

## 고분자 전해질 분리막 기반 미생물 연료전지의 최근 연구동향

최 태 환 · 김 효 원 · 박 호 범<sup>†</sup>

한양대학교 에너지공학과  
(2010년 9월 5일 접수, 2010년 9월 10일 채택)

### Current Research Trends in Microbial Fuel Cell Based on Polymer Electrolyte Membranes

Tae Hwan Choi, Hyo Won Kim, and Ho Bum Park<sup>†</sup>

Department of Energy Engineering Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
(Received September 5, 2010, Accepted September 10, 2010)

**요 약:** 미생물 연료전지는 신재생에너지로서 미생물이 유기물을 분해하는 신진대사 과정을 통해서 전기에너지를 생성한다. 각종 유기물이 풍부한 폐수를 이용하여 전력을 생산할 뿐 아니라, 슬러지 발생량도 감축할 수 있는 미래 전도유망한 친환경에너지이다. 하지만 이를 상용화하기 위해서는 전지 내부에서 발생하는 모든 저항요소들을 감소시켜 더 높은 전력밀도를 생산해야 될 필요가 있다. 예를 들어 신진대사가 활발한 미생물의 종류, 미생물과 전극의 효과적인 전자전달 과정, 전극의 재료 및 형태 등의 개선을 통하여 전력밀도를 높일 수 있다. 특히, 고분자 전해질 분리막의 성능개선은 산화, 환원전극조를 완벽히 분리할 뿐만 아니라, 환원전극으로의 수소이온 전도도를 높여 내부저항을 줄일 수 있는 핵심 요소이다.

**Abstract:** Microbial fuel cell (MFC) is a promising renewable energy source that can generate electrical energy from organic wastes using microbe. This technology has been regarded as a future green alternative energy in that MFC makes use of organic-rich wastewater and also reduces waste sludges as well as produces electricity. To be practically realized, however, achieving higher power density than now is demanded, which may be possible by eliminating various negative factors to act as resistances in MFC operations. For instance, highly activated microbes, highly conductive electrode materials, and fast electron transfer between microbes and electrodes can lead to MFC with high power density. In particular, polymer electrolyte membranes are also a key component for improved MFC performance.

**Keywords:** microbial fuel cell, polymer electrolyte membrane, wastewater treatment, microbe, renewable energy

### 1. 서 론

지구온난화와 같은 이상기후현상으로 에너지 및 환경문제가 사회적 관심으로 대두됨에 따라 석유 및 석탄과 같은 탄소기반 화석에너지 사용의 감소와 태양전지 및 연료전지와 같은 신재생에너지의 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 대표적인 신재생에너지로 태양에너지와 풍력에너지 등을 이용한 전기의 생산을 들 수 있지만, 이들의 현재 기술 수준은 넓은 범위에서 화석에너지를 대체하기 위해서 더 많은 연구 및 기술개발이 필요하다. 또한 어느 하나의 대체에너지 기술에 의존하

거나 집중하기보다는 더욱 포괄적인 의미에서 경제·사회적으로 기존의 화석에너지를 대체하기 위한 다양한 기술로의 접근이 필요하다. 미생물 연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC) 또한 친환경적인 신재생에너지 기술 중 하나로 자연이나 폐수 속에 존재하는 미생물과 유기물을 통해 전기에너지를 생산하는 기술이다. 인류가 생존하는 한 끊임없이 생성되는 폐수를 이용하며 그것을 정화·정수 처리하는 과정에서 배출되는 산화·환원 작용을 통해 전기를 생성하기 때문에 가히 친환경적 에너지생산기술이라 할 수 있다. 그리고 다른 대체에너지와 달리 특정 자연환경이나 넓은 면적을 필요로 하지 않고 도시 곳곳에 있는 폐수처리장을 이용하여 설치 및 적용할 수 있다는 것도 접근성 및 경제적인 면에

<sup>†</sup>주저자(e-mail: badtzhb@hanyang.ac.kr)

서 큰 장점이라고 할 수 있다. 또한 이론적으로 폐수 속에 있는 유기물 1 kg를 전기에너지로 100% 전환한다면 약 400 kWh를 생산할 수 있는데, 이는 기존의 하폐수 처리장 유지운영비의 약 3배에 달하는 에너지량에 해당된다[1]. 이에 본 총설에서는 현재 많은 각광을 받고 있는 MFC의 기본원리 및 MFC의 기본구성 요소의 하나인 고분자 전해질막의 역할 및 최근 연구동향에 대해 살펴보기로 한다.

## 2. 미생물 연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC)의 기본개념

### 2.1. 미생물 연료전지의 작동원리

MFC는 미생물의 대사작용을 통해 유기물을 분해하여 전기를 생산하는 신개념의 전지를 말한다. 전형적인 이실형 MFC의 작동 원리를 살펴보면 Fig. 1과 같이 산화전극 표면에 생성된 미생물막에서 유기물이 분해되는 동시에 산화되어 수소이온과 전자를 발생시킨다. 여기서 전자는 도선을 따라 환원전극으로 이동되며 수소이온은 양이온 교환 고분자 전해질막을 통해 환원전극으로 이동한다. 환원전극에서는 용존산소가 수소와 전자를 만나 환원되면서 물이 생성된다. 이런 일련의 산화·환원과정을 통해 전기가 발생된다. 일반적인 기존의 연료전지들과 비교한다면 수소연료전지의 경우 연료로 주입된 수소가스가 화학촉매에 의해 전자와 수소이온으로 전환되는 반면에 MFC는 미생물이 일종의 생촉매체로 활용되어 유기물을 분해하는 과정에서 전자와 수소이온을 발생시킨다는 차이가 있다.

### 2.2. 미생물 연료전지의 기전력

미생물의 세포질은 중성영역 pH 7에 가깝기 때문에 이를 생물학적 기준상태로 사용했을 때,  $[HCO_3^-] = 5 \text{ mM}$ , pH 7, 아세테이트 1 g/L (16.9 mM)이 용해되어 있는 전해질로 운전되는 MFC의 산화·환원전극에서의 기본반응 및 이론적인 기전력은 다음과 같다[2].

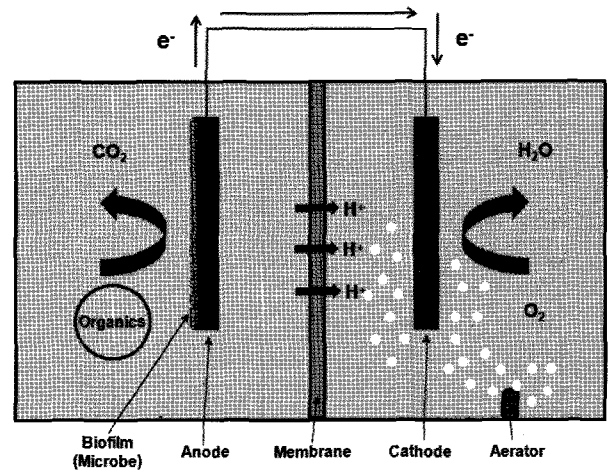
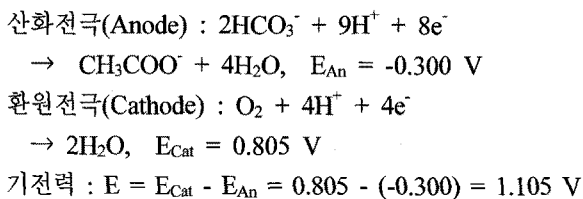


Fig. 1. A principal mechanism of microbial fuel cell.

이는 대표적 연료전지 중 하나인 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)의 기전력( $E = 1.23 \text{ V}$ )과 DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)의 기전력( $E = 1.18 \text{ V}$ )에 비해 조금 낮은 편이지만 충분히 높은 전력을 생산할 수 있는 수준이다. 하지만 MFC의 실제 환원전극전위는 높은 내부저항 및 여러 요인들로 인해  $0.805 \text{ V}$  보다 무척 낮은 편이며 대체로 백금촉매가 도포된 환원전극의 OCP (open circuit potential)는 약  $0.40 \text{ V}$ 이고, 전기발생중의 작동전위(working potential)는 약  $0.25 \text{ V}$  정도이다. 이 또한 산화전극에서의 유기물의 종류와 환원전극에서의 환원전해질의 종류에 따라 많은 차이를 보이고 있으며 이를 개선하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 실제로 아세테이트를 대신해 글루코오스를 사용했을 때 산화전극의 전위가 음의 방향으로 더 낮아지고[2] 산소를 대신해 환원전해질로 페리시안 화합물( $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , ferricyanide) 또는 철[3], 망간 또는 과망간산염[4]을 사용했을 때 환원전극 전위가 더 높아진다는 보고가 있다.

### 2.3. 미생물 연료전지의 전력밀도

MFC의 재료와 크기와 형태가 매우 다양하기 때문에 단순한 생산전력량으로는 그 효율을 객관적으로 비교하기가 쉽지 않다. 그래서 전극의 표면적으로 전력생산량( $mW/m^2$ )을 표준화하거나 MFC반응조 전체부피로 전력생산량( $mW/m^3$ )을 표준화하여 사용하고 있다. 전극표면적에 의한 전력밀도를 계산할 때 전극의 종류나 형태에 따라 전극의 양면이 미생물 및 유기물과 접촉하고 있는지 혹은 분리막이나 구조물에 부착되어 전극의 한

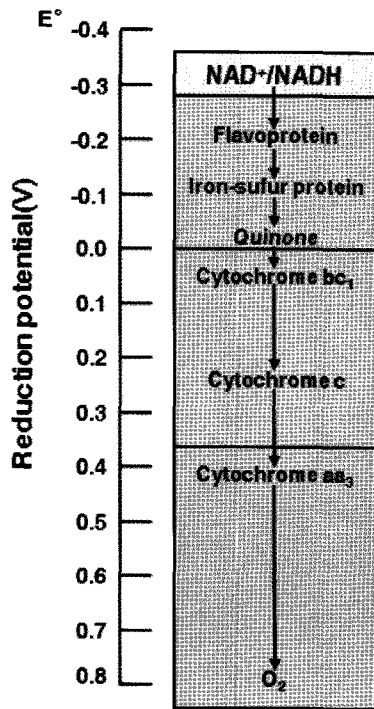


Fig. 2. Potentials of each electron carrier in electron transfer chain[6].

면이 사용이 되는지 고려해야 한다. 또한 전극 표면적이 기공을 가질 경우 접촉 가능한 모든 면적이 산화전극의 면적이 되므로 가급적 총 표면적을 고려하여야 한다. 단, 전극 표면이 가지는 기공이 1 μm와 같이 매우 작은 경우에는 미생물의 접근이 불가능하므로 제외하여야 한다. 부피에 의한 전력밀도를 계산할 때는 단순히 산화전극조 내의 액체의 부피만이 아니라 전체 반응기가 참여하므로 산화·환원전극조 전체의 부피와 환원전극조에 공기를 원활하게 제공하기 위한 공간까지 포함하여야 한다.

### 3. 미생물 연료전지의 미생물

전기 생산을 위해 미생물은 유기화합물을 에너지로 이용한다. 신진대사 활동간 미생물 군체 내에서 유기물로부터 해리된 전자는 NAD<sup>+</sup>와 같은 세포간 전달물질에 의해 포획되어 전자전달계를 거쳐 최종적으로 전자수용체로 전달된다[5]. 미생물 내에서의 전자전달계는 Fig. 2와 같이 세포막 내부에 결합되어 있는 NADH 탈수소효소를 통해 NADH로부터 전자를 제거하고 수소원자를 생성한다. 생성된 수소원자는 플라보단백질(flavo-

protein)로 전달되며, 플라보단백질은 수소원자는 받고 전자는 내어준다. 철-황 단백질(iron-sulfur protein)은 일반적으로 Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 및 Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub> 구조로 배열되어 있으며, 플라보단백질로부터 수소원자는 운반하지 않고 전자만을 운반한다. 퀴논(quinone)은 단백질이 아닌 지용성 전자전달체로서 철-황 단백질로부터 전자를 시토크롬(cytochrome)으로 전달하는 역할을 한다. 시토크롬은 중앙에 철을 함유하는 단백질이며 퀴논이나 환원전위가 다른 시토크롬으로부터 전자를 주고받는 산화 또는 환원과정(시토크롬-Fe<sup>2+</sup> ↔ 시토크롬-Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>)을 통해 전자를 전달한다. 최종적으로 시토크롬이 세포벽에 고정되어 전극으로 전자를 전달하게 된다[6]. 이러한 미생물 내의 전자전달계를 거쳐 생성된 전자가 세포 밖으로 방출되어서 산화전극에 도달하는 과정은 MFC의 최종성능에 매우 중요하다.

많은 혐기성 미생물들이 세포 안으로 확산되어 유입되는 전자수용체를 이용하는 반면, 세포 밖으로 전자를 방출하는 미생물들이 있다. 이러한 미생물들이 MFC에서 주로 사용되며 일반적으로 전자방출균(exoelectrogen)이라고 부른다. 다양한 전자방출활성을 띤 미생물들이 발견되기 시작했으며 대표적인 전자방출균인 *Shewanella*와 *Geobacter*, *Escherichia coli* 등의 연구를 통해서 그 특성들이 밝혀지고 있다[2,7-10]. 그 중에서도 미생물이 전극으로 전자를 전달하는 메커니즘(Fig. 3)에 따라 다음과 같이 크게 3가지로 분류할 수 있다[11,12].

#### 3.1. 전극과의 직접접촉에 의한 전자전달

미생물이 흑연과 같은 산화전극에 고밀도로 접촉이 되면서 세포막의 바깥표면에 위치하는 c-type cytochrome (산화환원 효소)을 통해 직접적으로 전자가 전극으로 전달이 된다. 따라서 미생물의 전도성 접촉점이 전극표면에 매우 가까이 있을 때에만 전자전달이 가능하며 일정 이상 떨어져 있을 때에는 일어날 수 없다. 혐기성 상태에서 성장한 *Shewanella*의 경우, 호기성 상태에서 성장한 세포들 보다 강한 힘으로 전극 표면에 부착이 되는데 나노선이 없는 직접적인 전극표면으로의 전자 이동에 강력한 접촉점을 만들기 위한 것으로 보인다[7].

#### 3.2. 나노선에 의한 전자전달

미생물 중에서 Fig. 4과 같이 나노선을 가지고 전자를 전달하는 미생물들이 있는데 대표적으로 *Geobacter*와 *Shewanella* 중에서 발견되고 있다[8]. 이들은 세포

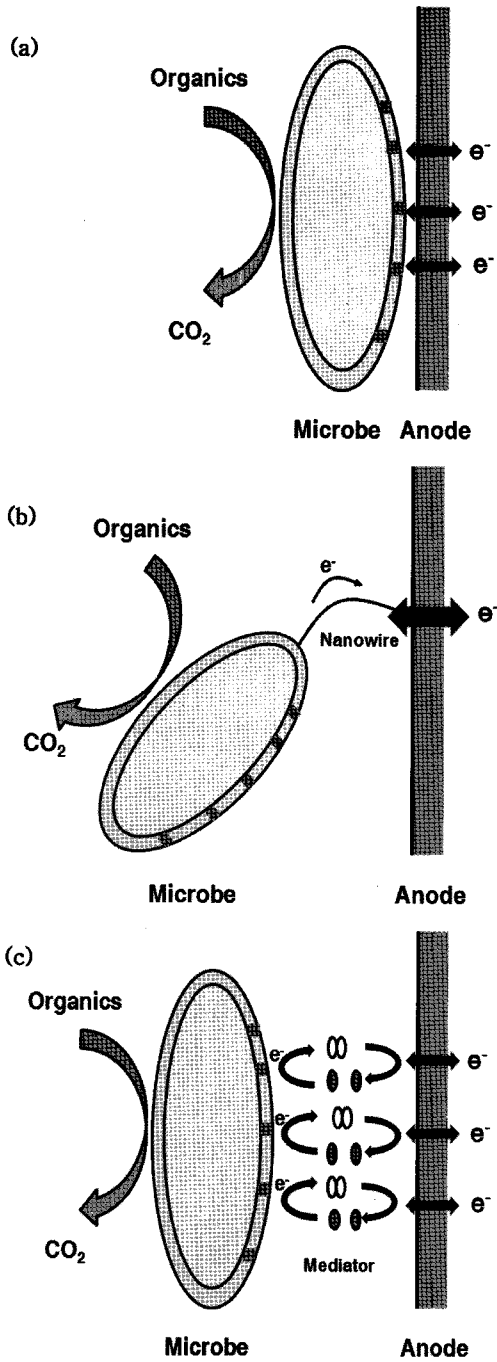


Fig. 3. Electron transfer mechanism between microbe and anode : (a) in direct, (b) using nanowire, (c) though mediator[11,12].

외부로 전도성 부속물인 나노선을 생산하여 세포로부터 전극 표면으로 전자를 전달한다. 따라서 직접적인 전극과의 접촉없이 전자를 전달할 수 있으며 전극의 평면여부와 관계없이 반응 표면적을 증가시킬 수 있다.

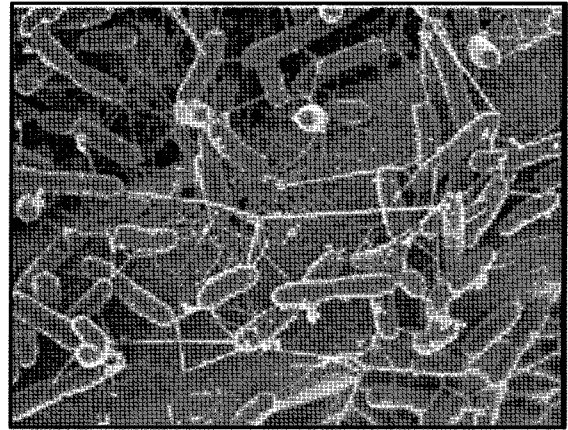


Fig. 4. Nanowires produced by *Shewanella oneidensis* MR-1[13].

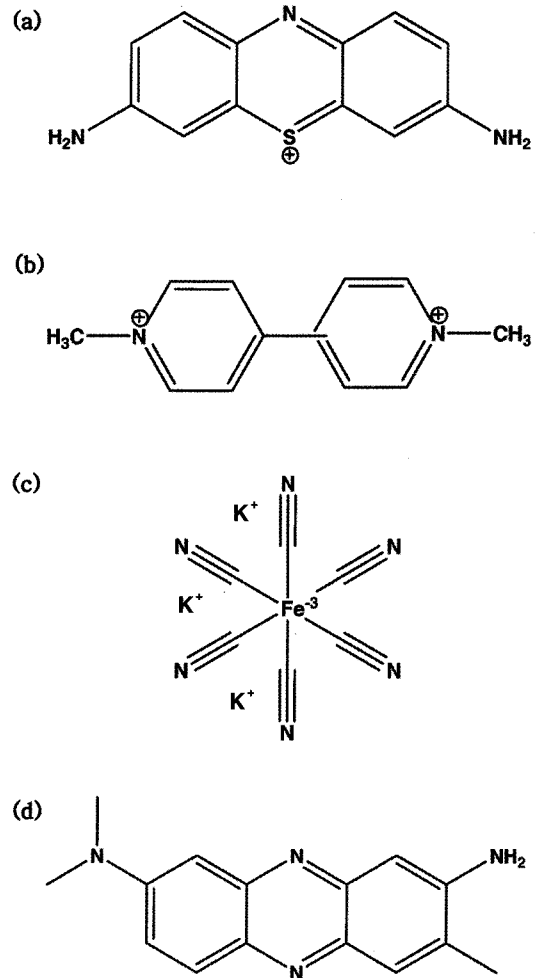


Fig. 5. Mediators using electron transfer in anode chamber: (a) thionin, (b) methyl viologen, (c) potassium ferricyanide and (d) neutral red.

그리고 전자운반체없이 전자를 전달할 수 있다. 대표적인 미생물로는 *Geobacter sulfurreducens*[9]와 *Shewanella oneidensis MR-1*[10]이 있으며 최근 많은 연구들이 이들 미생물을 통해서 활발히 이루어지고 있다.

### 3.3. 산화환원 매개체에 의한 전자전달

또한 다양한 화학물질들의 산화환원 반응을 통해 전자를전극으로 전달하는 방법이 있다. 이들 화학물질은 산화환원 매개체(mediator) 또는 전자운반체라고 하는데, 일반적으로 *Escherichia coli*와 같은 미생물이 산화환원 매개체가 없으면 전기를 생산하지 않는 것으로 알려져 있다[14]. 대표적인 외부에서 주입되는 외생성 매개체로는 thionin, potassium ferricyanide, methyl viologen, neutral red 등 여러 가지 화학물질(Fig. 5)들이 있다[15-18]. 또한 이렇게 외부에서 매개체가 주입되지 않아도 자가 발생적인 내생성 매개체를 통해서 전기를 생산할 수 있는 미생물들도 있다. 대표적으로 *Pseudomonas aeruginosa*로부터 생산되는 Pyocyanin을 들 수 있다[19]. 하지만 산화환원 매개체를 이용한 전자전달은 지속적으로 매개체를 투입해야 하며, 매개체가 소모되며 농도가 낮아질 경우 전기생산 효율에도 직접적인 영향을 준다. 그리고 세포 내에 축적될 경우에 독성물질로 작용해 미생물의 진진대사 활동을 저해할 수도 있다.

## 4. 미생물 연료전지의 구성요소

MFC는 크게 산화전극, 환원전극, 그리고 고분자 전해질 분리막 3가지로 구성되어 있다. 각 구성요소의 재료 및 형태에 따라 그 성능이 현격히 달라지므로 그 특성 및 제한요소를 고려하여 반응기를 제작하여야 한다.

### 4.1. 산화전극(Anode)

산화전극은 표면에 형성된 미생물 바이오필름을 통해 유기물을 분해하고 그로부터 생성된 전자를 전달하므로 전극의 가장 중요한 역할은 높은 전기전도성을 가지는 것이다. MFC의 전력이 크지 않은 만큼 생성된 전력량의 손실을 얼마나 줄일 수 있는가는 매우 중요하다. 또한 반응조 내 부식을 일으키지 않아야 한다. 따라서 대부분의 금속 재료들은 높은 전기전도성에도 불구하고 심한 부식으로 인해 MFC용 전극소재로는 적합하지 않다. 그리고 산화전극은 표면과 미생물과의 전기적인 접촉점(직접전달, 나노선, 산화환원 매개

체)이 잘 형성될 수 있어야 한다.

일반적으로 Fig. 6과 같은 탄소물질들은 높은 전기전도성을 가지고 있으며 미생물의 성장에도 비교적 우수한 조건을 제공하는 것으로 알려져 있다. 탄소종이(carbon paper)는 부서지기 쉬운 단점이 있지만 전선에 손쉽게 취급할 수 있는 장점이 있다. 탄소천(carbon cloth)은 그보다 좀 더 큰 유연성을 가지고 있으며, 발포형 탄소(carbon foam)는 다공성으로 좀 더 넓은 유효표면적을 가진다. 흑연막대(graphite rod)는 높은 전기전도성과 적은 내부 세공으로 인한 넓은 유효표면적으로 MFC를 포함한 전기화학 연구에 많이 쓰이고 있다. 일반적으로 전극의 전체 표면적이 증가할수록 전류밀도가 증가한다. 흑연막대와 흑연펠트(graphite felt)의 전류밀도를 비교한 실험[23]에서 흑연펠트는 흑연막대보다 많은 전류를 생산하였다. 하지만 두 재료를 표면적으로 표준화했을 때 전류밀도와 미생물의 양이 거의 동일하였다. 이것은 전극 소재 자체의 차이보다 전극 표면적의 증가가 전류밀도 증가의 원인임을 말해준다. 흑연섬유(graphite fiber)와 흑연브러쉬(graphite brush)는 산화전극 재료 중에 가장 우수한 다공성과 비표면적을 가지고 있다. 특히 흑연브러쉬전극은 현재까지 일실형 MFC(Single-Chamber MFC)의 산화전극 중 가장 높은 성능을 보여주고 있다( $2,400 \text{ mW/m}^2$ )[24]. 이 밖에도 전도성 고분자 전극이 사용될 수 있으나, 현재까지 연구에서는 탄소물질보다 성능이 효과적이지 않으며 물질의 불안정성이 나타난다[2]. 또한 탄소물질에 금속 및 금속코팅을 사용하거나[25], 암모니아 가스를 처리하는 등의 비금속 처리와 산화전극을 개량하는 연구들이 진행되고 있지만[2] 큰 성능의 개선을 보이고 있지는 않다.

### 4.2. 환원전극(Cathode)

산화전극에 사용되는 전극의 재료는 대부분 환원전극에서도 사용할 수 있다. 다만 다른 점은 대부분의 경우 산소환원을 위한 백금(Pt)과 같은 촉매가 함께 사용된다는 것이다. 가장 많이 사용되는 재료는 백금 촉매가 코팅된 탄소종이 전극이다. 외기환원전극(Air cathode) MFC의 경우 촉매가 코팅이 된 면은 산화전극 쪽으로 다른 면은 공기와 접할 수 있도록 설계한다. 백금촉매를 코팅할 때는 보통 Nafion과 같은 바인딩 소재를 사용하는데 이는 높은 수소이온 전달과 산소 투과성 때문이다. 외기환원전극 MFC는 보통 양이온 분리막을 필요로 하지 않으므로 환원전극을 통해 산화전극조

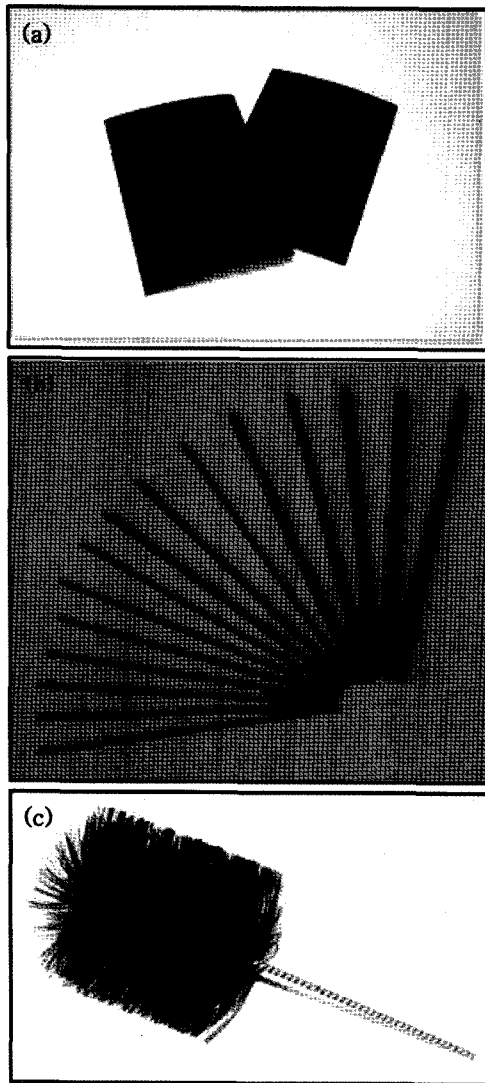


Fig. 6. Electrode materials : (a) carbon paper[20], (b) graphite rod[21] and (c) graphite brush[22].

로 산소의 유입량이 높아져 액체를 손상시키며 전하효율을 감소시켜 전체 전력생산에 영향을 미치게 된다. 이를 해결하기 위해 환원전극의 공기 접촉면에 PTFE와 같은 소수성 물질로 코팅하여 확산층(Diffusion layers)을 형성해주는 방법이 있다[26]. 확산층의 두께가 너무 두꺼울 경우 산소의 투과성이 감소해 오히려 전력이 감소되므로 유의해야 한다. CoTMPP와 같은 비백금 촉매를 이용한 환원전극에 대한 연구도 진행되고 있지만 현재까지는 높은 성능을 보여주지 못하고 있다. 환원전극 또한 높은 표면적과 다공성을 요구하는데, 이를 위해 전도성 흑연을 친수성 원통형 한외여과막에 도포하고 공기 접촉면에 CoTMPP 비금속 촉매를 이용한 흑연 도

포층을 코팅한 환원전극이 개발되었다[27]. 일반 백금 촉매 탄소종이 환원전극보다 높은 전력을 생산하며 기존 하수처리장에서 여과를 위해 사용되어 왔기 때문에 시스템 확장에도 매우 유망하다.

촉매를 사용하지 않은 환원전극에서는 산소를 대신할 전자수용체로 주로 페리시안 화합물(ferricyanide)이나 hexacyanoferrate 환원전해질이 사용되는데, 페리시안 화합물(ferricyanide)이 현재까지 가장 높은 전력밀도를 나타내는 것으로 알려졌다( $4,300 \text{ mW/m}^2$ )[28]. 하지만 전해질이 재생되지 않아 지속 가능하지 않기 때문에 교체가 필요하고 비용대비 효율이 낮은 단점이 있다. 백금 이외의 금속으로 만들어진 환원전극은 역시 부식으로 산화되거나 소모되어 적합하지 않다.

이 밖에도 환원전극의 촉매로서 미생물을 사용하는 생물환원전극이 있다. 이는 망간이나 철 같은 금속전극의 경우 환원된 전극을 미생물을 통해 다시 산화시키는 시스템으로 사용하고 있다[3].

#### 4.3. 분리막(Membrane)

MFC에서 분리막은 기본적으로 산화전극과 환원전극을 분리하는 역할을 한다. 페리시안 화합물과 같은 환원전해질이나 용존산소가 산화전극으로 유입이 되면 혐기성 미생물의 성장이나 전극에 손상을 주게 되고 전하량이 줄어들게 된다. 또 다른 중요한 역할은 산화전극에서 형성된 수소이온을 환원전극으로 전달하고 다른 이온들의 이동을 제한하는 것이다.

하지만 이러한 분리막의 사용은 자칫 내부저항의 증가로 MFC 전체 성능을 저하시킬 수 있다. 수소이온의 전도성이 낮을 경우 오히려 분리막이 없는 MFC보다 전력생산 효율이 저하될 수 있다. 주로 사용되는 수소이온교환막으로는 Nafion을 들 수 있는데, 이미 수소연료전지에서 높은 수소이온전도성으로 상용화되어 널리 쓰이고 있다. 이 Nafion을 환원전극에 열접합하여 사용한 연구가 있었다[29]. 이 경우 분리막을 쓰지 않았을 경우보다 생산전력이 감소된 것으로 보고가 되었다. 이는 분리막이 내부저항으로 작용한 경우라 할 수 있다. 하지만 실제 수소연료전지에서 분리막과 전극을 MEA (Membrane Electrode Assembly) 방식으로 높은 효율을 가지고 사용하고 있는 만큼 분리막을 환원전극과 접합하는 구조와 방법상의 개선이 필요한 것이지 분리막 자체가 MFC에서 불필요하거나 성능을 저해하는 요인이라고 할 수는 없다. 물론 분리막의 전도성에 따른 수

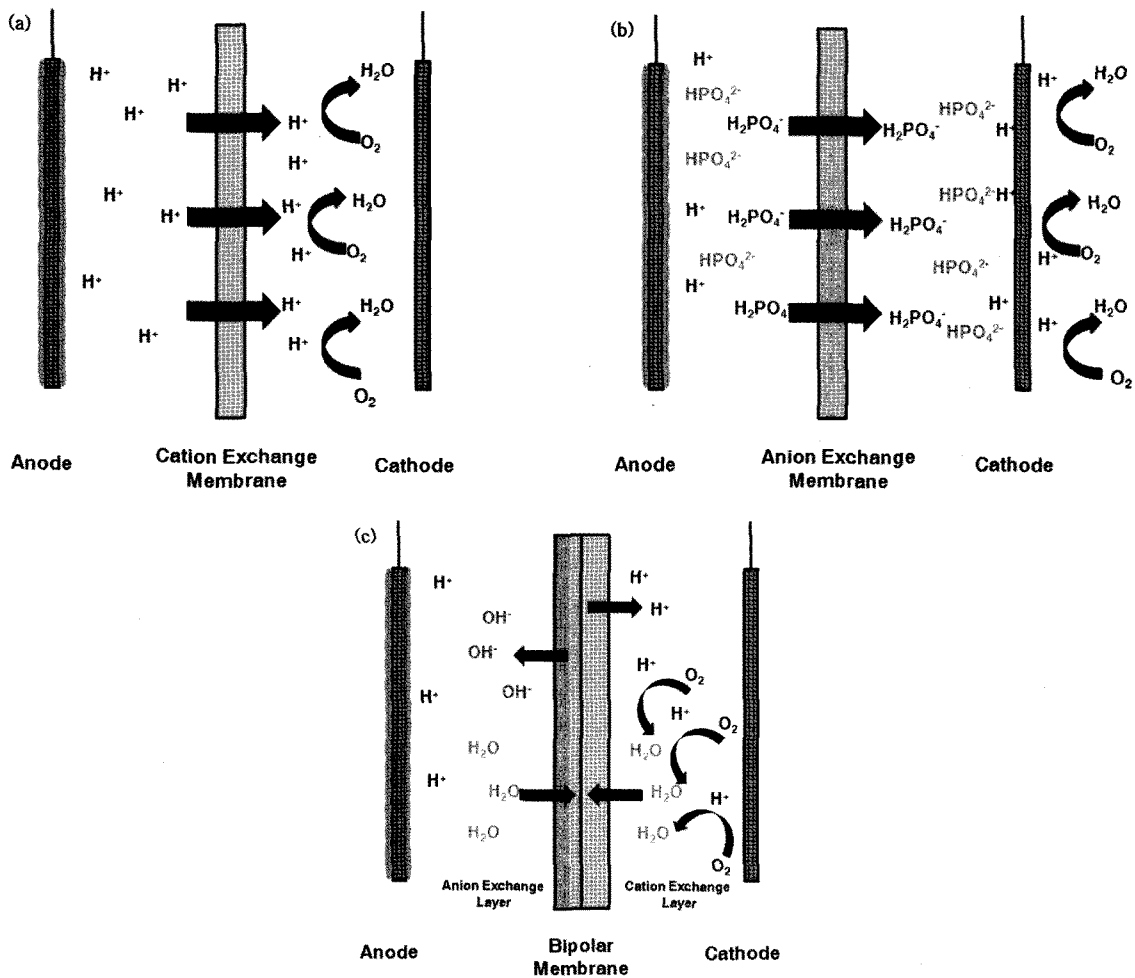


Fig. 7. Polymer electrolyte membranes used in MFC : (a) cation exchange membrane (CEM), (b) anion exchange membrane (AEM) and (c) bipolar exchange membrane.

소이온농도의 변화는 pH의 변화로 이어져 미생물을 다루는 MFC에 영향을 줄 수 있으므로 분리막의 사용에 있어서 좀 더 신중한 접근이 필요하다. MFC에서 분리막의 종류는 대표적으로 양이온교환막, 음이온교환막, 그리고 양극성 교환막 이렇게 세 가지를 예로 들 수 있다(Fig. 7).

가장 일반적으로 사용되고 있는 양이온교환막(CEM)은 앞서 말한 바와 같이 Nafion 계열이다. Nafion은 수분함량이 적절히 조절되는 조건과 낮은 pH조건과 화학적으로 안정적인 환경에서 수소이온 전도성이 최적화된 분리막이다. 그러나 MFC에서는 매우 복잡한 수화환경과 보통 pH가 중성인 환경에서 운전되기 때문에 원래의 높은 성능을 발휘하기 어렵다. 특히, MFC에서는 수소이온의 농도보다 다른 양이온의 농도가 훨씬 높기 때문에 산화전극의 다른 양이온이 양이온교환막을 통

과해 전도될 수 있다. 이 경우에 수소이온의 전도성이 높지 않으면 산화전극에는 수소이온농도가 높아져 pH가 낮아지고, 환원전극에서는 상대적으로 pH가 높아지게 된다. 양쪽 반응조의 전하균형은 다른 양이온들이 통과해 이루어지게 된다. 그렇게 되면 산화전극조의 낮은 pH는 미생물의 성장과 신진대사에도 영향을 미쳐 전체 기전력 발생에도 큰 영향을 미치게 된다.

효과적인 pH 조절을 위해 pH 완충용액의 인산염이온( $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ )을 통해서도 수소이온이 전달될 수 있다는 사실을 바탕으로 음이온 교환막(AEM)이 분리막으로 사용될 수 있는 가능성이 제기되었다[30]. 하지만 산화전극의 pH는 잘 유지되는 반면에 환원전극의 pH는 더 증가하여 낮은 전력 밀도를 보였다.

음이온교환막과 양이온교환막이 결합되어 있는 양극성 교환막(bipolar membrane)을 분리막으로 또한 응용



Fig. 8. (a) Two-chamber MFC[31] and (b) single-chamber MFC[32].

할 수 있다. 이 경우는 산화전극에서 발생한 수소이온이 분리막을 통해 환원전극으로 이동하기보다 양극성 교환막에서 물이 분해되어 생긴  $\text{OH}^-$ 나  $\text{H}^+$ 를 통해서 전하의 균형을 형성하게 된다[3].

이 밖에도 한외여과막 같은 다른 종류의 분리막이 사용되기도 하지만 높은 내부저항으로 인해 전력생산 효율이 좋지 않은 결과를 나타냈다. 전하의 균형이라는 측면에서 다양한 분리막의 사용될 수 있지만 수소이온 전도성이 높고 내부저항이 낮은 분리막의 개발이 필요하다.

또한 분리막의 막 오염(fouling)에 대한 연구 및 개선이 요구된다. 환원전극 전해질로 철을 사용하였을 때 양이온 교환막이 철 이온과의 반응으로 급속하게 오염되어 수소이온이나 산소의 확산을 감소시킨 보고가 있다[3].

## 5. 미생물 연료전지의 형태

다양한 전극과 분리막의 재료, 미생물의 종류, 운전 조건만큼이나 반응조의 구조 및 형태 또한 다양하다. 특정한 형태가 가장 성능이 좋다고 할 수는 없지만 크게 3가지 종류로 나누어 볼 수 있다.

### 5.1. 이실형 미생물 연료전지(Two-chamber MFC)

가장 기본적으로 간단한 형태로서 Fig. 8(a)와 같이 산화전극조와 환원전극조를 양이온 교환막으로 분리하고 있는 형태이다. 환원전해질의 종류에 따라서 환원전

극조에 용존산소량을 높이기 위해 산소를 불어 넣기도 하고 페리시안 화합물(ferricyanide)이나 과망간산염 전해질로 채우기도 한다. 또한 산화전극조의 혐기성 조건을 위해 질소를 불어 넣기도 한다. 기본 형태에서 전극의 모양 및 크기, 분리막의 크기 및 전극조의 크기를 다양하게 변화시키거나 외부에 순환 펌프를 연결하여 환원전해질을 순환시키거나 산화전극조의 미생물 및 배양액, 유기물을 순환시키기도 한다.

### 5.2. 일실형 미생물 연료전지(Single chamber MFC)

환원전극에서의 전자수용체로 산소를 사용하는 경우 물에 녹아있는 산소의 양은 제한적이다. 따라서 상대적으로 산소가 풍부한 공기와 환원전극을 직접 접촉시켜 효율을 높이고자 고안한 형태이다. 따라서 외기환원전극 미생물연료전지(Air-cathode MFC)라고도 한다. Fig. 8(b)와 같은 형태를 입방형(cube) 반응조라고 하며 가장 단순하고 유용한 디자인이라고 할 수 있다. 이를 변형시켜 산화전극을 흑연브러쉬로 사용하고 환원전극과 분리막을 원통형으로 만든 형태가 있는데 이는 분리막의 재질 개발을 통해 전력효율을 높이고 대규모화가 가능한 구조라는 장점이 있다[33].

### 5.3. 그 밖의 형태

Fig. 9(a)와 같이 관모양의 반응기로서 유량이 산화전극조를 통과하여 환원전극조로 흘러서 연속흐름방식으로 운전되도록 하는 형태를 관형 고정상 반응조(tubular



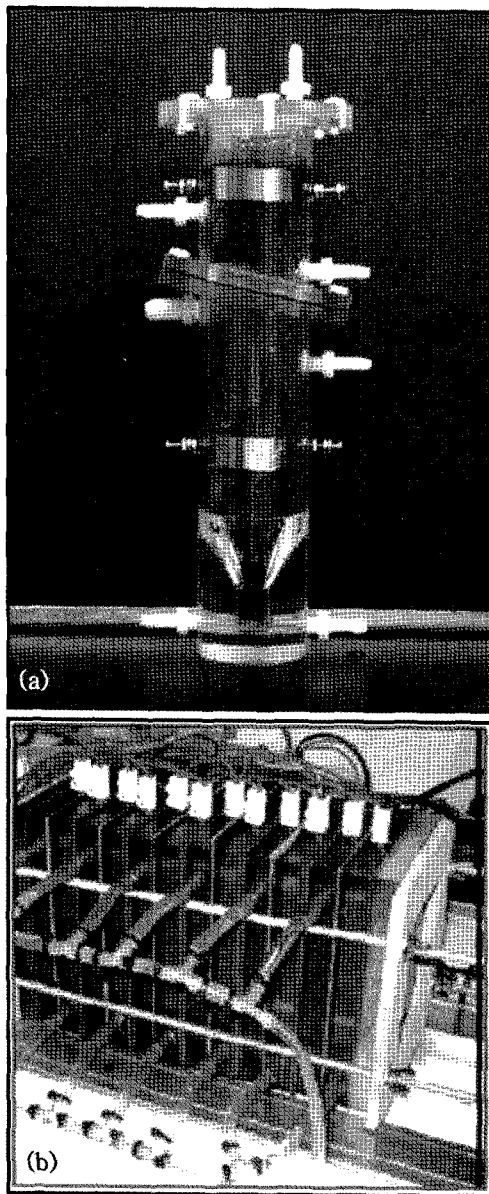


Fig. 9. (a) Tubular MFC[34] and (b) stacked MFCs[35].

packed bed reactors)라고 한다. 두 개의 산화, 환원 전 아크릴판이 사용된다. 이 형태는 산화전극조에서 유기물이 효과적으로 분해되지 않으면 환원전극조로 넘어가게 되고 추가적인 산소 소모로 효율이 떨어지거나 폐수가 처리되지 않은 상태로 유출될 수도 있다.

그리고 각각의 MFC를 Fig. 9(b)와 같이 직렬로 연결한 스택형태의 미생물 연료전지(stacked MFC)도 있다. 하나의 MFC가 낮은 전압을 생산하기 때문에 스택형태로 만들면 좀 더 높은 전압을 기대할 수 있다. 하지만

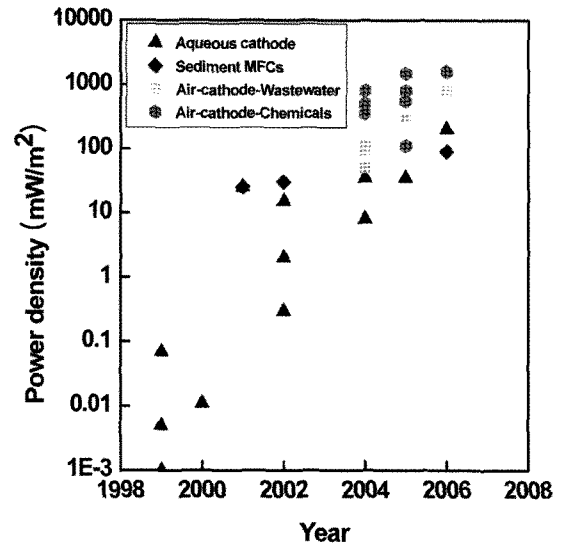


Fig. 10. Power production trends in MFCs[13].

연결할 경우 생기는 전압손실에 의해서 최종전압이 각각의 반응기를 합한 전압 값보다 낮아질 수 있다. 이는 여러 번의 회분식 운전을 거치면서 기질의 부족으로 전압역전을 유도하기 때문이다[36]. 이런 현상은 전압역전 현상이 생기는 단위 반응기 내의 미생물의 활성에도 큰 영향을 미친다.

## 6. 앞으로의 연구 방향 및 전망

최근 몇 년 동안 미생물 연료전지는 큰 발전을 거듭하고 있다. Fig. 10과 같이 2001년 이전에는 0.1 mW/m² 수준이었지만, 현재는 1,000 mW/m² 수준으로 증가했고, 최고 전력 밀도 값으로 2,400 mW/m²까지 보고되기도 하였다[24]. 단위 부피당 전력밀도로 본다면 몇 년 사이에 1 W/m³에서 최근 115 W/m³에 달하고 있다. 하지만 여전히 상업적으로 경쟁력을 가질 수 있는 전력밀도(400 W/m³)에는 미치지 못하고 있다[18]. 이는 산화 환원 전극의 소재의 개발, 새로운 미생물의 발견, 시스템의 최적화 등 여러 가지 요인들이 있겠지만 분리막의 개발 또한 높은 내부저항을 감소시켜 높은 전력밀도를 생산하는 중요한 요소가 될 것이다. 아직까지 미생물 연료전지에서 분리막에 대한 연구는 많이 이루어지지 못하였다. 수소연료전지를 포함한 각종 연료전지에서 분리막의 중요성이 부각되고 활발한 연구가 진행되고 있고 또 그만큼의 성과와 발전이 있는 만큼 미생물 연료전지에서도 그에 맞는 분리막의 연구가 지속적으로

이루어져야 한다. 현재 쓰이고 있는 분리막의 가장 큰 단점은 그 효율에 비한 높은 가격이다. 특히 시스템을 대규모로 확장할 때 그 비용부담이 더 커지게 된다. 현재 가장 많이 쓰이고 있는 Nafion 막보다 저렴한 비용에 더 높은 효율을 나타내는 분리막의 개발이 요구된다.

지금까지 미생물 연료전지의 연구는 주로 특정한 미생물과 기질에 의한 특성 실험이 이루어졌기 때문에 여러 가지 미생물과 유기물, 화학물질 등이 섞여있는 실제 폐수에 의한 분리막의 성능에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 막 오염과 내화확성에 대한 연구와 장기간 운전시 성능평가에 대한 연구가 더 이루어져야 한다. 특히 하폐수처리에 이용되는 막생물반응기(membrane bioreactor, MBR)의 분리막 기술과 각종 연료전지에 이용되는 분리막 기술의 장점들을 잘 응용한다면 고성능 미생물 연료전지 분리막이 개발될 것으로 기대된다. 미생물 연료전지는 하폐수처리뿐만 아니라, 생물학적으로 분해 가능한 유기물로부터 수소를 생산하는 공정으로 활용될 수 있다. 또한 해저의 유기퇴적물을 이용해 전기를 생산함으로써 해수면의 전기장치를 위한 전력원으로 사용될 수 있고 수중에서 충전소 역할을 하여 쉽지 않은 배터리 교체 문제를 해결할 수 있다. 또한 질산염의 현장 생물 환경복원 기술 같은 생물환경 정화 기술로 활용될 수 있다. 이처럼 환경문제가 지속적으로 대두되고 친환경 에너지의 중요성이 가속화될수록 미생물 연료전지에 대한 관심과 수요와 연구가 활발해질 것으로 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지자원인력양성사업의 연구결과로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Future Eco, "Generate Power in the Wastewater", *Future Eco Magazine*, **3**, 100 (2010), (<http://www.ecofuture.co.kr>).
2. B. E. Logan, "Microbial Fuel Cells", *John Willy & Sons* (2008).
3. A. ter Heijne, H. V. M. Hamelers, V. de Wilde, R. R. Rozendal, and C. J. N. Buisman, "A Bipolar Membrane Combined with Ferric Iron Reduction as an Efficient Cathode System in Microbial Fuel Cells", *Environ. Sci. Technol.*, **40(17)**, 5200 (2006).
4. A. Shantaram, H. Beyenal, R. Raajan, A. Veluchamy, and Z. Lewandowski, "Wireless sensors powered by microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, **39(13)**, 5037 (2005).
5. M. T. Madigan and J. M. Martinko, "Brock Biology of Microorganisms", *Person Education Inc.*, Upper Saddle River, NJ. (2006).
6. O. Schachtzle, F. Barriere, and K. Baronian, "Bacteria and yeasts as catalysts in microbial fuel cells : electron transfer from micro-organisms to electrodes for green electricity", *Energy Environ. Sci.*, **1**, 607 (2008).
7. S. K. Lower, M. F. Hochella, and T. J. Beveridge, "Bacterial recognition of mineral surfaces : nano-scale interactions between *Shewanella* and alpha-FeOOH", *Science*, **292(5520)**, 1360 (2001).
8. Y. A. Gorby, S. Yanina, J. S. McLean, K. M. Rosso, D. Moyles, A. Dohnalkova, T. J. Beveridge, I. S. Chang, B. H. Kim, K. S. Kim, D. E. Culley, S. B. Reed, M. F. Romine, D. A. Saffarini, E. A. Hill, L. Shi, D. A. Elias, D. W. Kennedy, G. Pinchuk, K. Watanabe, S. Ishii, B. E. Logan, K. A. Nealon, and J. K. Fredrickson, "Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms", *PNAS*, **103(30)**, 11358 (2006).
9. G. Reguera, K. D. McCarthy, T. Mehta, J. S. Nicoll, M. T. Tuominen, and D. R. Lovley, "Extracellular electrontransfer via microbial nanowires", *Nature*, **435(7045)**, 1098 (2005).
10. H. J. Kim, H. S. Park, M. S. Hyun, I. S. Chang, M. Kim, and B. H. Kim, "A mediator-less microbial fuel cell using a metalreducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*", *Enzyme Microb. Technol.*, **30(2)**, 145(2002).
11. A. Rinaldi, B. Mecheri, V. Garavaglia, S. Licoccia, P. D. Nardo, and E. Traversa, "Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells : a critical review", *Energy Environ. Sci.*, **1**, 417 (2008).

12. F. Zhao, R. C. T. Slade, and J. R. Varcoe, "Techniques for the study and development of microbial fuel cells : an electrochemical perspective", *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1926 (2009).
13. B. E. Logan and J. M. Regan, "Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells", *Trends Microbiol.*, **14(12)**, 512 (2006).
14. D. R. Bond and D. R. Lovley, "Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes", *Appl. Environ. Microbiol.*, **69(3)**, 1548 (2003).
15. D. H. Park, M. Laivenieks, M. V. Guettler, M. K. Jain, and J. G. Zeikus, "Microbial utilization of electrically reduced neutral red as the sole electron donor for growth and metabolite production", *Appl. Environ. Microbiol.*, **65(7)**, 2912 (1999).
16. D. R. Bond, D. E. Holmes, L. M. Tender, and D. R. Lovley, "Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments", *Science*, **295(5554)**, 483 (2002).
17. B. E. Logan, "Extracting hydrogen and electricity from renewable resources", *Environ. Sci. Technol.*, **38(9)**, 160A (2004).
18. K. Rabaey and W. Verstraete, "Microbial fuel cells : novel biotechnology for energy generation", *Trends Biotechnol.*, **23(6)**, 291 (2005).
19. K. Rabaey, N. Boon, M. Hofte, and M. Verstraete, "Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, **39(9)**, 3401 (2005).
20. <http://www.ogc.co.jp/e/products/carbon-f/donacarbopaper.html>.
21. [http://en.thrive-metal.com/products\\_detail/&productId=02ec3b0b-af85-4740-aa01-1bfdc5c72481&comp\\_stats=comp-FrontProducts\\_list01-004.html](http://en.thrive-metal.com/products_detail/&productId=02ec3b0b-af85-4740-aa01-1bfdc5c72481&comp_stats=comp-FrontProducts_list01-004.html).
22. [http://www.millrose.com/carbon\\_fiber.htm](http://www.millrose.com/carbon_fiber.htm).
23. S. K. Chaudhuri and D. R. Lovley, "Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells", *Nat. Biotechnol.*, **21(10)**, 1229 (2003).
24. B. E. Logan, S. Cheng, V. Watson, and G. Estadt, "Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, **41(9)**, 3341 (2007).
25. D. H. Park and J. G. Zeikus, "Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **59**, 58 (2002).
26. S. Cheng, H. Liu, and B. E. Logan, "Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure", *Electrochem. Commun.*, **8(3)**, 489 (2006).
27. S. Cheng, H. Liu, and B. E. Logan, "Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, **40(1)**, 364 (2006).
28. K. Rabaey, N. Boon, S. D. Siciliano, M. Verhaege, and W. Verstraete, "Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electrontransfer", *Appl. Environ. Microbiol.*, **70(9)**, 5373 (2004).
29. H. Liu and B. E. Logan, "Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane", *Environ. Sci. Technol.*, **38(14)**, 4040 (2004).
30. J. R. Kim, S. Cheng, S. E. Oh, and B. E. Logan, "Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, **41(3)**, 1004 (2007).
31. B. E. Logan, C. Murano, K. Scott, N. D. Gray, and I. M. Head, "Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell", *Water Res.*, **39(5)**, 942 (2005).
32. B. E. Logan and J. M. Regan, "Microbial fuel cells-challenges and applications", *Environ. Sci. Technol.*, **40(17)**, 5172 (2006).
33. B. E. Logan, "Materials and configurations for scalable microbial fuel cells", *Provisional patent application*, PST20918, PSU2006-3173, Penn State University (2005).
34. Z. He, N. Wagner, S. D. Minteer, and L. T. Angenent, "The Upflow Microbial Fuel Cell with an Interior Cathode : Assessment of the Internal

- Resistance by Impedance Spectroscopy”, *Environ. Sci. Technol.*, **40(17)**, 5212 (2006).
35. P. Aelterman, K. Rabaey, T. H. Pham N. Boon, and W. Verstraete, “Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells”, *Environ. Sci. Technol.*, **40(10)**, 3388 (2006).
36. S. E. Oh and B. E. Logan, “Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation”, *J. Power. Sour.*, **167(1)**, 11 (2007).