

효소연료전지의 Anode 제조조건이 성능에 미치는 영향

이세훈 · 황병찬 · 이혜리 · 김영숙* · 추천호* · 나일채** · 박권필†

순천대학교 화학공학과
 57940 전남 순천시 매곡동 315

*(주)ETIS, 10122 경기도 김포시 고촌읍 풍곡리 431-1

**CNL Energy, 57940 전남 순천시 매곡동 315
 (2015년 1월 31일 접수, 2015년 3월 3일 채택)

Effect of Fabrication Method of Anode on Performance in Enzyme Fuel Cells

Se-Hoon Lee, Byung-Chan Hwang, Hye-Ri Lee, Young-Sook Kim*, Cheun-Ho Chu*, Il-Chai Na** and Kwon-Pil Park†

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Jeonnam-do, 57940, Korea

*ETIS Co, Pungdok-ri, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-do, 10122, Korea

**CNL Energy Co, 315 Maegok, Suncheon, Jeonnam 57940, Korea

(Received 31 January 2015; accepted 3 March 2015)

요 약

Anode는 효소를 이용한 효소전극과 cathode는 PEMFC용 전극을 이용해 효소연료전지를 구동하였다. 효소 anode는 graphite 분말과 효소로서 글루코스 산화제, 전자매개체로 ferrocene을 혼합해 압축해서 만들고 Nafion 이오노머로 코팅하였다. Anode 제조조건을 변화시키며 성능을 측정해 효소 anode 제조 최적조건을 찾았다. 효소 anode 압축 시 최적 압력은 8.89 MPa이고, 효소 anode의 graphite 성분비가 60%일 때 최고의 출력밀도를 나타냈다. Anode 기질 용액의 최적 glucose 농도는 1.7mol/l이었다. 효소 anode는 Nafion 용액에 1초, 2회 침지에 의해 안정화되었다.

Abstract – Enzyme fuel cells were operated with cells composed of enzyme anode and PEMFC cathode. Enzyme anodes was fabricated by compression of a mixture of graphite particle, glucose oxidase(Gox) as a enzyme and ferrocene as a redox mediator, and then coated with Nafion ionomer solution. Performances of enzyme unit cell were measured with variation of anode manufacture factors, to find optimum condition of enzyme anode. Optimum pressure was 8.89MPa for enzyme anode pressing process. Highest power density was obtained at 60% graphite composition in enzyme anode. Optimum glucose concentration was 1.7 mol/l in anode substrate solution. The enzyme anode was stabilized by two times of deeping in Nafion solution for 1 sec.

Key words: Enzyme fuel cells, Performance, Pressing Anode, Fabrication method, Glucose oxidase, Stability

1. 서 론

생물연료전지(Biological fuel cell)는 금속 촉매 대신 효소나 미생물을 촉매로 사용하여 화학에너지를 전기에너지로 전환하는 저온 연료전지다. 이 중 효소연료전지(Enzyme fuel cell)는 촉매로 효소를 사용하여 연료를 선택적으로 산화하고 산화제를 환원하는 것으로 구성된다. 촉매효소를 anode와 cathode에 고정하는 것이 가능할 경우에는 촉매 특성상 연료의 케이싱과 막이 불필요해져서 연료전지의 소형화가 가능하다[1-5]. 따라서 원격 휴대용 전자장치,

Biosensor, 다양한 이식용 의료 장치 등에 적용될 수 있다. 최근에 효소와 전극사이에 전자 전달을 개선하여 인체 자체의 연료인 glucose(포도당)를 소비하고 산소를 환원시켜 의료장치에 동력을 제공할 수 있는 이식 가능한 효소연료전지 관심이 증가하고 있지만 아직은 초기 단계로 장치의 동력생산을 증가시키고 안정성을 향상시키는 것이 해결해야할 가장 큰 과제이다. 효소연료전지의 성능과 안정성을 향상시킨 연구들을 보면, Yuhashi 등[6]은 단백질이 변형된 pyrroloquinoline quinone(PQQ) glucose dehydrogenase 돌연변이체를 사용하여 온도 안정성을 증가시키고 전지의 수명을 6배 이상 연장시켰다. 가장 일반적으로 사용된 촉매는 anode에는 glucose oxidase 또는 glucose dehydrogenase이며 cathode에는 laccase나 bilirubin이 일반적이지만 Jenkins등[7]은 anode에 aldose dehydrogenase를 사용하여 성능과 안정성을 향상시키기도 했다. 다양한 효소와 더불어 산화환원 효소와 전극 지지체 사이의 전기적 접촉을 증가시키

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기 위해 오스몐을 비롯한 다양한 전자 매개체(electron mediator)가 보고되었다[1,8,9]. 화학적으로 무해한 2-methyl-1,4-naphthoquinone (Vitamin K3)-based 고분자를 매개체로 이용하여 인체 이식용으로서의 가능성을 높였으며 glucose dehydrogenase 외에도 다양한 NAD⁺-의존 효소의 사용을 가능하게 하였다.

다양한 적용을 위해 효소는 효소자체 또는 redox 매개체와 함께 고정되었으며 그 방법에는 물리적 흡착, entrapment, 가교화(crosslinking) 등이 이용된다[5]. 효소 고정을 위해 한 가지 이상의 방법이 이용되며 Kim 등[10]은 흡착, 침전, 가교화의 연속과정을 통해 효소의 안정성을 향상시켜 출력 밀도를 높이고 수명을 연장시켰다. 최근에는 graphite particle, enzyme, redox mediator를 기계적인 압착에 의해 쉽고 빠르게 전극을 만들 수 있는 방법이 소개되었다[11,12]. 전형적인 효소 전극은 전도성 표면의 기능에 초점을 두는 반면, 기계적 압착 방법은 graphite particle, enzyme, redox mediator 자체가 단지 압착을 통해 효소전극을 구성하므로 각 요소들 사이에 화학적 결합이 형성되지 않으며 화학적 접촉에 따른 물질의 변형도 발생하지 않는다. 또한 수용성 전해질에 불용성인 매개체의 사용도 가능해 졌다.

본 연구에서는 글루코스 산화효소(GOx), graphite, 매개체를 압착해서 만든 anode에 PEMFC 용 cathode와 전해질 막을 사용해 단위전지를 구성하고 I-V 성능을 측정했다. 효소 anode 제조 조건 따라 달라지는 I-V 성능을 측정함으로써 최적의 효소 anode 제조 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

2-1. 전극 제조

Anode 효소 전극 제조는 다음과 같다. Graphite(Aldrich), 글루코스 산화효소(Glucose Oxidase(GOx), Sigma), Ferrocene(98%, Aldrich), 글리세린(Crown Guaranteed Reagents), 중류수를 혼합해 균일한 상태가 되게 하였다. 몰드에 이 혼합물을 넣고 상온에서 프레스ing으로 성형하였다. 상온에서 건조한 후에 Nafion solution(5 wt%, Aldrich)에 침지(dipping)하고 건조해서 Nafion 이오노머로 표면을 코팅하였다. lead 선은 구리선을 몰드에서 프레스ing할 때 혼합물 중간에 삽입해 연결하였다.

Cathode는 PEMFC cathode와 같은 형태로 제작하였다. 백금이 카본 블랙에 40 wt% 담지된 Pt/C(Alfa Aesar, 42204) 촉매를 사용하였다. Pt/C 촉매 : 물 : 이소프로필알코올 : Nafion 이오노머 용액을 1 : 3 : 6.5 : 8의 중량비로 혼합하여 균일한 상태가 될 때까지 교반하여 촉매 용액을 제조하였다. 전사 필름으로 폴리이미드 필름을, 전해질 막으로 Nafion 211을 사용하였다. 두께가 50 μm 가 되도록 블레이드(blade) 높이를 조절하고, 제조된 촉매 용액을 0.4 mg/cm^2 의 Pt가 로딩되도록 전사 필름 상에 코팅하였다. 전해질 막 양쪽에 촉매층이 형성된 전사 필름을 각각 위치시킨 후, 100 °C의 온도 150 kgf/cm^2 의 압력으로 3분 동안 열간 압착(hot-pressing)하였으며, 이후 전사 필름을 조심스럽게 분리시켜 닥터 블레이드 및 열간 압착에 의해 형성된 막-cathode 접합체를 제조하였다.

2-2. 측정 및 분석

효소 anode와 막-cathode 접합체를 Fig. 1과 같은 cell에 설치해 성능을 측정했다. 막-cathode 접합체를 가스켓과 함께 플랜지 사이

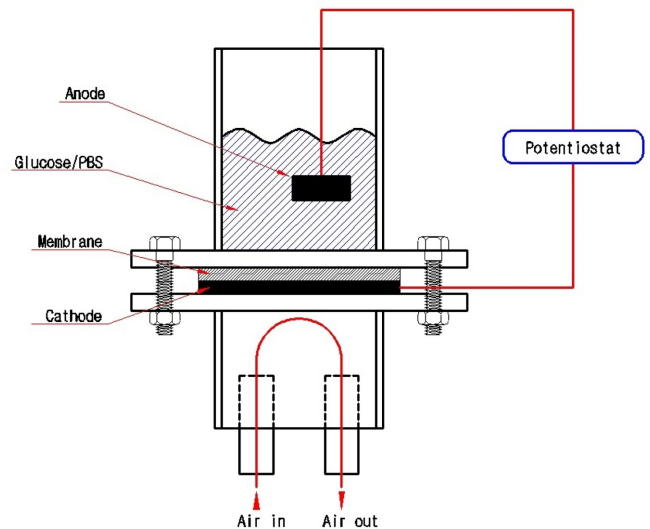


Fig. 1. Schematic diagram of enzyme fuel cell.

에 넣고 고정해 용액이 새지 않게 하였다. Anode는 막 바로 위에 위치시키고 glucose(99.5%, Sigma)와 버퍼용액(PBS, BioWhittaker)을 cell에 투입하였다. Cathode에 산소를 200 ml/min 속도로 유입하면서 상온에서 potentiostat (Solartron)으로 I-V성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Anode 제조 조건에 따른 성능

Anode 구성 성분으로 graphite와 GOx, Ferrocene을 180 : 20 : 200 비로 혼합해 몰드에 넣고 프레스ing 압력을 변화시키면서 anode를 제조하고 성능을 측정한 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

8.89 MPa에서 최고 성능 1,647 mW/m^2 을 보이고 있다. 2.54 MPa과 같은 낮은 압력으로 제조한 anode는 그래파이트 입자간의 거리가 멀어 접촉저항이 커져(I-V 곡선에서 기울기가 제일 큼), 성능이 감소한 것으로 판단된다. 그리고 15.24 MPa과 같은 높은 압력으로 제조한 anode는 기공이 작아 글루코스 용액이 anode 내부까지 전달되는 물질전달 저항이 커 성능이 감소한 것으로 보인다. 이와 같은 현상은

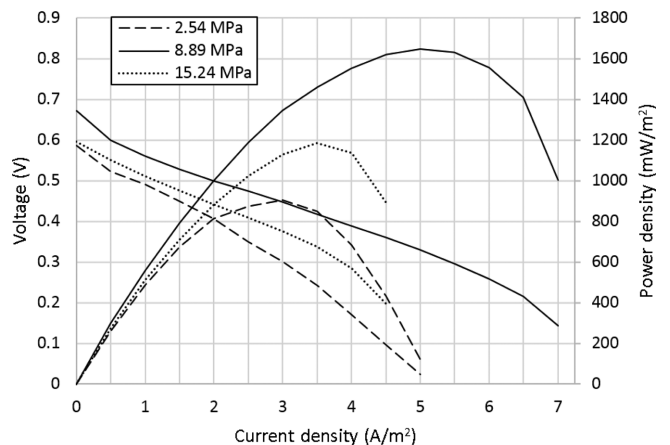


Fig. 2. Effect of pressing pressure on the performance of enzyme fuel cell.

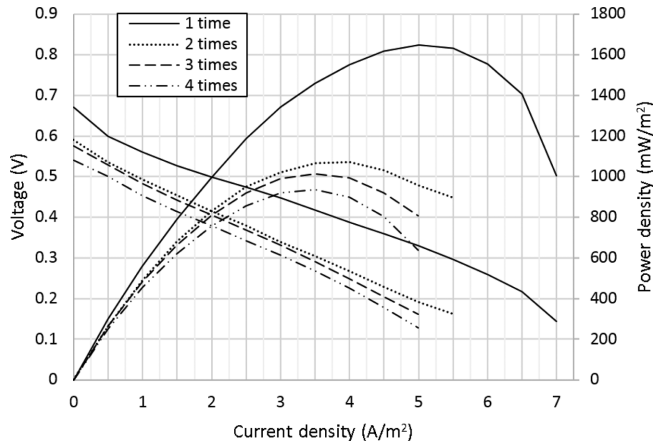


Fig. 3. Performance of enzyme fuel cell as a function of Nafion coating times.

I-V 곡선의 고전류 영역에서 전압이 급감하는 것으로 알 수 있다.

프레싱하여 성형한 anode가 기질 용액 중에서 풀어지지 않게 Cosnier 등[11]은 실리콘 접착제 등을 anode 표면에 사용했는데 본 연구에서는 Nafion 이오노머 용액을 이용했다. Nafion 용액에 anode를 넣었다 빼서 건조시킴으로써 Nafion 이오노머가 표면을 코팅해, 접착제 역할을 하면서 H^+ 이온을 전달하는 역할도 한다. Nafion 코팅 횟수에 따라 성능이 어떻게 변하는지 측정한 결과를 Fig. 3에 나타냈다.

1회 코팅하였을 때 성능이 $1,647 \text{ mW/m}^2$ 이었으나 코팅 횟수가 증가하면서 성능도 감소해 4회 코팅했을 때는 935 mW/m^2 까지 감소하였다. Nafion 이오노머의 두께가 두꺼워지면서 anode 용액이 anode 내부까지 침투하는데 저항이 커져 OCV가 감소하고 접촉 저항이 커짐으로써 전체적인 성능이 감소하는 것으로 보인다.

최적 그래파이트 함량을 결정하기 위해 graphite : (enzyme + ferrocene) 비를 변화시키면서 성능을 측정하였다. GOx와 redox mediator 비는 1 : 10 고정시켜 GOx와 redox mediator비에 의한 영향은 받지 않게 하였다.

그래파이트가 60%일 때 최고의 성능 823 mW/m^2 을 나타냈다. 그래파이트가 35%이면 525 mW/m^2 로, 9.0MPa의 압력으로 프레싱했을 때 그래파이트 양이 작아 접촉 저항이 커져 성능이 떨어진 것

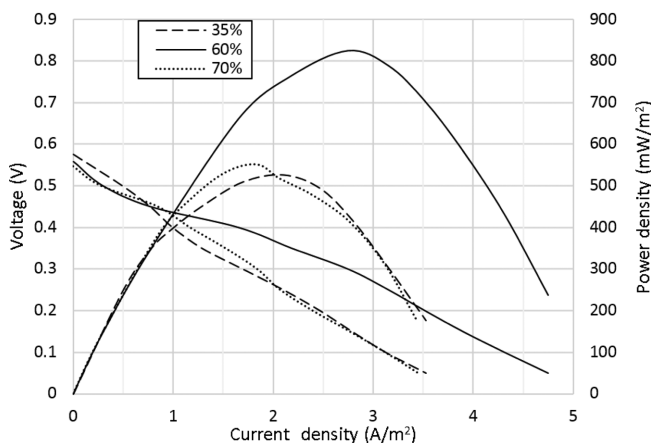


Fig. 4. Effect of graphite content on the performance of enzyme fuel cell.

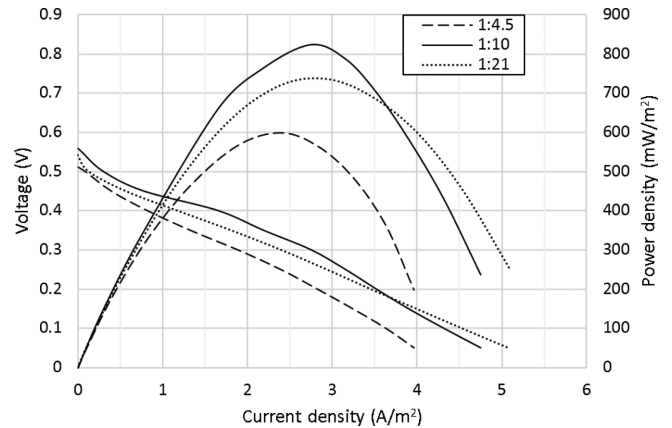


Fig. 5. Performance of enzyme fuel cell as a function of ratio of GOx : ferrocene.

으로 판단된다. 그리고 그래파이트가 70%일 때는 GOx와 redox mediator 양이 부족해 글루코스를 산화해 전자와 수소 이온을 발생시키는 능력이 약해 성능이 550 mW/m^2 까지 감소하였다.

최적의 GOx와 redox mediator 비를 결정하기 GOx와 redox mediator 비를 변화시키면서 성능을 측정하였다. 그래파이트와 GOx+redox mediator 비는 180 : 220으로 고정시켜 그래파이트와 GOx+redox mediator 비에 의한 영향은 받지 않게 하였다.

GOx와 redox mediator 비가 GOx : redox mediator=1 : 10 일 때 가장 높은 성능인 823 mW/m^2 을 나타냈다. GOx : redox mediator=1 : 21 일 때는 735 mW/m^2 로 GOx에 비해 redox mediator 양이 너무 많아 glucose 산화 반응 속도가 감소해 성능이 떨어진 것으로 판단된다. 그리고 GOx : redox mediator=1 : 4.5일 때는 GOx에 비해 redox mediator 양이 부족해 598 mW/m^2 까지 감소함을 확인하였다.

3-2. Anode 기질 용액의 농도에 따른 성능

글루코스의 농도를 변화시키면서 성능 측정한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 글루코스 농도가 증가할수록 성능이 높아지는 것이 아니라 1.7 mol/l에서 최고의 값을 나타내고 이후 감소하는 추세를 보이고 있다. 지난 연구논문에서도 글루코스 농도가 1.7 mol/l까지 증가할수록 OCV가 증가하다가 이후 감소하였다[15]. 글루코스 농도가

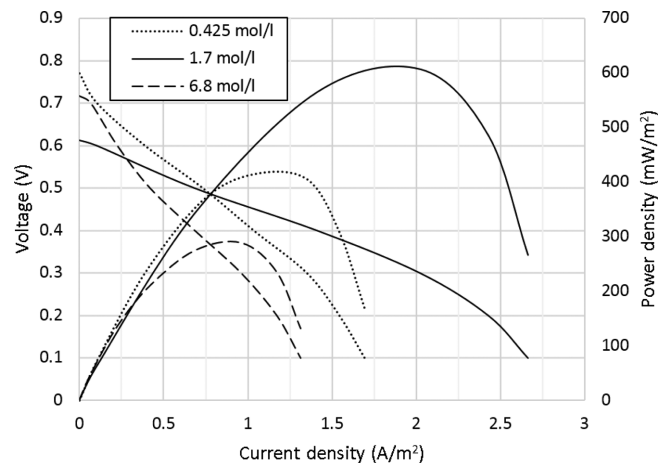


Fig. 6. Effect of glucose concentration on the performance of enzyme fuel cell.

너무 높아지면 점도가 높아져 anode 내부로 글루코스가 이동하는 물질전달 저항이 커져 성능이 감소하는 것으로 판단된다.

3-3. Anode의 안정성

효소연료전지 셀에 일정 부하를 가한 상태에서 전압 변화를 측정해 안정성을 검토하였다. Anode의 Nafion 용액 코팅이 안정성에 많은 영향을 줌으로 코팅 횟수에 따른 전압 변화를 Fig. 7에 비교하였다. Nafion 용액에 anode를 넣었다 빼는 침지 시간은 1초로 하였다. 1회 코팅한 anode의 안정성이 2, 3회 코팅한 anode보다 낮음을 보이고 있다. 2, 3회 코팅한 anode는 초기 2시간은 전압이 감소하다 이후 안정됨을 보이고 있는데 이와 같은 현상은 OCV 변화로 안정성을 측정한 논문[15]에서도 나타났었다. 초기 OCV 감소는 anode의 효소 영향보다는 cathode의 촉매 영향이었는데, 성능 안정성도 마찬가지로 cathode 촉매 오염에 따른 현상이라고 본다.

코팅 횟수를 2회로 고정하고 침지 시간을 1초와 30초로 했을 때 안정성을 Fig. 8에 비교하였다. 두 anode 모두 초기 2시간은 전압이 감소하다 이후 안정됨을 보여 안정성의 차이는 없다. 그러나 침지 시간이 길어지면 전체적으로 성능이 감소하므로 안정성과 성능을 모두 고려했을 때 침지 시간 1초, 침지 횟수 2회가 최적 조건이라고 할 수 있다.

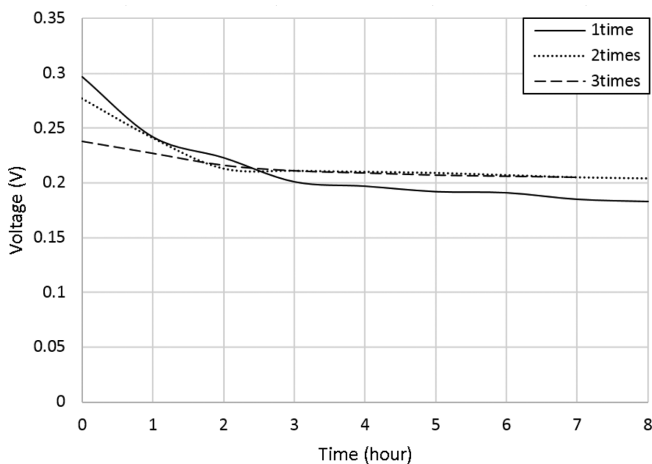


Fig. 7. Stability of enzyme fuel cell as a function of Nafion coating number of times.

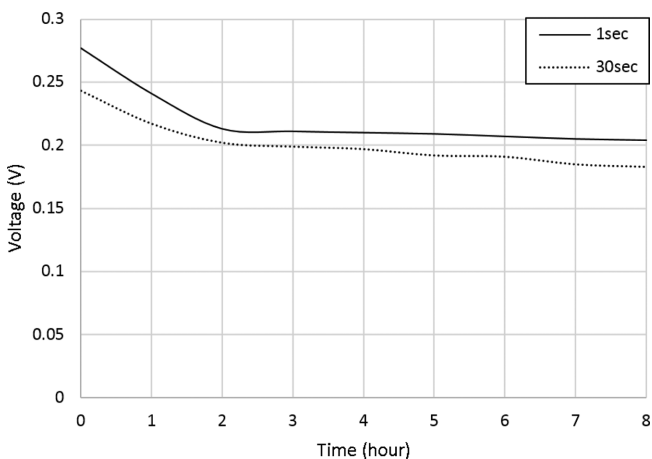


Fig. 8. Stability of enzyme fuel cell as a function of Nafion deeping time.

4. 결 론

효소(GOx)와 그래파이트를 압착해서 만든 anode에 PEMFC용 cathode와 전해질 막을 사용해 단위전지를 구성한 효소연료전지의 성능에 대해 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

(1) Anode 구성 성분으로 그래파이트와 GOx(glucose oxidase), ferrocene를 혼합해 몰드에 넣고 프레싱할 때 최적 압력은 8.89 MPa 이었다.

(2) Anode 표면을 Nafion 코팅하여 anode가 글루코스 용액에서 용해되는 것을 방지하였는데, 1회 코팅의 성능이 $1,647 \text{ mW/m}^2$ 였으나 코팅횟수가 증가하면서 성능이 감소해 4회 코팅했을 때는 935 mW/m^2 까지 감소하였다.

(3) Anode에서 그래파이트가 60% 조성일 때 최고의 성능을 나타냈고, 최적의 효소 : 매개체 비는 1:10이었다.

(4) 효소연료전지 최고 성능을 위한 최적의 anode 제조조건은 효소:매개체를 1:10 비로하고 그래파이트 60% 조성으로 혼합하여 8.89 Mpa 압력으로 프레싱하여 Nafion 이오노머로 1회 코팅하는 것이다.

(5) Anode 기질 용액의 최적 글루코스 농도는 1.7 mol/l 이었다.

(6) Anode는 Nafion 용액에 침지 시간 1초, 침지 횟수 2회 반복하면 안정되었다.

References

- Heller, A., "Miniature Biofuel Cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, **6**, 209-216(2004).
- Mano, N., Mao, F. and Heller, A., "Characteristics of a Miniature Compartment-less Glucose- O_2 Biofuel Cell and Its Operation in a Living Plant," *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 6588-6594(2003).
- Mano, N., Mao, F. and Heller, A., "A Miniature Biofuel Cell Operating in a Physiological Buffer," *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 12962-12963(2002).
- Mano, N., Mao, F., Shin, W., Chen, T. and Heller, A., "A Miniature Biofuel Cell Operating at 0.78V," *Chemical Communications*, 518-519(2003).
- Leech, D., Kavanagh, P. and Schuhmann, W., "Enzymatic Fuel Cells: Recent Progress," *Electrochimica Acta*, **84**, 223-234(2012).
- Yuhashi, N., Tomiyama, M., Okuda, J., Igarashi, S., Ikebukuro, K. and Sode, K., "Glucose of a Novel Glucose Enzyme Fuel Cell System Employing Protein Engineered PQQ Glucose Dehydrogenase," *Biosensors and Bioelectronics*, **20**, 2145-2150(2005).
- Jenkins, P., Tuurla, S., Vaari, A., Valkiainen, M., Smolander, M. and Leech, D., "A Mediated Glucose/oxygen Enzymatic Fuel Cell Based on Printed Carbon Inks Containing Aldose Dehydrogenase and Laccase as Anode and Cathode," *Enzyme and Microbial Technology*, **50**, 181-187(2012).
- Tsujimura, S., Kano, K. and Ikeda, T., "Glucose/ O_2 Biofuel Cell Operating at Physiological Conditions," *Electrochemistry*, **70**, 940(2002).
- Sato, F., Togo, M., Islam, M. K., Matsue, T., Kosuge, J., Fukasaku, N., Kurosawa, S. and Nishizawa, M., "Enzyme-based Glucose Fuel Cell Using Vitamin K3-immobilized Polymer as an Electron

- Mediator," *Electrochemistry Communication*, **7**, 643-647(2005).
10. Kim, H., Lee, I., Kwon, Y., Kim, B., Ha, S., Lee, J.-H., Kim, J., "Immobilization of Glucose Oxidase Into Polyaniline Nanofiber Matrix for Biofuel Cell Applications," *Biosensors and Bioelectronics*, **26**, 3908-3913(2011).
 11. Cosnier, S., Shan, D., Ding, S. N., "An Easy Compartment-less Biofuel Cell Construction Based on the Physical co-inclusion of Enzyme and Mediator Redox Within Pressed Graphite Discs," *Electrochemistry Communications*, **12**, 266-269(2010).
 12. Zebda, A., Gondran, C., Cinquin, P. and Consier, S., "Glucose Bio-fuel Cell Construction Based on Enzyme, Graphite Particle and Redox Mediator Compression," *Sensors and Actuators B*, **173**, 760-764(2012).
 13. Song, J., Woo, M., Kim, K., Kim, S., Ahn, B., Lim, T. and Park, K. P., "Decrease of PEMFC Performance by Ion Contamination," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 187-190(2012).
 14. Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 487-491(2011).
 15. Kim, Y. S., Lee, S. H., Chu, C. H., Na, I. C., Lee, H. and Park, K. P., "Effect of Fabrication Method of Anode on OCV in Enzyme Fuel Cells," *Korean Chem. Eng. Res.* in Print.