

# 다양한 탄소전극조합에 따른 미생물 연료전지의 전기발생량 및 미생물 군집변화 Electricity Generation and Microbial Community variation in Microbial Fuel Cell with various Electrode Combinations.

권재형 · 최수정 · 차재환 · 김효수 · 김예진 · 유재철 · 김창원<sup>†</sup>  
Jaehyeong Kwon · Soojung Choi · Jaehwan Cha · Hyosoo Kim · Yejin Kim · Jaecheul Yu · Chanwon Kim<sup>†</sup>

부산대학교 사회환경시스템공학과  
Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University

(2009년 11월 29일 접수, 2010년 1월 4일 채택)

**ABSTRACT** : The electrode material is one of the key factors affecting the power production of microbial fuel cell. In this study, effects of carbon electrode material, thickness and configuration on the power density, biofilm formation and microbial community diversity of microbial fuel cell were investigated. To optimize the anode-cathode electrode assembly, seven lab-scale reactors which had various carbon electrode constructions were operated in continuous mode. Under the steady state condition, the electrode combination of graphite felt (6 mm) with hole showed the highest cell voltage of 238 mV and the coulombic efficiency of 37%. As a result of SEM analysis, the bacteria growing on surface of knitted type of carbon cloth and graphite felt electrode increased significantly. The change of dominant species between seeding sludge and biofilm on the surface of anode electrode, microbial analysis with PCR-DGGE showed that the dominant species of seeding sludge are quite different from those of biofilm on the surface of each anode electrode. Especially *Geobacter sp.*, a well known electrochemical bacteria, was found as the dominant species of the electrode combination with graphite felt.

**Key words** : Microbial fuel cell, Carbon electrode, Electricity production, Microbial-analysis

**요약** : 미생물 연료전지의 전극소재는 전기발생량에 영향을 미치는 중요인자이다. 본 연구에서는 탄소전극의 두께 · 구조가 미생물 연료전지의 전력밀도 · 미생물 형성 · 미생물 군집의 다양성에 미치는 영향에 관해 연구를 수행하였다. 산화 · 환원 전극조합의 능률적인 구성을 위해 다양한 형태의 탄소전극으로 이루어진 7개 실험실 규모의 반응기가 연속식 공정으로 운전되었다. 반응기의 안정화 상태에서 구멍이 있는 흑연펠트(6 mm 두께) 조합이 전기발생량 238 mV, 그리고 쿨롱효율이 37%로 가장 높은 셀 성능을 나타내었다. 산화전극 표면에 미생물의 생성을 관찰하기 위해 SEM 촬영을 실시한 결과, 니트형태의 탄소섬유와 흑연펠트의 표면에 미생물양의 생성이 증가함을 관찰할 수 있었다. 식중 슬러지와 산화전극 부착성장 미생물의 우점종 변화를 관찰하기 위해 PCR-DGGE를 통한 미생물 군집해석 결과, 식중슬러지내의 미생물 군집과 운전 후 각 전극에 우점화 된 미생물의 군집에는 차이를 보였다. 특히 흑연펠트의 탄소섬유에 전기활성 박테리아로 알려진 *Geobacter* 종이 우점화 된 것을 확인할 수 있었다.

**주제어** : 미생물 연료전지, 탄소전극조합, 전력생산, 미생물 군집분석

## 1. 서론

세계는 지금 기후변화로 상징되는 ‘환경’ 위기와 고유가로 대표되는 ‘자원’ 위기에 동시에 직면해 있다. 지금과 같이 ‘에너지 다소비 체제’가 지속될 경우 지구촌이 치러야 할 경제적 손실이 매년 세계 GDP의 5~20%에 달할 것이란 전망이 나올 정도다.<sup>1)</sup> 여기에 신흥 개발도상국의 경제개발과 세계인구의 지속적인 증가는 에너지 · 자원 부족 현상을 부추기게 되고 이에 따라 에너지의 가격상승이 가속화 되고 있다. 이에 선진국들은 이미 자원의 효율적 · 환경 친화적 이용

에 국력을 집중하고 있는데, 우리나라의 경우 현 정부에서 실시하고 있는 ‘녹색산업’, ‘녹색기술’이 새로운 성장엔진으로 자리 잡아 가는 것도 이와 같은 맥락이라 할 수 있다. 이러한 추세에 현재 전 세계적으로 지향하고 있는 환경융합 신기술로 미생물 연료전지에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.

미생물 연료전지는 미생물을 촉매로 이용하여 하 · 폐수와 같은 유기물질에서 직접적으로 전력을 생산해 낼 수 있는 기술이다.<sup>2)</sup> 이는 차후 지속적인 연구가 수행된다면 에너지 생산효율 증대를 가능하게 하는 신개념의 획기적인 환경오염

<sup>†</sup> Corresponding author : E-mail : cwkim@pusan.ac.kr Tel : 051-510-2769 Fax : 051-515-5347

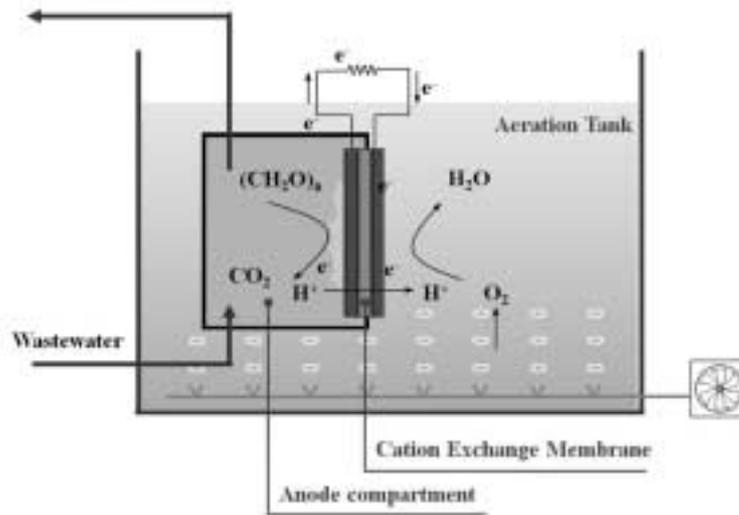


Fig. 1. Schematic diagram of MFC reactor.

저감기술이다. 현재 미생물 연료전지의 궁극적인 목표는 실험실 규모로 운전되는 반응기 형태의 연료전지를 현장에 적용할 수 있는 큰 규모로 확장하여 오랜 기간 운전을 했을 때 안정된 전력을 생산하는 것이다.<sup>3)</sup> 초기단계인 미생물 연료전지의 기술에 있어서 미생물 연료전지에 사용되는 재료(산화·환원전극, 멤브레인), 사용되는 기질, 미생물 연료전지에서 일어나는 여러 가지 현상(수소이온의 이동, 산소 및 기질의 역확산)등이 셀 성능을 결정하는 중요한 요소로 작용한다.<sup>4)</sup> 위의 영향인자 중 전극의 역할은 산화전극부에서는 미생물이 기질을 분해 후 전자를 환원전극부로 이동시키는 데 있어 미생물의 안정된 농화배양과 전자의 이동에 영향을 미치며, 환원전극부에서는 산화전극부에서 전달된 전자와 수소이온 그리고 환원전극부 내의 전자수용체가 만나 원활한 환원반응을 진행하게 하는 역할을 한다.<sup>5)</sup> 즉 전극재료는 미생물 연료전지의 성능을 결정하는데 매우 중요한 인자라 볼 수 있다.

미생물 연료전지에 사용되어지는 전극재료가 갖추어야 할 중요한 특성으로는 전기화학적 반응이 뛰어나야 하며 미생물에 무해한 성분이어야 한다. 그리고 미생물 연료전지의 연료로 쓰이는 활성슬러지와 하·폐수와 같은 물질 등에 적용력이 좋아야 하며, 장기간 운전을 하여도 부식성이 없어야 한다. 마지막으로 재료는 시중에서 쉽게 구할 수 있어야 하며 가격적인 측면에서 너무 비싸지 않아야 한다.<sup>6)</sup> 단지 전기화학적 측면에서 접근하여 구리, 철과 같은 고전도성 금속과 같은 물질을 미생물 연료전지의 전극으로 사용할 경우 고비용의 가격적인 측면과 미생물에 영향을 미칠 수 있는 재료적 특징 때문에 미생물 연료전지의 전극재료에는 적합하지 않다<sup>7)</sup>. 비록 전도성과 같은 전기화학적 측면에서는 금

속 재질 전극의 성능에 비해 많이 낮지만 위에서 언급한 미생물 연료전지에 이용할 수 있는 성질을 지닌 탄소재료의 전극재료에 관한 많은 연구가 진행되었다. 탄소재료 전극특성은 금속에는 못 미치지만 전기화학적 전도성이 있으며 미생물이 부착하여 성장하는데 있어서 무해하다는 특성이 있다.<sup>8)</sup> 또한 탄소재료는 가공방법에 따라 미생물 연료전지에 적합한 다양한 전극형태(탄소 페이퍼 및 형질, 흑연펠트, 흑연 섬유직물, 입상흑연, 흑연섬유 브러쉬 등)로 가공이 가능하다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 미생물 연료전지의 효율을 증진시킬 수 있는 최적의 전극조건을 찾고자 하였다. 이에 현재 미생물 연료전지에서 가장 많이 쓰이는 다양한 다공성 탄소재료의 전극을 4가지 조합으로 구성 후 전기 화학적인 성능 및 유기물 제거 효율, 에너지 효율을 통한 셀 성능 평가를 실시하여 각 탄소재료 전극 간의 성능을 비교평가 하였다. 최적의 성능을 보인 전극을 두께와 형태를 달리 하였을 때 변화된 구조가 셀 성능에 어떠한 영향을 미치는 지 알아보았다. 또한 미생물이 부착되는 산화전극 표면의 상태를 알아보기 위해 산화전극 표면의 SEM 촬영을 통해 각 전극표면을 관찰 후 미생물의 순응가능성을 평가하였다. 마지막으로 전기화학적 박테리아의 우점화 여부를 규명하기 위해 식중 슬러지와 미생물 연료전지 운전 후 산화전극부에 부착된 슬러지를 추출하여 미생물 군집분석을 실시하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 미생물 연료전지의 반응기 설계 및 운전조건

### 2.1.1. 반응기 설계

전극 소재 별 성능 평가를 동일한 조건에서 진행하기 위해 동일한 환원전극부에 4개의 반응기가 동시에 침지될 수 있는 침지형 미생물 연료전지를 제작하였다(Fig. 1). 온도나 수소 이온농도 등이 급격하게 변화하는 것을 방지하기 위하여 18 L의 큰 용적의 아크릴 재질로 제작하였다. 산화 전극부는 단일 전극부 형태로 총 부피는 67.85 mL로 하였고 산화전극과 환원전극 사이에는 양이온 교환막(CMI-7000CR, Membranes International Inc., U.S.A)를 이용하여 두 전극을 분리하였다. 내부 저항을 최소화하기 위하여 전극과 멤브레인 사이의 간격을 0.5 mm 이하로 근접하게 설계하였다. 외부전선으로는 구리전선이 사용되었고, 외부저항으로 51 Ω 을 사용하였다.

### 2.1.2. 반응기 운전조건

반응기의 산화 전극부 전자 공여체는 acetate(CH<sub>3</sub>COONa 1 g/L)를 사용하였다. 기타 영양 염류의 조성은 다음과 같다 (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 6.2 g/L, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 10.0 g/L, NaHCO<sub>3</sub> 2.0 g/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.0 g/L, NH<sub>4</sub>Cl 0.5 g/L, MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.2 g/L, 그 외 mineral solution) 1 mL/L). 산화 전극부에는 부산 S 하수처리장 반송 슬러지를 식중하였다. 운전기간 동안 유입 유량을 0.2 mL/min으로 하여 기질을 공급하였고, 유입 유기물 부하는 3.0 kg COD/m<sup>3</sup> · day로 고정하였다. 환원 전극부의 전자 수용체로는 용존 산소를 사용하였으며 송풍기를 통해 원활한 산소공급이 이루어지게 하였다. 환원 전극부의 수소이온농도는 미생물 연료전지의 성능에 영향을 미치므로 이를 중성으로 유지시켜 주기 위해 0.1 M의 인산염 완충 용액을 사용하였으며, 환원 전극부의 용존산소는 8.5 mg/L, 온도는 21 °C로 유지하였다.

## 2.2. 전극조합의 구성

가공방법에 따라 다양한 물리적 특성을 가지는 탄소전극을 미생물 연료전지에 적용하였을 때 연료전지에 적합한 물리적 특성을 가진 전극조합을 알아보기 위해 미생물 연료전지에서

많이 쓰이는 흑연섬유(graphite fiber), 민무늬 형태의 탄소 섬유(plain type carbon cloth, GC-14, Electrolytica co. Inc., U.S.A), 니트형태의 탄소섬유(knitted type carbon cloth, GC-12, Electrolytica co. Inc., U.S.A), 3 mm 두께의 흑연펠트(graphite felt, GF-S6-03, Electrolytica co. Inc., U.S.A)를 이용하여 4가지 전극조합(Rx.1, Rx.2, Rx.3, Rx.4)을 구성 후 각각의 면적을 45 cm<sup>2</sup>으로 동일하게 하여 전기화학적 특성 및 효율을 평가하였다(Table 1 (Experiment I)).

전극의 두께와 형태에 따른 구조의 변화가 미생물 연료전지의 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 4가지 전극 조합평가에서 성능이 가장 우수한 흑연펠트를 미생물 연료전지의 전극으로 채택하여 셀 성능을 비교하였다. 실험방법은 3 mm, 6 mm 두께의 흑연펠트(GF-20-5F, Electrolytica co. Inc., U.S.A)를 전극으로 선정하여 두께에 따른 미생물 연료전지의 전기화학적 특성을 확인하였으며 임의적으로 전극 표면에 1 cm 간격으로 지름 0.5 cm의 구멍을 뚫은 흑연펠트(두께 6 mm)와 구멍을 뚫지 않은 흑연펠트(두께 6 mm)를 미생물 연료전지에 적용하여 전극의 형태에 따른 미생물 연료전지의 전기화학적 특성 및 효율을 평가하였다(Table 1 (Experiment II)).

본 연구에서 운전되어진 7개 미생물 연료전지의 산화/환원 전극의 구성을 Table 1에 정리하였다.

## 2.3. 분석항목

### 2.3.1. 전기화학적 분석

미생물 연료전지에서 생산된 전압을 연속적으로 측정하기 위해 디지털 멀티미터(Model 2700, Kiethly, U.S.A)를 이용하였다. 측정된 전압과 외부도선에 연결한 저항(51 Ω)을 이용하여 옴의 법칙(V = I × R)을 통해 전류 값을 산출하였다. 측정된 전압과 전류 값을 곱하여 최종적으로 미생물 연료전지에 의해서 생산될 수 있는 전력(P = V × I)을 계산하였다. 여기서 계산된 전류와 전력을 산화전극부의 단위 부피로 나누어 주어 각각 전력밀도를 계산하여 미생물 연료전지의 전기적 성

Table 1. Combination of Anode and cathode electrode using various carbon electrode

Reactor	Anode electrode	Cathode electrode
Experiment I	Rx1.	Graphite fiber
	Rx2.	Carbon cloth (Plain)
	Rx3.	Carbon cloth (knitted)
	Rx4.	Graphite felt (3 mm thickness)
Experiment II	Rx5.	Graphite felt (6 mm thickness) with hole
	Rx6.	Graphite felt (3 mm thickness)
	Rx7.	Graphite felt (6 mm thickness)

능을 평가하였다.

Potentiostat(Model KST-P1, Kosentek, Korea)기기를 통해 분극곡선과 전력밀도곡선을 작성하여 반응기의 내부 저항과 최대전력밀도를 계산하였다. 제거된 기질이 에너지 생산을 위해 사용된 효율을 비교하기 위해서 쿨롱효율(columbic efficiency,  $\epsilon_c$ )을 평가하였다. 쿨롱효율은 반응기가 안정화 상태가 되었을 때 평가했으며 계산방법은  $\epsilon_c = M \cdot I/F \cdot b \cdot q \cdot \Delta COD$  의 식을 이용하였다. 여기서 M은 산소의 분자량, I는 전류량(평균 전류량), F는 Faraday's constant, b는 산소의 몰당 전자로 변환되는 개수, q는 유입 부하량, 마지막으로  $\Delta COD$ 는 유입과 유출 COD의 차이를 뜻한다.<sup>2)</sup> 미생물 연료전지에 의한 폐수 내 유기물 제거효율을 평가하기 위해 COD분석용 키트(HS-COD-MR; 50~1500 mg/L 범위, Humas. Co. Ltd., Korea)를 이용하였다. 실험 방법은 분석용 키트에 유입 및 유출수 2 mL를 분취하여 150 °C에서 2시간 강열 후 실온에 방냉시켜 수질분석기를 이용하여 COD농도를 측정하는 방법으로 유입수와 유출수의 COD 농도를 분석하였다.

### 2.3.2. 형태학상의 분석

미생물이 부착되는 산화전극 표면과 미생물의 형태학상 특징을 알아보기 위해서 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope, S-4700, Hitachi, Japan) 촬영을 실시하였다. 관찰하기 전에 전극의 전처리를 위해 채취된 샘플을 2.5% glutaraldehyde 용액에 1시간 동안 고정시키고, 버퍼 용액으로 씻어주었으며, 2% osmium tetroxide 용액으로 1시간 동안 다시 고정시킨 후 50, 70, 90 and 100% ethanol 용액을 이용하여 단계적으로 10분 동안 탈수소화과정을 실시하였다.<sup>10)</sup>

전처리가 끝난 전극은 주사전자 현미경 기기를 이용하여 전극표면의 촬영을 통해 각각의 산화전극에 부착되어 있는 미생물의 양 및 형태학상 특징을 비교분석 하였다.

### 2.3.3. 미생물 균집해석

서로 다른 종류의 탄소재질 산화전극을 동일한 조건에서 운전하였을 경우 식중슬러지의 미생물과 반응기 운전 후 각 산화전극에 우점화된 미생물의 균집을 비교하고 전기활성 박테리아의 우점화 정도를 알아보기 위해 PCR-DGGE를 통한 미생물 균집해석을 실시하였다.

#### 2.3.3.1. DNA추출 및 중합효소 연쇄반응(Polymerase chain reaction)

미생물 균집 분석을 위해 식중슬러지와 다양한 종류의 탄소 재질 전극으로 운전한 미생물 연료전지의 산화전극 표면의 슬러지를 채취하여 DNA를 추출하였다. DNA 추출은 샘플링된 산화전극에서 생물막을 탈리시킨 후 원심 분리하여 상등액을 제거하고 멸균수 300  $\mu$ l에 0.1 g을 재용해 시켜 DNA 추출키트(Power soil, MoBio Std Co., U.S.A)를 이용하여 추출하였다. 추출한 DNA를 0.5 ml PCR 튜브에 주입 후 10  $\times$  taq PCR buffer 2.5  $\mu$ l, 10 mM dNTP 1.0  $\mu$ l, 각각의 primer 1  $\mu$ l (20 pmol), DNA template 2  $\mu$ l, Taq DNA polymerase(Tag 16 R500, SolGent Co., Korea) 0.125  $\mu$ l 첨가하고 나머지는 멸균수를 첨가하여 총 부피가 27  $\mu$ l가 되도록 stock solution을 제조하였다.

모든 DNA는 박테리아를 목표로 하는 Eub 341F와 Eub 518F를 사용하여 V3 region(약 200 base pair)을 증폭하였다. 증폭 시 온도는 첫 번째 조건으로 95°C에서 2분간 pre-denaturation 한 후, 95°C에서 20초간 denaturation, 61°C에서 40초간 annealing, 72°C에서 30초간 extension을 30 cycles 반복 수행한 후, 마지막으로 72°C에서 3분간 final-extension 하였고 첫 번째 온도 조건으로 중합효소 연쇄반응을 실시 할 경우 낮은 온도에서 증폭되는 미생물의 증폭률이 떨어지는 오류를 보완하기 위해 두 번째 온도조건으로 사이클이 반복될 때마다 annealing 온도가 0.5°C씩 떨어지는 touch-down 방식을 이용하여 증폭하였다.

중합효소 연쇄반응 실시 후 DGGE(Denaturing Gradient Gel Electrophoresis) 밴드 분포해석을 위해 GC-Clamp를 부착 후 GC Eub 341F와 Eub 518R을 이용하여 다시 중합효소 연쇄반응을 수행하였다.

#### 2.3.3.2. DGGE밴드 분포해석 및 염기서열분석

DGGE 분석을 위한 겔 보존용액은 35%와 60%로 변성제 농도구배(변성제 농도 100%는 7 M Urea와 40% formamide)를 달리하여 조제하였다. 조제 후 각각 얇은 유리판 사이에 주입하여 농도구배가 있는 겔을 제조하였다.<sup>11)</sup> 여기에 DGGE 실험을 위해 정제 된 중합효소 연쇄반응 산물 30 mL에 염료(dye solution) 10 mL를 혼합하여 겔에 주입한 뒤 60°C에서 처음 10분간 20 V로 전기영동을 하였고, 10분 후 200 V에서 6시간 동안 전기영동을 실시하였다. 전기

Table 2. PCR conditions used in this study

primer	sequencr(5' to 3')	target
EUB 340F	CCT ACG GGA GGC AGC AG (17mer)	Eubacteria
EUB 518R	ATT ACC GCG GCT GCT GG (17mer)	(V3 region)

\* GC-clampCCG CCG CGC GGC GGG CGG GGC GGG GGC ACG GGG

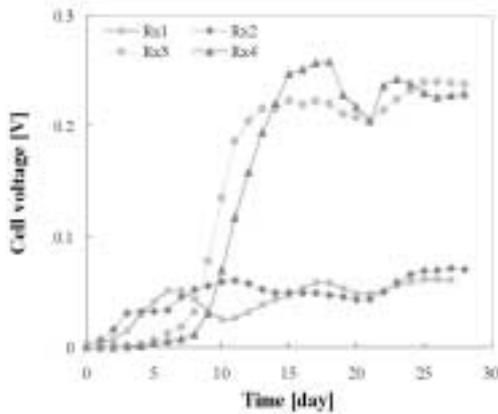


Fig. 2. Cell voltage in combination of various carbon electrodes.

영동 한 겔은 ethidium bromide으로 30 분간 염색시킨 후 UV transilluminator(Uvitec gel documentation system, Uvitec Cambridge, U.K)를 사용하여 밴드를 확인하였다.

이 후 원하는 DNA 밴드가 포함된 부위를 멸균된 면도칼로 잘라내어 1.5 mL tube에 옮긴 후 30  $\mu$ L의 TE buffer를 첨가하여 겔에서 DNA를 분리시켰다. 분리시킨 DNA를 중합요소 연쇄반응 산물과 동일한 primer(Eub 340F, Eub 518R)를 이용하여 동일한 반응조건에서 재 증폭 후 정제를 하였다. 얻어진 산물의 염기서열을 결정 후 NCBI의 BLAST (<http://ncbi.nlm.nih.gov>)를 이용하여 16S rDNA의 염기서열을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 탄소전극조합에 따른 셀 성능평가

##### 3.1.1. 전기발생량, 내부저항, 최대전력밀도 평가

4개의 미생물 연료전지를 SCOD 농도 700 mg/L의 acetate를 기질로 이용하여 0.2 mL/min(부하율 2.97 kg COD/m<sup>3</sup> · day)의 유량으로 연속식 운전을 실시하였으며, 안정화 된 상태에서의 평균 전기발생량, 내부저항 및 전력밀도를 평가하였다.

Fig. 2는 미생물 연료전지의 시작단계부터 안정화 단계까지 전기발생량을 나타낸 그래프이다. 결과에서 보는바와 같이 Rx.3의 평균 전기 값은 225 mV이고 Rx.4의 평균 전기 값은 228 mV로서 비슷한 성능을 보였다. Rx.3, Rx.4의 평균 전기값과 Rx.1, Rx.2의 평균 전기값(56 mV, 59 mV)과 비교하였을 때 Rx.3, Rx.4의 전기발생량이 약 4배 높은 수준

을 유지함을 알 수 있었다.

내부저항과 최대전력밀도를 알아보기 위해 potentiostat를 이용하여 전류량에 따른 각 반응기의 전압과 전력밀도를 Fig.3a, b에 나타내었다. Fig.3a에 나타난 각 식에서 기울기는 내부저항을, y절편은 열린회로 전기값을 의미한다.

결과를 보면 Rx.3의 내부저항이 약 34  $\Omega$  그리고 Rx.4의 내부저항이 33  $\Omega$ 으로 관찰되었으며 이는 155  $\Omega$ 과 175  $\Omega$ 의 Rx.1과 Rx.2 내부저항보다 약 5배 낮음을 알 수 있었다. 낮은 내부저항으로 인해 Rx.3이 31.03 W/m<sup>3</sup>, Rx.4가 38.14 W/m<sup>3</sup>의 최대 전력밀도를 보임을 확인하였다(Fig.3b). 이는 Rx.1과 Rx.2의 최대 전력밀도인 8.7 W/m<sup>3</sup>, 6.7 W/m<sup>3</sup>보다 약 4~5배 정도 높은 수준이다.

전기발생량, 내부저항 및 최대전력밀도의 모든 평가항목에서 4개의 전극조합 반응기 중 흑연펠트 전극조합을 이용한 Rx.4의 성능이 가장 우수하였다. 이는 가공방법에 따라 물리적 특성이 달라지는 탄소재질 전극이 미생물 연료전지의 성능에 많은 영향을 미칠 수 있다는 결과로 사료된다.

##### 3.1.2. 유기물 제거 및 에너지 효율평가

미생물 연료전지가 폐수처리 시설에 접목 가능성을 위해 반응기가 안정화 되었을 때 유입된 기질과 유출된 기질의 SCOD를 분석하여 유기물 제거효율을 평가하였다. 유기물 제

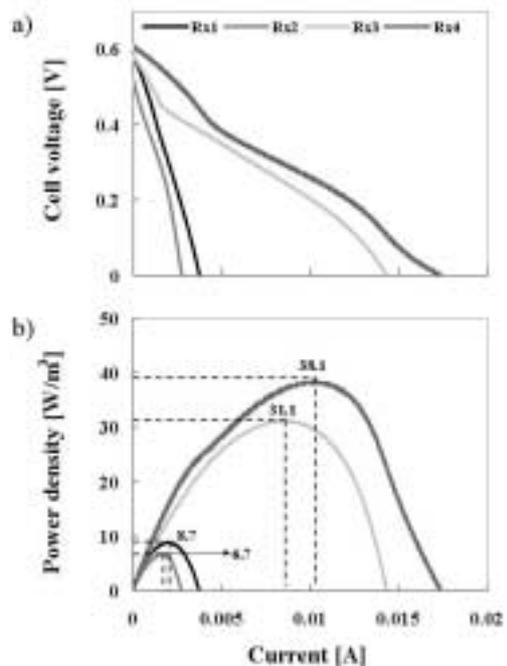


Fig. 3. a) Cell potentials (voltage) b) Max. power densities in microbial fuel cell with various carbon electrodes combination.

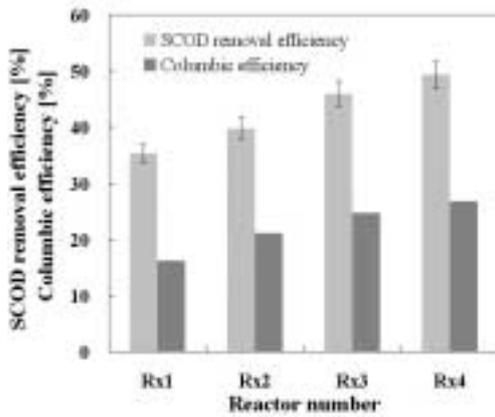


Fig. 4. SCOD removal efficiency and Coulombic efficiency in combination of carbon electrode materials.

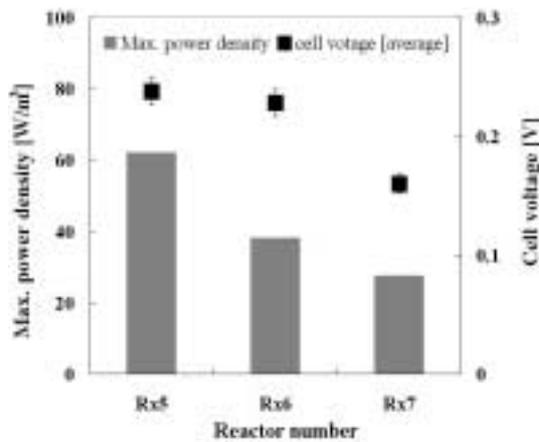


Fig. 5. Cell voltage and Maximum power density in combination of various graphite felt construction.

거효율을 보면 Rx.3와 Rx.4의 제거효율이 각각 45%, 49%의 효율로 비슷한 수준을 유지하였으며 이는 35%와 39%의 Rx.1과 Rx.2의 유기물 제거효율보다 6~14% 정도 높은 효율을 보였다. 유기물 제거효율과 전기 생산량을 비교해 보았을 때, 전기 생산 능력이 좋은 전극이 유기물 제거 효율도 높다는 것을 확인 할 수 있다.

제거된 기질이 에너지 생산을 위해 사용된 효율을 알아보기 위해서 쿨롱효율( $\epsilon_c$ )을 평가하였다. Rx.3과 Rx.4의 쿨롱효율은 각각 24%와 26 %로써 16%와 21%의 Rx.1과 Rx.2보다 3~10%정도 높은 효율을 보였다. 비록 Rx.4의 쿨롱효율이 26%로 가장 높은 효율을 보였지만 사용되는 기질의 26%만 에너지 생성을 위해 사용되었고 나머지 74%는 전기활성박테리아 외 다른 종류의 박테리아가 미생물의 호흡 및 신진대사 활동 등 다양한 경로로 에너지를 소모하였다고 사료된다. 이는 미생물 연료전지에서 효과적인 에너지 효율을 얻기 위해 전기활성 박테리아의 선택적인 식종이 필요함을 보여준다.

### 3.2. 흑연펠트 두께 및 형태변화에 따른 전극조합의 셀 성능평가

#### 3.2.1. 전기발생량 및 내부저항 평가

4가지 전극조합 셀 성능평가의 비교를 통해 우수하다고 판단한 흑연펠트 전극을 두께와 형태를 변화하여 3가지 조합을 구성하였다. Fig. 5는 각 반응기의 전기 발생량 및 최대 전력 밀도를 보여준다. Fig. 5에서 Rx.5의 평균 전기발생량이 238 mV이고 Rx.6이 228 mV, Rx.7이 160 mV로써 앞의 4가지 전극조합을 포함한 모든 전극조합 중 산화·환원전극이 5 mm구멍이 있는 6 mm 두께의 흑연펠트 전극조합으로 구성된 Rx.5가 가장 높은 평균 전기발생량을 보여주고 있다. 최대 전력밀도는 Rx.5가 62.2 W/m<sup>3</sup>, Rx.6 38.1 W/m<sup>3</sup> Rx.7 27.6 W/m<sup>3</sup>으로 Rx.5의 최대 전력밀도가 가장 높음을 알 수 있었다.

Table 3을 보면 각 조합의 내부저항과 열린회로 전압 (Open circuit voltage)를 알 수 있는데, Rx.5가 내부저항이 15.2  $\Omega$ , Rx.6 30.9  $\Omega$ , Rx.7 39.3  $\Omega$  으로서 Rx.5의 내부저항이 가장 낮음을 알 수 있었다. 이는 열린회로 전압이 0.52 ~0.57 V 사이에 있다는 것을 보았을 때 같은 재질의 전극이라도 구조의 변화에 따라 발생할 수 있는 내부적인 산화환원의 반응정도가 달라져 나타날 수 있는 성능의 차이가 있음을 추측할 수 있었다.

구조적 변화에서 형태가 다른 Rx.5와 Rx.7을 비교하였을 때 같은 전극 재료를 사용했음에도 구멍의 유무에 따라 셀 성능차이를 보였으며, 구멍이 있는 경우가 없는 경우보다 더 높은 셀 성능을 보였다. 이러한 원인은 미생물이 기질을 산화시켜 생성해낸 수소이온을 환원전극부로 이동시키는 데 있어서 구멍이 있는 경우가 없는 경우보다 빠른 시간 내에 전달이 가능하여 환원전극부에서의 환원반응이 원활하게 진행되었다고 판단된다. 또한 원활한 수소이온의 이동으로 산화전극부내의 수소이온농도 저하를 막아 미생물의 활동이 저해되지 않고 활발하게 기질과의 반응을 할 수 있어서 셀 성능이 높다고 판단된다. 구조적 변화에서 두께가 다른 Rx.6과 Rx.7을 비교하였을 때, 3 mm의 얇은 두께를 가진 전극의 성능이 6 mm의 두꺼운 전극보다 높음을 알 수 있었다. 이는 전극의 두께가 얇을수록 수소이온의 이동거리가 짧

Table 3. Internal resistance and open circuit voltage in combination of various graphite felt construction

	Rx5	Rx6	Rx7
Internal resistance [ $\Omega$ ]	15.2	30.9	39.3
Open circuit voltage [mV]	510	530	570

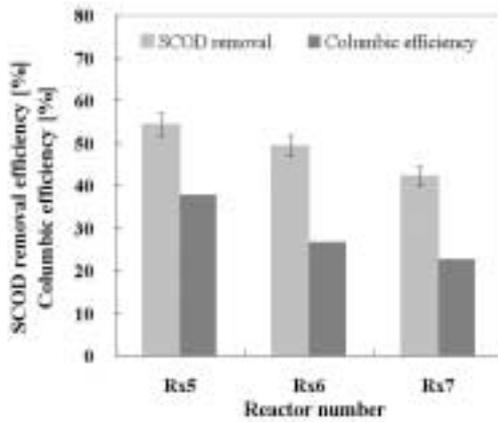


Fig. 6. SCOD removal and Coulombic efficiency in combination of various Graphite Felt construction.

아져서 수소이온 이동에서 발생하는 내부저항이 줄어들기 때문이라 사료된다.

### 3.2.2. 유기물 제거 효율평가 및 에너지 효율평가.

흑연펠트 전극조합에서도 각각 조합간 의 유기물 제거효율을 비교하기 위해 기질의 유입수와 유출수의 SCOD를 분석하여 유기물제거 효율평가를 실시하였다. Fig. 6을 보면 Rx.5의 유기물 제거효율이 54% 효율을 보였으며 Rx.6과 Rx.7의 경우도 각각 49%, 42% 효율을 보였다. 이는 같은 흑연펠트 재질의 산화전극을 사용하였기 때문에 전극표면에 부착되어지는 미생물의 양이 비슷하여 유기물 제거효율 또한 비슷한 수준일 것이라 판단된다.

에너지 효율평가를 위해 쿨롱효율( $\eta_c$ )를 평가한 결과를 보

면 Rx.5가 37%의 효율을 보였으며 이는 26%와 23%를 보인 Rx.6과 Rx.7 보다 높은 효율을 보임을 알 수 있었다.

### 3.3. 다양한 탄소전극조합에 따른 미생물 군집변화 및 PCR-DGGE를 이용한 미생물군집의 분석.

#### 3.3.1. 전극소재별 생물막 부착정도 비교

주사전자 현미경을 이용하여 각각의 전극소재로 이루어진 산화전극의 미생물 연료전지 가동 전 전극표면과 가동 후 전극표면을 관찰하였다(Fig. 7). Fig. 7a~Fig. 7d는 탄소재질 전극을 산화전극으로 운전하기 전 표면이고 Fig. 7e~Fig. 7h는 반응기 운전 후 미생물이 부착된 산화전극의 표면이다. 흑연섬유와 민무늬 형태의 탄소섬유는 표면이 매우 부드럽고 공극이 거의 없는 반면 니트형태의 탄소섬유와 흑연펠트는 표면이 거칠고 많은 공극이 있음을 알 수 있다. 이는 니트형태의 탄소섬유와 흑연펠트의 표면이 흑연섬유와 민무늬 형태의 탄소섬유보다 미생물이 부착할 수 있는 더 좋은 조건임을 추측할 수 있다.

미생물이 부착된 후의 전극표면 사진을 통해 더욱 명확히 할 수 있다. 흑연섬유와 민무늬 형태의 미생물의 부착상태를 보면 전극표면에 부착된 미생물을 거의 찾을 수 없는 반면에 니트형태의 탄소섬유와 흑연펠트에서는 다량의 미생물 부착상태를 확인할 수 있다. 즉 니트형태의 탄소섬유와 흑연펠트의 전극표면이 흑연섬유와 민무늬 형태의 탄소섬유의 전극표면보다 미생물이 부착되기 좋은 조건이라 판단이 되며, 전극표면의 상태가 미생물이 순응하는데 매우 중요한 요소라고 사료된다.

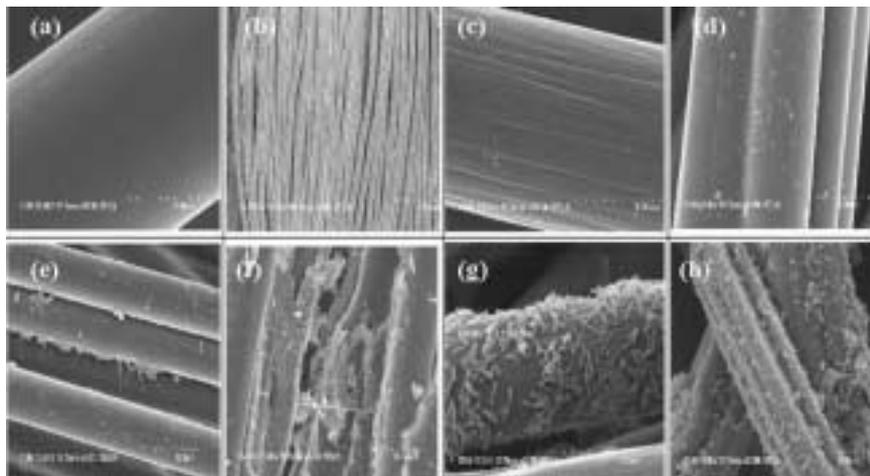


Fig. 7. SEM image of (a) new graphite fiber ( $\times 15.0K$ ), (b) new carbon cloth (plain) ( $\times 1.0K$ ), (c) new carbon cloth (knitted) ( $\times 10.0K$ ), (d) new graphite felt ( $\times 6.0K$ ), (e) bacteria growing on the anode graphite fiber surface, ( $\times 3.0K$ ) (f) bacteria growing on the anode carbon cloth (plain) surface, ( $\times 3.0K$ ) (g) bacteria growing on the anode carbon cloth (knitted) surface, ( $\times 5.0K$ ) (h) bacteria growing on the anode graphite felt surface ( $\times 3.0K$ ).

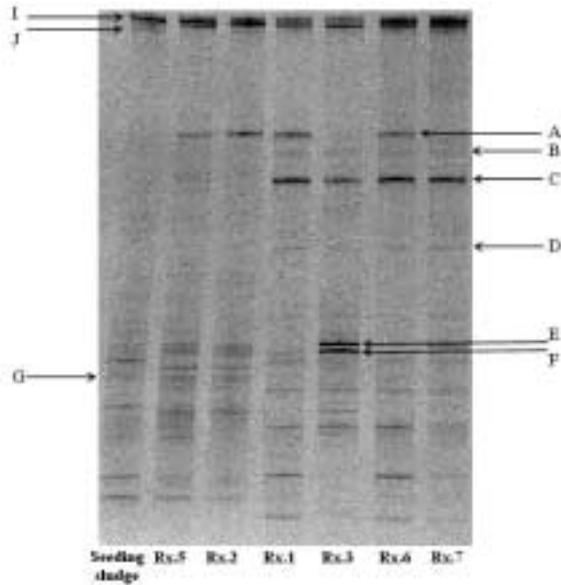


Fig. 8. DGGE Band profile.

이것은 니트형태의 탄소섬유와 흑연펠트를 사용한 미생물 연료전지의 전기발생량이 흑연섬유와 민무늬 형태의 탄소섬유를 이용한 미생물 연료전지의 전기발생량보다 약 4배정도 높다는 것을 간접적으로 뒷받침하는 근거이다. 이를 통해 미생물 연료전지에서 전극에 부착되어 있는 미생물이 셀 성능에 직접적인 영향을 미치며, 같은 재질의 탄소전극이라도 가공 방법에 따라 차이가 나는 물리적 특징이 미생물 연료전지 성능을 좌우할 수 있다는 것을 확인하였다.

### 3.3.2. PCR-DGGE를 이용한 미생물군집의 분석.

미생물 군집을 해석하기 위해 식중슬러지와 산화전극으로 쓰인 6개의 탄소전극의 표면에 부착되어 있는 미생물을 추출하여 미생물 군집차이를 비교하였다. 또한 기존에 알려진 대표적인 전기화학적 활성박테리아의 종인 *Geobacter sulfurreducens*, *Shewanella oneidensis*와 같은 철 환원 혐기성 균과 미생물 연료전지에서 전자운반체인 phenazine

-1-carboxamide을 생산하여 전기생산에 긍정적인 영향을 미치는 *Pseudomonas* 종의 유무에 대해 관찰을 실시하였다<sup>12,13</sup>. DGGE 분석법을 사용하여 미생물군집의 변화를 분석한 밴드분포 및 염기서열 추정결과는 다음과 같다(Fig. 8, Table 4).

식중슬러지와 각 전극에 부착된 슬러지 미생물의 분포를 비교해보면 A, B, C, D, E, F밴드가 미생물 연료전지의 운전 후 우점화 된 것을 알 수 있다. 전극간의 우점화 정도를 비교해 보면 흑연섬유, 민무늬 형태의 탄소섬유, 니트형태의 탄소섬유, 그리고 흑연펠트에는 *Pseudomonadales* 종인 *Acinetobacter sp.*가 우점화 되었다.

특히 흑연펠트(3 mm)의 표면에 우점화 되어진 A밴드 미생물 군집은 미생물 연료전지에서 전기활성 박테리아로 알려진 *Geobacter sulfurreducens*로써 이는 세포내 생성된 전자를 매개체 없이 직접 전극으로 전달 할 수 있는 무매개체 전기적 활성 미생물이며, 이들에 의해 추가적인 매개체의 공급없이 연속적인 운전이 가능하다고 널리 알려져 있다<sup>14</sup>. 흑연펠트를 이용한 미생물 연료전지의 성능이 탄소전극의 종류 별 성능평가에서 가장 우수한 성능을 나타내었으며 이는 *Geobacter*종에 의한 원활한 전기화학적 반응이 흑연펠트의 성능향상에 직접적으로 영향을 미쳤을 것이라 사료된다.

## 4. 결론

미생물 연료전지에서 가공형태에 따른 물리적 특성이 다른 탄소재질 전극의 조합 및 구조에 따른 전극소재에 의한 미생물 연료전지의 성능을 평가하기 위해 여러 가지의 탄소재질 전극조합 및 구조를 구성하여 실험을 실시 한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 4가지 탄소재질전극(흑연섬유, 민무늬 타입의 탄소섬유,

Table 4. Sequences of extracted DGGE band profiles

DGGE band	Accession No.	Sequence name	Phylum(class)	similarity
A	AE017180	<i>Geobacter sulfurreducens</i>	Deltaproteobacteria	98%
B	GQ214399	<i>Achromobacter</i>	Betaproteobacteria	99%
C	GU113083	<i>Acinetobacter</i>	Gammaproteobacteria	100%
D	AY827868	<i>Dysgonomonas</i>	Bacteroidetes	92%
E	FJ168484	<i>Alkaliflexus</i>	Bacteroidetes	93%
F	EU370954	Sphingobacteriaceae bacterium	Bacteroidetes	95%
G	EF158388	<i>Azoarcus</i>	Betaproteobacteria	100%
I	AJ224415	Cytophaga	Bacteroidetes	94%
J	EU260175	<i>Acinetobacter</i>	Gammaproteobacteria	100%

니트타입의 탄소섬유, 흑연펠트)을 이용하여 4가지 조합을 구성 후 셀 성능평가를 실시 한 결과 흑연펠트 재질의 전극조합이 가장 우수한 성능을 보임을 알 수 있었다. 흑연펠트를 이용한 산화전극의 SEM 사진에서 보면 전극 표면의 거칠기가 거칠고, 공극의 크기도 다른 전극에 비해 큼을 알 수 있는데 이는 미생물이 전극에 부착되어 산화반응을 안정적으로 수행할 수 있기 때문이라고 추측할 수 있다. 위의 결과를 통해 같은 미생물 연료전지에서 쓰이는 탄소전극은 같은 재질이라도 가공방법에 따라 나타낼 수 있는 성능의 차이가 있음을 판단할 수 있다.

- 2) 전극조합에 따른 셀 성능평가 실시 후 가장 우수한 성능을 보인 흑연펠트 전극 구조를 변화(5 mm의 구멍이 있는 두께 6 mm 흑연펠트, 두께 3 mm 흑연펠트, 두께 6 mm 흑연펠트)하여 셀 성능평가를 실시를 하였다. 구조가 다른 5 mm구멍이 있는 두께 6 mm 흑연펠트와 구멍이 없는 두께 6 mm 흑연펠트의 성능을 비교하면 구멍이 있는 흑연펠트의 성능이 높음을 알 수 있었다. 이는 전극의 구멍으로 수소이온이 빠르게 환원전극부로 전달되어 원활한 산화/환원 반응이 진행되기 때문이라 추측된다. 두께 6 mm 흑연펠트와 두께 3 mm 흑연펠트의 성능을 비교 하였을 때 두께 3 mm 흑연펠트의 성능이 높았다. 이는 앞선 결과와 마찬가지로 산화전극에서 환원전극으로의 수소이온 전달이 얇은 두께가 훨씬 용이하여 셀 성능이 높다고 사료된다. 결론적으로 위의 실험결과를 통해 전극을 선정함에 있어서 전극 종류뿐만 아니라 두께 및 형상 역시 중요한 인자가 될 수 있다는 것을 판단 할 수 있다.
- 3) 다양한 종류의 탄소재질 전극을 산화전극으로 이용 후 전극표면의 미생물을 추출하여 군집을 분석한 결과 식중 슬러지와 운전 후 산화전극에 부착된 미생물의 군집에 차이가 있음을 알 수 있었으며 우점화 된 미생물 군집을 보면 *Pseudomonas*, *Geobacter sulfurreducens* 등 전기화학적 활성 박테리아로 알려진 미생물 군집을 확인할 수 있었다. 특히 흑연펠트에 우점화 된 A밴드의 *Geobacter sulfurreducens*는 대표적인 전기활성 박테리아로써 흑연펠트를 이용한 미생물 연료전지의 전기화학 특성 및 유기물 제거효율 그리고 에너지 효율이 실험에 사용된 탄소전극 중 가장 우수한 성능을 보임을 감안한다면 이는 미생물 연료전지에서 *Geobacter*종이 전기화학적 반응이 원활하게 진행되는데 많은 영향을 미치는 미생물 군집이라 사료된다.

## 사 사

본 논문은 환경부의 「폐기물에너지화 특성화대학원사업」 및 「부산 지역혁신 인력 양성사업」 그리고 한국과학재단(No. R01-2008-000-11853-0)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

## 참고문헌

1. Stern review, "The Economics of Climate Change" (2006).
2. B. E Logan., Aelerman. P., Hamelers. P., Rozendal. R., and Schroeder. U., Keller. J, Freguiac. S, Verstratete. W. & Rabaey. K., "Microbial fuel cells: methodology and technology," *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5181~5192 (2006).
3. V. Fedorovich, S., D. Varfolomeev., A. Sizov., and I. Goryanin., "Multi-electrode microbial fuel cell with horizontal liquid flow," *Water sci. & Technol.*, **60**(2), 347~355(2009).
4. Rabaey K., and Verstraete W., "Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation," *Trends Biotechnol.*, **23**(6), 291~298(2005).
5. B. E Logan., *Microbial Fuel cells*, John Wiley & Sons, Inc., 62~76 (2008).
6. Ouitrakul, S., Sriyudthsak M., Charojrochkul S., and Kakizono T., "Impedance analysis of bio-fuel cell electrodes," *Biosens. Bioelectron.*, **23**(6), 721~727(2007).
7. Pham, T. H., Aelerman, P., and Verstraete, W., "Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects," *Trends in biotechnol.*, **27**(3), 168~178(2009).
8. H. Tsai., C. Wu., C. Lee., and E. shih., "Microbial fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes," *J. Power Source*, **194**, 199~205(2009).
9. G. Chen., S. Choi., T. Lee., G. Lee., J. Cha., and C. Kim., "Application of biocathode in microbial fuel cells : cell performance and microbial community," *Biotechnol. Proc.*, **79**, 379~388(2008).
10. J. Cha., S. Choi., H. Yu., H. Kim., and C. Kim., "Directly applicable microbial fuel cells in aeration tank for wastewater treatment," *Bioelectrochemistry*, in press(2009).
11. 김응인, 박옥현, 정인경, "생물여과를 이용한 TCE/PCE 제거 및 DGGE법을 이용한 관련미생물 군집변화에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **30**(11), 1161~1169(2008).
12. H. S. Park., B. H. Kim., H. S. Kim., H. J. Kim., G. T. Kim., M. Kim., I. S. Chang., Y. K. Park., and H. I. Chang., "A Novel

- 
- Electrochemically Active and Fe(III) - reducing Bacterium Phylogenetically Related to *Clostridiumbutyricum* Isolated from a Microbial Fuel Cell," *FEMS microbiology letters*, **223**(1), 297~306(2001).
13. T. H. Pham., N. Boon., K. D. Maeyer., M. H.öfte., K. Rabaey., and W. Verstraete., "Use of *Pseudomonas* species producing phenazine-based metabolites in the anodes of microbial fuel cells to improve electricity generation," *microbiol. biotechnol.*, **80**(6), 985~993(2008).
14. S., Ishii, K. Watanabe., S. Yabuki., B. E. Logan., and Y. Sekiguchi., "Comparison of Electrode Reduction Activities of *Geobacter sulfurreducens* and an Enriched Consortium in an Air-Cathode Microbial Fuel Cell," *Environ. Microbiol.*, **23**(74), 7348~7355(2008).