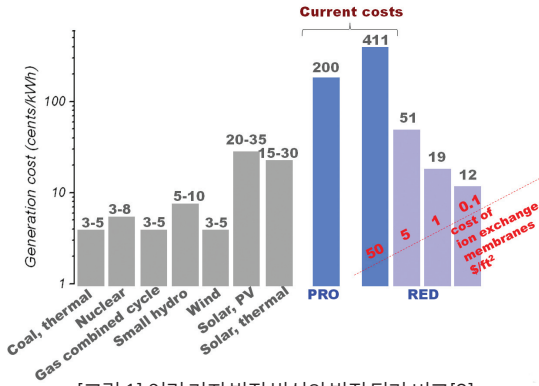
한편, 태양광이나 풍력에 비해 비교적 적은 주목을 받고 있지만, 사실 해수와 담수(강물)의 염도 차이를 이용하면 많은 양의 재생 에너지를 얻을 수 있다. 해수는 염도가 0.6 M 정도로 삼투압 크기가 2.3 MPa 정도가 되고, 그에 비해 담수의 염도는 무시할 정도로 작아서 삼투압의 크

기도 0에 가깝다. 따라서 이론적으로 담수를 해수와 섞으면서 2.3 MPa의 삼투압을 전력 생산에 이용할 수 있고, 결국, 담수 1 m<sup>3</sup>당 2.3 MJ의 에너지를 얻을 수 있다. 염도차이로 얻을 수 있는 재생에너지의 양은, 전 세계적으로는 강물의 총 유량이 1.1 Mm<sup>3</sup>/s 정도임을 감안할 때 2.6 TW (2.6 TWh가 아님에 유의)가 되는데<sup>(3)</sup> 이는 2006년 전 세계의 총 전력 생산량 2.0 TW 보다 큰 값이다. 우리나라의 경우 2007년의 4대강 유량이 1.3 km<sup>3</sup>/s 임을 고려하였을 때<sup>(4)</sup> 3.0 GW 정도를 생산할 수 있으며, 이는 국내 전력 생산량의 10%에 가까운 양이다.<sup>(5)</sup> 다른 해양에너지원과 비교해 볼 때에도 표 1에서 볼 수 있듯 에너지양과 에너지밀도에서 월등함을 알 수 있다.<sup>(6)</sup>

해수와 담수의 염도차에 저장된 에너지는

<표 1> 여러 해양에너지원의 비교<sup>(6)</sup>

에너지원	해류	파력	조력	해양 온도차	해수-담수 염도차
에너지량 (TW)	0.05	2.7	0.03	2.0	2.6
에너지 밀도	0.00021	0.00062	0.041	0.88	1



[그림 1] 여러 가지 발전 방식의 발전 단가 비교[9] (PRO:압력지연삼투식, RED:역전기투석방식)

수증기압(Vapor Pressure)식, 압력지연삼투(Pressure Retarded Osmosis)방식<sup>(7)</sup>, 역전기투석(Reverse Electrodialysis) 방식<sup>(8)</sup>의 발전을 통해 전기에너지로 얻어질 수 있다.

본 연구에서는 역전기 투석식의 발전 방식에 대하여 연구를 진행하였다. 역전기투석법을 이용하여 발전하기 위해서는 이온교환막이 필요하다.

그림 1을 보면 역전기삼투방식 발전기의 발전 단가는 이온교환막의 단위 면적당 단가에 의해 크게 변화하는 모습을 보인다. 현재 이온 교환막은 폴리머로 만들어지는데 가격이 50 \$/ft 정도이며, 이 이온교환막을 이용하였을 때 역전기삼투방식의 발전단가는 4 \$/kWh 정도로 현재로서는 가격 경쟁력이 없다. 하지만 이러한 이온 교환막의 가격을 1 \$/ft<sup>2</sup> 이하로 내린다면 태양광, 풍력 등에 대해 가격경쟁력이 생기게 된다.

본 연구에서는 기존의 폴리머 이온교환막의 대체할 수 있는 자연에서 흔히 존재하는 물질인 세라믹으로 내부 나노 채널 배열을 가지는 이온 교환막을 개발하여 해석 모델을 통하여 기존 물질과의 발전 성능과 가격 경쟁력을 비교하였다.

## Reverse Electrodialysis의 개념

양 끝단에 전극이 있고 양이온 교환막, 음이온 교환막이 번갈아 있다. 이때 막 간격 사이로 농도가 서로 다른 수용액을 공급해주면 각 이온교환막의 이온 선택적 투과성 때문에 양이온 교환막은 양이온이 음이온 교환막은 음이온이 통과를 한다. 이온이 이동함에 따라 이온 교환막의 전위로 전위차를 가지게 되고 마치 전지가 있는 것과 같은 역할을 하면서 발전이 된다. 전극, 양이온교환막 그리고 음이온교환막을 설치하고 사이로 농도가 다른 용액을 통과하여 주면 이온교환막의 이온의 선택적 투과성 때문에 양이온교환막으로는 양이온이 음이온교환막으로는 음이온이 이동한다. 이온이 이동함에 따라 이온교환막의 전위로 전위차를 가지게 되고 마치 전지와 같은 역할을 하게 된다. 그러한 원리로서 발전이 가능하다.

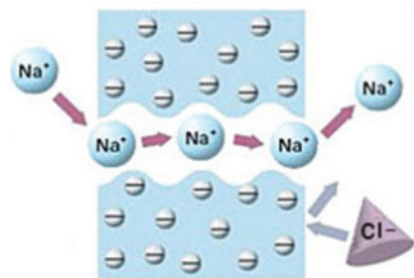
## 이온 교환 물질

### 폴리머 이온교환막

기존에 사용되었던 폴리머 이온교환막은 화학적 합성 과정을 통하여 합성된다.

폴리머 양이온 교환막의 경우 분자식을 보면 음전하를 가지는 이온기를 가진다.

이온기 때문에 그림 2와 같이 같은 전하를 띄

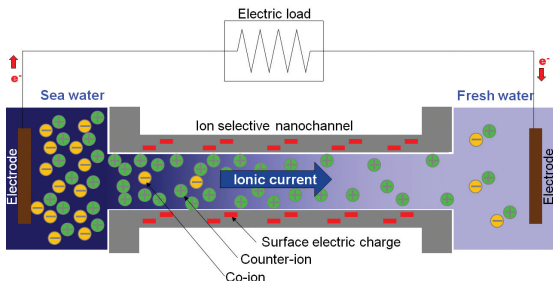


[그림 2] 이온의 선택적 투과 원리

는 이온은 통과하지 못하고, 다른 전하를 띠는 이온들은 통과한다. 이러한 원리로 폴리머 이온교환막은 이온의 선택적 투과성을 가진다.

**세라믹 이온교환 물질**

그림 3에 도시되어 있듯, 나노 채널이 물과 접촉하는 경우 나노 채널의 표면은 Ionization, Ion Adsorption, Ion Dissolution에 의해 표면전하를 띠게 된다. 이러한 표면 전하는 표면 전하와 반대 극성을 가지는 이온은 잡아당기고 같은 극성을 가지는 이온은 밀어내므로 나노 채널은 이온을 선택적으로 통과시키게 된다. 이때 그림 3에서와 같이 좌측에 해수를 우측에 담수를 가하면 해수와 담수의 농도 차이에 의해 해수 내의 양이온과 음이온 모두 담수 쪽으로 확산에 의해 흐르려고 할 것이지만 나노 채널이 이온을 선택적으로 통과시키므로 주로 표면 전하와 반대 극성을 가지는 이온만이 통과한다. 그 결과 나노 채널의 한쪽에서 반대쪽으로 이온이 전하를 옮기게 되어 Ionic Current가 발생하고 해수 측과 담수 측에 전극을 설치하면 전기 에너지를 얻을 수 있다. 나노 채널이 이온을 선택적으로 투과시키는 것은 비교적 오래전에 알려졌으나<sup>(10-11)</sup> 놀랍게도 이를 이용하여 역전기 삼투식 발전기를 제작하고자 하는 연구는 이루어진 바 없었다. 따라서 본 연구에서는 내부 나노 채널 배열을 가지는 막을 지표면



[그림 3] 나노 채널 내의 역전기삼투현상

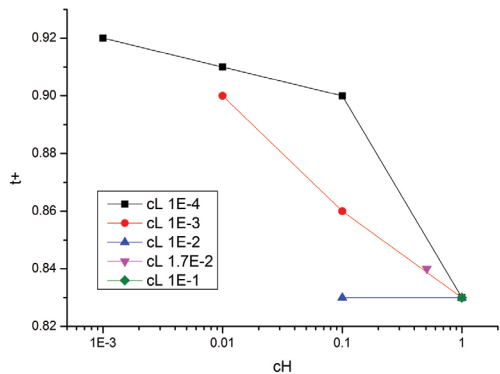
에 흔히 존재하는 SiO<sub>2</sub>를 이용하여 가격 대비 성능비가 좋은 이온교환막을 제작하였다.

**상용 폴리머 이온교환막 특성 측정**

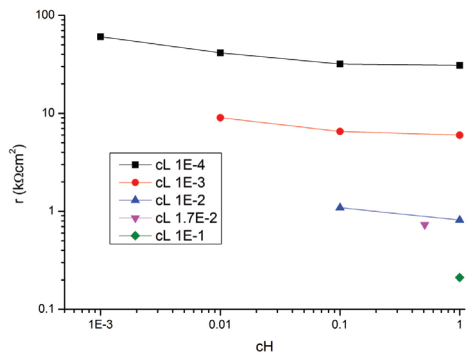
상용 폴리머 이온교환막은 Tokuyama Co.의 Neosepta<sup>®</sup> CMX을 사용하였다. 이 막은 양이온 선택성을 가지는 막이다. 측정 시 6 cm×6 cm의 면적의 막을 사용하였다. 막의 두께는 180 μm이다.

그림 4는 여러 농도의 조합에 상용 양이온교환막의 이온 선택적 투과도를 나타낸 것이다.

그림 5는 여러 농도의 조합에 상용 양이온교환막의 면적저항을 나타낸 것이다.



[그림 4] 농도별 폴리머 양이온교환막의 선택적 투과도



[그림 5] 농도별 폴리머 양이온교환막의 면적저항

## Sintered Silica 나노 구조 물질

### 마이크로 구조 물질

45  $\mu\text{m}$  이하의 Glass beads를 700  $^{\circ}\text{C}$ 에서 9분간 Sintering한 마이크로 구조의 물질을 Membrane Potential법으로 샘플의 양단의 전위차를 측정하였다. 농도 조건은 고농도 측 농도  $10^{-3}\text{M}$ , 저농도 측 농도  $10^{-4}\text{M}$ 에서 수행하였다.

측정 결과 측정 시작 후 800 sec 정도가 지났을 때 양단의 전위차가 수렴되었다. 측정값은 약 57.4 mV에서 수렴되었다. 식 (2.2.1)로 확인 결과 이온의 선택적 투과성이 거의 존재하지 않는 것으로 확인되었다.

### 100 nm 단위 구조 물질

460 nm Silica 나노 입자를 sintering 구조 물질을 Membrane Potential 법으로 샘플의 양단의 전위차를 측정하였다. 농도 조건은 고농도 측 농도  $10^{-3}\text{M}$ , 저농도 측 농도  $10^{-4}\text{M}$ 에서 수행하였다.

측정 결과 측정 시작 후 1000 sec 정도가 지났을 때 양단의 전위차가 수렴되었다. 측정값은 약 55.1 mV에서 수렴되었다. 식으로 확인 결과 이온의 선택적 투과성이 거의 존재하지 않는 것으로 확인되었다.

### 10 nm 단위 구조 물질

10~20 nm Silica 나노 입자를 sintering한 구조체의 이온 선택적 투과성과 전기저항을 측정하였다. 농도 조건은 고농도 측 농도  $10^{-3}\text{M}$ , 저농도 측 농도  $10^{-4}\text{M}$ 에서 수행하였다.

이온 선택적 투과성은 식으로부터 계산하여 얻었고, 용액의 저항은 전기전도도 미터로 측정하여 전극과 측정 샘플 사이의 용액의 단면적과 거리로부터 계산하였고, 기울기로부터 측정된 저항 값에서 용액의 저항을 빼서 측정 샘플의 저항

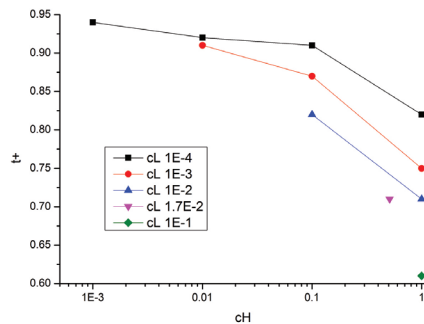
을 얻었다.

측정값 87.23 mV로부터 막의 양이온 선택적 투과성은 0.73, 음이온 선택적 투과성은 0.27이다. 용액의 저항은 전기전도도로부터 계산하여 고농도측 저항이 386.57  $\Omega$ , 저농도측 저항이 3792.8  $\Omega$ 이다. 따라서 막의 저항은 120.41 k $\Omega$ 이고, 면적저항은 18.22 k $\Omega\text{cm}^2$ 이다.

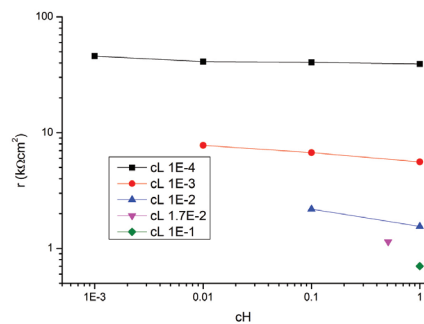
## 실리카겔

흡습제로 사용되는 실리카겔의 pore사이즈가 10  $\text{\AA}$  단위로 나노 구조를 가지고 있다. 실험에서는 Alfa Aesar사의 흡습제용 실리카겔의 특성을 측정하였다.

그림 6은 여러 농도의 조합에 실리카겔의 이온 선택적 투과도를 나타낸 것이다.



[그림 6] 농도별 실리카겔의 선택적 투과도



[그림 7] 농도별 실리카겔의 면적저항

그림 7은 여러 농도의 조합에 실리카겔의 면적저항을 나타낸 것이다.

### 실험 결과 분석 및 고찰

본 연구에서는 기존의 폴리머 이온교환막의 대체할 수 있는 자연에서 흔히 존재하는 물질인 세라믹으로 내부 나노 채널 배열을 가지는 이온교환막을 개발하여 해석 모델을 통하여 기존 물질과의 발전 성능과 가격 경쟁력을 비교하는 것이 연구의 목적이었다.

그래서 자연에서 흔히 존재하는 물질인 세라믹 재질 중 Silica( $\text{SiO}_2$ )를 이용하여 내부 나노 채널 배열을 가지는 이온교환막을 제작을 수행하였다. 100 nm 단위의 Silica 나노 입자를 이용하여 나노 구조체를 제작하였지만, 실험 결과 선택적 이온 교환 특성이 없는 것으로 판단되었고, 10 nm 단위의 Silica 나노 입자를 이용하여 역시 나노 구조체를 제작하였다. 실험 결과 저농도에서는 선택적 이온 교환 특성이 어느 정도 있는 것으로 결과가 나왔지만, 제작 과정이 어렵고 비용이 많이 드는 단점이 있었다. 그리고 기존 상용 폴리머 이온교환막 대비 경쟁력에 있어서도 힘들다고 판단하였다. 결국 10Å 단위의 나노 내부 구조를 가지고 있는 우리가 흔히 흡습제로 사용하는 실리카겔의 측정 실험 결과 실제 해수와 담수의 농도에서는 아쉽게도 기존 상용 폴리머 이온교환막보다 선택적 투과성이 좋지 않게 나왔지만, 가격적으로 보았을 때, 실리카겔 1만 원/kg으로 면적당으로 계산하면 약 6만 원/ $\text{m}^2$ 으로 기존 상용 폴리머 이온교환막은 120 만원/ $\text{m}^2$  대비 약 20배 저렴하다. 물론 실리카겔은 막 형태로 존재하지 않기 때문에 막 형태로 제조하려면 비용 차는 줄어 들 수 있지만, 경쟁력이 충분하다고 판단하였다.

### 수치 해석

본 연구에서는 역전기 투석식 발전 시스템의 모델링하고, 이온의 이동현상, 전류의 발생, 유동현상을 해석하기 위해 사용 CAE 코드인 Comsol Multiphysics 4.1을 이용하였으며, 이상적인 조건에서 발전 시스템의 막과 막 사이 간격, 즉 유체의 흐르는 채널의 폭과 유체의 속도, 그리고 막의 전기저항을 변수로 두고, 그것에 따른 최대출력의 변화를 현상적으로 파악하였다. 그리고 실험에서 측정된 상용 폴리머 이온교환막과 실리카겔의 이온의 선택적 투과성, 전기저항을 적용하여, 최대로 얻을 수 있는 전력량을 비교하였다.

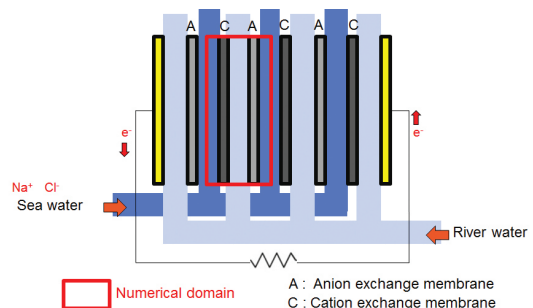
### 발전 시스템 모델링

역전기투석식 발전 시스템은 그림 8과 같이 양이온교환막, 음이온교환막이 번갈아 연속적으로 배열되어 있고, 그 사이로 해수와 담수가 공급된다. 그래서 빨간 라인 부분을 Numerical domain으로 잡고 모델링 하였다.

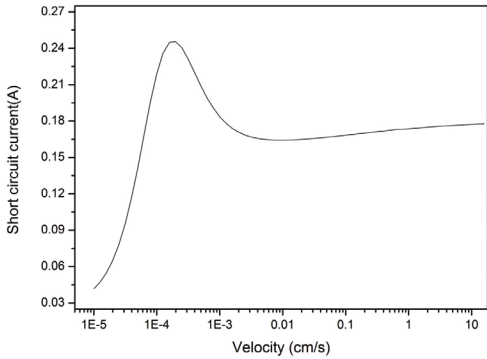
### 수치적 해석 결과

#### 공급 유체의 속도에 따른 발전량

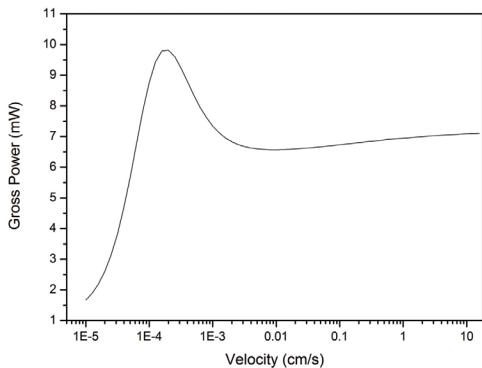
막 사이 간격이 3 cm일 때, 그리고 막의 전기



[그림 8] Numerical domain



[그림 9] 공급유체의 속도 0.1 μm~20 cm/s 에서의 발생 전류



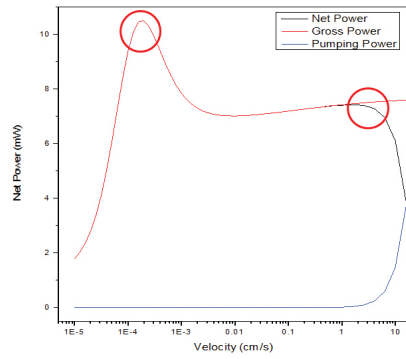
[그림 10] 공급유체의 속도 0.1 μm~20 cm/s 에서의 최대 발생 전력

저항이 3 Ωcm<sup>2</sup> 일 때의 공급 유체의 속도에 따른 발전량을 확인하였다.

그림 9는 모든 유속 범위(0.1 μm~20 cm/s)에서 발생 전류를 나타낸다. 유속이 빨라지면 증가했다가 감소하고 다시 증가하는 경향을 가진다.

각 유체의 속도에 대한 최대 발생 전력량은 그림 10과 같고, 앞선 유체의 속도에 따른 발생 전류 그래프와 같은 경향을 가진다.

그림 11은 유체 속도에 따른 발생 전력과 유체를 공급함으로써 소모되는 펌프 파워를 나타낸 그래프이다. 식 (2.4.14)을 통해서 역전기 투석 시스템에서 얻어지는 순발생 전력을 알 수 있다. 검은색 실선으로 표시된 Net Power가 바로 얻을 수 있는 순발생 전력이다. 유체의 속도가 느린 구간과 유체의 속도가 빠른 구간 각각에서 피크점



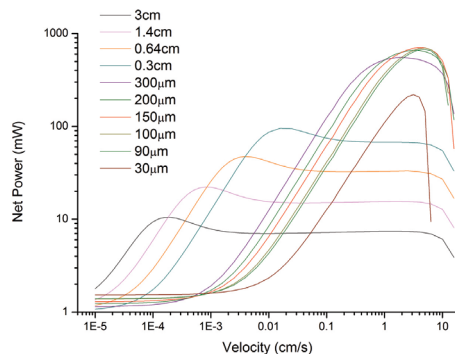
[그림 11] 공급유체의 속도 0.1 μm~20 cm/s에서의 파워

이 나타난다.

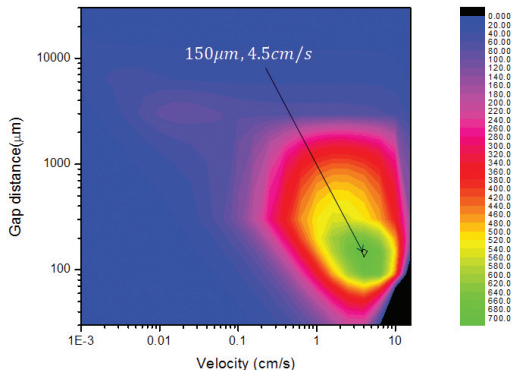
### 막 사이 간격에 따른 발전량

막 사이 간격은 유체가 흐르는 채널로 막 사이 간격이 변하게 되면 유체가 채널의 폭이 줄어들어 유체에 의한 전기저항이 바뀌게 되면서 발생 전력이 바뀌게 된다. 따라서 막 사이 간격에 따라 발생 전력이 어떻게 바뀌는지를 확인하였다. 막 사이 간격 20 μm~3 cm의 범위에서 발생 전력을 확인하였다. 막의 전기저항은 3 Ωcm<sup>2</sup>으로 하고 계산하였다.

그림 12와 같이 막 사이 간격이 3 cm에서 점점 줄어들수록 순발생 전력이 증가한다. 이유는 역시 막 사이 간격이 줄어들면 유체가 흐르는 채널의 폭이 줄어들면서 전기 저항이 작아지기 때



[그림 12] 다양한 막간격에서 속도에 따른 순발생 전력



[그림 13] 유체의 속도와 막간격에 따른 순발생 전력 Contour map

문이다. 하지만 막 사이 간격이 150 μm보다 더 작아지게 되면 순발생 전력이 다시 줄어들게 된다. 이유는 막 사이 간격이 150 μm보다 작을 때는 발생 전력은 커지지만, 유체의 공급에 의한 펌핑 파워는 더 커지게 되어 순수하게 얻을 수 있는 순발생 전력이 줄어들게 된다.

그림 13은 유체의 속도와 막 사이의 간격에 따른 순발생 전력을 나타낸 Contour map이다. 최적화된 값은 막 간격이 약 150 μm이고 유체의 속도가 약 4.5 cm/s일 때, 약 700 mW의 순발생 전력을 얻을 수 있다.

**상용 폴리머 이온교환막 / 실리카겔 발전량 비교**

상용 폴리머 이온교환막과 실리카겔의 이온 선택적 투과성과 전기저항을 측정된 결과를 모델링에 적용하여 이 물질들이 실제 사용했을 때, 얼마나 전력을 얻을 수 있는지 계산하였다. 또, 그것으로부터 상용 폴리머 이온교환막 대비 실리카겔의 경쟁력에 대해 확인하였다.

상용 폴리머 양이온교환막은 측정 결과 실제 해수와 담수의 농도에서 양이온 선택적 투과성이 0.84, 음이온 선택적 투과성이 0.16 이었고, 면적저항이 731.16 Ωcm<sup>2</sup>이었다. 이 수치를 모델링에 적용하였고, 상용 폴리머 음이온 교환막

은 실제 측정하지는 않았지만, 양이온 선택적 투과성이 0.16, 음이온 선택적 투과성이 0.84, 그리고 면적저항 731.16 Ωcm<sup>2</sup>로 가정하여 계산하였다. 그 결과 막 간격은 500 μm, 유체의 속도 0.25 cm/s에서 최적 조건을 찾을 수 있었고, 그때의 순발생 전력은 3.97 mW이었다.

실리카겔은 측정 결과 실제 해수와 담수의 농도에서 양이온 선택적 투과성이 0.71, 음이온 선택적 투과성이 0.29이었고, 면적저항이 1139 Ωcm<sup>2</sup>이었다. 이 수치를 모델링에 적용하였고, 실리카겔과 같은 특성의 음이온 교환 성능을 가진 물질을 찾지는 못했지만 그러한 물질이 있다고 가정하고 그 물질은 양이온 선택적 투과성이 0.29, 음이온 선택적 투과성이 0.71, 그리고 면적저항 1139 Ωcm<sup>2</sup>로 가정하여 계산하였다. 그 결과 막 간격은 500 μm, 유체의 속도 0.1 cm/s에서 최적 조건을 찾을 수 있었고, 그때의 순발생 전력은 0.92 mW이었다.

상용 폴리머 이온교환막의 순발생 전력이 실리카겔에 비해 4배 더 컸다. 상용 폴리머 이온교환막의 가격이 실리카겔의 가격보다 20배 더 비싸므로, 실리카겔의 가격 경쟁력이 5배 정도 좋다. 또, 현재 상용 폴리머 이온교환막의 경우 더 이상 특성이 개선되지 못하지만, 실리카겔의 경우 두께를 얇게 제작함으로써 가격 경쟁력에서 더 좋아질 가능성이 있다.

**결론**

본 연구에서는 고가의 폴리머로 구성된 상용 이온교환막을 대체를 위해 개발한 세라믹 재질 그 중 Silica(SiO<sub>2</sub>)를 이용하여 나노 내부 구조를 가지는 이온교환 물질을 만들었다. 100 nm 단위의 구조, 10 nm 단위의 구조를 가지는 물질을 제작하였지만, 100 nm 단위의 구조체에서 이온의

선택적 투과성이 존재하지 않았고, 10 nm 단위 구조체에서 이온의 선택적 투과성이 존재하는 것을 확인하였다. 하지만 그 제작 방법이 어렵고, 이온교환막으로서의 특성이 좋지 않았으며, 실제로 상용 이온교환막을 대체하기에는 경쟁력이 없었다. 최종적으로는 10 Å 단위의 내부 구조를 갖는 우리가 흔히 흡습제로 사용하는 실리카겔의 이온교환막으로서의 특성을 측정하였다. 그 결과 기존 폴리머 상용 이온교환막의 성능에는 미치지 못하지만 상당한 수준의 이온교환막으로서의 특성을 가지고 있었다. 또, 본 연구에서는 기존 역전기투석법을 이용한 발전 장치의 해석 모델을 개선한 모델을 개발하였다. 기존의 해석 모델은 유체가 흐르는 채널 안에서 농도가 일정하다는 것과 농도 경계층이 선형인 경우, 그리고 농도장이 Developing일 경우만 해석 가능한 모델이다. 하지만 본 연구에서 개발한 해석 모델은 이러한 가정을 하지 않았고, 농도장이 Fully developed일 경우도 해석이 가능한 모델이다. 개발한 해석 모델에 실험으로부터 얻은 상용 폴리머 이온교환막과 실리카겔의 이온 선택적 투과성과 전기저항값을 적용하여, 두 가지 물질을 사용하였을 때, 순수하게 얻을 수 있는 발생 전력을 확인하였다. 확인 결과 실리카겔의 발전 능력은 상용 폴리머 이온교환막의 1/4 수준이었다. 하지만 실리카겔의 상용 폴리머 이온교환막에 비해 가격이 1/20 수준이므로, 가격경쟁력으로 보았을 때 5배가량 뛰어나다는 결론을 얻었고, 본 연구의 목적인 상용 폴리머 이온교환막을 대체할 가격경쟁력이 있는 나노 구조를 가지는 세라믹 물질의 존재를 발견하여 연구의 목적을 달성하였다.

## 참고문헌

1. U. S. Department of Energy, "International Energy Outlook," (2009) Available on <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html>.
2. International Panel on Climate Change, "IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007," (2007) Available on <http://www.ipcc.ch>
3. John N. Weinstein and Frank B. Leitz, "Electric Power from Differences in Salinity : The Dialytic Battery," Science 191, pp. 557-559 (1976)
4. 건설교통부 한강홍수통제소(Trust Builder), "물공급 전망(Water Supply Outlook)," 통권 155호 1월(2008)
5. 한국전력공사(Korea Electric Power Corporation), "2008한국전력통계(Statistic of Electric Power in Korea)," 제 78호 (2009)
6. G.L. Wick, W.R. Schmitt, "Prospects for Renewable Energy from the Sea," Marine Technology Society Journal, vol. 11, pp. 16-21. (1977)
7. Sidney Loeb, "Production of Energy From Concentrated Brines by Pressure-Retarded Osmosis." Journal of Membrane Science 1, pp49-63 (1976)
8. R. E. Pattle, "Production of Electric Power by Mixing Fresh and Salt Water in the Hydro-Electric Pile," Nature 174 pp. 660-661 (1954)
9. Mukund R. Patel, "Wind and Solar Power Systems," Talyor & Francis Group, LLC (2006)
10. Ivan Vlassioux, Sergei Smirnov, Zuzanna Siwy, "Ionic Selectivity of Single Nanochannels", Nano Letters 8, pp. 1978-1985 (2008)
11. Li-Jing Cheng, L. Jay Guo, "Rectified Ion Transport through Concentration Gradient in Homogeneous Silica Nanochannels," Nano Letters 7, pp. 3165-3171 (2007) 