

바이폴라막의 물 분해 촉매 및 에너지 기술 응용의 연구 동향

김도형* · 남상용*,**,†

*경상국립대학교 그린에너지융합연구소, **경상국립대학교 나노신소재융합공학과
(2023년 12월 8일 접수, 2024년 1월 3일 수정, 2024년 1월 23일 채택)

Research Trends in Bipolar Membrane for Water Dissociation Catalysts and Energy Technology Applications

Do-Hyeong Kim* and Sang Yong Nam*,**,†

*Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

**Department of Material Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received December 8, 2023, Revised January 3, 2024, Accepted January 23, 2024)

요약: 바이폴라막은 양이온교환층과 음이온교환층 및 양극접합층으로 이루어진 이온교환막으로 물 분해 특성을 기반으로 하여 프로톤과 수산화 이온을 생성시키는 막이다. 이러한 특성을 이용하여 화학 산업, 식품 가공, 환경 보호, 에너지 변환 및 저장과 같은 다양한 응용 분야에서 연구가 되고 있다. 본 논문에서는 바이폴라막 기술에 대한 종합적인 이해를 제공하기 위해 바이폴라막의 개념 및 물 분해 메커니즘과 물 분해 촉매에 대한 조사하였다. 마지막으로 최근 에너지 기술에 적용되고 있는 바이폴라막 프로세스를 조사하였다.

Abstract: The bipolar membrane is an ion exchange membrane consisting of a cation exchange layer, an anion exchange layer, and an interface layer, and is a membrane that generates protons and hydroxide ions based on water dissociation characteristics. Using these properties, research is being conducted in various application fields such as the chemical industry, food processing, environmental protection, and energy conversion and storage. This paper investigated the concept of bipolar membrane, water dissociation mechanism, and water dissociation catalyst to provide a comprehensive understanding of bipolar membrane technology, were investigated. Lastly, we also investigated the bipolar membrane process that has been recently applied to energy technology.

Keywords: bipolar membrane, ion-exchange membranes, water dissociation, water dissociation catalysts, energy technology application

1. 서론

이온교환막(ion exchange membrane, IEMs)을 이용하여 전기화학적 탈염 공정에 적용한 기본 연구는 60년 전부터 시작되었으며, 지속적인 연구와 발전으로 이온교환막의 응용 범위가 꾸준히 확대되고 있다. 최근 10년 동안에는 이온교환막의 응용이 광범위하게 넓어졌다. 탈염 공정뿐만 아니라 재생에너지 및 에너지 변환

· 저장 기술, 예를 들면 광전해 셀, 수전해, 연료전지, 그리고 배터리에도 응용이 되고 있다[1,2]. 이러한 전기화학 기술들은 주로 이온교환막을 전해질로 사용하며, 이온교환막의 주요 역할로는 선택적으로 이온 전하 수송체를 통과시키고, 양극과 음극 간의 반응 물질 또는 생성물을 분리한다. 그리고 전극 반응에 대한 통제된 환경을 제공한다. 이러한 이온교환막에는 크게 양이온교환막과 음이온교환막이 있다. 양이온교환막의 경우, 음전하를 고정 작용기를 가지고 있고 양이온을 선택적

†Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)

으로 투과시킨다. 반대로 음이온교환막은 양전하가 고정 작용기이고 음이온을 선택적으로 투과시킨다. 바이폴라막(bipolar membranes, BPMs)은 이온교환막의 제3 범주로, 1956년에 Frilette에 의해 전기화학 분야에 처음 소개되었으며, 양이온교환막과 음이온교환막이 접합되어있는 형태의 막이다[3]. 바이폴라막은 초기에는 전기 분해에 적용한 연구가 많은 관심을 받았고, 최근 10년 동안에는 에너지 기술 응용 분야에서도 주목을 받고 있다[1-3].

바이폴라막은 두 개의 층으로 이루어진 고분자 막으로, 양이온교환층(cation exchange layer, CEL)과 음이온교환층(anion exchange layer, AEL)으로 구성되어 있다. CEL과 AEL 사이의 접촉되는 곳을 인터페이스층(interface layer, IL) 또는 양극접합층이라고 불리고(Fig. 1), 이것은 전통적인 이온교환막(또는 단극성 이온교환막, mono-polar ion exchange membrane)과 대조적이다 [1,2,4]. 단극성 이온교환막은 이온을 선택적으로 투과시키는 막이지만, 바이폴라막은 막을 통해 이온을 선택적 투과가 발생하지 않게 되어있다. 대신, 바이폴라막의 주요 기능은 물 분해 반응이다. 물 분해 반응은 물이 바이폴라막의 양극접합층에서 프로톤(H^+)과 수산화이온(OH^-)으로 분해되는 반응을 말한다. 특히, 바이폴라막 내에서의 물의 전기 분해는 가스 형성 없이 분해되는 메커니즘으로 전기화학 공정의 전극에서 발생하는 물 분해와 다른 메커니즘을 가지고 있다. 이는 바이폴라막을 개념을 이해하는 데 중요한 요소이다[2,5,6].

바이폴라막은 전류가 가해지면 막을 투과한 이온 전류가 존재할 수 없다. 왜냐하면 바이폴라막의 양층을 모두 통과할 수 있는 양이온과 음이온이 없기 때문이다. 따라서 바이폴라막에서의 이온 전류는 양극접합층에서 물의 전기 분해로 생성된 H^+ 및 OH^- 이온이 각 양이온교환층과 음이온교환층으로 운반되면서 전류가 생성된다. 따라서 바이폴라막과 전극 간의 상대적인 방향성이 중요하다. H^+ 및 OH^- 이온이 전극으로의 흐름을 보장하기 위해서는 양이온교환층은 음극을 향하고 음이온교환층은 양극을 향해야 한다. 그래야만 생성된 H^+ 및 OH^- 이온이 각각의 층을 통해 운반되고 결과적으로 바이폴라막 양 옆으로 pH 그라데이션이 형성된다. 이렇게 양이온교환층이 음극을 향하도록 하는 작동 조건을 reverse bias 조건으로 불린다. 전류의 방향성을 반대로 한 경우에는 양이온교환층이 양극을 향하고 음이온교환층은 음극을 향하게 된다. 이러한 상태는 for-

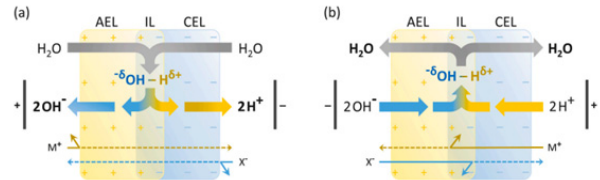


Fig. 1. Principle of a bipolar membrane; (a) BPM under reverse bias, where first the junction is depleted of ions and then water dissociates into H^+ and OH^- ions; (b) BPM under forward bias, where ions are transported into the membrane and water is formed at the bipolar junction[5].

ward bias라고 한다. forward bias에서 H^+ 및 OH^- 이온은 외부 용액에서 양극접합층으로 이동하여 물로 재결합되며 산-염기 중화가 이루어진다[7-9]. 그리고 양이온교환층과 음이온교환층이 접합되어 있지만 해도 물 분해가 발생하지만 물 분해를 촉진시키기 위해 양극접합층에는 물 분해 촉매를 포함하기도 한다.

바이폴라막의 응용은 주로 환경 측면에서의 이점으로 인해 관심을 꾸준히 받고 있다. 예를 들어, 화학물질을 추가하는 대신 바이폴라막을 사용하면 H^+/OH^- 생성을 통해 pH를 조절할 수 있고 이 특성을 이용하여 폐수에서 자원 회수를 할 수 있다. 이로 인해 폐기물 방출을 줄이거나 완전히 제거할 수 있다. 따라서 바이폴라막 기술은 화학 산업에 응용하여 화학물질의 지속 가능한 생산 및 재사용에 중요한 역할을 하고 있다. 이뿐만 아니라 바이폴라막의 독특한 특성으로 인해 화학 산업, 식품 가공, 환경 보호, 에너지 변환 및 저장 등 여러 분야에서 매우 다양하게 응용될 수 있고 기술적, 환경적, 경제적으로 강점이 존재하기 때문에 바이폴라막 개발에 관한 연구의 중요성이 더 커지고 있다[10]. 그러나 탈염 공정 기술에서 바이폴라막을 사용한 성공 사례가 있지만 바이폴라막의 기반으로 한 에너지 기술은 아직 산업 규모로 발전하지 못하고 있다. 이는 에너지 기술을 위한 최적화가 고려되지 않았으며 주로 실험실 규모로 제한된 연구가 이루어졌기 때문이다. 따라서 바이폴라막의 에너지 산업에 적용하기 위해서는 여전히 많은 연구가 진행되어야 한다. 특히 바이폴라막의 특성 중에서도 양극접합층에서의 빠른 화학적 물 분해, 각 양이온교환층 및 음이온교환층의 높은 전도도 및 운영 전류 밀도하에서의 내구성이 특징이 되어야 한다.

따라서 본 논문에서는 바이폴라막 기술에 대한 종합적인 이해를 제공하기 위한 핵심 개념 및 물 분해 메커

니즘에 대해 설명하였다. 또한 바이폴라막의 양극접합층 및 물 분해 촉매 특성에 대한 연구를 조사하였다. 이를 바탕으로 바이폴라막을 기반으로 한 최근 응용되고 있는 에너지 변환·저장 프로세스에 대한 연구도 조사하였다.

2. 바이폴라막의 물 분해 메커니즘

바이폴라막의 물 분해 속도는 수용액에서의 평범한 물 분해 속도보다 5,000만 배 빠르다는 것이 확인되었다[11,12]. 이는 양극접합층에서의 물 분해 조건은 자유 물에서 물 분해는 매우 다르다. 이는 각 층의 양전하 및 음전하 고정 작용기가 있고 그 사이의 서로 다른 극을 가진 양극접합층의 특성에 의해서 물 분해가 발생한다는 점이 큰 특징이다. Fig. 2는 바이폴라막의 전류-전압 곡선이다. Fig. 2의 forward bias 조건에서는 막 저항이 낮고 양극접합층에서 이온이 축적되어 있어 전류가 흐른다. 반대로 Fig. 2 reverse bias에서 바이폴라막은 처음에는 고저항을 나타내다가, 한계 전류 밀도 이후에 전압이 빠르게 증가하는 영역이 나타난다[1,6,7,13]. 이와 같이 빠른 전류 증가는 양극접합층에서 H^+ 및 OH^- 이온 생성이 되어 각 이온교환층을 통해 투과되어 빠르게 전류가 증가함을 의미한다. 이는 물 분해가 특정 전압 이상에서만 발생하고, 분해 속도가 양극 정점의 전기장에 따라 달라진다는 것을 시사한다. 이와 같은 물 분해 메커니즘은 Ramirez 등이 Donan equilibrium 그리고 Nernst-Planck 식을 사용하여 물의 분해 반응을 설명했다[14].

또한 제2 Wien 효과도 물 분해 메커니즘을 설명하는데 사용되는 이론 중 하나이다. 제2 Wien 효과는 강한 전기장으로 인해 전해질의 해리 정도와 이온 이동성이 일반적인 조건과 비교해 증가하는 현상을 설명한다. 즉, Ohm의 법칙이 무효가 되고 경계면에서 매우 높은 전기장 값(106~107 V/m의 범위)을 예측한다[5,6]. 그러나 이론만으로는 양극 막내에서 일어나는 전기화학적 현상을 완전히 설명할 수 없다는 논쟁이 있었다. 따라서 Simons에 의해 촉매 부위 (B)를 포함하는 reversible protonation-deprotonation 반응을 제시했다. 다음은 역전이 protonation-deprotonation 반응식으로, 두 단계로 나뉜다[5,15,16].

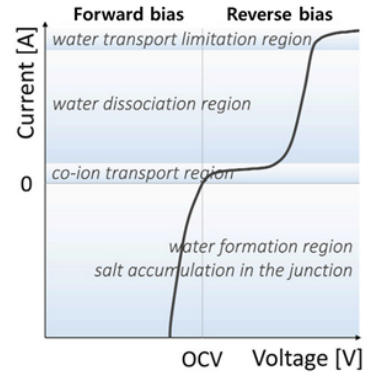
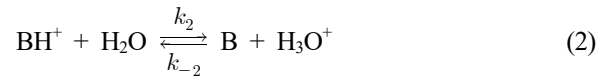
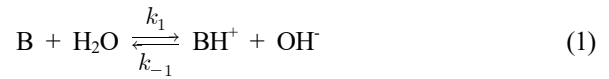
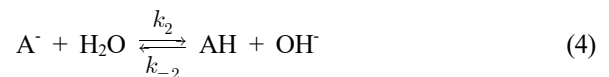
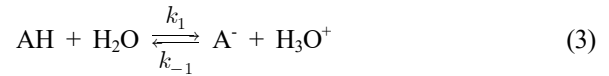


Fig. 2. I-V curves of bipolar membrane[5].



여기서 BH^+ 는 촉매 부위로 음이온교환층의 고정된 전하가 있는 그룹을 의미한다. $k_1, 2$ 는 forward 속도 상수이며, $k_{-1}, -2$ 는 backward 속도 상수이다. 약산(AH)의 경우, 양극성 접합에서의 반응은 다음과 같다.



여기서 A^- 는 막 내의 촉매부분을 나타낸다. 따라서 위 식의 (1-2) 및 (3-4)는 다음과 같이 요약될 수 있다.



이 때, k_1 은 물 분해 속도 상수이고, k_{-1} 은 물 재결합 속도 상수이다. 단계 (2) 및 (4)는 속도 결정 단계로, 염기성 그룹은 protonation 단계가 deprotonation 단계보다 훨씬 빠르므로 프로톤화된 형태로 남아 있으며 산성 그룹은 deprotonation 형태로 남아 있다. 전체 바이폴라막을 통한 전체 반응은 다음과 같이 재작성될 수 있다.

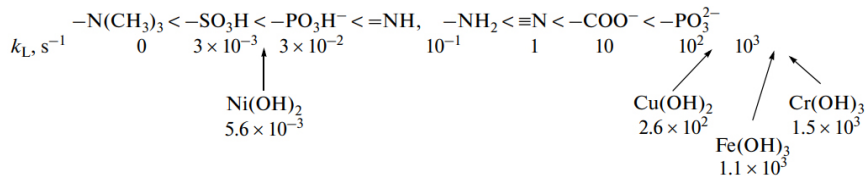


Fig. 3. Series of catalytic activity of various functional groups (organic, inorganic) in the water dissociation reaction[1,18].



여기서 MX는 일반 전해질을 나타내며, MOH 및 HX는 각각 해당 염기 및 산을 나타낸다.

따라서 결과적으로 바이폴라막 내의 물 분해는 제2의 Wien 효과와 protonation-deprotonation 이론에 의해 분해되는 메커니즘이라는 이론이 제시되었다. 이 이론에 따르면 낮은 전기장 강도에서는 바이폴라막을 통해 염화물 이온만 전송된다. 전기장이 증가함에 따라 염화물 이온 흐름이 전류를 유지하려 하지만 결과적으로 양극접합부에 이온이 고갈되게 된다. 이에 따라 한계 전류 밀도가 도달하게 되고, 이 값은 바이폴라막의 선택 투과성과 이온 확산 계수에 모두 의존한다. 한계 전류 밀도를 초과하면 고갈된 양극접합층의 저항이 증가하고, 연이어 접합을 횡단하는 전기장이 증가하여 더 많은 전류를 견딜 수 있도록 H⁺과 OH⁻ 이온이 생성되며 물 분해가 이루어진다. 양극접합층 내에서 이탈된 물은 외부 용액에서의 물의 확산 흐름에 의해 보충되고, 물의 분해는 protonation-deprotonation에 의해 촉진되며, 제2 Wien 효과와 같이 전기장에 의해 가속화되지만, 물 재결합 속도는 전기장에 영향을 받지 않는다.

3. 바이폴라막의 구조 및 물 분해 촉매

바이폴라막의 성능을 향상하려면 물 분해 반응을 가속화해야 한다. 앞에서 언급한 것과 같이 물 분해는 protonation-deprotonation 메커니즘에 의해 각 층의 이온성 그룹이 직접 물 분해 반응에 관여하여 분해 속도를 증가시킨다. 고정된 이온성 그룹의 해리상수 pKa에 따라 바이폴라막의 전기적인 전위차가 달라지게 되는데 pKa가 작아질수록 전위차가 작아진다. 그럴수록 양극접합층의 전기장이 커지게 되면서 물 분해를 촉진시킨다. 따라서 양이온교환층에서 페놀, 인산, 또는 카복실산 그룹과 같이 약산성 이온을 물 분해 촉매로 사용하고, 음이온교환층의 경우 1차부터 3차 아미노 그룹,

3차 암모늄 그룹, 피리딘 및 이미다졸 그룹과 같은 약 염기성 이온 그룹을 물 분해 촉매로 사용한다[1,4,17]. Fig. 3은 pKa 따른 물 분해 촉매 활성도를 순서대로 나열하여 정리한 것이다.

그러나 약한 이온성 그룹이 물 분해를 가속하더라도, H⁺ 및 OH⁻ 이온 생성을 위해 높은 전류 수율을 갖는 바이폴라막이 필요로 한다. 따라서 황산 그룹 및 4차 암모늄 또는 4차 피리디늄 염 그룹과 같은 강한 이온성 그룹이 포함되어야 한다. 강한 이온성 그룹을 포함하는 바이폴라막에서 물 분해 반응을 가속화시키기 위해 일반적으로 양극접합체에 부가적인 유기 및 무기 촉매를 도입하는 연구가 진행되어 왔다[5,19].

유기 촉매로는 폴리머를 기반으로 한 유기 촉매 연구가 진행됐다. 그 예로 피리딘, 아민, 카복실기 및 암모늄기와 같은 작용기가 포함된 전해질을 이용하여 물 분해 효율을 향상하게 시키는 연구가 이루어졌다. 그 예로, 다량의 아민기를 가지고 있는 PAMAM[20] 및 강한 친수성을 가진 고분자인 PEG, PVA, PVF를 물 분해 촉매로 사용하여 물 분해 성능 비교에 관한 연구도 진행되어왔다(Fig. 4(a))[21]. 더 나아가 덴드리머 구조를 가진 Boltorn H30을 물 분해 촉매로 도입하였다. 덴드리머의 경우 구형의 가지가 많은 구조로 되어있어 단위 물질당 촉매 활성화된 그룹의 양이 증가하여 물 분해 효율을 향상시킨 수 있는 구조로써 연구되어 왔다(Fig. 4 (b))[22]. 그러나 구조와 크기가 상대적으로 크기 때문에 공간 전하 영역에 위치시키기 어려울 수 있다. 따라서 이러한 물질의 촉매 활동은 그 크기와 농도에 의존하게 된다.

무기 촉매로는 금속 화합물이 포함되어있는 산화물, 수산화물(Fe(OH)₃, Al(OH)₃, Cr(OH)₃) 및 염 등이 물 분해 촉매로 많이 사용됐다. 초기에는 금속 이온인 Ca²⁺ 또는 Mg²⁺가 전해질로서 존재할 때 전기화학적 시스템에서 물 분해 속도가 급격히 증가한다는 것을 발견하였다[23]. 특히 단극성 막 표면에 Mg(OH)₂와 같은 불용성 금속 수산화물이 표면에 형성하게 되면 H⁺ 및

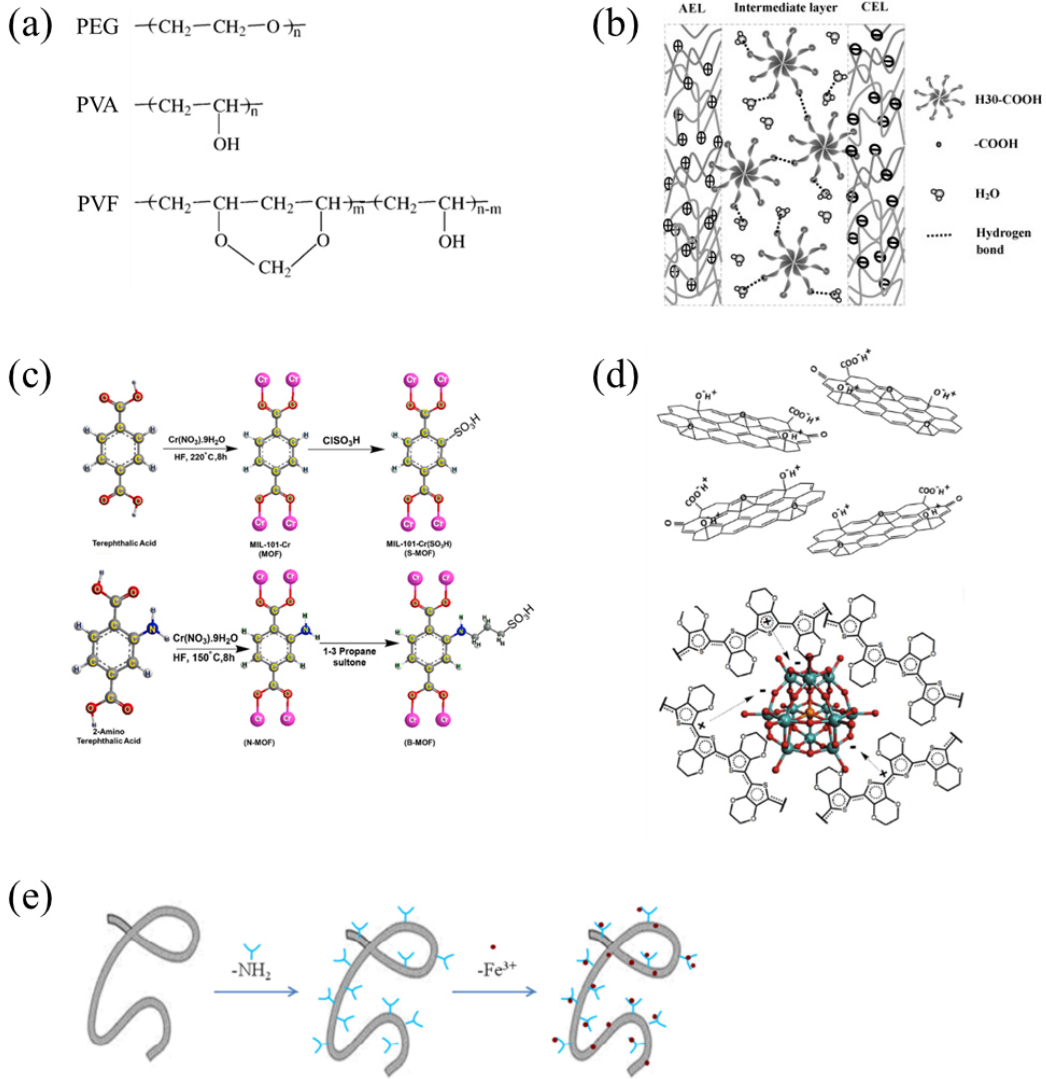


Fig. 4. The structures of bipolar membrane organic and inorganic water dissociation catalyst[21,22,24,26,27].

OH⁻ 이온의 흐름이 증가한다는 현상에 주목했었다. 그 후에는 금속 염을 물 분해 촉매로 사용하는 것을 제안 하면서 일부 전이 금속 수산화물이 물 분해 촉매 활동을 증가시킨다는 연구가 진행되었다. 따라서 Fig. 3에 전이 금속 수산화의 이온성 그룹 시리즈를 확장될 수 있었다. 복합화합물로는 금속-유기 프레임워크(MOFs)로 이는 금속 이온과 연결된 유기 리간드로 이루어진 화합물이다[9]. 따라서 MOFs는 중심의 무기 촉매 그룹(금속 그룹)과 리간드의 유기 촉매 그룹(아민 그룹) 두 가지 다른 촉매 부위를 활용할 수 있다. 게다가 MOFs의 조화된 구조는 금속 이온 손실을 지연시키기 때문에 안정적이다(Fig. 4(c))[24]. 최근에 제안된 촉매 물질 중

에서는 그래핀/탄소 기반 물질이 가장 큰 관심을 받고 있다[18,25,26]. 그래핀 옥사이드를 접합체층에 도입하여 물 분해 성능을 비교했을 때 바이폴라막의 과전압을 75% 감소시킨다는 것을 확인하였다. 또한 그래핀 옥사이드 필름의 증착 조건이 물 분해 활동에 영향을 미치며, 이는 막 성능을 조절할 수 있다는 것을 발견했다. 그래핀 옥사이드에 인산 및 4차 암모늄 그룹을 도입하여 높은 선택성과 낮은 운전 전압을 동시에 갖는 물 분해 촉매에 관한 연구도 이루어졌다(Fig. 4(d))[27]. 탄소 나노튜브와 철 이온을 결합시켜 물 분해 촉매를 제조하는 연구도 진행되었다. 튜브를 기능화함으로써 철이 튜브 표면의 이온성 그룹과 결합되어 철 누출을

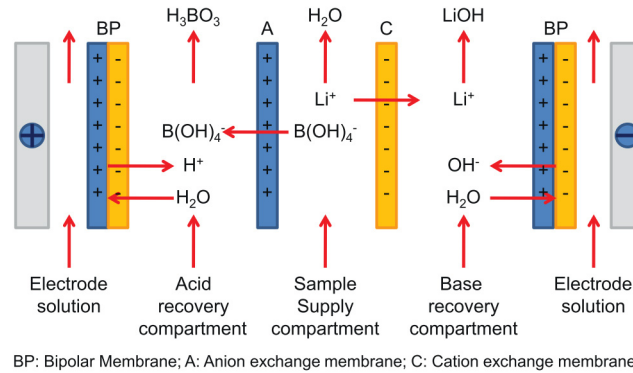


Fig. 5. BMED process for simultaneous separation and recovery of lithium and boron[33].

줄일 수 있다(Fig. 4(c))[26]. 이밖에도 이온성 액체[28] 및 실리카[29]와 같은 유·무기 소재를 이용한 물 분해 촉매에 대한 연구가 되어 왔다. 이렇게 개발된 물 분해 촉매들은 일반적으로 용매에 용해 및 분산시켜 솔루션을 제조하고 그 후에 양이온교환층 또는 음이온교환층에 주사되거나, 이온교환 고분자 용액에 혼합하여 솔루션을 제조하여 캐스팅하는 구조로 제조된다. 따라서 다양한 소재와 구조로 개발되는 촉매에 따라 바이폴라막의 양극접합층의 구조가 1D에서 3D까지 구조변화가 이루어질 수 있다[16,30,31]. 결과적으로 촉매는 물 분해 중에 전압을 낮추는 데 중요한 역할을 한다. 실제로 최근 연구에 따르면 촉매의 역할이 물 분해 중에 전기장 증폭보다 더 중요한 요소 중 하나라는 것을 알 수 있다. 따라서 물 분해 촉매는 앞으로 해결해 나가야 하는 물 분해 효율 증가 및 내구성에 큰 영향을 주기 때문에 바이폴라막의 주요 핵심 연구주제라고 할 수 있다. 이는 물 분해 촉매연구로 국한된 것이 아니라 바이폴라막의 양극접합층의 다양한 구조 및 제조방법과도 연결되어 지속적이고 심도 있는 연구가 필요한 부분이다.

4. 바이폴라막의 에너지 기술 응용

바이폴라막을 가장 큰 특징은 산과 염기를 생성하는 막으로써 다양한 응용분야에서 사용되고 있다. 최근에는 BMED 공정뿐만 아니라 에너지 저장 및 전환, 에너지 재생 및 회수 그리고 환경 보호에 이르기까지 다양한 목적을 위해 바이폴라막이 응용되고 있다[1,15,28,32,33].

바이폴라막의 응용은 크게 자원생산 및 재활용과 에너지 변환 및 저장으로 나눌 수 있다. 자원생산 및 재

활용은 꾸준히 발전되어 왔다. 그 예로는 산-염기 생산 및 회수, 암모니아 생산 및 회수 등이 있다. 또한 폐수와 슬러지 처리를 통해 자원을 재활용하거나 폐기물 처리에 용이하게 응용되고 있다. 이렇게 자원 생산 및 재활용은 바이폴라 막의 주요 공정 중 하나는 바이폴라막 전기 투석(bipolar membrane electro-dialysis, BMED) 공정에 적용하여 연구되고 있다. 가장 많이 응용되었던 BMED 공정의 경우, NaCl, Na₂SO₄와 같은 염으로부터 무기 산 및 염기를 생산하는 것이다[33-37]. 최근에는 BMED 공정이 수산화리튬 회수에 관한 연구에 응용되고 있다. 현재 전 세계적으로 리튬이차전지를 포함한 스마트폰 및 전자기기의 사용이 급증하면서 리튬이차전지의 생산량이 증가되고 그로 인해 폐리튬이차전지도 매년 증가하고 있다. 폐리튬전지에서 발생하게 되는 폐황산리튬을 BMED 공정을 이용하여 리튬을 다시 회수하고 수산화리튬으로 제조하여 이차전지 원료로 재사용하는 프로세스에 활발하게 응용되고 있다(Fig. 5). 지금까지 BMED 공정이 많은 연구가 되어 왔지만 처리해야할 처리수에 따라 공정 조건이 바뀌기 때문에 각각의 공정 조건에 최적화된 막배치와 셀 구동 등에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 또한 단일 공정이 아닌 전기투석이나 역삼투 여과공정과 결합한 결합 공정에 대한 연구도 여전히 진행 중이다[34].

최근에는 환경보호 측면에서 바이폴라막을 응용하여 전기화학적 CO₂ 감소에 대한 연구도 이루어지고 있다. 그 예로 바이폴라막을 사용하고 양이온교환층의 촉매로는 은 촉매 그리고 음이온교환층의 촉매로는 니켈 철을 사용하여 두 촉매 모두에게 유리한 환경을 제공하고 탄산수소 및 KOH를 효과적으로 사용하여 Nafion에 pt 촉매를 사용하였을 때보다 낮은 셀 전압을 얻을 수 있

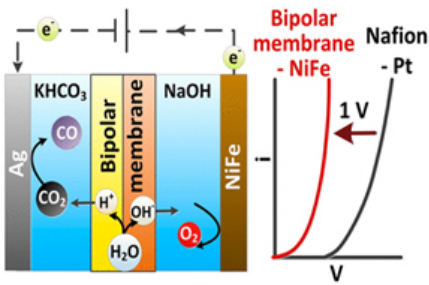


Fig. 6. Electrochemical cell applied to CO₂ reduction using a bipolar membrane [38].

었다. 따라서 pt 촉매, 전극 및 단극성 막을 전형적으로 사용하는 것과 비교하였을 때보다 전체 셀 전압을 1 V 이상 낮추고 동시에 음극에서 오염을 감소시키고 안정성을 향상시킬 수 있었다(Fig. 6)[38]. 뿐만 아니라 SO₂ 가스 캡처 공정에도 바이폴라막을 적용한 연구도 진행되었다.

요즘 많은 연구가 이루어지고 있는 수전해 및 연료전지에도 바이폴라막을 적용한 연구가 진행되고 있다 [28,39-42]. 바이폴라막 수전해는 단극성막 수전해에 비해 다양한 이점을 가지고 있다. 예를 들어 수분해에 필요한 총 전위가 감소하고 광범위한 pH 작동 범위에서 HER 및 OER에 대한 다양한 촉매 선택이 가능하다. 그러나 수전해용 바이폴라막의 개발은 아직 초기 단계에 있다[39]. 왜냐하면 바이폴라막의 실제 수분해 전압이 여전히 1 V보다 높기 때문이다. 이는 양극접합층에서의 과전위에 의한 것으로 보여지고 있다. 따라서 많은 연구가 양이온 교환층과 음이온 교환층 간의 안정성에 중점을 두고 있다.

이밖에도 바이폴라막을 레독스 흐름전지에 적용하여 기존의 수용성 레독스 흐름 전지의 단점을 보완하는 연구가 진행되었다(Fig. 8). 기존의 수용성 레독스 흐름전지는 낮은 셀 전위를 갖는다는 것이 단점인데 바이폴라막을 적용함으로써 pH 차이에서 발생하는 전위를 추가하여 약 0.7 V를 향상시켜 1.6 V 전압을 생성하여 그 단점을 극복하였다. 충방전을 통해 물 분해와 산-염기 중화 반응이 결합되어 작동방식이다[43].

이와 같이 바이폴라막의 독특한 특성 때문에 설명되지 않은 수전해, 연료전지 및 전기화학적 광구동 셀에도

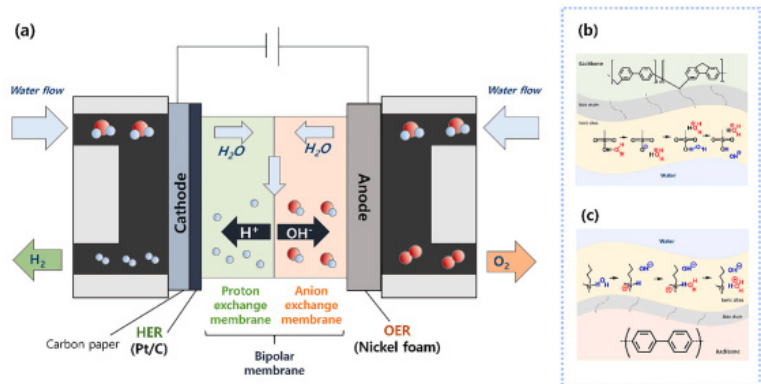


Fig. 7. TIF (a) Schematic of the zero-gap configuration of BPMWE, (b) protonation-deprotonation reaction of PEM, and (c) protonation-deprotonation reaction of AEM[39].

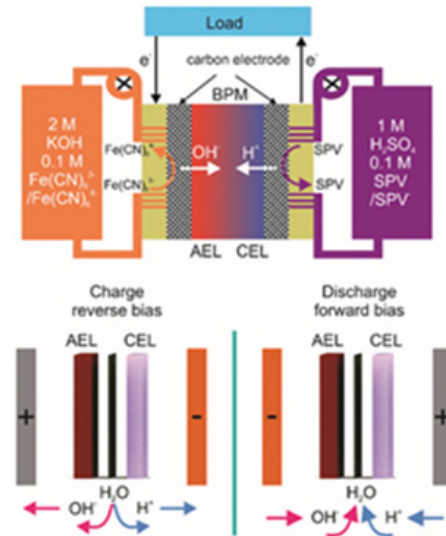


Fig. 8. Schematic illustration of a BPM-based acid-base redox flow battery[43].

적용이 되고 있다. 현재 바이폴라막의 응용은 과거의 산-염기 생산에 국한되어 있지 않고 다양하게 적용되고 있다. 하지만 아직까지는 에너지 기술분야에 적용된 연구를 대부분 소수의 분야 및 실험실 규모에서 초기 개발 단계에 있다.

그래서 바이폴라막의 적용이 어떻게 작용하는지에 대한 각각의 공정에 대한 메커니즘에 대한 통찰력도 아직까지는 미미한 실정이다. 그러나 바이폴라막의 장점을 에너지 기술 공정에 적용한 연구는 잠재적인 영향을 가지고 있다. 따라서 새로운 응용 프로그램을 촉진할 수 있는 혁신적인 막을 개발하기 위해서는 여전히 추가

적인 연구가 필요하다. 특히 다음 세대의 바이폴라막에는 고전류 밀도에서의 기계적 안정성, 열적 안정성, 선택도, 및 알칼리 조건에서의 화학적 안정성에 대한 연구도 같이 진행이 되어야 한다.

5. 결 론

본 논문에서는 바이폴라막에 대한 기본적인 개념 및 물 분해 메커니즘에 대해 서술하였고 물 분해 효율을 증가시키기 위한 물 분해 촉매 연구도 포함하고 있다. 또한 산-염기 생성에 국한되어 있는 바이폴라막의 공정 기술뿐만 아니라 새로운 환경 친화적인 공정에 응용되는 바이폴라막의 프로세스에 대해 설명하였다. 결론적으로 여전히 바이폴라막의 연구가 작은 규모로 진행되고 있고 이를 실제 산업에 적용하기 위해서는 물 분해 촉매 연구를 기반으로 한 기계적, 화학적 및 열 안정성에 대한 연구가 같이 진행되어야만 그 적용 프로세스를 확대시킬 수 있다.

감 사

이 연구는 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원(P0017310, 2022년 산업혁신인재성장지원사업(해외연계)), 2023년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No.2020R1A6A03038697) 및 2023년도 경상국립대학교 연구년제 연구교수 연구지원비를 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

1. P. K. Giesbrecht and M. S. Freund, "Recent advances in bipolar membrane design and applications", *Chem. Mater.*, **32**, 8060 (2020).
2. S. Chabi, A. G. Wright, S. Holdcroft, and M. S. Freund, "Transparent bipolar membrane for water splitting applications", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 26749 (2017).
3. V. J. Frilette, "Preparation and characterization of bipolar ion exchange membranes", *J. Phys. Chem.*, **60**, 435 (1956).
4. R. A. Tufa, M. A. Blommaert, D. Chanda, Q. Li, D. A. Vermaas, and D. Aili, "Bipolar membrane and interface materials for electrochemical energy systems", *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 7419 (2021).
5. 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).
6. 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 (1997).
7. A. Alcaraz, P. Ramírez, J. A. Manzanares, and S. Mafé, "Conductive and capacitive properties of the bipolar membrane junction studied by AC impedance spectroscopy", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11669 (2001).
8. A. Merkel, A. M. Ashrafi, and J. Ečer, "Bipolar membrane electro dialysis assisted pH correction of milk whey", *J. Membr. Sci.*, **555**, 185 (2018).
9. Q. Wang, B. Wu, C. Jiang, Y. Wang, and T. Xu, "Improving the water dissociation efficiency in a bipolar membrane with amino-functionalized MIL-101", *J. Membr. Sci.*, **524**, 370 (2017).
10. M. A. Blommaert, D. Aili, R. A. Tufa, Q. Li, W. A. Smith, and D. A. Vermaas, "Insights and challenges for applying bipolar membranes in advanced electrochemical energy systems", *ACS Energy Lett.*, **6**, 2539 (2021).
11. M. Manohar, G. Shukla, R. P. Pandey, and V. K. Shahi, "Efficient bipolar membrane with protein interfacial layer for optimal water splitting", *J. Ind. Eng. Chem.*, **47**, 141 (2017).
12. V. I. Zabolotskii, N. V. Shel'deshov, and N. P. Gnusin, "Dissociation of water molecules in systems with ion-exchange membranes", *Russ. Chem. Rev.*, **57**, 801 (1988).
13. S. Melnikov, "Ion transport and process of water dissociation in electromembrane system with bipolar membrane: Modelling of symmetrical case, membranes", *Membranes*, **13**, 47 (2023).

14. P. Ramirez, S. Mar, and J. Manzanares, "Membrane potential of bipolar membranes", *J. Electroanal. Chem.*, **404**, 187 (1996).
15. Y. Luo, Y. Liu, J. Shen, and B. Van der Bruggen, "Application of bipolar membrane electrodialysis in environmental protection and resource recovery: A review", *Membranes*, **12**, 829 (2022).
16. E. Al-Dhubhani, H. Swart, Z. Borneman, K. Nijmeijer, M. Tedesco, J. W. Post, and M. Saakes, "Entanglement-enhanced water dissociation in bipolar membranes with 3D electrospun junction and polymeric catalyst", *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 3724 (2021).
17. R. Slmons, "Water splitting in ion exchange membranes", *Electrochim. Acta*, **30**, 275 (1985).
18. S. S. Mel'nikov, O. V. Shapovalova, N. V. Shel'deshov, and V. I. Zabolotskii, "Effect of d-metal hydroxides on water dissociation in bipolar membranes", *Pet. Chem.*, **51**, 577 (2011).
19. L. Chen, Q. Xu, S. Z. Oener, K. Fabrizio, and S. W. Boettcher, "Design principles for water dissociation catalysts in high-performance bipolar membranes", *Nat. Commun.*, **13**, 3846 (2022).
20. R. Q. Fu, Y. Y. Cheng, T. W. Xu, and W. H. Yang, "Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. Part VI. Effect of the coordinated complex between starburst dendrimer PAMAM and chromium (III) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane", *Desalination*, **196**, 260 (2006).
21. R. Q. Fu, Y. H. Xue, T. W. Xu, and W. H. Yang, "Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane Part IV. Effect of polyvinyl alcohol (PVA) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane", *J. Colloid. Interface Sci.*, **285**, 281 (2005).
22. Y. Xue, N. Wang, C. Huang, Y. Cheng, and T. Xu, "Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltorn[®] H30", *J. Memb. Sci.*, **344**, 129 (2009).
23. Y. Oda and A. T. Yawataya, "Neutrality-disturbance phenomenon of membrane-solution systems", *Desalination*, **5**, 129 (1968).
24. N. H. Rathod, S. Mishra, S. Mishra, P. Upadhyay, L. Fan, V. Jegatheesan, and V. Kulshrestha, "Fabrication of efficient bipolar membranes with functionalized MOF interfacial layer for generation of various carboxylic acids via electrodialysis", *Chem. Eng. J.*, **477**, 146765 (2023).
25. M. B. McDonald and M. S. Freund, "Graphene oxide as a water dissociation catalyst in the bipolar membrane interfacial layer", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 13790 (2014).
26. Y. Liu, J. Chen, R. Chen, T. Zhou, C. Ke, and X. Chen, "Effects of multi-walled carbon nanotubes on bipolar membrane properties", *Mater. Chem. Phys.*, **203**, 259 (2018).
27. M. B. McDonald, M. S. Freund, and P. T. Hammond, "Catalytic, conductive bipolar membrane interfaces through layer-by-layer deposition for the design of membrane-integrated artificial photosynthesis systems", *ChemSusChem.*, **10**, 4599 (2017).
28. J. M. Ahlfield, L. Liu, and P. A. Kohl, "PEM/AEM junction design for bipolar membrane fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F1165 (2017).
29. M. S. Kang, Y. J. Choi, H. J. Lee, and S. H. Moon, "Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes: I. Electrochemical characteristics of ion-exchange membranes coated with iron hydroxide/oxide and silica sol", *J. Colloid. Interface Sci.*, **273**, 523 (2004).
30. É. Lucas, J. C. Bui, M. Hwang, K. Wang, A. T. Bell, A. Z. Weber, S. Ardo, H. A. Atwater, and C. Xiang, "Asymmetric bipolar membrane for high current density electrodialysis operation with exceptional stability", *ChemRxiv*, DOI:10.26434/chemrxiv-2023-n4c6x.
31. S. Z. Oener, M. J. Foster, and S. W. Boettcher, "Accelerating water dissociation in bipolar membranes and for electrocatalysis", *Science*, **359**, 1099 (2020).
32. Y. Cho, K. Kim, J. Ahn, and J. Lee, "A study on lithium hydroxide recovery using bipolar membrane

- electrodialysis”, *J. Korean Inst. Met. Mater.*, **59**, 223 (2021).
33. 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 (2017).
 34. J. Kroupa, J. Kinčl, and J. Cakl, “Recovery of H₂SO₄ and NaOH from Na₂SO₄ by electro dialysis with heterogeneous bipolar membrane”, *Desalination Water Treat.*, **56**, 3238 (2015).
 35. Kuldeep, W. D. Badenhorst, P. Kauranen, H. Pajari, R. Ruismäki, P. Mannela, and L. Murtomäki, “Bipolar membrane electro dialysis for sulfate recycling in the metallurgical industries”, *Membranes*, **11**, 718 (2021).
 36. M. Zhu, B. Tian, S. Luo, Y. Chi, D. Aishajiang, Y. Zhang, and M. Yang, “High-value conversion of waste Na₂SO₄ by a bipolar membrane electro dialysis metathesis system”, *Resour. Conserv. Recycl.*, **186**, 106556 (2022).
 37. O. S. L. Bruinsma, D. J. Branken, T. N. Lemmer, L. van der Westhuizen, and S. Rossouw, “Sodium sulfate splitting as zero brine process in a base metal refinery: Screening and optimization in batch mode”, *Desalination*, **511**, 115096 (2021).
 38. D. A. Vermaas and W. A. Smith, “Synergistic electrochemical CO₂ reduction and water oxidation with a bipolar membrane”, *ACS Energy Lett.*, **1**, 1143 (2016).
 39. Y. Jeon, V. D. C. Tinh, V. D. Thuc, and D. Kim, “Ether-free polymer based bipolar electrolyte membranes without an interlayer catalyst for water electrolysis with durability at a high current density”, *Chem. Eng. J.*, **459**, 141467 (2023).
 40. M. Hren, M. Božič, D. Fakin, K. S. Kleinschek, and S. Gorgieva, “Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels”, *Sustain. Energy Fuels*, **5**, 604 (2021).
 41. I. Belhaj, M. Faria, B. Šljukić, V. Geraldes, and D. M. F. Santos, “Bipolar membranes for direct borohydride fuel cells—A review”, *Membranes*, **13**, 730 (2023).
 42. D. Seeberger, A. Hartert, B. Mayerhöfer, and S. Thiele, “Bipolar-interface hydrogen fuel cells: A review and perspective on future high-performance, low platinum-group metal content designs”, *ChemElectroChem.*, **8**, 1430 (2021).
 43. Z. Yan, R. J. Wycisk, A. S. Metlay, L. Xiao, Y. Yoon, P. N. Pintauro, and T. E. Mallouk, “High-voltage aqueous redox flow batteries enabled by catalyzed water dissociation and acid-base neutralization in bipolar membranes”, *ACS Cent. Sci.*, **7**, 1028 (2021).