



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](#)

碩士學位論文

흐름전극(Flow-electrode) 기반
축전식 염분차 발전에 대한 연구

濟州大學校 大學院

에너지 공學科

林 惠 智

2014年 2月

흐름전극(Flow-electrode) 기반 축전식 염분차 발전에 대한 연구

指導教授 千 院 基

林 惠 智

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2013年 12月

林惠智의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 千 院 基 (印)

委 員 金 東 國 (印)

委 員 金 南 鎭 (印)

濟州大學校 大學院

2013年 12月

Capacitive Power Generation by Salinity Gradient based on Flow-Electrode

Hye Ji Im

(Supervised by Professor Wongee Chun)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Science

2013. 12.

This thesis has been examined and approved.

.....
Thesis Director, Wongee Chun, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

.....
.....
.....

.....
Date

Department of Nuclear & Energy Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	III
LIST OF TABLES	VI
SUMMARY	VII
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	3
1. 염분차 발전의 종류	3
1.1 역전기투석법(Reverse Electrodialysis)	3
1.2 압력지연삼투법(Pressuer-Retarded Osmosis)	5
2. 축전식 탈염 기술	7
2.1 축전식 탈염(Capacitive Deionization)공정의 발전	7
2.2 FCDi(Flow-electrode Capacitive Deionization) 시스템	9
2.2.1 전극의 전기화학 반응	10
2.2.2 이온교환막	13
2.2.3 흐름전극의 전해질	16
3. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석	19
4. 흐름전극 기반 축전식 염분차 발전 연구목표	21
III. 실험재료 및 방법	22

1. 실험재료	22
2. 실험방법	22
2.1 흐름전극 제조	22
2.2 셀 조립	22
2.3 발전실험용 장치 구성	25
2.4 축전식 염분차 발전 실험	27
2.5 축전식 염분차 발전의 연속성 실험	27
2.6 전기화학적 임피던스 분광법	28
IV. 실험결과 및 고찰	29
1. 흐름전극 기반 축전식 염분차 발전의 특성	29
1.1 흐름전극의 효과	31
1.2 흐름전극과 유입수의 농도에 따른 최대 출력 비교	32
1.3 흐름전극과 유입수의 유량 변화에 따른 최대 출력 비교	33
1.4 농도와 유량 변화 실험을 통한 축전식 염분차 발전 최적화	35
1.5 축전식 염분차 발전의 연속성 실험	37
2. EIS 분석을 통한 발전 특성 분석 및 등가회로 구성	39
V. 결 론	45

참고문헌

감사의 글

LIST OF FIGURES

Fig. 1. A schematic representations of the Reverse Electrodialysis	3
Fig. 2. A schematic of a pressure-retarded osmosis (PRO) power plant	5
Fig. 3. A schematic representations of the CDI process	7
Fig. 4. Three step of the CDI process	8
Fig. 5. A schematic representations of the FCDi process	9
Fig. 6. Overview of important electrochemical reactions and processes in carbon-electrode	11
Fig. 7. Electrical double layer models and electrical potential for each model (a) Helmholtz model, (b) Gouy-Chapman(Diffuse double layer) model, (c) Stern model	12
Fig. 8. Example of an impedance measurement	19
Fig. 9. (a) Nyquist plot of a typical EIS measurement showing imaginary impedance $-Z_{im}$ versus real impedance Z_{real} (b) Link of the characterized electrochemical elements as represented in figure (a)	20
Fig. 10. The flow channel structure of the cell	23
Fig. 11. Cell assembly.	23
Fig. 12. A schematic representations of capacitive power generation based on flow-electrode system cell assembly	24
Fig. 13. A schematic diagram of capacitive power generation based on flow-electrode system for experimental study	25
Fig. 14. Photograph of capacitive power generation by salinity gradient based on flow-electrode system	26
Fig. 15. A schematic diagram of continuous capacitive power generation based on flow-electrode system	28
Fig. 16. Measured current and voltage during voltage sweep which	

employed feed water of 3.5wt% NaCl and flow-electrode of 0wt% NaCl	29
Fig. 17. Measured power during voltage sweep which employed feed water of 3.5wt% NaCl and flow-electrode of 0wt% NaCl	30
Fig. 18. Effect of activated carbon in flow-electrode	31
Fig. 19. P_{max} value according to the change in concentration of the flow-electrode and the feed water	32
Fig. 20. P_{max} value according to the change in the feed water flow rate	34
Fig. 21. P_{max} value according to the change in the flow-electrode flow rate	34
Fig. 22 Measured OCV which employed distilled feed water and flow-electrode of 3.5wt% NaCl	35
Fig. 23 Measured current and voltage during voltage sweep which employed distilled feed water of and flow-electrode of 3.5wt% NaCl	36
Fig. 24 Measured power during voltage sweep which employed distilled feed water of and flow-electrode of 3.5wt% NaCl	36
Fig. 25 Measured CCV during the continuous power experiment	37
Fig. 26 Measured power density during the continuous power experiment	38
Fig. 27 EIS represented by the nyquist plot	39
Fig. 28 EIS analysis of unit cell having static state both flow-electrode and feed water	41
Fig. 29 EIS analysis of unit cell having static state of flow-electrode and flow state of feed water	42
Fig. 30 EIS analysis of unit cell having flow state both flow-electrode and feed water	42
Fig. 31 EIS analysis of unit cell having flow state of flow-electrode and static state of feed water	43

Fig. 32. Equivalent circuit for interpretation of EIS data 44

Fig. 33. The characterized electrochemical elements as represented in
capacitive power generation based on flow-electrode system ... 44

LIST OF TABLES

Table 1. Characteristics of ion-exchange membrane used in this study	15
Table 2. Ionic mobility in water at 298 K ($u_i, 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$)	17
Table 3. General characteristics of ionic liquids	18
Table 4 .Flow state of flow-electrode and feed water	39

SUMMARY

The development of renewable energy is becoming more and more important due to the increase of environmental regulations as well as the reduction of fossil fuels. Renewable energy using natural resources such as sunlight, wind, rain, ocean, geothermal, biological organisms and etc. is classified as solar power, wind power, hydraulic, ocean, geothermal, biomass and waste-to-energy and etc. Recently, research about ocean energy such as wave power, tidal power, salinity-gradient power and temperature-gradient power are actively being conducted. In particular, ocean energy has many advantages as follows: unlimited use of seawater resources, environmental friendly, economical process, no greenhouse gas emissions.

In addition, salinity-gradient power benefits by continuously production energy. It is predictable, and it can be used effectively on-site unlike solar and wind power.

The salinity difference between seawater and fresh water, which can be used as a renewable power source, generates a potential difference between ion selective membranes. As a kind of salinity-gradient power generation, this technology is a salinity gradient power system that is applied to flow-electrode. Such a system has many advantages. The capacitive salinity-gradient power system based on flow-electrode is economical because it needs only one pair of ion exchange membranes. Moreover, the resulting power cost is low or than pressure-retarded osmosis and reverse electrodialysis. In addition, it is environmentally friendly process because there is no chemical waste.

In this study, a salinity-gradient power system based on flow-electrode capacitive deionization (FCDi) concept was set-up. It was optimized with regard to concentration of the NaCl solution and flow rates of the

flow-electrode and feed water, resulting in the maximum power. When the flow rates of flow-electrode in 3.5 wt% NaCl solution and distilled water as feed water were 25 and 3 mL/min, respectively, the maximum continuously power was 0.28 W per unit area. In addition, it was confirmed that long-term operation can produce electrical power (0.22 W/m²). Electrochemical impedance spectroscopy was also performed to analyze the electrochemical properties including capacitance and resistance of the flow-electrode in either static or flow state. An equivalent circuit was constructed from a Nyquist diagram as well.

Therefore, the system of capacitive salinity-gradient power based on FCDi has the potential to be a new technology to harvest concentrated energy with an environmentally friendly and sustainable method.

I. 서 론

전 세계적 인 인구증가와 지속적인 경제발전으로 인해 에너지 소비량은 증가하는 추세이다. 특히 개발도상국의 빠른 경제성장에 따른 에너지 수요는 계속해서 증가하고 있으며 적정수준의 에너지를 공급하지 못하고 있는 개발도상국의 24억 인구가 선진국의 절반수준의 에너지를 소비하기 위해서는 현재의 2배 에너지가 필요하다. 하지만 현재 주 에너지 원인 화석연료는 비재생 자원으로서 매장량에 한계가 있다. 2008년 기준으로 석유는 가채 년 수 40년, 천연가스 60년, 석탄 200년으로 추산되며 특히 석유는 2020년 석유 생산 정점(Peak Oil)에 도달하면서 생산량이 급격히 감소되어 유류가격이 급등 할 것으로 예상된다[1]. 또한 화석연료는 연소 시 발생하는 이산화탄소 등의 온실가스(Greenhouse Gases)는 지구온난화 및 생태계 파괴 등 많은 영향을 준다. 이러한 화석연료의 문제점으로 인해 온실가스 배출이 없어 청정에너지임과 동시에 지속가능하고 재생 가능한 에너지원인 재생에너지에 대한 필요성이 점차 강조되고 있다.

재생에너지는 햇빛, 바람, 강수, 바다, 지열, 생물유기체 등을 포함하는 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 에너지로서 태양열, 태양광발전, 풍력, 수력, 해양에너지, 지열, 바이오매스 및 폐기물에너지로 구분된다. 그 중에도 해양에너지(ocean energy)는 파력(wave power), 조력(tidal power), 염도차, 온도차 등을 이용하여 발전하는 형태로 활발한 연구가 진행되고 있다.

최근에 신재생에너지 기술로서 주목받고 있는 해수와 담수의 염분차를 이용한 발전(salinity gradient power)기술은 다른 신재생에너지에 비해 개발 초기 단계이다. 무한한 해수자원의 이용은 고갈될 염려가 없고 연속생산이 가능하며, 온실가스 배출이 없는 무공해 공정으로 친환경적이며 경제적이다. 또한 기후와 시간적 제약이 큰 태양광 및 풍력과는 달리 염분차 발전 기술은 에너지 생산을 위한 시간적 제약이 적고 예측 가능하며 부지를 효율적으로 사용할 수 있다는 장점이 있다.

네덜란드의 REDSTACK, Wetsus, 노르웨이의 Statkraft, 일본의 FUJIFILM,

독일의 SIMENS, 한국의 한국에너지기술연구원, 광주과학기술원 등 다양한 분야의 세계 여러 국가의 연구소, 기업들이 염분차 발전 통합 네트워크 (INES, Integrated Network for Energy from Salinity gradient power)를 만들어 발전에 힘쓰고 있다.

이러한 친환경적이고 부지이용에 효율적인 염분차 발전 기술이 최근 한국에서도 연구가 시작 중에 있으며 세계적으로 기술개발 초기단계인 만큼 한국지형에 맞는 원천기술 개발이 필요하다.

II. 이론적 배경

1. 염분차 발전의 종류

1.1 역전기투석법(Reverse Electrodialysis)

역전기투석법(reverse electrodialysis, 이하 RED로 표기)이란 해수와 담수의 염분차를 이용한 발전 중 하나로써, 일반적으로 담수화 공정에 이용되는 전기투석법(electrodialysis)의 역과정을 거치면서 발전하는 기술이다.

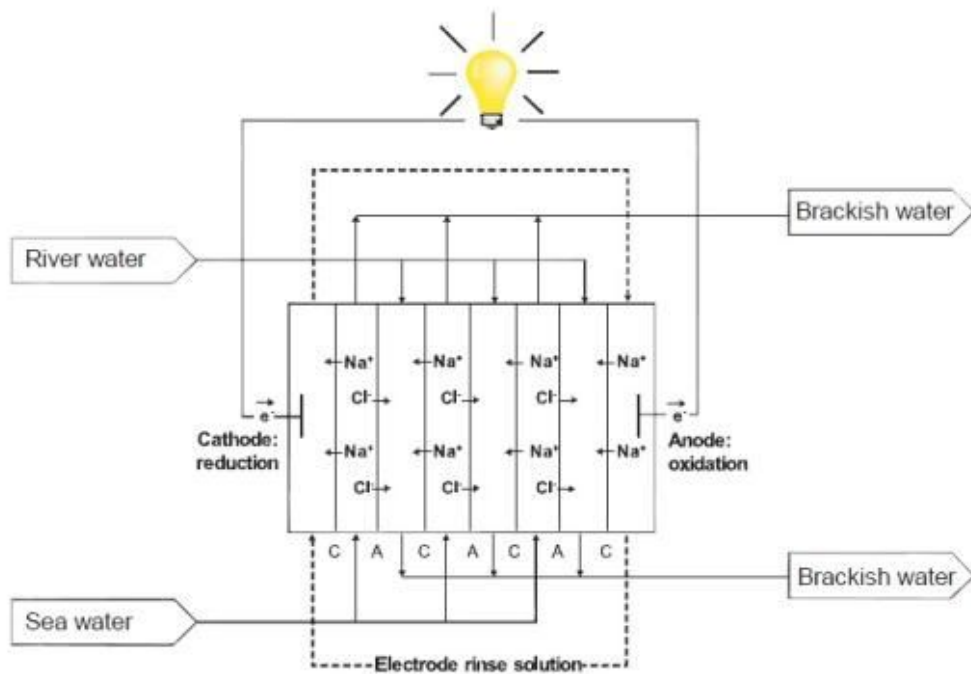


Fig. 1. A schematic representations of the Reverse Electrodialysis

그림 1과 같이 전극 내부에 양이온 교환막(cation exchange membrane)과 음이온 교환막(anion exchange membrane)이 교대로 위치하여 해수와 담수가 이온 교환막 사이로 엇갈려 흐르면서 소듐(Na⁺)이온은 양이온 교환막으로 염소(Cl⁻)이온은 음이온 교환막으로 이동하면서 전위차가 발생하게 된다. 이러한

전위차에 의해 양 전극표면에 산화환원반응이 일어나 전자가 이동하면서 전기에너지를 발생시키는 원리이다.

RED의 개념은 1954년에 Pattle에 의해 제안되었고 Weinstein과 Leitz에 의해 실험적으로 검증되었다. 1980년 Lacey는 역전기투석법의 주요 성능지표로서 전력밀도(power density)를 제안하였다. 그는 전력밀도(W/m^2)를 이온교환막 유효면적당(m^2)의 전력(W)으로 정의하고 이의 이론적 모델을 제시하였다. 최근 Vermaas 그룹은 셀의 길이와 이온교환막의 저항 감소가 전력밀도 개선에 효과적이라는 연구결과를 발표하기도 하였다. 또한 그동안의 연구보고에 따르면, 이온교환막의 종류, 스페이서 두께, 전극 시스템 및 해수와 담수의 유입유량 등이 전력밀도에 영향을 미치는 중요한 변수로 생각되어 지고 있다[2].

RED는 현재 유럽을 중심으로 활발한 연구가 진행 중이다. 특히 네덜란드의 급수기술연구기관인 Wetsus(dutch center for sustainable water technology)에서 20W 전력을 만들 수 있는 시제품이 개발되었다. 이를 바탕으로 역전기투석 전문업체인 REDSTACK 회사가 설립되었으며 발전용 RED의 상업화에 앞장서고 있다. 최근 Wetsus에서는 5kW급 발전을 목표로 RED발전의 시범플랜트 건설 계획을 발표하기도 하였다[5].

하지만 이러한 발전용 RED을 상업화하기에는 현재 상용화된 이온교환막으로는 한계를 가진다. 이온교환막의 저항은 출력밀도와 밀접한 관련이 있고 이러한 막 저항은 막 두께와 비례하기 때문이다. 상용화된 이온교환막 두께는 100~200 μm 이상의 두꺼운 막으로 저항이 높다. 또한 RED는 다량의 이온교환막이 적용되는 공정이기 때문에 값비싼 상용 이온교환막으로는 경제성을 맞출 수 없다는 단점이 있다.

1.2 압력지연삼투법(Pressuer-Retarded Osmosis)

압력지연삼투법(pressure retarded osmosis, PRO)은 해수와 담수의 삼투압 차이를 이용하여 전기를 생산하는 방식이다. 이온의 이동으로 양전극에서 산화환원반응을 이용한 RED에 비해 PRO는 염분농도 차에 의해 반투과성막을 통해 형성된 삼투압(osmotic pressure)을 이용하여 터빈을 가동시킴으로서 에너지를 만든다.

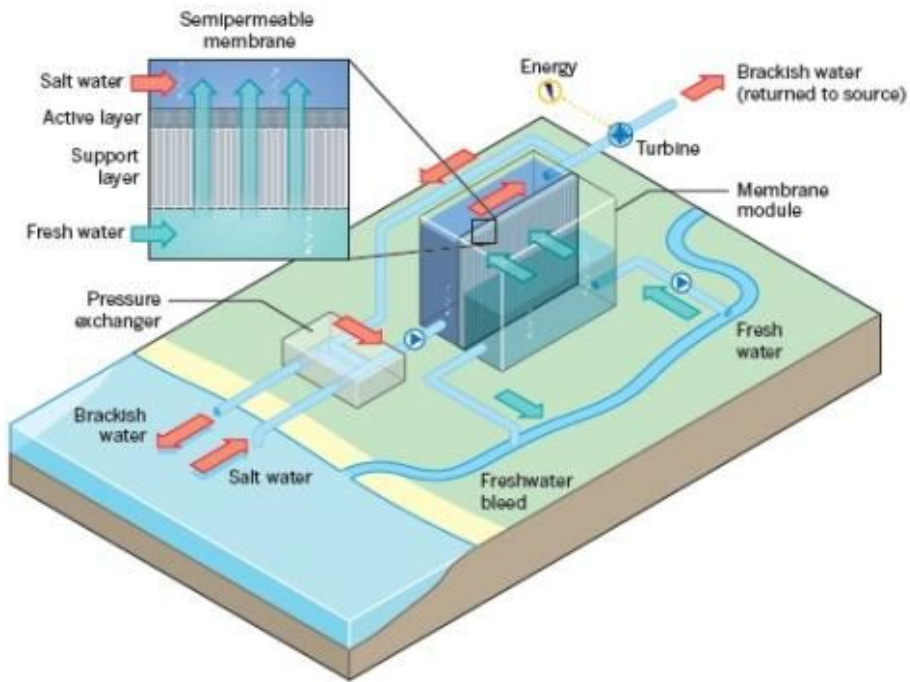


Fig. 2. A schematic of a pressure-retarded osmosis (PRO) power plant

이온교환막을 이용하는 RED와 달리 PRO는 물은 통과하고 이온은 통과하지 못하는 반투과성 막에 의해 발생하는 삼투압의 차이로 발전하는 시스템이다. 자세하게 그림 2와 같이 반투과성 막을 통해 낮은 농도의 담수에서부터 높은 농도의 해수로 물이 확산되면서 해수부분에 증가된 압력으로 만들어진 유속으로 수압식 터빈을 돌려 에너지를 생산하는 원리이다.

PRO발전의 개념은 1976년 이스라엘의 Sidney Loeb교수에 의해 제시되었다.

그리고 Loeb교수는 PRO시스템에서 유체의 유동과 압력을 예측할 수 있는 이론을 정의하였다. 그에 따르면, 반투과성 막 내에 투과상수(permeability constant)는 다른 두 용액이 존재할 때 하나는 수압(hydrostatic pressure)을 추진력으로 다른 하나는 삼투압을 추진력으로 한다. RED과 같이 PRO발전도 전력밀도(W/m^2)는 단위면적(m^2)당 전력(W)으로 표현한다. 2009년 Statkraft 사에 의해 세계최초로 노르웨이에 시험플랜트가 건설되면서 이와 관련된 연구도 활발히 진행 중이다. PRO발전은 염분차를 이용한 다른 발전들에 비해 에너지 회수율 및 전력밀도가 높고 온실가스 및 2차 산업폐기물 배출이 낮아 친환경적인 발전 시스템이라는 장점을 가진다[7].

이러한 PRO 공정 시에 막을 통해 물이 이동할 때 반투과성막 내부에 이온이 농축되어 발생하는 농도분극(concentration polarization) 현상에 의해 전력밀도를 감소시킨다. 농도분극 현상에는 내부농도분극(internal concentration polarization)과 활성층(active layer)에서 발생하는 외부농도분극(external concentration polarization)으로 나눈다. 내부농도분극은 지지층(porous support) 내부에서 이온이 축적되어 막 사이의 삼투압을 감소시켜 분극층이 발생한다. 외부농도분극은 저농도 용액이 막을 통과할 때 고농도 용액이 회석되어 삼투압을 차이가 감소하고 구동력이 낮아져 투과도가 줄어들게 된다. 농도분극에 의한 투과도가 감소되면 그에 따라 전력밀도의 감소된다[7]. 이러한 농도분극을 해결할 수 있는 연구가 필요하다. 그리고 PRO 공정 전 터빈에 공급되는 유입수의 전처리 과정에 에너지 소모가 많아 경제성을 확보하기 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 전처리를 포함한 전체 공정의 최적화가 필요하다.

2. 축전식 탈염 기술

2.1 축전식 탈염(Capacitive Deionization)공정의 발전

축전식 탈염(capacitive deionization, CDI) 기술은 정전기적 인력을 이용하여 하전 된 전극의 표면에 이온들의 흡착과 탈착의 과정을 거치면서 이온을 제거하는 단순한 기술이다.

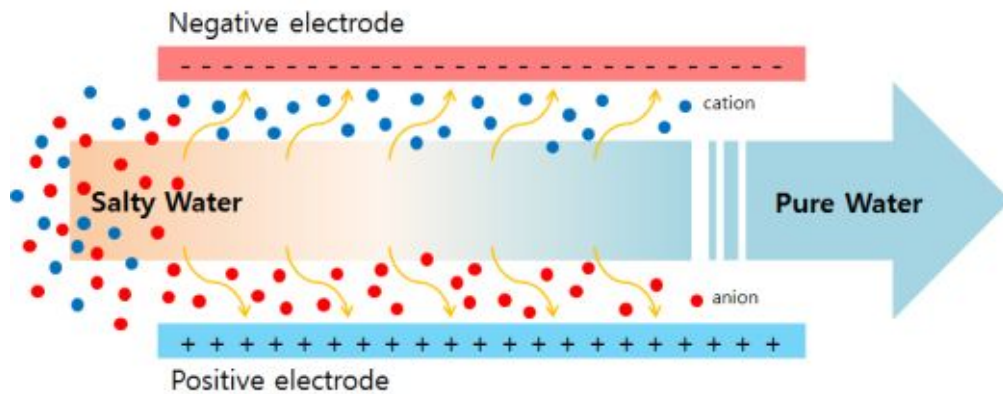


Fig. 3. A schematic representations of the CDI process

그림 3에서 보는 것과 같이 비표면적이 넓은 다공성 활성탄소 전극에 물 분해를 일으킬 수 있는 과전위 이내의 전하를 인가시켜준다. 일시적으로 하전 된 두 전극에 각각 전기 이중층(electrical double layer)을 형성하며 흡착되어 용액속의 이온이 제거된다. 전극 표면에 흡착된 이온들은 전극을 단락(short) 시키거나 역전위를 걸어주어 탈착과정을 거친다. 이러한 축전식 탈염 공정은 그림 4와 같이 크게 3단계로 나눈다. Step 1, 전극에 전위를 인가했을 때 이온이 반대전하를 갖는 전극에 흡착되어 고정되는 단계이고 Step 2, 역전위를 인가해 전극에서 이온들이 탈착하여 Step 3 단계를 통해 배출된다[11].

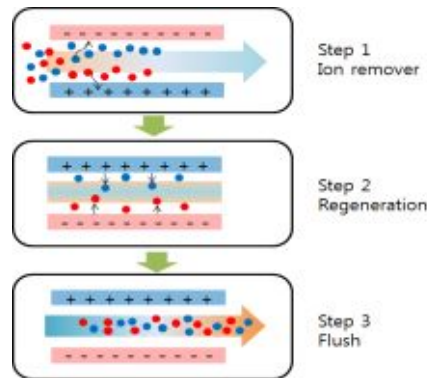


Fig. 4 Three step of the CDI process

다공성 탄소전극을 이용한 수처리 기술인 CDI는 1960년대 중반 관심을 받기 시작했고, 물의 전기화학적 탈염기술(electrochemical demineralization) 또는 전기흡착 공정(electrodesorption process) 등으로 알려졌다. 초기 CDI는 개발 단계에서는 양이온, 음이온 선택성 전극들에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 축전식 메커니즘을 바탕으로 한 탈염공정에 대한 수학적 이론은 1967년 Murphy와 Caudle에 의해 확립되었다. 현재의 CDI의 실질적 이온 흡착 메커니즘인 전기이중층의 적용은 1970년대 Johnson에 의해 제시되었다[9].

다른 탈염, 담수화 공정에 비해 공정 방식이 간단하고 에너지 소비량이 월등이 낮아 경제적인 시스템이다. 그리고 전극 재생 시에 화학 약품 및 오염물질을 사용하지 않아 2차 폐기물이 없는 친환경적인 시스템으로 각광받고 있다.

하지만 다공성 탄소전극의 낮은 전하효율로 많은 양의 이온을 흡착하지 못하고 고효율 탄소전극의 개발로 에너지 비용이 높아져 CDI만의 개발에 한계가 있다. Andelmann은 CDI의 두 전극에 이온 교환막(ion exchange membrane)을 적용한 MCDI(membrane capacitive deionization)를 제시했다. 하전된 두 전극 사이에 양이온 교환막과 음이온 교환막을 위치시켜 동일이온(co-ion)은 배제시키고 반대이온(counter ion)을 선택적으로 통과시켜 탈염을 돕는다. 기존의 CDI의 탈염효율과 비교한 결과 50~90%까지 향상된 결과를 얻었다. 이러한 이온교환막이 적용된 MCDI는 효율은 향상시킬 수 있지만 이온교환막과 전극의 접촉저항을 높여 탈염공정에 영향을 줄 수 있다[5].

2.2 FCDi(Flow-electrode Capacitive Deionization) 시스템

기존의 축전식 탈염방식인 CDI의 공정 방식을 기반으로 FCDi(flow-electrode capacitive deionization) 탈염 공정은 고정된 다공성 탄소전극 대신에 800 μm 사이즈의 활성탄 파우더(activated carbon powder)로 제작된 흐름전극(flow-electrode)이 적용된 공정이다. [그림 5]

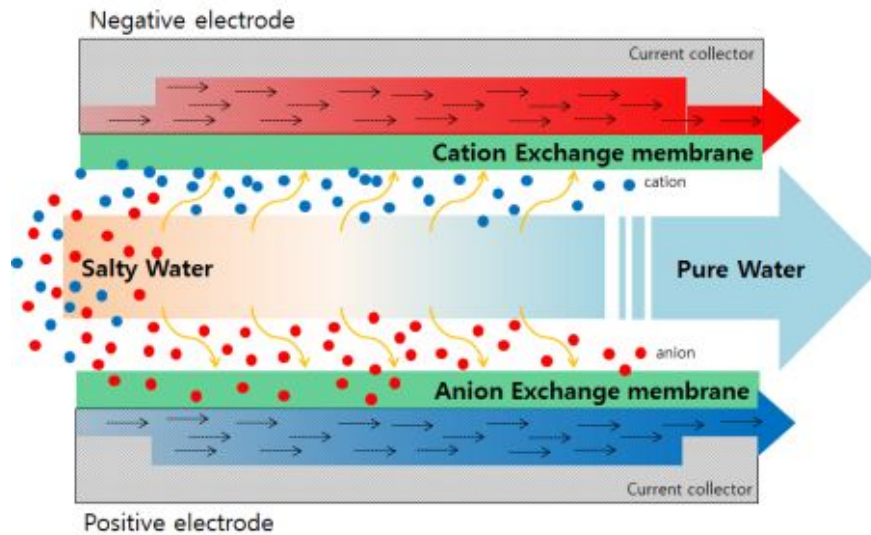


Fig. 5. A schematic representations of the FCDi process

이러한 유동전극의 적용은 고정된 전극에 비해 높은 비표면적(specific area)를 가지고 있어 이온의 흡착 작용 면적을 높여준다. 이온의 흡착, 탈착 및 배출공정이 주기적으로 필요한 CDI 공정과 달리 흐름전극은 무한한 흡착용량을 부여하고 반복되는 이온의 탈착 과정 없이 연속적으로 탈염 공정이 가능하다. 기존의 축전식 탈염공정에 비해 보다 많은 양을 지속적으로 처리 가능하다. 흡착된 이온들은 다공성 활성탄 입자에 전기적 이중층 형태로 저장되고 포화 흡착 된 흐름전극은 CDI와 같이 두 전극의 단락(short) 또는 역전위를 걸어주어 쉽게 재생할 수 있다[9].

2.2.1 전극의 전기화학 반응

전기화학이란 전기적인 현상과 전자의 이동을 수반하는 화학의 중복되는 학문으로 전지, 전기분해, 화학현상에 대한 전기적 해석을 다루는 분야이다. 전극과 전해질 그리고 그 사이에 발생하는 이온의 이동 즉, 전자의 이동에 의해 대부분 발생된다. 전기화학반응이 일어나는 전기화학 셀(electrochemical cell)은 최소한 두 개의 전극이 담겨진 전해질 용액으로 이루어진다. 전기화학 셀 내부에 전해질 용액에 의해 환원반응이 일어나는 전극을 환원전극(cathode), 산화반응이 일어나는 전극을 산화전극(anode)라 한다. 양극에서 산화반응이 일어나고 전자를 내어 놓으면 음극에서 전자는 받아 환원반응이 일어나면서 전자의 흐름이 생기고 전극에 연결된 도선을 타고 전류가 형성된다. 따라서 전기적인 전위차에 의해 전원공급이 없는 외부도선에서도 전류가 흐른다. 두 전극의 전위차는 간단히 전지의 포텐셜(cell potential) 또는 전압이라 한다. 각 전극의 포텐셜의 절대값은 켈 수 없으며 전해질 용액을 기준으로 그보다 높거나 낮은 어떤 전위값만 갖는다. 이러한 전기화학 셀에서 전극은 적절한 전위차를 가지고 있어야하며 이를 통해 이온의 이동을 최대화하고 페러데이 반응 등의 부생 반응은 최소화 할 수 있다[13].

전극에서 발생하는 페러데이 반응은 전극물질과 전해질 혹은 유입수의 계면에서 발생 전자 전하에 의한 페러데이 반응(faradaic reaction)과 이온 전하에 의한 비 페러데이 효과(non-faradaic reaction) 등을 지칭한다. 다시 말해 이온이 반응하여 전극표면에서 용액속의 화학종으로 이동하는 반응이 페러데이 반응이고 전극표면에 머물며 전기적 이중층의 전하가 증가하는 반응을 비 페러데이 반응이라고 한다[9].

그림 6과 같이 전극표면에 수반되는 비 페러데이반응은 전기적 이중층을 형성하며 전극표면에 흡착되는 전기이중층 모델(a)과 이온의 이동도(b), 활성탄이 가지고 있는 고유의 작용기에 의한 이온의 이동(c)이 있다. 또한 함께 수반되는 페러데이 반응은 전해질 이온 없이 수소이온은 화학적으로 결합하는 활성탄 자체의 산화환원 반응(d)과 과전위에 의한 물의 전기분해(e), 인가된 전위를 통한 전극계면에서의 산소환원반응(f)이 있다[12].

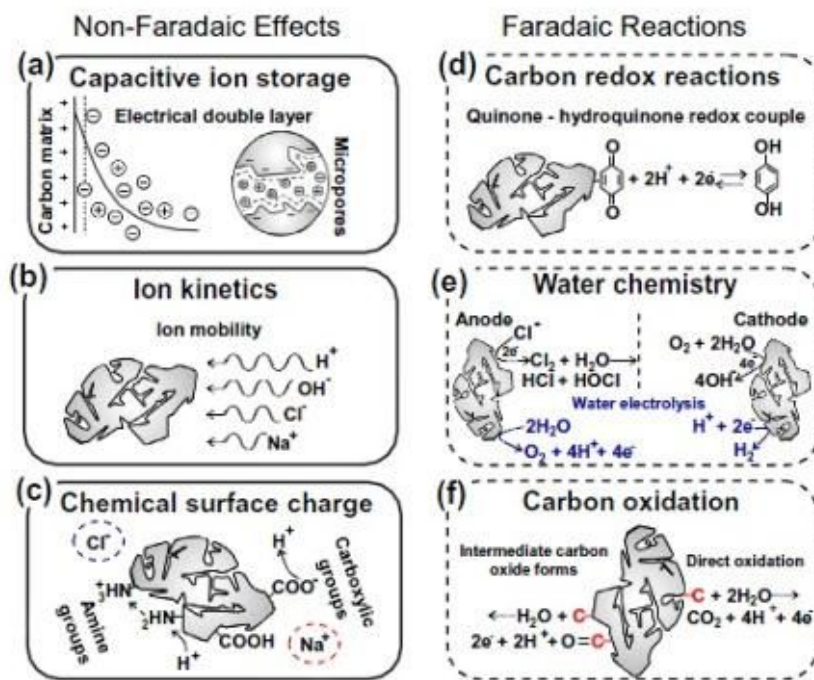


Fig. 6. Overview of important electrochemical reactions and processes in carbon-electrode

전기화학 셀의 축전 용량 및 이온의 이동현상 관점에서 전극에 영항의 미치는 반응은 비 패러데이 반응이라 할 수 있다. 이러한 비 패러데이 반응에서 전극표면과 이온의 전기흡착 이론인 전기이중층(electrical double layer) 모델이 있다.

전극의 표면엔 전기적으로 중성을 유지하기 위해 전극표면의 전하와 전기적인 인력이 작용하는 반대의 이온들로 이루어진 전기이중층을 그림7과 같이 형성한다. 이렇게 형성되는 전기이중층에서의 전하분포는 경계면 양쪽에 생기는 전하의 크기는 서로 같고 부호가 반대라는 모델을 1897년 Helmholtz가 제시했다. 이 모델에서의 + 전하와 - 전하는 서로 마주보고 두 층 사이의 전기 퍼텐셜은 한 층에서 다른 층으로 가는 거리에 따라 직선으로 변한다. 간단하게 해석이 가능한 Helmholtz 모델은 실제 상태와는 차이가 있다. 이 후 Gouy와 Chapman에 의해 1910년과 1913년에 전극의 반대전하 일부가 표면에서

떨어지며 내부로 확산되는 새로운 전기이중층 모델을 발표했다. 이를 확산된 전기이중층(diffuse double layer) 모델이라 명명했다. 그러나 실제 이온은 매질내에 수화된 상태로 존재하기 때문에 이온반지름보다 더 가까이 전극표면에 접근할 수 없다. 이러한 한계를 극복하기 위해 1926년에 Stern은 전극표면으로부터 수화된 이온반경만큼 떨어진 층(Stern면)과 내부로 확산된 확산이중층으로 이루어진 새로운 전기이중층 모델을 제시했다. Stern면 안에선 Helmholtz 모델과 같이 반대이온들이 강하게 결합되고 그 밖에서는 Gouy-Chapman 모델과 같이 분산된다. Stern면 내부에선 Helmholtz 모델의 해석과 같이 전기 퍼텐셜이 급격히 감소하고 확산층에서는 Gouy-Chapman 모델과 같이 Boltzmann 분포에 따라 서서히 감소한다는 수학적 접근을 할 수 있다[14,15]. [그림 7]

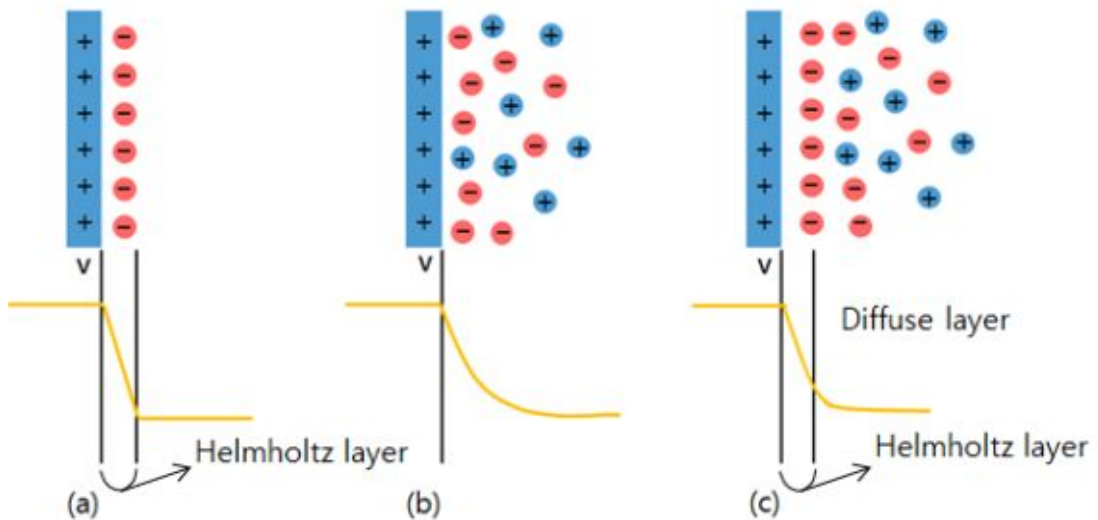


Fig. 7. Electrical double layer models and electrical potential for each model. (a) Helmholtz model (b) Gouy-Chapman(Diffuse double layer) model (c) Stern model

2.2.2 이온교환막

이온교환막은 용액 중에 양이온, 음이온을 분리하는 이온선택성막으로 해수담수화, 이온성 폐수처리공정, 혈액투석, 막을 이용한 발전 공정 등 많은 산업에 분리막 공정으로 적용된다. 이온교환막은 1890년 Oswald가 이온선택성을 가진 분리막을 발견하고 1930년 Donnan에 의해 이온교환막에 투과현상인 Donnan exclusion 현상을 증명했다. 초기 고분자 이온교환막은 전기저항과 이온선택성 면에서 상업적 이용의 한계를 안고 있었지만 1940년대 말에 Ionic Inc의 Juda와 McRae, Rohm and Hass Co의 Winger 등에 의해 저 저항, 고 선택성의 이온교환막이 개발되면서 이온교환막 공정은 이온성물질의 탈염,농축을 위한 핵심 분리기술로 발전하게 되었다. 초기의 상업용 이온교환막은 탈염에 활용되도록 전기저항, 막의 기계적강도, 선택성을 향상시키는데 초점을 맞추었지만 1980년대에 진입하면서 기존의 단순한 탈염을 넘어서 특정 이온의 선택성을 가진 이온교환막 개발에 중점을 두고 있다[5].

일반적으로 이온교환막은 높은 선택성, 낮은 전기저항, 내구성, 고강도, 높은 화학적 안정성이 필요하다. 작용기에 의해 막이 구분되는데 양이온교환막은 양이온과 선택적으로 투과시키며 $-\text{SO}_3^-$, COO^- , PO_3^{2-} , $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ 등 음전하 작용기를 가지고 음이온교환막은 $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$ 등의 양이온 작용기를 가지고 있어 음이온을 선택적으로 투과시킨다[5].

이온교환막에 있어 이온이동 현상에 기초가 되는 Donnan 평형이 있다. Donnan 평형은 이온을 포함한 용액이 분리막에 의해 격리되어 있을 때, 특정 이온은 막을 통과하지 못하고 선택적으로 투과성이 있는 이온에 의해 격리된 용액 사이에 이온 평형을 이루는 현상이다. Donnan 평형을 이룰 때 막의 이동이 불가능한 특정 이온에 의한 전기화학 포텐셜 차이를 맞춰주기 위해 이동 가능한 이온들은 전기화학 포텐셜이 평형을 이룰 때까지 계속해서 이동한다. 이렇게 평형을 이루기 위해 이온이 이동하는 과정에서 투과 가능한 이온에 의해 전기화학 포텐셜이 형성된다. Donnan 포텐셜 즉 전기화학 포텐셜은 확산 가능한

이온에 의해 생기는 전위차 이므로 diffusion 포텐셜로도 정의된다.

이러한 이온교환막의 성능을 파악할 수 있는 특성으로는 막의 전기저항, 선택성(이동수), 수분함량 등이 있다.

이온 이동의 추진력을 전위차로 이용하는 이온교환막은 전기저항이 낮을수록 좋다. 막의 전기저항은 이온교환막의 기능기와 이온교환양에 따라 달라질 수 있으며 막을 이루는 중합체의 가교도에 큰 영향을 받는다. 가교도를 낮추면 막의 전기저항이 낮아지나 느슨해진 이온교환막의 구조에 의해 이온의 선택성이 감소하게 되어 성능이 떨어진다. 따라서 이온교환막의 전기저항은 막의 선택성에 영향을 주지 않는 범위 내에서 조절되어야 한다. 이온교환막의 선택성이란 이온교환막이 작용기와 같은 이온은 배제시키고 반대이온을 얼마나 잘 이동시키는 지를 나타내는 것으로 이온교환막의 성능과 관련된 중요한 인자이다. 이온교환막의 작용기의 농도가 낮아지면 선택성도 낮아지게 된다. 또한 가교도를 줄일 경우에도 작용기 사이가 멀어져 동일 이온을 배제할 수 있는 정전기적 반발력이 미치지 못해 선택성을 감소한다. 이러한 이온교환막 특성인자들은 막이 사용되는 공정에 따라 다르게 적용된다.

해수의 담수화, 이온성 폐기물 처리 등과 같이 이온의 제거 측면의 공정에서는 막의 이온선택성이 중요하고 염분차를 이용한 발전 측면에서는 막을 통한 이온의 이동이 발전에 직접적이 영향을 주기 때문에 막의 전기저항을 낮추는 것이 중요하다.

Table 1. Characteristics of ion-exchange membrane used in this study

		CMX	AMX
Type		Strongly acidic cation Permeable	Strongly basic anion Permeable
		High mechanical strength	High mechanical strength
		Na form	Cl form
Electric resistance		2.5 - 3.5	2.5 - 3.5
Transport Number	Total Cation or Anion	0.98<	0.98<
	Na ⁺ + K ⁺	0.70	0.02>
	Ca ⁺ + Mg ⁺	0.28	
	Cl ⁻	0.02>	0.98<
	SO ₄ ⁻		
Water Content		0.25 - 0.30	0.25 - 0.30
Ion Exchange Capacity		1.5 - 1.8	1.4 - 1.7
Thickness		0.17 - 0.19	0.16 - 0.18
Burst Strength		5 - 6	4.5 - 5.5

2.2.2 흐름전극의 전해질

전해질 속에 포함된 이온들의 이동에 의해 전류를 통하는 매체이다. 전해질은 이온결합 화합물이거나 용매(물)와 반응하여 양이온, 음이온을 만드는 산 염기 등의 공유결합 화합물이다. 전해질 용액 속에 양이온과 음이온이 공존하며 용액 내부에 전기적 중성을 유지하고 있다.

$$N_+z_+ = -N_-z_- \quad (1)$$

식 (1)은 전해질의 단위 부피 속 양이온, 음이온 개수가 각각 N_+ , N_- 로 나타낼 때 그에 해당하는 전하 z_+ , z_- 를 곱한 것은 크기는 같고 부호가 반대임을 보여준다. 용액속의 전기적 중성은 용액의 모든 부분에서 성립하는데 다만, 전극의 근처엔 전기이중층에 의해 양전하와 음전하가 분리되는 공간전하가 발생한다. 이러한 전기이중층도 Helmholtz층과 확산층의 전기량의 총합은 전기적 중성을 이룬다. 전해질로 채워진 셀 내부에 전류를 공급하여 줄 때 전극과 전해질 사이의 화학 반응 과정을 Michael Faraday가 1833년에 성립하였다. Faraday 법칙은 동일한 전해질 하에서 전극과 전해질 경계에서 전류에 의해 전해되는 화학변화의 양은 전극을 통해 흐르는 전기량(전류×시간)에 비례한다. 또한 서로 다른 전해질이 동일한 전기량으로 일어나는 화학변화의 양은 동일한 화학 당량수에 비례한다. 이러한 Faraday 법칙은 전해 반응에 의한 효과를 정량적 화학법칙으로 정립한 것이다. Faraday는 물질 1당량을 전기분해 하는데 96.485쿨롱(C)의 전하량이 소모된다고 실험적으로 증명하였고 이를 1 Faraday라고 명명했다. Faraday 상수는 전해질 용액에 전해 반응 중 전하량과 생성되거나 소모된 양과의 관계를 나타낸다[13].

전해질의 전도도는 전해질의 종류와 농도, 온도 등에 따라 달라진다. 전해질 용액에 전기장을 가해주었을 때 이온이 받는 힘은 다음 식 (2)와 같이 표현된다.

$$F = z_+eE \quad (2)$$

여기서 z_i 는 원자가(valence), e 는 단위 전하의 전하량(1.602×10^{-19} C)이고 E 는 전기장(electric field)의 세기 (V/m)를 나타낸다. 이 식을 통해 전기장 하에서 이온이 받는 힘은 전기장의 세기와 비례관계를 알 수 있다. 이 힘에 의해 양이온은 환원전극으로 가는 가속력을 얻고, 음이온은 산화전극으로 가는 가속력을 얻는다. 전기장의 세기가 일정하게 유지되면 이온들은 전해질 내에 이동하게 되는데 이때 이온 주변의 물분자에 의해 항력을 받게 된다. 이렇듯 전기장에 의한 가속력과 물분자에 의한 항력이 반대방향으로 작용하여 균형을 이루며 이온은 일정한 속도로 이동하게 된다.

$$u_i = \frac{V_i}{E} \quad (3)$$

식 (3)은 전기장의 세기가 1 V/m 인 조건에서 이온의 이동 속도(u)를 이온의 이동도(mobility : $10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$)라 정의하며 각 이온에 따라 각각의 특성 값을 지닌다.

Table 2. Ionic mobility in water at 298 K,
($u_i, 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$)

Cation	Mobility	Anion	Mobility
H^+	36.23	OH^-	20.64
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	Br^-	8.09

이온의 이동속도는 전하가 전달되는 속도와 비례하기 때문에 용액의 점도와 이온의 크기가 클수록 전도도가 감소된다.

전해질 내에 이온의 이동도를 측정하는 것은 많은 어려움을 가지므로 전기전도도를 통해 간접적인 방법으로 이온의 이동도를 구할 수 있다.

촉전식 시스템에 적합한 전해질로는 넓은 전압 범위에서 전기화학적으로 안정하고, 염의 용해도가 커서 축전 상수가 크고, 전도도가 크며, 전극과의 접촉이 좋고 전극의 기공에서 쉽게 전기이중층을 형성할 수 있어야 한다. 이러한

전해질의 평가 요소는 용매의 유전율과 점도, 전기화학적 안정성, 열적 안정성 등 용매의 물리화학적 성질과 전해질 이온의 전기화학적 안정성과 이온 크기 등과 같은 용질의 물리화학적 성질로 나누어서 볼 수 있다. 일반적으로 전해질로 수계 전해질이 많이 이용되고 있지만 물에 녹지 않는 유기물질을 반응시킬 때, 높은 전위를 가해야 할 때 비수계 전해질을 이용하고 있다. 수계 전해질 대비 비수계 전해질은 전기화학적 안정성이 높고 고전압 특성을 구현할 수 있어 고에너지 밀도를 요구하는 에너지 저장장치에 적용이 가능하다. 보편적으로 적용되는 비수계 전해질로는 PC(propylene carbonate), EC(ethylene carbonate), ACN(acetonitrile) 등의 용매를 단독 또는 혼합으로 사용 한다. 한편 이러한 비수계 전해질의 단점은 대체로 물보다 유전율이 낮아 이온을 잘 녹이지 못하므로 전도성이 좋은 용액을 만드는데 한계가 있다[16].

Table 3. General characteristics of ionic liquids

A salt	Cation and or anion quite large
Freezing point	Point Preferably below 100°C
Liquidus range	range Often > 200°C
Thermal stability	Usually high
Viscosity	Normally < 100 cP, workable
Dielectric constant	Implied < 30
Polarity	Moderate
Specific conductivity	Usually < 10 mScm ⁻¹ , “Good”
Molar conductivity	< 10 Scm ² mol ⁻¹
Electrochemical window	> 2V, even 4.5 V
Solvent and/or catalyst	Excellent for many organic reactions
Vapor pressure	Usually negligible

3. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석

전기화학적 임피던스 분석법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 전기화학소자 및 시스템에 교류전위를 인가하고 이때 검출되는 교류전류로부터 복소저항인 임피던스 (impedance)를 측정하는 전기화학적 분석법이다. 전기화학 임피던스 이론은 전도도가 매우 낮아서 기존의 DC측정법으로는 측정 할 수 없는 반응을 측정하는데 매우 효과적이고, 그림 8과 같이 주로 인가된 AC전위와 셀을 통해 나오는 전류를 측정하여 신호로 나타낸다 .

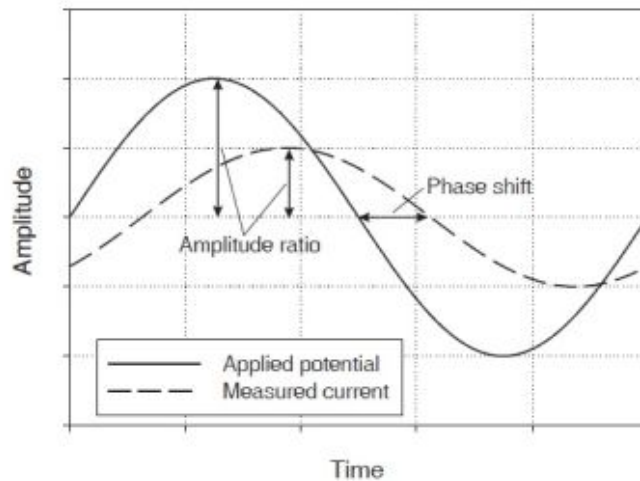


Fig. 8. Example of an impedance measurement

다른 전기화학분석 기법에 비해 측정 대상에 인가되는 교류전위의 진폭이 적어, 전기화학적 측정 과정에 의한 측정 시스템의 물성 변화를 최소화할 수 있는 기법이라는 특징을 가진다. 또한, 임피던스가 실수부와 허수부로 구성되며, 넓은 주파수 범위에 걸쳐 측정되므로 다양한 시간 범위의 전기화학적 특성을 평가할 수 있는 장점을 가진다[17].

임피던스 측정 결과는 일반적으로 임피던스의 실수부 (Z_{re})를 x축으로 허수부 (Z_{im})를 y축으로 하여 나이퀴스트 도식법(nyquist plot)으로 나타 내어 진다. 저항의 특성을 가지는 전기화학시스템의 경우 중첩된 반원의 형태가 관찰된다.

이때 x축과의 고주파수 절편으로부터 단순 저항을, 저주파수 절편으로부터 전체 저항을 쉽게 구할 수 있으며, 또한 중첩된 반원 형태를 분석함으로써 전기화학적 반응 매커니즘에 대한 정보를 파악할 수 있으므로, 저항 성분 분석에 유용하게 활용될 수 있다. 하지만 캐패시터적인 특성을 가지는 전기화학시스템 (capacitive electrochemical system)의 경우 그림 9와 같이 주파수가 감소함에 따라 임피던스의 허수부가 음으로 급격히 증가하므로, 나이키스트 도식법에서 주파수가 감소함에 따라 기울기가 점차 증가하여 선형을 나타낸다. 이에 따라 저항 성분의 평가와 중요한 요소인 캐패시턴스 및 주파수 특성이 파악에 어려움이 있다. 캐패시터적 전기화학시스템이 단순한 등가회로 (equivalent circuit)로 표시될 수 있다[17]. 하지만 축전식 염분차 발전에 사용되는 물질들은 활성탄의 입자 크기, 분포도, 흐름전극의 밀도 등 구조적으로 일정하지 않아 등가회로 구성이 까다롭다. 그럼에도 이러한 등가회로는 캐패시턴스와 저항간의 물리적, 화학적 과정을 나타내는 요소로서 나이키스트 도식법만으로 해석이 어려운 축전식 염분차 발전 시스템 특성 해석에 중요한 요소이다. 따라서 기존의 슈퍼캐패시터, CDI의 등가회로를 바탕으로 적합한 등가회로를 구성할 필요성이 있다.

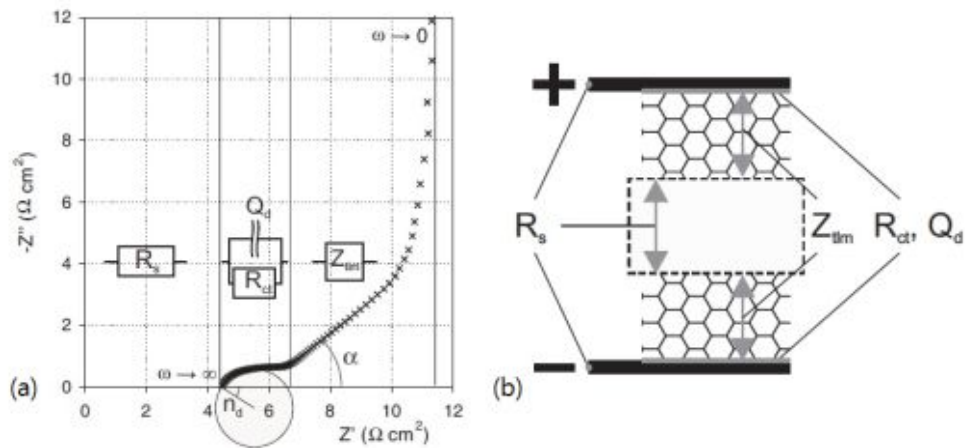


Fig. 9. (a) Nyquist plot of a typical EIS measurement showing imaginary impedance $-Z''$ versus real impedance Z'
 (b) Link of the characterized electrochemical elements as represented in figure (a)

4. 흐름전극 기반 축전식 염분차 발전

본 연구는 흐름전극을 이용한 축전식 탈염기술인 FCDi system을 염분차 발전에 적용하였다. 기존 염분차 발전인 역전기투석 공정은 상당한 양의 이온교환막이 공정 적용된다. 이때 사용되는 상용 이온 교환막의 100 μ m 이상의 두께와 높은 가격이 문제가 된다. 역전기투석 방식의 발전기의 발전 단가는 이온교환막의 단위 면적당 단가에 의해 크게 변한다. 현재의 상용 이온교환막으로는 역전기투석 방식 발전기의 발전단가를 맞추기 어렵다. 또한 대용량의 담수와 염수로 발전을 하는 시스템으로써 다량의 담수의 사용으로 담수소비율당 에너지회수 측면에서 경제성이 없고 지리적인 제약이 많다. 이러한 위치적 제약은 압력지연삼투압 발전에서도 대두되는 문제이다. 삼투압을 이용하기 위해 반투과성 막을 사용하는데 아직 압력지연삼투 발전을 위해 최적화된 이온교환막이 상용화 되지 않아 공정 중 삼투압을 감소시키는 농도분극현상 등이 나타난다. 이러한 반투과성 막의 문제는 생산전력의 감소로 이어진다. 또한 압력지연삼투압 발전을 위해 담수의 전처리 과정에서 상당한 양의 에너지가 필요하다.

이러한 기존의 염분차 발전과는 달리 흐름전극을 기반으로 축전식 염분차 발전은 연속적으로 흐르는 흐름전극을 이용한 시스템으로 지속적으로 발전이 가능하고, 기존 FCDi탈염 공정 후 발생하는 고농도 NaCl의 폐 흐름전극을 재이용해 발전에 적용할 수 있다. 공정상에 양이온 교환막, 음이온 교환막 한 쌍만을 적용해 다른 염분차 발전 공정들에 비해 발전 단가를 현저히 낮춰 경제성을 높였다. 대용량의 담수와 해수가 필요한 기존의 염분차 발전 공정들과 달리 지리적인 제약이 없고 2차 화학적 폐기물을 발생시키지 않는 보다 효율적이고 친환경적인 시스템이다. 또한 흐름전극과 유입수로 두 개의 채널로 공정이 이루어져 담수 사용측면에서도 효율적이다.

본 연구는 새로운 형태의 염분차 발전의 가능성을 제시하고 최대출력을 얻기 위해 최적화하는 과정을 실행하였다.

Ⅲ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

활성탄(activated carbon, Maxsorb MSC-30)은 칸사이열화학(Kansai Coke & Chemicals, 코베, 일본), 양·음이온교환막(Neosepta CMX와 AMX)은 Astom(Astom corporation, 일본)에서 각각 구입하였다. 실험에 사용된 물은 탈이온수(저항값)를 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 흐름전극 제조

평균 입자크기가 800 μm 정도 되는 활성탄을 5wt%이 되도록 0.1 M NaCl 수용액에 첨가한 후, nanodisperser(ISA-N-A, Ilshin Autoclave, Korea)를 이용하여 고압노즐을 통해 8회 분사시킨다. 이렇게 만들어진 슬러리는 활성탄 입자가 균일하게 분산되어진 상태로 상온에서 전도도미터(conductivity meter, toledo mettler)로 측정했을 때 평균 11.5 mS/cm의 전도도를 가진다.

2.2. 흐름전극 기반 축전식 염분차 발전 셀 조립

FCDi 시스템을 이용한 발전 실험을 위해서 내부식성이 뛰어난 그래파이트 집전체(graphite current collector, 104 mm \times 56 mm \times 12 mm)를 사용하여 그림 10과 같이 소형 셀을 제작하였고 이것을 A1셀이라 명명하였다. 그래파이트 집전체 표면에 너비 0.2 cm, 깊이 0.2 cm, 전체길이 69 cm, 유효면적 13.8 cm²의 유로를 만들었다.



Fig. 10. The flow channel structure of the cell.

FCDi셀 조립은 그라파이트 집전체 위에 음이온 교환막(Neocepta AMX, electric resistance 2.5~3.5 Ohm)과 양이온 교환막(Neocepta CMX, electric resistance 2.5~3.5 Ohm)을 각각 넣었다. 그 위에 전극의 절연을 위해 실리콘 가스켓(silicone gasket, 두께 0.4 mm)을 끼운다. 셀 내부에서 유입수의 원활한 이동과 균등한 배분을 위해 유입수 유로에 폴리에스터(polyester)재질의 시트(크기 66mm × 30 mm, 두께 ~0.36 mm)를 스페이서로 사용하여 두 이온교환막 사이에 넣고, 마지막으로 그라파이트 집전체 외면에 폴리카보네이트(polycarbonate) 절연판을 넣어 셀 조립을 완성하였다. [그림 11,12]

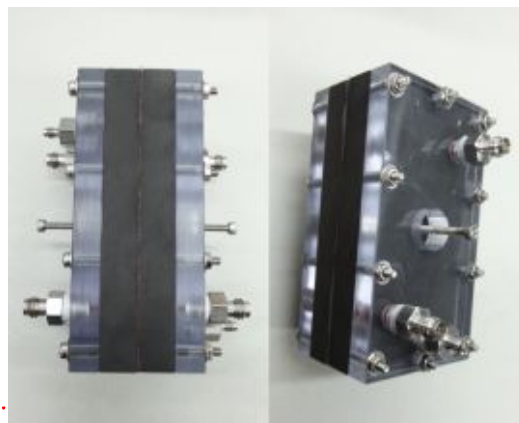
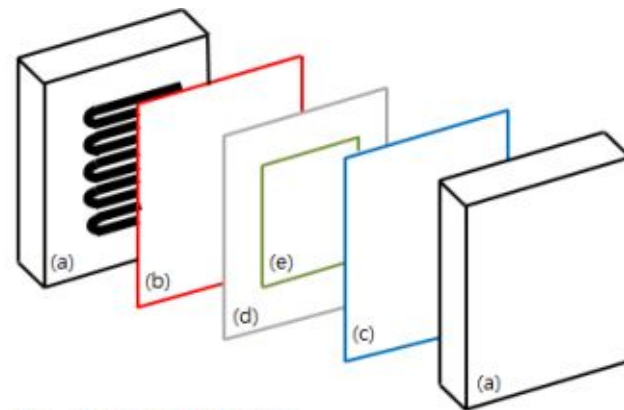


Fig. 11. Cell assembly.



- (a) Current Collector
- (b) Cation exchange membrane
- (c) Anion exchange membrane
- (d) Silicon rubber gasket
- (e) Spacer

Assembly

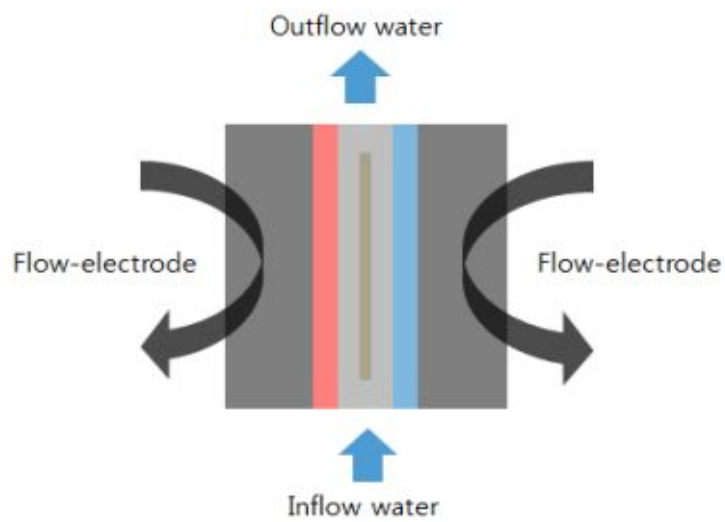


Fig. 12. A schematic representations of capacitive power generation based on flow-electrode system cell assembly
on flow-electrode system cell assembly

2.3. 발전 실험용 장치 구성

FCDi 공정을 기반으로 흐름전극을 이용한 발전 실험을 진행하기 위해 다음 그림과 같이 시스템을 구상하였다. 발전 실험 중에 인가전원은 전기화학분석이 가능한 potentiostat (ZIVE SP5, WonATech Co. Ltd, Korea)를 이용하였다. 셀 내부에 흐름전극을 공급하는 전극펌프는 정량펌프(Masterflex L/S 77200-60, Cole-Parmer, USA)를 사용하고 유입수 펌프로는 정밀계량펌프(NP-KX-220, NS, Japan)를 이용하였다. 발전 시에 흐름전극은 음극과 양극의 흐름전극이 각각 섞이지 않도록 하고 연속적으로 흐르는 방식으로 정하였다. [그림 13,14]

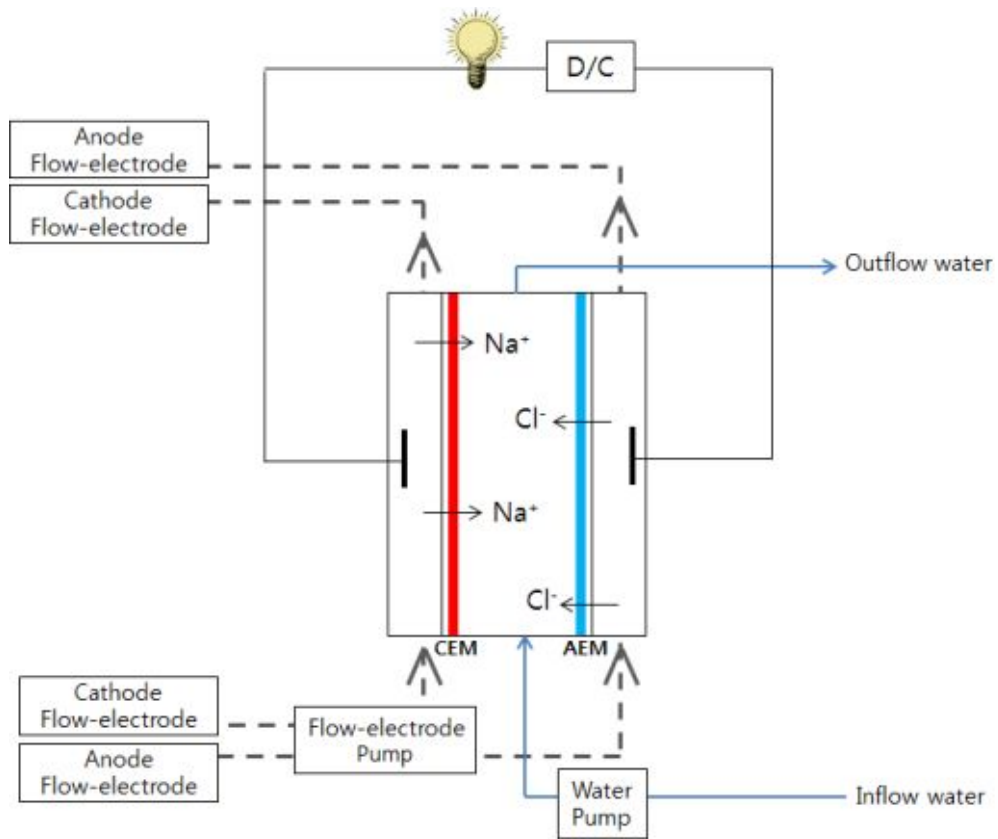


Fig. 13. A schematic diagram of capacitive power generation based on flow-electrode system for experimental study.

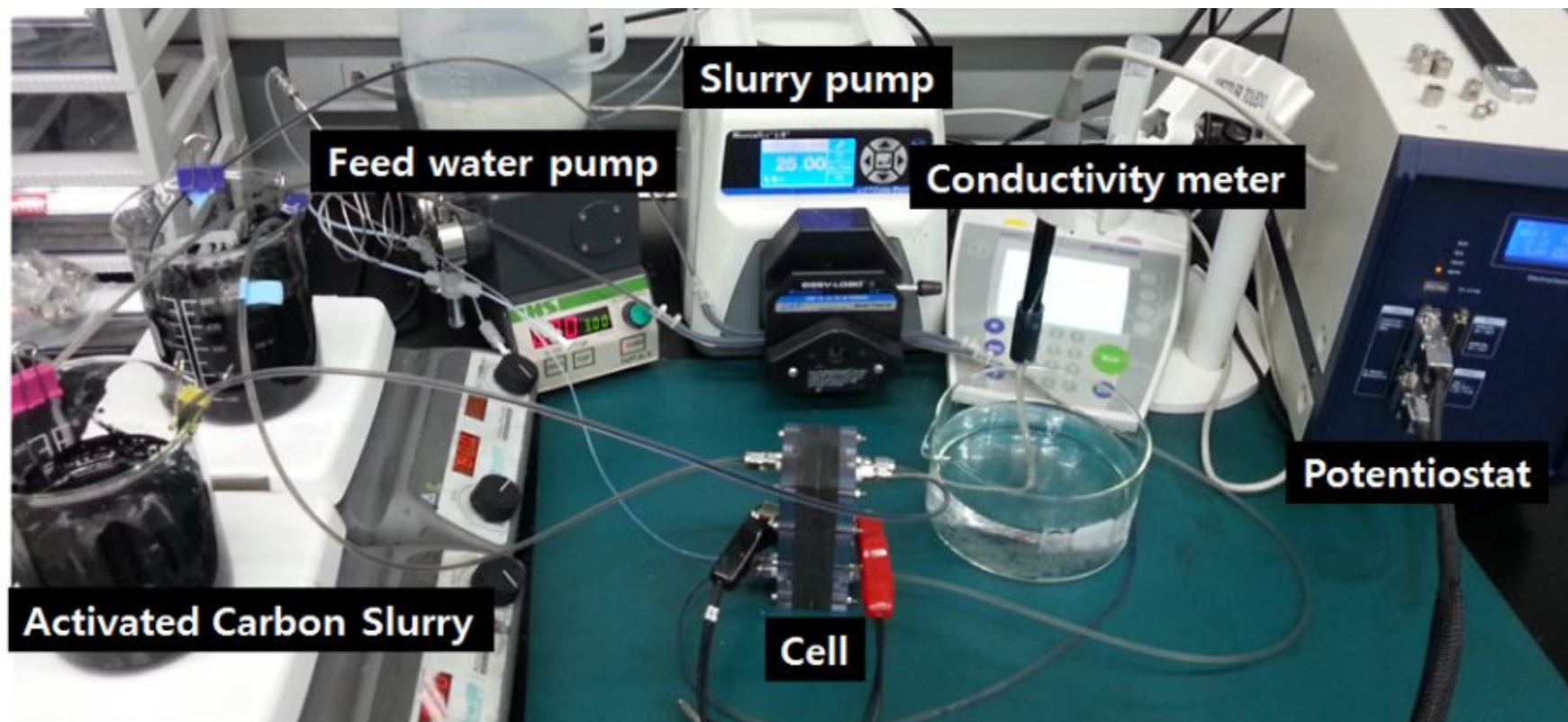


Fig. 14. Photograph of capacitive power generation by salinity gradient based on flow-electrode system.

2.4. 축전식 염분차 발전 실험

흐름전극을 이용한 발전 실험은 A1셀을 이용하여 다음과 같이 진행하였다. 흐름전극은 앞서 만든 슬러리(활성탄 5wt%, 0.1 M NaCl 수용액, 전도도 11.5 mS/cm)를 사용하였고 유입수는 해수와 동일농도인 염수(농도, 전도도 55.5 mS/cm)로 수행하였다. 흐름전극과 유입수의 유량은 FCDi 탈염공정 조건과 동일하게 하였고, 각각 25 mL/min과 3 mL/min으로 공급하였다[9].

P_{max} (최대출력) 값을 구하기 위해 전류(I)와 전압(V) 곡선을 얻고자 셀의 OCV(open circuit voltage)기준으로 0 V까지 일정량의 전압훑기(voltage sweep)를 가해 측정된 전류로 $V \cdot I$ 선도를 얻는다. 측정된 전압과 전류는 전력공식($P=V \cdot I$)을 이용하여 최대출력을 구한다. 이렇게 얻어진 최대 출력을 기준으로 흐름전극 기반의 축전식 발전의 최적화 실험을 진행하였다.

기초 발전 실험을 기준으로 흐름전극 기반 축전식 염분차 발전의 시스템 최적화를 위해 동일한 실험 조건하에 흐름전극과 유입수의 유량의 변화를 주어 발전실험에 적합한 유량을 찾고 흐름전극과 유입수의 농도를 변화시켜 전도도에 따른 전력밀도를 비교하였다.

2.5 축전식 염분차 발전의 연속성 실험

흐름전극의 유량 및 농도에 따른 최적화 과정을 거쳐 최대 전력을 구한다. 전압훑기를 가하는 동안 측정되는 potentiostat의 데이터를 바탕으로 최대 전력을 가질 때 셀 내부에 저항을 얻는다. 측정된 저항을 연속적인 흐름전극 시스템에 그림 15와 같이 가변저항기 (RBOX-408, LUTRON, Taiwan)를 이용하여 셀 외부에 인위적으로 저항을 가해준 후 전류미터(2700 multimeter, Keithley, USA)를 이용해 10초 간격으로 셀에서 측정되는 CCV(closed circuit voltage) 데이터를 얻는다. 외부저항 없는 셀의 개방전압인 OCV와는 달리 외부에 저항노드를 걸어준 닫힌전압을 나타낸다.

$$\text{Power [W]} = \frac{\text{Voltage}^2 [\text{V}^2]}{\text{Resistance [R]}} \quad (4)$$

식 (4)에 측정된 전압을 대입하여 전력과 전력밀도를 구해 흐름전극의 연속적인 발전을 확인하였다.

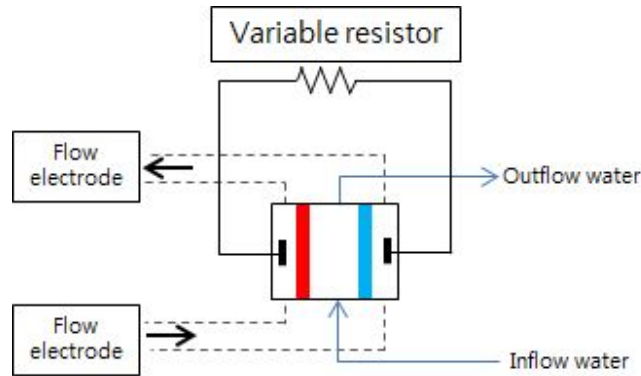


Fig. 15. A schematic diagram of continuous capacitive power generation based on flow-electrode system

2.6 전기화학적 임피던스 분광법

일반적으로 전극과 전해질 계면의 전기이중층은 정기용량과 전기저항이 병렬로 연결된 회로로 등가화 된다. 따라 복소 임피던스 분석을 통하여 전극계면의 전기적 특성을 효과적으로 관찰할 수 있다. 교류전압의 진폭은 10mV, 교류 주파수 범위는 100 kHz ~ 0.5 mHz로 가해 측정되는 교류전류를 이용해 저항 임피던스를 구하고 나이키스트 도시법으로 나타낸다. 이러한 전기화학적 특성을 비교하기 위해 전기화학분석이 가능한 potentiostat (ZIVE SP5, WonATech Co. Ltd, Korea)를 이용하여 EIS (electrochemical impedance spectroscopy)을 측정하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. 흐름전극 기반 축전식 염분차 발전의 특성

흐름전극 기반의 축전식 염분차 발전의 발전 가능성과 특성을 파악하기 위해 우선적으로 FCDi 탈염시스템과 흡사한 조건으로 발전실험을 진행했다. 탈염공정과 같이 셀 유입수는 해수 농도의 3.5wt% NaCl 용액으로 정하고 흐름전극 0wt% NaCl로 증류수에 5wt% 활성탄 슬러리를 이용했다.

그림 16에서와 같이 전압훅기를 통해 전류가 측정되고 측정된 전류와 전압으로 식 (5)를 이용해 그림 17과 같이 전력(power)곡선과 최대 출력(P_{max})을 구할 수 있다.

$$\text{Power [W]} = \text{Current [A]} \times \text{Voltage [V]} \quad (5)$$

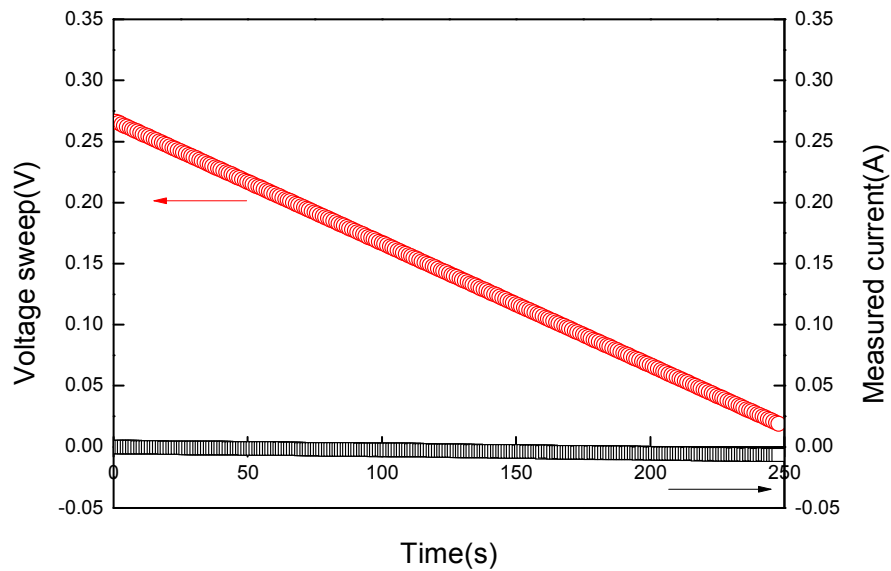


Fig. 16. Measured current and voltage during voltage sweep which employed feed water of 3.5wt% NaCl and flow-electrode of 0wt% NaCl

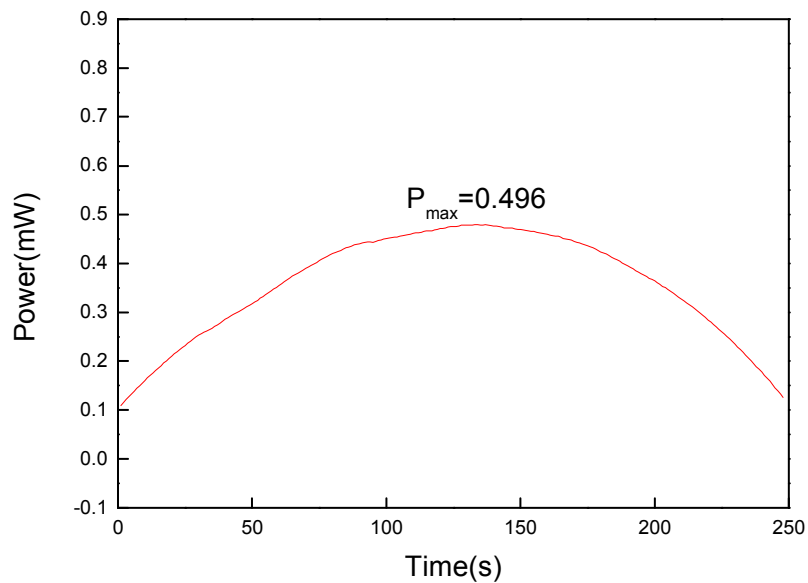


Fig. 17. Measured power during voltage sweep which employed feed water of 3.5wt% NaCl and flow-electrode of 0wt% NaCl

이렇게 측정된 증류수 농도의 흐름전극과 해수 농도의 유입수를 유동시킨 셀의 최대 출력은 0.000496W이고,

$$\text{Power density [W}\cdot\text{m}^{-2}] = \frac{\text{Power [W]}}{\text{Total membrane effective area [m}^2\text{]}} \quad (6)$$

식 (6)과 같이 최대전력을 이온교환막의 총 유효면적으로 나누어 전력밀도를 계산한 결과 단위면적당 0.18W의 전력을 얻을 수 있다.

1.1. 흐름전극의 효과

흐름전극 내의 활성탄 입자가 염분차 발전에 미치는 영향을 확인하기 위해 기존은 발전 실험방식과 비교하여 흐름전극을 대신해서 전극 유로 내에 활성탄이 없는 증류수를 유입시켜 발생하는 최대 출력을 비교하였다.

그림 18과 같이 활성탄이 5wt%함유된 흐름전극은 0.496W의 전력이 생성된 것에 비해 흐름전극을 대신해 증류수가 유입되었을 경우 전력이 생성되지 않는 것을 볼 수 있다. 흐름전극 내부의 활성탄의 입자가 축전식 염분차 발전을 위해 전압훈기를 하는 과정에 낮은 전압에 하전된 입자들이 유입수 채널에서 흐름전극을 통해 집전체로 전하를 이동시켜주는 매개체 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

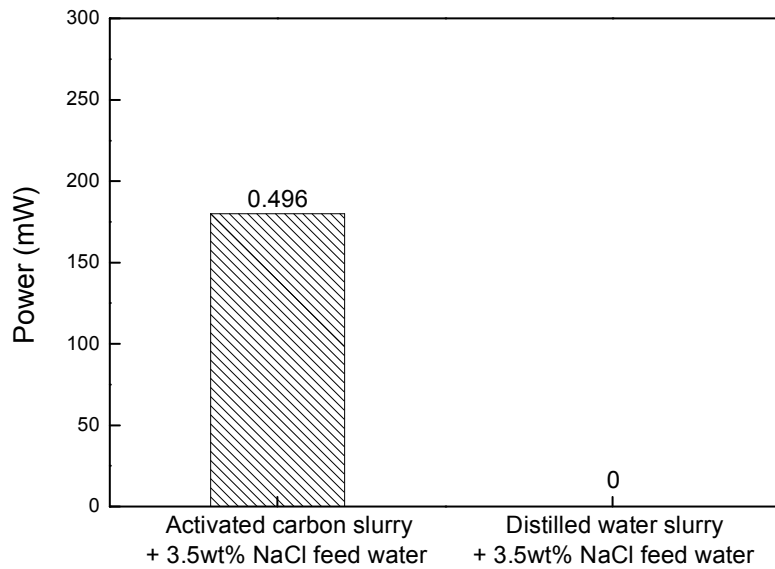


Fig. 18. Effect of activated carbon in flow-electrode

1.2. 흐름전극과 유입수의 농도에 따른 최대 출력 비교

증류수 농도의 흐름전극과 해수 농도의 유입수(1), 해수농도의 흐름전극과 증류수 농도의 유입수(2)를 흘려주어 흐름전극과 유입수의 농도에 따른 최대 출력을 비교했다. 그림 17과 같이 (1)의 경우에 비해 (2)의 경우 보다 높은 전력밀도를 나타낸다. (1)의 경우 유입수에 다량 포함되어 있는 NaCl 이온들이 이온교환막을 지나 흐름전극으로 이동하게 된다. 이때 흐름전극에 포함된 활성탄 입자들이 집전체로 전하를 이동하는 매개체 역할과 동시에 활성탄 입자 표면에 있는 많은 작용기들에 의해 일시적인 흡착제의 기능도 나타낸다. 이러한 작용기로 인한 이온의 흡착 현상으로 (2)의 경우보다 발전량이 낮다. 반면 (2)의 경우 흐름전극에 포함된 다량의 NaCl 이온들에 의해 활성탄 입자표면의 작용기와 이온 간 반응이 충분히 반응했기 때문에 농도 차이에 의한 이온의 이동만이 작용한다. 그림 19에서 볼 수 있듯 흐름전극과 유입수를 같은 농도로 유동시켰을 때 발전 되지 않는 것을 볼 수 있다. 발전의 추진력이 농도차이에 의한 이온의 확산임을 확인했다.

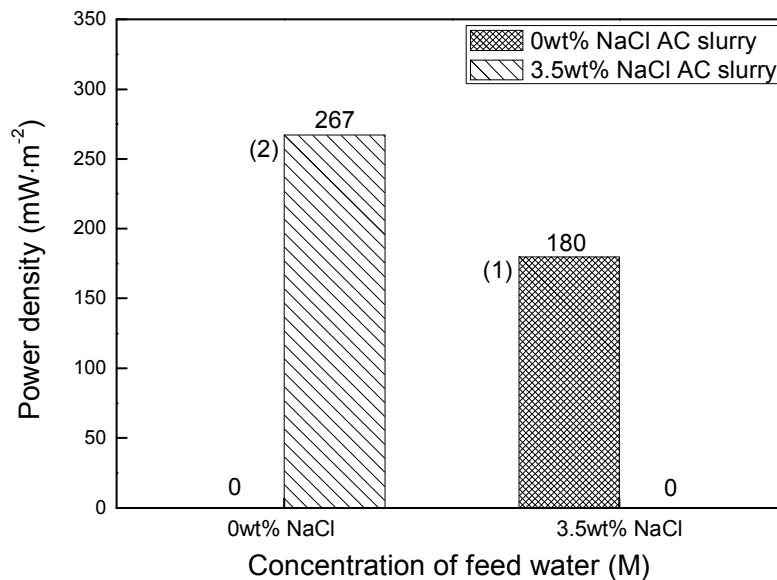


Fig. 19. P_{max} value according to the change in concentration of the flow-electrode and the feed water

1.3 흐름전극과 유입수의 유량 변화에 따른 최대 출력 비교

기존의 FCDi탈염 공정을 바탕으로 흐름전극의 유량 25 mL/min으로 고정하고 유입수의 유량 1 ~ 15 mL/min 로 변수를 바꿔가며 최대 전력을 측정하였고 유입수의 유량을 3 mL/min으로 고정하고 흐름전극의 유량 1 ~ 25 mL/min로 바꿔가며 P_{max} 을 구했다. 또한 흐름전극과 유입수의 농도별 유량에 따른 P_{max} 의 변화도 함께 관찰하였다.

그림 20은 흐름전극을 고정하고 유입수의 유량을 변수(1, 3, 6, 9, 12, 15 mL/min) 실험한 결과 유입수 유량변화는 P_{max} 변화에 미치는 영향은 적은 것을 알 수 있다. 또한 그림 21은 유입수를 고정하고 흐름전극의 유량을 변수(1, 5, 10, 15, 20, 25 mL/min)로 하여 측정한 결과 흐름전극의 유속이 빠를수록 높은 P_{max} 를 갖는다. 이러한 현상은 흐름전극과 유입수의 농도와 관계없이 동일하게 나타났다.

유량 최적화실험을 진행한 결과 축전식 염분차 발전의 셀 구조적인 한계로 인해 흐름전극의 유량은 최대 P_{max} 를 갖는 25 mL/min으로 정했고 전류밀도가 보다 높게 측정되는 해수농도의 흐름전극을 기준으로 유입수의 유량은 3 mL/min으로 결정되었다.

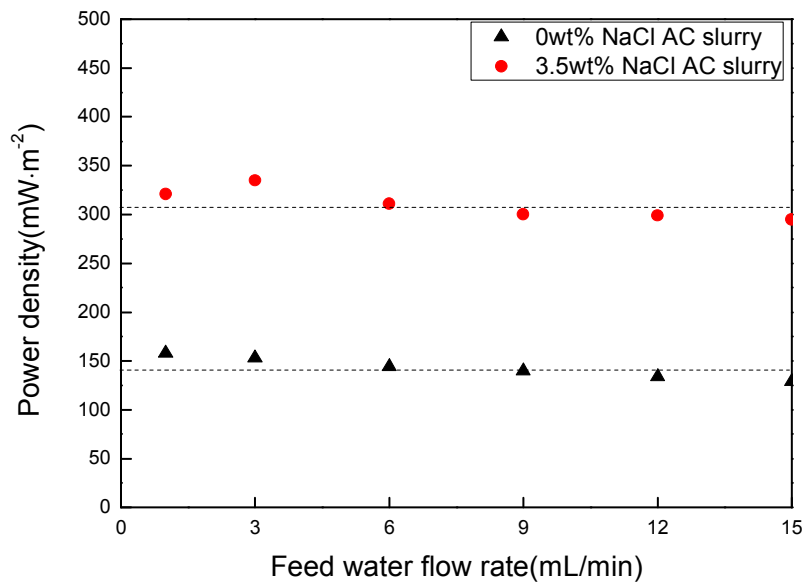


Fig. 20. P_{\max} value according to the change in the feed water flow rate

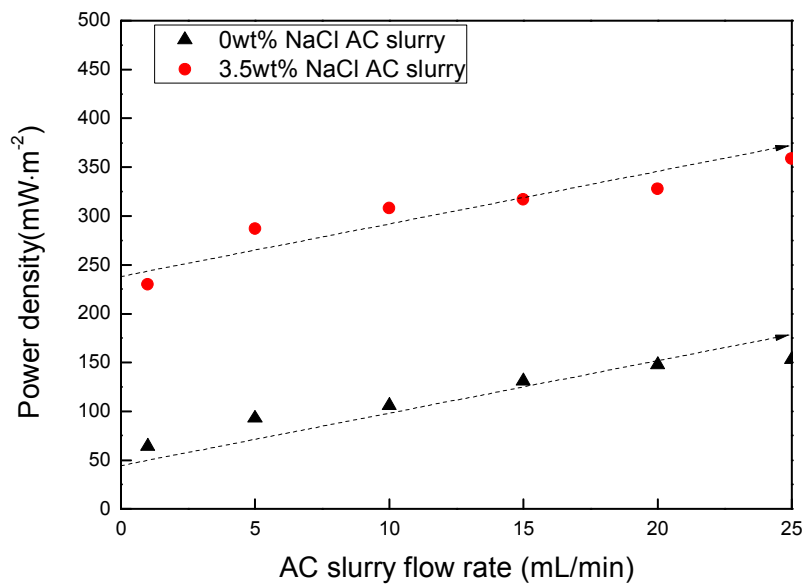


Fig. 21. P_{\max} value according to the change in the flow-electrode flow rate

1.4. 농도와 유량 변화 실험을 통한 축전식 염분차 발전 최적화

흐름전극과 유입수의 농도, 유량에 따른 최적화 실험을 진행한 결과 P_{max} 는 해수 농도의 흐름전극과 증류수 유입수를 적용하고, 흐름전극 유량 25 mL/min, 유입수 유량 3 mL/min 일 때 최대 출력을 갖는다. 최적화된 조건을 적용해 전력밀도를 구했다.

OCV 기준으로 전압훈기하는 발전공정에서는 셀의 OCV와 발전량은 비례한다. 최적화 조건에서 셀의 평균 OCV는 420 mV 이다. 그림 22는 발전공정을 진행하기에 앞서 지속적으로 안정화된 셀의 OCV를 보여줌으로써 축전식 염분차 발전의 연속성을 간접적으로 보여주고 있다.

그림 23에서는 최적화 조건에서 전압훈기에 따라 측정된 전류를 보여주고 그림 24에서 P_{max} 를 구할 수 있다. 이때의 P_{max} 는 0.769 W이고 셀의 유효 단위면적당 0.28 W의 전력을 생산할 수 있다. 초기에 증류수 흐름전극에 해수 농도 유입수를 적용한 고정예 비해 64.5% 전력밀도가 상승했다.

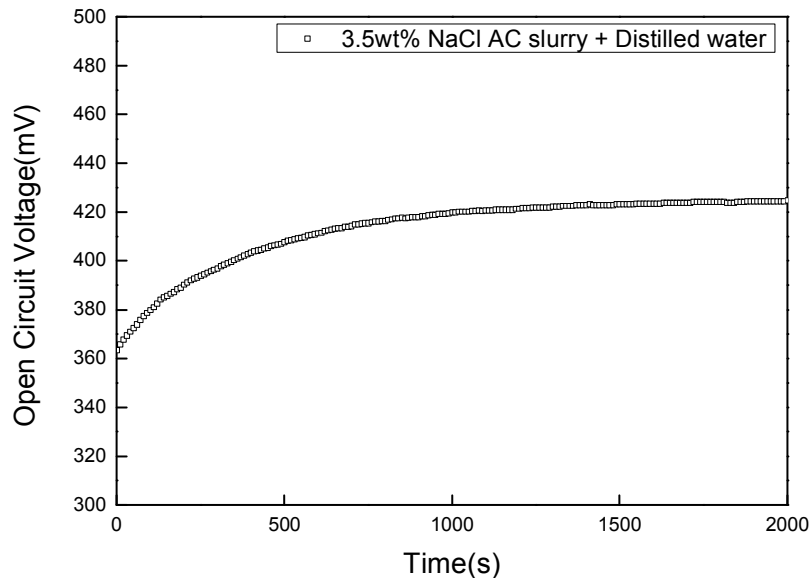


Fig. 22 Measured OCV which employed distilled feed water and flow-electrode of 3.5wt% NaCl

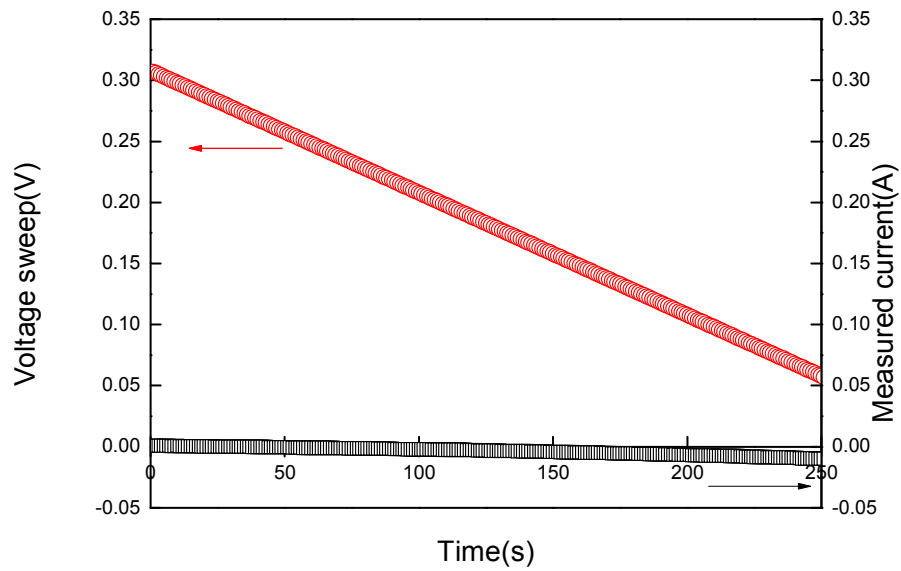


Fig. 23 Measured current and voltage during voltage sweep which employed distilled feed water of and flow-electrode of 3.5wt% NaCl

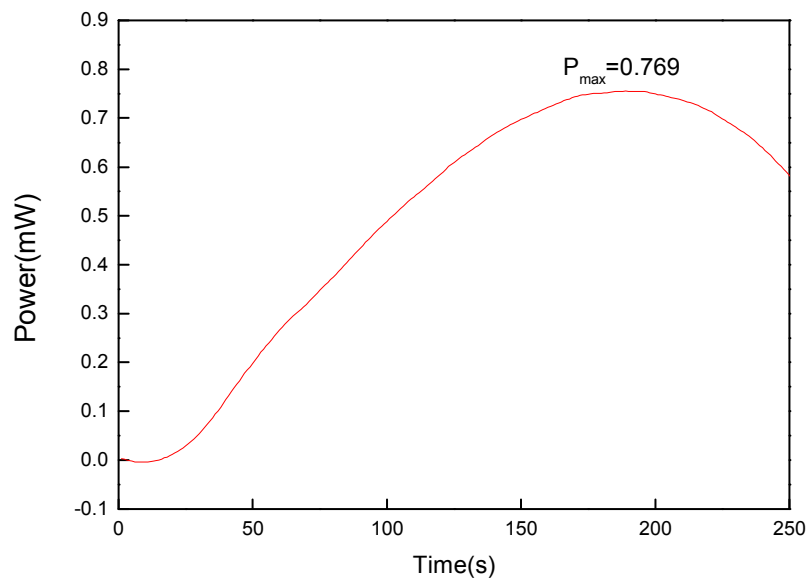


Fig. 24 Measured power during voltage sweep which employed distilled feed water of and flow-electrode of 3.5wt% NaCl

1.5 축전식 염분차 발전의 연속성 실험

셀의 실질적인 발전량과 연속성을 확인하기 위해 최적화 과정 결과로 얻어진 P_{\max} 일 때의 저항을 인가해 셀의 CCV를 측정했다. 실험결과 $P_{\max} = 0.769W$ 일 때 potentiostat에 측정되는 저항은 20Ω 이다. CCV전압과 저항을 이용해 셀 유효면적당 평균 $0.22 W$ 의 전력을 구했다. 그림 25와 그림 26에서 CCV와 전력밀도의 그래프에서 볼 수 있듯 흐름전극 기반 축전식 염분차 발전 시스템은 지속적이고 발전 시스템을 알 수 있다.

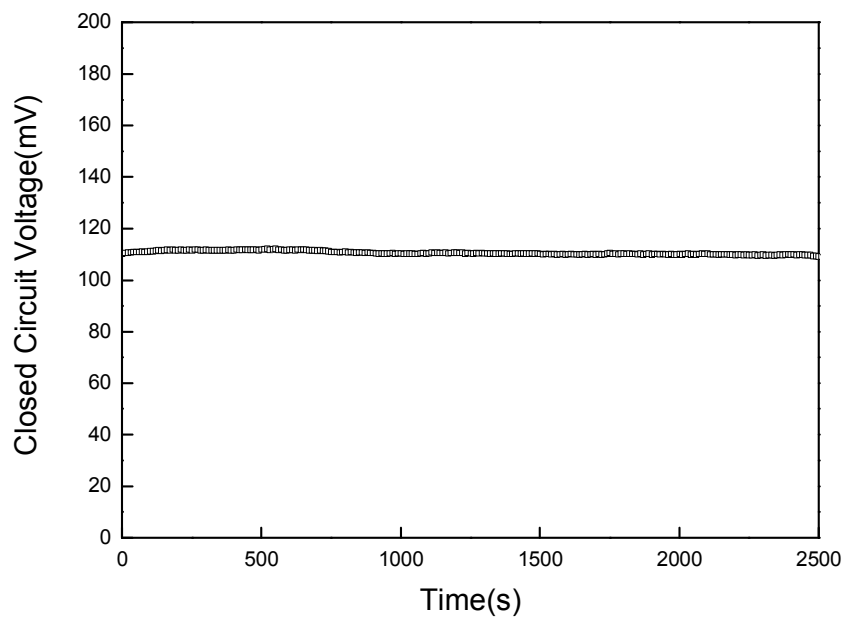


Fig. 25 Measured CCV during the continuous power experiment

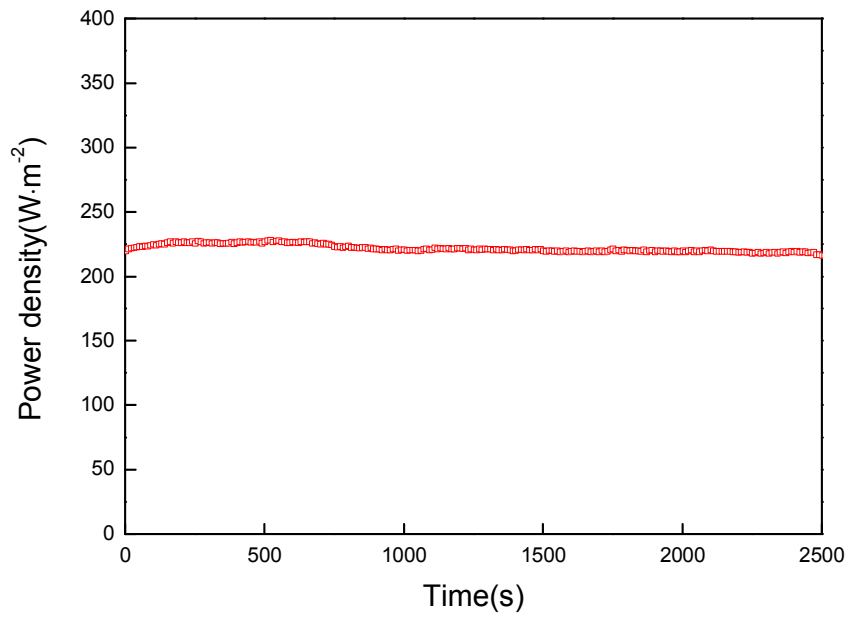


Fig. 26 Measured power density during the continuous power experiment

2. EIS 분석을 통한 발전 특성 분석

흐름전극 기반 축전식 염분차 발전 셀의 전기화학적 특성을 해석하기 위해 EIS를 측정하고 나이키스트 도시법을 바탕으로 등가회로를 구성했다.

흐름전극과 집전체의 계면의 이온의 이동, 유입수와 이온교환막의 이온의 이동, 각 물질들이 갖는 저항 등 셀 내부의 반응에 대해 구체적인 등가회로를 구하기 위해 표 과 같은 조건에서 EIS를 측정했다. 그림 28는 흐름전극과 유입수 모두 유동이 멈춤 상태에서 측정하였고, 그림 29은 흐름전극의 유동은 멈추고 유입구만 유동한 상태, 그림 30는 현재 축전식 염분차 발전과 동일한 흐름전극과 유입수 모두 유동하는 상태, 그림 31은 흐름전극만 유동하는 상태에서 EIS를 측정하여 비교 분석하였다. 전하 이동 및 물질의 이동으로 이루어진 전기화학적 셀의 EIS를 측정하면 중첩된 반원의 형태가 나오거나 곡선의 커브형태가 나타난다. 이러한 그림 27과 같이 반원 형태에 Z_{im} 이 최대인

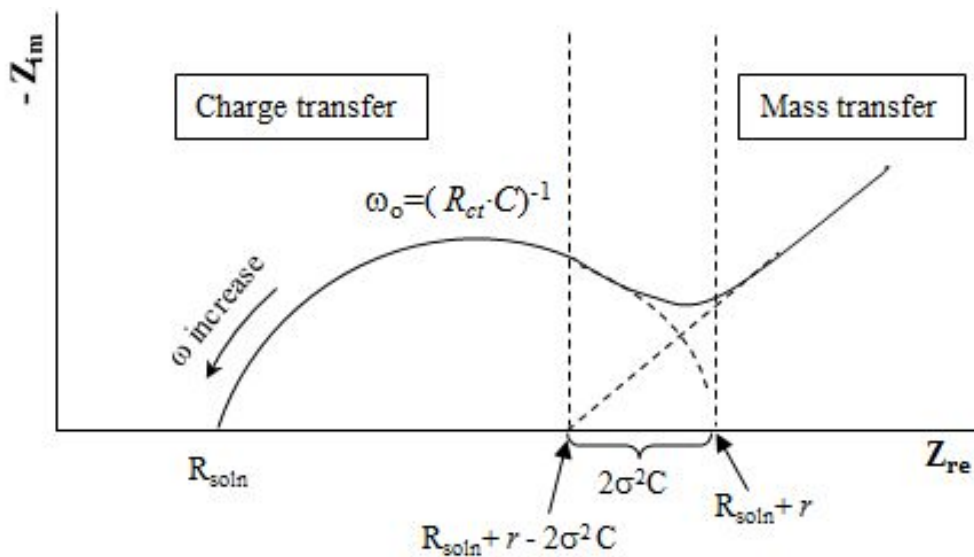


Fig. 27. EIS represented by the nyquist plot

$$\omega_0 = (R_{ct} \cdot C)^{-1} \quad (7)$$

식 (7)를 이용하여 캐패시티를 구할 수 있고, 이때 ω_0 는 주파수, R_{ct} 는 전극과 전해질의 접촉저항, C 는 캐패시티이다. 즉 그래프에서 중첩된 반원의 최대 높이는 캐패시티, 이온이동 용량과 비례한다.

Table 4. Flow state of flow-electrode and feed water[○] : flow state [×] : static state

	Flow-electrode	Feed water
Fig. 28	×	×
Fig. 29	×	○
Fig. 30	○	○
Fig. 31	○	×

그림 28은 흐름전극과 유입수 모두 유동을 멈춘 상태에서 측정한 EIS그래프는 전형적인 캐패시티적인 특성을 가진 주파수가 감소함에 따라 기울기가 점차 선형으로 가는 그래프의 모양을 가진다. 그림 9의 CDI의 EIS 그래프와 비교하여 그림 28에 그래프 도입부 커브는 이온교환막 계면과 유입수의 표면에 이온의 이동에 의한 캐패시티라 정했다.

그림 29은 흐름전극의 유량은 고정되고 유입수만 유동한 상태의 EIS 그래프로 곡선 커브가 두 개 나타난다. 즉 2개의 캐패시티가 잡힌다. 그림 28과 동일하게 나타나는 이온교환막 계면의 캐패시티와 비교해보면 유입수의 유동에 따라 캐패시티가 증가했다. 이온교환막 표면과 유입수 사이의 이온 교환이 증가했다는 것을 알 수 있다. 또한 유입수의 유동으로 그래프의 저주파수 부분에서 흐름전극의 캐패시티가 생성된다. 흐름전극에서 유입수 방향으로 이온의 이동이 증가함에 따라 이온교환막의 Donnan 포텐셜에 의해 양이온교환막을 지나는 흐름전극은 일시적으로 Cl^- 이온이 증가하고, 음이온교환막을 지나는 흐름전극은 일시적으로 Na^+ 이온이 증가한다. 이렇게 과잉된 반대이온들에 의해 셀 내부에 전하 불균등이 발생하고 그 결과 셀 내부의 포텐셜의 차이로 하전된 흐름전극의 활성탄 입자들과 과잉된

반대이온들의 반응으로 흐름전극 캐패시티가 형성된 것으로 판단된다.

그림 30는 현재 연구에 적용된 흐름전극 기반의 축전식 염분차 발전 공정과 동일한 흐름전극과 유입수 모두 유동하는 상태의 그래프이다. 그림 29 보다 이온교환막 계면의 캐패시티가 증가했고 흐름전극이 유동함에 따라 그림 30과 같은 흐름전극의 캐패시티는 나타나지 않는다. 이와 같이 흐름전극에 의해 활성화탄 입자의 캐패시티가 깨지는 현상은 그림 31을 바탕으로 알 수 있다. 유동하는 흐름전극도 멈춤 상태와 동일하게 흐름전극의 활성화탄 표면에 이온의 이동반응이 나타나지만 연속적인 유동에 의해서 수치상으로 표현되지 않는 것으로 사료된다.

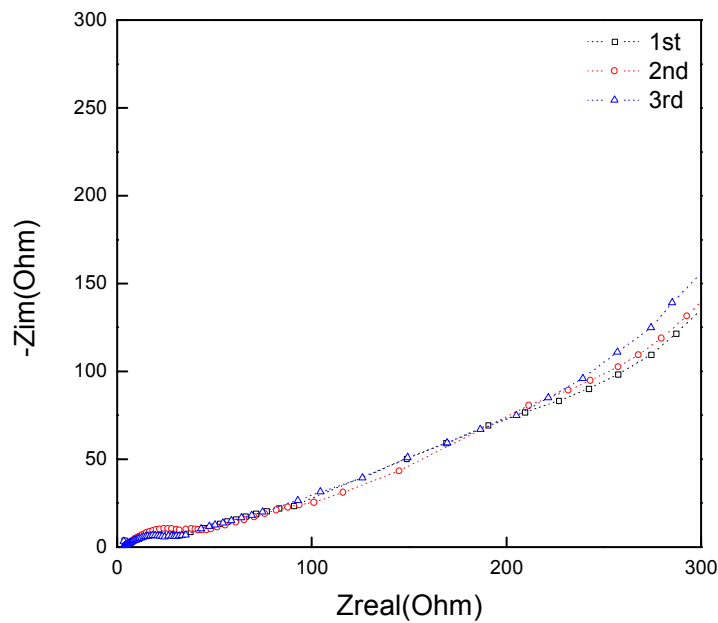


Fig. 28. EIS analysis of unit cell having static state both flow-electrode and feed water

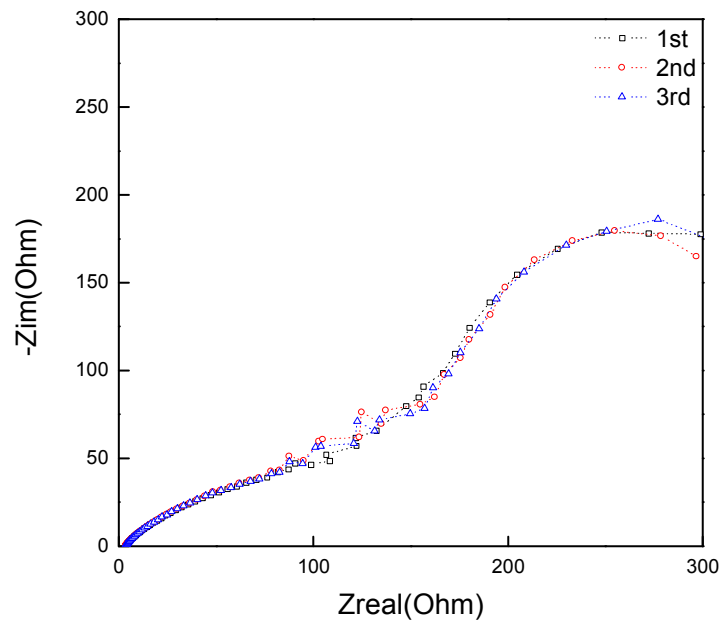


Fig. 29. EIS analysis of unit cell having static state of flow-electrode and flow state of feed water

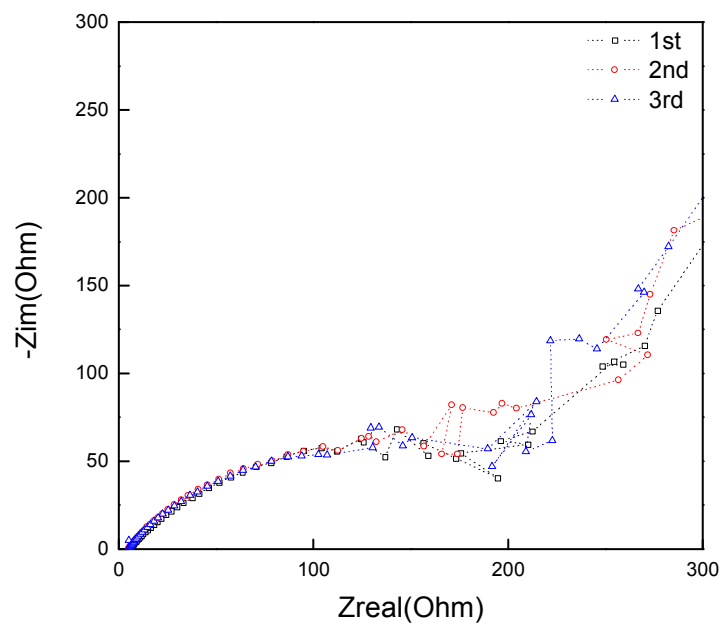


Fig.30 EIS analysis of unit cell having flow state both flow-electrode and feed water

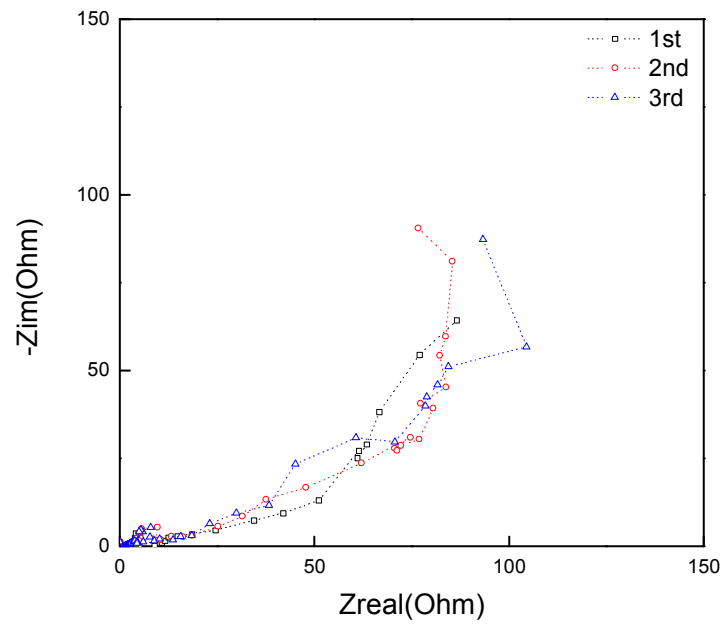


Fig. 31 EIS analysis of unit cell having flow state of flow-electrode and static state of feed water

그림 28 ~ 그림 31 을 바탕으로 흐름전극기반의 축전식 염분차 발전을 해석할 등가회로를 그림 32와 같이 정의하였다. 그림 33은 등가회로를 이루는 각각의 요소들의 셀의 단면에 나타냈다. 나이키스트 도식법에서 x축의 고주파 영역에서 찍히는 x축 절편값은 단순 저항으로 본 회로에서 R_s 로 나타난다. R_s 는 집전체, 유입수의 저항, 이온교환막의 전기저항 등 셀 내부의 소재들이 가지고 있는 고유의 저항이다. 그리고 이온교환막과 집전체의 계면에 존재하는 커패시티와 저항, 흐름전극에서의 커패시티와 저항, 세부적으로 나누어 구성할 수 있다.

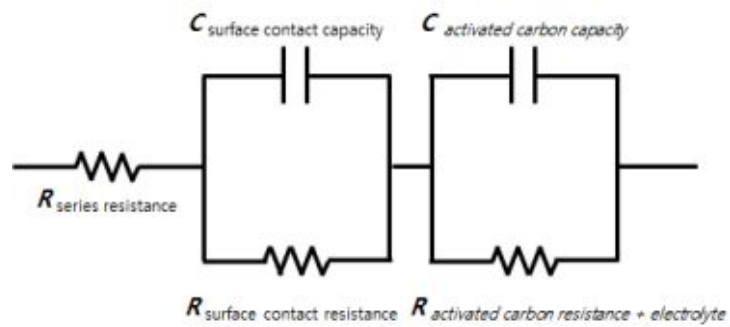


Fig. 32. Equivalent circuit for interpretation of EIS data in present experiment

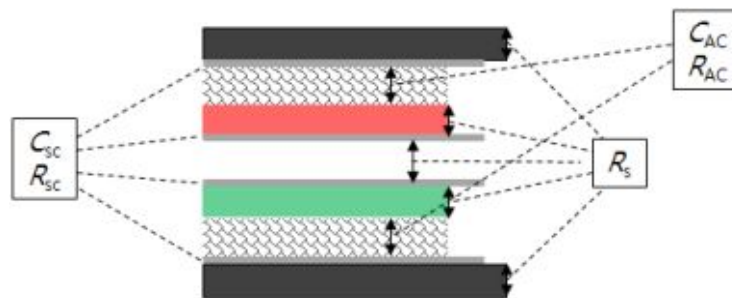


Fig. 33. The characterized electrochemical elements as represented in capacitive power generation based on flow-electrode system

V. 결 론

흐름전극 기반의 축전식 염분차 발전 이라는 새로운 염분차 발전 기술의 가능성을 제시하고 농도 및 유량의 최적화 실험을 진행하고 발전 특성 및 전기화학적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 흐름전극을 이용한 축전식 탈염공정에 적용되었던 기존의 시스템을 이용하여 염분차 발전에 적용하였다. 기존의 FCDi 공정과 동일하게 5wt%의 활성탄이 함유된 흐름전극과 해수농도(3.5wt% NaCl)의 유입수를 공급하여 셀 단위면적당 0.18 W의 전력을 얻었다. 이 결과 흐름전극 기반의 새로운 염분차 발전 시스템을 제시하였다.

둘째, 흐름전극과 유입수의 농도 변화와 유량 변화에 따른 최대 전력변화률 비교함으로써 축전식 염분차 발전에 적합한 실험조건을 확인하였다. 본 시스템은 해수농도(3.5wt% NaCl)의 흐름전극을 25 mL/min으로 공급해주고 증류수 유입수를 3 mL/min으로 공급했을 때 셀 단위면적당 0.28 W로 최대 전력을 얻을 수 있다. 또한 장기운전을 통해 셀 단위면적당 평균 0.22 W의 전력을 연속적으로 생산하는 것을 확인했다.

셋째, 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 이용하여 흐름전극 기반의 축전식 염분차 발전의 등가회로를 구성해 셀 내부의 전기화학적 매커니즘을 보다 시각적으로 정의했다.

기존의 염분차 발전 공정들에 비해 낮은 출력량을 보이지만 축전식 염분차 발전에 적용된 이온교환막, 집전체, 흐름전극 등 셀을 구성하는 소재들은 FCDi 탈염공정에 최적화 되어있다. 그러므로 낮은 전기저항의 이온교환막, 전도성이 뛰어난 흐름전극의 전해질, 활성탄 중량이 높은 흐름전극 등 소재 최적화 과정을 거쳐 보다 높은 출력을 생산할 수 있는 가능성을 가진다.

참 고 문 헌

- [1] 조은애, 오인환, “연료전지 개발 현황 및 전망” 한국화학관련학회연합회, 화학세계, 제 5호, 2009
- [2] 정희인, “나노 구조 이온교환 물질을 이용한 역전기 투석식 발전 장치에 대한 연구 : 발전 성능 최적화와 나노 구조 이온교환 물질과 폴리머 이온교환막의 성능 비교”, 석사학위논문, 아주대학교, 2013
- [3] Enver Gülera, Rianne Elizena, David A. Vermaasa, Michel Saakesb, Kitty Nijmeijer, “Performance-determining membrane properties in reverse electrodialysis”, Journal of Membrane Science, Volume 446, Pages 266–276, 2013, Pages 266–276
- [4] J. Veermana, M. Saakesa, S.J. Metz, G.J. Harmsenc, “Reverse electrodialysis: A validated process model for design and optimization”, Chemical Engineering Journal, Volume 166, Issue 1, Pages 256–268, 2011, Pages 256–268
- [5] 이홍주, 최재환, 장봉준, 김정훈, “이온교환막 공정의 연구개발 전망”, Korean Industrial Chemistry News, Vol.14, No.6, 21–28, 2011
- [6] Bruce E. Logan, Menachem Elimelech, "Membrane-based processes for sustainable power generation using water", Nature, Vol. 488, 2012
- [7] 홍승관, 이상호, 김준하, 김정훈, 주영길, “그린 미래를 향한 역삼투 공정의 진화”, Korean Industrial Chemistry News, Vol.14, No.6, 21–28, 2011
- [8] Guy Z. Ramon , Benjamin J. Feinberg and Eric M. V. Hoek, “Membrane-based production of salinity-gradient power”, Energy Environ. Sci, Vol.4, 2011

- [9] 전성일, “흐름전극을 이용한 축전식 탈염 공정의 실험적 연구” 석사학위논문, 충남대학교, 2013
- [10] Sung-il Jeon, Hong-ran Park., Jeong-gu Yeo, SeungCheol Yang, Churl Hee Cho, Moon Hee Han and Dong Kook Kim, “Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes”, Energy Environ. Sci., 2013
- [11] 손원근, 김태일, 한혜정, 강경석, “특허 및 논문 분석을 통한 축전식 탈염(CDI) 기술 연구”, Korean Chemical Engineering Research, Vol.49, No.6, 697-703, 2011
- [12] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, P.M. Biesheuvel, “Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization”, Progress in Materials Science, Volume 58, Issue 8, Pages 1388-1442, 2013
- [13] 백운기, 박문수, “전기화학 : 계면과 전극과정의 과학·기술”, 청문각, 2003
- [14] 손정식, “전기이중층 모델을 이용한 이온의 전기흡착 거동 해석”, 석사학위논문, 전남대학교, 2004
- [15] 문종균, 박혁규, “전기 이중층의 역학적 변조를 이용한 전력 생산”, 물리학과 첨단기술의 세계, 2013
- [16] 김상길, 황갑진, 김재철, 유철휘, “Supercapacitor용 이온성 액체 전해질의 전기화학적 특성”, Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 14, No.4, Pages 201-207, 2011,

- [17] 장중현, 오승모, “임피던스 복소캐패시턴스 분석법의 이론 및 응용”, Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 13, No. 4, Pages 223-234, 2010
- [18] Allen J. Bard, Larry R. Faulker, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, Inc. 2001
- [19] Limpt. B. van, "Performance relations in Capacitive Deionization systems", Proefschrift Wageningen, 2010
- [20] Yoram Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)", Desalination, 228, 2008

감사의 글

좋은 곳에서 질 높은 연구를 할 수 있게 도와주시고 지도해주신 천원기 교수님, 항상 큰 가르침 주신 이윤준 교수님, 김남진 교수님, 부족한 저를 이끌어주시고 늘 딸처럼 걱정해주신 김동국 박사님, 때로는 오빠, 언니처럼 때로는 선생님처럼 가르쳐 주시고 도와주신 양승철 박사님과 최지연 박사님, 연구소에서 찾은 우리 오빠 황교식 박사님, 궁금한 것 척척 해결해주고 대답해주시는 삼촌 같은 김한기 연구원님, 부족한 저를 이렇게 결실을 맺을 수 있게 응원해주시고 함께 해주셔서 감사합니다.

또 무엇을 공부해야 할지 모를 때 옆에서 함께 고민하며 방향을 잡아주신 여정구 박사님께도 감사의 말씀을 전하고 싶습니다.

학교에서 많은 조언과 도움으로 이끌어준 승진오빠, 준호오빠, 함께 으쌰으쌰 용기내며 힘이 된 친구 상웅이, 그리고 졸업하는 날까지 신경써주신 우리 조교선생님 경호오빠, 용현오빠 감사합니다.

낮선 연구소 생활을 웃음과 즐거움으로 가득 채워준 정신적 지주 영민오빠, 만형님 기봉오빠, 다정한 승건오빠, 자상한 진재오빠, 장난꾸러기 윤호오빠, 척척박사 성일오빠, 나의 유쾌한 룸메이트 홍란언니, 엄마 같은 주혜언니, 친구 같은 수철오빠, 어른스런 승진오빠 늘 이빠이 봐주시고 손 많이 가는 동생 챙겨주셔서 감사합니다. 그리고 가족처럼 따뜻하게 감싸주신 연구소 관계자 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

그리고 항상 그 모습 그대로 한결같이 응원해주는 나의 오래된 친구들 가요니, 예웅이, 엘림봉, 혜종이, 윤디, 윤진이, 대학 생활부터 함께한 나의 여학우 깡정과 양면, 내 동생 동자에게도 고맙다는 말 전하고 싶습니다. 그리고 이 밖에도 고마운 분이 수없이 많지만 여기서 전하지 못한 마음은 한분 한분 찾아 뵙고 감사의 마음을 전하겠습니다.

마지막으로 늘 든든한 버팀목이 되어주시고 항상 올바른 길로 인도해주시는 아버지, 어머니께 감사드리고 사랑합니다.

이제야 큰 첫 걸음을 내딛었습니다. 새로운 인생의 출발점인 이 논문을 사랑하는 가족과 친구들에게 바칩니다.