

Effects of anode surface area and methylene blue dye treatment on the power density of microbial fuel cell with sponge and carbon nano tube electrode

음극 전극 표면적과 메틸렌블루 염색이 스펀지 탄소나노 튜브 전극 미생물 연료전지의 전력수율에 미치는 영향

Chae-Young Lee^{1*} · Su-Hee Park¹ · Young-Chae Song² · Jung-Hui Woo²
Kyu-Seon Yoo³ · Jae-Woo Chung⁴ · Sun-Kee Han⁵

이채영^{1*} · 박수희¹ · 송영채² · 우정희² · 유규선³ · 정재우⁴ · 한선기⁵

1 수원대학교 토목공학과 · 2 한국해양대학교 환경공학과 · 3 전주대학교 토목환경공학과
4 경남과학기술대학교 환경공학과 · 5 한국방송통신대학교 환경보건학과

Abstract : Anode electrode is one of the most important factors in microbial fuel cell (MFC). This study was conducted to investigate the effects of mediator as methylene blue (MB) and electrode surface area on the power density of MFC with sponge and carbon nano tube (CNT) electrode (SC). The SC electrode with MB (MC) showed the maximum power density increased from 74.0 mW/m² to 143.1 mW/m². The grid shaped sponge and CNT (GSC) electrode showed the maximum power density of 209.2 mW/m² due to the increase of surface area from 88.0 to 152.0 cm². The GSC electrode with MB (GMC) revealed the maximum power density of 384.9 mW/m² which was 5.2 times higher than that obtained from the MFC with SC. Therefore MB and increase of surface area led to enhance the performance of microbial fuel cell such as power density.

Key words : Anode electrode, Microbial fuel cell, Power density, Methylene blue

주제어: 음극전극, 미생물 연료전지, 전력수율, 메틸렌블루

1. 서론

미생물 연료전지의 경우 유기화합물 내의 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환이 가능하여 (Allen and Bennetto, 1993) 하·폐수 처리와 동시에 바이오에너지를 생산할 수 있는 신재생 에너지로 관심 받고 있다(Du et al., 2007). 그러나 미생물 연료전지의 실용화를 위해서는 전력수율 향상, 경제적인 재료 개발 및 규모 확대 방안 등의 지속적인 연구가 필요한 실정이다. 특히 미생물 연료전지에서 미생물이 성장하고 전자가 생

성되는 음극부는 전력수율 측면에서 매우 중요하다. 즉 음극부에서 생성된 전자가 음극전극으로 이동이 원활하게 이루어져야 전력수율을 향상시킬 수 있다.

Ieropoulos 등 (2010)은 미생물 내부저항에 대한 유량과 식종균 등의 영향을 규명하면서 음극부 미생물의 중요성을 제시하였다. 초기 미생물 연료전지는 미생물의 음극전극 부착을 통한 전자 직접 전달에 의한 이동만이 가능한 것으로 알려져 있었다. 그러나 지질당류로 이루어진 미생물의 외막이 음극전극으로의 전자 전달을 방해하여 미생물 연료전지의 높은 효율을 기대하기 어려웠다(Du et al., 2007). 1980년대 외생성 내생성 전자 매개체를 이용해 음극전극으로의 전자의 이동이 활발히

* Received 18 November 2012, revised 7 December 2012, accepted 10 December 2012.
* Corresponding author : Tel: +82-31-220-2470, Fax: +82-31-220-2522, E-mail: chaeyoung@suwon.ac.kr

이루어 질 수 있음이 알려졌다(Davis and Higson, 2007). 이후 Kim 등(1999)에 의해 나노와이어를 통한 전자의 직접전달이 가능한 것으로 알려지면서 미생물 연료전지는 외생성 전자 매개체가 없더라도 전자 직접전달과 나노와이어를 통해 전기 생산이 가능함이 보고되었다. 그러나 전자 매개체가 없는 미생물 연료전지에서는 높은 전력수율을 기대할 수 없다(Park and Zeikus, 2000). Rahimnejad 등 (2011)에 따르면 미생물 연료전지 운전 시 메틸렌블루(methylene blue, MB) 300 mM와 같은 전자 매개체를 지속적으로 첨가할 경우 전자 매개체를 첨가하지 않은 경우보다 최대전력수율이 2.5에서 12.3 μW 로 4.9배 증가하는 것으로 보고되었다. 이후 미생물 연료전지의 전력수율을 높이기 위해 다양한 전자 매개체들이 연구되었다. Ieropoulos 등 (2005)의 연구에 의하면 neutral red(NR), thionine(Th), meldola's blue(MelB), 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone(HNQ) 및 methylene blue(MB)와 같은 전자 매개체 사용 시 MB를 전자 매개체로 사용하는 경우가 가장 높은 최대전력수율을 나타내었다. 그러나 미생물 연료전지 외생성 전자 매개체는 가격이 높고 지속적인 주입이 필요하여 미생물 연료전지 실용화에 장애물로 작용할 수 있다(Logan, 2010). Park과 Zeikus(2002)는 흑연 직물에 NR을 부착시켜 외생성 전자 매개체의 지속적인 주입 없이도 전력수율이 0.65에서 5.32 mW/m^2 까지 8.2배 증가하는 것을 발견하였다. 따라서 외생성 전자 매개체를 지속적으로 주입 없이도 전자 매개체의 부착 등을 통해 미생물 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다.

미생물 연료전지의 성능을 향상시키는 방법으로는 외생성 전자 매개체의 주입 이외에도 반응에 참여하는 음극전극의 표면적을 넓혀 반응 가능한 지점수를 늘려줌으로써 전력수율 향상을 기대할 수 있다. 따라서 탄소나노 튜브(carbon nano tube, CNT) 및 흑연섬유브러쉬와 같

은 넓은 비표면적을 가지는 음극전극 재료에 대한 연구 및 음극전극의 표면적을 증가가 미생물 연료전지에 미치는 영향에 대한 연구들이 진행되고 있다. Lorenzo 등(2010)은 흑연과립 충전식 음극전극에서 흑연과립의 두께를 0.3에서 3.0 cm로 증가시켜 음극전극의 표면적을 증가 시킴에 따라 최대전력이 1.6에서 80.3 mW/m^2 으로 증가하는 것을 보고하였으며, Santoro 등 (2012)에 의하면 탄소천을 이용한 음극전극에서 표면적을 2.0에서 10.0 cm^2 로 증가시킴에 따라 최대전력수율이 12 % 증가하였다.

따라서 본 연구에서는 백금촉매와 이온 교환막을 사용하지 않는 저렴한 미생물 연료전지 시스템에서 MB 염색 스펀지에 CNT를 부착한 새로운 형태의 음극전극을 이용하여 MB 염색 스펀지가 미생물 연료전지에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 새로운 형태의 음극 전극을 이용한 미생물 연료전지 시스템에서 음극전극의 표면적 증가가 연료전지의 전력수율에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 미생물 연료전지 전극

본 연구에서 사용된 미생물 연료전지의 양극과 음극전극은 집전체와 일체형 형태의 전극을 사용하였다. 양극전극은 스테인레스망에 CNT를 부착한 형태이며, 양극전극의 성능 향상을 위한 촉매로는 백금을 제외한 구리, 철과 망간을 혼합한 혼합촉매를 사용하였다. 음극전극은 스펀지를 구조체로 하여 스펀지 표면에 CNT를 부착시킨 전극(sponge and CNT, SC)과 스펀지를 MB로 염색한 후 CNT를 부착시킨 음극전극(methylene blue sponge and CNT, MC)을 사용하였다. 또한 음극전극의 표면적을 넓히기 위하여 Fig. 1에서 제시된 것과 같이 격자무늬를 가지는 스펀지 CNT 전극(grid shaped sponge

and CNT, GSC) 및 MB 염색 전극(grid shaped methylene blue sponge and CNT, GMC)을 사용하였다.

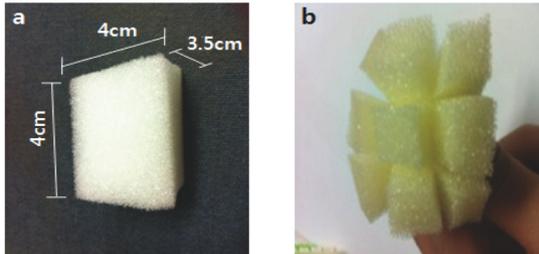


Fig. 1. Sponge for anode electrode production (a) sponge (b) grid shaped sponge

2.2 식종 미생물 및 인공폐수 성상

미생물 연료전지의 식종 미생물로는 S시 하수 처리장에서 발생하는 혐기성 소화 슬러지를 사용하였다. 반응조 유효체적(900 mL) 중 450 mL을 혐기성 소화슬러지로 식종한 후 인공폐수를 첨가하였다. 인공폐수의 성상은 Table 1과 같다.

Table 1. The composition of synthetic wastewater

Compounds	Unit	Value
CH ₃ COONa	g/L	2.5
NH ₄ Cl	g/L	0.2
KCl	g/L	0.3
NaHCO ₃	g/L	16.8
K ₂ HPO ₄	g/L	1.3
KH ₂ PO ₄	g/L	0.4

2.3 미생물 연료전지 형상 및 운전조건

미생물 연료전지의 형상은 Fig. 2에 나타난 것과 같이 4가지 전극을 동일한 운전조건 상태에서 효율을 평가할 수 있는 형태의 반응조를 이용하였다. 미생물 연료전지는 음극전극의 종류 이외의 모든 조건은 동일하게 하였으며 30 °C의 항온실에서 운전하였다. pH와 교반강도는 각각 7과 120 rpm으로 유지하였다.

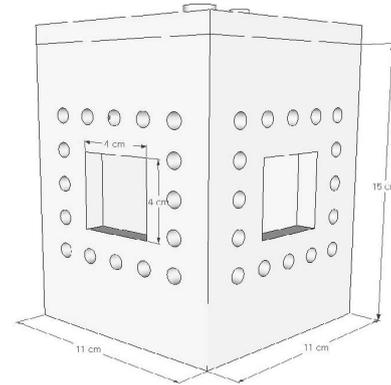


Fig. 2. Configuration of MFC reactor

2.4 분석방법

미생물 연료전지의 성능을 평가하기 위하여 분극실험을 통해 최대전력수율을 측정하였다. 분극실험은 가변저항을 이용하여 저항을 1에서 1,000 Ω까지 변화시켜가며 수행하였으며 전압 자료는 디지털 멀티미터를 이용하여 1분 간격으로 수집하였다. 음극전극에 따른 내부저항은 저항 변화에 따른 전류-전압곡선에서 전류-전압곡선의 직선 구간의 기울기를 측정하여 내부저항을 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 스펀지 염색에 따른 최대전력수율

본 실험에서는 음극전극의 MB 염색을 통한 미생물 연료전지의 성능을 평가하기 위하여 실험을 수행하였다. SC와 MC를 각각 음극전극으로 이용하여 미생물 연료전지의 최대전력수율을 측정할 결과 Fig. 3과 같이 74.0 및 143.1 mW/m²로 나타났다. 분극 곡선 실험을 통해 얻어진 결과와 같이 MC 음극전극을 사용할 경우 최대 전력수율이 1.93배 증가하는 것으로 나타났다. 전자 매개체가 포함되어 있지 않은 미생물 연료전지의 경우 음극 전극의 부착 미생물이 전력 생산에 주요 역할을 담당하며 보통 전자 매개체를 통해 전력수율 향상이 가능한 것으로 알려져 있

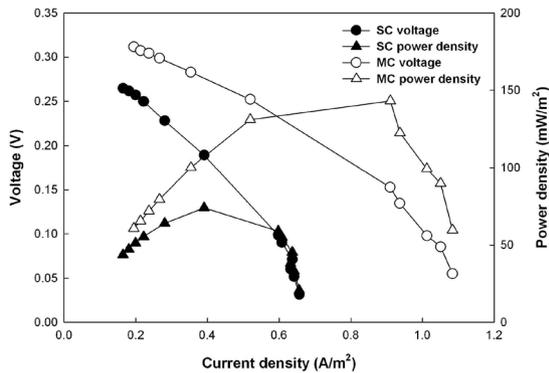


Fig. 3. Polarization curves of MFC operated with sponge and CNT electrode with and without MB

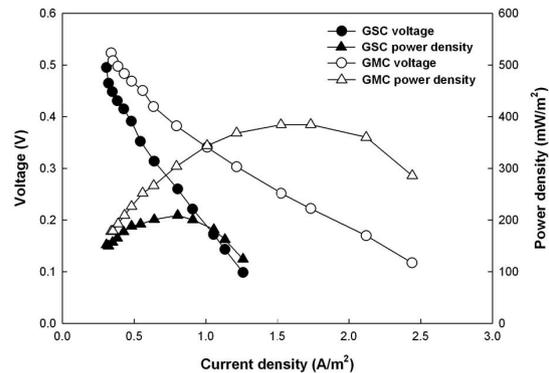


Fig. 4. Polarization curves of MFC operated with grid shaped sponge and CNT electrode with and without MB

다(Sharma and Li, 2010; Park and Zeikus, 1999). 이와 같은 결과는 전자 매개체 역할을 하는 MB를 음극전극에 염색하여 전자의 음극전극으로의 이동기작이 다양화 되고 이로 인해 많은 양의 전자가 음극전극으로 이동이 가능해짐에 따라 전력수율이 증가한 것으로 판단된다.

3.2 음극전극 표면적 증가에 따른 최대 전력수율

본 실험에서는 미생물 연료전지의 전력수율을 향상시키기 위하여 스펀지에 격자모양을 생성하여 음극전극의 겉보기 면적을 88에서 152 cm²로 1.7배 증가시켰다. 표면적을 증가시킨 음극전극을 사용한 미생물 연료전지의 분극곡선 결과는 Fig. 4에 제시하였다. Fig. 4에 제시된 것과 같이 GSC 음극전극을 사용할 경우 최대 전력수율은 209.2 mW/m²로 나타났다. SC 음극전극과 비교한 경우 최대전력이 2.8배 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 음극전극 표면적이 증가함에 따라 미생물 부착량이 많아지고 많은 양의 전자가 생성되면서 전력수율이 증가한 것으로 판단된다. 또한, MB로 염색한 스펀지의 표면적을 증가시킨 GMC를 음극전극으로 사용한 경우 최대전력수율은 384.9 mW/m²로 나타났다. 음극전극 종류에 따른 최대전력수율은 Fig. 5와 같이 나타났으며 GMC 음극전극을 사용할 경우 전력수율이 최대 5.2배 증가하는 것으로 나

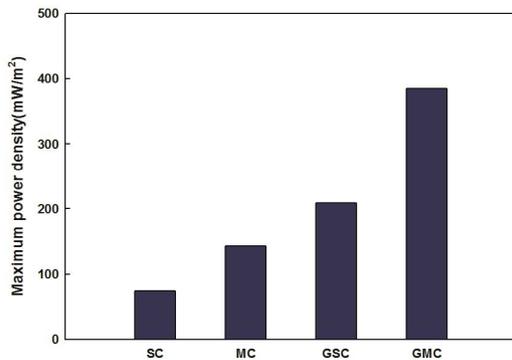


Fig. 5. Maximum power densities of various anode electrodes

타났다. 이와 같은 결과를 통해 음극전극의 MB 염색과 표면적 증가를 통해 고효율의 음극전극 개발이 가능할 것으로 판단된다.

3.3 음극전극에 따른 내부저항

음극전극에 따른 내부저항 측정 결과는 Fig. 6에 제시된 것과 같이 SC, MC, GSC 및 GMC 음극전극을 사용한 경우 내부저항은 각각 412, 225, 351 및 187 Ω으로 나타났다. 미생물 연료전지의 내부저항은 음저항 물질전달 저항 및 활성화 저항으로 나눌 수 있으며 그 중에서도 활성화 저항은 미생물 연료전지의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Rismani et al., 2008). 활성화 저항은 반응 가능한 지점 수 즉, 반응에 참여하는 전극의 실제 표면적을 넓혀 줌으로써 감소시키는 것이 가능하다고 알려

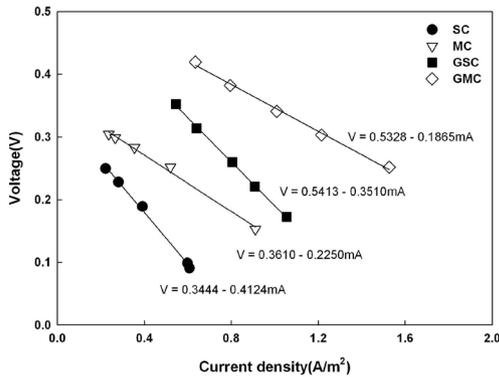


Fig. 6. Internal resistances of various type of anode electrodes

져 있다(Mun and Jang, 2009). 따라서 스펀지 전극에 격자 모양 생성으로 음극전극의 표면적을 넓힌 경우 활성화 저항이 감소하는 것으로 판단된다. 또한, 음극전극을 MB로 염색할 경우 MB가 전자 매개체 역할을 함으로써 전자가 전극으로 이동하는데 발생할 수 있는 내부저항을 감소시킨 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 백금 촉매와 이온교환막을 사용하지 않는 저렴한 미생물 연료전지시스템에서 스펀지를 음극전극을 사용하여 MB 염색 음극전극과 음극전극의 표면적 증가로 인한 미생물 연료전지의 성능을 평가하고자 하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 스펀지를 음극전극으로 이용한 미생물 연료전지에서 스펀지를 MB로 염색할 경우 최대 전력수율은 143.1 mW/m²으로 염색을 하지 않은 경우 보다 1.9배 높게 나타났다. 격자 모양을 생성한 스펀지 음극전극의 경우도 MB로 염색할 경우 최대 전력수율이 384.9 mW/m²로 염색을 하지 않은 경우에 비해 1.8배 높게 나타났다.
2. 미생물 연료전지의 음극전극의 겉보기 표면적을 88(SC, MC)에서 152(GSC, GMC) cm²로 증가시켰을 경우 MB 염색처리를 하지 않은 SC와 GSC 음극전극의 최대전

력수율은 74.0과 209.2 mW/m²로 나타나 최대전력수율이 2.8배 증가하는 것으로 나타났다. 또한, MB 염색과 표면적 증가를 동시에 수행한 GMC 음극전극을 사용한 경우 최대전력수율은 384.9 mW/m²로 전력수율이 최대 5.2배 증가하는 것으로 나타났다.

3. SC, MC, GSC 및 GMC를 음극전극으로 사용한 경우 내부저항은 412, 225, 351 및 187 Ω으로 나타났다. 음극전극의 MB 염색 시 내부저항은 24 % 감소하는 것으로 나타났으며 음극전극의 표면적 증가 시 내부저항은 45 % 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 음극전극의 MB 염색과 표면적 증가를 동시에 수행할 경우 내부저항을 54 % 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다.

사사

본 연구는 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(과제번호: 20093020090030)입니다.

참고문헌

Mun H. S., and Jang I. S., (2009) Internal resistances in microbial fuel cell and techniques for analysis of internal resistance, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 31(8), pp. 585-592.

Allen, R. M., and Bennetto, H. P., (1993) Microbial fuel cells: electricity production from carbohydrates, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39(2), pp. 27-40.

Davis, F., and Higson, S. P. (2007) Biofuel cells—recent advances and applications, *Biosensors and Bioelectronics*, 22(7), pp. 1224-1235.

Du, Z., Li, H., and Gu, T. (2007) A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy, *Biotechnology advances*, 25(5), pp. 464-482.

- Ieropoulos, I., Greenman, J., Melhuish, C., and Hart, J. (2005) Comparative study of three types of microbial fuel cell, *Enzyme and Microbial Technology*, 37(2), pp. 238–245.
- Ieropoulos, I., Winfield, J., and Greenman, J. (2010) Effects of flow-rate, inoculum and time on the internal resistance of microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, 101(10), pp. 3520–3525.
- Kim, B. H., Kim, H. J., Hyun, M. S., and Park, D. H. (1999) Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 9(2), pp. 127–131.
- Logan, B. E. (2010) Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems, *Applied microbiology and biotechnology*, 85(6), pp. 1665–1671.
- Lorenzo, M. D., Scott, K., Curtis, T. P., and Head, I. M. (2010) Effect of increasing anode surface area on the performance of a single chamber microbial fuel cell, *Chemical Engineering Journal*, 156(1), pp. 40–48.
- Morris, J. M., Jin, S., Wang, J., Zhu, C., and Urynowicz, M. A. (2007) Lead dioxide as an alternative catalyst to platinum in microbial fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 9(7), pp. 1730–1734.
- Park, D. H., and Zeikus, J. G. (2000) Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore, *Applied and Environmental Microbiology*, 66(4), pp. 1292–1297.
- Rahimnejad, M., Najafpour, G. D., Ghoreyshi, A. A., Shakeri, M., and Zare, H. (2011) Methylene blue as electron promoters in microbial fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(20), pp. 13335–13341.
- Rismani-Yazdi, H., Carver, S. M., Christy, A. D., and Tuovinen, O. H. (2008) Cathodic Limitations in microbial fuel cells: An Overview, *Journal of Power Sources*, 180(2), pp. 638–694.
- Sharma, Y., and Li, B. (2010) Optimizing energy harvest in wastewater treatment by combining anaerobic hydrogen producing biofermentor(HPB) and microbial fuel cell(MFC), *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8), pp. 3789–3797.