



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 박 사 학 위 논 문

배터리 재료를 이용한
고성능 전기화학 탈염기술 개발

Development of high performance
electrochemical desalination technologies
using battery materials

2017년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 재 한

공 학 박 사 학 위 논 문

배터리 재료를 이용한
고성능 전기화학 탈염기술 개발

Development of high performance
electrochemical desalination technologies
using battery materials

2017년 2월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 재 한

Development of high performance
electrochemical desalination technologies
using battery materials

by

Jaehan Lee

under the supervision of

Professor Jeyong Yoon, Ph. D.

A dissertation submitted in partial fulfillment of the
requirements for the Degree of

Doctor of Philosophy

February 2017

SCHOOL OF CHEMICAL AND BIOLOGICAL
ENGINEERING

SEOUL NATIONAL UNIVERSITY

초 록

전 세계 인구증가와 산업화로 인해 담수의 수요는 점점 증가하고 있으며, 안정적인 물 공급을 위해서는 염수를 담수화하는 탈염기술의 개발이 시급한 실정이다. 근래에 이용되고 있는 염수의 담수화를 위한 탈염기술은 증발 공정과 막 공정이 있으나, 비효율적인 에너지 사용과 막 교체비용으로 인해 운영비가 높으며 거대한 부대시설이 필요하여 도서지방이나 중소 도시에서 운용하기에는 어려운 단점이 있다. 최근에 이르러서는 기존 탈염공정의 단점을 극복한 전기화학 기반 탈염기술이 효율적인 에너지 사용, 간편한 운전 및 친환경적인 공정으로 주목 받고 있으며 탄소전극을 이용한 축전식 탈염공정을 기반으로 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 이러한 전기화학 기반 탈염기술에 대해 배터리 물질을 이용하여 기존 기술 대비 성능이 크게 향상된 공정을 개발하였다. 배터리물질을 탈염공정에 적용할 경우, 수중 내의 이온을 화학적 반응을 통해 제거해 주게 되며 표면적만 이용할 수 있는 탄소전극 대비 전극 내부까지도 이용할 수 있어 이온을 저장할 수 있는 용량이 크다. 또한 방전 시 자가 방전이 잘 일어나지 않아 에너지 효율도 높일 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 탈염공정에 적용한 배터리 물질로는 산화망간나트륨 ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 과 은

(silver), 그리고 프리시안 블루 (Prussian blue) 를 이용하여 고성능 전기 화학 탈염공정을 구현하였다. 첫 번째로 배터리 전극을 탄소전극과 융합한 복합형 축전식 탈염공정을 시험하였으며, 두 번째로는 이차전지의 원리를 이용하여 흔들의자형 배터리 탈염공정을 구성하였다. 각 공정에 대해 탈염특성과 성능평가를 시행하였고 이를 기존 기술과 비교해 보았으며, 전극에 대한 물리화학 및 전기화학적 분석을 통해 구현한 시스템이 어떠한 원리로 작동하는지에 대한 분석하였다. 이러한 배터리 물질이 결합된 전기화학적 탈염공정은 기존 기술 대비 높은 탈염 용량을 가지고 있었으며, 방전과정에 의한 에너지 회수가 가능하여 매우 높은 에너지 효율을 가지고 있었다. 앞으로 배터리 물질의 안정성 향상, 운전조건의 최적화를 통해 본 연구에서 개발한 기술이 담수화 공정에 있어서 경쟁 가능한 기술로 발전할 수 있을 것으로 여겨진다.

주요어: 전기화학 탈염공정, 축전식 탈염공정, 복합형 축전식 탈염공정, 배터리 탈염공정, 탈염 용량, 에너지 효율, 산화망간나트륨, 은, 프리시안 블루

학번: 2013-30288

목 차

1. 서론.....	1
1.1. 연구 배경.....	1
1.2. 연구 목적.....	4
2. 문헌 연구.....	6
2.1. 전기투석.....	6
2.1.1. 전기투석의 원리와 특징.....	7
2.1.2. 전기투석에서의 에너지 소비량.....	10
2.2. 축전식 탈염.....	14
2.2.1. 축전식 탈염공정의 원리와 특징.....	15
2.2.2. 축전식 탈염공정에서의 에너지 소비량.....	21
2.3. 배터리 탈염.....	24
2.3.1. 배터리 탈염공정의 원리와 특징.....	25
2.3.2. 배터리 탈염공정에서의 에너지 소비량.....	33

3.복합형 축전식 탈염공정: 탄소와 배터리 물질의 결합을 통한 고성능 축전식 탈염시스템 개발	35
3.1. 배경	35
3.2. 실험 방법	40
3.2.1. 물질 합성	40
3.2.2. 전극의 제조	41
3.2.3. 전극의 전기화학적 특성 분석	42
3.2.4. 탈염 성능 실험	43
3.3. 실험 결과 및 토의	46
3.3.1. 산화망간나트륨/활성탄 복합형 축전식 탈염공정.....	46
3.3.2. 은/활성탄 복합형 축전식 탈염공정.....	69
3.4. 요약	85
4.프러시안 블루 (Prussian blue) 전극 기반 흔들의자형 배터리 탈 염공정 개발	86
4.1. 배경	86

4.2. 실험 방법	91
4.2.1. 물질 합성	91
4.2.2. 프러시안 블루 전극 제조	93
4.2.3. 탈염 성능 실험	94
4.2.4. 전극의 전기화학적 특성 분석	97
4.3. 실험 결과 및 토의	99
4.3.1. 흔들의자형 배터리 탈염공정의 탈염 성능	99
4.3.2. 제조된 프러시안블루 전극의 특성	110
4.4. 요약	120
5. 결론	122

List of Figures

Figure 2.1. Schematic of electrodialysis process (Xu and Huang 2008).....	8
Figure 2.2. Energy consumption to deionize 1 m ³ of salt water as a function of NaCl concentration.....	12
Figure 2.3. Schematic of capacitive deionization process.....	16
Figure 2.4. A conceptual diagram of a CDI Ragone plot (Kim and Yoon 2015).	20
Figure 2.5. Energy consumption to deionize 1 m ³ of salt water at different concentrations using capacitive deionization (CDI) (Anderson et al. 2010).....	23
Figure 2.6. The principle of a desalination battery (Pasta et al. 2012b).....	27
Figure 2.7. Electrochemical stability range of water and redox potential for electrode materials in Na ion batteries (Kim et al. 2014b).....	31
Figure 2.8. (a) Typical cycle of battery cell potential (V) vs. charge (Q). (b) Potential vs. charge plot from desalination test (actual seawater for 25% removal of NaCl) (Pasta et al. 2012b).....	34
Figure 3.1. Schematic diagram of desalination <i>via</i> HCDI. The HCDI system consists of an NMO (Na _{0.44} MnO ₂) electrode, anion exchange membrane, and porous carbon electrode. When a cell voltage is applied between the NMO and carbon electrodes, sodium ions are held by the chemical reaction in the NMO electrode, whereas chloride ions are held in the electric double layers formed at the surface of the porous carbon electrode.....	39
Figure 3.2. Schematic diagram of HCDI (NMO/AC) module for the	

desalination performance test (1: graphite sheet current collector, 2: NMO electrode, 3: nylon spacer, 4: anion exchange membrane, and 5: activated carbon electrode).....45

Figure 3.3. Representative deionization performance of the HCDI system. (a) The conductivity changes of the effluent during 3 cycles. The operation was carried out in 10 mM NaCl (1.2 V for 15 min during the ion-capturing step, and -1.2 V for 15 min during the ion-releasing step). (b) Current and voltage profiles during operation.48

Figure 3.4. Ion removal capacity and accumulated ion removal rate of HCDI during the third ion capturing step, represented as the mass of deionized ionic charge (mg) per total mass of NMO and activated carbon electrodes (g).....50

Figure 3.5. Conductivity changes of effluent during 3cycles in 10 mM NaCl in CDI, MCDI, and HCDI.51

Figure 3.6. Accumulated ion removal rates of HCDI, MCDI, and CDI systems during the 3rd ion-capturing step. (a) Represented as the mass of deionized ionic charge per total mass of electrodes and (b) as the mass of deionized ionic charge per contact cell area.....53

Figure 3.7. (a) Ion removal capacity of HCDI at different voltage operations in 10 mM NaCl solution (0.8 to 1.2 V for 15 min during the ion capturing step, and -0.8 V to -1.2 V for 15 min during the ion releasing step). (b) Ion removal capacity and maximum ion removal rate at different voltage operations.....55

Figure 3.8. Ion removal capacity and maximum ion removal rate at various

concentrations of NaCl solution (1.2 V for 15 min during their ion-capturing step, and -1.2 V for 15 min during the ion-releasing step).....	57
Figure 3.9. Cyclic voltammetry (2 mV/s) for the: (a) NMO ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) electrode and (b) activated carbon electrode (MSP-20) in 1 M NaCl.....	63
Figure 3.10. (a) XRD pattern of synthesized $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ with reference to JCPDS (PDF 27-0750) data. (b) SEM image of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$	64
Figure 3.11. (a) Charge/discharge data ($i = 0.5 \text{ mA/cm}^2$) and (b) specific capacity at different current densities of NMO/AC (MSP-20) and the symmetric activated carbon (MSP-20) system in 1 M NaCl.	66
Figure 3.12. Cell charge and discharge capacity retention of an NMO/AC system as a function of the cycle number (10 mA/cm^2 galvanostatic cycling with a potential window of 0.0 V to 0.8 V).....	68
Figure 3.13. Illustration of desalination <i>via</i> Silver/Activated carbon hybrid capacitive deionization (HCDI) system.	70
Figure 3.14. Desalination performance of Ag/AC HCDI system. (a) The conductivity changes of deionized water by applying a constant current operation. (b) Voltage and current profiles during the operation.	72
Figure 3.15. (a) Conductivity profiles at the various constant current operation of HCDI with the cell voltage range between -0.6 and 1.2 V. ($[\text{NaCl}]_0 = 10 \text{ mM}$, flow rate: 2 mL/min). (b) CDI Ragone plot of HCDI system.	74
Figure 3.16. Comparison of desalination performance in the membrane capacitive deionization (MCDI) and hybrid capacitive deionization (HCDI)	

with a cell voltage range between -0.6 and 1.2 V ($[\text{NaCl}]_0 = 10 \text{ mM}$, flow rate: 2 mL/min): (a) conductivity; (b) voltage profile during the constant current operation (current density: 1.25 mA/cm^2).....76

Figure 3.17. CDI Ragone plot with different salt concentration in (a) MCDI and (b) HCDI system.78

Figure 3.18. Galvanostatic charge/discharge curves in voltage range between 0 and 0.8 V for symmetric activated carbon electrode cell (black line) and silver/activated carbon cell (two electrode system, current density: 1.25 mA/cm^2).81

Figure 3.19. (a) The voltage profiles of the AC/AC full cell. (b) Potential changes of each electrode in the three-electrode configuration during the galvanostatic charge/discharge.....82

Figure 3.20. (a) The voltage profiles of the Ag/AC full cell. (b) Potential changes of each electrode in the three-electrode configuration during the galvanostatic charge/discharge.....83

Figure 3.21. Illustration of the potential changes of each electrode during galvanostatic charging step: (a) symmetric activated carbon system; (b) battery electrode/activated carbon system.....84

Figure 4.1. The principle of a rocking chair desalination battery. In the charging step, the cations in the negative compartment solution are captured by chemical reaction with the negative electrode, whereas cations intercalated into the positive electrode are released into the positive compartment solution. Anions

in the negative compartment solution pass through the anion exchange membrane by diffusion. After exchange treated water to source water, the solutions are diluted and concentrated by the reverse movement of ions during the discharging step.....90

Figure 4.2. Illustration of rocking chair desalination battery.98

Figure 4.3. (a) The voltage profile with time during the charging/discharge steps of a rocking chair desalination battery and (b) a voltage vs. charge plot during the desalination cycle in actual seawater (current density: 0.5 mA/cm²). 101

Figure 4.4. (a) The voltage profiles and (b) cell voltage vs. charge plot during the desalination cycle in actual seawater at with a 25% removal of salt (current density: 0.5 mA/cm²)..... 105

Figure 4.5. The voltage vs. time plot of the rocking chair desalination battery within a voltage range of 0.05 to 0.85 V in a 0.5 M NaCl aqueous solution. ...108

Figure 4.6. The SEM images of (a) NaNiHCF particles and (b) NaFeHCF particles. 112

Figure 4.7. The XRD patterns of NaNiHCF, NaFeHCF with reference to JCPDS no. 73-0687 (FeFe(CN)₆) data..... 113

Figure 4.8. The cyclic voltammetry curves of NaNiHCF and NaFeHCF electrodes in 1 M of NaCl and an actual seawater electrolyte (scan rate: 2 mV/s). 115

Figure 4.9. (a) The voltage profiles of the NaNiHCF/NaFeHCF full cell and (b) potential changes in the three-electrode configuration during the

charging/discharging of actual seawater electrolyte (current density: 0.1 A/g _{NaFeHCF}).....	117
Figure 4.10. Galvanostatic cycling performance of the NaNiHCF /NaFeHCF full cell in actual seawater (current density: 0.1 A/g _{NaFeHCF}).	119

List of Tables

Table 2.1. Ion concentration and Coulombic efficiencies for 25% and 50% removal of NaCl (Pasta et al. 2012b).	29
Table 3.1. Cation concentration and removal efficiency for initial and deionized water (batch mode operation at 1.2 V for 15 min).	60
Table 4.1. The various ion concentrations and ion removal efficiencies for seawater and dilute solutions.....	103
Table 4.2. The ion concentration of actual seawater and dilute solution (25% removal).	106
Table 4.3. The ion concentration of source water and dilute solution (desalination capacity test in 0.5 M NaCl solution).	109

1. 서론

1.1. 연구 배경

세계의 산업의 발달과 인구증가로 인해 담수의 사용량은 점점 더 증가하고 있으며, 이에 대한 수자원의 확보는 미래 사회에 있어서 매우 중요한 이슈로 여겨 지고 있다. 하지만 급격한 기후변화로 인해 많은 국가들이 물 부족으로 인하여 산업뿐만 아니라 국민의 위생 및 생활에 있어서도 영향을 받고 있으며, 이를 위해 지구의 수자원 중 97%를 차지하는 염수를 탈염하여 담수화하는 기술이 필요하다 (Kim et al. 2010, Shannon et al. 2008). 현재 상용화된 담수화 기술은 열을 가해 염을 분리하는 증발공정과 물만을 통과시키는 막을 이용한 역삼투막 공정이 있다 (Elimelech and Phillip 2011). 하지만 증발공정은 에너지소비가 심하며, 역삼투막 공정은 고압의 공정이 필요하여 소규모 공정이 어렵고 막 막힘 현상으로 인해 운전비용이 높은 단점을 가지고 있다. 이러한 기존 공정들의 단점을 극복하고자 최근에는 전기투석 공정 (electrodialysis), 축전식 탈염 (capacitive deionization) 공정, 배터리 탈염 (desalination battery) 공정 등 전기화학적 방법을 이용한 탈염기술들이 개발되고 있으며, 이러한 기술들은 에너지효율이 높고 공정이 단순하여 미래의 담수화 시장에 있어 광범위하게 사용될 것으로 예상하고 있다 (Anderson

et al. 2010, Zhao et al. 2012).

전기투석 공정은 전기분해조 사이 양이온과 음이온에 대해 선택성을 가진 이온교환막을 두어 양 전극에 전위를 인가하여 형성되는 전기장을 구동력으로 염수 내 이온들을 분리해 탈염시키는 공정이다. 전기투석 공정에 대한 연구는 1900년대 초부터 시작되어, 상업화가 진행된 지 50년 이상 지난 기술로, 염수의 담수화뿐만 아니라 농축수를 이용한 소금생산, 산·염기성 용액 생산 등 다양한 곳에서 응용되고 있다 (Xu and Huang 2008). 축전식 탈염 (CDI, capacitive deionization) 공정은 두 전극 사이에 전위를 인가하였을 때 전극의 표면에 전기이중층이 형성되는 원리를 이용한 탈염기술로, 전극으로는 표면적이 큰 탄소전극을 주로 사용한다. 전극 사이에 염수가 흐르며 여기에 직류전위를 인가할 시 양극으로는 수중 내 음이온들이, 음극으로는 양이온들이 전극 표면에 흡착하게 되어 탈염이 진행되며, 공정이 단순하고 에너지 효율이 뛰어나 차세대 탈염 기술로 각광받고 있다 (Anderson et al. 2010, Farmer et al. 1996). 배터리 탈염 (desalination battery) 공정은 표면에서만 이온을 흡착시키는 전극 대신 내부에도 이온과 화학적 결합을 할 수 있는 배터리 물질을 이용하여 수중 내 이온을 탈염시키는 공정이다. 이는 이온흡착에 있어서 표면적만 이용하는 축전식 탈염 공정에 비해 큰 탈염 용량을 가질 수 있으며, 자가방전에 대해서도 자유로워 에너지 효율이

높은 공정이다 (Pasta et al. 2012b).

그러나 이와 같은 전기화학적 탈염 공정들은 몇 가지 한계점들을 가지고 있다. 전기투석의 경우 양쪽 전극의 물분해에 기반한 탈염공정으로 에너지 효율이 낮아, 높은 농도의 염수를 처리할 경우 에너지 소비가 높으며, 다중의 막 기반 공정으로 막이 오염될 경우 효율이 감소하며 이온교환막의 비싼 가격으로 인해 운영비용이 비싸다. 축전식 탈염공정의 경우에는 표면적만 이용하는 전극의 용량적인 한계로 해수와 같은 고농도의 염 제거에는 적용하기 어려우며, 전기이중층 형성에 의한 이온의 흡착과 탈리 과정에서 동전하 이온의 반발 (co-ion repulsion)에 의한 효율 감소로 이를 해결하기 위해서는 값비싼 이온교환막이 필요하다라는 단점을 가지고 있다. 배터리 탈염 공정은 배터리 물질의 큰 용량으로 고농도의 염수도 처리 가능하나, 수중 내 염소이온 제거를 위해서는 귀금속 물질인 은을 이용해야 하며, 이온제거 속도에 있어서 다른 전기화학적 공정보다 느리다는 한계점을 가지고 있다.

1.2. 연구 목적

본 연구는 기존 전기화학적 탈염기술의 한계를 배터리 물질의 융합을 통해 극복한 기술 개발을 목표로 하고 있으며, 구체적인 연구 목적은 다음과 같다.

첫째, 기존 축전식 탈염 공정의 용량적 한계를 극복하기 위해 탄소전극과 배터리 전극을 융합한 복합형 축전식 탈염 공정 (hybrid capacitive deionization) 을 개발하였다. 이를 위하여 양이온 또는 음이온에 선택성을 가진 배터리 물질을 이용하였으며, 원수의 농도와 운전조건 등을 달리하며 탈염성능을 평가하였다. 복합형 축전식 탈염 공정과 기존의 축전식 탈염 공정과의 비교를 통해 성능향상을 확인하였으며, 본 연구에 이용된 시스템에 대한 전기화학적 분석을 통해 탈염성능과 전극 특성에 따른 탈염성능의 상관관계를 조사하였다.

둘째, 기존 전기화학적 탈염 공정이 가진 고농도 염수 처리에 있어서 에너지 효율과 용량적 한계를 극복하기 위해 금속이온 이차전지의 원리와 이온교환막을 이용한 흔들의자형 배터리 탈염 공정 (rocking chair desalination battery) 를 개발하였다. 이를 위하여 다양한 양이온에 대해 삽입·탈리 반응이 가능한 두 가지 프러시안 블루 (Prussian blue) 물질을 이용하였으며, 고농도의 염화나트륨 (NaCl) 용액뿐만 아니라 실제

해수에 대해서도 탈염 성능을 평가하였다. 또한 혼들의자형 배터리 시스템에 대한 전기화학적 특성을 살펴보고 이를 통해 프러시안 블루 전극을 이용한 혼들의자형 배터리 탈염 공정에 대한 해수담수화 기술로서의 가능성에 대해 평가하였다.

2. 문헌 연구

2.1. 전기투석

전기투석은 담수화를 위한 공정으로 상업화가 진행된 지 50년 이상 지난 공정이며, 전기화학적 탈염 공정의 기반이 된 기술이다. 현재는 기수의 담수화뿐만 아니라 양극성을 가진 막 (bipolar membrane) 등을 이용하여 화학 공정, 폐수처리 및 식·음료 생산 공정 등에 광범위하게 응용되고 있으며, 여기에 이온교환 수지 (ion exchange resin) 를 결합하여 순수 생산에 있어서도 적용되고 있다 (Xu and Huang 2008). 기본적으로 전극 사이 전기장의 힘을 이용한 공정으로 이온교환막의 특성들 (전기저항, 이온선택성, 투수율) 이 주 요소이며, 전환 전기투석법 (EDR, electrodialysis reversal) 등 공정을 통한 효율증가에 대한 연구가 진행되고 있다.

2.1.1. 전기투석의 원리와 특징

전기투석 공정은 두 전극과 전극 사이 이온선택성 막이 배치된 시스템에서 전극 양단에 직류전류가 공급될 시 형성되는 전기장에 의해 이온들이 선택적으로 막 사이를 이동하여 이온성 물질이 분리되는 공정이다. Figure 2.1. 은 전기투석의 공정을 보여 주고 있으며, 산화전극과 환원전극 사이 양이온교환막과 음이온교환막이 교차로 배치된 형태로 구성되어 있다. 기본적으로 전기투석은 희석조, 농축조, 전해액조로 3가지 용액이 흐르게 되며, 전극에 전위를 인가할 경우 전해액조에서는 물분해가 일어나게 되고, 이에 대한 이온간 전하 균형을 위해 희석조 용액 내의 이온들이 이온선택성 막을 통과하여 농축조로 이동한다. 이러한 이온의 흐름을 통해 희석조 용액은 탈염이 진행되고, 농축조 용액으로는 이온의 농도가 증가하게 된다.

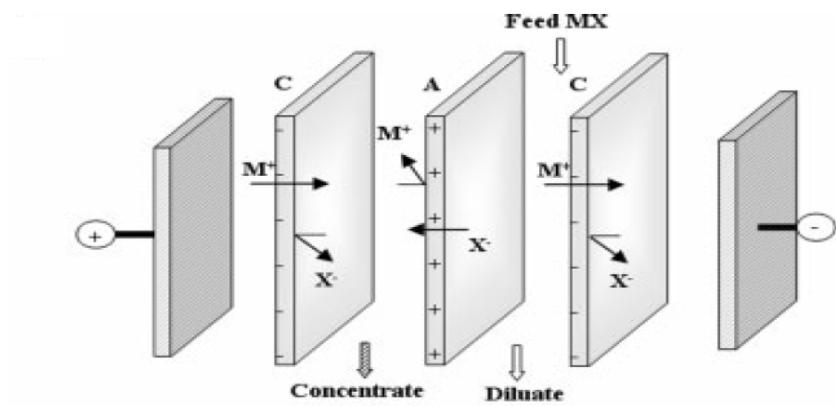


Figure 2.1. Schematic of electrodialysis process (Xu and Huang 2008).

전기투석의 전해조에서는 전극에 공급되는 직류전위로 인해 물분해 반응이 일어나게 되며, 일반적으로 이용되는 Na_2SO_4 용액 내의 물분해 반응식은 다음과 같다.



식 (2. 1)은 환원전극 (음극) 에서 발생하는 반응이며, 전극 표면에서 물 분자가 전자를 받아 수소와 수산화이온을 발생시킨다. 식 (2. 2)는 산화전극 (양극) 에서의 반응을 나타내며 전극 표면에서 물이 분해되며 산소와 수소 이온이 생성된다. 이러한 물분해 반응을 통해 전해조 내의 pH가 변화할 수 있으나, 기본적으로 환원전극과 산화전극에 흐르는 전해조를 순환시켜 pH의 큰 변화를 막아 주게 된다.

상업적으로 이용되는 전극물질은 환원전극으로는 값이 저렴하며 수소 발생반응을 잘 일으킬 수 있는 스테인리스 스틸 (stainless steel)을 주로 사용하며, 산화전극으로는 내화학성이 있는 티타늄 전극 또는 산화이리듐이나 산화루세늄이 코팅된 DSA (dimensionally stable anodes) 전극을 이용한다 (Strathmann 2010).

2.1.2. 전기투석에서의 에너지 소비량

전기투석 공정에 사용되는 에너지소비는 전극에 인가하는 직류전위와 탈염 시 흐르는 전류의 값을 곱한 값이며 이는 식 (2. 3) 과 같이 나타낼 수 있다 (Xu and Huang 2008).

$$W_{ED} = \frac{E_{desatination}}{\eta_d} = \frac{V_{cell}I_{cell}t}{\eta_d} \quad (2. 3)$$

여기서 V_{cell} 은 탈염 시 전극에 인가한 전위 (V), I_{cell} 은 탈염 시 흐른 전류값 (A), t 는 작동시간을, η_d 는 탈염 효율을 나타낸다. 식에서 확인할 수 있듯 전기투석의 에너지소비는 작동 시 흐른 전류 량에 비례하게 되며, 이는 누출되는 전류가 없다고 가정할 시 용액 내의 이온이 이동한 속도와 같게 된다. 이러한 전류와 이온이 흐른 양에 대한 식은 다음과 같이 나타낸다.

$$I_{cell} = zFQ_f\Delta C \quad (2. 4)$$

여기서 z 는 이온의 가수를, F 는 패러데이 상수 (96485 C/mol), Q_f 는 희석조의 유량 (L/s), ΔC 는 유입수와 유출수의 이온 농도 변화를 (mol/L) 나타낸다. 식 (2. 3) 과 (2. 4) 를 통해 전기투석에서 소비되는 에너지의 양을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$W_{ED} = V_{cell} \frac{zFQ_f\Delta Ct}{\eta_d} \quad (2. 5)$$

식 (2. 5)에서 탈염 효율 (η_d) 이 1이고, 한 셀당 1 V 의 전위를 인가하며, 원수에는 NaCl 만 용해되어 있다 가정할 시, 원수의 농도에 따른 탈염에 필요한 에너지는 Figure 2.2. 와 같이 나타낼 수 있다.

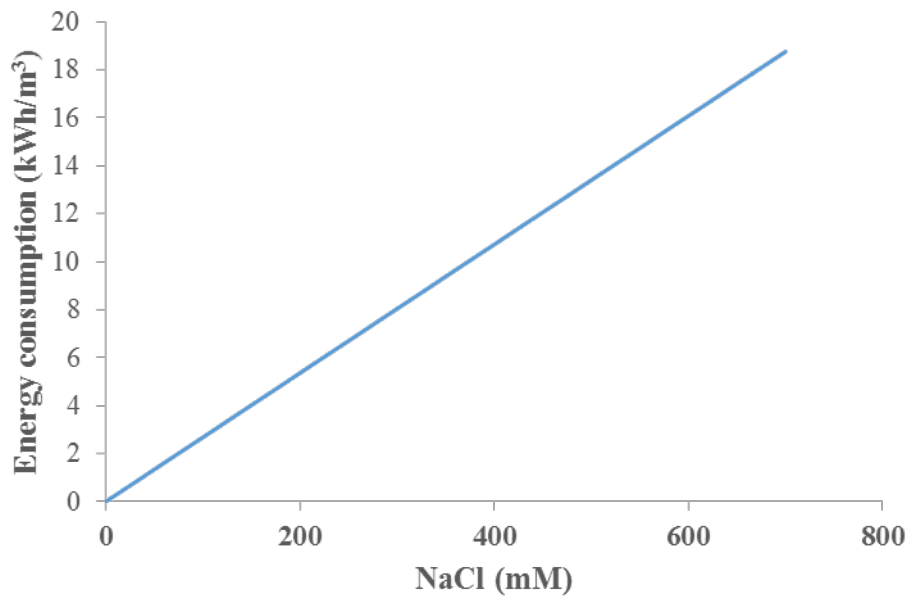


Figure 2.2. Energy consumption to deionize 1 m³ of salt water as a function of NaCl concentration.

Figure 2.2. 에서 확인할 수 있듯, 전기투석에서의 에너지 소비는 원수의 농도에 따라 비례하게 되며, 일반적인 해수 (NaCl 농도 약 600 mM) 1m³을 처리하기 위한 에너지 소비값은 대략 16 kWh 가 된다. 하지만 이는 현재 해수담수화에 널리 쓰이는 역삼투막 공정 (reverse osmosis) 의 에너지 소비 (1m³ 생산 당 2.2 - 3.8 kWh) 에 비해 매우 커 효율성이 낮아, 해수와 같은 고농도의 염수보다는 기수의 담수화에 주로 이용되고 있다 (Strathmann 2010).

2.2. 축전식 탈염

축전식 탈염 공정은 1960년대 전극 표면에 전위를 인가하여 전기적 흡착으로 용액 내의 이온을 제거할 수 있다는 개념이 정립되었으며, 1996년 Farmer 의 탄소 에어로겔을 전극으로 이용한 축전식 탈염공정을 시현한 이후 탄소물질을 기반으로 한 공정들이 개발되고 있다 (Farmer et al. 1996). 현재 축전식 탈염 공정은 기수 및 해수의 담수화, 지하수 및 폐수 처리, 연수 생산 등에 응용되고 있으며 친환경적이고 단순한 공정으로 담수화 시장에 있어서 상업화가 빠르게 진행되고 있다 (Suss et al. 2015). 특히 기존의 막 기반 탈염공정에 비해 저전압 저전위 탈염 공정으로 기존의 막힘 현상에 대해 자유롭고, 기수의 담수화에 있어서는 에너지 효율이 높아 미래의 담수화 시장을 주도할 수 있는 공정으로 각광받고 있다.

2.2.1. 축전식 탈염공정의 원리와 특징

축전식 탈염공정은 기본적으로 표면적이 넓은 두 개의 전극으로 이루어져 있으며, 전극 사이에는 탈염하고자 하는 물이 흐를 수 있도록 유로가 형성되어 있다. 이러한 공정은 크게 전극 표면에 이온을 흡착시켜 탈염시키는 단계와 흡착된 이온을 방출하여 다시 전극을 재생시키는 2단계로 구성되어 있으며, Figure 2.3. 은 이러한 축전식 탈염 공정을 보여 주고 있다. 탈염이 진행되는 원리는 두 전극 사이 교류전위를 인가할 시 양극 전위를 인가한 전극에서는 수중 내 음이온들이, 음극 전위를 인가한 전극에서는 수중 내 양이온들이 전기이중층 (electrical double layer) 을 형성하여 전극 표면에 흡착하면서 탈염이 진행된다. 이러한 원리는 에너지 저장매체로 사용되는 슈퍼커패시터 (supercapacitor) 와 유사하며, 전극 표면에서의 이온이 탈착될 시에는 방전 (discharging) 과정으로 자발적으로 일어나며 에너지가 방출된다 (Długolecki and van der Wal 2013).

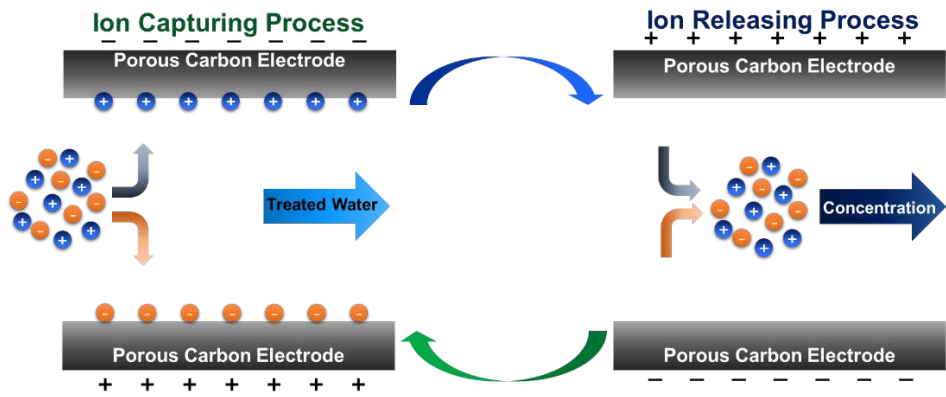


Figure 2.3. Schematic of capacitive deionization process.

축전식 탈염공정을 위한 전극은 물 및 이온과 화학적 반응이 잘 일어나지 않고 표면적이 커야 하며 현재는 활성탄, 탄소 나노튜브, 그래핀 등 탄소 기반 물질을 중심으로 연구가 진행되고 있다. 이러한 전극의 성능이 축전식 탈염 공정의 성능과 크게 연관되어 있으며, 기본적으로 전극의 용량과 탈염성능은 비례하는 상관관계를 가지고 있다. 탄소 전극의 용량 (capacitance) 은 순환 전압-전류법 (cyclic voltammetry) 및 정전류 충방전 (galvanostatic charging/discharging) 등 전기화학적인 방법을 이용하여 측정할 수 있다 (Kim and Yoon 2013). 식 (2. 6)은 순환 전압-전류법을 이용하여 탄소전극의 용량을 계산하는 방법을 보여 준다.

$$C = \frac{|i|}{vm} \quad (2. 6)$$

여기서 C는 탄소 전극의 전하 용량을 (F/g), i는 측정된 전류값을 (A), v는 순환 전압-전류 측정에서의 전압 변환 속도를 (V/s), m은 전극물질의 질량을 (g) 나타낸다. (2. 7) 식은 정전류 충방전을 이용한 탄소전극의 용량을 계산하는 방법을 나타낸다.

$$C = \frac{2i}{m} \times \left| \frac{\Delta t}{\Delta V} \right| \quad (2. 7)$$

여기서 i 는 실험에서 흘려준 정전류 값을 (A), m 은 전극물질의 질량을 (g), $\Delta t/\Delta V$ 는 시간에 따른 전압 그래프에서 충전 또는 방전 시 측정된 기울기의 역수를 (s/V) 나타낸다. 이러한 한쪽 전극의 전하 용량

을 통해 축전식 탈염 공정의 이론적 염 제거 용량을 계산할 수 있다. 축전식 탈염 공정에서 같은 전극 한 쌍을 직렬로 연결할 때의 총 용량은 다음과 같다.

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_{carbon}} + \frac{1}{C_{carbon}} \quad (2.8)$$

식 (2.8)에 의해 셀에 적용되는 총 용량은 탄소전극 용량의 절반이 된다. 이를 통해 이론상의 탈염 용량은 다음의 식으로 표현될 수 있다.

$$D_c(\text{mg/g}) = \Lambda \frac{1000CVM_e}{4F} \quad (2.9)$$

여기서 Λ 는 전하 효율, C 는 탄소 전극의 용량 (F), V 는 인가된 전위 (V), M_e 는 제거된 염의 몰 질량 (NaCl , 58.44 g/mol), F 는 패러데이 상수 (96485 C/mol) 를 나타낸다.

축전식 탈염공정에 대한 탈염용량과 속도특성에 대해 동시에 파악하고자, Kim and Yoon 은 에너지 저장 시스템의 성능평가 지표인 Ragone 표를 축전식 탈염공정에 적용시킨 CDI Ragone 표를 제안하였다 (Kim and Yoon 2015). 이 표는 x축을 탈염용량 (전극의 질량 대비 제거된 NaCl 의 질량, mg/g) y축을 탈염속도 (전극의 질량 대비 제거된 NaCl 질량의 속도, mg/g/s) 로 표기되며, 축전식 탈염공정의

정전류 운전 중 다양한 전류밀도에서 측정된 탈염성능을 통해 표를 그릴 수 있다. Figure 2.4. 는 CDI Ragone 표를 보여 주고 있으며, 앞으로 축전식 탈염공정은 탈염용량뿐만 아니라 이온이 빠르게 제거될 수 있는 방향으로 발전해야 될 것으로 여겨 진다.

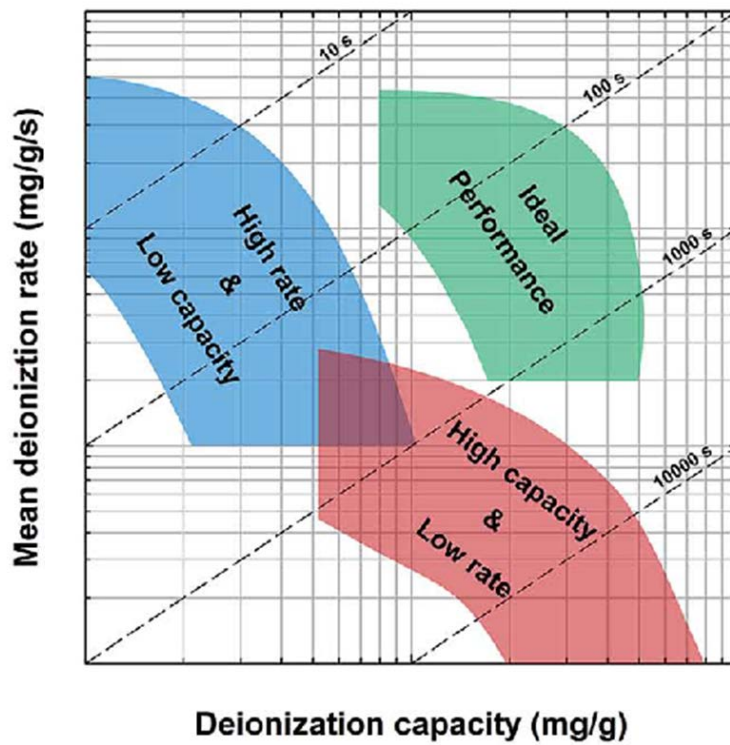


Figure 2.4. A conceptual diagram of a CDI Ragone plot (Kim and Yoon 2015).

2.2.2. 축전식 탈염공정에서의 에너지 소비량

축전식 탈염공정의 운전단계는 기본적으로 충전과 방전을 통해 에너지를 저장·방출하는 슈퍼커패시터와 같으며, 에너지는 탈염이 진행될 때 (충전 과정) 소비되고 재생 과정에서는 (방전 과정) 에너지가 방출된다. 이러한 충·방전 과정을 고려하였을 때 축전식 탈염공정의 에너지 소비는 다음과 같이 표현된다 (Anderson et al. 2010).

$$W_{CDI} = W_{desalination} - W_{regeneration} = W_{charge} - W_{discharge} \quad (2. 10)$$

탈염이 진행될 때의 에너지 소비는 전기투석과 동일하게 제거된 이온의 양에 비례하게 되나, 축전식 탈염공정에서는 방전시 방출되는 에너지가 있기 때문에 이를 고려해 주어야 한다. 이러한 에너지들은 충전 또는 방전될 때의 효율과 관련된 식으로 정리될 수 있으며 탈염 에너지는 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$E_{desalination} = W_{charge} \eta_{charge} = \frac{W_{discharge}}{\eta_{discharge}} \quad (2. 11)$$

위 식과, 전기투석에서의 에너지 소비에 이용된 식 (2. 5)를 통해, 축전식 탈염공정에서 탈염에 소비되는 에너지는 다음과 같은 식으로 구성된다.

$$W_{CDI} = V_{cell}zFQ_f\Delta Ct \left(\frac{1}{\eta_{charge}} - \eta_{discharge} \right) \quad (2.12)$$

방전 시 방출되는 에너지 대비 충전 시 사용되는 에너지의 비율을 에너지 회수 효율이라 명명할 때, 그 식은 다음과 같다.

$$\eta_{recovery} = \eta_{charge}\eta_{discharge} = \frac{W_{discharge}}{W_{charge}} \quad (2.13)$$

Figure 2.5. 는 위 식들을 이용하여 원수의 농도에 따른 에너지 소비를 에너지 회수 효율에 따라 계산하여 얻은 그래프이다 ($V_{cell} = 1.2 \text{ V}$). 에너지 회수 효율이 70 - 95% 일 경우에 대한 원수의 농도에 따른 에너지 소비를 보여 주고 있으며, 회수 효율이 85% 이상일 경우에는 기수에서뿐만 아니라 해수의 담수화에서도 역삼투막 공정 (1m^3 생산 당 2.2 - 3.8 kWh) 과도 경쟁 가능할 것으로 여겨 진다.

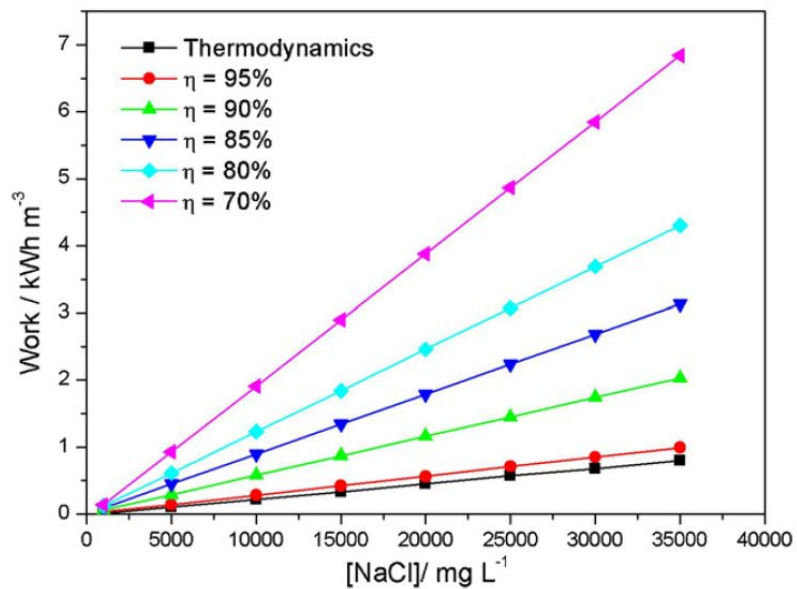


Figure 2.5. Energy consumption to deionize 1 m³ of salt water at different concentrations using capacitive deionization (CDI) (Anderson et al. 2010).

2.3. 배터리 탈염

배터리 탈염은 수중 내의 이온들과 반응할 수 있는 배터리 물질을 이용하여 이를 충·방전 공정을 이용하여 염수를 농축·탈염시키는 공정으로, 2012년 Pasta et al.에 의해 제안되었다 (Pasta et al. 2012b). 배터리 물질의 높은 용량과 자가방전이 잘 일어나지 않아 해수와 같은 고농도 염 처리가 가능하였으며, 수중 내의 양이온과 음이온을 각각 선택적으로 제거할 수 있는 물질을 이용하였다. 이러한 배터리 탈염 공정은 방전과정 시 생성되는 에너지를 이용, 탈염을 효율적으로 할 수 있으며 이온 선택적 제거에 대한 가능성도 보여 주었다.

2.3.1. 배터리 탈염공정의 원리와 특징

배터리 탈염공정은 기본적으로 양이온과 가역적 반응을 하는 양극과 음이온과 화학적 반응을 할 수 있는 음극으로 이루어져 있다. 이러한 공정은 크게 방전을 통해 수중 내의 이온을 제거하는 탈염과정과 전극과 결합된 이온을 다시 수중으로 방출시키는 재생과정으로 구성되어 있다. Figure 2.5. 는 배터리 탈염공정의 원리를 보여 주고 있으며, 첫 번째 단계에서는 방전을 통해 수중 내의 이온을 제거하게 되며, 두 번째 단계에서는 용액을 다시 원수로 교체해 주고, 세 번째 단계에서는 충전을 통해 전극 내에 결합해 있던 이온들을 방출하여 다시 탈염이 진행될 수 있게 하며, 네 번째 단계에서는 용액을 탈염시키고자 하는 원수로 교체해 주게 된다. 이러한 충·방전 과정을 통해 염수를 탈염시킬 수 있으며 양극으로는 산화망간나트륨 ($\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$) 전극을, 음극으로는 은 전극을 이용하였을 때 시스템 내에서 반응하는 화학식은 다음과 같다 (Pasta et al. 2012b).



식 (2.14) 에서 오른쪽 방향 반응은 탈염과정이 진행될 때, 왼쪽 방향 반응은 전극의 재생과정이 진행될 때의 화학적 반응식을 보여 주며 이를 통해 나트륨 이온은 산화망간나트륨 전극과의 삽입·탈리 반응을

통해, 염화이온은 은/염화은 반응을 통해 이루어진다. 충·방전 과정에서 전극에 대한 이온의 이동을 살펴보면 양극에서는 메탈이온 배터리와 같이 충전과정에서는 양이온이 용액으로 빠져 나오게 되며, 방전과정에서는 용액에 있던 양이온이 전극 내부로 들어가게 된다. 하지만 음극으로 양이온 대신 음이온과 가역적 반응을 할 수 있는 전극을 두어 방전과정 중에는 용액의 탈염이 진행될 수 있는 공정이다.

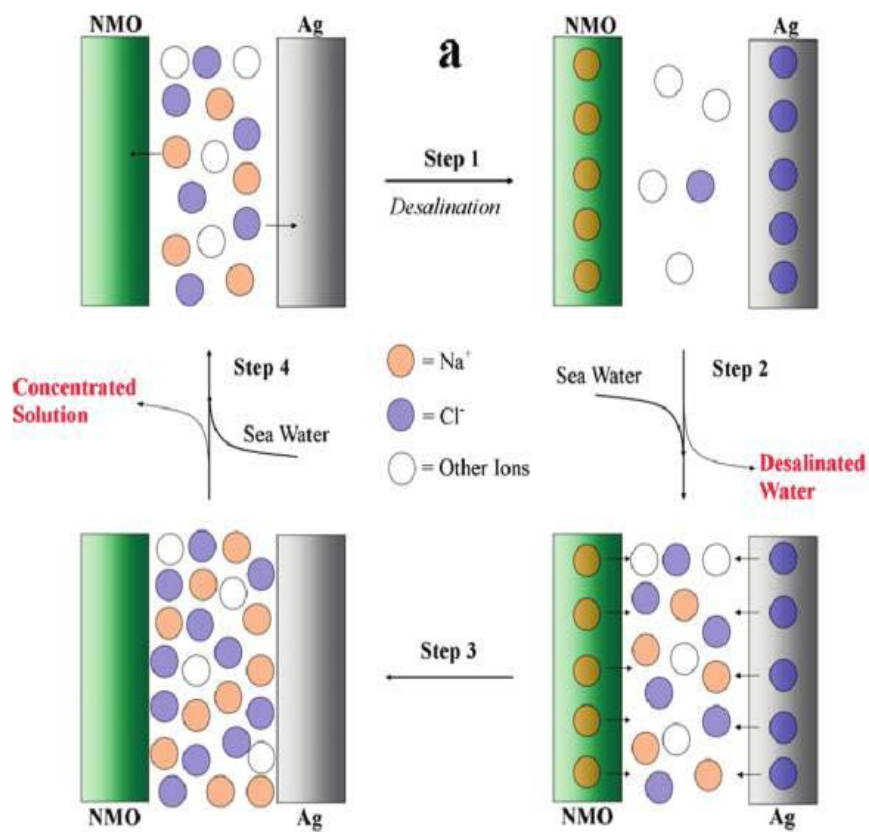


Figure 2.6. The principle of a desalination battery (Pasta et al. 2012b).

Table 2.1 은 배터리 공정을 이용하여 해수의 담수화를 시현하였을 때의 각 이온에 대한 농도변화 및 전하 효율 (Coulombic efficiency) 을 보여 주고 있다. 전하효율은 탈염단계에서 흘러 준 전하 대비 이온이 제거된 양이며 그 식은 다음과 같다.

$$\eta_{C,i} = \frac{z_i F (n_I - n_F)}{Q} \quad (2.15)$$

여기서 z_i 는 이온의 가수를, F 는 패러데이 상수를 (96485 C/mol), ($n_I - n_F$) 는 용액 내 해당 이온의 몰수 변화를, Q 는 탈염 공정에서 흐른 전하량을 나타낸다.

제거된 양이온의 양을 살펴볼 때, 탈염과정에서 흐른 전류는 주로 Na 이온을 제거하는 데에 이용되었으며 (약 50%), 음이온의 경우에는 Cl 이온만 제거되었음을 확인할 수 있다. 이러한 이온선택적 탈염 성능을 가진 이유는 배터리 물질의 특성과 관련이 있으며, 본 연구에서 사용한 산화망간나트륨 ($\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$) 의 경우 내부 구조로 인해 Na 이온보다 더 큰 이온들은 결합하기 어렵기 때문에 K 이온의 경우에는 거의 제거가 되지 않았음을 확인할 수 있다. SO_4 이온의 경우에는 실험에서 실시한 전위에서는 은 전극에서는 Ag/AgCl 반응만 일어나 제거되지 않았다.

Table 2.1. Ion concentration and Coulombic efficiencies for 25% and 50% removal of NaCl (Pasta et al. 2012b).

Ion	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Sea water (mg/L)	11250	450	1400	450	18500	2750
25% removal (mg/L)	9840	430	1130	280	14470	2750
$\eta_{C, 25}$	47%	<1%	9%	3%	87%	control
50% removal (mg/L)	7860	390	860	180	11430	2750
$\eta_{C, 50}$	57%	<1%	9%	3%	76%	control

배터리 탈염 공정은 배터리 물질의 이온선택적인 특성을 이용하여 탈염뿐만 아니라 염수에서의 리튬회수 등 특정이온의 회수에도 적용할 수 있다. 실제 산화망간나트륨 대신 인산리튬철 (LiFePO_4), 스피넬 형태의 산화망간나트륨 (LiMn_2O_4) 등을 이용하여 다양한 이온이 함유된 염수에서의 리튬회수에 대한 연구도 보고되었다 (Lee et al. 2013, Pasta et al. 2012a).

이러한 탈염 공정에 배터리 물질을 이용하기 위해서는 몇 가지 조건이 필요하다. 첫 번째로 물질 자체가 수용액에서 안정해야 하며, 이온과의 반응 전위가 수용액에서 안정적인 전위 내에 분포해야 한다. Figure 2.6. 은 이러한 수용액계열 전해액에서 Na 이온과 가역적 반응을 일으키는 물질을 나타내고 있으며, 중성 상태 조건에서 ($\text{pH} = 7$) 산소나 수소 발생 전위 내부에 있는 물질들은 배터리 탈염을 위한 전극으로서의 가능성을 가진 물질들이다 (Kim et al. 2014b).

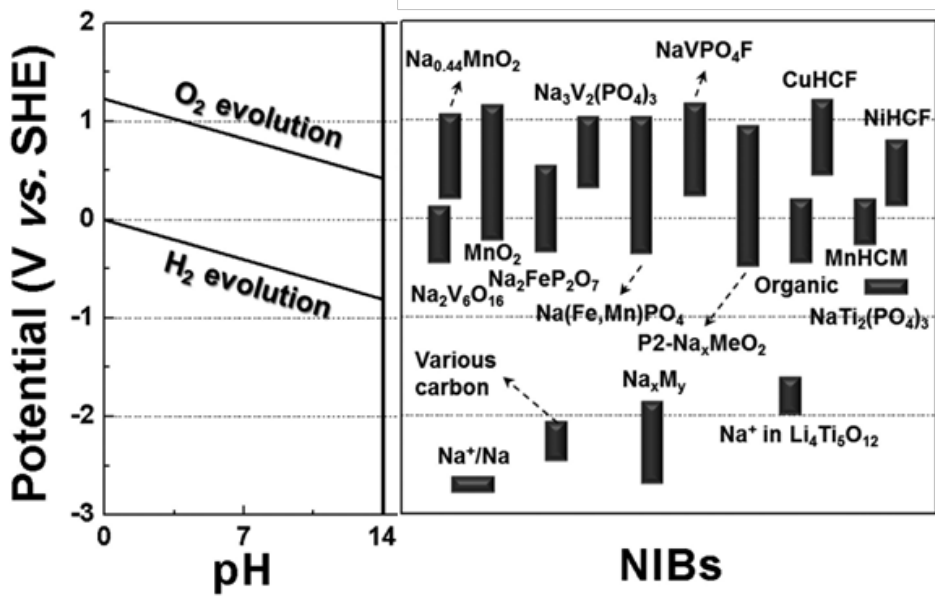


Figure 2.7. Electrochemical stability range of water and redox potential for electrode materials in Na ion batteries (Kim et al. 2014b).

배터리 탈염 공정은 탈염용량이 뛰어나 해수의 담수화에도 적용될 수 있으며 충·방전 공정을 통해 높은 에너지효율을 가지고 있으나, 상업화를 위해서는 몇 가지 난제를 해결해야 할 것으로 여겨 진다. 첫 번째로 본 공정은 음이온과 가역적 반응을 할 수 있는 전극으로는 은을 이용하였다는 것이다. 은은 대표적인 귀금속 중 하나이며 최근에 이르러서는 전자제품에서의 사용 증가로 인해 그 가격은 점점 증가하고 있다. 또한 염화은은 수용액 조건에서 미량이지만 용해도를 가지고 있어 장기간 사용 시 전극이 용해될 수 있으며, 염화은 자체의 큰 저항은 공정에 있어서 에너지효율을 감소시키게 된다 (Pasta et al. 2012b).

두 번째로는 공정의 과정에 따른 한계가 존재한다. 배터리 탈염공정에서는 충전을 통해 농축수를 생산하는 재생과정이 필요하며, 이로 인해 공정과정 중 연속적인 담수 생산이 어렵다. 또한 화학적 반응에 따른 속도적인 한계로 인해 전기투석이나 축전식 탈염공정에 비해 처리수 생산이 느리게 된다. 배터리 탈염공정의 실제 적용을 위해서는 이러한 단점들을 극복해야 한다고 여겨 진다.

2.3.2. 배터리 탈염공정에서의 에너지 소비량

배터리 탈염공정은 충전과 방전과정을 이용하여 염수를 탈염시키는 시스템으로, 전체 공정에서의 에너지 소비는 다음과 같다.

$$W_{desalination} = W_{charge} - W_{discharge} \quad (2.16)$$

일반적으로 배터리 공정은 정전류 충·방전을 통해 이루어지며, 이는 전하량 대비 전압의 변화 형태로 나타낼 수 있다. Figure 2.7. (a) 는 배터리 공정에서의 전하량에 따른 전압 그래프를 나타내고 있으며, 여기서의 에너지 소비량은 식 (2.16)에 의해 그래프 곡선 내 넓이가 된다.

$$W = \oint_c \Delta V dq \quad (2.17)$$

Figure 2.7. (b) 는 $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ 전극과 Ag 전극을 이용하여 실제 해수에 대한 염을 25% 탈염시켰을 때의 전하량 대비 전압 곡선을 나타내고 있으며, 본 배터리공정을 통한 에너지 소비량은 0.29 kWh/m^3 (염 제거율 25%) 으로 보고되었다.

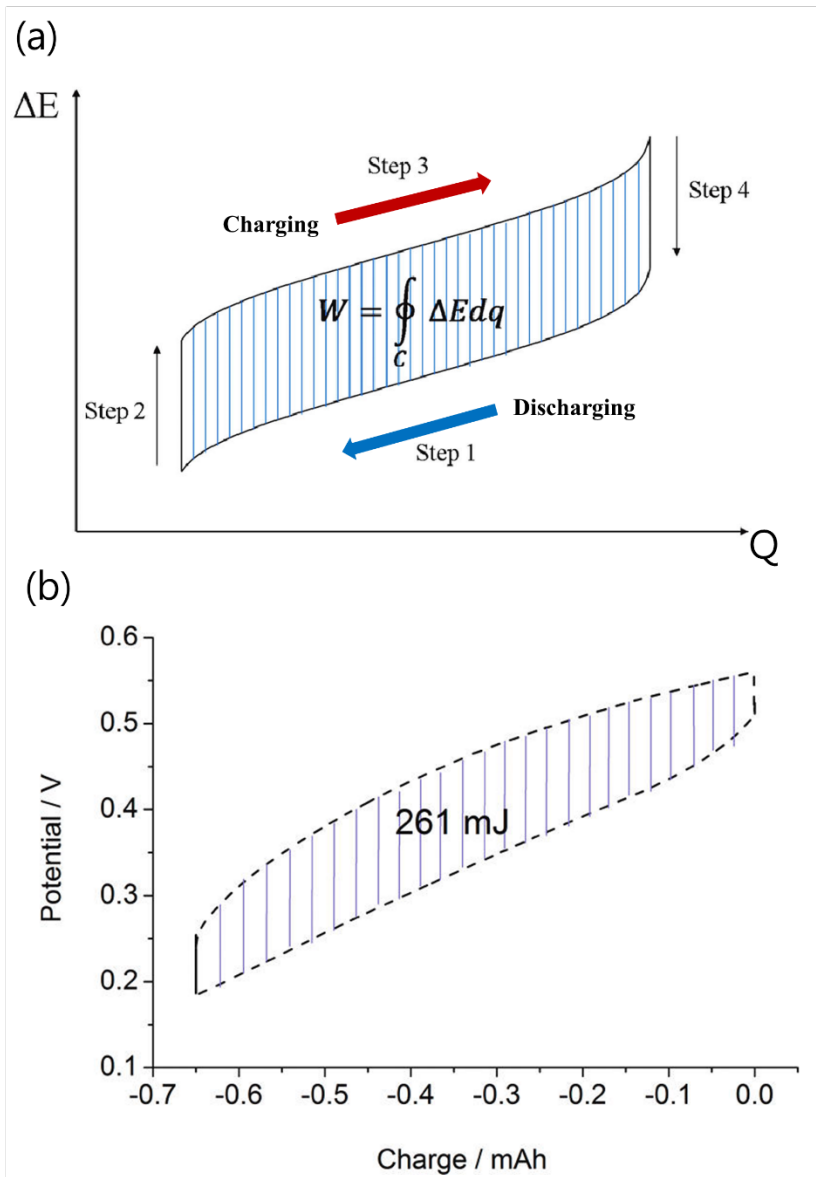


Figure 2.8. (a) Typical cycle of battery cell potential (V) vs. charge (Q). (b) Potential vs. charge plot from desalination test (actual seawater for 25% removal of NaCl) (Pasta et al. 2012b).

3. 복합형 축전식 탈염공정: 탄소와 배터리 물질의 결합을 통한 고성능 축전식 탈염시스템 개발

3.1. 배경

축전식 탈염공정 (CDI, capacitive deionization) 은 전기화학적 탈염 기술 중 하나로, 염수 내의 이온을 전극 표면의 전기화학적 흡탈착을 이용하여 제거하는 기술이다 (Bouhadana et al. 2011, Lee et al. 2010, Seo et al. 2010). 이는 에너지 효율이 높고 운전이 단순하며 전처리 공정이 필요 없는 친환경적인 공정으로 기수의 담수화에 있어서 각광받고 있는 기술이다. 축전식 탈염 공정은 표면적이 넓고 화학적 반응을 일으키지 않는 두 전극으로 구성되어 있으며 전극 사이에는 처리하고자 하는 원수가 흐르게 된다. 여기에 직류전위를 두 전극에 인가하여 주면 원수 내의 이온이 전기 이중층 (electrochemical double layer) 을 형성하여 전극 표면에 흡착되게 된다. 이러한 현상은 에너지 저장기술 중 하나인 슈퍼커패시터 (supercapacitor) 의 원리와 비슷하며, 이온이 전극표면 흡착하게 되어 원수의 탈염이 진행된다 (Kim et al. 2014a, Noked et al. 2011, Porada et al. 2013a).

하지만, 축전식 탈염공정은 고농도의 염수를 처리하기에는 전극이 이

온을 흡착시킬 수 있는 용량이 충분치 않아 어려우며, 탈염용량을 증가시키는 것이 축전식 탈염공정에 있어서 중요한 요인 중 하나로 여겨지고 있다 (Porada et al. 2013b, Tsouris et al. 2011, Wen et al. 2012). 이러한 공정의 한계를 극복하기 위해 여러 시스템상의 개발이 이루어져 왔으며, 현재까지 보고된 축전식 탈염공정 시스템은 이온교환막 축전식 탈염 (MCDI, membrane capacitive deionization) (Biesheuvel and Van der Wal 2010, Lee et al. 2006), 전극 투과형 축전식 탈염 (FTE CDI, flow-through electrode capacitive deionization) (Suss et al. 2012), 전선 기반 축전식 탈염 (wire-based capacitive deionization) (Porada et al. 2012), 전극 흐름형 축전식 탈염 (FCDI, flow-electrode capacitive deionization) (Jeon et al. 2013), 그리고 배터리 탈염 시스템이 있다 (Pasta et al. 2012b).

이온교환막 축전식 탈염 (MCDI) 은 두 전극 사이에 양이온교환막과 음이온교환막을 두어, 동전하 이온의 반발 현상 (co-ion repulsion phenomenon) 을 방지하여 기존 축전식 탈염공정 대비 전하 효율과 염 제거량을 늘렸으며 (Lee et al. 2011), 전극 투과형 축전식 탈염 (FTE CDI) 은 전극 내부에도 유로가 형성될 수 있게 하여 기존의 공정보다 더 빠른 속도로 염을 제거할 수 있었다. 전선 기반 축전식 탈염은 기존의 넓적한 전극 대신 줄 형태의 전극을 이용, 특별한 반응기 없이 흐르는 유체에 담그는 형식으로 탈염을 진행할 수 있다. 전극 흐름형 축전식

탈염 (FCDI) 은 탄소 물질이 포함된 현탄액을 이온교환막과 전극 사이에 흘려 주고 여기에 직류전위를 인가하여 이온교환막 사이에 흐르는 염수를 탈염하는 시스템이다. 이 기술은 기존 축전식 탈염전극에 비해 스케일 업 (scale-up) 이 용이하며 충전과 방전과정을 따로 부니시켜 운영할 수 있기 때문에 연속적인 공정이 가능하다. 하지만, 이러한 시스템들의 탈염 용량은 여전히 탄소전극에 의해 제한되며, 고농도의 염수를 탈염하기에는 한계가 있다.

다른 전기화학적 탈염 공정으로는 배터리 물질을 탈염 시스템에 적용한 배터리 탈염공정이 보고되었다 (Lee et al. 2013, Pasta et al. 2012b). 이 공정은 수중 내 이온들이 전기 이중층을 형성하며 제거되는 것과는 다르게 전극물질과 이온 사이의 화학적 결합을 통해 탈염이 진행되며, 이를 통해 전극의 표면뿐만 아니라 내부도 탈염에 이용할 수 있어 큰 탈염용량을 가지고 있다. 또한 배터리 물질의 특정 구조로 인해 특정 이온에 대해 선택성을 가지고 있으며, 충·방전 과정을 기반으로 하기 때문에 에너지 효율이 높다. 하지만 화학적인 반응을 기반으로 탈염이 진행되기 때문에 탈염이 진행되는 속도 측면에서는 기존의 축전식 탈염공정에 비해 느리며, 음이온 제거를 위해 사용된 은 전극도 상업적으로 이용하기 위해서는 한계가 될 수 있다.

본 연구에서는 축전식 탈염과 배터리 탈염을 융합하여 기존 공정들의

한계를 극복한 새로운 전기화학적 탈염 시스템인 복합형 축전식 탈염 (HCDI, hybrid capacitive deionization) 을 제안하고자 한다. Figure 3.1. 은 본 공정의 공정도를 보여 주고 있으며, 한쪽 전극은 배터리 전극을, 다른 쪽 전극은 탄소 전극으로 구성된 비대칭 시스템을 가지고 있다. 탈염이 진행되는 동안 배터리 전극으로는 화학적 결합을 통해, 탄소 전극으로는 전기이중층 형성에 의한 전극 표면의 흡착을 통해 이온이 제거되게 된다.

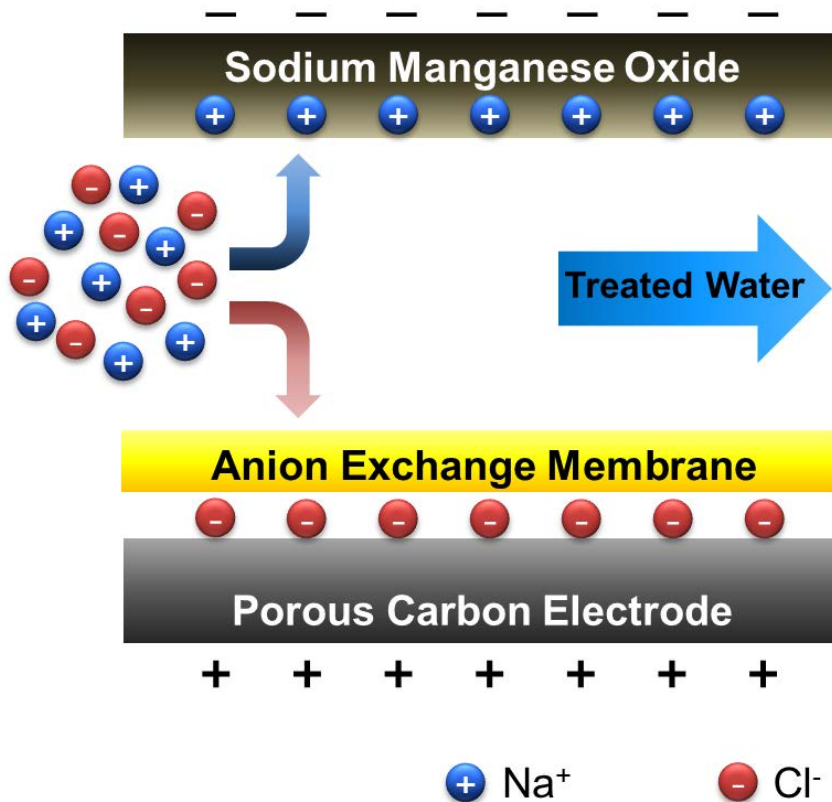


Figure 3.1. Schematic diagram of desalination *via* HCDI. The HCDI system consists of an NMO ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) electrode, anion exchange membrane, and porous carbon electrode. When a cell voltage is applied between the NMO and carbon electrodes, sodium ions are held by the chemical reaction in the NMO electrode, whereas chloride ions are held in the electric double layers formed at the surface of the porous carbon electrode.

3.2. 실험 방법

3.2.1. 물질 합성

본 연구에서 사용된 산화망간나트륨 (NMO, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 은 고상 반응법 (solid-state reaction) 을 이용하여 제조하였다. 산화망간 (Mn_2O_3) 과 탄산나트륨 (Na_2CO_3) 을 몰 비율 0.484 : 1 (Na_2CO_3 : Mn_2O_3) 의 비율로 섞어 준 뒤, 이를 알루미나 용기에 담아 가열로에서 500°C 의 공기 조건에서 5시간동안 가열해 준다. 생성된 입자를 볼 밀러 (ball-milling machine) 을 이용하여 다시 잘 섞어 준 뒤, 이를 900°C 의 공기 조건에서 12시간동안 가열해 준다. 최종적으로 생성된 산화망간나트륨 입자에 대해 X선 회절 분석기 (X-ray powder diffraction, D8 Discover, USA), 주사전자현미경 (field-emission scanning microscope, JEOL, Japan) 을 통해 분석하였다. 합성 시 사용한 시약은 모두 Aldrich (Sigma Aldrich, USA) 사에서 구매하였다.

3.2.2. 전극의 제조

산화망간나트륨 전극과 활성탄 전극은 다음과 같은 과정을 통해 제조되었다. 합성된 산화망간나트륨 또는 활성탄 전극 (MSP-20, Kansai Coke and Chemicals, Japan) 과 도전제로 이용된 카본 블랙 (Super P, Timcal graphite and carbon, Switzerland), 바인더로 이용된 PTFE (polytetrafluoroethylene, Sigma Aldrich, USA)를 에탄올 기반 용액에 각 86 : 7 : 7 의 질량 비로 섞어 준다. 제조된 슬러리 형태의 덩어리를 롤 가압기 (roll press machine, ROTECH, MP200) 를 통해 200 ~ 300 μm 의 두께로 시트 (sheet) 형태의 전극을 제조해 주었다. 은 전극은 은 입자 (1 ~ 2 μm , Henqiu technology Co., China) 와 카본블랙 (Super P), PTEF 를 7 : 2 : 1 의 질량비로 섞어 주어 이를 롤 가압기를 이용하여 두께 100 ~ 120 μm 의 시트 형태 전극으로 제조하였다. 각 제조된 전극은 진공 오븐에 넣어 60°C 에 12시간 동안 건조하여 전극에 남아 있는 용액을 제거해 주었다.

3.2.3. 전극의 전기화학적 특성 분석

제조된 각 전극에 대해 potentiostat (PARSTAT 2273, Princeton Applied Research, USA) 와 배터리 순환측정기 (battery cycler, WBCS300, WonA tech Co., Korea) 를 이용하여 순환 전압-전류법 (CV, cyclic voltammetry) 와 정전류 충방전 (galvanostatic charging/discharging) 을 통해 전기화학적 특성을 분석하였다. 순환 전압-전류법의 경우 3전극 시스템을 이용해 1M 의 NaCl 용액을 전해액으로 하여 측정하였으며, 상대전극으로는 그물망 형태의 백금 전극 또는 은/염화은 전극을, 기준전극은 은/염화은 (KCl saturated) 전극을 이용하였다.

정전류 충방전 실험은 2 전극 또는 3 전극 시스템으로 측정되었으며, 산화망간나트륨/활성탄 또는 은/활성탄 셀을 구성하여 시행하였다. 분리막으로는 셀룰로오스 막 (cellulose nitrate membrane, Advanced Microdevice, India) 또는 유리섬유 막 (glass fiber membrane, Watman, USA) 을 사용하였다.

3.2.4. 탈염 성능 실험

복합형 축전식 탈염에 대한 성능 실험은 축전식 탈염공정에 이용되는 모듈을 사용하여 측정하였다. Figure 3.2. 는 산화망간나트륨과 활성탄 전극을 이용한 시스템에 사용된 모듈을 보여 주고 있으며, 산화망간나트륨/활성탄 전극 시스템에서는 활성탄 전극 위에 음이온교환막 (AMV, AGC engineering Co., Japan) 을 두어, 은/활성탄 전극 시스템에서는 활성탄 전극 위에 음이온 교환막 대신 양이온교환막 (CMX, Astom Co. Japan) 을 두어 음이온 또는 양이온을 선택적으로 흡착시킬 수 있게 하였다. 전극의 경우 산화망간나트륨/활성탄 시스템에서는 지름 50 mm 의 전극을 이용하였으며 (NMO 전극 질량: 670 ± 30 mg, 활성탄 전극 질량: 330 ± 10 mg), 산화망간나트륨 전극의 경우 3전극 시스템에서 (상대전극: 망 형태의 스테인리스 스틸, 기준전극: Ag/AgCl), 기준전극 기준 0.8 V 를 60분간 인가하였다. 은/활성탄 시스템에서는 지름 20 mm 의 전극을 이용하였다 (은 전극 질량: 55.9 ± 1.4 mg, 활성탄 전극 질량: 37.5 ± 0.9 mg). 다양한 조건에서의 성능을 파악하기 위해 원수의 농도, 운전조건 등을 달리하며 시행하였다. 시스템의 전위는 배터리 순환측정기를 통해 인가하였으며 산화망간나트륨/활성탄 시스템에서는 산화망간나트륨 전극은 음극으로, 활성탄 전극은 양극으로 사용하였고, 은/활성탄 시스템에서는 은 전극을 양극으로, 활성탄 전극은 음극으로 이용

하였다. 유량은 연동펌프 (Peristaltic pump) 를 이용하여 50 mm 전극 모듈에서는 10 mL/min 으로, 20 mm 의 전극 모듈에서는 2mL/min 으로 조절하였다.

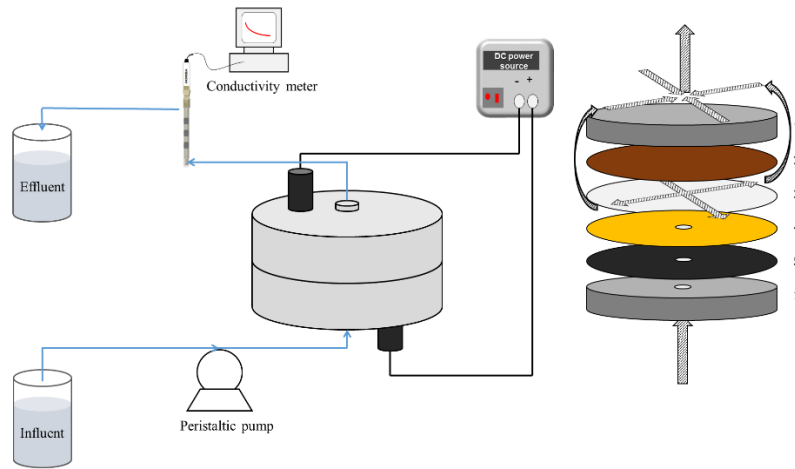


Figure 3.2. Schematic diagram of HCDI (NMO/AC) module for the desalination performance test (1: graphite sheet current collector, 2: NMO electrode, 3: nylon spacer, 4: anion exchange membrane, and 5: activated carbon electrode).

3.3. 실험 결과 및 토의

3.3.1. 산화망간나트륨/활성탄 복합형 축전식 탈염공정

Figure 3.3 (a) 와 (b) 는 산화망간나트륨/활성탄 복합형 축전식 탈염을 이용하여 10 mM NaCl 용액을 10 mL/min 의 유속으로 1.2 V 의 정전위를 인가하여 처리하였을 때의 시간에 따른 전도도 변화와 전류 곡선을 나타내고 있다. 전도도의 변화에서 살펴볼 수 있듯, 산화망간나트륨과 활성탄 전극을 이용하여 여기에 전위를 인가하였을 때에도 이온의 탈염 및 방출이 빠르게 잘 일어남을 확인할 수 있다. 이러한 염수의 탈염은 Na 이온이 산화망간나트륨 전극의 삽입반응과 Cl 이온이 활성탄 전극 표면에 흡착하여 진행되며, 역전위를 인가할 경우 산화망간나트륨 전극 내부에서의 탈리반응과 탄소전극 표면에서 흡착된 이온이 탈착 되는 재생 과정이 진행되는 것을 확인할 수 있다. Figure 3.3 (b) 에서 나타나는 시간 대비 전류 특성은 축전식 탈염 또는 이온교환막 축전식 탈염공정에서 보이는 전류 곡선과 비슷한 현상을 보이며, 이는 정전압 인가 시 흐르는 전류는 이온들의 흡착 또는 탈착에 의해 나타나는 것을 보여 준다 (Noked et al. 2011, Porada et al. 2013b). 여기서 본 공정에 이용한 탄소전극은 이온의 선택성을 가지고 있지 않아 이온의 흡착과 탈착과정 중 동전하 이온 반발 (co-ion repulsion) 로 인해 효율이 감소하

기 때문에 이를 위해 음이온교환막이 필요하다 (Biesheuvel and Van der Wal 2010, Li and Zou 2011). 이에 반해 산화망간 기반 물질인 산화망간나트륨은 양이온에 대해서만 선택적으로 반응하기 때문에 이온교환막 없이도 작동할 수 있다 (Jayalakshmi et al. 2003, Pasta et al. 2012b, Xu et al. 2009).

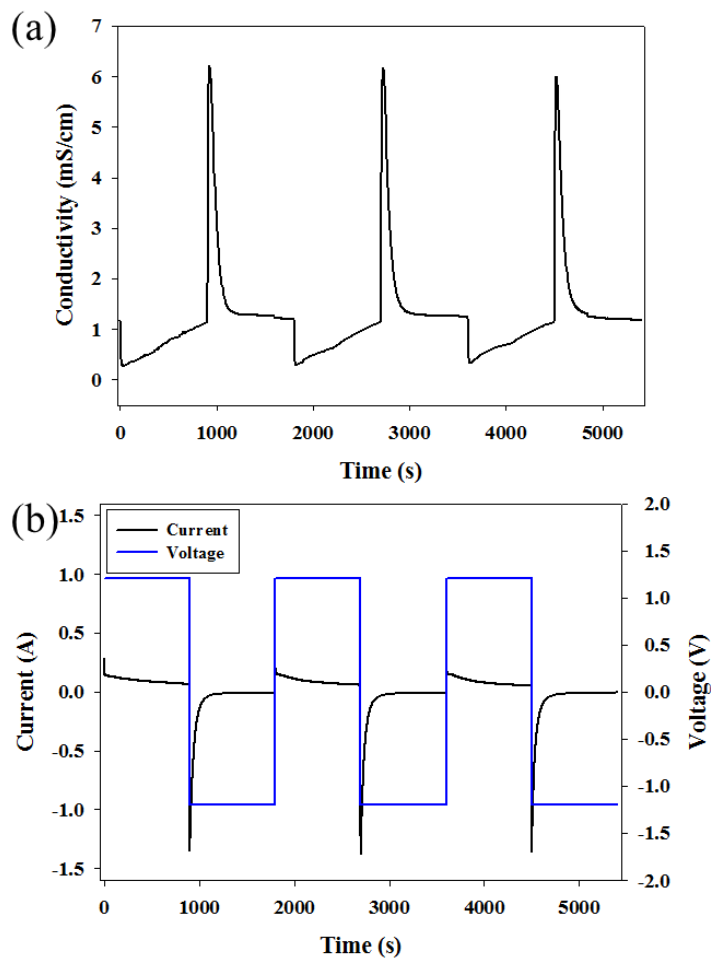


Figure 3.3. Representative deionization performance of the HCDI system. (a) The conductivity changes of the effluent during 3 cycles. The operation was carried out in 10 mM NaCl (1.2 V for 15 min during the ion-capturing step, and -1.2 V for 15 min during the ion-releasing step). (b) Current and voltage profiles during operation.

Figure 3.4. 는 시간에 따른 누적 이온 제거 용량 (accumulated ion removal capacity) 과 이온 제거 속도 (ion removal rate) 를 나타낸다. 누적 이온 제거 용량은 이온의 흡착·탈리 순환공정 중 3번째 순환 공정 중 이온이 제거되는 과정에서 시간에 따른 전도도 변화를 통해 제거된 이온의 양으로 구할 수 있다. 이러한 이온 제거 용량은 다음과 같은 식으로 나타낸다.

$$\text{Ion removal capacity(mg/g)} = \frac{M_w \int (C_i - C_0) \Phi dt}{M_e} \quad (3.1)$$

여기서 M_w 는 제거된 염의 몰 질량을 (NaCl, 58.44 mg/mmol), $C_i - C_0$ 는 탈염 중 변한 염의 농도를, Φ 는 원수의 유량을 (mL/min), M_e 는 사용된 전극의 총 질량을 (g) 나타낸다. 본 공정에서 측정된 이온제거 용량은 31.2 mg/g 으로, 이는 동일한 모듈과 실험 조건에서 (1.2 V 전위 인가) 활성탄 전극 (MSP-20) 을 이용한 축전식 탈염 공정에서 측정된 용량 (13.5 mg/g) 의 2배가 넘는 수치였으며, 탄소전극 사이에 이온교환막을 둔 이온교환막 축전식 탈염공정의 탈염용량 (22.4 mg/g) 에 비해서도 큰 값이다. Figure 3.5. 는 동일한 모듈을 이용하여 측정한 축전식 탈염 (CDI), 이온교환막 축전식 탈염 (MCDI), 복합형 축전식 탈염 (HCDD) 공정에서 측정된 원수의 전도도 변화를 나타낸다.

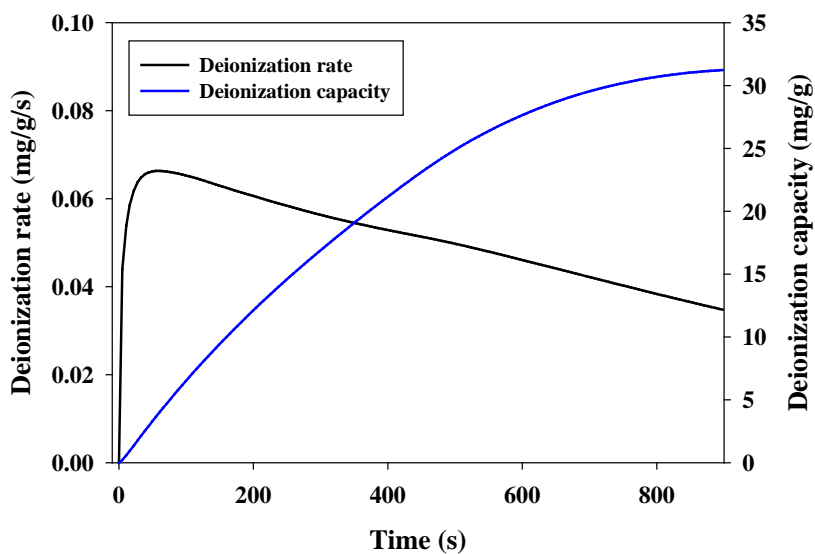


Figure 3.4. Deionization capacity and accumulated deionization rate of HCDI during the third ion capturing step, represented as the mass of deionized ionic charge (mg) per total mass of NMO and activated carbon electrodes (g).

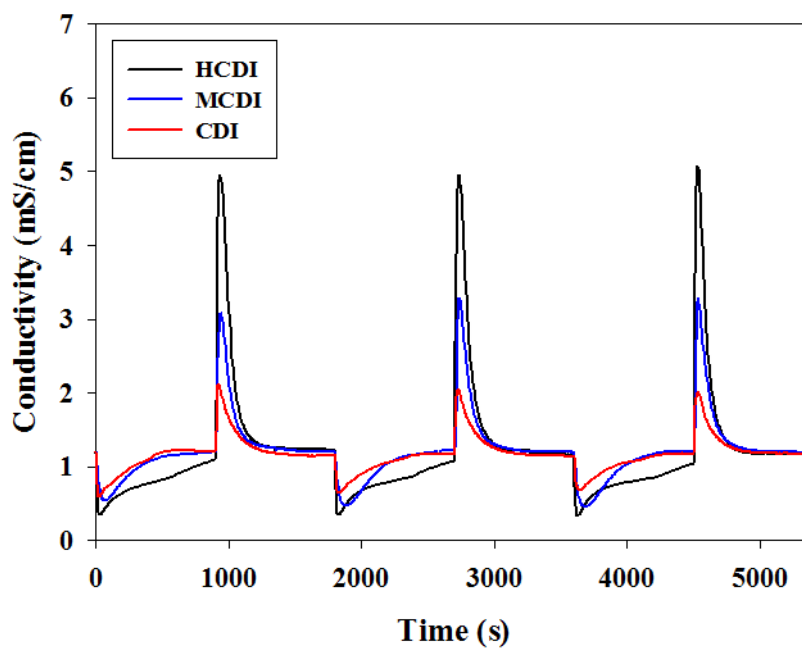


Figure 3.5. Conductivity changes of effluent during 3cycles in 10 mM NaCl in CDI, MCDI, and HCDI.

각 시스템에 대한 이온제거 속도 특성을 살펴보기 위해, 측정된 누적 이온 제거 용량에 작동된 시간을 나눈 누적 이온 제거 속도 (accumulated ion remover rate) 를 구하였다. 이는 Zhao et al. 에 의해 보고된 평균 이온 흡착 속도 (ASAR, average salt adsorption rate) 와 비슷한 개념이며 (Zhao et al. 2013b), Figure 3.6. 은 각 시스템에 대한 누적 이온 제거 속도를 보여 주고 있다. 최대 이온 제거 속도는 본 이온제거 속도 곡선에서 측정된 최대값을 나타내며, 복합형 축전식 탈염 공정의 최대 이온 제거 속도는 0.066 mg/g/s 로 이는 축전식 탈염 (0.048 mg/g/s) 에 비해 더 빠른 속도를 가지고 있었다. 이온교환막 축전식 탈염에서 측정된 최대 이온 제거 속도 (0.072 mg/g/s) 보다는 낮은 수치였지만, 이는 산화망간나트륨 전극이 활성탄 전극에 비해 2배 이상 무겁기 때문이다. 이를 Figure 3.6. (b) 와 같이 전극의 면적 (19.6 cm²) 당 제거 속도로 표현할 경우, 이온교환막 축전식 탈염보다 더 큰 값을 가짐을 확인할 수 있다 (HCDI: 0.0033 mg/cm²/s, MCDI: 0.0025 mg/cm²/s).

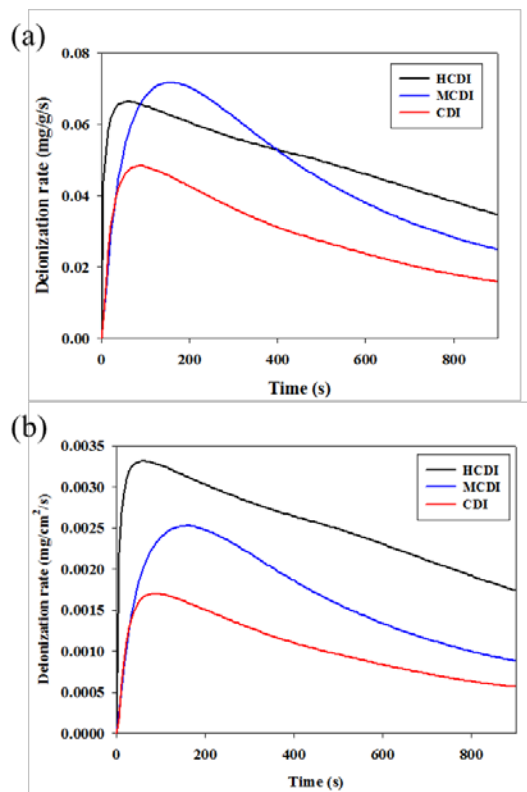


Figure 3.6. Accumulated deionization rates of HCEDI, MCEDI, and CDI systems during the 3rd ion-capturing step. (a) Represented as the mass of deionized ionic charge per total mass of electrodes and (b) as the mass of deionized ionic charge per contact cell area.

다양한 운전 조건에서의 이온제거 특성을 파악하고자 작동전압, 용액의 농도 변화에 따른 복합형 축전식 탈염공정의 탈염성능을 측정해 보았다. Figure 3.7 (a) 와 (b) 는 복합형 축전식 탈염공정에서 10mM 의 NaCl 용액을 10 mL/min 의 유속으로 흘려 주었을 때 작동 전위에 따른 누적 이온 제거 용량과 최대 이온 제거 용량 및 이온 제거 속도를 나타낸다. 측정된 이온 제거 용량은 0.8 V 와 1.0 V, 그리고 1.2 V 일 때 각각 22.6 mg/g, 26.1 mg/g, 31.2 mg/g 으로 측정되었으며, 최대 흡착 속도 또한 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는 작동 전위의 증가에 따른 활성탄 전극에서의 흡착량 증가와, 산화망간나트륨 전극의 반응속도 상승에 기인하는 것으로 해설될 수 있다 (Porada et al. 2013b).

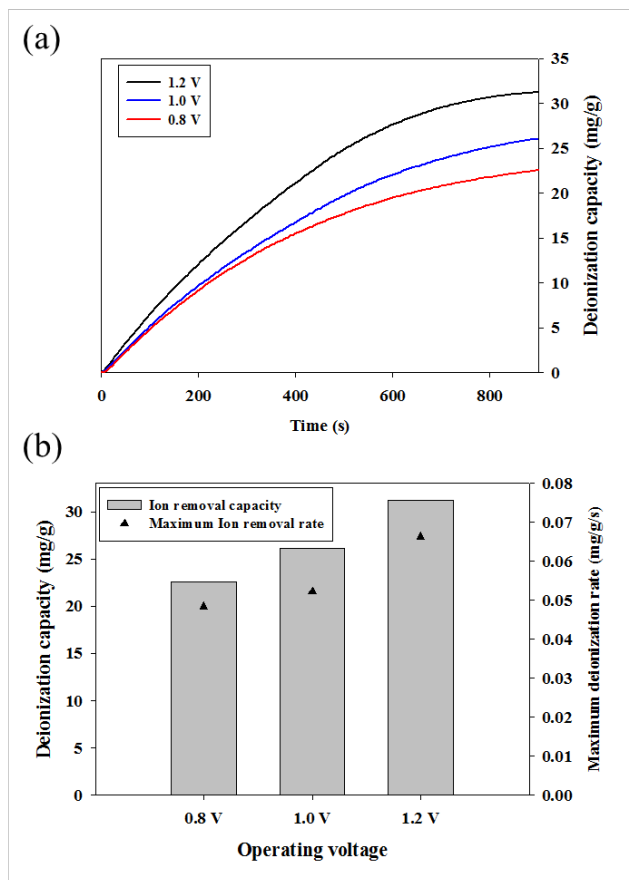


Figure 3.7. (a) Deionization capacity of HCDI at different voltage operations in 10 mM NaCl solution (0.8 to 1.2 V for 15 min during the ion capturing step, and -0.8 V to -1.2 V for 15 min during the ion releasing step). (b) Deionization capacity and maximum deionization rate at different voltage operations.

Figure 3.8. 은 복합형 축전식 탈염공정에서의 다양한 원수의 NaCl 농도에 따른 이온제거 용량과 최대 이온제거 속도를 나타낸다. 원수로는 5 mM, 10 mM, 20 mM 50 mM, 100 mM 의 5가지 NaCl 용액을 사용하였으며, 10 mL/min 의 유속 조건에서 1.2 V 전위를 인가하였을 경우 측정된 이온 제거 용량은 각 27.7 mg/g, 31.2 mg/g, 31.9 mg/g, 31.2 mg/g, 그리고 29.6 mg/g 으로, 다양한 농도에서도 그 용량이 크게 변하지 않음을 확인할 수 있다. 이온제거 속도의 경우에는 원수의 농도가 증가할수록 용액의 저항은 낮아지게 되고, 이는 전체 시스템에 작용하는 저항을 낮추어 이온이 제거되는 속도를 증가시킨다. 이로 인해 5 mM 에서 20 mM 로 원수의 농도가 증가될 때 최대 이온제거 속도도 증가하는 경향을 보이며, 50 mM 이상에서는 용액의 저항이 시스템에 미치는 영향이 줄어들어 비슷한 제거 속도를 나타냄을 확인할 수 있다.

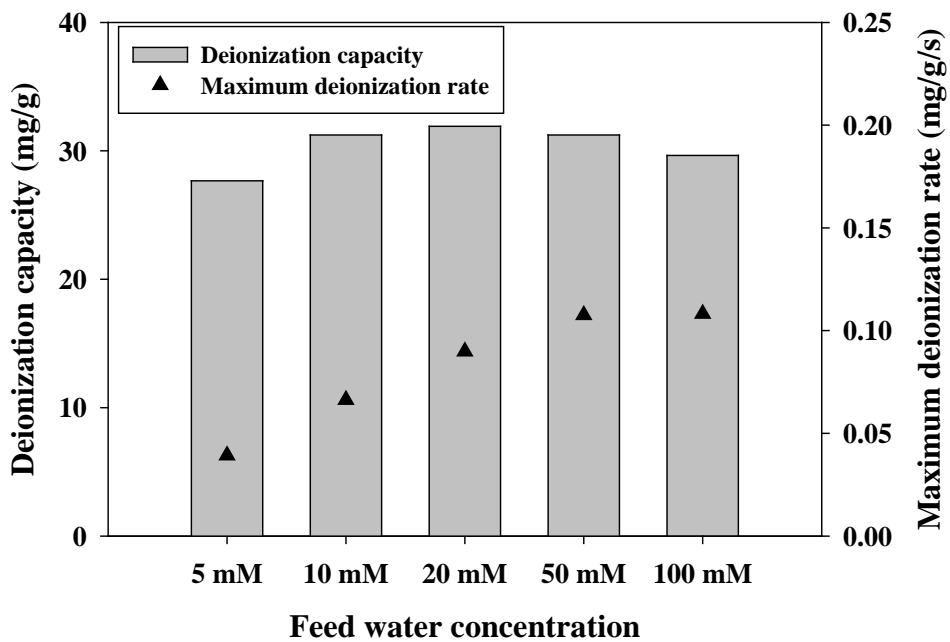


Figure 3.8. Deionization capacity and maximum deionization rate at various concentrations of NaCl solution (1.2 V for 15 min during their ion-capturing step, and -1.2 V for 15 min during the ion-releasing step).

위 결과들을 통해 산화망간나트륨 전극과 활성탄 전극으로 이루어진 복합형 축전식 탈염공정이 NaCl 용액의 탈염에 적용 가능함을 확인할 수 있으며, NaCl만이 아닌 다른 이온들도 존재하는 실제 기수조건에서의 탈염 가능성을 살펴보기 위해 본 시스템을 이용해 추가 실험을 진행하였으며, 처리하고자 하는 기수는 기존 R. Xu et al. 에 의해 보고되었던 기수 데이터를 바탕으로 제조하였다 (Xu et al. 2008). Table 3.1. 은 실험에서 이용된 다양한 이온이 존재하는 기수의 양이온 농도와 이에 대해 복합형 축전식 탈염공정을 이용해 이온을 제거하였을 때의 양이온 농도 변화를 보여 준다. 이온제거 특성을 살펴보기 위해 복합형 축전식 탈염 공정을 반 회분식 공정 (semi-batch) 으로 원수 12 mL, 유량 10 mL/min, 1.2 V 정전위 조건에서 운영하였으며, 제거 효율 (removal efficiency) 의 경우는 다음과 같은 식을 통해 계산하였다.

$$Removal (\%) = \frac{C_t - C_i}{C_i} \times 100 \quad (3.2)$$

여기서 C_i 는 초기 원수에 존재하는 이온의 농도를, C_t 는 처리 이후 이온의 농도를 나타낸다. 표에서 확인할 수 있듯, 본 공정을 이용하여 Na 이온의 경우에는 50% 정도 제거할 수 있었으며, 그 외 K, Mg, Ca 이온들도 제거됨을 확인할 수 있다. 다만, 전극으로 이용된 산화망간나트륨 ($Na_{0.44}MnO_2$) 의 이온 선택성으로 인해 K, Ca 등 Na 이온보다 결

합 이온 반지름 (ionic radius) 이 큰 이온의 경우 제거 효율이 낮은 것을 확인할 수 있다 (Pasta et al. 2012b).

Table 3.1. Cation concentration and removal efficiency for initial and deionized water (batch mode operation at 1.2 V for 15 min).

Cation	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Initial concentration (mM)	97.85	0.18	0.46	0.72
Treated water concentration (mM)	48.38	0.14	0.15	0.52
Removal (%)	50.56	21.05	66.93	27.21

Figure 3.9. (a) 와 (b) 는 복합형 축전식 탈염공정에서 이용한 산화망간 나트륨 ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 전극과 활성탄 (MSP-20) 전극의 순환 전압-전류 데이터를 보여 준다. Figure 3.9 (a) 는 산화망간나트륨에 대해 순환 전압-전류법을 이용하여 2 mV/s 의 순환 속도로 0 V 에서 0.8 V (Ag/AgCl 기준전극) 측정된 결과를 나타내며, 곡선에서 나타나는 봉우리들을 통해 용액 내의 Na 이온과 삽입·탈리 반응을 일으킴을 확인할 수 있다. 본 연구에서 사용된 산화망간나트륨 전은 수용액계 배터리에서 보고된 산화망간나트륨 순환 전압-전류 곡선과 유사하게 나타났으며 (Whitacre et al. 2010), 본 연구에 합성된 물질에 대한 X선 회절 결과 (Figure 3.10. (a)), 전 연구에서 보고되었던 산화망간나트륨 ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 의 X선 회절 패턴 (PDF no. 27-0750) 과 비슷한 경향을 보였으며, 전자주사현미경 이미지 (Figure 3.10 (b)) 에서도 산화망간나트륨 입자에서 일반적으로 나타나는 로드 형태의 입자들을 확인할 수 있었다 (Liu et al. 2013). Figure 3.9. (b) 는 복합형 축전식 탈염공정에 이용된 활성탄 (MSP-20) 전극에 대해 전위 범위 0 V 에서 0.8 V 사이의 순환 전압-전류 데이터 (2 mV/s) 를 보여 주고 있으며, 곡선에서 확인할 수 있듯 해당 전위 영역에서 직사각형 형태를 보임을 확인할 수 있다. 이는 수중 내의 이온이 전극 표면에 흡착하여 나타나는 현상이며, 두 가지 순환 전압-전류 데이터를 통해 복합형 축전식 탈염공정은 산화망간나트륨 전극에서의

화학적 결합 반응과 활성탄 전극에서의 흡착 반응을 통해 염수의 탈염이 진행됨을 보여 준다.

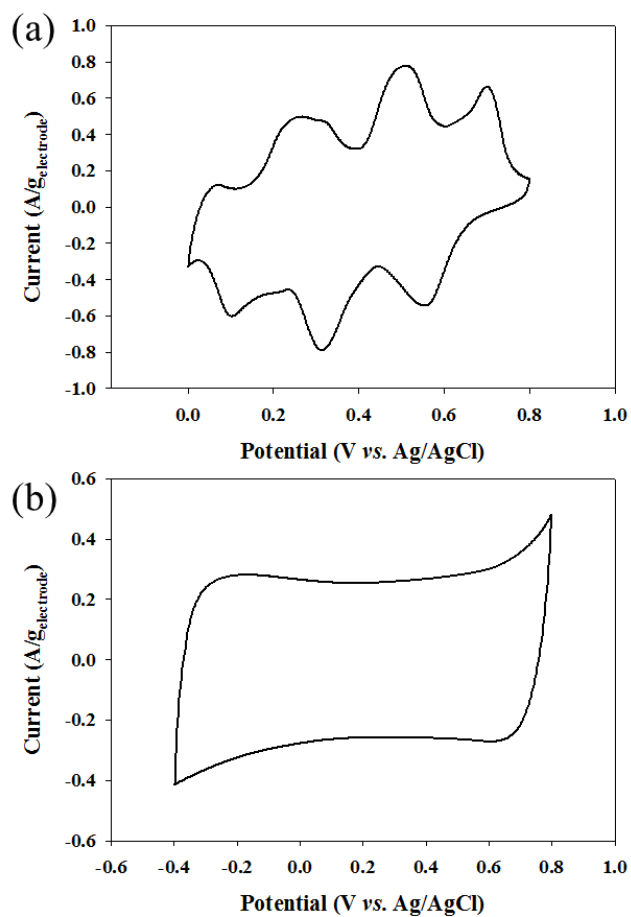


Figure 3.9. Cyclic voltammetry (2 mV/s) for the: (a) NMO (Na_{0.44}MnO₂) electrode and (b) activated carbon electrode (MSP-20) in 1 M NaCl.

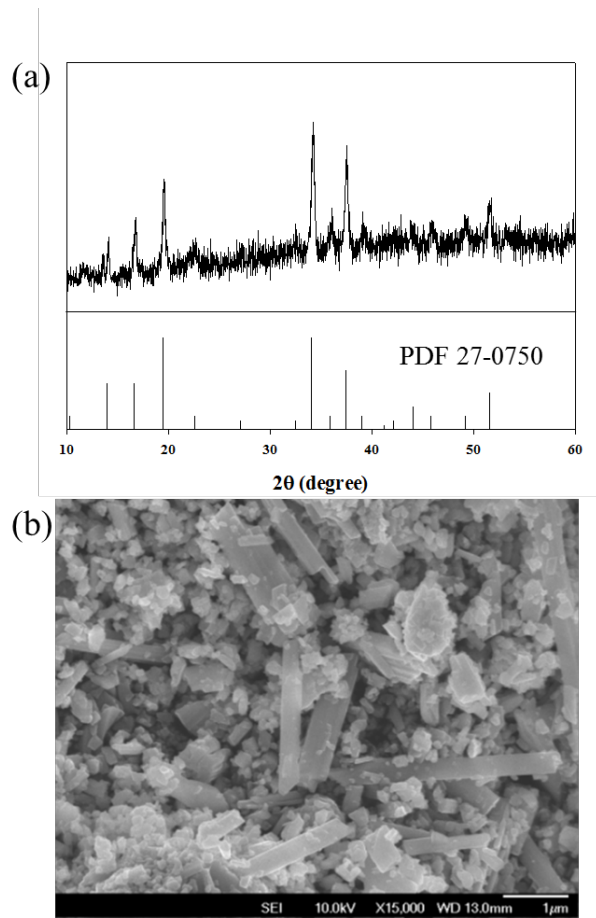


Figure 3.10. (a) XRD pattern of synthesized $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ with reference to JCPDS (PDF 27-0750) data. (b) SEM image of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$.

Figure 3.11 (a) 와 (b) 는 활성탄/활성탄 전극과 산화망간나트륨/활성탄 전극 시스템에서의 정전류 충방전 (0.5 mA/cm^2) 곡선과 다양한 전류밀도 ($0.5 \text{ mA/cm}^2 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$) 에서 전류범위 $0.0 \text{ V} \sim 0.8 \text{ V}$ 에서의 전하 용량 (mAh/cm^2) 을 나타낸다. 두 시스템 모두 1 M NaCl 용액을 전해액으로 사용하여 측정하였으며, 산화망간나트륨/활성탄 시스템의 경우 산화망간나트륨을 양극으로 하여 측정하였다. Figure 3.11 (a) 에서 확인할 수 있듯, 산화망간나트륨/활성탄의 비대칭 시스템이 활성탄 전극 대칭 시스템보다 높은 전하 용량을 가지고 있었다. 또한 산화망간나트륨 ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 은 내부에 S자 형태의 넓은 공간으로 Na 이온과 가역적으로 빠르게 반응할 수 있는 물질로 (Li et al. 2012), 이러한 특성으로 인해 Figure 3.11 (b) 에서는 다양한 전류밀도에서도 전하 용량이 대칭 시스템보다 더 크다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 비대칭성 시스템이 좋은 성능을 나타내는 이유는 기존 복합형 축전기 (hybrid capacitor) 연구에 보고되었던 것과 같이 산화망간나트륨의 용량 (35 mAh/g , 300 F/g) 이 크기 때문이며 (Hong et al. 2002), 커패시터의 총 용량에 있어 ($1/C_{\text{total}} = 1/C_1 + 1/C_2$) 더 높은 값을 가질 수 있기 때문이다.

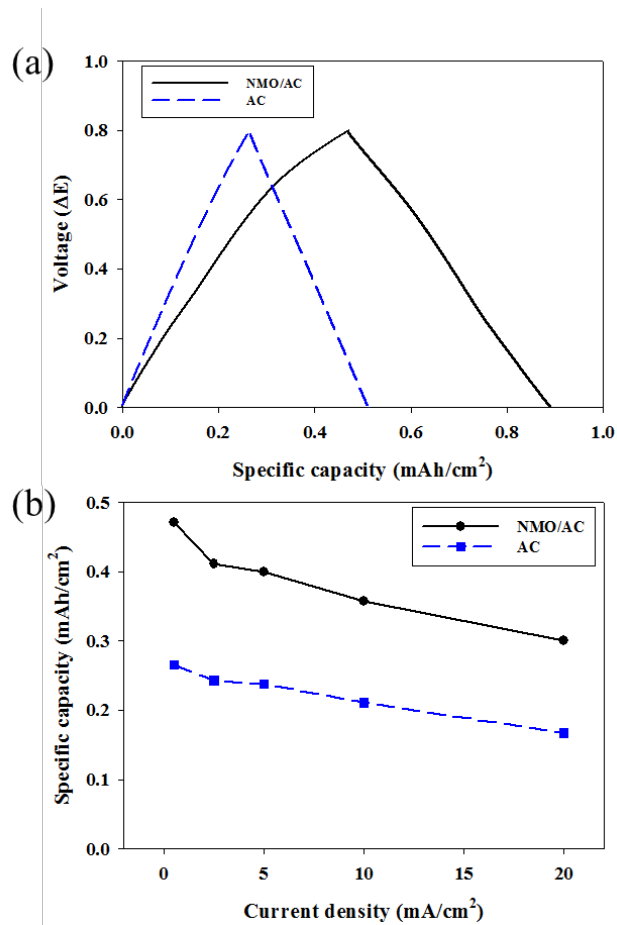


Figure 3.11. (a) Charge/discharge data ($i = 0.5 \text{ mA/cm}^2$) and (b) specific capacity at different current densities of NMO/AC (MSP-20) and the symmetric activated carbon (MSP-20) system in 1 M NaCl.

Figure 3. 12. 는 산화망간나트륨/활성탄 전극 시스템에서 정전류 (10 mA/cm^2) 충방전 반복실험을 0.0 V 에서 0.8 V 사이 전압 범위에서 300 번 반복 시행하였을 때의 용량변화를 보여 준다. 그래프에서 확인할 수 있듯, 본 비대칭 시스템은 NaCl 용액에서 반복 충방전시에도 안정적인 용량을 유지하였으며, 매 충·방전시에도 거의 100%에 가까운 쿨롱 효율 (Coulombic efficiency) 를 보여 주었다. 이러한 반복적 사용 성능은 본 연구에서 이용된 산화망간나트륨 ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 이 수용액 상에서도 Na 이온과 안정적으로 반응할 수 있기 때문이며 (Kim et al. 2013, Li et al. 2012), 본 결과를 통해 복합형 축전식 탈염공정도 반복적으로 사용할 수 있을 것으로 예상된다.

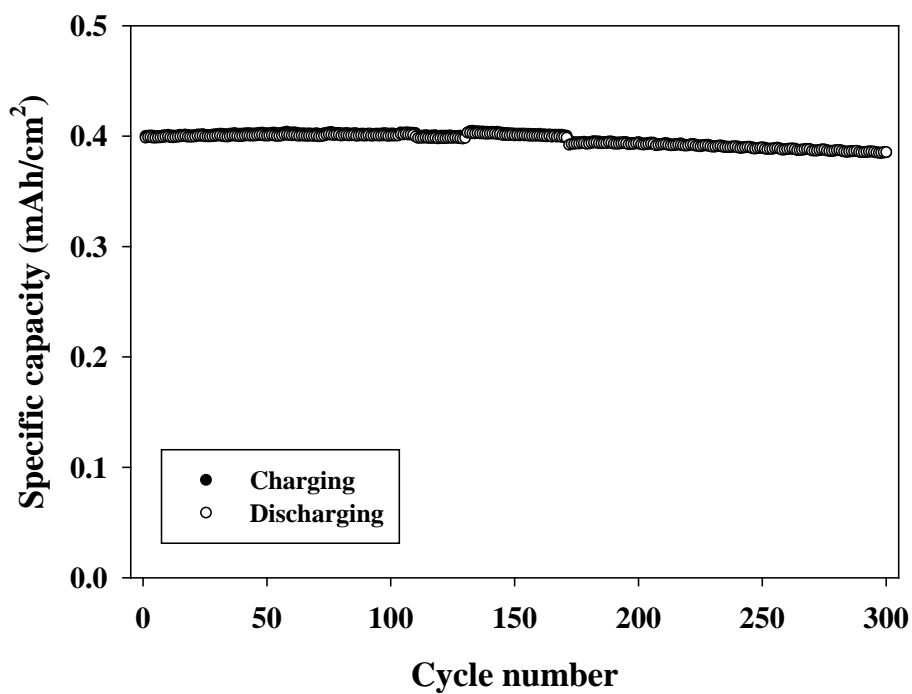


Figure 3.12. Cell charge and discharge capacity retention of an NMO/AC system as a function of the cycle number (10 mA/cm² galvanostatic cycling with a potential window of 0.0 V to 0.8 V).

3.3.2. 은/활성탄 복합형 축전식 탈염공정

은/활성탄 복합형 축전식 탈염공정은 전 산화망간나트륨/활성탄 전극에서 산화망간나트륨 전극은 수중 내 나트륨 이온을, 활성탄 전극은 염소 이온을 제거했던 것에 반해 은 전극은 염소 이온을, 활성탄 전극은 나트륨 이온을 제거하게 된다. Figure 3.13. 은 이러한 은/활성탄 복합형 축전식 탈염이 진행될 시 이온의 이동을 보여 주고 있으며 음이온의 경우에는 은/염화은 반응에 의해 은 전극과 반응하게 되며, 양이온은 양이온교환막에 의해 탄소전극 표면에 선택적으로 흡착된다. 본 시스템을 Figure 3.2. 에서 나타낸 것과 유사한 시스템 (전극 지름 20mm) 을 이용하여 실험을 진행하였다.

HCDI (Hybrid Capacitive Deionization)

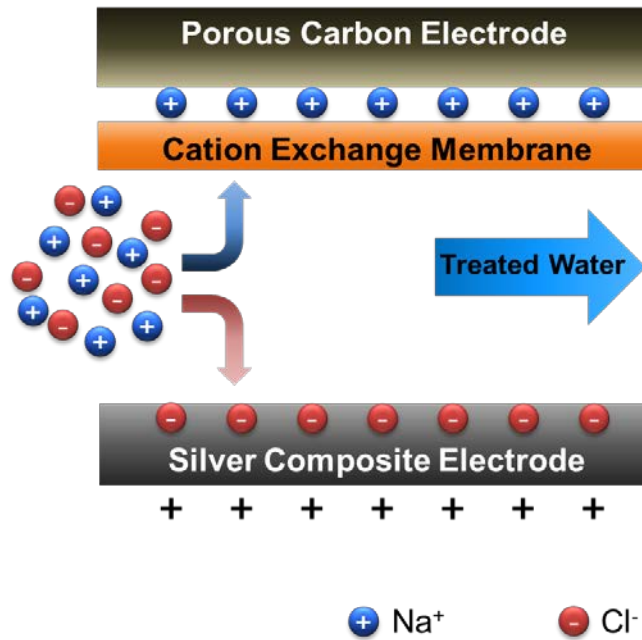


Figure 3.13. Illustration of desalination *via* Silver/Activated carbon hybrid capacitive deionization (HCDI) system.

Figure 3.14. (a) 와 (b) 는 은/활성탄 복합형 축전식 시스템을 정전류 충·방전 조건에서 탈염을 시행하였을 때의 전도도 변화와 전압 및 전류 곡선을 보여 준다 (원수 10 mM NaCl, 전류밀도 1.25 mA/cm²). 전도도 변화에서 볼 수 있듯 은/활성탄 복합형 축전식 시스템에서도 탈염이 가능하며, 충전 과정에서 탈염공정이, 방전 과정에서 재생공정이 진행됨을 확인할 수 있다. 여기서 은 전극은 양극으로, 활성탄 전극은 음극으로 이용하였으며, 충전 과정 시 양극에서는 은 전극에서 염화은으로 변환되는 반응에 의해 전자를 내보내면서 수용액상 염소이온과 반응하게 되고 음극에서는 음 전하가 활성탄 전극에 분포하게 되어 표면에 나트륨이온을 흡착시키게 된다. 이러한 은 전극에서의 패러데이 반응과 활성탄 전극에서의 비 패러데이 반응을 통해 수중 내의 이온이 제거되게 되며, 은 전극의 가역적 반응을 통해 반복적으로 이용할 수 있다.

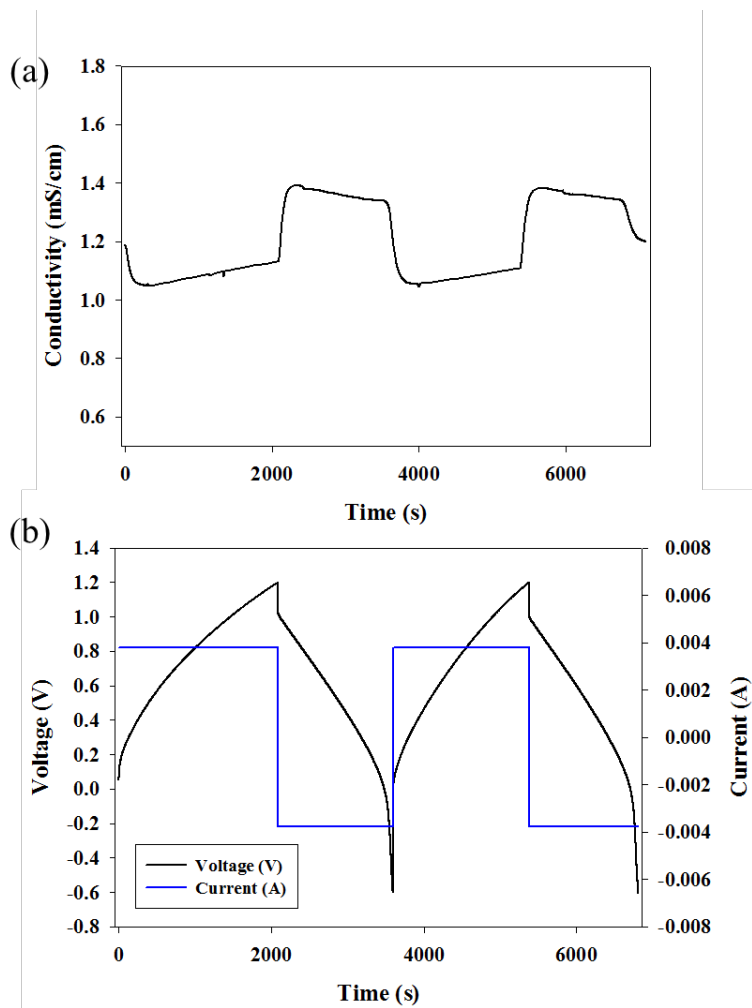


Figure 3.14. Desalination performance of Ag/AC HCEDI system. (a) The conductivity changes of deionized water by applying a constant current operation. (b) Voltage and current profiles during the operation.

Figure 3.15. (a) 와 (b) 는 은/활성탄 복합형 축전식 탈염공정에서 전류의 밀도를 다르게 하여 10 mM NaCl 용액에 대한 탈염을 진행하였을 때 시간에 따른 전도도 변화와, CDI Ragone 표를 나타낸다. CDI Ragone plot 은 Kim and Yoon 에 의해 보고된 축전식 탈염공정의 성능 평가 지표로, 에너지저장 연구에서 이용하는 Ragone 표로부터 기원하였다. Ragone 표는 x축에는 에너지 저장 용량을, y 축에는 힘을 나타내며 이를 통해 배터리 시스템이 가지고 있는 용량적 특성과 속도적 특성을 한눈에 살펴볼 수 있는 그래프로, Kim and Yoon 은 이를 축전식 탈염공정에 적용하여 축전식 탈염공정의 용량과 속도를 살펴볼 수 있는 방법을 제시하였다 (Kim and Yoon 2015). Figure 3.15 (b) 는 각기 다른 전류밀도에서 측정된 탈염용량을 바탕으로 표기한 CDI Ragone 표이며, 이로부터 은/활성탄 복합형 축전식 탈염 공정도 느린 속도로 운영할 경우 탈염용량이 크고 빠른 속도로 운영할 경우 탈염용량이 작아 지는 일반적인 형태의 CDI Ragone 표를 가짐을 확인할 수 있다.

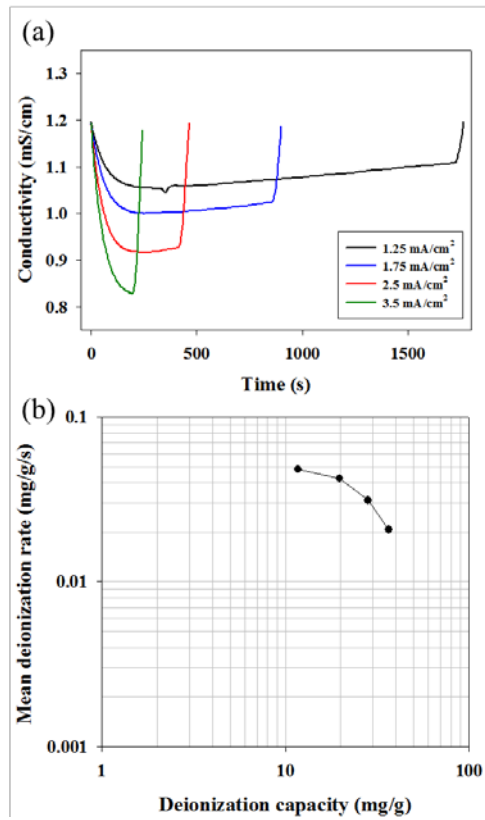


Figure 3.15. (a) Conductivity profiles at the various constant current operation of HCEDI with the cell voltage range between -0.6 and 1.2 V. ($[\text{NaCl}]_0 = 10 \text{ mM}$, flow rate: 2 mL/min). (b) CDI Ragone plot of HCEDI system.

은/활성탄 복합형 축전식 탈염공정과 기존 공정의 성능을 비교하기 위해, 양이온교환막과 음이온교환막을 이용한 이온교환막 축전식 탈염 공정 (membrane capacitive deionization) 을 구성하여 이를 동일한 조건 (원수: 10 mM NaCl, 전압 범위: -0.6 ~ 1.2 V, 전류 밀도: 1.25 mA/cm²) 에서 측정하였다. Figure (a) 와 (b) 는 충전과 방전공정에 따른 이온교환막 축전식 탈염공정과 복합형 축전식 탈염공정에서 나타난 용액의 전도도 변화와 시간에 따른 전압곡선을 나타내고 있다. 그래프에서 확인할 수 있듯, 복합형 축전식 탈염공정이 이온교환막 축전식 탈염공정에 비해 더 큰 충·방전 시간을 가지고 있었으며, 이는 탈염용량에 있어서 복합형 축전식 탈염공정이 더 큼을 나타낸다. 실제 10 mM NaCl 을 1.25 mA/cm² 의 전류밀도에서 처리할 시 나타난 전극의 질량당 염의 질량은 복합형 축전식 탈염공정에서는 36.5 mg/g, 이온교환막 축전식 탈염 공정에서는 16.1 mg/g 으로 복합형 축전식 탈염공정이 2배 이상 높다는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 염화은의 저항과 화학적 반응에서 나타나는 분극 현상으로 인해 (Pasta et al. 2012b), 충전에서 방전과정으로 변환될 때 나타나는 전압 강하 (IR drop) 은 복합형 축전식 탈염공정에서 더 크게 나타났다.

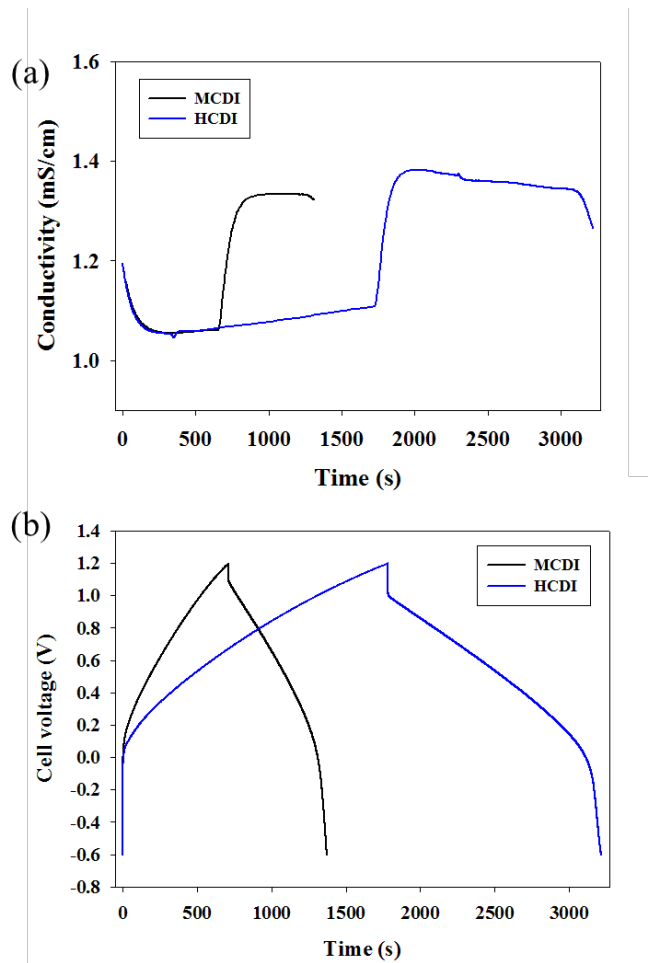


Figure 3.16. Comparison of desalination performance in the membrane capacitive deionization (MCDI) and hybrid capacitive deionization (HCDI) with a cell voltage range between -0.6 and 1.2 V ($[\text{NaCl}]_0 = 10 \text{ mM}$, flow rate: 2 mL/min): (a) conductivity; (b) voltage profile during the constant current operation (current density: 1.25 mA/cm²)

Figure 3.17. 은 원수의 농도와 전류밀도를 달리하여 측정한 결과를 바탕으로 나타낸 CDI Ragone 표이며, (a) 는 이온교환막 축전식 탈염공정에서, (b) 는 복합형 축전식 탈염공정에서 측정된 결과를 보여 준다. 농도 변화에 따른 탈염성능을 살펴볼 때 10 mM 에서 20 mM 로 농도가 증가할 경우 탈염용량과 속도적 특성이 향상됨을 확인할 수 있다. 이는 공정과정 중 용액에서 작용하는 저항이 낮아지며, 농도가 높을수록 전극 표면에 분포하는 이온의 농도가 높아져 나타나는 현상이다 (Porada et al. 2013b, Zhao et al. 2012). 하지만 100 mM NaCl 용액을 처리할 시에는 50 mM NaCl 을 처리할 때와 비슷한 성능을 보였으며, 이는 50 mM 이상의 농도를 가진 용액의 전기전도도가 충분히 크며 용액의 저항이 탈염성능에 미치는 영향이 작아 지기 때문이다.

CDI Ragone 표에서 나타난 이온교환막 축전식 탈염공정과 복합형 축전식 탈염공정의 성능을 비교해 볼 때, 복합형 축전식 탈염공정에서 측정된 곡선이 오른쪽 위로 치우쳐 졌음을 확인할 수 있다. 이는 복합형 축전식 탈염공정이 용량적 성능뿐만 아니라 속도적 측면에서도 이온교환막 공정보다 더 뛰어남을 보여 준다 (Kim and Yoon 2015).

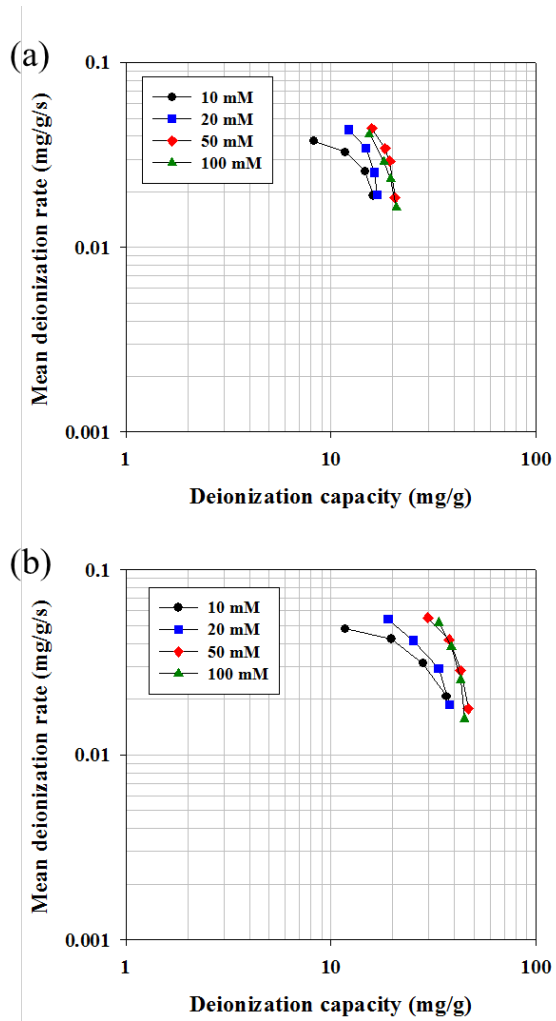


Figure 3.17. CDI Ragone plot with different salt concentration in (a) MCDI and (b) HCDI system.

은/활성탄 복합형 축전식 탈염공정이 높은 탈염성능을 나타내는 원인에 대해 전기화학적 특성을 통해 살펴보기 위해 활성탄/활성탄 전극과 은/활성탄 전극을 각각 구성하여 이에 대해 정전류 충·방전을 시행하였다. Figure 3.18은 1M 의 NaCl 용액에서 $\pm 1.25 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도로 측정하였을 때의 각 셀에 대한 용량 대비 전압곡선을 나타내고 있다. 그래프에서 확인할 수 있듯 은/활성탄 전극으로 구성된 셀이 활성탄 전극으로만 구성된 셀보다 더 큰 충전 및 방전 용량을 가지고 있었으며, 이를 통해 같은 전압 범위에서 은/활성탄 시스템이 활성탄/활성탄 시스템보다 더 많은 전하를 저장할 수 있음을 알 수 있다. Figure 3.19와 Figure 3.20은 각 시스템에 대해 충·방전 과정 중 양극과 음극에 대한 전압 변화를 기준전극 (Ag/AgCl KCl saturated)에 비해 어떻게 변화하는지를 보여 주고 있다. 활성탄 전극의 경우 전하의 저장이 전극 표면상에 이온이 전기이중층을 형성하여 이루어지므로, 전극에 인가되는 전위에 비례하여 용량이 증가하게 된다. 반면 은 전극에서는 화학적 반응에 의한 상의 변화 ($\text{Ag} + \text{Cl} \leftrightarrow \text{AgCl}$)에 의해 전하가 저장되어 이루어져, 정전류 충·방전 과정에서의 전위는 Figure 3.20 (b)에서처럼 일정 전위에서 유지된다. 이러한 반응의 차이로 인해, 은/활성탄 시스템은 복합형 축전기 (hybrid capacitor)와 유사한 원리로 대칭형 활성탄 시스템에 비해 활성탄 전극에서 더 넓은 전위 범위를 이용할 수 있

다 (Hong et al. 2002, Park et al. 2002, Zhang et al. 2013). Figure 3.21은 이러한 축전식 탈염공정과 복합형 축전식 탈염공정에서 각 전극에 대한 전압 변화를 보여 주고 있으며, 배터리 전극의 큰 용량과 활성탄 전극에 대한 넓은 범위의 전위 이용으로 인해 축전식 탈염공정에 비해 더 많은 양의 이온을 제거할 수 있음을 알 수 있다.

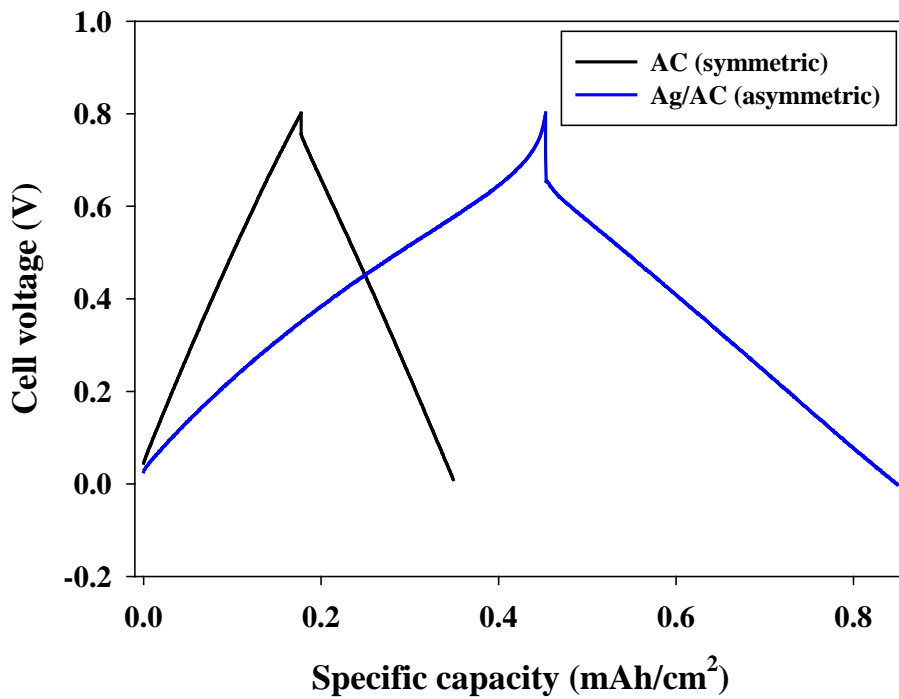


Figure 3.18. Galvanostatic charge/discharge curves in voltage range between 0 and 0.8 V for symmetric activated carbon electrode cell (black line) and silver/activated carbon cell (two electrode system, current density: 1.25 mA/cm²).

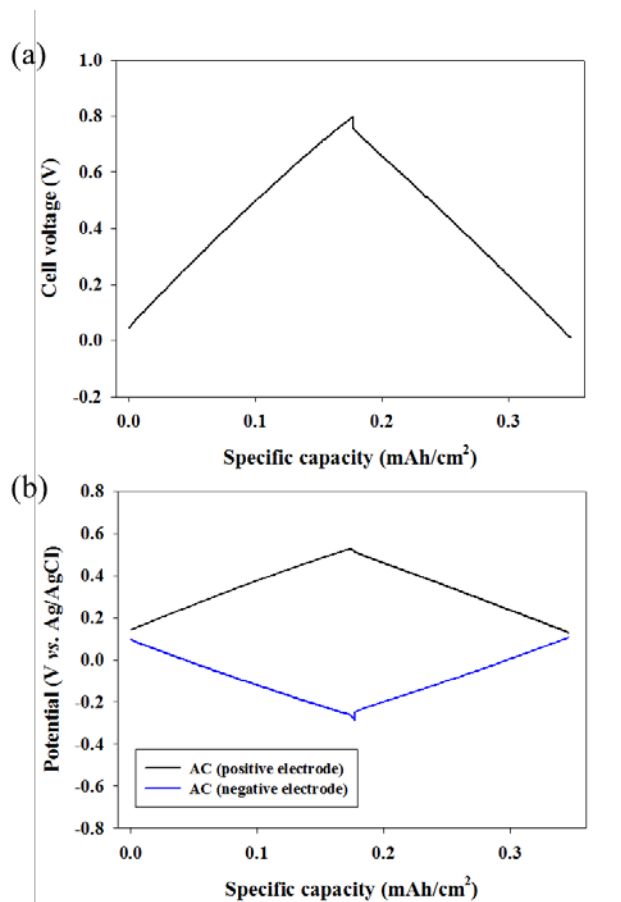


Figure 3.19. (a) The voltage profiles of the AC/AC full cell. (b) Potential changes of each electrode in the three-electrode configuration during the galvanostatic charge/discharge.

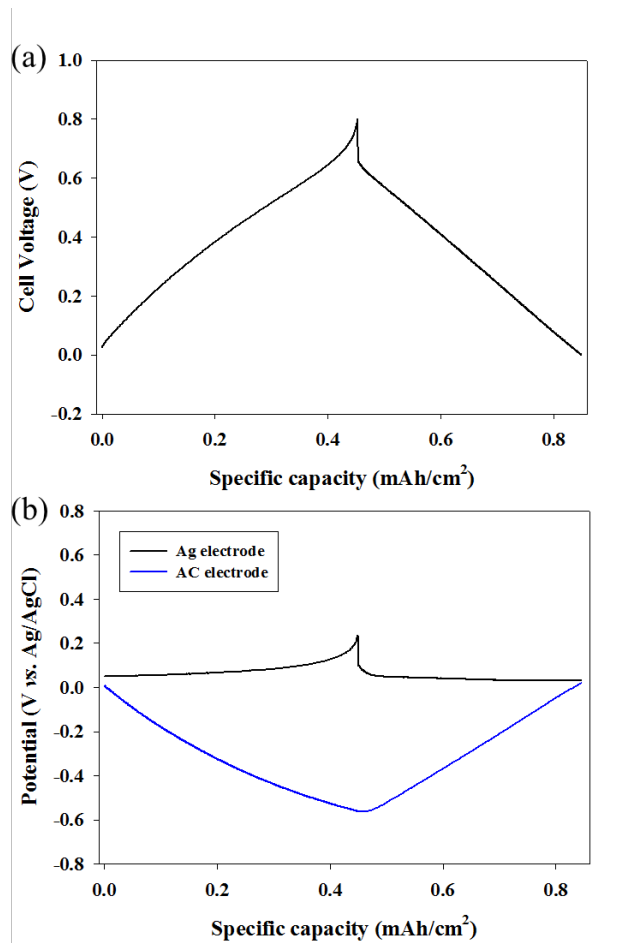


Figure 3.20. (a) The voltage profiles of the Ag/AC full cell. (b) Potential changes of each electrode in the three-electrode configuration during the galvanostatic charge/discharge.

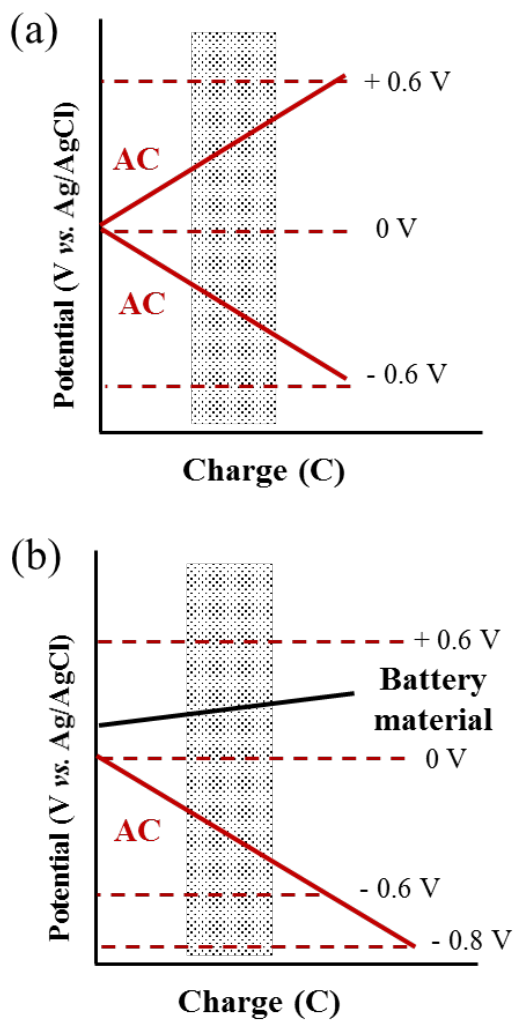


Figure 3.21. Illustration of the potential changes of each electrode during galvanostatic charging step: (a) symmetric activated carbon system; (b) battery electrode/activated carbon system.

3.4. 요약

본 연구에서는 배터리 전극과 활성탄 전극을 이용하여 새로운 개념의 복합형 축전식 탈염공정을 개발하였으며, 나트륨이온과 삼입·탈리 반응을 하는 산화망간나트륨 전극 또는 염소이온과 가역적 반응을 하는 전극을 이용하여 구현하였다. 이러한 복합형 축전식 탈염공정은 NaCl 용액을 처리하는데 있어서 배터리 물질의 뛰어난 용량으로 인해 큰 탈염용량을 보였으며 (NMO/AC: 31.2 mg/g, Ag/AC: 36.3 mg/g), 속도적인 측면에서도 뛰어난 성능을 가졌다. 또한 정전압 이외에 정전류 공정을 통해서도 이온의 제거 및 전극의 재생이 가능하였으며, 기존 축전식 탈염 공정과 같이 다양한 운전조건에도 적용 가능성을 확인하였다. 앞으로 배터리 전극의 안정성을 좀 더 향상시키고 운전 조건을 최적화 한다면, 염의 농도가 높은 염수에 대해서도 적용 가능한 탈염기술이 될 것으로 여겨 진다.

4. 프러시안 블루 (Prussian blue) 전극 기반 혼들의 자형 배터리 탈염공정 개발

4.1. 배경

전 세계의 인구증가와 산업화로 인해 담수의 수요는 점점 더 증가하고 있으며, 이로 인해 안정적인 수자원 공급 확보는 매우 중요한 이슈로 여겨지고 있다. 최근에는 지구상에 존재하는 물의 97%를 차지하는 해수에 대한 담수화가 물 부족 현상을 해결하기 위한 방법 중 하나로 여겨지고 있으며, 이러한 해수 담수화 기술 개발은 안정적인 물 공급에 있어 필수불가결할 것으로 보고 있다 (Anderson et al. 2010, Kim et al. 2010, Shannon et al. 2008). 현재 해수담수화를 위해 상용화된 기술은 열적 처리를 통한 증발법 (thermal distillation) 과 역삼투막법 (reverse osmosis) 가 있으며, 현재에도 사우디아라비아 등 물 부족국가를 중심으로 많은 양의 해수담수화가 진행되고 있다. 하지만 이러한 기존 담수화 공정을 위해서는 넓은 부지가 필요하여 중·소 규모의 도시 또는 도서지방에는 설치하기가 어려우며 막힘 현상 및 막 교체 비용 등으로 인해 운영비가 높은 단점이 있다. 더욱이, 해수담수화를 위한 에너지 소비도 여전히 높아 (역삼투막법 3 ~ 4 kWh/m³) 지표수 및 지하수 이용

보다 경쟁성이 떨어진다 (Cho et al. 2015, Elimelech and Phillip 2011, Kim et al. 2015a, Kim et al. 2010, Zhao et al. 2013a). 그러므로, 앞으로의 해수담수화에 있어서 에너지 효율이 높고, 운전이 간편하며, 설치가 용이한 기술개발이 필요할 것으로 여겨진다.

기존 담수화 공정의 단점들을 극복하기 위한 기술로 현재에는 전기화학 기반 담수화 기술이 높은 에너지 효율과 단순한 공정, 친환경적인 공정으로 주목 받고 있다. 대표적으로 주목 받고 있는 기술 중 하나는 축전식 탈염공정 (capacitive deionization) 으로, 표면적이 넓은 전극을 통해 수중 내 이온들을 전극 표면에 전기적인 흡착을 통해 제거하는 기술이다 (Farmer et al. 1996, Gao et al. 2015, Kim and Choi 2010, Porada et al. 2013b, Zhao et al. 2013a). 이러한 축전식 탈염 공정은 염의 농도가 비교적 낮은 기수의 담수화에서는 뛰어난 효율을 보였지만, 전극 자체 용량의 한계로 인해 염의 농도가 높은 염수를 처리하기에는 적합하지 않았다 (Mossad and Zou 2012, Zhao et al. 2013a).

최근에는 배터리 탈염 (desalination battery) (Pasta et al. 2012b), 대칭성 Na 이온 탈염 (NID, Na-Ion desalination) 시스템 (Smith and Dmello 2016) 등 배터리 물질을 이용한 전기화학적 탈염 공정이 고농도 염을 처리할 수 있는 기술로 주목 받고 있다. 배터리 탈염은 Pasta et al. 에 의해 제안된 기술로, 산화망간나트륨 ($\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$) 전극과 은 전극을 이용하여

수중 내 이온을 화학적 결합을 통해 제거하는 시스템이며 충전과 방전 공정을 통해 효율적인 에너지 소비로 해수를 담수화할 수 있는 공정이다. 하지만 귀금속중 하나인 은을 이용하기 때문에 상업화에는 어려움이 따르며, 에너지 소비도 역삼투막 공정에 비해 여전 높은 단점을 가지고 있었다. 대칭성 Na 이온 탈염 시스템은 다공성 산화망간나트륨 ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) 전극을 대칭으로 두고 사이에 음이온교환막을 두어 탈염을 시행하는 공정으로, 모델링 결과 다양한 농도의 염수에 대해서도 높은 에너지 효율로 탈염시킬 수 있었다. 하지만 같은 전극을 이용하게 될 경우 시스템에서 충전과 방전에 대한 경계가 모호하여 이로 인해 공정이 복잡해 지며, 산화망간나트륨 또한 다른 전극 재료들에 비해 용량이 적고 (40 mAh/g), 해수와 같은 다른 양이온들이 섞인 염수를 처리할 경우 반복적 사용성에 문제가 발생할 수 있다.

이러한 기존 기술들이 가지고 있는 문제를 해결하고자 본 연구에서는 프러시안 블루 (Prussian blue) 전극을 이용하여 새로운 개념의 탈염공정을 제시하고자 한다. 이를 흔들의자형 배터리 탈염공정이라 명명하였으며 Figure 4.1. 은 본 공정의 원리를 보여 준다. 본 공정은 충전과 방전 시에 금속이온 이차전지와 비슷한 이온의 흐름 (흔들의자형) 으로 작동하게 되며, 두 전극 사이에 음이온교환막을 두어 양이온이 다른 쪽 전극 용액으로 투과하지 못하도록 하였다. 이러한 이온 흐름의 제

약으로, 충전과정 시에는 음극 용액에 있던 양이온은 음극으로, 음이온은 용액 내의 전하를 맞춰 주기 위해 양극 용액 쪽으로 이동하게 되어 탈염이 진행된다. 방전과정 시에는 충전과정과 반대의 이온 흐름으로 인해 양극쪽 용액의 이온이 제거되며, 이러한 과정을 통해 충전과 방전과정 모두 탈염이 진행된다. 또한 본 공정에 이용한 프러시안 블루의 경우, 수용액 내 다양한 양이온과도 가역적인 반응을 하며, 반복적 사용성이 뛰어나고 용량이 높은 물질로 (Liu et al. 2015, Wang et al. 2015, Wang et al. 2013, Wessells et al. 2011), 기존 전기화학적 탈염 공정이 가진 단점을 극복할 수 있는 물질이다. 특히 독성이 없는 친환경 물질이고, 가격 또한 저렴하기 때문에 상업적인 이용에 있어서도 쉽게 적용 가능할 것으로 보고 있다 (Wu et al. 2013). 본 연구에서는 이러한 프러시안 블루 기반 전극을 이용하여 흔들의자형 배터리 탈염공정을 구현하였고, 이를 실제 해수 담수화에 적용하여 탈염성능을 평가해 보았다.

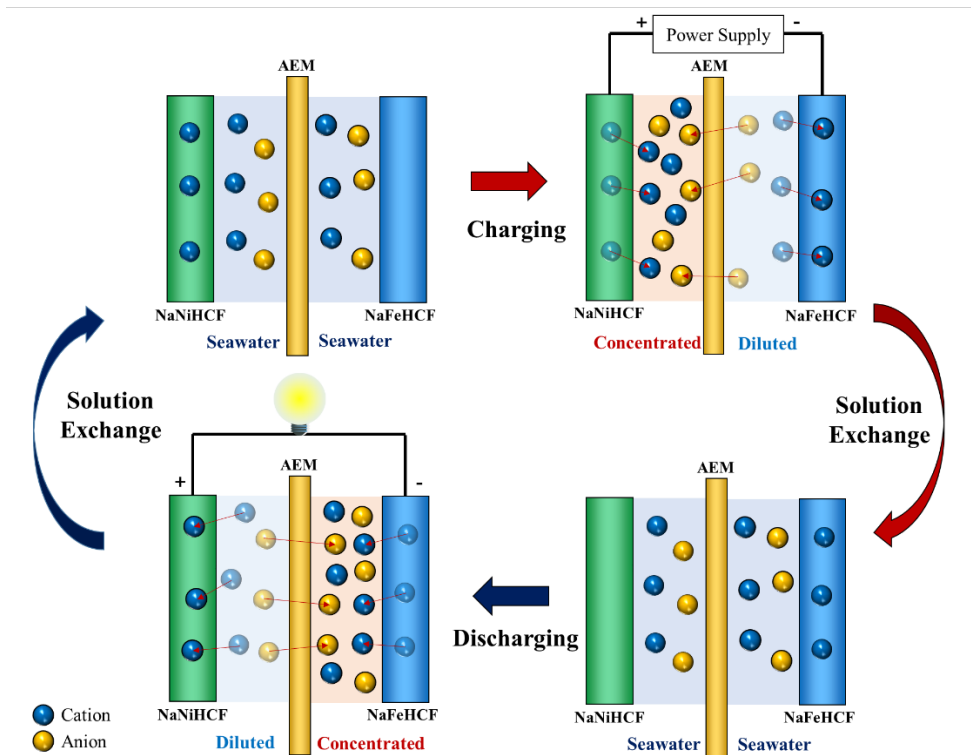


Figure 4.1. The principle of a rocking chair desalination battery. In the charging step, the cations in the negative compartment solution are captured by chemical reaction with the negative electrode, whereas cations intercalated into the positive electrode are released into the positive compartment solution. Anions in the negative compartment solution pass through the anion exchange membrane by diffusion. After exchange treated water to source water, the solutions are diluted and concentrated by the reverse movement of ions during the discharging step.

4.2. 실험 방법

4.2.1. 물질 합성

실험에서 사용한 프리시안 블루는 나노큐브 형태의 균일한 구조를 가지기 위해 결정화 제어 반응 (controlled crystallization reaction) 을 이용하여 합성하였다. NaNiHCF (sodium nickel hexacyanoferrate) 입자는 0.05 M 의 NiCl_2 와 0.35 M 의 Na-citrate 가 용해된 용액 100 mL 와 0.05 M 의 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 가 용해된 용액 100 mL 를 교반상태에서 천천히 섞어 준 뒤, 이를 상온에 24시간 가량 교반하여 입자들을 합성한 후, 교반을 멈추고 20시간 동안 두어 합성된 입자를 침전시킨다. 침전된 입자는 필터를 통해 증류수와 에탄올로 수 번간 씻어 준 뒤, 남아 있는 용매를 제거하기 위해 70°C 오븐에 하루 동안 건조시킨다. NaFeHCF (sodium iron hexacyanoferrate) 입자는 0.05 M 의 FeCl_2 와 0.20 M 의 Na-citrate 가 용해된 용액 100 mL 와 0.05 M 의 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액 100mL 를 교반 상태에서 천천히 섞어 준다. 생성된 용액을 3시간 동안 교반하여 입자들을 합성한 후, 교반을 멈추고 20시간 상온에 두어 생성된 입자를 침전시킨다. 침전된 입자는 필터를 이용하여 증류수와 에탄올로 여러 번 씻어 주고, 합성된 입자에 남아 있는 용매를 제거하기 위해 70°C 오븐에 하루 동안 건조시킨다. 생성된 프리시안 블루 입자는 주사전자주사

현미경 (field-emission scanning microscope, JEOL JSM 6700 F, Japan) 과 X선 회절 (X-ray Diffraction, D8 Discover, USA) 을 통해 표면특성을 분석하였다. 사용한 시약은 모두 Aldrich (Sigma Aldrich, USA) 사에서 구매하였다.

4.2.2. 프리시안 블루 전극 제조

NaNiHCF 전극과 NaFeHCF 전극은 다음과 같이 제조되었다. 합성된 NaNiHCF 입자 또는 NaFeHCF 입자를 카본 블랙 (Super P, Timcal, Switzerland) 과 PTFE (polytetrafluoroethylene, Sigma-Aldrich, USA) 을 7 : 1 : 1 의 질량비로 에탄올 용매를 이용하여 잘 섞어 준다. 형성된 슬러리를 롤 가압기를 통해 두께 약 300 μm 의 시트 형태 전극으로 제조하였다. 제조된 프리시안 블루 전극에 남아 있는 용매를 제거하기 위해 진공오븐에 60°C 조건으로 12시간 동안 건조시켰다.

4.2.3. 탈염 성능 실험

정사각형 모양의 NaNiHCF ($2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$, 질량: $90 \pm 5 \text{ mg}$) 전극은 양극으로, NaFeHCF ($2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$, 질량: $86 \pm 4 \text{ mg}$) 전극은 음극으로 이용하였다. 집전체로는 티타늄 판 (두께: 0.2 mm , Sigma Aldrich, USA) 을 이용하였으며, 여기에 시트 형태의 전극을 탄소 페인트 (carbon paint, DAG-T-502, TED PELLA, USA) 를 이용하여 붙여 주었다. 혼들의자형 배터리 탈염은 두 가지 프리시안 블루 전극 (NaNiHCF , NaFeHCF) 과 음이온교환막 (AMX, ASTOM Co., Japan), 그리고 스페이서 (polyamide woven spacer, $2.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$, 두께: 0.6 mm) 로 구성되어 있다. 용액은 음이온교환막을 사이로 양극 용액 (0.3 mL) 과 음극 용액 (0.3 mL) 으로 나뉘어 있으며, 반응기는 실리콘 루버와 PTFE 판으로 구성하였다. 탈염 시행 전 음극 (NaFeHCF) 은 3극 셀에서 0.3 V (Ag/AgCl 기준전극) 을 30분간 인가해 주었으며, 혼들의자형 배터리 탈염 전극 시스템을 0.5 M 의 NaCl 용액에서 2 mA 의 정전류를 인가하여 10분간 프리차징 (precharging) 시켜 주었다.

탈염 성능 실험은 실제 해수의 담수화에 대한 적용 가능성을 살펴보기 위해, 강원도 속초에서 추출한 실제 해수 (East sea, Sockcho, Gangwon Province, Korea) 를 원수로 이용하였다. 배터리 셀의 탈염은 정전류 충

방전 ($\pm 0.5 \text{ mA/cm}^2$) 조건에서 1시간 (염 제거율 40%) 또는 40분 (염 제거율 25%) 동안 인가하여 진행하였다. 양극용액과 음극용액은 충전 또는 방전이 진행될 때 다시 해수로 교체하여 주었다. 본 시스템에서 이온의 최대 제거 용량을 살펴보기 위해, 정전류 충방전 ($\pm 0.5 \text{ mA/cm}^2$) 과 전위 범위 $0.05 \text{ V} \sim 0.85 \text{ V}$ 사이 조건으로 원수로는 0.5 M NaCl 을 이용하여 측정하였다. 충·방전 이후 변화한 이온의 농도는 각 용액에서 $100 \mu\text{L}$ 를 추출, 이를 100배 희석하여 이온 크로마토그래피 (ion chromatography, ICS-1100 and DX-120, DIONEX, USA) 를 이용하여 측정하였다.

본 연구에서는 탈염 성능을 살펴보기 위해 에너지 소비량 (energy consumption), 이온 제거율 (ion removal efficiency), 그리고 쿨롱 효율 (Coulombic efficiency)을 계산하였다. 에너지 소비량은 배터리 공정을 이용하여 탈염을 시행하였을 때 충·방전 공정에서 이용된 에너지 사용량이며 다음과 같은 식을 이용하였다.

$$W = \oint_c \Delta V dq \quad (4.1)$$

여기서 ΔV 는 충·방전 시 셀의 전압 변화 (V), q 는 정전류 작동 시 흐른 전하량 (Q) 을 나타낸다.

이온제거율은 원수에 대해 탈염공정 이후 제거된 이온의 %를 보여

주며 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Ion removal (\%)} = \frac{c_i - c_t}{c_i} \times 100 \quad (4.2)$$

여기서 C_i 는 이온의 초기 농도를, C_t 는 처리수의 이온 용량을 나타낸다.

쿨롱 효율은 흐른 전류 대비 이온이 제거된 %를 보여 주는 지표로 다음과 같은 식으로 계산되었다.

$$\eta_c(\%) = \frac{z_i F (n_I - n_F)}{\Sigma} \times 100 \quad (4.3)$$

여기서 z_i 는 이온의 가수, F 는 패러데이 상수 (96485 C/mol), Σ 은 충전과 방전시 흐른 총 전하량 (C) 을 나타낸다.

4.2.4. 전극의 전기화학적 특성 분석

제조된 프리시안 블루 전극에 대한 전기화학적 특성은 순환 전압-전류법과 정전류 충방전을 통해 측정하였다. 순환 전압-전류법은 프리시안 블루 전극 (지름 18 mm) 을 3전극 시스템 (기준전극: Ag/AgCl KCl saturated, 상대전극: Ag/AgCl 전극) 에서 측정하였으며, 전해액으로는 1 M NaCl 용액 또는 해수를 사용하였다. 정전류 충방전 실험은 2전극 또는 3전극 시스템에서 해수를 전해액으로 사용하여 측정하였으며, 음극으로 이용된 NaFeHCF 의 경우 실험 전 0.5 M NaCl 용액에서 0.3 V (기준전극 Ag/AgCl) 를 30분간 인가하였다. 2전극 시스템은 NaNiHCF 를 양극으로, NaFeHCF 를 음극으로 하였으며, 3전극 시스템은 기준전극으로 Ag/AgCl (KCl saturated) 전극을 이용하였다. NaNiHCF/NaFeHCF 시스템의 해수에 대한 안정성을 살펴보기 위해, 정전류 반복 충방전 실험을 전류밀도 ± 1.05 mA (NaFeHCF 1g 당 0.1 A 인가), 전위 범위 0.10 V ~ 0.08 V 조건에서 100회 반복 시행하였다. 본 연구에서 시행한 전기화학 분석은 배터리 순환 측정기 (WBCS3000, WonA Tech, Korea) 를 이용하여 측정하였다.

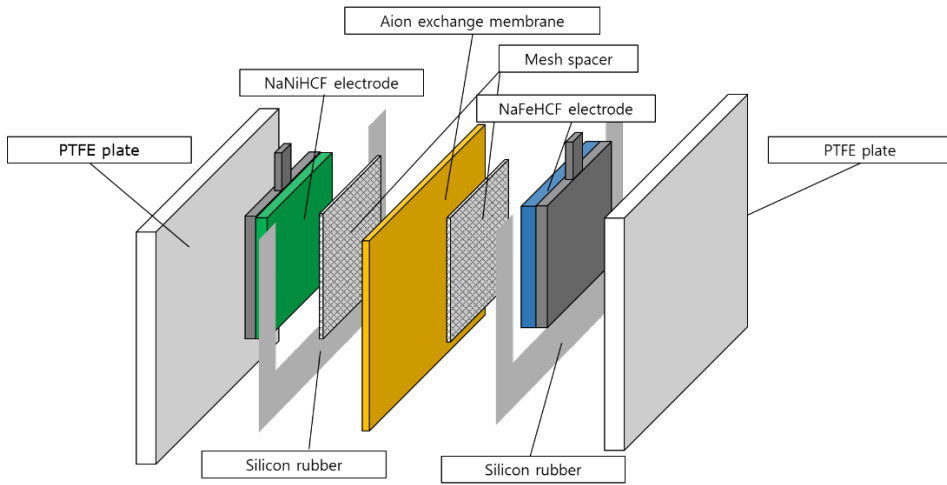
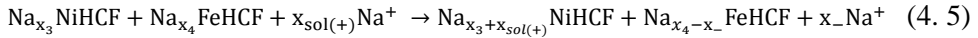
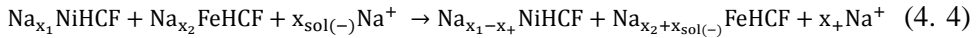


Figure 4.2. Illustration of rocking chair desalination battery.

4.3. 실험 결과 및 토의

4.3.1. 혼들의자형 배터리 탈염공정의 탈염 성능

Figure 4.3. (a) 와 (b) 는 배터리 탈염공정을 이용하여 (전류밀도 ± 0.5 mA/cm²) 충·방전을 1시간씩 시행하였을 때의 전압 곡선과 전하 대비 전압 곡선을 보여 주고 있다. Figure 4.3. (a)에서 확인할 수 있듯, NaNiHCF/NaFeHCF 셀은 전해액이 해수여도 가역적으로 잘 반응하고 있음을 확인할 수 있으며, 이는 Na 이온과의 반응을 기준으로 할 때 다음과 같은 화학식을 통해 이루어진다.



여기서 식 (4. 4) 는 충전 시 나타나는 화학식을, 식 (4. 5) 는 방전 시 나타나는 화학식을 보여 준다. $x_{\text{sol}(-)}\text{Na}^+$ 는 충전과정 중 음극 (NaFeHCF 전극) 과 반응하는 음극용액에 있는 Na 이온이며, $x_{\text{sol}(+)}\text{Na}^+$ 는 방전과정 중 양극 (NaNiHCF 전극) 과 반응하는 양극용액에 있는 Na 이온이다. 이러한 반응식과 같이, 충전과정 시 음극용액에 있는 양이온이 음극과의 반응으로 제거되고, 전하 균형을 맞추기 위해 음극용액의 음이온들은 음이온교환막을 통과하여 양극용액으로 이동하게 된다. 방전과정

시에는 이와 반대로 양극용액에 있는 양이온들이 양극과의 반응으로 제거되고, 음이온들은 음이온교환막을 통해 양극용액으로 이동하게 된다.

본 공정에서 이용된 에너지 소비는 Figure 4.3 (b) 에서 전하량 (C) 대비 전압 (V) 변화 그래프에서 식 (4.1) 을 통해 구할 수 있다 (Kim et al. 2015b, La Mantia et al. 2011, Pasta et al. 2012b). 계산된 에너지 소비량은 0.6 mL 처리 당 725 mJ 로, 이를 1m³ 처리량으로 환산 시 소비되는 에너지는 0.34 kWh/m³ 로 측정되었다. 전압 곡선에서 방전으로 전환 시 나타난 전압 강하 (voltage drop) 는 전극, 이온교환막, 용액의 저항 등으로 나타나며 이는 전극의 개질, 전극간 간격 및 저항이 작은 이온교환막의 사용 등으로 낮출 수 있을 것으로 여겨 진다.

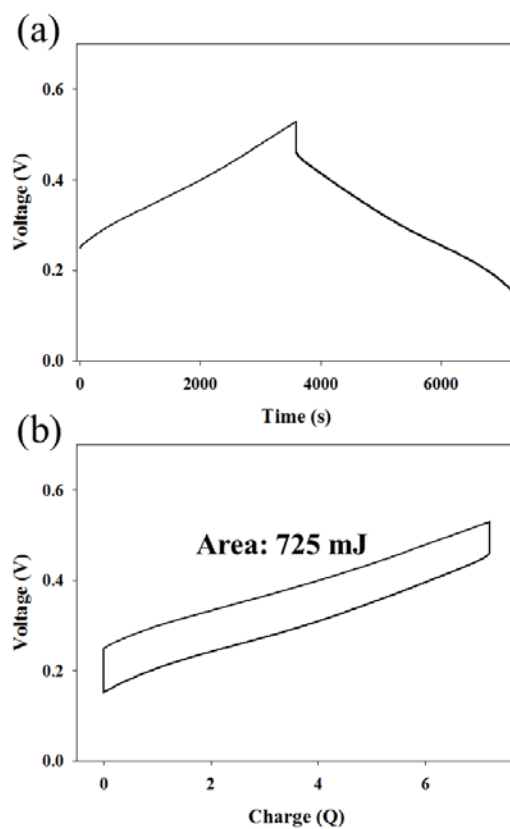


Figure 4.3. (a) The voltage profile with time during the charging/dischARGE steps of a rocking chair desalination battery and (b) a voltage vs. charge plot during the desalination cycle in actual seawater (current density: 0.5 mA/cm^2).

Table. 4.1. 은 해수와 배터리 탈염공정을 이용하여 처리된 용액에 대한 다양한 이온의 농도를 보여 준다. 이온 제거 효율은 식 (4.3) 을 이용하여 계산하였으며, 데이터에서 확인할 수 있듯, 본 공정을 통해 충전 뿐만 아니라 방전과정에서도 탈염이 진행됨을 확인할 수 있었다. 제거된 양이온을 살펴보면 Mg 이나 Ca 같은 다가 이온보다는 Na 이나 K 같은 일가이온이 잘 제거된 것을 확인할 수 있으며, 이는 일가이온이 다가 이온에 비해 정전기적 반발이 작아 프러시안 블루 물질과 상대적으로 반응을 잘 하기 때문으로 여겨 진다 (Trócoli et al. 2015). 충전과 방전과정에서 평균적으로 제거된 Na 이온은 40% 였으며, 앞의 그래프와 살펴 보았을 때, 해수 기준 40%의 염 제거 시 사용된 에너지는 0.34 kWh/m^3 이었다. 이러한 에너지 소비량은 전기투석을 이용하여 비슷한 농도 (600 mM NaCl) 에서 40% 처리 시 계산된 에너지 소비량 (약 6.4 kWh/m^3) 에 비해 5% 정도의 에너지만으로도 탈염할 수 있는 수치이다. 계산된 탈염과정에서 양이온 또는 음이온을 제거할 시 나타난 쿨롱 효율을 계산한 결과 각각 83.5%와 83.1%로 나타났다. 이는 일반적인 축전식 탈염공정에서 나타나는 쿨롱 효율 (40%) 에 비해 높은 수치이며 (Zhao et al. 2013b), 대다수의 전류가 전극과 이온간 반응에 이용되고 있음을 나타낸다.

Table 4.1. The various ion concentrations and ion removal efficiencies for seawater and dilute solutions.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Seawater (mM)	477.5	10.8	58.9	11.1	512.1	31.5
Dilute solution (charging, mM)	291.5 ±8.6	0.9 ± 0.4	56.7 ±1.2	9.8 ± 0.3	314.8 ± 13.9	27.8 ±0.9
Dilute solution (discharging, mM)	283.1 ± 15.5	1.3 ± 0.6	56.5 ±1.8	10.2 ± 0.3	310.1 ± 15.6	28.2 ±1.2
Ion removal (average, mM)	190.2	9.7	2.7	1.2	199.7	3.5
Ion removal (average, %)	39.9	90.1	4.5	10.5	39.0	11.0

산화망간나트륨과 은 전극을 이용하여 탈염성능을 보고한 배터리 탈염공정과 본 연구에서 제안한 공정과의 에너지 소비량을 비교해 보기 위해, 염 제거율을 25% 정도가 되도록 운전하여 이에 대한 에너지 소비 및 염 제거 특성을 살펴보았다. Figure 4.4. (a) 와 (b) 는 충전과 방전을 각각 40분 운전하였을 때 나타난 시간대비 전압 그래프와 전하량 대비 전압 그래프를 나타내며, Table 4.2. 는 탈염용액에서의 각 이온 농도와 이온 제거율을 보여 준다. 본 공정을 통해 염 25%를 제거하였을 때의 에너지 소비는 0.14 kWh/m^3 이었으며, 이는 전 연구에서 나타난 비슷한 제거율 (25%) 에서의 에너지 소비 (0.29 kWh/m^3) 에 비해 절반 이하로 매우 뛰어난 효율을 보여 주었다 (Pasta et al. 2012b). 이는 기존 배터리 탈염 공정이 방전과정 시에만 이온이 제거되었으나, 흔들의자형 배터리 탈염 공정은 방전과정뿐만 아니라 충전과정에서도 탈염이 진행되기 때문에 에너지적으로 매우 큰 효율을 가질 수 있었다.

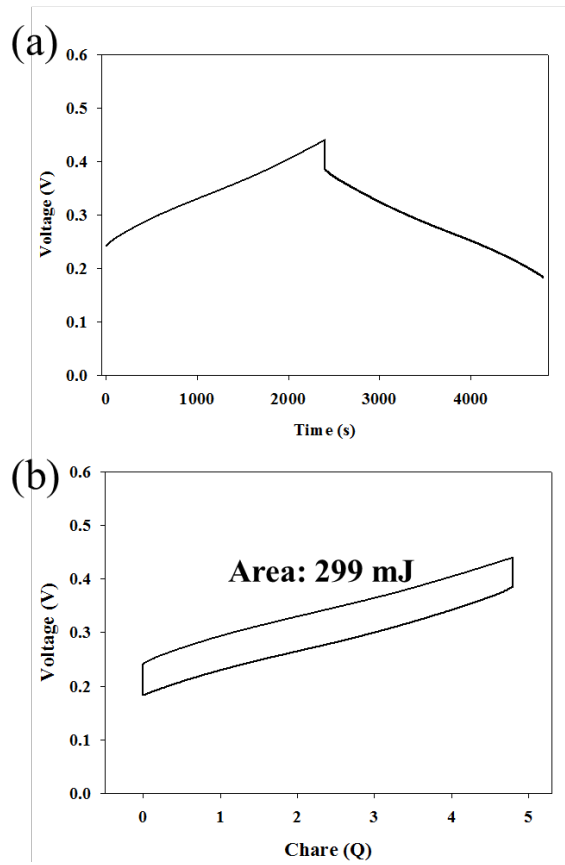


Figure 4.4. (a) The voltage profiles and (b) cell voltage vs. charge plot during the desalination cycle in actual seawater at with a 25% removal of salt (current density: 0.5 mA/cm^2)

Table 4.2. The ion concentration of actual seawater and dilute solution (25% removal).

	Na⁺	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺	Cl⁻	SO₄²⁻
Seawater (mM)	477.5	10.8	58.9	11.1	512.1	31.5
Dilute solution (charging, mM)	358.7±1 8.4	1.7±0 .6	56.7± 1.5	10.6± 0.1	391.0±2 7.1	28.1± 0.5
Dilute solution (discharging, mM)	360.0±2. 0	3.2±0 .5	56.1± 2.3	10.5± 0.2	390.2±4. 8	29.5± 1.0
Ion removal (average, mM)	118.2	8.4	2.5	0.6	121.6	2.8
Ion removal (average, %)	24.8	77.3	4.3	5.4	23.8	8.7

본 연구에서 시현된 혼들의자형 탈염공정의 전극 무게 대비 최대 탈염용량을 측정하고자 0.5 M 의 NaCl 용액에서 전압 범위 0.05 V ~ 0.85 V 사이에서 본 탈염공정을 시행하였다. Figure 4.5. 는 최대 탈염용량 측정에서 나타난 시간 대비 전압 그래프를 보여 주며, Table 4.3. 은 원수와 충·방전 공정 이후의 처리수의 Na 와 Cl 농도 변화를 보여 준다. 본 공정을 이용하여 0.5 M 의 NaCl 용액에 대해 염을 60% 제거할 수 있었으며, 충·방전 한 사이클에 대해 전극무게 대비 제거된 NaCl 의 질량을 측정한 결과 본 시스템의 탈염용량은 59.9 mg/g 으로 나타났다. 이는 전에 보고되었던 축전식 탈염공정이 가진 최대 용량 (복합형 축전식 탈염공정: 31.2 mg/g) 보다 2배 가까이 큰 용량이며 (Suss et al. 2015), 혼들의자형 배터리 탈염공정이 높은 탈염용량을 가질 수 있는 이유는 충전 또는 방전과정 중 재생공정이 진행되는 다른 전기화학적 탈염 공정에 비해 충·방전 과정 모두 탈염이 진행될 수 있기 때문이다.

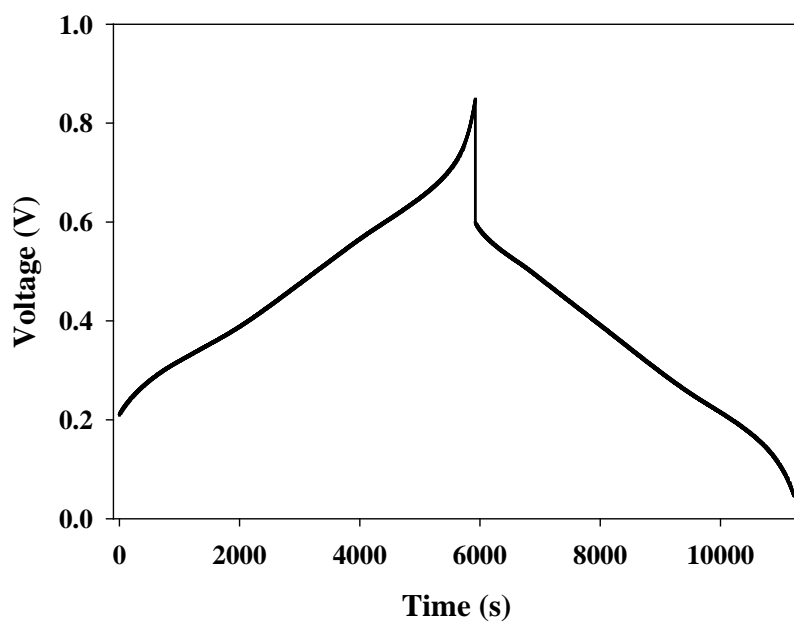


Figure 4.5. The voltage vs. time plot of the rocking chair desalination battery within a voltage range of 0.05 to 0.85 V in a 0.5 M NaCl aqueous solution.

Table 4.3. The ion concentration of source water and dilute solution (desalination capacity test in 0.5 M NaCl solution).

	Na ⁺	Cl ⁻
Seawater (mM)	500.0	500.0
Dilute solution (charging, mM)	209.6±4.4	197.9±2.0
Dilute solution (discharging, mM)	198.3±3.3	198.2±4.7
Ion removal (average, mM)	296.1	302.0
Ion removal (average, %)	59.2	60.4

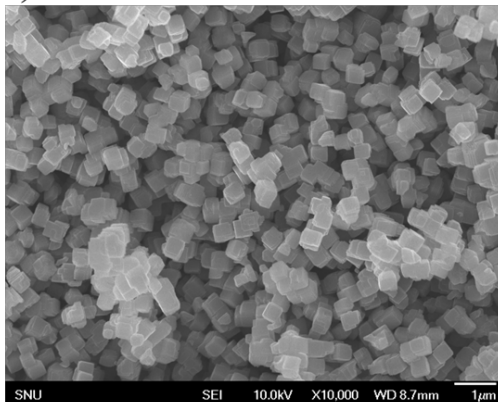
4.3.2. 제조된 프러시안블루 전극의 특성

본 연구에서는 균일한 나노큐브 형태의 프러시안 블루 입자를 얻기 위해 구연산나트륨 (Na-citrate) 을 이용한 결정 속도 조절방법 (kinetically controlled crystallization) 을 통해 합성하였다. 본 방법은 Yamauchi 그룹진이 보고하였으며, 프러시안 블루 계열 물질이 합성될 때 구연산나트륨이 금속 이온을 잡아 주는 킬레이트 시약의 역할을 하면서 결정화가 천천히 진행되게 해 주고, 이로 인해 균일한 육면체 구조의 결정이 생성된다 (Chiang et al. 2013, Hu et al. 2013). Figure 4.6. (a) 와 (b) 는 주사전자현미경으로 본 연구에서 합성한 NaNiHCF 입자와 NaFeHCF 입자 이미지를 보여 주고 있다. 이미지에서 볼 수 있듯, 두 입자 모두 300 ~ 500 nm 크기의 정육면체 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

Figure 4.7. 은 합성된 NaNiHCF 와 NaFeHCF 의 x-선 회절 분석 결과를 보여 주고 있으며, 이는 FCC (face-centered cubic) 구조를 가진 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 에서 나타난 피크들 (JCPDS no. 73-0687) 과 잘 배치되고 있다. 이는 본 연구에서 합성된 입자들이 정육면체 형태의 FCC 구조를 가지고 있으며, 강하게 나타나는 피크들을 통해 그 구조가 잘 형성되었음을 확인할 수 있다. NaNiHCF 의 x-선 회절에서 220, 420, 422, 620

에서 나타난 이중 피크는 본 물질이 rhombohedral 구조를 가지고 있으며, 이는 프러시안 블루 구조체 안에 Na 이온들이 과량 있을 때 나타나는 현상이다 (Wu et al. 2015).

(a)



(b)

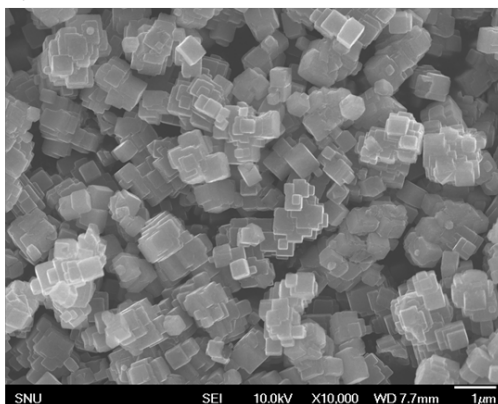


Figure 4.6. The SEM images of (a) NaNiHCF particles and (b) NaFeHCF particles.

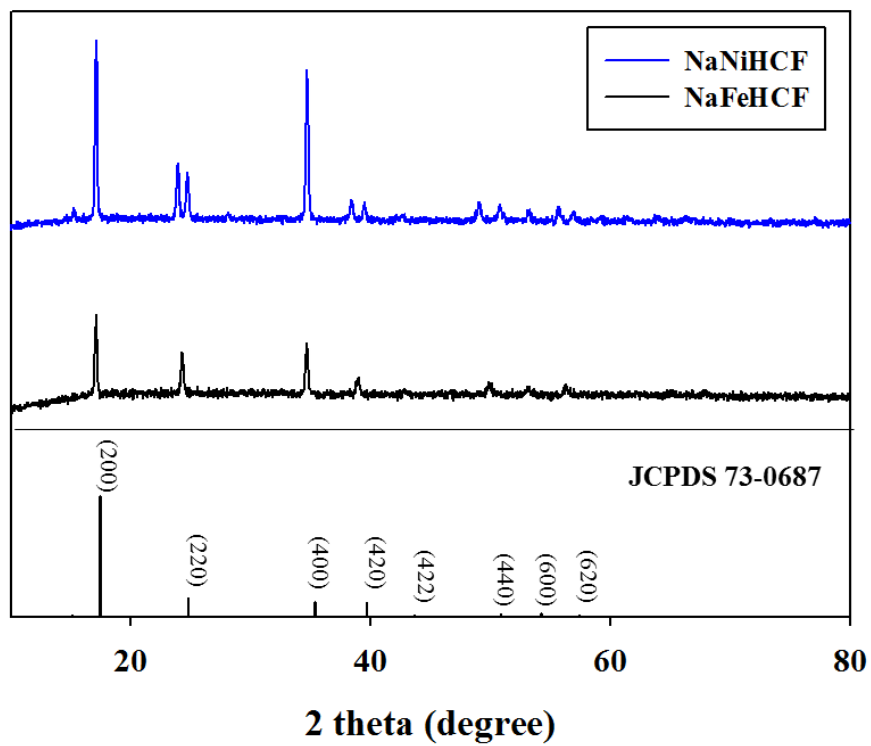


Figure 4.7. The XRD patterns of NaNiHCF, NaFeHCF with reference to JCPDS no. 73-0687 (FeFe(CN)₆) data.

Figure 4.8. 은 1M 의 NaCl 용액 또는 해수에서 NaNiHCF 와 NaFeHCF 전극에 대한 순환 전압-전류 곡선을 나타낸다. 두 프러시안 블루 전극 모두 1M 의 NaCl 용액뿐만 아니라 해수에서도 가역적인 반응 곡선이 나타났으며, 곡선의 크기 및 위치를 확인해 보았을 때 해수에서 나타나는 대다수의 반응은 Na 이온과의 반응임을 알 수 있다. 이는 해수에도 고농도의 염이 용해 (약 0.6 M) 되어 있으며, 이 양이온 중 대다수가 Na 이온 (몰 분율 약 0.86) 이기 때문이다. 순환 전압-전류 곡선에서 나타난 NaNiHCF 전극의 반응 전위는 0.4 ~ 0.6 V (vs. Ag/AgCl) 으로 NaFeHCF 전극의 반응 전위인 -0.1 ~ 0.2 V (vs. Ag/AgCl) 보다 더 높은 값을 가졌으며 이는 NaNiHCF/NaFeHCF 셀에서 NaNiHCF 전극을 양극으로, NaFeHCF 전극을 음극으로 하여 구성할 수 있음을 보여 준다.

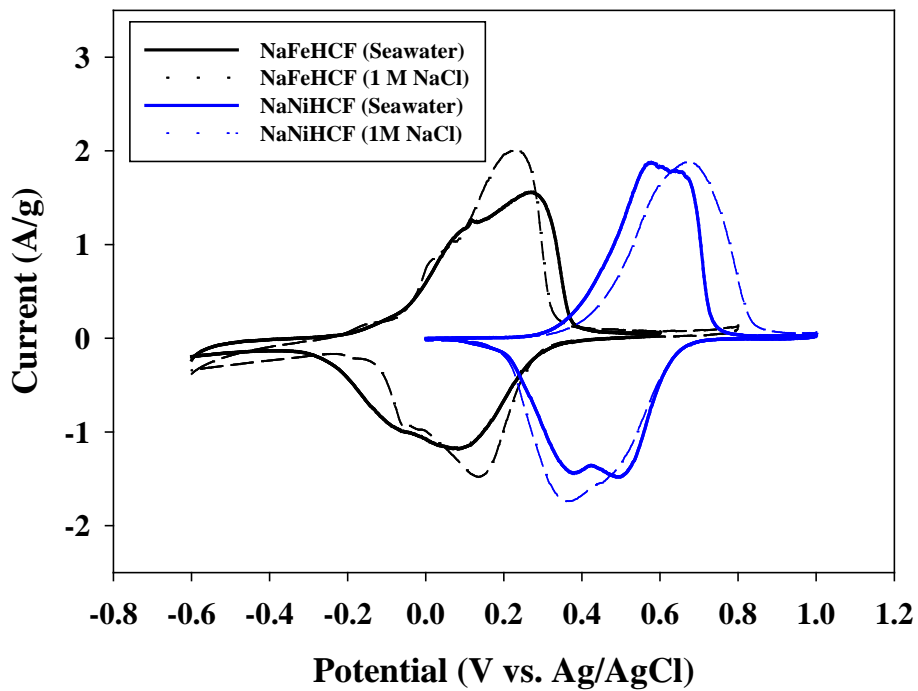


Figure 4.8. The cyclic voltammetry curves of NaNiHCF and NaFeHCF electrodes in 1 M of NaCl and an actual seawater electrolyte (scan rate: 2 mV/s).

Figure 4.9. (a) 와 (b) 는 $\text{NaNiHCF}/\text{NaFeHCF}$ 전극 셀에서 해수를 전해액으로 하여 정전류 충방전을 시행하였을 때 시간에 따른 전압과, 이를 3전극 셀 (기준전극 Ag/AgCl KCl saturated) 을 이용하여 측정하였을 때 각 전극에서 나타나는 전압곡선을 보여 준다. 충·방전 시 나타난 전위는 전 Figure 4.8 에서 순환 전압-전류 분석에서의 반응 전위와 비슷한 전위 범위를 보였다. 각 전극에 대한 전위 변화는 충전과정 중에는 양극전극인 NaNiHCF 전극에서 산화반응이 일어나, 전극 내부에 있던 Na 이온이 전해액으로 흘러나오게 되며, 음극전극인 NaFeHCF 전극에서는 환원반응으로 인해, 전해액에 있던 Na 이온이 전극으로 들어가게 된다. 방전과정 중에는 산화·환원 반응이 반대로 일어나며, 이러한 과정을 통해 에너지를 방출하게 된다.

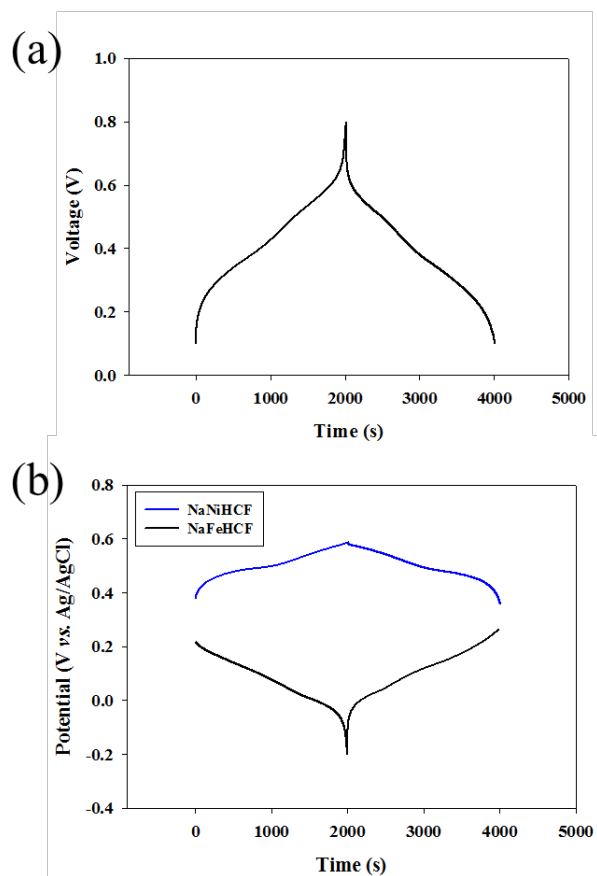


Figure 4.9. (a) The voltage profiles of the NaNiHCF/NaFeHCF full cell and (b) potential changes in the three-electrode configuration during the charging/discharging of actual seawater electrolyte (current density: 0.1 A/g_{NaFeHCF}).

Figure 4.10 은 해수를 전해액으로 이용하여 $\text{NaNiHCF}/\text{NaFeHCF}$ 셀에 대한 정전류 반복사용성 실험을 시행하였을 때의 충전과 방전에 대한 용량 변화와 쿨롱 효율을 나타낸다. 본 시스템에서 처음 측정된 용량은 $56.2 \text{ mAh/g}_{\text{negative}}$ 로, 전 연구에서 배터리 탈염에 이용되었던 산화망간나트륨 ($\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$) 전극의 용량 (35 mAh/g) 에 비해 더 큰 값을 가지고 있으며, 해수와 같은 다양한 이온이 용해된 염수에 대해서도 반복적으로 이용 가능함을 보여 준다. 또한, 실제 해수에 대해 산소제거 등 다른 처리 없이 전해액으로 이용하였음에도 100 회 반복 이후 충·방전 용량은 처음 대비 91% 이상을 유지하였으며, 쿨롱 효율도 92 ~ 95% 의 수치를 나타냈다. 이 결과는 본 연구에서 시행된 흔들의자형 배터리 탈염공정을 해수담수화에 적용하여도 반복적으로 사용할 수 있음을 보여 주며, 이는 전극으로 이용된 프러시안 블루가 열린 틀 구조 (open framework structure) 를 가지고 있어 다양한 양이온과도 안정적으로 가역적 반응을 할 수 있기 때문이다 (Wang et al. 2015).

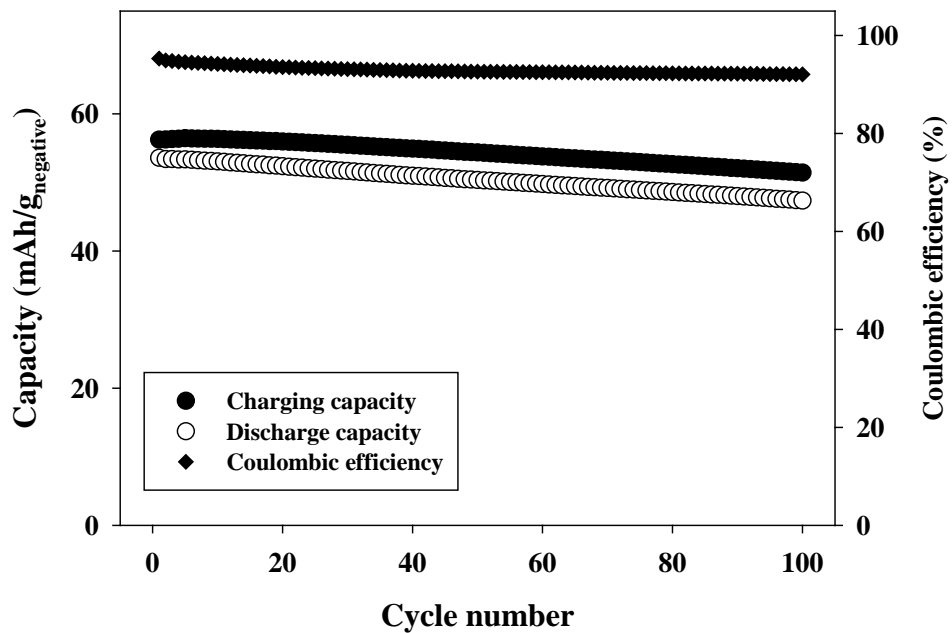


Figure 4.10. Galvanostatic cycling performance of the NaNiHCF /NaFeHCF full cell in actual seawater (current density: 0.1 A/g_{NaFeHCF}).

4.4. 요약

본 연구에서는 NaNiHCF 와 NaFeHCF 두 가지 프러시안 블루 물질과 음이온교환막을 이용하여 흔들의자형 배터리 탈염공정을 개발하였다. 이 공정은 기본적으로 금속이온 이차전지 원리를 이용한 시스템으로, 기존에 재생과정이 필요했던 전기화학적 탈염공정의 단점을 극복할 수 있었다. 또한 충전과정뿐만 아니라 방전과정에서도 탈염이 진행되어 염수의 담수화 시 필요한 에너지 소비를 최소화 하였으며, 프러시안 블루 전극의 큰 용량과 안정성으로 해수와 같이 염의 농도가 높으며 다양한 이온이 용해된 염수에 대해서도 처리가 가능하였다. 본 시스템을 통해 해수담수화 성능을 측정한 결과 염 제거율 40% 에서 0.34 kWh/m^3 의 에너지를 소비하며 처리할 수 있었으며, 이는 전기투석을 통해 동일한 염 제거 처리할 시 필요한 에너지 (약 6.4 kWh/m^3) 에 비해 매우 효율적이었다. 또한, 기존에 보고되었던 산화망간나트륨과 은 전극을 이용한 배터리 탈염공정과 비교해서도 염 제거율 25% 기준 에너지 소비가 절반 이하로 (배터리탈염: 0.29 kWh/m^3 , 흔들의자형 배터리 탈염: 0.14 kWh/m^3) 매우 효율적인 공정이었다. 본 시스템에서 프러시안 블루 전극의 저항을 낮추고 안정성을 높인다면 효율이 더 증가할 수 있을 것으로 여겨지며, 유로 설계를 통한 연속형 시스템을 개발한다면 실제 해수담수화 산업에 있어서도 다른 기존의 기술과도

경쟁 가능한 기술이 될 것으로 보인다.

5. 결론

본 연구에서는 기존 에너지저장소재에 주로 사용되었던 배터리 물질을 전기화학적 축전식 탈염공정에 적용하여 기존 기술 대비 탈염성능이 뛰어난 시스템을 개발하였다. 주요 연구 결과들은 다음과 같다.

첫 번째는 축전식 탈염공정에 나트륨 이온 또는 음이온과 배터리 물질을 결합시킨 복합형 축전식 탈염공정을 개발하였다. 이는 기존 축전식 탈염공정에 비해 전극 무게 대비 탈염용량 (MSP-20 활성탄을 이용한 축전식 탈염: 13.5 mg/g) 을 2배 이상 증가시킬 수 있었으며 (산화망간나트륨/활성탄: 31.2 mg/g, 은/활성탄: 36.3 mg/g), 속도적인 특성도 기존 이온교환막 축전식 탈염공정보다 대등할 정도로 좋은 성능을 가지고 있었다. 또한 본 시스템은 정전압 조건뿐만 아니라 정전류 조건에서도 운전이 가능하였으며, 이를 통해 측정된 CDI Ragone 그래프는 기존 이온교환막 축전식 탈염공정보다 용량적, 속도적 측면에서 뛰어난 성능을 나타냈다.

두 번째는 양이온과 반응전위가 다른 프러시안 블루 물질을 이용하여 혼들의자형 배터리 탈염공정을 개발하였다. 이는 기존 전극의 용량을 바탕으로 충·방전을 통해 전극의 재생과정이 필요한 전기화학적 탈염공정보다는 다르게 충·방전 모두 탈염이 진행될 수 있으며, 이로

인해 에너지 측면에서 매우 효율적인 공정이었다. 본 연구에서는 해수 담수화에 대한 적용 가능성을 살펴보기 위해 원수로 실제 해수를 이용하였으며, 1번의 충·방전으로 40%의 염을 제거시킬 수 있었다. 이때 사용된 에너지 소비량은 0.34 kWh/m^3 로, 기존 전기투석을 통해 동일한 염 제거 처리할 시 필요한 에너지 (약 6.4 kWh/m^3) 대비 5%의 에너지만을 이용하여 탈염공정을 시행할 수 있었다. 또한 프러시안 블루 전극의 큰 전하용량과, 충·방전 모두 탈염이 진행되기 때문에 매우 높은 탈염용량 (59.9 mg/g) 을 가지고 있었다.

본 연구에서는 성능이 향상된 탈염기술을 개발하고자, 에너지 기술 (배터리 기술) 과 환경기술을 결합하여 새로운 형태의 전기화학적 담수화 기술을 개발하고자 하였다. 이러한 융합연구를 통해 기존기술 대비 탈염 성능을 크게 향상시킬 수 있었으며, 탈염용량 및 에너지 사용에 대해서도 매우 효율적인 공정을 개발하였다. 앞으로도 배터리 물질의 안정성 향상, 운전조건의 최적화 연구를 통해 실제 상업화된 담수화 기술들과도 경쟁 가능한 기술로 발전할 수 있을 것으로 여겨진다.

참고 문헌

Anderson, M.A., Cudero, A.L. and Palma, J. (2010) Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? *Electrochimica Acta* 55(12), 3845-3856.

Biesheuvel, P. and Van der Wal, A. (2010) Membrane capacitive deionization. *Journal of Membrane Science* 346(2), 256-262.

Bouhadana, Y., Avraham, E., Noked, M., Ben-Tzion, M., Soffer, A. and Aurbach, D. (2011) Capacitive deionization of NaCl solutions at non-steady-state conditions: inversion functionality of the carbon electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* 115(33), 16567-16573.

Chiang, Y.D., Hu, M., Kamachi, Y., Ishihara, S., Takai, K., Tsujimoto, Y., Ariga, K., Wu, K.C.W. and Yamauchi, Y. (2013) Rational Design and Synthesis of Cyano-Bridged Coordination Polymers with Precise Control of Particle Size from 20 to 500 nm. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2013(18), 3141-3145.

Cho, B.-Y., Kim, H.-W. and Shin, Y.-S. (2015) A Study on boron removal for seawater desalination using the combination process of mineral cluster and RO membrane system. *Environmental Engineering Research* 20(3), 285-289.

Długołęcki, P. and van der Wal, A. (2013) Energy Recovery in Membrane Capacitive Deionization. *Environmental science & technology* 47(9), 4904-4910.

Elimelech, M. and Phillip, W.A. (2011) The future of seawater desalination:

energy, technology, and the environment. *science* 333(6043), 712-717.

Farmer, J.C., Fix, D.V., Mack, G.V., Pekala, R.W. and Poco, J.F. (1996) Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 143(1), 159-169.

Gao, X., Omosebi, A., Landon, J. and Liu, K. (2015) Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption–desorption behavior. *Energy & Environmental Science* 8(3), 897-909.

Hong, M.S., Lee, S.H. and Kim, S.W. (2002) Use of KCl aqueous electrolyte for 2 V manganese oxide/activated carbon hybrid capacitor. *Electrochemical and solid-state letters* 5(10), A227-A230.

Hu, M., Ishihara, S., Ariga, K., Imura, M. and Yamauchi, Y. (2013) Kinetically Controlled Crystallization for Synthesis of Monodispersed Coordination Polymer Nanocubes and Their Self-Assembly to Periodic Arrangements. *Chemistry–A European Journal* 19(6), 1882-1885.

Jayalakshmi, M., Mohan Rao, M. and Scholz, F. (2003) Electrochemical behavior of solid lithium manganate (LiMn₂O₄) in aqueous neutral electrolyte solutions. *Langmuir* 19(20), 8403-8408.

Jeon, S.-i., Park, H.-r., Yeo, J.-g., Yang, S., Cho, C.H., Han, M.H. and Kim, D.-K. (2013) Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow electrodes. *Energy & Environmental Science*.

Kim, C., Lee, J., Kim, S. and Yoon, J. (2014a) TiO₂ sol–gel spray method for carbon electrode fabrication to enhance desalination efficiency of capacitive

deionization. *Desalination* 342, 70-74.

Kim, D.J., Ponraj, R., Kannan, A.G., Lee, H.-W., Fathi, R., Ruffo, R., Mari, C.M. and Kim, D.K. (2013) Diffusion Behavior of Sodium Ions in $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ in Aqueous and Non-aqueous Electrolytes. *Journal of Power Sources*.

Kim, H., Hong, J., Park, K.-Y., Kim, H., Kim, S.-W. and Kang, K. (2014b) Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chemical reviews* 114(23), 11788-11827.

Kim, H.J., Lim, M.-Y., Jung, K.H., Kim, D.-G. and Lee, J.-C. (2015a) High-performance reverse osmosis nanocomposite membranes containing the mixture of carbon nanotubes and graphene oxides. *Journal of Materials Chemistry A* 3(13), 6798-6809.

Kim, S., Lee, J., Kang, J.S., Jo, K., Kim, S., Sung, Y.-E. and Yoon, J. (2015b) Lithium recovery from brine using a $\lambda\text{-MnO}_2$ /activated carbon hybrid supercapacitor system. *Chemosphere* 125, 50-56.

Kim, S.J., Ko, S.H., Kang, K.H. and Han, J. (2010) Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nature Nanotechnology* 5(4), 297-301.

Kim, T. and Yoon, J. (2013) Relationship between capacitance of activated carbon composite electrodes measured at a low electrolyte concentration and their desalination performance in capacitive deionization. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 704, 169-174.

Kim, T. and Yoon, J. (2015) CDI Ragone plot as a functional tool to evaluate desalination performance in capacitive deionization. *RSC Advances* 5(2), 1456-

1461.

Kim, Y.-J. and Choi, J.-H. (2010) Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane. *Separation and Purification Technology* 71(1), 70-75.

La Mantia, F., Pasta, M., Deshazer, H.D., Logan, B.E. and Cui, Y. (2011) Batteries for efficient energy extraction from a water salinity difference. *Nano letters* 11(4), 1810-1813.

Lee, J.-B., Park, K.-K., Eum, H.-M. and Lee, C.-W. (2006) Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization. *Desalination* 196(1), 125-134.

Lee, J.-H., Bae, W.-S. and Choi, J.-H. (2010) Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process. *Desalination* 258(1), 159-163.

Lee, J.-Y., Seo, S.-J., Yun, S.-H. and Moon, S.-H. (2011) Preparation of ion exchanger layered electrodes for advanced membrane capacitive deionization (MCDI). *Water research* 45(17), 5375-5380.

Lee, J., Yu, S.-H., Kim, C., Sung, Y.-E. and Yoon, J. (2013) Highly selective lithium recovery from brine using a λ -MnO₂-Ag battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15(20), 7690-7695.

Li, H. and Zou, L. (2011) Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination. *Desalination* 275(1), 62-66.

Li, Z., Young, D., Xiang, K., Carter, W.C. and Chiang, Y.M. (2012) Towards High

Power High Energy Aqueous Sodium-Ion Batteries: The $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ System. *Advanced Energy Materials*.

Liu, X., Zhang, N., Ni, J. and Gao, L. (2013) Improved electrochemical performance of sol-gel method prepared $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ in aqueous hybrid Na-ion supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1-6.

Liu, Y., Qiao, Y., Zhang, W., Li, Z., Ji, X., Miao, L., Yuan, L., Hu, X. and Huang, Y. (2015) Sodium storage in Na-rich $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ nanocubes. *Nano Energy* 12, 386-393.

Mossad, M. and Zou, L. (2012) A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions. *Journal of hazardous materials* 213, 491-497.

Noked, M., Soffer, A. and Aurbach, D. (2011) The electrochemistry of activated carbonaceous materials: past, present, and future. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15(7-8), 1563-1578.

Park, J.H., Park, O.O., Shin, K.H., Jin, C.S. and Kim, J.H. (2002) An electrochemical capacitor based on a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /activated carbon composite electrode. *Electrochemical and solid-state letters* 5(2), H7-H10.

Pasta, M., Battistel, A. and La Mantia, F. (2012a) Batteries for lithium recovery from brines. *Energy & Environmental Science* 5(11), 9487-9491.

Pasta, M., Wessells, C.D., Cui, Y. and La Mantia, F. (2012b) A Desalination Battery. *Nano letters* 12(2), 839-843.

Porada, S., Borchardt, L., Oschatz, M., Bryjak, M., Atchison, J., Keesman, K., Kaskel, S., Biesheuvel, P. and Presser, V. (2013a) Direct prediction of the

desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization. *Energy & Environmental Science* 6(12), 3700-3712.

Porada, S., Sales, B., Hamelers, H. and Biesheuvel, P. (2012) Water desalination with wires. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3(12), 1613-1618.

Porada, S., Zhao, R., Van Der Wal, A., Presser, V. and Biesheuvel, P. (2013b) Review on the Science and Technology of Water Desalination by Capacitive Deionization. *Progress in Materials Science*.

Seo, S.-J., Jeon, H., Lee, J.K., Kim, G.-Y., Park, D., Nojima, H., Lee, J. and Moon, S.-H. (2010) Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications. *Water research* 44(7), 2267-2275.

Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Mariñas, B.J. and Mayes, A.M. (2008) Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452(7185), 301-310.

Smith, K.C. and Dmello, R. (2016) Na-Ion Desalination (NID) Enabled by Na-Blocking Membranes and Symmetric Na-Intercalation: Porous-Electrode Modeling. *Journal of the Electrochemical Society* 163(3), A530-A539.

Strathmann, H. (2010) Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination* 264(3), 268-288.

Suss, M., Porada, S., Sun, X., Biesheuvel, P., Yoon, J. and Presser, V. (2015) Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? *Energy & Environmental Science* 8(8), 2296-2319.

Suss, M.E., Baumann, T.F., Bourcier, W.L., Spadaccini, C.M., Rose, K.A.,

Santiago, J.G. and Stadermann, M. (2012) Capacitive desalination with flow-through electrodes. *Energy & Environmental Science* 5(11), 9511-9519.

Trócoli, R., Battistel, A. and La Mantia, F. (2015) Nickel Hexacyanoferrate as Suitable Alternative to Ag for Electrochemical Lithium Recovery. *ChemSusChem* 8(15), 2514-2519.

Tsouris, C., Mayes, R., Kiggans, J., Sharma, K., Yiacoumi, S., DePaoli, D. and Dai, S. (2011) Mesoporous carbon for capacitive deionization of saline water. *Environmental science & technology* 45(23), 10243-10249.

Wang, R.Y., Shyam, B., Stone, K.H., Weker, J.N., Pasta, M., Lee, H.W., Toney, M.F. and Cui, Y. (2015) Reversible Multivalent (Monovalent, Divalent, Trivalent) Ion Insertion in Open Framework Materials. *Advanced Energy Materials* 5(12).

Wang, R.Y., Wessells, C.D., Huggins, R.A. and Cui, Y. (2013) Highly reversible open framework nanoscale electrodes for divalent ion batteries. *Nano letters* 13(11), 5748-5752.

Wen, X., Zhang, D., Shi, L., Yan, T., Wang, H. and Zhang, J. (2012) Three-dimensional hierarchical porous carbon with a bimodal pore arrangement for capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry* 22(45), 23835-23844.

Wessells, C.D., Peddada, S.V., Huggins, R.A. and Cui, Y. (2011) Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. *Nano letters* 11(12), 5421-5425.

Whitacre, J., Tevar, A. and Sharma, S. (2010) $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ as a positive electrode material for an aqueous electrolyte sodium-ion energy storage device.

- Electrochemistry Communications 12(3), 463-466.
- Wu, X., Cao, Y., Ai, X., Qian, J. and Yang, H. (2013) A low-cost and environmentally benign aqueous rechargeable sodium-ion battery based on $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ intercalation chemistry. *Electrochemistry Communications* 31, 145-148.
- Wu, X., Sun, M., Guo, S., Qian, J., Liu, Y., Cao, Y., Ai, X. and Yang, H. (2015) Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals with High Capacity and Superior Cyclability for Aqueous Sodium-Ion Batteries. *ChemNanoMat* 1(3), 188-193.
- Xu, C., Du, H., Li, B., Kang, F. and Zeng, Y. (2009) Capacitive behavior and charge storage mechanism of manganese dioxide in aqueous solution containing bivalent cations. *Journal of the Electrochemical Society* 156(1), A73-A78.
- Xu, P., Drewes, J.E., Heil, D. and Wang, G. (2008) Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology. *Water research* 42(10), 2605-2617.
- Xu, T. and Huang, C. (2008) Electrodialysis-based separation technologies: A critical review. *AIChE journal* 54(12), 3147-3159.
- Zhang, F., Zhang, T., Yang, X., Zhang, L., Leng, K., Huang, Y. and Chen, Y. (2013) A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density. *Energy & Environmental Science* 6(5), 1623-1632.
- Zhao, R., Biesheuvel, P. and Van der Wal, A. (2012) Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization. *Energy &*

Environmental Science 5(11), 9520-9527.

Zhao, R., Porada, S., Biesheuvel, P. and Van der Wal, A. (2013a) Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis. *Desalination* 330, 35-41.

Zhao, R., Satpradit, O., Rijnaarts, H., Biesheuvel, P. and Van der Wal, A. (2013b) Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization. *Water research* 47(5), 1941-1952.

Abstract

Development of high performance electrochemical desalination technologies using battery materials

Seoul National University

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduates School

Lee, Jaehan

Increasing fresh water consumption is an important issue due to the rapid population growth in the world, and it has led to a development of desalination technology to avoid fresh water shortage in the near future. Nowadays, the desalination technology based on thermal and membrane

process are widely used for converting salt water into fresh water. However, those conventional technologies require high energy and operation cost, and it is necessary to develop an alternative desalination process that is economic and efficient. Recently, capacitive based electrochemical desalination technology is considered as the promising desalination processes because of its efficient energy consumption, high volume reduction, and no additional treatment. In this study, I found battery materials which can be used for desalination process and proposed a novel capacitive based desalination technology. Firstly, hybrid capacitive deionization (HCDI) was developed by combining capacitive deionization with battery system using sodium manganese oxide ($\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$) or silver electrode. Secondary, a rocking chair desalination system was proposed using Prussian blue electrodes. The desalination performance was evaluated by various factors (salt removal capacity, coulombic efficiency, etc.), and compared to a typical capacitive based desalination technologies. The principle of deionized water were analyzed by the physical and electrochemical characteristics of electrode materials. The performance of electrochemical desalination technologies showed in this study exhibited large ion removal capacity and were available to operate at various conditions. Furthermore, the

energy efficiency of these system is high because of the energy recovery during discharging step, indicating that the technologies could be a promising desalination system for salt water with optimization and enhancement of the stability of battery materials.

Keywords: electrochemical desalination, capacitive deionization, hybrid capacitive deionization, desalination battery, deionization capacity, energy efficiency, sodium manganese oxide, silver, Prussian blue

Student number: 2013-30288