

나노물질을 이용한 이온교환막의 성능 향상

강 문 성[†]

상명대학교 그린화학공학과

(2023년 12월 9일 접수, 2023년 12월 15일 수정, 2023년 12월 17일 채택)

Performance Enhancement of Ion-Exchange Membranes Using Nanomaterials

Moon-Sung Kang[†]

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

(Received December 9, 2023, Revised December 15, 2023, Accepted December 17, 2023)

요 약: 이온교환막은 전기막 공정의 성능을 결정하는 핵심 구성 요소이다. 본 총설에서는 다양한 전기막 공정에 적용되는 이온교환막의 성능을 탄소계 및 금속계 나노물질을 이용한 개질을 통해 향상시킨 최신 연구 동향을 살펴보았다. 나노물질들은 다양한 방법을 통해 이온교환막에 도입될 수 있다. 특히 탄소계 나노물질은 화학적 개질을 통해 추가적인 기능기를 도입함으로써 고분자 사슬과의 상호작용을 강화할 수 있다. 이를 통해 이온교환막의 이온전도도를 개선시킬 수 있을 뿐만 아니라 적층 구조를 통한 체거름 현상으로 이온 선택 투과성을 향상시킬 수 있다. 한편, 금속계 나노물질은 적층 구조 혹은 다공성 구조를 갖는 특성을 이용하여 이온교환막 내에서 목적 이온과 배제 이온 간의 수화 반경 차이를 이용한 체거름 특성을 통해 이온 선택 투과성을 향상시킬 수 있다. 또한, 사용한 바인더의 특성에 따라서는 나노물질-바인더 간의 상호작용을 통해 이온전도도도 향상시킬 수 있다. 본 총설로부터 탄소계 및 금속계 나노물질을 이용하여 이온교환막의 특성을 효과적으로 조절할 수 있으며, 따라서 이에 관한 연구가 전기막 공정의 성능을 크게 향상시키기 위해 중요함을 확인할 수 있다.

Abstract: Ion-exchange membrane (IEM), is a key component that determines the performance of the electro-membrane processes. In this review, the latest research trends in improving the performance of IEMs used in various electro-membrane processes through modification using carbon-based and metal-based nanomaterials are investigated. The nanomaterials can be introduced into IEMs through various methods. In particular, carbon-based nanomaterials can strengthen their interaction with polymer chains by introducing additional functional groups through chemical modification. Through this, not only can the ion conductivity of IEM be improved, but also the permselectivity can be improved through the sieving effect through the layered structure. Meanwhile, metal-based nanomaterials can improve permselectivity through sieving properties using the difference in hydration radius between target ions and excluded ions within a membrane by using the property of having a layered or porous structure. In addition, depending on the characteristics of the binder used, ion conductivity can be improved through interaction between nanomaterials and binders. From this review, it can be seen that the properties of IEMs can be effectively controlled using carbon-based and metal-based nanomaterials and that research on this is important to greatly improve the performance of the electro-membrane process.

Keywords: ion-exchange membrane, electro-membrane process, nanomaterials, carbon-based nanomaterials, metal-based nanomaterials

1. 서 론

이온교환막(ion-exchange membrane, IEM)은 고정 전하기(fixed charge group)와 같은 전하를 띠는 이온(공

이온, coion)은 배제하고 반대 전하를 띠는 이온(상대 이온, counter-ion)을 선택적으로 수송할 수 있는 분리막으로 전기투석(electrodialysis, ED), 역전기투석(reverse electrodialysis, RED), 연속식 전기탈이온화(continuous

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

electrodeionization, CEDI), 연료전지(fuel cell), 레독스 흐름전지(redox-flow battery, RFB), 축전식 탈염 기술(capacitive deionization, CDI) 등 다양한 탈염 및 에너지 변환을 위한 전기막 공정의 핵심 구성 요소이다 [1-8]. 전기막 공정의 성능은 이온교환막의 이온 투과선택도(permelectivity)에 의해 크게 좌우되며 이상적으로는 막의 상대 이온(또는 목표 이온)에 대한 투과선택도가 100%여야 하지만 실제로는 이에 미치지 못한다 [7-9]. Fig. 1에 탈염 및 에너지 변환 공정에서 이온교환막을 통한 이온의 선택적 투과 특성이 공정 성능에 미치는 영향을 나타내었다.

이온교환막을 이용한 대표적인 탈염 공정인 ED에서는 많은 경우에 단순히 양이온/음이온을 분리하는 것뿐만 아니라 다가 이온을 배제하면서 1가 이온을 수송하는 것이 중요하다. 예를 들어 공급수에 F⁻ 및 NO₃⁻와 같은 1가 음이온 뿐만 아니라 황산이온(SO₄²⁻) 등의 다가 이온이 혼합되어 있을 때 음이온교환막(anion-exchange membrane, AEM)을 통해 황산 이온이 농축구획(concentrate compartment)으로 넘어가면 황산칼슘 등의 침전을 통해 스케일이 형성된다[10,11]. 따라서 이러한 문제를 방지하기 위해서는 1가 이온 투과선택성이 우수한 음이온교환막을 사용해야 한다. 양이온교환막(cation-exchange membrane, CEM)도 마찬가지로 1가 양이온 투과선택

성이 요구되는데 유입수에 존재하는 다가 양이온(Ca²⁺ 및 Mg²⁺ 등)이 ED 스택 내에서 스케일을 유발하기 때문이다[12]. ED 공정에서 스케일의 형성은 막의 전기적 저항을 증가시킬 뿐만 아니라 수명도 단축시키기 때문에 공정의 성능 및 내구성 저하 등의 심각한 문제를 야기한다[10,12,13].

ED뿐만 아니라 용액의 염분 차로부터 전기에너지를 생산하는 RED에서도 유입 용액에 포함된 다가 이온(Mg²⁺, Ca²⁺ 및 SO₄²⁻)은 공정 성능에 상당한 영향을 미친다. 다가 이온은 1가 이온보다 수화반경이 더 크고 원자량이 높기 때문에 IEM의 고정 전하기에 대한 친화력이 더 강하고 따라서 막의 고정 전하기에 강하게 결합하여 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)을 감소시켜 높은 막 저항을 유발할 수 있다. 또한 다가 이온이 농도 구배에 반하여 낮은 농도 영역에서 높은 농도 영역으로 이동하는 uphill transport는 RED의 전력 밀도를 약 29~50% 감소시키는 것으로 보고되었다. 따라서 RED의 성능을 향상시키기 위해서는 ED와 마찬가지로 1가 이온 선택성을 갖는 이온교환막이 요구된다 [11,14]. 그러나 1가 이온선택성을 갖는 이온교환막은 이온전도도와 투과선택성 간의 상충관계(trade-off relation) 때문에 RED의 성능을 크게 향상시키는 데 어려움이 있는 것으로 보고되었다[11,15,16].

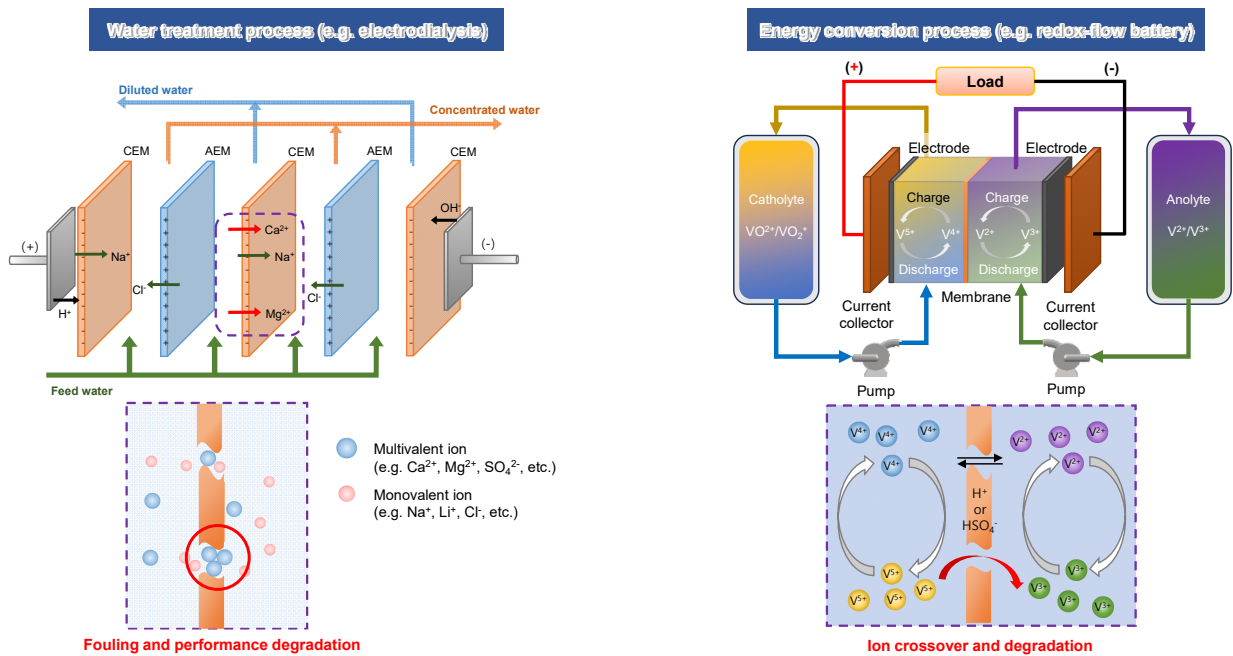


Fig. 1. Schematic illustration of the importance and challenges of ion selectivity in electro-membrane processes.

따라서 높은 1가 이온선택성과 동시에 낮은 전기적 저항을 갖는 이온교환막을 개발하는 것이 매우 중요한 연구 목표이다. 한편, 양성자교환막 연료전지(proton-exchange membrane fuel cell, PEMFC) 및 RFB와 같은 전기화학적 에너지 변환 및 저장 장치에는 양극과 음극의 전해액에 있는 활성 물질을 격리시키면서 양성자를 빠르고 선택적으로 수송하는 이온교환막이 필요하다[17-19]. PEMFC는 H^+ 이온과 연료가 같은 방향으로 흐르기 때문에 크로스오버 문제가 발생할 수 있다[20]. 또한 RFB에 사용되는 CEM은 전력 손실을 방지하고 활성종의 교차(crossover)를 최소화하기 위해서 우수한 이온 투과선택성을 가져야 하며 동시에 높은 이온전도도를 요구한다[21].

앞서 살펴본 바와 같이 다양한 전기막 공정의 성능을 향상시키기 위해서는 우수한 이온 투과선택성을 가지며 동시에 낮은 전기적 저항을 갖는 이온교환막의 개발이 매우 중요함을 알 수 있다. 이온교환막의 성능을 향상시키기 위한 다양한 방법 중 나노물질을 이용하는 방법이 있으며 이러한 나노물질은 크게 탄소계와 금속계로 구분할 수 있다. 본 총설에서는 탄소계 및 금속계 나노물질을 이용하여 이온교환막의 특성을 향상시킨 최신 연구 동향을 집중적으로 다루어 보고자 한다.

2. 나노물질을 이용한 이온교환막의 성능 향상

2.1. 탄소계 나노물질의 응용

최근 그래핀(graphene) 소재를 이용한 복합막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그래핀은 높은 인장강도, 영률 및 내산화성을 가지며 일반적으로 산소 환원, 메탄올 산화 및 기타 전기화학 반응의 촉매로 사용되어 왔다[22]. 특히, 다양한 그래핀 소재 중 graphene oxide (GO)는 높은 표면적, 뛰어난 안정성, 전자 이동성, 열전도도, 분산성 및 반응성과 같은 독특한 물리화학적 특성으로 인해 이온교환막의 특성을 향상시키기 위한 매력적인 소재로 사용되어 왔다. GO는 적층 구조와 넓은 표면적을 지닌 그래핀의 화학 파생물로, 기저 표면에 있는 원래의 sp^2 -탄소 도메인은 라디칼 부가물을 형성하여 산소 라디칼을 포획하는 라디칼 소거 부위 역할을 할 수 있다. 따라서 GO를 복합막 용 무기 나노필러로 사용하면 막의 열적 및 기계적 특성을 향상시킬 수 있다고 보고되었다[23]. 그러나 GO 층 사이의 강한 반 데르발스 힘과 수소 결합으로 인해 고분자 매트릭스에

GO를 균일하게 분산시키는 것이 어렵다[24]. 또한 GO는 이온 전도성이 낮아 그대로 전기막 공정에 적용하게 되면 높은 전기적 저항 때문에 공정 성능을 감소시키게 된다[25]. 이러한 문제는 GO에 기능을 도입함으로써 해결이 가능한데, 기능화된 GO는 고분자에 분산이 용이하며 막의 이온전도도를 개선할 수 있다[22,23,26]. 예로 Kim 등은 unzipped graphene nanofiber (UGNF)를 설폰화하고 다양한 함량으로 sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) 매트릭스에 혼합하여 SPEEK/SO₃H-UGNF 이온교환막을 제조하였다[22]. 제조된 막은 확장된 2D 양성자 전도성 네트워크로 인해 낮은 상대 습도에서 향상된 PEMFC 성능을 나타내었다. 또한 SPEEK/SO₃H-UGNF 이온교환막은 SPEEK와 SO₃H-UGNF 사이의 정전기적 상호작용으로 인해 내구성이 크게 향상되었다. 결과적으로 PEMFC 응용에서 SPEEK가 가지고 있는 문제점을 막에 SO₃H-UGNF 필러를 도입하여 부분적으로 해결할 수 있었다[22].

Qiu 등은 이미다졸륨화 PEEK (ImPEEK)에 1-(3-aminopropyl)-3-methylimidazolium bromide (IL-M)와 1-(3-aminopropyl)-2-methyl-3-butylimidazole bromide (IL-B) 이온성 액체를 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)에 부착하여 이온전도도와 알칼리 안정성을 향상시킨 AEM을 제조하는 방법을 제안하였다[27]. 개질된 IL@CNT는 사슬의 길이가 긴 IL-B의 bulky substituent에 의해 제공되는 입체 장애를 통해 OH⁻의 이미다졸륨 기에 대한 공격을 감소시켜 막의 알칼리 안정성을 향상시켰다[27].

Jashni 등은 antifouling 특성을 갖는 1가 양이온 투과 선택성 막을 생산하기 위해 폴리염화비닐 기반의 불균질 CEM을 기저막으로 하여 키토산(chitosan, CS)과 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA)을 각각 폴리 양이온과 폴리 음이온으로 사용한 layer-by-layer (LbL) 방법을 제안하였다[28]. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 CS는 LbL의 말단층으로 사용되었고 PSS는 silane-functionalized graphene oxide (S-f-GO)의 바인더로 사용하여 LbL의 중간층으로 삽입되었다. S-f-GO는 층상구조를 가지면서 친수성 작용기가 풍부한 PAA와 혼합되어 있어 1가 양이온을 빠르게 수송하기에 유리하다. 제조된 이온교환막의 antifouling 효과를 확인하기 위해 유기 오염물질인 cetrimonium bromide (CTAB)를 이용하여 내오염성 실험을 진행하였는데 실험 결과 CTAB 오염 후 세척 한 이온교환막은 S-f-GO의 함량이 증가할수록

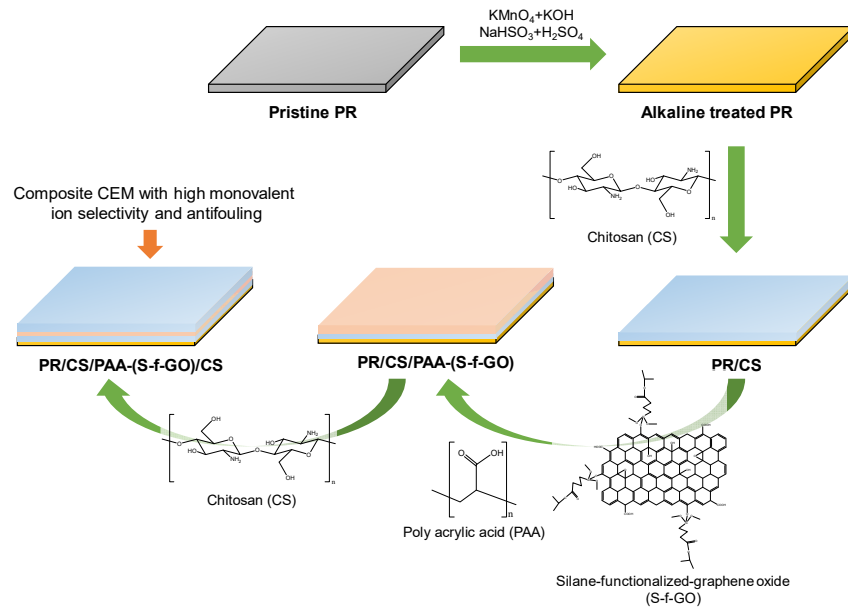


Fig. 2. Schematic illustration of the preparation procedure of the LbL assembled membranes[28].

이온 이동에 미미한 영향을 미쳐 전기적 저항의 증가 폭이 크게 줄었으며 제조된 이온교환막의 내오염성이 우수함을 확인할 수 있었다[28].

Shukla 등은 바나듐 레독스 흐름 전지(vanadium RFB, VRFB)의 강한 산화 환경에서 안정한 AEM을 제조하기 위해 아민 그룹이 풍부한 1,4-diazabicyclo[2,2,2] octane (DABCO) coupling에 의해 긴 알킬 사슬이 그래프팅 된 4차 산화 그래핀(quaternized graphene oxide, QG) 결합 poly(ether sulfone)을 제안하였다[29]. 제조된 AEM은 기능기의 전하로 인해 바나듐 이온의 투과를 효과적으로 억제하였으며 긴 알킬 사슬이 그래프팅 된 QG는 이온 수송을 위한 우수한 상분리 및 적절한 이온 경로를 제공함을 알 수 있었다. 즉, AEM의 이온전도도는 QG의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며 이는 친수성-소수성 상분리로 인해 이온 전도 채널의 형성이 잘 이루어졌기 때문으로 사료된다. 제조된 AEM은 단일 셀 VRFB 실험에서 1.68~0.75 V 범위의 전압에서 60 mA/cm²일 때 쿨롱 효율은 98.06%, 에너지 효율은 76.4%로 Nafion 117보다 우수한 성능을 보였다[29].

한편, Chu 등은 음이온교환막 연료전지(anion-exchange membrane fuel cell, AEMFC) 공정에서 우수한 수산화 이온 전도성과 알칼리 안정성을 갖는 새로운 복합 AEM을 제조하기 위해 4차 암모늄으로 기능화된 GO

(Q-GO)와 랜덤 공중합체인 (3-aminopropyl)triethoxysilane-co-(3-bromopropyl)trimethyl ammonium bromide (APTS-co-PTMA)를 4차화된 폴리 아릴렌 에테르 (quaternized poly(arylene ether), QPAE)에 도입하였다 [30]. 기능화된 GO는 잘 연결된 이온 채널의 형성으로 인해 1 wt% 미만의 매우 낮은 함량에서도 이온전도도를 향상시키는 것으로 보고되었기 때문에 1 wt% 미만으로 함량을 조절하여 복합 AEM을 제조하였다. 이온 전도도는 GO-(APTS-co-PTMA)의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는데 이는 고분자 매트릭스 내에 무기 나노필러를 도입하면 이온 도메인 간의 상호 연결이 촉진되어 효율적인 이온 전달이 가능해지기 때문이다. 그러나 높은 함량으로 로딩되면 나노필러가 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산되지 못하기 때문에 GO-(APTS-co-PTMA)가 0.7 wt%를 초과하면 막의 이온전도도가 감소하였다. 일반적으로 4차 암모늄 (quaternary ammonium, QA) 그룹은 OH⁻ 이온의 공격에 의한 Hofmann 제거 및 친핵성 치환으로 인해 염기성 조건에서 분해되는 경향이 있으며, 이는 막의 이온전도도 및 IEC의 감소를 초래하는 것으로 알려져 있다. 막의 알칼리 안정성을 확인하기 위해 AEM을 80°C에서 20일 동안 2 M KOH 용액에 담근 후 이온전도도와 IEC의 변화를 확인하였을 때 QPAE만으로 이루어진 AEM은 이온전도도가 초기값 대비 70%로, 그리고 IEC

는 30%가 감소한 반면, 복합 AEM은 초기 이온전도도의 75% 이상을 유지하였고 IEC는 초기값 대비 17.7% 감소함으로써 GO-(APTS-co-PTMA)의 도입이 고분자 사슬과 QA 기를 친핵성 공격으로부터 보호할 수 있다는 것을 확인하였다. 결과적으로 복합 AEM의 연료전지 성능은 기존에 보고된 연료전지 결과와 비교하여 경쟁력이 있는 출력 밀도 수치를 나타내었다[30].

2.2. 금속계 나노물질의 응용

금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)는 단단하고 규칙적이며 다공성이 높기 때문에 이온 및 분자를 크기에 따라 체거름 할 수 있지만 정전기적인 screening 능력은 부족하다. 이러한 한계점을 보완하기 위해 MOF는 이온교환막과 결합하여 사용되었다[31]. Bisht 등은 메탄올을 연료로 사용한 PEMFC를 위하여 SiO₂, sulfonated SiO₂ (S-SiO₂) 및 MOF-5를 SPEEK에 혼합하여 도입한 복합 CEM을 제조하였다[32]. 메탄올을 연료로 사용한 PEMFC 공정에서 막을 통한 메탄올의 투과도는 연료전지의 성능을 결정하는 중요한 인자이다. 본 연구에서 제조한 복합 CEM 중 SPEEK/S-SiO₂/MOF-5 막이 가장 낮은 메탄올 투과도 및 가장 우수한 이온전도도를 나타내었다. 이는 MOF-5의 Zn 원자와 H₃O⁺ 이온 간의 수소 결합과 더불어 다공성 구조의 MOF-5가 메탄올 분자보다 작은 기공을 갖고 있기 때문이다[32].

Han 등은 1가 이온 투과선택성을 향상시키기 위해 CEM을 기반으로 하여 *in-situ* 성장법과 자가치유 효과를 결합한 계면 합성 방법을 제안하였다[33]. Fig. 3에 상기 막의 제조 과정을 도시하였다. 기저막인 CEM을 도파민과 아연 이온 용액에 침지하면 zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8)의 금속 클러스터인 아연이 막 내부에 흡착되고 핵생성 부위인 도파민에 의해 기저막 표면에 고정된다. 이후 dimethylimidazole (Hmim) 용액으로 막을 옮기면 막 내부에 흡수되었던 아연 이온이 천천히 방출되면서 Hmim과 계면 반응을 하고 ZIF-8 결정을 생성하게 되고 이러한 방법을 통해 얇고 결합이 없는 ZIF-8 층을 이온교환막에 도입할 수 있다. 또한 계면 반응을 통해 ZIF-8 층은 기존 ZIF-8 전구체 용액에서 추가로 성장할 수 있으며 그 결과 1가 이온 투과선택성이 7.96인 CEM이 제조되었다. 또한 제조된 CEM의 Na⁺ 플럭스는 $7.58 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{s}$ 로 기존 CEM보다 약 1.7배 향상되었다. 수화된 이온은 전기장 하에 정

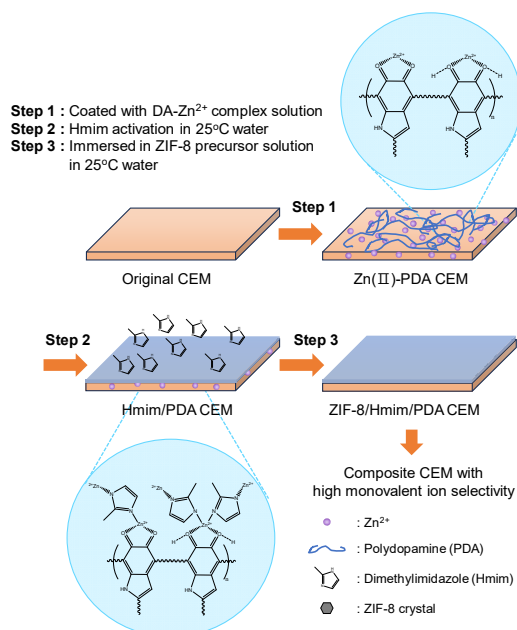


Fig. 3. Schematic illustration of synthesis process for ZIF-8/Hmim/PDA CEM[33].

전기적 반발력 및 인력으로 방향성을 가지며 이동한다. 이때 양이온은 CEM을 통과하는 동안 입체 장애와 Donnan exclusion의 영향을 받게 되는데 수화 반경이 작거나 수화 에너지가 낮은 양이온은 CEM의 이온 이동 채널을 통해 더 쉽게 탈수된다. 양이온이 ZIF-8을 통과하기 위해서 여러 번의 탈수와 수화 과정을 거쳐야 하는데 ZIF-8의 독특한 서브 나노 기공 구조를 고려할 때, ZIF-8/Hmim/PDA 양이온교환막의 높은 이온 선택성은 주로 부분적으로 탈수된 양이온의 직경의 미세한 차이를 기반으로 두고 있다[33]. 제조된 CEM은 ED 및 RED에 적용되어 우수한 성능을 나타낼 것으로 기대된다.

Mxene은 뛰어난 유연성, 친수성, 높은 전도성 등 다양한 특성으로 인해 최근 멤브레인을 이용한 분리공정에서 주목받고 있는 새로운 유형의 2D 나노물질이다 [34,35]. Jang 등은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 건물의 콘크리트 구조에서 영감을 받아 나노구조를 공학적으로 적용하고 신소재를 도입한 Nafion@MXene/Cellulose Acetate (CA) 복합 CEM (NMC)을 개발하고 이를 RED에 적용하였다[36]. 복합 CEM은 MXene/CA를 전기방사(electrospinning) 하여 뼈대로 사용하였고 여기에 Nafion 이오노머를 충전하는 방식으로 제조하였다. 즉, 이온교환막의 두께가 얇아지면 쉽게 물리적으로 손상이 될 수 있으므로 콘크리트 구조를 모사한 이온교환막

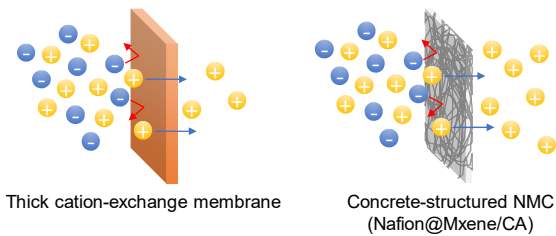


Fig. 4. Schematic illustration of thick CEM and concrete-structured NMC CEM[36].

을 제작하였다. 콘크리트 구조의 NMC는 나노섬유, 주조된 Nafion 및 적층형 NMC보다 우수한 기계적 안정성을 나타내었으며 MXene는 이온교환막의 제타 전위를 향상시켰다. 콘크리트 구조의 NMC는 함유율 18.7%, 전기저항 $1.62 \Omega \cdot \text{cm}^2$, IEC 1.33 meq./g 및 이온 투과선택도 99.2% 등 우수한 물리적 및 전기화학적 특성을 나타내었다. 또한 콘크리트 구조의 NMC CEM을 RED에 적용한 경우 OCV는 2.77 V, 출력밀도는 2.30 W/m^2 로 주조된 Nafion, 적층형 NMC, 상용 CEM에 비해 우수한 결과를 보였다.

제올라이트(zeolite)는 기공 크기가 3~7 Å인 미세 다공성 결정질 알루미늄 규산염이며 규칙적인 구조, 높은 표면적, 작은 분자(분자체)의 선택적 흡착 및 이온 교환 특성을 갖기 때문에 이온교환막의 첨가제로 널리 사용된다[37]. Dai 등은 Zeolite Socony Mobil-35 (ZSM-35) 플레이크의 얇은 층을 *in-situ* 계면중합을 통해 poly(ether sulfone)/SPEEK (PES/SPEEK) 다공성 기판

위에 고정하여 VRFB에서 수화된 바나듐과 양성자를 완벽하게 분리할 수 있는 제올라이트 복합막(zeolite composite membrane, ZCM)을 제조하였다[38]. 본 연구에서는 안정성이 높은 ZCM을 제조하기 위해 다양한 방법을 제시했는데 이 중 계면중합이 고분자 기능층에 나노입자를 첨가하는 박막 나노복합체를 제조하는 효율적인 방법임을 입증하였다. 그러나 계면중합은 일반적으로 기판 표면에 매우 적은 양의 제올라이트가 생성되기 때문에 페닐렌다이아민 함침, 제올라이트 흡착, 계면중합 3단계에 걸쳐서 진행하였다. 제올라이트의 바인더로는 폴리아미드를 사용하였다. 일련의 막 제조 과정은 Fig. 5에 정리하여 나타내었다. VRFB에서 바나듐에 대한 양성자 선택성은 바나듐의 투과도를 통해 계산할 수 있는데 제조 막 모두 상용막인 Nafion 115보다 낮은 바나듐 투과율을 나타내었다. 이러한 결과는 ZSM-35가 바나듐 이온보다 작고 양성자보다 큰 균일한 크기의 채널을 갖고 있어 바나듐 이온의 침투를 효과적으로 억제할 수 있기 때문이다. 또한 폴리아미드의 비중이 큰 ZCM (M1, 0.02 wt/v% ZSM-35)도 낮은 바나듐 투과율을 보임으로써 폴리아미드 또한 바나듐의 투과에 대한 저항성이 우수함을 확인하였다. ZSM-35를 적당량 첨가한 ZCM은 낮은 저항을 가지며 VRFB에서 높은 양성자 전도성을 통해 높은 전압 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대되었다. VRFB 테스트를 수행한 결과, 바나듐 투과율과 전기저항이 낮은 ZCM이 가장 우수한 쿨롱 효율과 전압 효율을 나타냄을 확인하였다[38].

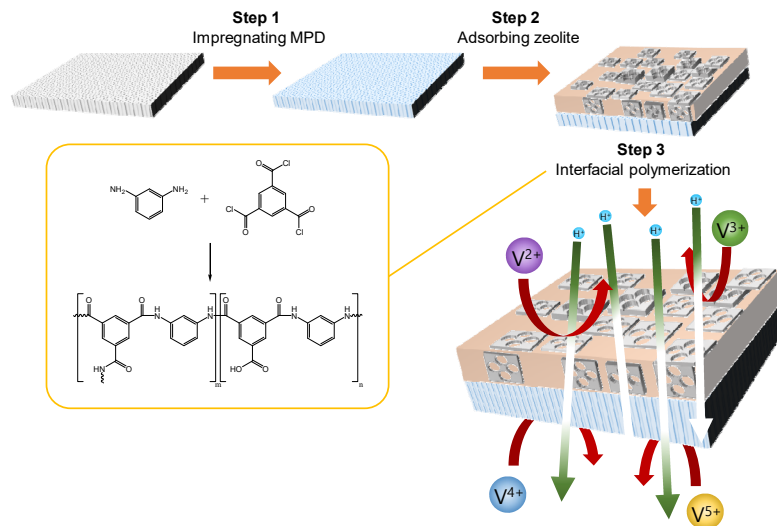


Fig. 5. Schematic illustration of membrane design of zeolite composite CEM and reaction of interfacial polymerization[38].

페로브스카이트(perovskite) 나노입자는 높은 열적, 기계적, 화학적 안정성을 가지고 있으며 양성자 전도성은 200~1200°C의 온도 범위에서 보고되고 있다. Hooshyari 등은 고온의 PEMFC에서 안정한 CEM을 개발하기 위해 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCYb)이 도핑된 페로브스카이트 나노입자를 결합하여 제조된 sulfonated polyimide (SPI)와 polybenzimidazole (PBI)로 구성된 새로운 나노복합막을 제조하였다[39]. PBI의 양성자 전도성은 산을 첨가함으로써 유의미하게 향상될 수 있으며 그 중 인산은 수소 결합 네트워크 구축에 대한 좋은 잠재력을 가지고 있기 때문에 인산 도핑 수준도 조절하였다. PBI-SPI-SCYb 나노복합체 블렌드 막의 양성자 전도성과 인산 도핑 수준은 SCYb가 도핑된 페로브스카이트 나노입자의 산소 결손에서 SPI의 $-\text{SO}_3\text{H}$ 그룹과 티아졸(thiazole) 고리와 PBI의 N-H 그룹의 상호 작용으로 인해 향상되었다. 또한 SCYb 도핑된 페로브스카이트 나노입자에서 Ce^{4+} 를 Yb^{3+} 로 대체하면 산소 결손이 생성되고 양성자와 양이온 사이의 Columbic 반발력이 감소한다. 단량체 단위당 인산 14 mol의 최고 인산 도핑 수준에서 나노복합체 블렌드 막은 180°C 및 8%

상대 습도에서 131 mS/cm의 양성자 전도도를 나타냈다. PEMFC 실험에서 0.5 V, 8% RH 및 180°C일 때 PBI-SPI 혼합막(SPI/PBI: 25 wt%)의 전력 밀도는 0.31 W/cm²이었으며 SCYb를 도입한 나노복합막(SPI/PBI: 25 wt% 및 SCYb: 7 wt%)으로 실험하였을 때 전력 밀도는 0.59 W/cm²로 향상되었다[39].

Table 1에 본 총설에서 다른 다양한 나노물질을 이용하여 이온교환막의 성능을 향상한 연구 결과를 정리하였다. 적용 공정과 측정 조건 등이 달라 연구 결과들을 상대 비교하기에는 어려움이 있으나 나노물질을 이용하여 이온교환막의 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

3. 결 론

본 총설에서는 다양한 전기막 공정에 응용하기 위해 나노물질을 이용하여 이온교환막의 성능을 향상시킨 최신 연구 동향을 정리하여 보고하였다. 특히 이온교환막 성능 향상을 위한 나노물질을 탄소계와 금속계로 나

Table 1. Performance Parameter of Ion-Exchange Membranes Using Nanomaterials Reported in the Literatures

Nanomaterials	Samples	Measuring condition	Conductivity (mS/cm)	Applied process	Performance parameter	Performance	Ref.
UGNF	SPEEK (Bare)	90°C,	85.3	PEMFC	Power density (mW/cm ²)	0.362	[22]
	SPEEK/1.0 wt% SO ₃ H-UGNF	100% RH	161.2			0.673	
CNT	ImPEEK (Bare)	70°C,	80	AEMFC	Power density (mW/cm ²)	50.36	[27]
	ImPEEK/IL-B@CNT-6	100% RH	134.52			80.59	
GO	PVC substrate (PR) (Bare)	RT,	13.8 Ω cm ²		Selectivity $P_{Mg^{2+}}^{Na^+}$	< 1.5	[28]
	PR/CS/PAA-(S-f-GO)/CS-2	0.5 M NaCl	12.0 Ω cm ²			6.0	
GO	PS-DG (Bare)	DI water, in-plane	28.5	VRFB	CE/VE/EE (%)	< 95/ < 78 / < 75	[29]
	PS-DTQG-5		60.6			98.1/78.0/76.4	
GO	QPAE (Bare)	90°C,	55.1	AEMFC	Power density (mW/cm ²)	69.3	[30]
	QPAE/GO-(APTS-co-PTMA) 0.7 wt%	100% RH	114.2			135.8	
SiO ₂ ,MOF	SPEEK (Bare)	30°C,	< 3	PEMFC			[32]
	SPEEK/S-SiO ₂ /MOF-5	0.5M H ₂ SO ₄	3.69				
MOF (ZIF-8)	Commercial CEM (Bare)				Selectivity $P_{Mg^{2+}}^{Na^+}$	< 1	[33]
	ZIF-8/Hmim/PDA CEM					7.96	
Mxene	CA (Bare)	100% RH	< 1	RED	Power density (W/m ²)	1.66	[36]
	NMC		12.7			2.30	
Zeolite (ZSM-35)	PES/SPEEK (Bare)	3 M H ₂ SO ₄		VRFB	CE/VE/EE (%)	61.4/92.5/56.8	[38]
	PES/SPEEK/ZSM-35 0.2 wt%						
Perovskite	PPBI-SPI ₂₅ (Bare)	150°C,	103	PEMFC	Power density (W/cm ²)	0.31	[39]
	PPBI-SPI ₂₅ -SCYb ₇	8% RH	131			0.59	

누어서 내용을 정리하였다. 본 총설에서 다룬 탄소계 및 금속 기반의 나노물질들은 다양한 방법을 통해 이온교환막에 도입될 수 있음을 알 수 있다. 특히 무기 나노물질이 가지고 있는 고유의 특성들을 잘 이용하면 고분자 기반의 이온교환막이 가지고 있는 성능적인 한계를 넘어서는데 핵심적인 역할을 할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 이온교환 고분자와 나노물질 간의 상호작용을 잘 이해하고 최적화함으로써 다양한 전기막 공정에서 요구하는 특정 이온에 대한 투과선택성 및 높은 이온전도도를 동시에 달성할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 2022년도 상명대학교 교내연구과제 지원을 받아 수행되었음(2022-A000-0335).

Reference

1. J. Kim, S. Kim, and R. Kwak, "Controlling ion transport with pattern structures on ion exchange membranes in electrodialysis", *Desalination*, **499**, 114801 (2021).
2. R. A. Tufa, T. Pierrat, J. Hnat, E. Fontananova, M. Paidar, D. Chanda, E. Curcio, G. di Profio, and K. Bouzek, "Salinity gradient power reverse electrodialysis: Cation exchange membrane design based on polypyrrole-chitosan composites for enhanced monovalent selectivity", *Chem. Eng. J.*, **380**, 122461 (2020).
3. T. Wang, S. J. Moon, D. Hwang, H. Park, J. Lee, S. Kim, Y. M. Lee, and S. Kim, "Selective ion transport for a vanadium redox flow battery (VRFB) in nano-crack regulated proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **583**, 16 (2019).
4. H. Adabi, A. Shakouri, N. Ul Hassan, J. R. Varcoe, B. Zulevi, A. Serov, J. R. Regalbutto, and W. E. Mustain, "High-performing commercial Fe-N-C cathode electrocatalyst for anion-exchange membrane fuel cells", *Nature Energy*, **6**, 834 (2021).
5. B. G. Shah, V. K. Shahi, S. K. Thampy, R. Rangarajan, and P. K. Ghosh, "Comparative studies on performance of interpolymer and heterogeneous ion-exchange membranes for water desalination by electrodialysis", *Desalination*, **172**, 257 (2005).
6. R. McNair, L. Cseri, G. Szekely, and R. Dryfe, "Asymmetric membrane capacitive deionization using anion-exchange membranes based on quaternized polymer blends", *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 2946 (2020).
7. I. Stenina, D. Golubenko, V. Nikonenko, and A. Yaroslavtsev, "Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: Relationship with the structure and methods for its improvement", *Int. J. Mol. Sci.*, **21**, 5517 (2020).
8. H. Fan and N. Y. Yip, "Elucidating conductivity-permselectivity tradeoffs in electrodialysis and reverse electrodialysis by structure-property analysis of ion-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **573**, 668 (2019).
9. T. Luo, S. Abdu, and M. Wessling, "Selectivity of ion exchange membranes: A review", *J. Membr. Sci.*, **555**, 429 (2018).
10. R. Takagi, M. Vasselbehagh, and H. Matsuyama, "Theoretical study of the permselectivity of an anion exchange membrane in electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **470**, 486 (2014).
11. M. N. Z. Abidin, M. M. Nasef, and J. Veerman, "Towards the development of new generation of ion exchange membranes for reverse electrodialysis: A review", *Desalination*, **537**, 115854 (2022).
12. N. U. Afsar, M. A. Shehzad, M. Irfan, K. Emmanuel, F. Sheng, T. Xu, X. Ren, L. Ge, and T. Xu, "Cation exchange membrane integrated with cationic and anionic layers for selective ion separation via electrodialysis", *Desalination*, **458**, 25 (2019).
13. L. Dammak, J. Fouilloux, M. Bdiri, C. Larchet, E. Renard, L. Baklouti, V. Sarapulova, A. Kozmai, and N. Pismenskaya, "A review on ion-exchange membrane fouling during the electrodialysis process in the food industry, part 1: Types, effects, characterization methods, fouling mechanisms and

- interactions”, *Membranes*, **11**, 789 (2021).
14. S. Mehdizadeh, Y. Kakihana, T. Abo, Q. Yuan, and M. Higa, “Power generation performance of a pilot-scale reverse electro dialysis using monovalent selective ion-exchange membranes”, *Membranes*, **11**, 27 (2021).
 15. Y. Huang, H. Fan, and N. Y. Yip, “Influence of electrolyte on concentration-induced conductivity-permeability tradeoff of ion-exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **668**, 121184 (2023).
 16. I. A. Stenina and A. B. Yaroslavtsev, “Ionic mobility in ion-exchange membranes”, *Membranes*, **11**, 198 (2021).
 17. P. Zuo, Y. Li, A. Wang, R. Tan, Y. Liu, X. Liang, F. Sheng, G. Tang, L. Ge, and L. Wu, “Sulfonated microporous polymer membranes with fast and selective ion transport for electrochemical energy conversion and storage”, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **59**, 9564 (2020).
 18. S. Zhai, X. Jia, Z. Lu, Y. Ai, X. Liu, J. Lin, S. He, Q. Wang, and L. Chen, “Highly ion selective composite proton exchange membranes for vanadium redox flow batteries by the incorporation of UiO-66-NH₂ threaded with ion conducting polymers”, *J. Membr. Sci.*, **662**, 121003 (2022).
 19. D. J. Kim and S. Y. Nam, “Research trend of polymeric ion-exchange membrane for vanadium redox flow battery”, *Membr. J.*, **22**, 285 (2012).
 20. G. Das, J. Choi, P. K. T. Nguyen, D. Kim, and Y. S. Yoon, “Anion exchange membranes for fuel cell application: a review”, *Polymers*, **14**, 1197 (2022).
 21. J. Sheng, A. Mukhopadhyay, W. Wang, and H. Zhu, “Recent advances in the selective membrane for aqueous redox flow batteries”, *Mater. Today Nano*, **7**, 100044 (2019).
 22. A. R. Kim, M. Vinothkannan, S. Ramakrishnan, B. Park, M. Han, and D. J. Yoo, “Enhanced electrochemical performance and long-term durability of composite membranes through a binary interface with sulfonated unzipped graphite nanofibers for polymer electrolyte fuel cells operating under low relative humidity”, *Appl. Surf. Sci.*, **593**, 153407 (2022).
 23. M. Vinothkannan, R. Kannan, A. R. Kim, G. G. Kumar, K. S. Nahm, and D. J. Yoo, “Facile enhancement in proton conductivity of sulfonated poly (ether ether ketone) using functionalized graphene oxide-synthesis, characterization, and application towards proton exchange membrane fuel cells”, *Colloid Polym. Sci.*, **294**, 1197 (2016).
 24. D. Zhang, S. Xu, R. Wan, Y. Yang, and R. He, “Functionalized graphene oxide cross-linked poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)-based anion exchange membranes with superior ionic conductivity”, *J. Power Sources*, **517**, 230720 (2022).
 25. Y. N. Yusoff, K. S. Loh, W. Y. Wong, W. R. W. Daud, and T. K. Lee, “Sulfonated graphene oxide as an inorganic filler in promoting the properties of a polybenzimidazole membrane as a high temperature proton exchange membrane”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 27510 (2020).
 26. P. Goel, E. Bhuvanesh, P. Mandal, V. K. Shahi, A. Bandyopadhyay, and S. Chattopadhyay, “Di-quaternized graphene oxide based multi-cationic cross-linked monovalent selective anion exchange membrane for electro dialysis”, *Sep. Purif. Technol.*, **276**, 119361 (2021).
 27. M. Qiu, B. Zhang, H. Wu, L. Cao, X. He, Y. Li, J. Li, M. Xu, and Z. Jiang, “Preparation of anion exchange membrane with enhanced conductivity and alkaline stability by incorporating ionic liquid modified carbon nanotubes”, *J. Membr. Sci.*, **573**, 1 (2019).
 28. E. Jashni, S. M. Hosseini, M. Shabanian, and M. Sadrzadeh, “Silane functionalized graphene oxide-bound polyelectrolyte layers for producing monovalent cation permselective membranes”, *Sep. Purif. Technol.*, **278**, 119583 (2021).
 29. G. Shukla and V. K. Shahi, “Amine functionalized graphene oxide containing C16 chain grafted with poly (ether sulfone) by DABCO coupling: Anion exchange membrane for vanadium redox flow battery”, *J. Membr. Sci.*, **575**, 109 (2019).
 30. J. Y. Chu, K. H. Lee, A. R. Kim, and D. J. Yoo,

- “Improved electrochemical performance of composite anion exchange membranes for fuel cells through cross linking of the polymer chain with functionalized graphene oxide”, *J. Membr. Sci.*, **611**, 118385 (2020).
31. L. Gao, K. Chan, C. V. Li, L. Xie, and J. F. Olorunyomi, “Highly selective transport of alkali metal ions by nanochannels of polyelectrolyte threaded MIL-53 metal organic framework”, *Nano Lett.*, **19**, 4990 (2019).
32. S. Bisht, S. Balaguru, S. K. Ramachandran, A. Gangasalam, and J. Kweon, “Proton exchange composite membranes comprising SiO₂, sulfonated SiO₂, and metal-organic frameworks loaded in SPEEK polymer for fuel cell applications”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50530 (2021).
33. B. Han, Z. Sun, H. Jiang, X. Sun, J. Ma, M. He, and W. Zhang, “Thin and defect-free ZIF-8 layer assisted enhancement of the monovalent perm-selectivity for cation exchange membrane”, *Desalination*, **529**, 115637 (2022).
34. L. Huang, L. Ding, and H. Wang, “MXene-based membranes for separation applications”, *Small Science*, **1**, 2100013 (2021).
35. J. Li, X. Li, and B. Van der Bruggen, “An MXene-based membrane for molecular separation”, *Environ. Sci.: Nano*, **7**, 1289 (2020).
36. J. Jang, Y. Kang, K. Kim, S. Kim, M. Son, S. Chee, and I. S. Kim, “Concrete-structured Nafion@MXene/Cellulose acetate cation exchange membrane for reverse electrodialysis”, *J. Membr. Sci.*, **646**, 120239 (2022).
37. Z. Yuan, X. Zhu, M. Li, W. Lu, X. Li, and H. Zhang, “A highly ion-selective zeolite flake layer on porous membranes for flow battery applications”, *Angew. Chem.*, **128**, 3110 (2016).
38. Q. Dai, W. Lu, Y. Zhao, H. Zhang, X. Zhu, and X. Li, “Advanced scalable zeolite “ions-sieving” composite membranes with high selectivity”, *J. Membr. Sci.*, **595**, 117569 (2020).
39. K. Hooshyari, H. Rezaia, V. Vatanpour, P. Salarizadeh, M. B. Askari, H. Beydaghi, and M. Enhessari, “High temperature membranes based on PBI/sulfonated polyimide and doped-perovskite nanoparticles for PEM fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, **612**, 118436 (2020).