

고성능 역전기투석을 위한 세공충진 음이온교환막의 개발

김도형* · 송현비* · 윤경석** · 강문성*,†

*상명대학교 그린화학공학과, **더블유스코프코리아

(2022년 10월 11일 접수, 2022년 10월 14일 수정, 2022년 10월 14일 채택)

Development of Pore-Filled Anion-Exchange Membranes for High Performance Reverse Electrodialysis

Do-Hyeong Kim*, Hyeon-Bee Song*, Kyungseok Yoon**, and Moon-Sung Kang*,†

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

**W-Scope Korea Co. Ltd. Cheongju 28122, Republic of Korea

(Received October 11, 2022, Revised October 14, 2022, Accepted October 14, 2022)

요약: 역전기투석(reverse electrodialysis, RED)은 이온교환막을 격막으로 이용하여 해수와 담수의 농도차로부터 발전하는 유망한 친환경 재생에너지 기술 중 하나이다. 이온교환막은 RED의 성능을 좌우하는 핵심 구성요소로 낮은 전기적 저항, 높은 이온선택투과도, 우수한 내구성 및 저렴한 제조 비용 등의 요구조건을 만족시켜야 한다. 본 연구에서는 다양한 두께 및 기공율을 갖는 다공성 고분자 지지체를 이용하여 세공충진 음이온교환막을 제조하고 이온교환 고분자의 조성 및 막 두께가 RED의 발전 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 이온교환막의 전기적 저항이 충분히 낮은 경우 RED 발전 성능은 주로 막의 apparent permselectivity에 의해 좌우됨을 확인할 수 있었다. 또한 막의 apparent permselectivity는 IEC, 가교도, 막 두께, 표면 개질 등을 통해 향상시킬 수 있으며 전기적 저항과의 trade off 관계를 고려하여 최적 조건을 찾아야 함을 확인하였다.

Abstract: Reverse electrodialysis (RED) is one of the promising eco-friendly renewable energy technologies which can generate electricity from the concentration difference between seawater and freshwater by using ion-exchange membranes as a diaphragm. The ion-exchange membrane is a key component that determines the performance of RED, and must satisfy requirements such as low electrical resistance, high permselectivity, excellent durability, and low manufacturing cost. In this study, pore-filled anion-exchange membranes were fabricated using porous polymer substrates having various thicknesses and porosity, and the effects of ion-exchange polymer composition and membrane thickness on the power generation performance of RED were investigated. When the electrical resistance of the ion-exchange membrane is sufficiently low, it can be confirmed that the RED power generation performance is mainly influenced by the apparent permselectivity of the membrane. In addition, it was confirmed that the apparent permselectivity of the membranes can be improved through IEC, crosslinking degree, membrane thickness, surface modification, etc., and the optimum condition must be found in consideration of the trade-off relationship with electrical resistance.

Keywords: reverse electrodialysis, ion-exchange membranes, pore-filled anion-exchange membranes, apparent permselectivity, surface modification

1. 서론

최근 기후변화가 가속화함에 따라 전 세계적으로 탄소 배출이 적거나 없는 친환경 재생에너지 기술에 대한

관심이 높아지고 있다[1,2]. 다양한 재생에너지 기술 중 하나인 염분차 발전은 해수와 담수의 농도차를 이용하여 발전하는 기술로 태양광이나 풍력 발전 등 다른 재생에너지 기술과 비교할 때 전력 변동이 크지 않으며

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

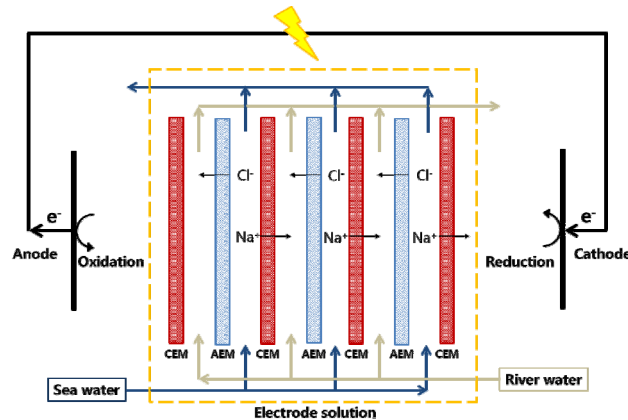


Fig. 1. Schematic drawing of reverse electrodeionization for electricity generation.

주변 환경의 영향을 덜 받는 장점을 가지고 있다. 멤브레인을 사용하는 대표적인 염분차 발전 기술 중 하나인 역전기투석(reverse electrodeionization, RED)은 해수와 담수의 농도차를 구동력으로 이온교환막(ion-exchange membrane)을 통해 이온을 선택적으로 이동시키고 전극에서 발생하는 산화-환원 반응으로 발전하는 방식이다. RED 공정에서는 직접적으로 용액의 농도차에 의한 화학적 에너지가 전기 에너지로 변환되기 때문에 효율적인 발전이 가능하다[3-5]. RED의 구동 및 전력 생산 원리를 나타내는 시스템 구성도를 Fig. 1에 나타내었다.

RED의 발전성을 대표하는 최대 전력밀도는 개회로 전압(open circuit voltage, OCV) 및 스택저항의 합수로 표현될 수 있다[6]. 이온교환막은 RED의 전력밀도를 결정하는 핵심 구성요소 중 하나로써 이온교환막의 permselectivity와 막저항은 각각 개회로 전압과 스택저항에 크게 영향을 미칠 수 있다. 따라서 RED의 발전 성능을 향상시키기 위해서는 무엇보다 이온교환막의 permselectivity를 높이며 동시에 막저항을 낮추는 것이 중요함을 알 수 있다. 또한 성공적인 RED 응용을 위해 이온교환막은 우수한 내구성을 가지며 동시에 막 가격이 저렴해야 한다[7,8]. 상용 이온교환막들은 대부분 기계적 물성을 강화하기 위해 woven 또는 nonwoven fabric 지지체를 포함하고 있다. 이 때문에 이온교환막의 두께가 두터워져 막 저항이 증가하고 복잡한 제조 과정으로 인해 생산비용이 비싸지는 문제점이 있다[9].

한편 다양한 이온교환막 종류 중 하나인 세공충진 이온교환막은 다공성 고분자 지지체에 이온교환 고분자를 충전하여 제조되며 얇은 막 두께에도 높은 물리적 강도를 가지는 장점을 가지고 있다[10-14]. 또한 막 제

조 공정이 간단하고 재료 소모량이 적어 제조 단가를 크게 줄일 수 있어 경제성이 우수하다. 따라서 RED 응용을 위한 세공충진 이온교환막의 개발 연구가 활발히 진행되어 왔다[15,16]. 또한 다수의 연구에서 세공충진 이온교환막을 사용한 RED 스택은 상용 균질계 이온교환막 사용 대비 우수한 발전 성능을 나타내었으며 성공적인 RED 응용 가능성을 보여주었다[17,18]. 그러나 세공충진 이온교환막의 본격적인 상용화를 위해서는 막 성능의 개선이 필요하다고 판단된다.

본 연구에서는 세공충진 음이온교환막의 특성 인자가 RED 성능과 어떤 연관성을 가지는지를 면밀히 조사하고 이를 통해 막 성능을 개선하는 실험을 수행하였다. 특히 다양한 두께 및 기공율을 가지는 polyethylene (PE) 다공성 필름을 이용하여 세공충진 이온교환막을 제조함으로써 지지체가 막 성능에 미치는 영향을 면밀히 조사하였다. 또한 폴리피롤(polypyrrole, Ppy)을 이용하여 이온교환막 표면을 개질함으로써 RED 성능을 향상시키고자 하였다. Ppy는 막 표면을 치밀하게 함으로써 이온 선택투과성을 높일 수 있는 것으로 알려져 있다. 제조된 세공충진 음이온교환막은 다양한 전기화학적인 방법을 통해 체계적으로 특성 분석이 이루어졌으며 상용막 및 제조막을 이용한 RED 성능을 측정하여 비교 평가하였다.

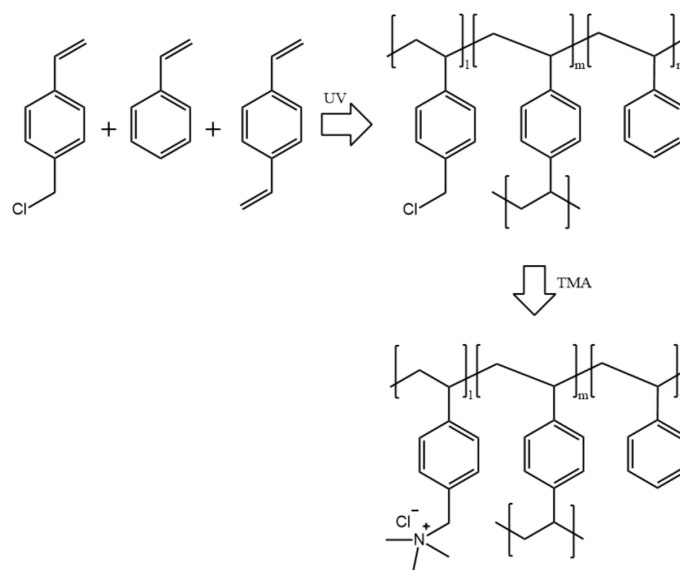
2. 실험 방법

2.1. 세공충진 음이온교환막 제조

음이온교환 고분자를 제조하기 위한 단량체로 4-vinylbenzyl chloride (VBC) 및 styrene (Sty), 가교제로

Table 1. Specification of Porous Substrates Used in This Work

Code	Material	Thickness (μm)	Porosity, ε (%)	Tortuosity, τ (-)
Asahi-25	Polyethylene	25	48.5	4.74
W-scope-5	Polyethylene	7	37.0	7.25
W-scope-15	Polyethylene	16	44.2	5.10
W-scope-20	Polyethylene	20	46.5	5.53
W-scope-50	Polyethylene	53	68.1	2.56
W-scope-70	Polyethylene	77	70.0	2.42

**Fig. 2.** Reaction scheme of anion-exchange polymer(i.e. poly(VBC-co-Sty)) quaternized with TMA and crosslinked with DVB.

divinylbenzene (DVB), 광개시제로 benzophenone (BP), 4차 암모늄 기를 도입하기 위한 시약으로 trimethyl amine (TMA)를 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다. 세공충진막 제조를 위한 지지체로 일본 Asahi Kasei E-materials Corp.의 Hipore 분리막($t = 25 \mu\text{m}$)과 함께 다양한 두께 및 기공률을 갖는 polyethylene (PE) 소재의 다공성 필름을 W-SCOPE KOREA사로부터 제공받아 사용하였다. 본 연구에서 사용된 다공성 고분자 지지체의 특성을 Table 1에 정리하여 나타내었다.

세공충진 지지막은 Sty:VBC = 1:1~0.1:1 범위에서 물비율을 다양하게 조절하여 제조되었다. 이 때 가교제로 사용된 DVB, 그리고 광 개시제로 사용된 BP의 함량은 각각 10 wt%와 2 wt%로 고정하였다. 상기 조성의 단량체 혼합 용액에 다공성 고분자 지지체를 침적하여 세공 충진을 하였고 이 후 이를 두 장의 이형필름

사이에 밀착시키고 mercury UV 램프(1 kW)를 이용하여 15분간 광중합하였다. 중합이 완료되면 이형필름을 제거하고 4차 암모늄 기를 치환하기 위해 1.0 M TMA 수용액에 준비된 지지막을 함침시킨 후 60°C에서 5시간 동안 반응을 진행하였다. 이 후 증류수를 이용하여 제조된 세공충진 음이온교환막을 세척한 후에 0.5 M NaCl 용액에 함침하여 보관하였다. 세공충진 음이온교환 고분자의 제조 과정 및 화학식을 Fig. 2에 나타내었다.

2.2. 음이온교환막 특성 분석

제조된 이온교환막의 표면 및 단면의 형태학적 특징을 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, TESCAN, Czech)를 이용하여 관찰하였다. 또한, 막의 화학적 구조를 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, FT/IR-4700, Jasco, Japan)를 사용하여 확인하였다. 상용 막 및 제조된 이온교환막의 함수율(water

uptake, WU)은 막의 젖은 무게(W_{dry})와 건조 무게(W_{wet})의 차이를 측정하여 다음과 같은 식을 사용하여 계산되었다[19].

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

음이온교환막의 이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)은 은법 적정을 통해 결정되었다. 0.5 M NaCl 용액에서 이온교환막이 평형 상태에 이르면 증류수로 세척한 후 0.25 M Na_2SO_4 용액에 6시간 이상 함침시켜 막 내의 Cl^- 이온이 SO_4^{2-} 이온과 완전히 치환되도록 한다. 치환된 용액 내의 Cl^- 의 양을 0.01 M AgNO_3 표준 용액으로 적정하여 정량적으로 분석하였다. 이때 지시약으로 K_2CrO_4 를 사용하였으며 IEC 값은 다음 식을 이용하여 계산하였다[19].

$$\text{IEC} = \frac{C \cdot V_s}{W_{dry}} \left[\frac{\text{meq.}}{\text{g}_{\text{dry memb}}} \right] \quad (3)$$

여기서 C 는 적정 용액의 노르말 농도(meq/L), V_s 는 용액량(L), 그리고 W_{dry} 는 건조된 막의 중량(g)이다. 이온교환막의 전기적 저항(membrane electrical resistance, MER)은 자체 제작한 2-point probe 클립셀과 impedance analyzer (SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여 0.5 M NaCl 수용액에서 측정되었으며 다음 식을 통해 값을 계산하였다[20].

$$\text{MER} = (R_1 - R_2) \times A \quad [\Omega \cdot \text{cm}^2] \quad (4)$$

여기서 R_1 은 전해질과 막의 저항(Ω), R_2 는 전해질의 저항(Ω), 그리고 A 는 막의 유효면적(cm^2)이다. 이온교환막의 anion transport number (t^-)는 2-실 확산셀을 이용한 emf 방법으로 측정되었으며 다음 식으로부터 계산되었다[21].

$$E_m = \frac{RT}{F} (1 - 2t^-) \ln \frac{C_L}{C_H} \quad (5)$$

여기에서 E_m 은 측정된 셀 전압, R 은 기체상수, T 는 절대온도, F 는 페러데이 상수, 그리고 C_L 과 C_H 는 NaCl

용액의 농도로 각각 1 mM과 5 mM이었다. 막의 선택 투과성을 나타내는 permselectivity는 실험실에서 제작한 2-실 흐름셀을 이용하여 측정하였다. 양 실(compartment) 사이에 이온교환막이 위치하도록 한 후 각각 해수(0.513 M NaCl)와 담수(0.017 M NaCl) 용액이 50 mL min^{-1} 의 유량으로 순환하도록 하였다. 그리고 막 전위를 한 쌍의 Ag/AgCl 기준 전극을 사용하여 측정한 후 이 결과를 다음 식에 대입하여 역전기투석 운전조건에서의 apparent permselectivity (α)를 산정하였다[22].

$$\alpha = \frac{E_m / \left(\frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\pm}^{sL}}{\alpha_{\pm}^{sH}} \right) + 1 - 2t_M^s}{2t_x^s} \quad (6)$$

여기에서 E_m 은 이온교환막의 전위차, R 은 이상기체상수, T 는 용액의 절대온도, F 는 Faraday 상수, α_{\pm}^{sL} 는 담수의 이온의 평균 활동도, α_{\pm}^{sH} 는 해수의 이온의 평균 활동도, t_M^s 은 용액에서의 counter ion transport number, 그리고 t_x^s 는 용액에서의 coion transport number를 의미한다.

2.3. RED 특성 평가

상용막 및 제조된 세공충진 음이온교환막을 이용한 RED 발전 성능은 Lab-made RED stack과 potentiostat/galvanostat (SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)을 연결하여 측정하였다. RED stack의 이온교환막 유효면적은 15 cm^2 이었으며 총 5-cell pair로 구성되었다. RED stack의 전극으로는 한 쌍의 Pt plated Ti electrode를 이용하였으며 1 mm 두께의 PTFE 가스켓을 사용하여 실험하였다. 0.05 M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{II})$ 와 0.05 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{III})$ 를 용해시킨 0.25 M Na_2SO_4 수용액을 전극조 전해액으로 사용하였으며 해수와 담수로 각각 100 mL의 0.513 M NaCl과 0.017 M NaCl 수용액을 순환시키며 실험하였다. 전류밀도는 0~14 A m^{-2} 범위에서 변화되었으며 용액의 유량은 50 mL/min이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 제조된 세공충진 음이온교환막의 표면과 단면 FE-SEM 이미지를 나타내었다. 표면 및 단면 이미지로부터 다공성 고분자 지지체의 기공구조가 관찰되지

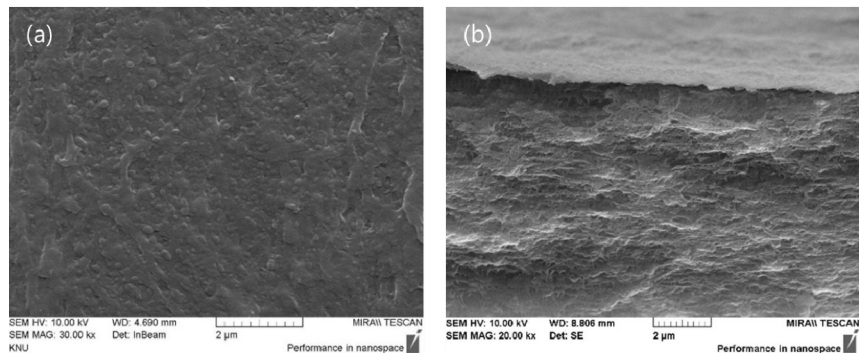


Fig. 3. FE-SEM images showing (a) surface and (b) cross-section of prepared pore-filled anion-exchange membrane.

않았으며 즉, 지지체의 기공이 음이온교환 고분자로 잘 충전된 것을 확인할 수 있었다.

제조된 이온교환막의 화학적 구조를 확인하기 위한 FT-IR spectra를 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 세공충진 음이온교환막의 spectrum으로부터 Aromatic rings에 할당된 흡수 밴드가 1440에서 1695 cm^{-1} 범위에서 발견되었다[23,24]. 또한 891, 859 및 830 cm^{-1} 에서 quaternary ammonium group에 할당된 흡수 밴드가 확인되었다[24]. 결과적으로 Fig. 2에 제시된 구조의 음이온교환 고분자가 PE 다공성 지지체에 성공적으로 충전되었음을 확인할 수 있었다.

먼저 25 μm 두께의 Asahi사의 지지체(Asashi-25)를 이용하여 Sty과 VBC의 몰비율을 1:0.1~1:1 범위에서 조절하여 막을 제조하였으며 다양한 성능 분석을 수행하여 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 성능 비교를 위한 상용막으로는 일본 Astom 사의 AMX 막을 선정하였다. IEC는 VBC 함량이 늘어날수록 증가하는 경향성을 나타내었으며 0.75~2.20 meq./g 범위에서 조절되었다. Water uptake 및 전기적 저항 그리고 contact angle도 IEC 값에 따라 변화함을 알 수 있었다. 제조된 세공충진 음이온교환막의 Transport number는 모든 제조 조건에서 0.97 이상이었으며 상용막과 유사한 수준으로 나타났다. 그러나 실제 RED 운전조건을 반영한 apparent permselectivity의 경우 상용막 대비 현저히 낮은 수치를 나타내었으며 비교적 낮은 IEC 조건인 Sty:VBC = 1:0.2 몰비율에서 가장 높은 값을 보였다. 높은 용액 농도에서는 이온교환막의 coion의 투과도가 증가하며 특히 얇은 막 두께와 최적화되지 않은 가교도 등의 이유로 인해 상용막 대비 현저히 낮은 apparent permselectivity를 나타낸 것으로 사료된다. Fig. 5(a-d)에 VBC/Sty 몰비율과 Table 2에 정리된 각종 이온교환

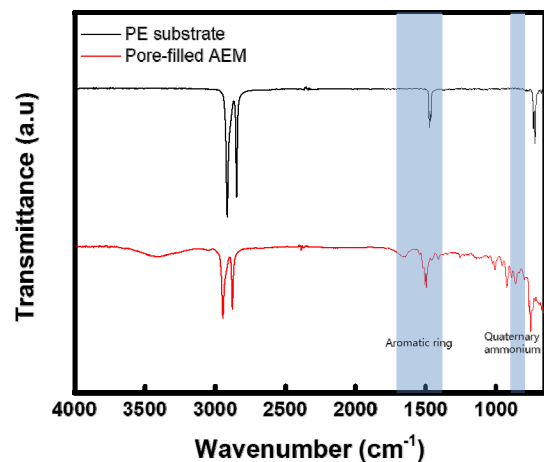


Fig. 4. FT-IR spectra of PE porous substrate and prepared pore-filled anion-exchange membrane.

막 성능 인자와의 상관관계를 도시하였다.

또한 Fig. 5(e-f)에 RED 성능과 제조된 세공충진막의 VBC/Sty 몰비율 간의 상관관계를 나타내었다. 예상대로 OCV는 막의 apparent permselectivity에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있었으며 Sty:VBC = 1:0.2 몰비율에서 최대값을 나타내었다. Stack resistance의 경우 막의 전기적 저항에 큰 영향을 받음을 확인할 수 있으며 VBC/Sty 몰비율이 커질수록 낮은 막의 전기적 저항과 스택 저항을 나타내었다. 그러나 VBC / Sty = 0.2 이상에서 저항의 감소 폭은 크지 않음을 알 수 있다. 종합적인 RED 발전성능을 나타내는 gross power density 값을 Table 2와 Fig. 6에 나타내었으며 이 또한 apparent permselectivity와 동일하게 Sty:VBC = 1:0.2 몰비율에서 최대값을 나타냄을 확인하였다.

좀 더 상세한 분석을 위해 power density와 IEC 및

Table 2. Properties of Commercial and Prepared Anion-Exchange Membranes

Membranes	Membrane thickness (μm)	IEC (meq./g)	Water uptake (%)	Conductivity ¹⁾ (mS/cm)	Electrical resistance ²⁾ (W cm^2)	Contact angle (degree)	Transport no. ³⁾ (-)	Apparent permselectivity (-)	P_{gross} (W/m^2)
AMX (Astom)	135	1.40	21.08	4.16	3.09	52.42	0.970	0.822	2.089
VBC1.00/Sty1	26	2.20	26.51	8.97	0.29	30.09	0.978	0.487	0.511
VBC0.70/Sty1	26	1.70	20.00	4.81	0.54	40.85	0.975	0.502	0.534
VBC0.50/Sty1	26	1.51	12.73	3.82	0.68	43.91	0.970	0.524	0.576
VBC0.30/Sty1	26	1.20	8.65	2.22	1.17	50.98	0.980	0.560	0.637
VBC0.25/Sty1	26	1.18	6.95	1.55	1.67	57.35	0.978	0.581	0.663
VBC0.20/Sty1	26	1.12	5.99	1.37	1.88	61.16	0.984	0.599	0.696
VBC0.15/Sty1	26	0.99	4.40	0.44	5.80	70.32	0.988	0.520	0.420
VBC0.10/Sty1	26	0.75	2.17	0.03	90.02	78.96	0.980	0.420	0.080

¹⁾ Membrane conductivity obtained by 2-point probe impedance measurement (in 0.5 M NaCl)

²⁾ Membrane area resistance measured using a clip cell connected to an impedance analyzer (in 0.5 M NaCl)

³⁾ Transport number measured by *emf* method (in 0.001/0.005 M NaCl)

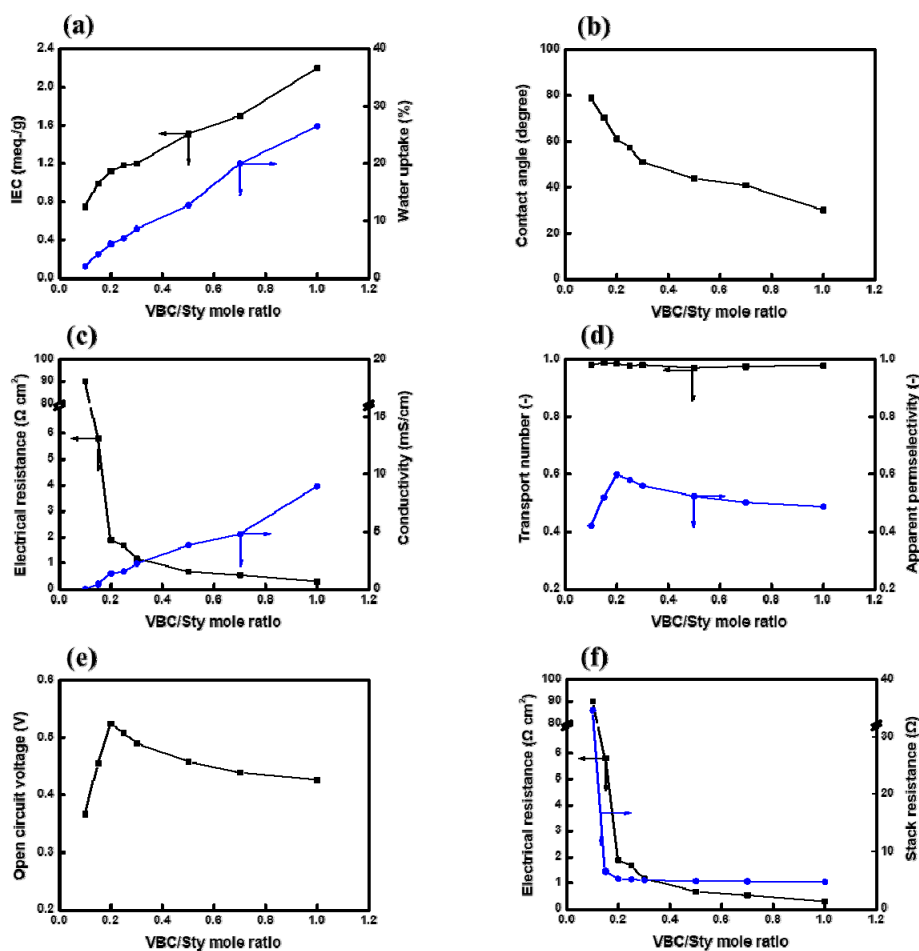


Fig. 5. The correlations between VBC/Sty mole ratio and various membrane properties: (a) IEC, (b) contact angle, (c) electrical resistance and conductivity, (d) transport number and apparent permselectivity, (e) open circuit voltage, (f) electrical resistance and stack resistance.

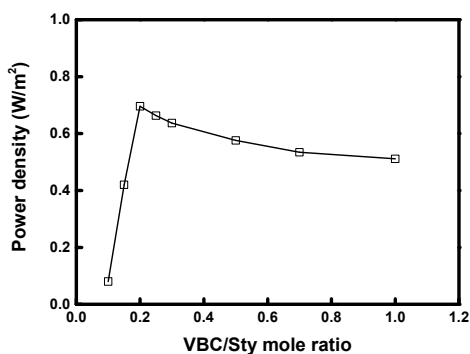


Fig. 6. Gross power densities of RED stacks employing pore-filled anion-exchange membranes with different VBC/Sty mole ratios.

apparent permselectivity 간의 상관관계를 나타내는 결과를 Fig. 7에 도시하였다. IEC의 경우 threshold 값이 약 1.0 meq./g 임을 알 수 있었으며 그 이상의 IEC 값에서는 다른 요인에 의해 발전 효율이 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 얇은 막 두께와 더불어 최적화되지 않은 가교도에 기인한 결과로 사료되며 이를 개선하면 높은 IEC에서 더 우수한 발전

성능을 발휘할 수 있다고 사료된다. 그러나 본 연구에서는 가교도의 최적화는 고려하지 않았으며 가교조건을 고정하고 연구를 수행하였다. Fig. 7(b)에 나타난 바와 같이 RED 발전 성능과 가장 큰 상관성을 보이는 막 인자는 apparent permselectivity였으며 상용막 수준으로 발전 성능을 향상시키기 위해서는 무엇보다 이를 개선해야 함을 확인할 수 있다.

막 두께가 RED 발전 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 Table 1에 나타난 다양한 두께의 다공성 지지체를 이용하여 세공충진 음이온교환막을 제조하였다. VBC/Sty 몰비율은 앞선 결과에서 최적으로 결정되었던 VBC/Sty = 0.2 조건으로 고정하였다. 제조된 막의 두께는 8~81 μm 범위에서 조절되었다. Water uptake는 두께의 영향을 받지는 않지만 사용된 지지체의 기공율이 커질수록 충전된 이온교환 고분자의 함량이 늘기 때문에 증가하는 경향성을 나타내었다. 막의 전기적 저항은 막의 두께가 커질수록 증가하는 경향을 나타내었으며 0.62~6.12 W cm^2 범위에서 제어되었다. 제조된 세공충진 음이온교환막의 transport number는 모든 샘플이 0.97 이상의 값을 나타내었다.

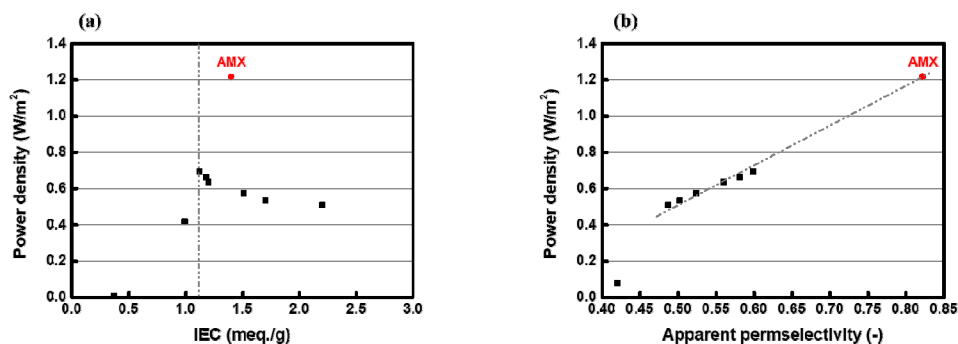


Fig. 7. Correlations of power densities and membrane properties [(a) IEC; (b) apparent permselectivity] of commercial and prepared anion-exchange membranes.

Table 3. Properties of Pore-Filled Anion-Exchange Membranes Fabricated with Different Porous Substrates

Membranes	Membrane thickness (μm)	Water uptake (%)	Electrical resistance ¹⁾ ($\Omega \text{ cm}^2$)	Transport No. ²⁾ (-)
W-scope-5 (VBC0.2/Sty1)	8	9.40	0.62	0.978
W-scope-15 (VBC0.2/Sty1)	16	12.67	0.83	0.977
W-scope-20 (VBC0.2/Sty1)	22	13.58	1.93	0.976
W-scope-50 (VBC0.2/Sty1)	53	13.42	2.74	0.986
W-scope-70 (VBC0.2/Sty1)	81	17.91	6.12	0.985

¹⁾ Membrane area resistance measured using a clip cell connected to an impedance analyzer (in 0.5 M NaCl)

²⁾ Transport number for anion (Cl^-) measured by *emf* method (in 0.001/0.005 M NaCl)

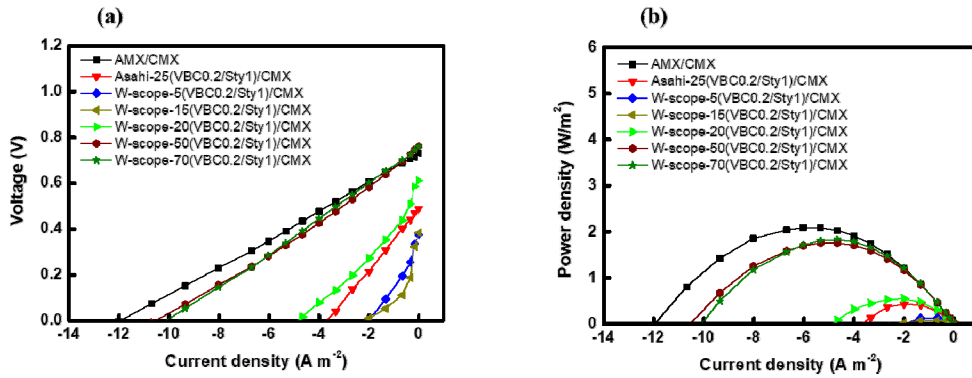


Fig. 8. (a) Current density-voltage and (b) current density-power density curves of RED stacks employing different anion-exchange membranes.

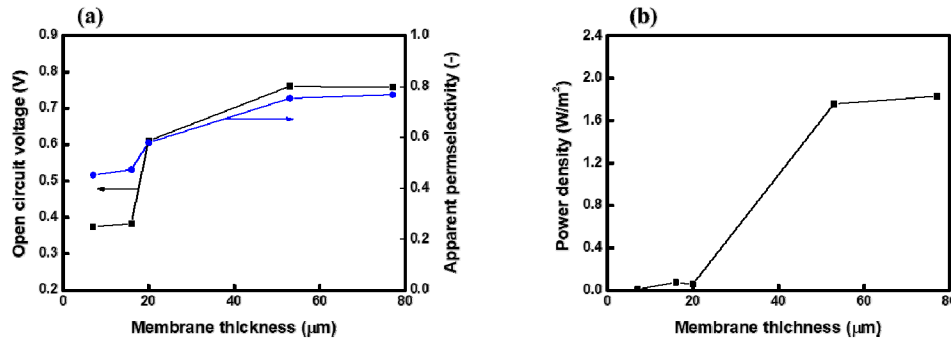


Fig. 9. Effects of membrane thickness on (a) open circuit voltage and apparent permselectivity and (b) gross power density.

Fig. 8에 상용막 및 다양한 다공성 지지체를 이용하여 제조된 음이온교환막을 사용한 RED 스택의 발전 성능을 나타내는 결과를 도시하였다. 50 μm 이상의 두께의 세공충진 음이온교환막을 사용한 RED 스택의 발전 성능은 크게 개선되어 상용막에 근접하는 결과를 보여주었다. Fig. 9에 막 두께가 RED 발전 성능에 미치는 영향을 나타내는 결과를 도시하였다. 막 두께가 증가할수록 OCV가 크게 증가하였으며 이는 apparent permselectivity의 증가에 기인한 결과임을 확인하였다. OCV의 증가로 인해 gross power density 또한 크게 향상되었으며 약 50 μm 정도의 두께가 요구됨을 알 수 있었다. 즉, 전기적 저항의 관점에서는 얇은 막 두께가 요구되나 이온 선택성과의 trade off 관계를 고려하여 적정 막 두께를 결정해야 함을 의미한다. 앞서 기술한 IEC의 경우와 마찬가지로 가교도 등을 최적화할 경우 더 낮은 막 두께에서도 최적 발전 성능을 얻을 수 있다고 사료되나 본 연구에서는 가교도의 최적화에 대한 고려는 생략하였다.

Apparent permselectivity를 향상시키기 위해 막 두께를 증가시키는 것 외에도 표면 특성을 개질하는 방법을 고려할 수 있다. 본 연구에서는 다양한 표면 개질법 중 Ppy를 사용하는 방법을 적용하였다. Ppy는 이온교환막의 표면을 더욱 치밀하게 개질할 수 있으며 또한 산 처리시 양(+) 전하를 띠어 음이온에 대한 선택적 이동을 가능하게 할 수 있다[25]. 본 연구에서는 다양한 함량의 피롤(pyrrole, Py) 용액을 제조하고 이를 스펀코터를 이용해 세공충진 음이온교환막 표면에 코팅하였다(2,000 rpm/1 min). 이어 Py가 코팅된 막을 0.2 M FeCl_3 수용액에 5 min간 함침시켜 Ppy 층을 막 표면에 도입하였으며 이어 0.1 M HCl 용액에 30 min간 함침하여 산 처리하였다. Fig. 10에 Py 함량에 따른 막의 apparent permselectivity와 전기적 저항의 변화 결과를 도시하였다. 약 0.5 wt% Py 함량으로 개질한 경우 가장 높은 apparent permselectivity 수치를 나타내었으며 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 높은 Py 함량에서의 permselectivity의 감소는 Ppy 층의 두께 증

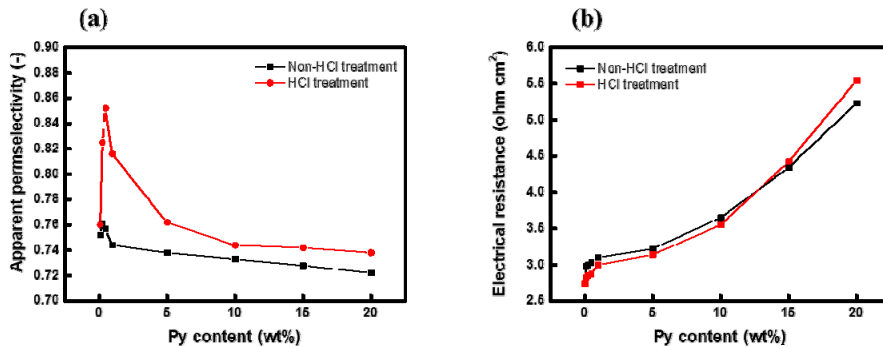


Fig. 10. Effects of pyrrole content on (a) apparent permselectivity and (b) electrical resistance of surface modified pore-filled anion-exchange membranes.

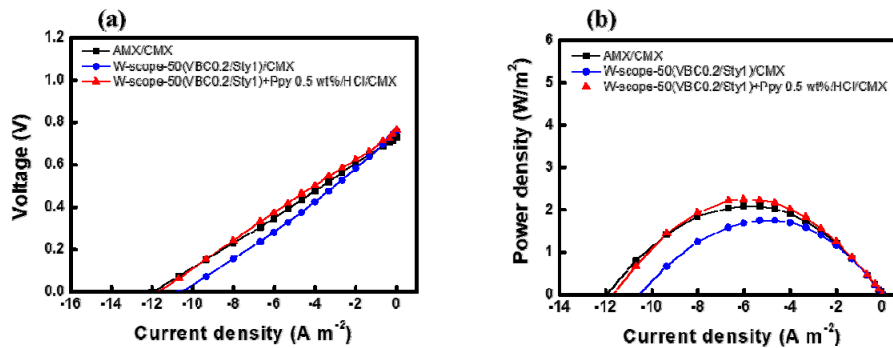


Fig. 11. (a) Current density-voltage and (b) current density-power density curves of RED stacks employing different anion-exchange membranes.

가에 따른 정전기적 반발력의 감소에 의한 것으로 사료된다. 한편 막의 전기적 저항은 전기적으로 중성에 가까운 Ppy 층의 두께가 증가할수록 수치가 증가함을 나타내었다. 그러나 가장 높은 apparent permselectivity 수치를 나타낸 0.5 wt% Py 조건에서는 Ppy 층 도입에 따른 전기적 저항의 증가는 무시할 수 있는 수준이었다. 또한 산 처리를 한 경우 표면 정전기적 반발력의 증가로 apparent permselectivity가 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 11 및 Table 4에 상용막 및 세공충진 음이온교

환막을 사용한 RED 스택의 발전 성능을 나타내는 결과를 정리하였다. 이 실험에서 세공충진 음이온교환막은 앞서 도출된 최적 지지체 두께(~50 μm) 및 단량체 조성(VBC/Sty = 0.2) 조건으로 제조되었다. 또한, 이전 실험에서 가장 높은 apparent permselectivity 증가율을 나타내었던 Py 0.5 wt%/HCl 산처리 조건으로 표면 개질을 하였다. 그 결과, Ppy 표면 개질 세공충진 음이온교환막은 상용막 대비 우수한 apparent permselectivity 및 OCV, 그리고 gross power density를 나타내었다. 이상의 실험을 통해 세공충진 이온교환막의 특성 인자와

Table 4. Summary of RED Performance Data

Membrane	Apparent permselectivity (-) (AEM)	OCV (V)	Power density (W/m²)
AMX	0.822	0.732	2.089
W-scope-50 (VBC0.2/Sty1)	0.754	0.761	1.756
W-scope-50 (VBC0.2/Sty1) + Ppy 0.5 wt%/HCl	0.852	0.765	2.247

RED 성능 간의 상관관계를 면밀하게 조사하였으며 이 결과를 토대로 상용막을 능가하는 성능을 가진 세공충진 이온교환막을 성공적으로 제조할 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 두께 및 기공율을 가지는 PE 다공성 지지체를 이용하여 세공충진 음이온교환막을 제조하고 이온교환 고분자의 조성 및 막 두께가 이온교환막 특성과 이를 적용한 RED의 발전 성능에 미치는 영향을 면밀하게 조사하였다. 먼저 VBC와 Sty의 몰 비율을 조절함으로써 세공충진 음이온교환막의 IEC를 0.75~2.20 meq./g 범위에서 제어하였다. IEC는 1 meq./g 정도에서 threshold 값을 나타내었으며 RED의 발전 성능은 본 연구의 조건에서는 막의 전기적 저항보다는 apparent permselectivity에 더 큰 영향을 받음을 알 수 있었다. 이는 세공충진 이온교환막의 전기적 저항이 상용막 대비 충분히 낮은 수준이기 때문으로 판단되었다. 결과적으로 RED stack의 gross power density는 Sty:VBC = 1:0.2 몰비율(i.e. IEC = 1.12 meq./g)에서 최대값을 나타내었다. 또한 다양한 두께의 다공성 고분자 지지체를 이용하여 세공충진 음이온교환막을 제조하여 막 두께가 RED 발전 성능에 미치는 영향을 확인하였다. 실험 결과, 본 연구의 조건에서는 약 50 μm 이상의 두께에서 막의 apparent permselectivity 및 RED 스택의 발전 성능이 크게 개선됨을 알 수 있었다. 즉, 세공충진 이온교환막은 막 두께가 얇아 낮은 전기적 저항을 가지지만 반면 permselectivity의 저하 등의 문제가 있을 수 있으므로 종합적인 관점에서 최적의 IEC, 가교도 및 막 두께를 결정해야 함을 알 수 있다. 또한 막의 apparent permselectivity를 효과적으로 향상시키기 위해 Ppy를 이용하여 표면을 개질하였으며 약 0.5 wt%의 Py 용액으로 얇은 Ppy 층을 만들고 HCl 산처리를 한 경우 RED 발전 성능을 크게 개선시킬 수 있었다. 결과적으로 최적 조건으로 제조된 세공충진 음이온교환막(W-scope-50 (VBC 0.2 / Sty 1) + Ppy 0.5 wt% / HCl, $P_{\text{gross}} = 2.247 \text{ W/m}^2 @ 5 \text{ pairs}$)은 상용막(AMX, $P_{\text{gross}} = 2.089 \text{ W/m}^2 @ 5 \text{ pairs}$) 대비 우수한 발전 성능을 나타내었다.

감 사

본 연구는 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 산업기술평가관리원의 지원(No. 20010491) 및 KIER 주요사업의 지원(No. C2-2473)을 받아 수행되었음.

Reference

1. G. Zhen, Y. Pan, X. Lu, Y.-Y. Li, Z. Zhang, C. Niu, G. Kumar, T. Kobayashi, Y. Zhao, and K. Xu, "Anaerobic membrane bioreactor towards bio-waste biorefinery and chemical energy harvest: Recent progress, membrane fouling and future perspectives", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **115**, 109392 (2019).
2. B. Kang, H. J. Kim, and D. K. Kim, "Membrane electrode assembly for energy harvesting from salinity gradient by reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **550**, 286-295 (2018).
3. J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electrodialysis: performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water", *J. Membr. Sci.*, **327**, 136-144 (2009).
4. M. Tawalbeh, A. Al-Othman, N. Abdelwahab, A. H. Alami, and A. G. Olabi, "Recent developments in pressure retarded osmosis for desalination and power generation", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **138**, 110492 (2021).
5. E. Brauns, "Salinity gradient power by reverse electrodialysis: effect of model parameters on electrical power output", *Desalination*, **237**, 378-391 (2009).
6. E. Güler, R. Elizen, D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **446**, 266-276 (2013).
7. J. G. Hong and Y. Chen, "Nanocomposite reverse electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation", *J. Membr. Sci.*, **460**, 139-147 (2014).
8. E. Güler, W. V. Baak, M. Saakes, and K.

- Nijmijer, "Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis" *J. Membr. Sci.*, **455**, 254-270 (2014).
9. V. Sarapulova, I. Shkorkina, S. Mareev, N. Pismenskaya, N. Kononenko, C. Larchet, and L. Dammak, V. Nikonenko, "Transport characteristics of Fujifilm ion-exchange membranes as compared to homogeneous membranes AMX and CMX and to heterogeneous membranes MK-40 and MA-41", *Membranes*, **9**, 84 (2019).
 10. T. Yamaguchi, S. Nakao, and S. Kimura, "Plasma-graft filling polymerization: preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures", *Macromolecules*, **24**, 5522-5527 (1991).
 11. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, "Pore-filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell" *J. Membr. Sci.*, **214**, 283-292 (2003).
 12. D.-H. Kim, J.-S. Park, M. Choun, J. Lee, and M.-S. Kang, "Pore-filled anion-exchange membranes for electrochemical energy conversion applications", *Electrochim. Acta*, **222**, 212-220 (2016).
 13. D.-H. Kim and M.-S. Kang, "Preparation and characterizations of ionomer-coated pore-filled ion-exchange membranes for reverse electrodialysis", *Membr. J.*, **26**, 43-54 (2016).
 14. 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**, 152-161 (2015).
 15. S. C. Yang, Y.-W. Choi, J. Choi, N. Jeong, H. Kim, J.-Y. Nam, and H. Jeong, "R2R fabrication of pore-filling cation-exchange membranes via one-time impregnation and their application in reverse electrodialysis" *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 12200-12213 (2019).
 16. Y. J. Lee, M. S. Cha, S.-G. Oh, S. So, T.-H. Kim, W. S. Ryoo, Y. T. Hong, and J. Y. Lee, "Reinforced anion exchange membrane based on thermal cross-linking method with outstanding cell performance for reverse electrodialysis", *RSC Adv.*, **9**, 27500-27509 (2019).
 17. J. Choi, S. C. Yang, N.-J. Jeong, H. Kim, and W.-S. Kim, "Fabrication of an anion-exchange membrane by pore-filling using catechol-1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octane coating and its application to reverse electrodialysis", *Langmuir*, **34**, 10837-10846 (2018).
 18. H.-K. Kim, M.-S. Lee, S.-Y. Lee, Y.-W. Choi, N.-J. Jeong, and C.-S. Kim, "High power density of reverse electrodialysis with pore-filling ion exchange membranes and a high-open-area spacer", *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16302-16306 (2015).
 19. K. F. L. Hagesteijn, S. Jiang, and B. P. Ladewig, "A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes", *J. Mater. Sci.*, **53**, 11131-11150 (2018).
 20. L. Gomez-Coma, V. M. Ortiz-Martínez, F. J. Carmona, L. Palacio, P. Prádanos, M. Fallanza, A. Ortiz, R. Ibañez, and I. Ortiz, "Modeling the influence of divalent ions on membrane resistance and electric power in reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **592**, 117385 (2019).
 21. 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**, 129-137 (2017).
 22. G. M. Geise, H. J. Cassady, D. R. Paul, B. E. Logan, and M. A. Hickner, "Specific ion effects on membrane potential and the permselectivity of ion exchange membranes", *Phys. Chem.*, **16**, 21673-21681 (2014).
 23. S. K. Jeong, J. S. Lee, S. H. Woo, J. A. Seo, and B. R. Min, "Characterization of anion exchange membrane containing epoxy ring and C-Cl bond quaternized by various amine groups for application in fuel cells", *Energies*, **8**, 7084-7099 (2015).
 24. H. A. Ezzeldin, A. Apblett, and G. L. Foutch, "Synthesis and properties of anion exchangers derived from chloromethyl styrene divinylbenzene and their use in water treatment", *Int. J. Polym. Sci.*, **2010**, Article ID 684051 (2010).

25. 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**, 80-86 (2013).