

A membránfejlesztés jelentősége bioelektrokémiai rendszerekben – rövid áttekintés

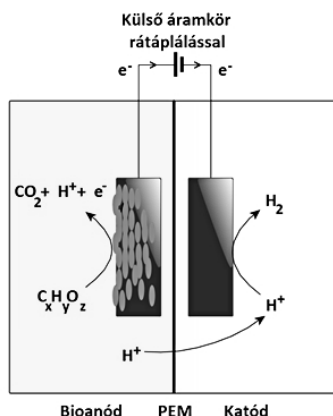
KOÓK László, BAKONYI Péter, NEMESTÓTHY Nándor és BÉLAFINÉ BAKÓ Katalin*

Pannon Egyetem, Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutatócsoport, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.

1. Bevezetés

A bioelektrokémiai rendszerek (BER) olyan berendezések, melyekben mikrobák elektrokémiai aktivitását használjuk fel kémiai energia – elektromos energia konverzióhoz¹. Noha a jelenség leírására már 1911-ben sor került², a technológia intenzív kutatása csak a 2000-es évek elején vette kezdetét Bruce E. Logan munkássága nyomán. Az első koncepciók a BER szerepét ún. mikrobiális üzemanyagcellák (microbial fuel cells, MFC) formájában vizionálták, mely a szennyvíztisztítás során az abban található szerves anyagok biológiai lebontásával elektromos áram termelésére alkalmas, s amit hazánkban először kutatócsoportunk mutatott be³. Ugyanakkor a technológia határai a közvetlen elektromos energiatermelésen túl rövidesen kiterjedtek egyéb alkalmazásokra is, melyek fő szempontja valamilyen hasznos katódos termék előállítása.

Ilyen technológiai újítás az ún. mikrobiális elektrolízis cella (MEC)⁴. E rendszerek két elektródtérből, elektrolit oldatokból és a bennük található anódból és katódból állnak, melyek egy membránnal vannak elválasztva egymástól. Mind az anód-, mind pedig a katódtérben anaerob körülmények uralkodnak, az előbbiben a biológiai szervesanyag-oxidáció zajlik, míg az utóbbiban abiotikus elektrokémiai úton H₂ leválasztás az anódtér felől érkező protonok és elektronok felhasználásával. A protonok transzportját egy permszelektív, jellemzően ion- vagy protoncserélő membrán (PEM) biztosítja, míg az elektronok egy külső áramkörtől keresztül jutnak a katódhoz (1. ábra).



1. Ábra. Mikrobiális elektrolízis cella sémája

E külső áramkörben MEC esetén segéd feszültség ráadása történik, mely a víz elektrolízisével történő H₂ előállításához alkalmazottnál (1,23 V) jóval alacsonyabb érték: elméletileg 0,11 V, a gyakorlatban pedig 0,5-0,6 V közt adódik⁴. Így a MEC megújuló szubsztrátok és mérsékelt segédenergia felhasználásával képes hidrogén gáz előállítására, mely a későbbiekben nemcsak platform molekulaként, hanem elektromos energia termelésére üzemanyagcellákban is felhasználható, megvalósítva egyfajta bioakkumulátor koncepciót. A H₂ mindemellett nagy tisztasággal előállítható, így kiküszöbölhető a vízelektrolízises hidrogén leválasztás során keletkező O₂ jelenléte, valamint a fermentációs úton termelt H₂-tartalmú, CO₂-ban is dús gázelegy sok esetben igen költséges tisztítása.

A MEC rendszerek hatékonyságának növelése azonban kulsckérdés a technológia elterjedésének tekintetében. Az egyik legfontosabb hatékonyságot limitáló tényező az elektródtérrel elválasztó membrán, illetve az azon keresztül végbemenő transzportfolyamatok. Az alkalmazott elektrolitok összetétele és a membránok nem tökéletes permszelektivitása okán nem-ideális iontranszfer lép fel, mely során (kation- vagy protonszelektív membránok esetében) protonok helyett főként egyéb kationok transzportjával megy végbe a töltéskiegyenlítés, így a képződő protonok az anódtérben akkumulálódnak⁵. A katódon továbbá a H₂ képződése mellett OH⁻ ionok is keletkeznek. Ennek eredményeként az elektrolit oldatok közti – sokszor igen jelentős – pH-eltolódás lép fel, mely túlfeszültségeket okozva csökkenti az elérhető cellahatékonyságot. Éppen ezért e terület kutatása és új, jobb hatékonyságot biztosító membránok fejlesztése kiemelten fontos feladat, az itt elért eredményeinket tekintjük át röviden ebben az összeállításban.

2. Alternatív ioncserélő membránok használata

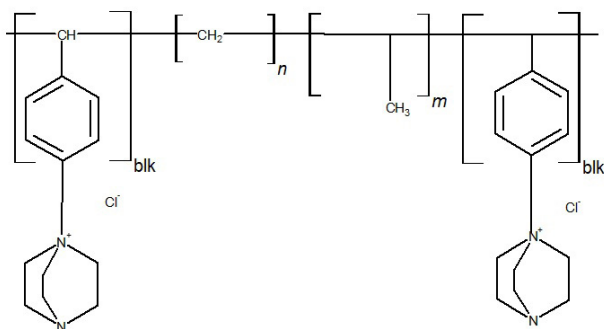
2.1. Anioncserélő membránok

Az anioncserélő membránok (AEM) alkalmazási lehetősége MEC-ben azon alapszik, hogy a klasszikusan alkalmazott anolit összetételből fakadó, iontranszporttal összefüggő termodinamikai veszteségek mérsékelhetők, amennyiben a töltéskiegyenlítés kationok helyett anionok transzportjával valósul meg⁵. Az alapp probléma onnan ered, hogy az anódtérben a protonok koncentrációja általában 4-5 nagyságrend-

* Tel.: +36 88 624 726; e-mail: bako@almos.uni-pannon.hu

del alacsonyabb, mint az egyéb pozitív ionok koncentrációja (elsősorban K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), melynek következtében a töltéskiegyenlítés a cella működésének jelentős hányadában e kationok által lesz energetikailag preferált. Így az anolítban – különösen az anód környezetében – számolni kell a protonok felhalmozódásával, mely az elektród lokális pH-jának csökkenésével, egy adott pH alatt pedig az elektrokémiailag aktív mikrobák inhibíciójával jár⁶. Az elektrolitok általános összetétele továbbá jellemzően úgy alakítja a kialakuló anód- és katódoldali Donnan-potenciálokat, hogy az eredő membránpotenciál negatív lesz, mely alapján energetikailag negatív töltések transzportja a kedvezőbb⁷. Éppen ezért az anioncserélő membránok elvi szinten hatékonyabbak lehetnek MEC-ben való felhasználásra. További előnyük, hogy a katolítban jelentős mennyiségben keletkező OH^- ionok transzportja révén az eredő pH-eltolódás – és az ezzel járó veszteség – kompenzálható⁸. Másfelől az AEM használata hátrányos lehet a jelentősebb membránon keresztüli szubsztrát-veszteség (jellemzően szerves savak) és a biológiai eltömődésre való nagyobb érzékenység miatt.

Korábbi kutatásokban több kereskedelmi forgalomban is kapható AEM-t tesztelték (pl. Fumasep FAA, AMI-7001), ugyanakkor ezek ára jelenleg még túl magas a gazdaságos MEC kialakításhoz. A Cseh Tudományos Akadémia, a Montpellier-i Egyetem és a Mexikói Autonóm Nemzeti Egyetem munkatársaival közösen elsőként mutattuk be BER-ben alkalmazott alternatív AEM, a PSEBS DBC (polisztirol-blokk-poli(etilén-butilén)-blokk polisztirol 1,4-diaza-biciklo-[2.2.2]-oktán) blokk kopolimer membránt (2. ábra)^{9,10}.

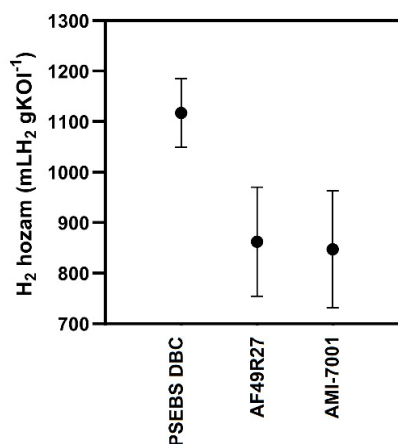


2. Ábra. PSEBS DBC anioncserélő membrán szerkezeti képlete

E membrán várhatóan nagy tételben is olcsón előállítható, továbbá rendkívül jó kémiai és mechanikus stabilitással jellemezhető. Korábbi kutatásainkból az is kiderült továbbá, hogy elektromos energia termelésére MÜC rendszerekben felhasználva is jó hatékonyságot biztosít, mivel a PSEBS DBC-t tartalmazó cellák mutatták a legnagyobb energia kihozatalt és a legalacsonyabb belső ellenállást⁹. Az is kimutatható volt továbbá, hogy a protonszelektív membránhoz képest (Nafion 115) hosszabb távú működés során (39 nap) stabilabb funkcionális stabilitás érhető el a PSEBS DBC használatával¹¹.

A MEC-ben való tesztelés során a PSEBS DBC AEM mellett egy a cseh Mega vállalat által fejlesztett AF49R27 jelzésű, szintén kísérleti membrán, illetve a kereskedelmi forgalomban is kapható AMI-7001, mint referencia anyag került felhasználásra¹⁰.

A hidrogén hozamokat tekintve acetát szubsztrát mellett a PSEBS DBC membrán használata eredményezte a legnagyobb értékeket (3. ábra).



3. Ábra. H₂ hozamok különböző membránokkal üzemelő MEC rendszerekben

Ezzel egyidőben a töltéskinyerési hatékonyság (a szubsztrátról kinyerhető töltések elektromos áramként kinyerhető hányada) is a PSEBS DBC esetében alakult legkedvezőbb (85 ± 6 %) az AF49R27 és AMI-7001 membránokhoz képest (63 ± 3 % és 69 ± 10 %). Arra a kérdésre pedig, hogy ezen elektronok mekkora hányada vesz részt a H₂ leválasztási lépésben, a katódos hidrogén kihozatal (r_{kat}) értékei adnak választ. Ez a változó legfőképpen a katód anyagától és az aktuális áramsűrűségektől függ, ugyanakkor a membránon keresztül folyó anyagtranszport tulajdonságai is hatással lehetnek rá. Mind acetát, mind pedig összetettebb VFA keverék (acetát/butirát/propionát) használata mellett vizsgálva r_{kat} értékeit kiderült, hogy a membrán típusától függetlenül 88-98 %-os r_{kat} érhető el, mely a katódos hidrogén leválasztási reakció nagy szelektivitását jelzi. Ezt a következtetést erősítette meg az is, hogy a katód oldalról gyűjtött gázelegy > 95 % hidrogént tartalmazott minden esetben¹⁰.

Korábbi tapasztalatok a PSEBS DBC membránnal MFC-ban azt mutatták, hogy ezen AEM használatával a Nafion-hoz képest jóval nagyobb áramsűrűségek érhetőek el, melynek hátterében az áll, hogy a katódos veszteségek alacsonyabbak voltak a kedvezőbb anyagtranszport folyamatok okán^{9,11}. Mindemellett az anódfelületen kialakult biofilm mikrobiális összetételét a membrán típusa nem befolyásolta, ugyanakkor a bennük található mikrobák elektrokémiai aktivitására az AEM használata jelentős pozitív hatással volt, feltételezhetően a csekélyebb anódos H⁺-akkumuláció következtében^{9,11}. MEC rendszerekben való vizsgálat esetében igen hasonló eredmények adódtak. Egyrészt membránt-

ípustól függetlenül az anódok felületén jelentős *Geobacter* elektrokémiai aktív mikroba nemzetség abundancia volt megfigyelhető (84-94 %), másrészt pedig a hidrogén leválás

a PSEBS DBC AEM és az AF49R27 membránok használatával ment végbe a legalacsonyabb katódos veszteségek mellett, ahogy az 1. táblázatban megfigyelhető¹⁰.

	AMI-7001	AF49R27	PSEBS DBC
Átlagos maximális MEC áramsűrűség (A m ⁻²)	7,51 ± 1,3	7,14 ± 2,3	7,05 ± 0,5
Anódfelületi <i>Geobacter</i> abundancia (%)	84	92	94
pH-eltolódásból adódó túlfeszültség (mV)	415 ± 12	397 ± 12	373 ± 11
Ionösszetételből adódó túlfeszültség (mV)	27 ± 3,3	36 ± 3,5	23,7 ± 1,5
Katódpotenciál (mV vs. Ag/AgCl)	-1291 ± 56	-934 ± 73	-834 ± 31

1. Táblázat. Különböző anioncserélő membránokkal üzemelő MEC főbb paraméterei¹⁰

Az alacsonyabb pH-eltolódás következtében a PSEBS DBC biztosította a kapcsolódó túlfeszültségek minimalizálását a többi membránhoz képest, míg annak értéke a kereskedelmi forgalomban is kapható AMI-7001 membránnal volt a legmagasabb (~415 mV). Ennek alapján az AF49R27 kísérleti AEM mintegy 4,3 %-al, míg a PSEBS DBC membrán ~10 %-al alacsonyabb pH-veszteségeket mutatott az AMI-7001-hez képest. Mindemellett az elektrolitoknak a cellaműködés során bekövetkező összetétel-változásaiából származó veszteségek is a PSEBS DBC membrán használatával mellett voltak a legalacsonyabbak. Továbbá megállapítható volt az is, hogy a hosszabb távú használat során (60 nap) a kísérleti membránok főbb anyagi tulajdonságainak – vastagság, ioncsere kapacitás és ionvezető képesség – értékei maximum ~10 %-os határon belül változtak, ami jól mutatja a fejlesztett membránok jó funkcionális stabilitását¹⁰.

2.2. Kationcserélő membránok

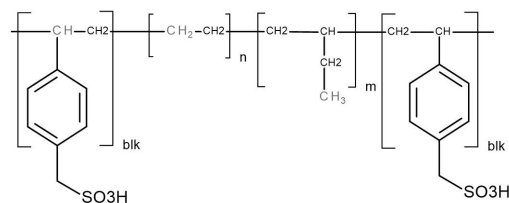
Noha az anioncserélő membránokról megmutatható, hogy energetikai előnnyel jár a használatuk BER-ben, azonban a kationcserélő membránok (CEM) kutatása is kiemelten fontos feladat. Kiemelt előnyei között szerepel a csekélyebb hajlam a biológiai eltömődésre, valamint a kisebb mértékű átérésztés a szerves savakra (szubsztrát).

A BER-ek alapsémájában legtöbbször szereplő PEM feladata a protonok átadása lenne, ugyanakkor a kis H⁺ koncentráció miatt a működési idő döntő hányadában kationok transzportjával fog megvalósulni a töltéskiegyenlítés (addig, amíg a katód oldalon a kationok koncentrációja olyan magas nem lesz, hogy a protonok szelektív transzportja válik energetikailag preferálttá)⁷. A probléma az, hogy a PEM így szuboptimális környezetbe kerül, s a funkciós csoportjait zömében kationok foglalják el (Nafion-nal üzemelő MÜC esetében pl. 99,99 %-ban)⁸. A nagy protonszelektivitás miatt azonban ez a fajta működés lassú anyagtranszportot vezet, mely egyértelműen a hatásfok csökkenésével jár.

A kationcserélő membránok használatával ugyanakkor – ha nem is kerülhető el a fellépő pH-eltolódás, de – kedvezően befolyásolható az iontranszport kinetikája, amivel a vesz-

teségek is moderálhatók. Számos új membrán anyag vizsgálata ugyanakkor eddig nem mutatott áttörő eredményt e tekintetben¹². A hatékony CEM anyagok fejlesztésének fontosságára utal az a koncepció is, mely szerint a BER technológia legnagyobb potenciálja az alkalmazások diverzifikálásában rejlik. A sokrétű alkalmazási területeket tekintve pedig számos esetben elengedhetetlen a CEM használata, pl. sótalanító cellák esetében vagy komponens-visszanyerés céljára. Utóbbi vonatkozásban kiemelten kutatott a vizeletből való ammónia-visszanyerés kérdése, melyhez szintén CEM szükséges⁷.

A Cseh Tudományos Akadémia munkatársa, Jan Žitka úttörő fejlesztése nyomán kutatócsoportunk mutatta be elsőként egy kifejezetten ígéretes CEM anyag, a szulfometilált polisztirol-blokk-poli(etilén-butilén)-blokk polisztirol blokk kopolimer (PSEBS SU, 4. ábra) membrán BER-ben való ideális alkalmazhatóságát Nafion PEM kiváltására¹³.



4. Ábra. PSEBS SU kationcserélő membrán szerkezeti képlete

A PSEBS SU CEM egy magas ioncsere kapacitással, jó ionvezető képességgel és kitűnő kémiai stabilitással rendelkező polimer. Kutatásaink során megmutattuk, hogy ionvezető tulajdonságai még hosszabb, BER-ben való használat után is nemcsak visszanyerhetők, de a Nafion membránokénál jóval kedvezőbbek¹⁴. További előnyt jelent az alkalmazás során, hogy az elektrolit koncentráció csökkenésével a Nafionéhoz képest kisebb mértékben csökken az ionvezető-képessége. Ez a tulajdonság kifejezetten előnyös szintre emeli a PSEBS SU-t az alternatív membrán anyagok között, mivel az egyes BER technológiák jellemzően alacsony elektrolit koncentrációk mellett üzemelnek.

Érdekes megfigyelés, hogy MFC rendszerekben a Nafion-hoz képest a PSEBS SU membrán gyakorlatilag azonos maximális áramsűrűségeket (270–550 mA m⁻²) és töltés-kinyerési hatékonyságot (19–28 %) biztosít, ugyanakkor a szakaszos működésben az egyes áramtermelő ciklusok ki-

netikája jóval gyorsabb PSEBS SU esetében. Ennek magyarázata abban rejlik, hogy a PSEBS SU nagyobb vízfelvétele és kisebb permszelektivitása miatt a nem-ideális víz- és iontranszfer nagyobb sebességgel tud végbemenni a membránon keresztül, mint Nafion esetében¹⁴.

	Fumasep FBM	CF22R14	PSEBS SU
Átlagos maximális MEC áramsűrűség (A m ⁻²)	7,53 ± 0,7	7,25 ± 1,1	7,80 ± 1,2
H ₂ hozam (mL H ₂ g _{KOI} ⁻¹)	988 ± 85	870 ± 33	995 ± 97
Katódos H ₂ kihozatal (%)	70 ± 5	63 ± 3	69 ± 4
Katódpotenciál (mV vs. SHE)	-2095 ± 29	-1184 ± 29	-946 ± 58

2. Táblázat. Különböző kationcserélő membránokkal üzemelő MEC főbb paramétere¹³

A PSEBS SU membrán MEC rendszerekben való alkalmazhatósága és kedvező hatékonysága szintén egyértelműen megmutatkozott a kétkamrás cellában megvalósított mérések során¹³. Kereskedelmi forgalomban kapható bipoláris (Fumasep FBM) és kísérleti kationcserélő (CF22R14, Mega) membránokkal összehasonlítva a legmagasabb áramtermelés PSEBS SU membránnal volt elérhető, továbbá jelentős H₂ hozam, illetve katódos H₂ kihozatal adódott (2. táblázat)¹³. Csakúgy, mint a PSEBS DBC anioncserélő membrán tesztelése során, ez esetben is a legalacsonyabb katódos veszteségek a PSEBS SU használatával léptel fel. Ebből arra következtethetünk, hogy a PSEBS polimer gerinc előnyösen használható funkcionálisan stabil és hatékony AEM és CEM kialakítására.

3. Perspektívák és összefoglalás

A BER fejlesztése napjaink feladata. Alkalmazásukkal nemcsak a hulladékkezelés egy hatékony alternatívája kínálható, hanem segítségükkel a megújuló alapú energia-termelés, valamint hasznos termékek (például hidrogén) előállítása is megvalósítható. E rendszerek számos aspektusa közül a reaktorkamrákat elválasztó membránok és az azokon keresztül végbemenő transzportfolyamatok kulcsszerepet játszanak a hatékonyság szempontjából. A jelenleg használt membránok ára és (helyenként) alkalmatlansága egyértelműen jelzi az új, alternatív, funkcionálisan hatékony és stabil membrán anyagok kifejlesztésének szükségességét. A jelen munkában bemutatott új membrán típusok anyagi tulajdonságainál fogva alkalmasak a BER hatékonyságának növelésére. A kedvező eredmények mellett a továbbiakban fontos szerepet fog játszani az új membránok biológiával való kompatibilitása, illetve biológiai és kémiai eltömődésre való hajlama¹⁵. Mindemellett az egyéb, klaszikus ioncserélő anyagoktól eltérő membrán típusok fejlesztése és tesztelése is biztató tendenciát mutat, ilyenek például az ionos folyadékokkal, mint kiváló vezető iontranszfer közeggel készült szeparátorok. Továbbá a hatékony membránfejlesztés érdekében várhatóan időszerű feladat lesz a mérés-technikai és reaktortechnikai standardizáció is

a BER területével foglalkozó kutatók számára, mely a trendek egyértelmű felismeréséhez és figyelmet érdemlő kutatási irányok, eredmények azonosításához elengedhetetlen.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben bemutatott kutatás az NKFIH-872 számú projekt támogatásával valósult meg. A munka az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-4 kódszámú Új Nemzeti Kiváltság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Hivatkozások

1. Logan, B. E. *Nat. Rev. Microbiol.* **2009**, *7*, 375–381. <https://doi.org/10.1038/nrmicro2113>
2. Potter, M. C. *Proc. R. Soc. B: Biol. Sci.* **1911**, *84*, 260–276. <https://doi.org/10.1098/rspb.1911.0073>
3. Bélaifiné Bakó K., Vajda B.: Mikrobiális üzemanyagcellák, *Magyar Kémikusok Lapja* **2010**, *65*, 151–153.
4. Logan, B. E.; Call, D.; Cheng, S.; Hamelers, H. V. M.; Sleutels, T. H. J. A.; Jeremiasse, A. W.; Rozendal, R. A. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42* (23), 8630–8640. <https://doi.org/10.1021/es801553z>
5. Olliot, M.; Galier, S.; Roux de Balman, H.; Bergel, A. *Appl. Energy* **2016**, *183*, 1682–1704. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.043>
6. Torres, C. I.; Kato Marcus, A.; Rittmann, B. E. *Biotechnol. Bioeng.* **2008**, *100*, 872–881. <https://doi.org/10.1002/bit.21821>
7. Sleutels, T. H. J. A.; ter Heijne, A.; Kuntke, P.; Buisman, C. J. N.; Hamelers, H. V. M. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3462–3470. <https://doi.org/10.1002/slct.201700064>
8. Rozendal, R. A.; Hamelers, H. V. M.; Buisman, C. J. N. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 5206–5211. <https://doi.org/10.1021/es060387r>
9. Koók, L.; Quémener, E. D. Le; Bakonyi, P.; Zitka, J.; Trably, E.; Tóth, G.; Pavlovec, L.; Pientka, Z.; Bernet, N.; Bélaifiné Bakó, K.; Nemestóthy, N. *Bioresour. Technol.* **2019**, *278*, 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.097>

10. Cardeña, R.; Žitka, J.; Koók, L.; Bakonyi, P.; Pavlovec, L.; Otmar, M.; Nemestóthy, N.; Buitrón, G. *Bioelectrochemistry* **2020**, *133*, 107479.
<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107479>
11. Koók, L.; Žitka, J.; Bakonyi, P.; Takács, P.; Pavlovec, L.; Otmar, M.; Kurdi, R.; Bélafi-Bakó, K.; Nemestóthy, N. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *237*, 116478.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116478>
12. Koók, L.; Dörgö, G.; Bakonyi, P.; Rózsenszki, T.; Nemestóthy, N.; Bélafi-Bakó, K.; Abonyi, J. *J. Power Sources* **2020**, *478*, 229014.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229014>
13. Cardeña, R.; Koók, L.; Žitka, J.; Bakonyi, P.; Galajdová, B.; Otmar, M.; Nemestóthy, N.; Buitrón, G. *Bioresour. Technol.* **2021**, *319*, 124182.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124182>
14. Koók, L.; Žitka, J.; Szakács, S.; Rózsenszki, T.; Otmar, M.; Nemestóthy, N.; Bélafi-Bakó, K.; Bakonyi, P. *Bioresour. Technol.* **2021**, *333*, 125153.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125153>
15. Koók, L.; Bakonyi, P.; Harnisch, F.; Kretschmar, J.; Chae, K. J.; Zhen, G.; Kumar, G.; Rózsenszki, T.; Tóth, G.; Nemestóthy, N.; Bélafi-Bakó, K. *Bioresour. Technol.* **2019**, *279*, 327–338.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.001>

The importance of membrane development in bioelectrochemical systems – mini review

In the last two decades, researchers made a great effort to initiate the development of new and efficient bioelectrochemical platforms, including microbial fuel cell (MFC), microbial electrolysis cells (MEC), microbial desalination (MDC) and bioelectrosynthesis cells (BESC). The technologies can be used not only for the purpose of waste degradation and utilization, but provide subsequent bioelectricity production, as well as the possibility to produce reduced, value-added components at the related electrode reactions. In this paper a short description is given on our results obtained recently in this area.

Although the inherent potential of these technologies are promising, still a series of issues must be solved in order to create systems with high efficiency and reasonable cost. Besides the often used precious metal catalysts used for the electrode reactions (such as Pt for oxygen reduction), one of the main barrier against the economical construction of bioelectrochemical systems (BES) is the use of proton exchange membranes (PEM), based on the analogy adopted from the field of polymer electrolyte membrane fuel cells. As it was shown already, these materials – such as Nafion – are not necessarily able to ensure efficient operation under the specific conditions of a BES (low electrolyte concentration, initial pH values close to neutral, separation of aerobic and anaerobic compartments, present biological factors, etc.).

The general composition of a BES anolyte consists of a quite low concentration of protons compared to various cations (such as Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), the difference may be up to 4-5 orders of magnitude. Nevertheless, most of the theoretical schemes representing BES assume a proton transfer through the membrane separating the electrode chambers, though which the electroneutralization takes places. In contrary, real applications do not follow such scheme in most of the BES's operational period at the described concentration ratios. Instead, the cations present in higher concentration will carry the positive charge flux through the membrane, while the electrons are being transported from the anode to the cathode through an external electric circuit. This phenomenon leads to the accumulation of protons near the anode, inhibiting the electrochemically active bacteria due to pH decrease, and at the same time, the non-ideal ion transfer causes severe mass transport-related losses in the BES. Moreover, in MFC and MEC operations, OH⁻ is produced at the cathode surface, which, in absence of driving force carrying away, initiates a significant increase of the catholyte pH. As a result, a so-called pH splitting arises between the electrolytes, which further enhances the voltage losses, limiting the BES efficiency.

Therefore, the need for new solutions to overcome the membrane-related issues is emphasized. Although a wide range of new materials (cation and anion exchange membranes, ceramics, porous materials, ionic liquids, etc.) appeared in the recent research

works, a thorough analysis of the “big picture” reveals no significant progress in terms of increasing BES efficiency. In the present work, the results and achievements of introducing new alternative membrane materials for BES applications with enhanced efficiency are summarized and presented.

One possible approach to overcome the PEM-related ion transport disadvantages is the straightforward application of anion exchange membranes (AEM) as separator. The use of AEMs is thermodynamically supported due to the energetic increment of passing negative ions through the membrane having negative potential (the case in general). However, the possible leakage of substrate molecules (usually short-chain organic acids) through the AEM may be an issue, and during the development of new AEMs it should be taken into account. In an international collaboration, our institute presented for the first time the use of the 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane - functionalized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene AEM (PSEBS DBC) as a promising developmental membrane material for BES applications. It was demonstrated that the PSEBS DBC membrane could significantly contribute to the enhancement of BES efficiency by moderating the occurring losses and providing a more beneficial ionic distribution in the system. Moreover, the stability of the membrane in terms of ion exchange capacity, conductivity and water uptake was comparable to commercial and other developmental membrane materials as reference.

Although the transfer of cations, as it was presented, may have a negative effect on the BES performance, the development of CEMs is still an important research area. Some applications, such as component-recovery and desalination technologies require the use of CEMs. The use of the new sulfomethylated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene (PSEBS SU) CEM in BES was first presented by our research group. This CEM possesses highly beneficial traits, including high ion exchange capacity, good ionic conductivity even at low electrolyte concentrations, as well as excellent mechanical and chemical stability. As it turned out, these properties could be utilized in BES operations, and the systems operated with PSEBS SU showed moderated voltage losses due to enhanced non-ideal water- and ion transfer kinetics. Moreover, the long-term use of the membrane revealed sufficient functional stability, and most of the pristine membrane characteristics could be re-gained after a chemical re-activation of the used membranes.

Overall, the AEMs and CEMs presented seem to suit better to the environment of a BES compared to the commonly used PEMs thanks to their beneficial intrinsic material properties. To further exploit their potential, future works should focus on bio-compatibility and biofouling characteristics, as well as the diversification of the applications utilizing the new alternative membranes.