

Evaluation of power density in microbial fuel cells using expanded graphite/carbon nanotube (CNT) composite cathode and CNT anode

팽창흑연·탄소나노튜브 복합 음극과 탄소나노튜브 양극으로 이루어진 미생물 연료전지의 전력수를 평가

Sun-Kee Han¹ · Chae-Young Lee^{2*}

한선기¹ · 이채영^{2*}

¹한국방송통신대학교 환경보건학과 · ²수원대학교 토목공학과 · 하천환경기술연구소

Abstract : Electrochemical redox capacity of a microbial fuel cell (MFC) electrode is an important factor in the power density. This study was conducted to investigate the redox capacity of surface modified anode and cathode electrodes by measuring their conductivities. An anode electrode was modified with nitric acid and a cathode electrode was modified with heat treatment. The anode electrode modified with 20 % of the nitric acid concentration showed the highest conductivity of 6.2 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{g}$ and the maximum power density of 306.0 mW/m^2 when used in a MFC. The cathode electrode modified at 472 $^{\circ}\text{C}$ for 18 min showed the highest conductivity of 5.2 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{g}$ and the maximum power density of 276.2 mW/m^2 when used in a MFC. On the other hand, an MFC using both the electrodes showed the highest maximum power density of 408.2 mW/m^2 . Meanwhile, a control MFC without modified electrodes generated very small voltage (0.014 mV), so the power density could not be measured.

Key words : Microbial fuel cell, Anode electrode, Cathode electrode, Power density

주제어 : 미생물 연료전지, 음극전극, 양극전극, 전력수율

1. 서론

최근 전 세계적으로 주목받고 있는 미생물 연료 전지는 유기물을 분해함과 동시에 전기에너지를 발생시키는 생물 전기화학적 시스템이다(Larrosa-Guerrero et al., 2010). 미생물 연료전지와 관련된 여러 가지 요소 중 전극과 소형 반응조의 설계는 저항 손실을 최소화하며 미생물 연료전지를 실규모에 적용하기 위한 중요한 인자이다(Zhang et al., 2013). 미생물 연료전지의 전력수율을 향상시키기 위해 H형 반응조와 단실 반응조 등 다양한 생물반응조가 설계되었다(Zhu et al.,

2010). 다양한 생물반응조 중 음극 및 양극이 직접적으로 미생물 컨소시엄에 접하는 시스템인 단실 반응조는 간편하고 경제적이기 때문에 많은 연구자들이 이용하고 있다(Cristiani et al., 2013). 따라서 본 연구에서는 Cheng et al.(2011)이 설계한 단실 반응조를 이용하여 운전하였다.

하수처리 및 바이오에너지 생산을 위한 미생물 연료전지는 전기화학적 및 생물학적으로 안정적이어야 하므로 이에 영향을 미치는 전극재료의 비표면적, 다공성, 내구성, 안정성 및 전기전도도 등이 중요하다. 특히 전기전도도는 미생물 연료전지의 전력수율 평가에 있어서 가장 중요한 인자 중 하나이다.(Wang et al., 2009). 전기화학적 산화환원 능력을 향상시키기 위해 질산처리,

* Received 18 July 2013, revised 12 August 2013, accepted 14 August 2013.

* Corresponding author: E-mail : chaeyoung@suwon.ac.kr

아세톤처리 및 질산암모늄처리와 같은 전극 표면 개질 대한 다수의 연구들이 진행되고 있다. 표면 개질을 수행한 전극은 미생물에서 전극으로의 전자전달 능력뿐만 아니라 전극의 기계적 강도 및 미생물의 부착력을 향상시키기 위한 효과적인 방법이다(Zhou et al., 2012). Zhou et al.(2012)에 따르면 탄소섬유 전극 표면의 질산처리를 통해 전력수율이 552 mW/m²에서 792 mW/m²으로 약 47 % 증가하는 것으로 보고되었다. 또한 Jin et al.(2012)에 따르면 전극 표면 개질을 통해 전극표면에 친수성 그룹을 증가시키고 불순물을 제거하여 전력수율을 향상시킨 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 팽창흑연·탄소나노튜브 복합 음극의 질산처리 및 탄소나노튜브 양극의 열처리를 수행하였으며, 질산의 농도와 열처리의 온도 및 시간에 따른 영향을 평가하였다. 또한 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)의 질산농도 별 전기전도도를 측정하여 복합 음극의 질산농도를 최적화하였으며, 탄소나노튜브의 열처리 온도 및 시간에 따라 양극의 전기전도도를 측정하여 최적조건을 도출하고 전력수율을 평가하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 미생물 연료전지 전극

음극은 CNT(length ~5 μm, diameter ~20 nm, Carbon Nano-material Technology Co., Korea)의 불순물을 제거한 후, 친수성 그룹을 생성하기 위해 24시간동안 질산용액에 침지시켰다. 질산 농도를 각각 0 ~ 60 % 범위로 하여 질산처리 후, pH 7 이상이 될 때까지 세척하였다. 세척한 후에 CNT와 PTFE(polytetrafluoroethylene, 60 wt %, Sigma-Aldrich Co., USA)를 혼합한 후 교반 30분, 초음파 30분을 수행하였다. 850 °C에서 팽창시킨 흑연과 탄소나노튜브를 1:2 로 혼합한 후 30분 동안 교반하였다. 혼합물을 스테인레스

망에 분사시킨 후 건조시키고 150 °C에서 고온 압착하는 과정을 반복하여 음극을 제작하였다.

양극은 CNT를 농질산에 24 시간 질산처리 후, pH 7 이상이 될 때까지 세척하였다. 세척 후 건조시켜서 각각 430 °C, 450 °C, 470 °C, 490 °C 및 510 °C에서 시간을 달리하여 열처리를 수행하였다. 열처리된 CNT를 Nafion 용액(30 wt %, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA)과 혼합한 후 30분 동안 교반하였다. 스테인레스망의 한쪽 면에는 PTFE를 분사하고 350 °C에서 10분 동안 고온 압착하여 방수막을 형성한 후 다른 쪽 면에 CNT를 분사하였으며 150 °C에서 10분 동안 고온 압착시켜 제작하였다. CNT를 압착시킨 면에 금속촉매를 덧바르고 고온 압착을 수행하였다. 양극의 금속촉매는 CNT 4.00 g/L, FePc 0.57 g/L, CuPc 0.58 g/L, SDS(sodium dodecyl sulfate) 12.50 g/L, MnSO₄·5H₂O 30.13 g/L, KMnO₄ 19.75 g/L를 혼합하여 2시간 동안 교반한 후 Microwave에서 2분 동안 처리하였다. 40분의 냉각 과정을 반복하였으며 에틸알코올로 원심분리 한 후 세척하여 제작하였다. 한편, 분리막은 가격 면에서 저렴한 부직포를 이용하였다.

2.2 반응조 식종 및 운전조건

미생물 연료전지는 Fig. 1과 같이 직육면체 형태로 한쪽 면은 막혀있으며 반대쪽 면에는 3 cm 직경의 원형 음극 및 양극으로 구성하였다. 첫 번째 반응조는 최적조건으로 개질한 음극(질산농도 20 %) 및 양극(472 °C, 18분)을 이용하였으며, 두 번째 반응조는 개질하지 않은 음극 및 양극을 이용하였다. 세 번째 반응조는 음극만 개질하여 이용하였으며, 네 번째 반응조는 양극만 개질하여 이용하였다. 공기와 접하는 쪽에 양극, 미생물과 접촉하는 쪽에 음극을 고정시켰으며 반응조의 부피는 30 mL이었다. 반응조를 조립한 후 외부저항 1,000 Ω을 연결하였으며, 온도는 34±1 °C로 그리고 pH는 7.1로 유지하였다.



Fig. 1. Configuration of Reactor

식중슬러지는 하수처리장의 혐기성 소화슬러지를 사용하였으며, #4 체로 걸러서 협잡물을 제거하였다. 초산나트륨을 기질로 하는 인공폐수를 제조하여 슬러지와 1:1 비율로 혼합하였으며 3 일간 식중하였다. 식중 미생물의 성장 및 인공폐수 성상은 Table 1과 2에 나타나있다.

Table 1. Characteristics of seed sludge

Parameter	Unit	Value
pH		6.9
TCOD _{cr} ¹⁾	g/L	39.5
SCOD _{cr} ²⁾	g/L	2.1
VS ³⁾	g/L	6.8
VSS ⁴⁾	g/L	4.9

- 1) TCOD(Total Chemical Oxygen Demand)
- 2) SCOD(Soluble Chemical Oxygen Demand)
- 3) VS(Volatile Solids)
- 4) VSS(Volatile Suspended Solids)

Table 2. Characteristics of synthetic wastewater

Parameter	Unit	Value
CH ₃ COONa	g/L	2.5
NH ₄ Cl	g/L	0.2
KCl	g/L	0.3
NaHCO ₃	g/L	16.8
K ₂ HPO ₄	g/L	1.3
KH ₂ PO ₄	g/L	0.4

2.3 분석방법

2.3.1 전기전도도 측정

질산처리 및 열처리를 수행하여 제작된 전극은 전기전도도 측정기(conductivity meter: 4-point probe, CMT-SR 1000N, AIT)를 이용하여 전기전도도를 측정하였다. 중앙 1 점에서 고 정밀 4 탐침을 이용하여 2 탐침에서 전류를 흘려주고 나머지 2 탐침으로부터 전압을 측정하여 전극 표면의 면저항을 분석하였다. 전극의 전기전도도는 측정된 면저항의 역수로 나타내었다. 열처리를 수행한 전극의 최적 조건을 도출하기 위해 이차 반응표면 모델을 표현하기에 적합한 중심합성계획법(CCD, central composite design)을 이용하였다. 열처리 온도와 시간을 독립변수, 전기전도도를 종속변수로 설정하여 분석하였다(Kim et al., 2011).

2.3.2 X선 광전자 분광법(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)

전극의 표면 원소분석은 X선 광전자 분광기(VG Microtech ESCA 2000, UK)를 이용하여 정량적 및 정성적으로 분석하였다. 일정한 에너지의 광자를 원자나 분자에 쬐면 들뜬 이온과 광전자가 발생한다. 이때 방출된 광전자의 에너지와 원자 내 전자의 결합에너지가 측정된다. 결합에너지는 원자의 고유한 값을 갖기 때문에 표면으로부터 방출되는 광전자의 스펙트럼을 관측하여 표면의 조성, 화학적 결합 상태 및 구성원소를 정량적으로 분석하였다.

2.3.3 전력수율측정

미생물 연료전지의 전력수율을 평가하기 위해 전극을 외부저항과 연결한 후 분극곡선 실험을 통해 최대전력수율을 측정하였다. 분극곡선 실험은 열린회로 상태에서 약 8 시간동안 안정화시킨 후에 가변저항을 이용하여 20분 간격으로 저항을 1 kΩ에서 10 Ω까지 낮추면서 수행하

였다. 반응조의 전압 데이터는 디지털 멀티미터 (digital multimeter, Model 2700, Keithley, USA)와 컴퓨터를 연결하여 1분 간격으로 기록하였다. 전력은 측정된 전압, 전류 및 저항 값을 이용하여 옴의 법칙에 따라 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 음극과 양극의 전기전도도

질산처리 농도에 따라 제작된 음극을 평가하기 위해 전기전도도를 측정하였다. 전기전도도 측정 결과는 Fig. 2에 제시하였다. 질산농도를 20 %로 수행한 경우에서 전기전도도가 6.2 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{g}$ 으로 가장 높았으며, 전처리 하지 않은 전극의 전기전도도 3.7 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{g}$ 보다 약 1.7배 높게 나타났다. 질산농도 60 %로 질산처리 하는 경우에는 3.8 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{g}$ 으로 전처리 하지 않은 전극의 전기전도도와 유사하게 나타났다. 또한 질산농도 40 %까지 전기전도도가 2.9 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{g}$ 으로 점차 감소하다가 50 %에서 4.1 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{g}$ 으로 다시 높아지는 경향을 나타내었다.

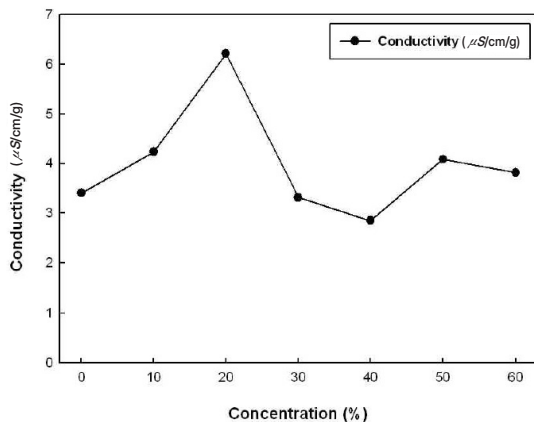


Fig. 2. Conductivity of anode electrodes on nitric acid concentration

온도 및 시간을 달리하여 열처리를 수행한 양극의 전기전도도를 측정한 결과는 Table. 3에 제시하였다. Center point 조건 온도 470 $^{\circ}\text{C}$,

Table 3. Experimental design on central composite design and responses

Run	Coded variables		Experimental variables		Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm},\text{g}$)
	X_1 : temp.	X_2 : temp.	X_1 : temp. ($^{\circ}\text{C}$)	X_2 : temp. (min)	
1	0	0	470	20	5.8
2	-1	1	450	30	3.3
3	0	-2	470	0	3.8
4	-2	0	430	20	2.6
5	1	-1	490	10	4.8
6	0	2	470	40	2.8
7	1	1	490	30	3.5
8	2	0	510	20	3.3
9	-1	-1	450	10	4.6
10	0	0	470	20	5.3
11	0	0	470	20	4.6

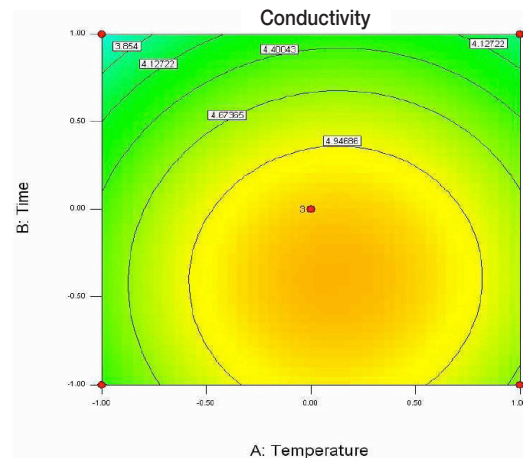


Fig. 3. 2D contour plot - Effect of temperature and time on conductivity

시간 20 분 동안 열처리를 수행한 전극의 전기전도도가 5.8 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{g}$ 으로 가장 높게 나타났다. 조건을 달리하여 제작한 전극의 전기전도도를 측정하여 반응표면 분석법을 통해 온도와 시간의 영향을 나타내는 이차원 contour plot을 Fig. 3에 제시하였다.

전기전도도(Y)의 열처리 온도(X_1) 및 시간(X_2)의 상관관계는 다음과 같이 식 (1)로 나타낼 수 있으며 분산 분석 결과는 Table. 4에 제시하였다. 온도 472 $^{\circ}\text{C}$, 시간 18 분의 조건에서 전기전도도가 5.2 $\mu\text{S}/\text{cm}/\text{g}$ 으로 가장 높게 나

타났다. 또한 분산 분석(ANOVA, Analysis of variance) 결과 p값이 0.05 이하이므로 모델식이 적합하다고 볼 수 있다.

$$Y = 5.14 + 0.14X_1 - 0.38X_2 + 0.017X_1X_2 - 0.55X_1^2 - 0.47X_2^2 \quad (1)$$

Table 4. Analysis of variance for a quadratic response surface model

Source	Sum of squares	DF	Mean square	F-Value	Prob > F
Model	9.27	5	1.85	7.55	0.0223
X_1	0.23	1	0.23	0.93	0.3796
X_2	1.73	1	1.73	7.05	0.0452
X_1X_2	1.173E-3	1	1.173E-3	4.781E-3	0.9476
X_1^2	5.92	1	5.92	24.11	0.0044
X_2^2	4.20	1	4.20	17.10	0.0090

3.2 XPS 분석

X-ray source는 Mg K α 이며, XPS 분석결과에 따르면 탄소 스펙트럼의 최대 피크는 288.4 eV로 나타났고, 산소 스펙트럼의 최대 피크는 533.4 eV로 나타났다. XPS 분석 결과 탄소 스펙트럼의 최대 피크는 288.6 eV로 나타났으며, 산소 스펙트럼의 최대 피크는 533.1 eV로 나타났다. 질산농도에 따라 제작된 음극의 원소분석 결과는 Fig. 4 및 Table 5에 제시하였다. Jin et al. (2012)에 따르면 carbon mesh의 질산처리를 수행한 결과에서 O1s/C1s의 비가 증가할수록 전력수율이 향상되었다. 질산농도 20%일 때 전기전도도가 가장 높았으며 질산농도 50%에서 다시 전기전도도가 높아지는 경향을 보였다. 20%로 질산 처리한 CNT의 산소 함량이 4,502로 가장 높았으며 산소와 탄소의 비도 0.047으로 가장 높게 나타났다. 질산농도 40% 및 50%로 질산처리를 수행하였을 경우에는 산소 함량이 3,240에서 4,350으로 증가하였고 산소와 탄소의 비도 0.033에서 0.046으로 증가하였다.

열처리의 온도 및 시간에 따라 제작된 양극의 원소분석 결과는 Fig. 5 및 Table 6에 제시하였

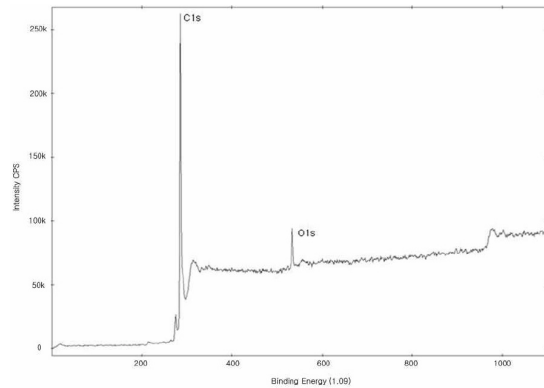


Fig. 4. XPS whole spectra of the nitric acid treated(20 %) anode electrode

Table 5. Elemental content(%) of the carbon nanotubes with different nitric acid treatment conditions based on the XPS analysis

Elements	No pretreatment	20 %	40 %	50 %
C1s	97.846	95.498	96.76	95.399
O1s	2.153	4.502	3.240	4.350
O1s/C1s	0.022	0.047	0.033	0.046

다. Saleh(2011)에 따르면 열처리 온도가 높을수록 산소함량이 높아지며 CNT 표면에 카르복실기가 존재한다고 보고되었다. Table 6에 제시되어 있듯이 열처리 온도가 430 °C에서 470 °C로 높아지는 경우 산소 함량이 2,075에서 4,584로 높아지나 온도가 470 °C에서 510 °C로 더 높아지는 경우에는 산소 함량이 4,584에서 2,615로 낮아지는 걸 알 수 있다. 즉 온도 증가에 따

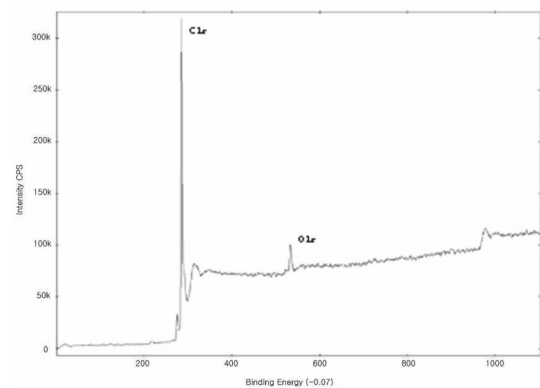


Fig. 5. XPS whole spectra of the heat treated (470 °C, 20 min) cathode electrode

Table 6. Elemental content(%) of the carbon nanotubes with different heat treatment conditions based on the XPS analysis

Elements	No pretreatment	430 °C, 20 min	510 °C, 20 min	470 °C, 20 min	450 °C, 10 min	450 °C, 30 min
C1s	97.846	97.926	97.385	95.416	96.609	96.814
O1s	2.153	2.075	2.615	4.584	3.391	3.186
O1s/C1s	0.022	0.021	0.027	0.048	0.035	0.033

라 산소 함량이 선형적으로 비례하여 증가하는 것이 아니라 특정 온도에서 최적의 값을 보이는 것으로 나타났다. 온도를 450 °C로 고정시킨 상태에서 열처리 시간이 30 분에서 10 분으로 짧아질수록 전극 표면의 산소 함량이 3.186에서 3.391로 증가하였다. 비전처리 전극의 탄소함량이 97.846으로 가장 높았으며 열처리를 수행함으로써 탄소함량이 낮아지는 것은 비정질 탄소가 제거되는 것으로 판단된다. 470 °C, 20 분인 열처리 조건에서 탄소함량이 95.416으로 가장 낮게 나타났으며, 산소 함량은 4.584로 가장 높게 나타났다

3.3 최대전력수율

본 실험에서는 전력수율을 향상시키기 위해 음극과 양극의 표면을 개질하였다. 음극은 질산처리, 양극은 열처리를 수행하였으며, 음극과 양극의 성능을 평가한 분극실험 결과는 Fig. 6에 제시하였다. 음극과 양극을 모두 개질한 A 반응조, 음극만 개질한 B 반응조 및 양극만 개질한 C 반응조의 최대전력수율은 각각 408.2, 306.0 및 276.2 mW/m²으로 나타났다. A 반응조에서 가장 높은 전력수율이 나타났으며, 이는 B 반응조 및 C 반응조와 비교하여 각각 33 % 및 48 % 향상된 값으로 나타났다. 반면에 음극 및 양극을 개질하지 않은 D 반응조는 전력수율을 측정할 수 없을 정도의 미미한 전압(0.014 mV)을 발생시켰다.

4. 결론

본 연구에서는 미생물 연료전지의 음극과 양극을 질산처리 및 열처리 하여 표면이 개질된 전

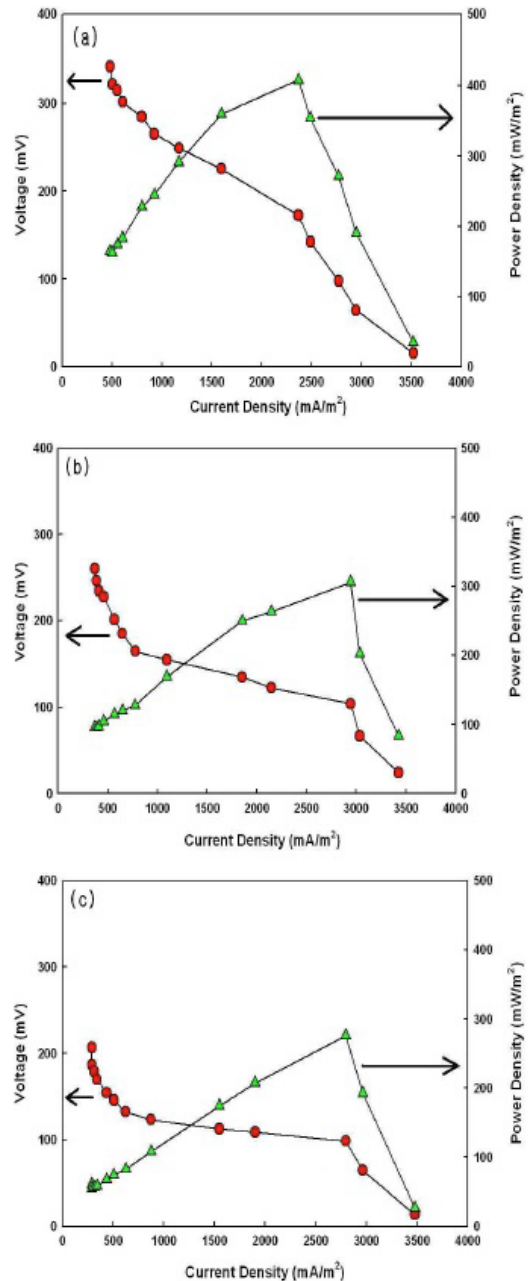


Fig. 6. Polarization curves and power curves (a) Anode electrode and cathode electrode modification, (b) Anode electrode modification, (c) Cathode electrode modification

극의 전력수율을 평가하고자 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 음극에서는 질산농도 20 %로 전처리한 경우에 가장 높은 전기전도도 값을 나타냈으며, 양극에서는 472 °C에서 18분 동안 열처리를 수행한 경우에 가장 높은 전기전도도 값을 나타내었다.
2. 양극만 전처리를 수행한 경우의 최대전력수율은 276.2 mW/m²였으며, 음극만 전처리를 수행한 경우의 최대전력수율은 306.0 mW/m²였다. 양극과 음극의 전처리를 모두 수행한 경우의 최대전력수율은 408.2 mW/m²으로 가장 높게 나타났다.
3. 전처리를 수행하지 않은 음극 및 양극으로 구성된 반응조의 경우 0.014mV의 미미한 전압이 측정되었으며 이는 전력수율의 측정이 불가능할 정도의 미미한 값이다.

사 사

이 논문은 2012년도 한국방송통신대학교 학술연구비 지원을 받아 작성된 것입니다.

참고문헌

- Kim, D.H., Lee, M.K., Lim, S.Y. and Kim, M.S. (2011) Dark fermentative hydrogen production using the wastewater generated from food waste recycling facilities, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy*, **22**(3), pp.326-332.
- Cheng, S. and Logan, B. E. (2011) Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, **102**(6), pp.4468-4473.
- Cristiani, P., Carvalho, M. L. and Guerrini, E., Daghio, M., Santoro, C. and Li, B., (2013) Cathodic and anodic biofilms in single chamber microbial fuel cells, *Bioelectrochemistry*, **92**, pp.6-13.
- Jin, T., Luo, J., Yang, J., Zhou, L., Zhao, Y. and Zhou, M. (2012) Coupling of anodic and cathode modification for increased power generation in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources*, **219**, pp.358-363.
- Larrosa-Guerrero, A., Scott, K., Head, I. M., Mateo, F., Ginesta, A. and Godinez, C. (2010) Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells, *Fuel*, **89**(12), pp.3985-3994.
- Saleh, T. A. (2011) The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄, *Applied Surface Science*, **257**(17), pp.7746-7751.
- Wang, X., Cheng S., Feng, Y., Merrill, M. D., Saito, T. and Logan, B. E. (2009) Use of carbon mesh anodes and the effect of different pretreatment methods on power production in microbial fuel cells, *Environmental Science Technology*, **43**(17), pp.6870-6874.
- Zhang, F., Xia, X., Luo, Y., Sun, D., Call, D. F. and Logan, B. E. (2013) Improving start-up performance with carbon mesh anodes in separator electrode assembly microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, **133**, pp.74-81.
- Zhou, M., Chi, M., Wang, H. and Jin, T. (2012) Anode modification by electrochemical oxidation : A new practical method to improve the performance of microbial fuel cells, *Biochemical Engineering Journal*, **60**(15), pp.151-155.
- Zhu, N., Chen, X., Zhang, T., Wu, P., Li, P. and Wu, J. (2010) Improved performance of membrane free single-chamber air-cathode microbial fuel cells with nitric acid and ethylenediamine surface modified activated carbon fiber felt anodes, *Bioresource Technology*, **102**(1), pp.422-426.