

## 퇴적토에 담지된 금속 및 탄소전극에 의한 전기 생산 특성

송형진<sup>1</sup>, 이인형<sup>1</sup>, 권성현<sup>2</sup>, 조대철<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>순천대학교 에너지환경공학과, <sup>2</sup>경상대학교 해양환경공학과(해양산업연구소)

## Electricity Production by Metallic and Carbon Anodes Immersed in an Estuarine Sediment

Hyung-Jin Song<sup>1</sup>, In-Hyoung Rhee<sup>1</sup>, Sung-Hyun Kwon<sup>2</sup> and Daechul Cho<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University

<sup>2</sup>Department of Marine Environmental Engineering/Institute of Marine Industry  
Gyeongsang National University

**요 약** 철, 황동, 아연, 구리 등 금속과 탄소섬유를 양전극으로 한 해양 퇴적물 전지를 구성하여 전기적 특성을 알아보았다. 금속 전극으로는 철, 황동, 아연, 구리판과 탄소전극으로는 graphite felt가 사용되고 환원부 전극은 graphite felt로 하였다. 해안 퇴적토에 서식하는 미생물군에 의해, 또는 빠른 금속 부식반응에 기초한 산화작용에 의해 전자가 방출되고 아연/철 전극에서 최대전류가 7.7 A/m<sup>2</sup>, 철 전극에서 최대 6.9 W/m<sup>2</sup>의 전력밀도가 형성되었다. 탄소 천을 감싼 복합금속전극 시험결과 금속전극만 사용한 경우보다 전기특성이 60%정도 향상되었고 이는 미생물 증식과 부식에 의한 산화피막 형성이 지연된 결과로 여겨진다. 산화전극부의 ORP는 실험시간 내내 일정하였으며 구리전극 사용 시 유기산 형성으로 추정되는 약한 pH 강하가 일어났다. 전극부와 전해질 부분의 전기저항을 계산한 결과 전기 생산의 주 영향인자는 부식반응 조절과 미생물의 전자 이전활성에 있음을 알 수 있었다.

**Abstract** One-chambered sediment cells with a variety of anodic electrodes were tested for generation of electricity. Material used for anodes was iron, brass, zinc/iron, copper and graphite felt which was used for a common cathode. The estuarine sediment served as supplier of oxidants or electron-producing microbial habitat which evoked electrons via fast metal corrosion reactions or a complicated microbial electron transfer mechanism, respectively. Maximum power density and current density were found to be 6.90 W/m<sup>2</sup> (iron/zinc) and 7.76 A/m<sup>2</sup> (iron), respectively. Interestingly, copper wrapped with carbon cloth produced better electric performance than copper only, by 60%, possibly because the cloth not only prevented rapid corrosion on the copper surface by some degrees, but also helped growing some electron-emitting microbes on its surface. At anodes oxidation reduction potential(ORP) was kept to be stationary over time except at the very initial period. The pH reduction in the copper and copper/carbon electrodes could be a sign of organic acid production due to a chemical change in the sediment. The simple estimation of interfacial, electrical resistances of electrodes and electrolyte in the sediment cell that a key to the electricity generation should be in how to control corrosion rate or microbial electron transfer activity.

**Key Words** : Estuarine sediment, Metal anode, Graphite felt, Electricity production, Microbial activity

### 1. 서론

전세계적으로 해양, 폐수 등 공급이 무제한인 자연자

원으로부터 고유 전위차를 이용하여 전기를 생산하려는 연구가 각광을 받고 있다. 폐수 등을 이용한 전기 생산 연구가 70-80년대 붐을 이루었다[1-2] 근래 다시 주목받

\*교신저자 : 조대철(daechul@sch.ac.kr)

접수일 09년 11월 10일

수정일 (1차 09년 12월 06일, 2차 09년 12월 14일)

게재확정일 09년 12월 16일

고 있다. 폐수 등에 적용되는 미생물연료전지(microbial fuel cell, MFC)의 경우는 비용 대비 저효율이었으나 1980년대에 이르러 전자매개체의 첨가로 전류 및 전력밀도를 크게 향상시켜 다시 주목받기 시작하였다[3]. 또한 최근에는 인공 유기물질, 폐수뿐만 아니라 퇴적물을 이용한 미생물연료전지(Sediment-MFC)에 대한 연구가 진행되고 있어 미생물을 이용한 전기생산과 환경정화에 까지 응용영역이 확대되고 있는 상황이다[4-8]. 그러나 현재까지는 미생물연료전지로부터 얻을 수 있는 전력밀도가 수 mW/m<sup>2</sup>에 불과하여 실제 적용을 위해서는 전력밀도를 획기적으로 높일 수 있는 연구가 절실한 상황이다[9].

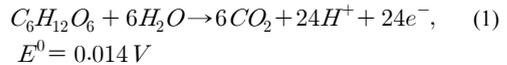
미생물연료전지는 전기화학적 반응에 의해서 미생물이나 그 일부를 촉매로 사용하여 미생물의 대사 작용(metabolism)에 의해 기질을 산화시켜 기질이 갖는 화학 에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 장치이다. 보통 미생물연료전지는 산화전극부와 환원전극부, 수소이온교환막(proton exchange membrane)으로 구분되며 미생물이 기질을 산화할 때 발생하는 전자가 미생물로부터 직접 전극으로 전달되어야 한다. 그러나 대부분의 미생물 생체 막은 비전도체인 지질로 구성되어 있어, 미생물과 전극간의 원활한 전자이동을 위해서는 환원전위를 갖는 전기화학 매개체(electrochemical mediator)를 필요로 한다. 한편, 90년 후반 KIST 연구팀은 매개체를 사용하지 않고 운전되는 무매개체형 미생물연료전지(Mediator-less MFC)를 고안하였다[6]. 이 팀에서 최초로 발견한 전기화학활성미생물(Electrochemically Active Bacteria, EAB)은 *Shewanella putrefaciens*로서 Fe(III)이나 Mn(IV)과 같은 금속염을 최종전자수용체로 이용하는 에너지대사 과정에서 전자를 세포표면으로 집결시키는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 전기화학활성미생물의 특성이 밝혀지고 Lovley 등[10-11]에 의해 또 다른 EAB인 *Geobacter metallireducens* 가 발견되어 본격적인 무매개체형 미생물연료전지 개발이 시동되었다. 이와 더불어 무매개체형 미생물연료전지(Mediator-less MFC)의 다른 형태로 해양 퇴적물을 이용한 미생물연료전지(퇴적토전지)에 대한 연구가 진행되고 있다[12].

퇴적토전지는 수저퇴적토 내부에 존재하는 다양한 미생물 컨소시엄에 의해 전기를 발생시키는 MFC의 일종이다. 수저 퇴적물은 호소 주변의 토양 및 오염원으로부터 유입되는 유기물질들과 호소의 저층에서 자발적으로 생성되는 물질들에 의하여 구성된다. 이러한 수저 퇴적물에서 전기화학활성미생물(EAB)의 산화반응에 의해 생성된 전자가 전극(산화)으로 이동되고 한편, 호기성조건의 수층에서도 환원전극주위에 용존산소분자와 이동된 전자의 환원반응이 일어나 물이 형성되면서 전기를 생산하게 된

다. 퇴적토전지는 양성자 교환 막을 필요로 하지 않으며 [4] 또한 기질로서 추가 연료 공급이 필요 없다.

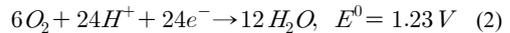
미생물연료전지(MFC)의 경우 산화전극부에서는 기질로서 아세테이트나 포도당의 산화반응이 진행되며, 아래 식에서 보여주는 바와 같이 이론적으로 포도당 1몰로부터 24몰의 전자와 양자가 생성된다[1].

Anode :

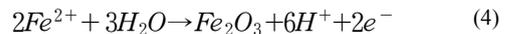
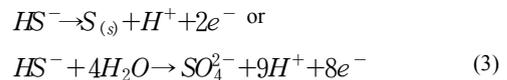


산화전극 반응 조에서 생성된 전자와 양자는 각각 외부회로를 통해 환원전극부로 이동하고 산소에 의해 다음과 같은 반응이 진행된다[13,14].

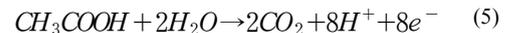
Cathode :



그러나 퇴적토전지에서는 산화전극부의 퇴적토가 전기 활성을 띤 다양한 미생물뿐 아니라 전자주개로 작용할 수 있는 다양한 화합물이 동시에 공존하므로 산화작용이 발생하는 적절한 조건에서라면 전자의 발생이 가능하여 이 또한 전극에 전달, 전류 흐름을 발생시킬 수 있다. 산화전극으로부터 사용되는 염분 퇴적토나 연안 퇴적토에서는 다음 식 (3), (4)의 화학반응이 가능하다[5].

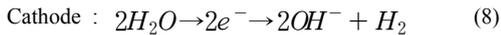
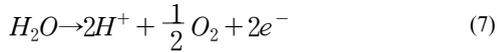
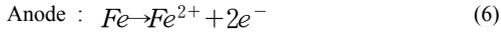


퇴적토의 대표적 유기물, 초산의 경우 발효에 의해 다음 식 (5)과 같은 반응이 진행된다[15].



19세기 말 철과 알루미늄 등을 전극재료로 하는 음용수용 정수 시스템과 전극반응을 통한 전기화학적 수처리 공법이 수행되었으나[16] 화학적 처리공정에 비해 높은 초기 장치 투자비 때문에 상용화되지 못하였다. 금속 전극을 이용한 폐수처리 연구는 일반적으로 철 전극을 사용한 전해응집의 경우 산화극의 전극표면에서 Fe<sup>2+</sup>가 석출되고, 석출된 Fe<sup>2+</sup>는 전류의 흐름방향에 따라 환원극의

전극표면으로 이동, 용존산소와 반응하여 Fe<sup>3+</sup>로 전환될 수 있다. 철 전극에서 이루어지는 전극반응은 다음 식 (6)-(8)과 같다.



전해반응에 의해 발생된 철이온은 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe(OH)<sup>2+</sup> 및 Fe(OH)<sup>2+</sup> 등과 같은 형태로 존재하며, 용액 내의 부유물질 및 용해성 유기물질과 반응하여 불용성 침전물로 제거되거나 오염물이 흡착된 플록과 전해 반응 동안 발생하는 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 와 같은 가스와 접촉하여 용액의 상부로 부상처리 된다.

본 연구는 이에 착안하여 기존의 미생물연료전지에서 이용되는 미생물과 친수성, 표면적이 높은 탄소전극을 전기 전도율이 우수한 금속전극과 결합하여 복합 전극을 구성한 후, 퇴적토 내의 미생물과 유기물질에 의해 발생되는 전자를 빠르게 흡수·전달할 수 있는 퇴적토 전지 시스템을 구성, 시험하고자 하였다. 또한 주요 금속의 부식 반응에 기초한 전류 발생, 퇴적토에 존재하는 미생물의 전극 접촉에 따른 생물막에서의 전류발생을 아울러 고찰하였다.

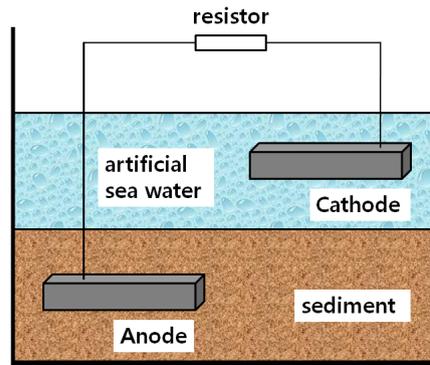
## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 퇴적물 시료 채취

퇴적토전지에서 사용되는 퇴적물은 충청남도 아산시 삽교호 간석지에서 채취하였다. 이곳은 조수간만의 차가 큰 특성을 지니고 있어 썰물 때에 드러나는 해안 퇴적토 채취에 용이하였다. 퇴적물 채취 시 하상이 고운 입자형태의 펄과 흡사하였으며, 퇴적물 내에 지렁이, 조개 등이 포함되어 있었다. 채취한 퇴적물시료는 실험실로 옮겨져 4°C의 냉장고에 저장하였다가 실험 시작시 일정시간 상온에 노출한 후 사용하였으며, 모든 실험은 상온에서 진행하였다.

### 2.2 전극 및 반응기 구성

퇴적토전지 실험에 사용된 시스템은 산화전극과 환원전극이 고상(퇴적토)과 액상(해수)으로 각각 자연 분리되는 One-chamber 형태로 그 구성은 다음과 같다(그림 1. 참조).



[그림 1] Sediment cell의 모형.

Pyrex 재질의 1L 부피의 비이커를 사용하였고, 산화전극부는 퇴적토(ORP, 145~160 mV)를 600mL를 충전하되, 먼저 퇴적토 100mL를 기공이 생기지 않도록 부은 후 토층 위에 산화전극을 설치하고 나머지 500mL를 적층하였다. 한편, 환원전극 부는 수층을 폭기 시키지 않은 2.8wt%의 NaCl 수용액 400mL을 peristaltic pump(Model Perimax 12, SPETEC, Germany)를 이용하여 난류가 생기지 않게 채워넣고 1시간 가량 퇴적토 부유물이 안정화되기까지 정지한 후, 환원전극을 염 용액 중간부에 위치시켰다.

사용된 산화전극은 Redpoint(Korea)에서 구입한 철(3×1×0.1 cm<sup>3</sup>), 황동(2×8.5×0.1 cm<sup>3</sup>), 철-아연합금(4×4×0.1 cm<sup>3</sup>), 구리(4×4×0.1 cm<sup>3</sup>)의 금속 전극을 사용하였고 또한 다공성의 graphite rigid felt(5×2×0.5 cm, C-S Tech, Korea)와 미생물막에 효과적인 carbon cloth(SCCG-5N, Nano Best, Korea)를 덧입힌 복합전극(4×4×0.1 cm<sup>3</sup>)을 제조·사용하였다. 환원전극은 graphite rigid felt를 공통으로 사용하였으며, 각 전극은 전도성에

[표 1] 전극의 전기 전도성

Electrode Material	Electrical Conductivity (S/m)
Iron	1.03 × 10 <sup>7</sup>
Brass	1.50 × 10 <sup>7</sup>
Zinc	1.67 × 10 <sup>7</sup>
Copper	5.80 × 10 <sup>7</sup>
Graphite felt	0.87 ~ 2.78
Graphite	7.00 × 10 <sup>4</sup>
Aluminum	3.66 × 10 <sup>7</sup>
Silver	6.14 × 10 <sup>7</sup>
Carbon	3.7 × 10 <sup>-1</sup>
Platinum	9.26 × 10 <sup>6</sup>
Gold	4.4 × 10 <sup>7</sup>
Nickel	1.39 × 10 <sup>7</sup>

폭시 접착제(Circuitworks, USA)를 사용하여 구리도선으로 연결하고 고정저항을 설치하여 폐회로를 연결하였다. 표 1에 실험에 사용한 각 전극의 전기 전도율을 표시하였다.

### 2.3 전기발생 분석

생성되는 양극의 전압과 전류를 측정하기 위해 실험이 진행되는 동안 Digital Multimeter(Sachan Electric, Korea)를 이용하여 폐회로 상태에서의 전압(V)과 전류(I)를 1시간 단위로 분석하였다. 검용 pH/ORP meter(Orion Star, Thermo, USA)를 이용하여 양 전극의 pH 및 ORP를 측정하였다. 전력(P) 및 전력 밀도( $\rho$ )는 다음의 식 (9), (10)을 사용하여 계산하였다.

$$P = I \times V \tag{9}$$

$$\rho = \frac{P}{A} \tag{10}$$

여기서 A는 산화전극의 표면적이다.

실측저항은 다음의 식 (11), 또는 (12)을 사용하여 계산하였다.

$$R_T = R_{OX} + R_{EL} + R_{SET} \tag{11}$$

$$R_T = R_{BAC} + R_{EL} + R_{SET} \tag{12}$$

여기서 RT는 퇴적토 전지에 관여된 모든 저항의 합이고, ROX는 금속 표면에 부식반응으로 인한 산화 막의 저항 값이다. REL은 전극 자체의 저항이며 RSET는 고정저항이다. 한편, Graphite felt를 양극에 사용한 경우는 ROX 대신 RBAC을 사용하여 퇴적토내 존재하는 미생물(특히 매개체 없는 전자전달체계를 가진)에 의한 가상적 전기 저항을 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 시간에 따른 전압, 전류 변화

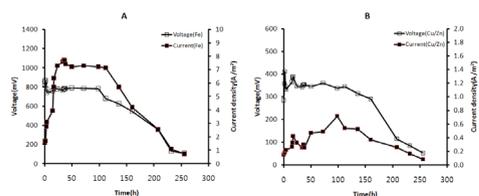
산화전극에 금속 전극 또는 탄소 전극을 설치했을 때, 각 전극의 전압과 전류밀도의 결과를 그림 2에 나타내었다. 금속 전극은 탄소 전극의 전압에 비해서 최대 약 7배 높은 값을 보였고 전류밀도는 최대 약 40배 정도 높았다. 금속전극중 Fe전극(A)은 최대 7.76 A/m<sup>2</sup>의 전류밀도를 보였으며 전압은 최대 789 mV로 측정되었고, 탄소 전극(D)의 최대 전류밀도와 전압은 0.20 A/m<sup>2</sup>, 495 mV 로 가

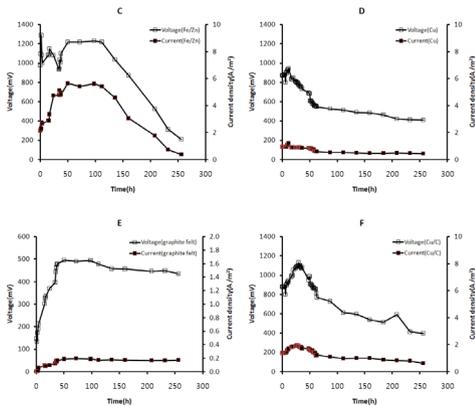
장 낮게 측정 되었다(표 2 참조)

[표 2] 최대 전력밀도와 전류밀도

electrode	maximum power (W/m <sup>2</sup> )	maximum current density (A/m <sup>2</sup> )
Fe	6.03	7.76
Cu/Zn	0.19	0.72
Fe/Zn	6.90	5.63
Cu	1.13	1.14
Cu/C	2.13	1.93
Graphite felt	0.10	0.20

금속 전극의 전압은 초기에 높은 전압을 유지하다가 약 100시간 이후 급격한 감소를 보였으며, 탄소 전극의 전압은 시간에 따라 안정되었다. 이와 같이 금속 전극에서는 산소의 접촉으로 전극 자체에서 부식산화반응이 일어나 전자를 방출하여 전압과 전류밀도가 탄소 전극에 비해 상대적으로 높게 나타나지만 시간이 경과됨에 따라 전극 표면에 급격히 산화 막이 형성되어 전기 발생을 오래 지속시키지 못하였다. Graphite felt 전극은 표면에 미생물막이 형성되기까지 전압과 전류의 발생량이 서서히 증가하여 약 120시간 이후에는 일정한 크기의 전기를 발생시키는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 운전이 끝난 뒤 전극을 관찰해 본 결과 금속전극과는 다르게 미생물막이 형성돼 있는 것을 확인할 수 있었다. 잘 알려진 대로 금속전극의 산화반응에 의한 전자생산과 달리 퇴적토 내의 미생물군집이 전극으로 이동, 점착하여 물질대사를 통하여 전자를 방출할 수 있다[8,10,11,17]. 전극부식의 최소화를 두 전극 중에 상대적으로 이산화 경향이 낮은 구리 전극과 미생물의 생물막 형성을 돕기 위해 구리판에 탄소천을 부착한 구리+탄소전극을 비교한 경우, 구리 전극의 부식을 원천적으로 방지할 수는 없었으나, 다른 금속 전극에 비해 전압과 전류의 발생이 오래 지속됨을 확인할 수 있었다. 그 이유를 두 가지 측면으로 해석해 보면 첫 번째로 산화극의 금속 전극이 탄소천으로 인해 금속과 산소의 접촉 면적이 감소함에 따라 부식반응이 지연되는 것으로 판단되고, 두 번째로 탄소천으로 덮인 전극 표면에 미생물 막이 형성되어 부차적으로 전기 생산이 이루어진 것으로 볼 수 있다.





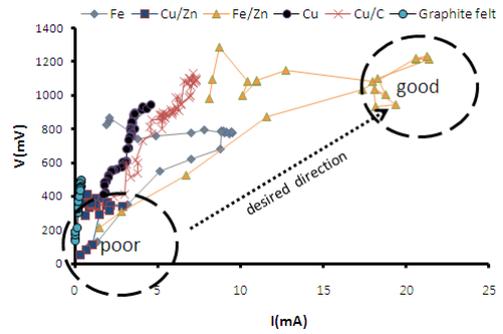
[그림 2] 전압과 전류밀도: A, Fe ; B, Cu/Zn ; C, Fe/Zn ; D, Cu ; E, Graphite felt ; F, Cu/C.

또한 Fe전극과 Fe/Zn전극을 비교해 볼 때 Fe전극은 825 mV, Fe/Zn전극은 980 mV로 초기에 비교적 높은 전위차를 보였으나 약 100시간 이후 전위차는 절반으로 감소하였다. 즉, 이 기간 동안 전극과 퇴적토간의 강한 부식반응이 진행되면서 산화막 형성이 진행되며 높은 전류를 발생시키고, 이후 형성된 산화 막의 저항으로 인한 전위차 감소와 더불어 전류 발생량도 급격하게 감소하는 경향을 보였다. Cu전극도 Fe전극과 같이 초기 높은 전위차를 형성하지만 Fe와 Zn보다 이온화 경향이 낮아 상대적으로 부식반응이 다른 금속전극에 비해 느리게 진행되어 낮은 전류발생량을 형성하고 전류발생 변화 폭도 낮음을 확인할 수 있었다. Cu/Zn 전극(B)의 경우는 부식반응이 현저히 낮게 진행되어 전압 및 전류 모두 매우 낮았다. 한편, Graphite felt 전극에 의한 퇴적토 전지의 전력밀도를 다른 MFC(0.5~0.8 W/m<sup>2</sup>)와 비교해 보면, 0.10 W/m<sup>2</sup>로 5~8배 낮게 측정되었다(표 3).

이는 다른 MFC가 산화전극만 갈을 뿐 유기물을 첨가(lactate, glucose, glutamate, acetate)하여 인위적으로 미생물을 배양한 것이므로 직접 비교하는 것은 타당치 않다고 판단된다.

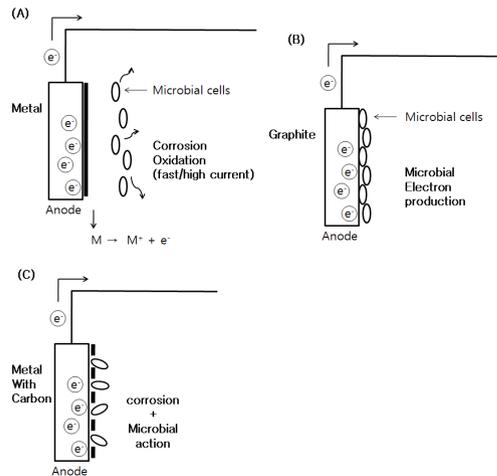
[표 3] 미생물연료전지의 국내·외 효율 현황

Type	Substrate / Anode / Cathode	Power density (W/m <sup>2</sup> )
Membrane MFC	Glucose / Graphite felt / Air-ferricyanide	3.6
Membrane Less MFC	Glucose-glutamate / Graphite felt / Air-platinum	0.56
MFC	Lactate / Graphite felt / Air-ferric graphite	0.79

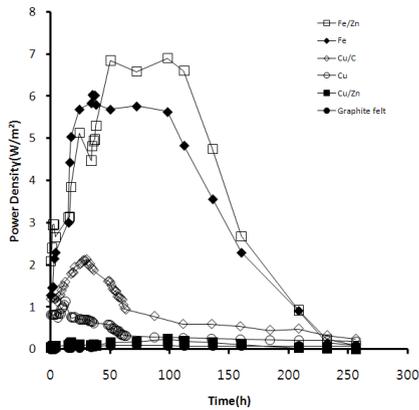


[그림 3] 각 전극실험에서 전압과 전류의 관계.

그림 3은 각 전극에 따른 전압과 전류의 관계를 나타낸 것으로, 전위차가 증가됨에 따라 증가하는 전류발생량을 비교하였다. Fe/Zn 전극과 Fe 전극의 경우, 전압과 전류의 상관성이 가장 안정적이며 최대 출력을 얻도록 배열되어 있음을 알 수 있는 반면, Cu 전극, Cu/Zn 전극, Graphite felt 전극은 전압에 비해 전류가 상대적으로 낮게 발생되고 있다. 즉, 전기를 발생시킬 수 있는 기전력인 전위차는 전지로서 적합하다고 할 수 있지만 전자의 흐름을 유도하는 산화작용(부식반응 또는 생물대사)이 어떤 촉매작용에 의해 적절히 가속되지 않음을 알 수 있었다. 따라서 퇴적토로부터 적절한 산화제 또는 산화촉매작용을 일으키는 ‘물질’ 또는 ‘메커니즘’을 발견하는 일이 숙제로 남아있다고 사료된다. 고무적인 사실은 탄소전극으로 구리전극을 덧입힌 복합전극의 경우 V-I 곡선이 우편으로 이동하여 보다 바람직한 전력발생 패턴을 보여 주었다.



[그림 4] 각 전극의 전기발생: 금속전극(A), 탄소전극(B), 금속+탄소전극(C)



[그림 5] 각 전극의 전력밀도

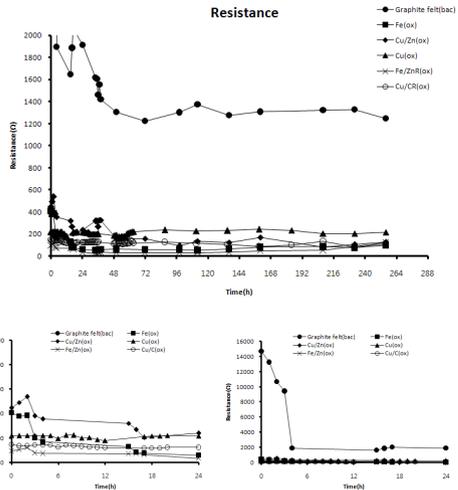
그림 4는 퇴적토 전지에서 전극의 종류에 따른 전자 발생 원리를 나타낸 것으로, 앞서 언급한 복합전극의 이 점을 현상적으로 설명하고 있다. 즉, (A)의 Fe전극은 퇴적토 내의 수분과 반응하여 산화반응을 진행하면서 전자를 방출하고 전극 표면에 산화막을 형성하는 전형적인 부식반응을 말하며, (B)의 탄소전극은 금속전극에 비해서 전도성이 낮은 전극이지만 다른 전극에 비하여 표면적이 상대적으로 크고 좀 더 친수성을 띠고 있어 미생물이 전극표면에 고정화되기 쉬우며 그로 인해 미생물이 유기물질을 대사하는 과정에서 발생하는 전자를 효율적으로 얻을 수 있다고 사료된다. (C)의 복합전극은 금속전극의 높은 전도율로 인해 탄소전극에 고정화된 미생물로부터 전자를 신속히 얻을 수 있으며 금속의 산화반응도 동시에 일어나 (A)나 (B)의 단일 전극보다 높은 전기발생을 유도할 수 있음을 나타낸다.

### 3.2 전력밀도 및 전기저항의 고찰

각 전극에 따른 전력밀도(W/m<sup>2</sup>)는 그림 5에 나타내었다.

전력밀도의 세기는 Fe/Zn > Fe > Cu/C > C > Cu/Zn > Graphite 순으로 나타났고 가장 값이 높게 측정된 Fe/Zn전극은 최고 6.9 W/m<sup>2</sup>를 기록하였다.

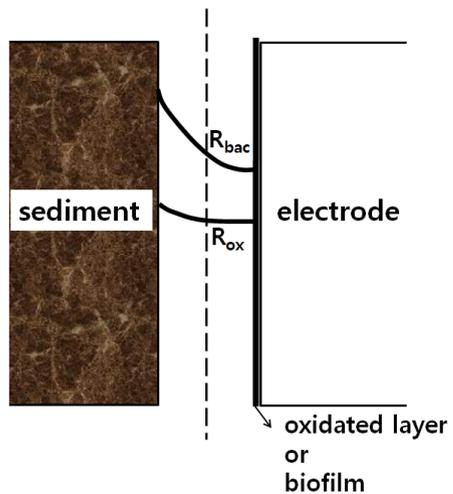
반면에 비금속전극인 graphite felt전극은 최대 전력밀도가 0.10 W/m<sup>2</sup>로 금속전극에 비해 2~60배 정도 낮게 측정 되었다. 이 결과는 금속전극은 부식반응으로 인해 발생한 전자의 생성량이 미생물이 퇴적토의 유 무기물을 대사[16]하여 발생하는 전지량보다 월등히 높다는 것을 말하며 금속전극 간의 전력밀도 세기는 곧 전극의 이온화 경향과 밀접한 연관이 있다는 것을 보여준다.



[그림 6] 전압-전류 데이터로부터 전체저항(RT) 도출

V-I 실험 데이터로부터 전체저항 RT를 도출하였다(그림 6). RT의 각 성분들, 즉 퇴적토와 전극 계면, 전극, 연결 저항, 전해질이 각각의 저항을 나타내며 이들의 총합이 주어진 전위 내에서 전류의 흐름을 좌우한다. 명백한 것은 퇴적토와 전극계면의 저항, 즉 ROX 또는 RBAC으로 나타난 저항의 크기가 절대적으로 크며 RBAC은 ROX보다 수백~수천 배 큰 것으로 나타나 퇴적토의 전기 생산 특성을 제한하고 있다는 것이다.

그림 7은 RBAC가 ROX보다 절대적으로 큰 이유를 설명하는 개념도이다. 부식 반응이 퇴적토내의 ‘산화제’에 의해 촉발된다면 산화제 분자가 금속전극에 전달되는 것은 확산저항에 의존한다. 한편 미생물(박테리아)도 퇴적토로부터 확산저항을 극복하고 전극에 도달하여야 전



[그림 7] 산화전극에서 Rox 와 Rbac의 개념도

자 방출이 가능하므로 두 경우의 확산계수를 비교하면 (여기서 다른 변수는 무시함) 금속 및 비금속 전극의 계면저항을 유추할 수 있다. 즉, 박테리아(De)와 H<sub>2</sub>O와 같은 산화제(De')의 확산계수를 예측·비교하면

$$\frac{D_e'}{D_e} = \frac{2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}}{0.05 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}} \approx 40$$

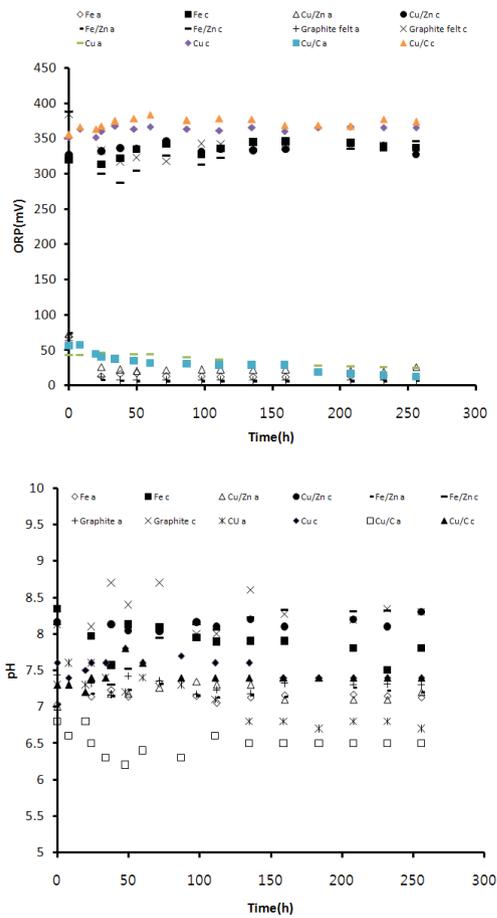
이 ROX보다 수십 배 큰 이유가 설명된다[18].

### 3.3 ORP 및 pH 변화

산화전극에서 ORP는 퇴적토전지의 전기발생의 원천이다. 전기 발생에 관여하는 혐기성 미생물들 중에 산소에 의해서 성장 및 대사 저해를 받을 수 있어 산화전극 환경의 ORP가 낮을수록 전기발생에 관련된 혐기성 미생물들의 생리적 측면에서 유리하다.

그림 8은 각 퇴적토전지의 산화전극부와 환원전극부의 ORP와 pH를 보여주고 있다. 산화전극부에서 Fe전극의 경우 24시간이 경과 시 ORP는 68.7 mV에서 13.2 mV로, 이후 소폭 감소하여 최종 측정값은 11.4 mV이었다. Fe/Zn전극은 최종 ORP가 가장 낮았으며 비금속전극인 graphite felt 전극도 최종 ORP가 7.25 mV로 Fe, Fe/Zn전극과 큰 차이가 없었다. 퇴적토 충전시 160 mV이던 ORP가 전극 설치 직후 70 mV 정도로 반감되고 다시 24시간 전후 7~10 mV로 감소하는 경향에 대해서는 뚜렷한 설명이 없으나 인조 해수의 퇴적토내 유입과 전극설정과 더불어 국지적으로 '급격한' 전자의 불균일한 분포가 형성되는 것으로 판단된다. 이 부분은 향후 연구가 더 필요하다.

원 해안퇴적토의 pH는 7.0~7.5 사이의 중성 상태였고, 시간이 경과해도 pH는 시험한 대부분의 산화전극에서 중성 상태를 유지하였으나 구리 및 구리-탄소 결합 전극에서도 약하게 pH강하가 관찰되었다. 중성 pH가 유지되는 것은 산화전극부에서 부식반응이 일어나 산성화가 진행되어도 고품상태인 퇴적토의 특성상 전극과 크게 근접하지 않은 주변 퇴적토는 전극 반응에 무관하다고 판단할 수 있고, 둘째로 퇴적토전지의 운전시간이 비교적 짧아 pH의 변화를 충분히 관찰하지 못한 경우일 수 있기 때문이다. Kim 등은[19] 25일 이상 MFC를 운전 한 경우 산화전극의 pH는 미생물의 적응기간이 완전히 끝나면서 서서히 산성이 되는 것으로 보고하고 있다. 변동되는 pH는 향후 COD와 같은 오염지표의 변화와도 연동될 수 있을 것으로 보이며 실제로 몇몇 퇴적토의 시험운전에서 COD감소가 감지되었다.



[그림 8] 산화전극과 환원전극의 ORP 및 pH 변화

## 4. 결론

본 연구는 퇴적토전지에서 여러 종류의 전극에 따른 전기발생특성을 고찰한 것이며 결론은 다음과 같이 요약된다. 1) 삼교호 퇴적토 전지를 약 11일간 운전한 결과 최대발생전류밀도는 Fe전극으로 7.76 A/m<sup>2</sup>이고 최대발생전력밀도는 Fe/Zn전극에서 6.90 W/m<sup>2</sup>였다. 금속전극은 급격한 부식산화반응을 통하여 100시간을 기점으로 전압, 전류밀도가 급격하게 감소하였으며, Graphite felt전극은 약 50시간의 미생물 적응기를 거쳐 일정한 전압(450 mV)과 전류(0.3 mA)를 250 시간 이상 유지하였다. 2) 금속전극의 전압, 전류밀도는 금속의 이온화 경향과 밀접한 상관성이 나타났다. 3) 금속전극의 산화막으로 인한 계면저항은 Cu/Zn전극이 가장 크며, Fe/Zn전극이 가장 낮게 측정되었다. 비금속 전극인 Graphite felt의 경우

미생물-전극 저항은 금속전극의 산화막으로 인한 저항보다 물질전달(확산)영향으로 수 배~수백 배 높게 나타났다. 4) Cu전극과 탄소전극을 결합한 복합전극은 Cu전극에 비해서 미생물막과 금속산화의 상승효과에 의해 전압(20%)과 전류밀도(60%)가 개선되었다.

## 참고문헌

- [1] Allen R. M., and Bennetto, H. P. 1993, "Microbial fuel-cells: Electricity production from carbohydrates", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 40, pp. 27-40.
- [2] Suzuki, S., Karube, I., and Matsunaga, T., 1978, "Application of a biochemical fuel cell to wastewater", *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, Vol. 8, pp. 501-511.
- [3] Choi, C. S., Lim, B. S., Lei Xu, and Song, G. H., 2009, "Electric power generation and treatment efficiency of organic matter on hydraulic retention time in microbial fuel cell reactor", *J. Korean Society on water Quality*, Vol. 25 No. 1, pp. 159-166.
- [4] Tender, L. M., Reimers, C. E., Stecher, H. A., Holmes, D. E., Bond, D. R., Lowy, D. A., Pilobello, K., Fertig, S. J., and Lovley D. R., 2002, "Harnessing microbially generated power on the seafloor", *Nat Biotechnol.*, Vol. 20, No. 8, pp. 821-825.
- [5] Reimers, C. E., Tender, L. M., Fertig, S. J., and Wang, W., 2001, "Harvesting energy from the marine sediment-water interface", *Environmental science & technology*, Vol. 35, No. 1, pp. 192-195.
- [6] Kim, H. J., Park, H. S., Hyun, M. S., Chang, I. S., Kim, M. A., and Kim, B. H., 2002, "A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*", *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 30, pp. 145-152.
- [7] Liu, H. and Logan, B. E., 2004, "Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp. 4040-4046.
- [8] Logan, B. E., and Regan, J. M., 2006, "Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells", *Trend in Microbiology*, Vol. 14, No 12, pp. 512-518.
- [9] Du, Z., Li, H., Gu, T., 2007, "A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy", *Biotechnology Advances*, Vol. 25, pp. 464-482.
- [10] Bond, D. R. and Lovley, D. R., 2003, "Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes", *Applied and environmental microbiology*, Vol. 69, No. 3, pp. 1548-1555.
- [11] Lovley, D. R., 1991, "'Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction", *Microbiol. Rev.*, Vol. 55, pp. 259-287.
- [12] Lovley, D.R., 2006, "Microbial energizers: fuel cells that keep on going," *Microbe*, Vol. 1, No. 7, pp. 323-329.
- [13] Wilcock, W. S. D., and Kauffman, P. C., 1997, "Development of a seawater battery for deep-water applications", *Journal of power sources*, Vol. 66, pp. 71-75.
- [14] Rao, B. M. L., Cook, R. and Kobasz, W., 1992, "Aluminum-Air batteries for military applications", *Power Sources Symposium*, Vol. 35, pp. 34-37.
- [15] Lovley, D. R., 2006, "Microbial Energizers: Fuel Cells That Keep on Going", *Microbe*, Vol. 1, No. 7, pp. 323-329.
- [16] Lee, T. J., Han, K. H., Yi, H. S., and Kim, J. K., 1999, "A study on electrocoagulation using Iron electrode for wastewater treatment", *J. KSWQ*, Vol. 15, No. 1, pp. 71-77.
- [17] Bond, D. R., Holmes, D. E., Tender, L. M., and Lovley, D. R., 2002, "Electrode-reducing microorganism that harvest energy from marine sediment", *Science*, Vol. 295, pp. 483-485.
- [18] Perry, R. H. and Chilton, C. H., 1974, "Chemical Engineers' Handbook, 5th ed.", McGraw-Hill.
- [19] Kim, J. G., 2008, "Removal characteristics of organic pollutants in microbial fuel cell", Master Thesis, Keum-O Tech. University.

조 대 철(Daechul Cho)

[정회원]



- 1985년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학사)
- 1996년 2월 : Purdue Univ. (공학박사)
- 2003년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 에너지환경공학과 부교수

<관심분야>

바이오계면현상, 생물학적 수질대기환경처리, 토양정화

송 형 진(Hyung jin Song)

[준회원]



- 2010년 2월 : 순천향대학교 에너지환경공학 (공학석사)

<관심분야>

환경공학

권 성 현(Sung-Hyun Kwon)

[정회원]



- 1988년 2월 : 부경대학교 환경공학과 (공학사)
- 1997년 2월 : Univ. Southern California 환경공학과 (공학박사)
- 2000년 9월 ~ 현재 : 경상대학교 해양환경공학과 부교수

<관심분야>

생물환경공학, 생물학적 토양정화, 생물학적 폐기물 처리

이 인 형(In Hyoung Rhee)

[정회원]



- 1990년 2월 : Cornell University 토목환경공학 (공학석사)
- 1996년 2월 : Carnegie Mellon University 토목환경공학 (공학박사)

<관심분야>

수질관리, 수처리, 계면화학