

# 미생물연료전지의 재료 : 전극 및 분리막, 집전체

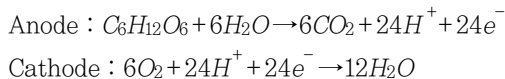
## Materials for microbial fuel cell : electrodes, separator and current collector

송영채 · 우정희\* · 유규선\*\*  
 Young-Chae Song · Jung-Hui Woo\* · Kyu-Seon Yoo\*\*

한국해양대학교 건설환경공학부 · \*한국해양대학교 녹색에너지환경연구센터 · \*\*전주대학교 토목환경공학과  
*Division of Civil and Environmental Engineering, Korea Maritime University*  
*\*Center for Green Energy and Environment, Korea Maritime University*  
*\*\*Department of Civil and Environmental Engineering, Jeonju University*

### 1. 서론

미생물연료전지는 유기물에 함유된 화학에너지를 전기적으로 활성을 가진 미생물의 촉매작용을 이용하여 전기에너지로 직접 변환시키는 새로운 형태의 에너지 변환장치이다. 미생물연료전지는 음극과 양극을 각각 담지하고 있는 음극 반응조와 양극반응조 그리고 이들을 공간적으로 분리하여 구분시키는 분리막, 음극과 양극을 도선으로 연결한 회로로 구성된다. 유기물은 미생물연료전지의 음극반응조로 유입하며, 음극의 표면에 생물막 형태로 존재하는 미생물에 의하여 분해되어 전자와 양성자 및 이산화탄소를 생성한다. 이때 전자는 외부 전자수용체 역할을 수행하는 음극으로 전달되어 전위차에 의해 도선을 통하여 양극으로 이동하며, 도선에는 미생물연료전지에서 발생하는 전력을 회수하기 위한 부하가 연결되어 있다. 양성자는 음극용액 그리고 분리막 및 양극용액이 있는 경우 이들을 통하여 양극으로 전달된다. 양극에서는 전자와 양성자 그리고 산소 등의 산화제가 결합하여 물을 형성한다. 포도당이 미생물연료전지의 유기물로 사용되는 경우 양극과 음극반응을 예시하면 다음과 같다.<sup>1)</sup>



유기물은 미생물연료전지에서 전기를 생산하기 위하여 사용하는 원료에 해당하며, 대부분의 용해성 유기물이 원료로 사용가능하다.<sup>2)</sup> 그러나, 원료의 구입을 위하여 별도의 비용이 필요한 유기물을 원료로 이용하여 미생물연료전지로부터 전기를 생산하는 것은 화력발전이나 원자력발전 등의 기존 발전기술과 비교할 때 경제적인 측면에서 경쟁력이 높지 않

다.<sup>3)</sup> 하폐수처리를 위한 미생물연료전지 기술에 대한 연구는 Kim 등(1999)이 철 환원균인 *Shewanella putrefaciens*가 별도의 매개체 없이 전자를 무생물인 전극으로 전달할 수 있다고 보고한 이후 본격적으로 연구되기 시작하였다.<sup>4~7)</sup> 미생물연료전지기술은 하폐수처리를 위한 미래의 2P3L (2P : Production of clean water and electric power, 3L : Low operation cost, Low sludge production and Low carbon dioxide emission)기술이라 할 수 있다. 이것은 미생물연료전지의 원료로 하폐수에 함유된 유기물을 이용한다면 하폐수를 처리하여 청정한 처리수를 생산함과 동시에 원료에 대한 대가 지불 없이 전기를 생산할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 미생물연료전지에서 유기물은 혐기성상태에서 분해되기 때문에 폭기 등을 위한 별도의 운전비용이 필요하지 않으며,<sup>7)</sup> 음극표면의 전기적으로 활성을 가진 미생물은 수율이 낮아 슬러지 생산량이 상대적으로 크지 않으며,<sup>8,14)</sup> 혐기성공정이기 때문에 발생하는 이산화탄소는 쉽게 포집하여 방출을 막을 수 있음을 나타낸다. 지난 10여년 동안 미생물연료전지 연구의 주요 관심사는 하폐수에 함유된 유기물로부터 생산하는 전력을 극대화하는 것이었으며, 최근 들어 괄목할 만한 연구성과들이 보고되고 있다.<sup>6,9)</sup> 그러나 하폐수처리를 위하여 미생물연료전지 기술을 활용하기 위해서는 생산할 수 있는 전력밀도가 최소한 400 W/m<sup>3</sup> 이상이어야 혐기성소화공정과 경쟁이 가능하며,<sup>9)</sup> 규모확대와 유지관리가 쉬운 구조이어야 한다.<sup>1,5,10)</sup> 또한, 미생물연료전지 공정은 pH, 온도 등의 환경 및 유입수질 특성 변화에 대하여 완충력이 있어야 하며,<sup>10)</sup> 처리수의 수질은 방류수기준 이하로 청정하여야 한다.<sup>14)</sup> 미생물연료전지 시스템을 구성하는 시설 및 재료비가 기존의 하폐수 처리시설에 비해 과하지 않아야 하며, 운영비가 적게 소요되어야

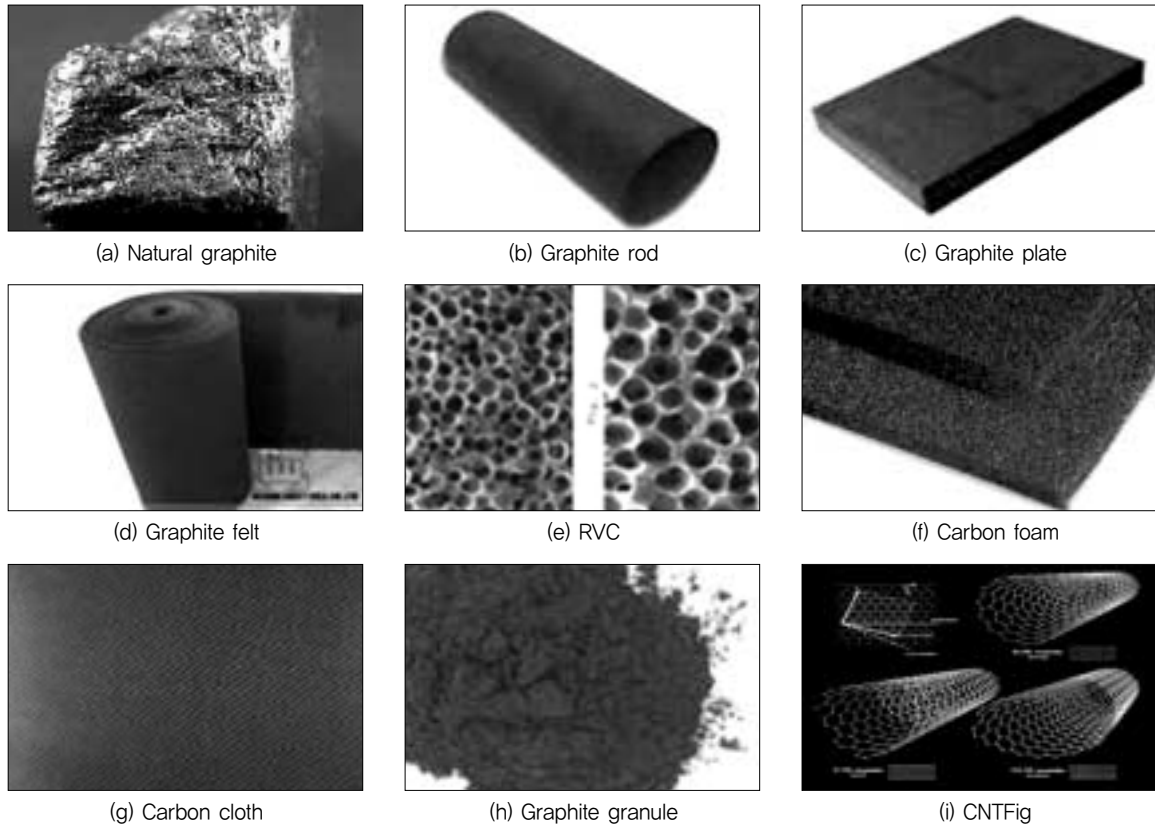


Fig. 1. Carbon based electrode materials for anode.

한다.<sup>3,11~14</sup> 미생물연료전지 기술의 실용화를 위해 필요한 이와 같은 기술들은 효율적이며 경제적인 미생물연료전지용 재료의 개발과 직접 관련된다.<sup>3,11,12</sup> 이것은 고효율의 저렴한 재료는 미생물연료전지시스템을 제작하는데 필요한 비용을 줄이고 시스템의 내부저항을 감소시켜 높은 전력수출을 달성할 수 있도록 해주기 때문이다.<sup>3,10,12,13</sup> 미생물연료전지의 재료는 음극과 양극재료, 분리막, 집전체, 양극전해질 및 촉매 등으로 대별된다. 본 논문에서는 지금까지의 연구결과들을 바탕으로 미생물연료전지에 사용되는 상기한 재료들의 종류와 특성에 대하여 조사하고 분석하였다.

## 2. 미생물연료전지의 재료

### 2.1. 음극재료

미생물연료전지에서 음극은 미생물과 친화성이 좋고 용액과 전극표면 사이의 계면저항이 작은 고전도성물질이어야 하며, 단위부피당 비표면적이 넓고 음극용액에서 화학적으로 안정한 물질로서 내구성이 좋은 재료를 사용하여야 한다.<sup>10,12,13,15,16</sup> 또한, 재료의 구입비용이 저렴하여야 하며, 미생물의 과대번식으로 인한 막힘 현상이 없어야하며, 규모확대

가 용이하여야 한다.<sup>13,15,16</sup> 지금까지 연구된 이러한 요건들을 대체적으로 만족시키는 음극재료는 Fig.1에서 보는 바와 같은 흑연평판, 흑연봉, 흑연펠트, 탄소폼, 망상유리탄소, 흑연시트, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소재료의 물질이다.<sup>10~13,15</sup>

음극재료의 전도성은 일반적으로 전극에서 1 cm 간격의 2 점 사이 저항( $\Omega/cm$ )으로서 평가하며, 저항의 역수인 도전율(S/m)로서 나타낸다. 미생물연료전지에서 음극의 표면에 생물막 형태로 존재하는 전기적으로 활성을 가진 미생물에 의해 유기물이 분해되어 전자가 만들어지면 전자는 음극으로 전달되고 음극을 통과하여 집전체가 있는 지점까지 이동

Table 1. Electrical conductivity of various materials for microbial fuel cell

Materials	Conductivity (S/m)	Materials	Conductivity (S/m)
Silver	$6.17 \times 10^7$	Bronze	$1.00 \times 10^7$
Copper	$5.80 \times 10^7$	Platinum	$9.52 \times 10^7$
Gold	$4.10 \times 10^7$	Germanium	$2.20 \times 10^6$
Chromium	$3.85 \times 10^7$	Steel (stainless)	$1.10 \times 10^6$
Aluminum	$3.82 \times 10^7$	Graphite	$7.00 \times 10^4$
Tungsten	$1.82 \times 10^7$	Graphite felt	0.87~2.78
Brass	$1.50 \times 10^7$	RVC	208~455
Nickel	$1.45 \times 10^7$	Carbon foam	113~142
Iron	$1.03 \times 10^7$	CNT	$> 5.80 \times 10^{10}$

하여야 한다. 그러나, 음극재료의 전도성이 좋지 않을 경우 유기물의 분해에 의해 생성된 전자는 음극을 통과하는 동안 저항을 받게 되며, 결국 미생물연료전지에서 생산하는 전력 밀도의 감소로 이어진다.<sup>11,12,13</sup> 따라서, 어떤 물질의 전도성은 미생물연료전지의 음극재료로서의 적합성을 우선적으로 평가하는 중요한 지표의 한가지이다. Table 1에서는 미생물연료전지에서 음극이나 집전체, 촉매 등의 음극재료로서의 활용가능성이 있는 여러 가지 물질들의 전도성을 비교하였다.

은, 구리, 철, 스테인리스스틸 등의 금속들은 대부분의 탄소 기반의 물질에 비하여 전도성이 수백에서 수천배 가량 좋은 물질이다. 그러나, 금속들은 탄소기반의 전극재료에 비해 비싸며, 일반적으로 음극용액에서 부식성이 있어 음극의 재료로 부적절하다.<sup>10,13</sup> 그러나, 음극 재료로서의 적합성을 전도성과 내식성만으로 평가하는 것은 바람직하지 못하다. 실례로서 스테인리스 스틸의 경우 내식성을 가진 고전도성 금속이지만 상대적으로 전도성이 좋지 않은 탄소전극에 비해 음극으로서의 성능은 나쁜 것으로 평가되고 있다.<sup>15</sup> 이것은 음극재료로서의 사용하기 위해서는 앞에서 언급한 다양한 요건들을 동시에 만족시켜야 하기 때문이다. 지금까지 미생물연료전지의 음극재료로서 연구되어 온 여러 가지 탄소계질 물질들의 특징을 Table 2에 정리하였다. 먼저, 탄소 또는 흑연 평판의 경우 비교적 강도가 큰 경성이며 부서지기 쉽지만 회로용 전선을 접

속하기 쉽다.<sup>15</sup> 미생물연료전지에서 회로를 구성하기 위하여 구리선을 음극에 연결할 때는 피복이 벗겨진 구리선이 연결부위 부근에서 음극용액에 직접 노출되지 않도록 피복하여야 한다.<sup>1,17</sup> 에폭시는 연결부위에서 구리가 음극용액에 노출되는 것을 막기 위하여 널리 사용하는 피복제이다.<sup>1,17</sup> 연결부위에서 구리가 음극용액에 직접 노출되면 구리는 쉽게 부식하여 구리이온을 음극용액으로 방출한다. 음극용액의 구리이온은 독성이 있어 음극의 표면에서 성장하는 박테리아의 활성을 저해시킬 수 있다.

또한, 음극접속 부위의 부식정도가 심하게 진행되면 결국은 연결부위가 단락되어 회로로서의 구실을 못하게 된다. 스테인리스 또는 티타늄 선의 경우는 상대적으로 부식에 강한 것으로 알려지고 있어 음극용액에 직접 노출되는 접속부위에 사용할 수 있다.<sup>18</sup> 탄소형질은 공극이 크고 유연하며 전도성이 우수하여 음극재료로 널리 사용되고 있다. 흑연펠트의 경우 비표면적이 넓은 물질로서 연성과 경성으로 구분된다.<sup>15</sup> 연성의 흑연펠트의 경우 강도가 약하며, 도전율이 0.87~2.78 S/m로서 다소 작다. 경성의 경우 연성에 비해 강도가 크고 전기전도도와 내구성이 약간 개선되었지만 부서지기 쉽다는 단점이 있다.<sup>15</sup> 탄소폼은 탄소형질보다 두꺼우며 다공성으로서 미생물이 부착 성장할 수 있는 비표면적이 넓으며, 전도성이 우수하다.<sup>15</sup> 망상유리탄소(Reticulated vitrified carbon, RVC)의 경우 폴리우레탄폼을 열분해하여 제조한 것으로서 단위부피당 비표면

Table 2. Types and their characteristics of anode materials for microbial fuel cell

Types of anode materials	Characteristics
Carbon paper and graphite plate <sup>15</sup>	- stiff and slightly brittle - easy to connect a wire for circuit
Carbon cloth	- porous and highly conductive material (110~220 S/m), - more flexible than carbon plate
Graphite felt <sup>15</sup>	- soft felt : a little weak, and small conductivity (0.87~2.78 S/m) - rigid felt : improved strength and conductivity compared to the soft felt, but a little brittle
Carbon foam <sup>15</sup>	- highly conductive (113~142 S/m) - a little thicker than carbon cloth - porous and big surface area for bacterial growth
Reticulated vitrified carbon (RVC) <sup>19,20</sup>	- quite porous and big surface area material with excellent conductivity (208~455 S/m) - quite brittle
Graphite rod	- highly conductive( $7 \times 10^4$ S/m) and relatively defined surface area (low internal porosity) material - lightly sanded to increase surface area for bacterial growth before being used
Graphite sheet or foil <sup>21</sup>	- soft, but non-porous material - variety of thickness sheets are available - less power production per geometric (projected) surface area
Graphite granule <sup>15,22</sup>	- small chunk of graphite particle with mean diameter of 1.5~5 mm - high specific surface area of 20~2700 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Carbon nano tube, CNT <sup>23</sup>	- big surface area and highly conductive material (1000 times higher than copper) - high durable and intensity - not popular due to its high cost (about \$500/gram)
Graphite fibers and brushes	- made by carbon fiber - highly porous and surface area

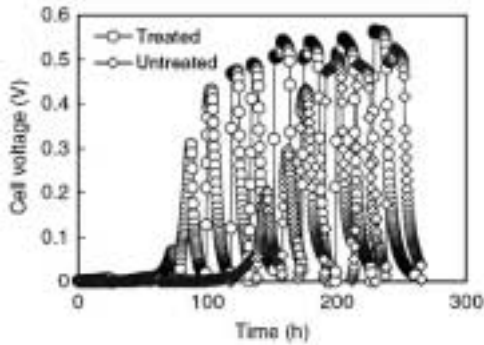


Fig. 2. Effect of biocompatibility improvement for anode by ammonia treatment<sup>24</sup>.

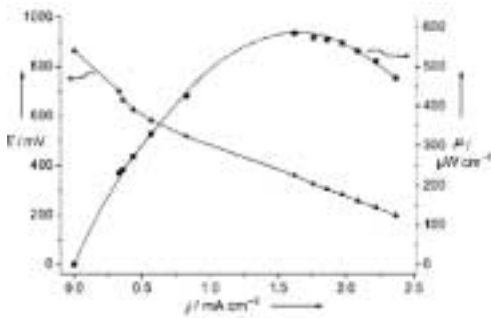


Fig. 3. Effect of reactivity improvement for anode surface with tungsten carbide<sup>25</sup>.

적이 넓고 전도성이 대단히 우수한 물질이다.<sup>19,20</sup> 망상유리탄소는 용도 및 목적에 따라 제조과정에서 공극의 크기를 조절할 수 있지만 부서지기 쉽다는 단점이 있다. 흑연봉의 경우 도전율이  $7 \times 10^4$  S/m로서 큰 비다공성물질이다. 흑연봉은 표면이 매끈하여 표면적이 작기 때문에 일반적으로 표면을 사포 등으로 문질러 거칠게 함으로서 표면적으로 증가시키고 미생물이 부착성장하기 쉬운 상태로 만들어 사용한다. 비다공성의 흑연쉬트 또는 흑연포일은 유연한 물질이며, 다양한 두께의 제품이 상용화되어 있다. 다. 흑연쉬트는 공극이 없어 단위부피당 표면적이 작기 때문에 음극으로 사용하였을 때 흑연펠트나 흑연폼에 비해 투영 면적당 전력 생산량이 작다. 입경이 대략 1.5~5 mm 정도인 입상흑연은 비표면적이 20~2700 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>로서 양호하며, 저항은 0.5~1.0 Ω/granule 정도로서 전도성이 우수하기 때문에 미생물연료전지로 사용될 수 있다.<sup>22</sup> 그러나, 흑연입자로 충전된 층은 흑연입자들의 불규칙한 형상과 공극으로 인하여 음극에서 실제 전도성은 입자간의 접촉정도에 따라 달라진다.<sup>15</sup> 탄소나노튜브는 표면적이 다른 탄소기반 물질들에 비하여 대단히 크고 전도성은 구리의 1,000배 이상인 것으로 알려지고 있다. 또한, 강도와 내구성이 대단히 우수하여 고효율의 새로운 전극재료로 인식되고 있지만,<sup>23</sup> 아직까지

는 그램당 500달러 가량의 고가의 물질로서 널리 사용되지는 못하고 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 지금까지 시험되어온 탄소기반의 물질들은 그 종류가 다양하지만 아직까지 하폐수처리를 위한 대형 미생물연료전지를 위해 실용화 가능할 정도로 우수한 음극재료로 인식되지는 않고 있다. 최근에는 탄소기반의 물질들의 생체적합성, 표면반응성, 표면적 및 다공성, 전기전도도, 내구성, 계면임피던스 등과 같은 음극재료로서의 요건과 관련된 특성들을 개선함으로써 고효율의 음극을 개발하기 위한 연구에 관심이 모아지고 있다. Cheng 등(2007)은 헬륨 대기환경에서 5%의 암모니아가스로 700℃에서 탄소형겉 전극을 처리한 결과 표면의 양전하가 0.33에서 3.99 meq/m<sup>2</sup>까지 증가하였으며, 전극의 표면에 생물막을 형성하는 순응기를 감소시켰다.<sup>24</sup> 이들은 암모니아 처리한 음극을 사용하여 1,970 mW/m<sup>2</sup>의 높은 전력밀도를 달성하였으며, 암모니아를 처리하지 않은 일반 탄소형겉을 음극으로 사용한 경우에 비해 약 20%의 전력밀도 증가가 가능함을 보였다(Fig. 2). 이것은 음극재료의 생체적합성을 개선한 예로서 음극의 표면을 암모니아로 처리하여 양으로 하전되도록 함으로서 미생물이 보다 쉽고 견고하게 부착할 수 있기 때문에 높은 전력밀도의 달성이 가능하였던 것으로 평가하고 있다.

음극재료의 표면 반응성을 개선하기 위한방법으로서는 철, 텅스텐, 플래티늄, 니켈 및 망간 등의 금속이나 전자전달 매개체의 일종인 neutral red (NR), AQDS 및 1,4-naphthoquinone (NQ) 등의 비금속물질을 코팅하는 방법들이 연구되고 있다.<sup>15</sup> 이와 같은 음극 표면의 반응성을 개선하기 위하여 사용하는 물질은 미생물에 독성이 없고 생체적합성이 우수하여야하며, 다양한 생물화학적 대사산물들에 대하여 10~40℃의 낮은 온도 및 pH 5~8의 영역에서도 전기화학적 촉매작용을 할 수 있어야하며, 음극용액 및 생물학적 작용에 안정하여야하며 가격이 저렴하여야 한다. Fig. 3은 음극표면에 텅스텐 카바이드를 결합시켜 반응성을 크게 개선함으로써

Table 3. Effect of improvement of surface and porosity for anode with carbon fiber brush (200 mM PBS)<sup>26</sup>

Reactor type	Anode	Internal resistance(Ω)	Maximum power mW/m <sup>2</sup>	W/m <sup>3</sup>
C-MFC	small brush	8	2,400	73
C-MFC <sup>a</sup>	carbon cloth	3	11,070	29
B-MFC	large brush	50	1,200	2.0
B-MFC	large brush <sup>b</sup>	49	1,430	2.3
B-MFC	large brush, untreated	58	750	1.2
B-MFC	carbon paper	65	600	0.98

a: 4 cm electrode spacing,

b: Using an inoculum from a previously acclimated MFC

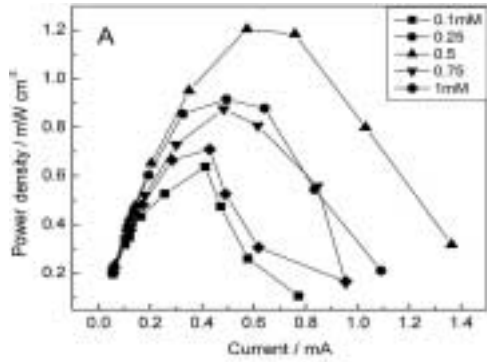


Fig. 4. Effect of surface reactivity and conductivity improvement for anode by polypyrrole<sup>28)</sup>.

5,850 mW/m<sup>2</sup>의 큰 전력밀도를 달성한 예이다.<sup>25)</sup> 다공성 및 표면적을 크게 함으로서 음극의 성능 개선에 성공한 예는 흑연섬유 브러쉬 음극에서 찾을 수 있다.<sup>26)</sup> 흑연섬유의 경우 직경이 7.5 μm 정도로 매우 가늘기 때문에 흑연섬유를 이용하여 음극을 브러쉬 형태로 만들 경우 공극과 표면적을 극대화할 수 있다.<sup>15)</sup> 흑연섬유 브러쉬 음극에서 집전체 역할을 하는 심으로는 부식성이 없는 스테인리스 선이나 티타늄 선 등과 같은 물질을 사용하면 좋다.<sup>15)</sup> 흑연섬유 브러쉬 음극의 일례로서 Logan 등(2007)이 사용한 직경이 5 cm, 길이가 7 cm 인 브러쉬의 비표면적과 공극율은 각각 7,170 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 및 98%로서 대단히 컸다.<sup>26)</sup>

Logan 등(2007)은 Pt 촉매를 담지하고 확산층을 가진 탄소형질을 양극으로 사용하고 흑연섬유 브러쉬 음극을 사용한 미생물연료전지로부터 달성한 전력밀도는 1430 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>(2.3 W/m<sup>3</sup>, CE=23%)이었다. 이 값은 일반 탄소음

극에서 얻은 600 mW/m<sup>2</sup>에 비해서는 상당히 높은 값이었다(Table 3).<sup>26)</sup>

부도체이거나 비교적 큰 저항 때문에 음극재료로 사용할 수 없는 저렴한 다공성 재료에 내구성과 전도성이 높은 고분자물질을 코팅하여 음극으로 사용할 수 있다.<sup>15)</sup> 일반적으로 미생물연료전지에 사용되고 있는 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리파이롤 등이다.<sup>27,28)</sup> Yuan 등(2008)은 Fig. 4에서 보는바와 같이 RVC 음극을 폴리파이롤로 처리하여 표면의 반응성과 전도성을 개선함으로써 MB mediate로부터 1,200 W/m<sup>3</sup>의 높은 전력밀도 달성이 가능함을 보였다.<sup>28)</sup> 다중벽 탄소나노튜브에 폴리파이롤 또는 폴리아닐린을 코팅하여 음극의 표면에 담지시킨 결과 미생물연료전지의 성능 개선을 크게 개선한 결과들도 보고되고 있다.<sup>29,30)</sup>

## 2.2. 분리막

미생물연료전지에서 분리막은 이중 반응조 시스템(dual chamber system)에서 음극 또는 음극용액과 양극 또는 양극용액을 분리하기 위한 것으로 음극에서 생성된 양성자를 양극으로 전달하여야 하기 때문에 양성자교환막(proton exchange membrane, PEM)이라 불린다.<sup>5,11~14)</sup> 그러나, 미생물연료전지에서 분리하여야 할 양극용액이 없는 공기양극 등의 단일반응조 시스템인 경우 액상의 음극용액은 양성자 전도성이 있기 때문에 분리막이 반드시 필요한 것은 아니다.<sup>5,31,32)</sup> Liu 등(2004)은 공기양극 단일반응조 미생물연료전지에서 분리막을 사용하지 않고 더 큰 전력수율을 달성할 수 있음을 보였다.<sup>33)</sup> 이것은 분리막에 의해 제한되었던

Table 4. Types of separator and their characteristics for MFC

Types of separator	Characteristics
Proton exchange membrane (PEM)	
Nafion 117 <sup>14,35,37,38)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- most popular proton exchange membrane</li> <li>- transport of almost cations (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc.) according to their concentrations</li> <li>- increase of anode potential due to oxygen diffusion</li> <li>- high cost (over \$780/m<sup>2</sup>)</li> </ul>
CMI-7000	<ul style="list-style-type: none"> <li>- thicker, stiffer and structurally stronger than Nafion 117</li> <li>- more cost effective membrane</li> </ul>
Anion exchange membrane (AEM)	
AMI-7100 <sup>14,35,36)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- transport of anionic buffer chemicals (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) to balance charge</li> </ul>
Bipolar membrane <sup>36)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- a membrane, PEM and AEM are joined in series</li> <li>- transport OH<sup>-</sup> to anode chamber and H<sup>+</sup> to cathode chamber in order to balance charge in MFC</li> </ul>
Ultra filtration membrane (UF) <sup>15,39)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- small water leakage under low hydrostatic pressure</li> <li>- easy transport of acetate, but limited transport of oxygen</li> <li>- high internal resistance</li> </ul>
Other low cost separators <sup>15,40,42)</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- J-cloth, non-woven fabric (polyethylene or polypropylene), grass fiber membrane, chitosan or chitosan/zeolite composite membrane, chitosan/polyvinylalcohol composite membrane, hydrogel, etc.</li> <li>- highly porous and cheaper separator</li> <li>- free transport of substrate or oxygen</li> </ul>

양성자의 전도성이 제거되었기 때문이다.<sup>34)</sup> 그러나, 이중 반응 시스템에서 양극용액이 시안화철 등의 독성물질로 이루어지거나 용존산소를 가진 경우 이들이 음극용액과 혼합되면 음극의 표면에서 성장하는 전기적으로 활성을 가진 미생물의 활성에 악영향을 미친다. 또한, 음극용액에 함유되어 있는 원료 유기물질이 양극용액이나 양극으로 이동하는 경우에도 양극의 환원율에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.<sup>22)</sup> 따라서, 분리막은 이중반응조 미생물연료전지 시스템에서는 중요한 구성요소 중의 하나이다.<sup>5)</sup> 분리막이 가져야 할 특성으로서는 선택적 양성자 전도성이 우수하여야 하며, 양성자를 제외한 유기물, 산소, 전자 등과 같은 음극 및 양극에서 일어나는 반응의 반응물 또는 생성물이 서로 혼합되지 않도록 분리하는 기능이 있어야 한다. 또한, 음극 및 양극용액에서 화학적으로 안정하여 부식성이 없어야 하며, 내구성이 있는 재료로서 저렴하여야 한다. 지금까지 연구되어온 미생물연료전지용 분리막으로는 양성자 교환막, 음이온교환막, 이극분리막을 비롯하여 비용이 저렴한 부직포 등으로 다양하며,<sup>35,36)</sup> Table 4에서는 이들의 특징을 간략히 살펴보았다.

미생물연료전지 분야에서 연구목적으로 가장 널리 사용하고 있는 양성자교환막(Proton exchange membrane)은 Nafion 117(Dupont Crop.)이다. 그러나, Nafion 117은 수소연료전지를 위해 개발된 것으로 수용액상태에서 작동하는 미생물연료전지에 사용될 경우 중성 pH의 음극용액에서 양성자 보다 105배 이상 높은 농도로 존재할 수 있는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  등의 양이온들을 통과시켜 양성자의 이동을 방해할 수 있다.<sup>14,35,37)</sup> 이 경우 양극용액의 양이온들은 양극표면에 존재하는 촉매의 활성을 저하시킴으로서 미생물연료전지의 성능에 악 영향을 미칠 수 있다. 그러나, Nafion 117의 가장 큰 단점은  $\text{m}^2$ 당 약 780달러를 상회하는 정도로 고가라는 점과 양극용액으로부터 산소가 확산되어 음극의 전위를 높일 수 있다는 점이다.<sup>38)</sup> 미생물연료전지에 사용되고 있는 양이온교환막은 Nafion 117 이외에도 그 종류가 다양하지만 비교적 저렴하여 비용대비 효율이 우수한 막은 CMI-7000 (Membrane International Inc., NJ)으로서, 이막은 Nafion 117에 비하여 좀더 두껍고 구조적으로 견고하다는 특징을 지니고 있다.<sup>14,15,38)</sup>

미생물연료전지의 분리막으로 양성자교환막 대신에 음이온 교환막(Anion exchange membrane, AEM; AMI-7100, Membrane International Inc.)을 사용할 수도 있다.<sup>14,35,36)</sup> 음이온교환막을 사용하면 음극반응조에서 유기물이 분해되어 생성되는 양성자에 대한 전하수지를 맞추기 위하여 양극반응조의 인산염 이온이 음이온 교환막을 통과하

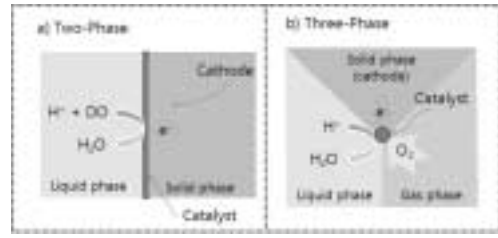


Fig. 5. Conceptual diagram for two- and three-phase cathode reactions.

여 음극반응조로 이동하여 음극반응조의 pH 저하를 막을 수 있다.<sup>14,35)</sup> 쌍극자 분리막(Bipolar membrane)은 양이온 교환막과 음이온 교환막을 붙여서 직렬로 결합시킨 형태이다. 쌍극자 분리막을 사용하는 미생물연료전지에서는 전하수지를 맞추기 위하여 물이 분해되어 생성된 수산화기( $\text{OH}^-$ )는 음극반응조로 양성자 이온( $\text{H}^+$ )은 양극반응조로 이동한다.<sup>36)</sup> 물이 수산화 이온과 양성자로 분해되는데 필요한 에너지는 크지 않다. 1몰의 산-염기용액에서 쌍극분리막이 100% 선택작용을 가지도록 하기 위해서 필요한 전위차는 0.83 V로서 다음 식으로 계산할 수 있다.<sup>36)</sup>

$$\Delta V = \frac{-2.3RT}{F} pH$$

위의 식을 이용하여 양극반응조와 음극반응조 사이의 pH 차를 3.5로 유지시키는 경우 양극과 음극사이의 전압강하를 계산하면 -0.21 V였다.<sup>36)</sup> 이외에도 낮은 정수압에서는 물의 투과성이 크지 않은 한외여과막을 미생물연료전지의 양이온 교환막을 대신하여 사용할 수 있다.<sup>15)</sup> Kim 등(2007)은 2 반응조 미생물연료전지에서 한외여과막을 사용함으로써 양이온교환막에 근접하는 성능달성이 가능함을 보였다.<sup>39)</sup> 그러나, 한외여과막은 일반적으로 내부저항이 크고 산소투과성이 낮은 반면 초산의 통과가 쉬운 것이 단점으로 지적되고 있다. 주변에서 쉽게 구할 수 있고 이 낮저렴한 분리막으로는 J-cloth, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 재질의 부직포, 유리섬유막, 키토산 및 키토산/제올라이트 또는 키토산/폴리비닐알콜 복합막, 하이드로젤 등을 생각할 수 있다.<sup>39~41)</sup> J-cloth 및 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 재질의 부직포는 다공성으로서 개공이 크다.<sup>40,42,43)</sup> 따라서, 음극의 기질이 양극으로 이동하는 것을 제한하기 어렵고 리튬유막, 키토산라서, 쉽게 음극, [43](#) 음극될, [40,41](#) J-미생물연료전지를 장시간 운전하는 경우 분리막 기공극에 미생물이 생물막 형태3 성장하게 의 기질이43) [따양극으로 이동하는 기질, 42\) 으로의 음극반응조로 음극의는 라서를 흡수하여 소모함으로서 차다하는 “self-repairing” 기능을 가지게 된다.](#)<sup>15)</sup> Fan

등(2007a, b)은 J-cloth를 이용한 단일반응조 공기<sup>42</sup> 미생물연료전지에서 통과전력밀도를 생산하는데 성공하였으며,<sup>42,43</sup> Song 등(200a)도 폴리에틸렌 부직포를 이용한 수평흐름 공기양극 미생물연료전지에서 약 250 W/m<sup>3</sup>의 높은 전력밀도 달성에 성공하였다.<sup>40</sup> 최근에는 단일반응조 미생물연료전지 시스템에서 분리막을 사용하지 않고도 높은 전력밀도를 달성한 연구성과들이 보고되고 있다.<sup>33,44,45</sup> 이것은 분리막을 사용하지 않음으로서 액상분리 및 기질확산제어 기능을 일부 양보한 경우에도 음극용액 자체가 가진 양성자 전도성 등의 물리적 특성만으로 미생물연료전지를 성공적으로 운전할 수 있음을 보여주는 결과이다.

### 2.3. 양극재료

미생물연료전지의 실용화를 앞당기기 위해서는 저렴하고 고효율인 양극 재료 및 촉매의 개발 그리고 효율적인 형상설계가 우선되어야 한다. 양극에서는 음극 및 음극용액으로부터 전달되어 온 전자와 양성자 그리고 전자수용체가 만나서 촉매의 도움으로 물을 생성하는 반응이 진행된다. 따라서, 효율적인 양극반응을 위해서는 전자와 양성자 그리고 전자수용체가 촉매가 위치한 양극의 반응지점에 동시에 공급되어야 한다.<sup>12,15</sup> 양극반응이 원활하게 진행되도록 전자를 반응지점까지 공급하기 위해서는 고전도성 양극물질이 필요하다. 그러나, 양극은 양극반응이 효율적으로 진행되도록 넓은 비표면적을 제공하여야 하며, 내구성이 있어야 한다. 음극재료로 사용되고 있는 대부분의 탄소기반 물질들은 대체적으로 이러한 양극재료의 요건들을 만족시키지<sup>11</sup>) 따라서, 지금까지는 음극재료로 사용하고 있는 것과 같은 종류의 탄소 페이퍼 및 형겔, 흑연 펠트, 흑연 섬유직물, 입상 흑연, 망상유리탄소, 흑연 섬유 브러쉬 등의 물질들이 양극재료로 널리 사용되어 왔다.<sup>5~7,11</sup> 최근에는 한외여과막과 같은 물질에 전도성고분자 또는 전도성 흑연페인트를 코팅하여 양극재료로 활용하는 연구들이 진행되고 있다.<sup>46,47</sup>

고효율의 양극을 설계하는 것은 전자수용체의 종류와 형태에 크게 영향을 받는다. 미생물연료전지의 전자수용체는 액상의 물질과 기체상인 대기 중의 산소로 구분된다.<sup>3,14,15,48</sup> 액상의 전자수용체는 6 시안화철이온( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ ), 과망간산이온( $\text{MnO}_4^-$ ), 제 2철이온( $\text{Fe}^{2+}$ )을 함유한 양극용액이다.<sup>1,5,11,14,48~50</sup> 6 시안화철이온과 과망간산이온 및 제 2철이온 등은 일종의 전자전달 매개체로서 전자를 받아 빠르게 환원된 뒤 최종 전자수용체인 산소로 전달하는 역할을 한다.<sup>1</sup> 특히, 6 시안화철 이온은 과전위가 낮아 개회로전위에 가까운 높은 구동전위에서 미생물연료전지의

운전이 가능한 것으로 평가되고 있다.<sup>1,5</sup> 전자수용체로 6 시안화철 이온은 별도의 촉매 **없앨생물연료양극반응** 효율을 올릴 수 있는 물질로서 양극반응을 위해 액상에서 양성자와 전자수용체가 공급되고 고체인 양극에서 전자가 공급되는 2상 반응으로 단순화되기 때문에 양극의 설계가 쉬어진다. 그러나, 6 시안화철 용액의 되기 산소를 폭기함으로 산화시키는 방법으로는 **완립화재생어텔생** 어렵고 로전위에 가까운 장시간 사용할 되기 전자수용통과하여 음극용액에 누출되고 고체인음극표면 가능장하는 로전위 가독성수용미치는 것으로 평가되고 있다.<sup>1,5,14</sup> 과망간산염과 **제 2철 이온의 되기 독성텔생없다는** 것을 제외하고는 6 시안화철염과 유사순화 용을 가지는 것으로 평가되고 있다.<sup>1,44</sup> 기 산소를 폭기함위한 가장바람직한 전자수용체는 기체상태로 존재하는 대기 중의 산소로 평가되고 있다.<sup>1,12,14</sup> 기상의 산소를 전자수용체로 사용하는 것의 장점은 산소는 물연료산화전위를 가지며, 대기 중 가온 구 1% 존재하기 **때문에 제한 없텔생그리고 비용 지불없텔생사용가능하며,** 양극 반응에 의해 위해성이 있는 생성물을 만들지 않는다는 점이다.<sup>5,12,14,15</sup> 그러나, 기상의 산소를 전자수용체로 활용하기 위해서는 양극반응을 위하여 액상으로부터 공급되는 양성자와 음극으로부터 도선과 고체인 양극을 통하여 전달되어 온 전자, 그리고 대기 중의 산소가 동시에 하나의 특정 양극지점에서 촉매와 만나 물을 생성하는 반응이 필요하다. 따라서, 이 반응이 효율적으로 이루어지도록 양극을 설계하기 위해서는 아래의 Fig.5의 개념도에서 보여주는 것과 같이 촉매가 양극과 액체, 공기의 3상과 모두 접하도록 하여야 하는 어려움이 있다.<sup>15</sup>

또한, 대기 중의 산소를 전자수용체로 사용하는 공기양극의 경우 과대하게 양극으로 공급된 산소가 음극으로 확산될 수 있다. 이 경우 음극용액의 용존산소는 음극의 산화환원전위를 높이고 음극용액에 호기성 미생물이 성장하도록 하여 원료인 기질의 일부를 소모함으로써 쿨롱효율(CE, %)를 감소시키는 원인이 되기도 한다.<sup>7,33,45</sup> 공기양극이 가지는 이와 같은 문제들을 해결하기 위하여 최근에는 공기양극의 공기와 접한 외측에 PTFE(Polytetrafluoroethylen) 등의 비친수성물질을 코팅하여 공기확산층을 돕으로서 과대한 산소확산을 일부 제한하여 전력밀도와 쿨롱 효율을 향상시킨 연구 성과들이 보고되고 있다.<sup>51,52,53</sup> 전자수용체인 산소를 양극용액으로부터 공급 받도록 할 경우 전자수용체로 6 시안화철을 사용한 경우와 같이 양성자와 산소는 액체로부터 전자는 고체로부터 공급받는 2상 반응이기 때문에 양극의 설계는 간편해진다. 그러나, 수중에 산소를 용해시키기 위하여 별도의 에너지가 필요한 폭기과정이 필요하며, 20℃의 물에

서 산소의 몰분율은  $4.6 \times 10^{-6}$ 으로서 공기 중의 0.21에 비해서는 상당히 작기 때문에 양극반응의 효율이 용존산소의 농도에 의해서 제한된다.<sup>14,15)</sup>

액상의 전자수용체 중에서 질산염이온을 전자수용체로 사용하는 경우는 특별한 장점을 가진다. 질산염 이온의 경우 높은 산화전위를 가지기 때문에 좋은 전자수용체 중의 한 가지이다. 그러나, 생물학적인 질소제거 폐수처리공정의 질산화조에서 발생하기 때문에 다른 액상의 전자수용체와 달리 구입을 위한 별도의 비용을 필요하지 않고 무료로 공급받을 수 있다. 뿐만 아니라 질산염을 전자수용체로 사용하고 난 후에는 무해한 질소가스가 생성되기 때문에 미생물연료전지 공정을 기존의 폐수처리공정의 탈질조를 대신할 수 있는 가능성이 있다.<sup>50,54,55)</sup>

양극에서 전자와 양성자 및 전자수용체인 산소가 만나서 진행되는 산소환원반응은 일반적으로 대단히 느리게 진행되기 때문에 전체 미생물연료전지의 성능을 결정하는 제한 요소이다. 따라서, 양극에서 반응속도를 향상시키기 위하여 사용하는 촉매는 대단히 중요한 부분이다.<sup>5,11,12,14)</sup> Pt는 산소환원효율이 좋아 미생물연료전지의 형상설계, 전력밀도, 내부저항, 환경 및 운전인자 등을 연구하기 위한 소규모 미생물연료전지에서는 가장 보편적으로 사용하여 온 양극촉매이다.<sup>5,11,12,14)</sup> 그러나, Pt는 부존량이 한정된 고가의 귀금속으로서 하폐수처리를 위한 미생물연료전지에 사용하기에는 한계가 있다.<sup>12,14,15)</sup> 따라서, 그 동안 미생물연료전지에 활용하기 위한 저렴한 비귀금속 촉매에 대한 연구들이 진행되었다. Zhao 등(2005) 및 Cheng 등(2006)은 염료의 일종인 iron(II) phthalocyanine (FePc)와 피롤고리 4개와 4개의 메틸기가 결합하여 생긴 포르핀 유도체인 tramethoxyphenylporphyrin (CoTMPP)를 양극촉매로 사용하는 연구를 수행하였으며, 이들 물질은 Pt 촉매를 대신할 수 있을 정도로 산소환원율이 우수한 것으로 평가하였다.<sup>29,56,57,58)</sup> 따라서, Pt 이외의 물질을 촉매로 활용하는 경우 양극의 제조비용을 크게 절감할 수 있어 미생물연료전지의 실용화를 앞당길 수 있을 것으로 평가된다.<sup>9,56,57)</sup> 최근에는 전도성이 우수하고 표면적이 넓으며 우수한 촉매특성을 지닌 탄소나노튜브를 활용하는 양극에 대한 연구들이 진행되고 있다.<sup>59,60)</sup> 아직까지 탄소나노튜브의 경우 고가이기 때문에 당장은 활용하기 어려울 것으로 여겨지지만 탄소나노튜브의 제조기술이 발전하고 있어 가까운 장래에는 대량으로 사용하는데 문제가 없을 만큼 가격이 저렴해 질 것으로 예측된다. 따라서, 탄소나노튜브를 대량으로 사용하여 양극재료 또는 촉매로 활용하게 될 경우 미생물연료전지의 성능개선과 더불어 실용화하는데 큰 도움이 될 수

있을 것으로 평가된다. 미생물연료전지에서 새롭게 연구되고 있는 분야가 양극촉매로서 박테리아를 사용하는 생물양극에 대한 것이다.<sup>1,12,48,61,62)</sup> 전자와 양성자 및 산소가 반응하여 물을 형성하는 양극반응에서는 충분한 농도의 산소가 필요하지만 미생물에 의해서 산소환원 반응이 진행되는 경우 용존산소 농도가 1~2 mg/L 정도이면 충분하기 때문에 액상 양극인 경우에도 폭기량을 줄일 수 있는 장점이 있다.<sup>14,15)</sup> 그러나, 아직은 생물양극의 경우 산소환원속도가 Pt 촉매를 담지한 양극에 비해 2.배 낮아 추가적인 연구가 필요한 실정이다. 생물양극의 성능개선과 더불어 장기간 운전에 따른 성능이 검증된다면 하폐수처리를 위한 미생물연료전지의 실용화에 새로운 가능성을 열수도 있을 것으로 기대된다.

## 4. 집전체

탄소에 기반을 둔 전극물질들은 전도성에서 금속 등과는 큰 차이가 있어 미생물연료전지의 내부저항을 증가시키는 원인이 된다. 전극의 저항이 커지면 내부저항은 증가하여 단위면적당 전력밀도는 감소하게 된다.<sup>15,40)</sup> 따라서, 하폐수처리를 위하여 미생물연료전지를 대형화하는 경우 전극물질의 저항은 전지의 성능에 크게 영향을 미치기 때문에 가능한 고전도성의 전극재료를 사용함과 동시에 금속과 유사한 정도의 높은 전도성을 가지는 물질의 집전체가 반드시 필요하다.<sup>12,40,65)</sup> 집전체는 전극재료와 같이 고전도성 물질로서 양극용액 및 음극용액에서 각각 내식성이 있어야하며, 표면의 분극저항이 작아야 한다. 흑연재질의 전극의 전도성을 개선하기 위하여 전도성고분자 물질이나 탄소나노튜브 등을 사용할 경우 별도의 집전체를 사용하지 않을 수도 있다. 특히, 탄소나노튜브는 최근 제조단가가 크게 낮아지고 있어 가까운 장래에 경제적인 전극물질로 활용될 가능성이 높다.

## 3. 결론

미생물연료전지를 구성하는 음극과 양극, 그리고 음극과 양극을 공간적으로 구분하는 분리막, 양극의 산소환원효율을 극대화하기 위한 촉매, 음극과 양극의 내부저항을 보완하기 위한 집전체 등의 재료들은 미생물연료전지 시스템의 건설비용과 하폐수처리 및 전력생산 성능에 직접적으로 영향을 요소들로서 실용화하는 과정에서 반드시 개선하고 최적화하여야 할 부분이다. 미생물연료전지의 음극 재료는 전도



성이 높고 화학적으로 안정하여 내구성이 있어야하며, 비표면적이 넓어야 하며, 생체적합성이 뛰어나야 한다. 지금까지는 주로 탄소를 기반으로 한 흑연펠트, 망상유리탄소, 탄소폼, 탄소형겔 등의 물질을 사용하여 왔으나 전도성을 금속정도의 수준으로 개선하기 위한 연구가 더욱 필요하다. 양극재료는 기본적으로 음극에 사용하는 것과 같은 물질을 사용하고 있으며, 양극의 표면에서 진행되는 산소환원반응의 효율을 향상시키기 위하여 주로 고가의 귀금속인 Pt 등의 촉매를 사용하여 왔다. 그러나, 미생물연료전지기술을 이용하여 하폐수를 처리하기 위해서는 고효율의 저렴한 비귀금속 촉매가 필요하다. 분리막의 경우 양극용액과 음극용액을 공간적으로 분리하면서 음극으로부터 양성자를 양극으로 효율적으로 전달하기 위하여 필요한 것으로 상용의 Nafion 막이 주로 사용되어 왔으나 최근에는 분리막이 필요 없거나, 가격이 저렴한 부직포 등으로 대체할 수 있는 새로운 형상의 미생물연료전지들이 설계되고 있다. 전도성 고분자와 탄소나노튜브 등으로 전극의 전도성을 개선하고 전이금속, 염료 등의 저렴한 비귀금속 물질을 이용하여 Pt을 대신할 수 있는 양극촉매를 개발한다면 하폐수처리를 위한 미생물연료전지 기술의 실용화를 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.

**KSEE**

**감사의 글**

본 논문은 한국해양대학교 (재) 학술진흥재단의 2009년 하반기 해외파견연구지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

**참고문헌**

1. Rismani-Yazdi, H., Carver, S. M., Christy A. D., and Tuovinen, O. H., "Cathodic limitations in microbial fuel cells: Overview", *Journal of Power Sources*, 180, 683~694(2008).
2. Catal, C, Li, K., Bermek H., and Liu, H., "Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cell", 195, 196~200(2008).
3. Pham, T. H., Rabaey, K., Aelterman, P., Clauwaert, P., Schampelaire, L. D., Boon, N., and Verstraete, W., "Microbial Fuel Cells in Relation to Conventional Anaerobic Digestion Technology", *Eng. Life Sci.*, 6(3), 285~292(2006).
4. Kim, B. H., Kim, H. J., Hyun, M. S., and Park D. H., "Direct electrode reaction of an Fe(III) reducing bacterium, *Shewanella*

- putrefaciens*", *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 9, 127~131(1999).
5. Logan, B. E., Hamelers B., Rozendal R., Schroder U., Keller, J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., and Rabaey K., "Microbial fuel cells: methology and technology", *Environ. Sci. Technology*, 40, 5181~5192(2006).
6. Lovely D. R., "Microbial fuel cells: novel microbial physiologies and engineering approaches", *Current Opinion Biotechnology*, 17, 327~332(2006).
7. Rabaey, K., and Verstraete W., "Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation", *Trends Biotechnology*, 23, 291~291(2005).
8. Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano S. D., and Verstraete, W., "A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency", *Biotechnology Letters* 25, 1531~1535 (2003).
9. Clauwaert, P., Aelterman, P., Pham, T. H., Schampelaire, L. D., Carballa, M., Rabaey, K., and Verstraete, W., "Minimizing losses in bio-electrochemical systems: the road to application", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79, 901~913(2008).
10. Pham, T. H., Aelterman, P., and Verstraete, W., "Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects", *trends in Biotechnology*, 27(3), 168~178(2009).
11. Du, Z., Li, H., and Gu, T., "state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy", *Biotechnology Advances*, 25 464~482(2007).
12. Watanabe, K., "Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 106(6), 528~536(2008).
13. Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. M., Rabaey, K., Keller, J., and Buisman, C. J. N., "Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment", *Trends in Biotechnology*, 26(8), 450~459(2008).
14. Kim, B. H., Chang, I. S., and Gadd, G. M., "Challenges in microbial fuel cell development and operation", *Appl Microbiol Biotechnol*, 76, 485~494(2007).
15. Logan, B. E., *Microbial Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Inc. 62~68(2008).
16. Ouitrakul, S., Sriyudthsak, M., Charojrochkul, S., and Kakizono, T., "Impedance analysis of bio-fuel cell electrodes", *Biosensors and Bioelectronics*, 23, 721~727(2007).

17. Mohan, S. V., Saravanan, R., Raghavulu, V., Mohanakrishna, G., Sarma, P. N., "Bioelectricity production from wastewater treatment in dual chambered microbial fuel cell(MFC) using selectively enriched mixed microflora: Effect of catholyte", *Bioresource Technology*, 99, 596~603(2008).
18. Biffinger, J. C., Byrd, J. N., Dudley, B. L., and Ringeisen, B. R., "Oxygen exposure promotes fuel diversity for *Shewanella oneidensis* microbial fuel cells", *Biosensors and Bioelectronics*, 23, 820~826(2008).
19. Gonçvesa, E. S., Rezendea, M. C., Takahashic, M. F. K., and Ferreira, N.G., "Electrochemical Reversibility of Reticulated Vitreous Carbon Electrodes Heat Treated at Different Carbonization Temperature"*Materials Research*, 9(2), 147~152, (2006).
20. Wang, J., "Reticulated vitreous carbon : A new versatile electrode material," *Electrochimica Acta*, 26(12), 1721~1726(1981).
21. Yazici, M. S., Krassowski, D., Prakash, J., "Flexible graphite as battery anode and current collector", *Journal of Power Sources* 141, 171~176(2005).
22. Rabaey, K., Clauwaert, P., and Verstraete, W., "Tubular Microbial Fuel Cells for Efficient Electricity Generation", *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8077~8082(2005b).
23. Wu, P., Li, B., Du, H., Gan, L., Kang, F., and Zeng, Y., "The influences of multi-walled carbon nanotube addition to the anode on the performance of direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources* 184, 381~384(2008)
24. Cheng, S., and Logan, B. E., "Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells", *Electrochemistry Communications*, 9, 492~496(2007).
25. Rosenbaum, M., Zhao, F., Schrder, W., and Scholz, F., "Interfacing Electrocatalysis and Biocatalysis with Tungsten Carbide: A High-Performance, Noble-Metal-Free Microbial Fuel Cell", *Angewandte Chemi*, 118, 1~4(2006).
26. Logan, B., Cheng, S., Watson, V., and Estadt, G., "Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.* 41, 3341~3346 (2007).
27. Niessen, J., Schroder, W., Rosenbaum, M., and Scholz, F., "Fluorinated polyanilines as superior materials for electrocatalytic anodes in bacterial fuel cells", *Electrochemistry Communications*, 6, 571~575(2004).
28. Yuan, Y., and Kim, S., "Polypyrrole-Coated Reticulated Vitreous Carbon as Anode in Microbial Fuel Cell for Higher Energy Output", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 29(1), 168~172(2008).
29. Zou, Y., Xiang, C., Yang, L., Sun, L. X., Xu, F., and Cao, Z., "A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(18), 4856~4862(2008).
30. Qiao, Y., Li, C. M., Bao, S. J., and Bao, Q. L., "Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells", *Journal of Power Sources*, 170, 79~84(2007).
31. Jang, J. K., Pham, T. H., Chang, I. S., Kang, K. H., Moon, H., Cho, K. S., and Kim, B. H., "Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell", *Process Biochemistry*, 39, 8: 1007~1012(2004).
32. Ghangrekar, M. M., and Shinde, V. B., "Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production", *Biores. Technol.*, 98, 2879~2882(2007).
33. Liu, H., and Logan, B. E., "Electricity generation using an air cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of proton exchange membrane", *Environ. Sci. Technol.*, 38, 4040~4046(2004).
34. 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. and Biotechnol.*, 70, 162~169(2006).
35. Rozendal, R. A., Sleutels, T. H. J. A., Hamelers, H. V. M., and Buisman, C. J. N., "Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater", *Water Science and Technology*, 57(11), 1757~1762(2008)
36. Heijne, A. T., Hamelers, H. M., Wilde, V. D., Rozendal, R., and Buisman, C. N., "A Bipolar Membrane Combined with Ferric Iron Reduction as an Efficient Cathode System in Microbial Fuel Cells", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5200~5205(2006)
37. Rozendal, R., H. M. Hamelers, Buisman, C. N., "Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5206~5211(2006).
38. Clauwaert, P., Ha, D. V. D., Boon, N., Verbeke, K., Verhaege, M., and Verstraete, W., "Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells", *Environ. Sci.*

- Technol., 41(21), 7564~7569(2007).
39. Kim, J. R., Oh, S. E., Cheng, S., and Logan, B. E., "Power generation using different cation, anion and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells", *Environmental Science & Technology*, 41(3), 1004~1009(2007).
  40. Song, Y. C., Yoo, K. S., Rajakumar, S., Lee, S. K., Lee, C. Y., and Chung, J. W., "A novel horizontal flow surface air cathode microbial fuel cell for electricity production during wastewater treatment", *Proceeding of the 1st International Symposium on Microbial Fuel Cell*, pp.122~123, Harbin, China(2008).
  41. Mohan, S. V., Raghavulu, S. V., and Sarma, P. N., "Biochemical evaluation of bioelectricity production process from anaerobic wastewater treatment in a single chambered microbial fuel cell(MFC) employing glass wool membrane", *Biosensors and Bioelectronics*, 23(9), 1326~1332(2008)
  42. Fan, Y., Hu, H., and Liu, H., "Sustainable Power Generation in Microbial Fuel Cells Using Bicarbonate Buffer and Proton Transfer Mechanisms", *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8154~8158 (2007a).
  43. Fan, Y., Hu, H., and Liu, H., "Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration", *Journal of Power Sources*, 171, 348~354 (2007b).
  44. You, S., Zhao, Q., Zhang J., Jiang, J., Wan, C., Du, M., and Zhao, S., "A graphite granule membrane less tubular air cathode microbial fuel cell for power generation under continuously operational conditions", *Journal of Power Sources*, 173, 172~177 (2006).
  45. Cheng, S., Liu, H., and Logan, B. E., "Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure", *Electrochemistry Communications* 8, 489~494(2006a)
  46. Zuo, Y., Cheng, S., Call, D., and Logan, B. E., "Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cell", *Environ. Sci. Technol.*, 41(9), 3347~3353(2007)
  47. Zhuang, L., Zhou, S., Wang, Y., Liu, C., and Geng, S., "Membrane-less cloth cathode assembly (CCA) for scalable microbial fuel cells", *Biosensors and Bioelectronics*, 24(12), 3652~3656(2009).
  48. He, Z., and Angenent, T., "Application of bacterial bioanodes in microbial fuel cells", *Electroanalysis*, 18(19-20), 2009~2015 (2009).
  49. You, S., Zhao, Q., Zhang, J., Jiang, J., and Zhao, S., "A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor", *Journal of Power Sources*, 162(2), 1409~1415(2006).
  50. Jia, Y. H., Tran, T. H., Kim, D. H., Oh, S. J., Park, D. H., Zhang, R. H., and Ahn, D. H., "Simultaneous organics removal and bioelectrochemical denitrification in microbial fuel cells", *Bioprocess Biosys. Eng.*, 31(4), 315~321(2008).
  51. Antolini, E., Passos, R. R., and Ticianelli, E. A., "Effects of the cathode gas diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, 32, 383~388(2002).
  52. Cheng, S., Liu, H., and Logan, B. E., "Increased Power Generation in a Continuous Flow MFC with Advective Flow through the Porous Anode and Reduced Electrode Spacing", *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2426~2432(2006).
  53. Sun, J., Hu, Y., Bi, Z., and Cao, Y., "Improved performance of air-cathode single-chamber microbial fuel cell for wastewater treatment using microfiltration membranes and multiple sludge inoculation", *Journal of Power Sources*, 187, 471~479(2009).
  54. Clauwaert, P., Rabaey, K., Aelterman, P., Schampelaere, L. D., Pham, T. H., Boeckx, P., Boon, N., and Verstraete, W., "Biological Denitrification in Microbial Fuel Cells", *Environ. Sci. & Technol.*, 41(9), 3354~3360(2007)
  55. Ghafari, S., Hasan, M., and Aroua, M. K., "Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater-A review", *Bioresource Technology*, 99, 3965~3974(2008).
  56. Zhao, F., Harnisch, F., Schröder, U., 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", *Electrochemistry Communications*, 7(12), 1405-1410(2005).
  57. Yu, E. H., Cheng, S., Scott, K., and Logan, B. E., "Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts", *Journal of Power Sources*, 171, 275~281(2007).
  58. Aelterman, P., Versichele, M., Genetello, E., Verbeken, K., and Verstraete, W., "Microbial fuel cells operated with iron-chelated air cathodes", *Electrochimica Acta*, 54(24), 5754~5760(2009).
  59. Sharma, T., Reddy, A. L. M., Chandra, T. S., and Ramaprabhu, S., "Development of carbon nanotubes and nanofluids based microbial fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6749~6754(2008).
  60. Tsai, H. Y., Wu, C. C., Lee, C. Y., and Shih, E. P., "Microbial

- fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes", *Journal of Power Sources*, 194(1), 199~205(2009).
61. Clauwaert, P., Van der Ha, D., Boon, N., Verbeken, K., Verhaege, M., Rabaey, K., and Verstraete, W., "Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells", *Environ. Sci. Technol.* 41, 7564~7569(2007).
62. Chen, G. W., Choi, S. J., Lee, T. H., Lee, G. Y. Cha, J. H., and Kim, C. W., "Application of biocathode in microbial fuel cells: cell performance and microbial community", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 79, 379~388(2008).
63. Sukkasem, C., Xu, S., Park, S., Boonsawang, P., Liu, H., "Effect of nitrate on the performance of single chamber air cathode microbial fuel cells", *Water Research*, 42(19), 4743~4750 (2008).
64. Viridis, B., Rabaey, K., Yuan, Z., and Keller, J., "Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal", *Water Research*, 42(12), 3013~3024(2008).
65. Liu, H., Cheng, S., Huang, L., and Logan, B. E. "Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells", *Journal of Power Sources*, 179, 274~279(2008).