스테인리스강 수세미 전극을 사용한 미생물연료전지의 전력 오버슈트 예방과 환원조 유속 증가에 의한 환원전극 과전압 감소

Prevention of Power Overshoot and Reduction of Cathodic Overpotential by Increasing Cathode Flow Rate in Microbial Fuel Cells used Stainless Steel Scrubber Electrode

김태영 · 강석원 · 장인섭* · 김현우** · 성제훈 · 백이 · 김영화 · 장재경[†]

Taeyoung Kim* · Sukwon Kang · In Seop Chang* · Hyun Woo Kim**

Je Hoon Sung · Yee Paek · Young Hwa Kim · Jae Kyung Jang[†]

국립농업과학원 농업공학부 에너지환경공학과

*광주과학기술원 지구환경공학과 · **전북대학교 환경공학과

*Energy and Environmental Engineering Division National Institute of Agricultural Sciences,
Rural Development Administration*

**Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)*

***Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University*

(Received September 11, 2017; Revised October 10, 2017; Accepted October 25, 2017)

Abstract : Power overshoot phenomenon was observed in microbial fuel cells (MFCs) used non-catalyzed graphite felt as cathode. Voltage loss in MFCs was mainly caused by cathode potential loss. Cheap stainless steel scrubber, which has high conductivity, and Pt/C coated graphite felt as cathode were used for overcoming power overshoot and reducing the cathode potential loss in MFCs. The MFCs used stainless steel scrubber showed no power overshoot even slow catholyte flow rate and produced 29% enhanced maximum current density (23.9 A/m^2) than MFCs used non-catalyzed graphite felt while the power overshoot phenomenon was existed in Pt/C coated MFCs. Increasing catholyte flow rate resulted in disappearing power overshoot of MFCs used non-catalyzed graphite felt. In addition, maximum power density and current density of both MFCs used non-catalyzed graphite felt and stainless steel scrubber increased by 2-3.5 times. Cathode potential losses in all region of activation loss, ohmic loss, and mass transport loss were reduced according to increase of catholyte flow rate. Therefore, stainless steel scrubber has advantages that are economical materials as electrode and prevents power overshoot, leading to enhance electricity generation. In addition, increasing catholyte flux is one of great solution when power overshoot caused by cathodic overpotential is observed in MFCs.

Key Words : Microbial Fuel Cell, Stainless Steel Scrubber, Power Overshoot, Overpotential, Cathode Flow Rate

요약 : 촉매 코팅하지 않은 탄소전극(graphite felt)을 이용한 미생물연료전지에서 전력 오버슈트 현상이 발생하였으며 환원 전위의 손실이 대부분의 전압 감소 원인으로 파악되었다. 이를 해결하고자 백금-탄소 촉매 코팅한 탄소전극과 싸고 고전도성을 지닌 스테인리스강 수세미 전극을 사용하여 전력 오버슈트 현상 극복과 전압손실에 대한 분석을 하였다. 백금-탄소 촉매 코팅한 탄소전극을 환원전극으로 이용한 미생물연료전지에서는 여전히 전력오버슈트가 발생하였지만 스테인리스강 수세미 전극에서는 낮은 환원용액 공급유속에서도 전력 오버슈트가 발생하지 않았으며 29% 가량의 증가된 최대전류밀도 값(23.9 A/m^2)을 얻을 수 있었다. 탄소전극을 사용한 미생물연료전지의 전력 오버슈트는 환원용액의 유입유속을 증가시키기에 따라 해결할 수 있었다. 또한 탄소전극과 스테인리스강 수세미 전극을 이용한 미생물연료전지 모두 유속 증가에 따라 최대전력밀도 값과 최대전류밀도 값이 2-3.5배 가량 증가하였다. 유입유속 증가에 따른 전압손실을 분석한 결과 활성화 손실, 저항 손실, 물질전달 손실 모든 구간에서 미생물연료전지의 환원전위 손실이 감소하였다. 이에 따라 스테인리스강 수세미는 경제성 있고 전력오버슈트 현상을 예방하는 미생물연료전지의 환원전극으로써 좋은 재료이며 만약 환원전극 문제로 인해 전력 오버슈트 현상이 발생한다면 환원조 내부 유동을 증가시키는 것이 이를 해결할 수 있는 좋은 방법이라 판단된다.

주제어 : 미생물연료전지, 스테인리스강 수세미, 전력오버슈트, 과전압, 캐소드 유속

1. 서론

미생물연료전지(microbial fuel cells, MFCs)는 전기화학적 활성미생물(electrochemically active bacteria)들의 촉매작용으로 유기물에 함유된 화학에너지를 전기에너지로 전환시켜 도시나 농업시설에서 나오는 하·폐수 내의 유기물을 제거함과 동시에 전기를 생산할 수 있다. 미생물연료전지는 산

화조(anode compartment)와 환원조(cathode compartment)가 있으며 멤브레인(membrane)으로 구분되며 각 조에는 산화전극(anode)과 환원전극(cathode)이 삽입되어 있어 구리선과 같은 외부도선으로 두 전극 사이를 연결하는 전기회로로 구성된다. 산화전극 위에 형성된 바이오필름(biofilm)에 의해 유기물이 산화되며 이때 생산되는 수소이온과 전자는 전위차에 의하여 각각 멤브레인과 외부도선을 통해 환원전

[†] Corresponding author E-mail: jkjang@korea.kr Tel: 063-238-4074 Fax: 063-238-4078

극으로 이동한다. 환원조에 산소를 공급하여 환원전극에서 수소이온, 전자, 산소가 결합하여 최종적으로 물(H_2O)이 생성되는 반응이 일어난다.^{1,2)}

미생물연료전지의 하·폐수 처리에 대한 본격적인 연구는 10년 이상 활발하게 이루어지고 있으나 전극과 멤브레인과 같은 고가의 재료로 인한 초기 구축 비용과 낮은 전력생산으로 인하여 전 세계적으로 미생물연료전지의 실용화에 많은 문제를 겪고 있다. 미생물연료전지의 성능은 환원조에 사용된 전극재료, 운전 조건 등에 의해 크게 변하여 많은 연구자들이 효율이 좋은 전극을 개발하고 최적의 운전 조건을 찾기 위하여 노력하고 있다. 촉매 사용으로 환원전극의 과전압(cathodic overpotential)을 낮출 수 있어 미생물연료전지의 성능을 향상시킬 수 있는데 탄소 전극 위에 백금-탄소(Pt/C) 촉매 코팅으로 내부저항을 낮춰 2배에서 10배 이상의 전력 값을 생산할 수 있었다.^{3,4)} 하지만 백금 촉매는 비싸며 이러한 금속물질 촉매를 코팅한 미생물연료전지를 장기간 운전시 촉매의 손실이 발생하여 성능이 감소하는 문제가 발생하게 된다.⁵⁾

미생물연료전지의 성능을 증가시키기 위해서는 전압손실을 줄이는 것이 중요하다. 환원전극 과전압은 활성화 손실(activation loss), 저항 손실(ohmic loss), 물질전달 손실(mass transport loss)에 의해 일어난다. 환원전극의 활성화 손실은 ferricyanide와 같은 전자전달매개체(mediator), 백금과 같은 촉매 코팅, 전극표면적 증가로 줄일 수 있다.⁶⁾ 저항 손실은 전해질의 전기전도성 감소, 전극 사이의 간격 증가, 멤브레인의 파울링과 선택적 투과성의 감소에 의해 주로 발생한다. 물질전달 손실은 전자수용체의 농도, 환원 전극 및 반응기 구성에 영향을 받으며 이러한 손실을 막기 위해서는 전극표면에 전자수용물질의 전달을 원활하게 하는 것이 중요하다.⁶⁾ 전자전달매개체는 유지 비용이 비싸며 장기간 유지하기 힘든 단점이 있다. 저항 손실을 줄이기 위하여 인산염 완충액을 사용하는데 이 또한 비용이 많이 들며 파울링과 선택적 투과성질을 가진 멤브레인을 제작하기는 쉽지 않다. 이에 따라 용액과 전극표면 사이의 계면저항이 작고 가격이 저렴한 전극의 선택과 전자수용체 농도 조절하면 손쉽게 전압손실을 줄일 수 있다.⁶⁾ 스테인리스강은 부식성이 적고 탄소전극에 비해서 가격이 저렴한 뿐만 아니라 촉매 사용 없이 충분하게 산소환원반응을 진행시킬 수 있고 흑연전극에 비해 5배 이상의 전력생산 값을 향상시킨 보고가 있다.⁷⁾ 또한 스테인리스 재질(7.0×10^6 S/m)은 흑연펠트($0.9-2.8$ S/m)와 같은 탄소전극에 비해서 전도성이 매우 뛰어나다.⁸⁾

미생물연료전지의 성능이 원활하지 않을 때 나타나는 현상으로 전력오버슈트(power overshoot)가 있다. 높은 전류생산 구간에서 일반적으로 낮은 외부저항을 연결할수록 전류 값이 증가하게 되나 오히려 전류 값이 낮아지면서 분극곡선이 꺾이는 모습(doubling back)이 관찰된다.^{9,10)} 이러한 현상의 원인으로 산화전극의 미생물 군집변화에 따른 기능저하, 기질이용성 감소, 산화전극의 용량(capacitance) 부족이라는 연구 보고가 있다.¹¹⁻¹³⁾ 전력오버슈트 문제 극복을 위해

서는 지속적으로 충분한 용액 공급이 필요하며 초기 미생물 배양 조건을 조절하면 발생하지 않는다는 연구결과가 있다.^{14,15)} 이미 전력오버슈트가 발생한 상태에서 두 개 이상의 미생물연료전지를 병렬연결하여 극복한 사례가 있다.⁹⁾ 하지만 직렬연결을 하였을 때는 전력오버슈트가 발생한 셀에 의하여 전압역전현상이 발생하는 문제가 발생한다. 전압역전이 발생된 셀은 시간에 지남에 따라 전극의 부식으로 인하여 미생물의 성장저해로 시스템의 성능이 멈추게 된다.¹⁶⁾ 따라서 전력오버슈트현상이 초기에 발생하지 않도록 하는 것이 중요하며 발생하더라도 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법을 찾는 것이 필요하다. 지금까지 전력오버슈트에 대한 연구는 산화전극 제한에 따라 발생한 현상에 대한 원인과 극복 방안을 제시하였을 뿐 환원전위의 손실에 의해 발생되고 이를 해결하고자 하는 연구는 보고된 바가 없다.

전력오버슈트는 저항 손실 구간과 물질 전달 손실 구간에서 발생하게 되는데 이 구간의 손실을 줄이기 위하여 전도성이 뛰어난 스테인리스강 재질의 사용과 유입수의 유동(flux)값을 증가시킨다면 환원전위손실의 원인으로 발생한 전력오버슈트 문제를 해결할 수 있을 것으로 본다. 따라서 본 연구에서는 재료로써 경제성이 있고 부식성이 적으며 고전도성 금속인 스테인리스강 수세미를 미생물연료전지의 환원전극으로 이용하여 전압손실 줄이고 전력 오버슈트 현상의 예방가능 여부와 전력 오버슈트 문제 해결방안으로 환원용액의 유속을 증가시킴에 따른 효과를 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 미생물연료전지 구축 및 운전

아크릴 재질인 미생물연료전지는 산화전극 반응조(anode compartment)와 환원전극 반응조(cathode compartment)가 모두 내부 길이 5 cm × 폭 2 cm × 높이 5 cm인 각 반응기 용량이 50 mL이 되게 제작하였다. 두 개의 반응조 사이에 수소이온교환막(Nafion® 424, Dupont Co., Delaware, USA)을 삽입하고 용액이 새지 않게 아크릴 반응조와 교환막 사이에 두께 2 mm인 실리콘 개스킷을 넣었다. 수소이온교환막은 사용하기 전에 H_2O_2 (30%), 증류수, 0.5 M H_2SO_4 , 증류수 순으로 각각 80°C에 1시간 동안 끓여 전처리 하였으며 증류수에 넣어 상온에 보관하였다.

총 10개의 미생물연료전지를 구축하였으며 그 중 5개는 탄소전극(graphite felt, GF; Electrosynthesis, Amherst, NY, USA)으로 이루어져 있었으며(Fig. 1(a)), 나머지 5개는 스테인리스강 수세미(stainless steel scrubber, SSS; MSBL-35, 3M Scotch-Brite, South Korea) 전극(Fig. 1(b))으로 구성되었다. 탄소전극을 가로 5 cm × 세로 5 cm × 두께 6 mm로 자른 후 사용하기 전에 0.1 M HCl에 하루 동안 보관한 후 증류수로 세척하여 산화전극 반응조와 환원전극 반응조에 각 4장씩 겹쳐 채웠다. 스테인리스강 수세미 전극은 각 50 mL의 반응조에 들어갈 수 있게 동일한 무게로 조절하여

Fig. 1. Electrode pictures used in experiment (a) Graphite felt and (b) stainless steel scrubber (twisted wire shape with less than 0.5 mm of diameter).

증류수로 세척 후 산화전극 반응조와 환원전극 반응조에 조밀하게 채워 넣었다. 전류 수집기(Current collector)로는 0.5 mm의 백금선(Pt wire)을 사용하였으며 각 전극에 연결 후 외부저항이 0.1Ω 이하가 되게 하였다. 이 때 수세미 전극의 경우는 수세미 전극 사이로 끼워 백금선에 묶고 압착하여 연결하였다.

미생물연료전지 산화전극부의 미생물 군집 형성을 위한 접종원 확보를 위해 I시 소재 하수종말처리장에서 혐기소화슬러지를 채취하였다. 혐기소화슬러지(10% v/v)에 0.560 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0.200 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.015 g/L CaCl_2 , 0.001 g/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.020 g/L $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2.00 g/L CH_3COONa , 1 mL/L trace mineral 용액, 50 mmol/L 인산완충액(pH 7.0)이 함유되도록 조제 후 용존산소 농도가 0 mg/L에 가깝게 99.99%의 질소가스(N_2)를 1시간 동안 공급한 다음 식중하였다. 식중액 주입 후 처음 12시간 동안에는 열린회로모드(open-circuit mode)로 운전하였으며 이 후 닫힌회로모드(closed-circuit mode, 외부저항 50Ω)로 24시간 동안 회분식(batch) 운전하였다. 이 후 2 g COD/L의 가축분뇨를 10 L 용기에 보관하여 산화전극 반응조에 연동펌프(505S, Watson-Marlow, Falmouth, UK)를 사용하여 1.4 mL/min의 유속으로 안정된 전류가 발생될 때까지 순환식 연속 운전하였다. 가축분뇨는 매 60-84시간 마다 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand, COD)의 농도와 전류 값이 감소되면 교체되었다. 환원액(catholyte)은 산소 포화된 탈이온수(deionized water, DIW)를 사용하였으며 연동펌프를 이용하여 1.8 mL/min의 유속으로 순환식 연속 운전하였다. 환원액의 교체는 산화액(가축분뇨)과 동일한 시기에 이루어졌다. 순환식 연속 운전조건으로 4개월 간 미생물연료전지의 안정된 성능을 확인하였다.

실험에 대한 개요는 Table 1에 각 실험 재료 종류 및 조건

Table 1. Experimental conditions

Cathode material	Catalyst coating on cathode	Cathode flow rate (mL/min)
Graphite felt (GF)	None	0.2, 1.8, 7.0, 14.0
Graphite felt (GF)	0.7 mg/cm ² (Pt/C)	0.2
Stainless steel scrubber (SSS)	None	0.2, 1.8, 7.0, 14.0

에 따라 진행하였으며 먼저 환원전극의 구성에 따른 전압손실 성능분석을 위하여 촉매를 입히지 않은 탄소전극을 산화전극과 환원전극으로 사용한 미생물연료전지를 운전 및 전기화학적 성능(분극곡선) 측정 한 후 0.7 mg/cm²의 백금-탄소(Pt/C) 촉매를 입힌 탄소전극과 촉매는 입히지 않고 증류수로 세척한 스테인리스강 수세미로 환원전극만 교체 후 성능 분석하였다. 또한 유입유속에 따른 효과를 알기 위하여 산화전극 반응조의 유입유속은 1.4 mL/min로 유지한 상태에서 환원전극 반응조의 유입유속을 0.2, 1.8, 7.0, 14.0 mL/min로 점차 증가시키면서 각 조건에서 안정된 전압 값이 생산되었을 때 미생물연료전지의 전기화학적 성능을 측정하였다. 모든 실험은 24°C의 온도조건에서 진행하였다.

2.2. 분석 및 계산

각 미생물연료전지에서 생산된 전압 값은 멀티미터 수집장치(Model 2700, Keithley Instrument Inc., Cleveland, OH, USA)를 이용하여 5분 간격으로 연속 측정하였으며 해당 측정값은 컴퓨터에 자동 기록 및 저장되었다. 전류 값은 옴의 법칙(전류=전압/저항)을 이용하여 측정된 전압 값과 고정된 외부저항 값을 통해 계산하여 얻을 수 있었다. 생성된 전력은 $P = IV$ (P : 전력, I : 전류, V : 전압)로 계산하였다. 전류 밀도(current density, A/m²)와 전력 밀도(power density, W/m²)는 계산된 전력 값과 전류 값을 산화조의 부피(anode compartment void volume)로 나누어 나타냈다.

전압-전류밀도 곡선(Voltage-current density curve, V-I curve)은 외부저항을 300 k Ω 에서 5 Ω 까지 낮춰주면서 각 저항 값에서 10분간 유지시켜 얻은 안정된 전압 값 측정을 통해 얻을 수 있었다. 이 때 산화전극 반응조에 Ag/AgCl 기준 전극(MFC-2052, Bioanalytical Systems Inc., USA)을 산화전극에 가깝게 위치시켜(< 5 mm) 산화전극 전위(anode potential, V_{anode}) 값을 각 외부저항에 따라 측정하여 전위-전류밀도 곡선도 동시에 얻을 수 있었다. 환원전극 전위(cathode potential, $V_{cathode}$) 값은 $V_{cathode} = V_{cell} + V_{anode}$ 의 계산식에 따라 측정된 전압 값과 산화전극 전위의 합으로 얻을 수 있었다. 전력밀도-전류밀도 곡선은 각 외부저항에서 측정된 얻은 전압 값과 전류밀도 값의 계산을 통해 얻을 수 있었다.

내부 저항은 포텐시오미터(potentiometer; Reference 600, Gamry Instruments Inc., Warminster, PA, USA)를 사용한 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정으로 알 수 있었다. 산화 전극과 환원 전극 모두의 임피던스를 측정하였다. 산화전극을 작업전극(working electrode, WE)에 연결하고 환원전극에 상대전극(counter electrode, CE)을 연결하였을 때는 기준전극(reference electrode, RE)을 산화전극 반응조에 넣고 측정하였으며 환원전극을 작업전극에 연결하여 측정할 때는 산화전극에 상대전극을 연결하고 기준전극을 환원전극 반응조에 넣고 측정하였으며 주파수 범위(frequency range)는 10⁻² Hz에서 10⁶ Hz로 교류진폭은 10 mV으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소전극을 사용한 미생물연료전지의 전력오버슈트(power overshoot)

미생물연료전지의 환원전극(cathode)으로 백금-탄소 촉매를 코팅하지 않은 탄소전극과 백금-탄소 촉매를 코팅한 탄소전극을 구축한 후 산소 포화된 환원액(탈이온수)을 0.2 mL/min 유속으로 연속적으로 공급한 후 분극 곡선(polarization curve)을 그린 결과 외부저항 500 Ω 을 연결한 지점 이후부터 전력오버슈트 현상이 발생한 사실을 알 수 있었다(Fig. 2(a) and 2(c)). 촉매를 코팅하지 않은 탄소전극을 사용

한 미생물연료전지의 열린회로전압(open circuit voltage)은 0.6 V였으며, 500 Ω 의 외부저항을 연결하였을 때 최대전력 밀도(4.15 W/m^3) 값이 나타났다(Fig. 2(a)). 외부저항을 200 Ω 으로 연결했을 때 0.2 V 이상의 전압 값을 기록하여 보다 더 높은 최대전력밀도 값이 나올 것으로 예상하였지만 실제로 0.17 V의 전압 값이 나타나 200 Ω 의 외부저항에서 전력 밀도 값(3.05 W/m^3)과 전류밀도 값(17.46 A/m^3)으로 기대치보다 낮게 생산되었다(Fig. 2(a)). 이후 더 낮은 외부저항에서의 전력밀도와 전류밀도 값은 예상했던 값 보다 점점 낮게 나왔으며 외부저항이 100 Ω 보다 낮은 저항에서는 오히려 전류밀도 값이 감소하는 현상(doubling back)이 발생하

Fig. 2. Polarization curves and potential-current density curves of non-catalyzed graphite felt (a) and (b), Pt/C coated graphite (c) and (d), and stainless steel scrubber (e) and (f) as cathode.

였다. 따라서 100 Ω 의 외부저항에서 최대전류밀도 값이 기록되었고 가장 낮은 외부저항(5 Ω)에서 15.64 A/m²로 16% 더 낮은 전류밀도 값이 나타났다. 백금-탄소 촉매를 코팅한 탄소전극을 환원전극으로 사용한 미생물연료전지에서는 열린회로전압(0.65 V)과 최대전력밀도 값(4.65 W/m²)이 나타났다(Fig. 2(c)). 촉매를 코팅하지 않은 미생물연료전지보다 열린회로전압과 최대전력밀도 값이 각각 8.2%의 12.1% 상승하였지만 마찬가지로 전력오버슈트 현상이 발생하였다. 하지만 Fig. 2(a)과 2(c)의 분극곡선을 이용한 200 Ω 과 500 Ω 사이의 내부저항은 촉매를 코팅한 미생물연료전지에서는 524 Ω 으로 촉매를 코팅하지 않은 미생물연료전지(624 Ω)보다 감소하였다. 비록 촉매를 코팅한 미생물연료전지가 촉매를 코팅하지 않은 미생물연료전지 보다 높은 수치의 성능을 보였지만 Martin 등³⁾과 Logan 등⁴⁾의 연구결과와 같이 2배 혹은 10배 이상의 성능으로 높아지진 않았다. 이러한 결과는 환원조에 낮은 주입속도(0.2 mL/min)에 의하여 환원조에 전자수용체인 산소의 공급이 원활하지 않아 물질전달손실이 촉매 도포함에도 불구하고 전압손실차이를 메꾸지 못하여 나타난 현상이라 추정한다.

환원전극을 탄소전극에서 스테인리스강 수세미 전극으로 교체하여 안정화 시킨 미생물연료전지의 분극곡선을 그린 결과 전력오버슈트현상이 사라진 사실을 알 수 있었다(Fig. 2(e)). 외부저항을 낮춤에 따라 doubling back 현상 없이 가장 낮은 저항(5 Ω)에서 23.9 A/m²의 최대전류밀도 값을 얻을 수 있었다. 열린회로전압과 최대전력밀도는 각각 0.63 V와 4.17 W/m²으로 백금-탄소 촉매를 코팅한 탄소전극을 사용한 미생물연료전지 보다는 낮은 수치를 보였지만 촉매를 코팅하지 않은 전극을 사용한 미생물연료전지 보다는 높은 값이 생산되었다.

지금까지 미생물연료전지의 전력오버슈트 현상 규명과 원인에 대한 언급은 산화전극에서 발생한 결과 환원전극에서 나타난 현상에 대한 이해는 부족한 실정이다. 환원 전극의 구성에 따라서 전극의 표면적이 증가함에 따라 물질전달손실이 감소하게 되고 미생물연료전지의 성능이 향상된다는 연구 결과가 있지만⁶⁾ 본 연구에서 사용한 스테인리스강 수세미 전극의 비표면적은 0.084 m²/g으로 흑연펠트 탄소전극의 비표면적(0.460 m²/g) 보다 작았다. 스테인리스강 수세미의 비표면적이 흑연펠트 보다 5.5배 가량 낮음에도 전력오버슈트 문제를 해결한 원인으로 아마도 금속전극이 가지고 있는 높은 전도성(7.0×10^6 S/m)으로 환원 전극의 전압손실을 감소시켰을 수 있을 것으로 추정된다.

3.2. 미생물연료전지의 환원전극 전압손실

백금-탄소 촉매를 코팅하지 않은 탄소전극, 백금-탄소 촉매를 코팅한 탄소전극, 그리고 스테인리스강 수세미 전극을 환원전극으로 이용한 미생물연료전지 전압손실의 원인은 산화전위와 환원전위를 비교한 결과 환원전극의 전위손실이 주된 원인인 것으로 파악되었다. 산화전위의 손실은 각각 0.026 V, 0.028 V, 0.028 V였으며, 환원전위의 손실은

0.575 V, 0.622 V, 0.597 V로 환원전위 손실이 산화전위 손실에 비하여 21배 이상 높았다(Fig. 2(b), 2(d), and 2(f)). 환원전극의 활성화 손실, 저항 손실, 물질전달 손실 모두 전위 감소에 기여하였다. 낮은 산화전위 값(-0.48 V 이하)은 산화전극 위에 바이오필름이 잘 형성되어 있는 것으로 알 수 있으나 환원전위의 급격한 손실은 촉매 종류와 유무, 전극 종류, 멤브레인 유무와 종류, 전극 간격, 전해질 종류와 농도, pH, 반응물질의 농도, 운전 조건 등 여러 인자에 의하여 결정되어 정확한 원인을 파악하기 힘들다.⁶⁾ 환원 전위의 손실 원인을 알기 위하여 위의 요소들을 하나씩 분석해보면 앞선 실험결과에서 백금-탄소 촉매를 사용함에도 급격한 환원 전위 손실을 막을 수 없었다. 하지만 촉매를 사용하지 않은 환원전극(0.14 V 환원전위 손실)에 비해 26% 가량의 환원전극의 활성화 전위손실을 줄인 것을 확인하였다. 또한 200 Ω 의 외부저항에서부터 발생하였던 저항 손실과 물질전달 손실이 촉매를 코팅하지 않은 미생물연료전지보다 감소함을 알 수 있었다(Fig. 2(d)). 스테인리스강 수세미 전극 사용으로도 17%의 환원전극 활성화 전위손실을 감소시켰으며 저항 손실과 물질전달 손실 모두 줄일 수 있었다(Fig. 2(f)).

사용된 탄소전극과 나뉘은 멤브레인은 일반적으로 미생물연료전지 운전시 많이 사용했던 재료들로 환원전위만의 급격한 손실을 야기하는 원인이라는 데는 무리가 있지만 어느 정도의 전위 감소가 발생한다.^{2,16)} 전극 간격은 산화전극과 환원 전극이 멤브레인에 맞닿아 있어 매우 가까웠으며 임피던스로 측정된 내부저항(ohmic resistance, R_{ohmic})은 1 Ω 미만으로 낮았다. 나머지 요인들로는 환원조 용액의 pH와 증류수(탈이온수)를 환원 용액 사용에 따른 낮은 전기전도성(conductivity), pH와 환원조에 느린 공급유속(0.2 mL/min)이라 할 수 있다. 환원조 용액의 측정된 pH는 6.0-6.5로 약산성인데, 환원용액의 pH가 낮을수록 미생물연료전지의 성능이 높아진다.^{17,18)} 탈이온수의 전기전도성은 이론상 0 μ S/cm에 가까우나 수 분의 시간을 두고 측정시 20-30 μ S/cm에서 안정화되었다. 이러한 탈이온수를 미생물연료전지의 환원용액으로 사용한 후 1시간 지났을 때 360 μ S/cm의 전기전도성이 나타났으며 시간이 지남에 따라 점차 증가하여 하루 이후부터 1,000-1,300 μ S/cm의 안정된 값이 나와 미생물연료전지의 용액 저항은 낮아지게 되어 전자 이동에 극심한 저해는 받지 않을 것으로 보인다. 이렇게 전기전도성이 증가한 이유는 멤브레인을 통해 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- 와 같은 이온이 확산(diffusion)과 전기화학적 이동(migration)에 의해 산화조에서 환원조로 넘어가서 일어난 현상이라 볼 수 있다.¹⁹⁾ Oh and Logan²⁰⁾은 0.4 M KCl을 사용하여 전기전도성을 증가시키고 내부저항을 42%까지 감소시켰다. 인산염완충액 30 mmol/L를 환원용액으로 사용하여 환원전위를 측정한 결과 환원 전위 곡선의 기울기는 커다란 변화가 없었다(data not shown). 환원조의 공급 유속은 0.2 mL/min로 느림에도 불구하고 환원액 유입수와 유출수의 용존산소(dissolved oxygen, DO)의 농도는 6-7 mg/L로

산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)이 일어날 만큼 충분하였다. 하지만 Fig. 2(b)과 1(d)에서 탄소전극을 환원전극 사용시 물질전달손실 구간에서 전위손실이 크게 일어난 사실을 알 수 있었다. 이러한 실험 결과들로부터 저항 손실과 물질전달 손실이 환원전극 손실에 주된 원인으로 판단되며 특히 물질전달 손실이 전력 오버슈트 현상과 환원전위 손실에 커다란 영향을 미쳤을 것으로 본다.

3.3. 유속 증가에 따른 전력오버슈트 현상 극복 및 환원 전극 전압손실 감소

탄소전극을 사용한 미생물연료전지의 물질전달손실을 줄

이기 위하여 환원용액의 공급유속을 0.2 mL/min에서 1.8 mL/min, 7.0 mL/min, 14.0 mL/min로 점차 증가시켜 성능을 분석한 결과 전력오버슈트 현상이 사라졌으며 최대전력 밀도, 최대전류밀도 값이 각각 2배, 3.5배 증가하였다(Fig. 3(a) and 3(b)). 이러한 미생물연료전지의 성능 증가는 환원전극의 내부저항 줄어듦에 따라 저항손실 구간의 곡선 기울기 감소에 의하여 나타난 현상으로 판단된다. 전체 환원전위 손실은 유속증가에 따라 0.56 V에서 0.49 V로 12% 가량 감소하였고 산화전위와 환원전위 손실 차이도 12.5배에서 5.5배로 내려갔다(Fig. 3(e)). 스테인리스강 수세미를 환원전극으로 사용한 미생물연료전지는 0.2 mL/min의 유

Fig. 3. Power-current density, voltage-current density, and potential-current density curves of MFCs non-catalyzed graphite felt (a), (c), and (e) and stainless steel scrubber (b), (d), and (f) by increasing cathode flow rate.

속에서도 앞선 결과와 함께 전력오버슈트 현상은 발생하지는 않았다(Fig. 3(b)). 유입 유속을 0.2 mL/min에서 14.0 mL/min로 증가시켰을 때 최대전력밀도, 최대전류밀도 값이 각각 2.9배 3.2배 증가하였으며 전체 환원전위 손실은 약 11% 감소하였고 산화전위와 환원전위 손실 차이도 21배에서 9.6배로 줄어들었다(Fig. 3(b), 3(d), and 3(f)). 환원조의 유입유속을 증가시키면서 유출수의 용존산소 농도와 전기전도성 값을 측정한 결과 수치는 크게 변하지 않았다. 하지만 미생물연료전지의 환원용액의 유입 유속 증가로 인하여 보이지 않는 전극과 전해질 계면사이의 에너지 손실과 물질전달 저항이 낮아져 전체적인 성능이 증가하였을 것이라 본다.

3.4. 스테인리스강 수세미의 미생물연료전지 전극으로서의 실용성

미생물연료전지에 탄소전극 2,000 cm³의 부피로 구축하는데 약 1,200,000원이 소요되나 스테인리스강 수세미는 탄소전극에 비해 약 50배 저렴하다.²⁰⁾ 탄소전극에 백금-탄소 촉매를 입히면 초기 구축 비용이 더 많이 발생하게 되지만 촉매를 입히지 않은 스테인리스강 수세미 전극 사용으로도 촉매를 입힌 탄소전극과 비슷한 성능을 보였다. 또한 스테인리스강 수세미전극을 이용한 미생물연료전지를 가축분뇨를 기질로 18개월 이상 운전을 하여도 안정적인 전기 생산을 하였고 전극의 부식이 없었다. 실용화 측면에서 스테인리스강 수세미 사용이 탄소전극 이용보다 경제성 및 전력생산 능력이 우수하며 전력 오버슈트 예방을 할 수 있고 폐수처리능이 뛰어나며 부식성이 없는 장점으로 가축분뇨와 같은 부식을 일으키는 폐수에 적용하기에 유리할 것으로 본다.

4. 결론

1) 기존 문헌에서는 미생물연료전지 산화전극의 문제로 발생된 전력 오버슈트 현상에 대한 원인과 해결방안을 강구하였지만 본 연구에서는 환원전극 전위손실에 의해서도 전력오버슈트 현상이 일어날 수 있음을 발견하였으며 이를 해결할 수 있는 방법을 제시하였다. 탄소전극(graphite felt)을 환원전극으로 이용한 미생물연료전지에서 전력오버슈트가 발생하였으며 탄소전극을 값비싼 백금-탄소 촉매를 입혀도 전력오버슈트 현상은 해결되지 않았으나 전기전도도가 높은 스테인리스강 수세미 전극으로 교체함으로써 전력 오버슈트 현상을 방지하였다.

2) 탄소전극을 환원전극을 사용한 미생물연료전지에서 환원조 유입 유속 증가로 전력오버슈트 현상을 해결할 수 있었으며 환원전위손실의 감소로 인하여 전기화학적 성능(전력밀도, 전류밀도)이 상승한 것을 확인하였다.

3) 스테인리스강 수세미를 미생물연료전지의 전극으로 구축시 탄소전극 보다 약 50배 이상 저렴하며 활성화 손실, 물질전달 손실을 감소시킴에 따라 전기화학적 성능이 우수하

여 경제성 및 전력생산 측면에서 미생물연료전지의 실용화에 유리할 것으로 본다.

Acknowledgement

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업(세부과제명: 유기물 부하에 저항이 있는 중첩형 미생물연료전지 시스템 구축, 세부과제번호: PJ010824012017)의 지원에 의해 이루어진 것입니다.

KSEE

References

1. Chang, I. S., Moon, H., Bretschger, O., Jang, J. K., Park, H. I., Nealson, K. H. and Kim, B. H., "Electrochemically active bacteria (EAB) and mediator-less microbial fuel cells," *J. Microbiol. Biotechnol.*, **16**(2), 163~177(2006).
2. Liu, H. and Logan, B. E., "Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(14), 4040~4046(2004).
3. Martin, E., Tartakovsky, B. and Savadogo, O., "Cathode materials evaluation in microbial fuel cells: a comparison of carbon, Mn₂O₃, Fe₂O₃ and platinum materials," *Electrochim. Acta*, **58**, 58~66(2011).
4. Logan, B. E., Murano, C., Scott, K., Gray, N. D. and Head, I. M., "Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell," *Water Res.*, **39**(5), 942~952(2005).
5. Liu, X.-W., Li, W.-W. and Yu, H.-Q., "Cathodic catalysts in bioelectrochemical systems for energy recovery from wastewater," *Chem. Soc. Rev.*, **43**(22), 7718~7745(2014).
6. Rismani-Yazdi, H., Carver, S. M., and Christy, A. D., Tuovinen O. H., "Cathodic limitations in microbial fuel cells: an overview," *J. Power Sources*, **180**(2), 683~694(2008).
7. Dumas, C., Mollica, A., Féron, D., Basséguy, R., Etcheverry, L. and Bergel, A., "Marine microbial fuel cell: use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials," *Electrochim. Acta*, **53**(2), 468~473(2007).
8. Song, Y.-C., Woo, J.-H. and Yoo, K.-S., "Materials for microbial fuel cell: electrodes, separator and current collector," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **31**(9), 693~704(2009).
9. An, J., Kim, T. and Chang, I. S., "Concurrent Control of Power Overshoot and Voltage Reversal with Series Connection of Parallel Connected Microbial Fuel Cells," *Energy Technol.*, **4**(6), 729~736(2016).
10. Nien, P.-C., Lee, C.-Y., Ho, K.-C., Adav, S. S., Liu, L., Wang, A., Ren, N. and Lee, D.-J., "Power overshoot in two-chambered microbial fuel cell (MFC)," *Bioresour. Technol.*, **102**(7), 4742~4746(2011).
11. Watson, V. J. and Logan, B. E., "Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells," *Electrochem. Commun.*, **13**(1), 54~56(2011).

12. Peng, X., Yu, H., Yu, H. and Wang, X., "Lack of anodic capacitance causes power overshoot in microbial fuel cells," *Bioresour. Technol.*, **138**, 353~358(2013).
13. Winfield, J., Ieropoulos, I., Greenman, J. and Dennis, J., "The overshoot phenomenon as a function of internal resistance in microbial fuel cells," *Bioelectrochem.*, **81**(1), 22~27(2011).
14. Zhu, X., Tokash, J. C., Hong, Y. and Logan, B. E., "Controlling the occurrence of power overshoot by adapting microbial fuel cells to high anode potentials," *Bioelectrochem.*, **90**, 30~35(2013).
15. Hong, Y., Call, D. F., Werner, C. M. and Logan, B. E., "Adaptation to high current using low external resistances eliminates power overshoot in microbial fuel cells," *Biosens. Bioelectron.*, **28**(1), 71~76(2011).
16. Li, J., Li, H., Fu, Q., Liao, Q., Zhu, X., Kobayashi, H. Ye, and D., "Voltage reversal causes bioanode corrosion in microbial fuel cell stacks," *Int. J. Hydro. Energy*, 2017.
17. He, Z., Huang, Y., Manohar, A. K. and Mansfeld, F., "Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell," *Bioelectrochem.*, **74**(1), 78~82(2008).
18. Erable, B., Etcheverry, L. and Bergel, A., "Increased power from a two-chamber microbial fuel cell with a low-pH air-cathode compartment," *Electrochem. Commun.*, **11**(3), 619~622(2009).
19. Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. and Buisman, C. J., "Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(17), 5206~5211 (2006).
20. Oh, S. E. and Logan, B. E., "Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **70**(2), 162~169(2006).
21. Jang J. K., Kim K. M., Byun S., Ryou Y. S., Chang I. S., Kang Y. K. and Kim, Y. H., "Current generation from microbial fuel cell using stainless steel wire as anode electrode," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **36**(11), 753~757(2014).