

역전기투석용 이온교환막의 연구동향 및 전망

황진표·이창현[†]·정연태*

단국대학교 융합기술대학 에너지공학과, *한전전력연구원 창의미래연구소
(2017년 4월 25일 접수, 2017년 4월 26일 수정, 2017년 4월 26일 채택)

Research Trends and Prospects of Reverse Electrodialysis Membranes

Jin Pyo Hwang, Chang Hyun Lee[†], and Yeon Tae Jeong*

Energy Engineering Department, Dankook University, 31116, Republic Of Korea

*Future Technology Research Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, 105, Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34056, Korea

(Received April 25, 2017, Revised April 26, 2017, Accepted April 26, 2017)

요약: 양이온(Na^+) 및 음이온(Cl^-)이 각각의 CEM과 AEM을 통해 선택적으로 분리되어 담수로 이동할 때 발생하는 전위차와 산화/환원(redox couple)형 전해질을 포함하고 있는 전극에서 발생하는 전류를 이용하여 전기 에너지로 전환시키는 에너지변환장치이다. RED 시스템의 핵심소재 중 하나인 이온교환막은 높은 출력 밀도를 달성하기 위해 1) 낮은 팽윤거동, 2) 적절한 이온교환능, 3) 높은 이온전도도, 4) 높은 이온선택성을 만족시켜야 한다. 본 논문에서는 이를 만족시키는 소재 및 이온교환막의 연구동향 및 전망에 대해 설명하였다.

Abstract: The reverse electrodialysis (RED) is an energy generation system to convert chemical potential of saline water directly into electric energy via the combination of current derived from a redox couple electrolyte and ionic potential obtained when cation (Na^+) and anion (Cl^-) pass through cation exchange membrane (CEM) and anion exchange membrane (AEM) into fresh water, respectively. Ion exchange membrane, a key element of RED system, should satisfy requirements such as 1) low swelling behavior, 2) a certain level of ion exchange capacity, 3) high ion conductivity, and 4) high perm-selectivity to achieve high power density. In this paper, research trends and prospects of ionomer materials and ion exchange membranes are dealt with.

Keywords: Reverse electrodialysis, Ion exchange membrane, Ion conductive materials, Electrochemical properties, Salinity gradient power

1. 서론

화석연료의 과도한 사용은 지구온난화 및 대기오염 등 여러 가지 심각한 환경문제의 원인이 되고 있다. 이러한 원인으로 인해 자연에서 얻어지는 청정에너지를 이용한 재생 가능하고 지속 가능한 에너지 전환 기술에 대한 중요성이 널리 인식되고 있다. 이 중 염분차발전은 해수와 담수의 화학적 에너지를 전기 에너지로 직접 변환시켜, 시간 및 기상조건 등에 제한이 없이 전력생

산을 지속적으로 가능케 할 수 있는 기술로 정의된다 [1-4]. 염분차발전의 이론적인 에너지발생량은 2.4~2.6 TW 수준으로 보고된다[5-7]. 현재 네덜란드의 REDstack사와 Wetsus사, 일본의 Fuji Film사가 공동으로 Afsluitdijk causeway에 Fig. 1의 50 kW급 파일럿 플랜트 건설 프로젝트를 진행 중이며, 2020년 이후에는 200 MW급 플랜트 건설을 계획하고 있다.

대표적인 염분차발전 기술은 핵심소재로서 분리막을 사용하는 압력지연삼투(pressure retarded osmosis, PRO)

[†]Corresponding author(e-mail: chlee@dankook.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6717-3131>)



Fig. 1. REDStack plant on the closure dam Afsluitdijk.

와 역전기투석(reverse electro dialysis, RED)방식이 있다. PRO방식은 해수와 담수 사이에 위치한 높은 수 투과성 분리막을 통해, 해수의 농도를 낮추기 위해 담수의 확산 이동이 발생하게 되고, 그 결과 발생하는 삼투압에 따른 물의 낙차를 이용하여 터빈을 구동시켜, 운동에너지를 거쳐 전기 에너지를 생산한다. 하지만 고압 설비와 터빈 등이 필요하고, 막 오염에 따른 내구성 저하 등의 단점이 발생한다[8,9]. 반면, RED방식은 이온교환막을 통해 염수의 화학적 위치에너지(chemical potential energy)를 전기 에너지로 직접 전환시키기 때문에 에너지전환효율이 높은 장점을 지니고 있다[10-20].

RED는 1954년 Pattle에 의해 소개된 기술로, 높은 이온선택성을 지니는 양이온교환막(cation exchange membrane, CEM)과 음이온교환막(anion exchange membrane, AEM)이 Fig. 2와 같이 교차로 배열되어 있는 구조로 구성된다. 막과 막 사이에 유로를 형성하는 스페이서를 삽입하여 시스템 어셈블리(스택)를 통해 해수와 담수가 각각 유로를 따라 흐르게 되고, 높은 화학적 위치 에너지를 갖는 해수 내부의 양이온(Na^+) 및 음이온(Cl^-)이 각각의 CEM과 AEM을 통해 선택적으로 분리되어 낮은 화학적 포텐셜에너지를 갖는 담수로 이동할 때 발생하는 전위차와 산화/환원(redox couple)형 전해질을 포함하고 있는 전극에서 발생하는 전류를 통해 전기 에너지가 발생된다[5,10-21].

RED 시스템의 성능을 좌우하는 것은 핵심소재 중 하나인 이온교환막이다. 1976년에 Weinstein은 RED에서 이온교환막 제조의 중요성을 강조하고, RED 전력생성이 가능함을 입증하였다[12]. 1980년 Lacey는 RED 셀의 출력 전압을 극대화하기 위해 높은 이온선택성과 낮은 전기저항, 높은 내구성과 물리적 강도, 높은 치수

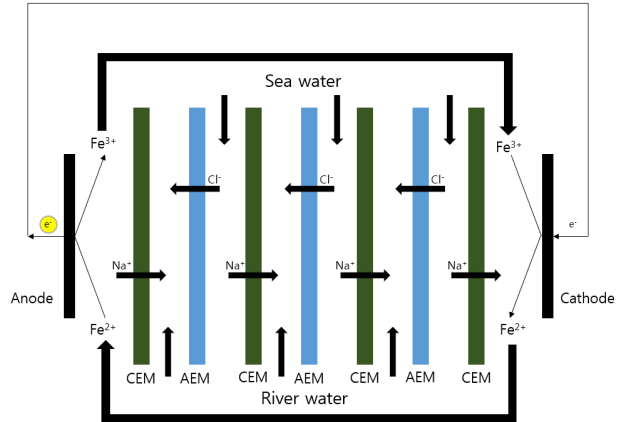


Fig. 2. Schematic diagram of RED system.

안정성을 갖는 분리막의 필요성을 주장하였다[22]. 2007년에는 짧은 이온흐름경로를 갖는 분리막 설계 시 효과적인 에너지생산이 가능하다는 것이 보고되었다[17]. RED성능향상에 대한 분리막의 중요성에도 불구하고, 지금까지 RED연구는 주로 스택 디자인, 스페이서 재료 및 설계, 최적화된 운전조건확립과 관련된 연구가 중심이 되어 진행되어 왔다[23]. 또한, RED 시스템에 적용되어 왔던 이온교환막은 주로 수처리나 이온교환을 목적으로 사용되어오던 비전용막으로 RED적용 시 높은 성능 확보가 어려우며, 또한 역삼투(reverse osmosis, RO)막에 비해 2-3배 가량 높은 가격을 가지기 때문에[24,25], 대용량 RED 시스템 제조의 문제점으로 인식되어오고 있다.

따라서 본 총설에서는 RED 성능에 직접적인 영향을 미치는 이온교환막에 대한 전기 화학적 및 물리적 요구 조건에 대해 알아보고, 현재 사용되어오고 있는 상용 CEM 및 AEM의 특징 및 RED성능 간의 상관관계에 대해 다루고자 한다. 또한, RED용 이온교환막의 기술 동향 및 개발 전망을 기술할 것이다.

2. RED 이온교환막의 주요 요구조건

일반적으로 사용되는 이온교환막에 대해 물질의 물리적인 내구성과 화학적 특성은 많은 응용분야에서 매우 중요한 요소로 작용하고 있다. 열적, 화학적 안정성은 이온교환막의 내구성을 나타내는 좋은 지표가 되며 팽윤도, 이온 선택 투과성, 이온 교환 용량(ion exchange capacity, IEC) 및 이온전도도와 같은 전기화학

적 특성 역시 이온교환막의 성능을 나타내는 인자가 된다. 이 같은 이온교환막의 상대적으로 다른 응용분야에 중요하게 작용하는 인자가 RED에 적용되었을 경우 어떠한 영향을 미치는지 확인하고 RED에 적용시킬 이온교환막 설계에 및 개발에 중요한 정보가 된다[26].

RED용 이온교환막은 하기 일반적인 이온교환막의 주요 요구조건을 만족하여야 한다.

- 화학적 안정성
- 기계적 내구성
- 낮은 팽윤거동
- 적절한 이온교환능(ion exchange capacity, IEC)
- 낮은 면적 저항(areal resistance) 또는 높은 이온전도도(ionic conductivity)
- 높은 이온선택성(perm-selectivity)

2.1. 화학적 안정성 및 기계적 내구성

이온교환막과 관련된 내구성 항목으로는 1) 열적 안정성, 2) 화학적 안정성, 3) 기계적 내구성을 들 수 있다. 하지만, RED용 이온교환막은 RED 시스템이 주로 20-40°C 범위의 온도에서 구동되기 때문에, 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)와 같은 열적 안정성을 요구하지는 않는다[27,28].

하지만, 산성 또는 알칼리성 용액에서 구동되는 이온교환막의 특성상 화학적 안정성은 내구성의 주요 항목이 된다. RED용 이온교환막 중 AEM의 대표 작용기인 암모늄 그룹은 상대적인 온도상승에 따른 화학적 안정성이 CEM보다 낮다[29]. RED의 역반응을 활용한 전기투석(electrodialysis, ED)시스템의 경우, 전기를 가해 물 분자가 해리되면서 산성인 양성자(H^+)와 염기성인 수산화이온(OH^-)이 생성되기 때문에 가혹한 pH환경을 견딜 수 있는 이온교환막의 화학적 안정성이 중요하다[30]. 반면, RED 시스템에서는 저용량의 경우 물의 해리가 양 말단의 전극에서 제한적으로 일어나게 되어 ED시스템에 비해 상대적으로 이온교환막의 화학적 안정성에 대한 중요성은 낮을 것으로 예상된다. 또한, 공급되는 해수 및 담수는 중성에 가깝고, RED 시스템 구동 중 pH 변화가 상대적으로 크지 않기 때문에 이온교환막의 화학적 안정성은 상대적으로 중요하지 않게 된다[26,31]. 하지만, RED용량과 화학적 내구성 사이의 상관관계가 아직 규명되지 않았기 때문에, 그에 따른 검증이 필요하다.

RED용 이온교환막은 해수/담수의 농도구배에 의해 발생하는 삼투압 이외에도, RED 시스템으로 해수/담수의 유입 시 발생하는 수압을 견딜 수 있을 정도의 기계적 내구성을 확보하여야만 한다. 하지만, 해수/담수에 인접한 수투과성막(수투과도 : ~20-50 LMH)에 직접 수압이 걸리는 PRO시스템과는 달리, RED 시스템은 스페이서 내에 생성된 유로를 따라 해수/담수가 흐르면서 수압이 걸리므로 기계적 내구성에 대한 요구조건은 상대적으로 덜하다[32,33]. 기계적 내구성 향상을 위해 PRO시스템에서는 가교결합형태의 이온교환막을 사용하고 있으나, 이러한 방식은 막의 면적 저항을 높이거나, 이온전도도를 낮추게 된다[28,30]. RED용 이온교환막의 경우에는 기계적 내구성에 대한 중요성이 덜하기 때문에 약한 가교결합방식을 통해 큰 이온전도성의 손실없이 기계적 내구성을 확보하거나, 복합소재방식의 이온교환막의 제조 방식이 보다 바람직하다.

2.2. 팽윤거동, 이온교환용량, 면적저항, 이온선택성

이온교환막의 팽윤거동은 수분흡수에 따른 3차원적인 부피 변화율로 나타난다. 이온교환막이 해수/담수 상에서 팽창되는 정도는 이온교환막을 구성하는 이온노머의 화학적 구조나 이온교환막의 구조적 특징뿐만 아니라, 해수/담수의 농도와 같은 외부 용액의 상태에도 영향을 받는다[2,34]. 일반적으로, 이온교환막이 과도하게 팽윤될 경우, 이온에 대한 선택투과성(perm-selectivity)을 감소시키는 경향이 있기 때문에, 팽윤도가 높은 이온교환막은 RED 성능을 낮춘다고 보고되고 있다[26-28]. 실제 예로서, Geise et al.에 의해 제조된 poly(phenylene oxide)/polysulfone 기반의 AEM은 높은 팽윤을 보여 상대적인 저항 증가가 발생했고, 그에 따른 perm-selectivity의 감소함을 보여주었다[35].

이러한 팽윤도의 증가는 높은 IEC를 보이는 이온교환막에서 좀 더 두드러지게 발생한다. 일정수준까지의 IEC 증가는 팽윤 시 단위부피당 이온작용기(functional group)의 함량 증가와 그로 인한 면적저항감소, 이온전도성의 향상에 도움이 되어, RED 성능향상에 기여한다. 하지만, 과도하게 도입된 이온작용기는 이온교환막으로 하여금 비교적 높은 팽윤도를 유도하여, 오히려 이온작용기 간의 거리를 증가시켜 이온전달경로를 증가시키는 희석현상(dilution effect)과 RED 성능 저감을 일으키게 된다[26]. 따라서, 팽윤도 및 IEC의 제어는 이온교환막의 설계 시 중요한 인자로 작용하게 된다[2].

RED 시스템은 투석에 기반에 발전시스템이다. 발전 시스템에서의 내부 저항은 스택 작동 시 에너지 손실을 유발하여 발전효율을 저감시키는 역할을 한다[2,36]. RED 시스템에서의 내부 저항은 주로 이온교환막 자체와 이온교환막의 계면에서 발생하게 된다. 이온교환막이 다양한 농도를 갖는 염분 용액에 노출된다는 점을 감안하면, 이온교환막의 면적 저항 또는 이온전도도에 대한 각 염분 용액의 농도 및 조성의 영향을 무시할 수 없다. 실제로 이온교환막의 면적 저항이 증가함에 따라, 이온전도도는 급격히 감소하게 된다. 그 결과, RED 전위차가 감소하면서 시스템 성능에 치명적 손상이 발생하게 된다.

이온선택성은 이온교환막이 가지고 있는 고정된 이온작용기가 같은 전하를 띠고 있는 이온이 이온교환막을 통해 이동하는 것을 막고 역으로 상반된 전하를 가지는 이온은 이동을 자유롭게 하여 이온교환막의 전하선택도를 나타낸다[28,34]. 실제 선택 투과성은 RED에서 식 (1)의 방정식에 따라 주변 환경에 따른 막 전위 (E_m)를 결정하기 때문에 중요한 이슈가 된다[34].

$$E_m = \alpha_m \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_c}{a_d} \right) \quad (1)$$

여기서 α_m 은 막 투과성, R 은 기체 상수($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 는 절대온도(K), F 는 패러데이 상수($C \text{ mol}^{-1}$), a_c 는 농축 염 용액의 농도(mol L^{-1}), a_d 는 희석된 염 용액의 농도(mol L^{-1})이다[34].

이온교환막의 이온 선택성과 내부 저항의 관계는 고정된 이온 그룹 및 이온교환막의 팽윤현상으로 상호작용을 일으켜 시스템의 에너지 출력 밀도에 영향을 미친다. 종합적으로 RED 시스템의 주된 목표는 전기를 생산하는 것이며 적용되는 이온교환막의 바람직한 특성은 높은 비율의 이온선택성을 바탕으로 한 높은 이온전도성을 지녀야 하며 낮은 팽윤도를 가져 시스템 효율 저하에 영향을 미치는 막 내부 저항의 감소가 요구된다.

상기의 정보를 바탕으로 RED 시스템의 이론출력밀도(P_{MAX})는 다음 식 (2)와 식 (3)의 두 식에 의해 산출된다[37].

$$W_{MAX} = NA \left\{ \left[\frac{t_{ave} RT \ln \left(\frac{a_c}{a_d} \right)}{F} \right]^2 / \left[R_m + \left(\frac{d_c}{k_c} \right) + \left(\frac{d_d}{k_d} \right) + \left(\frac{A}{N} \right) R_{el} \right] \right\} \quad (2)$$

$$P_{MAX} = W_{MAX} / 2NA \quad (3)$$

여기에서 W_{MAX} 는 최대 출력(W), P_{MAX} 는 최대출력밀도(W/m^2), N 은 막의 set (양이온교환막과 음이온교환막) 수, A 는 유효한 막 면적(m^2), t_{ave} 는 평균 이온 운반율, T 는 절대온도(K), a_c 와 a_d 는 해수와 담수의 활동도(mol/dm^3), R_m 은 막 저항의 합(Ωm^2), d_c 와 d_d 는 해수 쪽과 하천수 쪽의 막간의 거리(m), k_c 와 k_d 는 해수와 하천수의 전도도(S/m), R_{el} 은 전극의 저항(Ω), R 은 기체 상수(8.314 J/mol K), F 는 패러데이 상수(C/mol)이다[37]. 상기 식에서 보여지듯 이온선택성이 높은 막일수록 높은 개회로전압이 얻어지며 막 저항이 낮을수록 높은 전류가 확보되어 많은 전력이 얻어지는 것을 확인하였다[37]. 이와 같이 RED 시스템에 있어서 요구조건이 충족되는 이온교환막의 확보는 시스템 전체의 에너지 효율에 큰 영향을 미치고 있다.

2.3. 그 밖의 RED 이온교환막 성능에 영향을 미치는 요인

이처럼 이온교환막을 통한 성능향상 및 내부 설계 시 참고할 사항으로 작용하는 많은 특성들이 존재한다. RED 시스템의 구동이 시작되면 이온교환막을 통한 이온의 이동이 일어나고 전체 시스템의 저항에 영향을 준다. RED 시스템은 스택의 전기 화학적 성질의 향상뿐만 아니라 이온교환막의 오염을 줄이기 위한 스페이서의 설계, 산화환원 쌍의 원활한 반응을 위한 전극 개발, 공급되는 해수와 담수의 유량, 해수 및 담수의 염분 농도와 같은 다른 요소 역시 최적화되어야 한다.

이온교환막의 내부 저항을 포함하는 스택 전체의 저항은 에너지효율에 악영향을 미치는데 이 스택의 저항을 줄이기 위해서는 이온교환막 및 스페이서의 두께를 줄이는 것이 중요하다[38]. 하지만 내부 소재의 두께를 줄이게 되면 저항은 줄어들지만 유량에 따른 수압으로 인해 손실을 유발하게 된다. 이를 해결하기 위하여 해수 및 담수 구간에 서로 다른 두께의 스페이서를 사용하는 스택 설계가 보고되었다[39]. 담수 부분이 해수 부분보다 더 얇은 스페이서를 사용하였을 경우 스페이서 두께에 따른 부피로 인해 발생하는 저항을 낮추는 결과를 보여준다[39]. 그리고 해수 및 담수의 염분 농도를 최적화 시켜 효율을 향상시킬 수 있는데 담수 부분의 농도가 증가하면 저항이 낮아지며 이것은 고농도 염수와 저농도 해수를 이용하는 방식과 동일하다[40,41]. 하

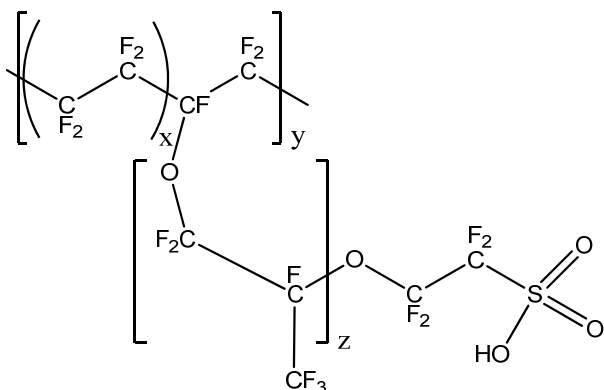


Fig. 3. Chemical structure of representative CEM, Nafion®.

지만 이 방법은 자연적인 해수와 담수를 이용하는 것이 아니기 때문에 널리 사용이 가능할 수 없다는 문제점을 가진다.

또한 해수 및 담수에는 RED에서 사용하는 Na^+ 와 Cl^- 이온을 제외하고도 많은 이온이 존재한다. 그중 Mg^{2+} 와 SO_4^{2-} 이온과 같이 다가 이온은 염분보다 낮은 농도로 존재하는데 이 이온에 대한 잠재적인 악영향에 대한 연구결과가 보고되었다. 그 결과 2 mM의 이온 농도로 스택 전압을 감소시키고 스택의 저항을 증가시키는 현상을 보여주었다. 그리고 molar ratio로 10%의 MgSO_4 와 90%의 NaCl 혼합물을 공급용액으로 사용하여 출력 밀도 측정 결과 각각의 이온교환막 쌍에 따라 29~50% 정도 효율 감소를 확인하였다[42]. 이처럼 상기 기술한 바와 같이 RED 시스템에서 가장 핵심이 되는 소재인 이온교환막의 특성에 따른 설계도 중요하지만 이번 절에서 설명했듯 RED 시스템에는 영향을 미칠 수 있는 변수가 굉장히 많이 존재하고 있다.

3. 이온교환막의 현 수준 및 개발동향

최근 RED 시스템을 위한 전용막 개발을 위한 연구가 다양한 이오노머를 기반으로 보고되고 있다. 대부분은 이오노머의 화학구조를 변형시키거나, 이온교환막 구조설계에 중점을 두고 있다. 본 장에서는 상용 이온교환막의 구조 및 특징과 이를 기반으로 한 RED성능을 다룰 것이며, 후반부에서는 RED막의 연구개발방향과 전망을 기술할 것이다.

3.1. RED용 양이온교환막의 구조 및 특성

CEM은 고정된 음이온작용기를 포함하고 있어, 양이

온의 교환을 허용하고, 음이온을 배제한다[28,43,44]. 대표적인 음이온작용기는 산성을 나타내는 탄산기(carboxylic acid, $-\text{COO}^-$)와 황산기(sulfonic acid, $-\text{SO}_3^-$)이다. 대표적인 상용 CEM 소재로는 과불소계 술폰화(perfluorinated sulfonic acid, PFSA) 이오노머인 DuPont사의 Nafion® (Fig. 3)을 들 수 있다. PFSA 이오노머 기반의 이온교환막은 주로 염수전기분해(saline water electrolysis)나 PEMFC에서 고분자전해질로 사용되어 왔다. PFSA 이오노머의 화학구조를 보면, 주쇄로는 높은 내화학적 안정성을 가진 poly(tetrafluoroethylene)(PTFE, 상품명 Teflon) 구조로 이루어져 있으며, 과불소화 알킬 에테르 구조로 이루어진 측쇄의 말단에 술폰산기가 공유결합으로 결합된 형태를 가지고 있다.

PFSA 기반의 이온교환막은 우수한 화학적 안정성, 기계적 내구성을 지니고 있으며, 상대적으로 낮은 IEC에도 불구하고 잘 정돈된 친수성-소수성 상분리구조형성으로 인해 팽윤 시 낮은 면적 저항, 높은 이온전도도를 지니고 있음을 특징으로 한다. 하지만, 불소화학 기반의 복잡한 합성 단계로 제조가 되므로, 생산단가가 비교적 높은 편이다. 또한 현재 RED의 단위면적당 출력(출력 밀도, power density < 2.2 W/m²)가 상대적으로 낮은 편이어서, 경제성을 고려한 대용량 RED 시스템 제작 시 비싼 이온교환막 가격이 문제점으로 꼽히고 있다[45].

이러한 PFSA 기반의 이온교환막의 문제점을 해결하기 위한 연구 중 하나는 상대적으로 고가인 과불소계 이오노머 대신에 저렴한 탄화수소계 술폰화 이오노머를 기반으로 한 이온교환막을 제조하는 것이다[46]. 탄화수소계 이온교환막은 열적, 화학적, 기계적 내구성이 비교적 우수하다. 또한 적절한 술폰화 단량체를 사용하여 IEC를 쉽게 제어할 수 있는 특징이 있다. 하지만, PFSA 이오노머 기반의 이온교환막과는 달리 친수성-소수성 미세상분리 구조 형성을 시키는데 어려움이 있어, 일정수준 이상의 황산기 함량(예 : IEC > 1.5 meq/g) 도입 시 상용 PFSA 이오노머(IEC = ~0.9 meq/g)와 유사한 이온전도도 확보가 가능하게 된다. 이를 보완하기 위해 과량의 술폰산 단량체 도입 시 과다하게 팽윤되는 현상이 발생하게 되어, 적절한 IEC 제어가 매우 중요하다.

3.2. RED용 음이온교환막의 구조 및 특성

음이온교환막은 $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ 등의 양이온작용기를 포함하고 있어, 음이

Table 1. Fundamental Characteristics of Commercially Available Ion Exchange Membranes

| Ion exchange membrane | Classification | Areal resistance (Ωcm^2) | Perm-selectivity (%) | IEC (meq/g) | Swelling ratio (%) | Thickness (μm) | Functional group | Reference |
|----------------------------|----------------------|--|----------------------|-------------|--------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------|
| Neosepta [®] CMX | CEM homogeneous | 1.8-3.8 | 97.0 | 1.5-1.8 | 25-30 | 140-200 | $-\text{SO}_3^-$ | [26] |
| Neospeta [®] CMS | | 1.5-2.5 | - | 2.0 | 38 | 150 | $-\text{SO}_3^-$ | [26] |
| Selemion [®] CMV | | 2.9 | 95 | 2.4 | 25 | 150 | $-\text{SO}_3^-$ | [26] |
| Fumasep [®] FKD | | 2.14 | 89 | 1.14 | 29 | 113 | $-\text{SO}_3^-$ | [49] |
| Fumasep [®] FKS | | 1.5 | 94.2 | 1.54 | 13.5 | 40 | - | [46] |
| Qianqiu [®] CEM | | 1.97 | 82.0 | 1.21 | 33.0 | 205 | - | [46] |
| Ralex [®] CMH-PES | CEM heterogeneous | 11.33 | 94.7 | 2.34 | 31 | 764 | $-\text{SO}_3^-$ | [2] |
| Neosepta [®] ACS | AEM homogeneous | 2.0-2.5 | - | 1.4-2.0 | 20-30 | 150-200 | $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ | [50] |
| Neosepta [®] AMV | | 3.15 | 87.3 | 1.78-1.9 | 17.0 | 120-124 | - | [2,26] |
| Neosepta [®] AMX | | 2.0-3.5 | 90.7 | 1.4-1.7 | 25-30 | 120-180 | - | [2,26] |
| Selemion [®] ASV | | 3.7 | 97 | - | - | 120 | - | [2,46] |
| Fumasep [®] FAD | | 0.89 | 86.0 | 1.42 | 34 | 74 | - | [46] |
| Fumasep [®] FAS | | 1.03 | 89.4 | 1.12 | 8.0 | 33 | - | [46] |

Table 2. RED Performances Depending on CEM and AEM Pairs[65]

| Producer | CEM | AEM | Spacer thickness (μm) | Membrane area (cm^2) | Cell # (ea) | Flow rate (cm/s) | Fresh/saline water concentration (M NaCl) | Power density (W/m^2) | Reference |
|-------------|---------|---------|------------------------------------|---------------------------------|-------------|-----------------------------|---|----------------------------------|-----------|
| Neosepta | CMX | AMX | 200 | 100 | 25 | 1.16 | 0.017/0.51 | 0.65 | [29] |
| Neosepta | CMS | ACS | 200 | 100 | 25 | 1.16 | 0.017/0.51 | 0.60 | [29] |
| Asahi Glass | CMV | AMV | 200 | 100 | 5 | 1.7 | 0.017/0.513 | 1.13 | [46] |
| Asahi Glass | CMV | AMV | 200 | 100 | 25 | 1.16 | 0.017/0.51 | 1.18 | [29] |
| Fumatech | FKS | FAS | 200 | 100 | 5 | 1.7 | 0.017/0.513 | 1.11 | [46] |
| Fumatech | FKS | FAS | 100 | 100 | 5 | 4 | 0.017/0.507 | 2.2 | [38] |
| Fumatech | FKD | FAD | 200 | 100 | 5 | 1.7 | 0.017/0.513 | 1.19 | [46] |
| Fumatech | FKD | FAD | 200 | 100 | 25 | 1.16 | 0.017/0.51 | 1.17 | [29] |
| Fumatech | FKD | FAD | 200 | 100 | 50 | 6.7 | 0.017/0.513 | 0.93 | [29] |
| Fumatech | FKD | FAD | 200 | 100 | 50 | 0.58 | 0.017/0.51 | 0.95 | [57] |
| MEGA | CMH-PES | AMH-PES | 200 | 100 | 5 | 1.7 | 0.017/0.513 | 0.6 | [46] |
| MEGA | CMH-PES | AMH-PES | 250 | 100 | 5 | 17 | 0.017/0.508 | 0.65 | [56] |
| Tokuyama | CMX | AMX | 200 | 100 | 5 | 1.7 | 0.017/0.513 | 1.07 | [46] |
| Tokuyama | CMX | AMX | 190 | 42 | 10 | 0.54 | 0.0096/0.605 | 0.46 | [17] |
| Tokuyama | CMX | AMX | 320 (Ion conductivity spacer) | 100 | 3 | 0.83 | 0.017/0.5 | 0.8 | [57] |
| Tokuyama | CMX | AMX | 320 | 100 | 3 | 0.83 | 0.017/0.5 | 0.27 | [57] |

온의 교환을 허용하고, 양이온을 배제한다[28,43,44]. RED 시스템 구동과 관련된 대표 음이온은 Cl^- 이고 그에 따른 음이온 전달과 관련된 저항이 낮고, 전도도가 높아야만 한다. 상용 음이온교환막은 모두 탄화수소계 기반으로 제조되어 왔다. 최근 Kiyohide et al.은 Nafion[®]막의 유기산을 아마이드로 변환 후 4차 암모늄

으로 바꾸는 방법을 이용하여 과불소계 음이온교환막을 제조한 예를 보여주었다[47]. 이처럼, 최근 과불소계 음이온교환막에 대한 다양한 분야(예 : 고체알칼리연료전지)에서의 요구로 인해, 관련 연구결과가 발표되고 있다[48]. 하지만, 음이온교환이 이루어진 후의 이노노머 용해도의 급격한 감소와, 불소의 높은 전기음성도로 인한

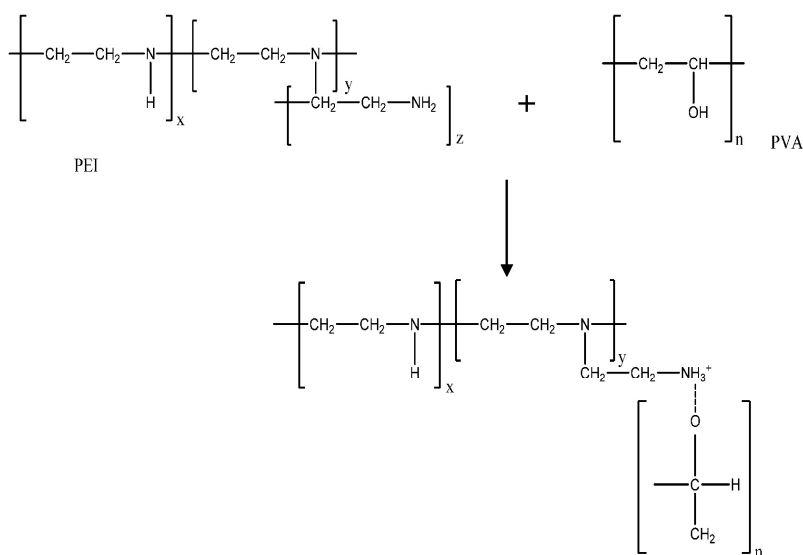


Fig. 4. Polyion complex formed in PVA and PEI[62].

염기성 작용기의 화학적 불안정성, 그로 인한 화학적 내구성 감소 문제는 상용화를 위해 선결되어야 한다.

3.3. 현 수준의 RED 이온교환막의 시스템 성능

Table 1은 현재 시판되고 있는 이온교환막의 기본 특성 비교정보를 보여준다[2,46]. 상용화된 막들의 permselectivity는 AEM이 86-97% 수준으로, 대부분 95% 이상인 CEM보다 낮음을 알 수 있다. 이온교환막의 두께는 AEM이 33-200 μm이고, CEM이 40-200 μm를 가져 비교적 유사한 범위를 갖는다. 면적저항면에서는 CEM이 AEM에 비해 작게 형성되어 있어, RED의 효율 증가를 위해서는 AEM의 저항 감소가 필요함을 알 수 있다.

Table 2는 Table 1에서 제시한 상용 양이온교환막과 음이온교환막의 조합에 따른 RED 시스템의 전기화학적 성능 간의 상관관계를 보여준다. CEM과 AEM으로서 각각 Fumatech에서 제조한 Fumasep® FKS와 FAS 조합을 가지고 RED 시스템을 구성했을 경우, 낮은 면적저항으로 인해, 높은 수준의 출력 밀도(1.1-2.2 W/m²)를 보여주었다[38]. 또한, RED성능은 동일한 이온교환막의 조합을 사용할 때조차, spacer 두께에 의한 영향을 받는다. 실제로 상기 이온교환막의 조합을 유지하되, spacer 두께를 200 μm에서 100 μm로 얇게 유지할 경우, 내부 저항을 감소시켜 출력 밀도를 약 2배 높이는 결과를 얻게 할 수 있다[46,49,50]. 이를 통해, 2장의 RED 이온교환막의 주요 요구조건을 만족함과 동시에 spacer와 같은 부품 조합의 시너지가 최적 RED 성능을

끌어내기 위한 전략이 될 수 있음을 간접적으로 확인할 수 있다[51-57].

3.4. RED용 이온교환막의 연구개발 소재

RED 시스템에 사용되는 이온교환막은 이를 구성하는 이오노머에 따라 1) 탄화수소계 이온교환막과 2) 과불소계 이온교환막으로 분류된다. 본 장에서는 두 계열의 고분자별 연구개발동향 및 전망을 다룰 것이다.

3.4.1. 탄화수소계 이온교환막

탄화수소계의 이온교환막은 주로 폴리아릴렌(poly(arylene))계열의 C-H 화학구조를 가지며, 제조단가가 상대적으로 저렴하며, 다양한 화학구조를 갖는 단량체 도입을 통해 화학구조설계가 용이하며, 손쉽게 가공 및 성형이 가능하다는 장점을 갖고 있다. 하지만, 이온전도성을 향상시키기 위해 친수성 단량체의 함량(예 : IEC)을 증가시키기에 따라, 일정 수준 이상에서는 과도한 팽윤현상이 발생하여, 이온전도성은 오히려 감소할 수 있다. 이를 해결하기 위한 시도로서, 기계적 강도를 제공하는 다공성 지지체의 기공 내에 물에 용해되지 않지만, 과도한 친수화도를 갖는 탄화수소계 이오노머를 함침시킨 강화복합막을 제조하는 방법[58], 친수성 탄화수소계 이오노머와 소수성 탄화수소계 고분자를 블렌드(blending)하는 방법[59,60], 가교(crosslinking)를 통해 친수성 고분자의 높은 팽윤도를 물리적으로 저감시키는 방법[61] 등이 시도되어 왔다.

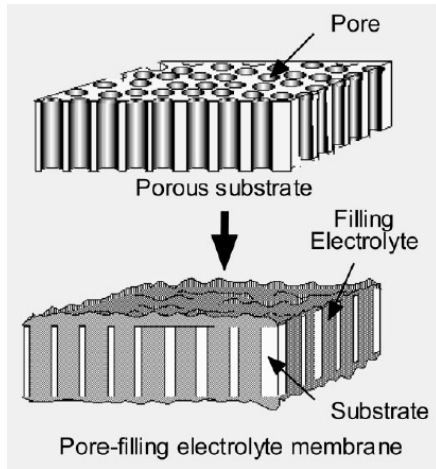


Fig. 5. The concept of pore-filling membrane[64].

위에서 제시한 세 가지 방식 중 고분자 블렌드와 가교의 개념이 적용된 하나의 실 예는 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 poly(ethyleneimine)(PEI)의 블렌드에서 찾아볼 수 있다[62]. PVA는 약산성을 나타내는 친수성 작용기인 -OH그룹을 포함하고 있으며, 높은 화학적 안정성과 제막의 용이성을 갖는 고분자소재이다. 또한 가교 또는 그래프트(grafting)반응을 통한 쉽게 개질이 가능하다는 장점을 지니고 있다[63]. 반면, PEI는 대표적인 염기성 고분자소재로, 친수성 작용기인 -NH₂와 같은 작용기를 포함하고 있다. PVA를 주쇄로 PEI의 함량을 변화시키며 고분자 블렌드를 제조할 경우, Fig. 4에서 제시한 바와 같이 PVA의 -OH그룹과 PEI의 -NH₂그룹 간의 이온결합기반의 polyion complex가 형성되게 된다. 이 경우, 단순한 두 고분자 간의 상용성(compatibility)에 기반한 고분자 블렌드보다 안정적이고 강력한 물리적 가교 결합이 이루어지게 된다. 하지만, 블렌드되는 PEI의 함량을 증가시키기에 따라 PVA와의 이온결합에 의한 가교반응은 급속도로 증가하게 되어, 블렌드 막 내의 이온전달채널의 감소를 유도하여 이온전도도도 저감으로 이어진다. 따라서, 소량의 PEI 함량을 도입시킬 경우, 물리적 가교에 의한 화학적 안정성의 향상과 팽윤도의 감소를 이끌어내면서, 이온전도도의 손실을 최소화시킬 수 있다.

3.4.2. 과불소계 이온교환막

과불소계 이오노머에 기반한 이온교환막은 높은 내화학적, 기계적 내구성, 높은 이온전도도를 가짐에도, 높은 생산단가(예 : Nafion[®]212 기준 20만원/m²)로 인

해 대용량 RED 시스템 적용이 어려울 수 있다[64]. 이러한 높은 가격 문제는 미세다공성 PTFE 지지체에 과불소계 이오노머(예 : PFSA)를 함침시킴으로 PFSA-PTFE 강화복합막을 제조함으로써 해결시킬 수 있다[64]. Fig. 5에서 보는 바와 같이, 일정한 기공 크기를 가지며, 상호 연결된 기공 구조를 갖는 PTFE 지지체는 일반적으로 40-80% 범위의 공극률을 가지고 있다. 이오노머 함침 전 기공으로 채워진 공극은 함침 후 이오노머로 채워지게 되는데, 이오노머가 차지하는 부피는 공극률과 다르지 않다. 따라서, 이오노머만을 활용하여 동일한 부피의 순수막을 제조한 경우와 비교를 했을 때, 이오노머 사용량은 최소 20%에서 최대 60%까지 저감시킬 수 있다. 만일, 순수막에 비해 제조된 강화복합막의 성능이 유사하다고 가정한다면, 동일한 성능을 유지하면서 가격을 저감시킬 수 있게 된다.

흥미롭게도, 제조된 강화복합막은 순수막과는 다른 다양한 거동을 보인다. PTFE 다공성 지지체는 높은 소수성을 지니고, 기계적 강도가 우수하여, 강화복합막 제조 시 두께 방향으로만 팽윤되는 비대칭성 팽윤거동(anisotropic swelling behavior)을 보이게 되어, RED 스택 제조 시 건조 상태로 체결될 수 있어 높은 가공성을 확보할 수 있다. 반면, 이오노머만을 활용해서 제조된 순수막의 경우, 사용된 이오노머가 랜덤공중합체이므로 3차원적으로 팽윤되는 대칭성 팽윤거동(isotropic swelling behavior)을 보이게 되어 상대적으로 낮은 가공성을 가진다. 또한 PTFE 다공성 지지체 내에 함침된 이오노머의 팽윤은 물리적으로 제한되게 되며, 그 결과 팽윤상태에서의 단위부피당 이온교환능(ion exchange capacity per wet volume, IEC_(wet))이 증가하게 되어 상온에서 순수막 대비 70-100% 개선된 이온전도도를 보여주게 된다[64].

CEM의 경우, Nafion[®]막이나 Gore사의 이온교환막과 같은 다양한 이온교환막이 상용화되어 시판되고 있으나, AEM의 경우 현재까지 시판되고 있는 이온교환막은 존재하지 않는다. 최근에는, 앞서 서술한 바와 같이 고체알칼리연료전지와 같은 응용분야에서 고 내구성 AEM 필요성의 대두로 인해 많은 연구그룹에서 과불소계 AEM 개발이 시도되고 있지만, 낮은 용해도 문제나, -CF₂ 고분자사슬에 직접 양이온작용기 도입 시 불소기 특유의 높은 전기음성도로 인한 전자 밀도의 감소와 그로 인한 basicity감소문제, 내화학적 문제 등 해결해야 할 이슈들이 산재하여 있다.

4. 결 론

RED 시스템은 해수와 담수의 염분차에 의해 해수의 양이온(Na^+)과 음이온(Cl^-)이 각각의 이온교환막을 통해 담수로 이동하면서 발생하는 전위차를 이용하여 전력을 발생시키는 시스템이다. RED 시스템은 이제까지 시스템의 에너지효율을 올리기 위한 연구개발이 진행되어왔다. 전극 및 스페이서의 개발, 스택 설계, 그리고 운전 최적화 조건 확립 등 많은 연구가 있었다. 그러나 RED 시스템에서 해수와 담수의 전위차를 발생시키는 핵심소재인 이온교환막은 거의 연구가 이루어지지 않았다. 그리하여 RED용이 아닌 전기화학적 특성 및 이온교환막의 요구조건들이 상이한 수처리용 비전용막을 이용하여 시스템 구동을 시도해 왔다. 그러나 최근 RED용 이온교환막으로 많은 연구개발이 이루어지고 있어 소재 및 이온교환막 제조에 따른 보고가 이어지고 있다.

통상적인 분야의 이온교환막은 화학적 안정성 및 물리적인 내구성과 열적안정성을 요구하고 있어 많은 가혹조건에서의 특성을 측정하였다. 그러나 RED 시스템에서 이온교환막은 상온에서 구동되는 조건이고 특별한 산 또는 염기 반응을 하지 않으며, 유량에 따른 수압도 비교적 높지 않아서 열적 안정성, 화학적 안정성, 기계적 내구성은 RED 이온교환막의 요구조건으로 크게 부각되지는 않는다. RED는 빠른 이온교환을 통해 발전하는 시스템이므로 1) 높은 이온전도도, 2) 이온교환막의 낮은 내부저항, 3) 우수한 수치안정성, 4) 높은 이온선택성을 요구한다.

요구조건을 충족시킬 수 있는 재료 구성 및 이온교환막 설계는 RED의 에너지효율 향상에 필수적인 요소이므로 정확한 이해를 바탕으로 전용막의 제작 및 평가를 진행하여야 한다. 모든 요구조건을 만족하지만 높은 시장가격으로 인해 적용이 어려운 과불소계 이온교환막과 가격 면에서 비교적 저렴하며 성형 및 가공, 화학적 반응이 간단하지만 함수율과 이온전도성의 상관관계로 인해 성능이 떨어지는 탄화수소계 이온교환막이 소재로써 많은 연구개발이 되고 있다. 그중 과불소계 이온교환막은 다공성 지지체에 함침시켜 강화막 형태로 만들었을 경우 전체 막 부피에서 지지체의 부피만큼 고분자가 사용되지 않기 때문에 가격 저감 효과를 얻고 소수성 지지체로 인해 팽윤현상이 저하되며 그에 따른 이

온교환용량의 증가로 이온전도도 역시 향상하는 선행 연구를 확인하였다. 또한 화학적 개질반응으로 음이온교환막 역시 높은 전도성을 지니는 과불소계 고분자를 기반으로 제작이 가능하게 되었다. 앞으로는 연속적인 공정을 통해 공정 비용의 절감으로 한층 더 가격의 하락을 통한 고이온전도성 과불소계 고분자 전해질막의 연구개발에 대한 기대가 모아질 것이다.

RED 시스템은 친환경 에너지 원으로써 높은 잠재력을 가짐에도 불구하고 아직 상업적으로는 사용하지 못하고 있다. 왜냐하면 현재 RED에 사용되어 연구되는 이온교환막의 가격이 100 만원/ m^2 이라는 높은 가격을 차지하기 때문에 시스템의 특성상 다량의 이온교환막에 대한 전체 설비 비용이 엄청난 금액이 된다[66]. 또한 현 수준의 에너지 출력 밀도를 넘어 최소 2 W/m^2 가 되어야 신재생에너지 시장에서 태양광, 풍력 등에 대한 시장경쟁성이 확보가 된다[66]. 그에 따라 이온교환막에 강한 의존성을 보이는 RED 시스템에서 막은 2장의 특성을 만족시키면서 가격 저감에 대한 연구개발 역시 활발히 이루어져야 할 것이다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20153010031920).

Reference

1. H. Strathmann, "Ion-exchange membrane separation processes", Elsevier, Amsterdam (2004).
2. P. Długołęcki, K. Nymeijer, S. Metz, and M. Wessling, "Current status of ion exchange membranes for power generation from salinity gradients", *J. Membr. Sci.*, **319**, 214 (2008).
3. G. L. Wick, "Power from salinity gradients", *Energy*, **3**, 95 (1978).
4. 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 (2009).
5. R. E. Pattle, "Production of electric power by mix-

- ing fresh and salt water in the hydroelectric pile,” *Nature*, **174**, 660 (1954).
6. G. L. Wick and W. R. Schmitt, “Prospects for renewable energy from sea,” *Mar. Technol. Soc. J.*, **11**, 16 (1977).
 7. J. W. Post, H. V. Hamelers, and C. J. N. Buisman, “Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electro-dialysis system,” *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5785 (2008).
 8. J. H. Kim, S. H. Kim, and J. H. Kim, “Pressure retarded osmosis process: Current status and future,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **36**, 791 (2014).
 9. K. L. Lee, R. W. Baker, and H. K. Lonsdale, “Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis,” *J. Membr. Sci.*, **8**, 141 (1981).
 10. 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).
 11. E. Brauns, “Salinity gradient power by reverse electro-dialysis: Effect of model parameters on electrical power output”, *Desalination*, **237**, 378 (2009).
 12. J. N. Weinstein and F. B. Leitz, “Electric power from differences in salinity: The dialytic battery”, *Science*, **191**, 557 (1976).
 13. F. Suda, T. Matsuo, and D. Ushioda, “Transient changes in the power output from the concentration difference cell (dialytic battery) between seawater and river water”, *Energy*, **32**, 165 (2007).
 14. J. Jagur-Grodzinski and R. Kramer, “Novel process for direct conversion of free energy of mixing into electric power”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 443 (1986).
 15. G. Lager, H. Jensen, J. Josserand, and H. H. Girault, “Hydro-voltaic cells: Part 1. concentration cells”, *J. Electroanal. Chem.*, **545**, 1 (2003).
 16. 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).
 17. M. Turek and B. Bandura, “Renewable energy by reverse electro-dialysis”, *Desalination*, **205**, 67 (2007).
 18. X. Tongwen and Y. Weihua, “Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization”, *J. Membr. Sci.*, **190**, 159 (2001).
 19. P. Długołęcki, P. Ogonowski, S. J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, and M. Wessling, “On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport”, *J. Membr. Sci.*, **349**, 369 (2010).
 20. P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, “Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **229**, 95 (2004).
 21. D. W. Shin, H. K. Kim, T. H. Kim, J. S. Park, and D. H. Jeon, “Numerical analysis for the effect of spacer in reverse electro-dialysis”, *Clean Technol.*, **19**, 1 (2013).
 22. R. E. Lacey, “Energy by reverse electro-dialysis”, *Ocean Eng.*, **7**, 1 (1980).
 23. B. E. Logan and M. Elimelech, “Membrane-based processes for sustainable power generation using water”, *Nature*, **488**, 313 (2012).
 24. M. Elimelech and W. A. Phillip, “The future of sea water desalination: energy, technology, and the environment”, *Science*, **333**, 712 (2011).
 25. J. C. Na, H. K. Kim, C. S. Kim, and M. H. Han, “Effect of seawater/Fresh water flow rates on power density of reverse electro-dialysis”, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **36**, 624 (2014).
 26. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, and V. K. Shahi, “Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **119**, 97 (2006).
 27. N. P. Brandon, S. Skinner, and B. C. H. Steele, “Recent advances in materials for fuel cells”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 183 (2003).
 28. T. Sata, *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*,

- The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2004).
29. J. Veerman, R. M. de Jong, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, "Reverse electrodialysis: comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density", *J. Membr. Sci.*, **343**, 7 (2009).
 30. H. Strathmann, "Ion exchange membrane separation processes, in: Membrane Science and Technology Series", pp. 348, Science Direct, Amsterdam, Boston (2004).
 31. E. Guler, Y. L. Zhang, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Tailor-made anion-exchange membranes for salinity gradient power generation using reverse electrodialysis", *Chemoschem*, **5**, 2262 (2012).
 32. F. Helfer, C. Lemckert, and Y. G. Anissimov, "Osmotic power with pressure retarded osmosis: theory, performance and trends - a review", *J. Membr. Sci.*, **453**, 337 (2014).
 33. S. Koter, P. Piotrowski, and J. Kerres, "Comparative investigations of ion-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **153**, 83 (1999).
 34. H. Strathmann, A. Grabowski, and G. Eigenberger, "Ion-exchange membranes in the chemical process industry", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 10364 (2013).
 35. G. M. Geise, M. A. Hickner, and B. E. Logan, "Ionic resistance and permselectivity tradeoffs in anion exchange membranes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 10294 (2013).
 36. S. Nouri, L. Dammak, G. Bulvestre, and B. Auclair, "Comparison of three methods for the determination of the electrical conductivity of ion-exchange polymers", *Eur. Polymer. J.*, **38**, 1907 (2002).
 37. T. J. Cho, "Prospect of Water Treatment Technology by Ion Exchange Membrane", KONETIC (2014).
 38. D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance", *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 7089 (2011).
 39. F. Suda, T. Matsuo, and D. Ushioda, "Transient changes in the power output from the concentration difference cell (dialytic battery) between sea water and river water", *Energy*, **32**, 165 (2007).
 40. E. Brauns, "Salinity gradient power by reverse electrodialysis: Effect of model parameters on electrical power output", *Desalination* **237**, 378 (2009).
 41. E. Brauns, "Towards a worldwide sustainable and simultaneous large-scale production of renewable energy and potable water through salinity gradient power by combining reversed electrodialysis and solar power?", *Desalination*, **219**, 312 (2008).
 42. D. A. Vermaas, J. Veerman, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Influence of multivalent ions on renewable energy generation in reverse electrodialysis", *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1434 (2014).
 43. M. Zhang, H. K. Kim, E. Chalkova, F. Mark, S. N. Lvov, and T. M. Chung, "New polyethylene based anion exchange membranes (PE-AEMs) with high ionic conductivity", *Macromolecules*, **44**, 5937 (2011).
 44. T. W. Xu, "Ion exchange membranes: State of their development and perspective", *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
 45. R. S. L. Yee, R. A. Rozendal, K. Zhang, and B. P. Ladewig, "Cost effective cation exchange membranes: A review", *Chem. Eng. Res. Des.*, **90**, 950 (2012).
 46. E. Guler, R. Elizen, D. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **446**, 266 (2013).
 47. K. Matsui, E. Tobita, K. Sugimoto, K. Kondo, T. Seita, and A. Akimoto, "Novel anion exchange membranes having fluorocarbon backbone: Preparation and stability", *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4137 (1986).
 48. D. S. Kim, C. H. Fujimoto, M. R. Hibbs, A. Labouriau, Y.-K. Choe, and Y. S. Kim, "Resonance stabilized perfluorinated ionomers for alkaline membrane fuel cells", *Macromolecules*, **46**, 7826 (2013).
 49. J. G. Hong and Y. Chen, "Nanocomposite reverse

- electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation”, *J. Membr. Sci.*, **460**, 139 (2014).
50. E. Guler, R. Elizen, M. Saakes, and K. Nijmeijer, “Micro-structured membranes for electricity generation by reverse electrodialysis”, *J. Membr. Sci.*, **458**, 136 (2014).
 51. P. Dlugolecki, A. Gambier, K. Nijmeijer, and M. Wessling, “Practical potential of reverse electrodialysis as process for sustainable energy generation”, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6888 (2009).
 52. A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, and G. Pourcelly, “Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **143**, 249 (1998).
 53. J. Veerman, R. DeJong, M. Saakes, S. Metz, and G. Harmsen, “Reverse electrodialysis: comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density”, *J. Membr. Sci.*, **343**, 7 (2009).
 54. R. Audinos, “Inverse electrodialysis. Study of electric energy obtained starting with two solutions of different salinity”, *J. Power Sources*, **10**, 203 (1983).
 55. J. Veerman, J. W. Post, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, “Reducing power losses caused by ionic shortcut currents in reverse electrodialysis stacks by a validated model”, *J. Membr. Sci.*, **310**, 418 (2008).
 56. D. A. Vermaas, M. Saakes, and K. Nijmeijer, “Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electrodialysis”, *J. Membr. Sci.*, **453**, 312 (2014).
 57. P. Dlugolecki, J. Dabrowska, K. Nijmeijer, and M. Wessling, “Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodialysis”, *J. Membr. Sci.*, **347**, 101 (2010).
 58. 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 (2010).
 59. S. M. Hosseini, A. Gholami, S. S. Madaeni, A. R. Moghadassi, and A. R. Hamidi, “Fabrication of (polyvinylchloride/celluloseacetate) electrodialysis heterogeneous cation exchange membrane: characterization and performance in desalination process”, *Desalination*, **306**, 51 (2012).
 60. M. Arsalan, M. M. A. Khan, and Rafiuddin, “A comparative study of theoretical, electrochemical and ionic transport through PVC based $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ and polystyrene supported $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ composite ion exchange porous membranes”, *Desalination*, **318**, 97 (2013).
 61. S. C. Georgea, M. Knörger, and S. Thomas, “Effect of nature and extent of crosslinking on swelling and mechanical behavior of styrene-butadiene rubber membranes”, *J. Membr. Sci.*, **163**, 1 (1999).
 62. S. P. Kim, B. K. Kim, H. M. Lee, J. W. Rhim, and S. I. Jeong, “Studies on the preparation of anion exchange membrane through blending of the poly(ethylenimine) and the poly(vinyl alcohol)”, *Membr. J.*, **20**, 335 (2010).
 63. J. Hu, C. X. Zhang, J. Cong, H. Toyoda, M. Nagatsu, and Y. D. Meng, “Plasma-grafted alkaline anion-exchange membranes based on polyvinyl chloride for potential application in direct alcohol fuel cell”, *J. Power Sources*, **196**, 4483 (2011).
 64. S. E. Kang and C. H. Lee, “Perfluorinated sulfonic acid ionomer-PTFE pore-filling membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells.”, *Membr. J.*, **25**, 171 (2015).
 65. J. G. Hong, B. Zhang, S. Glabman, N. Uzal, X. Dou, H. Zhang, X. Wei, and Y. S. Chen, “Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review”, *J. Membr. Sci.*, **486**, 71 (2015).
 66. S. Pawlowskia, T. Rijnaartsb, M. Saakes, K. Nijmeijer, J. G. Crespoa, and S. Velizarova, “Improved fluid mixing and power density in reverse electrodialysis stacks with chevron-profiled membranes”, *J. Membr. Sci.*, **531**, 111 (2017).