

효율적인 전기화학적 LiOH 생산을 위한 상용 바이폴라막 특성 분석

송 현 비 · 강 문 성[†]

상명대학교 그린화학공학과

(2022년 10월 14일 접수, 2022년 10월 21일 수정, 2022년 10월 24일 채택)

Characterizations of Commercial Bipolar Membranes for Efficient Electrochemical LiOH Production

Hyeon-Bee Song and Moon-Sung Kang[†]

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

(Received October 14, 2022, Revised October 21, 2022, Accepted October 21, 2022)

요 약: 최근 전기자동차용 이차전지 등의 수요가 급증하면서 효율적인 리튬 화합물의 생산이 큰 주목을 받고 있다. 바이폴라막 전기투석은 친환경적이며 경제성 및 효율성이 우수한 전기화학적 리튬 화합물 생산공정으로 알려져 있다. 바이폴라막 전기투석 공정의 효율은 바이폴라막의 성능에 의해 좌우되기 때문에 바이폴라막의 선택이 매우 중요하다. 본 연구에서는 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 대표적인 상용 BPM인 Astom사의 BP-1E 및 Fumatech사의 FBM을 비교 분석함으로써 전기화학적 LiOH 생산을 위한 BPED 공정에 적합한 BPM의 특성을 도출하고자 하였다. 체계적인 평가를 통해 BPM의 특성 중 막의 이온전달저항 및 co-ion leakage를 줄이는 것이 가장 중요하고 이러한 관점에서 BP-1E가 FBM보다 더 우수한 성능을 가지고 있음을 확인하였다.

Abstract: Recently, as the demand for secondary batteries for electric vehicles has rapidly increased, the efficient production of lithium compounds is attracting great attention. Bipolar membrane electro dialysis (BPED) is known as an eco-friendly, economical, and efficient electrochemical lithium compound production process. Since the efficiency of the BPED depends on the performance of the bipolar membrane (BPM), the selection of the BPM is very important. In this study, the characteristics of BPMs suitable for the BPED for electrochemical LiOH production were derived by comparative analyses of BP-1E (Astom) and FBM (Fumatech), which are the most widely used commercial BPMs in the world. Through systematical evaluation, it was confirmed that reducing membrane ion transfer resistance and co-ion leakage among the characteristics of BPM is the most important, and BP-1E has better performance than FBM in this respect.

Keywords: lithium compounds, bipolar membrane electro dialysis, bipolar membrane, ion transfer resistance, co-ion leakage

1. 서 론

리튬 화합물은 배터리, 세라믹 및 유리, 윤활류, 그리고 폴리머 생산 등에 사용되기 때문에 상업 측면에서 매우 중요한 소재이며 리튬이온 배터리, 우주선 및 잠수함에서 사용되는 이산화탄소 흡수제, 열 전달 매체 및 리튬 유도체 합성을 위한 원료 등 광범위한 분야에

서 사용된다[1]. 특히, 최근 전기 자동차에 사용되는 리튬 배터리의 급속한 발전으로 리튬의 수요가 전 세계적으로 상승하고 있는 추세이다[2]. Xianhui Li 등은 2010년부터 2017년까지 전 세계 리튬 소비량이 매년 약 6%씩 증가하였으며 2025년에는 약 95,000톤에 이를 것이라고 예상하였다[3]. 현재 상업용 리튬을 생산하기 위해 가장 많이 사용되는 자원은 염수(약 59%)이고 이 때문

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

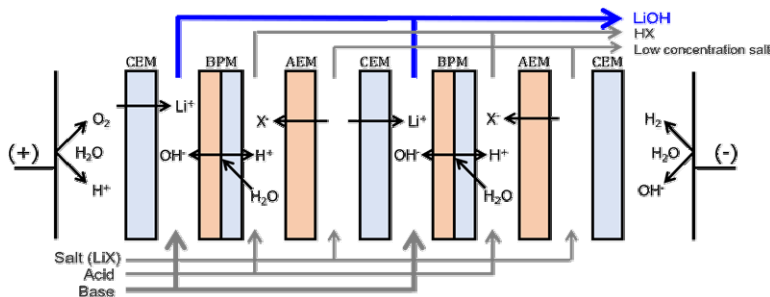


Fig. 1. Schematic drawing of BPED for electrochemical LiOH production.

에 염수로부터 리튬을 회수하는 기술이 큰 주목을 받고 있다[4].

상용화된 리튬 회수법으로는 태양 증발 화학 침전 (solar evaporation chemical precipitation)과 용매 추출 (solvent extraction) 등이 있다[5]. 그러나, 이와 같은 기존 방법들은 많은 양의 화학 물질을 소비해야 하고 상당한 양의 슬러지를 생성하기 때문에 경제성이 낮고 또한 환경오염을 유발한다는 문제점이 있다[6]. 리튬의 회수는 주로 양극재의 제조를 위한 전구물질인 탄산리튬 (Li₂CO₃) 또는 수산화리튬(LiOH)의 형태로 이루어지는데 특히 최근 전기차용 하이니켈 양극재의 제조를 위한 LiOH의 생산이 크게 증가하고 있다[7]. 따라서, 현재 기존 방법 대비 보다 효율적이고 지속 가능한 염수로부터의 LiOH 생산 공정이 요구되고 있는 상황이며 바이폴라막 전기투석(bipolar membrane electrodialysis, BPED)이 유망한 LiOH 생산 공정 중 하나로 주목받고 있다 [2,8].

전기투석(electrodialysis, ED) 공정은 이온교환막을 이용한 대표적인 막분리 공정 중 하나로써, 양이온교환막(cation-exchange membrane, CEM)과 음이온교환막(anion-exchange membrane, AEM)이 교차로 배열되어 있으며 전위 구배의 구동력을 사용하여 두 종류의 이온교환막을 통해 양이온과 음이온을 선택적으로 이동시켜 탈염과 농축 용액을 생산하는데 사용된다[9]. ED에 바이폴라막(bipolar membrane, BPM)을 추가로 사용하여 산/염기를 생산하는 공정을 앞서 기술한 BPED 공정이라고 한다. BPED는 고도로 정제된 황산 리튬(ppb 범위의 불순물을 포함한)을 LiOH로 전환하기 위한 방법으로 효율적인 방법으로 주목을 받고 있으며, 기존 추출 방법 대비 친환경적이며 효율성 및 경제성이 높은 장점을 가지고 있다[2]. 전기화학적 LiOH 생산을 위한 BPED 공정 시스템을 Fig. 1에 도식화하였다. 그림에

나타난 바와 같이 BPM은 CEM과 AEM 사이에 배치되며 세 종류의 이온교환막에 의한 이온 이동을 통해 산, 염기, 중성 용액으로 분리된다[10]. BPM은 reverse bias 조건으로 전위가 인가될 때 전기장에 의해서 물 분자를 H⁺과 OH⁻ 이온으로 분해하는 특성을 가지고 있다[11]. CEM을 통해 이동되는 Li⁺ 이온과 BPM의 물분해를 통해 생성되는 OH⁻ 이온의 결합으로 고순도/고농도의 LiOH가 생산되며 동시에 AEM을 통해 이동되는 SO₄²⁻(X⁻) 이온과 BPM의 물분해를 통해 생성되는 H⁺ 이온의 결합으로 H₂SO₄가 생성된다[12].

BPED 공정의 성능은 무엇보다 BPM의 물분해 능력에 의해 결정된다. 그리고 BPM의 음이온교환층과 양이온교환층을 통해 이동되는 co-ion의 leakage는 공정의 효율을 저하시키는 주된 요인이 된다. 특히, BPM의 양이온교환층을 통한 sulfate 이온의 역 확산(back diffusion)은 base compartment에 포함되어 생산물의 순도를 저하시킨다. 따라서 고순도 LiOH 생산을 위한 BPED 공정에서는 높은 물분해 능력 및 낮은 co-ion leakage 특성을 가진 BPM의 사용이 요구된다.

현재 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 대표적인 상용 BPM은 Astom사의 BP-1E 및 Fumatech사의 FBM이다[11,13]. BP-1E와 FBM 모두 음이온교환기로 강염기성 quaternary ammonium 작용기를 사용하고 양이온교환기로 강산성 sulfonic acid 작용기를 사용하고 있다. 또한 물분해 성능을 향상시키기 위해 BP-1E는 iron (II/III), ruthenium(III), tin(II/IV) 성분의 물분해 촉매를 사용하고 있으며, FBM은 tertiary ammonium groups (poly acrylic acid/poly vinyl pyridine salt complex)이 포함된 insoluble polyelectrolyte complex를 바이폴라 계면에 포함하고 있다[13].

본 연구에서는 상기 대표적인 두 가지 상용 BPM의 전기화학적 특성, 물분해 성능 그리고 막을 통한 sul-

fate 역 확산 특성을 면밀히 비교 분석하였으며 이 특성들이 전기화학적 LiOH 생산을 위한 BPED 성능에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 고찰하였다. 이 연구의 결과는 효율적인 전기화학적 LiOH 생산을 위한 BPED 공정에 대한 이해를 높이고 향후 공정 성능을 향상시키기 위한 BPM의 개발에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

2.1. 막 기초 특성 분석

상용 BPM (BP-1E, FBM)의 전기적 저항(electrical resistance, ER)은 Pt 전극이 포함된 2-point probe clip cell을 사용하여 측정하였다. ER은 실온 0.5 M NaCl 수용액 조건에서 측정되었으며 다음 식을 이용하여 값을 계산하였다. 여기서 $|Z|$ 는 임피던스의 크기(Ω), θ 은 위상각, 그리고 A 는 막의 유효면적(cm^2)이다[14].

$$ER(\text{ohm} \cdot \text{cm}^2) = (|Z|_{\text{sample}} \cdot \cos\theta_{\text{sample}} - |Z|_{\text{blank}} \cdot \cos\theta_{\text{blank}}) \cdot A \quad (1)$$

또한, 측정된 두께와 저항 값을 다음 식에 대입하여 이온 전도도를 구하였다[15].

$$\sigma(\text{S/cm}) = \frac{l}{R_{\text{memb.}} \cdot A} \quad (2)$$

여기서 R_{memb} 는 막 저항(Ω), l 는 두께(cm), 그리고 A 는 막의 유효면적(cm^2)이다.

또한, 함수율(water uptake, WU)은 BPM 시료의 젖은 무게와 건조 무게의 차이에 의해 계산되었다[15]. 시료의 젖은 무게는 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기의 BPM을 0.5 M NaCl에 12 h 이상 dipping한 후 filter paper로 겉면의 물기를 제거한 후 측정하였다. 이 후 dry oven에서 12 h 이상 건조하여 건조 무게를 측정하였다. 다음 식에서 W_{dry} 와 W_{wet} 은 각각 건조 및 젖은 시료의 무게이다.

$$WU(\%) = \left(\frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \right) \times 100 \quad (3)$$

팽윤율(swelling ratio, SWR)은 건조 시료의 부피 대비 젖은 시료의 부피 비율을 나타내는 인자이며 다음

식에 의해 계산되었다[15].

$$SWR(\%) = \left(\frac{V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

여기서 V_{dry} 와 V_{wet} 은 각각 건조 및 젖은 시료의 부피이다.

상용 BPM의 기계적 강도는 젖은 상태에서 Universal testing machine (34SC-1, Instron, USA)을 이용하여 국제규격(ASTM method D-882-79)에 따라 측정되었다.

또한, BPM의 전기화학적 특성 분석을 위해 current-voltage(I - V) curve를 측정하였다. 실험을 위해 비유동식 2-compartment 셀의 가운데에 시료를 배치한 후 양 쪽 챔버에 140 ml의 0.5 M NaCl을 채웠다. 한 쌍의 Ag/AgCl 레퍼런스 전극을 막 가까이에 배치하여 막 전위를 측정하고 한 쌍의 Pt 전극을 통해 0.1 mA/sec의 rate로 전류를 인가하여 I - V curve를 얻었다.

2.2. 막의 물분해 특성 분석

하기 상용 BPM의 물분해 성능은 모두 동일한 2-compartment 셀(막 유효면적 = 0.785 cm^2)을 사용하여 측정하였다. 먼저 water-splitting flux를 측정하기 위해 양 compartments에 0.5 M NaCl을 150 ml씩 채우고 Ag/AgCl 전극을 양단에 위치하였다. 실험은 정전압(constant voltage, CV) 모드로 4 V의 전압을 가하여 상온에서 10 min 동안 진행하였다. 이 때, 음이온교환층 쪽 compartment에서 시간에 따라 생성되는 OH⁻ 이온의 농도를 pH 미터를 이용하여 측정하였으며 이 값을 이용하여 일정 시간 동안의 cumulative water-splitting flux를 산정하였다.

Water-splitting voltage는 상온에서 각각 양이온교환층 쪽 compartment에 1 M HCl, 음이온교환층 쪽 compartment에 1 M NaOH를 150 ml씩 채운 후 정전류(constant current, CC) 모드에서 10 A/dm^2 의 전류밀도를 인가하여 측정되었다. 막 전위의 측정을 위해 한 쌍의 Ag/AgCl 레퍼런스 전극을 막 가까이에 배치하였으며 전극에서의 수전해 반응의 영향을 무시하기 위해 전류도 한 쌍의 Ag/AgCl plate 전극을 통해 인가되었다.

Water-splitting efficiency (η)는 양 compartments에 0.5 M NaCl을 150 ml씩 채운 후 실온에서 CC 모드로 0.046 A/dm^2 의 전류 밀도 하에서 측정되었다. 이 때, 음이온교환층 쪽 compartment에 pH meter를 위치하여 시간에 따라 생성되는 OH⁻ 이온의 농도를 구하였다. 이

농도 값을 다음 식에 대입하여 η 값을 산정하였다.

$$\eta = \frac{F \cdot V \left(\frac{\Delta C_{OH^-}}{\Delta t} \right)}{I \cdot A} \times 100 [\%] \quad (5)$$

또한, BPM의 전기화학적 안정성을 평가하기 위해 chronopotentiometry 실험을 수행하였다. 2-compartment cell의 양 compartments에 각각 0.25 M Na₂SO₄를 140 ml씩 채운다. 막 전위의 측정을 위해 한 쌍의 Ag/AgCl 레퍼런스 전극을 막 가까이에 배치하였으며 한 쌍의 Pt plate 전극을 이용하여 38.2 mA/cm²의 전류를 12 h 동안 인가하며 시간에 따른 전압의 변화를 관측하였다[16].

2.3. 전기화학적 LiOH 생산을 위한 BPED 실험

BPED 실험은 6-compartment 셀을 사용하여 수행되었다. CEM은 Astom사의 CM-2, 그리고 AEM은 proton blocking 특성을 가진 ACM을 사용하였다. Acid 용액은 0.1 M H₂SO₄, base 용액은 0.2 M LiOH, salt 용액은 0.25 M Na₂SO₄, 그리고 Electrode rinse 용액으로 0.5 M Na₂SO₄를 사용하였으며 peristaltic pump를 이용하여 50 ml/min의 유속으로 순환하였다. BPED 운전 중 BPM의 전위를 측정하기 위해 한 쌍의 Ag/AgCl wire 전극을 BPM 양단에 배치하였다. BPED 실험을 위해 한 쌍의 Pt plate 전극에 DC power supply를 연결하여 CV 모드에서 10 V의 전압을 인가하였다. BPED 실험은 30 min 동안 진행되었으며 base compartment에서 물이 분해되어 생성되는 수산화 이온의 농도와 BPM 전위를 측정하였다.

또한 BPM을 통한 sulfate 이온의 투과 특성을 확인하기 위해 2-compartment cell을 이용한 sulfate back diffusion 실험을 수행하였다. Fig. 2에 sulfate back diffusion 실험을 도식화하였다. 그림에 나타난 바와 같이 BPM의 양이온교환층 쪽 compartment에는 0.34 M H₂SO₄, 음이온교환층 쪽 compartment에는 0.927 M의 LiOH를 각각 230 ml씩 채웠다. 이 때 막의 유효면적은

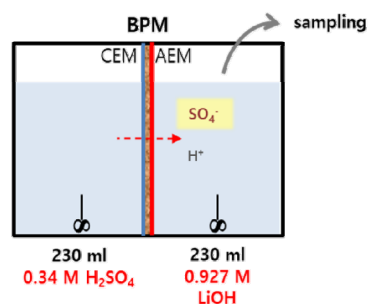


Fig. 2. Schematic drawing of sulfate back diffusion test using 2-compartment cell.

16 cm² 이었으며 용액을 교반하며 base 용액을 일정 시간마다 샘플링하였다. 이후 ion chromatography를 이용하여 sulfate 이온의 농도를 측정하였으며 이 값을 이용하여 BPM을 통한 sulfate 이온의 투과특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 BP-1E와 FBM의 기초 특성 평가를 진행한 결과를 정리하였다. BP-1E보다 FBM이 더 얇은 막 두께를 가지고 있음에도 불구하고 막의 전기적 저항은 BP-1E가 더 낮은 결과를 보였다. 이를 통해 이온교환층의 이온전달 특성은 BP-1E가 FBM 대비 우수함을 알 수 있으며 이는 BPM을 구성하는 이온교환층의 이온교환용량(Ion-exchange capacity, IEC)의 차이에 의한 것으로 사료되었다. 즉, BP-1E의 IEC가 FBM 대비 클 것으로 예상되었으나 WU 및 SWR 값은 FBM이 BP-1E 대비 큰 것으로 보아 IEC 값 외에도 고분자 구조의 차이가 막 물성에 영향을 주는 것으로 판단되었다. FBM은 고분자 구조가 BP-1E 대비 느슨하여 더 큰 자유체적을 가지며 이로 인해 높은 WU 및 SWR을 나타낸 것으로 보이며 이는 이온교환층의 permselectivity 저하와 연관될 수 있다[17]. 한편 BPM에서 물분해가 원활하게 일어나기 위해서는 바이폴라 계면으로의 물 분자의 공급이 중요한데 특히 높은 전류밀도 조건하에서 운전될 시에 바이폴라 계면의 건조를 야기할 수 있

Table 1. Specifications of Commercial BPMs

Membranes	Thickness (μm)	ER ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Conductivity (mS/cm)	WU (%)	SWR (%)
BP-1E (Astom, Japan)	230.5 \pm 1.20	4.00 \pm 0.04	5.763	32.5 \pm 1.58	15.9 \pm 2.98
FBM (Fumatech, Germany)	146.6 \pm 2.31	5.89 \pm 0.47	2.489	44.2 \pm 1.05	23.5 \pm 2.80

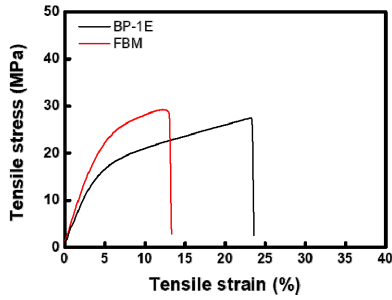


Fig. 3. Tensile stress-strain curves of commercial BPMs.

으며 이로 인해 급격한 막 저항의 증가가 초래될 수 있다[18]. 따라서 BPM은 적절한 범위의 WU 및 SWR 값을 가져야 하는데 본 연구에서 사용된 두 상용 BPM은 적절한 범위에 있는 것으로 사료되었다.

Fig. 3에는 두 BPM의 tensile stress-strain curve를 나타내었다. 두 막의 인장강도는 유사한 수준이지만 BP-1E의 신장율이 더 높은 수준인 것으로 확인되었다. 인장강도 및 신장율은 고분자의 소재 및 막의 보강재 사용 여부에 따라 영향을 받을 수 있다. 보강재의 사용 및 가교도의 조절은 이온교환막의 과도한 팽윤을 방지하고 물리적 안정성을 유지하기 위해 널리 사용되는 방법이다[19]. 두 막 모두 woven fabric 형태의 보강재를 사용하고 있으며 이로 인해 우수한 물리적 안정성을 가짐을 알 수 있다.

$I-V$ curve는 이온교환막의 전기화학적 특성을 잘 나타내는 실험결과 중 하나이다[13]. Fig. 4에 BP-1E와 FBM의 $I-V$ curves를 나타내었다. Reverse bias 모드의 voltammetry에서 첫 번째 영역의 기울기 역수는 막의 옴 저항(R_{ohm})을 나타낸다. 또한 일정한 전류(제한 전류)가 흐르는 구간인 두 번째 영역에서는 co-ion에 의해 전달되는 전류 밀도를 나타낸다(즉, co-ion leakage current). 따라서, 막의 permselectivity가 우수할수록 제한 전류가 낮아진다. 또한, 두 번째 영역의 길이는 BPM이 물분해 반응을 가속하는데 필요한 전압(potential jump)과 관련이 있다. 세 번째 영역의 기울기는 물분해 저항(R_{diss})을 나타낸다. R_{diss} 가 작을수록 물분해 반응에 대한 촉매 활성이 높아지기 때문에 세 번째 영역의 기울기가 가파를수록 BPM의 물분해 성능이 우수함을 의미한다 [20]. 그림 4에 나타난 바와 같이 두 번째 영역에서 보여지는 한계 전류는 FBM이 더 높은 수준으로 나타났으며 이는 BP-1E보다 co-ion leakage가 더 크게 발생하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 기술된 바와 같이

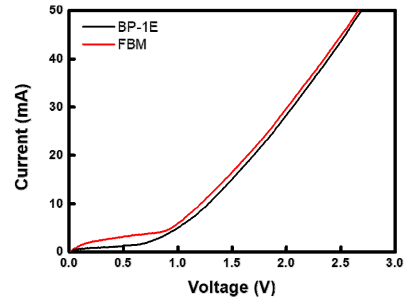


Fig. 4. Current-voltage curves of commercial BPMs.

Table 2. R_{diss} and Co-Ion Current Density Determined from Current-Voltage Curves of BPMs

Membranes	R_{diss} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Co-ion current density (mA/cm^2)
BP-1E (Astom, Japan)	27.43	1.274
FBM (Fumatech, Germany)	27.76	3.707

FBM의 고분자 구조가 BP-1E 대비 느슨하기 때문으로 사료된다. 또한, BP-1E의 제한 영역 구간이 더 짧았는데, 이는 물분해 반응에 필요한 전압이 더 낮음을 의미하여 물분해 반응이 더 효율적으로 일어남을 의미한다. 이 후 세 번째 영역의 기울기는 큰 차이가 없었으며 이를 통해 두 막의 물분해 성능은 큰 차이가 없음을 확인하였다. $I-V$ curve로부터 결정된 두 상용막의 R_{diss} 및 co-ion current density 값을 Table 2에 정리하였다.

2-compartment cell 실험으로 측정된 두 BPM의 물분해 성능을 Fig. 5에 그래프로 나타내었다. 실험결과를 통해 FBM보다 BP-1E이 더 우수한 물분해 성능을 가짐을 알 수 있는데 측정된 OH⁻ 이온의 시간에 따른 농도 값으로 cumulative water-splitting flux를 계산한 결과로부터 더 명확하게 확인할 수 있다. BPM의 물분해 성능은 주로 바이폴라 계면에서의 촉매 작용에 의해 차이가 발생한다. 즉, 촉매의 활성이 높을수록 물분자를 빠르게 분해할 수 있다. 그리고 분해된 proton과 hydroxide 이온이 BPM을 구성하는 두 이온교환층을 통해 용액으로 이동되기 때문에 이온교환층의 이온전달 저항이 낮을수록 물분해 성능이 향상된다. 또한 이온교환층의 permselectivity가 매우 중요한데 co-ion leakage가 발생하면 그 만큼 물분해 반응이 일어나지 않으므로 BPM의 물분해 성능이 저하된다. 즉, 앞선 결과로부터 생각할 때 FBM이 BP-1E보다 물분해 성능이 떨어지는

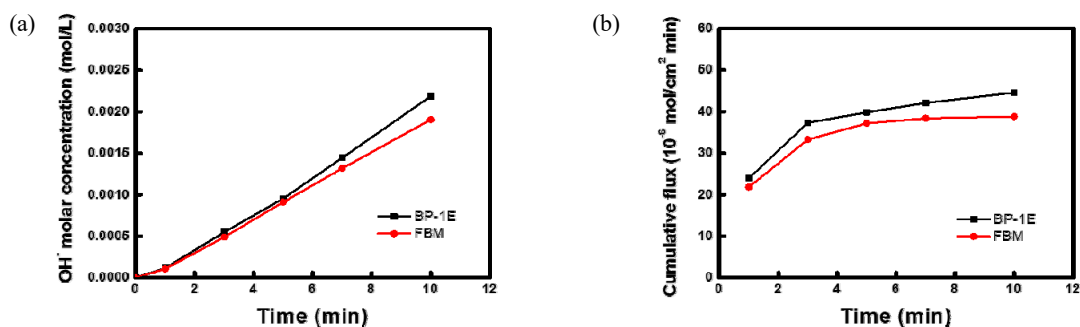


Fig. 5. Time-course changes of (a) OH⁻ molar concentration and (b) cumulative water-splitting flux of commercial BPMs.

Table 3. Comparison of Water Splitting Properties of BPMs

Membranes	Cumulative water-splitting flux ($\times 10^{-6}$ mol/cm ² · min)	Water splitting voltage (V)	Water splitting efficiency (%)
BP-1E (Astom, Japan)	44.6	1.22	98.2
FBM (Fumatech, Germany)	38.8	1.30	91.1

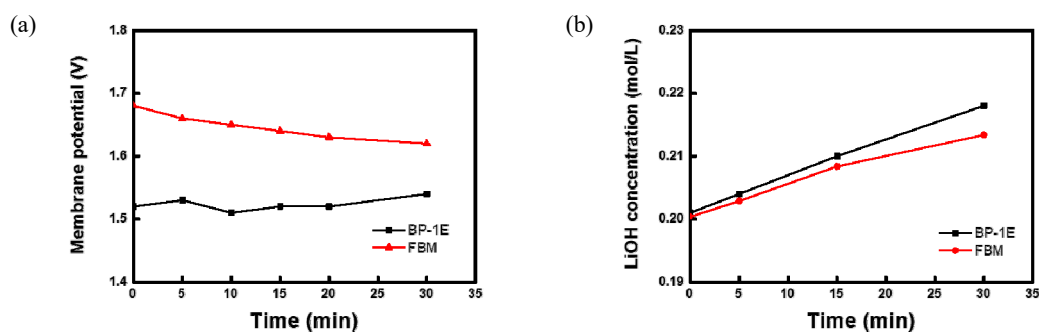


Fig. 6. Time-course changes of (a) membrane potential and (b) LiOH concentration measured in BPED employing commercial BPMs.

이유는 상대적으로 높은 이온교환층의 전기적 저항 및 높은 co-ion leakage에 의한 것임을 알 수 있다. Table 3에 두 상용막의 물분해 성능 인자를 정리하였다. 앞서 논의한 cumulative water-splitting flux 외에도 water-splitting voltage와 water-splitting efficiency 모두 BP-1E가 FBM 대비 우수한 물분해 특성을 가지고 있음을 나타내고 있다. Reverse bias 조건에서 상대적으로 낮은 water-splitting voltage는 물분해가 발생할 때의 저항이 낮아 물분해가 더 수월하게 발생하고 있음을 의미한다. 또한, water-splitting efficiency는 permselectivity와 상관성을 가지며 이 결과는 BP-1E의 permselectivity가 FBM 대비 더 우수함을 증명하고 있다.

Fig. 6에 두 BPM의 LiOH 생산을 위한 BPED 성능을 그래프로 나타내었다. Fig. 6(a)는 BPM의 막 전위가

며 BP-1E가 FBM보다 더 낮은 수치를 나타내었다. 시간에 따른 막 전위의 변동은 외부 용액의 농도 변화에 영향을 받을 수 있으며 막의 평형상태의 변화에 의한 것으로 사료된다. 한편, Base compartment에 농축되어 시간에 따라 증가되는 LiOH의 농도를 비교한 그래프를 Fig. 6(b)에 나타내었다. 막의 유효면적이 작고 실험시간이 짧아 농도 변화가 크지 않았지만 해당 실험 조건에서 BP-1E가 FBM 대비 약 38.5% 증가한 LiOH 농도 증가율을 나타내었다.

상기 BP-1E의 LiOH 생산 성능이 FBM 대비 좋은 이유는 앞서 논의된 바와 같이 상대적으로 낮은 이온전달저항 및 높은 permselectivity에 의한 것으로 사료된다. 특히, BPM을 통한 sulfate 음이온의 역확산이 큰 영향을 미쳤을 것으로 예상되는데 이를 확인하기 위해

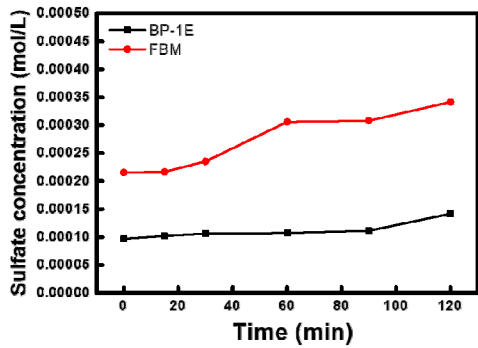


Fig. 7. Time-course changes of sulfate concentration measured at 2-compartment diffusion cell test.

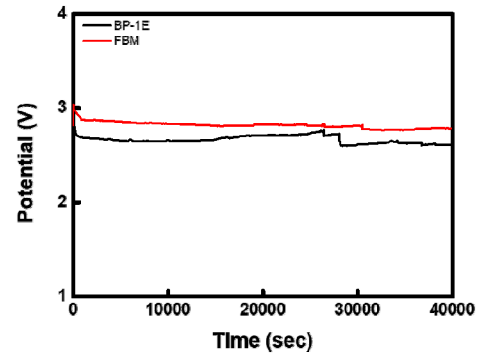


Fig. 8. Chronopotentiometry curves of commercial BPMs.

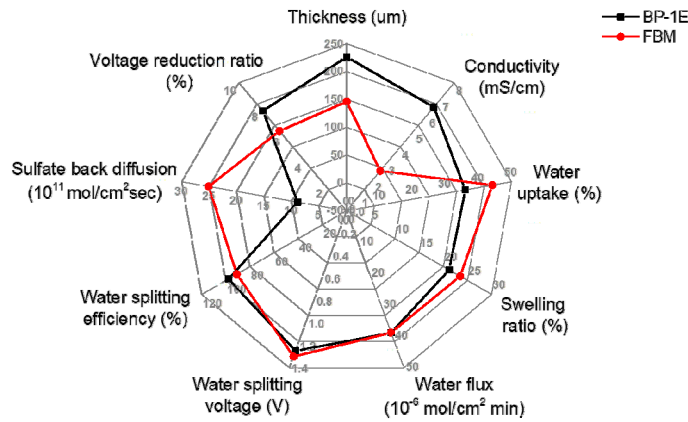


Fig. 9. Spider chart comparing the performance parameters of commercial BPMs.

2-compartment cell을 이용한 sulfate back diffusion 실험을 수행하였다. 두 상용막의 sulfate diffusion 실험 결과를 Fig. 7에 비교 도시하였다. 앞서 여러 가지 실험 결과를 통해 BP-1E 대비 FBM에서 co-ion leakage가 비교적 더 높게 발생하는 것을 알 수 있었는데 실제 BPED 공정에 사용되는 고농도의 acid 및 base 용액을 사용하였을 때 FBM을 통한 sulfate 이온의 확산이 BP-1E 대비 더 크게 일어남이 더욱 명확하게 관찰되었다. 이러한 BPM을 통한 sulfate의 확산은 LiOH의 순도를 저하시키며 공정 효율을 떨어트리는 주된 요인으로 발생하기 때문에 BPM을 선정할 때 매우 중요한 고려 인자가 될 수 있을 것으로 판단된다.

또한 BPM의 전기화학적 안정성을 평가하기 위해 chronopotentiometry 측정을 수행하였으며 Fig. 8에 결과를 도시하였다. Chronopotentiometry는 일정한 전류 밀도가 적용되는 동안 막 전위 강하를 시간의 함수로 기록한다. 본 실험에서는 일정 시간(12 h) 동안 일정한

전류를 인가하고 최종 전압이 초기 대비 얼마나 증가했는지를 통해 BPM의 전기화학적 안정성을 평가하고자 하였다. 막의 전기적 저항의 차이로 인해 초기 전압은 FBM이 다소 높은 수준이었으나 두 상용막 모두 12 h 시간 동안 우수한 전기화학적 안정성을 가짐을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기화학적 LiOH 생산을 위한 BPED 공정에 적용되는 BPM을 선정하기 위해 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 BP-1E와 FBM 막의 특성을 비교 분석하였다. 다양한 전기화학적 분석 및 LiOH 생산을 위한 BPED 실험 등을 통해 다각적인 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 9에 spider chart로 정리하였다. BP-1E는 FBM 대비 막 두께가 다소 두껍지만 전기적 저항은 오히려 낮은 특성을 나타내었으며 이온전도

도로 볼 때 이온전달저항이 낮음을 알 수 있었다. 또한 WU 및 SWR 분석을 통해 FBM의 자유체적이 BP-1E 대비 큰 수준이며 이로 인해 co-ion leakage가 좀 더 크게 일어남을 예상할 수 있었다. 이는 또한 $I-V$ curve의 co-ion leakage current 및 sulfate back diffusion 결과들로부터 확인할 수 있었다. LiOH 생산을 위한 BPED 실험에서 BP-1E가 FBM 대비 우수한 LiOH 생산 성능을 나타내었으며 이는 BP-1E의 상대적으로 낮은 이온전달저항과 낮은 sulfate back diffusion 특성에 의한 것임을 알 수 있었다. 두 상용막의 전기화학적 안정성은 우수하였으며 두 막 간에 큰 차이를 확인할 수 없었다. 결론적으로 두 상용막 모두 우수한 물분해 성능 및 전기화학적 안정성을 가지고 있는 것으로 판단되었으나 이온전달저항 및 co-ion leakage 측면에서 BP-1E가 우수한 특성을 가지고 있어 전기화학적 LiOH 생산을 위한 BPED 공정에 더 적합한 것으로 나타났다.

감 사

본 연구는 2021년도 상명대학교 교내연구과제 지원을 받아 수행되었음(2021-A000-0295).

Reference

1. S. Bunani, K. Yoshizuka, S. Nishihama, M. Arda, and N. Kabay, "Application of bipolar membrane electro dialysis (BMED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions", *Desalination*, **424**, 37-44 (2017).
2. X. Chen, X. Ruan, S. E. Kentish, G. Li, T. Xu, and G. Q. Chen, "Production of lithium hydroxide by electro dialysis with bipolar membranes", *Sep. Pur. Technol.*, **274**, 119026 (2021).
3. X. Li, Y. Mo, W. Qing, S. Shao, C. Y. Tang, and J. Li, "Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review", *J. Membr. Sci.*, **591**, 117317 (2019).
4. B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: a review", *Sep. Pur. Technol.*, **172**, 388-403 (2017).
5. S. H. Park, J. H. Kim, S. J. Moon, J. T. Jung, H. H. Wang, A. Ali, C. A. Quist-Jensen, F. Macedonio, E. Drioli, and Y. M. Lee, "Lithium recovery from artificial brine using energy-efficient membrane distillation and nanofiltration", *J. Membr. Sci.*, **598**, 117683 (2020).
6. L. T. Peiró, G. V. Méndez, and R. U. Ayres, "Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook", *JOM*, **65**, 986-996 (2013).
7. Xi. Zeng, M. Li, D. A. El-Hady, W. Alshitari, A. S. Al-Bogami, J. Lu, and K. Amine, "Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles", *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1900161 (2019).
8. C. A. Quist-Jensen, A. Ali, E. Drioli, and F. Macedonio, "Perspectives on mining from sea and other alternative strategies for minerals and water recovery-the development of novel membrane operations", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **94**, 129-134 (2019).
9. J.-M. A. Juve, F. M. S. Christensen, Y. Wang, and Z. Wei, "Electrodialysis for metal removal and recovery: A review", *Chem. Eng. J.*, **435**, 134857 (2022).
10. J. R. Davis, Y. Chen, J. C. Baygents, and J. Farrell, "Production of acids and bases for ion exchange regeneration from dilute salt solutions using bipolar membrane electro dialysis", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **3**, 2337-2342 (2015).
11. J.-H. Kim, S. Ryu, and S.-H. Moon, "The fabrication of ion exchange membrane and its application to energy systems", *Membr. J.*, **30**, 79-96 (2020).
12. C. Jiang, Y. Wang, Q. Wang, H. Feng, and T. Xu, "Production of lithium hydroxide from lake brines through electro-electro dialysis with bipolar membranes (EEDBM)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 6103-6112 (2014).
13. R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko, S. Melnikov, N. Sheldeshov, V. Zabolotskii, H. V. M. Hamelers, and M. Tedesco, "Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications", *J. Membr. Sci.*, **617**, 118538 (2021).
14. Y.-J. Choi, J.-M. Park, K.-H. Yeon, and S.-H. Moon, "Electrochemical characterization of poly(vi-

- nyl alcohol)/formyl methyl pyridinium (PVA-FP) anion-exchange membranes“, *J. Membr. Sci.*, **250**, 295-304 (2005).
15. Y. Zhao, J. Pan, H. Yu, D. Yang, J. Li, L. Zhuang, Z. Shao, and B. Yi, “Quaternary ammonia polysulfone-PTFE composite alkaline anion exchange membrane for fuel cells application”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 1983-1987 (2013).
 16. B. S. Kim, S. C. Park, D.-H. Kim, G. H. Moon, J. G. Oh, J. Jang, M.-S. Kang, K. B. Yoon, and Y. S. Kang, “Bipolar membranes to promote formation of tight ice-like water for efficient and sustainable water splitting”, *Small*, **16**, 2002641 (2020).
 17. H.-B. Song, H.-N. Moon, and M.-S. Kang, “Preparation and electrochemical applications of pore-filled ion-exchange membranes with well-adjusted cross-linking degrees: Part II. Reverse electrodialysis”, *Membr. J.*, **27**, 441-448 (2017).
 18. H. Strathmann, J. J. Krol, H. J. Rapp, and G. Eigenberger, “Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes”, *J. Membr. Sci.*, **125**, 123-142 (1997).
 19. K. Venugopal and S. Dharmalingam, “Composite ion exchange membrane based electrodialysis cell for desalination as well as acid and alkali productions”, *Int. J. Trend Res. Dev.*, **3**, 631-640 (2016).
 20. Z. Yan, L. Zhu, Y. C. Li, R. J. Wycisk, P. N. Pintauro, M. A. Hickner, and T. E. Mallouk, “The balance of electric field and interfacial catalysis in promoting water dissociation in bipolar membranes”, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 2235-2245 (2016).