

이온전도성 고분자막 활용 공정에서의 막 오염 현상 측정 기술

한수진·박진수[†]

상명대학교 공과대학 그린화학공학과
(2017년 10월 21일 접수, 2017년 10월 27일 수정, 2017년 10월 27일 채택)

Measurement Technique of Membrane Fouling in Processes Utilizing Ion-Conducting Polymer Membranes

Soo-Jin Han and Jin-Soo Park[†]

Department of Green Chemical Engineering, College of Engineering, Sangmyung University, 31 Sangmyungdae-gil,
Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received October 21, 2017, Revised October 27, 2017, Accepted October 27, 2017)

요약: 본 연구에서는 역전기투석 공정에서 발생 가능한 막오염 현상을 *in-situ*로 측정하기 위하여 임피던스 스펙트로스코피 방법을 도입하여 실제 발생한 막오염 현상 측정 방법을 제시하였다. 얻어진 임피던스 데이터를 활용하여 Nyquist 도식법과 어드미턴스 도식법으로 스펙트럼을 도시하였으며 두 도식법 모두 유의미한 막오염 현상을 감지할 수 있었다. 또한 초기 막오염 현상에서 음이온 교환막 표면에 막오염물의 불안정한 축적 현상 및 역전기투석 공정의 운전 시간에 따른 막오염층의 구조적 변화를 감지할 수 있었다.

Abstract: Electrical impedance spectroscopy is used to detect membrane fouling *in-situ* in reverse electro dialysis. The impedance data for the AMX membrane being fouled in the reverse electro dialysis are plotted and analyzed by Nyquist and admittance method. The meaningful graphical analyses for the fouling phenomena could be done by both Nyquist and admittance method. In addition, the unstable initial fouling stage was identified by the admittance data with high standard deviation, and the structural change of the fouling layer formed at the surface of anion-exchange membranes with the operation time of reverse electro dialysis was also detected.

Keywords: Ion conducting membrane, fouling, impedance spectroscopy, admittance, reverse electro dialysis

1. 서론

이온교환막은 고분자 지지체에 전하를 띤 작용기가 고정되어 고정 전하 작용기와 다른 전하를 띤 이온들을 선택적으로 통과시켜 분리한다. 이온교환막에서 고정 전하 작용기와 같은 전하를 띤 이온을 co-ion이라고 하고 고정 전하 작용기와 다른 전하를 띤 이온을 counter ion이라고 한다. 그래서 이온교환막은 주로 상대 이온(counter ion)을 선택적으로 통과시키고 동전하 이온(coion)을 배제하는 역할을 한다[1]. 역전기투석에서 이

온교환막은 양이온교환막과 음이온교환막으로 나눌 수 있다. 먼저 양이온교환막은 고분자 지지체에 음전하를 띤 작용기(SO₃⁻, COO⁻, PO₄⁻)가 고정되어 있어 고정 전하 작용기와 반대 전하를 띤 양이온을 선택적으로 통과시킨다. 반대로 음이온교환막은 고분자 지지체에 양전하를 띤 작용기(NH₃⁺, NH₂⁺, N⁺, S⁺)가 고정되어 있어 양이온들은 배제되고 고정 전하 작용기와 반대 전하를 띤 음이온은 막을 통과시킨다. 즉 동전하 이온을 배제하면서 상대 이온을 잘 통과시킬수록 막의 선택성이 높은 것을 이상적인 막이라 할 수 있다.

[†]Corresponding author(e-mail: energy@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-4487-946X>)

농도차 에너지 또는 블루 에너지는 전 세계적으로 친환경적이고 지속가능한 에너지로서 2.6 TW의 광범위한 에너지 잠재량을 지니고 있다. 바닷물과 강물처럼 서로 다른 농도의 두 용액이 흘러 서로 만나는 곳에서 이용 가능한 에너지이다. 이는 바다로부터 증발된 물이 비를 통해 담수로 재순환하게 되어 또다시 강물과 바닷물의 혼합으로 얻어진 깁스 자유에너지(Mixing Gibbs Free Energy)부터 변환 가능한 에너지가 결정된다[2,3]. 농도차 에너지를 전력으로 변환하여 이용하는 발전에는 일반적으로 역전기투석 발전과 압력지연삼투(Pressure-retarded osmosis, PRO) 발전이 일반적으로 연구되고 있다. 압력지연삼투 발전은 농도차 에너지를 얻기 위해 반투막으로 물을 투과시켜 서로 다른 농도의 삼투압차로 외부의 터빈으로 발전하고, 역전기투석 발전은 선택적인 이온교환막을 이용하여 이온을 투과시켜 즉시 전기에너지를 얻을 수 있다[4-7]. 그래서 압력지연삼투 발전은 고농도의 염수를 사용하고 역전기투석 발전은 해수와 담수를 이용하는 발전에 적합하다. 그리고 농도차 에너지를 효율적으로 얻기 위해서는 즉시 에너지를 얻을 수 있는 역전기투석 발전이 더 유용하다. 여기서 역전기투석 시스템은 선택적인 이온만을 통과시킬 수 있는 양이온교환막과 음이온교환막이 교대로 배열되어 있다. 그 막 사이에 해수와 담수를 각각 흘려주면 양이온교환막은 양이온만 통과시키고 음이온교환막은 음이온만 통과시켜 이온의 농도에너지 차이로 전압이 발생하고 전극 쪽의 산화·환원반응을 통해 전자가 외부회로로 이동하면서 전기가 생성된다[1]. 하지만 역전기투석(Reverse electrodialysis, RED) 발전에서는 기존의 상용 이온교환막과 같이 두께가 100~200 μm 정도로 두껍고, 높은 막 저항을 나타내는 막을 사용하면 전체적인 에너지 효율을 극대화하기 어렵다는 한계를 갖고 있다. 그래서 현재 막의 두께와 막의 저항, 선택성 등과 같은 물성을 최적화할 수 있는 연구 및 역전기투석 발전 내부에서 과전압을 줄일 수 있는 전극의 소재를 개발하여 높은 역전기투석 성능을 얻기 위한 활발한 연구 개발이 진행되고 있다[8-19]. 하지만 해수와 담수에는 염의 농도 차이를 일으키는 Na^+ , Cl^- 이온 이외에 해수에는 Mg^{2+} , Ca^{2+} 와 같은 무기물질과 담수에는 유기물질들이 존재하고 있다[20]. 이 물질들은 이온교환막이 갖고 있는 특성들 때문에 이온교환막의 저항을 증가시켜 막 오염 현상에 영향인자로 작용할 수 있다. 그래서 역전기투석 발전에서 성능을 높이기 위해 저항을 줄일 수

있는 이온교환막을 개발하여 막 오염 현상에 대해 미치는 영향을 알아볼 필요성이 있다.

본 연구에서는 역전기투석 공정 운전 시 발생할 수 있는 막오염 현상을 측정할 수 있는 기술을 개발하기 위해 대표적인 전기화학적 비파괴 검사인 임피던스 스펙트로스코피(Impedance spectroscopy) 기법을 활용하고자 한다. 역전기투석 공정에서 인위적인 막오염 현상을 일으키고 운전 중에 임피던스 스펙트로스코피 방법을 활용하여 막오염 발생 시 변하는 스펙트럼의 특성을 파악하여 실제 공정에서 막오염 현상이 발생하였을 때 인지할 수 있도록 하고자 하였다. 이를 위해 다양한 형태의 스펙트럼을 조사하여 스펙트럼의 특성 피크의 패턴을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 용액

본 연구에서 인위적 막오염을 일으키기 위해 시약 등급으로 냉동 건조된 소 혈청 알부민(Bovine Serum Albumin, BSA) 분말(98% 순도, Sigma, St. Louis, Missouri) 및 염화칼륨(Sigma, St. Louis, Missouri)을 각각 오염 물질 및 지지 전해질 제조에 활용하였다. 임피던스 측정을 위해서는 BSA가 존재하지 않는 0.05 M KCl 용액을 사용하였다. 또한 모든 용액에서 칼륨 이온을 공통 양이온으로 사용하기 위해 칼륨 이온으로 한 전해질로만 전체 실험에서 사용하였다. 모든 전해질을 준비할 때 3차 증류수(18 M Ω -cm)를 사용하였다.

2.2. 이온교환막

본 연구에서는 2개의 이온 교환막을 사용하였다. Neosepta CMX 및 AMX (ASTOM Corp., Japan)는 각각 고정된 전하로서 술폰산기 및 4급 암모늄기를 포함하는 균질막을 활용하였으며, 두 이온 교환막의 주요 특성은 Table 1과 같다. 본 연구에서 사용한 오염막은 1 wt% BSA를 함유한 0.05 M KCl 용액에 음이온 교환막을 침지한 채 직류 15 V 정전압에서 13시간 동안 인위적으로 오염을 시켜 사용하였다.

2.3. 임피던스 스펙트로스코피

임피던스 스펙트로스코피는 대상 전기화학 셀에 Fig. 1과 같이 일정 크기의 세기를 가지는 교류파를 입력하

Table 1. Main Properties of the Ion-exchange Membranes[21]

	CMX	AMX
Electric Resistance (Ohm · cm ²)	3.0	2.4
Burst Strength (MPa)	≥ 0.40	≥ 0.25
Thickness (mm)	0.17	0.14

- Electric resistance : equilibrated with a 0.5 N-NaCl solution, at 25°C
 - Burst strength : measured by a Mullen burst strength device

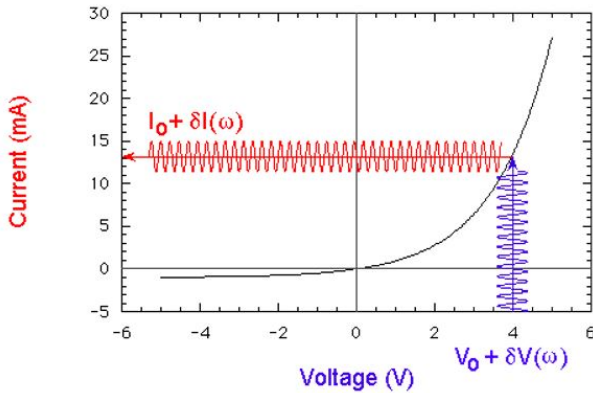


Fig. 1. Current-voltage relationship in impedance measurement (where, δ is the amplitude and ω is the frequency of alternating waves)[22].

고 내부 저항 시스템에 따라 개별적인 출력 교류 신호를 감지하여 두 관계에서 내부 저항 시스템을 파악할 수 있는 기술로써 전극에서 교류 신호에 의한 전자 이동이 이루어지지 않기 때문에 전극 반응으로 기인하는 전압 또는 전류 신호의 간섭을 제거하여 정확한 내부 저항 시스템만을 측정할 수 있는 대표적인 전기화학적 비교파 측정 방법이다.

본 연구에서는 임피던스 스펙트로스코피 연구는 임피던스 측정기(SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여, 4전극 시스템에서 $10^{-3} \sim 10^6$ Hz의 주파수 범위, 5 mV의 전압세기를 가지는 교류전원을 이용해 측정하였다. 최종적으로 획득한 임피던스 데이터는 Fig. 2와 같이 다양한 형태의 도식법(Nyquist법, Cole-Cole법, Bode법)을 통하여 분석하였다.

2.4. 이온교환막 공정 셀

임피던스 스펙트로스코피 측정 대상의 이온교환막 공정은 Fig. 3과 같이 총 4셀을 포함한 역전기투석 셀을 사용하였으며, 셀의 중간 지점의 음이온교환막 양쪽 용액실에 백금선 한 쌍을 삽입하여 교류파를 주입하고

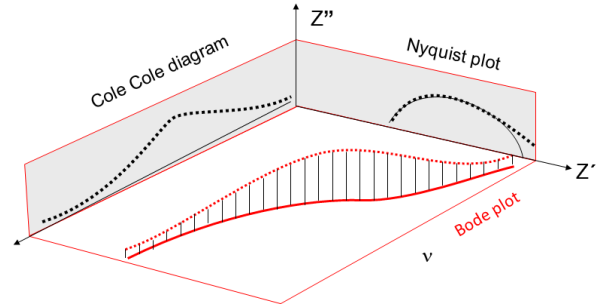


Fig. 2. Various spectrum analyses of impedance spectroscopy[22].

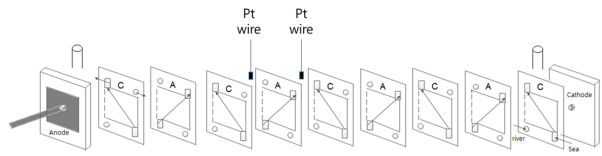


Fig. 3. Schematic diagram of a reverse electro dialysis cell (electrode solutions : 50 mM $K_4Fe(CN)_6$ and $K_3Fe(CN)_6$ in 1M $Na_2(SO)_4$).

이를 통해 임피던스 스펙트럼을 측정하였다. 그리고 막 오염 측정 실험은 해당 음이온교환막 양쪽 용액실에 0.05 M KCl 용액 내 1 wt% BSA가 존재하는 용액을 흘려 실험을 수행하였다. 막의 유효면적은 3×6 cm²이며, 개별 용액들의 유량은 60 mL/min으로 공급하였다. 전체 실험은 $22 \pm 2^\circ C$ 의 온도범위에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 임피던스 스펙트로스코피에서 주로 활용하는 두 가지 유형의 기본 임피던스 분석 방법, 즉 복소평면의 실수부 및 허수부를 도시하는 Nyquist 유형의 임피던스 분석법과 주파수를 함수로서 어드미턴스 (Admittance)를 도시하는 Bode/Cole-Cole법을 사용하여 막오염 현상을 분석하였다.

임피던스 데이터는 아래 식 (1)에 의해 분석 및 도시된다. 이는 복소 평면 상에 교류의 입력 및 출력 신호를 이용하여 사용하는 것으로 Nyquist 도시법에서 활용된다.

$$Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)} = |Z|e^{-j\omega\phi} = |Z| \cos(\omega\phi) - j|Z| \sin(\omega\phi) = Z' - jZ'' \tag{1}$$

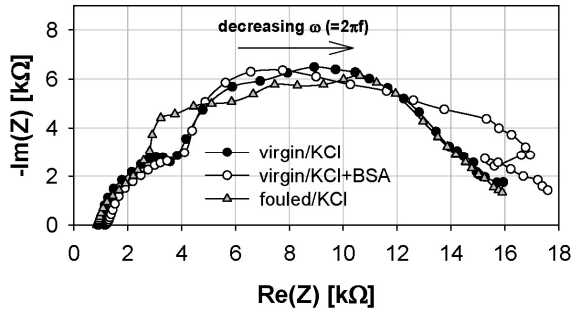
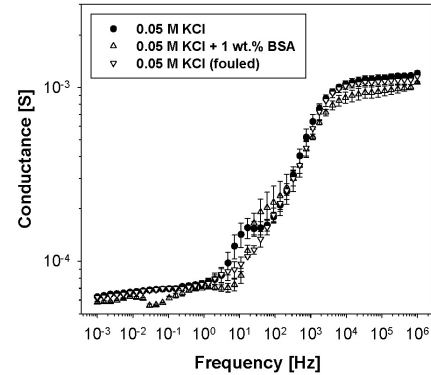


Fig. 4. Nyquist plots for the AMX system in the three difference solutions (i.e., 0.05 M KCl and 1 wt% BSA in 0.05 M KCl for virgin membranes and 0.05 M KCl for fouled membranes).

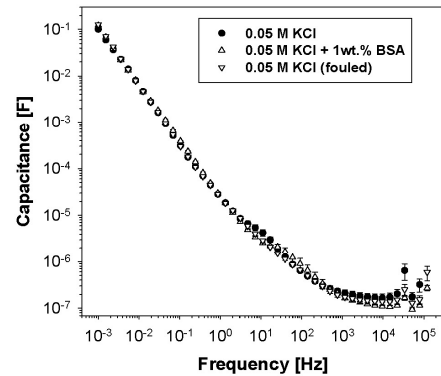
상기 식 (1)을 역수를 취하게 되면 식 (2)와 같이 어드미턴스가 되고 이를 통해 정리된 실수부는 컨덕턴스 (Conductance)의 정보를 허수부는 전기용량(Capacitance)의 정보를 나타내게 된다.

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = G(\omega) + j\omega C(\omega) = \frac{\tilde{I}}{\tilde{V}} \quad (2)$$

Fig. 4는 virgin 막을 KCl 용액과 BSA가 존재하는 KCl 용액에서의 임피던스를 Nyquist 도시법으로 나타낸 것으로 막오염이 진행되지 않은 음이온교환막인 AMX의 임피던스 정보는 단순히 고주파수 영역인 x-절편에 해당하는 부분만 용액에 의한 저항 증가로 인해 높은 저항값을 나타내는 것 이외는 거의 동일한 형태의 정보를 나타내고 있다. 하지만 막오염이 진행된 AMX의 임피던스 정보는 기존의 virgin 막의 두 용액에서 나타난 두 개의 반원 형태의 스펙트럼에서 왼쪽에서 두 번째에 해당하는 반원 형태의 스펙트럼이 보다 빠른 주파수에서 나타나는 것으로 막오염층에 의한 저항과 전기용량의 특성치가 새로 발현되는 것에 기인하는 것으로 사료된다. 이렇게 Nyquist 도시법은 주로 스펙트럼 형태상의 상이점을 통해 내부 저항 시스템이 변경된 것을 파악할 수 있다. 하지만 이러한 형태가 정형화되지 못한 스펙트럼이 출현하게 되는 경우는 유의미한 차이를 발견하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. Fig. 4에서도 virgin 막을 BSA가 존재하는 KCl 용액에서 측정된 스펙트럼의 저주파수 영역의 데이터가 비정형화된 형상을 보여 주게 되는데 이런 경우는 KCl 용액에서 측정된 스펙트럼과의 단순 비교가 어렵게 된다. 통상적으로 KCl에서



(a)



(b)

Fig. 5. Admittance plots using (a) conductance and (b) capacitance with frequency for the AMX system in the three difference solutions (i.e., 0.05 M KCl and 1 wt% BSA in 0.05 M KCl for virgin membranes and 0.05 M KCl for fouled membranes).

정형화된 스펙트럼을 얻었으므로 BSA와 같이 유기물질이 AMX 막에 초기 오염 현상이 램덤하게 진행되기 때문인 것으로 판단해 볼 수 있다. 하지만 정형화된 스펙트럼이 전혀 얻어지지 않을 경우는 임피던스 측정 셀 구조와 단자 연결을 보다 유의하여 진행하여 정형화된 스펙트럼을 우선적으로 얻도록 노력해야 한다.

Fig. 5는 Fig. 4의 복소평면의 임피던스 값을 어드미턴스 값으로 변경하여 주파수에 따른 컨덕턴스와 전기용량으로 재 도시한 그래프들이다. 어드미턴스 형태의 도시법은 Nyquist법에 비해 주파수에 따른 전기적 값을 도시한 것으로 주파수 정보를 한 눈에 볼 수 있어 보다 쉽게 물리적 의미를 파악할 수 있다. Fig. 5a에서 고주파수 영역($10^6 \sim 10^4$ Hz)에서 컨덕턴스 값이 일정하게 도시됨으로써 Nyquist 도시법에서 x-절편의 값 보다 쉽게 인지할 수 있게 된다. Fig. 4에서 토의되었던 것처럼

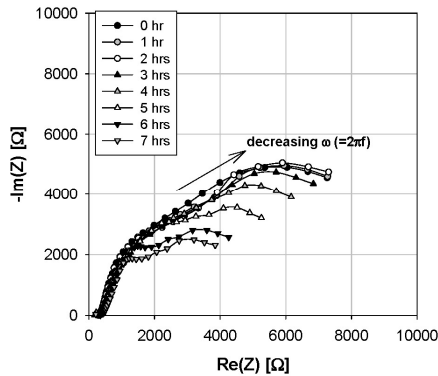


Fig. 6. Nyquist plots for the AMX systems in a 0.05 M KCl + 1 wt% BSA solution with RED operation time.

럼 virgin 막을 BSA가 존재하는 용액에서 측정하였을 때 불규칙하게 초기 막오염 현상이 진행되는 것을 고주파수 영역에서 얻어진 컨덕턴스의 데이터의 편차가 심한 것을 통해 보다 쉽게 인지할 수 있다. 또한 오염된 막이 virgin 막에 비해 저항이 높아진 것을 쉽게 확인할 수 있다. 이에 비해 Fig. 5b의 주파수에 따른 전기용량 스펙트럼은 모든 경우에서 큰 차이를 보이지 않는 것으로 보아 본 연구에서 활용한 역전기투석 공정은 이온 및 전자의 전도 기반의 공정임을 알 수 있었다. Fig. 4에서 나타난 두 개의 반원 형태의 스펙트럼 역시 Fig. 5a에 뚜렷하게 나타나는 것처럼 $10^6 \sim 10^3$ Hz에서 한 개의 슬랩(Slab)과 $10^3 \sim 10$ Hz에서 또다른 한 개의 슬랩이 쉽게 확인할 수 있었다. 따라서 Nyquist에 나타난 것처럼 일부 비정형화된 스펙트럼이 나타난다면 차이를 쉽게 알 수 있는 어드미턴스 형태의 스펙트럼으로 도시하여 내부 저항 시스템을 분석하는 것도 좋은 방법이 될 수 있을 것이다.

역전기투석 공정에서 막오염 현상을 측정하기 위해 운전 중단을 하고 셀 내부의 오염 가능 막을 끄집어내어 측정할 수 없기 때문에 셀의 해체 없이 운전 중이라도 *in-situ*로 측정하는 것이 필요하다. 이를 위해서 본 연구에서도 셀 내부에 백금선을 삽입하여 임피던스 스펙트럼을 획득하는 실험을 수행하고 이를 분석하였다. Fig. 6은 이러한 운전 시간에 따른 막오염 현상이 임피던스 스펙트럼에 어떤 형태의 패턴으로 획득할 수 있는지를 보여주고 있다. 본 연구에서 사용한 공정은 Nyquist 형태에서 정형화된 스펙트럼이 측정되기 때문에 직관적으로 스펙트럼의 변화를 인지할 수 있는 Nyquist 형태로 도시하였다. 이를 통해 BSA에 의한 음이온 교환막

인 AMX에 막오염이 진행됨에 따라 두 개의 연속적인 반원 형태의 스펙트럼이 변화하는 것을 관찰할 수 있는데, 운전 시간이 2시간까지는, 즉 초기 막오염이 진행됨에 따라서 고주파수 영역에서부터 획득되는 첫 번째 반원과 두 번째 반원 모두 커지는 현상을 발견하였다. 막오염이 진행되지 않은 0시간은 뚜렷하게 두 개의 반원이 관찰되지 않다가 운전 시간이 증가함에 따라서 두 개의 반원형태가 형성되는 것은 BSA에 의해 AMX 막 표면에 BSA 층이 거칠게 올라가게 되고 이러한 층이 새로운 저항과 전기용량 값을 구성하여 새로운 반원이 형성된 것으로 판단된다. 하지만 2시간 이후부터는 두 개의 반원이 모두 작아지는 현상이 관찰되었는데, 이는 BSA 층이 점점 축적되면서 밀도가 증가하게 되고 pH 6 정도의 BSA 함유 KCl 용액에서는 BSA ($pI = 4.7$ at 25°C)가 대부분 음전하를 가지게 때문에 부분적으로 양전하를 띠는 음이온 교환막 표면에 정전기적 인력으로 흡착함으로써 음이온 교환막의 표면 전하를 양전하에서 음전하로 변화시키기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 초기 막오염이 발생할 경우 음전하의 BSA가 음이온 교환막 표면의 양전하를 0으로 보내면서 BSA 층이 주변의 이온의 흐름을 저해하는 저항층으로 작용해 두 번째 반원이 커지는 현상을 보이다가 BSA가 보다 높은 밀도로 축적하면서 음전하로 하전되고 이를 통해 주변 이온의 흐름이 형성되어 저항 현상이 해소되는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 역전기투석 공정에서 막오염 현상을 *in-situ*로 측정하기 위하여 막오염 가능성이 높은 이온 교환막에 백금선을 삽입하여 임피던스 입·출력 신호를 분석함으로써 막오염 측정 기술을 제안하고자 하였다. 이를 위하여 음이온성 BSA를 주입하여 음이온교환막의 막오염 현상을 주요 대상으로 삼았다. 측정된 임피던스 데이터는 복소평면의 실수부 및 허수부 형태로 도시하는 Nyquist 도시법 및 이의 역수인 어드미턴스 형태로 주파수에 따라 도시하는 두 가지 방법으로 나타내었다. 반원, 기울기 1을 가진 직선 등과 같이 정형화된 복소평면이 본 연구 대상 셀에서는 나타나 Nyquist 도시법과 어드미턴스 도시법 모두 유의미한 형태의 그래프 분석 효과를 보였다. 두 도시법을 통해 BSA의 오염 현상을 직관적으로 감지할 수 있었다. Nyquist 도시

법은 스펙트럼 모양의 변화를 통해서 쉽게 감지할 수 있었으며, 어드미턴스 도시법은 정량적 값의 명확한 차이를 감지할 수 있었다. 또한 막오염 초기의 불안정한 음이온 교환막 표면의 축적 현상은 어드미턴스 도시법에서 데이터 편차에 의해 나타났다. 시간에 따라 음이온 교환막 시스템의 임피던스 데이터를 Nyquist 도시한 스펙트럼에서 막오염물이 이온 교환막 표면에서 일어나는 구조적인 차이를 간접적으로 분별할 수 있었다. 이러한 간단한 측정 방법을 통해 역전기투석 공정에서 일어나는 막오염 현상을 셀의 해체 없이 실시간으로 측정이 가능한 것으로 사료되며 이는 막오염 현상의 주기적 관리를 가능하게 하여 역전기투석 공정을 통해 효과적인 전력 생산을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 논문은 상명대학교 2016학년도 교내연구비에 의하여 수행되었습니다.

Reference

1. P. Dlugolecki, K. Nijmeijer, S. Metz, and M. Wessling, "Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients", *J. Membr. Sci.*, **319**, 214 (2008).
2. E. Brauns, "An alternative hybrid concept combining seawater desalination, solar energy and reverse electro dialysis for a sustainable production of sweet and electrical energy", *Desalination Water Treatment*, **13**, 53 (2010).
3. P. E. Dlugolecki, "Mass transport in reverse electro dialysis for sustainable energy generation", Ph.D. Dissertation, Univ. of Twente, Enschede, Netherlands (2009).
4. B. Logan and M. Elimelech, "Membrane-based processes for sustainable power generation using water", *Nature*, **488**, 313 (2012).
5. N. Y. Yip and M. Elimelech, "Comparison of energy efficiency and power density in pressure retarded osmosis and reverse electro dialysis", *Environ. Sci. Tech.*, **48**, 11002 (2014).
6. J. W. Post, J. Veerman, H. Hamelers, G. Euverink, S. Metz, K. Nijmeijer, and C. Buisman, "Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electro dialysis", *J. Membr. Sci.*, **288**, 218 (2007).
7. S.-Y. Lee, Y.-J. Jeong, S.-R. Chae, K.-H. Yeon, Y. Lee, C.-S. Kim, N.-J. Jeong, and J.-S. Park, "Porous carbon-coated graphite electrodes for energy production from salinity gradient using reverse electro dialysis", *J. Phys. Chem. Solids*, **91**, 34 (2016).
8. E. Guler, "Anion exchange membrane in reverse electro dialysis", Ph.D. Dissertation, Univ. of Twente, Enschede, Netherlands (2014).
9. H. K. Kim, S. Y. Lee, W. Y. Choi, N. J. Jeong, and C. S. Kim, "High power density of reverse electro dialysis with pore-filling ion exchange membranes and a high-open-area spacer", *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16302 (2015).
10. P. Dlugolecki, B. Anet, S. J. Metz, K. Nijmeijer, and M. Wessling, "Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations", *J. Membr. Sci.*, **346**, 163 (2010).
11. P. Dlugolecki, P. Ogonowski, S. J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, and M. Wessling, "On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport", *J. Membr. Sci.*, **349**, 369 (2010).
12. D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance", *Environ. Sci. Tech.*, **45**, 7089 (2011).
13. D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electro dialysis", *J. Membr. Sci.*, **453**, 312 (2014).
14. D. A. Vermaas, J. Veerman, N. Y. Yip, and M. Elimelech, "High efficiency in energy generation from salinity gradients with reverse electro dialysis", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **1**, 1295 (2013).
15. S. Lee, M.-S. Shin, and J.-S. Park, "Anion-conducting pore-filling membranes with optimization

- of transport number and resistance for reverse electrodialysis”, *Chem. Lett.*, **43**, 621 (2014).
16. J. P. Hwang, C. H. Lee, and Y. T. Jeong, “Research trends and prospects of reverse electrodialysis membranes”, *Membr. J.*, **27**, 109 (2017).
 17. D. Kim and M.-S. Kang, “Preparation and characterizations of ionomer-coated pore-filled ion-exchange membranes for reverse electrodialysis”, *Membr. J.*, **26**, 43 (2016).
 18. O. Scialdone, C. Guarisco, S. Grispo, A. Angelo, and A. Galia, “Investigation of electrode material-Redox couple systems for reverse electrofialysis processes. Part I: Iron redox couples”, *J. Electroanal. Chem.*, **681**, 66 (2012).
 19. E. Guler, R. Elizen, D. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, “Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis”, *J. Membr. Sci.*, **446**, 266 (2013).
 20. D. Vermaas, D. Kunteng, M. Saakes, and K. Nijmeijer, “Fouling in reverse electrodialysis under natural conditions”, *Water Res.*, **47**, 1289 (2013).
 21. http://www.astom-corp.jp/en/product/images/astom_hyo.pdf, October 29 (2017).
 22. Class materials at <http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/courses/ceramic2>, October 29 (2017).