

## 중수 농축을 위한 정삼투 기술

박철호\*,† · 조성배\*\* · 최옥\*\*\*

\*한국에너지기술연구원 제주글로벌연구센터, \*\*OCI Carbon/Performance Chemical 사업팀,  
\*\*\*인천대학교 기초과학연구센터  
(2023년 2월 28일 접수, 2023년 3월 13일 수정, 2023년 4월 17일 채택)

### Forward Osmosis Technology for Concentrating the Heavy Water

Chul Ho Park\*,†, Seong Bae Cho\*\*, and Ook Choi\*\*\*

\*Jeju Global Research Center, Korea Institute of Energy Research, Jeju 63357, Korea

\*\*OCI Carbon/Performance, Seoul 04532, Korea

\*\*\*Research Institute of Basic Sciences, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

(Received February 28, 2023, Revised March 13, 2023, Accepted April 14, 2023)

**요약:** 중수는 경수와 다른 물리화학적 특징으로 다양한 생물화학적 변화를 유도할 수 있다. 기존 분리공정의 단점인 에너지소비량을 줄이고자 전기방사 폴리아마이드 분리막을 이용하여 정삼투공정을 이용하였다. 유도용액으로 NaCl과 인산을 사용하였다. 중수농도를 정량화하기 위해 FT-IR 분광법을 활용하였다. 인산과 수소/중수소의 특별한 상호작용력을 분광학적으로 확인하였으며, 정삼투공정으로 농축이 가능할 수 있다는 것을 관찰하였다.

**Abstract:** Heavy water (D<sub>2</sub>O) can induce various biochemical changes in comparison with light water (H<sub>2</sub>O). In order to reduce excessive energy consumption, which is a disadvantage of the existing separation process, we conduct the forward osmosis with electrospun polyamide membranes. NaCl and phosphoric acid were used as draw solutions. FT-IR spectroscopy was used to quantify the concentration of heavy water. It was observed that phosphoric acid could concentrate heavy water through a forward osmosis process and its special interaction with hydrogen/deuterium (H/D) was spectrophotometrically confirmed.

**Keywords:** heavy water, forward osmosis, phosphoric acid, separation, concentration

#### 1. 서론

섭취하는 물속에 다른 형태의 물이 존재하는 사실에 대해 일반인들은 알고 있을까? 화학을 배운 분들은 자연계속에는 동위원소가 존재하고 이러한 동위원소들은 안정적 화학원소와 다른 성질을 보인다는 것을 알고 있다. 그럼에도 불구하고, 우리는 물속에 존재하는 동위원소들에 대해서는 일상 속에서 인지하지 못하는 것일까? 바로 동위원소들의 함유량(평균 150 ppm)이 매우 낮기 때문이다[1]. 하지만, 천문, 기후, 대기 등에서는 물의

동위원소를 분석하여 다양한 지구 및 우주의 변화하는 일들을 이해하는 데 활용되고 있다[2].

최근 들어 미국 및 선진국들을 중심으로 수소의 동위원소인 중수소(deuterium)가 치환된 중수(heavy water)의 다양한 생물학적 차이들에 대한 관심이 증가하고 있다[3]. 미국 과학자이자 노벨상 수상자인 해롤드 유리(Harold Urey)는 1931년 중수소를 최초로 발견하였다[4]. Urey의 멘토인 Gilbert Newton Lewis는 1933년에 전기 분해에 의해 순수한 중수 샘플을 분리하는 데 성공하였다[5]. 일반 물(H<sub>2</sub>O, 경수)과 다르게 중수(D<sub>2</sub>O)의 경우

†Corresponding author(e-mail: [chpark@kier.re.kr](mailto:chpark@kier.re.kr); <http://orcid.org/0000-0001-6676-5549>)

생물학적 독성이 있는 것으로 보고되고 있다. 쥐, 개를 대상으로 한 실험에서 물속에 중수 함유량이 25%가 되면 불임(sterility)이 발생하고, 90% 이상이 되면 죽을 수 있다고 한다[6]. 최근 deuterium depleted water (DDW, 25~125 ppm)을 암환자에게 주입하게 되면 생존율이 올라간다는 사실도 보고되었다[7] 이렇듯 일상 속에서 인지하지 못한 중수가 생물학적으로 매우 중요한 의미를 가지고 있다. 시장 판매 가격을 보면 고가의 생수는 1 L에 3,000원 정도 하지만, 중수는 약 1,000,000만원, 중수가 없는 경수(DDW)는 이보다 3배 비싼 3,000,000원에 판매되고 있다. 유럽에서는 DDW를 쉽게 구입할 수 있으며, 이러한 현상은 곧 아시아 국가로 확대될 것이다.

경수와 중수를 분리할 수 있는 기술은 1950년대 전후 2차 세계대전 중 원자력 발전소 및 핵폭탄 제조를 위해 분리 정제되었다. 대표적인 기술로 화학적 치환기술인 Girdler Sulfide Exchange 방법, Ammonia-based 방법이 개발되었고, 현재까지도 사용되고 있다. 하지만 가스의 독성/부식성, 에너지 과다 소비로 일반 시장경제 가치 속에 들어오기에는 가격경쟁력이 낮다. 따라서 현재는 특수 고부가가치 상품과 의학분야에서 활용되고 있다[8].

기존 공정은 대부분 중수를 농축하기 위한 공정으로 앞선 화학적 치환기술, 증류기술, 수전해 기술, 수소/중수소 분리기술의 단계를 거쳐 99.5% 순도 중수를 생산한다. 이때 1 kg의 중수를 생산하기 위해 에너지는 약 8.5 MWhw 정도 투입된다. 전체적인 공정에서 보게 되면, 초기 자연수(0.015%)에서 5%까지 농축하는 데 들어가는 에너지가 전체 소비에너지의 90% 이상을 차지한다. 이러한 과다 에너지 소비 공정에도 불구하고, 아직까지 이를 대체할 수 있는 기술들이 거의 연구되어지지 않고 있다가 최근 electrochemical pump[9]와 MOF (metal-organic frameworks)[10]를 이용한 신기술들이 소개되었다. 하지만 소비에너지 측면에서 혁신적인 기술은 아직 없는 게 사실이다.

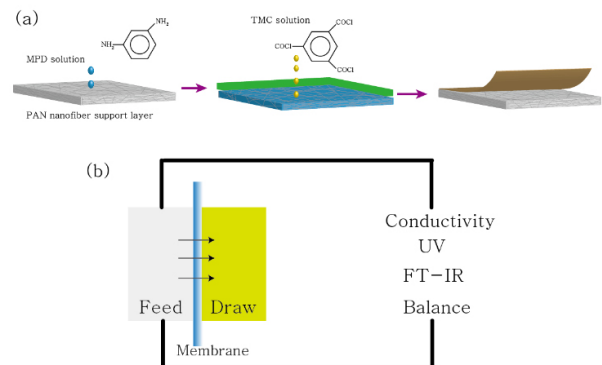
중수와 경수는 물리화학적 특징들이 매우 유사하기 때문에 이들을 분리하는 것은 쉽지 않다. 하지만 완전히 유사하지 않기 때문에, 이들 간의 특성 차이점을 극대화한다면 조금 더 쉽게 분리할 수 있을 것이다. 다양한 기술 중에 본 연구에서는 정삼투공정을 적용해보았다. 정삼투공정은 자발적인 삼투공정으로 물이 유도용액으로 넘어가게 된다. 즉 소비에너지는 펌프에너지정도만 소비되어, 기존 공정에 비해 혁신적인 공정이 될

수 있다. 따라서 정삼투공정이 중수를 농축할 수 있는 지에 대한 가정을 검증하고자 본 연구를 진행하였다.

## 2. 실험

정삼투 분리막을 위한 지지층은 전기방사방법을 통해 제작하였다[11]. 먼저 PAN (polyacrylonitrile)는 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. 고분자를 녹이기 위한 유기용매인 다이메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF)는 대정화학에서 구매하였다. PAN을 DMF에 30 wt%로 준비한 후 80 °C에서 하루 정도 교반 후 상온에서 진공펌프를 이용하여 탈포하였다. 전기방사는 18 gauge SUS 노즐을 통해 1 mL/min의 용출속도(NanoNC, Korea)로 PAN 용액을 토출하였으며, 20 kV 고전압(NanoNC, Korea)을 노즐에 인가한 후 회전 드럼(100 rpm)에 나노섬유 부직포를 형성시켰다. 만들어진 나노섬유 부직포는 공용매 후처리 방법을 통해 섬유 간 결합력을 증가시킨 후 지지층으로 사용하였다[11].

계면중합을 위해 MPD (m-phenylenediamine) 및 TMC (trimesoyl chloride), n-hexane의 시약을 Sigma-Aldrich에서 구매하였다. MPD는 증류수에 4 wt%로, TMC는 n-hexane에 0.4 wt%로 준비하였다. Fig. 1(a)에서 보듯이, 먼저 MPD 수용액을 나노섬유 지지층에 적신 후 10분 경과 후 과량의 MPD 용액을 고무롤러로 제거 후 TMC 용액을 부은 후 30분 동안 계면중합했다. 이후 표면에 남아있는 미반응 TMC를 n-hexane을 통해 깨끗이 세척한 후 80 °C 오븐에서 10분 동안 열처리를 했다. 이후 상온에서 증류수를 이용하여 여러 번 세척과정을



**Fig. 1.** (a) Schematic illustration for synthesis forward osmosis membranes, (b) diagram of forward osmosis processes for concentrating heavy water.

통해 미반응 MPD를 제거하였다.

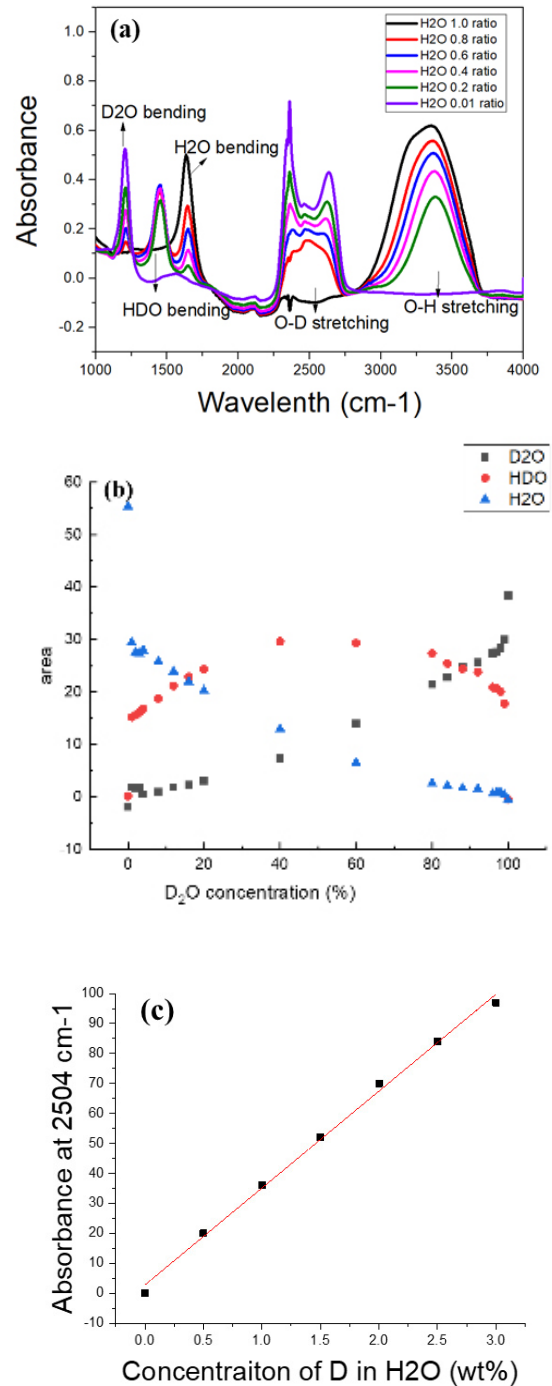
정삼투 공정을 수행하기 위해 Fig. 1(b)에서처럼 자체적으로 제작된 실험장치를 이용하였다. 각각의 reservoir의 부피는 동일하게 35 mL로 고정하였다. 유효 막의 직경은 3 cm였다. 물투과량은 전자저울을 이용하여 측정하였으며, 염투과량은 전도도계(Mettler Toledo)를 통해 측정하였다. D<sub>2</sub>O의 농도변화는 FT-IR (Perkin-Elmer Spec. Two)을 이용하였으며, 동일 회사에서 제공한 정량프로그램을 활용하였다. 정량 오차를 줄이기 위해 FT-IR 전용 liquid cell을 PIKE사에서 구매하였으며, 두께는 0.02 mm spacer를 사용하였다. 유도용액으로 인산(phosphoric acid) 및 NaCl을 대정화급에서 구매하여 사용하였다. 실험 오차를 줄이기 위해 1 wt% D<sub>2</sub>O 용액을 1 L로 준비하여 사용하였다. D<sub>2</sub>O 99.5%와 DDW는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 모든 유도용액의 농도는 1 M로 맞춰 진행하였다. 준비된 정삼투막의 표면이미지는 24시간 동안 진공오븐에서 건조 후 백금을 약 80 nm 두께로 코팅한 후 Hitachi S4600 scanning electron microscopy 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 토론

D<sub>2</sub>O 농도 정량화 방법 중 일반적으로 mass spectrometry를 사용하지만, 고가이고 관리하기 어려워, 실험실 수준에서는 FT-IR을 활용한다[12]. FT-IR를 이용해 정량분석하기 위해서는 H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O가 항상 평형상태를 이루고 있다는 것을 인지해야 한다. Fig. 2(a)에서 보듯이 stretching 영역에서는 OH와 OD만 있지만, bending 영역에서는 3가지의 형태를 보이게 된다.

Perkin-Elmer사에서 제공하는 정량프로그램을 이용하여, bending 영역에서 준비된 용액의 농도를 바탕으로 그래프를 그려보면 Fig. 2(b)와 같다. HDO의 존재로 인해 선형적인 linear fitting을 구할 수 없다. 하지만, 제한된 농도 영역에서 plotting을 해보면, 이들은 선형적인 관계식을 도출할 수 있다(Fig. 2(c)). 우리는 OD의 stretching 영역인 2504 cm<sup>-1</sup>를 이용하여 정량화했다. 이때의 determination coefficient 값 R<sup>2</sup>은 0.986이었다.

본 실험에서는 정삼투공정이 D<sub>2</sub>O를 농축할 수 있는지에 대한 가설을 검증하기 위한 기초단계의 결과이다. D<sub>2</sub>O는 H<sub>2</sub>O에 비해 self-diffusion coefficient가 18.6% 더 낮다[13]. 또한 D<sub>2</sub>O는 H<sub>2</sub>O에 비해 더 강한 수소결합력을 가지고 있다[14]. 이러한 강한 수소결합력은 생



**Fig. 2.** (a) FT-IR spectra of water with various ratio of D<sub>2</sub>O, (b) Calibration curves of D<sub>2</sub>O, HDO, H<sub>2</sub>O bending spectra, (c) Calibration line of OD stretching (2504 cm<sup>-1</sup>) from 0.5 to 3 wt%.

체조직 내에 있는 Aquaporin water channel과 강한 결합력을 가지기 때문에 D<sub>2</sub>O의 투과도는 H<sub>2</sub>O에 비해 약

21% 낮아진다[15]. 즉 이러한 현상들을 바탕으로 polyamide막에 존재하는 COOH와의 수소결합력의 차이로 D<sub>2</sub>O 농축이 가능할 것이다[11,16]. 최근 연구에서도 D<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>O와 polyamide membrane의 차이를 보이는 연구도 보고되었다[17].

정삼투는 물이 semi-permeable membrane을 통해 넘어가 고농도의 유도용액을 희석시키는 자발적인 공정이다. 여기에서 유도용액의 solute와 D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O 간의 solvation energy 차이가 발생할 수 있다[18]. 왜냐하면 앞선 언급처럼 수소 결합력의 차이를 포함한 전체 Gibbs free energy 차이가 발생하기 때문이다[19,20]. 즉 선택하는 유도물질의 종류를 이용하여 중수/경수 분리 정도를 크게 할 수 있을 것이다[21]. 결과적으로 삼투현상도 차이를 보일 것이다[22,23].

정삼투 분리막 제조에 있어 internal concentration polarization (ICP)을 줄이기 위해 support 구조가 중요하다[11, 24, 25] 다양한 지지층 제조방법 중 전기방사를 통해 제작된 지지층은 높은 기공도와 낮은 tortuosity 때문에 낮은 ICP를 보이게 된다[26-28]. Fig. 3에서 준비된 정삼투 복합막의 SEM 이미지를 보여주고 있다.

이후 활성층(active layer)은 공급수(feed face) 쪽으로 향하게 한 후 1 M NaCl를 유도물질로 이용하여 정삼투 실험을 진행하였다. 물투과량은 30 LMH 염투과율은 8 g/m<sup>2</sup>h를 보였다. 이때 공급수 쪽에 남아 있는 용액을 이용하여 시간에 따른 D<sub>2</sub>O의 농도를 측정하였다. Fig. 4에서 보듯이 시간에 따른 D<sub>2</sub>O의 농도의 차이를 관찰하기 어려웠다. 앞선 가설에서 polyamide 내에 존재하는 COOH와 H/D와의 수소결합력 차이는 존재함에도 불구하고 차이를 보이지 않는 이유는 사용된 분리막이 100% 염을 배제시키지 못하기 때문에, 자발적으로 draw에서 feed 쪽으로 이동한다. 이때 NaCl에 의해 OH 및 OD와의 상호작용력의 차이를 줄이는 현상 때문에 중수 농축 현상을 관찰하기 어려웠을 것이다[29].

그럼 정삼투공정에 사용되는 분리막과 H/D와의 수소결합력 차이에 의한 분리가 되지 않는 것일까? 만약 수소결합력에 의한 차이는 있지만 NaCl의 역투과 과정에서 수소결합력 및 hydration과 같은 차이점을 가지지 않게 했다면?

우리는 수소결합력의 차이점을 조금 확장해서 볼수 있는 유도물질인 인산을 사용해 보았다. 인산을 사용하였을 때, 수투과도는 35 LMH, 염투과율은 1 g/m<sup>2</sup>h이었다. 수투과도는 van't Hoff factor에 의해 삼투압 증가로

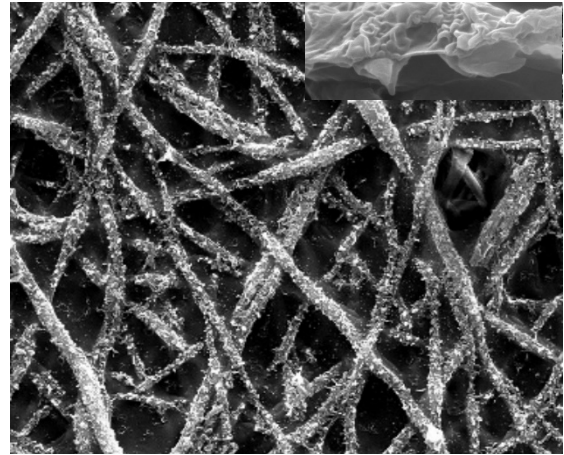


Fig. 3. SEM images of electrospun nanofiber polyamide composite membrane (scale bar : 1  $\mu$ m).

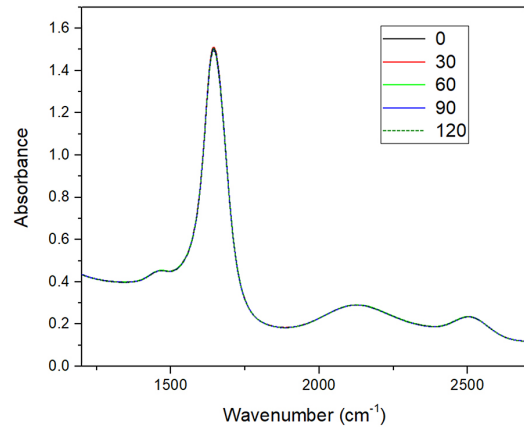
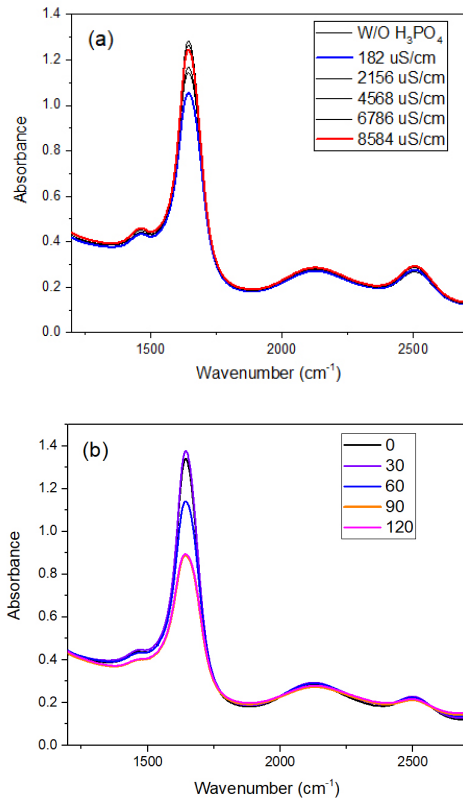


Fig. 4. FT-IR spectra of feed solutions at various times with 1 M NaCl draw solutions (unit: minute).

NaCl에 비해 증가하였을 것이다. 반면 염투과율은 분자 크기와 이온화도 차이에 의해 NaCl에 비해 감소했다. Fig. 5(a)에서는 1 wt% D<sub>2</sub>O에 인산을 조금씩 첨가하면서 측정된 FT-IR spectra이다. Fig.에서 보듯이, 인산과 H/D와의 수소결합력의 변화에 의해 H<sub>2</sub>O bending peak은 감소하였다가 농도가 진해질수록 다시 첨가하지 않은 상태와 동일한 상태로 돌아가는 것을 알 수 있다. OD stretching peak을 보면, 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 인산과 H/D와 특별한 상호작용력을 가지고 있을 것이다[30]. 이를 유도용액으로 사용하였을 경우, Fig. 5(b)에서 보듯이 H<sub>2</sub>O bending peak은 90분 후에 intensity가 40% 이상 감소하는 것을 알 수 있다. 이때의 공급수의 전도도는 3251 uS/cm였다. 즉, 유사한 농도영역에서 정삼투 공정을 통해 얻어진 bending peak



**Fig. 5.** (a) FT-IR spectra of 1 wt% D<sub>2</sub>O with various phosphoric acids, (b) of feed solutions with 1 M phosphoric acid draw solutions (unit: minute).

의 intensity가 훨씬 더 감소하는 특징을 관찰하였다.

본 실험은 D<sub>2</sub>O를 농축하기 위해 정삼투공정을 적용해 보았다. 본 연구결과에서 2가지 유도물질에 대한 결과만을 보여주고 있지만, 실제로 다양한 유도물질들을 사용해보았다. 그 중에 인산과 유사한 성질을 가지고 있는 물질이 있는 반면 NaCl과 유사한 성질을 가지고 있는 것들이 있었다. 하지만 이들만의 결과로 정삼투공정이 중수를 농축하는지에 대한 결론을 도출하기 어려웠다. 그 이유는 바로 100% 염을 제거할 수 있는 분리막을 제조하기 어려웠기 때문이다. 만약 이를 해결할 수 있는 분리막이 만들어진다면, 조금 더 명확한 결론에 도달할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 에너지 측면에서 유도용액의 및 공급수의 recycle에 들어가는 부분을 고려해야 할 것이다. 자연수내에서 중수를 농축하기 위해서 가장 좋은 시나리오는 공급수에는 중수가 더욱 농축되는 것이다. 이후, 폐열 또는 역삼투공정으로 농축된 중수를 유도용매와 분리하는 것일 것이다. 하지만 현재의 공정은 공급수 쪽에서 중수가 농축되기 때문에,

이전 정삼투공정 사용하인 식용수 쪽에 적용해 보는 것이 괜찮을 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 전기방사 부직포위에 형성된 polyamide 분리막을 제조한 후, 정삼투공정을 통해 D<sub>2</sub>O 농축 연구이다. 유도용액으로 NaCl과 인산을 사용하였으며, FT-IR를 이용하여 분석을 진행하였다. 두 가지 유도물질 중 인산은 H<sub>2</sub>O의 bending과 특별한 결합력이 있는 것을 확인하였다. 하지만 유도물질의 투과에 의해 중수 농축에 대한 정확한 해석이 어려워 다음 연구로, 인산과 관련된 정삼투막을 개발하여 실제로 중수를 분리 농축할 수 있는지에 대해 연구를 진행할 예정이다.

#### 감 사

이 연구는 2023년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원 (KEIT) 연구비 지원에 의한 연구(Project number: 20011497)입니다.

#### Reference

1. S. B. Cho, C. H. Park, and D. H. Choi, "Research trend of electronic material industries based on deuterium", *Information Display*, **21**, 19 (2020).
2. EPICA community members (L. Augustin, C. Barbante, P. R. F. Barnes, J. Marc Barnola, M. Bigler, E. Castellano, O. Cattani, J. Chappellaz, D. Dahl-Jensen, B. Delmonte, G. Dreyfus, G. Durand, S. Falourd, H. Fischer, J. Flückiger, M. E. Hansson, P. Huybrechts, G. Jugie, S. J. Johnsen, J. Jouzel, P. Kaufmann, J. Kipfstuhl, F. Lambert, V. Y. Lipenkov, G. C. Littot, A. Longinelli, R. Lorrain, V. Maggi, V. Masson-Delmotte, H. Miller, R. Mulvaney, J. Oerlemans, H. Oerter, G. Orombelli, F. Parrenin, D.A. Peel, J.-R. Petit, D. Raynaud, C. Ritz, U. Ruth, J. Schwander, U. Siegenthaler, R. Souchez, B. Stauffer, J. Peder Steffensen, B. Stenni, T. F. Stocker, I. E. Tabacco, R. Udisti, R. S. W. van de Wal, M. van den

- Broeke, J. Weiss, F. Wilhelms, J.-G. Winther, E. W. Wolff, and M. Zucchelli, "Eight glacial cycles from an Antarctic ice core", *Nature*, **429**, 623 (2004).
3. V. V. Goncharuk, A. A. Kavitskaya, I. Y. Romanyukina, and O. A. Loboda, "Revealing water's secrets: deuterium depleted water", *Chem. Cent. J.*, **7**, 103 (2013).
4. H. C. Urey, F. G. Brickwedde, and G. M. Murphy, "A Hydrogen Isotope of Mass 2", *Phys. Rev.*, **39**, 164 (1932).
5. G. N. Lewis and R. T. Macdonald, "Concentration of H<sub>2</sub> Isotope", *J. Chem. Phys.*, **1**, 341 (1933).
6. D.J. Kushner, A. Baker, and T. G. Dunstall, "Pharmacological uses and perspectives of heavy water and deuterated compounds", *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, **77**,79 (1999).
7. X. Zhang, M. Gaetani, A. Chernobrovkin, and R. A. Zubarev, "Anticancer effect of deuterium depleted water - Redox disbalance leads to oxidative stress", *Mol. Cell Proteomics*, **18**, 2373 (2019).
8. H. K. Rae, "Selecting heavy water processes", In: *Separation of Hydrogen Isotopes*, pp. 1, American Chemical Society, Washington, USA (1978).
9. M. Lozada-Hidalgo, S. Zhang, S. Hu, A. Esfandiari, I. V. Grigorieva, and A. K. Geim, "Scalable and efficient separation of hydrogen isotopes using graphene-based electrochemical pumping", *Nat. Commun.*, **8**, 15215 (2017).
10. Y. Su, K.-i. Otake, J.-J. Zheng, S. Horike, S. Kitagawa, and C. Gu, "Separating water isotopologues using diffusion-regulatory porous materials", *Nature*, **611**, 289 (2022).
11. C. H. Park, H. Bae, S. J. Kwak, M. S. Jang, J.-H. Lee, and J. Lee, "Interconnection of electrospun nanofibers via a post co-solvent treatment and its open pore size effect on pressure-retarded osmosis performance", *Macromol. Res.*, **24**, 314 (2016).
12. I. Litvak, Y. Anker, and H. Cohen, "On-line in situ determination of deuterium content in water via FTIR spectroscopy", *RSC Adv.*, **8**, 28472 (2018).
13. J. R. Grigera, "An effective pair potential for heavy water", *J. Chem. Phys.*, **114**, 8064 (2001).
14. H. Li, Y. Shen, P. Yang, J. E. S. Szymanowski, J. Chen, Y. Gao, P. C. Burns, U. Kortz, and T. Liu, "Isotope and hydrogen-bond effects on the self-assembly of macroions in dilute solution", *Chem. Eur. J.*, **25**, 16288 (2019).
15. A. B. Mamonov, R. D. Coalson, M. L. Zeidel, and J. C. Mathai, "Water and deuterium oxide permeability through aquaporin 1: MD predictions and experimental verification", *The Journal of general physiology*, **130**, 111 (2007).
16. K. Park, Y. Kim, and K. J. Lee, "Analysis of deuterated water contents using FTIR bending motion", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **322**, 487 (2019).
17. F. Foglia, B. Frick, M. Nania, A. G. Livingston, J. and T. Cabral, "Multimodal confined water dynamics in reverse osmosis polyamide membranes", *Nat. Commun.*, **13**, 2809 (2022).
18. A. Stefaniuk, S. Gawinkowski, B. Golec, A. Gorski, K. Szutkowski, J. Waluk, and J. Poznański, "Isotope effects observed in diluted D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O mixtures identify HOD-induced low-density structures in D<sub>2</sub>O but not H<sub>2</sub>O", *Sci. Rep.*, **12**, 18732 (2022).
19. Y. Marcus and A. Ben-Naim, "A study of the structure of water and its dependence on solutes, based on the isotope effects on solvation thermodynamics in water", *J. Chem. Phys.*, **83**, 4744 (1985).
20. C. V. Krishnan and H. L. Friedman, "Solvation enthalpies of various ions in water and heavy water", *J. Phys. Chem.*, **74**, 2356 (1970).
21. G. Jakli and W.A. Van Hook, "Isotope effects in aqueous systems. Excess thermodynamic properties of 1,3-dimethylurea solutions in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O", *Journal of Chemical & Engineering Data*, **42**,1274 (1997).
22. B. D. Lindley, T. Hoshiko, and D. E. Leb, "Effects of D<sub>2</sub>O and osmotic gradients on potential and resistance of the isolated frog skin", *J. Gen. Physiol.*, **47**, 773 (1964).
23. H. Higuchi, M. Miyagawa, and H. Takaba, "Solvent-solute interaction effect on permeation

- flux through forward osmosis membranes investigated by non-equilibrium molecular dynamics”, *Membranes*, **12**, 1249 (2022).
24. O. Choi, P. G. Ingole, and C. H. Park, “Precision-aiming tuning of membranes prepared by NIPS and its performance enhancement”, *J. Clean. Prod.*, **365**, 132858 (2022).
  25. O. Choi, D.-H. Peck, and C. H. Park, “High-performance nanofiltration of outer-selective thin-film composite hollow-fiber membranes via continuous interfacial polymerization”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **103**, 373 (2021).
  26. C. H. Park, H. Bae, W. Choi, K. Lee, D.-g. Oh, J. Lee, and J.-H. Lee, “Thin film composite membrane prepared by interfacial polymerization as an ion exchange membrane for salinity gradient power”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **59**, 362 (2018).
  27. C. H. Park, H. Bae, K.-S. Ryu, Y.-H. Nam, D.-J. Kim, G.-S. Lee, J.-J. Lee, S. I. Yoo, and B. Kim, “Foldable multiple-energies harvester consisting of a thin ion-exchange membrane prepared by a two-step interfacial polymerization”, *Desalination*, **476**, 114242 (2020).
  28. C. H. Park and O. Choi, “Electrochemical energy-generating desalination system using a pressure-driven ion-selective nanomembrane”, *Nano Energy*, **94**, 106939 (2022).
  29. Q. Hu, H. Zhao, S. Ouyang, Y. Liang, H. Yang, and X. Zhu, “The water structure around chloride ion investigated from  $D_2O \leftrightarrow H_2O$  substitution effect”, *J. Mol. Liq.*, **368**, 120702 (2022).
  30. J. Conrad and P. R. Tremaine, “Third dissociation constant of phosphoric acid in  $H_2O$  and  $D_2O$  from 75 to 300 °C at  $p = 20.4$  MPa using Raman spectroscopy and a titanium-sapphire flow cell”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 10670 (2021).