

## 가교도가 조절된 세공충진 이온교환막의 제조 및 전기화학적 응용: Part II. 역 전기투석

송 현 비 · 문 하 늘 · 김 도 형 · 강 문 성<sup>†</sup>

상명대학교 그린화학공학과  
(2017년 10월 25일 접수, 2017년 10월 27일 수정, 2017년 10월 27일 채택)

### Preparation and Electrochemical Applications of Pore-filled Ion-exchange Membranes with Well-adjusted Cross-linking Degrees: Part II. Reverse Electrodialysis

Hyun-Bee Song, Ha-Neul Moon, Do-Hyeong Kim, and Moon-Sung Kang<sup>†</sup>

Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, 300 Anseo-dong, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received October 25, 2017, Revised October 27, 2017, Accepted October 27, 2017)

**요약:** 본 연구에서는 다공성 폴리에틸렌 지지체를 기반으로 세 가지 가교제를 혼합 도입한 세공충진 이온교환막을 제조하고 역 전기투석에서 멤브레인의 특성이 발전성능에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험 결과, 분자 크기가 다른 가교제를 혼합함으로써 이온교환막의 가교도 및 자유체적이 효과적으로 조절됨을 확인하였으며 상관 분석을 통해 멤브레인의 전기화학적 특성 및 이를 적용한 역 전기투석의 발전성능에 복합적인 영향을 미침을 알 수 있었다. 특히 세공충진 양이온 교환막은 최적 가교조건에서 상용막 대비 동등 이상의 발전 성능을 나타내었으며 음이온 교환막 또한 상용막에 근접하는 우수한 성능을 나타내었다.

**Abstract:** In this study, the effects of membrane characteristics on the power generation performance in reverse electro-dialysis (RED) have been investigated with pore-filled ion-exchange membranes (PFIEMs) prepared by employing a porous polyethylene substrate and the mixtures of three cross-linking agents. As a result, it was confirmed through the correlation analyses that the cross-linking degree and free volume of the PFIEMs were effectively controlled by mixing the cross-linking agents having different molecular sizes, influencing complexly the electrochemical characteristics of the membranes and the power generation performance in RED. In particular, the pore-filled cation-exchange membranes at the optimum cross-linking conditions exhibited the power generation performance superior to that of the commercial membranes and the pore-filled anion-exchange membranes also showed the excellent performance close to that of the commercial membrane.

**Keywords:** power generation, reverse electrodialysis, pore-filled ion-exchange membranes, cross-linking agent, free volume

#### 1. 서 론

최근 세계적으로 친환경 대체 에너지인 염분차 발전에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-5]. 해수와 담수의 염분차를 이용한 염분차 발전은 태양광이나 풍력 발전 등 다른 경쟁 에너지 기술과 비교할 때 주변 환경의 영향을 덜 받으며 전력 변동이 심하지 않은 장점을

가지고 있다. 멤브레인을 사용하는 대표적인 염분차 발전 기술로 압력지연삼투(pressure-retarded osmosis, PRO)와 역전기투석(reverse electrodialysis, RED)이 있다. PRO는 염분차로 인해 발생한 위치에너지를 터빈을 통한 운동에너지로 변환시켜 발전하는 방식이다[1-6]. 따라서 터빈 및 고압 설비 등을 요구하며 또한 막 오염을 통한 반투과성 막의 내구성 저하 등의 문제점을 안고

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: solar@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-5210-785X>)

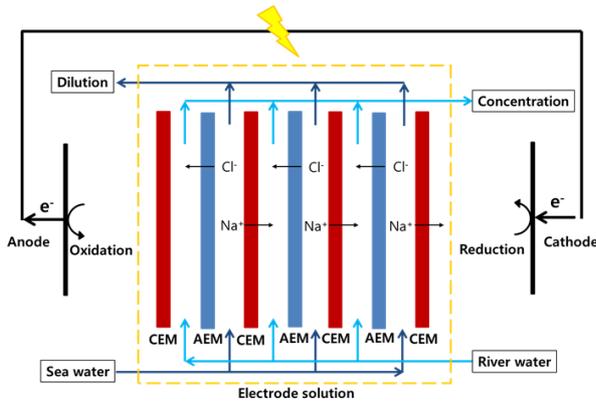


Fig. 1. Schematic drawing of reverse electrodialysis system.

있다. 한편 RED는 이온교환막(ion-exchange membrane)을 격막으로 사용하여 해수와 담수의 농도차를 구동력으로 이온을 선택적으로 이동시키고 전극에서의 산화-환원 반응을 통해 발전하는 방식으로 이 경우 화학적 에너지가 직접 전기 에너지로 변환되기 때문에 PRO 발전보다 좀 더 효율적인 것으로 알려져 있다[5-9]. Fig. 1에 RED의 작동원리를 나타내는 시스템 구성도를 나타내었다.

한편 이온교환막은 RED의 발전성능을 좌우하는 핵심 구성요소 중 하나이다. 식 (1)에 나타난 개회로 전압(open circuit voltage, OCV)은 RED의 발전효율에 지대한 영향을 미치는 성능인자이다.

$$V^o = N \frac{2\alpha_{av}RT}{zF} \ln\left(\frac{a_c}{a_d}\right) \quad (1)$$

여기서  $V^o$ 는 개회로 전압,  $N$ 은 이온교환막의 수,  $\alpha_{av}$ 는 이온교환막의 평균 permselectivity,  $R$ 은 이상기체상수(8.314 J/mol K),  $T$ 는 절대 온(K),  $z$ 는 이온가,  $F$ 는 Faraday 상수(96,485 C/mol), 그리고  $a_c$  및  $a_d$ 는 각각 해수와 담수의 농도(mol/L)이다. 즉, 식 (1)으로부터 이온교환막의 이온투과 선택성을 의미하는 permselectivity ( $\alpha_{av}$ )가 개회로 전압에 큰 영향을 미침을 알 수 있다[10-13]. 또 다른 주요 성능인자로 스택저항( $R_{stack}$ )을 고려해야 한다. 식 (2)에 RED의 스택저항을 나타내는 식을 나타내었다.

$$R_{stack} = \frac{N}{A} \cdot \left( R_{aem} + R_{cem} + \frac{d_c}{k_c} + \frac{d_d}{k_d} \right) + R_{el} \quad (2)$$

위 식에서,  $N$ 은 셀 페어 수,  $A$ 는 이온교환막의 유효 면적( $m^2$ ),  $R_{aem}$ 은 음이온 교환막의 저항( $\Omega \cdot m^2$ ),  $R_{cem}$ 은 양이온 교환막의 저항( $\Omega \cdot m^2$ ),  $d_c$ 는 해수 격실의 두께(m),  $d_d$ 는 담수 격실의 두께(m),  $k_c$ 는 해수의 이온전도도( $S m^{-1}$ ),  $k_d$ 는 담수의 이온전도도( $S m^{-1}$ ), 그리고  $R_{el}$ 은 전극실의 Ohmic 저항( $\Omega$ )을 나타낸다. 상기 식 (2)로부터 이온교환막의 저항이 스택저항에 큰 영향을 미치는 인자임을 확인할 수 있다. 한편 RED의 총괄 발전성능을 나타내는 최대 전력밀도( $W_{max}$ )는 식 (3)과 같이 개회로 전압 및 스택저항의 함수로 표현된다.

$$W_{max} = \frac{(V^o)^2}{4R_{stack}} \quad (3)$$

종합적으로 RED의 발전성능을 향상시키기 위해서는 이온교환막의 이온투과 선택성을 높이며 동시에 전기적 저항을 낮추어야 함을 알 수 있다. 또한 RED 응용을 위한 이온교환막은 내구성이 우수해야 하며 무엇보다 가격이 저렴해야 한다. 그러나 RED 응용을 위한 이온교환막에 대한 연구는 비교적 최근에 본격적으로 시작되었다[14-16]. 상용 이온교환막들은 대부분 이온교환 고분자의 약한 물리적 강도를 향상시키기 위해 fabric 형태의 지지체를 포함하고 있으며 이 경우 제조방법이 복잡하고 단가가 높아지는 문제점을 가지고 있다.

한편 얇은 두께를 가지며 동시에 기계적 물성이 우수한 다공성 기재에 이온교환 고분자를 충전시켜 제조하는 세공충진 이온교환막(pore-filled ion-exchange membranes, PFIEMs)에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 세공충진 멤브레인은 균질 막(homogeneous membrane)과 불균질 막(heterogeneous membrane)의 중간적인 형태로 화학적 및 물리적 안정성이 우수하고 불균질 막처럼 제조단가가 저렴하며 동시에 전기화학적으로는 균질 막에 가까운 장점을 가지고 있다[15,17-20].

본 연구에서는 폴리에틸렌 다공성 필름(두께 = 25  $\mu m$ )에 스티렌 및 가교제 단량체를 충전하고 *in-situ* 중합 및 후처리를 통해 세공충진 이온교환막을 제조하였으며 멤브레인의 전기화학적 특성 및 RED 시스템에서의 발전성능을 측정하고 이를 상용 이온교환막의 결과와 비교하였다. 특히, 단일 가교제가 아닌 분자의 사이즈(분자량)가 상이한 가교제들을 혼합 적용함으로써 멤브레인의 가교도 및 자유체적 조건을 조절하고 이를 통해 RED 발전성능을 향상시킬 수 있는 최적화된 멤브

**Table 1.** Monomer Compositions of Anion- and Cation-exchange Membranes Prepared in this Work

Membrane		Monomer composition			
AEM	VBC	Sty	Cross-linker (20 wt%)		
			DVB	EGDMA	HDDMA
PFAEM (VBC3/Sty1/A)	3	1	18	1	1
PFAEM (VBC3/Sty1/B)	3	1	16	2	2
PFAEM (VBC3/Sty1/C)	3	1	14	3	3
PFAEM (VBC3/Sty1/D)	3	1	12	4	4
PFAEM (VBC3/Sty1/E)	3	1	10	5	5
PFAEM (VBC3/Sty1/F)	3	1	8	6	6
PFAEM (VBC3/Sty1/G)	3	1	6	7	7
CEM	Sty (wt%)	Cross-linker (20 wt%)			
		DVB	EGDMA	HDDMA	
PFCEM (Sty80/A)	80	18	1	1	
PFCEM (Sty80/B)	80	16	2	2	
PFCEM (Sty80/C)	80	14	3	3	
PFCEM (Sty80/D)	80	12	4	4	
PFCEM (Sty80/E)	80	10	5	5	
PFCEM (Sty80/F)	80	8	6	6	
PFCEM (Sty80/G)	80	6	7	7	

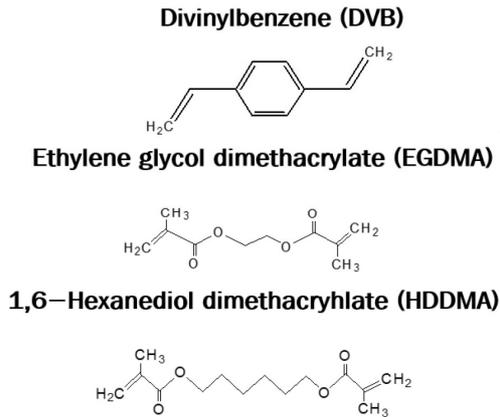
레인 조건을 도출하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 세공충진 이온교환막 제조

세공충진 이온교환막을 제조하기 위해 폴리에틸렌 재질의 다공성 필름을 기제로 사용하였다(Hipore, thickness = 25  $\mu\text{m}$ , porosity = 48.5%, Asahi Kasei E-materials Corp., Japan). 음이온 교환막 제조를 위한 단량체로는 styrene (Sty)과 vinylbenzyl chloride (VBC)를 사용하였고 단량체의 몰비율은 3 : 1로 고정하였다. 또한 양이온 교환막 제조를 위한 단량체로는 Sty를 사용하였으며 총 단량체 중량 대비 80 wt%으로 고정하였다. 가교제로 divinylbenzene (DVB), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), 1,6-hexanediol dimethacrylate (HDDMA)를 선택하였으며 DVB 단독 또는 세 가지 가교제를 일정 비율로 혼합하여 사용하였다. 가교제의 함량은 총 단량체 중량 기준 20 wt%로 조절하였으며 광중합을 위한 개시제로 benzophenone (BP)을 사용하였다(전체 단량체 중량 대비 2 wt%). 상세한 단량체 조성을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 상기 단량체

용액에 아세톤으로 세척 후 건조된 다공성 기제를 1시간 동안 상온에서 함침 시켜 단량체가 세공에 완전히 충전될 수 있게 하였다. 이형필름 사이에 단량체가 충전된 기제를 삽입하고 롤링을 통해 잉여의 단량체를 제거하고 다시 두 장의 유리판 사이에 삽입한 후 캡톤 테이프로 봉지하여 중합 과정 중 단량체의 유실 및 산소와의 접촉을 방지하였다. 광중합은 1 kW 고압 UV lamp가 장착된 챔버에서 약 10분 동안 진행되었으며 이때 별도의 온도 조절은 생략하였다. 세공충진 음이온 교환막(pore-filled anion-exchange membrane, PFAEM)의 경우 제조된 기저막에 음이온 교환기를 도입하기 위해 1 M trimethylamine (TMA) 수용액에 함침 하여 50°C에서 5시간 동안 4차 암모늄화 반응(quaternization)을 진행하였다. 또한 세공충진 양이온 교환막(pore-filled cation-exchange membrane, PFCEM)의 경우, 양이온 교환기를 도입하기 위하여 진한 황산과 chlorosulfonic acid가 각각 50 wt%로 혼합된 용액에 담구어 술폰산 화 반응(sulfonation)을 30°C 조건에서 10시간 동안 진행하였다. 상기 본 연구에서 사용된 가교제의 화학 구조와 제조된 이온교환 고분자의 반응 및 화학 구조를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 도시하였다. 제조된 세



**Fig. 2.** Chemical structures of the cross-linkers employed in this work.

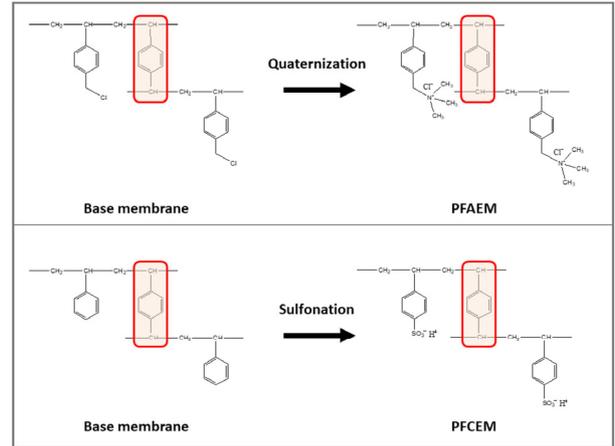
공충진 이온교환막은 증류수를 이용하여 세척한 후 0.5 M NaCl 수용액에 함침 시켜 보관하였다. 상기 멤브레인 제조를 위한 모든 시약들은 Sigma-Aldrich사에서 구입하였으며 별도의 정제 없이 사용하였다.

**2.2. 이온교환막 특성 분석**

제조된 멤브레인과의 특성 비교를 위한 상용 이온교환막으로는 일본 Astom사의 AMX 음이온 교환막과 CMX 양이온 교환막을 선택하였다. 상용막 및 제조된 이온교환막의 이온전도도(ion conductivity,  $\sigma$ ) 및 전기적 저항(membrane electrical resistance, MER)은 0.5 M NaCl 수용액 및 상온 조건에서 실험실에서 제작한 2-point probe clip cell을 이용하여 측정하였다. 함수율(water uptake, WU)은 멤브레인의 젖은 무게와 건조 무게의 차이를 측정하여 결정되었으며 음이온 교환막과 양이온 교환막의 이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)은 각각 멤브레인에 치환된 Cl<sup>-</sup>와 H<sup>+</sup> 이온의 양을 적정을 통해 정량분석 하여 측정되었다. 또한 이온교환막의 이온선택성을 나타내는 이온수송수(transport number,  $\bar{t}_a$  for anion and  $\bar{t}_c$  for cation)는 2-실 확산 셀에 한 쌍의 Ag/AgCl 전극을 디지털 전압계에 연결하여 셀 전위를 측정하는 emf법으로 결정되었으며 계산식은 식 (4) 및 (5)와 같다.

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

$$\bar{t}_a + \bar{t}_c = 1 \tag{5}$$



**Fig. 3.** Reaction schemes of anion- and cation-exchange membranes studied in this work.

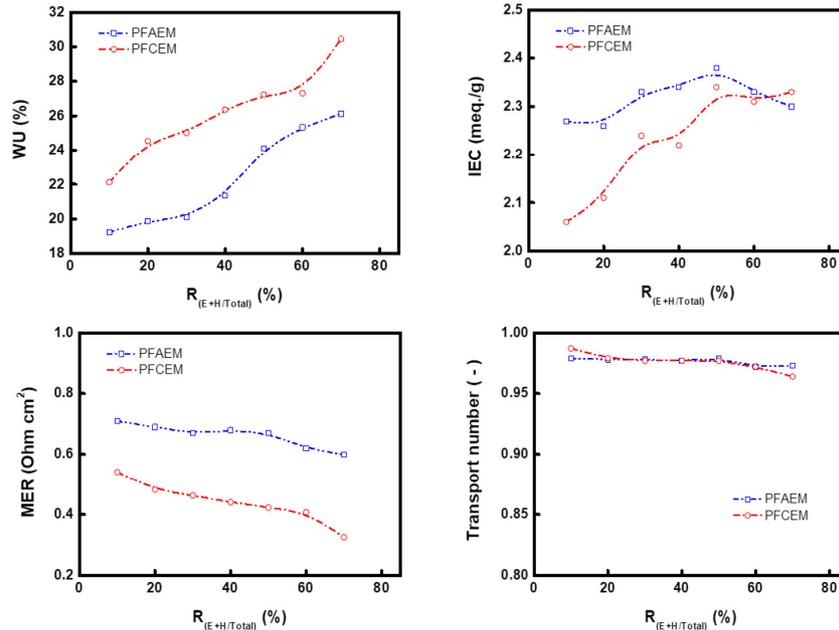
여기에서  $E_m$ 은 측정된 셀 전위,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도,  $F$ 는 Faraday 상수이며  $C_L$ 과  $C_H$ 는 NaCl 용액의 농도로 각각 0.001 M과 0.005 M이었다. RED 시스템에서의 이온선택 투과성을 나타내는 apparent permselectivity는 실험실에서 제작한 2-실 흐름셀을 이용하여 측정하였다. 양 실 사이에 이온교환막이 위치하도록 한 후 실링을 하고 각각 해수(0.513 M NaCl)와 담수(0.017 M NaCl) 용액이 50 mL/min의 유량으로 순환하도록 하였다. 그리고 막 전위를 한 쌍의 Ag/AgCl 기준전극을 사용하여 30분간 측정한 후 측정값의 평균을 구하였으며 이 결과를 식 (6)에 대입하여 RED 운전조건에서의 apparent permselectivity ( $\alpha_{AP}$ )를 산정하였다[15].

$$\alpha_{AP} = \frac{\left[ E_m / \left( \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^{s0}}{a_{\pm}^{sL}} \right) \right] + 1 - 2t_M^s}{2t_X^s} \tag{6}$$

여기에서  $E_m$ 은 이온교환막의 전위차,  $R$ 은 이상기체 상수,  $T$ 는 용액의 온도,  $F$ 는 Faraday 상수,  $a_{\pm}^{s0}$ 는 담수 용액 내 이온의 평균 활동도,  $a_{\pm}^{sL}$ 는 해수용액 내 이온의 평균 활동도,  $t_M^s$ 는 용액에서의 상대이온(counter ion) 수송수, 그리고  $t_X^s$ 는 용액에서의 동전하 이온(coion) 수송수이다.

**2.3. 역전기투석 성능 평가**

RED 발전성능은 실험실에서 제작한 스택과 potentiostat/galvanostat을 연결하여 galvanostatic 모드에서



**Fig. 4.** Variations in membrane characteristics (WU, IEC, MER, Transport number) according to cross-linking conditions ( $R_{(E+H)/Total}$  = the weight ratio of EGDMA and HDDMA among the total cross-linking agents).

측정되었다. 전극 및 이온교환막의 유효면적은  $15 \text{ cm}^2$  이었으며 전극으로 한 쌍의 백금이 도금된 Ti plate를 사용하였다. 전극조 전해질로  $0.05 \text{ M K}_4\text{Fe(CN)}_6(\text{II})/0.05 \text{ M K}_3\text{Fe(CN)}_6(\text{III})$ 를  $0.25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  수용액에 녹여 사용하였다. 해수와 담수 용액의 농도는 각각  $0.513 \text{ M NaCl}$ 과  $0.017 \text{ M NaCl}$ 이었으며 각각  $50 \text{ mL/min}$  유량으로  $1 \text{ L}$ 씩 순환시키며 실험하였다.  $1 \text{ mm}$  두께의 PTEF 가스켓을 사용하고 5-cell pair로 고정하였으며 각각의 단계에서  $30 \text{ sec}$  동안 총 18단계로 전류 밀도 ( $0\sim 14 \text{ A m}^{-2}$ )를 변화시키며 실험하였다[15].

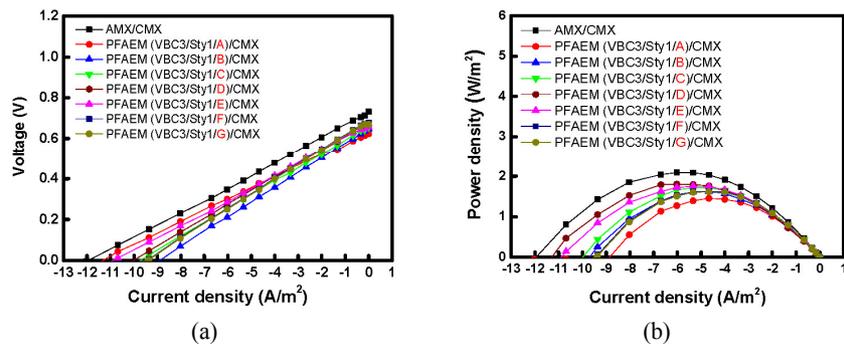
### 3. 결과 및 고찰

Fig. 4에 제조된 세공충진 양이온 및 음이온 교환막의 기초적 막 특성 평가 결과를 정리하여 가교제 조성에 따른 상관관계로 나타내었다. 여기서  $R_{(E+H)/Total}$  (이하  $R$ )은 총 가교제 중량 중 분자의 크기가 상대적으로 큰 EGDMA와 HDDMA의 중량비를 백분율로 나타낸 것이다. PFAEM과 PFCEM 모두  $R$ 이 증가할수록 WU가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 DVB 보다 분자 크기가 큰 가교제들의 함량이 증가할수록 막 내의 자유체적이 증가하는 결과로 사료된다. IEC 역시 전반적으로  $R$ 이 증가할수록 함께 증가하는 결과를 나타내었으나 약

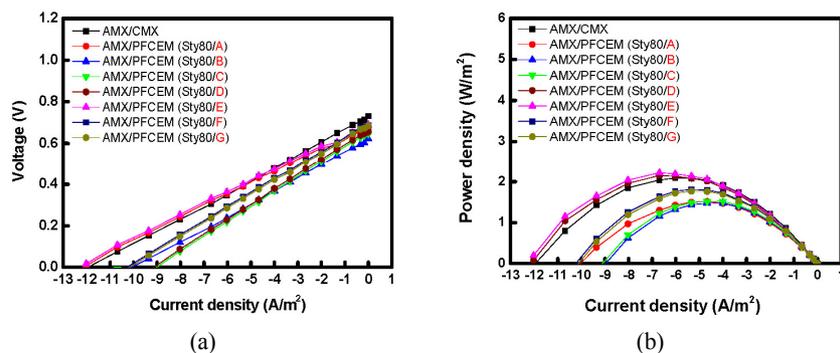
$50\%$  이상에서는 감소(PFAEM) 또는 정체(PFCEM) 경향을 나타내었다. MER의 경우에는 PFAEM과 PFCEM 모두  $R$ 이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 동일 조건에서 자유체적이 증가하고 또한 IEC가 증가한 것과 일치하는 결과이다. 그러나 이온선택성을 나타내는 이온수송수의 경우, 실험 조건 범위에서 큰 변화를 나타내지 않았으며  $R$ 이 약  $50\%$  이상인 경우에 소폭 감소하였다. 즉, 분자의 크기가 상이한 가교제를 혼합 사용한 경우, 자유체적의 증가와 IEC의 증가로 인해 전기적 저항이 감소하였으나 실험 범위 내에서 가교 밀도의 저하로 인한 이온선택성의 유의한 감소는 관찰되지 않았다고 할 수 있다.

상용막 및 제조된 이온교환막을 적용한 RFB 성능평가 실험 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. 전류-전압 및 전류-출력 밀도 곡선으로부터 이온교환막의 가교 조건에 따라 RED 발전성능이 크게 좌우되며 일부 조건에서는 상용막과 동등 또는 동등 이상의 성능을 나타냄을 확인할 수 있다.

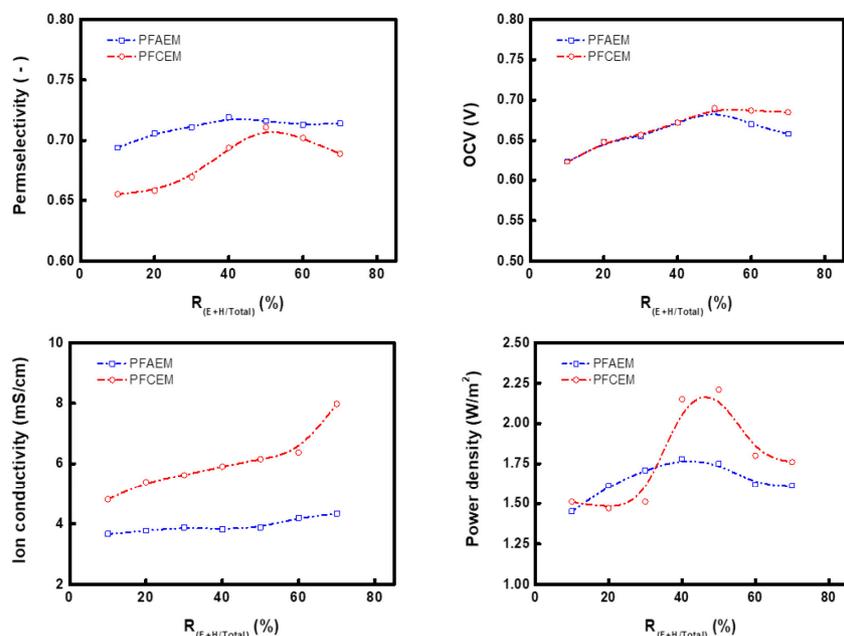
또한 좀 더 상세한 결과 해석을 위해 앞서 정의된  $R$  값과 RED의 주요 성능인자 간 상관관계를 분석하였으며 이 결과를 Fig. 7에 정리하여 도시하였다.  $R$ 이 증가할수록 apparent permselectivity도 증가하는 경향을 보인다 PFAEM은  $40\%$  이후, 그리고 PFCEM은  $50\%$  이



**Fig. 5.** (a) Current-voltage and (b) current-power density curves of the electrochemical cells employing various anion-exchange membranes.



**Fig. 6.** (a) Current-voltage and (b) current-power density curves of the electrochemical cells employing various cation-exchange membranes.



**Fig. 7.** Variations in RED performance parameters and membrane conductivity according to cross-linking conditions ( $R_{(E+H)/Total}$  = the weight ratio of EGDMA and HDDMA among the total cross-linking agents).

**Table 2.** Summary of the RED Performance Data (Selected)

Membranes	Averaged permselectivity (-)	OCV (V)	Power density(W m <sup>-2</sup> )
AMX/CMX	0.815	0.732	2.08
PFAEM(VBC3/Sty1/D)/CMX	0.760	0.672	1.80
AMX/PFCEM(Sty80/E)	0.762	0.690	2.21

상에서 감소 후 정체 또는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Fig. 4에 보여졌던 WU와의 상관관계로부터  $R$ 이 증가할수록 WU가 증가하는 경향을 나타내었으며 그 증가율이 PFAEM의 경우  $R = 40\%$  이상인 경우, PFCEM의 경우  $R = 50\%$  이상인 경우 급격한 증가율을 나타낸 것과 연관성이 있다고 판단된다. 즉, 자유체적이 증가할수록 상대이온(counter ion)의 이동특성도 향상되지만 자유체적이 일정 이상 크게 증가하면 이온교환기에 의한 정전기적 반발력이 약화되어(즉, Donnan exclusion의 약화로) 공이온(coion)의 투과도가 증가하게 됨을 의미한다. 또한 식 (1)과 같이 OCV는 permselectivity의 함수로 표시되며 따라서 Fig. 7에 보여지는 바와 같이 permselectivity와 유사한 변화 추이를 나타내었다.  $R$ 이 증가할수록 막의 이온전도도는 자유체적 및 IEC의 증가로 인해 증가하는 경향을 나타내었으며 이는 식 (2)로부터 스택저항을 감소시킴을 의미한다. 결과적으로 출력밀도는 식 (3)에 나타난 바와 같이 OCV와 스택저항의 영향으로 결정되며 그 결과 PFAEM의 경우  $R$ 이 약 40%인 경우, PFCEM의 경우  $R$ 이 약 50%인 경우 최적치를 나타내었다. 이 결과는 상기한 permselectivity의 결과와 일치하는 것으로 RED 시스템의 발전특성이 막의 전기적 저항(즉, 스택저항)보다 permselectivity에 더 큰 영향을 받음을 알 수 있다. 이는 식 (3)에 나타난 바와 같이 출력밀도가 OCV (즉, apparent permselectivity)의 제곱에 비례하기 때문으로 판단되며 또한 테스트 조건(*e.g.* number of cell pairs 등)도 영향이 있을 것으로 사료된다.

Table 2에 상용막과 최적 가교조건에서 제조된 PFAEM 및 PFCEM을 적용한 RED 발전성능 데이터를 정리하였다. 상용막 대비 얇은 막 두께로 인해(*ca.* 25  $\mu\text{m}$ , *cf.* AMX = 135  $\mu\text{m}$ ; CMX = 165  $\mu\text{m}$ ) apparent permselectivity 및 OCV는 열세이지만 매우 낮은 전기적 저항으로 인해 성능이 보상되어 특히 양이온 교환막(PFCEM (Sty80/E))의 경우 상용막을 사용한 경우 대비 우수한 출력밀도를 나타내었다. 음이온 교환막(PFAEM (VBC3/Sty1/D))의 경우에도 RED 시스템에 적용 시 상

용막에 근접하는 우수한 발전특성을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 효율적인 역 전기투석 응용을 위해 세공충진 이온교환막을 제조하고 특성분석을 수행하였다. 세공충진 이온교환막은 얇은 다공성 폴리올레핀 지지체에 스티렌 기반의 이온교환 고분자를 충전하여 제조되었으며 특히 분자 사이즈가 상이한 3종의 가교제(DVB, EGDMA, HDDMA)를 혼합하여 적용함으로써 막의 자유체적과 가교밀도를 제어하였다. 실험 결과, 총 가교제 중량 중 DVB에 비해 분자 사이즈가 상대적으로 큰 EGDMA와 HDDMA의 중량비를 백분율로 나타낸  $R$  인자가 세공충진 이온교환막의 특성 및 역 전기투석의 발전성능과 유의한 상관관계를 가지고 있음을 확인하였다. 즉, 분자의 크기(분자량)가 상이한 가교제를 혼합 사용한 경우, 자유체적의 증가와 IEC의 증가로 인해 전기적 저항이 감소하였다. 또한 세공충진 이온교환막을 적용한 RED 시스템의 출력밀도는 PFAEM의 경우  $R$ 이 약 40%인 경우, PFCEM의 경우  $R$ 이 약 50%인 경우 최적치를 나타내었다. 이는 permselectivity 결과와 일치하는 것으로 즉, RED의 발전성능이 permselectivity에 지대한 영향을 받음을 확인할 수 있었다. 특히, 최적 가교조건에서 제조된 PFCEM의 경우 상용막 대비 높은 출력밀도를 나타내었으며 PFAEM의 경우에도 상용막에 근접하는 발전특성을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

This work was supported in part by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Korea government (MSIP)(2015R1A1A1A05001486) and the Technology Innovation Program funded by the Korea government (MOTIE)(No. 10047796).

## Reference

1. G. L. Wick, "Power from salinity gradients", *Energy*, **3**, 95 (1978).
2. P. Długołęcki, 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).
3. J. W. Post, H. V. M. Hamelers, and C. J. N. Buisman, "Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electro dialysis system", *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **42**, 5785 (2008).
4. J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electro dialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water", *J. Membr. Sci.*, **327**, 136 (2009).
5. H. Strathmann, "Ion-exchange membrane separation processes", Elsevier, Amsterdam (2004).
6. J. N. Weinstein and F. B. Leitz, "Electric power from differences in salinity: the dialytic battery", *Science*, **191**, 557 (1976).
7. E. Brauns, "Towards a worldwide sustainable and simultaneous large scale production of renewable energy and potable water through salinity gradient power by combining reversed electro dialysis and solar power", *Desalination*, **219**, 312 (2008).
8. E. Brauns, "Salinity gradient power by reverse electro dialysis: Effect of model parameters on electrical power output", *Desalination*, **237**, 378 (2009).
9. J. W. Post, J. Veerman, H. V. M. Hamelers, G. J. W. Euverink, S. J. Metz, K. Nijmeijer, and C. J. N. Buisman, "Salinity-gradient power: Evaluation of pressure-retarded osmosis and reverse electro dialysis", *J. Membr. Sci.*, **288**, 218 (2007).
10. P. Długołęcki, A. Gambier, K. Nijmeijer, and M. Wessling, "Practical potential of reverse electro dialysis as process for sustainable energy generation", *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6888 (2009).
11. J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electro dialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water", *J. Membr. Sci.*, **327**, 136 (2009).
12. E. Güler, R. Elizen, D. A. Vermaas M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Performance-determining membrane properties in reverse electro dialysis", *J. Membr. Sci.*, **446**, 266 (2013).
13. A. Daniilidis, R. Herber, and D. A. Vermaas, "Upscale potential and financial feasibility of a reverse electro dialysis power plant", *Appl. Energy*, **119**, 257 (2014).
14. J. G. Hong and Y. Chen, "Nanocomposite reverse electro dialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation", *J. Membr. Sci.*, **460**, 139 (2014).
15. D.-H. Kim and M.-S. Kang, "Preparation and characterizations of ionomer-coated pore-filled ion-exchange membranes for reverse electro dialysis", *Membr. J.*, **26**, 43 (2016).
16. E. Güler, W. V. Baak, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Monovalent-ion-selective membranes for reverse electro dialysis", *J. Membr. Sci.*, **455**, 254 (2014).
17. D.-H. Kim, J.-H. Park, S.-J. Seo, J.-S. Park, S. Jung, Y.-S. Kang, J.-H. Choi, and M.-S. Kang, "Development of thin anion-exchange pore-filled membranes for high diffusion dialysis performance", *J. Membr. Sci.*, **447**, 80 (2013).
18. D.-H. Kim, H.-S. Park, S.-J. Sea, J.-S. Park, S.-H. Moon, Y.-W. Choi, Y. S. Jiong, D. H. Kim, and M.-S. Kang, "Facile surface modification of anion-exchange membranes for improvement of diffusion dialysis performance", *J. Colloid Interface Sci.*, **416**, 19 (2014).
19. D.-H. Kim, J.-S. Park, and M.-S. Kang, "Controlling water splitting characteristics of anion-exchange membranes by coating imidazolium polymer", *Membr. J.*, **25**, 1521 (2015).
20. D.-H. Kim, Y.-E. Choi, J.-S. Park, and M.-S. Kang, "Development and application of cation-exchange membranes including chelating resin for efficient heavy-metal ion removal", *Membr. J.*, **27**, 129 (2017).