



# 비귀금속촉매 미생물연료전지의 연속운전을 통한 전기 생산

문충만, 김동훈\*†

경희대학교 사회기반시스템공학과, 인하대학교 사회인프라공학과\*

(2015년 3월 10일 접수, 2015년 3월 23일 수정, 2015년 3월 24일 채택)

## Continuous electricity generation in microbial fuel cells with non-precious metal catalysts

Chungman Moon, Dong-Hoon Kim\*†

Department of Civil Engineering, Kyunghee University, Department of Civil Engineering, Inha University\*

### ABSTRACT

In this study, continuous microbial fuel cells (MFCs) were operated using non-precious metal catalysts such as iron(II) phthalocyanine (FePc) and cobalt tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP) as alternative cathode catalysts for platinum. To evaluate MFCs performance, operational conditions of organic loading rate (OLR) (0.5~3 g COD/L/d) and hydraulic retention rate (HRT) (0.25~1 day) were changed. Power density of MFCs were determined by cathode electrode performance. The maximum power density was 3.3 W/m<sup>3</sup> with platinum at OLR 3 g COD/L/d. Given each HRTs at 1 g COD/L/d, FePc showed to be a better alternative for platinum than CoTMPP because the power density of MFC with FePc was similar to that of MFC with platinum. CoTMPP catalyst, however, showed the lowest power density due to increase of internal resistance during continuous operation.

Keywords : microbial fuel cell, iron(II) phthalocyanine, cobalt tetramethoxyphenylporphyrin, organic loading rate, hydraulic retention time, internal resistance

### 초 록

본 연구에서는 비귀금속촉매인 iron(II) phthalocyanine(FePc)와 cobalt tetramethoxyphenylporphyrin(CoTMPP)를 환원전극촉매로 이용하여 미생물연료전지의 연속운전을 진행하였다. 연속운전은 유기물 부

† Corresponding author (dhkim77@inha.ac.kr)

하 (0.5~3 g COD/L/d)와 HRT (0.25~1 day)의 조건을 달리 운전하여 미생물연료전지의 성능을 평가하였다. 미생물연료전지의 전력밀도는 환원전극의 성능에 크게 영향을 받았으며, 최대전력밀도는 3.3 W/m<sup>3</sup>로 백금을 사용한 미생물연료전지에서 나타났다. 하지만, HRT의 조건을 달리 한 실험에서 FePc를 사용한 미생물연료전지가 백금을 사용한 미생물연료전지와 유사한 성능을 나타냈으며, 연속운전에서 백금 촉매를 대체할 수 있는 적합한 물질로 나타났다. 반면에 CoTMPP를 사용한 미생물연료전지는 연속운전에서 내부 저항의 급격한 증가로 전력밀도가 급격히 감소하였다.

주제어 : 미생물연료전지, iron(II) phthalocyanine, cobalt tetramethoxyphenylporphyrin, 유기물 부하, 수리학적 체류시간, 내부저항

## 1. 서론

국내의 하수처리장에서 하·폐수 처리를 위해 소비되는 연간 운영비는 약 7,800억원에 이르는 것으로 알려져 있으며 이로 인해 유기성 하·폐수로부터 에너지를 회수하여 처리장의 운영비를 절감하거나 잉여에너지를 생산하는 기술에 대한 사회적 요구가 증가하고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 기술 중에 미생물연료전지(MFC, microbial fuel cell)는 유기성 폐수로부터 전기에너지를 생산할 수 있는 장치로서 하·폐수처리 시스템을 대체할 수 있는 기술로서 많은 주목을 받고 있다. 미생물연료전지는 산화전극에서 전기활성 미생물이 촉매로 작용하여 유기물을 산화하여 얻은 전자를 전극에 전달하고 이는 외부회로를 통하여 환원전극으로 이동한다. 환원전극에서는 산소와 같은 전자수용체가 전자를 받아 환원되어 유기물로부터 직접적으로 전기에너지를 생산할 수 있게 된다.

산소는 미생물연료전지에서 가장 적합한 전자수용체로 알려져 있으나, 물로 환원될 때에 높은 에너지 손실로 인하여 산소환원반응에서 높은 성능의 촉매를 필요로 한다. 이에 따라 대부분의 미생물연료전지에서는 산소환원반응에 탁월한 효율을 갖는 백금을 촉매로 사용하고 있다. 하지만 백금 촉매의 사용은 미생물연료전지의 비용이 높아지게 되어 현장적용에 있어서 큰 걸림돌이 되고 있다<sup>2), 3)</sup>. 따라서 미생물연료전지의 현장적용을 위해 iron(II) phthalocyanine (FePc)4), cobalt

tetramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP)<sup>5)</sup>, activated carbon<sup>6)</sup>, stainless steel<sup>7)</sup>, nickel 등의 대체 비귀금속 촉매와 미생물을 환원전극의 촉매로 사용하는 biocathode가 백금촉매의 대체촉매로서 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>8)</sup>. 이 중에서 FePc와 CoTMPP는 백금을 대체할 수 있는 촉매로 주목받고 있으며 이들 촉매를 이용하여 회분식 실험에서 백금과 비슷한 성능을 나타낸 것이 보고가 되고 있다<sup>9), 10)</sup>.

미생물연료전지를 이용한 많은 연구들이 대부분 실험실 규모의 회분식 반응기에서 전기생산 향상에 초점을 두고 진행되어 왔기 때문에 현장적용을 위해 필요한 연속식 운전에 관한 연구결과는 매우 부족한 실정이다. 연속운전에서는 유기물 부하나 수리학적 체류시간 (HRT, hydraulic retention time)등의 운전 조건들이 반응조 성능에 많은 영향을 미치나 시스템 최적화를 위한 운전조건에 관한 연구는 이루어지지 않은 상태이다. 따라서, 본 연구에서는 비귀금속 촉매인 FePc와 CoTMPP를 미생물 연료전지에 적용하여 유기물부하, HRT의 조건에 따른 영향을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 전극 준비

본 연구에서는 환원전극의 촉매로서 FePc와 CoTMPP를 사용하였고 대조군으로 백금촉매를 사용하여 비교하였다. FePc는 농축된 황산에

carbon powder를 혼합하여 24시간동안 교반하였다. CoTMPP는 아세톤에 녹여 마찬가지로 carbon powder를 섞어 20시간동안 교반하였다. 마지막으로 carbon powder가 지지체로 된 FePc와 CoTMPP는 혐기성 상태의 오븐에서 800°C에서 2 시간동안 열을 가해주었다. 본 연구에서는 탄소지지체의 FePc와 CoTMPP가 40%의 농도가 되도록 제작하였고 백금촉매는 10%인 것을 사용하였다<sup>9)</sup>.

전극의 면적은 12 cm<sup>2</sup>이 되도록 하였고 공기가 투과할 수 있도록 문헌에 따라 한쪽면을 코팅하였다<sup>11)</sup>. FePc와 CoTMPP는 Nafion 용액 (5% Nafion solutino, Aldrich)을 결합제로 사용하여 전극의 반대면에 1 mg/cm<sup>2</sup>이 되도록 제작하였다. 대조군으로 백금촉매는 0.35 mg Pt/cm<sup>2</sup>이 되도록 제작하여 사용하였다.

2.2. 미생물연료전지 운전

미생물연료전지 반응조의 유효 부피는 250 mL으로 아크릴로 제작된 큐브형으로 제작하여 사용하였다. 산화전극은 graphit felt (national electric carbon, USA, 20 cm<sup>2</sup>)을 사용하였고 티타늄 철사를 사용하여 산화전극과 환원전극을 연결하여 외부회로를 구성하였으며, 회로에는 100 Ω의 외부저항을 설치하였다[Fig 1]. 기질은 아세트산을 사용하였고 영양염류 및 비타민, 인산염 완충액을 혼합하여 사용하였다. 처음 식중에는 아세

트산을 1g COD/L의 농도로 유입하였고 세 번의 회분식 운전 후에, 연속으로 실험을 진행하였다. 연속운전은 HRT를 1일로 고정하고 유기물 부하를 0.5, 1, 2, 3g COD/L/d로 증가시키면 운전하였고 HRT는 유기물 부하 1g COD/L/d에서 0.25, 0.5, 1일의 조건에서 운전하였다. 조건에서 얻어진 결과들을 비교하여 연속운전 조건들이 미생물연료전지의 성능에 미치는 영향을 알아보았다. 모든 실험은 35°C에서 진행하였다.

2.3. 분석

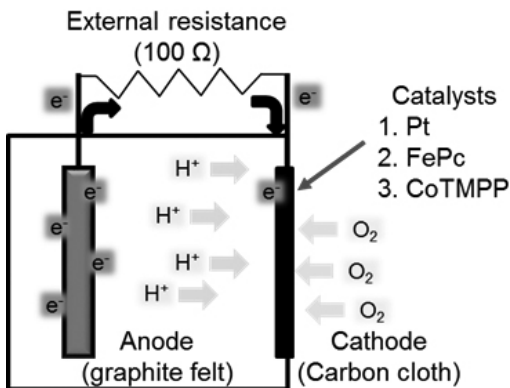
전류 (I)는 옴의 법칙을 이용하여 전압 (V)을 저항 (R)으로 나누어 계산하였고 전력 (P)은 전류 (I) 와 전압 (V)를 곱하여 계산하였다. 분극실험은 외부저항을 10에서 10<sup>6</sup> Ω으로 증가시키며 전압을 측정하였고, 각 저항은 20분마다 변화시켜 주었다. 전력밀도 (mW/m<sup>3</sup>)와 전류밀도 (mA/m<sup>3</sup>)는 반응조 부피를 기준으로 계산하였다. 아세트산은 0.45 μm membrane filter로 거른 후 자외선 검출기 (210 nm) HPLC (Spectrasystem P2000, Spectra Physics)로 측정하였으며, 컬럼은 300 x 7.8 mm HPX-97H (Aminex), 운반 용매는 0.005 M의 황산용액을 사용하였다. 전극전위를 측정하기 위해 Ag/Cl 표준전극 (MF-2052, BASi)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

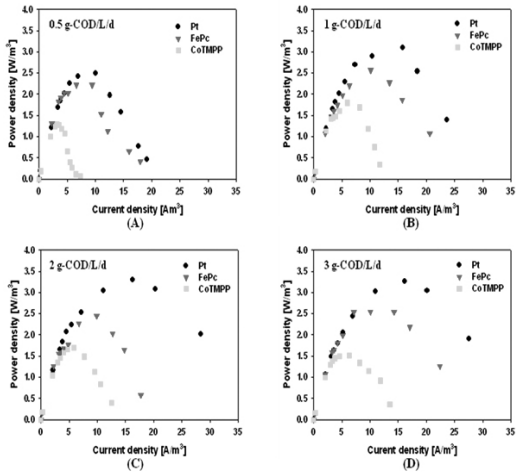
3.1. 유기물 부하에 따른 비귀금속

미생물연료전지 성능

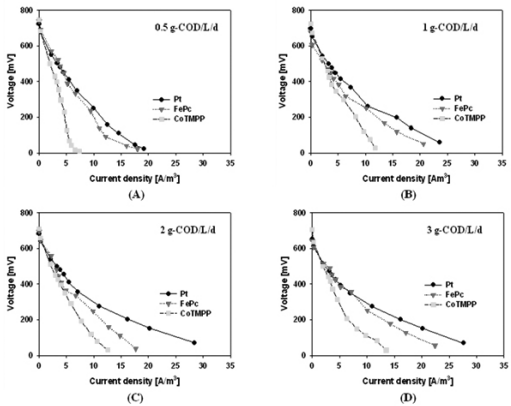
유기물 부하에 따라 분극실험 결과를 [Fig 2]에 나타내었다. 백금촉매를 사용한 미생물연료전지 (Pt-MFC)에서는 유기물 부하가 증가할 수로 전력밀도와 전류밀도가 증가하였다. 최대 전력밀도는 Pt-MFC에서 3.3 W/m<sup>3</sup>로 나타났다. 하지만 FePc와 CoTMPP를 사용한 미생물연료전지 (FePc-MFC, CoTMPP-MFC)에서는 0.5g COD/L/d의 부하조건을 제외하고는 유기물부하에 따른 큰 성능차이를 나타내지 않았다. 또한 기



[Fig 1] Schematic diagram of MFC

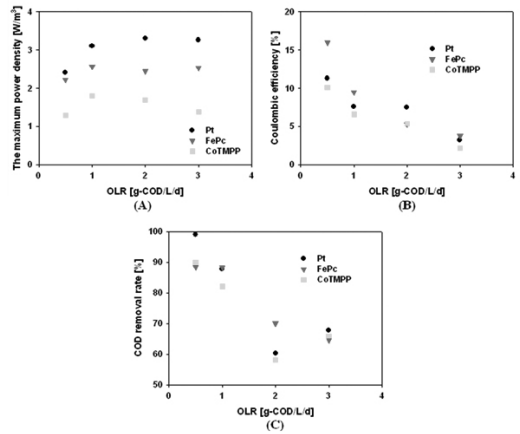


[Fig 2] Power density curves at 0.5 g COD/L/d (A), 1 g COD/L/d (B), 2 g COD/L/d (C), and 3 g COD/L/d (D).



[Fig 3] I-V curves at 0.5 g COD/L/d (A), 1 g COD/L/d (B), 2 g COD/L/d (C), and 3 g COD/L/d (D).

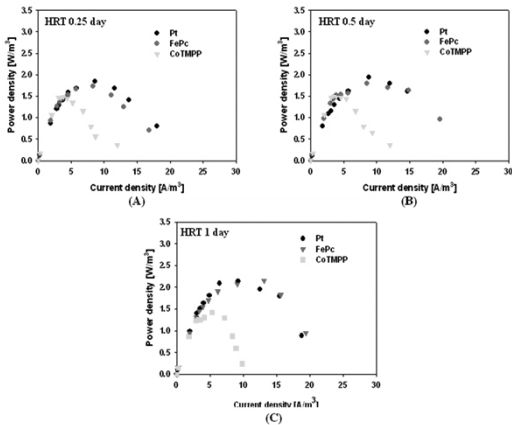
존 회분식 실험결과와 비교하였을 때도 낮게 나타난 것을 알 수가 있었다<sup>9)</sup>. 특히 CoTMPP-MFC가 FePc-MFC보다 연속운전에서의 성능저하가 크게 나타났으며, 이는 I-V 곡선을 통하여 그 원인을 알아보았다. [Fig 3]에 나타낸 것 같이 각 유기물 부하 조건에서 전류가 흐르지 않는 조건에서의 전압 값인 OCV (open circuit voltage)를 확인해 보았



[Fig 4] The maximum power density (A), and coulombic efficiency (B), and COD removal rate (C) at various organic loading rate.

을 때, 세가지 반응조에서 큰 차이를 나타내지 않았다. 하지만 전류밀도가 증가하면서 FePc-MFC와 CoTMPP-MFC에서 급격한 전압의 감소를 보였다. FePc-MFC는 유기물 부하가 증가할수록 감소기울기가 증가하였고 이는 유기물 부하가 증가할수록 내부저항이 증가한 것으로 사료된다. 또한 CoTMPP-MFC에서는 모든 조건에서 급격한 감소를 보였고 이는 연속운전에서의 성능저하가 내부저항 증가로 인한 것으로 판단된다.

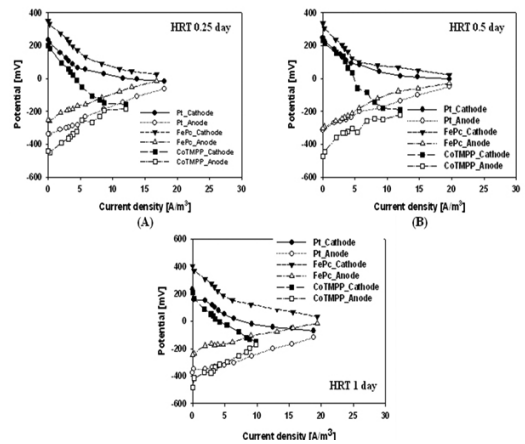
연속운전에서의 최적 유기물 부하 조건을 조사하기 위해서 최고전력밀도, 쿨롬 효율, COD 제거율을 [Fig 4]에 나타내었다. 유기물 부하 0.5g COD/L/d를 제외하고는 최고전력밀도가 큰 차이를 나타내지 않았다. 하지만 쿨롬 효율과 COD 제거율에서는 큰 차이를 나타내었다. 특히, COD 제거율은 유기물 부하 2g COD/L/d에서 급격하게 감소하였는데 이는 본 연구에서 사용한 미생물연료 전지에서의 유기물 제거 성능의 한계를 나타내며 이로 인해 유기물 부하가 증가함에도 불구하고 전력밀도의 큰 차이를 보이지 않은 것으로 판단된다. 따라서 HRT 조건변화의 실험에서는 유기물 부하를 1g COD/L/d로 고정하여 진행하였다.



[Fig 5] Power density curves at HRT 0.25 day (A), HRT 0.5 day (B), and HRT 1 day (C).

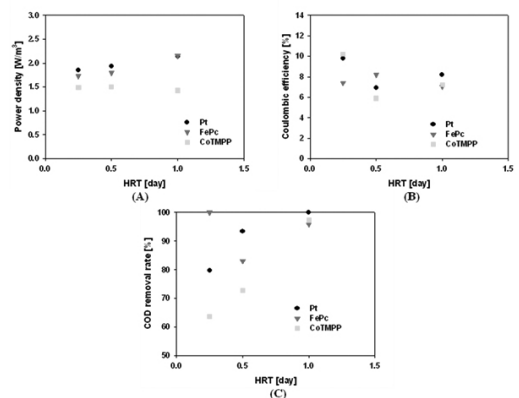
### 3.2. HRT에 따른 비귀금속 미생물연료전지 성능

HRT 조건에 따른 분극실험 결과를 [Fig 5]에 나타내었다. HRT 조건에 따른 전력밀도는 Pt-MFC와 FePc-MFC에서 큰 차이를 보이지 않았으며 HRT가 증가할수록 조금씩 증가하는 것을 확인할 수 있었다. CoTMPP-MFC는 모든 조건에서 낮은 성능을 보였으며 이는 전극전위 그래프에서도 비슷한 결과를 나타내었다[Fig 6]. 각 HRT 조건에서의 CoTMPP-MFC의 환원전극전위가 다른 두 촉매를 사용한 미생물연료전지의 환원전극전위보다 낮게 나타난 것을 알 수 있었다. 이는 CoTMPP를 촉매로 사용한 미생물연료전지를 연속운전으로 실험을 진행했을 때, 내부저항의 증가로 인한 성능 손실이 백금이나 FePc를 촉매로 사용했을 때보다 큰 것을 알 수가 있었다. 미생물연료전지로부터 전기생산량을 증가시키기 위해서는 시스템의 내부저항을 최소화시켜야 한다. 미생물연료전지 내에서 전기생산과 관련된 미생물에 적합한 조건을 유지하고 있더라도 환원전극에서의 내부저항으로 인해 전기생산을 감소시킬 수 있다. 즉 내부저항을 최소화하도록 미생물연료전지를 운영할 필요가 있다. 이를 바탕으로 본 실험의 연속운전에서는 CoTMPP는 백금을 대체할 촉매로 적합하지 않는 것으로 판단된다.



[Fig 6] Electrode potential at HRT 0.25 day (A), HRT 0.5 day (B), and HRT 1 day (C).

연속운전에서의 최적 HRT 조건을 조사하기 위해서 최고전력밀도, 쿨롬 효율, COD 제거율을 [Fig 7]에 나타내었다. CoTMPP-MFC를 제외하고는, HRT가 증가할수록 최고전력밀도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Fang 등 (2010)에 의해서 수행된 연속운전에서 관찰된 현상과 유사하다<sup>12)</sup>. 낮은 HRT에서의 높은 유입 속도는 전기활성 미생물 (electrochemically active microorganisms)의 성장보다 발효성 미생물 (fermentative bacteria)의 성장을 촉진시키기 때



[Fig 7] The maximum power density (A), and coulombic efficiency (B), and COD removal rate (C) at various HRTs.

문으로 판단된다<sup>13), 14)</sup>. 컬럼 효율은 각 조건에서 크게 달라지지 않은 반면, COD 제거율은 HRT 1일에서 높게 나타났다. 본 연구에서는 미생물연료전지를 평가하기 위해서 전기를 생산하는 것뿐만 아니라 하·폐수를 처리하는 기능을 동시에 비교하였기 때문에 최적 HRT조건을 1일로 판단하였다. 본 연구에서 얻어진 결과를 기초로 하여 미생물연료전지의 연속운전에 의한 성능평가와 최적 운전 조건 도출을 위한 추가의 연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 비귀금속 촉매를 이용한 미생물연료전지 연속운전의 운전조건에 따른 성능 평가를 진행하였으며 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 미생물연료전지의 연속운전에서 유기물 부하가 증가함에 따라 COD제거율은 감소하였으며, 이에 따라 전력밀도가 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.
- (2) 낮은 HRT에서의 높은 유입 속도는 발효성 미생물의 성장을 돕고 이에 따른 미생물연료전지의 낮은 전기 생산 능력을 나타냈다.
- (3) 연속운전에서의 CoTMPP를 환원전극 촉매로 사용하였을 때, 내부저항 증가로 인하여 전력밀도가 급격히 감소하였다.
- (4) 유기물 부하 1g COD/L/d의 조건 및 모든 HRT 조건에서 FePc를 사용한 미생물연료전지는 백금을 사용한 미생물연료전지와 유사한 성능을 나타냈으며, 연속운전에서도 백금 촉매를 대체할 수 있는 적합한 물질로 나타났다.

#### 참고문헌

1. 최영대, 이명은, 송영채, 우정희, 유규선, 이채영, 정재우, “미생물연료전지의 전기생산에 미치는 운전온도 및 전극간 거리의 영향”, 유기성 자원학회지, 20(1), pp. 41~49. (2012).
2. Rozendal, R. A., Hamelers, V. M. H., Rabaey, K., Keller, J., and Buisman, C. J. N., “Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment”, Trends Biotechnol., 26, pp. 450~459. (2008).
3. He, Z., and Angenent, L.T., “Application of bacterial biocathodes in microbial fuel cells”, Electroanalysis, 18, pp. 2009~2015. (2006).
4. Schulenburg, H., Stankov, S., Schunemann, V., Radnik, J., Dorbandt, I., Fiechter, S., Bogdanoff, P., and Tributsch, H., “Catalysts for the oxygen reduction from heat-treated iron(III) tetramethoxyphenylporphyrin chloride: structure and stability of active sites”, J. Phys. Chem. B, 107, pp. 9034~9041. (2003).
5. Cheng, S., Liu, H., and Logan, B. E., “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, pp. 364~369. (2006).
6. Zhang, F., Pant, D., and Logan, B. E., “Long-term performance of activated carbon air cathodes with different diffusion layer porosities in microbial fuel cells”, Biosens. Bioelectron., 30, pp. 49~55. (2011).
7. Zhang, F., Saito, T., Cheng, S., Hickner, M. A., and Logan, B. E., “Microbial fuel cell cathodes with poly(dimethylsiloxane) diffusion layers constructed around stainless steel mesh current collectors”, Electrochem. Commun., 11, pp.2177~2179. (2009).

8. Clauwaert, P., van der Ha, D., Boon, N., Verbeken, K., Verchaeghe, M., Rabaey, K., and Verstraete, W., "Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.*, 41, pp. 7564~7569. (2007).
9. Nam, J., Moon, C., Jeong, E., Lee, W., Shin, H., and Kim, H., "Optimal metal dose of alternative cathode catalyst considering organic substances in single chamber microbial fuel cells", *Environ. Eng. Res.*, 18(3), pp. 145~150. (2013)
10. Zhao, F., Harnisch, F., Scholz, F., Bogdanoff, P. and Herrmann, I., "Application of pyrolysed iron(II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells", *Electrochem. Commun.*, 7, pp. 1405~1410. (2005).
11. Nam, J., Kim, H., Lim, K., and Shin, H., "Effects of organic loading rates on the continuous electricity generation from fermented wastewater using a single-chamber microbial fuel cell", *Bioresource Technol.*, 101, pp. 533~537. (2010).
12. Feng, Y., Lee, H., Wang, X., Liu, Y., and He, W., "Continuous electricity generation by a graphite granule baffled air-cathode microbial fuel cells", *Bioresource Technol.*, 101(2), pp. 632~638. (2010).
13. Kim, B., Park, H., Kim, H., Kim, G., Chang, I., and Lee, J., "Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell type electrochemical cell", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 63, pp.672~681. (2004).
14. Moon, H., Chang, I., and Kim, B., "Continuous electricity production from artificial wastewater using a mediator-less microbial fuel cell", *Bioresource Technol.*, 97, pp. 621~627. (2006). 