

# 미생물연료전지의 전기화학 원리 및 적용

## Electrochemical Principles as Applied to Microbial Fuel Cells

김성현  
Sunghyun Kim

건국대학교 생명공학과  
*Department of Bioscience and Biotechnology, Konkuk University*

### 1. 서론

전기화학 반응은 전극과 전해질 사이의 계면에서 일어난다. 간단하게 보이지만 실제로는 매우 복잡한 과정이 수반된다. 이온의 농도에 따른 포텐셜 분포, 이온의 특이적·비특이적 흡착, 이온의 용매화 등이 전극반응 속도에 영향을 미치며 이를 온전히 이해하기란 쉬운 일이 아니다. 만일 반도체 전극을 사용하더라도 밴드갭 에너지와 밴드의 휘어짐 현상까지 고려해야 한다. 많은 전기화학 관련 서적이 전극-전해질 계면에 대해 다루고 있고 아직까지도 이에 관한 연구가 계속되고 있을 만큼 이 분야는 매우 매력적이며 이론적, 실험적 연구가 더 필요하다.<sup>1~3)</sup>

미생물연료전지(microbial fuel cell, MFC)도 전기화학 셀(electrochemical cell)의 일종이며 그 중 자발적인 반응에 의해 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시키는 갈바니전지(galvanic cell)에 해당된다. 따라서 미생물연료전지를 온전히 이해하려면 역시 전극-전해질 계면에서의 현상을 이해해야 하는데, 이 경우 미생물의 존재로 인해 더욱 복잡해진다.<sup>4~8)</sup> 미생물이 전극표면에 바이오필름을 이루고 있을 경우 그 내부에서 일어나는 현상까지 고려하기란 그리 용이한 작업이 아니고 모델링과 같은 이론적 작업도 병행되어야 한다.

수많은 탁월한 전기화학 관련 서적들이 매우 깊이 있게 전기화학 현상을 논의하였다. 그러나 너무 수학적인 면에 치우쳐서 매우 복잡한 수식을 유도하고 전극의 형태에 따라 또는 반응의 종류에 따라 자세한 논의를 해 놓아 오히려 핵심을 파악하는데 어려움을 겪기도 한다. 본고에서는 이러한 전기화학의 복잡한 면을 소개하기 보단 미생물연료전지를 이해하는데 필요한 전기화학 지식을 중심으로 논의를 진행시키고자 한다. 작동원리를 잘 이해하고 고효율의 전지를 개발하기 위해선 기본적인 지식이 필수적이며 다양한 전기

화학 기법들을 익혀 적절히 사용할 수 있어야 한다. 주로 전기화학적인 면에 초점을 맞추었고 미생물 및 관련 생화학적 인 면은 가능한 설명을 생각하였다. 따라서 본고에서 다루는 내용은 매우 제한적이며 방대한 전기화학의 극히 일부뿐이다. 더 자세한 내용이 필요한 독자는 참고문헌을 참고하기 바란다.<sup>9~12)</sup>

### 2. 전기화학의 기본 개념

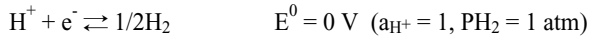
#### 2.1. 전기화학 셀의 열역학

전기화학반응은 전기화학 셀에서 일어난다. 갈바니전지에선 자발적인 반응이, 전기분해전지(electrolytic cell)에선 반응이 비자발적이어서 외부에서 전기에너지를 투입해 주어야 전기화학반응이 일어난다. 자발적인 반응이 일어날 경우 전지전위는 양의 값을 갖고 자유에너지는 음의 값을 갖는다. 비자발적인 반응에서는 반대로 전지전위는 음의 값, 자유에너지는 양의 값을 갖는다. 일반 화학연료전지와는 달리 미생물연료전지는 미생물을 생촉매로 활용하지만 전기화학 원리는 동일하게 적용된다. 전기화학 셀은 최소 두 개 이상의 전극과 이 전극들이 담겨 있는 전해질로 구성되어 있다. 전극은 도체나 반도체이며 전해질은 주로 액상이지만 고분자나 금속산화물과 같은 고체전해질도 많이 쓰인다. 전기화학반응은 반드시 산화-환원을 동시에 수반한다. 한 쪽 전극(anode)에서 산화가 일어나면 다른 쪽 전극(cathode)에서는 반드시 환원이 일어나야 한다. 산화 혹은 환원이 단독으로 일어날 수는 없지만 개념적으로 반쪽반응을 고려할 수 있다. 반쪽반응의 전위(potential)는 표준수소전극에 상대적인 값으로 정의된다. 아래의 반쪽반응의 전위를 임의로 0 V로 정의한 후 다른 반쪽반응의 전위를 실험적으로 구하거나 열역학적 관계식으로 부터 계산할 수 있다.

† Corresponding author : E-mail : skim100@konkuk.ac.kr Tel : 02-450-3378 Fax : 02-456-2744

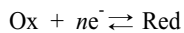
**Table 1.** Formal potentials of some redox reactions that are relevant to MFCs at pH 7

Redox reactions	E <sup>0</sup> (mV)
Ferredoxin(Fe <sup>3+</sup> ) + e <sup>-</sup> → Ferredoxin(Fe <sup>2+</sup> )	-420
2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	-414
NAD <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → NADH	-320
2HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 9H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + 4H <sub>2</sub> O	-300
S + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → SH <sub>2</sub>	-274
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 10H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> S + 4H <sub>2</sub> O	-220
Pyruvate <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Lactate <sup>2-</sup>	-185
FAD + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → FADH <sub>2</sub>	-180
Fumarate <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Succinate <sup>2-</sup>	+31
Cytochrome b(Fe <sup>3+</sup> ) + e <sup>-</sup> → Cytochrome b(Fe <sup>2+</sup> )	+75
Ubiquinone + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → UbiquinoneH <sub>2</sub>	+100
Cytochrome c(Fe <sup>3+</sup> ) + e <sup>-</sup> → Cytochrome c(Fe <sup>2+</sup> )	+254
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	+421
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 8H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 2H <sub>2</sub> O	+440
Fe <sup>3+</sup> + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup>	+771
O <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O	+815



이렇게 하여 수많은 반쪽반응의 표준상태에서의 전위값이 구해져 있다. 전지전위(cell potential)는 두 전극 사이의 전위차이다. 각 전극에서 일어나는 반쪽반응식을 알면 그 차이로부터 전극전위를 구할 수 있다. Table 1은 미생물연료전지와 관련하여 흔히 나타나는 반쪽반응의 전위를 pH 7에서 크기 순으로 나열한 것이다. 예를 들어 산소와 수소로 연료전지를 구성할 때 최대 얻을 수 있는 전지전위는 +815 - (-414) = +1229 mV이다.

전극의 전위를 결정하는 요인 중 농도에 의한 영향이 가장 중요하다. Table 1에 나와 있는 전위값들은 모두 농도가 1 M(정확히 말하면 활동도가 1 M)일 때의 값으로서 농도가 달라지면 전위값도 달라진다. 이는 다음과 같이 Nernst 식으로 주어진다.



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} = E^0 - \frac{0.0592}{n} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} \text{ at } 25^\circ\text{C} \quad (1)$$

만일 아세트산 이온을 연료로 이용할 경우 pH 7에서 최대 얻을 수 있는 전위를 계산하면(아세트산 농도 1 g/L (16.9 mM), 중탄산염 농도 5 mM로 가정)

$$E^{0'} = E^0 - \frac{0.0592}{8} \log \frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-]^2[H^+]^9}$$

$$= 0.187 - \frac{0.0592}{8} \log \frac{[0.0169]}{[0.005]^2[10^{-7}]^9} = -0.300 \text{ V}$$

로 주어진다.

전지의 전위(cell potential)는 각 전극에 대해 E 값을 구한 후 차이를 얻는다.

$$E_{call} = E_{cathode} - E_{anode} \quad (2)$$

이 때 얻을 수 있는 에너지는

$$\Delta G = -nFE_{call} \quad (3)$$

만일 산화전극(anode)에서 NADH가 산화되고 환원전극(cathode)에서 산소가 환원된다면 최대 얻을 수 있는 전지 전위와 에너지는(n=2)

$$E_{call} = +814 \text{ mV} - (-320 \text{ mV}) = +1134 \text{ mV} = 1.134 \text{ V}$$

$$\Delta G = -2 \text{ mol} \times 96485 \text{ C/mol} \times 1.134 \text{ V} = -220 \text{ kJ/mol}$$

## 2.2. 전력(power)<sup>6)</sup>

미생물연료전지의 성능을 측정하는 지표로 전력밀도가 중요하다. 부하(외부저항)를 산화전극과 환원전극 사이에 연결한 뒤 전압을 측정하여 옴(Ohm)의 법칙으로부터 전류를 구하고 다음 식으로부터 전력을 구한다.

$$I = E_{MFC} / R_{ext} \quad (4)$$

$$P = I \cdot E_{MFC} = E_{MFC}^2 / R_{ext} = I^2 \cdot R_{ext} \text{ (in W)} \quad (5)$$

산화전극(anode)의 표면적 당 전력은

$$P_{Anode} = E_{MFC}^2 / (A_{Anode} \cdot R_{ext}) \text{ (in W/m}^2\text{)} \quad (6)$$

산화전극의 표면적이 매우 클 때는 전력밀도는 환원전극의 표면적에 따라 달라진다. 이 경우에는

$$P_{Cathode} = E_{MFC}^2 / (A_{Cathode} \cdot R_{ext}) \quad (7)$$

그러나 반응기 전체를 고려할 때는 부피에 대한 전력밀도를 나타내는게 합리적이다.

$$P_v = E_{MFC}^2 / (vR_{ext}) \quad (\text{in W/m}^3) \quad (8)$$

전력에 영향을 미치는 인자 중 내부저항( $R_{int}$ )의 영향이 중요하다. 전류가 흐를 때 내부저항에 의해 전압강하(voltage drop)이 일어나므로 이에 의한 영향을 고려해 주어야 한다. 내부저항과 외부의 부하는 직렬로 연결되어 있으므로 얻을 수 있는 최대의 전력은

$$P_{cell} = E_{cell}^2 / (R_{int} + R_{ext}) \quad (9)$$

그러나  $E_{cell}$ 는 이론적인 값이고 실제로는 개회로전압(open circuit voltage,  $E_{OCV}$ )가 최대의 전압이 된다. 다시 말하면  $E_{OCV}$ 는  $E_{cell}$ 보다 항상 작은 값을 갖는다.

$$P_{OCV} = E_{OCV}^2 / (R_{int} + R_{ext}) \quad (10)$$

실제로 우리가 외부 부하로부터 얻을 수 있는 최대 전력은 다음 식으로 주어진다.

$$\begin{aligned} P_{max} &= E_{OCV}^2 / (R_{int} + R_{ext}) \cdot R_{ext} / (R_{int} + R_{ext}) \\ &= E_{OCV}^2 \cdot R_{ext} / (R_{int} + R_{ext})^2 \end{aligned} \quad (11)$$

따라서 전력을 최대화 하기 위해선 내부저항을 최소한도로 줄여야 한다.

### 2.3. 쿨롱효율과 에너지효율<sup>6)</sup>

비록 미생물연료전지의 목적이 주로 전력을 최대화 하는데 있지만 주어진 바이오매스로부터 얼마만큼의 전자를 추출하여 이용하는가도 중요하다. 전류는 전자의 흐름이기 때문에 시간당 전류의 크기를 측정하고 시간에 따라 적분하면 투입된 바이오매스로부터 얻어진 전체 전하량을 구할 수 있고 이론적인 값으로 나눠주면 쿨롱 효율( $C_E$ , coulombic efficiency)을 얻는다. 예를 들어 아세테이트 한 분자로부터는 최대 8개의 전자가 얻어지고 글루코오스로부터는 최대 24개의 전자가 얻어진다.

$$C_E = \frac{\text{Coulombs recovered}}{\text{Total coulombs for substrate}} = \frac{M_s \int_0^t Idt}{F b_{es} V_{An} \Delta c} \quad (12)$$

여기에서  $M_s$ 는 기질의 분자량,  $b_{es}$ 는 1 mol의 기질의 산화에 의해 얻어지는 최대 전자수,  $V_{An}$ 은 anode compartment의 부피,  $\Delta c$ 는 시간  $t$  동안의 농도변화를 나타낸다.

특정 기질이 아닌 복합기질을 사용하는 경우 농도변화대신 COD를 쓰면 편리하다.

$$C_E = \frac{8 \int_0^t Idt}{F V_{An} \Delta COD} \quad (13)$$

상수 8은 산소의 분자량  $M_s = 32$ , 전자개수  $b_{es} = 4$ 로부터 얻어진 값이다.

에너지효율( $\eta_{MFC}$ , energy efficiency)은 생산된 전력을 기질을 연소시켰을 때 발생하는 열로 나눈 값이다.

$$\eta_{MFC} = \frac{\int_0^t E_{MFC} Idt}{\Delta H n_s} \quad (14)$$

여기에서  $\Delta H$ 는 연소열,  $n_s$ 는 기질의 몰수를 나타낸다.

### 2.4. 산화전극 전위

산소와 같은 최종 전자수용체를 사용하여 에너지를 얻는 미생물은 기질을 산화시키기 위해 시트르산 회로(citric acid cycle, CAC)를 이용한다. 이때 NADH, FADH, GTP와 같은 전자전달체가 생성된다.<sup>13)</sup> 중요한 점은 호흡계(respiratory chain)에 전자를 전달하는 것은 기질이 아닌 NADH란 점이다. 따라서 산화전극의 전위를 결정하는 것은  $NADH/NAD^+$ 의 비가 된다. 아세테이트를 기질로 사용하는 경우의 예를 들어보자. 형식 전위를 비교해 보면

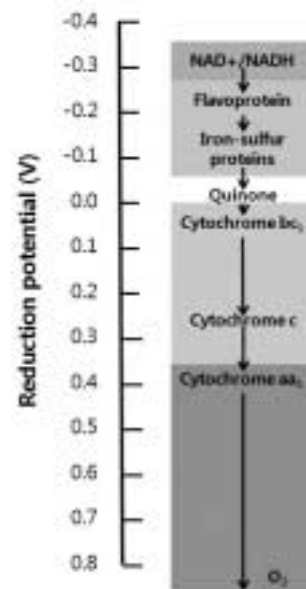


Fig. 1. Potentials of different enzymes used in the respiratory chain of *Paracoccus denitrificans* with oxygen as the terminal electron acceptor under standard conditions corrected to pH = 7.<sup>14)</sup>

NADH/NAD<sup>+</sup>의 E<sup>0</sup> = -0.32 V, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 E<sup>0</sup> = -0.30 V로서 아세테이트가 산화되어 NADH를 생성할 수 없다(E = -0.32 V - (-0.32 V) = -0.02 V < 0 V). 그러나 실제로 아세테이트를 기질로 이용할 경우 반응이 잘 일어난다. 이것이 가능한 이유는 세포내의 NADH와 NAD<sup>+</sup>의 농도비가 조절되어 필요한 전위가 얻어지게 한다. 만일 [NADH]/[NAD<sup>+</sup>] = 0.1인 경우 형식전위는 -0.290 V로서 반응이 진행되게 된다. 즉, 이 비를 변화시킴으로써 어떠한 전위값도 얻을 수 있다. 만일 NADH의 농도가 증가하여 기질의 산화가 일어나지 않을 경우 호흡작용은 중단되고 이것이 바로 개회로(open circuit) 상태에 있을 경우 일어나는 현상이다. 외부에 저항을 연결하여 회로를 형성시키면 NADH는 NAD<sup>+</sup>로 산화되며 전자를 내놓으며 전류는 흐르게 된다. 그러나 이상의 설명은 NADH/NAD<sup>+</sup>에 기반한 설명이며 실제로는 호흡계에는 많은 산화/환원종이 존재한다. 따라서 실제로 전자가 어느 지점에서 전극으로 이동하는지는 정확히 모른다. Fig. 1은 *Paracoccus denitrificans*의 호흡계에 사용되는 효소들이다.<sup>13)</sup> NADH에서 궁극적으로 산소까지 전자가 이동하는데 여러 단백질과 세 종류의 시토크롬 효소가 관여하는 것을 알 수 있다. 미생물이 달라지면 효소와 단백질도 달라진다. *Shewanella oneidensis*는 39종의 시토크롬 효소를 이용하는 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup>

### 3. 전지전위에 영향을 미치는 인자들<sup>15)</sup>

미생물연료전지가 작동하는 상태, 즉 전류가 흐르는 상태에서는 실제로 얻어지는 전압은 이론적으로 예측한 값보다 작게 나온다. 이는 용액의 저항에 의한 전압강하, 각 전극에서 전기화학 반응이 일어나기 위해 활성화 에너지를 극복해야 하는데 이에 의한 전압손실이 발생한다(Fig. 2).

또한 제한적인 물질공급 속도에 의한 전압손실도 존재하며 또한 미생물연료전지에만 존재하는 metabolic loss가 있다. 이를 전체적으로 고려하면,

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} - (IR_{\Omega} - \eta_{\text{cathode}} - \eta_{\text{anode}} - CL - ML) \quad (15)$$

여기에서 CL은 concentration loss, ML은 metabolic loss를 뜻한다.

각각의 손실에 대한 자세한 내용은 아래와 같다.

#### 3.1. Ohmic Loss (IR<sub>Ω</sub>)

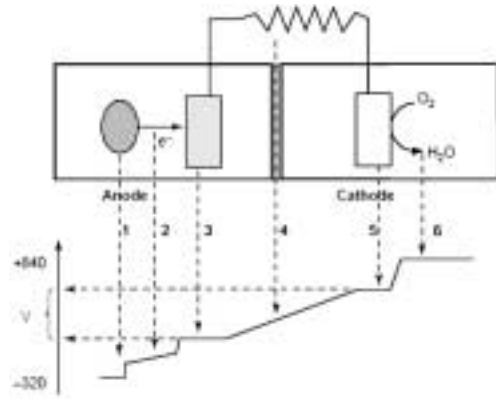


Fig. 2. Potential losses during electron transfer in a MFC. 1. Loss owing to bacterial electron transfer. 2. Losses owing to electrolyte resistance. 3. Losses at the anode. 4. Losses at the MFC resistance (useful potential difference) and membrane resistance losses. 5. Losses at the cathode. 6: Losses owing to electron acceptor reduction.<sup>8)</sup>

용액의 제한된 이온전도도에 의한 저항이나 전극물질의 저항 때문에 전류가 흐르면 E<sub>Ω</sub> = IR<sub>Ω</sub>로 전압손실이 발생한다. 이를 최소화하려면 가능한 전기전도도가 높은 전극을 사용하며, 산화전극과 환원전극 사이의 거리를 가깝게 하며, 격막을 사용할 경우 저항이 작은 것을 사용하며 전해질의 이온농도를 높인다. 또한 연료전지의 디자인에 따라서도 달라진다. 그러나 미생물의 성장조건에 맞추어 조정해야 하기 때문에 제한적인 범위 내에서만 가능하다.

#### 3.2 Activation Loss (η<sub>cat</sub>, η<sub>anode</sub>)

전극으로부터 기질로 또는 기질로부터 전극으로 전자전달이 일어나기 위해선 활성화 에너지를 극복해야 한다. 이는 마치 화학반응이 일어나려면 활성화 에너지를 극복해야 하는 것과 마찬가지로이다. 활성화 에너지가 클수록 전자전달 속도는 느려지며 전압손실의 원인이 된다. 반응이 일어나는 전압과 평형전압과의 차이를 과전위(overpotential, η)라 한다. 과전위는 산화전극과 환원전극 모두에서 생긴다.

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad (16)$$

물질이동에 의한 제한이 없는 상태에서 흐르는 전류와 과전위의 관계는 Butler-Volmer 식에 의해 주어진다.

$$i = i_0 \left[ e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right] \quad (17)$$

여기에서 i<sub>0</sub>는 교환전류(exchange current)로서 과전위가 0 V에서 흐르는 전류를 뜻하고 α는 transfer coefficient

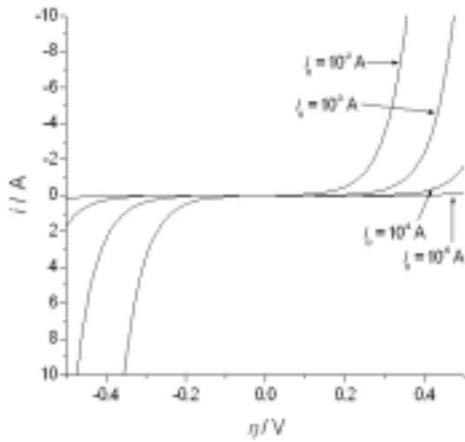


Fig. 3. Effect of exchange current density on the activation overpotential required to deliver net current for the reaction of  $O + e^- \rightleftharpoons R$  with  $a = 0.5$  at 298 K.

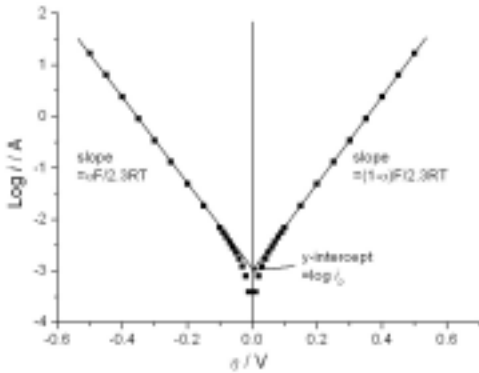


Fig. 4. Tafel plots for anodic and cathodic branches of current-overpotential curve shown in Fig. 3 for  $i_0 = 10^{-3}$  A.

로서 0~1의 값을 가지며 일반적으로 0.5에 가깝다. Fig. 3에서 보듯이 교환전류가 클수록 과전위가 증가함에 따라 전류는 급격히 증가한다.

위 식은 산화와 환원전류를 동시에 고려한 것이지만 전극의 전위가 평형에서 좀 벗어나 있으면 한쪽 반응만 고려해도 된다. 이를 Tafel 식이라 하며 환원 및 산화반응에 대해 각각

$$i = i_0 e^{-\frac{aF\eta}{RT}} \quad (18)$$

$$i = i_0 e^{-\frac{(1-a)F\eta}{RT}} \quad (19)$$

로 주어지며 양변에 로그를 취하여 정리하면

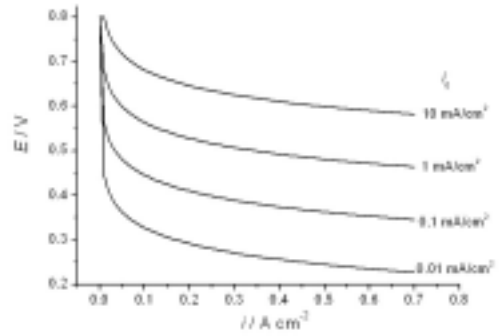


Fig. 5. Graph of cell potential against current density assuming potential losses are due only to the activation overpotential for different exchange current density.

Table 2. Exchange current density for hydrogen electrode for metals in an acidic condition

Metal	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
Pb	$2.5 \times 10^{-13}$
Zn	$3 \times 10^{-11}$
Ag	$4 \times 10^{-7}$
Ni	$6 \times 10^{-6}$
Pt	$5 \times 10^{-4}$
Pd	$4 \times 10^{-3}$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0 - \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i \quad (20)$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)F} \log i_0 - \frac{2.3RT}{(1-\alpha)F} \log i \quad (21)$$

$\log i$ 와  $\eta$ 를 플롯하여 기울기와 y-절편으로부터  $\alpha$ 값과  $i_0$ 를 구할 수 있다(Fig. 4).

$i_0$  값은 전극물질의 성능을 좌우하는 기준이 된다. 즉,  $i_0$ 가 클수록 높은 전류밀도를 얻어 전지의 생산전력이 커진다. Activation overpotential이 존재하면 전지의 전압은 다음의 식으로 주어진다.

$$E = E_{ocv} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (22)$$

Fig. 5에서 보는 바와 같이  $i_0$  값이 클수록 높은 전류밀도에 서도 전지의 전위는 그다지 감소하지 않는다. 특정한 반응에 대한 활성화 에너지는 전극물질에 따라 다르며 전류밀도에 따라 다르다.

Table 2는 여러 금속의 수소전극에 대한  $i_0$  값을 보여준다. 모두 상당히 작은 값을 갖는데 이는 표면이 매끈한 전극을 대상으로 한 것이며 표면이 거칠어 실제 표면적이 증가하면  $i_0$

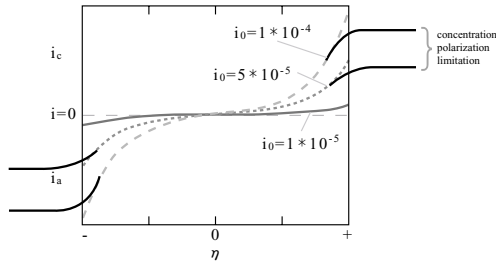


Fig. 6. Effect of concentration polarization on the  $i-\eta$  curve. Current is limited at high overpotentials.

값도 급격히 증가한다. Activation loss를 최소화하려면 온도를 올리거나 효과적인 촉매를 사용하거나 전극을 거칠게 하여 실제 표면적을 증가시키면 된다. 또한 반응물의 농도를 증가시키거나 반응물이 기체일 경우 압력을 증가시키면 이에 의한 손실을 줄일 수 있다.

### 3.3. Concentration Loss

농도분극(concentration polarization)이라고도 부르며 전극으로의 물질공급이 원활하게 되지 않거나 생성물이 전극으로부터 원활하게 제거되지 않을 때 생긴다. 저전류밀도보다는 고전류밀도에서 그 효과가 크게 나타나며 물질 이동 속도의 제한 때문에 전류가 전압에 따라 지수적으로 증가하지 못하고 한계값을 갖게 된다(Fig. 6). 산화전극에선 산화생성물과 환원반응물의 비가 증가하여 전극전위가 증가하며(양의 방향으로 이동) 환원전극에서는 반대로 전극전위가 감소하여(음의 방향으로 이동) 전체적으로 전지의 전위가 감소하게 된다. 이를 최소화하기 위해서는 물질 이동이 충분히 빨라 전류의 크기가 이에 의해 제한을 받지 않도록 해야 한다.

### 3.4. Biomaterial Metabolic Loss<sup>6,16)</sup>

이 현상은 미생물연료전지에만 존재하는 것으로서 산화전극의 전위가 기질의 산화전위와 동일하지 않고 작음으로서(더 양의 값을 가짐으로써) 발생하는 전압손실이다. Fig. 7에서 보듯이 부하가 걸려 있지 않을 경우 전극의 전위는 아세트산을 기질로 사용했을 경우 형식전위인  $-0.30\text{ V}$ 에 근접하나 부하가 걸린 상태에서는 낮아지게 된다. 이는 호흡계에 관여하는 시토크롬과 같은 효소들과 NADH와 같은 전자 운반체가 산화되므로 산화전극 전위는 점점 양의 방향으로 증가하기 때문이다. 이때의 전압차이로 미생물은 대사에 필요한 에너지를 얻는다. 산화전극의 전위는  $[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+]$ 의 비에 의해 결정된다. 역으로 정전위기를 이용하여 특정 전압을 산화전극에 인가한 후 전자전달 양상을 조사할 수 있

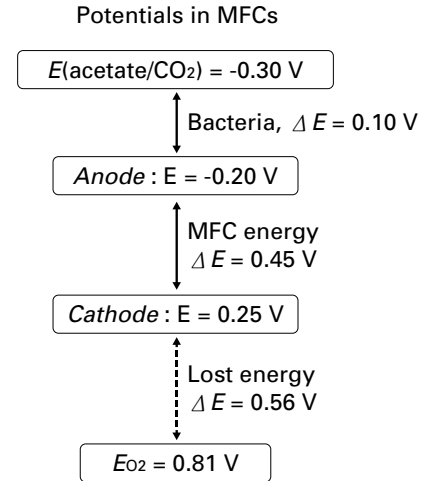


Fig. 7. Potentials in MFCs. The anode potential of an operating MFC is approximately  $-0.2\text{ V}$ , which is only slightly more positive than the thermodynamic limit for the substrate (acetate). This restricts energy gains by the bacteria but allows high energy capture in the MFC.<sup>16)</sup>

다. Fig. 7에서는 산화전극의 전위가  $-0.20\text{ V}$ 이므로 전류가 흐르는 조건에서  $0.1\text{ V}$  만큼의 전압손실이 발생한다.  $0.1\text{ V}$ 에 해당하는 에너지는 미생물의 대사에 이용된다.  $[\text{NADH}]/[\text{NAD}^+]$ 의 비는 특정한 값을 가질 수 있다. *E. coli*의 경우 글루코오스를 기질로 사용했을 때 호기적 조건에서는  $0.094$ 이며 혐기적 조건에서는  $0.22$ 로서 혐기적 조건에서 NADH가 더 축적되게 된다.<sup>17)</sup> NADH의 농도가 일정 농도 이상이 되면 산화전극의 전위는 더 낮아져 기질의 형식전위보다 낮아진다면 전자전달이 일어나지 않아 연료전지의 작동은 멈추게 된다(2.4절 참조).

### 3.5. 내부저항(Internal Resistance)<sup>6)</sup>

미생물연료전지에서는 내부저항( $R_{int}$ )이란 용어를 사용하여 여러 가지 전압손실을 가져오는 요인을 한꺼번에 설명하려는 경향이 있다. 분극곡선(polarization curve)을 보면 전류밀도가 증가함에 따라 전지의 전압은 처음엔 급격히 감소하다가 상당 전류밀도까지 일차함수적으로 감소하며 전류밀도가 더 증가하면 다시 급격히 감소하는 경향을 보인다. 이 일차함수적 감소영역에선 전지전위는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$E_{cell} = E_{OCV*} - I \cdot R_{int} \quad (23)$$

( $E_{OCV*}$ 는 직선의 영역을  $I=0\text{ A}$ 일 때 외삽하여 얻어진 전위로서 실제 측정되는  $E_{OCV}$ 보다는 작은 값이다.) 즉, 기울기

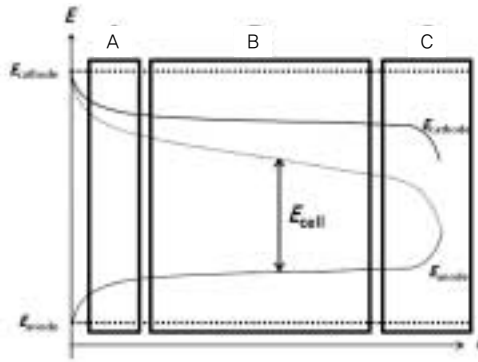


Fig. 8. A combined picture of three different potential regions, A, B, and C explaining potential losses due to ohmic resistance, activation overpotential, and concentration polarization, respectively.

로부터 전지의 대략적인 내부저항을 구할 수 있으며 이는 모든 전압손실 인자를 포함하는 값이다. 여러 가지 방법으로 내부저항을 측정할 수 있으나 전압손실을 야기하는 각 인자의 영향을 정확히 구별하여 이를 줄일 수 있는 방법을 강구할 필요가 있다(아래 임피던스 측정법 참고).

### 3.6. 종합

이상의 논의를 종합하면 아래 Fig. 8과 같다. 영역A는 주로 activation loss에 의해 좌우되는 구간으로 전류밀도가 낮기 때문에 다른 효과의 기여도가 상대적으로 덜 중요하다. 전류밀도가 증가하여 영역B에 진입하면 대체적으로 전극전위는 전류밀도에 비례하여 감소한다. 주로 ohmic loss에 기인하게 된다. 전류밀도가 더 증가한 영역C에서는 concentration loss에 의한 효과가 가장 크게 나타난다. 이 영역에서는 물질공급속도가 전지의 성능을 좌우하는 매우 중요한 요소가 된다.

## 4. 유용한 전기화학 기법들

많은 전기화학 기법 중 가장 빈번히 쓰이면서도 미생물연료전지의 연구에 필요한 순환전압전류법과 임피던스 측정법에 대해 설명한다. 다른 기법에 대해서는 Bard & Faulkner의 책<sup>9)</sup>을 참고하기 바란다.

### 4.1. 순환전압전류법 (Cyclic voltammetry, CV)

여러 전기화학 측정 방법 중 CV는 가장 많이 사용되며 한번의 실험으로 다양한 정보를 얻을 수 있다. 전압을 일정범위 내에서 시간에 따라 일정한 속도로 왕복주사하며 이때 흐르는

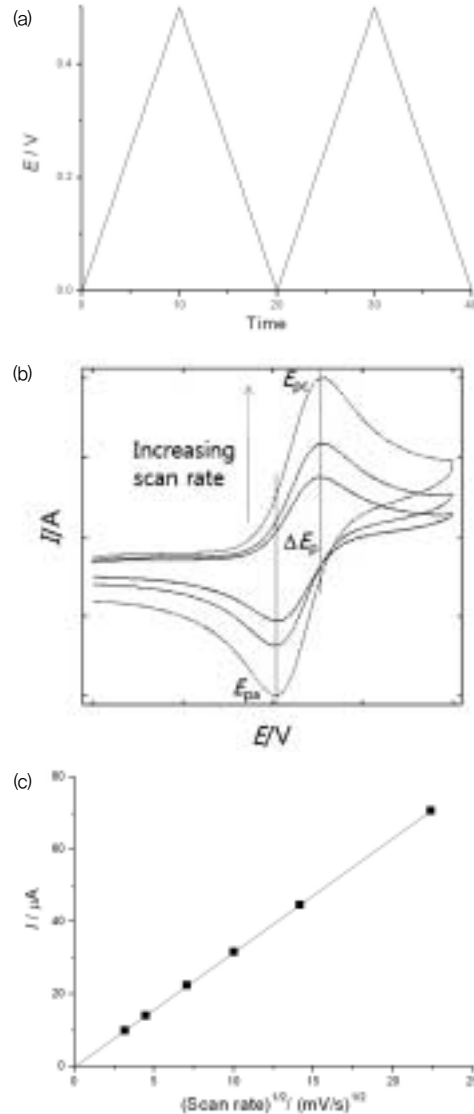


Fig. 9. Voltage waveforms (panel a) commonly used in cyclic voltammetry and current-voltage response (panel b) for reversible reactions. Panel c is the plot of peak current vs (scan rate)<sup>1/2</sup>.

전류를 모니터링하는 다이내믹한 방법이다. 물질 특유의 산화-환원전위가 존재하며 전압이 이 전위에 도달하면 전자전달이 일어나게 된다. CV의 이론과 실제적인 면은 수많은 전기화학관련 교과서에 자세히 나와 있으므로 여기에선 중요한 내용만 간단히 다룬다.

#### 4.1.1. 원리

우선 가역적인 반응을 하는 화학종이 용액에 녹아 있는 경우를 생각하자. 이들이 전극반응을 하기 위해선 전극표면으로 이동되어 와야 한다. 용액을 저어주거나 흔들지 않으면 물질의 이동은 확산에 의해 지배된다. 전압을 양의 방

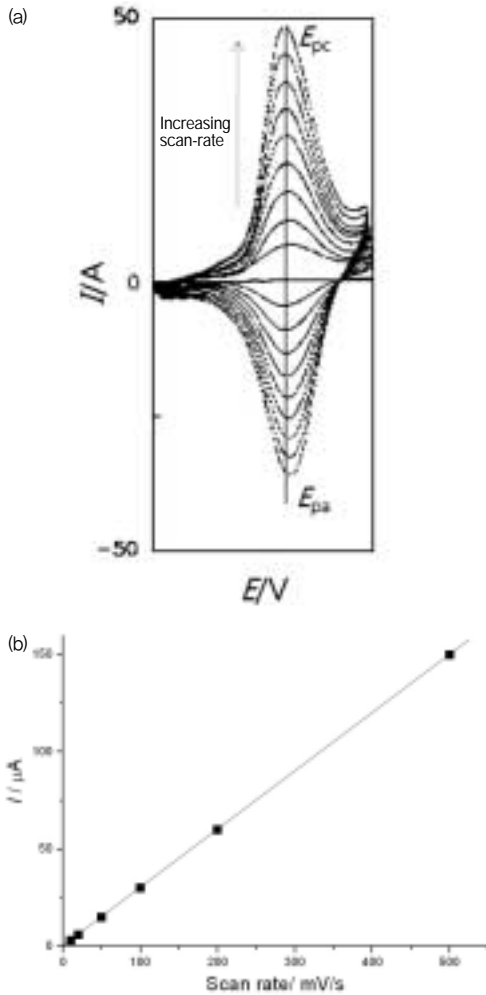


Fig. 10. Cyclic voltammograms of surface confined electroactive species (panel a) as a function of scan rate and plot of peak current vs scan rate (panel b).

향으로 증가시키면 전류가 증가하기 시작하다가 과전위가 더 커지면 전극에서의 반응물의 결핍이 생겨 전압을 증가시켜도 전류가 계속 증가하지 않고 피크의 형태를 보인다. 전압의 방향을 바꿔 역으로 주사하면 환원반응이 일어나므로 전류는 반대방향으로 증가하며 역시 피크모양을 보인다 (Fig. 9a, 9b). 한편 반응물이 존재하지 않는 경우에도 일정량의 작은 전류가 흐르는데 이는 전기이중층의 충전효과 때문이다.

피크의 모양과 산화피크와 환원피크 사이의 전압차, 주사 속도와 전류크기와의 관계로부터 다음과 같은 유용한 정보를 얻을 수 있다. 가역적(reversible)인 반응의 경우 피크전압은 다음과 같이 주어진다.

$$E_{pa} = E_{1/2} + 1.11 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} + \left( \frac{28.5 \text{ mV}}{n} \right) \quad (24)$$

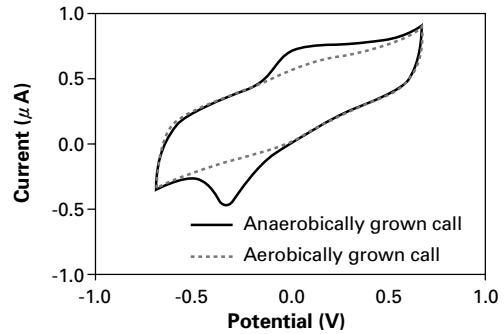


Fig. 11. Cyclic voltammograms of *S. putrefaciens* cell suspensions grown aerobically (dashed line) and anaerobically (solid line).<sup>18)</sup>

$$E_{pc} = E_{1/2} - 1.11 \frac{RT}{nF} = E_{1/2} - \left( \frac{28.5 \text{ mV}}{n} \right) \quad (25)$$

따라서 피크전압 차이( $\Delta E_p$ )는

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = E_{1/2} + \left( \frac{57.0 \text{ mV}}{n} \right) \quad (26)$$

으로 주어지며 이 값으로부터 반응의 가역성을 판단할 수 있다. 만일 피크전압 차이가 이보다 크면 클수록 전극반응은 점점 비가역적(irreversible)으로 된다.  $E_{1/2}$ 는 폴라로그래피의 반파전위로서 주사속도와 무관하다. 피크전류의 크기는 다음 식으로 주어진다.

$$i_p / \text{A cm}^{-2} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} (Dv)^{1/2} C^0 \quad (27)$$

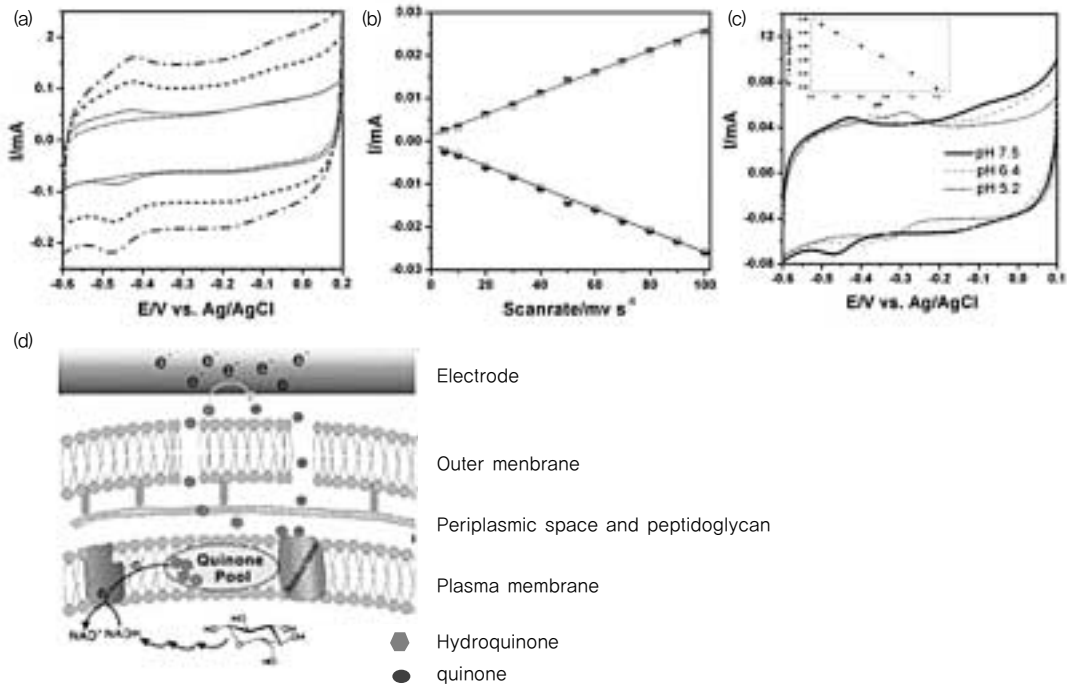
$v$ 는 주사속도(V/s),  $C^0$ 는 mol/cm<sup>3</sup>으로 나타낸 농도,  $D$ 는 확산계수(cm<sup>2</sup>/s)이다. 즉, 농도와 전자수를 알면 확산계수도 구할 수 있다.

전기화학반응이 확산에 의해 지배될 때 피크전류는 (주사 속도)<sup>1/2</sup>에 비례한다(Fig. 9c).

반면 반응물이 전극표면에 흡착되어 있을 때의 전압-전류 양상은 다르게 나타난다(Fig. 10a). 가역적 반응의 경우 피크 전압 차이는 존재하지 않으며 피크전류는 주사속도에 직접 비례하게 된다(Fig. 10b). 반응이 비가역적이 됨에 따라 피크전압 차이는 점점 커지게 된다. 전압-전류 곡선의 면적을 구함으로써 흡착된 양을 알 수 있다. 피크전류는 다음의 식으로 주어진다.

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_{ox}}{4RT} v \quad (28)$$





**Fig. 12.** Electrochemical behavior of *E. coli* cells. (a): Cyclic voltammograms of original *E. coli* cells at 30 mV/s (dotted) and evolved *E. coli* at 30 mV/s (solid), 60 mV/s (dashed), and 90 mV/s (dash-dotted). (b): Plot of peak current vs (scan rate)<sup>1/2</sup>. (c): CV of evolved *E. coli* with different pH values. (d): Hypothetical mechanism for extracellular electron transfer of evolved *E. coli*.<sup>22)</sup>

$\Gamma_{ox}$ 는 산화화학종의 표면의 흡착량(mol)으로서 전하량을 구하여 알 수 있다.

$$\Gamma_{ox} = \frac{Q}{nF} \quad (29)$$

위 식에서 알 수 있듯이 단일층 이하의 극미량의 물질이 흡착되어 있어도 피크전류는 마이크로암페어 정도 되어 충분히 검출할 수 있다.

#### 4.1.2. 미생물연료전지에의 응용

다음의 몇 가지 예는 CV를 이용하여 산화전극에서 일어나는 반응을 조사한 경우이다. Fig. 11은 미생물과 전극사이에 매개체를 이용하지 않고도 직접적 전자전달이 가능함을 보여주는 최초의 예이다.<sup>18)</sup> *Shewanella putrefaciens* IR-1이 혐기적 조건에서 배양되면 약 0 V와 -0.4 V에서 각각 산화, 환원 피크가 관찰되어 가역적인 전자전달을 보여준다. 이는 세포표면에 전자전달에 관여하는 시토크롬 효소의 헴(heme) 그룹이 노출되어 있어 직접적인 전자전달이 가능한 것이다. 그러나 동일 미생물이 호기적 조건에서 배양되면 전기화학적으로 활성을 띠지 않는다.

이후로 이러한 종류의 미생물이 발견되었다. *Geobacteraceae sulfurreducens*,<sup>19)</sup> *Geobacter metallireducens*,<sup>20)</sup> *Rhodospirillum rubrum*,<sup>21)</sup> 등이 그에 속한다. Fig. 12는 혐기적 조건에서 배양한 *E. coli*를 전기화학적 조건(tension)에서 오랜 시간 놓아두면 매개체 없이도 직접적 전자전달이 가능함을 보여주는 예이다.<sup>22)</sup> *E. coli*는 전자전달계가 세포내막에 존재하기 때문에 전극과 직접적 전자전달이 가능하지 않아 매개체를 이용해야 한다고 알려져 있다. 그러나 이 예는 매개체 없이도 약 -0.47 V에서 가역적인 산화-환원 반응이 일어남을 보여준다. 이는 미생물과 전극과의 직접적 전자전달이 아닌 미생물이 내부적으로 생산하는(endogeneous) 매개체에 의한 것으로 판명되었다. 이렇게 생성된 매개체는 미생물 내부로부터 전자를 받아 외부의 전극에 전자를 공여할 수 있다. 매개체를 확인하기 위하여 저자들은 피크전류의 주사속도의 의존성을 조사한 결과  $v^{1/2}$ 에 비례하는 것으로부터 확산과정을 알았고 pH 변화에 따라 피크전압이 약 60 mV씩 변하는 것으로부터 반응에 참여하는 전자와 양성자의 수가 동일함을 알았다. 또한 가시광선 영역에서 흡수스펙트럼을 얻어 매개체의 정체는 퀴논류라고 결론지었다. 이처럼 전기화학인 방법을 다른 방법과 더불어 이용하여 시스템에

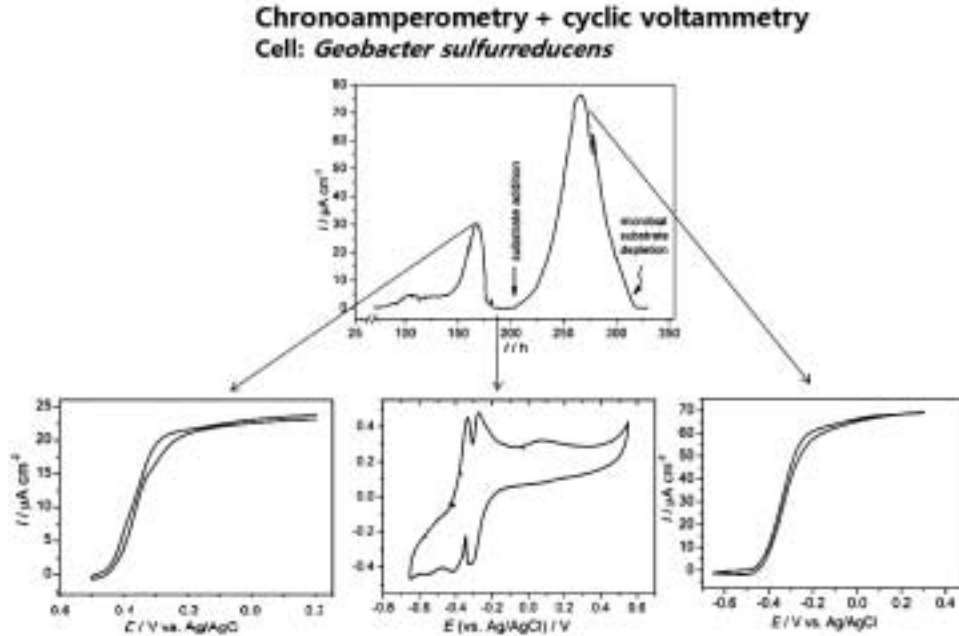


Fig. 13. Upper: Chronoamperometric plot of the formation and the bioelectrocatalytic activity of a *Geobacter sulfurreducens* biofilm at a graphite electrode obtained with 10 mM/L acetate. Lower figures are CVs obtained at different phases during the biofilm formation indicated by arrows.<sup>23)</sup>

관한 정확한 정보를 얻을 수 있다.

여러 가지 전기화학 기법을 동시에 사용하여 더 구체적인 정보를 얻을 수도 있다. Fig. 13은 미생물을 전극에 일정한 전압을 인가한 상태에서 바이오필름을 형성시키며 시간에 따른 전류의 변화를 측정(chronoamperometry)하며 각 단계마다 CV를 활용하여 미생물의 상태를 조사한 것이다.<sup>23)</sup> 약 168 h와 268 h 후에 최대의 활성을 보였는데 이 때 얻어진 CV는 상당히 비슷하였다. 그러나 기질이 다 소모된 후 전류가 최소가 된 상태에서 얻어진 CV는 상당히 다른 특징을 보여준다. 이로써 미생물이 전극표면에 형성된 바이오필름의 전기화학적 상태는 매우 달라질 수 있음을 알 수 있다.

#### 4.2. 전기화학적 임피던스 측정법 (Electrochemical Impedance Measurements)<sup>12,24)</sup>

전기화학 반응을 작업전극(working electrode)로부터 전해질을 거쳐 상대전극(counter electrode)로 (혹은 그 역방향으로) 이동하는 전자전달이라고 생각하면 흐르는 전류는 두 전극사이에 놓여진 '저항' 성분에 의해 제한을 받을 것이다. 저항이 작으면 전자전달 속도가 빨라 반응속도가 빨라지고 저항이 크면 반응속도가 늦어진다. 따라서 이 전기화학 반응을 마치 전기회로처럼 생각하여 저항을 포함한 등가회로(equivalent circuit)로 설명할 수 있다. 이 경우

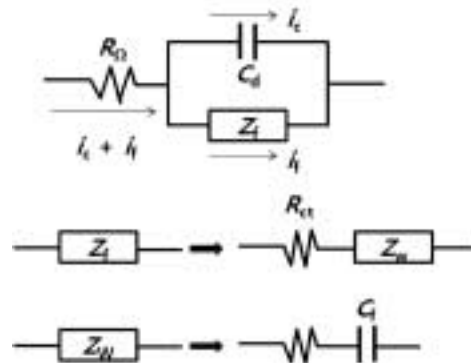


Fig. 14. Randles equivalent circuit of electrochemical interface.

저항은 단순한 저항이 아니라 캐패시턴스(capacitance)를 포함하는 복합저항이 된다. 캐패시턴스는 전극표면에 전기 이중층이 형성되므로 반드시 고려해야 할 성분이다. 이렇게 저항과 캐패시턴스를 통칭해서 임피던스라 부르며 전기화학 계면에서의 임피던스를 분석하여 시스템을 좀 더 잘 이해할 수 있다. 임피던스 측정은 작업전극에 교류전위를 가한 뒤 작은 교류신호를 더하여 섭동시키고 그로부터 얻어지는 전류를 해석하여 이뤄진다. 이 때 인가해 주는 교류의 주파수는 대략  $10^6$  Hz부터  $10^{-4}$  Hz 사이에서 변화시킨다. 연료전지와 관련하여 임피던스 측정은 위에서 언급한 전압손실을 일으키는 여러 저항성분을 동시에 얻을 수 있다는 장

점을 가지고 있어 매우 광범위하게 사용되고 있다.

정확한 임피던스 분석을 위해서는 연구의 대상이 되는 전기화학계를 정확히 묘사할 수 있는 등가회로를 구성해야 한다. 전극표면이 잘 정의되어 있고 물질이동을 예측할 수 있는 경우에는 등가회로를 만드는 것이 용이하나 전극이 다공성이거나 박막 전해조를 이용하는 경우, 부식이 일어나는 경우 전극계면이 매우 복잡하여 등가회로를 구성하기가 쉽지 않다.<sup>25)</sup> 본고에서는 미생물연료전지를 이해하는데 필요한 가장 일반적인 경우를 고찰해 본다.

#### 4.2.1. 전극반응의 등가회로

Fig. 14는 확산에 의한 복합저항을 고려한, 가장 많이 사용되는 Randles의 등가회로이다.<sup>9)</sup>  $R_Q$ 는 용액의 저항에 의한 ohmic resistance이고  $C_d$ 는 전기이중층의 캐패시턴스이다. 전류가 흐를 때 이에 의한 패러데이 임피던스( $Z_f$ )가 생기는데  $C_d$ 와 병렬로 연결되어 있다. 충전류는 충전전류( $i_c$ )와 패러데이 전류( $i_f$ )의 합으로 되며  $R_Q$ 에는  $i_c$ 와  $i_f$ 가 동시에 흐르나  $C_d$ 에는  $i_c$ 가,  $Z_f$ 에는  $i_f$ 가 흐르게 된다.  $Z_f$ 는 다시 charge transfer에 관여하는 저항  $R_{ct}$ 와 확산에 관여하는 임피던스인  $Z_w$ 로 나눌 수 있고  $Z_w$ 를 Warburg 임피던스라 부른다. Warburg 임피던스에는 저항성분과 캐패시턴스(pseudo-capacitance라 함) 성분이 들어있다. Warburg 저항은 주파수의 영향을 받는다.

교류신호가 캐패시터에 걸리게 되면 위상차가 생기므로 이 회로를 분석하기 위해서는 복소평면에서 작업을 해야 한다. 복잡한 수학적 계산을 거친 후 얻어지는 전체 임피던스는 아래의 식으로 주어진다.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}}{(\sigma \omega^{1/2} C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} - \frac{j[\omega C_d (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2 + \sigma \omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_d \sigma + 1)]}{(\sigma \omega^{1/2} C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2})^2} \quad (30)$$

여기에서  $\sigma$ 는 다음과 같다.

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{D_O^{1/2} C_O^*} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R^*} \right) \quad (31)$$

패러데이 임피던스 중 저항( $R_w$ )과 캐패시턴스( $C_f$ ) 성분은 다음과 같다.

$$R_w = R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \quad (32)$$

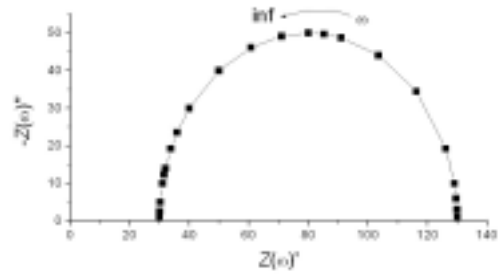


Fig. 15. Nyquist plot for the Randles equivalent circuit as  $\omega \rightarrow \infty$ . Warburg impedance components are negligible.  $R_Q = 30 \Omega$ ,  $R_{ct} = 100 \Omega$ ,  $C_d = 10 \mu F$ .

$$1/C_f = \sigma \omega^{1/2} \quad (33)$$

$R_w$ 를 구성하고 있는 항중 두 번째 항은 주파수에 영향을 받는 저항, 즉 Warburg 저항이며  $C_f$ 는 가짜(pseudo) 캐패시턴스이다.

#### 4.2.2. Nyquist plot

이제 전체 임피던스로부터 어떻게 원하는 정보를 얻는지 알아보자. 일반적으로 임피던스를 도시하는 방법 중 Nyquist plot을 많이 이용한다. 이는 임피던스를 실수부( $Z(\omega)'$ )와 허수부( $-Z(\omega)''$ )로 나누고 x-축을 실수부, y-축을 허수부으로 하여 두 항간의 관계를 도시한 것이다. 두 극단적인 경우, 즉 주파수가 매우 낮을 때와 매우 높을 때 어떻게 임피던스 곡선이 나타나는지 살펴보자.

##### 4.2.2.1. $\omega \rightarrow \infty$ 인 경우

고주파수에서는  $R_{ct}$ 에 비해 Warburg impedance는 별로 기여를 하지 않아 무시될 수 있다. 이 때의 전체 임피던스는

$$Z(\omega) = R_Q + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_d^2} - \frac{j\omega R_{ct}^2 C_d}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_d^2} \quad (34)$$

로 주어지며

$$Z(\omega)' = R_Q + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_d^2} \quad (35)$$

$$-Z(\omega)'' = \frac{\omega R_{ct}^2 C_d}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_d^2}$$

로 되어

$$\left( Z(\omega)' - R_Q - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z(\omega)''^2 = \left( \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (36)$$

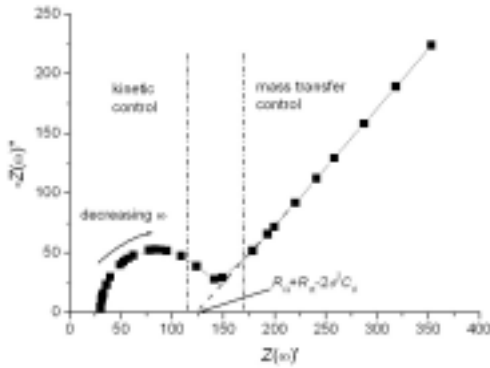


Fig. 16. Nyquist plot for the Randles equivalent circuit for an electrochemical system. Regions of mass-transfer and kinetic control are found at low and high frequencies, respectively. Extrapolation of the linear part gives x-intercept of  $R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$ .  $R_{\Omega} = 30 \Omega$ ,  $R_{ct} = 100 \Omega$ ,  $C_d = 10 \mu F$ , and  $\sigma$  is assumed to be  $50 \Omega \cdot s^{1/2}$ .

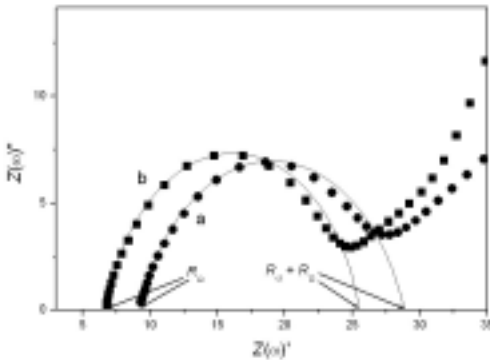


Fig. 17. Nyquist plot for the plain carbon paper (a) and Ppy/CB-coated carbon paper (b). Semi-circle parts were fitted to obtain  $R_{\Omega}$  and  $R_{ct}$ .<sup>26)</sup>

가 되어 반원의 모양이 나타난다(Fig. 15). x-축의 두 접점은  $R_{\Omega}(\omega \rightarrow \infty)$ 일 때)와  $R_{\Omega} + R_{ct}$ 이며 반원의 반지름은  $R_{ct}/2$ 이다. 즉, 내부저항의 중요한 두 성분인 ohmic resistance와 charge transfer resistance를 얻을 수 있다. 임피던스의 허수부에 기여하는 성분은 오직  $C_d$ 이며 주파수가 매우 높을 때는 캐패시터의 임피던스는 거의 0이므로 실제 흐르는 전류는 충전전류( $i_c$ ) 밖에 존재하지 않는다. 그러나 주파수가 작아질수록  $C_d$ 에 의한 임피던스를 무시할 수 없게 되고 그래프는 반원형태를 띠게 된다. 주파수가 더 작아지면  $C_d$ 에 의한 임피던스가 너무 커져 거의 모든 전류는  $R_{\Omega}$ 와  $R_{ct}$ 를 통하여 흐르게 된다. 그러나 이 경우 Warburg impedance가 중요하게 되어 아래의 경우를 고려해야 한다.

#### 4.2.2.2. $w \rightarrow 0$ 인 경우

$$Z(\omega) = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} - j(\sigma \omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d) \quad (37)$$

로 주어지며

$$\begin{aligned} Z(\omega)' &= R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \\ -Z(\omega)'' &= \sigma \omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d \end{aligned} \quad (38)$$

로 되어

$$-Z(\omega)'' = Z(\omega)' - R_{\Omega} - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \quad (39)$$

가 되어 기울기 1인 직선이 얻어진다(Fig 16). 외삽을 하여 x-축과 만나는 절편은  $R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$ 가 되어  $\sigma$ 와  $C_d$ 도 얻을 수 있다. 이 영역에서는 주파수에 의존하는 항은 오직 Warburg impedance이며 따라서 실수부와 허수부는 직선의 관계식이 된다. 그러나 주파수가 커지게 되면  $R_{ct}$ 와  $C_d$ 의 영향이 점점 커지게 되어 직선에서 벗어난다.

Fig. 16은 종합적인 그림이다. 주파수가 높은 영역에서는 반응이 kinetic control되어 전류는 거의 activation loss에 기인한  $R_{ct}$ 에 의해 좌우되며 주파수가 낮은 영역에서는 concentration 분극에 의한 Warburg impedance에 의해 좌우된다.

#### 4.2.3. 임피던스 측정의 예

Fig. 17은 carbon paper를 산화전극으로 사용하여 미생물연료전지를 제작하였을 때, polypyrrole을 입혔을 때와 입히지 않았을 때의 임피던스의 변화의 Nyquist plot이다.<sup>26)</sup> 반원 부분을 Randles 등가회로를 이용하여 fitting한 결과 plane carbon paper의 경우  $R_{\Omega}$ 와  $R_{ct}$ 가  $9.2 \Omega$ ,  $19.6 \Omega$ 이었으나 polypyrrole로 코팅하였을 때  $6.6 \Omega$ ,  $18.8 \Omega$ 로 감소하여 전도성 고분자에 의한 효과가 나타남을 확인하였고 이는 미생물연료전지의 전력향상의 한 원인이 됨을 설명한다.

## 5. 결론

이상에서 미생물연료전지를 이해하는데 필요한 전기화학의 원리와 유용한 측정 기법에 대해 간단히 살펴보았다. 전기화학적 측정법은 매우 민감하며 반응의 가역성, 전자전

달 속도, 내부저항 등에 관한 정보를 제공하여 시스템을 개선하는데 유용하게 사용할 수 있다. 그러나 한편 측정하는 양이 전압, 전류, 전하량, 임피던스와 같은 전기적 양에 국한되므로 만일 여러 전기화학적 활성종들이 존재하며 이들의 형식전위가 비슷할 경우 전기화학 측정만으로는 정확히 시스템을 설명할 수 없다. 특히 미생물 내부에서 일어나는 반응은 상당히 복잡하며 전자전달에 관여하는 여러 효소가 존재하므로 전기화학만으로 특성을 알아내기는 무척 어렵다. 해당 미생물의 생리학에 관한 지식은 물론이고 시스템을 정확히 이해하기 위해 다른 방법을 사용해야 할지도 모른다. 다행히 전극반응을 연구하는데 수많은 방법들이 개발되었고 진공을 이용한 기법을 제외하고는 거의 모두 in situ로 이용이 가능하다.

#### KSEE

#### 참고문헌

- Delahay, P., *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley-Interscience, New York, Chap. 2(1965).
- Parsons, R., "The electrical double layer: recent experimental and theoretical developments," *Chem. Rev.*, **90**(5), 813~826 (1990).
- Parsons, R., "The metal-liquid electrolyte interface," *Solid State Ionics*, **94**, 91~98(1997).
- Logan, B., *Microbial Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Hoboken, Chaps. 1 and 2(2008).
- Pham, T. H., Aelterman, P., and Verstraete, W., "Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects," *Trends Biotechnol.*, **27**(3), 168~178(2009).
- Logan, B., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., and Rabaey, K., "Microbial fuel cells: methodology and technology," *Environ. Sci. Technol.*, **40**(17), 5181~5192(2006).
- Du, Z., Li, H., and Gu, T., "A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy," *Biotechnol. Adv.*, **25**, 464~482(2007).
- Rabaey, K., and Verstraete, W., "Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation," *Trends Biotechnol.*, **23**(6), 291~298(2005).
- Bard, A. J., and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York(2001).
- Sawyer, D. T., Sobkowiak, A., and Roberts, J. L. Jr., *Electrochemistry for Chemists*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York(1995).
- Kissinger, P. T., Preddy, C. R., Shoup, R. E., and Heineman, W. R., "Fundamental Concepts of Analytical Electrochemistry," *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Kissinger P. T. and Heineman, W. R.(Eds.), Marcel Dekker, New York, pp. 9~50(1984).
- 백운기, 박수문, *전기화학 2판*, 청문각, 서울, pp. 1~338(2003).
- Madigan, M. T., and Martinko, J. M., *Brock Biology of Microorganisms*, Pearson Education Inc., Upper Saddle River(2006).
- Heidelberg, J. F., Paulsen, I. T., Nelson, K. E., Gaidos, E. J., Nelson, W. C., Read, T. D., Elisen, J. A., Seshadri, R., Ward, N., Methe, B., Clayton, R. A., Meyer, T., Tsapin, A., Scott, J., Beanan, M., Brinkac, L., Daugherty, S., DeBoy, R. T., Dodson, R. J., Durkin, A. S., Haft, D. H., Kolonay, J. F., Madupu, R., Peterson, J. D., Ymayam, L. A., White, O., Wolf, A. M., Vamathevan, J., Weidman, J., Impraim, M., Lee, K., Berry, K., Lee, C., Mueller, J., Hkhoury, H., Gill, J., Utterback, T. R., McDonald, L. A., Feldblyum, T. V., Smith, H. O., Venter, J. C., Neelson, K. H., and Fraser, C. M., "Genome sequence of the dissimilatory metal ion-reducing bacterium *Shewanella oneidensis*," *Nat. Biotechnol.*, **20**, 1118~1123(2002).
- Larminie, J., and Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, New York, pp. 17~60(2000).
- Logan, B., "Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells," *Nat. Rev. Microbiol.*, doi:10.1038(2009).
- Leonardo, M. R., Daily, Y., and Clark, D. P., "Role of NAD in regulating the adhE gene of *Escherichia coli*," *J. Bacteriol.*, **178**, 6013~6018(1996).
- Kim, H. J., Hyun, M. S., Chang, I. S., and Kim, B. H., "A microbial fuel cell type lactate biosensor using metal-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*," *J. Microbiol. Biotechnol.*, **9**(3), 365~367(1999).
- Bond, D. R., and Lovley, D. R., "Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes," *Appl. Environ. Microbiol.*, **69**, 1548~1555(2003).
- Min, B., Cheng, S., and Logan, B. E., "Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells," *Water Res.*, **39**, 1675~1686(2005).
- Chaudhuri, S. K., and Lovley, D. R., "Electricity generation by

- direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells,” *Nat. Biotechnol.*, **21**, 1229~1232(2003).
22. Qiao, Y., Li, C. M., Bao, S-J., Lu, Z., and Hong, Y., “Direct electrochemistry and electrocatalytic mechanism of evolved *Escherichia coli* cells in microbial fuel cells,” *Chem. Commun.*, 1290~1292(2008).
23. Fricke, K., Harnisch, F., and Schroder, U., “On the use of cyclic voltammetry for the study of anodic electron transfer in microbial fuel cells,” *Energy Environ. Sci.*, **1**, 144~147(2008).
24. Orazem, M. E., and Tribollet, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York(2008).
25. Delnick, F. M., Jaeger, C. D., and Levy, S. C., “AC impedance study of porous carbon collectors for Li/SO<sub>2</sub> primary cells,” *Chem. Eng. Commun.*, **35**, 23~28(1985).
26. Yuan, Y., and Kim, S., “Improved performance of a microbial fuel cell with polypyrrole/carbon black composite coated carbon paper anodes.” *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **29**(7), 1344~1348 (2008).