

저생 미생물 연료전지(BMFC)의 구동조건에 따른 성능 변화

오소형 · 곽하원 · 이예진 · 김영숙* · 추천호* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
 57922 전남 순천시 매곡동 315
 *㈜ETIS

10122 황색로45번길 97

(2018년 12월 26일 접수, 2019년 2월 28일 수정본 접수, 2019년 3월 18일 채택)

Variation of Performance with Operation Condition of Benthic Microbial Fuel Cells

So-Hyeong Oh, Ha-Won Kwag, Ye-Jin Lee, Young-Sook Kim*, Cheun-Ho Chu* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea

*ETIS Co, 97, Hwangsaek-ro 45beon-gil, Gochon-eup, Gimpo-si, Gyeonggi-do, 10122, Korea

(Received 26 December 2018; Received in revised form 28 February 2019; accepted 18 March 2019)

요 약

저생 미생물 연료전지(BMFC)는 바다나 호수의 뼕 속에서 저생미생물이 유기물을 분해하면서 발생시키는 전기를 이용한 연료전지이다. 본 연구에서는 BMFC 전극으로 카본 소재를 발수 처리한 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 가스확산층(GDL)을 사용해서 성능이 높게 나오는 구동조건을 찾고자 하였다. 높은 저항 값을 갖는 외부저항을 사용했을 때 성능이 높았으며 바닷물에서 리드선의 부식에 의한 전극과 접촉저항 증가를 피해야 성능을 유지할 수 있었다. 기포 발생기를 사용해 최고출력밀도를 2배 이상 높일 수 있었고 최적 구동 온도는 40 °C였다.

Abstract – A benthic microbial fuel cells(BMFC) is fuel cell using electricity produced by decomposing organic matter in a sea or a lake. In this study, we used a gas diffusion layer (GDL) of a polymer electrolyte fuel cell (PEMFC) as a BMFC electrode to find out the operation conditions with high performance. The performance of BMFC was increased as resistance of external resistor increased. It was possible to maintain the performance by avoiding the increase of the contact resistance with the electrode due to corrosion of the lead wire in seawater. The bubble generator was able to increase the maximum power density by more than 2 times and the optimum operating temperature was 40 °C.

Key words: BMFC, Performance, Operation condition, GDL, Electrode

1. 서 론

지속 가능한 자원으로서 중요성이 더해가는 수자원의 오염은 전 세계적으로 심각한 문제로 부각되고 있다[1]. 수중의 침전물은 오염물의 흡수원(sink)이자 잠재적으로 장기간에 걸쳐 오염물을 배출하는 배출원(source)이 된다. 따라서 수중 퇴적물의 정화는 수질 환경개선의 핵심적인 연결 고리라고 할 수 있다.

수중 퇴적물 처리 방법으로 물리화학적 방법은 준설(dredging), 오존화(ozonation) 및 전기 화학적 분해법 등이 있는데 고비용과 고 에너지 소비 때문에 광범위하게 적용하기 어려운 점이 문제이다

[2,3]. 물리화학적 방법에 비하여, 미생물의 대사 활동에 기초한 생물학적 정화방법이 저비용 및 높은 효율성 때문에 많이 연구 개발되고 있고[4,5], 생물학적 정화 방법 중 하나로서 수중의 퇴적물을 이용하는 BMFC(Benthic Microbial Fuel Cell)가 최근에 많은 관심을 끌고 있다.

BMFC는 미생물 연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC)의 일종이다. MFC의 연료원인 anode가 수중의 퇴적물인 것이 BMFC라고 할 수 있다. MFC는 고분자전해질 연료전지(PEMFC)와 모두 동일한데, 다른 점 하나는 anode에 수소를 공급하는 대신 미생물과 유기물을 공급하여 전기를 발생하는 에너지 변환장치이다. MFC는 미생물이 유기물을 분해하면서 전자와 프로톤을 생성해 PEMFC의 백금 촉매 역할을 하는 것이다. 미생물이 유기물을 산화시킬 때 발생하는 전자는 미생물 세포막에 존재하는 일련의 전자전달계를 경유하면서 ATP 형태의 에너지를 생산하게 되고, 전자전달계를 빠져 나온 전자는 최종전자수용체(terminal electron acceptor, TEA)를

†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.

환원시키면서 대사 작용이 완성된다[5]. 일부 미생물은 전자를 체 외에 존재하는 금속산화물 같은 최종전자수용체로 이동시킬 수 있다. 이런 미생물은 전자방출균(exoelectrogen)이라하며, 이 미생물이 MFC에서 촉매로 사용된다. 이 과정에서 MFC는 오폐수 등의 유기물을 분해하면서 폐수처리도 하는 친환경 공정이라고 할 수 있다.

BMFC의 anode 재질로 graphite[6], stainless steel[7], Carbon cloth[8], modify carbon[9] 등이 연구되었다. 성능을 향상시키기 위해 백금 담지 cathode 전극[10], fouling을 방지하기 위한 bio film cathode[11,12] 등이 많이 연구되었다. 본 연구에서는 anode와 cathode에 PEMFC의 기체확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)을 사용해 BMFC를 구동하여 그 성능을 비교하고자 하였다. PEMFC의 GDL은 카본 파이버에 소수성인 PTFE를 처리한 GDBL(Gas Diffusion Backing Layer)층과 카본 블랙에 바인더로 구성된 MPL(Micro Porous Layer) 층으로 구성되어 있다[13]. PEMFC GDL은 연료인 수소와 공기 그리고 부산물은 수분의 물질전달이 잘 되게 기공 분포와 소수성이 설계되어 있어서[14], BMFC의 전극으로 적합한 것으로 판단되어 본 연구에서 GDL을 전극으로 사용했다. BMFC는 50 mW/m^2 이하의 낮은 출력 밀도가 문제여서 본 연구에서는 구동 조건을 변화시키며 BMFC의 성능을 향상시키는 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

Anode와 cathode 전극은 모두 PEMFC GDL (JNT-20-A1, JNTG, Korea)를 사용했다. 전극은 두께 $270 \mu\text{m}$ (at 25 kPa)이고 GDBL에서 PTFE 함량 10%, 전기저항 $20 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ 이하였다. 펄(sediment) 시료는 순천만 해변과 순천시 별량면 학산리에서 채취하여 냉장상태로 운반하고 냉장보관하면서 실험을 진행하였다. 시료는 체에 걸러서 흙을 제외한 고형 물질은 걸러내고 실험했다. 반응기의 밑바닥에 anode 전극을 깔고 sediment 시료는 반응기의 6 cm 높이까지 채웠고, 펄 위에 거즈를 깔고 물을 추가해 반응기 바닥에서 수면까지 총 높이는 9 cm였다(Fig. 1). Cathode 전극을 수면 위에 놓고 그 위에 버블러를 위치시킨 후 air pump를 이용하여 충분한 양의 공기를 공급하였다. 색저항을 이용하여 시간별로 저항의 변화에 따른 전압을 측정하여 전류와 출력밀도를 계산하였다. 유기물 처리 농도를 측정하기 위해 anode 전극과 접하고 있는 시료를 채취하여 60°C dry oven에서 건

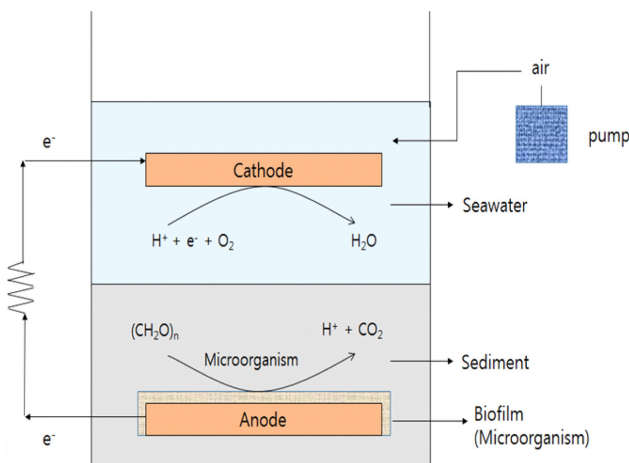


Fig. 1. Schematic diagram of BMFC apparatus.

조한 후 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC) 농도를 TOC 분석기(Shimadzu, TOC-L)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 외부 저항 및 리드선 영향

시간 경과에 따른 BMFC의 변화를 측정하기 위해 어느 시점에서 성능 측정 후 두 전극에 저항을 연결한 상태 즉 일정 부하 상태로 둔다. 이 때 외부회로에 연결된 저항의 크기에 따라 성능 변화의 차이가 있다. 연구자에 따라 10Ω [15], 100Ω [16], $1,000 \Omega$ [17] 등 다른 외부 저항(external resistor)을 사용하였는데, 본 연구에서는 외부 저항을 변화시키면서 성능을 측정해 외부저항 변화 영향을 파악하고자 한 것이다. Fig. 2에 10Ω 에서 $6,800 \Omega$ 까지 변화를 주면서 24시간마다 I-V 성능과 I-P 곡선을 작성하였다. 저항이 증가하면서 성능과 출력이 증가하였다. OCV가 0.4 V 에서 0.64 V 로 증가하였고, 최고출력 밀도도 15 mW/m^2 에서 55 mW/m^2 로 3배 이상 증가했다. 이와 같은 현상은 저항이 커 결과적으로 전류가 작으면 그만큼 유기물 소모와 미생물 증식이 작았기 때문이라고 본다.

실험 초기에 전극을 연결하는 리드선(lead wire)으로 구리선을 사용했을 때 성능이 상승하는 경향을 보였으나 10일 이후 구리 리드선이 부식되는 것이 보이면서 성능 감소가 급속히 발생했다. 바닷물과 갯벌의 이온들에 의해 구리 부식이 발생하면서 전극과 리드선의 접촉 저항이 커지고 성능 감소가 발생한 것이라고 보고 구리

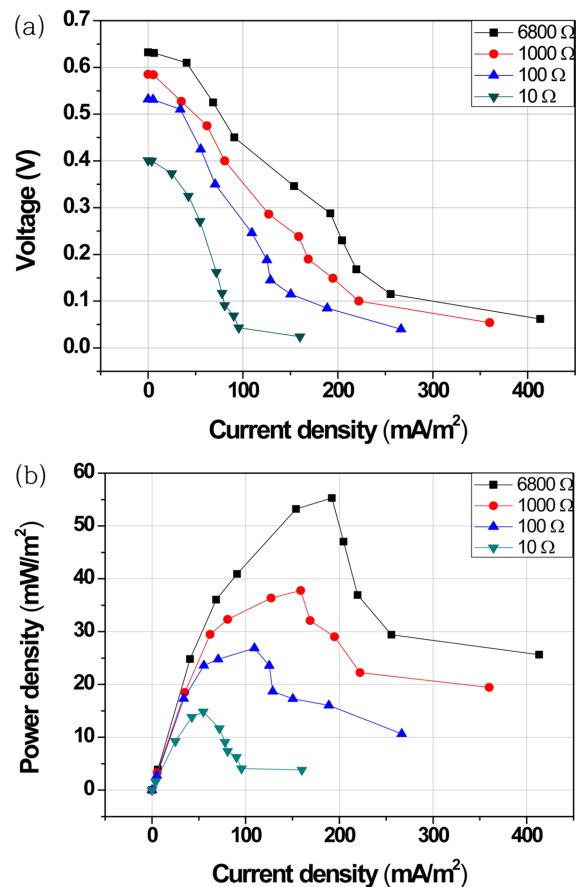


Fig. 2. Effect of external resistor on (a) I-V performance (b) I-P performance.

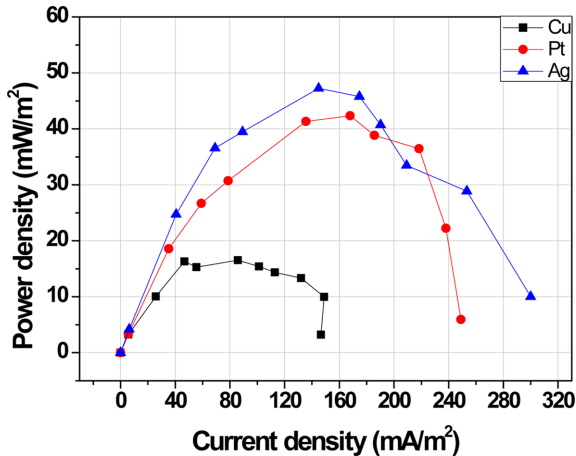


Fig. 3. Comparison of I-P curve after 12 day operation according to material of lead wire.

선을 백금선으로 교체하였다. 구리선과 비교해 12일이 지나도 성능 감소가 없음을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 백금선은 고가여서 백금보다 저가이면서 바닷물에서 내부식성이 있는 은선으로 교체하고 12일 후 성능을 측정한 결과 Fig. 3에 나타난 것처럼 성능 감소가 발생하지 않았다. 백금선을 사용했을 때보다 은선을 사용했을 때 출력밀도가 더 높은 것은 리드선의 영향이라기보다 다른 요소의 영향이라고 본다.

3-2. 공기 공급

갯벌에 anode를 묻어 혐기 조건으로 하고 cathode는 해수 중에 띄어 용존산소에 의해 환원이 일어나는 호기조건으로 BMFC를 구동한다. 실험실 BMFC에서는 용존 산소 농도를 높이기 위해 기포 발생기를 사용하기도 하는데, 기포발생기를 사용했을 때 효과를 확인하기 위해 실험 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4의 I-V 곡선에 나타냈듯이 기포를 발생시킴으로써 OCV가 0.49 V에서 0.51 V로 증가하였고 성능이 전체적으로 향상되었다. PEMFC에서 cathode의 산소환원반응이 율속단계로 전체반응 속도 즉 전류를 결정하듯이 [18], BMFC에서도 cathode의 반응 속도가 중요함을 보이고 있다. 그래서 용존 산소 농도를 증가시킴으로써 cathode의 반응속도가 증가해서 최고 출력밀도는 25 mW/m²에서 62 mW/m²로 2배 이상 상

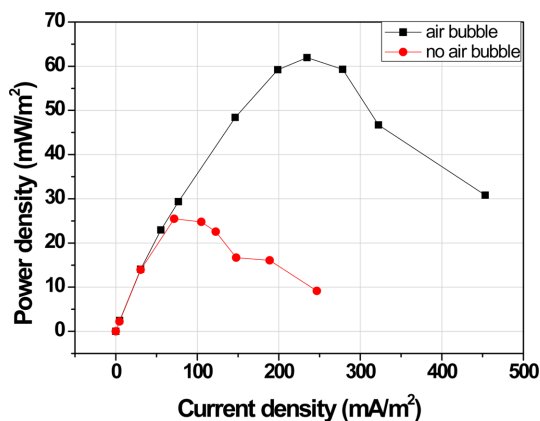


Fig. 4. Effect of air bubbling on I-P curve.

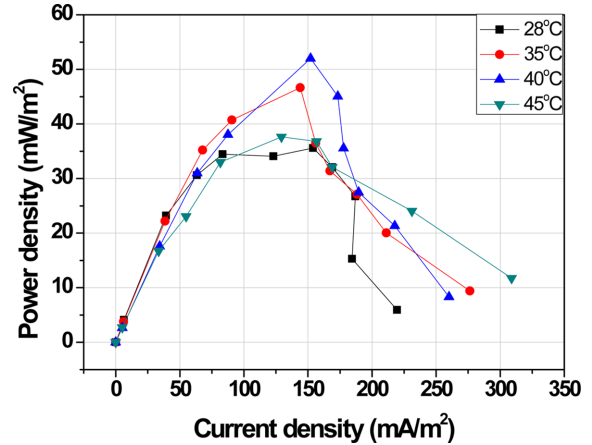


Fig. 5. Effect of temperature on the I-P performance.

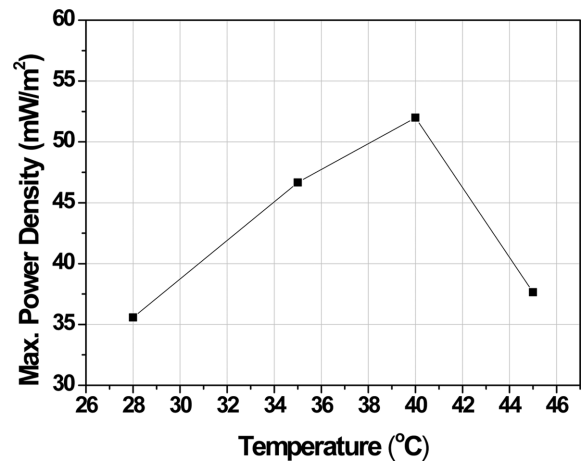


Fig. 6. Effect of temperature on the maximum power density.

승하였다. 바다에서 BMFC를 구동한다면 파도가 기포발생기 역할을 한다고 할 수 있으므로 파도가 있는 날 BMFC성능이 향상될 수 있음을 보인 것이다.

3-3. 온도 영향

BMFC셀의 온도를 변화시키며 BMFC 성능을 측정하였다(Fig. 5). 한 온도에서 24시간 구동한 후 성능을 측정하였다. 28 °C에서 최고 출력밀도가 35.7 mW/m²이었으나 40 °C까지 온도가 상승할 때 성능이 52 mW/m²까지 상승하다가 45 °C에서는 35.9 mW/m²로 감소하였다(Fig. 6). 40 °C까지 온도가 상승할 때 미생물의 증식과 효소의 활성이 활발해져 anode의 산화 반응속도와 cathode의 환원 반응속도가 상승했기 때문이다. 일반적으로 보통의 미생물 효소는 40-50 °C 이상의 온도에서 단백질인 효소 활성이 감소하기 때문에 본 연구에서도 미생물 효소가 40 °C 이상의 온도에서 산화 반응과 환원 반응의 촉매기능이 약해졌기 때문이라고 본다. 켈에 활동하는 미생물들은 Bacteroidetes/Chlorobi group, Chloroflexi, Alfa-, Delta-, Gamma-subclasses Proteobacteria, Cyanobacteria, 그리고 Gemmatimonadetes phyla 등 많은 미생물 종류가 있고[19] 이들 중 40 °C에서 증식과 효소 활성이 활발한 미생물들이 있다고 본다. 본 연구 결과에 의해 겨울보다는 여름에 BMFC의 성능이 향상될 수 있음을 확인하였다.

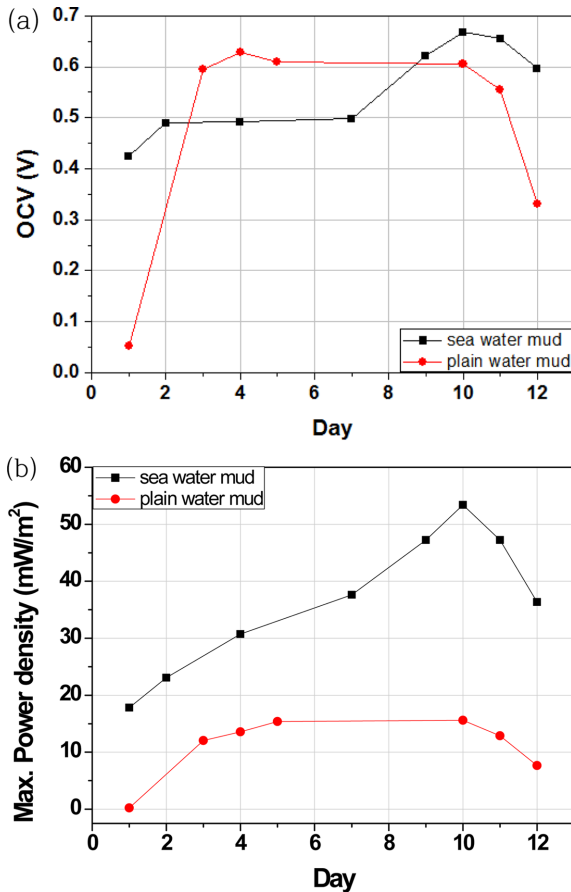


Fig. 7. Performance of sea water mud and plain water mud BMFC (a) OCV (b) maximum power density.

3-4. 갯벌과 호수침전물

호수침전물과 갯벌의 BMFC 성능을 Fig. 4, 5에 나타냈다. 호수침전물 BMFC는 OCV나 최고출력밀도가 갯벌의 OCV와 최고출력밀도에 비해 안정적이었다. 갯벌 BMFC는 최고출력밀도가 10일까지 증가하다 감소하는 경향을 보였고, 갯벌 BMFC 최고출력밀도가 호수침전물 최고출력보다 전반적으로 2.3~3.5배 높았다. 호수침전물의 걸보기 비중이 갯벌보다 32% 낮아서, 혐기성 조건이어야 하는

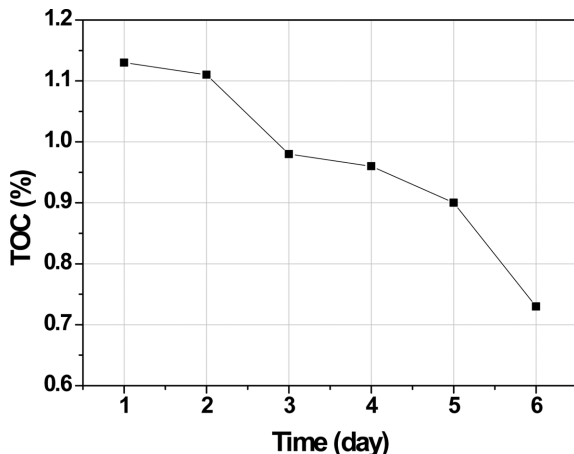


Fig. 8. Variation of total organic carbon (TOC) during BMFC operation.

anode가 호수침전물의 경우 기공이 많아 용존 산소의 공급이 많기 때문에 성능이 낮을 수도 있다. 그리고 TOC 분석 결과 갯벌 TOC가 호수침전물 TOC보다 약 2.2배 높기 때문에 유기물이 많은 갯벌 BMFC 성능이 2.3배 이상 높으리 기여했다고 본다.

3-5. TOC 변화

갯벌의 BMFC를 구동하면서 총유기탄소(TOC) 농도를 분석하여 Fig. 8에 나타냈다. 6일간 구동하는 과정에서 TOC가 계속 감소함을 보였다. 미생물이 유기물을 분해하면서, 즉 anode에서 유기물을 산화시켜 전자와 이온을 생산하여 전기에너지를 발생하고 동시에 유기물을 처리하여 환경오염을 방지함을 확인하였다. 처음 TOC 1.13%에서 6일 후 0.725%로 감소해 6일간 TOC를 처음의 64%로 감소시켰다.

4. 결 론

갯벌과 호수침전물을 이용한 저생 미생물 연료전지의 구동조건에 따른 성능변화에 대해 실험한 결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) 외부저항의 저항값이 증가할수록 BMFC 성능이 증가하였다.
- (2) 바닷물에서 리드선의 부식에 의한 전극과 접촉저항 증가가 BMFC 성능을 감소시켰다.
- (3) 기포 발생기를 사용해 최고출력밀도를 2배 이상 높일 수 있었다.
- (4) 40 °C까지 온도가 상승할 때 성능이 상승하다 감소해 BMFC 구동 최적 온도는 40 °C 였고 40 °C에서 52 mW/m² 출력밀도가 발생했다.
- (5) 갯벌 BMFC 최고출력밀도가 호수침전물 최고출력보다 2.3~3.5배 높았다.
- (6) 갯벌 BMFC 구동 6일간 총유기탄소를 처음의 64%로 감소시켰다.

References

1. Grey, D., Garrick, D., Blackmore, D., Kelman, J., Muller, M. and Sadoff, C., "Water Security in one Blue Planet: Twenty-first Century Policy Challenges for Science," *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **371**, 1-10(2013).
2. Hashim, M. A., Mukhopadhyay S., Sahu J. N. and Sengupta B., "Remediation Technologies for Heavy Metal Contaminated Groundwater," *J. Environ. Manag.*, **92**(10), 2355-2388(2011).
3. Yeung, A. T., "Milestone Developments, Myths, and Future Directions of Electrokinetic Remediation," *Sep. Purif. Technol.*, **79**(2), 124-132(2011).
4. Pandey, B. and Fulekar, M. H., "Bioremediation Technology: A New Horizon for Environmental Clean-up," *Biol. Med.*, **4**(1), 51-59(2012).
5. Nester, E. W., Anderson, D. G., Roberts, C. E., Pearsall, N. N. and Nester, M. T., "Microbiology: A Human Perspective," 7th Edn., McGraw-Hill, New York(2011).
6. Lowy, D. A., Tender, L. M., Zeikus, J. G., Park, D. H. and Lovley, D. R., "Harvesting Energy from the Marine Sediment-water Interface II: Kinetic Activity of Anode Materials," *Biosens. Bioelectron.*, **21**(11), 2058-2063(2006).

7. Reimers, C. E., Tender, L. M., Fertig, S. and Wang, W., "Harvesting Energy from the Marine Sediment-water Interface," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(1), 192-195(2001).
8. Dumas, C., Mollica, A., Feron, D., Basseguy, 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).
9. Rezaei, F., Richard, T. L., Brennan, R. A. and Logan, B. E., "Substrate-enhanced Microbial Fuel Cells for Improved Remote Power Generation from Sediment-based Systems," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(11), 4053-4058(2007).
10. 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**(1), 364-369(2006).
11. Karra, U., Huang, G., Umaz, R., Tenaglier, C., Wang, L. and Li, B., "Stability Characterization and Modeling of Robust Distributed Benthic Microbial Fuel Cell (DBMFC) System," *Bioresour. Technol.*, **144**, 477-484(2013).
12. Cristiani, P., Carvalho, M. L., Guerrini, E., Daghighi, M., Santoro, C. and Li, B., "Cathodic and Anodic Biofilms in Single Chamber Microbial Fuel Cells," *Biogeochemistry*, **92**, 6-13(2013).
13. Fadzillah, D. M., Rosli, M. I., Talib, M. Z. M., Kamarudin, S. K. and Daud, W. R. W., "Review on Microstructure Modelling of a Gas Diffusion Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **77**, 1001-1009(2017).
14. Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 68-72(2013).
15. Karra, U., Muto, E., Umaz, R., Kölln, M., Santoro, C., Wang, L. and Li, B., "Performance Evaluation of Activated Carbon-based Electrodes with Novel Power Management System for Long-term Benthic Microbial Fuel Cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(36), 21847-21856(2014).
16. Li, H., He, W., Qu, Y., Li, C., Tian, Y. and Feng, Y., "Pilot-scale Benthic Microbial Electrochemical System (BMES) for the Bioremediation of Polluted River Sediment," *J. Power Sources*, **356**(15), 430-437(2017).
17. Mahendiravarmaan, E. and Sangeetha, D., "Increased Microbial Fuel Cell Performance Using Quaternized Poly Ether Ether Ketone Anionic Membrane Electrolyte for Electricity Generation," *J. Power Sources*, **38**(5), 2471-2479(2013).
18. 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**(2), 487-491(2011).
19. Martins, G., Peixoto, L., Ribeiro, D. C., Parpot, P., Brito, A. G. and Nogueira, R., "Towards Implementation of a Benthic Microbial Fuel Cell in Lake Furnas (Azores): Phylogenetic Affiliation and Electrochemical Activity of Sediment Bacteria," *Bioelectrochemistry*, **78**, 67-71(2010).