



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

수소생산을 위한 생물전기화학반응기의
성능향상방안

濟州大學校 大學院

環境工學科

金美眞

2017 年 8 月



수소생산을 위한 생물전기화학반응기의 성능향상방안

指導教授 甘 相 奎

金 美 眞

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2017 年 6 月

金美眞의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 金 鎭 瑾 (印)

委 員 南 珠 妍 (印)

委 員 甘 相 奎 (印)

濟州大學校 大學院

2017 年 6 月

Performance Improvement Methods of Bioelectrochemical System for Hydrogen Production

Mijin Kim

(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Engineering.

2017 . 6 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Jin-Geun Kim, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Joo-Youn Nam, Dr. of Korea Institute of Energy Research

Thesis director, San-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

June. 2017

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	vii
I. 서론	1
II. 문헌연구	2
II.1. 바이오수소 생산 기술	3
II.1.1. 광합성에 의한 직접 물 분해	3
II.1.2. 광합성에 의한 간접 물 분해	4
II.1.3. 광합성 발효	4
II.1.4. 암발효	5
II.2. 미생물전해전지	8
II.2.1. 구조	8
II.2.2. 원리	10
II.2.3. 성능평가 지표	10
II.2.4. 환원전극 재료	13
II.2.5. 스케일-업	17
III. 재료 및 방법	21
III.1. 큐빅 반응기 및 운전조건	21
III.1.1. 반응기 형태 및 재료	21
III.1.2. 환원전극제조	23
III.1.3. 운전조건	23
III.2. 원통형 반응기 및 운전조건	25
III.2.1. 반응기형태 및 재료	25
III.2.2. 막 전극 접합체 제조	28
III.2.3. 운전조건	28
III.3. 측정 및 분석	28

III.3.1. 전기발생 모니터링	29
III.3.2. 화학적 분석	29
III.3.3. 가스 분석	29
III.3.4. 임피던스 측정	30
IV. 결과 및 고찰	32
IV.1. 큐빅 반응기에서 disk 형과 wire형 전극의 성능비교	32
IV.1.1. 전류밀도 및 COD제거율	32
IV.1.2. 수소생산 및 전환	37
IV.1.3. 에너지효율	40
IV.1.4. 환원전극의 임피던스	42
IV.2. 원통형 반응기에서 멤브레인간 성능비교	44
IV.2.1. 전류발생 및 COD제거율	44
IV.2.2. 수소생산 및 에너지효율	51
IV.2.3. 막 전극 집합체의 임피던스	55
IV.3. 원통형 반응기의 연속운전에서 성능평가	57
IV.3.1. 전류밀도와 전극전위	57
IV.3.2. 유출수 정상	59
IV.3.3. 수소생산 및 에너지효율	64
V. 결론	67
참고문헌	69

<List of tables>

Table 1. Comparison of representative biohydrogen production technologies	7
Table 2. Characteristics of the anolyte and catholyte	27
Table 3. Summary of analytical items and their analytical methods used in this study	31
Table 4. Hydrogen production rate (Q) and cathodic hydrogen recovery (rcat)	39
Table 5. Fitting parameters for the spectra of MECs with disk and wire type cathodes (unit: ohm)	42
Table 6. Coulmbic efficiency (CE), cathodic hydrogen recovery (rcat) and energy efficiency (η_E) using AMI and EDC membrane cathode assemblies	50
Table 7. Fitting parameters for the spectra of AMI and EDC membrane cathode assemblies (unit: ohm)	55
Table 8. Ion concentration in effluents from the continuous-flow tubular MEC with artificial seawater	62
Table 9. Gas composition of the continuous-flow tubular MEC	65
Table 10. Cathodic hydrogen recovery (rcat), hydrogen production rate (Q) and energy recovery (η_E) in tubular MECs	66

<List of figures>

Fig. 1. Schematic representation of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis of acetate. Adapted from Rozendal et al.	9
Fig. 2. HPR_V (circles), HPR_C (squares), H_2 (triangles) and CH_4 (asterisks) concentrations as a function of cathode surface area. Adapted from Rivera et al.	16
Fig. 3. Total gas production in two chamber MECs using different catholytes. Adapted from Nam et al.	20
Fig. 4. Cation concentration in artificial seawater and final solution in the cathode chambers of the closed and open circuit reactors. Adapted from Nam et al.	20
Fig. 5. (a) Generalized schematic diagram of microbial electrolysis cell (MEC), showing two chambers separated by an anion exchange membrane (AEM) with the voltage set using a power supply. (b) Two chamber MECs used in this research.	22
Fig. 6. Two types of cathodes used in this research. (a) Disk type cathode and (b) wire type cathode.	24
Fig. 7. (a) General schematic representation of tubular MEC, (b) tubular MEC used in batch mode and (c) tubular MEC used in a continuous-flow mode.	26
Fig. 8. Current densities average at various sodium acetate concentrations.	33
Fig. 9. COD removal efficiency (Bar) and coulombic efficiency (Scatter/line) at various sodium acetate concentrations.	34
Fig. 10. Final pHs of anolyte and catholyte. Initial_An and Initial_Ca denote the pH of influent anolyte and catholyte, respectively.	36
Fig. 11. Gas composition and total gas volume generated at each reactor of	

(a) disk type and (b) wire type cathodes (Bars represent standard deviation).	38
Fig. 12. Energy recovery and hydrogen recovery (mol H ₂ generated/ mol acetate consumed) of each reactor.	41
Fig. 13. (a) The equivalent circuit used to fit EIS data in this study. (R; resistance, C; capacitive parameter, CPE; constant phase element) (b) Nyquist plots and their fitted data of two MECs; circles and triangles denote disk type cathode-MEC and wire type cathode-MEC, respectively.	43
Fig. 14. Current density of each reactor using AMI and EDC membrane cathode assemblies.	45
Fig. 15. Changes in acetate concentration in the reactors (a) AMI and (b) EDC membrane cathode assemblies. (Initial acetate concentration 1080 mg/L)	47
Fig. 16. Final pHs of anolyte (Scatter/line) and catholyte (Bar) using AMI and EDC membrane cathode assemblies.	49
Fig. 17. Accumulated gas volume of each reactor using AMI and EDC membrane cathode assemblies over time and maximum hydrogen production rate (Q).	52
Fig. 18. Gas composition of each reactor using AMI and EDC membrane cathode assemblies.	54
Fig. 19. (a) The equivalent circuit used to fit the EIS data in this study. (R; resistance, C; capacitive parameter, CPE; constant phase element, W; warburg impedance) (b) Nyquist plots and their fitted data of the MECs using AMI and EDC membrane cathode assemblies and EDC membrane cathode assembly with Ti mesh current collector.	56
Fig. 20. Continuous-flow tubular MEC (a) current density and (b) electrode potentials.	58
Fig. 21. Final pHs (Bar) and conductivity (Scatter/line) of anolyte and catholyte from the continuous-flow tubular MEC.	61

Fig. 22. Removal efficiencies of calcium and magnesium ions (Bar) and COD removal (Scatter/line) of the continuous-flow tubular MEC.63

Fig. 23. Precipitates formation in the cathode chamber.63

Fig. 24. Gas production rates of the continuous-flow tubular MEC.65

Summary

Microbial electrolysis cells (MECs) are capable of converting the chemical energy of organic waste into hydrogen gas. In MECs, an additional voltage is supplied to the cell and by lowering cathode potential, protons are reduced at the cathode to produce hydrogen gas. In present study, several experiments were performed to investigate lower-cathode cost materials for MECs and to enhance the performance of a scale-up MEC. Firstly, performance of a wire type cathode with a reduced Pt loading was assessed by comparing with a disk type cathode that has 7 times larger surface area than that of the wire type cathode. Secondly, different types of tubular anion exchange membranes (AMI and EDC) were evaluated for developing a scale-up tubular MEC. Thirdly, the optimal anion exchange membrane (EDC) was used to make membrane cathode assembly in a continuous-flow tubular MEC and seawater was evaluated as a catholyte to replace phosphate buffer solution in the cathode chamber. The summarized results of this study are as follows.

1. Although the wire type cathode has 1 cm^2 surface area with sufficiently low Pt loading (0.02 mg Pt/cm^2), the performance of the MECs equipped with the wire type cathodes showed similar or better performances than that of the disk type cathodes (7 cm^2 , 0.5 mg Pt/cm^2) at various sodium acetate concentrations in terms of coulombic efficiency (CE), hydrogen production rates (Q), cathodic hydrogen recovery (r_{cat}), and energy recovery (η_E). The result of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) showed that film resistance and polarization resistance of the wire type cathode were lower than those of the disk type cathode because of thinner catalyst layer and high current density.

2. In order to find the optimum membrane cathode assembly in the tubular reactor, the performances of AMI and EDC membranes were evaluated. COD was completely removed in both reactors but MECs with EDC showed better performance in terms of CE, Q , r_{cat} , and η_E than MECs with AMI. Also, EIS results showed the internal resistance of EDC was higher than that of AMI.

3. A continuous-flow tubular MEC was operated with the EDC membrane. At initial phase, PBS was used as a catholyte solution and after 3 days of the operation, artificial seawater was supplied to the cathode chamber instead of PBS. Similar performances were achieved in both conditions in terms of current density, COD removal, r_{cat} and Q but energy efficiency with PBS was 8% higher than that with artificial seawater. When using artificial seawater, calcium and magnesium ions were removed by 59% and 53%, respectively. This shows that bioelectrochemical system can be used as a pretreatment step for seawater desalination to prevent inorganic fouling on reverse osmosis (RO) membrane.

I. 서론

최근 정부에서 나온 보도자료에 따르면 우리의 주된 에너지원인 화석연료는 종류에 따라 길게는 112년에서 짧게는 54년 이후에 고갈되고¹⁾ 꾸준한 인구 증가로 인하여 2050년경에는 전 세계 인구가 90억 명에 달할 것으로 예측하고 있다.²⁾ 인류활동의 증가로 에너지 수요는 점차 늘어날 예정이지만 여전히 세계 에너지 공급의 80% 이상은 한정된 자원인 화석연료에 의존하고 있다.³⁾ 뿐만 아니라 인류활동에 의해 배출되는 폐자원의 양도 증가하고 있다.⁴⁾ 이에 따라 폐자원을 에너지화 할 수 있는 기술에 대한 요구도 증대되었다.

하수에는 리터당 약 7.6 kJ의 에너지가 함유되어 있을 것이라고 추정하고 있는데 이 에너지들은 대부분 회수되지 못하고 버려진다.⁵⁾ 우리나라가 하·폐수를 처리하는데 주로 적용하고 있는 활성슬러지공정은 0.26 ~ 1.26 kWh/m³의 에너지를 소비하며⁶⁾ 이러한 에너지낭비를 막기 위해 하수에 있는 에너지 또는 영양물질을 회수할 수 있는 다양한 기술들이 제시되고 있다. 예를 들면, 조류(algae)를 기반으로 한 처리기술은 하·폐수 중에 있는 질소와 인을 제거하고 이용된 조류를 바이오연료 형태로 재이용할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 조류가 하수에 존재하는 다른 미생물과의 경쟁에서 약하다는 점과 C/N비와 N/P비에 민감하다는 점 등에서 한계가 많다.⁷⁾

생물전기화학시스템(Bioelectrochemical System, BES)은 하·폐수에 있는 유기물질을 이용하여 전기를 생산하는 수처리기술 중 하나이다.⁸⁾ BES는 크게 두 종류로 분류 할 수 있는데, 하나는 전류를 발생시키는 방식인 미생물연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC) 이고 다른 하나는 전기분해 방식으로 수소나 에탄올 등을 생산하는 미생물전해전지(Microbial Electrolysis Cell, MEC) 이다.⁵⁾ 특히 수소를 생산하는 MEC는 단위 COD 당 회수하는 에너지 단가가 더 높고⁹⁾ 반응기 크기를 증가시키기에도 유리하다.¹⁰⁾ 그리고 수소는 연소 시 이산화탄소 발생이 없는 청정연료이며¹⁰⁾ 가솔린보다 세 배 많은 120 MJ/kg의 높은 에너지함량을

지너 대체에너지로 주목 받고 있다.¹¹⁾

MEC는 미래의 중요한 폐자원 정제 기술로 부상하고 있지만 연구해야 할 몇 가지 과제들이 있다.^{5,12,13)} 예를 들면 반응기를 구성하는 비용의 47%를 차지하는 환원전극의 경제성을 확보하는 것이나 스케일업 반응기에서의 장기 운전 성능을 검증해야 할 필요가 있다는 것이다.

본 연구에서는 첫 번째로 환원전극의 비용을 줄이는 방안으로 전극의 면적과 촉매의 양을 최소화 할 수 있는 방법을 연구하였다. 기존의 보고된 연구에서는 백금 대체 촉매 개발 또는 수소 생산 성능을 높이기 위한 환원전극 크기 대면적화 등에 대한 연구가 진행되었다. 하지만 니켈, 카본나노튜브와 같은 대체촉매는 여전히 백금보다 낮은 활성을 보이고 있다. Rivera 등¹⁴⁾에 따르면 환원전극의 표면적을 늘렸을 때 오히려 수소생산량이 줄어드는 경향을 보였다. 이에 본 연구에서는 일반적인 BES 형태인 큐빅형 반응기에 두 종류의 환원전극을 적용하여 실험하였다. 가장 좋은 활성을 보이는 백금촉매를 사용하되 하나는 기존연구에서 사용하던 크기로, 하나는 환원전극의 표면적을 작게 한 것으로 실험하여 환원전극에 드는 비용을 절감시킬 수 있는 방안을 제시하였다. 그리고 면적이 줄어들어도 수소생산량과 에너지효율면에서 유리한지 검토하였다.

두 번째로 스케일업 및 연속식 반응기에서 다양한 막 전극 집합체의 성능을 평가하고 환원 전극액으로서의 해수 적용 가능성에 대해 연구하였다. 연속식 MEC의 반응기는 원통형으로 구성하여 전극간의 거리를 줄이고 사구역(dead space)을 최소화하였으며 산화전극조와 환원전극조 사이를 이온교환막으로 분리하여 환원전극에서 발생한 수소가 미생물에 의한 소비되는 문제가 발생하지 않도록 하였다.^{5,15)} 본 연구에서는 MEC에 상용화된 두 종류의 원통형 음이온교환막을 이용한 막 전극 집합체의 성능을 비교해 보았고 환원전극액으로 해수를 사용한 경우 연속운전 조건을 변경하며 최적의 운전 조건을 도출하여 MEC의 성능을 높이고자 하였다.

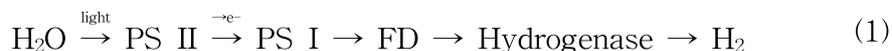
II. 문헌연구

II.1. 바이오수소 생산 기술

인류활동과 산업활동이 활발해짐에 따라 에너지에 대한 수요가 증가하고 있다. 하지만 화석연료는 빠르면 50년 후에 고갈될 예정이며 환경오염을 일으키기 때문에 신재생 에너지에 대한 관심이 늘어나고 있다. 그 중 미생물을 이용하여 수소를 생산할 수 있는 첨단 생물공학기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 이러한 기술은 청정연료인 수소를 생산하는 동시에 미생물에 의해 폐수나 폐기물에 존재하는 오염물질을 처리할 수 있는 친환경적 기술이다. 대표적인 생물학적 수소 생산 방법에는 녹조류가 광합성 메커니즘에 따라 물을 직접 분해하여 수소를 생산하는 광합성에 의한 직접 물 분해(direct bio-photolysis), 광합성 작용에 의해 이산화탄소를 고정하여 고분자물질을 합성한 후 발효에 의해 수소를 생산하는 광합성에 의한 간접 물 분해(indirect bio-photolysis), 홍색 세균에 의해 빛이 존재하는 상태에서 유기물을 발효하여 수소를 생산하는 광합성 발효(photo fermentation), 빛이 존재하지 않는 조건에서 혐기 미생물에 의해 유기물을 발효시켜 수소와 유기산을 생산하는 암발효(dark fermentation)등이 있다.^{16,17)}

II.1.1. 광합성에 의한 직접 물 분해

조류는 식 (1)과 같이 photosystem (PS) (II)를 통해 물을 환원하여 산소와 전자를 생산하고, PS (I)에서 전자는 ferredoxin (FD)이라는 전자 전달체를 만들고 FD는 수소 발생 효소인 hydrogenase로 전자를 전달하여 수소를 생산한다.¹⁶⁾



하지만 이 반응은 암·혐기 조건에서 일시적으로 나타나는 현상이고 발생된 산소가 hydrogenase에 저해영향을 미쳐 수소 발생이 제한된다. 이러한 저해 영

향을 극복하기 위해 분자생물학적으로 PS (I) 반응을 하지 않는 미생물을 개발하거나 광합성 시스템을 시간적으로 차이를 두고 반응하게 하는 등의 방법이 개발되고 있다. 그럼에도 불구하고 수소를 소비하는 효소를 배제해야 하는 문제, 반응 자체가 느린 문제 등 해결해야 할 점들이 많다.¹⁶⁾

II.1.2. 광합성에 의한 간접 물 분해

이 방식은 식(2) 및 식(3)과 같이 질소를 고정하는 세포인 heterocyst를 갖는 cyanobacteria를 이용하며 두 단계에 걸쳐 수소생산반응이 일어난다. 1단계에서 광합성 작용에 의해 이산화탄소를 고정하여 유기물을 축적한다. 2단계에서는 저장된 유기물을 발효시켜 수소를 생산한다.¹⁸⁾



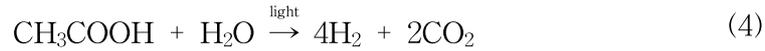
(2,3)식의 nitrogenase는 질소가 없을 때 수소를 발생시키는 효소로 산소가 투과할 수 없는 세포벽에 둘러싸여 있다. 그리고 수소와 산소가 각각 다른 단계로 구별되어 생성되기 때문에 산소에 의해 수소생산이 저해영향을 받지 않는다. 하지만 nitrogenase는 1 mol의 수소를 생산할 때 16 mol의 ATP를 소비하여 매우 많은 에너지를 필요로 한다.¹⁶⁾

물 분해 수소생산은 영양물질의 공급이 충분할 때 지속적으로 자라는 조류 또는 남조류가 풍부한 자원인 물과 태양에너지, 이산화탄소로부터 수소를 생산할 수 있다는 이점이 있다. 하지만 조류와 남조류의 빛에너지 전환율은 각각 6~24%, 3.9%로 낮다. 그리고 nitrogenase의 변환효율은 다른 수소생산 효소에 비해 낮은 편이다.¹⁸⁾

II.1.3. 광합성 발효

광합성 미생물 중 홍색 비유황세균과 같은 일부 미생물은 식(4)와 같이 혐기조

건에서 유기물을 산화하여 수소와 이산화탄소를 발생시킨다. 하지만 이 반응은 Gibbs 자유에너지가 0보다 큰 비자발적인 반응이기 때문에 빛 에너지가 공급되어야 한다. 홍색 비유황세균안에는 hydrogenase와 nitrogenase 모두 발견되지만 nitrogenase가 무산소조건에서도 수소를 생산하는 주요 효소이다.¹⁷⁾



광합성발효의 장점은 넓은 스펙트럼의 빛에너지를 이용할 수 있다는 것이다. 또한 광합성발효 미생물은 유기성 농약부터 산업폐수까지 광범위한 유기물질을 이용할 수 있기도 하다. 하지만 광합성 발효에서 효율적으로 수소를 발생시키기 위해서는 환경을 엄격히 통제해야 한다. pH는 6.8-7.5로, 온도는 31-36 °C가 적절하다. 적절한 파장 대는 400-1000 nm 이고 빛의 세기는 6, 10 kLx이다. 그리고 Fe과 Mo이 nitrogenase효소가 수소를 생성할 때 가장 중요한 보조인자라고 알려져 있고 질소원을 제한하는 것이 특히 중요하다. 왜냐하면 20 μM의 암모니아도 nitrogenase 효소가 수소를 생성하는 것을 저해하기 때문이다.¹⁷⁾

II.1.4. 암발효

매우 다양한 종속영양박테리아가 식(5)와 같이 혐기성 상태에서 탄화수소를 발효시켜 수소가스와 휘발성 지방산(Volatile Fatty Acids, VFAs), 이산화탄소를 생산한다. 암발효에서 hydrogenase는 수소이온과 전자를 결합시키는 중요한 역할을 한다. 암발효는 Gibbs 자유 에너지가 0보다 작아 반응이 자발적으로 일어난다.¹⁷⁾



이론적으로 1 mol 포도당에서 최대 4 mol의 수소가 생산될 수 있는데 이는 포도당으로 생성할 수 있는 12 mol의 수소 중 약 33%에 불과하다. 그래도 수소생성속도가 가장 빠르고 광합성 세균과 달리 빛이 없는 조건에서도 발효가 일어나므로 밤·낮 구분 없이 수소를 생산할 수 있다는 장점이 있다. 하지만

homoacetogen이나 methanogen처럼 수소를 소비하는 미생물이 존재한다면 수소 획득량이 줄어들게 된다. 또한 수소와 함께 휘발성 지방산과 이산화탄소가 발생되기 때문에 순수한 수소를 얻기 위해서는 고질화 공정이 필요하다.^{16,17)}

위에서 언급된 생물학적 수소 생산 방법의 장점과 단점을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Comparison of representative biohydrogen production technologies

	Bio-photolysis	Photo-fermentation	Dark fermentation	Microbial electrolysis cell
Representative organisms	Green algae (<i>Scenedesmus obliquus</i> , <i>Chlorella fusca</i>), Cyanobacteria (<i>Anabaena cylindrica</i> , <i>A. vaiabilis</i> ,)	<i>Rhodospirillaceae</i> (Photosynthetic non-sulur bacteria), <i>Chromatiaceae</i> , <i>Chlorobiaceae</i> : 3 families	<i>Eschericia coli</i> , <i>Porphyridium curentum</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>Alcaligins Caligins eutrophus</i>	<i>Geobacter sulfurreducens</i> , <i>Shewanella oneidensis</i>
Principle	In the photosynthetic system of algae, water converted to oxygen, protons, electrons. And Electron transports to the hydrogenase enzyme that combines electrons and protons.	Under light conditions fermentative bacteria convert organic acid into H ₂ and CO ₂ , it is a very complex process and influenced by many factors.	It is dark fermentative conversion of glucose to H ₂ , acetic acid and CO ₂ . Hydrogenase is the key enzyme catalyzing molecular H ₂ formation by combining protons and electrons.	Exoelectrogenic microbes convert organic matter into electrons in anode chamber. Supplying above - 0.25 V voltage to the cell, hydrogen can be produced in cathode chamber.
Advantages	<ul style="list-style-type: none"> Can produce H₂ from water and sunlight directly. Solar conversion energy increased 10 times as compared to trees, crops, ets. 	<ul style="list-style-type: none"> liberate 100 % of the electrosn from the organic substrate to generate H₂ and CO₂. Using a wide variety of organic substrates such as organic agricultural and industrial wastes. 	<ul style="list-style-type: none"> Produces highest yields of H₂ compared to other biohydrogen production processes. No need for light which can produce H₂ all day long. 	<ul style="list-style-type: none"> Oxidation of organic matter and the many different sources. High H₂ yields, as H₂-capture efficiencies ranged from 67 % to 91 % from diverse donor substrates.
Challenges	<ul style="list-style-type: none"> H₂ production rate is slower than other techniques. Hindered enzyme action by oxygen. 	<ul style="list-style-type: none"> Not spontaneous reaction requiring external energy input in the form of light. Strike control of environmental conditions is essential for efficient H₂ production. 	<ul style="list-style-type: none"> H₂ consuming homoacetogens reduce hydrogen production. Additional cost to separate product mixture of CO₂ and H₂. 	<ul style="list-style-type: none"> Need for efficient catalysts at the cathode. Not yet been scaled-up successfully.

II.2. 미생물전해전지

미생물전해전지는 속도가 빠르며, 생산되는 가스의 대부분이 수소이기 때문에 고질화 단계가 필요하지 않다. 또한 버려지는 폐수에 있는 유기원으로부터 전자를 추가적으로 얻기 때문에 가해주는 전기에너지에 비해 에너지효율이 100%를 넘는다. 그리고 생물오염에 민감하지 않으며 환경에 예민하지 않아 국내 하수처리장의 환경에서도 잘 자란다.^{19~21)}

II.2.1. 구조

MEC는 하·폐수에 있는 유기물질을 이용하여 전기를 생산하는 수처리기술인 BES의 한 종류이다. BES는 폐수로부터 에너지를 생산할 수 있어 폐수처리와 에너지부족의 문제를 해소할 수 있는 신기술이다. 이는 전기화학활성을 지닌 미생물이 유기물을 산화하며 얻은 전자를 전극으로 이동시켜 에너지를 생산하는 기술이다. BES의 전형적인 구성은 두 개의 전극, 유기물을 산화시키는 공간인 산화전극부의 산화전극과 산소와 같은 전자수용체가 환원되는 공간인 환원전극부의 환원전극을 외부회로로 연결한 형태이다.^{8,22)}

Fig.1은 Rozendal 등²³⁾이 나타낸 MEC의 기본적인 구조이다. 산화전극부에서는 미생물이 유기물을 산화시켜 전자를 방출한다. 방출된 전자는 도선을 따라 이동하여 환원전극에 도달하며 물을 환원시켜 수소를 발생시킨다.

전극은 반드시 전도도가 있어야 하며 생물학적·화학적·물리학적으로 안정적인 특성을 지녀야 한다. 가장 유용한 산화전극 재료는 탄소로 흑연 펠트, 흑연 판, 흑연 과립 등이 사용된다. 그리고 탄소를 기반으로 한 재료는 환원전극으로 사용하기에도 적합하다. 가장 중요한 점은 낮은 과전압조건에서 수소 생산 반응을 일으켜야 하기 때문에 촉매가 필요하다는 것이다. 백금이나 팔라듐과 같은 귀금속이 안정적이고 훌륭한 촉매활성을 보이기 때문에 주로 이용되어왔다.^{5,24)}

이온교환막은 산화전극부와 환원전극부 사이에 위치해 생산된 수소가 미생물에 의해 소비되는 것을 방지하고 수소포집용 gasbag에 이산화탄소와 같은 다른 가스가 섞이는 것을 방지한다. MEC는 양이온교환막(Cation Exchange

Membrane, CEM)이나 음이온교환막(Anion Exchange Membrnae, AEM)을 사용하여 이실형(two chamber) MEC로 구성할 수 있지만¹¹⁾ 내부저항을 최소화하여 수소생산속도를 높이고자 할 때는 이온교환막을 사용하지 않은 일실형(single chamber) MEC로 구성하기도 한다.

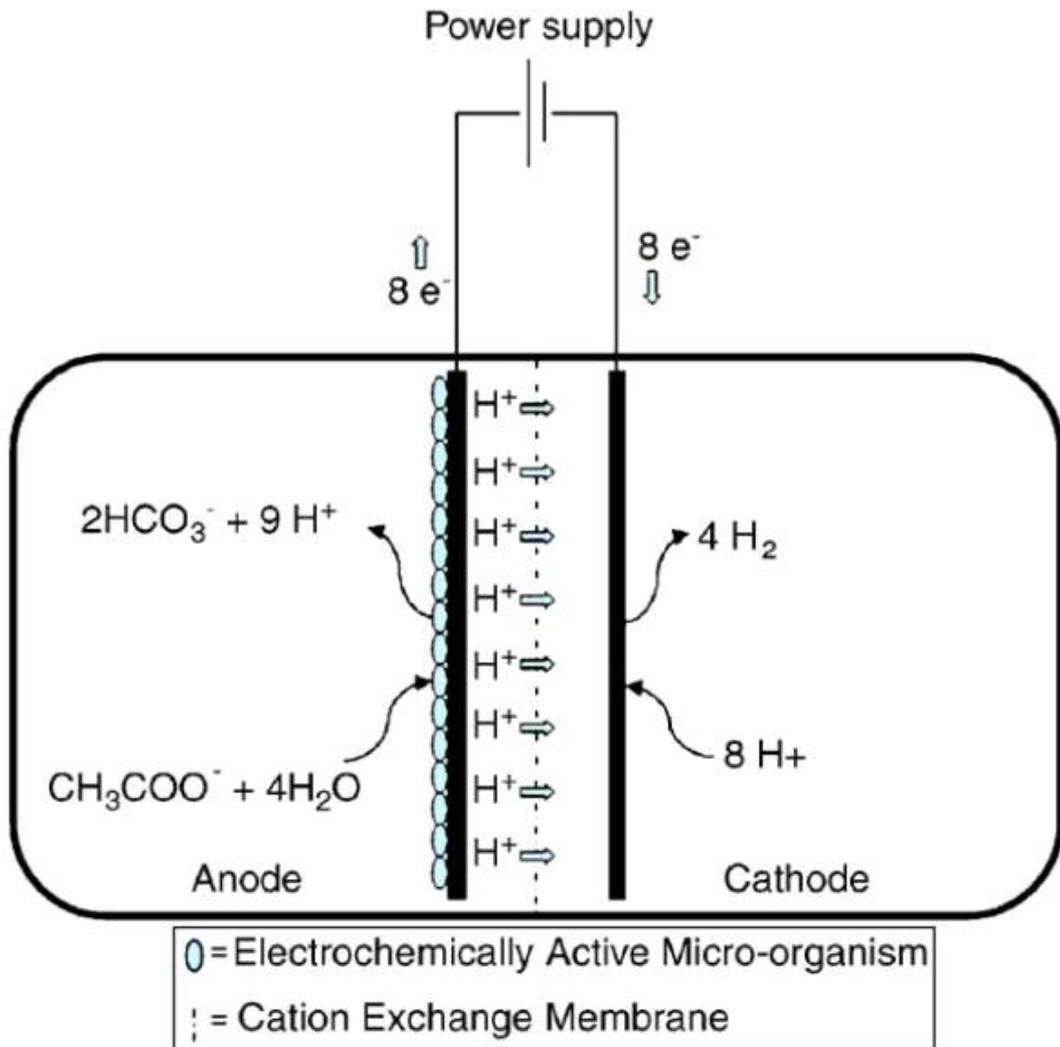


Fig. 1. Schematic representation of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis of acetate. Adapted from Rozendal et al.²³⁾

II.2.2. 원리

MEC는 물을 직접 전기분해하는 것에 비해 전기에너지 소비가 적고 하수를 처리할 수 있다는 점에서 관심이 높아지고 있다.²⁵⁾ MEC에서 전기화학활성균(electrochemically active bacteria)라고 불리는 미생물은 유기물질을 산화시켜 산화전극으로 전자를 이동시킨다. 전자는 외부저항을 통해 이동하게 되고 환원전극에서 물을 환원시켜 수소를 생산한다. 하지만 전류가 흐르지 않을 때 미생물이 있는 산화전극은 -0.3 V (0.8 g/L acetate , vs NHE)의 전위를 갖는데²⁶⁾ 수소를 발생시키기 위해서 환원전극은 이론적으로 -0.414 V 의 전위를 띠어야 한다. 그러므로 수소를 생산하기 위해 이론적으로 0.114 V 의 전압을 추가로 인가해주면 되지만 전극의 과전압 때문에 실제로는 0.25 V 이상의 전압을 공급해준다.²³⁾

산화전극부에서는 전기화학활성균이 유기물질을 산화시켜 이산화탄소와 수소이온 그리고 전자를 발생시킨다. 이 미생물은 전자를 산화전극으로 이동시키고 수소이온은 용액으로 방출된다. 만약 미생물의 기질로 acetate가 사용된다면 전극에서 일어나는 반응은 식(6)과 같다.



환원전극부에서는 도선을 타고 이동한 전자가 용액에 녹아있는 수소이온을 환원시켜 수소기체가 발생한다. 전극에서 일어나는 반응은 식(7)과 같다.²⁷⁾



II.2.3. 성능평가 지표

MEC는 연구의 목적에 따라 크기, 재료의 종류, 운전 조건등이 매우 다양한데 서로 다른 반응기 간의 성능 비교를 위해서 다음과 같은 성능 지표를 이용한다.²⁷⁾

1) 전하량

발생된 전류를 수소로 전환하는 것이 MEC의 가장 중요한 목적이기 때문에 유기물의 전자를 최대한 많이 전류로 변환시키는 것 또한 중요하다. 전자의 회수는 전하량효율(Coulombic efficiency, CE)로 나타내며, 초기 유기물 내에 존재하는 전하량과 전류로 회수된 전하량의 비율로 정의한다. 앞서 설명했듯이 acetate 1 mol이 산화될 때 8 mol의 전자가 방출된다. 따라서 CE 는 식(8)로 정의할 수 있다.

$$CE = \frac{\text{Coulombs recovered}}{\text{Total coulombs } \in \text{ substrate}} = \frac{M_s \int_0^{t_b} I dt}{F b_{es} v_L \Delta S} = \frac{8 \int_0^{t_b} I dt}{F v_L \Delta COD} \quad (8)$$

전류(I)는 1초당 이동하는 전하량이기 때문에 시간당 얻어진 전류를 적분하면 반응기에서 이동한 총 전하량을 얻을 수 있다. M_s 는 기질의 분자량, F 는 패러데이 상수, v_L 은 산화전극의 용액 부피이다. ΔS 는 회분식 시스템에서 한 번의 주기 동안 기질의 농도가 변화한 양이다. 구조가 복잡한 기질의 경우에는 기질농도를 COD로 사용하는 것이 편리하고 $M_{O_2}=32$ 이고 산소 1 mol당 교환되는 전자의 수 $b_{es}=4$ 임을 적용하여 최종적으로 식(8)을 나타내었다.

2) 수소생산 및 전환율

COD 제거율에 따라 이론적으로 생산될 수 있는 총 수소몰수는 n_{th} 이고 식(9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$n_{th} = \frac{b_{es} v_L \Delta S}{M_s} \quad (9)$$

측정된 전류를 기준으로 생산될 수 있는 수소몰수는 n_{CE} 이고 식(10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$n_{CE} = \frac{\int_{t=0}^t I dt}{2F} \quad (10)$$

측정된 전류량 대비 실제 생산된 수소몰수는 환원전극의 수소회수율, r_{cat} 이고

식(11)과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_{cat} = \frac{n_{H_2}}{n_{CE}} \quad (11)$$

여기에서 n_{H_2} 는 회분식에서 한 주기동안 생산된 수소의 몰수이다.

최대부피수소생산률, $Q(m^3/m^3 \cdot day)$ 는 측정된 수소부피를 반응기 부피와 시간으로 나눈 값이고 식(12)와 같이 계산된다.

$$Q = \frac{43.2 I_V r_{cat}}{F c_g(T)} \quad (12)$$

여기서 $I_V(A/m^3)$ 는 회분식에서 4시간 동안 생산된 전류량의 평균 중 최댓값을 전극용액 부피로 나눈 값이다. c_g 는 T 온도에서 이상기체방정식을 이용해 계산한 수소 농도이다. 그리고 43.2는 단위환산인자이다.

3) 에너지 회수

전력원(Power source)에 의해서 회로에 가해진 전기에너지의 양을 저항에 의한 손실을 고려하여 조정된 값, W_E 는 식(13)과 같이 계산된다.

$$W_E = \sum_1^n (IE_{ap}\Delta t - I^2 R_{ex}\Delta t) \quad (13)$$

위 식에서 $E_{ap}(V)$ 는 전력원을 사용하여 가해진 전압을 말한다. $\Delta t(s)$ 는 전류를 측정할 때 시간의 간격이다. R_{ex} 는 외부저항이다.

기질에 들어있는 에너지함량은 식(14)와 같이 계산된다.

$$W_s = \Delta H_s n_s \quad (14)$$

여기에서 $\Delta H_s=870.28$ kJ/mol 로 기질의 연소열이다. n_s 는 회분식반응에서 한 주기 동안 감소하는 COD양에 근거한 소비된 기질의 몰수이다.

에너지효율, η_E 는 투입되는 전기에너지 대비 생산된 수소의 에너지함량이고 식(15)와 같이 계산된다.

$$\eta_E = \frac{n_{H_2} \Delta H_{H_2}}{W_E} \quad (15)$$

여기에서 $\Delta H_{H_2} = 285.83$ kJ/mol인 수소의 연소열에 근거한 에너지함량이다.

II.2.4. 환원전극 재료

환원전극은 보통 graphite나 티타늄과 같은 전도성있는 재료를 기반으로 한다. 그러나 평범한 탄소 전극에서 수소생성반응은 매우 느리고 높은 과전압 (overpotential)을 요구하기 때문에 환원전극에 촉매를 코팅하여 사용한다.¹³⁾ 주로 백금이나 팔라듐과 같은 귀금속이 안정적이고 훌륭한 촉매활성을 보이기 때문에 이용되어왔다. 그러나 촉매를 포함한 환원전극에 대한 비용은 MEC를 구성하는데 드는 비용의 47% 가량을 차지하기 때문에 실용화하기 위해서는 비싼 촉매를 대체할 수 있는 재료를 찾는 것이 매우 중요하다.^{5,13)}

(1) 생물촉매 환원전극 (Biocathode)

MEC의 환원전극의 촉매로 미생물을 이용하는 biocathode를 적용한 것은 Rozendal 등²⁸⁾에 의해 처음 제시되었다. Biocathode는 분극곡선(polarization curve)을 나타냈을 때 기존에 사용하였던 환원전극에 비해 낮은 과전압을 보였다. 하지만 MEC에 적용하여 실험을 시작하였을 때 수소는 전혀 나오지 않고 메탄만 생성되었다. 실험을 계속하였을 때 탄소원이 부족한 상태일 때 메탄보다는 수소가 더 많이 생성되지만 수소생산량은 $0.63 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ cathode liquid volume}$ 이었고 r_{cat} 도 49%로 백금촉매를 적용한 다른 MEC에 비해 낮은 수치를 보였다.

Jeremiasse 등²⁹⁾은 Rozendal 등의 실험을 변형하여 biocathode의 효용을 비교자 하였다. 이 실험에서는 대조군으로 사용한 미생물이 없는 환원전극보다 biocathode가 높은 전류밀도를 보였지만 눈에 띄는 좋은 효율을 보이지는 않았다. 수소가 손실되어 r_{cat} 은 21% 정도에 그쳤으며 메탄이 생성되는 문제가 있었다.

(2) 금속계 대체재료

Farhangi 등³⁰⁾은 백금보다 비교적 싼 재료인 니켈과 티타늄 mesh를 환원전극으로 사용하였다. 대조군으로 carbon cloth에 백금촉매를 코팅한 전극을 사용하였는데 중성 pH와 실온에서 실험하였을 때 세 전극은 비슷한 성능을 보였다. 전류밀도와 CE 는 니켈이 비교적 높게 나왔고 Pt/C와 티타늄이 비슷했다. 하지만 r_{cat} 과 n_E 은 니켈과 티타늄이 백금촉매에 비해 낮았다.

(3) 비금속계 대체재료

Zhang 등³¹⁾은 MEC에서 백금을 대체할 환원전극 촉매로 질소를 도핑한 활성탄의 가능성을 연구하였다. 이 촉매는 백금보다 가격이 저렴하고 수소생산반응에 대해 장기적으로 운전하여도 안정적이라는 장점이 있다. 백금, 팔라듐, 니켈과 같은 금속재료는 보통 전처리하는 과정이 복잡하고 안정성이 결여된다. 반면 활성탄은 가격이 저렴하면서도 수처리에 널리 쓰인다. 전류밀도는 질소를 도핑하지 않은 활성탄보다 질소 도핑된 활성탄이 더 높았지만 백금촉매와 비슷한 수치를 보였다. 그리고 Q 는 백금촉매가 가장 좋았고 질소 도핑된 활성탄은 그의 절반 수준이었으며 일반 활성탄은 백금의 20% 정도의 수준이었다.

Hou 등³²⁾은 질소를 도핑한 흑연 nanosheet aerogel에 MoS_2 층을 바른 3D촉매 (3D MoS_2/N -GAs)를 MEC의 촉매로 사용한 연구를 하였다. 대조군으로 MoS_2 -NS와 N-GA를 사용하였는데 각각은 아무것도 바르지 않은 MoS_2 nanosheets와 질소를 도핑한 흑연이다. 3D MoS_2/N -GAs는 참신한 시도였지만 백금에 비해 수소생산량이 60% 수준이었다. 다른 두 대조군에 비해 좋은 결과를 보이긴 하였지만 MEC의 촉매로 대체하기에는 부족함이 있었다.

(4) 전극면적개선

Rivera 등¹⁴⁾은 환원전극의 면적과 전극간 거리를 조정하여 수소생산을 위한 최적의 MEC 구조를 찾고자 하였다. 기존의 연구에서 산화전극의 면적을 증가시켜 MEC의 효율을 증가시켜왔기 때문에¹²⁾ 환원전극의 면적을 증가시키는 것이 유리할 것이라 예상되었다. 하지만 환원전극의 면적이 커질수록 수소생산율(HPR; Hydrogen Production Rate)이 더 줄어드는 결과를 보였다(Fig. 2).

MFC에서 진행하였던 Call 등³³⁾의 연구도 비슷한 결과를 보였다. 이 연구에서는 stainless steel brush를 환원전극으로 사용하였는데 brush의 솔의 양이 10%로 줄어들어도 100%와 전류밀도가 큰 차이가 없었다.

이를 보면 아직까지 백금을 대체할만한 촉매는 개발되지 않았다. 그리고 환원전극의 면적을 줄이더라도 BES에서 보이는 성능은 큰 차이가 없는 것을 볼 수 있었다. 이에 본 연구에서는 효율적으로 수소를 생산해낼 수 있는 백금을 사용하되 면적을 줄임으로 적은 촉매로 효율적으로 수소를 생산하는 방안을 연구하게 되었다. 면적을 최소화한 환원전극의 성능을 평가하기 위해 일반적인 BES 반응기인 큐빅형반응기에서 실험을 진행하였다.

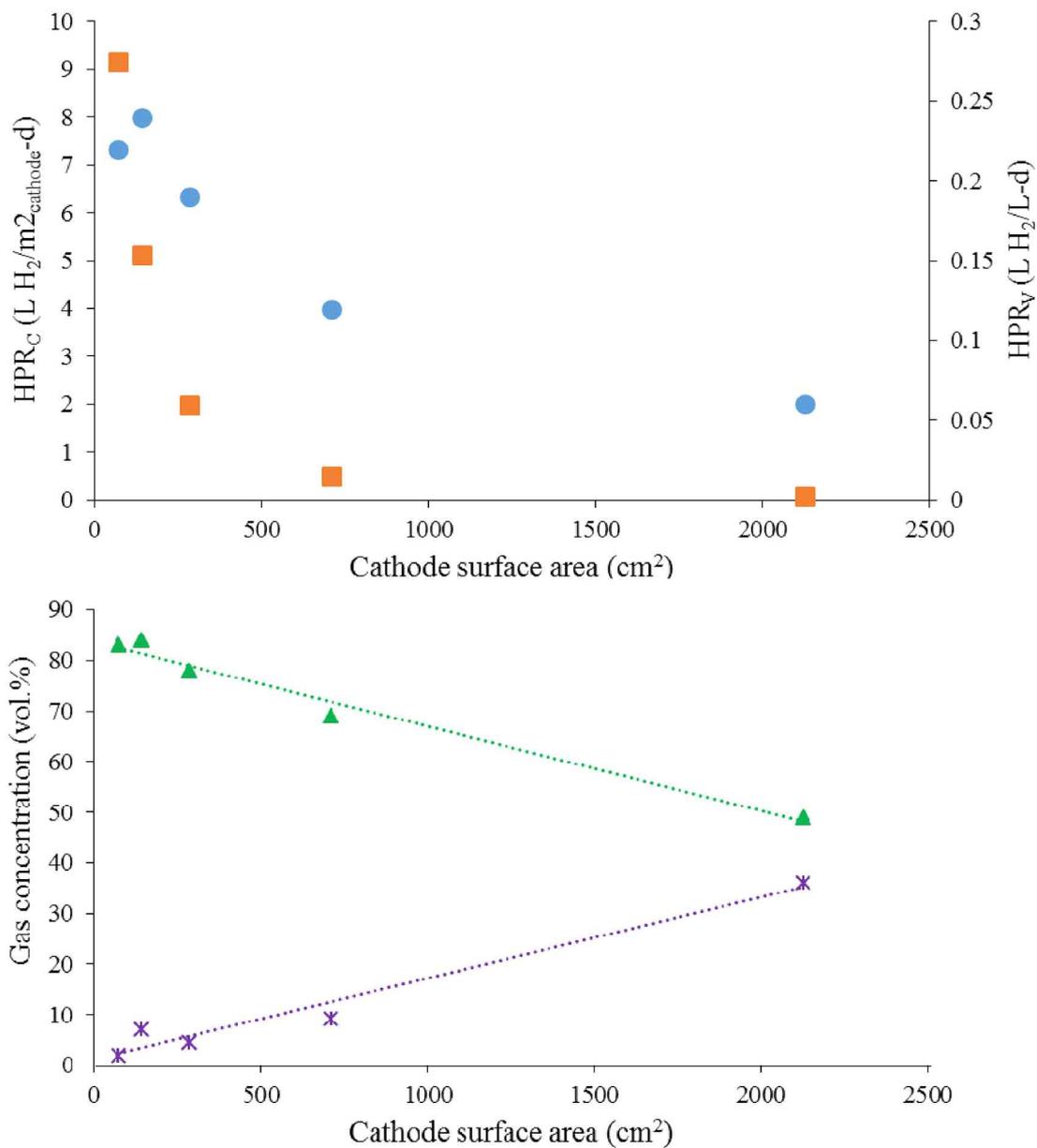


Fig. 2. HPR_V (circles), HPR_C (squares), H₂ (triangles) and CH₄ (asterisks) concentrations as a function of cathode surface area. Adapted from Rivera et al.¹⁴⁾

II.2.5. 스케일-업

MEC 스케일업 연구는 활발히 진행 중이지만 다양한 방식으로는 충분히 검증되지 않았다. 먼저 형태로는 보통 판형(planar)과 원통형(tubular)의 두가지로 구성된다. 대표적인 판형 반응기는 Ditzig 등³⁴⁾에 의해 연구한 이실형 반응기가 있다. 산화전극으로 흑연 granules을 사용하여 COD제거율과 전하량효율, 수소회수율을 높였지만 최대전하량효율은 26%였으며 최대수소회수율은 42%였다. 대표적인 원통형 반응기는 Gil-Carrera 등³⁵⁾이 연구한 원통형 반응기 두 개를 이은 반응기가 있다. 실패수를 적용한 이 연구에서 최대 쿨롱 효율은 94.3% 까지 나왔으며 COD제거율도 70%이상이었다. 수소생산율은 Ditzig 등에 의한 실험보다 4배 높았다. 아직까지 MEC에서 원통형 반응기를 적용한 연구는 많이 보고된 바 없지만 원통형 반응기는 전극간의 거리를 최적화 할 수 있고 사구역이 줄어든다는 장점이 있다.⁵⁾

일반적으로 멤브레인이 있는 이실형 MEC에서는 산화전극부와 환원전극부가 반응이 진행될수록 각각 pH가 감소하고 증가하게 된다. 이런 pH의 불균형을 해소하기 위해 멤브레인이 없는 반응기(일실형 반응기; single chamber)를 쓰기도 한다.⁵⁾ 일실형 반응기는 전극 사이를 멤브레인이 가로막고 있지 않기 때문에 저항이 줄어 전류와 에너지효율이 증가한다. 하지만 메탄생성균(methanogens)의 영향으로 생산된 수소가 소비되어 버리는 문제가 있다.^{11,12,36)} 따라서 장기 안정성을 고려한 MEC에서는 멤브레인을 사용한 이실형 반응기가 일반적이다.

멤브레인을 적용하면서 고려해야 할 점 중 하나는 안정적이면서 비용 효율이 높은 반응기를 구성하는 것이다. Kim 등¹⁵⁾은 원통형 미생물연료전지에서 막 전극 접합체(membrane electrode assembly)를 적용하여 비용효율적인 반응기를 제시하였다. 막 전극 접합체는 화학적 연료전지에서는 널리 쓰이고 있었지만 미생물연료전지에서는 비싼 Nafion-환원전극 접합체만이 연구가 되었다. 하지만 Nafion은 비싸기 때문에 비용 효율을 위해 이온교환막을 이용하였고, 최대전하량효율은 71%로 막을 쓰지 않은 반응기와 비슷한 결과를 보였다.

이에 본 연구진은 선행연구로 EDCORE (Astom Co., Japan) 원통형 음이온교환막 표면에 촉매층을 형성하여 환원전극과 막을 접합한 형태의 전극을 만들어

실험하였다. 본 연구에서는 원통형반응기에 막 전극 집합체를 적용하고자 안정적이면서도 성능이 좋은 멤브레인을 모색하고자 EDCORE와 AMI-7001T (Membrane International Inc., USA) 원통형 음이온교환막 두 종류의 성능을 비교하였다.

멤브레인을 넣는 이실형반응기에서 발생하는 문제는 환원전극액이 별도로 필요하다는 점이다. MEC의 산화전극부와 환원전극부는 반응이 진행될수록 각각 pH가 감소하고 증가하게 된다. 이러한 pH 불균형을 해소하기 위해 주로 인산염 완충용액을 사용하고 있다.³⁷⁾ 인산염 완충용액은 pH 불균형을 어느 정도 막아 수소가 생산되는 최적의 pH인 중성(7~8)으로 유지시킬 수 있지만 스케일업에 적용하기에는 한계가 있다. 인산염의 농도를 높게 하여도 환원전극액의 pH가 중성보다 높아지는 현상이 있기 때문이고, 가격이 비싸며, 부영양화를 일으킬 수 있는 물질이기 때문이다. 이에 인산염 완충용액을 대체할 수 있는 환원전극용액을 찾는 연구가 있었다. Fan 등³⁸⁾은 탄산수소산염 완충제를 미생물연료전지에 적용하였는데 같은 농도의 인산염 완충용액을 사용하였을 때보다 전력밀도가 38% 가량 높게 나왔다. 하지만 Jeremiasse 등³⁹⁾이 인산염 완충용액과 탄산수소산염 완충용액을 MEC에 적용해보았을 때 pH가 각각 6.2와 9.3이었고 과전압이 -0.05 V와 -0.09 V로 수소를 생산하는 MEC에는 적합하지 않은 것으로 판단된다. Nam 등⁴⁰⁾은 MEC에 적용할 수 있는 지속가능한 환원전극용액으로 NaCl용액을 제시하였다. 이 연구에서는 인산염 완충용액과 CO₂를 용해시킨 NaCl용액, CO₂를 용해시키지 않은 NaCl용액을 각각 사용하였으며 CO₂를 용해시키지 않은 NaCl용액을 사용하였을 때 수소생산량과 에너지효율 등에서 가장 좋은 성능을 보였다(Fig. 3). 이 연구는 생물전기화학시스템에서 환원전극용액으로 반드시 완충용액을 쓸 필요는 없다는 것과 염화나트륨용액이나 해수로 대체할 수 있다는 것을 밝혔다.

해수는 지구 표면의 70 %를 덮고 있는 무한한 자원이며 전도도가 높아 용액 저항을 줄일 수 있는 장점이 있다.^{12,41)} 또한 환원전극액으로 사용하고 난 이후 배출수에는 다가이온이 제거되어 있기 때문에 해수담수화의 전처리용액으로 쓸 수 있다. Nam 등⁴²⁾은 미생물연료전지에서 환원전극부의 pH가 높아진다는 (식 (7) 참고) 특징을 이용하여 해수 내 다가이온을 제거하였다. Ca²⁺ 는 CaCO₃ 형태

로 침전되어 84% 제거되었고, Mg^{2+} 는 $Mg(OH)_2$ 형태로 37% 제거되었다(Fig. 4).

이에 본 연구에서는 적합한 막 전극 접합체를 적용하고, 산화전극의 표면적을 늘리고 집전체(current collector)를 개선하여 최종적인 반응기를 구성하였다. 이 반응기는 연속 흐름으로 운전하되 미생물전해전지에서 해수 사용 가능성을 개선하기 위해 해수를 적용하여 수소생산성능을 높이고자 하였다.

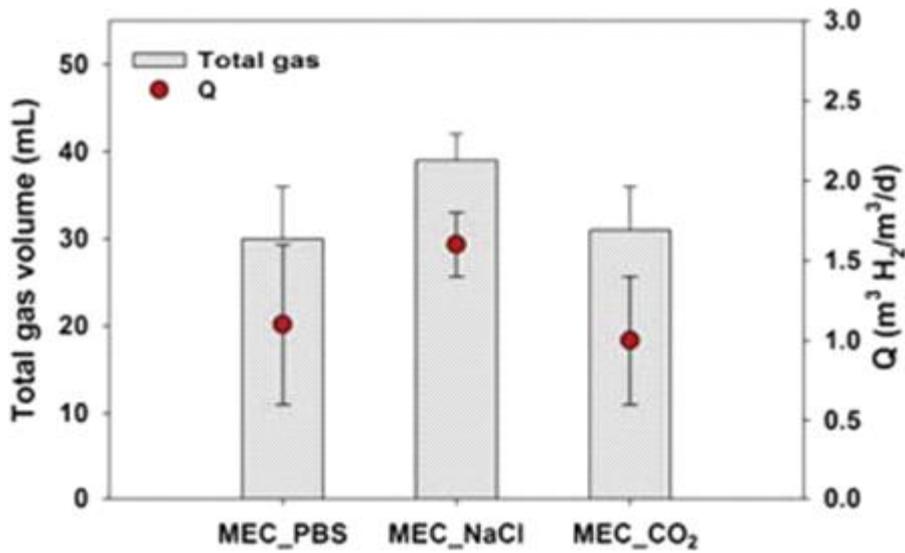


Fig. 3. Total gas production in two chamber MECs using different catholytes. Adapted from Nam et al.⁴⁰⁾

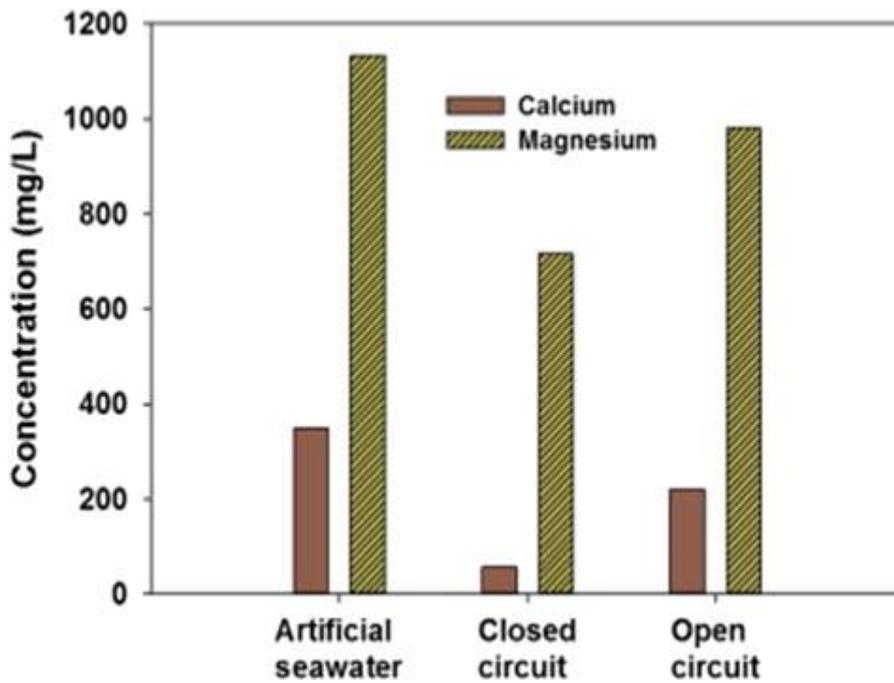


Fig. 4. Cation concentration in artificial seawater and final solution in the cathode chambers of the closed and open circuit reactors. Adapted from Nam et al.⁴²⁾

III. 재료 및 방법

III.1. 큐빅 반응기 및 운전조건

III.1.1. 반응기 형태 및 재료

본 연구에서의 MEC는 이실형반응기(two chamber)형태이다. 큐빅 아크릴(4 cm * 4 cm * 4 cm)의 가운데를 지름 3 cm의 원통으로 뚫은 것 두 개를 나사로 연결하여 각각을 환원전극부와 산화전극부로 하였다. 부피는 각각 30 mL이고 양전극부 사이를 음이온교환막(Neosepta AMX, Astom, Japan)으로 분리하였다. 환원전극부의 전해질은 100mM phosphate buffer solution(PBS)이었으며 가스 포집을 할 수 있도록 유리관을 연결하여 headspace를 두고 가스백을 이용하여 가스를 포집하였다. 개략적인 모식도와 사진을 Fig. 5에 나타내었다.

산화전극은 미생물이 부착 성장하는 graphite brush를 사용하였다. D하수처리장의 활성슬러지를 접종하여 10 Ω의 외부저항을 연결한 MEC에서 안정화시킨 후 실험에 사용하였다. 기질로서 50 mM PBS에 sodium acetate (Sigma Aldrich, USA)와 vitamins, minerals 등을 넣은 용액을 이용하였으며 sodium acetate의 농도는 0.4 ~1.0 g/L의 범위에서 각각 실험하였다. 환원전극용액은 100 mM PBS를 사용하였다.

산화전극과 환원전극은 10 Ω의 외부저항을 사이에 두고 도선으로 연결하였다. 그리고 수소생산을 위해 전원공급장치(Keithly Series 2230, Keithly Instruments Inc., USA)을 이용하여 두 전극 사이에 0.9 V의 전압을 추가로 인가해주었다.

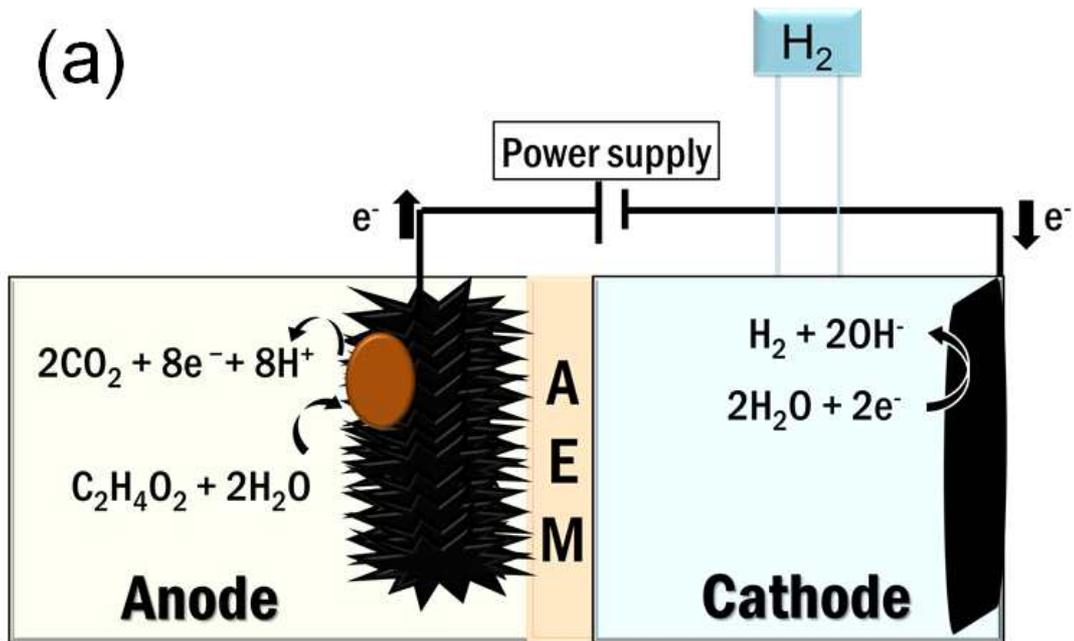


Fig. 5. (a) Generalized schematic diagram of microbial electrolysis cell (MEC), showing two chambers separated by an anion exchange membrane (AEM) with the voltage set using a power supply. (b) Two chamber MECs used in this research.

III.1.2. 환원전극제조

환원전극은 carbon cloth (Nara cell-tech, Korea)를 이용한 disk형(7 cm^2) 전극과 Ti wire를 이용한 wire형(1 cm^2) 전극을 사용하였다. 각각의 환원전극에는 백금촉매(10% Pt on vulcan XC-72, Premetek Co., USA)와 Nafion[®]perfluorinated resin solution(Aldrich, USA), iso-propyl Alcohol (Daejung chemicals & metals, Korea)을 혼합한 촉매 슬러리를 disk형에는 0.5 mg/cm^2 로 wire형에는 0.02 mg/cm^2 로 바른 후 건조시켜 사용하였다(Fig. 6). Disk형 환원전극에는 Ti wire를 환원전극과 접촉시켜 집전체로 사용하였다.

III.1.3. 운전조건

전체 실험은 회분식으로 진행하였고 모니터링하고 있는 전압이 0.2 mA 이하로 내려가면 기질과 환원전극액을 교체하였다. 기질을 교체한 후 산화전극부와 환원전극부 용액을 약 10분간 질소로 퍼징하였다. 반응기는 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 의 항온실에 위치시켜 온도를 일정하게 유지하였다. 각 환원전극을 적용한 반응기는 두 개씩 만들어 실험을 하였고 각 실험 조건 당 2회 이상의 주기를 실험하였다.

(a)



(b)



Fig. 6. Two types of cathodes used in this research. (a) Disk type cathode and (b) wire type cathode.

III.2. 원통형 반응기 및 운전조건

III.2.1. 반응기형태 및 재료

원통형 반응기는 원통형의 막 전극 집합체를 원통형 아크릴 (지름 10 cm, 높이 20 cm) 가운데 놓고 내부는 산화전극부이고, 외부는 환원전극부인 이실형 반응기(two chamber) 형태이다. 부피는 회분식으로 할 때는 환원전극부와 산화전극부를 각각 1000 mL와 500 mL로 하였고 연속운전으로 할 때는 각각을 500 mL와 500 mL로 하였다. 환원전극부는 가스 포집을 할 수 있도록 전극액을 가득 채우지 않고 headspace 두었고 회분식으로 할 때는 gasbag을 바로 연결하였고 연속으로 할 때는 gas flowmeter로 가스발생속도를 측정하고 gasbag을 이용하여 가스를 포집하였다. 개략적인 모식도와 사진을 Fig. 7에 나타내었다.

산화전극은 carbon felt (두께 6.33 mm, Alfa Aesar, USA)를 직경 3 cm인 원형으로 잘라 티타늄 볼트와 체결하여 사용하였다. 회분식으로 할 때는 13개의 disk를 티타늄 볼트와 체결하였고 연속에서는 23개를 체결하였다. 실험 전에 D하수처리장의 활성슬러지를 접종하여 1000 Ω MFC에서 안정화시킨 후 실험에 사용하였다. 기질로서 50 mM bicarbonate buffer solution에 1.5 g/L sodium acetate (Sigma Aldrich, USA)와 vitamins, minerals 등을 넣은 용액을 120 °C에서 15분간 끓여 멸균시킨 후 사용하였다. 환원전극용액은 회분식으로 할 때는 100 mM PBS를 사용하였고 연속으로 할 때는 100 mM PBS를 사흘간 사용하다가 인공해수(Sigma, USA)를 적용하였다. Table 2에 각 전극액의 성상을 제시하였다.

산화전극과 환원전극은 10 Ω의 외부저항을 사이에 두고 도선으로 연결하였다. 그리고 수소생산을 위해 전원공급장치(Keithly Series 2230, Keithly Instruments Inc., USA)를 이용하여 두 전극 사이에 0.9 V의 전압을 추가로 인가해주었다.

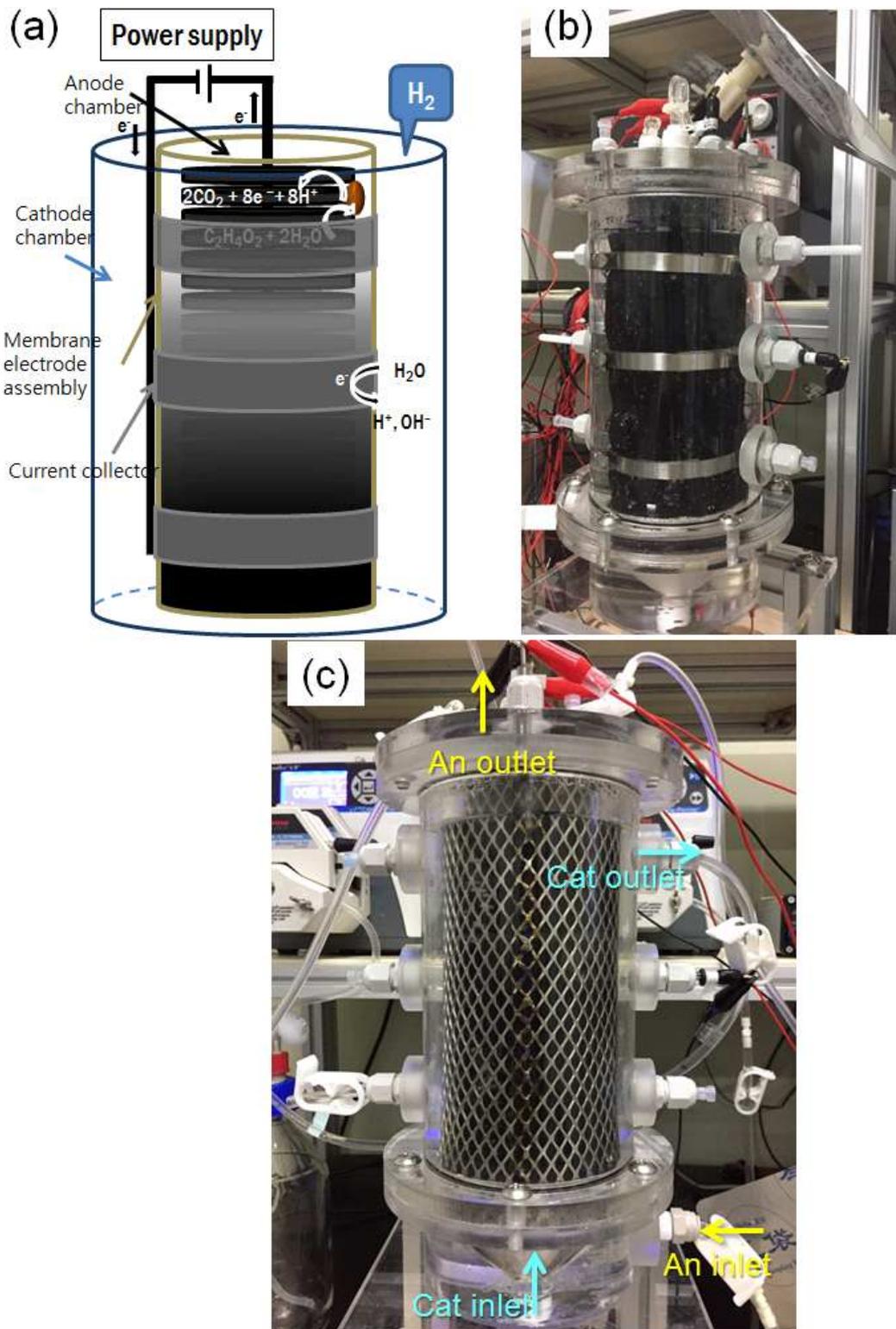


Fig. 7. (a) General schematic representation of tubular MEC, (b) tubular MEC used in batch mode and (c) tubular MEC used in a continuous-flow mode.

Table 2. Characteristics of the anolyte and catholyte

Parameter	Anolyte	Catholyte	
		100 mM PBS	Artificial seawater
pH	8.5	7.0	7.6
Conductivity (mS/cm)	6.6	11.9	51.5
COD (mg/L)	1128	ND	ND
Mg ²⁺ (mg/L)	ND	ND	1174
Ca ²⁺ (mg/L)	ND	ND	249

ND (not detected)

III.2.2. 막 전극 접합체 제조

두 종류의 음이온 교환막이 막 전극 접합체를 만드는데 사용되었다. 하나는 AMI-7001T (Membrane International Inc., USA)를 20 cm 높이로 자른 것(AMI)이고 다른 하나는 EDCORE (Astom Corp., Japan)를 20 cm 높이로 자른 것(EDC)이다. 두 종류의 음이온교환막 바깥 표면에 백금촉매(10% Pt on vulcan XC-72, Premetek Co., USA)와 Nafion[®]perfluorinated resin solution (Aldrich, USA), iso-propyl alcohol (Daejung chemicals & metals, Korea)을 혼합한 촉매 슬러리를 0.5 mg/cm²로 바른 후 건조시켜 사용하였다. 회분식으로 실험할 때는 집전체로 Ti clamp를 체결하여 사용하였다. 연속으로 실험할 때는 EDC 막 전극 접합체와 집전체로 Ti mesh를 사용하였다.

III.2.3. 운전조건

AMI 막 전극 접합체와 EDC 막 전극 접합체를 비교하는 실험은 회분식으로 진행하였다. 환원전극부에 질소를 20여 분간 sparging하여 용액 안에 녹아있는 산소와 반응기 내부의 공기를 배출시켰다. 반응기는 30 °C의 항온실에 위치시켜 온도를 일정하게 유지하였다. 기질을 넣고 4, 16, 22, 36, 60, 96, 216 시간이 지났을 때 산화전극액과 환원전극액을 3 mL 정도 취하여 용액 성상을 분석하였다. 용액을 취할 때 산화전극부에는 같은 부피의 50 mM bicarbonate buffer 용액을 넣어 산화전극부가 공기 중으로 노출되지 않도록 하였다.

연속으로 실험할 때는 연동펌프를 이용하여 환원전극액과 산화전극액을 아래에서 위로 흘려주는 상향류로 운전하였다. 환원전극액의 HRT는 24시간(0.3 mL/min)이었으며 산화전극액의 HRT는 6시간(1.3 mL/min)이었다. 처음 각각의 전극부를 전극액으로 채운 후 HRT 시간만큼 대기시간을 두어 안정화를 한 후 연속흐름을 시작하였다. 매일 정해진 시간마다 유출수를 취수하여 성상을 분석하였다.

III.3. 측정 및 분석

III.3.1. 전기발생 모니터링

Multimeter (Keithly 2700, Keithly Instruments Inc., USA)와 반응기를 연결하여 산화전극과 환원전극간의 전압과 각 전극의 전위를 모니터링하였다. Multimeter는 컴퓨터와 연결하여 데이터가 5분마다 엑셀에 기록되도록 하였다. 두 전극의 전위는 Ag/AgCl 기준전극(RE-1B, Als Co., Japan) 사이의 전압으로 측정하였다.

III.3.2. 화학적 분석

유출수의 pH와 전도도를 pH/전도도미터(SevenExcellence™, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 용존 acetate는 고성능액체크로마토그래피(HPLC, Agilent 1200 series, Agilent Technologies, USA)로 측정하였다. 수용성 역상컬럼 Polaris C18-A을 사용하였고 용리액은 20 mM NaH₂PO₄와 Acetonitrile를 99:1의 비율로 1 mL/min으로 흘려주었다. LC 분석 전에 유출수를 0.45 µm pore size filter에 거른 후 100배 희석하였다. Acetate의 농도는 다른 연구들과 쉽게 비교하기 위해 COD 농도로 환산하여 나타냈다.

환원전극액으로 해수를 사용할 때는 해수 내 다가이온의 제거율을 알기 위해 이온분석을 실행하였으며 이온크로마토그래피(Ion chromatography; IC, ICS-1600, Thermo Scientific, USA)를 이용하였다. 양이온 검출시에는 Dionex IonPac (CG12A, Thermo Fisher Scientific, USA)컬럼과 0.4 M methanesulfonic acid를 용리액으로 이용하였다. 음이온 검출시에는 Dionex IonPac (AS14, Thermo Fisher scientific, USA)컬럼과 3.5 mM sodium carbonate, 1.0 mM sodium bicarbonate를 용리액으로 이용하였다.

III.3.3. 가스 분석

회분식 실험이 끝날 때 총 가스 부피는 50 mL 주사기로 측정하였으며 연속 실험에서는 가스 유량계(µFlow, Bioprocess control, Sweden)를 이용하였다. 가스

조성은 가스크로마토그래피(Gas chromatography; GC, GC-2014, Shimadzu, Japan)를 이용하였는데 컬럼은 HS-Q 80/100 3.0m 2.0 mmID 1/8 in OD 와 Molesieve 5A 80/100 2 m 2 mm ID (Restel, USA)를 사용하였다. 유동상 가스는 고순도 아르곤을 사용하였다.

III.3.4. 임피던스 측정

BES의 내부저항을 평가하는 방법은 여러 가지가 있지만 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 비교적 선호되는 측정 방법이다. 이 방법은 작업전극(working electrode)에서 정현파신호의 주파수를 변화시켜 측정된 전극의 임피던스를 도식화한 Nyquist plot을 이용한다.

EIS로 임피던스를 측정하기 위해 정전위측정장치(Potentiostat; nstat, Ivium Technologies, Netherlands)를 이용하였다. 큐빅 반응기에서 disk형과 wire형의 환원전극의 임피던스를 찍을 때는 실험이 끝난 상태에서 전극액을 교체하지 않고 측정하였다. 전류가 흐르지 않는 OCV(Open Circuit Voltage)상태에서 진폭은 10 mV로, 주기를 100 kHz에서 1 Hz까지 변화시켰으며 등가회로(equivalent circuit)는 Liang 등⁴³⁾의 논문을 참고하였다. 2전극 시스템 상에서 진행하였으며 작업전극은 환원전극에 상대전극(counter electrode)과 기준전극은 산화전극(biotic graphite brush)에 연결하였다. 측정된 임피던스를 fitting할 때는 Z view (Scribner associates Inc., USA)를 이용하였다.

원통형반응기에서 막 전극 집합체의 임피던스를 찍을 때는 100 mM PBS에 이틀 정도 담가 놓고 활성화시킨 막 전극 집합체를 AMI는 티타늄 clamp로, EDC는 Ti clamp와 Ti mesh로 집전체로 하여 각각 측정하였다. 전극용액은 100 mM PBS 였으며 전류가 흐르지 않는 OCV 상태에서 진폭은 10 mV로, 주기를 100 kHz에서 1 Hz까지 변화시켰으며 등가회로는 Lee 등⁴⁴⁾의 논문을 참고하였다. 3전극 시스템 상에서 진행하였으며 작업전극은 환원전극에 상대전극은 산화전극(abiotic graphite rod)에 기준전극은 Ag/AgCl (RE-1B, Als Co., Japan)과 연결하였다. 측정된 임피던스를 fitting할 때는 Z view 프로그램을 이용하였다.

Table 3에 본 실험에서 실행한 분석법을 간단히 정리하였다.

Table 3. Summary of analytical items and their analytical methods used in this study

Category	Item	Analytical methods
Electrical analysis	Cell voltage	Keithly 2700 multimeter
	Electrode potential	Keithly 2700 multimeter, reference electrode: Ag/AgCl
Chemical analysis	pH	SevenExcellence™
	Conductivity	
	Dissolved acetate concentration	HPLC (Agilent 1200 series)
	Ion	IC (ICS-1600)
Gas analysis	Gas volume	Batch mode: 50 mL syringe
		Continuous mode: Gas flow meter (μ Flow)
	Gas component	GC (GC-2014)
Impedance analysis	EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)	Potentiostat (nstat), Z view program

IV. 결과 및 고찰

IV.1. 큐빅 반응기에서 disk 형과 wire형 전극의 성능비교

Disk형과 wire형의 환원전극을 적용한 반응기에서 sodium acetate의 농도가 0.4 ~ 1.0 g/L로 증가될 때 이 두 전극의 성능을 비교하였다. 본 실험은 4회반복하여 수행하였다.

IV.1.1. 전류밀도 및 COD제거율

먼저 각각의 환원전극을 적용한 반응기의 전압이 실시간으로 측정되었다. 전압은 옴의 법칙($V=IR$)에 따라 외부저항($10\ \Omega$)으로 나누어 전류를 계산하였으며 이를 환원전극 부피($30\ \text{mL}$)로 나누어 계산한 것이 전류밀도인데 sodium acetate 농도에 따른 전류밀도를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이 sodium acetate의 농도가 증가하여도 전류밀도는 $130\ \text{A/m}^3$ 으로 거의 비슷하였다. 그러나 sodium acetate 각 농도가 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 g/L일 때 전류밀도가 일정하게 유지될 때까지 걸리는 시간은 각각 0.4, 0.7, 1.2, 1.3일로 농도가 증가함에 따라 주기도 증가하는 경향을 보였다. 이는 Cheng 등⁴⁵⁾의 연구결과와 비슷하다.

각각의 주기가 끝난 시점에서 산화전극부의 유입수와 유출수의 acetate농도를 측정하여 COD 제거율로 환산하였다(Fig. 9). Sodium acetate의 농도가 1.0 g/L까지 증가하여도 모든 반응기에서 COD는 100% 제거되었다. 이것으로 보아 COD 농도가 비교적 높은 폐수일지라도 MEC를 통해 유기물제거가 가능함을 알 수 있다. 제거된 COD가 얼마나 전류로 환원되었는지를 나타내는 지표인 전하량 효율(CE)을 보면 대부분의 반응기에서 80%이상의 값을 보인다. 즉, 산화전극부에서 미생물이 COD를 제거하여 생산된 전자 중 80%가 전류로 회수되었다고 볼 수 있다. 그리고 acetate의 농도가 증가하여도 CE가 비슷한 것을 보면 전하량이 증가하여도 전자는 안정적으로 도선을 따라 이동하고 있음을 알 수 있다.

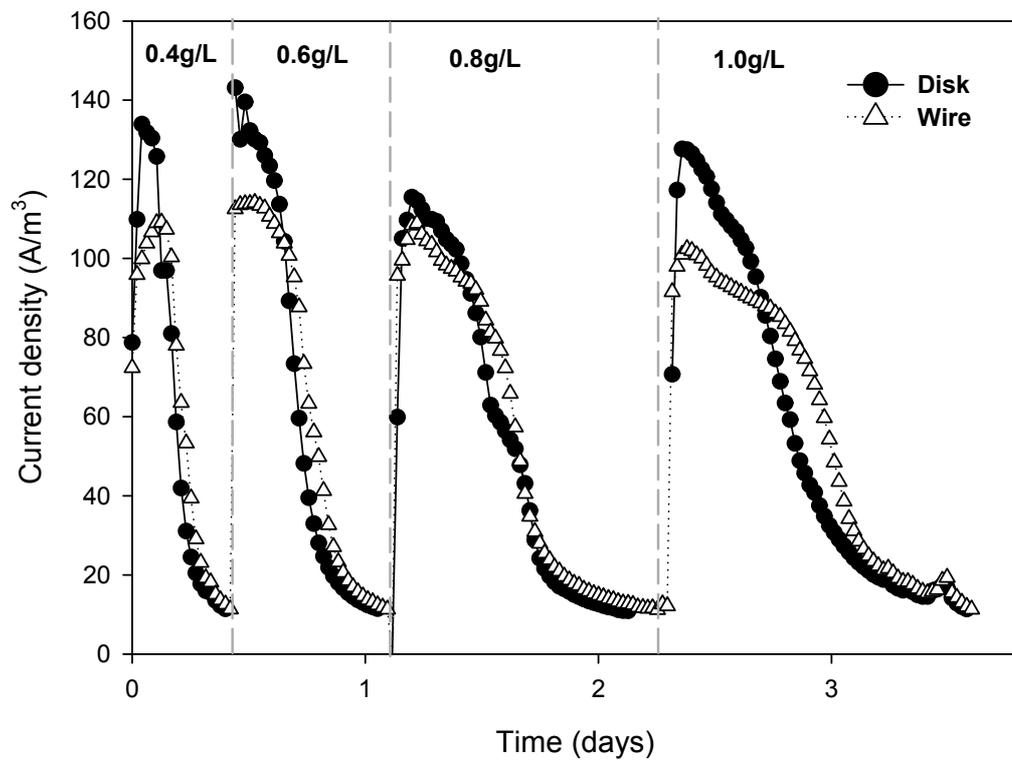


Fig. 8. Current densities average at various sodium acetate concentrations.

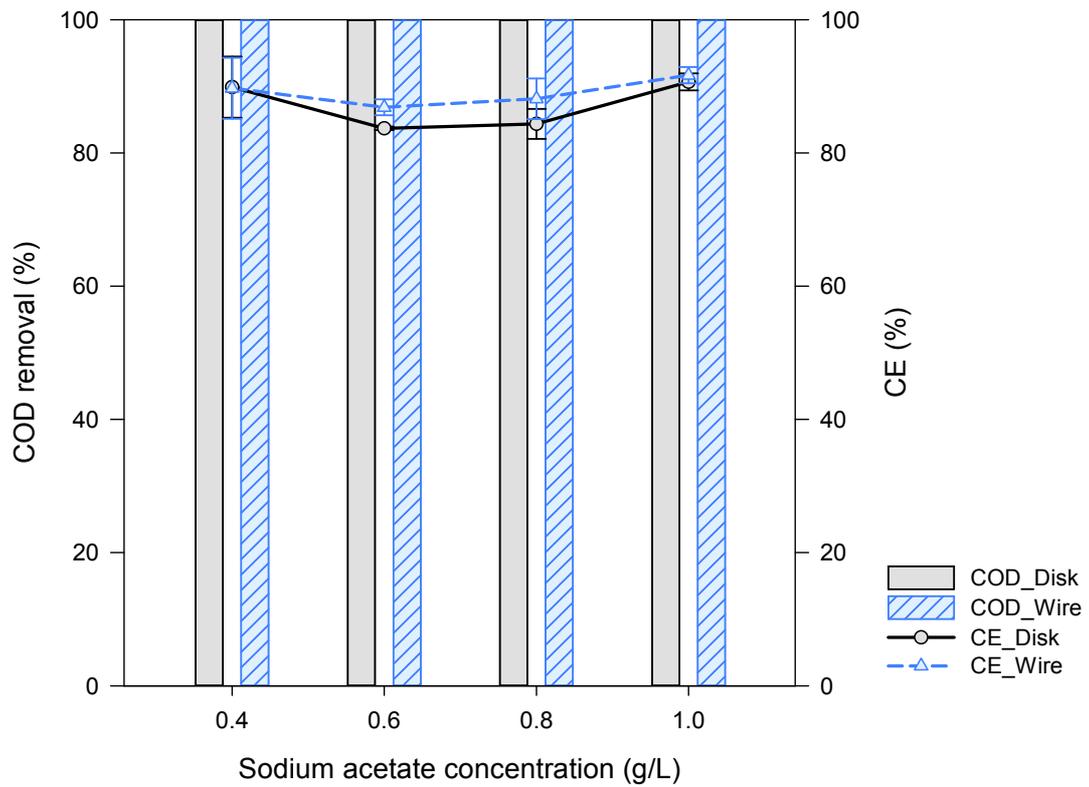


Fig. 9. COD removal efficiency (Bar) and coulombic efficiency (Scatter/line) at various sodium acetate concentrations.

산화전극부에서 미생물에 의해 acetate가 산화되었는지 볼 수 있는 또 다른 지표는 용액의 pH이다. 식(6) 및 (7)을 보면 acetate가 산화되어 전자가 만들어질 때 수소이온이 생성되고 환원부에서 수소가스가 발생될 때 수산화이온이 생성된다. 따라서 산화부의 pH는 낮아지게 되고 환원부의 pH는 높아지게 된다. Fig. 10은 회분식으로 진행한 각각의 실험에서 유입수와 유출수의 pH를 나타낸 것이다. Initial_An은 산화전극용액의 유입수 pH를 가리키는데 7.9정도 이었고 Initial_Ca는 환원전극용액의 유입수인 100 mM PBS의 pH를 가리키는데 6.9정도 였다. 유출수의 pH를 측정하였을 때 모든 조건에서 산화전극용액의 pH는 감소하였고 환원전극용액의 pH는 증가하였다. 다만 sodium acetate의 농도가 0.4 g/L인 경우 그 변화량이 다른 경우에 비해 약간 더 작은 것을 볼 수 있다. 이는 sodium acetate의 농도가 비교적 낮기 때문에 그만큼 산화전극부에서 수소이온이 생성되고 환원전극부에서 수산화이온이 생성되는 비율이 낮기 때문이다.

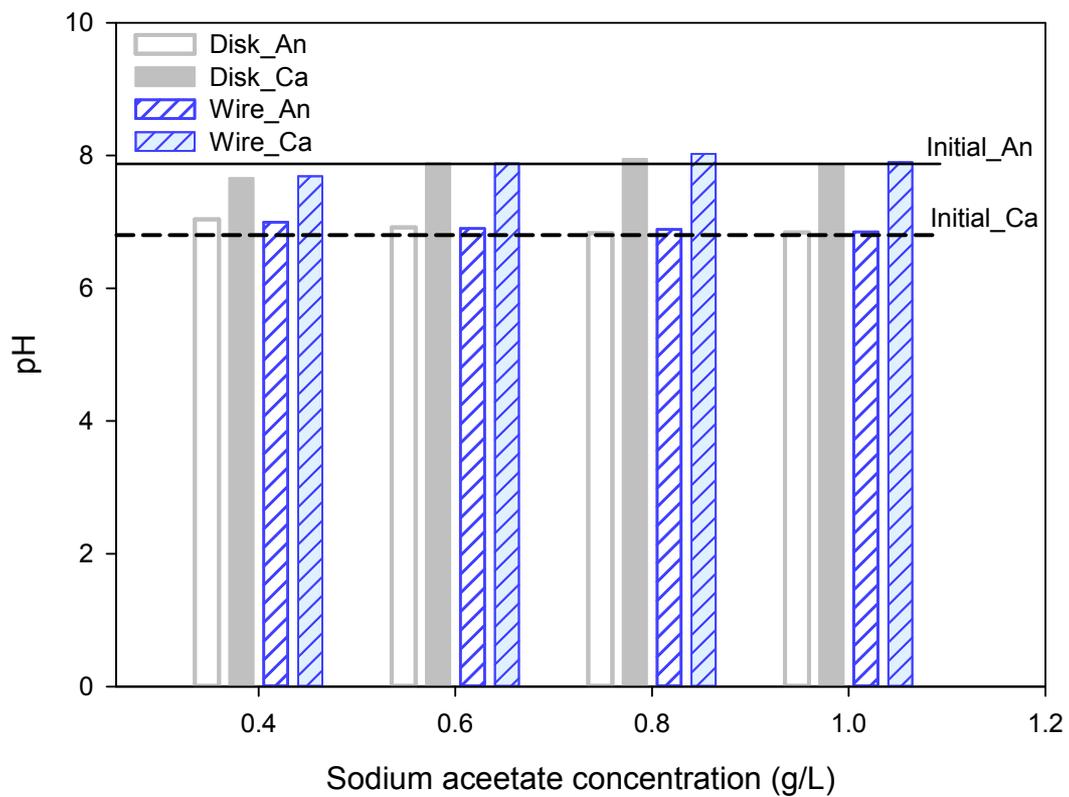


Fig. 10. Final pHs of anolyte and catholyte. Initial_An and Initial_Ca denote the pH of influent anolyte and catholyte, respectively.

IV.1.2. 수소생산 및 전환

회분식으로 진행된 각각의 실험에서 한 주기가 끝날 때마다 gas bag에 포집된 가스의 부피와 조성을 분석하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Sodium acetate의 농도가 0.4 g/L에서 1.0 g/L로 늘어날 때 disk형의 환원전극을 이용한 반응기에서는 6.8 mL에서 21.7 mL로 늘어났고(Fig. 11a) wire형의 환원전극을 이용한 반응기에서는 8.5 mL에서 23 mL로 늘어난 것을 볼 수 있다(Fig. 11b). 이는 acetate의 농도가 커질수록 미생물이 많은 양의 전자를 방출하였고 환원전극부에서 수소이온이 환원되었기 때문이다. 두 종류의 반응기 모두 sodium acetate의 농도가 증가할수록 가스양도 증가하는 경향은 비슷하나 wire형의 환원전극을 이용한 반응기에서의 가스양이 5~20% 정도 더 많았다.

가스의 조성을 분석할 때 수소와 산소, 질소, 메탄, 이산화탄소, 일산화탄소를 측정하였다. 검출되는 산소와 질소는 반응을 통해 생산된 것이 아니라 headspace에 잔류하던 것이기 때문에 그래프에 나타낸 가스의 조성은 산소와 질소를 제외한 나머지를 100%로 하여 각각의 성분의 부피비를 나타내었다. 두 종류의 반응기 모두 sodium acetate의 농도와 관계없이 발생된 가스의 대부분이 수소였다. 이것으로 보아 환원전극의 면적이 줄어들어도 환원전극으로 이동한 전자가 수소이온을 환원시키는데 무리가 없으며 더 좋은 성능을 보인 것을 알 수 있다.

MEC에서 메탄이 생성되는 이유는 메탄생성균이 식(16)의 반응으로 수소를 메탄으로 전환시키기 때문이다.¹²⁾



이렇게 생성된 수소가 줄어드는 문제는 MEC에서 앞으로 해결해야 할 문제 중 하나이다.

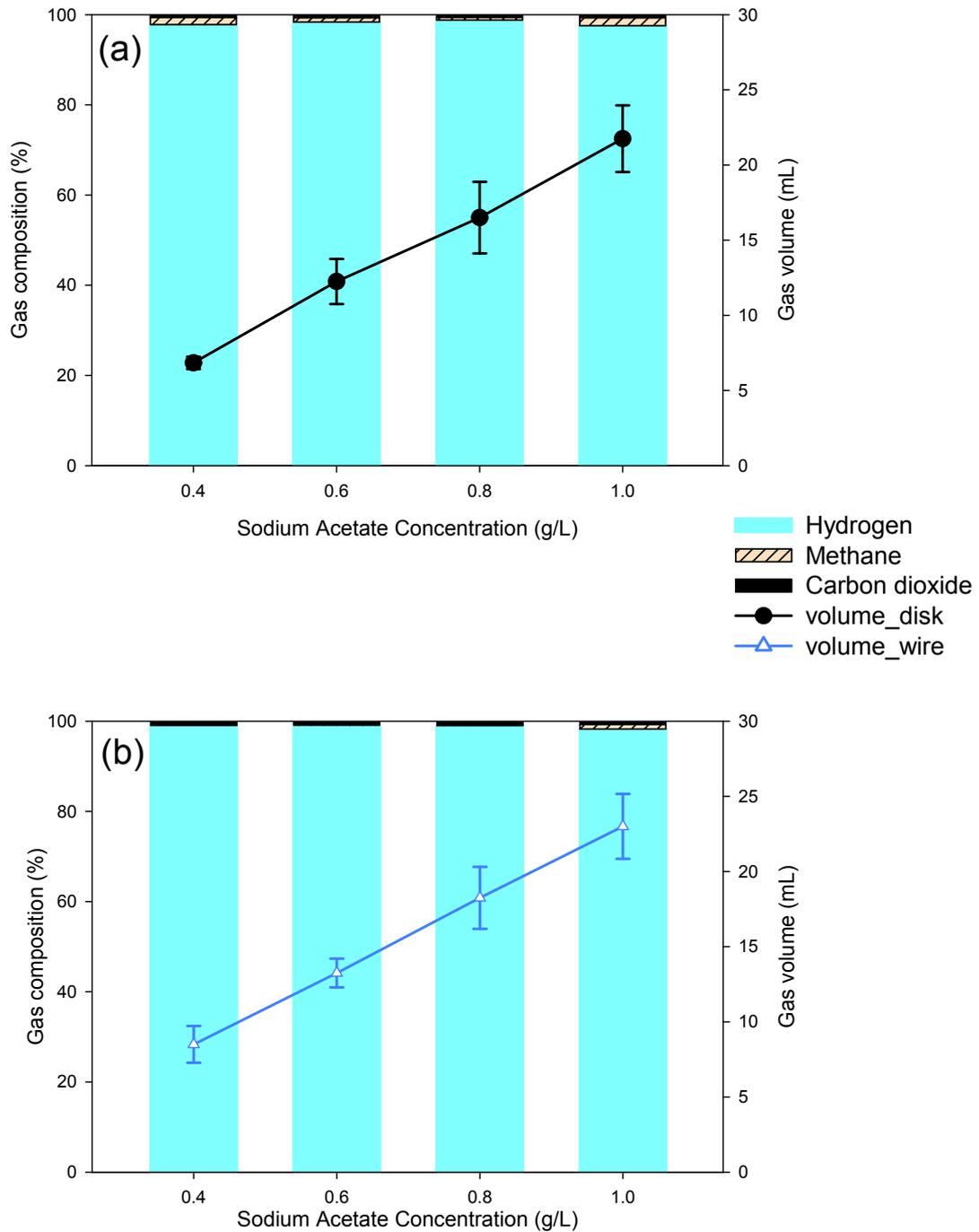


Fig. 11. Gas composition and total gas volume generated at each reactor of (a) disk type and (b) wire type cathodes (Bars represent standard deviation).

전술하였듯이 유기물의 농도가 늘어날수록 수소생산량이 증가하게 된다. 하지만 수소생산량은 기질의 농도나 반응기 부피에 영향을 받기 때문에 반응기 성능을 객관적으로 평가하기 위해 수소생산량을 여러 가지 지표들로 환산하였다. Table 4에 수소생산률(Q)와 수소회수율(r_{cat})을 나타내었고 이들로 타 연구자에 의해 수행된 연구결과와 비교할 수 있다.

표에 제시한 바와 같이 Q는 평균적으로 wire형의 환원전극을 사용한 반응기에서 $1.09 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$, wire형의 환원전극을 사용한 반응기에서 $1.04 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 를 보였다. 이 값은 Liang 등⁴³⁾의 $5.56 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 또는 Jeremiasse 등⁴⁶⁾의 $50 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 보다는 작은 값이지만 다른 MEC와 비교해보았을 때 평균적인 값이다.^{23,26,47)}

r_{cat} 는 전류가 실제로 수소로 얼마나 전환되었는지를 알 수 있는 지표이다.²³⁾ 앞에서 전하량효율(CE)은 대부분의 반응기에서 80% 대로 비슷하여 환원전극까지 도달한 전자의 양은 비슷하다고 할 수 있다. 하지만 r_{cat} 는 wire형의 환원전극을 사용한 반응기가 disk형의 반응기를 사용한 것에 비해 높게 나왔다. 이는 이동한 전자가 수소로 환원되는 비율은 wire형의 전극이 더 유리하다는 것을 보여준다.

Table 4. Hydrogen production rate (Q) and cathodic hydrogen recovery (r_{cat})

sodium acetate concentration (g/L)	Q ($\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$)		r_{cat} (%)	
	Disk	Wire	Disk	Wire
0.4	0.87	1.02	67.4	68.6
0.6	1.23	1.15	74.5	82.4
0.8	1.09	1.07	73.0	79.7
1.0	1.13	0.98	73.8	79.4
average	1.09	1.04	72.2	77.5

IV.1.3. 에너지효율

MEC는 산화전극에서 미생물이 유기물을 산화시켜 얻은 전자로 수소를 생산해 낸다. 하지만 반응기의 전압은 수소를 생산할 만큼 충분하지 않기 때문에 추가적으로 전압을 인가해주어야 한다. 또한 더 많은 전압을 인가해줄 때 수소생산량이 늘어나게 되므로 가해준 전압 대비 생성되는 에너지를 고려해주어야 한다. 수소가 충분히 생산되는 조건에서 인가해주는 전압이 커질수록 에너지효율(η_E)은 줄어들게 되므로 적당량의 전압을 인가해주는 것이 필요하다.²⁶⁾

MEC가 생산해 낸 수소에너지를 가해준 전기에너지로 나누어 η_E 를 계산하였다. Disk형의 환원전극을 적용한 반응기에서는 유기물의 농도가 0.4 g/L로 낮을 때 에너지효율이 비교적 낮은 값(110%)을 보였다(Fig. 12). 그리고 유기물 농도가 0.6 g/L이상일 때는 130% 정도로 비슷한 수치를 보였다. 반면 wire형의 환원전극을 적용한 반응기에서는 유기물농도가 0.4 g/L에서 1.0 g/L로 변하여도 133~144% 정도로 비슷한 값을 보였고 모든 유기물농도에서 disk형의 반응기보다 높은 에너지효율 값을 보였다.

식(6) 및 (7)을 참고하면 1 mol의 아세테이트로 생산해 낼 수 있는 이론적인 수소몰수는 4 mol이다. Wire형의 환원전극을 사용한 반응기와 disk형의 환원전극을 사용한 반응기는 아세테이트 1 mol당 측정된 수소의 몰수가 각각 3.64 mol과 3.25 mol로 나타났다. 이는 이론치의 각각 90%와 80%를 상회하는 수준이다. 이 값은 Ren 등⁴⁸⁾이 수행한 광발효와 비슷한 수준(3.43 mol-H₂/mol-acetate)이지만 Xie 등⁴⁹⁾이 수행한 연구결과(2.64 mol-H₂/mol-acetate)보다는 훨씬 높은 결과이다. 또한 이론적으로 기질로 glucose를 이용한 경우 1 mol당 8 mol의 수소를 생산할 수 있다. 그런데 암발효로 수소를 생산한 연구인 Chaganti 등⁵⁰⁾이 수행한 결과(2.89 mol-H₂/mol-glucose)와 Kamalaskar 등⁵¹⁾이 수행한 결과(3.35 mol-H₂/mol-glucose)보다는 본 연구의 수소생산 몰비가 더 높게 나타나 같은 양의 기질에서 생산할 수 있는 수소양은 MEC가 더 유리함을 알 수 있다.

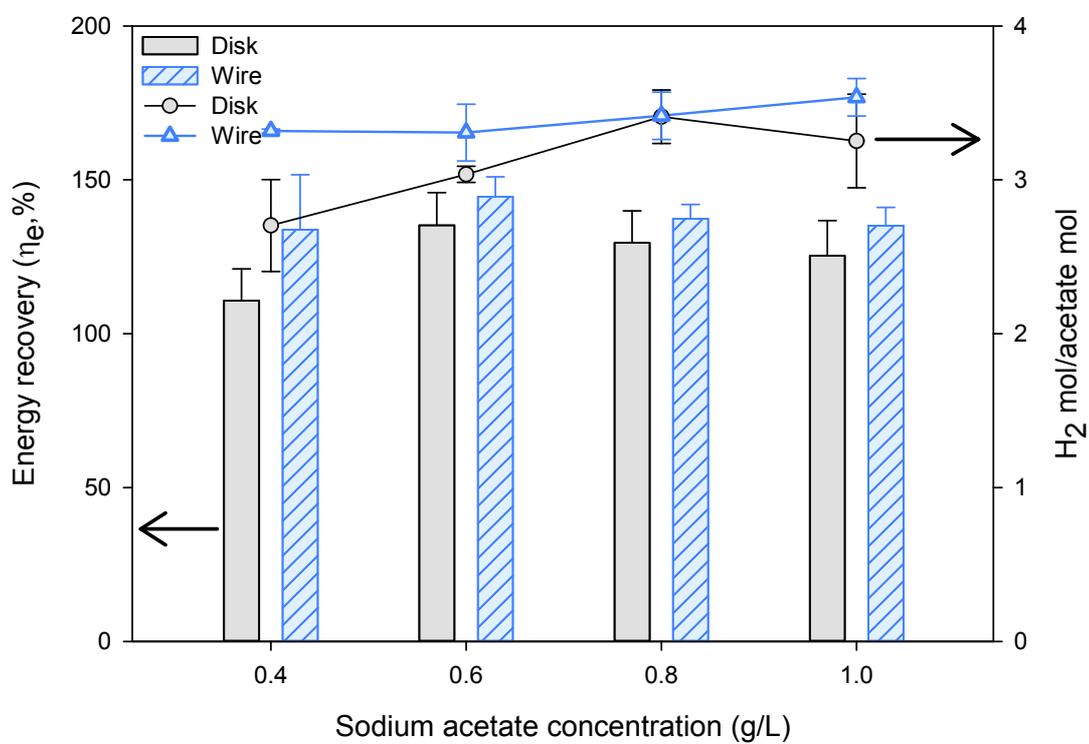


Fig. 12. Energy recovery and hydrogen recovery (mol H₂ generated/ mol acetate consumed) of each reactor.

IV.1.4. 환원전극의 임피던스

Wire형의 전극이 disk형보다 더 나은 값을 나타내는 원인을 찾기 위하여 두 전극의 임피던스를 측정하고자 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석을 실행하였다(Fig. 13). 주파수별로 측정된 임피던스를 Nyquist plot으로 나타내었으며 (Fig. 13b) 측정된 값을 제시된 등가회로(equivalent circuit)로 fitting하였다(Fig. 13a). Fitting한 결과를 기초로 전극과 전극액, 멤브레인 등으로부터 발생하는 저항을 알 수 있다. R1은 옴저항(ohmic resistance)값으로 ‘멤브레인에 의해 발생하는 수소이온 전달 저항이나 전극과 집전체(current collector)로 연결된 연결지점까지 흐르는 전자의 전달저항, 그리고 그 외의 관련된 내부연결로부터 발생하는 저항이다. 옴저항 손실은 전극 간의 간격을 줄이거나 전극을 낮은 저항을 갖는 재료로 코팅 및 제작하거나 용액의 전도도를 늘리는 방법 등으로 최소화 할 수 있다.²⁷⁾ R2는 표면전열저항(film resistance)으로 환원전극에 코팅된 촉매층으로부터 기인한다.⁵²⁾ R3는 분극저항(polarization resistance)으로 각각의 전극에서 일어나는 반응의 교환전류밀도(exchange current density)와 반비례한다. 이는 전극에서 일어나는 반응이 빠를수록 낮아진다.⁵³⁾

Table 5에 fitting된 값이 제시되었다. Disk형의 전극이 wire형의 전극보다 옴저항(R1)이 더 작은 것으로 보아 면적이 더 큰 전극이 수소이온의 전달이나 전자의 전달로 인한 저항이 더 작은 것으로 보인다. 하지만 wire형의 전극이 촉매층이 더 얇기 때문에 표면전열저항(R2)이 더 작았고 반응이 일어나는 면적이 좁아 교환전류밀도가 높기 때문에 분극저항(R3) 또한 낮았다. 전체적으로 wire형의 전극의 임피던스가 더 낮아 비슷한 전류밀도를 보이더라도 수소생산량이나 에너지효율 등이 더 좋은 값을 보인 것으로 해석된다.

Table 5. Fitting parameters for the spectra of MECs with disk and wire type cathodes (unit: ohm)

cathode	R1 (Ohmic resistance)	R2 (Film resistance)	R3 (Polarization resistance)
Disk	52	450	66
Wire	66	37	26

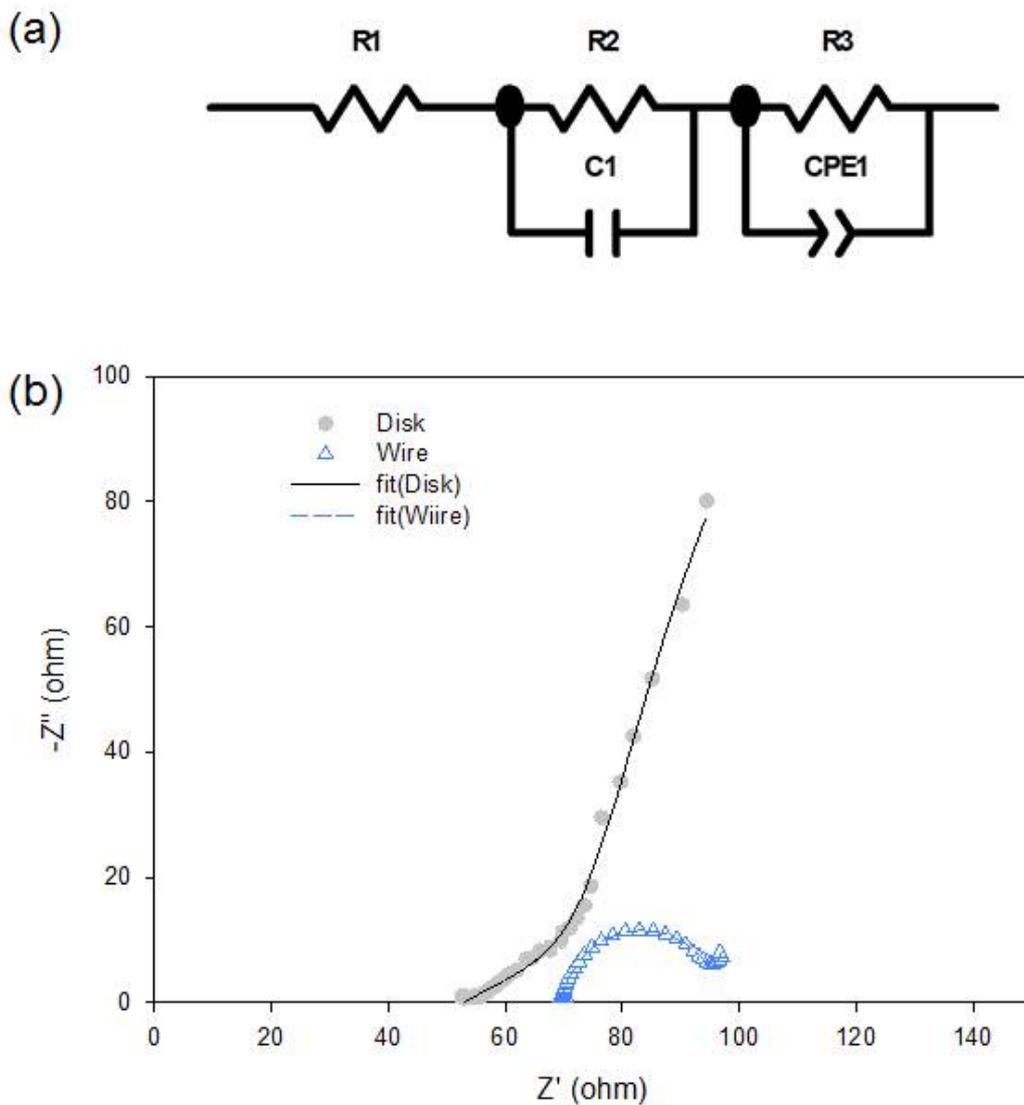


Fig. 13. (a) The equivalent circuit used to fit EIS data in this study. (R; resistance, C; capacitive parameter, CPE; constant phase element) (b) Nyquist plots and their fitted data of two MECs; circles and triangles denote disk type cathode-MEC and wire type cathode-MEC, respectively.

IV.2. 원통형 반응기에서 멤브레인간 성능비교

AMI 멤브레인과 EDC 멤브레인의 막 전극 집합체를 적용한 원통형반응기에서 회분식으로 진행될 때 시간에 따른 전류밀도, COD제거율, 수소생산량 변화 및 임피던스 측정 결과를 토대로 멤브레인의 성능을 비교하였다.

IV.2.1. 전류발생 및 COD제거율

IV.1.1과 동일한 방법으로 시간에 따른 전류밀도를 측정하여 Fig. 14에 도시하였다. 두 종류의 반응기 모두에서 반응이 시작한지 몇 시간 만에 정점전류밀도 (peak current)에 도달하였고 시간이 지나면서 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. AMI 막 전극 집합체를 적용한 반응기는 정점전류밀도가 70 A/m^3 정도였고 비교적 천천히 올라갔으며 (7시간) EDC 막 전극 집합체를 적용한 반응기에서는 83 A/m^3 까지 1시간 안에 도달하였다. 반면 AMI 막 전극 집합체를 적용한 반응기의 전류는 정점까지 올라간 후 급격히 내려가기 전 평평한 부분이 정점전류밀도 값과 비슷하게 유지되었으나 EDC 막 전극 집합체를 적용하였을 때는 정점보다 낮은 56 A/m^3 에서 평평하게 유지되었다가 급격히 감소하였다. 그리고 2 A/m^3 정도의 안정기로 접어드는데 AMI 막 전극 집합체를 적용하였을 때는 82시간이 걸린 반면 EDC 막 전극 집합체를 사용하였을 때는 97시간이 소요되었다.

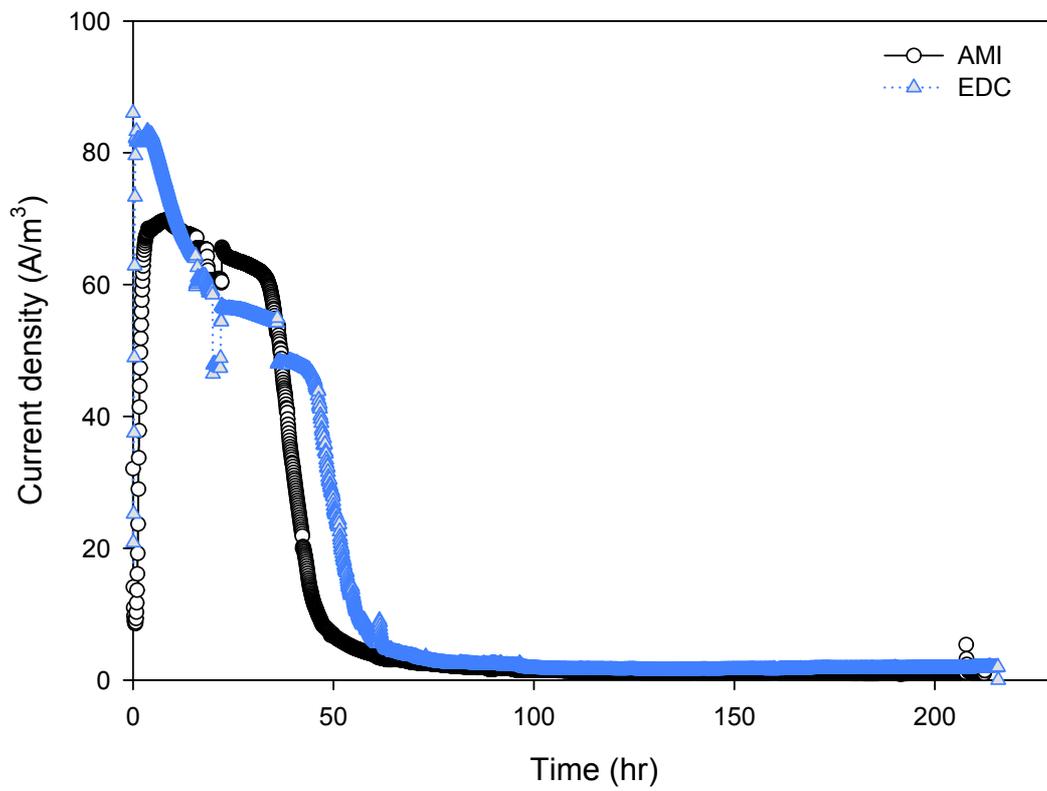


Fig. 14. Current density of each reactor using AMI and EDC membrane cathode assemblies.

Fig. 15에는 시간에 따른 acetate 농도 변화량을 나타내었다. AMI 막 전극 접합체를 이용한 반응기의 acetate 농도는 주기가 시작된 지 4시간 만에 절반 이상 줄어들었다가 점차적으로 감소하여 반응이 완료되었을 때는 거의 제거되었다. EDC 막 전극 접합체를 이용한 반응기도 AMI를 적용한 것에 비하면 감소율이 작았지만 4시간 만에 1/3정도로 빠르게 줄어들었다. 그러다가 점차적으로 감소하였으며 마지막에는 완전히 제거되었다. 두 종류의 막 전극 접합체 모두 환원전극부에서 약간의 acetate가 검출되긴 하였지만 그 양은 무시할만한 수준이었으며 음이온 교환막에 코팅된 촉매층이 acetate가 환원전극부로 이동하는 것을 방지한 것으로 추정된다.

Acetate 농도의 변화곡선과 전류와 비교하였을 때 비슷할 것이라고 예상했지만 결과는 그렇지 않았다. AMI 막 전극 접합체를 이용한 반응기보다 EDC 막 전극 접합체를 사용한 반응기에서 정점전류밀도는 더 높았지만 acetate 초기 감소율은 AMI 막 전극 접합체를 이용한 반응기에서 더 높았다.

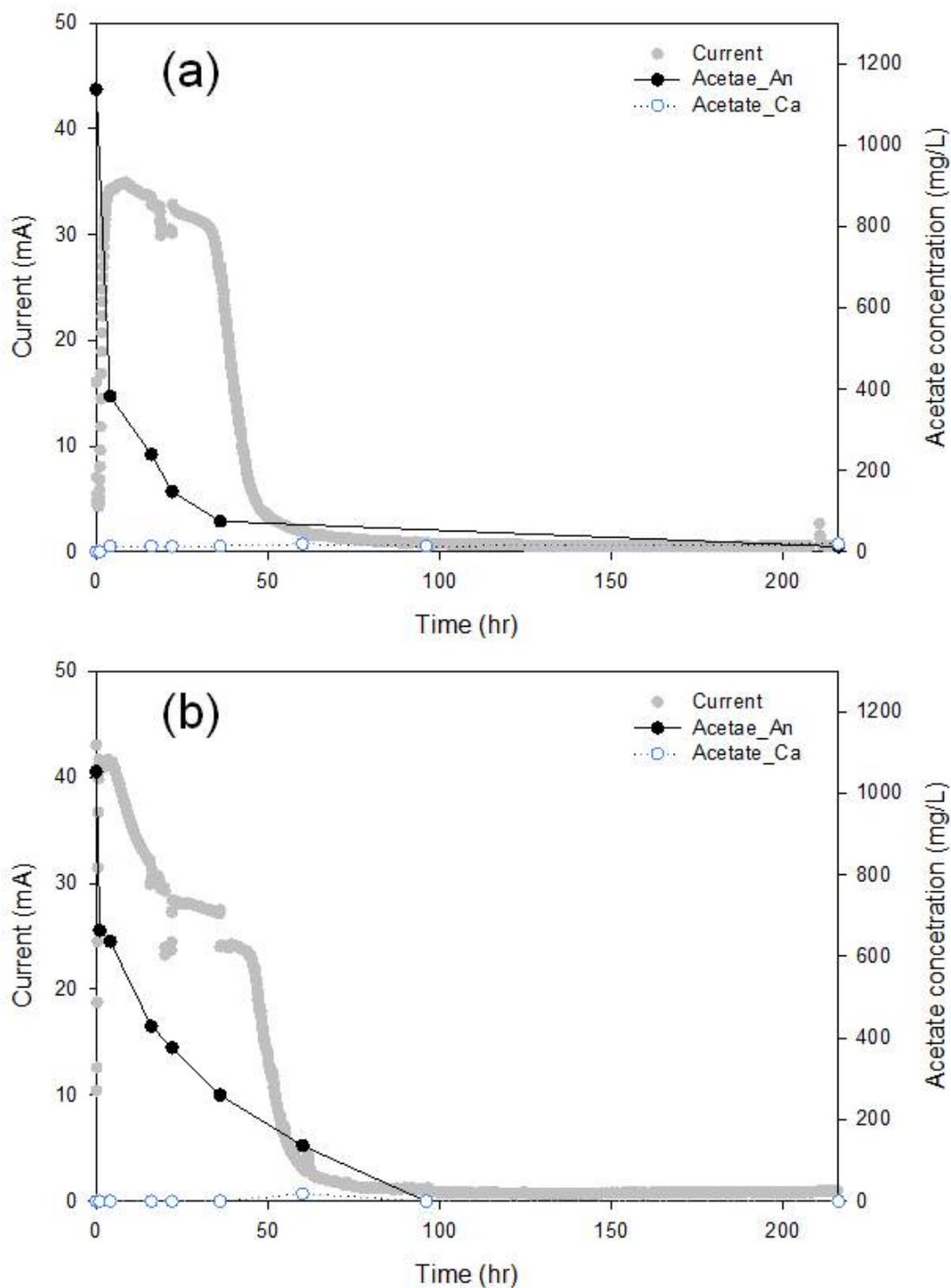


Fig. 15. Changes in acetate concentration in the reactors (a) AMI and (b) EDC membrane cathode assemblies. (Initial acetate concentration 1080 mg/L)

원통형반응기에서도 유출수의 pH를 측정하여 그 결과를 Fig. 16에 나타내었다. 산화전극액 유출수는 두 반응기 모두 7정도를 유지하고 큰 변화가 없었다. 반면 환원전극액의 유출수는 두 반응기가 다른 경향을 보였다. AMI 막 전극 집합체를 적용하였을 때는 8 이상으로 올라가지 않고 유지되었던 반면 EDC 막 전극 집합체를 적용하였을 때는 pH가 11이상으로 높게 올라갔다. 이는 발생한 EDC 막 전극 집합체를 적용하였을 때 peak current가 더 높고 전류가 높은 상태를 유지하는 기간도 더 길었기 때문인 것으로 보인다.

pH가 높아지면 멤브레인이나 전극과 같은 반응기 구성요소에 좋지 않은 영향을 끼칠 수 있지만 해수 전처리에 이용하기에는 매우 좋다. pH가 8이상으로 높아질수록 용액 내 CO_3^{2-} 이온과 OH^- 이온이 많아져 칼슘과 마그네슘 침전이 용이하기 때문이다.

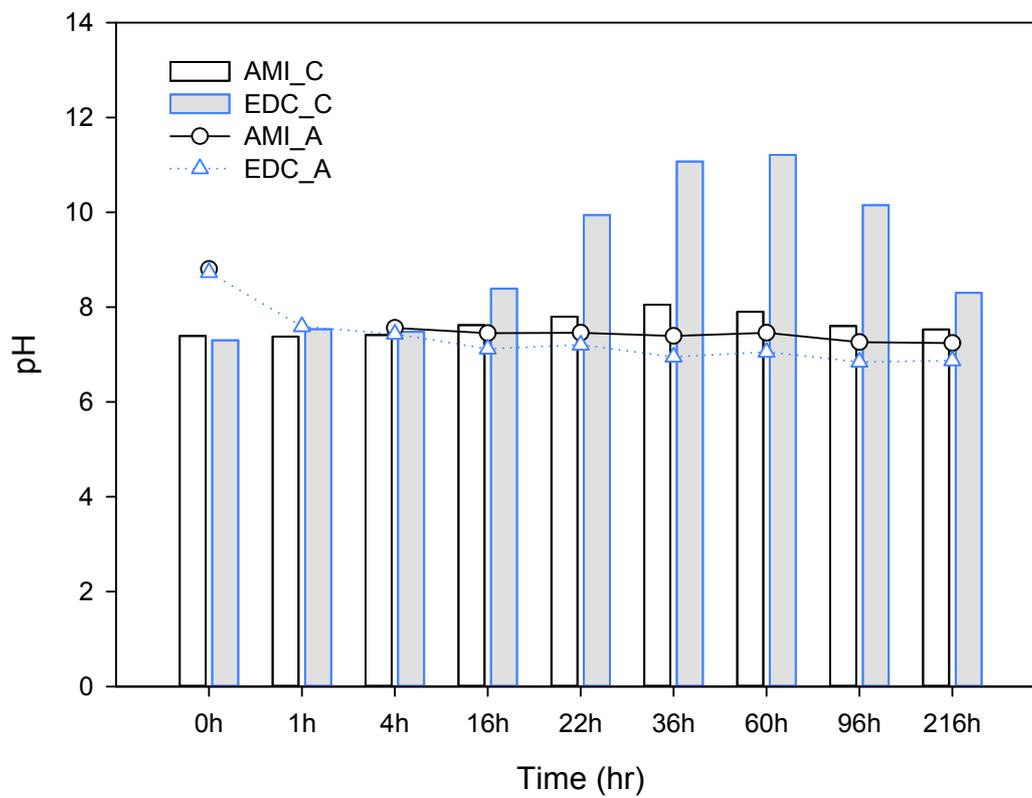


Fig. 16. Final pHs of anolyte (Scatter/line) and catholyte (Bar) using AMI and EDC membrane cathode assemblies.

제거된 유기물이 얼마나 전력으로 전환되었는지 전하량효율(CE)을 계산하여 Table 6에 나타내었다. 60시간까지 반응시킨 것을 기준으로 계산하였는데 AMI 막 전극 집합체를 사용한 것에 비해 EDC 막 전극 집합체를 사용하였을 때 전하량효율이 더 높은 값을 보였다. 60시간까지 제거된 acetate 양은 AMI 막 전극 집합체를 사용한 반응기에서 더 많았지만 전류는 EDC 막 전극 집합체를 사용한 반응기가 더 높았기 때문이다.

Table 6. Coulmbic efficiency (CE), cathodic hydrogen recovery (r_{cat}) and energy efficiency (η_E) using AMI and EDC membrane cathode assemblies

Membrane cathode assembly	CE (%)	r_{cat} (%)	η_E (%)
AMI	71	51	124
EDC	93	80	198

IV.2.2. 수소생산 및 에너지효율

생산된 가스양의 총합은 EDC 막 전극 집합체를 사용한 반응기(570 mL)가 AMI 막 전극 집합체를 사용한 반응기(323 mL)보다 많았다(Fig. 17). AMI 막 전극 집합체를 사용한 반응기는 36시간 이후에 더 이상 가스를 생산하지 않았고 EDC 막 전극 집합체를 사용한 반응기는 70시간까지 가스를 생산하였다. 가스 생산속도는 60시간까지는 거의 비슷하였지만 그 이후에는 매우 작았으며 70시간 이후에는 가스가 더 이상 생산되지 않았다. 이를 acetate가 제거되는 그래프(Fig. 15)와 비교해보면 acetate의 농도가 200 mg/L 이하로 내려갈 때 가스가 생산되지 않는 것으로 해석할 수 있다.

부피당 수소생산율(Q)은 AMI 막 전극 집합체를 사용한 반응기는 $0.15 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 였고 EDC 막 전극 집합체를 사용한 반응기는 $0.25 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 로 더 높았다. 이는 EDC 막 전극 집합체를 사용했을 때 전류밀도가 더 높게 나왔기 때문이다. 이 값은 disk형과 wire형의 환원전극을 비교 실험하였을 때의 값에 비해 매우 낮다. 하지만 반응기의 부피가 커질 때 수소생산율도 줄어드는 경향은 다른 연구에서도 볼 수 있다.¹²⁾ 반응기 부피가 비슷한 다른 실험과 비교해볼 때 이 연구에서의 Q값은 낮은 편이 아니다. 예를 들어 반응기 부피가 1290 mL 이었던 Kyazze 등⁵⁴⁾의 실험에서 Q는 $0.2 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 이었으며 반응기부피가 2000 mL 인 Gil-Carrera 등⁵⁵⁾의 실험에서 Q는 $0.03 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 이었다. 반응기 부피에 비해 수소생산량이 충분하지 않기 때문에 효율적인 폐수처리 및 수소생산을 위해서는 반응기부피 또한 최적화하여야 할 필요가 있다.

r_{cat} 와 η_E 비교하였을 때도 AMI 막 전극 집합체를 사용했을 때보다 EDC 막 전극 집합체를 사용하였을 때 더 나은 값을 보였다(Table 6).

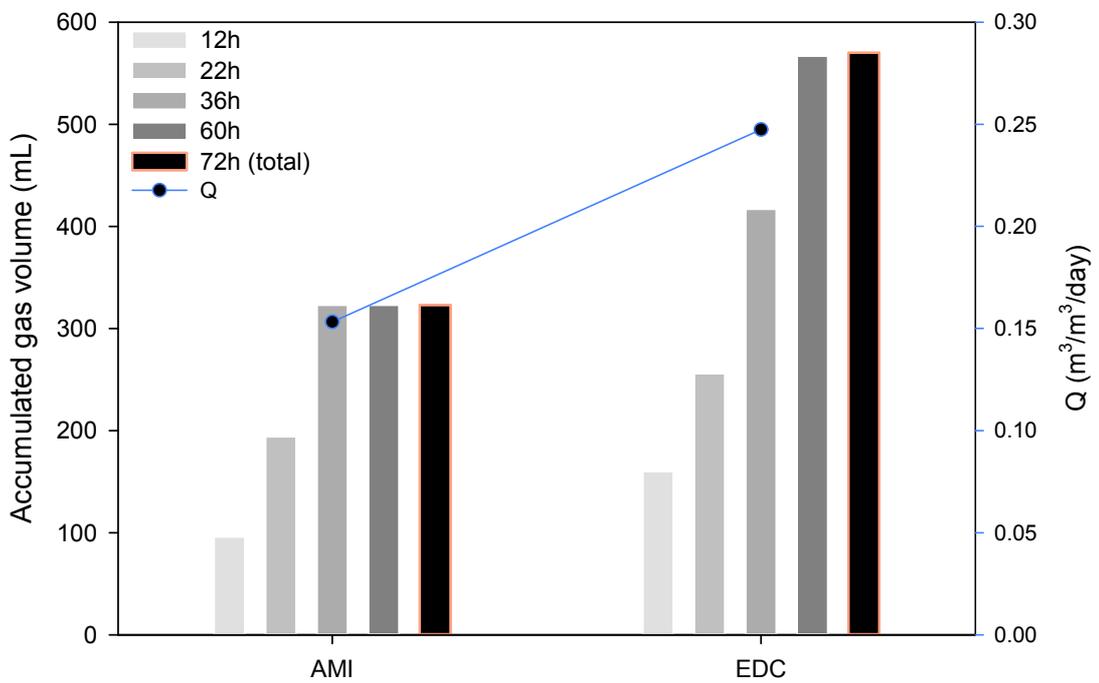


Fig. 17. Accumulated gas volume of each reactor using AMI and EDC membrane cathode assemblies over time and maximum hydrogen production rate (Q).

Fig. 18은 AMI 막 전극 집합체와 EDC 막 전극 집합체를 적용한 반응기 각각의 가스 조성을 나타낸 것이다. AMI 막 전극 집합체를 적용한 반응기보다 EDC 막 전극 집합체를 적용한 반응기에서 비교적 고순도 수소를 포집할 수 있었다. 두 반응기 모두 메탄은 거의 나오지 않았으며 AMI 막 전극 집합체를 적용한 반응기에서 포집된 가스 중 4%정도는 이산화탄소가 차지하였다.

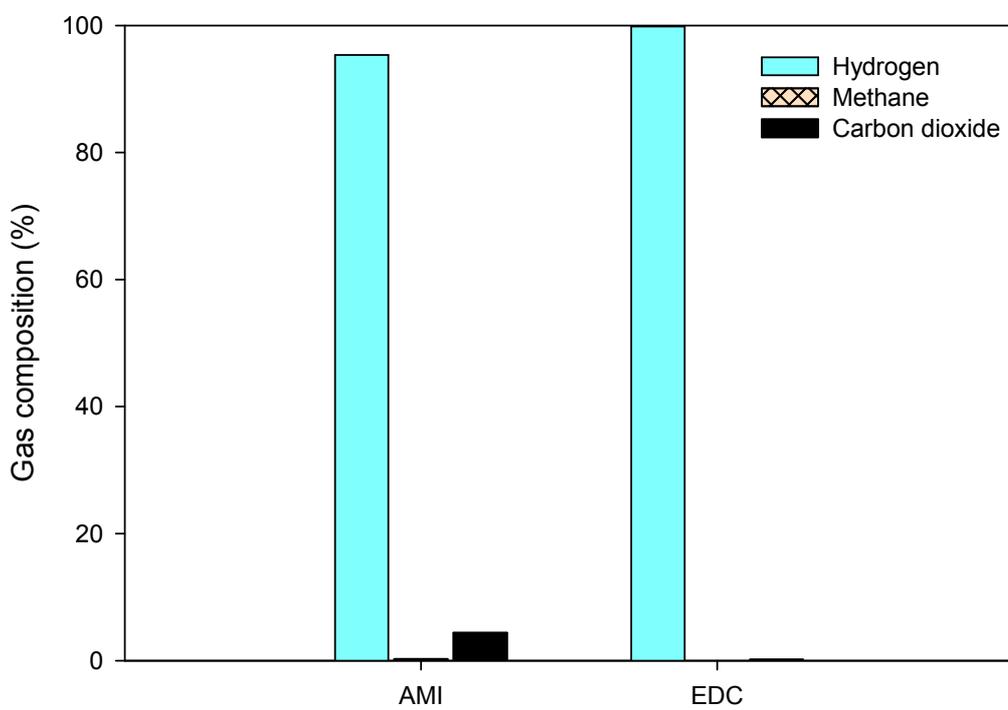


Fig. 18. Gas composition of each reactor using AMI and EDC membrane cathode assemblies.

IV.2.3. 막 전극 접합체의 임피던스

AMI 막 전극 접합체와 EDC 막 전극 접합체의 성능이 차이가 나는 원인을 규명하고자 EIS 분석을 하였다. Fig. 19(a)에는 fitting 할 때 사용한 등가회로 (equivalent circuit)가 제시되었고 Fig. 19(b)는 측정된 임피던스를 Nyquist plot 으로 나타낸 것이다. Table 7에는 AMI 막 전극 접합체와 EDC 막 전극 접합체 fitting 결과 값이 제시되었다. 옴저항(ohmic resistance)값인 R1은 AMI가 0.448 로 가장 컸으며 EDC 순으로 작았다. 환원전극에 코팅된 촉매층으로부터 기인하는 R2와 분극저항인 R3 또한 AMI 막 전극 접합체, EDC 막 전극 접합체 순으로 작았다. 이는 음이온 교환막 전극 접합체를 환원전극으로 사용하려고 할 때 AMI 보다는 EDC 멤브레인이 더 유리하다는 것을 보여준다.

EDC 멤브레인의 집전체를 Ti mesh로 바꾸어 EIS를 다시 측정하였다. 이 때 Ti clamp를 사용한 것보다 훨씬 낮은 임피던스를 나타내었다. Ti mesh는 막 전극 접합체와 비교적 고루 닿기 때문에 비활성되는 전극의 면적이 줄어들기 때문인 것으로 보인다.

Table 7. Fitting parameters for the spectra of AMI and EDC membrane cathode assemblies (unit: ohm)

Membrane type	R1(ohmic resistance)	R2 (Film resistnace)	R3 (Polarization resistance)
AMI	0.448	1.141	2.03
EDC	0.166	0.374	0.920
EDC_mesh	0.028	0.115	0.056

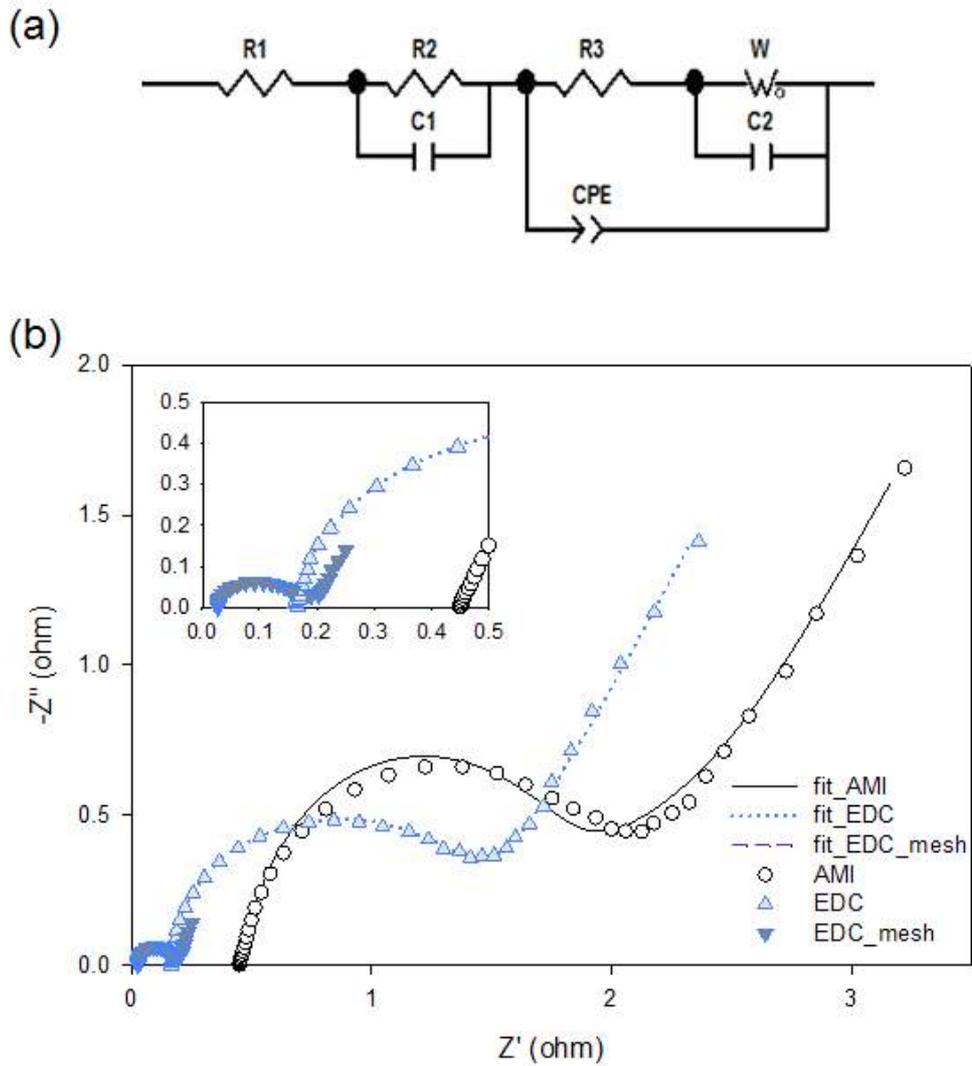


Fig. 19. (a) The equivalent circuit used to fit the EIS data in this study. (R; resistance, C; capacitive parameter, CPE; constant phase element, W; warburg impedance) (b) Nyquist plots and their fitted data of the MECs using AMI and EDC membrane cathode assemblies and EDC membrane cathode assembly with Ti mesh current collector.

IV.3. 원통형 반응기의 연속운전에서 성능평가

IV.2 실험결과를 바탕으로 EDC 막 전극 집합체를 적용한 원통형반응기에서 연속운전을 열흘동안 수행하였다.

IV.3.1. 전류밀도와 전극전위

연속흐름으로 운전한 열흘간의 전류밀도와 전극전위를 Fig. 20에 나타내었다. 첫날부터 사흘째까지 환원전극액으로 100 mM PBS를 적용하고 사흘째부터 인공해수를 적용하였는데 전류밀도는 77 A/m^3 으로 비슷하였다. 해수를 적용하고 몇 시간동안은 PBS보다 전류밀도가 높게 나왔는데 이는 해수의 전도도가 높기 때문에 옴 저항이 줄어들기 때문인 것으로 보인다. 하지만 시간이 지나면서 약간 줄어드는 경향이 보였고 이는 해수의 이온이 멤브레인을 통해 산화전극부로 이동하면서 미생물이 영향을 받은 것으로 보인다. 환원전극과 산화전극의 전위는 각각 -1.0 mV 와 -0.46 mV 로 일정하게 유지되었다(Fig. 20b).

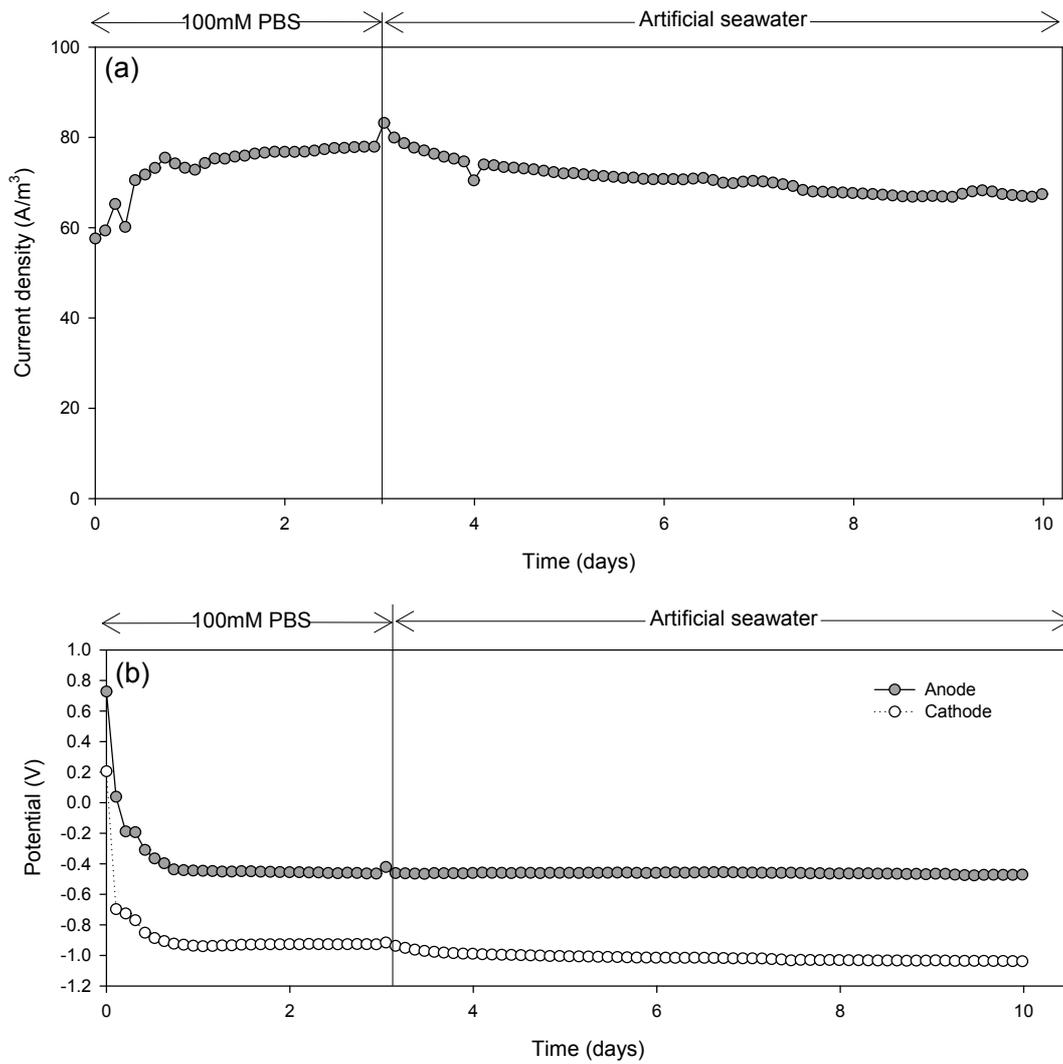


Fig. 20. Continuous-flow tubular MEC (a) current density and (b) electrode potentials.

IV.3.2. 유출수 성장

환원전극액으로서 PBS와 인공해수를 사용하여 유출수의 pH와 전도도를 측정 한 결과를 Fig. 21에 나타내었다. 유출수의 pH와 전도도를 볼 때는 환원전극액을 PBS와 인공해수로 사용하는 차이를 알 수 있다. 먼저 이틀째까지는 환원전극액을 PBS로 사용하였는데 pH가 11을 넘는 것을 볼 수 있다. 하지만 인공해수를 주입하기 시작할 때는 유출수의 pH가 그보다 약간 떨어지는 것을 볼 수 있다. PBS와 인공해수 유입수의 pH가 큰 차이가 없다는 것을 보면(Table 2 참고) 수산화이온을 제거하는 반응이 일어나고 있는 것으로 예측할 수 있다. 인공해수 유출수의 전도도는 유입수에 비해 2 mS/cm 정도 줄어들었다. 반면 산화전극액의 pH는 7정도로 유지되었는데 회분식으로 할 때보다 그 간격이 작다. 이는 연속으로 전극액이 흐르고 있기 때문에 pH가 크게 줄어들지 않은 것으로 보인다. 전도도는 이틀째까지는 유입수와 큰 차이가 없었는데 사흘째부터 유입수에 비해 약간씩 증가하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 해수에 있는 이온이 산화전극부로 이동하기 때문인 것으로 보인다.

환원전극액으로 인공해수를 주입할 때부터 유출수의 이온을 분석하였다(Table 8). 인공해수 유입수에서 마그네슘과 칼슘이온 농도는 각각 1175 mg/L와 249 mg/L 이었는데 유출수의 이온농도는 그보다 감소한 것을 볼 수 있다. 해수를 주입하고 하루가 지났을 때는 칼슘이온의 제거율은 94%, 마그네슘이온 제거율은 73% 이었는데 이틀째부터 각각 59%와 53%로 감소한 후 유지된다(Fig. 22). 이는 수산화마그네슘과 탄산칼슘 침전물이 환원전극 표면에 달라붙는 제거 메커니즘 때문인 것으로 보인다. 실제로 해수를 주입한지 하루 만에 환원전극 표면을 50% 가량 하얀색의 침전물이 덮었고 실험이 종료될 때까지 침전물이 덮인 면적이 큰 차이가 없었다(Fig. 23). 반면 침전물이 환원전극을 덮어버리기 때문에 반응기에서 발생하는 전류와 함께 가스량이 줄어들 것이라고 예상했지만 둘 다 안정적으로 유지되었다. 결국 환원전극 표면을 스케일이 덮더라도 반응기 성능에는 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 파악된다.

또한 이온분석결과를 보면 pH와 전도도분석결과를 뒷받침할 수 있다. 먼저 환원전극액을 PBS로 사용하였을 때보다 인공해수를 사용하였을 때 pH가 상대적으

로 중성에 가까웠는데 마그네슘이 수산화이온과 결합하여 제거되기 때문이라고 설명할 수 있다. 인공해수의 유출수 전도도가 유입수 전도도에 비해 줄어든 것도 그와 같은 이유라고 볼 수 있다. Table 8을 보면 산화전극용액의 유출수에서 염소이온의 농도가 계속해서 증가하는데 전도도가 증가하는 이유를 설명한다. Fig. 20을 보면 산화전극의 전위가 크게 달라지지 않는 것으로 보아 인공해수에서 이동한 이온이 산화전극부의 미생물에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

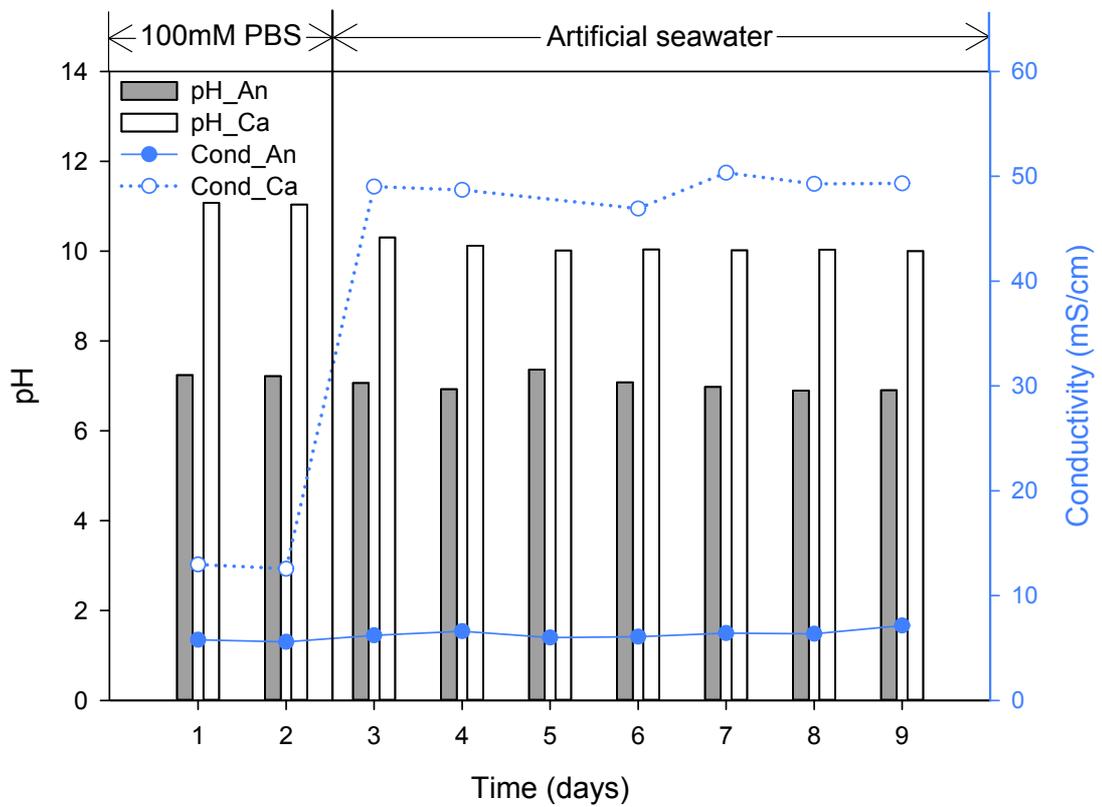


Fig. 21. Final pHs (Bar) and conductivity (Scatter/line) of anolyte and catholyte from the continuous-flow tubular MEC.

Table 8. Ion concentration in effluents from the continuous-flow tubular MEC with artificial seawater

Anolyte	Na ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)
Initial	1438	0	0	265
3 rd day	1446	0	0	581
4 th day	1453	0	0	762
5 th day	1459	0	0	848
6 th day	1470	0	0	913
7 th day	1449	0	0	899
8 th day	1428	0	0	807
9 th day	1629	0	0	887

Catholyte	Na ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)
Initial	10868	1175	249	23845
3 rd day	10216	314	12	18417
4 th day	11738	542	100	22089
5 th day	10774	543	99	20440
6 th day	10609	569	94	20223
7 th day	10695	612	105	20635
8 th day	10995	663	130	21354
9 th day	11198	653	126	21614

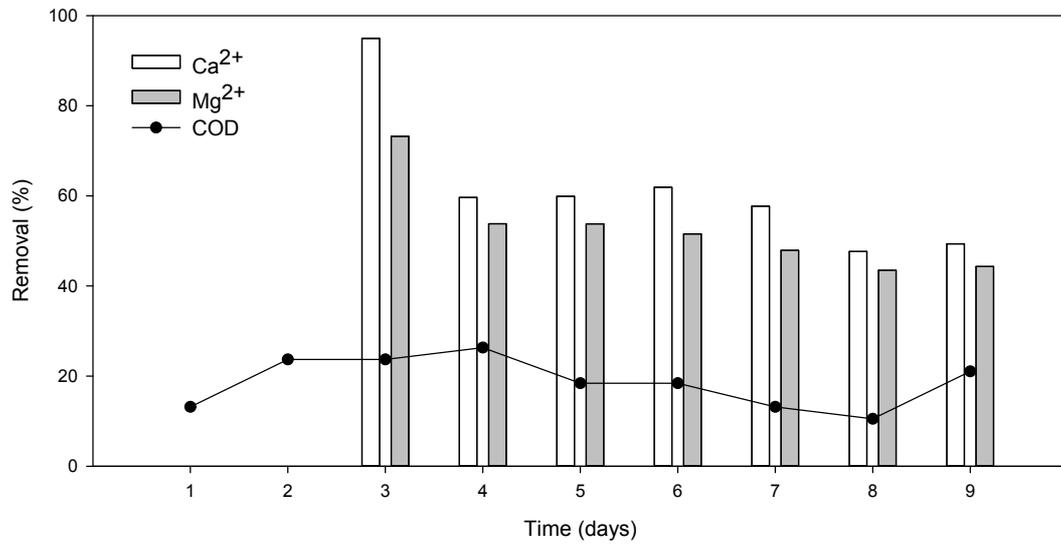


Fig. 22. Removal efficiencies of calcium and magnesium ions (Bar) and COD removal (Scatter/line) of the continuous-flow tubular MEC.

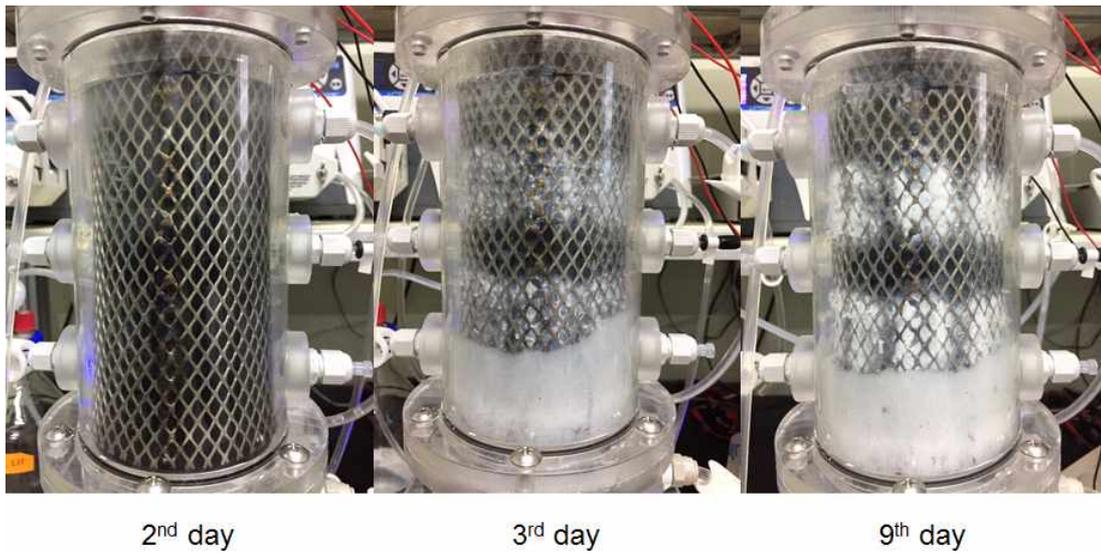


Fig. 23. Precipitates formation in the cathode chamber.

IV.3.3. 수소생산 및 에너지효율

연속흐름으로 실험할 때는 단위 시간당 가스생산속도를 기록하였다(Fig. 24). 환원전극용액으로 PBS를 사용할 때와 인공해수를 사용할 때 모두 15 mL/hr로 비슷하게 가스가 발생하였다. 전류밀도 그래프와 비교하였을 때에도 PBS와 인공해수가 큰 차이가 없었고 가스 발생량도 비슷한 것으로 보아 인공해수가 생물전기화학반응기의 환원전극용액으로 충분히 사용될 수 있음을 시사한다. 발생된 가스의 조성을 분석하였을 때에도 PBS와 인공해수는 큰 차이가 없었다(Table 9). 다만 해수를 사용할 때 수소 순도가 약간 더 떨어졌는데 이는 연속흐름을 오래 유지할수록 반응기 내부에 잔존해있던 다른 가스들이 빠져나가기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 다른 연속흐름 MEC와 비교하였을 때에도 수소의 순도가 높게 나온 편이다.^{36,56,57)}

Table 10에서는 본 연구의 COD 제거율, r_{cat} , 수소생산속도, 에너지효율을 다른 원통형 MEC와 비교한 결과를 나타내었다. 먼저 PBS와 인공해수는 대부분의 지표에서 큰 차이가 없었다. 미생물의 기질로 acetate를 공급하였고 회분식으로 진행한 Feng 등⁵⁶⁾의 연구와 비교해보면 본 연구의 COD 제거율이 약간 낮지만 r_{cat} 와 에너지효율은 비슷한 결과를 보였다. 반면 본 연구에서는 연속으로 실험하였다는 점이 의의가 있다. 다른 연구와 비교하였을 때에도 본 연구의 결과가 더 잘 나왔는데 이는 막 전극 집합체가 MEC의 성능을 향상시키는데 긍정적인 영향을 끼친다고 해석할 수 있다.^{54,55)}

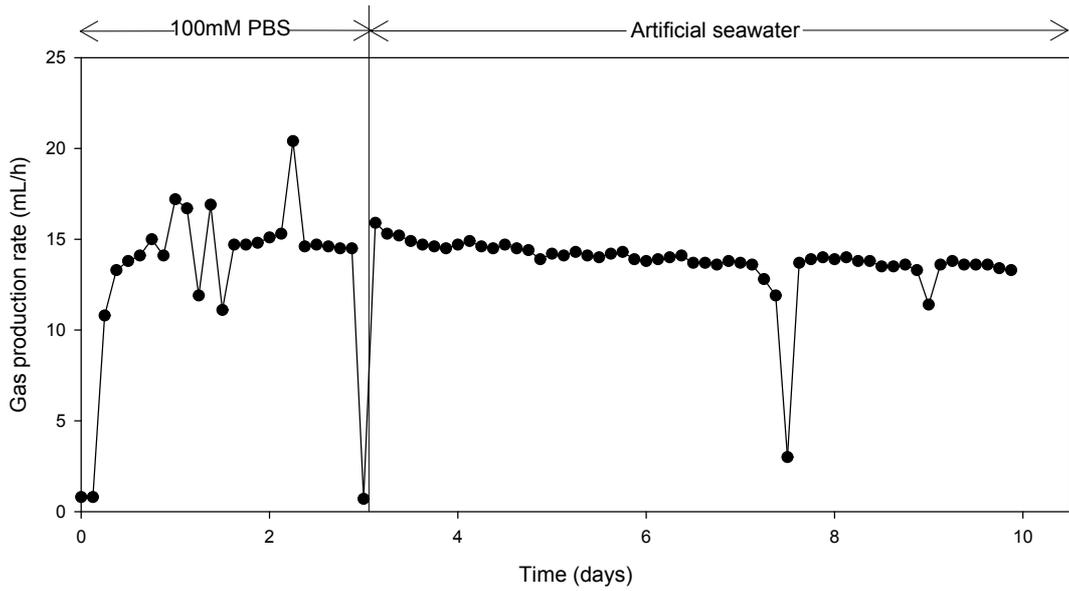


Fig. 24. Gas production rates of the continuous-flow tubular MEC.

Table 9. Gas composition of the continuous-flow tubular MEC

Catholyte	Gas	Hydrogen	Methane	Carbon dioxide
	PBS		99.96	0.03
Artificial seawater		99.98	0.01	0.00

Table 10. Cathodic hydrogen recovery (r_{cat}), hydrogen production rate (Q) and energy recovery (η_E) in tubular MECs

Substrate/catholyte/HRT	COD removal (%)	r_{cat} (%)	Q ($\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$)	η_E (%)	Ref. No.
Sodium acetate/PBS/6:24	18	93	0.80	272	This study
Sodium acetate/Artificial seawater/6:24	18	92	0.73	252	
Acetate/PBS /9:-	30	47	0.2	-	54
Domestic wastewater/10	80	-	0.03	-	55
Sodium acetate/fed-batch	31	89	2.36	152	56

V. 결론

본 연구에서는 생물전기화학시스템에서 폐수를 처리하고 수소를 생산할 수 있는 성능을 향상하기 위해 회분식 및 연속운전 실험을 수행하였다. 첫 번째로 큐빅 반응기에서 disk형 전극에 비해 면적을 1/7로 줄인 wire형 전극의 성능을 평가하였고, 두 번째로 원통형 반응기에서 두 종류의 막 전극 집합체의 성능을 비교하였다. 세 번째로 최적의 막 전극 집합체를 적용한 연속운전 실험에서 대체 환원전극액으로 해수를 사용하여 해수 내 다가 양이온 제거 가능성을 타진하고 최적 운전 조건을 도출하고자 하였다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 다양한 유기물 농도에서 전극면적 및 촉매량을 최소화한 wire형 전극과 촉매 담지량이 많은 상대적으로 전극면적이 큰 disk형 전극의 성능을 비교하였다. COD는 모두 100% 제거 되었으며 wire 전극을 사용한 경우 CE과 Q, r_{cat} , n_E 의 지표에서 비슷하거나 더 나은 성능을 보였다. 각 전극의 EIS 분석 결과 wire전극의 촉매층이 얇아 표면전열저항이 작고, 전류밀도가 높아 분극저항이 낮아 더 좋은 결과를 보인 것으로 판단된다.
2. 원통형반응기에 적용하기 위한 최적의 막 전극 집합체를 찾기 위해 AMI 멤브레인과 EDC 멤브레인의 성능을 비교하였다. COD는 모두 100% 제거 되었지만 CE, Q, r_{cat} , n_E 이 모두 EDC 막 전극 집합체에서 확연히 높게 나왔다. EIS 분석 방법으로 임피던스를 측정한 결과에서도 EDC막 전극 집합체가 AMI 막 전극 집합체보다 음저항을 비롯하여 전체적으로 저항이 낮아 더 좋은 결과를 보인 것으로 판단된다.
3. EDC막 전극 집합체를 적용한 원통형반응기의 부피비와 집전체, 산화전극 면적을 개선하여 연속으로 실험하였다. 운전 초반 환원전극용액을 PBS로 주입하고 그 후에 약 일주일 간 인공해수를 주입하였을 때 모두 안정적인 결과를 보였다. COD 제거율은 18%, r_{cat} 은 93%로 비슷하게 나왔으며 Q는 $0.8 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 과 $0.73 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{day}$ 로, n_E 는 각각 272%와 252%로 PBS가 약간 더 높게 나왔다.

또한 인공해수를 적용하였을 때 칼슘과 마그네슘이 59%와 53%로 제거되어 해수담수화의 전처리용도로도 쓸 수 있는 가능성을 보였다. 곧 MEC의 환원전극 용액으로 무한한 자원인 해수를 사용하는 것이 가능할 뿐 아니라 수자원 활용 측면에서도 유리함을 보여준다.

본 연구에서 wire형 전극의 성능이 disk형 전극에 비해 더 나은 성능을 보였는데 도시하수 수준의 낮은 유기물농도에서 그 점이 특히 두드러졌다. 이러한 경향을 좀 더 명확히 밝히기 위해서 반응기 부피를 크게 하거나 연속으로 운전하는 등의 후속연구가 진행될 필요가 있다. 원통형반응기에서 막 전극 집합체와 해수를 적용한 실험도 유의미한 결과를 보였다. 하지만 연속운전 시 COD 제거율이 다른 연구에 비해 낮았는데 HRT를 변경하거나 반응기 부피비를 개선하는 등 후속연구를 통해 폐수처리 성능을 향상시킬 필요가 있다.

참 고 문 헌

1. Ministry of science, ICT and future planing, Renewable energy: Counterplans of mankind towards energy depletion and global warming, *R&D Kiosk*, **9**, (2014)
2. Gonzalo, J. A. and Alfonseca, M. “WORLD POPULATION GROWTH,” *World Population: Past, Present, & Future*, **29**. (2016)
3. Byun J. R. Korea energy manual, Demand side management policy divisions, Korea energy agency, pp. 3 (2016)
4. Themelis, N. J. An overview of the global waste-to-energy industry. *Waste Management World*, 40-48. (2003)
5. Escapa, A., Mateos, R., Martínez, E. and Blanes, J., “Microbial electrolysis cells: An emerging technology for wastewater treatment and energy recovery. From laboratory to pilot plant and beyond,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **55**, 942-956. (2016)
6. Kim, H. J. Park, J. K. Song, S. H. and Lee, N. H., “Effect of Solidified/Stabilized Sewage Sludge using Neutral Solidifying Chemical Agent and Alkaline Agent as Landfill Cover on Decomposition of Organic Matter in Lysimeter,” *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **30**, 768-774. (2008)
7. Chen, P., Xie, Q., Addy, M., Zhou, W., Liu, Y., Wang, Y., Cheng, Y., Li, K. and Ruan, R., “Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production,” *Bioresource technology*, **215**, 163-172. (2016)
8. Chen, X., Liang, P., Zhang, X. and Huang, X., “Bioelectrochemical systems-driven directional ion transport enables low-energy water desalination, pollutant removal, and resource recovery.” *Bioresource technology*, **215**, 274-284. (2016)
9. Cusick, R. D., Kiely, P. D. and Logan, B. E., “A monetary comparison of

- energy recovered from microbial fuel cells and microbial electrolysis cells fed winery or domestic wastewaters,” *International Journal of hydrogen energy*, **35**, 8855–8861. (2010)
10. Kitching, M., Butler, R. and Marsili, E., “Microbial bioelectrosynthesis of hydrogen: Current challenges and scale-up,” *Enzyme and Microbial Technology*, **96**, 1–13. (2017)
 11. Kadier, A., Simayi, Y., Abdeshahian, P., Azman, N., Chandrasekhar, K. and Kalil, M., “A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production,” *Alexandria Engineering Journal*, **55**, 427–443. (2016)
 12. Lu, L. and Ren, Z., “Microbial electrolysis cells for waste biorefinery: A state of the art review,” *Bioresource Technology*, **215**, 254–264. (2016)
 13. Kundu, A., Sahu, J. N., Redzwan, G. and Hashim, M., “An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell,” *international journal of hydrogen energy*, **38**, 1745–1757. (2013)
 14. Rivera, I., Bakonyi, P. and Buitrón, G., “H₂ production in membraneless bioelectrochemical cells with optimized architecture: The effect of cathode surface area and electrode distance,” *Chemosphere*, **171**, 379–385. (2017)
 15. Kim, J. R., Premier, G. C., Hawkes, F. R., Dinsdale, R. M. and Guwy, A. J., “Development of a tubular microbial fuel cell (MFC) employing a membrane electrode assembly cathode,” *Journal of Power Sources*, **187**, 393–399. (2009)
 16. Kim, M. S. and Baek J. S., “Microbial hydrogen production: Dark anaerobic fermentation and photo-biological process” *KSBB Journal*, **20**, 393–400. (2005)
 17. Argun, H. and Kargi, F., “Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: an overview,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 7443–7459. (2011)

18. Rahman, S., Masdar, M., Rosli, M. I., Majlan, E., Husaini, T., Kamarudin, S. and Daud, W. R. W., "Overview biohydrogen technologies and application in fuel cell technology," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **66**, 137–162. (2016)
19. Sleutels, T. H. J. A., Ter Heijne, A., Buisman, C. J. N. and Hamelers, H. V. M., "Bioelectrochemical Systems: An Outlook for Practical Applications," *ChemSusChem*, **5**, 1012–1019. (2012)
20. Lee, H. S., Vermaas, W. F. and Rittmann, B. E., "Biological hydrogen production: prospects and challenges," *Trends in biotechnology*, **28**, 262–271. (2010)
21. Logan, B. E., Call, D., Cheng, S., Hamelers, H. V., Sleutels, T. H., Jeremiasse, A. W. and Rozendal, R. A., "Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter," *Environmental Science & Technology*, **42**, 8630–8640. (2008)
22. Recio-Garrido, D., Perrier, M. and Tartakovsky, B., "Modeling, optimization and control of bioelectrochemical systems," *Chemical Engineering Journal*, **289**, 180–190. (2016)
23. Rozendal, R. A., Hamelers, H. V., Euverink, G. J., Metz, S. J. and Buisman, C. J., "Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**, 1632–1640. (2006)
24. Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W. and Rabaey, K., "Microbial fuel cells: methodology and technology," *Environmental science & technology*, **40**, 5181–5192. (2006)
25. Liu, W., Niu, X., Chen, W., An, S. and Sheng, H. "Effects of applied potential on phosphine formation in synthetic wastewater treatment by Microbial Electrolysis Cell (MEC)," *Chemosphere*. (2017)
26. Call, D. and Logan, B. E., "Hydrogen production in a single chamber

- microbial electrolysis cell lacking a membrane,” *Environmental Science & Technology*, **42**, 3401–3406. (2008)
27. Logan, B. E., “*Microbial fuel cells*,” John Wiley & Sons. (2008)
28. Rozendal, R. A., Jeremiasse, A. W., Hamelers, H. V. and Buisman, C. J., “Hydrogen production with a microbial biocathode,” *Environmental Science & Technology*, **42**, 629–634. (2007)
29. Jeremiasse, A. W., Hamelers, H. V. and Buisman, C. J., “Microbial electrolysis cell with a microbial biocathode,” *Bioelectrochemistry*, **78**, 39–43. (2010)
30. Farhangi, S., Ebrahimi, S. and Niasar, M. S., “Commercial materials as cathode for hydrogen production in microbial electrolysis cell,” *Biotechnology letters*, **36**, 1987–1992. (2014)
31. Zhang, B., Wen, Z., Ci, S., Chen, J. and He, Z., “Nitrogen-doped activated carbon as a metal free catalyst for hydrogen production in microbial electrolysis cells,” *RSC Advances*, **4**, 49161–49164. (2014)
32. Hou, Y., Zhang, B., Wen, Z., Cui, S., Guo, X., He, Z. and Chen, J., “A 3D hybrid of layered MoS₂/nitrogen-doped graphene nanosheet aerogels: an effective catalyst for hydrogen evolution in microbial electrolysis cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 13795–13800. (2014)
33. Call, D. F., Merrill, M. D. and Logan, B. E., “High surface area stainless steel brushes as cathodes in microbial electrolysis cells,” *Environmental science & technology*, **43**, 2179–2183. (2009)
34. Ditzig, J., Liu, H. and Logan, B. E., “Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR),” *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 2296–2304. (2007)
35. Gil-Carrera, L., Escapa, A., Moreno, R. and Morán, A., “Reduced energy consumption during low strength domestic wastewater treatment in a semi-pilot tubular microbial electrolysis cell,” *Journal of environmental*

- management*, **122**, 1-7. (2013)
36. Cusick, R. D., Bryan, B., Parker, D. S., Merrill, M. D., Mehanna, M., Kiely, P. D., Liu, G. and Logan, B. E., "Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater," *Applied microbiology and biotechnology*, **89**, 2053-2063. (2011)
37. Munoz, L. D., Erable, B., Etcheverry, L., Riess, J., Basséguy, R. and Bergel, A., "Combining phosphate species and stainless steel cathode to enhance hydrogen evolution in microbial electrolysis cell (MEC)," *Electrochemistry Communications*, **12**, 183-186. (2010)
38. Fan, Y., Hu, H. and Liu, H., "Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms," *Environmental science & technology*, **41**, 8154-8158. (2007)
39. Jeremiasse, A. W., Hamelers, H. V., Kleijn, J. M. and Buisman, C. J., "Use of biocompatible buffers to reduce the concentration overpotential for hydrogen evolution," *Environmental science & technology*, **43**, 6882-6887. (2009)
40. Nam, J. Y. and Logan, B. E., "Enhanced hydrogen generation using a saline catholyte in a two chamber microbial electrolysis cell," *international journal of hydrogen energy*, **36**, 15105-15110. (2011)
41. Markovic, J. and Nikolic, M., "The impact of oil pollution of the marine environment," *www.jpmmnt.com*. (2014)
42. Nam, J. Y., Jwa, E., Kim, D., Park, S. C. and Jeong, N., "Selective removal of multivalent ions from seawater by bioelectrochemical system," *Desalination*, **359**, 37-40. (2015)
43. Liang, D. W., Peng, S. K., Lu, S. F., Liu, Y. Y., Lan, F. and Xiang, Y., "Enhancement of hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell through anode arrangement optimization," *Bioresour technology*, **102**, 10881-10885. (2011)
44. Lee, M. Y., Kim, K. Y., Yang, E. and Kim, I. S., "Evaluation of hydrogen

- production and internal resistance in forward osmosis membrane integrated microbial electrolysis cells,” *Bioresource technology*, **187**, 106–112. (2015)
45. Cheng, S. and Logan, B. E., “Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells,” *Bioresource technology*, **102**, 4468–4473. (2011)
46. Jeremiasse, A. W., Hamelers, H. V., Saakes, M. and Buisman, C. J., “Ni foam cathode enables high volumetric H₂ production in a microbial electrolysis cell,” *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 12716–12723. (2010)
47. Yang, N., Hafez, H. and Nakhla, G., “Impact of volatile fatty acids on microbial electrolysis cell performance,” *Bioresource technology*, **193**, 449–455. (2015)
48. Ren, N. Q., Liu, B. F., Ding, J., Guo, W. Q., Cao, G. L. and Xie, G. J., “The effect of butyrate concentration on photo-hydrogen production from acetate by *Rhodospseudomonas faecalis* RLD-53,” *international journal of hydrogen energy*, **33**, 5981–5985. (2008)
49. Xie, G. J., Liu, B. F., Ding, J., Ren, H. Y., Xing, D. F. and Ren, N. Q., “Hydrogen production by photo-fermentative bacteria immobilized on fluidized bio-carrier,” *international journal of hydrogen energy*, **36**, 13991–13996. (2011)
50. Chaganti, S.R., Pendyala, B., Lalman, J. A., Veeravalli, S. S. and Heath, D. D., “Influence of linoleic acid, pH and HRT on anaerobic microbial populations and metabolic shifts in ASBRs during dark hydrogen fermentation of lignocellulosic sugars,” *international journal of hydrogen energy*, **38**, 2212–2220. (2013)
51. Kamalaskar, L. B., Dhakephalkar, P., Meher, K. and Ranade, D., “High biohydrogen yielding *Clostridium* sp. DMHC-10 isolated from sludge of distillery waste treatment plant,” *International journal of hydrogen energy*, **35**, 10639–10644. (2010)

52. Aulenta, F., Reale, P., Canosa, A., Rossetti, S., Panero, S. and Majone, M., “Characterization of an electro-active biocathode capable of dechlorinating trichloroethene and cis-dichloroethene to ethene,” *Biosensors and Bioelectronics*, **25**, 1796–1802. (2010)
53. Manohar, A. K., Bretschger, O., Nealson, K. H. and Mansfeld, F., “The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell,” *Bioelectrochemistry*, **72**, 149–154. (2008)
54. Kyazze, G., Popov, A., Dinsdale, R., Esteves, S., Hawkes, F., Premier, G. and Guwy, A., “Influence of catholyte pH and temperature on hydrogen production from acetate using a two chamber concentric tubular microbial electrolysis cell,” *international journal of hydrogen energy*, **35**, 7716–7722. (2010)
55. Gil-Carrera, L., Escapa, A., Carracedo, B., Morán, A. and Gómez, X., “Performance of a semi-pilot tubular microbial electrolysis cell (MEC) under several hydraulic retention times and applied voltages,” *Bioresource technology*, **146**, 63–69. (2013)
56. Feng, Y., Cheng, Y., Du, Y., Teng, Q. and Li, H., “Hydrogen production from acetate in a sleeve shape microbial electrolysis cell with a mipor cathode,” *Int J Electrochem Sci*, **9**, 6993–7002. (2014)
57. Nam, J. Y., Tokash, J. C. and Logan, B. E., “Comparison of microbial electrolysis cells operated with added voltage or by setting the anode potential,” *international journal of hydrogen energy*, **36**, 10550–10556. (2011)

감사의 글

대학원 2년 동안 논문을 쓸 수 있도록 저에게 항상 새 힘을 주신 하나님께 감사 찬양 드립니다.

본 논문이 완성되기까지 부족한 제자를 격려해주시고 지도해주시는 감상규 교수님께 감사를 드립니다. 바쁘신 중에도 논문의 부족한 부분을 채워주시고자 밤이 새도록 지도해주시는 데에 깊은 감사와 존경의 마음을 표합니다. 그리고 논문심사 과정에서 깊이 있는 논문이 되도록 면밀한 검토와 가르침으로 지도와 편달해주시는 김진근 교수님께도 감사를 드립니다. 학생들을 위해 매 학기마다 열정적으로 강의를 해주신 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께도 머리 숙여 감사의 말씀을 올립니다.

가장 가까이에서 연구가 어떤 것인지 가르쳐주시고 학위 뿐만 아니라 저의 장애까지 걱정해주시는 남주연 박사님에게 깊은 감사의 인사를 드립니다. 여러모로 부족한 제가 때로는 따끔하게 충고해주시고 때로는 배려와 친절로 위로해주시는 덕분에 2년 전보다 성장할 수 있었습니다. 그리고 실험의 세세한 부분부터 전체적인 논문 방향까지 조언해주시고 같이 고민해주신 좌은진 선생님께도 깊은 감사의 인사를 드립니다. 출산휴가 중 이신데도 먼저 졸업준비 잘 되는지 연락해주시고 이것저것 여쭙어 볼 때마다 친절히 답해주신 덕분에 실험도 잘 진행이 되었습니다. 또한 제가 에기원으로 올 수 있게 도와주신 정남조 실장님과 실험할 때 안전을 잘 챙겨주신 박순철 소장님에게 감사의 말씀을 올립니다. 그리고 EIS 측정할 때 도와주신 한지형 박사님, 즐겁게 에기원에서 생활할 수 있게 해주신 모든 에기원의 박사님들과 선생님들에게 이 자리를 빌려 감사 인사 드립니다.

대학원 동기인 김종무 선생님, 서병원 선생님, 김수미 선생님, 현범석 선생님과 민정언니, 덕분에 학교를 다니는 동안 즐겁고 유익한 시간을 만들 수 있었습니다. 정태오빠를 비롯한 실험실 선배님들과 후배님들에게도 여러모로 도와주신 것에 대해 감사의 인사를 드립니다. 그리고 대학원 행정적인 부분을 도와주신 명찬오빠와 태웅오빠에게도 감사드립니다.

학부 1학년일 때부터 저를 위해 기도해준 주만, 브리스길라 목사님들과 제 논문을 위해 기도해주신 엘리사벳, 소망목자님 그리고 학사팀목자님들에게 감사드립니다. 또한 J안에서 사랑하는 소연, 에스더, 미혜언니에게도 평소에 하지 못한 고맙다는 말씀 드립니다.

마지막으로 제가 이 자리에 있기까지 물심양면으로 도와주신 부모님께 고맙고 사랑한다는 말씀 드립니다. 그리고 언니와 동생들에게 논문핑계로 내 할 일 미뤄서 미안하고 내 대신 해줘서 고맙다는 말을 전합니다.

2017년 7월

김미진 올림