

## 역전기투석용 광가교형 폴리아크릴레이트계 음이온교환막 제조

김 태 훈 · 양 석 환 · 이 장 용<sup>†</sup>

한국화학연구원 수소에너지연구센터

(2023년 12월 6일 접수, 2024년 1월 26일 수정, 2024년 1월 26일 채택)

### Preparation of Polyacrylate-Based Non-Reinforced Anion Exchange Membranes via Photo-Crosslinking for Reverse Electrodialysis

Tae Hoon Kim, Seok Hwan Yang, and Jang Yong Lee<sup>†</sup>

Hydrogen Energy Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Republic of Korea

(Received December 6, 2023, Revised January 26, 2024, Accepted January 26, 2024)

**요 약:** 본 연구에서는 역전기투석용 4차 암모늄이온을 음이온교환기로 갖는 폴리아크릴레이트계 광가교형 음이온교환막을 개발하였다. 역전기투석은 청정 재생에너지 생산 시스템이지만 출력이 낮고 핵심 소재인 분리막의 가격이 비싸다는 단점으로 인해 상용화에 제한이 있다. 이에, 지지체가 없는 광가교형 음이온교환소재를 제조하였으며 개발한 고분자의 주쇄는 우수한 물성의 엔지니어링 플라스틱을 기반으로 제조하였다. 제조된 분리막은 우수한 물리적, 화학적, 전기화학적 특성을 보였으며 상용 음이온교환막인 AMV와 비교하여 약 50% 낮은 분리막 저항을 보였다. 더욱이 CQAPPOA-35는 40  $\mu\text{m}$ 의 얇은 분리막 두께에도 불구하고 상용막과 동등 수준의 선택도를 보이는 것을 확인할 수 있었다. CQAPPOA-35를 적용한 RED 스택은 최대  $2.327 \text{ W m}^{-2}$  (flow rate :  $100 \text{ mL min}^{-1}$ )의 출력 밀도를 보여 AMV가 도입된 것보다 15% 향상된 성능 특성을 보였다. 개발된 CQAPPOA-35이 광경화를 통해 쉽고 저렴하게 제조할 수 있으며 RED 스택 특성도 매우 우수하다는 점을 고려할 때, 개발된 CQAPPOA-35은 RED용 음이온교환막으로 상용 활용을 위한 대안이 될 수 있을 것으로 기대된다.

**Abstract:** A photo-crosslinked anion exchange membrane (AEM) based on quaternary-aminated polyacrylates was developed for reverse electrodialysis (RED). Although reverse electrodialysis is a clean and renewable energy generation system, the low power output and high membrane cost are serious obstacles to its commercialization. Cross-linked AEMs without any polymer supporters were fabricated through photo-crosslinking between polymer-typed acrylates with anion conducting groups, in particular, polymer-typed acrylates were synthesized based on engineering plastic with outstanding mechanical and chemical property. The fabricated membranes showed outstanding physical, chemical, and electrochemical properties. The area resistance of the fabricated membranes (CQAPPOA-20, CQAPPOA-35, and CQAPPOA-50) were ~50% lower than that of AMV ( $2.6 \Omega \text{ cm}^2$ ). Moreover, the transport number of CQAPPOA-35 was comparable to that of AMV, despite the thin thickness ( $40 \mu\text{m}$ ) of the fabricated membranes. The RED stack with the CQAPPOA-35 membrane provided an excellent maximum power density of  $2.327 \text{ W m}^{-2}$  at a flow rate of  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , which is 15% higher than that ( $2.026 \text{ W m}^{-2}$ ) of the RED stack with the AMV membrane. Considering easy fabrication process by UV photo-crosslinking and outstanding RED stack properties, the CQAPPOA-35 membrane is a promising candidate for REDs.

**Keywords:** reverse electrodialysis, anion exchange membrane, photo-crosslink, cross-linked membrane

#### 1. 서 론

최근 대표적인 염분차 발전인 역전기투석(reverse elec-

trodesis; RED)는 깨끗하고 지속 가능한 에너지원이라는 관점에서 많은 주목을 받고 있다. 염분차를 이용한 다양한 에너지 변환 시스템 중에서 역전기투석(reverse

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [ljylee@kRICT.re.kr](mailto:ljylee@kRICT.re.kr); <http://orcid.org/0000-0003-1996-1832>)

electrodialysis; RED)는 염수와 담수가 섞임으로서 발생하는 깃스 자유 에너지 차이를 전기적 에너지로 바꾸는 에너지 변환 시스템이다. 바닷물과 강물은 이들의 서로 다른 염 농도로 인해 다른 전기화학적 포텐셜을 갖고 있으며, 이는 염의 농도가 높은 바닷물로부터 농도가 낮은 강물로의 ionic flux를 일으킨다. 일반적으로 RED 스택을 구성하는 다양한 구성 품 중에서 이온교환막(ion exchange membranes; IEMs)은 개방 전압(open circuit voltage; OCV), 단락 전류(short circuit current; SCC) 및 출력 밀도(output power density; OPD)와 같은 성능 뿐만 아니라, 전체 시스템의 가격을 결정하는 가장 중요한 구성 요소로 여겨지고 있다. 특히, 현재 RED의 경우 상대적으로 낮은 성능으로 인해 넓은 활성 면적의 스택이 필요하므로 많은 양의 이온교환막이 요구되므로 RED 시스템에서 이온교환막 가격은 RED 시스템의 상용 활용을 위해 더욱 중요하게 여겨진다. 일반적인 RED 스택에서는 각각 양이온과 음이온 만을 선택적으로 이동시킬 수 있는 양이온교환막(cation exchange membranes; CEMs)과 음이온교환막(anion exchange membranes; AEMs)이 교대로 놓이고 그들의 사이에는 농축된 염수와 담수가 교대로 흐르게 된다[1-5]. 이 때 농축된 염수가 흐르는 각각의 채널에서 양이온은 양이온교환막을 통해 이웃한 채널로 이동하고 음이온은 음이온교환막을 통해 반대편 채널로 이동한다. 이러한 단위셀이 여러 층 쌓이는 스택에서는 각각의 채널에서 이와 같은 이온들의 이동이 발생하며 이러한 이온의 이동은 전류를 발생시키는 원인이 된다.

핵심 소재인 이온교환막 중 양이온교환막은 오랫동안 다양한 연구가 진행되어 우수한 성능 및 내구성의 소재들이 다수 보고된 바 있으나, 음이온교환막의 경우 그 중요성에도 불구하고 높은 기술적 난이도로 인해 우수한 연구결과가 적을 뿐 아니라 상용화된 제품도 거의 없는 실정이다. 비록 상대적으로 우수한 성능을 보이는 강화막 형태의 탄화수소계 음이온교환막(AMX, AMV)이 상용화되었으나 매우 비싼 가격으로 인해 RED 기술의 적용에는 한계가 있다. 이에 현재 개발된 상용막을 대체할 수 있는 우수한 성능 및 내구성과 가격 경쟁력을 겸비한 AEM의 개발은 RED 시스템의 상용 활용을 위해 가장 중요한 조건으로 여겨지고 있다[6-11].

이러한 관점에서 자외선을 이용한 광경화법(photo-crosslinking method)은 제조 공정이 간단하여 저가, 고성능의 RED 시스템용 이온교환막의 제조에 매우 적합한

방법으로 여겨지고 있다. 더욱이 고분자의 가교를 통한 이온교환막의 제조는 이의 흡수율(water uptake; WU) 및 치수 변화도(swelling ratio; SR)를 낮춤으로서 물리적 안정성을 향상시키는 데에도 긍정적인 영향을 줄 수 있다. 일반적으로 아크릴계 모노머와 같은 UV 감응성 모노머들은 섬유나 페인트 산업 분야에서 이미 널리 사용되고 있다[12-16]. 최근까지 다양한 연구 그룹에서 에너지 변환 및 저장 분야에서 활용을 위해 광경화형 이온교환막을 보고한 바는 있으나 대부분은 강화형 양이온교환막에 집중되어 있다. 또한 아크릴계 모노머 사이의 화학 반응에 의해 제조된 폴리아크릴레이트 이온교환막은 일반적으로 유연성이 부족하여 깨어지기 쉬울 뿐 아니라 아크릴계 모노머의 낮은 점도로 인해 지지체 없이 폴리아크릴레이트계 이온교환막을 제조하는 것은 매우 어렵다. 일반적으로 고분자 지지체는 이온교환막의 물리적, 기계적 안정성을 향상시키는 데 도움이 되지만, 이온교환기를 갖지 않아 이온의 이동을 방해하므로 이온교환막의 이온전도도를 낮추고 전체 저항을 증대시키는 원인이 되기도 한다. 특히 여전히 성능이 높지 않은 RED 시스템의 관점에서 분리막의 지지체는 성능 향상을 방해하는 원인이 되기도 한다. 이에, 저항이 낮고 쉽게 만들 수 있으며 지지체를 포함하지 않는 AEM의 개발은 매우 중요한 과제로 여겨지고 있다.

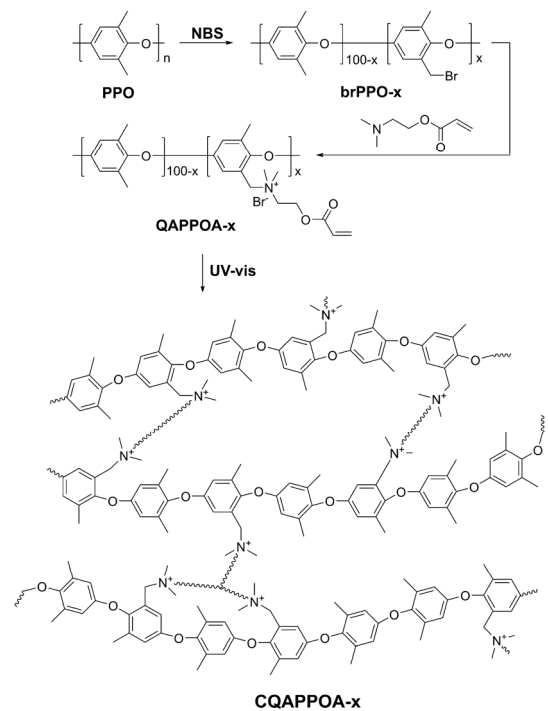
본 연구에서는 RED 활용을 위한 폴리아크릴레이트계 광경화형 음이온교환막(photo-crosslinked AEMs)에 대해서 보고한다. 지지체가 없는 가교된 폴리아크릴레이트계 AEM은 음이온교환기를 갖는 고분자형 아크릴레이트 사이의 광경화를 통해 제조되었다. 특히, 본 연구에서 사용된 고분자형 아크릴레이트는 가격이 저렴하며 열적, 화학적으로 안정성이 우수할 뿐 아니라 분리막 제조 특성도 우수한 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)을 기반으로 제조되었다. PPO를 기반으로 음이온교환기와 광가교기를 갖는 폴리아크릴레이트는 우수한 PPO의 물성으로 인해 단일막으로의 제조가 용이할 뿐 아니라 우수한 필름 특성을 보였다. PPO는 N-bromosuccinimide (NBS)를 이용하여 쉽게 브롬화 반응을 진행할 수 있으며, 브롬화도를 조절함으로써 음이온교환기를 갖는 PPO계 음이온교환소재의 전구체로 사용되는 브롬화된 PPO (brPPO-x; x는 브롬화도)로 제조될 수 있었다[17-21]. PPO의 브롬화도는 가교된 최종 이온교환막의 이온교환능(ion exchange capacity; IEC)을 조절하므로 이온교환막의 물리적, 화학적 안정성에

직접적으로 영향을 줄 수 있다. 4가 암모늄기를 음이온 교환기로 갖는 quaternary-aminated poly(phenylene oxide) (PPO) acrylate (QAPPOA-x)는 brPPO-x와 4가 암모늄기를 갖는 아크릴계 모노머 사이에서의 화학반응으로 제조되었다[22-24]. 그리고 가교된 최종 음이온교환막 (cross-linked quaternary-aminated poly(phenylene oxide) (PPO) acrylate (CQAPPOA-x) membranes)은 QAPPOA-x 고분자 용액의 광가교 반응을 통해 제조되었다. CQAPPOA-x은 우수한 기계적, 화학적, 전기화학적 특성을 보였으며, RED용 음이온교환막으로 활용 가능성을 확인하기 위해 상용 양이온교환막인 CMV을 활용한 5셀 RED 스택(CMV/CQAPPOA-35 이온교환막 포함)을 제조하여 상용 분리막인 CMV/AMV (상용 양/음이온교환막) 기반의 스택과 성능을 비교 평가하였다.

## 2. 고분자 음이온교환막 제조 및 물성 비교

CQAPPOA-x는 음이온교환기를 갖는 PPO계 폴리아크릴레이트(QAPPOA-x)의 광가교 반응을 통해서 제조되었다. PPO를 NBS와 개시제인 AIBN을 클로로벤젠에 녹인 후 150°C에서 4시간 동안 반응함으로써 brPPO-x을 제조하였다. 제조된 brPPO-x는 15 wt%로 NMP에 녹이고 2-(Dimethylamino)ethyl acrylate와 40°C에서 8시간 동안 반응하여 QAPPOA-x을 제조하였다. 제조된 QAPPOA-x 용액은 추가 정제 없이 분리막 제조에 바로 사용하였다. 분리막 제조 시 광가교를 위해 가교제인 Irgacure 651, Darocure 1173을 함께 사용하였다. 이 광가교제들은 광경화 과정 중에서 UV 광선을 흡수하여 광분해를 일으켜 개시제 분자 내 결합이 분리되면서 자유라디칼을 형성한다. 이 자유라디칼들은 QPPOA-x 사슬에 존재하는 아크릴레이트 그룹의 이중 결합을 공격하여 폴리머 사슬 간의 공유결합을 형성하게 만든다. 가교제를 포함하는 고분자 용액은 유리판에 캐스팅하였고, Hg UV lamp (UMC-HM1500-CVK1, Korea,  $\lambda = 320\sim 420$  nm)를 이용하여 1 m sec<sup>-1</sup>의 속도로 2번 광가교하였다. 이후 70°C에서 2시간 동안 건조하고 증류수로 세척하였다. QAPPOA-x 및 이를 이용해서 제조된 CQAPPOA-x 음이온교환막의 구조는 Scheme 1과 같다.

광가교 후 제조된 CQAPPOA-x 이온교환막은 FT-IR을 이용해 분석하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 brPPO-x는 638 cm<sup>-1</sup>에서 약한 C-Br stretching을 보였



Scheme 1. Synthetic route of QAPPOA-x and CQAPPOA-x.

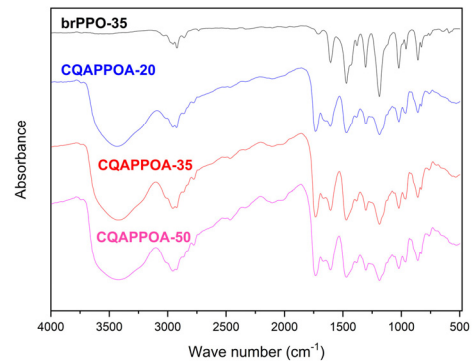


Fig. 1. Comparison of FT-IR spectra of brPPO and CQAPPOA-x.

으며 1200 cm<sup>-1</sup>와 1306 cm<sup>-1</sup>에서 대칭 및 비대칭 stretching vibration을 보이는 것으로 성공적 합성을 확인할 수 있었다. 추가적으로 1430, 1472, 그리고 1597 cm<sup>-1</sup>에서의 중간 정도와 강한 vibration은 PPO를 구성하는 벤젠고리에서의 vibration을 나타낸다. QAPPOA-x와 CQAPPOA-x은 모두 1722 cm<sup>-1</sup>에서 강한 흡수 피크와 1152 cm<sup>-1</sup>에서 중간 정도의 흡수 피크를 보이는데 이는 각각 C=O stretching and C-N stretching을 나타낸다[25,26]. 또한 CQAPPOA-x은 1656 cm<sup>-1</sup>에서 중간 정

도의 흡수 피크를 보이는 것을 확인할 수 있었고 이는 aliphatic C=C에 의한 흡수로 판단된다. 이러한 결과를 통해 QAPPOA-x이 성공적으로 제조되었음을 나타내지만 다른 한편으로는 광가교 반응 이후 모든 아크릴기가 광가교 반응에 참여하지는 않고 일부는 남아있을 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 CQAPPOA-x은  $3350\text{ cm}^{-1}$ 에서 넓은 흡수 영역을 보이는데 이는 4가화된 암모늄이온과 상호작용하는 물 분자의 O-H vibration으로부터 기인하는 것으로 판단되며, 이로 인해 가교형 음이온교환막이 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에서는 scanning electron microscopy (SEM)을 이용하여 CQAPPOA-x의 표면 및 단면 이미지를 나타내었다. 모든 이온교환막은 핀홀이나 크랙 없이 균일한 모폴로지를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 제조된 음이온교환막인 CQAPPOA-20, CQAPPOA-35, CQAPPOA-50의 물리적, 전기화학적 특성을 확인하여 상용 분리막인 AMV와 비교하였다. 일반적으로 IEC는 이온교환막의 기본적인 물성뿐만 아니라 저항 특성을 예측할 수 있는 주요 인자로 인식되고 있다. IEC가 높으면 단위 질량당 더 많은 음이온교환기를 갖고 있으므로 음이온전도도를 향상시키게 되고 이는 이온교환막의 저항을 낮추는 데 직접적으로 영향을 준다. 이온교환막의 저항이 RED 스택에서 전체 저항의 많은 부분을 차지한다는 것을 고려할 때, 단편적으로는 이온교환능을 증대시킨 음이온교환막을 적용하는 것이 바람직할 것으로 예상된다. 그러나 높은 IEC는 필연적으로 함수율을 증대시킴으로서 이온교환막의 기계적, 화학적 안정성을 낮추는 결과를 초래한다. 이에 본 연구에서 개발된 CQAPPOA-x는 상용 이온교환막인 AMV의 IEC가 약  $1.6\text{ meq g}^{-1}$ 라는 것을 고려하여  $1.2\sim 1.9\text{ meq g}^{-1}$ 로 제조하였다. 특히 이온교환막의 두께는 전체 저항과 밀접한 연관이 있으므로 약  $40\text{ }\mu\text{m}$  두께로 동일하게 제조하였다.

앞에서 설명한 바와 같이 WU와 SR는 IEC에 영향을 받는 이온교환막의 주요 물성이다[27]. 일반적으로 음이온은 물분자들로 이루어진 채널을 통해 이동하므로 음이온 전도도와 WU는 직접적으로 연관이 있다. 즉 높은 WU는 높은 음이온전도도 및 낮은 막저항을 이끌지만 동시에 큰 치수 변화 및 모폴로지의 변화로 인한 물리적, 화학적 열화의 원인이 될 수도 있다. 상용 AMV의 WU (36%)와 비교하여 CQAPPOA-20, CQAPPOA-35,

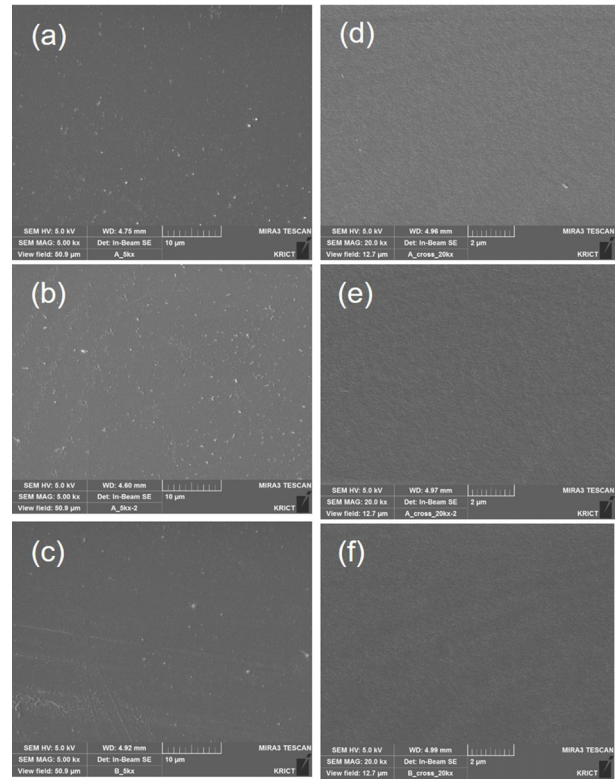


Fig. 2. SEM images (surface (a,b,c) and cross-section (d,e,f)) of the CQAPPOA-20, CQAPPOA-35, and CQAPPOA-50 membranes.

CQAPPOA-50은 각각 13%, 26%과 36%의 적당한 WU를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히 CQAPPOA-50은 AMV 대비 더 높은 IEC에도 불구하고 동등 이하의 WU를 보이는 것을 알 수 있었다.

이온교환막의 면저항(area resistance; AR) 역시 주요한 전기화학적 인자이다. AR은 전체 전류 밀도와 직접적으로 연관이 있으므로 AR이 낮을수록 RED 성능은 우수하게 나타난다. 이온교환막의 AR은 Pt 도금된 전극을 갖는 직접 제조한 2전극 셀을 이용하여 상온에서 측정하고 비교하였다. 측정 전 CQAPPOA-x와 AMV는 0.5 M NaCl 용액에 하루 동안 충분히 담가두었고, 측정을 위해 0.5 M NaCl 용액을 전해질 용액으로 사용하였다.

2전극 셀은 각각의 셀에 해당 전해질 용액을 채운 후 전해질 저항을 측정하기 위해 이온교환막이 도입되지 않은 상태에서 1 kHz에서 LCR meter로 저항을 측정하였다. 이후 이온교환막을 두 셀 사이에 넣은 후 동일한 방법으로 저항을 측정 후 전해질 저항을 제거하는 방식으로 이온교환막의 저항을 측정하였다. 본 연구에서 개발한 CQAPPOA-x는 상용 AMV보다 더 낮은 AR를

**Table 1.** Comparison of Physical and Electrochemical Properties

Membranes	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	IEC ( $\text{meq. g}^{-1}$ )	Water uptake (%)	Swelling ratio (%)	Area resistance ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Transport number
CQAPPOA-20	40	1.2	13	14	1.5	0.97
CQAPPOA-35	41	1.4	26	16	1.3	0.98
CQAPPOA-50	39	1.9	36	19	1.1	0.94
AMV	150	1.6	31	17	2.6	0.97

보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히 가장 높은 IEC를 갖는 CQAPPOA-50은  $1.1 \Omega \text{ cm}^2$ 의 매우 낮은 AR을 보였다. CQAPPOA-35의 경우 상용 음이온교환막보다 더 낮은 IEC를 가짐에도 불구하고 AMV 대비 약 50% 수준으로 낮은  $1.3 \Omega \text{ cm}^2$ 의 AR을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 낮은 AR은 상용막 대비 얇은 막 두께에서 기인하는 것으로 판단된다.

얇은 이온교환막의 두께가 저항을 감소시킴으로서 RED 스택의 전류 밀도를 향상시키는 데 긍정적인 기여를 할 수 있으나, 두께의 감소에 따른 선택도의 감소로 인해 셀 전압 감소를 유발할 수 있으므로 항상 RED 스택의 전체 성능을 향상시킬 수 있는 것은 아니다. 일반적으로 RED 스택의 전기적 성능은 OCV와 SCC에 의해서 결정된다. 구동 온도, 염수와 담수 사이에서의 염도차 그리고 녹아있는 이온의 종류가 동일하다고 가정할 때 OCV는 주로 양/음이온교환막의 선택도에 직접적으로 영향을 받는다. 제조한  $40 \mu\text{m}$  두께의 이온교환막은 얇은 두께로 인해 AMV 대비 약 50% 수준의 낮은 막저항을 보이지만 반면에 얇은 두께는 분리막의 선택도를 낮춤으로서 전체 셀 성능을 감소시킬 수도 있다. 이에 개발한 음이온교환막의 선택도를 비교하기 위해 transport number를 측정하였다. Table 1에 정리한 것과 같이 IEC가 가장 높은 CQAPPOA-50을 제외한 CQAPPOA-20과 CQAPPOA-35는 AMV보다 더 우수한 선택도를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 비록 CQAPPOA-x의 낮은 막저항이 상용막 대비 더 얇은 막 두께에서 기인하지만 개발한 가교형 이온교환막은 얇은 두께에도 불구하고 우수한 이온 선택도를 보이므로 제조한 분리막의 두께는 적합한 것으로 판단되었다. 개발된 이온교환막이 상용막 대비 막저항이 낮을 뿐 아니라 동등 이상의 선택도를 보이는 것으로 보아 CQAPPOA-x이 적용된 RED 스택은 상용 소재가 적용된 것보다 더 우수한 성능을 보일 수 있을 것으로 기대된다. 이온교환막의 기계

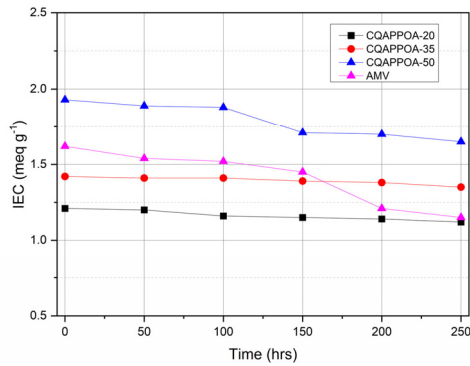
**Table 2.** Comparison of Mechanical Properties Between CQAPPOA-x and AMV

Membranes	Mechanical property		
	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elong. at break (%)
CQAPPOA-20	1.34	23	3
CQAPPOA-35	1.12	23	6
CQAPPOA-50	1.05	15	3
AMV	1.52	19	4

적, 화학적 안정성은 내구성을 판단하는 주요 지표로 알려져 있다. 이에 CQAPPOA-x의 상용 적용 가능 여부를 확인하기 위해 기계적, 화학적 안정성을 측정하여 비교하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 CQAPPOA-x은 지지체가 없음에도 불구하고 지지체를 포함하는 상용 AMV와 동등 이상의 기계적 강도를 보였다. 특히 CQAPPOA-20과 CQAPPOA-35는 모두 23 MPa의 인장 강도를 보여 AMV (19 MPa)보다 더 우수한 기계적 안정성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

화학적 안정성의 경우 상온에서 각각의 분리막을 2M NaOH 용액에 담그고 시간에 따라 IEC의 변화를 측정하는 방식으로 비교 평가하였다[28,29]. 일반적으로 연료전지나 수전해와 다르게 RED의 경우 상대적으로 온화한 조건에서 구동 된다는 것을 고려할 때 위의 평가 조건은 충분히 가혹한 조건으로 판단되었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 상용 AMV는 시간에 따라 서서히 IEC가 감소하였고 200시간 이후 급격히 감소하여 250시간 이후에는 처음과 비교하여 30% 감소한 IEC를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 반면 CQAPPOA-x은 매우 낮은 IEC 감소를 보였다. 특히 CQAPPOA-20과 CQAPPOA-35는 약 5%의 IEC 감소만을 보여 매우 우수한 화학적 안정성을 보임을 알 수 있었다. IEC가 가장 큰 CQAPPOA-50





**Fig. 3.** The IEC changes of AMV, CQAPPOA-20, CQAPPOA-35, and CQAPPOA-50 membranes after soaking test in 2 M NaOH at room temperature for alkaline stability.

조차도 15%의 IEC 저하를 보여 AMV 대비 더 우수한 화학적 안정성을 보임을 확인할 수 있었다. 이러한 우수한 화학적 안정성은 가교에 따른 WU의 감소에 직접적으로 기인하는 것으로 판단된다.

### 3. RED 스택 제조 및 성능 평가

음이온교환막들의 물리적, 화학적 그리고 전기화학적 실험 결과를 통해 막저항이 낮아지면서도 화학적 안정성이 우수한 CQAPPOA-35는 제조한 이온교환막 중 상용 활용에 가장 적합한 소재로 판단되었다. 이에 RED 스택에 상용 적용을 위한 CQAPPOA-35의 활용 가능성을 확인하기 위해 5셀 RED 스택을 제조하여 AMV와 비교 평가하였다. RED 스택에서 음이온교환막의 성능만을 비교평가하기 위해 양이온교환막은 상용막인 CMV를 공통으로 사용하였다.

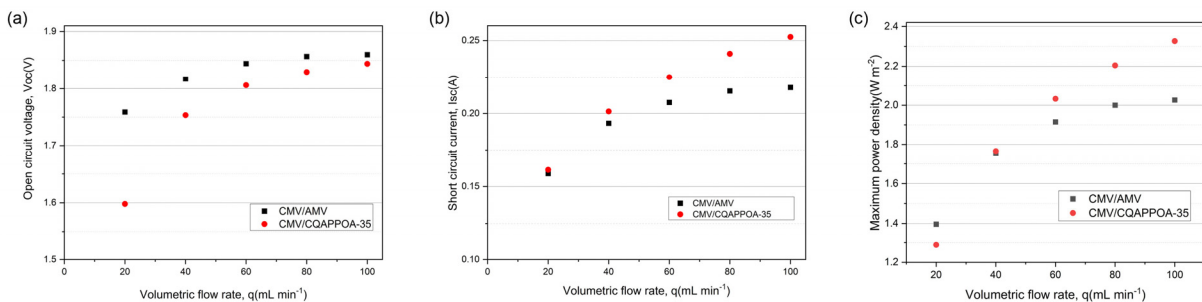
RED 스택은 아크릴로 제조한 두 개의 end plates (110 mm × 130 mm × 30 mm)와 5쌍의 단위셀로 제조

하였다. 각각의 셀은 활성면적 25 cm<sup>2</sup>의 양/음이온교환막과 분리막 사이에 스페이서로 폴리에스터 메쉬를 사용하였다. 전극에는 추가적인 양이온교환막을 shielding membrane으로 도입하였다. 스페이서로 적용한 폴리에스터 메쉬는 feed solution의 이동을 위한 채널로서 적용하였다. 전극은 SUS 304 (50 mm × 50 mm)을 사용하였으며, platinized titanium current collectors (50 mm × 50 mm × 1.5 mm)와 함께 사용하였다. 0.05 M Potassium hexacyanoferrate(II)와 potassium hexacyanoferrate(III) (EP grade, Daejung, South Korea) 수용액은 전극 용액으로 사용되었고, 0.5 M sodium sulfate (EP grade, Daejung, South Korea) 수용액은 supporting electrolyte로 사용되었다. 0.599 M NaCl 수용액과 0.00856 M NaCl 수용액을 각각 인공 해수와 담수로 제조하여 feed solutions로 사용하였다. RED 스택에 대한 feed solutions의 유입 속도에 따른 성능의 영향을 확인하기 위해 인공 해수와 담수의 속도는 10~100 mL min<sup>-1</sup> (단위 셀당 2~20 mL min<sup>-1</sup>)로 조절하면서 시간에 따른 전압과 전류를 전자 로드(PLZ164WA, Kikusui, Japan)를 이용하여 40 mV s<sup>-1</sup>의 속도로 측정하였다. 출력은 측정된 전압과 전류를 통해 계산하였고, 출력 밀도는 아래 식 (1)과 같이 생성 출력을 전체 이온교환막 면적으로 나누어서 계산하였다.

$$P_{\text{gross}} = (V \cdot I) / A_{\text{stack}} \quad (1)$$

식 (1)에서 P<sub>gross</sub>는 gross power density (W m<sup>-2</sup>), V는 voltage (V), I는 current (A)이며, A<sub>stack</sub>는 스택에 사용된 이온교환막의 면적을 의미한다.

Fig. 4(a)에서와 같이 음이온교환막으로 각각 CQAPPOA-35와 AMV를 도입한 두 개의 RED 스택에서 OCV는 모두 feed solution의 속도가 증가할수록 향상되었다. 낮



**Fig. 4.** Comparison of OCV, SCC, an MPD as a function of the flow rate for the RED stacks.

은 feed solution 주입 속도에서 나타나는 낮은 OCV는 이온교환막 표면부분에서의 농도 분극에 의한 것으로 판단된다. 즉, feed solution의 주입 속도가 증가할수록 이온교환막 표면에서의 이온 농도가 높아지므로 OCV는 증대될 수 있다[30]. 각각의 RED 스택을 비교할 때 상용 음이온교환막이 적용된 스택에서의 OCV가 CQAPPOA-35 적용된 스택에서보다 더 높은 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 feed solution의 주입 속도가 빨라질수록 두 스택에서의 OCV 차이는 점차 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 앞의 transport number 결과에서 보여지는 것과 같이 CQAPPOA-35는 AMV와 비교하여 더 우수한 transport number를 보였으며 이는 더 우수한 OCV를 보일 것으로 예상되었다. 그러나 실제 실험 결과는 오히려 반대의 결과를 보이는 것을 알 수 있었다. 이러한 차이는 CQAPPOA-35의 낮은 막저항 때문인 것으로 판단된다. 다시 말해서 CQAPPOA-35의 경우 막저항이 상대적으로 낮기 때문에 쉽게 이온이 이동할 수 있고 이러한 차이로 인해 분리막 표면에서의 이온의 농도가 상대적으로 낮아질 수 있기 때문이다. 반면 Fig. 4(b)에서와 같이 CQAPPOA-35이 도입된 RED 스택은 AMV이 도입된 것에 비해 더 우수한 SCC를 보이는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 스택에서의 전류는 저항의 크기에 반비례한다. 스택의 전체 저항은 양/음이온교환막의 저항, 해수와 담수의 저항 및 각각의 접촉 저항 등으로 나눌 수 있으며, 이 중 양/음이온교환막의 저항은 전체 저항의 가장 큰 부분을 차지한다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 CQAPPOA-35의 얇은 막 두께로 인한 낮은 음이온교환막의 저항이 스택의 전체 저항을 낮추었고, 이는 더 우수한 SCC의 주요 원인으로 작용한 것으로 판단된다. 특히 두 스택의 SCC는 feed solution의 주입 속도가 증가할수록 더 큰 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히  $100 \text{ mL min}^{-1}$ 의 주입 속도에서는 CQAPPOA-35가 도입된 스택에서 AMV가 도입된 것보다 16% 향상된 0.252 A를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 앞에서와 마찬가지로 이온교환막 표면에서의 농도 분극에 기인하는 것으로 판단된다. 두 스택의 OCV와 SCC로부터 계산된 maximum power density (MPD)는 Fig. 4(c)에 나타내었다. 두 스택의 MPD는 feed solution의 주입 속도가 낮을 때에는 AMV가 도입된 것이 더 우수한 성능을 보였으나  $40 \text{ mL min}^{-1}$  이상의 주입 속도에서는 CQAPPOA-35가 도입된 스택에서 더 우수한 MPD를 보였다. 낮은 feed solution

주입 속도 부분에서는 두 스택의 OCV 차이가 전체 MPD에 영향을 미쳤으나 주입 속도가 증대될수록 CQAPPOA-35가 도입된 스택에서의 우수한 SCC가 전체 MPD를 결정하는 주요 인자가 되는 것을 확인할 수 있었다. CQAPPOA-35가 음이온교환막으로 도입된 RED 스택에서의 feed solution 주입 속도가  $100 \text{ mL min}^{-1}$ 일 때 최대  $2.327 \text{ W m}^{-2}$ 의 MPD를 보이는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 AMV이 도입된 것보다 15% 향상된 우수한 성능이었다. RED의 경우 상용화를 위해서는 스택의 성능을 향상시키고 핵심 소재인 이온교환막의 저가화를 이루는 것이 가장 중요하다는 것을 고려할 때, 광경화 공정을 통해 쉽고 저렴하게 제조할 수 있고 실제 RED 스택에 적용 시 성능이 상용 소재보다 우수한 CQAPPOA-35는 상용 음이온교환막의 유망한 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

상용 고분자를 기반으로 RED 스택에 적용을 위한 광경화형 음이온교환막인 CQAPPOA-x를 제조하였다. CQAPPOA-x의 제조를 위해 브롬화도를 조절한 PPO와 3차 아민을 포함하는 아크릴계 모노머의 4차화 반응을 통해 음이온교환형 폴리아크릴레이트인 QAPPOA-x를 제조하였고, 이의 광경화 공정을 통해 CQAPPOA-x를 효과적으로 제조할 수 있었다. 제조한 CQAPPOA-x는 우수한 제막 특성을 보였으며, 상용 음이온교환막인 AMV와 비교하여 낮은 막저항과 더 우수한 물리적, 화학적 안정성을 보였다. 특히 CQAPPOA-35 이온교환막을 적용한 RED 스택은 AMV를 적용한 것과 비교하여 feed solution 주입 속도가  $100 \text{ mL min}^{-1}$ 일 때 최대 15% 향상된  $2.327 \text{ W m}^{-2}$ 의 MPD를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 개발된 CQAPPOA-x이 RED 스택에서 상용 음이온교환막인 AMV를 대체할 수 있을 뿐 아니라, RED의 상용화를 앞당길 수 있는 대안이 될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감 사

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. RS-2023-00259920).

## Reference

1. J.-H. Lee, D.-H. Kim, and M.-S. Kang, "Surface-modified pore-filled anion-exchange membranes for efficient energy harvesting via reverse electrodialysis", *Membranes*, **13**, 894 (2023).
2. 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).
3. H. Fan and N. Y. Yip, "Elucidating conductivity-permeability tradeoffs in electrodialysis and reverse electrodialysis by structure-property analysis of ion-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **573**, 668 (2019).
4. 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 (2019).
5. J. Morena, V. Díeza, M. Saakesa, and K. Nijmeijer, "Mitigation of the effects of multivalent ion transport in reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **550**, 155 (2018).
6. 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 (2015).
7. Y. Mei, Z. Yao, L. Ji, P. H. Toy, and C. Y. Tang, "Effects of hypochlorite exposure on the structure and electrochemical performance of ion exchange membranes in reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **549**, 295 (2018).
8. M. S. Cha, J. E. Park, S. Kim, S.-H. Shin, S. H. Yang, S. J. Lee, T.-H. Kim, D. M. Yu, S. So, K. M. Oh, Y.-E. Sung, Y.-H. Cho, and J. Y. Lee, "Oligomeric chain extender-derived anion conducting membrane materials with poly(*p*-phenylene)-based architecture for fuel cells and water electrolyzers", *J. Mater. Chem. A*, **10**, 9693 (2022).
9. S. Zhu, R. S. Kingsbury, D. F. Call, and O. Coronell, "Impact of solution composition on the resistance of ion exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **554**, 39 (2018).
10. J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, and T. Xu, "Ion exchange membranes: New developments and applications", *J. Membr. Sci.*, **522**, 267 (2017).
11. T. Luo, S. Abdu, and M. Wessling, "Selectivity of ion exchange membranes: A review", *J. Membr. Sci.*, **555**, 429 (2018).
12. C. D. Río, O. García, E. Morales, and P. G. Escribano, "Single cell performance and electrochemical characterization of photocrosslinked and post-sulfonated SEBS-DVB membranes", *Electrochim. Acta*, **176**, 378 (2015).
13. J. R. Naira, C. Gerbaldia, G. Meligrana, R. Bongiovanna, S. Bodoardo, N. Penazzia, P. Reale, and V. Gentili, "UV-cured methacrylic membranes as novel gel-polymer electrolyte for Li-ion batteries", *J. Power Sources*, **178**, 751 (2008).
14. S.-L. Chen, J. B. Benziger, A. B. Bocarsly, and T. Zhang, "Photo-cross-linking of sulfonated styrene-ethylene-butylene copolymer membranes for fuel cells", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 7701 (2005).
15. E. Güler, W. V. Baak, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **455**, 254 (2014).
16. M. Zhou, X. Chen, J. Pan, S. Yang, B. Han, L. Xue, J. Shen, C. Gao, and B. V. Bruggen, "A novel UV-crosslinked sulphonated polysulfone cation exchange membrane with improved dimensional stability for electrodialysis", *Desalination*, **415**, 29 (2017).
17. A. L. Ong, S. Saad, R. Lan, R. J. Goodfellow, and S. Tao, "Anionic membrane and ionomer based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for alkaline membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **196**, 8272 (2011).
18. Q. Yang, C. X. Lin, F. H. Liu, L. Li, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, and Q. L. Liu, "Poly (2,6-



- dimethyl-1,4-phenylene oxide)/ionic liquid functionalized graphene oxide anion exchange membranes for fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, **552**, 367 (2018).
19. M. I. Khan, C. Zheng, A. N. Mondal, M. M. Hossain, B. Wu, K. Emmanuel, L. Wu, and T. Xu, “Preparation of anion exchange membranes from BPPO and dimethylethanolamine for electro dialysis”, *Desalination*, **402**, 10 (2017).
  20. H-I Chang, M-S Yang, and M. Liang, “The synthesis, characterization and antibacterial activity of quarternized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)s modified with ammonium and phosphonium salts”, *React. Funct. Polym.*, **70**, 944 (2010).
  21. H. Zhang, D. Jiang, B. Zhang, J. G. Hong, and Y. Chen, “A novel hybrid poly (vinyl alcohol) (PVA)/ poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) membranes for reverse electro dialysis power system”, *Electrochim. Acta*, **239**, 65 (2017).
  22. L. Wu, T.W. Xu, and W. Yang, “Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: Membranes prepared through chloroacetylation of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) followed by quaternary amination”, *J. Membr. Sci.*, **286**, 185 (2006).
  23. M. I. Khan, A. N. Mondal, B. Tong, C. Jiang, K. Emmanuel, Z. Yang, L. Wu, and T. Xu, “Development of BPPO-based anion exchange membranes for electro dialysis desalination applications”, *Desalination*, **391**, 61 (2016).
  24. D. R. Dekel, M. Amar, S. Willdorf, M. Kosa, S. Dhara, and C. E. Diesendruck, “Effect of water on the stability of quaternary ammonium groups for anion exchange membrane fuel cell applications”, *Chem. Mater.*, **29**, 4425 (2017).
  25. Q. Zhang, Q. Zhang, S. Zhang, and S. Li, “Synthesis and characterization of sulfonated poly(aryl ether sulfone) containing pendent quaternary ammonium groups for proton exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **354**, 23 (2010).
  26. S. Diao, F. Dong, J. Meng, P. Ma, Y. Zhao, and S. Feng, “Preparation and properties of heat-curable silicone rubber through chloropropyl/amine crosslinking reactions”, *Mater. Chem. Phys.*, **153**, 161 (2015).
  27. H. Y. Shin, M. S. Cha, S. H. Hong, T. H. Kim, D. S. Yang, S. G. Oh, J. Y. Lee, and Y. T. Hong, “Poly(*p*-phenylene)-based membrane materials with excellent cell efficiencies and durability for use in vanadium redox flow batteries”, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 12285 (2017).
  28. F. Liu, O. Coronell and D. F. Call, “Electricity generation using continuously recirculated flow electrodes in reverse electro dialysis”, *J. Power Sources*, **355**, 206 (2017).
  29. J. G. Hong, B. Zhang, S. Glabman, N. Uzal, X. Dou, H. Zhang, X. Wei and Y. Chen, “Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electro dialysis for power generation: A review”, *J. Membr. Sci.*, **486**, 71 (2015).
  30. D. A. Vermaas, M. Saakes and K. Nijmeijer, “Power generation using profiled membranes in reverse electro dialysis”, *J. Membr. Sci.*, **385**, 234 (2011).