

니켈을 함유한 콜타르 피치 결합제를 이용한 미생물연료전지 산화전극 성능개선 Improvement of Anodic Performance by Using CTP Binder Containing Nickel

윤형선 · 송영채[†] · 최태선
Hyung-Sun Yoon · Young-Chae Song[†] · Tae-Seon Choi

국립한국해양대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University

(Received September 2, 2015; Revised September 7, 2015; Accepted September 11, 2015)

Abstract : The composite anodes of expanded graphite (EG) and multiwall carbon nanotube (MWCNT) for microbial fuel cells were fabricated by using coal tar pitch (CTP) binder containing nickel (Ni), and the effect of the anodes with the binders on the performance of the MFCs were examined in a batch reactor. During the start-up of the MFCs, quick increase in voltage was observed after a short lag phase time, indicating that the CTP binder is biocompatible. The biomass attached on the anode surface was more at higher Ni content in the binder, as well as at smaller amount of CTP binder for the fabrication of the anode. The internal resistance of the MFC was smaller for the anode with more biomass. Based on the results, the ideal combination of CTP and Ni for the CTP binder for anode was 2 g and 0.2 g, respectively. The maximum power density was 731.8 mW/m², which was higher 23.7% than the anode with Nafion binder as control. The CTP binder containing Ni for the fabrication of anode is a good alternative in terms of performance and economics of MFCs.

Key Words : Coal Tar Pitch, Nickel, Anode Binder, Microbial Fuel Cells

요약 : 팽창흑연과 탄소나노튜브를 이용한 산화전극을 CTP에 Ni를 혼합한 결합제로 제작하였으며, 산화전극에 CTP와 Ni를 혼합한 결합제와 Nafion 결합제를 대조구로 미생물연료전지의 성능에 미치는 영향을 회분식 실험을 통하여 조사하였다. 산화전극 제작에 사용된 CTP 양이 적을수록, Ni 함량이 증가할수록 산화전극 표면에 부착성장한 미생물량이 증가하였으며, 내부저항이 감소하였다. CTP 4 g과 Ni 0.2 g을 혼합한 결합제로 제작한 산화전극의 경우 최대전력밀도는 738.11 mW/m², 내부저항은 146.19 Ω이다. 대조구인 Nafion결합제로 제작한 산화전극과 비교하여 최대전력밀도는 23.68% 컸으며, 내부저항은 33.82% 낮았다. 따라서, CTP와 Ni를 혼합한 물질은 저렴하고 효율이 높은 미생물연료전지의 산화전극결합제로서 좋은 대안이 될 수 있다.

주제어 : 콜타르 피치, 니켈, 산화전극 결합제, 미생물연료전지

1. 서론

생물전기화학전지(Bioelectrochemical cells, BECs)는 미생물의 촉매작용을 이용하여 유기물에 함유된 화학에너지를 전기에너지 또는 수소, 메탄 등의 유용물질로 전환시키는 장치이며, 산화전극, 환원전극, 분리막, 그리고 산화전극과 환원전극을 연결하는 외부회로인 도선으로 구성된다.¹⁾ 산화전극에서는 전극표면에 부착성장하는 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의해 유기물이 산화되어 전자와 양성자, 이산화탄소를 생성시킨다. 전자는 외부회로를 통하여 환원전극으로 이동하며, 양성자는 전해질을 매체로 하여 환원전극으로 확산된다. 환원전극에서는 전자와 양성자 그리고 다양한 형태의 전자수용체가 결합하는 환원반응이 진행된다.²⁾ 따라서, 생물전기화학전지의 성능은 산화전극 반응에 의해서 큰 영향을 받는데, 산화전극 반응의 효율은 산화전극의 과전위에 의해서 결정되며, 과전위는 산화전극의 재료, 형상, 부착 미생물의 종류와 양에 의해 달라진다.²⁻⁴⁾ 효율적인 생물전기화학전지 산화전극이 되기 위해서는 높은 생물친화도, 미

생물이 부착성장 할 수 있는 넓은 표면적, 전기전도도, 내구성 등이 있어야 한다.¹⁾ 지금까지는 다공성유리탄소, 탄소 천, 탄소섬유 브러쉬, 흑연펠트, 흑연섬유 등의 다양한 탄소계열의 전도성 물질들이 생물전기화학전지의 산화전극 재료로서 연구되어왔다.^{1,5-8)} 그러나, 이러한 탄소기반 전극들은 비표면적이 작거나, 표면이 소수성이며, 금속과 비교할 때 종종 전도성이 좋지 않은 단점을 지니고 있다. 따라서, 지금까지 표면개질을 통한 탄소기반의 전극들의 단점을 개선하기 위하여 다양한 연구가 진행되어왔다. 이러한 연구들 중에서 Song 등에 따르면 나피온 용액, 에폭시 등을 결합제로 사용하여 팽창흑연(Exfoliated Graphite, EG)와 다중벽탄소나노튜브(Multiwall Carbon nanotube, MWCNT) 혼합물을 전극표면에 부착시키면 비표면적과 생물친화도를 크게 향상시킬 수 있다고 보고하였다.²⁾ 그러나, 결합제로 사용되는 나피온 용액은 전도성 높고 친수성 물질이라는 장점이 있지만, 부착력이 낮고 고가의 물질이며 에폭시는 부착력이 강한 반면 전도성이 없고 소수성이라는 단점이 있다. 콜 타르 피치(Coal tar pitch, CTP)는 가격이 상대적으로 저

[†] Corresponding author E-mail: soycc@kmou.ac.kr Tel: 051-410-4417 Fax: 051-410-4415

렵하고 넓은 범위의 온도에서 결합력이 우수한 결합제로 알려져 있다. 그러나, CTP는 전도성이 없고 소수성이라는 특성 때문에 생물전기화학전지용 산화전극에 활용하는데 어려움이 있다.⁹⁾ 반면, 니켈(Nickel, Ni)은 전도성이 우수한 전이금속으로서 전자전달 촉매로 사용되는 금속이다.¹⁰⁾ 따라서, CTP를 Ni과 혼합하면 CTP의 낮은 전도성을 보완하고 전자전달 촉매효과를 가진 결합제가 될 가능성이 높다.

본 연구에서는 Ni을 다양한 비율로 혼합한 CTP 결합제를 합성하고 이를 EG와 MWCNT 혼합물의 결합제로 사용하여 미생물연료전지용 산화전극을 제작하고 그 성능을 평가하였으며, 나피온 용액을 결합제로 사용한 산화전극과 비교하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. CTP 혼합 결합제 및 전극제조

MWCNT (Carbon Nano-material Technology Co., Ltd., Pohang, Korea)는 표면의 불순물을 제거하고 친수성을 향상시키기 위해 농질산 용액(60% v/v)에 침지시킨 후 5분간 초음파 처리하였으며, 흐르는 수돗물을 이용하여 pH 7~8이 될 때까지 세척한 뒤 105°C의 건조기(drying oven; UP600, Memmort, DE., Germany)에 12시간 동안 건조하였다. EG는 산처리된 입상흑연(Hyundai Coma Industry, Inc., Seoul, Korea)을 극초단파기(KR-B151 (600 W), Daewoo Co., Korea)에서 10초간 처리하여 산화된 팽창흑연(Exfoliated Graphite Oxidation)을 준비한 후, pH 7~8이 될 때까지 흐르는 수돗물에 세척하여 건조시켰으며, 표면을 환원시키기 위해 Song 등¹⁾의 방법으로 증류수와 hydrazine (80%, Chameleon Analytical Reagent, Japan)을 1000:1 비율로 혼합한 용액에 주입한 뒤 초음파로 20분간 처리하여 건조하였다. 톨루엔(Toluene) 용액 50 mL에 CTP 2.8 g 및 CTP 8 g을 각각 주입하여 30분간 초음파처리를 CTP 산화전극 결합제 CTP70와 CTP200을 하여 준비하였으며, 톨루엔(Toluene) 용액 50 mL에 CTP 4 g과 에탄올 100 mL에 6수화 염화니켈(NiCl₂·6H₂O) 0.1 g 및 6수화염화니켈 0.2 g 주입하고 30분간 초음파처리하여 Ni을 함유한 CTP 결합제 CTP-Ni2.9와 CTP-Ni5.9 용액을 준비하였다.

산화전극은 에탄올(Ethyl alcohol) 200 mL에 MWCNT 4g과 EG 2g 그리고 결합제(CTP70, CTP200, CTP-Ni2.9, CTP-Ni5.9)를 혼합한 후, 30분간 초음파처리를 하여 슬러리상 용액을 제조하였으며, 8 cm² (2 cm × 4 cm)의 스테인리스 망(#30, STS 316L)에 스크린 프린팅법으로 부착시키고 열압착하여 제작하였으며 계면활성제를 이용하여 친수성을 개선하였다.^{1,2)} 또한, 대조구로서 나피온(Nafion Polymer Dispersion, D2021., Dupont Co., USA) 용액 8 mL를 결합제로 사용하여 동일한 방법으로 산화전극을 완성했다. 환원전극(Air Cathode)은 질산으로 전처리된 MWCNT 4g과 EG 2g에 CuPc 0.5 g, FePc 0.5 g, KMnO₄ 2 g을 혼합한 뒤 10배

희석한 PTFE 용액 80 mL, 수산화암모늄(Ammonium hydroxide, 25 %v/v) 200 mL, 에탄올 200 mL에 증류수 500 mL를 넣고 1시간 동안 극초단파처리 후 나피온 용액 8 mL와 에탄올 400 mL를 혼합하고 30분간 초음파 처리하여 슬러리상 용액을 만들었으며, 32 cm² (4 cm × 8 cm)의 스테인리스 망(#30, STS 316L)에 스크린 프린팅법으로 부착시키며 열압착하여 제작하였다.²⁾

2.2. MFC 장치 및 운전

본 연구에서는 배지가 담긴 용기에 산화전극을 수평으로 설치하고 산화전극 상부에 분리막으로 사용된 폴리프로필렌 부직포를 겹친 후, 부직포와 수직으로 환원전극을 설치하였다. 이 때 환원전극의 하부 1/3은 배지에 잠기도록 하였고 2/3은 대기중에 노출시켜 산화전극에서 생성된 양성자와 대기중의 산소의 공급이 원활하도록 하였다. 산화전극과 환원전극은 도선으로 연결하여 외부회로를 구성하였으며, 회로에는 30 Ω의 외부저항을 설치하였다. 미생물연료전지가 설치된 반응조는 35°C 항온조에 설치하였으며, 운전하는 동안 반응조 내용물은 마그네틱 바(300 rpm)를 이용하여 교반하였다. 초기운전시 산화전극에 미생물을 식종하기 위하여 반응조 유효부피 7:3으로 인공폐수와 식종슬러지를 주입하였다. 식종슬러지는 Y 하수종말처리장에서 채취한 활성슬러지로서 체거름한 후 사용하였다. 실험에 사용한 배지는 아세트산나트륨 1 g/L, 염화암모늄 0.31 g/L, 염화칼륨 0.13 g/L, 제2인산염나트륨 6.93 g/L, 제1인산염나트륨 5.62 g/L, 미네랄 0.25 mL/L, 비타민 0.5 mL/L을 이용하여 제조하였다.¹¹⁾ 미생물연료전지를 운전하는 동안 컴퓨터에 연결된 디지털멀티미터(Digital multimeter, DMM, Keithley 2700, Keithley Instruments Inc., Ohio, USA)를 이용하여 미생물연료전지에 발생하는 전압을 30분 간격으로 관측하였으며, 전압이 20 mV 이하로 떨어졌을 때 기질이 고갈된 것으로 판단하고 새로운 배지로 교환하였다.²⁾

2.3. 분석 및 계산

미생물연료전지를 운전하는 동안 관측전압이 일정하게 유지되었을 때 외부회로를 개방하여 개회로전압(Open circuit voltage, OCV)을 측정하였으며, 외부저항을 1,000 Ω에서 10 Ω까지 수작업으로 변화시키면서 안정화된 전압을 측정하는 방법으로 분극실험을 수행하여 전류-전압곡선을 얻었다.¹⁾

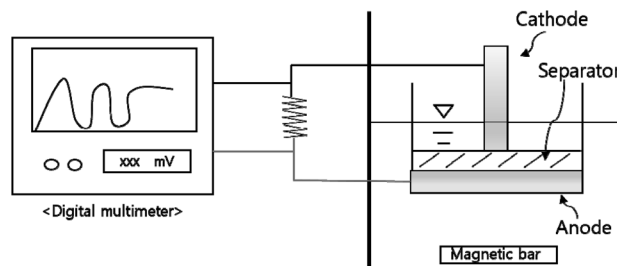


Fig. 1. Schematic diagram of Microbial fuel cells for experiment.

이 때, 전류(I)는 측정된 전압(V)을 외부저항으로 나누어 계산하였고, 전력밀도(P)는 전류(I)와 전압(V)을 곱한 값을 전극면적으로 나누어 계산하였다. 결합제의 종류에 따른 미생물연료전지의 내부저항(R_{in}) 구성성분들의 특성을 살펴보기 위하여 분극실험으로부터 얻은 전류-전압 결과를 아래 식 (1)의 전압강하곡선에 비선형회귀분석법으로 곡선접합하였다.

비선형회귀분석은 Matlab (R2010b, The mathworks, Inc., MA, USA)의 curve fitting tool box 3.0을 사용하였다.¹⁾

$$V = Voc - (a + b \times \ln I) - I \times Rohmic - c \times \ln \frac{I_L}{I_L - I} \quad (1)$$

여기서, V는 전압(V), Voc는 개회로전압(V), a와 b는 활성손실상수이며, I는 전류(mA), Rohmic은 오음저항(Ω), c는 분극손실상수, I_L 은 한계전류(mA)이다. 또한, 활성화저항(R_{act})은 $(a + b \times \ln I) / I$ 로부터 구하였으며, 분극저항(R_{conc})은 $(c \times \ln \frac{I_L}{I_L - I}) / I$ 를 이용하여 계산하였다. 실험 종료 후, 산화전극 시편을 에탄올 10%에서 100%까지 10%씩 증가시킨 용액에 각각 2분씩 침지시켜 탈수시켰으며, 90초 동안 나노단위의 백금 입자를 코팅 후, 액화 이산화탄소에 10분간 침지시키고 31.5°C에서 기화시킨 후, 전자현미경(Scanning electron microscopy image, SEM, JSM-6700F, JEOL Ltd., Japan)을 이용하여 산화전극 표면의 부착성장한 미생물의 형상을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MFC 반응조 운전과 전력밀도

산화전극의 제작에 사용된 CTP결합제 종류에 따른 회분식 미생물연료전지의 관측전압은 Fig. 2와 같다. 식중 이후 관측전압은 약 1일간의 초기 지체기를 보였으나, 지체기 이후 관측전압은 산화전극의 종류에 무관하게 최대값까지 가

파르게 증가하였다. 전압증가속도는 CTP-Ni5.9가 가장 빨랐으며, CTP-Ni5.9, CTP70, CTP-Ni2.9, CTP200, Nafion 순이었다. 이때 최대전압은 증가속도에서와 같이 CTP-Ni5.9가 약 0.165 V로 가장 높았으며, CTP70과 CTP-Ni2.9는 약 0.146 V로 큰 차이가 없었고, 대조구로 사용한 Nafion결합제의 경우 0.104 V로 가장 낮았다. 그러나, 초기운전 기간 동안의 최대전압은 일정하게 유지되지 않고 다소 불안정하였다. 이것은 산화전극의 표면에서 부착성장하는 전기적 활성을 가진 미생물막이 성숙되지 않은 결과로 보여진다.¹⁾ 약 3.8일이 경과한 시점에 관측전압이 20 mV 이하로 급격히 감소하였다. 따라서, 기질이 고갈된 것으로 판단하고 배지를 교체하였으며, 시간에 따른 전압의 변화를 관찰하였다. 같은 방법으로 미생물연료전지를 2회분기 동안 더 운전하였으나 전압의 거동은 큰 차이가 없었다. 따라서 미생물 연료전지가 정상상태에 도달하였다고 판단하였다. 이때 미생물 연료전지의 최대전압은 CTP-Ni5.9가 약 0.148 V로 가장 높았고, CTP-Ni2.9는 약 0.133 V, CTP70은 약 0.131 V, 그리고 CTP200은 약 0.127 V이었다. 대조구인 Nafion을 산화전극의 결합제로 사용한 미생물연료전지의 경우 관측 최대전압은 약 0.087 V로 가장 낮았다. 이 결과는 CTP결합제를 이용하여 제작한 산화전극의 생물친화도가 상대적으로 높다는 것을 의미한다.^{2,10,12)}

또한, 산화전극 개질에 사용된 CTP결합제의 성능에 미치는 정도를 조사하기 위하여 회로를 개방하였으며, 5시간 뒤 OCV값이 일정하게 유지되었을 때, 각 산화전극과 환원전극의 전위를 측정하고, 분극실험을 실시하였다. Fig. 3의 분극곡선에서 미생물연료전지의 산화전극 개질에 사용한 결합제 종류에 따른 최대전력밀도는 CTP-Ni5.9가 738.1±10 mW/m²로서 가장 높았으며, CTP-Ni2.9와 CTP70은 약 640±10 mW/m²으로서 큰 차이가 없었다. 대조구인 Nafion결합제를 사용한 경우는 최대전력밀도는 596.7±10 mW/m²로 가장 낮았다(Table 1). 이 때 미생물연료전지의 산화전극 및 환원전극의 OCV는 각각 -0.497~-0.481 V와 0.203 V로서 큰 차이가 없었고, 미생물연료전지의 OCV 또한 0.694~0.7 V로 비슷한 값이었다(Table 1). Fig. 3의 전류-전압 곡선에서 미

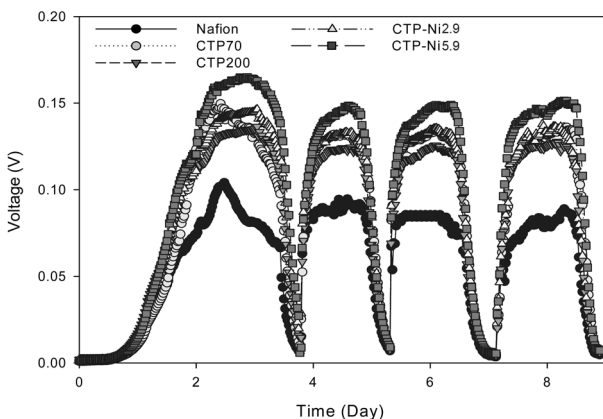


Fig. 2. Voltage changes for the MFCs with anodes containing different CTP and Ni contents in the binder.

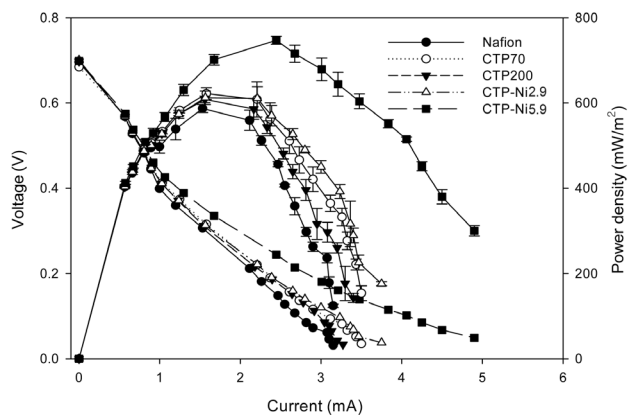


Fig. 3. Polarization curves for the MFCs with anodes containing different CTP and Nickel contents in the binder.

Table 1. Open circuit voltages and power densities for the MFCs with anodes containing different CTP and Ni content in the binder

Anode	OCV _{anode} (V)	OCV _{cathode} (V)	OCV _{cell} (V)	Max power density (mW/m ²)
Nafion	-0.491	0.203	0.694	596.7±10
CTP70	-0.487	0.203	0.694	649.8±10
CTP-200	-0.491	0.203	0.690	616.2±10
CTP-Ni2.9	-0.497	0.203	0.700	638.4±10
CTP-Ni5.9	-0.492	0.203	0.695	738.1±10

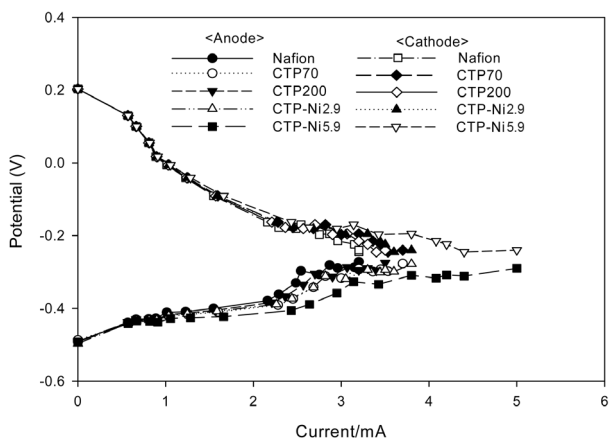


Fig. 4. Polarization curves for the MFC with anodes containing different CTP and Nickel contents in the binder.

생물연료전지의 결합제에 따른 전압강하는 CTP-Ni5.9가 가장 작았으며, CTP70과 CTP-Ni2.9 그리고 CTP200 순서로 증가하였으나 이들 사이의 차이는 작았다. 그러나, Nafion을 산화전극 결합제로 사용한 대조구의 경우 가장 큰 전압강하를 보였다. Fig. 4에서는 Fig. 3에서 보여주는 미생물연료전지의 전압강하가 주로 산화전극에 의한 것임을 보여주고 있다.

3.2. 산화전극 표면의 미생물과 내부저항

Fig. 5에서는 산화전극 표면의 전자현미경 사진이다. 산화전극 표면에 부착성장하는 미생물들은 산화전극 제작에 사용한 결합제의 종류에 무관하게 막대형이었으나, 서식밀도에서 차이를 보였다.

Fig. 5(a)는 Nafion결합제로 제작한 산화전극의 표면사진으로서 MWCNT가 전극표면의 대부분을 뒤덮고 있었으며, 미생물들은 MWCNT덩어리들 사이에 드문드문 관찰되었다. CTP70결합제로 제작된 산화전극 표면에는 MWCNT가 노출된 영역과 미생물막으로 뒤덮인 영역이 혼재되어 있었다 (Fig. 5(b)). CTP200결합제로 제작된 산화전극은 CTP결합제와 MWCNT가 잘 혼합이 되어있는 형상을 보였지만, 미생물의 서식밀도는 CTP70보다 낮았다(Fig. 5(c)). CTP-Ni2.9 또는 CTP-Ni5.9결합제로 제작된 산화전극 표면은 대부분이 미생물막으로 조밀하게 뒤덮혀 있었다(Fig. 5(d), (e)). 그러나,

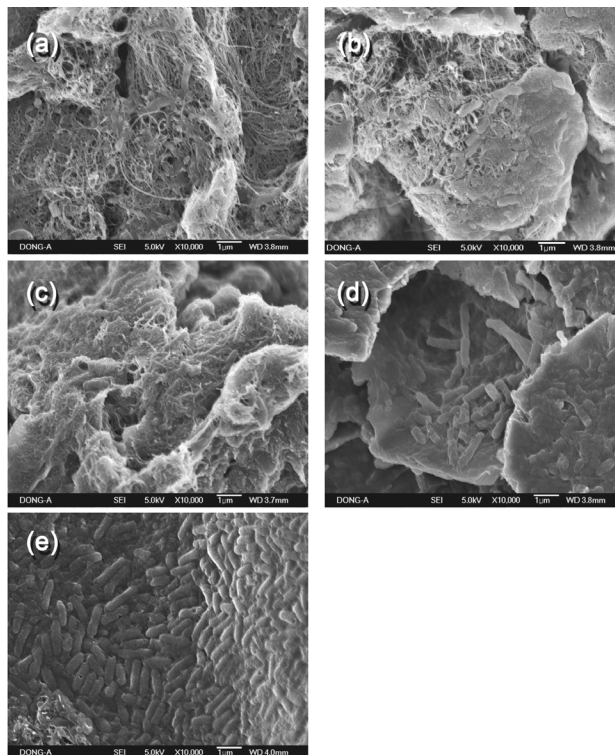


Fig. 5. SEM images of microorganisms attached on the anode surfaces containing different CTP and Ni contents in the binder (a) Nafion, (b) CTP70, (c) CTP200, (d) CTP-Ni2.9, and (e) CTP-Ni5.9 (magnification x10,000).

CTP-Ni5.9의 산화전극 표면의 미생물 서식밀도가 다소 높았다. 이 결과는 CTP결합제의 경우 생물친화도가 높다는 것을 의미하며 CTP결합제에 Ni 함량이 증가할수록 전기적 활성을 가진 미생물들이 서식하기 좋은 환경임을 의미한다.¹⁰⁾

산화전극 결합제에 사용된 CTP와 Ni 함량이 미생물연료전지의 내부저항 구성성분들에 미치는 영향을 평가하기 위하여 전류-전압 곡선을 해석하였다. 전류의 흐름이 없는 개회로상태의 활성화저항은 대단히 높았으나 전류가 증가함에 따라 지수적으로 감소하였고, 최대전력밀도에서 산화전극 결합에 사용된 CTP와 Ni의 함량에 따른 활성화저항은 CTP200 (167.81 Ω) > Nafion (164.19 Ω) > CTP-Ni2.9 (142.13 Ω) > CTP-Ni5.9 (133.72 Ω) > CTP70 (126.49 Ω)순으로서 CTP의 함량이 낮고, Ni 함량이 높을수록 활성화저항이 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 6(a)). 오음저항은 Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이 전류에 따른 변화 없이 일정한 값을 보였으나 전도성 고분자인 Nafion을 결합제로 사용한 경우 53.23 Ω으로 가장 높았다. 비전도성 물질인 CTP 4 g에 Ni 0.2 g을 혼합하여 결합제 CTP-Ni5.9로 사용한 경우 오음저항이 12.47 Ω으로 가장 낮았다(Table 2). 산화전극 제작에 사용된 결합제에 따른 총 내부저항은 최대전력 밀도에서와 같이 CTP-Ni5.9가 146.2 Ω으로서 가장 낮았으며, CTP-Ni2.9와 CTP70은 165~167 Ω으로서 큰 차이가 없었다. 그러나, CTP200과 대조구로 사용한 Nafion의 경우 각각 210 Ω 및 219 Ω으로서 다른 결합제를 사용한 경우보다 높았다.

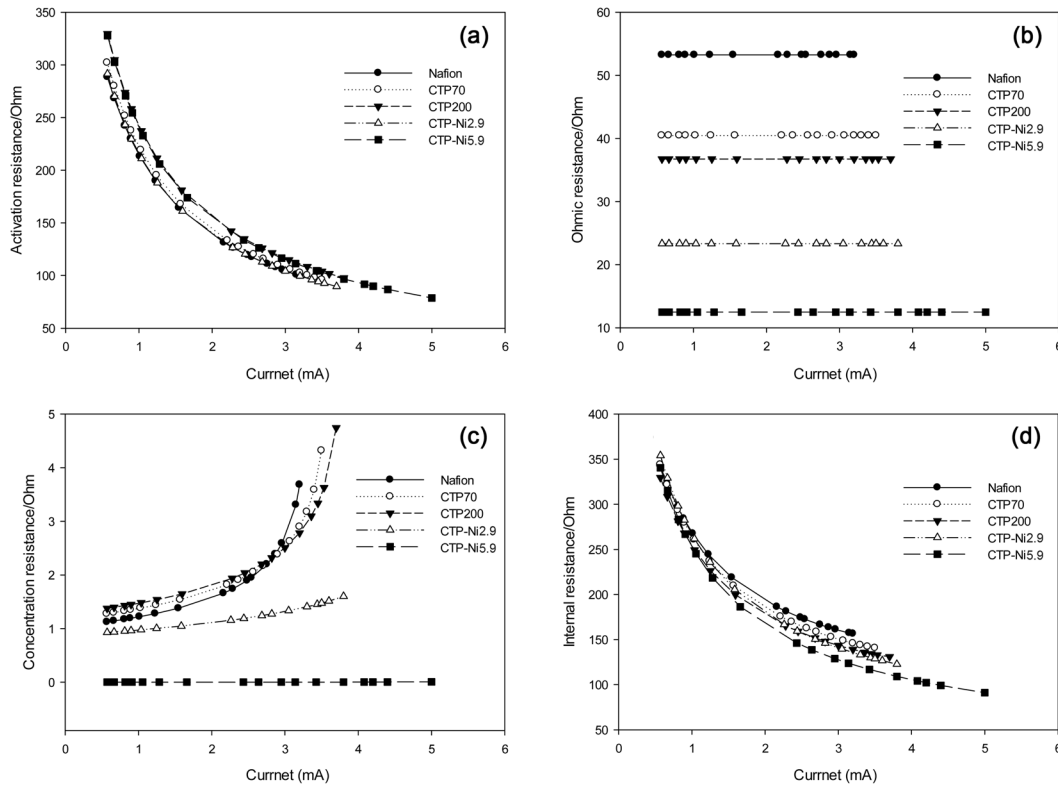


Fig. 6. Behaviors of internal resistance components with current for MFCs with different cathodes: (a) activation resistance, (b) ohmic resistance, (c) concentration resistance, and (d) total internal resistance.

Table 2. Internal resistance distribution at maximum power densities for the MFCs with containing different CTP and Nickel contents in the binder

Anode	R_{act} (Ω)	R_{ohm} (Ω)	R_{conc} (Ω)	R_{in} (Ω)
Nafion	164.19	53.23	1,378	218.79
CTP70	126.49	36.75	1,939	165.18
CTP200	167.81	40.85	1,539	209.83
CTP-Ni2.9	142.13	23.32	1,145	166.61
CTP-Ni5.9	133.72	12.47	0,002	146.19

본 연구에서 한계전류는 대조구인 Nafion을 결합제로 사용한 경우 3.2 mA로 가장 작았고, CTP70은 4.74 mA, CTP200은 4.31 mA이었다. CTP-Ni2.9와 CTP-Ni5.9는 한계전류가 5 mA 이상에서 결정되는 것으로 평가되었다. 따라서, 계면 처리된 CTP결합제에 Ni을 혼합한 복합결합제는 다른 산화전극과 달리 미생물부착 균집도가 월등히 높아 산화전극 표면에 부착된 미생물에 공급되는 기질의 양이 다른 전극보다 제한이 없기 때문에 한계전류 증가에 가장 큰 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

4. 결론

Ni을 함유한 CTP결합제를 이용하여 EG와 MWCNT 혼합물 산화전극을 제조하고, 이를 이용하여 미생물연료전지

의 성능평가를 하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다. 산화전극 제조에 사용한 CTP결합제의 사용량이 MWCNT 중량보다 작았을 때 산화전극 표면에 부착성장하는 미생물의 서식밀도가 높았으며, 미생물연료전지의 내부저항이 작고 최대전력밀도가 높았다. 산화전극 제작에 사용한 CTP결합제에 Ni을 혼합한 결과 오염저항을 감소시키고, 전극표면의 생물친화도 및 한계전류값을 증가시켰다. CTP 4 g과 Ni 0.2 g로 혼합한 결합제를 이용하여 산화전극을 제작한 경우 내부저항은 146.19 Ω 로서 가장 낮았으며, 최대전력밀도는 738.11 mW/m^2 로서 최고값을 보였다.

Acknowledgement

이 논문은 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2014R1A2A-1A11054448).

KSEE

References

- Song, Y. C., Choi, T. S., Woo, J. H., Yoo, K., Chung, J. W., Lee, C. Y. and Kim, B., "Effect of the oxygen reduction catalyst loading method on the performance of air breathable cathodes for microbial fuel cells," *J. Appl. Electrochem.*, **42**,

- 391~398(2012).
2. Song, Y. C., Kim, D. S. and Woo, J. H., "Effect of epoxy Mixed with Nafion solution as an anode Binder on the performance of microbial fuel cell," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(1), 1~6(2014).
 3. Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W. and Rabaey, K., "Microbial fuel cells: methodology and technology," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5181~5192(2006).
 4. Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S. D., Verhaege, M. and Verstraete, W., "Biofuel Cells Select for Microbial Consortia That Self-Mediate Electron Transfer," *Appl. Environ. Microbiol.*, **70**, 5373~5382(2004).
 5. Logan, B., Cheng, S., Watson, V. and Estadt, G., "Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3341~3346(2007).
 6. Villano, M., Scardala, S., Aulenta, F. and Majone, M., "Carbon and nitrogen removal and enhanced methane production in a microbial electrolysis cell," *Bioresour. Technol.*, **130**, 366~371(2013).
 7. Wang, A., Liu, W., Cheng, S., Xing, D., Zhou, J. and Logan, B. E., "Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells," *Int. J. Hydro. Energy*, **34**, 3653~3658(2009).
 8. Wang, X., Feng, Y., Liu, J., Shi, X., Lee, H., Li, N. and Ren, N., "Power generation using adjustable Nafion/PTFE mixed binders in air-cathode microbial fuel cells," *Biosens. Bioelectron.*, **26**, 946~948(2010).
 9. Han, Y.-J., Kim, J., Yeo, J.-S., An, J. C., Hong, I.-P., Nakabayashi, K., Miyawaki, J., Jung, J.-D. and Yoon, S.-H., "Coating of graphite anode with coal tar pitch as an effective precursor for enhancing the rate performance in Li-ion batteries: Effects of composition and softening points of coal tar pitch," *Carbon*, **94**, 432~438(2015).
 10. Liu, X., Du, X., Wang, X., Li, N., Xu, P. and Ding, Y., "Improved microbial fuel cell performance by encapsulating microbial cells with a nickel-coated sponge," *Biosens. Bioelectron.*, **41**, 848~851(2013).
 11. Wang, K., Liu, Y., Chen, S., "Improved microbial electrocatalysis with neutral red immobilized electrode," *J. Power Sour.*, **196**, 164~168(2011).
 12. Huang, J., Zhu, N., Yang, T., Zhang, T., Wu, P. and Dang, Z., "Nickel oxide and carbon nanotube composite (NiO/CNT) as a novel cathode non-precious metal catalyst in microbial fuel cells," *Biosens. Bioelectron.*, **72**, 332~339(2015).