



공기양극 미생물연료전지 시스템에서 전력발생특성에 미치는 전기전도도와 CNT 양극의 영향

The effects of conductivity and CNT cathode on electricity generation in air-cathode microbial fuel cell

유규선^{1*} · 박현수¹ · 송영채² · 우정희² · 이채영³ · 정재우⁴

Kyuseon Yoo^{1*} · Hyunsoo Park¹ · Young-Chae Song² · Jung-Hui Woo² · Chae-Young Lee³ · Jae-Woo Chung⁴

1 전주대학교 토목환경공학과 · 2 한국해양대학교 환경공학과 · 3 수원대학교 토목공학과 · 4 경남과학기술대학교 환경공학과
(2012년 3월16일 접수; 2012년 5월9일 2011년 5월14일 채택)

Abstract

The characteristics of power generation were investigated by changing the electrical conductivity from 10 to 40mS/cm using air-cathode microbial fuel cell, which had graphite fiber fabric(GFF) anode. There were three kinds of cathode used: one was carbon cloth cathode coated with Pt, another was carbon nanotube(CNT) cathode with non-precious catalyst of Fe-Cu-Mn, and the other was carbon nanotube(CNT) cathode without any catalyst. When it was operated in batch mode, power density of 1369.5mW/m² was achieved at conductivity of 20mS/cm. Power density from MFC with CNT cathode coated with multi-catalyst of Fe-Cu-Mn was shown about 985.55mW/m², which was 75.1% compared the power density of carbon cloth coated with Pt. This meant that CNT cathode coated with multi-catalyst of Fe-Cu-Mn could be an alternative of carbon cloth cathode.

Key words : MFC (microbial fuel cell), conductivity, CNT cathode, air-cathode, power density

주제어: 미생물연료전지, 전기전도도, 탄소나노튜브 환원전극, 공기 양극, 전력밀도

1. 서론

미생물연료전지(microbial fuel cell)는 유기물의 화학적에너지를 미생물의 촉매작용에 의하여 전기에너지로 직접 전환시키는 기술이라고 할 수 있다. 미생물연료전지에 대한 연구는 이 기술을 폐수처리분야에 적용함으로써 폐수처리비용을 절감하면서 에너지를 생산할 수 있기 때문에 화석에너지의 고갈과 환경오염으로 인해 대체에너지 개발이 요구되는 최근에 비약적인 발전을 이루었다 (Logan et al., 2006; Song et al., 2010). 미생물연료전지는 산화전극과 환원전극,

그리고 분리막으로 구성된다. 산화전극의 표면에는 전기적으로 활성을 가진 미생물이 성장하여 유기물을 혐기성 상태에서 분해시켜 양성자와 전자를 얻는다. 생성된 양성자는 분리막을 통하여 환원전극으로 이동하며 전자는 외부 회로를 통하여 환원전극으로 이동, 산소와 양성자와 결합해 물을 생성 한다 (Rabaey and Verstraete, 2005; Kim et al., 2007).

전기를 생산하는 원료가 되는 유기물을 하·폐수로 대체함으로써 미생물연료전지 기술의 실용화를 이룰 수 있다. 따라서 하·폐수 성상에 맞추어 실험실에서 제조한 폐수를 이용하거나

*Corresponding author Tel : +82-63-220-2579, Fax : +82-63-220-2056, E-mail : k-yoo@jj.ac.kr(K. S. Yoo)

실제 폐수를 이용한 연구가 진행되고 있다. 유규선 등(2011)은 표면부유 공기양극 미생물연료전지 시스템을 이용함으로써 미생물연료전지의 현장적용을 위한 하나의 대안을 제시하였으며 Feng 등 (2008)은 공기양극 미생물연료전지를 이용하여 맥주제조폐수로부터 최대 438mW/m²의 전력량을 얻었다고 보고하였다. 이때 전기전도도는 3.5, 5, 7 mS/cm로 변화시키면서 실험한 결과 전기전도도가 7 mS/cm일 때 최대 전력발생량(467 mW/m²)을 얻었다. Cheng과 Logan (2011)은 전기전도도를 1.7부터 20 mS/cm까지 변화시키면서 전력발생량의 변화를 측정하였는데, 전기전도도가 증가함에 따라 전력밀도가 계속 증가하였으며 20 mS/cm에서 최대값 60 W/m³을 보고하였다. 그러나 20 mS/cm 이상의 전기전도도에 대해서는 아직까지 보고된 바가 없는 상태이다. 위의 경우와 같이 미생물연료전지에서 전력발생량을 증가시키기 위해서는 폐수의 성상 가운데 유기물 농도와 전기전도도가 가장 큰 영향을 미친다고 할 수 있다.

또한 미생물연료전지에서 전력발생특성을 결정하는 주요 인자 중 하나는 환원전극에서 산소의 환원율이라고 할 수 있다. 현재 가장 좋은 성능을 나타내는 것은 백금을 첨가한 Carbon cloth라고 할 수 있는데 이는 비용 면에서 경쟁력을 가지고 있지 않아 현장 적용성 확대에 커다란 문제점으로 대두된다.

이에 따라 본 연구에서는 전기전도도에 따른 전력발생특성을 살펴보았다. 지금까지 20 mS/cm 이하의 전기전도도 범위에서 전력발생량을 연구하였으나 본 연구에서는 더 높은 전기전도도에서의 영향을 살펴보기 위하여 최대 전기전도도를 40 mS/cm로 하였다. 최적의 전기전도도를 제시하고 이때 실험실에서 제조한 탄소나노튜브 환원전극의 성능을 제시하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 전극 및 분리막

산화전극은 상용 흑연섬유직물(graphite fiber fabric, GFF, Samjung C&G Co., Korea)을 사용하였다. GFF를 16 cm² (4 cm × 4 cm) 크기로 잘랐으며, GFF 표면에 존재하는 불순물을 제거하고, 친수성으로 만들기 위하여 Huang 등(2003)의 방법에 따라 진한 질산용액에 24시간 동안 침지시켰다. 질산 처리된 GFF는 pH 7이 될 때까지 흐르는 수돗물로 세척하였다. GFF 산화전극(GFFA)은 같은 크기의 스텐망 (30 mesh)에 나일론 실을 이용하여 고정시켜 사용하였다.

환원전극은 총 세 가지 전극을 사용하였다. 먼저, 백금이 코팅된 carbon cloth (5.0 g Pt/m², GDE LT250EW, E-TEK)를 산화전극과 같은 크기(4 cm × 4 cm)로 잘라 사용하였다. 이는 전기전도도의 변화에 따른 전력발생특성을 파악하기 위한 것이었다. 이후 탄소나노튜브를 이용하여 실험실에서 제조하였는데, 촉매를 전극표면에 부착한 경우와 그렇지 않은 경우에 대해 전력발생특성을 평가하였다. 탄소나노튜브 환원전극은 다음과 같이 제작하였다. 먼저, 다중벽탄소나노튜브(multiwall carbon nanotube, MWCNT)를 진한 질산용액에 6시간 동안 침지시킨 뒤 흐르는 수돗물로 pH 7이 될 때까지 세척한 뒤 건조하여 친수성 MWCNT를 준비하였다. 환원전극에서 MWCNT의 결합제로는 PTFE (polytetrafluoroethylene, 60 % wt, dispersion in water, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA)를 사용하였다. 질산 처리된 MWCNT (70 %wt.)와 PTFE (30 %wt.) 혼합물을 스텐망 (STS 316 L, 30 mesh)에 분사하여 소수성 MWCNT 층을 만들었다. 다른 한쪽면에 PTFE를 4회 브러쉬하여 370 °C에서 20분간 열압착함으로써 공기 소통이 가능한 방수막을 가진 MWCNT 환원전극을 제작하였다. 복합금속촉매 환원전극은 다음과 같이 제작하였다. 먼저, 질산처리된 MWCNT에 Fe-Cu-Mn 복합금속촉매를 고정하기 위하여 SDS (sodium dodecyl sulfate) 0.5 g, MWCNT 4 g, 0.005 M MnSO₄ · H₂O, 0.005 M KMnO₄로 구성된

용액을 2시간 동안 교반하여 촉매 용액을 준비하였다. 준비된 용액을 5분 극초단파처리하고 1분 동안 냉각하는 과정을 12회 반복하는 극초단파 열수법(hydrothermal assisted with microwave)을 이용하였다. 준비된 Fe-Cu-Mn 복합금속촉매는 막자사발을 이용하여 분쇄하였으며, Nafion 용액 (30 %wt., Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA)을 결합제로 사용하여 반죽을 만든 뒤 스크린프린팅기법으로 기본 환원전극의 한면에 담지하는 방법으로 Fe-Cu-Mn 복합금속촉매 환원전극을 제작하였다 (송영채 등, 2012).

전극 사이의 양성자 전달을 위한 분리막으로는 폴리프로필렌 부직포를 사용하였다.

각 전극 사이에 분리막을 위치시키고 완전히 겹치도록 하여 아래 큐브형 반응기에 밀착하여 고정시켰다. 이때 환원전극이 공기와 접하도록 하였다.

2.2 미생물연료전지 반응조와 운전

미생물연료전지는 Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 네 면에 창(4 cm × 4 cm)을 설치하였으며, 각각 창에서 공기와 접한 바깥쪽에는 환원전극을 위치시키고 용액과 접한 내면에는 흑연섬유로 제작한 산화전극을 고정시켰다. 산화전극과 환원전극의 집전체를 도선으로 연결하여 외부회로를 구성하였으며, 회로에는 30Ω의 외부저항을 연결하였다. 준비된 MFC 반응조는 수온이 30 °C가 유지되도록 조절되는 항온조에 설치하였으며, 반응조를 운전하는 동안 마그네틱바

를 사용하여 산화전극 내용물을 400 rpm으로 연속교반하였다. 식중슬러지는 인근 하수종말처리장의 혐기성 소화조에서 채취하여 준비하였다. 전기적 활성을 가진 미생물의 부착을 촉진시키기 위하여 식중슬러지만을 반응기에 주입하고 7일 동안 교반 하였으며 이후 회분식으로 운전하였다.

2.3 측정 및 분석

MFC의 전기적 특성은 산화전극과 환원전극을 외부저항과 연결하고 저항 양단에 유발되는 전압을 디지털 멀티미터(Keithley 2700, USA)를 사용하여 측정하였다. 유기물의 전기화학적 산화반응에 의해 생성되는 전류(I)는 옴의 법칙에 따라 전압(V)을 저항(R)으로 나누어 계산하였으며 전력(P)은 전압(V)과 전류(I)를 곱하여 계산하였다. 외부저항은 전력역전 현상(power overshoot)을 막기 위하여 낮은 저항 (30 Ω)에서 운전하였다(Winfield et al, 2011). 전기전도도를 10, 15, 20, 25, 30, 40 mS/cm로 변화시키면서 실험하였는데, 각 전기전도도에서 약 10일의 적응기간을 거친 후 분극곡선(polarization curve)과 전력밀도곡선(power density curve)을 얻기 위해서 전류가 흐르지 않는 조건에서 OCV(open circuit voltage)를 측정 후 외부저항을 1 Ω에서 1,000 Ω으로 단계적으로 변화시키면서 전압을 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 전기전도도의 영향

전기전도도를 10, 15, 20, 25, 30, 40 mS/cm로 변화시키면서 전력밀도와 전압밀도, 그리고 발생전압을 측정하였다. Fig. 2는 그 결과를 나타내고 있는데, 모든 전기전도도에서 전형적인 미생물연료전지의 전력발생경향을 나타내고 있다. 전기전도도가 10, 15, 20 mS/cm으로 증가하면서 전력밀도도 676.5, 1256.1과 1369.5

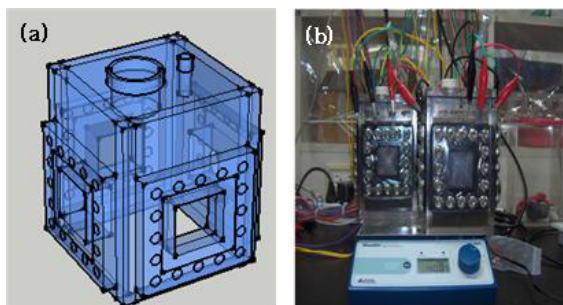


Fig. 1. Schematic diagram (a) and photo (b) of cube type batch MFC reactor

mW/m²까지 증가하였다. 이후 전기전도도를 계속 증가시킬 경우 전력밀도의 감소로 이어짐을 알 수 있었다.

미생물연료전지의 내부저항은 크게 활성화 저항, 옴 저항, 물질전달 저항으로 구성되며 가장 큰 요인을 차지하는 것이 옴저항이라고 할 수 있다. Fig. 2(b)는 분극곡선(polarization)을 나타내고 있는데 이 곡선을 세 영역으로 나누면, 첫 번째로 낮은 전력밀도에서 급격한 전압강하가 나타나는 활성화저항부분과 두 번째, 전력밀도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 옴저항 부분, 그리고 마지막으로 높은 전력밀도에서 나타나는 물질전달저항부분이다 (Logan, 2007). Fig. 2(b)로부터 전기전도도 15mS/cm일 때와 40mS/cm일 때의 옴 저항 부분의 기울기를 구하면 각각 -0.23과 -0.03를 나타낸다. 이를 전극의 면적인 0.016 m²로 나누어 옴 저항을 구하

면 각각 143.75 Ω, 18.75 Ω의 옴 저항을 보여 준다. 활성화저항이나 물질전달저항이 비슷한 반면 옴저항이 크게 차이 나는 것은 전기전도도가 증가하면서 한계점 이상에서 전기적으로 활성을 가진 미생물의 활성을 떨어뜨린다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

3.2. CNT 환원전극에서 촉매의 영향

Fig. 3은 실험실에서 제조한 탄소나노튜브 전극의 전자현미경 사진을 나타내고 있다. Fig. 3(a)는 촉매가 없는 CNT 전극을 보여주고 있으며 Fig. 3(b)는 Fe-Cu-Mn의 혼합촉매를 첨가한 CNT 전극을 나타내고 있는데 Fig. (b)에서 보는 것처럼 촉매를 첨가함으로써 전극의 표면적이 전체적으로 증가하였으며 이는 촉매와의 반응면적을 증가시킴을 보여 주는 것으로 사료 된다.

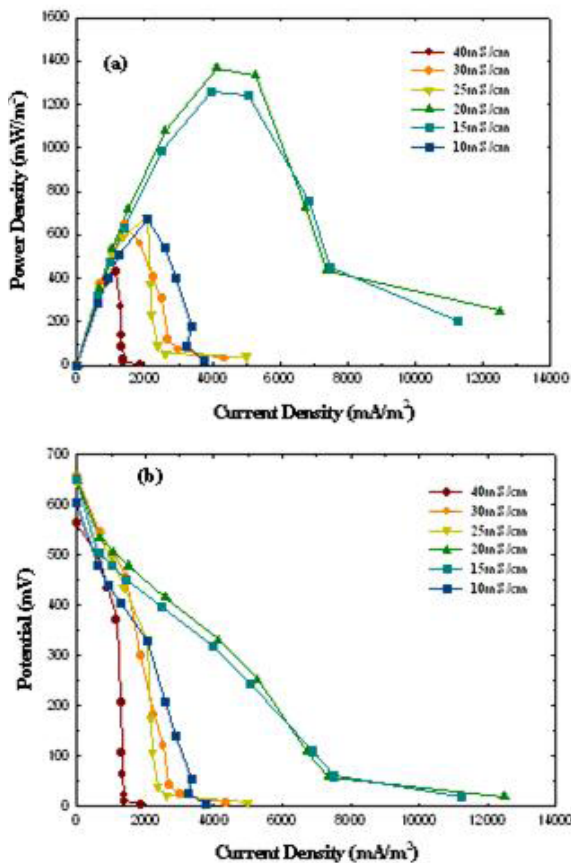


Fig. 2. Power generation according to conductivity of solution: (a) power density with current density, and (b) polarization curve

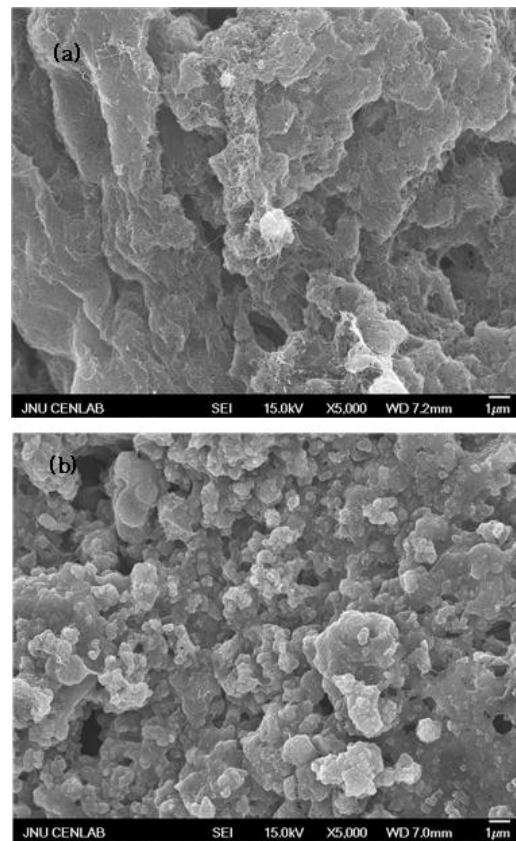


Fig. 3. SEM Images of CNT Cathode: (a) CNT Cathode without catalyst, and (b) CNT Cathode with Fe-Cu-Mn

실제 전기전도도를 15와 20 mS/cm에서 운전 하였을 때 전력발생특성을 살펴보면 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 촉매를 첨가한 CNT 양극에서 보다 높은 전력밀도를 나타냄을 볼 수 있다. 전기 전도도가 20 mS/cm이면서 복합촉매가 첨가된 CNT 환원전극을 사용하였을 때 990.08 mW/m²의 최대전력밀도를 얻은 반면 촉매가 첨가되지 않은 경우 588.61 mW/m²의 최대전력밀도를 나타내었다. 전기전도도가 15 mS/cm일 때에도 비슷한 경향을 보여주었는데, 복합촉매가 첨가된 CNT 환원전극을 사용하였을 때 981.02 mW/m²의 최대전력밀도를 얻은 반면 촉매가 첨가되지 않을 경우 515.11 mW/m²의 최대전력밀도를 나타내었다.

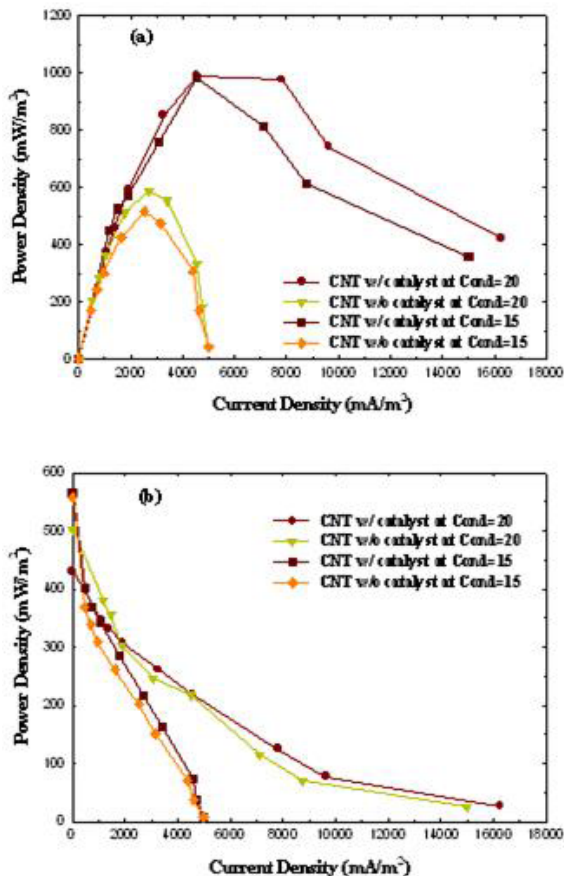


Fig. 4. Power generation according to catalysts of CNT cathode: (a) power density with current density, and (b) polarization curve

Table 1에서 전기전도도가 20과 15 mS/cm 일 때 환원전극의 형태에 따른 전력밀도를 비교

하였다. 상용제품으로 시중에 판매되고 있으며 고가의 백금을 촉매로 사용하는 Carbon cloth의 경우가 가장 높은 전력밀도를 보였다. 주목할 만한 것은 탄소나노튜브를 이용하여 실험실에서 제조한 환원전극이 백금보다 경제적인 촉매인 철, 구리, 망간을 사용하였을 경우 990.08 mW/m²의 전력량을 나타내었다는 것이다. 전력밀도의 차를 20과 15 mS/cm에서 발생하는 양의 평균으로 계산할 경우, 상용전극과 실험실 제조 전극의 전력밀도는 각각 1312.81과 985.55 mW/m²로 나타났다. 백금을 첨가한 Carbon cloth 성능을 기준으로 하면 CNT 환원전극이 약 75.1%의 성능을 나타내고 있는 것을 의미하며, 이 결과는 CNT를 이용한 전극이 백금을 사용하는 Carbon cloth을 대체하기에 충분한 잠재력을 가지고 있다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

Table 1. Power density according to cathode type at the conductivity of 20 and 15 mS/cm

Conductivity (mS/cm)	Maximum Power Density according to Cathode Type (mW/m ²)		
	Carbon cloth w/ Pt	CNT with Fe-Cu-Mn	CNT without catalysts
20	1369.51 (at 30 Ω)	990.08 (at 30 Ω)	588.61 (at 50 Ω)
15	1256.11 (at 50 Ω)	981.02 (at 30 Ω)	515.11 (at 50 Ω)
Average	1312.81	985.55	551.86

4. 결론

미생물연료전지에서 전력발생량을 향상시키고 새로운 환원전극의 개발을 위하여 전기전도도에 따른 전력발생량의 특성과 탄소나노튜브를 이용한 환원전극의 전력발생특성을 조사한 결과, 아래와 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 회분식 반응기를 통하여 산화전극으로 GFF를 사용하고 환원전극으로 백금촉매를 첨가한 Carbon cloth를 이용하여 전기전도도의 변화에 따른 전력발생량의 변화

를 측정하였다. 전기전도도가 10, 15, 20, 25, 30, 40 mS/cm로 변할 때 15와 20 mS/cm에서 각각 최대 전력밀도 1256.1과 1369.5 mW/m²을 나타내었다. 미생물연료전지를 운전하기 위한 최적의 전기전도도는 15 혹은 20 mS/cm 인 것으로 판단된다.

- 실험실에서 제조한 탄소나노튜브 환원전극을 사용하였으며 회분식 반응기를 이용하여 전기전도도 15 또는 20 mS/cm에서 전력발생특성을 평가하였다. 철, 구리, 망간을 촉매로 사용하여 첨가한 환원전극과 촉매를 첨가하지 않은 환원전극을 비교한 결과 촉매를 첨가한 경우 981.02 mW/m²의 최대전력밀도를 얻은 반면 촉매가 첨가되지 않을 경우 515.11 mW/m²의 최대전력밀도를 나타내었다.
- 촉매를 첨가한 CNT 환원전극은 백금이 첨가된 Carbon cloth와 비교할 때 75.1%의 성능을 나타내고 있으며 이는 경제적으로 현장 사용이 어려운 Carbon cloth를 충분히 대체할 수 있다는 것을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다 (과제번호: 20093020090030). 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 송영채, 김대섭, 우정희, 유규선, 정재우, 이채영 (2012) 미생물연료전지의 성능향상을 위한 하이드로젤 및 다중벽 탄소나노튜브를 이용한 산화전극의 표면개질. 대한환경공학회지 심사증.
- 유규선, 송영채, 우정희, 정재우, 이채영 (2011) 표면부유 공기양극 미생물연료전지에서 유량 및 전극면적비에 따른 전력생산 특성. 상하수도학회지. 25 (4). 591-596.
- Cheng, S., Logan, B.E. (2011) Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells. *Biore-source Technol.* 102, pp. 4468-4473.
- Feng, Y., Wang, X., Logan, B.E., Lee, H. (2008) Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *App. Microbial. Biotechnol.* 78, pp. 873-880.
- Huang, W.Z., Zhang, X.B., Tu, J.P., Kong, F.Z., Ma, J.X., Liu, F., Lu, H.M., Chen, C.P. (2003) The effect of pretreatments on hydrogen adsorption of multi-walled carbon nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 78(1), pp. 144-148.
- Kim, B.H., Chang, I.S., and Gadd, G.M. (2007) Challenges in microbial fuel cell development and operation. *Appl Microbiol Biotechnol.* 76, pp. 485 - 494.
- Logan, B.E. (2007) *Microbial Fuel Cells*. Wiley-Interscience, USA, pp. 51-53.
- Logan, B.E., Amelers, B., Rozendal, R., Schroeder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K. (2006) *Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology*. *Environ. Sci. Technol.* 40(17), pp. 5181-5192.
- Rabaey, K. and Verstraete, W. (2005) *Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation*. *TRENDS in Biotechnology.* 23(6). pp. 291-298.
- Song, Y.C., Yoo, K., Lee, S.K. (2010) Surface floating, air cathode, microbial fuel cell with horizontal flow for continuous power production from wastewater. *J of Power Sources*, 195, pp. 6478 - 6482.
- Winfield, J., Ieropoulos, I., Greenman, J., Dennis, J. (2011) The overshoot phenomenon as a function of internal resistance in microbial fuel cells. *Bioelectrochem.* 81, pp. 22-27.