

## 역전기투석 응용을 위한 1가 이온 선택성 음이온교환막

이지현 · 강문성<sup>†</sup>

상명대학교 그린화학공학과

(2023년 12월 9일 접수, 2024년 1월 18일 수정, 2024년 1월 18일 채택)

### Monovalent Ion Selective Anion-Exchange Membranes for Reverse Electrodialysis Application

Ji-Hyeon Lee and Moon-Sung Kang<sup>†</sup>

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

(Received December 9, 2023, Revised January 18, 2024, Accepted January 18, 2024)

**요약:** 역전기투석(reverse electrodialysis, RED)은 해수와 담수의 농도 차로부터 에너지를 얻는 이온교환막을 이용한 전기막 공정이다. 해수와 담수에 포함된 다가 이온은 이온교환막의 고정 전하 그룹에 강하게 결합하여 높은 저항을 유발하며 uphill transport를 통해 개방회로 전압과 전력 밀도를 저하시킬 수 있다. 본 연구에서는 RED 응용을 위해 1가 이온 선택성 및 전기화학적 특성이 우수한 세공충진 음이온교환막(pore-filled anion-exchange membrane, PFAEM)을 제조하였다. 제조된 막의 1가 이온 선택성은 3.65였으며 동일 조건에서 1.27의 선택성을 갖는 상용막(ASE, Astom Corp.)보다 우수한 수준을 나타내었다. 또한 제조된 막은 ASE 대비 낮은 전기적 저항 등 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 0.459 M NaCl/0.0510 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 해수와 0.0153 M NaCl/0.0017 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 담수 조건에서 RED 성능을 평가한 결과 제조된 막을 적용하여 1.80 W/m<sup>2</sup>의 최대 전력 밀도를 얻었으며 이는 ASE 막 대비 40.6% 향상된 출력 성능이었다.

**Abstract:** Reverse electrodialysis (RED) is an electro-membrane process employing ion-exchange membranes (IEMs) that can harvest electric energy from the concentration difference between seawater and river water. Multivalent ions contained in seawater and river water bind strongly to the fixed charge groups of the IEM, causing high resistance and reducing open-circuit voltage and power density through uphill transport. In this study, a pore-filled anion-exchange membrane (PFAEM) with excellent monovalent ion selectivity and electrochemical properties was fabricated and characterized for RED application. The monovalent ion selectivity of the prepared membrane was 3.65, which was superior to a commercial membrane (ASE, Astom Corp.) with a selectivity of 1.27 under the same conditions. Additionally, the prepared membrane showed excellent electrochemical properties, including low electrical resistance compared to ASE. As a result of evaluating RED performance under seawater of 0.459 M NaCl/0.0510 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and river water of 0.0153 M NaCl/0.0017 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the maximum power density of 1.80 W/m<sup>2</sup> was obtained by applying the prepared membrane, which is a 40.6% improved output performance compared to the ASE membrane.

**Keywords:** reverse electrodialysis, anion-exchange membrane, monovalent ion selectivity, pore-filled anion-exchange membrane, uphill transport

#### 1. 서론

최근 지구 온난화와 화석 연료의 고갈로 인해 재생 가능한 친환경 에너지에 대한 관심이 크게 높아지고 있다[1,2]. 다양한 재생에너지 기술 중 염도차 발전은 해

수와 담수의 농도차를 이용하여 발전하는 기술로 다른 재생에너지 기술과 비교할 때 전력 변동이 크지 않고 기후 조건의 영향을 받지 않는 장점을 가지고 있다. 이온교환막을 사용하는 대표적인 염도차 발전 기술 중 하나인 역전기투석(reverse electrodialysis, RED)은 해수

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

와 담수의 서로 다른 염도에 따른 화학 포텐셜 차이를 에너지 생성의 구동력으로 이온교환막(ion-exchange membrane, IEM)을 통해 선택적으로 이온을 이동시킨다. 교차 배열된 IEM에 의해 양이온과 음이온은 정반대 방향으로 이동하는데 이 때 스택 내에 전위차가 발생하게 된다. 스택 양단의 전극 표면에서는 산화-환원 반응이 일어나고 이를 통해 생성된 전자는 양 전극을 연결하는 외부 회로를 통해 이동하면서 전기가 생성된다. 따라서 RED 공정에서는 용액의 농도차에 의해 직접적으로 화학적 에너지가 전기 에너지로 변환되기 때문에 효율적인 발전이 가능하다[3-5].

RED에서의 수송 현상은 주로 막과 용액의 이온 수송에 의해 좌우된다. 해수 및 담수와 같은 천연 수용액에는 RED 성능에 부정적인 영향을 미치는 다가 이온을 포함한 여러 이온들이 존재한다. 예를 들어 해수에는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  이외에도  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 같은 2가 이온이 중량 기준으로 10% 이상 포함되어 있다[6]. 2가 이온은 1가 이온보다 수화반경이 더 크고 원자기가 높기 때문에 IEM의 고정 전하기에 대한 친화력이 더 강하다. 따라서 막의 고정 전하기에 강하게 결합하여 이온교환용량을 감소시켜 높은 막 저항을 유발하며 RED의 개방회로 전압(open-circuit voltage, OCV)과 출력을 저하시킬 수 있다. 즉, 2가 이온이 존재할 때 전체 농도 구배에 대한 2가 이온의 이동 또는 막 저항의 증가로 인해 RED 출력 밀도의 감소가 발생할 수 있다 [7,8]. Uphill transport는 1가 이온과 다가 이온의 서로 다른 기전력으로 인해 발생하며 에너지 소비와 함께 농도 구배에 반하여 낮은 농도 영역에서 높은 농도 영역으로 다가 이온이 이동한다[9,10]. 예를 들면, 낮은 농도 영역의  $\text{SO}_4^{2-}$  1개와 높은 농도 영역의  $\text{Cl}^-$  2개가 교환될 수 있다. 따라서 standard-grade의 막을 사용하는 경우 uphill transport의 부정적인 영향과  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 존재 시 투과선택성이 저하되는 단점이 있다[11,12]. 만일 1가 이온 선택성 막을 사용하면 다가 이온의 uphill transport를 감소시킬 수 있는 반면 높은 전기 저항을 유발하므로 1가 이온 선택성 막을 사용하였을 때 전력 밀도는 standard-grade 막을 사용한 경우보다 높지 않은 경우가 많다.

따라서 RED 공정의 성능 향상을 위해서는 고성능 1가 이온 선택성 막의 개발이 매우 중요하다. 이때 1가 이온 선택성 막은 1가 이온의 통과를 허용하지만 다가 이온의 수송을 차단해야 하며 동시에 낮은 전기적 저항

을 갖도록 개발되어야 한다. 또한 기본적으로 막은 우수한 내구성 및 기계적 물성을 가지며 동시에 제조 단가가 저렴해야 한다. 1가 이온 선택성 막의 분리 메커니즘은 수화된 이온 반경의 차이로 인한 크기 체질(size sieving) 효과와 정전기적 반발력이다[13]. 첫 번째로 size exclusion은 가교도의 증가, 치밀한 층의 도입, 이온교환막의 표면의 소수성화 등을 통해 1가 이온 선택성을 발현시킬 수 있다[14-16]. 1가 이온인  $\text{Cl}^-$ 와 2가 이온인  $\text{SO}_4^{2-}$ 는 각각 317 및 1000 kJ/mol의 서로 다른 Gibbs 수화에너지와 0.332 및 0.379 nm의 수화 반경을 가지고 있다. 이에 따라 소수성을 띠는 IEM은 비교적 큰 수화반경을 갖는 2가 이온을 더 많이 배제시킬 수 있다. 두 번째로 정전기적 반발력은 이온교환기와 반대 극성의 작용기를 도입함으로써 1가 이온 선택성을 향상시킬 수 있다[17]. 예를 들어 Güler 등은 상용막인 Fujifilm 사의 Fuji A 막의 양면 모두에 반대극성으로 표면 개질하여 막을 제조하였다. 표면 개질 층은 음이온 단량체로 2-acryloylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS)를 그리고 가교제로서 *N,N*-methylenebis(acrylamide) (MBA)를 사용하여 제조되었으며 광중합을 통해 막 표면에 도입이 되었다. 3 mM NaCl + 2 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 담수 조건에서, 최적화된 음이온교환막(anion-exchange membrane, AEM)과 표면 개질하지 않은 Fuji A를 각각 Astom 사의 CMX와의 조합을 통해 RED 구동 시 최대 0.91 및 0.89 W/m<sup>2</sup>의 전력 밀도를 얻었다 [18]. Gao 등은 상용막인 Chem Joy 사의 CJMA-2 막 표면에 poly(styrene sulfonate) (PSS)와 poly(ethyleneimine) (PEI) 층을 번갈아가며 layer-by-layer (LBL)로 도입하였다. 0.459 M NaCl + 0.051 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  조성의 해수, 0.0153 M NaCl + 0.0017 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  조성의 담수 조건에서, 최적화된 AEM과 표면 개질하지 않은 CJMA-2는 Fumasep 사의 FKS 양이온교환막(cation-exchange membrane, CEM)과의 조합으로 RED를 평가하였으며 실험 결과 최대 0.43 및 0.41 W/m<sup>2</sup>의 전력 밀도를 얻었다[19]. Pintossi 등은 Fujifilm 사의 standard-grade AEM type I과 AEM type 10 및 Astom 사의 standard-grade AMX와 monovalent ion selective grade ACS의 4가지 AEM을 Astom 사의 CMX와의 조합으로 각각 RED를 평가하였다. 이때 NaCl와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 농도 비율을 100:0, 90:10, 75:25 및 50:50 mol.%로 조절한 해수와 담수 용액을 사용하였다. 1가 이온 선택성 막은 다가이온의 uphill transport를 감소시킬 수 있지만

standard-grade 막보다 저항이 높기 때문에 오히려 전력 밀도가 감소하는 결과를 나타내었다. 이 외에 여러 연구 결과로부터 RED의 성능 개선을 위한 1가 이온 선택성 막이 개발되고 있지만 여전히 다가 이온에 의한 uphill transport, 투과선택성 감소 및 막 저항 증가의 측면에서 개선이 필요함을 확인할 수 있었다.

한편 다수의 상용 이온교환막은 기계적 물성을 강화하기 위해 reinforcing material을 포함하고 있다. 이 때문에 막의 두께가 증가함에 따라 막 저항이 증가하며 복잡한 제조 과정으로 인해 생산 비용이 높아지는 문제가 있다[20-22]. 얇은 다공성 지지체의 기공에 이오노머를 충전시켜 제조한 세공충진 이온교환막(pore-filled ion-exchange membrane, PFIEM)은 기계적 물성을 강화시킴과 동시에 얇은 두께로 인해 낮은 막 저항을 갖는 장점이 있다[23-26].

따라서 본 연구에서는 RED의 성능 향상을 위해 우수한 1가 이온 선택성을 가진 세공충진 음이온교환막을 개발하였다. 구체적으로는 약 20  $\mu\text{m}$  두께의 다공성 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 지지체에 음이온 교환기 도입을 위한 모노머와 가교를 위한 모노머를 충전하여 기저막을 제조하였다. 제조된 기저막은 후처리를 통해 가교와 동시에 추가적인 4급 암모늄기가 형성될 수 있으며 이온 교환기의 함량을 높임과 동시에 가교도를 높여 과도한 팽창을 억제하고자 하였다. 이로 인해 막의 이온 전도성과 가교도를 조절하여 size exclusion에 의해 발생하는 1가 이온 선택성을 최적화하고자 하였다. 제조된 PFAEM의 전기화학적 특성 및 1가 이온 선택성 등을 체계적으로 평가함으로써 RED 공정에 최적화된 막 조성을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 세공충진 이온교환막의 제조

세공충진 이온교환막은 다공성 PE 지지체(두께 = 20  $\mu\text{m}$ , W-SCOPE Korea)에 vinyl benzene chloride (VBC)/2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) 단량체를 충전시켜 제조되었으며, 단량체의 몰비는 VBC:DMAEMA = 0.5~2.0:1로 조정하였다. 가교제로 사용된 divinylbenzene (DVB)과 광개시제로 사용된 benzophenone (BP)의 함량은 각각 10 wt%와 2 wt%이었다. 세공충진 이온교환막은 제조된 단량체 용액에 다공성 PE 지지체를 함침시킨 뒤 두 장의 이형 필름 사이에 밀착

시켜 고압 UV 램프(1 kW)를 사용하여 13분 동안 경화시켰다. 중합이 완료되면 이형필름을 제거하고 후처리를 통해 가교 및 4차화 반응을 진행하였다. VBC/DMAEMA은 기저막을 1.0 M trimethylamine (TMA) 수용액에 먼저 담근 후, VBC의 Cl<sup>-</sup>기에 4차 암모늄기를 도입하기 위해 60°C에서 5시간 동안 4차화 반응을 수행하였다. 이후, 에탄올에 용해된 0.05 M *p*-xylylene dichloride (XDC) 용액에 60°C에서 5시간 동안 반응시킴으로써 가교와 추가적인 4차 암모늄기의 도입을 동시에 진행하였다[27]. Fig. 1에 본 연구에서 제조된 중합체의 반응 과정 및 구조식을 나타내었다. 사용된 시약은 모두 Sigma-Aldrich사에서 구매하였으며 별도의 정제 없이 사용하였다.

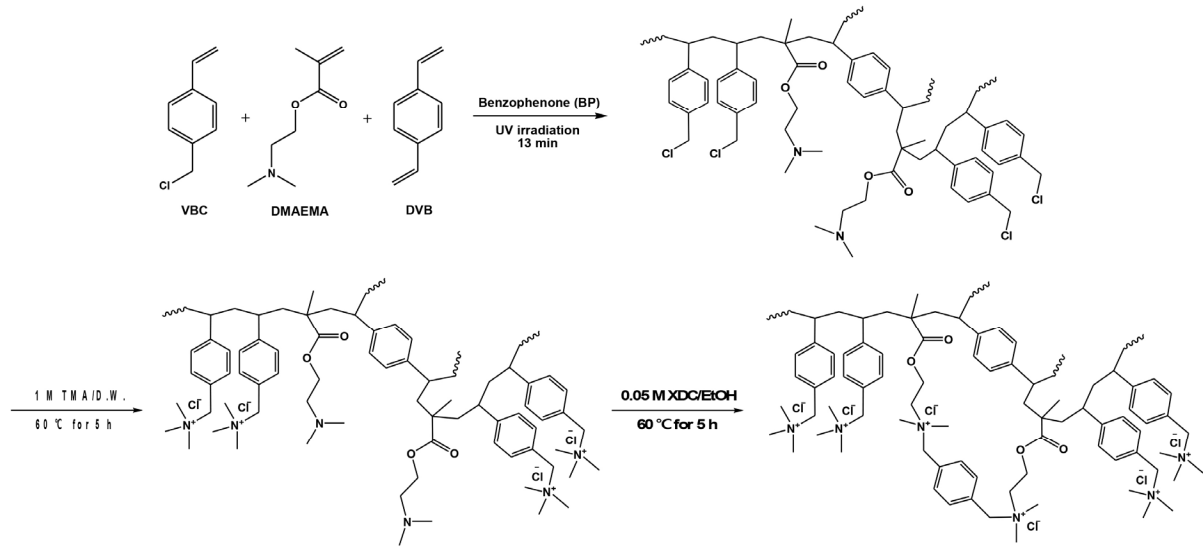
### 2.2. 이온교환막의 특성 분석

특성 비교를 위한 상용 음이온교환막으로 Astom사의 ASE 막을 선정하였다. 제조된 세공충진 이온교환막의 화학적 구조는 적외선분광법(Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry, FT/IR-4700, Jasco, Japan)을 통해 분석되었다. 이온교환막의 표면 친수도를 확인하기 위해 접촉각 분석기(Phoenix 150, SEO Co., Korea)를 사용하여 평가하였다. 이온교환막의 기계적 강도 및 신장율은 젖은 상태의 시료를 Universal testing machine (34SC-1, Instron, Norwood, MA, USA)을 이용하여 측정하였다. 상용 음이온교환막 및 세공충진 이온교환막의 전기적 저항(electrical resistance, ER)은 실험실에서 제작한 2-point probe 클립 셀(clip cell)을 이용하여 0.5 M NaCl 및 RED의 해수 조건에서 측정하였다. 이온교환막의 전기적 저항은 식 (1)을 통해 계산하였다[28].

$$ER = (|Z|_{\text{sample}} \cdot \cos\theta_{\text{sample}} - |Z|_{\text{blank}} \cdot \cos\theta_{\text{blank}}) \times A \quad (1)$$

여기서  $|Z|_{\text{sample}}$ 는 전해질과 막의 임피던스 ( $\Omega$ ),  $|Z|_{\text{blank}}$ 는 전해질의 임피던스 ( $\Omega$ ),  $\theta$ 는 위상각 (degree), 및  $A$ 는 막 면적( $\text{cm}^2$ )을 의미한다. 흡수율(water uptake, WU)은 막의 젖은 무게와 건조 무게의 차이를 측정하여 식 (2)를 사용하여 산정되었다[29].

$$WU = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$



**Fig. 1.** Reaction scheme for synthesizing anion-exchange polymer.

여기서  $W_{\text{wet}}$ 와  $W_{\text{dry}}$ 는 젖은 무게 및 건조 무게를 의미한다. 막의 이온교환용량(ion-exchange capacity, IEC)은 적정(Mohr 법)을 통해 결정되었다. 막이 0.5 M NaCl 용액에서 평형에 도달하면 증류수로 세척한 후 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액에 담겨 막 내에  $\text{Cl}^-$  이온이  $\text{SO}_4^{2-}$  이온으로 완전히 치환되도록 하였다. 치환된 용액 내  $\text{Cl}^-$ 의 양은 0.01 M  $\text{AgNO}_3$  표준용액으로 적정하여 정량 분석하였으며 이때  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 을 지시약으로 사용하였다. IEC는 식 (3)을 통해 계산되었다[29].

$$\text{IEC} = \frac{C \cdot V_s}{W_{\text{dry}}} \quad (3)$$

여기서  $C$ 는 적정 용액의 표준 농도(meq/L),  $V_s$ 는 용액 부피(L)이다. 이온교환막의 선택투과성을 나타내는 이온 수송수(transport number, TN)는 2-compartment diffusion cell을 이용한 emf 방법으로 측정되었으며 계산식은 식 (4)와 같다[30].

$$E_m = \frac{RT}{F}(1 - 2t_a) \ln \frac{C_L}{C_H} \quad (4)$$

여기에서  $E_m$ 은 측정된 셀 전위(V),  $R$ 은 기체상수(8.31 J/K mol),  $T$ 는 절대온도(K),  $F$ 는 Faraday 상수(96,500 C/mol)이며  $C_L$ 과  $C_H$ 는 NaCl 용액의 농도로 각각 1 mM과 5 mM이다. 셀 전위는 한 쌍의 Ag/AgCl 전극을

디지털 전압계에 연결하여 측정하였다.

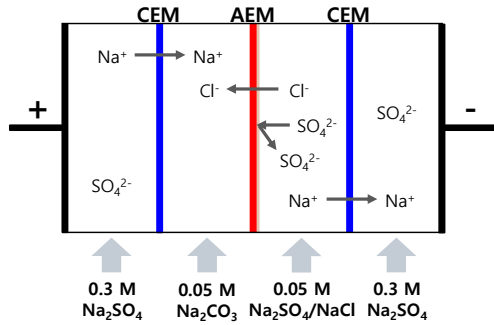
### 2.3. 1가 이온 선택성 평가

막의 1가 이온 선택성은 실험실에서 제작한 4-compartment cell을 사용하여 측정하였다. 전극 및 이온교환막의 유효면적은  $15 \text{ cm}^2$ 이었으며 전극으로 Ti/Pt 전극을 사용하였다. 전극용액은 0.3 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 희석 용액으로는 0.05 M NaCl/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 그리고 농축 용액으로는 0.05 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용하였다. 1가 이온 선택성 실험은  $3.54 \text{ mA/cm}^2$ 의 정전류 조건에서 1시간 동안 진행되었다. 1시간 동안 농축실에 농축된  $\text{Cl}^-$  및  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 농도는 이온 크로마토그래피(883 Basic IC plus, Metrohm, Switzerland)를 사용하여 분석하였다. 분석된 이온 농도로부터 얻어진 이온 플럭스를 식 (5)와 (6)에 대입하여 1가 이온 선택도를 계산하였다[31-34].

$$J_x = \frac{(c_t - c_0) \cdot V}{A \cdot t} \quad (5)$$

$$P_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{Cl}^-} = \frac{J_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}}{J_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot C_{\text{Cl}^-}} \quad (6)$$

여기서  $C_0$ 와  $C_t$ 은 초기 및  $t$  시간 후의 농축실에서 샘플링한 각각  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{Cl}^-$  이온의 농도(mol/L),  $V$ 는 용액의 부피( $\text{cm}^3$ ),  $A$ 은 막의 활성 면적( $\text{cm}^2$ ),  $t$ 는 시간(s),  $J_{\text{Cl}^-}$  및  $J_{\text{SO}_4^{2-}}$ 는 각각  $\text{Cl}^-$  및  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 플럭스



**Fig. 2.** Schematic drawing of electrodesalination apparatus for measuring the monovalent anion selectivity of membranes.

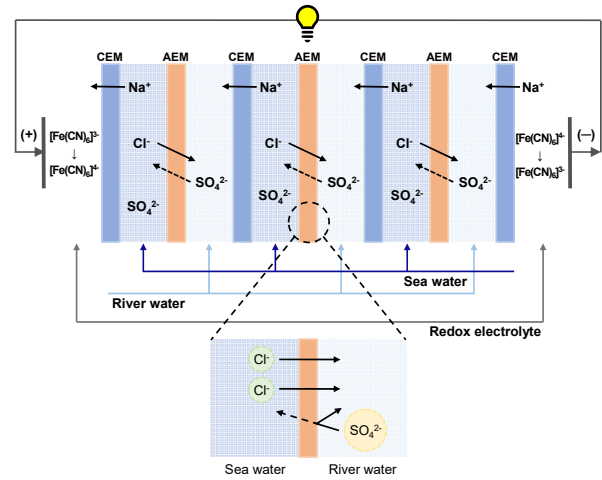
(mol/cm<sup>2</sup>·s)이고  $C_{Cl^-}$  및  $C_{SO_4^{2-}}$ 는 각각 농축실에서 샘플링된  $SO_4^{2-}$  및  $Cl^-$  이온의 농도(mol/L)이다. 막의 1가 이온 선택성을 측정하는 데 사용한 4-compartment cell의 구성과 원리를 Fig. 2에 나타내었다.

2.4. 역전기투석 성능 평가

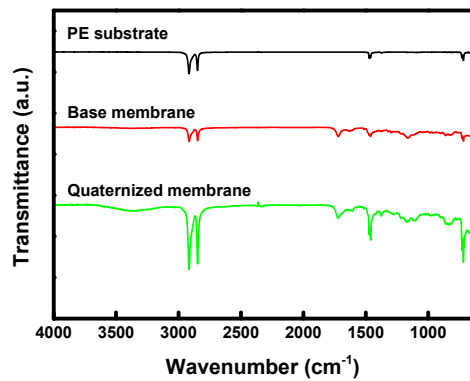
역전기투석은 실험실에서 제작한 스택을 potentiostat/galvanostat에 연결하여 galvanostatic 모드에서 측정하였다. 전극 및 이온교환막의 유효면적은 15 cm<sup>2</sup>이었으며 전극으로 Ti/Pt 전극을 사용하였다. CEM과 AEM로는 Astom 사의 standard-grade인 CSE와 ASE를 사용하였고 제조된 AEM을 평가할 때는 ASE 대신 사용하였다. PTFE 재질의 가스켓은 1 mm 두께로 막 사이의 유로를 형성하였다. 산화/환원쌍을 포함한 전극 전해질은 0.05 M  $K_4Fe(CN)_6(II)$ /0.05 M  $K_3Fe(CN)_6(III)$ 를 0.25 M  $Na_2SO_4$  수용액에 녹여 사용하였다. 해수의 농도는 각각 0.459 M NaCl/0.051 M  $Na_2SO_4$ , 0.383 M NaCl/0.128 M  $Na_2SO_4$ , 0.255 M NaCl/0.255 M  $Na_2SO_4$ 를 사용하였다. 담수의 농도는 각각 0.015 M NaCl/0.0018 M  $Na_2SO_4$ , 0.013 M NaCl/0.0043 M  $Na_2SO_4$ , 0.0085 M NaCl/0.0085 M  $Na_2SO_4$ 를 사용하였으며 유량은 50 mL/min으로 공급하였다. CEM과 AEM은 번갈아가며 3-cell pairs로 배치하였으며 역전기투석 각각의 단계에서 30초 동안 20 단계로 전류 밀도(0~16 A/m<sup>2</sup>)를 변화시키며 실험하였다[35]. Fig. 3에 본 연구에서 수행한 역전기투석 실험의 개략도가 도시되었다.

3. 결과 및 고찰

제조된 세공충진 음이온교환막의 화학 구조를 확인



**Fig. 3.** Schematic representation of RED stack consisting of 3 cell pairs.



**Fig. 4.** FTIR spectra of PE substrate, base membrane, and quaternized membrane.

하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며, 측정된 스펙트라를 Fig. 4에 나타내었다. 지지체와 기저막, 그리고 4차화된 막의 FT-IR 스펙트라의 비교로부터 지지체의 세공에 합성된 고분자가 충전되어 있음을 확인할 수 있다. 먼저 VBC 및 DVB의 도입은 aromatic rings에 해당된 1462 cm<sup>-1</sup>의 흡수 밴드로부터 확인되었다[36,37]. 그리고 DMAEMA 부분의 존재를 확인할 수 있는 C-O 및 C=O 결합에 해당된 흡수 밴드가 각각 1220 및 1720 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다[38,39]. 또한, 3367 cm<sup>-1</sup>의 N-H 및 O-H 신축 진동과 1375 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된 암모늄기에 해당하는 흡수 밴드를 통해 4차 암모늄기가 막에 도입이 되었음을 확인하였다[40].

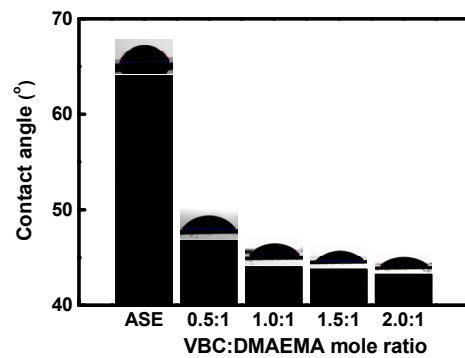
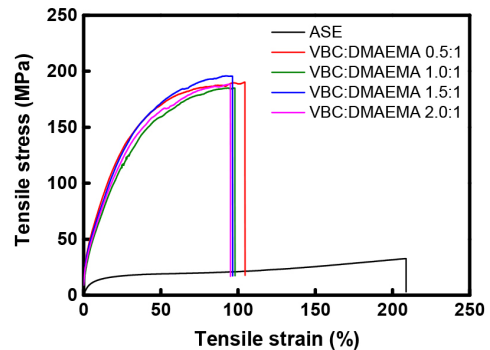
Table 1에 제조된 세공충진 이온교환막과 상용막의 물리적 및 전기화학적 특성을 정리하였다. Table 1에

**Table 1.** Basic Properties of ASE and Prepared PFAEMs Prepared with Different VBC:DMAEMA Mole Ratios

Membranes	ASE (Astom)	VBC:DMAEMA mole ratio			
		0.5:1	1.0:1	1.5:1	2.0:1
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	150.3 $\pm$ 0.47	22.3 $\pm$ 0.58	22.0 $\pm$ 0.00	22.3 $\pm$ 0.58	23.7 $\pm$ 0.58
ER ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	2.70 $\pm$ 0.03	2.42 $\pm$ 0.01	1.82 $\pm$ 0.05	1.33 $\pm$ 0.08	0.97 $\pm$ 0.02
$\sigma$ (mS/cm)	5.567	0.921	1.210	1.681	2.429
TN (-)	0.978	0.987	0.986	0.983	0.987
IEC (meq./g)	2.03 $\pm$ 0.01	1.91 $\pm$ 0.03	2.07 $\pm$ 0.05	2.13 $\pm$ 0.00	2.20 $\pm$ 0.02
WU (%)	21.7 $\pm$ 1.19	13.7 $\pm$ 1.46	16.8 $\pm$ 0.87	17.7 $\pm$ 0.27	18.9 $\pm$ 1.50

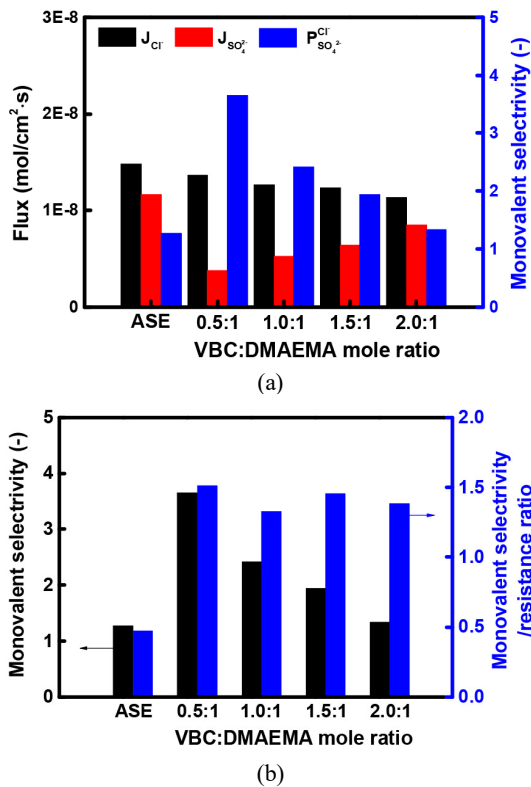
나타난 바와 같이 제조된 PFAEM은 상용막 대비 낮은 저항과 함수율을 가지고 있으나 이온교환용량은 유사하거나 그 이상임을 알 수 있다. VBC 단량체의 함량이 증가할수록 IEC 값이 증가하며, 상용막보다 높은 결과를 나타내었다. 또한 XDC에 의한 DMAEMA 부분의 가교 과정에서 추가적으로 4차 암모늄 그룹이 생성되기 때문에 DMAEMA의 함량이 증가함에 따라 가교도가 증가하나 이에 따른 저항 증가가 크게 발생하지 않는다. 그리고 VBC:DMAEMA의 몰 비율이 증가할수록 가교제인 DMAEMA의 함량이 적기 때문에 가교밀도가 낮아 비교적 느슨한 구조를 갖고 있어 상대적으로 낮은 저항과 높은 WU 값을 나타내었다. 하지만 큰 IEC에 비해 WU 값이 상대적으로 낮은 결과를 보이며, 이는 이온교환막 제조에 사용되는 다공성 PE 지지체가 세공에 충전된 이오노머의 과도한 팽윤을 물리적으로 억제하기 때문으로 사료되었다.

한편, 막 표면의 친수도는 이온의 이동 특성에 큰 영향을 미치는 인자이다. 막 표면의 친수도 변화를 확인하기 위해 접촉각을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 상용막인 ASE가 검토된 샘플 중 가장 큰 접촉각(64°)을 나타내었으며 이는 비교군 중 가장 표면 친수도가 낮음을 의미한다. 큰 접촉각은 막 표면의 소수성이 높음을 의미하며 이는 이온의 flux를 감소시켜 높은 막 저항을 유발할 수 있음을 뜻한다. 이에 비해 제조된 막은 약 43~47°의 상대적으로 현저히 낮은 접촉각을 나타내었다. 막 제조에 사용된 PE 지지체는 매우 큰 소수성을 가지고 있기 때문에 이 결과는 다수의 이온교환기가 포함된 이오노머가 막 표면을 전체적으로 덮고 있음을 의미한다. 이때 DMAEMA의 함량이 증가함에 따라 가교도가 증가하여 막의 치밀도가 향상되는 결과를 보이며 가교도가 가장 낮은 VBC:DMAEMA


**Fig. 5.** Surface contact angles of ASE and PFAEMs prepared with different VBC:DMAEMA mole ratios.

**Fig. 6.** Tensile stress-strain curves of ASE and PFAEMs prepared with different VBC:DMAEMA mole ratios.

2.0:1 조건에서 가장 낮은 접촉각을 나타내었다.

또한 상용막과 제조된 이온교환막의 인장 강도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결과로부터 PE 지지체를 포함한 PFAEM은 상용막 대비 매우 높은 인장 강도를 가지고 있음을 확인할 수 있다. 이는 막 제조에 사용된 PE 지지체의 우수한 물리적 강도에 기인한 결과이다[41]. 또한 막의 인장강도는 가교도의 영향을 받



**Fig. 7.** (a) Monovalent selectivity ( $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ) and (b) monovalent selectivity/resistance ratio of ASE and PFAEMs prepared with different VBC:DMAEMA mole ratios.

는데 고려된 제조 조건에서는 가교도에 따른 영향이 크게 나타나지 않았다. 그 이유는 DMAEMA의 몰비율이 증가함에 따라 가교도도 증가하지만 동시에 IEC도 증가하기 때문에 물리적 강도는 크게 변화하지 않은 것으로 사료된다.

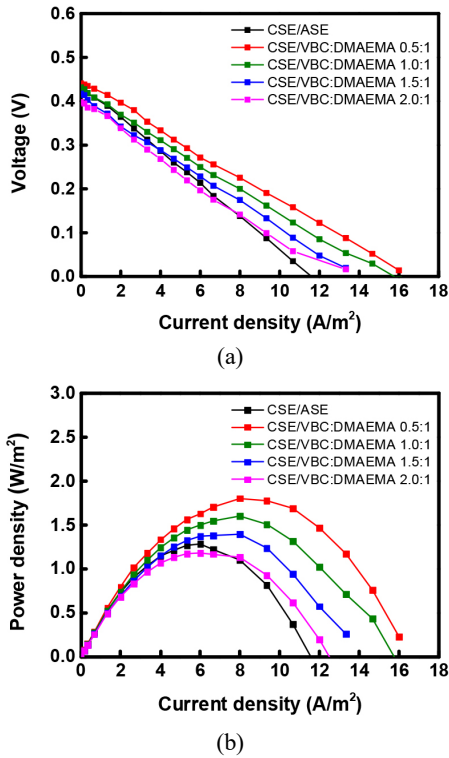
제조막의 1가 이온 선택성은 Fig. 2에 나타난 전기투석 셀 실험을 통해 결정되었다. Fig. 7에 상용막과 제조막의 1가 이온 선택성 결과를 그래프로 나타내었다. ASE의 1가 이온 선택성은 1.27로 1에 가까운 낮은 값을 나타내었다. 한편 제조막의 1가 이온 선택성은 VBC:DMAEMA 몰 비율에 따라 0.5:1, 1.0:1, 1.5:1, 그리고 2.0:1 조건에서 각각 3.65, 2.41, 1.94 및 1.34를 나타내었고 ASE보다 우수한 1가 이온 선택성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 특히 DMAEMA의 함량이 증가함에 따라 막의 1가 이온 선택성이 크게 향상됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 가교도가 증가됨에 따라 막의 치밀도가 향상되어 sieving에 의한 배제 효과가 증가하였음을 의미한다. 1가 음이온인  $\text{Cl}^-$  및 2가 음이온인

$\text{SO}_4^{2-}$ 의 수화 반경은 각각 0.332 및 0.379 nm이다 [42,43]. 즉, 2가 음이온은 1가 이온에 비해 수화 반경이 크기 때문에 치밀한 VBC:DMAEMA 층을 통과하기가 상대적으로 어렵게 된다. 그러나 1가 이온 선택성과 막 저항은 trade off 관계에 있으며 즉, 1가 이온 선택성이 증가할수록 막 저항도 증가하는 경향을 나타낸다. 결과적으로 1가 이온 선택성과 막 저항을 함께 고려했을 때 VBC:DMAEMA 0.5:1에서 최적점을 확인할 수 있었다.

RED에서 발생하는 uphill transport는 담수에 존재하는 2가 이온이 농도 구배를 거슬러 해수의 1가 이온과 교환되는 현상을 말하며 이로 인해 RED의 OCV와 출력 밀도가 감소하게 된다[7-10]. 본 연구에서는 이러한 uphill transport에 의한 출력 손실을 줄이기 위해 우수한 1가 이온 선택성과 낮은 저항을 갖는 음이온교환막을 제조하였다. 상용막 및 표면 개질된 음이온교환막을 적용한 RED 성능 평가 결과를 Fig. 8와 Table 2에 정리하였다. 실험 결과, ASE는 1가 이온 선택성이 낮기 때문에 다가이온에 의한 uphill transport를 억제하지 못해 감소된 출력 밀도 값을 나타내었다. 제조된 PFAEMs는 1가 이온 선택성이 우수한 순서로 높은 OCV 값을 나타내었으며 이는 다가 이온의 uphill transport를 효과적으로 억제함으로써 막에서 발생하는 전위차의 감소를 줄였기 때문으로 해석될 수 있다. 이러한 결과는 전력 밀도의 증가로 이어져 제조 막 VBC:DMAEMA = 0.5:1, 1.0:1 및 1.5:1은 ASE 대비 각각 40.6%, 24.7% 그리고 0.881% 증가된 전력 밀도를 나타내었다.

Fig. 9(a)에 해수와 담수의 2가 이온의 함량에 따라 막 저항을 평가한 결과를 도시하였다. 본 실험에서는 앞서 가장 우수한 RED 성능을 보인 VBC:DMAEMA 0.5:1 막을 사용하였으며 NaCl과  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  몰 농도를 0.51 M NaCl, 0.459 M NaCl/0.0510 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.383 M NaCl/0.128 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  및 0.255 M NaCl/0.255 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 조절한 해수 조건에서의 막 저항을 측정하였다. 앞서 기술한 바와 같이 2가 이온은 1가 이온보다 수화반경이 더 크고 원자량이 높기 때문에 IEM의 고정 그룹에 대한 친화력이 더 강하다. 따라서 막의 고정 전하기에 강하게 결합하여 이온교환용량을 감소시켜 높은 막 저항을 유발할 수 있다. 이로 인해 OCV와 전력 밀도가 낮게 출력되며 결과적으로 RED 성능이 저하된다. 이러한 영향은 다가이온의 농도가 높아질수록 더 심화된다[11,12].

해수와 담수를 다른 NaCl과  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  몰 비율로 제조하여 다가이온의 농도에 따른 RED 성능 평가를 진행

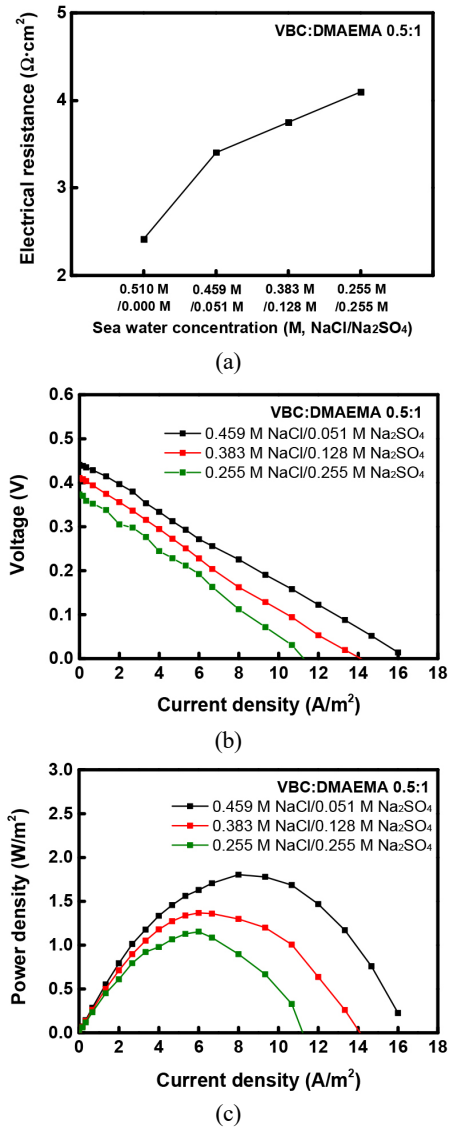


**Fig. 8.** (a) Current-voltage and (b) current-power density curves of RED cells employing ASE and PFAEMs prepared with different VBC:DMAEMA mole ratios.

**Table 2.** Summary of RED Performance Parameters According to VBC:DMAEMA Mole Ratio

VBC:DMAEMA mole ratio	OCV (V)	$P_{\max}$ ( $W/m^2$ )
0.5:1	0.440	1.80
1.0:1	0.429	1.60
1.5:1	0.417	1.40
2.0:1	0.398	1.18

하였으며 그 결과를 Fig. 9(b),(c)와 Table 3에 정리하였다. 용액의  $Na_2SO_4$  함량 증가 시 OCV가 감소하는 반면 스택 전기 저항은 증가하며 두 가지 모두 전력 밀도를 저하시키는 요인이 된다[12]. 해수로 0.459 M NaCl/0.051 M  $Na_2SO_4$ , 0.383 M NaCl/0.128 M  $Na_2SO_4$ , 그리고 0.255 M NaCl/0.255 M  $Na_2SO_4$ 를 각각 사용하였을 때 OCV가 -6.80와 -15.2%로 감소하였으며 전력 밀도는 -23.9와 -36.1%로 크게 감소하는 결과를 나타내었다. 이상의 결과로부터 이온교환기와 친화도가 큰 2가 이온의 함량이 증가함에 따라 더 많은 이온교환기의 손



**Fig. 9.** (a) Electrical resistance of PFAEM (VBC:DMAEMA 0.5:1), (b) current-voltage and (c) current-power density curves of RED cells in sea and river water.

**Table 3.** Summary of RED Performance Parameters (VBC:DMAEMA = 0.5:1 Membrane)

Sea water ( $NaCl/Na_2SO_4$ )	OCV (V)	$P_{\max}$ ( $W/m^2$ )
0.459 M NaCl / 0.0510 M $Na_2SO_4$	0.441	1.80
0.383 M NaCl / 0.128 M $Na_2SO_4$	0.411	1.37
0.255 M NaCl / 0.255 M $Na_2SO_4$	0.374	1.15



실로 인해 막 저항이 증가하며 2가 이온에 의한 uphill transport로 인해 RED의 OCV와 전력 밀도가 감소함을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

RED에 공급되는 해수 및 담수에 포함된 다가 이온은 수화반경이 크고 고정 전하기에 대한 친화력이 더 강하기 때문에 막의 여러 고정 전하기에 강하게 결합하여 이온교환용량을 감소시켜 높은 막 저항을 유발한다. 또한 다가 이온은 담수에서 해수로의 uphill transport를 발생시켜 RED의 OCV와 전력 밀도를 감소시킬 수 있다. 본 연구에서는 RED 응용을 위해 1가 이온 선택성이 우수한 PFAEMs를 제조하고 특성 분석을 수행하였다. 지지체로 다공성 PE film을 이용하여 제조된 PFAEMs는 상용막 대비 우수한 물리적 강도를 나타내었다. 지지체에 충전시킨 VBC/DVB/DMAEMA 기반의 이오노머는 높은 이온교환능과 가교도를 동시에 구현함으로써 1가 이온 선택성을 높이며 막 저항의 증가도 억제할 수 있을 것으로 기대되었다. 제조한 PFAEM의 1가 이온 선택성 ( $Cl/SO_4^{2-}$ )은 3.65였으며 이는 상용막인 ASE의 1가 이온 선택성인 1.27보다 약 3배 높은 결과였다. 제조된 PFAEM을 RED에 적용하여 특성 평가를 수행한 결과  $1.80 \text{ W/m}^2$ 의 출력 밀도를 나타내었으며 이는 ASE 대비 40.6% 향상된 결과이다. 이러한 향상된 출력 밀도는 1가 이온 선택성의 향상과 이로 인한 uphill transport의 효과적인 제어에 따른 결과로 사료된다. 다가 이온은 다양한 용액에 존재하며 이온교환막을 사용한 전기막 공정의 성능을 저하시키는 요인이 되고 있다. 본 연구의 음이온교환막은 RED 뿐만 아니라 다가 이온이 공급수에 포함되어 있는 다양한 전기막 공정에서 성공적으로 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감 사

본 연구는 2023년도 상명대학교 교내연구과제 지원을 받아 수행되었음(2023-A000-0185).

#### Reference

1. E. Altok, T. Z. Kaya, E. Güler, N. Kabay, and M. Bryjak, "Performance of reverse electrodialysis system for salinity gradient energy generation by using a commercial ion exchange membrane pair with homogeneous bulk structure", *Water*, **13**, 814 (2021).
2. C. Seyfried, H. Palko, and L. Dubbs, "Potential local environmental impacts of salinity gradient energy: A review", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **102**, 111 (2019).
3. 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 electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **288**, 218 (2007).
4. D. Jin, R. Xi, S. Xu, P. Wang, and X. Wu, "Numerical simulation of salinity gradient power generation using reverse electrodialysis", *Desalination*, **512**, 115132 (2021).
5. D. A. Vermaas, E. Güler, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Theoretical power density from salinity gradients using reverse electrodi-alysis", *Energy Procedia*, **20**, 170 (2012).
6. T. Rijnaarts, E. Huerta, W. van Baak, and K. Nijmeijer, "Effect of divalent cations on RED performance and cation exchange membrane selection to enhance power densities", *Environ. Sci. Technol.*, **51**, 13028 (2017).
7. T. Z. Kaya, E. Altok, E. Güler, and N. Kabay, "Effect of co-existing ions on salinity gradient power generation by reverse electrodialysis using different ion exchange membrane pairs", *Membranes*, **12**, 1240 (2022).
8. A. T. Besha, M. T. Tsehay, D. Aili, W. Zhang, and R. A. Tufa, "Design of monovalent ion selective membranes for reducing the impacts of multivalent ions in reverse electrodialysis", *Membranes*, **10**, 7 (2020).
9. J. Jang, Y. Kang, J.-H. Han, K. Jang, C.-M. Kim, and I. S. Kim, "Developments and future prospects of reverse electrodialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes", *Desalination*, **491**, 114540 (2020).

10. A. Nazif, H. Karkhanechi, E. Saljoughi, S. M. Mousavi, and H. Matsuyama, "Recent progress in membrane development, affecting parameters, and applications of reverse electrodialysis: A review", *J. Water Process Eng.*, **47**, 102706 (2022).
11. Z. Wang, J. Li, H. Wang, M. Li, L. Wang, and X. Kong, "The effect of trace ions on the performance of reverse electrodialysis using brine/seawater as working pairs", *Front. Energy Res.*, **10**, 919878 (2022).
12. D. Pintossi, C.-L. Chen, M. Saakes, K. Nijmeijer, and Z. Borneman, "Influence of sulfate on anion exchange membranes in reverse electrodialysis", *npj Clean Water*, **3**, 29 (2020).
13. A. T. Besha, M. T. Tsehaye, D. Aili, W. Zhang, and R. A. Tufa, "Design of monovalent ion selective membranes for reducing the impacts of multivalent ions in reverse electrodialysis", *Membranes*, **10**, 7 (2020).
14. J. Pan, J. Ding, R. Tan, G. Chen, Y. Zhao, C. Gao, B. Van der Bruggen, and J. Shen, "Preparation of a monovalent selective anion exchange membrane through constructing a covalently crosslinked interface by electro-deposition of polyethyleneimine", *J. Membr. Sci.*, **539**, 263 (2017).
15. H. Liu, H. Ruan, Y. Zhao, J. Pan, A. Sotto, C. Gao, B. Van der Bruggen, and J. Shen, "A facile avenue to modify polyelectrolyte multilayers on anion exchange membranes to enhance monovalent selectivity and durability simultaneously", *J. Membr. Sci.*, **543**, 310 (2017).
16. J. W. Post, H. V. M. Hamelers, and C. J. N. Buisman, "Influence of multivalent ions on power production from mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system", *J. Membr. Sci.*, **330**, 65 (2009).
17. 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).
18. E. Güler, W. van Baak, M. Saakes, and K. Nijmeijer, "Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **455**, 267 (2014).
19. H. Gao, B. Zhang, X. Tong, and Y. Chen. "Monovalent-anion selective and antifouling polyelectrolytes multilayer anion exchange membrane for reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **567**, 68 (2018).
20. J. Křivčík, D. Neděla, and R. Válek, "Ion-exchange membrane reinforcing", *Desalination Water Treat.*, **56**, 3214 (2015).
21. X. Huang, Z. Zhang, X.-Y. Kong, Y. Sun, C. Zhu, P. Liu, J. Pang, L. Jiang, and L. Wen, "Engineered PES/SPES nanochannel membrane for salinity gradient power generation", *Nano Energy*, **59**, 354 (2019).
22. G. Q. Chen, K. Wei, A. Hassanvand, B. D. Freeman, and S. E. Kentish. "Single and binary ion sorption equilibria of monovalent and divalent ions in commercial ion exchange membranes", *Water Res.*, **175**, 115681 (2020).
23. B. Wang, J. Wang, H. Yan, R. Li, R. Fu, C. Jiang, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, Y. Wang, and T. Xu, "Ionic liquid-based pore-filling anion-exchange membranes enable fast large-sized metallic anion migration in electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **670**, 121348 (2023).
24. J. Choi, W.-S. Kim, H. K. Kim, S. C. Yang, and N. J. Jeong, "Ultra-thin pore-filling membranes with mirror-image wave patterns for improved power density and reduced pressure drops in stacks of reverse electrodialysis", *J. Membr. Sci.*, **620**, 118885 (2021).
25. S. C. Yang, Y.-W. Choi, J. Choi, N. Jeong, H. Kim, J.-Y. Nam, and H. Jeong, "R2R fabrication of pore-filling cation-exchange membranes via one-time impregnation and their application in reverse electrodialysis", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 12200 (2019).
26. H. Kim, J. Choi, N. Jeong, Y.-G. Jung, H. Kim, D. Kim, and S. C. Yang, "Correlations between properties of pore-filling ion exchange membranes

- and performance of a reverse electro dialysis stack for high power density”, *Membranes*, **11**, 609 (2021).
27. H.-B. Song, D.-H. Kim, and M.-S. Kang, “Thin-reinforced anion-exchange membranes with high Ionic contents for electrochemical energy conversion processes”, *Membr.*, **12**, 196 (2022).
  28. M.-J. Choi, K.-J. Chae, F. F. Ajayi, K.-Y. Kim, H.-W. Yu, C.-W. Kim, and I. S. Kim, “Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance”, *Bioresour. Technol.*, **102**, 298 (2011).
  29. K. F. L. Hagesteijn, S. Jiang, and B. P. Ladewig, “A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes”, *J. Mater. Sci.*, **53**, 11131 (2018).
  30. Y.-M. Miao, Y.-X. Jia, R.-Q. Guo, and M. Wang, “Heterogeneous anion-exchange membrane: Influences of charged binders with crosslinking structure on electro dialytic performance”, *J. Membr. Sci.*, **557**, 67 (2018).
  31. L. Hao, J. Liao, Y. Jiang, J. Zhu, J. Li, Y. Zhao, B. Van der Bruggen, A. Sotto, and J. Shen, ““Sandwich”-like structure modified anion exchange membrane with enhanced monovalent selectivity and fouling resistant”, *J. Membr. Sci.*, **556**, 98 (2018).
  32. A. Leharazu-Larrañaga, Y. Zhao, S. Molina, E. Garcia-Calvo, and B. Van der Bruggen, “Alternating current enhanced deposition of a monovalent selective coating for anion exchange membranes with antifouling properties”, *Sep. Purif. Technol.*, **229**, 115807 (2019).
  33. M. Irfan, L. Ge, Y. Wang, Z. Yang, and T. Xu, “Hydrophobic side chains impart anion exchange membranes with high mon-ovalent–divalent anion selectivity in electro dialysis”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 4429 (2019).
  34. S. Mulyati, R. Takagi, A. Fujii, Y. Ohmukai, and H. Matsuyama, “Simultaneous improvement of the monovalent anion selectivity and antifouling properties of an anion exchange membrane in an electro dialysis process, using polyelectrolyte multilayer deposition”, *J. Membr. Sci.*, **431**, 113 (2013).
  35. D.-H. Kim and M.-S. Kang, “Preparation and characterizations of ionomer-coated pore-filled ion-exchange membranes for reverse electro dialysis”, *Membr. J.*, **26**, 43 (2016).
  36. S. Ghanooni, B. Karimi, and N. Nikfarjam, “Preparation of a dual-functionalized acid–base macroporous polymer via high internal phase emulsion templating as a reusable catalyst for one-pot deacetalization–henry reaction”, *ACS Omega*, **7**, 30989 (2022).
  37. K. Wieszczycka, K. Filipowiak, I. Wojciechowska, and P. Aksamitowski, “Novel ionic liquid-modified polymers for highly effective adsorption of heavy metals ions”, *Sep. Purif. Technol.*, **236**, 116313 (2020).
  38. E. Çıtak, H. Testici, M. Gürsoy, E. Sevgili, H. T. Dağı, B. Öztürk, and M. Karaman, “Vapor deposition of quaternary ammonium methacrylate polymers with high antimicrobial activity: Synthetic route, toxicity assessment, and durability analysis”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **38**, 43203 (2020).
  39. J.-J. Yin, F. Wahid, Q. Zhang, Y.-C. Tao, C. Zhong, and L.-Q. Chu, “Facile incorporation of silver nanoparticles into quaternized poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) brushes as bifunctional antibacterial coatings”, *Macromol. Mater. Eng.*, **302**, 1700068 (2017).
  40. M. E. Atlaskina, A. A. Atlaskin, O. V. Kazarina, A. N. Petukhov, D. M. Zarubin, A. V. Nyuchev, A. V. Vorotyntsev, and I. V. Vorotyntsev, “Synthesis and comprehensive study of quaternary-ammonium-based sorbents for natural gas sweetening”, *Environments*, **8**, 134 (2021).
  41. M.-K. Shin, H.-B. Song, and M.-S. Kang, “Reinforced ion-exchange membranes for enhancing membrane capacitive deionization”, *Membr. J.*, **33**, 257 (2023).
  42. B. Tansel, “Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydra-

- tion free energy and viscous effects”, *Sep. Purif. Technol.*, **86**, 119 (2012).
43. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrolyte materials and compositions for electro-chemical supercapacitors”, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7484 (2015).