



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](#)

2016년 10월  
석사학위 논문

저가형 탄화수소막을 이용한  
미생물 연료전지의 전기생산 특성

조선대학교 대학원

환경공학과

권 해 훈

# 저가형 탄화수소막을 이용한 미생물 연료전지의 전기생산 특성

Characteristics of electricity generation in  
microbial fuel cell using low cost hydrocarbon membrane

2017년 2월 25일

조선대학교 대학원

환경공학과

권 해 훈

저가형 탄화수소막을 이용한  
미생물 연료전지의 전기생산 특성

지도교수 정 경 훈

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2016년 10월

조선대학교 대학원

환경공학과

권 해 훈

## 권해훈의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	신 대 윤 (인)
위 원	조선대학교	교수	정 경 훈 (인)
위 원	조선대학교	조교수	노 성 희 (인)

2016년 11월

조선대학교 대학원

# CONTENT

제1장 서론 .....	1
제2장 이론 .....	4
2.1 미생물 연료전지 개념 .....	4
2.2 미생물 연료전지 연구동향 .....	6
제3장 실험 .....	7
3.1 저가형 탄화수소막의 제조 및 특성 평가 .....	7
3.1.1 저가형 탄화수소막의 제조 .....	7
3.1.2 저가형 탄화수소막의 특성 분석 .....	8
3.2 저가형 탄화수소막을 이용한 미생물 연료전지 공정 .....	10
3.2.1 회분식 미생물 연료전지 .....	10
3.2.2 연속식 미생물 연료전지 .....	14
3.2.3 전력밀도 산출 .....	17
제4장 결과 및 고찰 .....	18
4.1 저가형 탄화수소막의 특성 .....	18
4.1.1 막 표면 특성 .....	18
4.1.2 함수율 .....	20
4.1.3 이온교환용량 .....	22
4.2 저가형 탄화수소막을 이용한 미생물 연료전지 공정 .....	24
4.2.1 회분식 미생물 연료전지 공정에서 전기생산 특성 .....	24

4.2.2 막 오염 특성 .....	27
4.2.3 연속식 미생물 연료전지 공정에서 전기생산 특성 .....	29
4.2.4 연속식 미생물 연료전지 공정에서 폐수처리 특성 .....	31
4.2.5 생물막 형성 .....	33
제5장 결론 .....	35
제6장 참고문헌 .....	36

## List of Tables

Table 3.1. Composition of the basal and mineral salt media .....	12
Table 3.2. Composition of feeding solution .....	12
Table 3.3. Operation condition of microbial fuel cell batch reactor .....	13
Table 3.4. Operation condition of microbial fuel cell continuous reactor .....	16
Table 4.1. Performance of the microbial fuel cell for COD removal .....	31



## List of Figures

Fig. 2.1. Schematic diagram of microbial fuel cell. ....	5
Fig. 3.1. Schematic diagram of air-cathode type single-chamber microbial fuel cell. ....	11
Fig. 3.2. Schematic diagram of microbial fuel cell continuous reactor system. ....	15
Fig. 4.1. SEM images of Nafion 117 membrane and hydrocarbon membrane. ....	19
Fig. 4.2. Dimensional change and water uptake of hydrocarbon membrane and Nafion 117 membrane. ....	21
Fig. 4.3. Ion exchange capacity of hydrocarbon membrane and Nafion 117 membrane. ...	23
Fig. 4.4. Voltage generation of microbial fuel cell batch reactor system. ....	25
Fig. 4.5. Power density of microbial fuel cell batch reactor system. ....	26
Fig. 4.6. Comparison of membrane fouling of Nafion 117 membrane and hydrocarbon membrane in microbial fuel cell. ....	28
Fig. 4.7 Voltage generation of microbial fuel cell continuous reactor system. ....	30
Fig. 4.8. COD removal efficiency of microbial fuel cell continuous reactor system. ....	32
Fig. 4.9. SEM images of biofilm formation on the surface of anode in microbial fuel cell; (a, c) batch reactor system, (b, d) continuous reactor system. ....	34

## ABSTRACT

### Characteristics of electricity generation and in microbial fuel cell using low cost hydrocarbon membrane

By : Kwon Hae Hun

Advisor : Prof. Chung Gyeong-Hun, Ph.D.

Department of Environmental Engineering

Graduate School of Chosun University

Microbial fuel cell (MFC) is a new type of energy converter that converts the chemical energy in organic materials to electrical energy through microbial catalysis. The MFC can be used as a source of sustainable energy because it can produce electrical energy from organic contaminants by the treatment of wastewater or waste.

The essential components of an MFC are anode chamber, cathode chamber, and proton exchange membrane (PEM). The PEM sends H<sup>+</sup> ions generated in the anode chamber to the cathode chamber, while simultaneously increasing the energy conversion efficiency by restricting oxygen delivery.

The Nafion membrane is widely used as a PEM in fuel cells owing to its excellent oxidation resistance, and alkali resistance at high temperatures. However, the Nafion membrane is high-priced and has a low selectivity for H<sup>+</sup> ions. Thus, the development of a new cost-effective PEM that can replace the expensive Nafion membrane is required.

In this study, a low-cost hydrocarbon membrane, was prepared by the sulfonation process using poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for use as a PEM instead of the expensive Nafion membrane. The properties of this hydrocarbon membrane such as the amount of electricity generated

and the wastewater treatment characteristics were examined by applying it to the MFC process.

When the low-cost hydrocarbon membrane produced in this study was compared with the commercial Nafion 117 membrane, the hydrocarbon membrane showed better dimensional stability to changes in temperature and lower water contents compared to the commercial Nafion 117 membrane. Therefore, the hydrocarbon membrane is expected to exhibit excellent mechanical properties in the fully hydrated condition.

The electricity generated and the wastewater treatment characteristics of the low-cost hydrocarbon membrane were analyzed by applying it to a continuous MFC process as the PEM. After an adaptation period of six days in the early stage of the operation of microorganisms, a maximum voltage of 498 mV was obtained on day 7, which was maintained stably for a long period. Furthermore, the chemical oxygen demand removal efficiency increased to 75.8% after seven days of operation, and the removal efficiency remained stable for a long period. The long-term stable operation of the MFC is attributed to the accretion of microorganisms to the anode and the effective formation of microbial films.

Therefore, the low-cost hydrocarbon membrane prepared in this study exhibits great potential to replace the expensive Nafion membrane as the PEM of the MFC for long-term operation.

## 제1장 서론

산업혁명 이후 경제와 산업분야의 비약적인 발전을 이루었지만, 이에 따른 인구의 도시집중, 고도산업의 부산물, 그리고 한정된 토지로 인해 환경오염과 같은 심각한 문제점들이 야기되었다. 오늘날 세계는 3P(Population, Pollution, Poverty)의 문제를 어떻게 해결할 것인지에 대한 커다란 과제를 안고 있으며, 이러한 문제는 서로가 상호관계를 갖고 있다. 즉, 지구상의 인구가 계속 증가하게 되면 식량부족과 석유, 석탄 등의 화석연료 고갈 등의 에너지 문제와 그로 인한 환경오염 문제가 발생된다. 따라서 화석연료의 고갈 및 환경오염 문제들을 해결할 수 있는 새로운 신재생에너지 기술의 개발이 필요한 실정이다. 기존의 화석연료의 문제점을 해결할 수 있는 신재생에너지의 종류에는 여러 가지가 있는데, 그 중 대표적인 예로 태양열발전, 바이오매스발전, 풍력발전, 수소에너지, 폐기물발전, 연료전지 등이 있다. 연료전지는 저공해 고효율 에너지원으로 차세대 동력원으로 주목 받고 있다. 그 중 미생물 연료전지(Microbial fuel cells, MFC)는 미생물의 촉매작용으로 유기물 내에 존재하는 화학 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 새로운 형태의 에너지 변환장치이다. 하·폐수의 유기물을 처리하기 위해 우리나라는 대부분 생물학적 방법으로 활성슬러지 공정을 사용하고 있으나, 활성슬러지 공법은 호기성 미생물에 의한 유기물 제거 시 BOD 1 kg을 제거하기 위해 대략 1 kwh의 전기를 필요로 한다.<sup>1)</sup> 이는 전체 공정 전력소모량의 약 70%에 해당한다. 그리고 하수처리장의 폭기조에 산소를 공급해 주기 위하여 막대한 송풍기 전력비와 부산물인 잉여슬러지 처리 등의 발생에 대한 근본적인 감축 기술개발이 요구된다.

미생물 연료전지는 유기성 오염물질로부터 전기에너지 생산이 가능하므로 하·폐수 또는 폐기물을 처리하면서 지속가능한 에너지원으로도 활용이 가능하다. 이러한 미생물 연료전지의 장점을 이용하여 기존 하·폐수 처리공정에 적용한다면, 혐기성 조건인 미생물 연료전지 공정에 의하여 기존 폭기시설에 사용되는 전력비용을 줄일 수 있고, 잉여슬러지의 저감으로 슬러지 처리비용을 절감 할 수 있다.

지난 10여 년 동안 미생물 연료전지 기술은 폐수처리장에 이용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있지만, 아직까지는 낮은 효율 및 대규모 전력생산의 어려

움으로 인하여 실용화를 위한 전력밀도 향상기술에 관한 연구가 필요하다.

미생물 연료전지의 필수 구성요소는 산화 전극부(Anode chamber), 환원 전극부(Cathode chamber) 및 양성자 교환막(Proton exchange membrane, PEM)으로 구성되며, 일반적으로 산화 전극부와 환원 전극부는 양성자 교환막으로 구획되어져 있다. 양성자 교환막은 산화 전극부에서 생성된 양성자인 수소 이온( $H^+$ )을 환원 전극부로 전달하며, 동시에 산소전달을 억제하여 전하량 효율을 높이는 역할을 한다. 현재 주로 사용되고 있는 양성자 교환막은 미국의 듀폰사에서 개발된 Nafion 막으로 고온에서의 내산화성, 내알칼리성이 뛰어나, 연료전지의 전해질 막으로 가장 널리 사용되고 있다. 하지만 Nafion 막은 수소 이온( $H^+$ )에 대한 선택성이 낮고 내구성이 낮으며 고가여서 경제성이 떨어지는 문제점이 있다.<sup>2)</sup> 따라서 고가의 Nafion 막을 대체할 수 있는 저가형 양성자 교환막의 개발이 필요한 실정이다.

연료전지용 양성자 교환막은 산화 전극부에서 생성된 수소 이온( $H^+$ )을 환원 전극부로 전달하는 역할을 한다. 그러므로, 양성자 교환막은 높은 이온 전도도, 낮은 수분 흡수(Water uptake) 및 높은 화학적, 열적 안정성이 요구된다.<sup>3)</sup> 양성자 교환막은 미생물 연료전지의 성능과 경제성을 좌우하는 중요한 요소이다. 지금까지 연료전지 공정에 Nafion 계통의 불소계 막이 주로 사용되었지만 고가이기 때문에, 이를 대체할만한 저가형 양성자 교환막의 개발에 관한 연구에 관심이 집중되고 있다. 불소계 막을 대신 할 탄화수소계 막의 소재로 Poly(diallyl-bisphenol ether ether ketone)<sup>4)</sup>, Chlorosulfonated poly-ethylene<sup>5)</sup>, Vinylbenzyl chloride-co-styrene-co-hydroxyethylacrylate<sup>6)</sup>, Polyethylene/poly(4-vinyl-benzyl chloride) (PE/VBC)<sup>7)</sup>, Poly(phtha-lazinone ether ketone ketone)<sup>8)</sup>, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO), Poly(arylene ether sulfone) (PAES)<sup>9)</sup>, Poly(ether ether ketone) (PEEK) 등이 적용 가능하다. 이 중에서도 Poly(phtha-lazinone ether ketone ketone), poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)는 저가의 고분자 전해질막 소재로 알려져 있다. 탄화수소막은 산화 전극부와 환원 전극부 사이의 Crossover 현상에 대한 영향을 줄일 수 있으므로 Open-circuit voltage (OCV)가 오래 유지 된다. 그러므로 탄화수소막을 미생물 연료전지 공정에 오랜 시간 적용하더라도 Crossover 현상이 불소계막 보다 낮기 때문에 수명연장에 큰 도

된다.<sup>10)</sup>

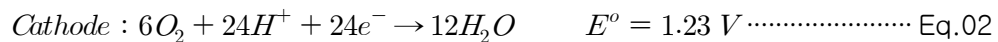
따라서 본 연구에서는 고가의 Nafion 막을 대체하기 위한 미생물 연료전지용 양성자 교환막으로서 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) 소재를 이용하여 술폰화(sulfonation) 공정을 통한 저가형 탄화수소막을 제조하여 그 특성을 분석하고, 미생물 연료전지 공정에 적용하여 전기생산 및 폐수처리 특성을 조사하였다.

## 제2장 이론

### 2.1 미생물 연료전지 개념

미생물 연료전지(Microbial fuel cells, MFC)는 유기물 내에 존재하는 화학에너지를 미생물을 촉매로 하여 전기에너지로 전환하는 시스템이다. 미생물을 이용해 생물학적으로 분해가 가능한 유기물로부터 전기발생에 대한 첫 발견은 1911년 Potter에 의한 연구로 보고 있다.<sup>11)</sup> 그 후 계속해서 연구 되어왔지만 큰 진전이 없었고, 1990년대 초기에 연료전지에 대한 관심이 계기가 되어 미생물 연료전지의 연구도 동시에 연구되어 같이 성장을 하게 되었다.<sup>12)</sup> 미생물 연료전지는 일반적으로 산화 전극부(Anode chamber)와 환원 전극부(Cathode chamber)로 구성되어 있으며 두 전극부는 양성자 교환막(Proton exchange membrane, PEM)으로 구분되어 지고, 전선을 통해 외부저항(External resistance)과 연결되어 있다(Fig. 2.1). 혐기성 조건의 산화 전극부에서는 미생물이 산화전극(Anode) 표면에 생물막을 형성하여 부착성장을 하며, 유입되는 기질을 산화 분해하여 전자( $e^-$ )와 수소 이온( $H^+$ )을 생성한다<sup>13)</sup>. 이때 생성된 전자는 외부 저항의 전위차로 인해 도선을 통해 환원 전극부로 이동하고, 수소 이온( $H^+$ )은 양성자 교환막을 통하여 환원 전극부로 이동하게 된다. 환원 전극부로 이동한 전자( $e^-$ )와 수소 이온( $H^+$ )은 산소와 같은 전자수용체와 반응하여 물을 생성하고 이러한 일련의 산화·환원과정을 통해 전기를 회수 할 수 있다.

글루코오스를 전자공여체로 이용할 경우 산화 전극부와 환원 전극부에서의 일반적인 반응은 다음의 식과 같다.



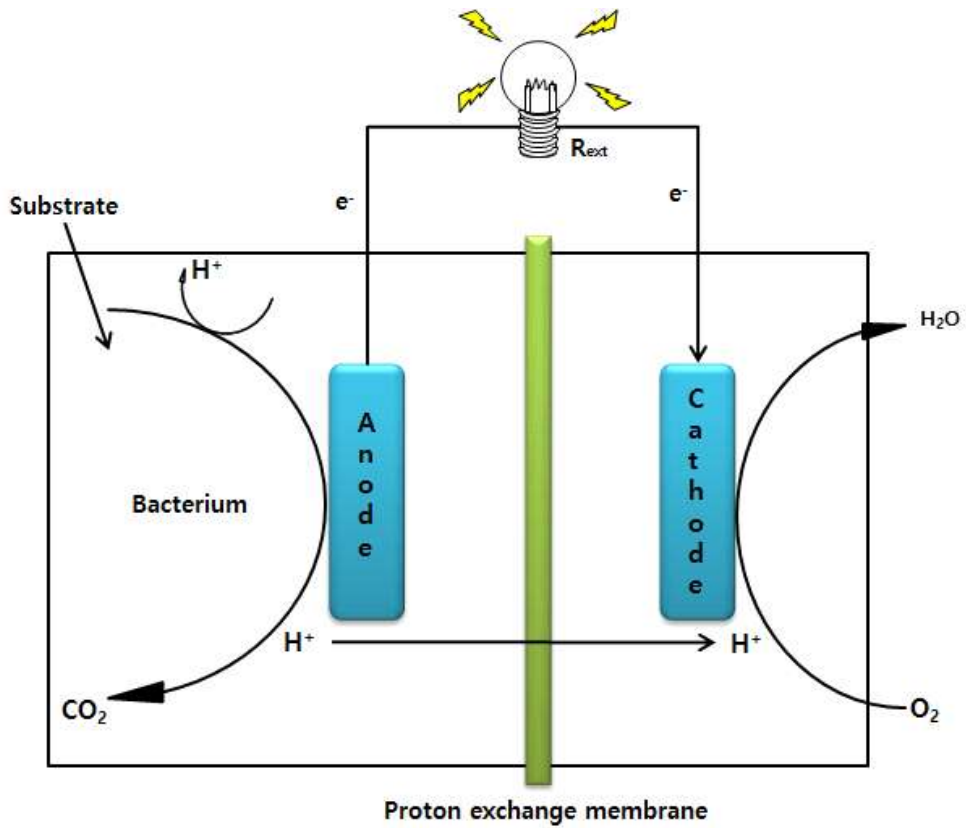


Fig. 2.1. Schematic diagram of microbial fuel cell.



## 2.2 미생물 연료전지 연구동향

지금까지 선보이지 않은 많은 기술들이 있지만 미생물 연료전지 기술은 전기생산에 관한 새로운 접근 방법이다. 미생물 연료전지 기술은 오수나 폐수 등에 포함된 유기물의 화학에너지를 미생물을 촉매로 하여 전기에너지로 변환하는 공정이다.

최근 미생물 연료전지 기술은 기존의 폐수처리 공정의 시스템들을 대체할 수 있는 새로운 기술로 실용화시키기 위하여 많은 연구가 진행 되고 있다. 미생물 연료전지의 연구 역사는 100년이 채 되지 않는 신기술로 전기발생에 대한 첫 발견은 1911년 Potter의 연구로 처음 보고되었다. Potter의 1911년 논문은 미생물의 전기발생이 주제가 아니라, 살아있는 생물의 신진대사작용의 전기화학적인 작용이라는 것이 주된 논제였다. 하지만 당시 실험은 화학적인 전자 매개체의 사용이 필수적이었기 때문에 55년 동안 실질적인 진전이 이뤄지지 않았다.<sup>14)</sup> 1999년 KIST의 김병홍 박사팀의 연구에서 금속염 환원균(metal reducing bacteria, *Shewanella putrefaciens*)을 사용하여 별도의 매개체 없이 전자를 무생물인 전극으로 전달할 수 있음을 발견하였다. 또한 전자전달 매개체의 주입 없이 미생물 연료전지에서 전기를 생산할 수 있으며, 전자전달 매개체가 전기 발생을 위한 필수적인 요소가 아님을 보고하였다.<sup>15)</sup> 이후 미생물 연료전지는 전자전달 매개체 없이도 전압 발생의 가능성이 입증되면서 주목받기 시작하였다. 그리하여 기질을 폐수 속 유기물로 사용하여 전압을 발생시키는 무 매개체 미생물 연료전지가 개발되어 실용화 가능성을 열어 주었다. 현재 미생물 연료전지는 BOD (Biochemical oxygen demand) 계측기, 독극물 계측장비로 개발되어 실용화가 되어 있는 상황이며, 폐수처리 장치로도 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히, 지난 10여 년 동안 미생물 연료전지 연구의 주요 관심사는 하·폐수에 함유된 유기물로부터 발생하는 전압을 극대화하는 것이었으며, 최근 들어 주목할 만한 연구 성과들이 보고되고 있으나, 대규모 폐수처리 시스템에 성공한 사례는 아직 없다. 미생물 연료전지의 실용화 기술은 전압 발생도 중요하지만, 규모 확대와 유지관리가 쉬운 구조이어야 하며, 유입수질 특성 변화에 대한 완충력과 처리수의 수질 문제, 시설 및 재료비의 문제를 해결하여야 한다.<sup>16)</sup> 특히 재료비의 문제를 해결하고자 하는 많은 연구가 진행 중에 있으며, 특히 비용은 적게 들고 효율을 높이는 미생물 연료전지 재료의 개발은 제작비용을 줄일 뿐만 아니라 내부저항을 감소시켜 더욱 높은 전력을 발생시킬 수 있다<sup>17)</sup>. 따라서 미생물 연료전지의 전력밀도를 향상시키기 위한 전극 소재 및 양성자 교환막의 소재 개발에 관한 연구에 관심이 집중되고 있다.<sup>18)</sup>

## 제3장 실험

### 3.1 저가형 탄화수소막의 제조 및 특성 평가

#### 3.1.1 저가형 탄화수소막의 제조

##### 가) 시약 및 재료

본 실험에 사용한 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)는 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였으며, Nafion membrane (Nafion 117)는 Dupont Co. 제품을 사용하였다. Sulfuric acid는 Junsei chemical사의 순도 95%를 사용하였으며, 기타 시약은 시약급으로 정제 없이 사용하였다.

##### 나) 저가형 탄화수소막 제조

농황산(95%) 200 mL를 플라스크에 넣고 강하게 교반시키면서 건조된 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)를 첨가하여 상온에서 24시간 동안 반응시킨 후, 500 mL 비이커에 탈이온수를 넣어 교반시키면서 황산에 용해된 PPO 용액을 조심스럽게 첨가하고 중화적정을 한 후 건조시켰다. 합성된 PPO를 유기용매에 넣고 핫플레이트를 이용하여 40~50°C 로 2~3시간동안 교반하여 모두 용해시켰다. 이 술폰화(sulfonation) PPO를 용해시킨 용액을 유리판 위에 붓고 doctor blade를 이용하여 막 두께 50~100  $\mu\text{m}$ 로 캐스팅하고 실온에서 30분 동안 방치한 후 5°C 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 Sulfonated-PPO를 이용한 저가형 탄화수소막을 제조하였다.

### 3.1.2 저가형 탄화수소막의 특성 분석

#### 가) 막 표면 분석

탄화수소막의 morphology를 관찰하기 위하여 시료를 ion sputter를 이용하여 gold coating하고 Hitachi사의 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 시료의 표면구조를 관찰하였다.

#### 나) 함수율 측정

탄화수소막의 함수율을 측정하기 위하여 일정 크기의 막 무게를 측정한 후 증류수에 24시간 동안 침지시켜 막이 충분히 부피가 늘어나면 탄화수소막 표면의 습기를 제거하고 무게를 측정한 후 식 Eq.03에 대입하여 탄화수소 막의 함수율을 측정하였다.<sup>19)</sup>

$$Water\ Uptake(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \dots\dots\dots Eq.03$$

여기서,  $W_{wet}$  : 습윤상태의 막 무게

$W_{dry}$  : 건조상태의 막 무게

### 다) 이온교환용량 측정

일정한 크기로 자른 탄화수소막을 1 N HCl 표준용액으로 수회 세척하여 증류수를 이용하여 막 표면에 남아 있는 산 용액을 제거한 후 삼각플라스크에 넣어 0.1 N NaOH 100 mL를 넣고 24시간 교반하였다. 그 후 용액의 상등액을 일정량 분취하여 100 mL 비커에 넣어 Stiring bar를 이용하여 교반시키면서 페놀프탈레인 지시약을 2~3 방울 가한 후 0.1 N HCl 용액으로 적정한 뒤 식 Eq.04에 대입하여 탄화수소막의 이온교환용량을 계산하였다.<sup>20)</sup>

$$IEC(meq/g) = \frac{N \times Y}{Weight\ of\ sample} \dots\dots\dots Eq.04$$

여기서, N : NaOH의 Normal 농도

## 3.2 저가형 탄화수소막을 이용한 미생물 연료전지 공정

### 3.2.1 회분식 미생물 연료전지

회분식 실험을 위한 미생물 연료전지 반응기는 아크릴(acrylic) 재질의 산화 전극부(Anode chamber) 유효부피 250 mL인 air-cathode type의 single-chamber MFC로 제작하였다(Fig. 3.1). 산화전극(Anode)의 재료로 Graphite felt(GF-20-10F, Nippon Carbon, 3cm X 5cm)을 사용하였고, 환원전극(Cathode)의 재료는 Pt(Pt-plated Mesh Electrode, 3cm X 5cm)를 사용하였다. 각 전극은 구리 전선을 이용하여 외부의 회로와 연결하였다. 양성자 교환막으로는 본 연구에서 제조한 저가형 탄화수소막을 사용하였으며, 비교실험을 위하여 미생물 연료전지에 주로 사용되고 있는 Nafion 117, Dupont Co. USA) 상용 막을 사용하였다. 모든 양성자 교환막은 전처리 후 사용하였으며, 전처리 과정은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%), 증류수, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 증류수 순으로 각각 80°C에 1 hr 동안 중탕하였다. 또한 산화전극의 재료인 Graphite felt도 전처리 후 사용하였으며, 전처리 과정은 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 0.5 M HNO<sub>3</sub>를 3 : 1로 하여 3일 동안 Graphite felt를 침지한 후 다시 3일 동안 증류수에 침지 시켰다. 전처리된 양성자 교환막과 Graphite felt는 사용 전까지 증류수에 보관하였다. 사용된 각각의 전극과 양성자 교환막의 유효 면적은 12 cm<sup>2</sup> 이다. 미생물 연료전지 산화 전극부의 초기 배양 영양원으로 Luria-Bertani medium (LB 배지)를 이용하여 미생물 접종을 하였다.<sup>21)</sup> 또한 미생물의 원활한 성장을 위해 basal medium 및 mineral salt medium을 제조하여 각각 1 mL, 5 mL 씩 동일하게 주입하고(Table 3.1), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>를 이용하여 pH 및 알칼리도를 조절하였다(Table 3.2). 외부저항은 1000 Ω 으로 적용하여 가열 교반기(Hot plate Stirrer)를 통해 35 ± 1°C 로 유지하였고, 220 rpm 으로 교반시키며, 회분식으로 운전하였다. 각 산화 전극부 반응조의 배지는 아르곤 가스를 이용하여 1 hr 이상 퍼지하여 탈기시킨 후 혐기성 조건으로 유지하였다.<sup>22)</sup> 미생물 연료전지의 운전시간에 따른 각 반응조의 전류발생 특성을 관찰하기 위하여 Digital multimeter를 사용하여 주기적으로 측정하였다. 회분식 실험의 운전조건은 Table 3.3와 같다.

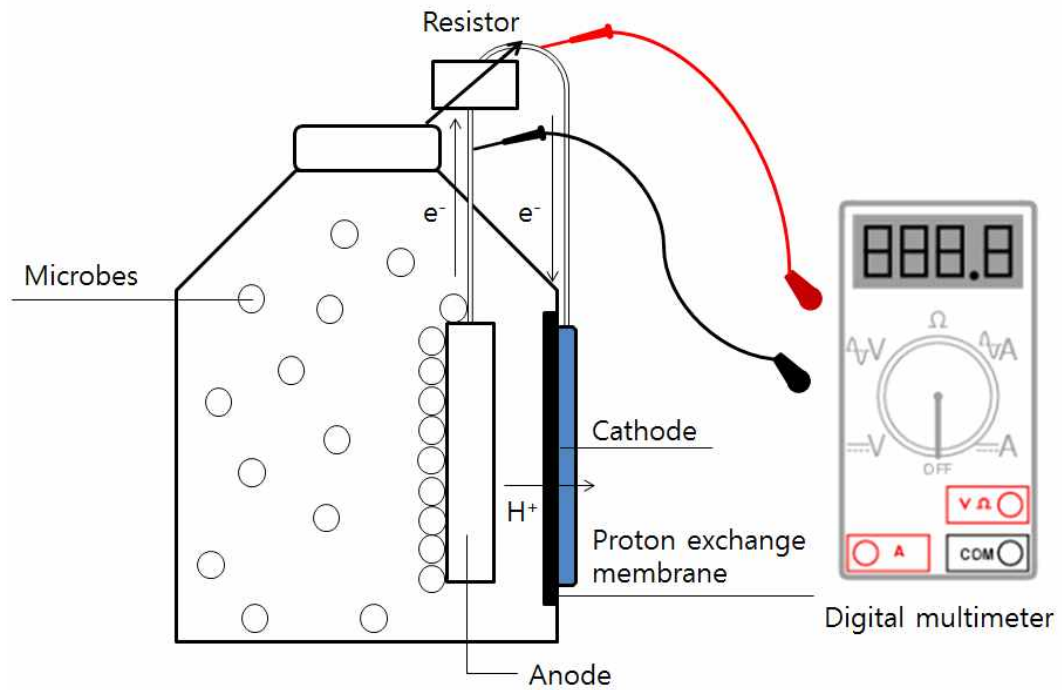


Fig. 3.1. Schematic diagram of air-cathode type single-chamber microbial fuel cell.

Table 3.1. Composition of the basal and mineral salt media

Reagent or solution	composition(g/L)
Basal medium	NaCl(40), NH <sub>4</sub> Cl(50), KCl(95), KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (5), MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(5), CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O(5)
Mineral salt medium	FeCl·4H <sub>2</sub> O(1), MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O(1), H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0.12), CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O(0.2)

Table 3.2. Composition of feeding solution

Reagent or solution	composition(g/L)
pH buffer	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (4.79), K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (3.37)
Alkalinity	NaHCO <sub>3</sub> (3.13)
Basal medium	1 mL
Mineral salt medium	5 mL

Table 3.3. Operation condition of microbial fuel cell batch reactor

Item	Condition
Temperature (°C)	35±1
pH	7
Substrate	Glucose
Concentration (mg/L)	200
Working volume (cm <sup>3</sup> )	250
Anode surface area (cm <sup>2</sup> )	30
Microbes	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 11775)



### 3.2.2 연속식 미생물 연료전지

연속식 실험을 위한 미생물 연료전지 반응기는 막-전극 접합체 구조의 PVC 재질의 평판형 구조로 제작하였으며(Fig. 3.4), 산화전극(Anode)의 재료로 Graphite felt(5cm X 5cm)을 사용하였고, 환원전극(Cathode)의 재료는 Pt-carbon(5cm X 5cm)를 사용하였다.

연속식 미생물 연료전지의 미생물 초기 배양 영양원은 회분식 실험 조건과 동일하게 Luria-Bertani medium (LB 배지)를 이용하여 미생물 접종을 하였다. 또한 미생물의 원활한 성장을 위해 basal medium 및 mineral salt medium을 제조하여 주입하고,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ 를 이용하여 pH 및 알칼리도를 조절하였다. 외부저항은 1000  $\Omega$  으로 적용하여 가열 교반기(Hot plate Stirrer)를 통해  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  로 유지하고, 220 rpm 으로 교반시키며, 연속식으로 운전하였다.

연속식 미생물 연료전지 시스템으로 유입되는 기질은 아르곤 가스를 이용하여 퍼지하여 탈기시킨 후 혐기성 조건으로 유지하였으며, 정량펌프를 이용하여 미생물 연료전지 내 기질 유입속도를 조절하여 유량 1080 mL/day로 주입하였다. 기질이 Anode를 통과하여 Anode에 미생물이 부착성장 하도록 하였으며, 수소 이온( $\text{H}^+$ )은 양성자 교환막을 통해 환원전극부로 이동한다. 미생물 연료전지의 연속 운전에 따른 전류발생 특성을 관찰하기 위하여 Digital multimeter를 사용하여 전압을 측정하였다. 연속식 실험의 운전조건은 Table 3.4와 같다.

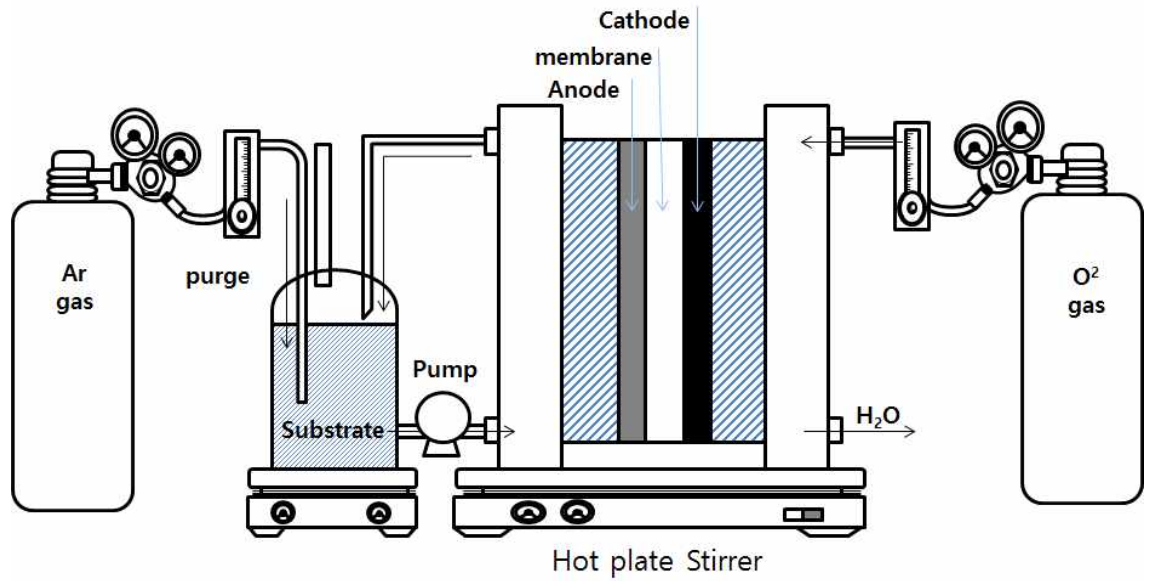


Fig. 3.2. Schematic diagram of microbial fuel cell continuous reactor system.

Table 3.4. Operation condition of microbial fuel cell continuous reactor

Item	Condition
Temperature (°C)	35±1
pH	7
Substrate	Glucose
Concentration (mg/L)	200
Flow rate (mL/day)	1080
Anode surface area (cm <sup>2</sup> )	25
Microbes	<i>Escherichia coli</i> (ATCC 11775)

### 3.2.3 전력밀도 산출

각 미생물 연료전지에 따른 전압 발생량을 분석하기 위하여 Digital multimeter (Fluke corporation everett)를 이용하여, 3시간 간격으로 지속적으로 관찰 하였다. Voltmeter를 이용하여 측정된 전압(V)과 전류(I)를 옴의법칙(Ohm's law)에 대입하여 각 반응기의 저항(R)을 산출하였다(Eq.05).<sup>23)</sup>

$$V = I \times R \dots\dots\dots \text{Eq.05}$$

여기서, V(Voltage) : 전압 (V)

I(Intensity) : 전류 (A)

R(Resistance) : 저항 (Ω)

측정된 전류와 전압은 아래의 계산식 Eq.06을 통해 전력밀도로 환산되었다.

$$PD = V \times \frac{I}{A} \dots\dots\dots \text{Eq.06}$$

여기서, PD(Power density) : 전력밀도 (mW/m<sup>2</sup>)

A(Area) : 산화전극 유효면적 (m<sup>2</sup>)

I(Intensity) : 전류 (A)

V(Voltage) : 전압 (V)

## 제4장 결과 및 고찰

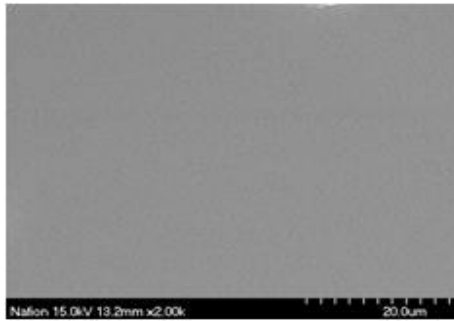
### 4.1 저가형 탄화수소막의 특성

#### 4.1.1 막 표면 특성

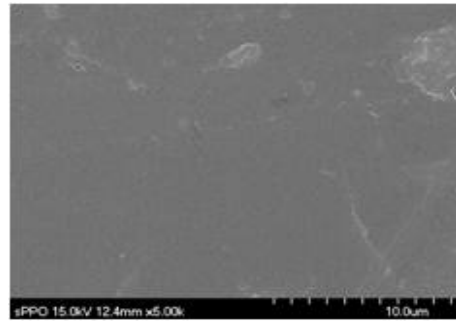
본 연구에서 제조한 탄화수소막과 상용 Nafion 117 막의 SEM 사진을 관찰하여 Fig. 4.1에 나타내었다. 샘플을 만들기 위해 50℃ 진공오븐에서 24시간 건조 후, 액체 질소에 급 냉동하고 막을 절단하였다. 이후 주사전자 현미경으로 2,000~10,000 배율로 관찰 하였다.

Fig. 4.1의 (a)와 (b)에서 보는바와 같이 Nafion 117 막의 표면과 단면은 균일한 반면에 탄화수소막의 표면과 단면에는 약간의 주름이 형성되어 불균질하게 관찰되었는데, 이것은 탄화수소막의 캐스팅(casting) 과정에서 막 내부의 건조되지 않은 용매가 천천히 건조되면서 표면에 작은 기공을 형성하고 도입된 술폰산기에 의해 친수성이 증가하였기 때문으로 사료된다.

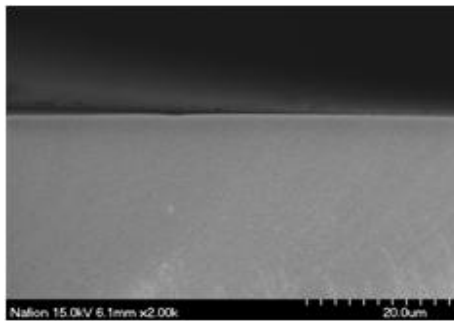
Fig. 4.1의 (c)와 (d)에서 보는바와 같이 단면의 경우 Nafion 117 막은 균일한 반면 탄화수소막은 표면이 거칠게 형성되었다. 또한 표면에서와 같이 용매가 건조되며 내부에 많은 기공을 형성하였다.



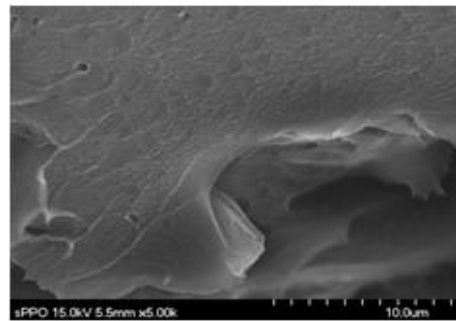
(a) Surface morphology of Nafion 117



(b) Surface morphology of hydrocarbon membrane



(c) Cross-sectional image of Nafion 117



(d) Cross-sectional image of hydrocarbon membrane

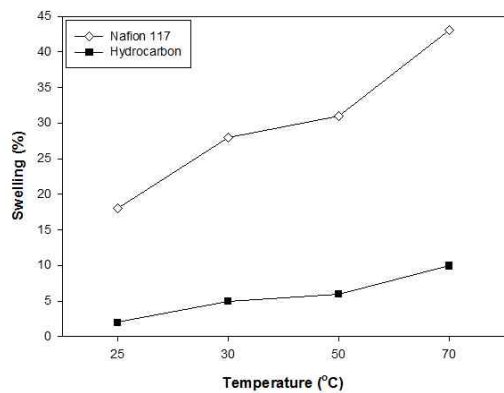
Fig. 4.1. SEM images of Nafion 117 membrane and hydrocarbon membrane.

## 4.1.2 함수율

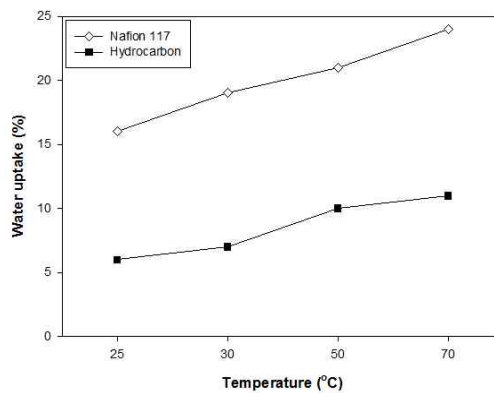
본 연구에서 제조한 탄화수소막과 상용 Nafion 117 막의 치수변화 및 함수율을 분석하여 Fig. 4.2에 나타내었다.

Fig. 4.2 (a)에서 보는바와 같이 온도변화에 따른 양성자 교환막의 치수변화는 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 탄화수소막의 치수변화는 Nafion 117 막에 비해 작게 나타났는데, 이는 불소계 막인 Nafion 보다 탄화수소계 막이 측쇄(side chain)가 짧아 흡습량이 낮기 때문에 치수변화가 작고 치수 안정성이 우수한 것으로 사료된다.

Fig. 4.2 (b)에서 보는바와 같이 온도변화에 따른 양성자 교환막의 함수율은 양성자 교환막의 치수변화와 유사한 경향을 나타내었다. 특히, 모든 온도구간에서 탄화수소막의 함수율이 Nafion 막보다 작게 나타났는데, 함수율이 낮다는 것은 수화(fully hydrated)된 상태에서 기계적 물성이 높다는 것을 의미 한다.



(a) Dimensional change



(b) Water uptake

Fig. 4.2. Dimensional change and water uptake of hydrocarbon membrane and Nafion 117 membrane.



### 4.1.3 이온교환용량

탄화수소막과 상용 Nafion 117 막의 이온교환용량은 pH meter를 이용하여 적정방법으로 측정하였다. 일정한 크기로 절단한 고분자 막을 1 M HCl 용액에 24시간 동안 침적시켜 고분자 측쇄 말단의 술폰화 작용기( $\text{SO}_3^-$ )에 수소 이온( $\text{H}^+$ )을 붙인 후 표면을 증류수로 씻고 건조시켜 건조무게를 측정하였다. 건조된 전해질 막을 1 M NaCl 용액에 24시간 침적시켜 막 표면의  $\text{H}^+$ 이온을  $\text{Na}^+$ 이온으로 치환 시키고, 이 용액을 교반시키면서 0.1 M NaOH 표준용액으로 pH meter를 이용하여 중화점에 도달할 때 까지 적정하였다. 일반적으로 탄화수소막의 이온교환용량은 술폰화제인 황산의 농도 및 술폰화 진행시간 등의 술폰화 정도에 따라 달라진다. 본 연구에서 제조한 탄화수소막과 상용 Nafion 117 막의 이온교환용량을 분석하여 Fig. 4.3에 나타내었다.

Fig. 4.3에 나타낸바와 같이 본 연구에서 제조한 탄화수소막의 이온교환용량이 Nafion 막에서 보다 우수하게 나타났는데, 이것은 본 연구에서 제조한 탄화수소막에 술폰산기의 도입이 충분히 이루어졌기 때문인 것으로 사료된다.

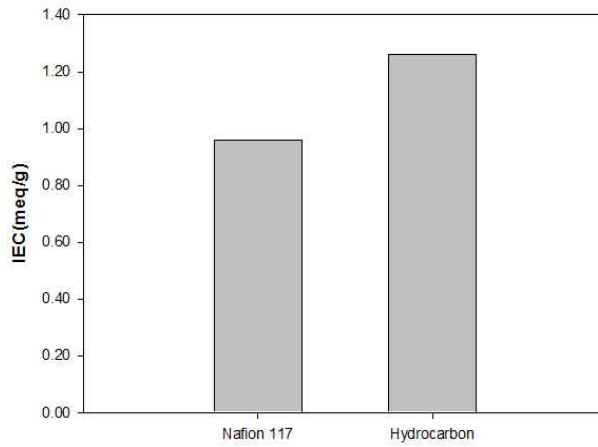


Fig. 4.3. Ion exchange capacity of hydrocarbon membrane and Nafion 117 membrane.

## 4.2 저가형 탄화수소막을 이용한 미생물 연료전지 공정

### 4.2.1 회분식 미생물 연료전지 공정에서 전기생산 특성

회분식 미생물 연료전지 반응기에 본 연구에서 제조한 탄화수소막 및 상용 Nafion 117 막을 적용하여 실험을 수행하여 전기발생 특성을 비교하였다.

미생물 연료전지의 초기 배양 영양원으로 Luria-Bertani medium(LB 배지)를 이용하여 미생물 접종을 하였고, 외부저항은 1000  $\Omega$  으로 적용하여 회분식으로 운전하였다. 각 산화 전극부 반응조의 배지는 아르곤 가스를 이용하여 1 hr 이상 퍼지하여 탈기시킨 후 혐기성 조건으로 유지하였다.

Fig. 4.4 및 Fig. 4.5에 나타낸바와 같이 회분식 미생물 연료전지에 양성자교환막으로서 탄화수소막을 적용한 경우 전압 679 mV 및 최대 전력밀도  $586 \pm 0.4 \text{ mW/m}^2$  를 나타내었으며, Nafion 117 막을 적용한 경우 전압 883 mV 및 최대 전력밀도  $600 \pm 0.5 \text{ mW/m}^2$ 를 나타내었다.

실험 결과 최대 전압은 Nafion 117 막에서 다소 높게 나타났으나, 200시간 이상의 장기 운전 시 전압 감소는 탄화수소막 및 Nafion 117 막에서 유사하게 나타났다. 미생물 연료전지 공정에서 장기 운전 시 전압 발생량이 50~200시간 동안 증가하나 그 이후로 지속적인 감소가 이루어지는 것은 양성자 교환막의 막 오염정도와 미생물의 성장에 따라 산화전위에 영향을 미친 것으로 판단된다.

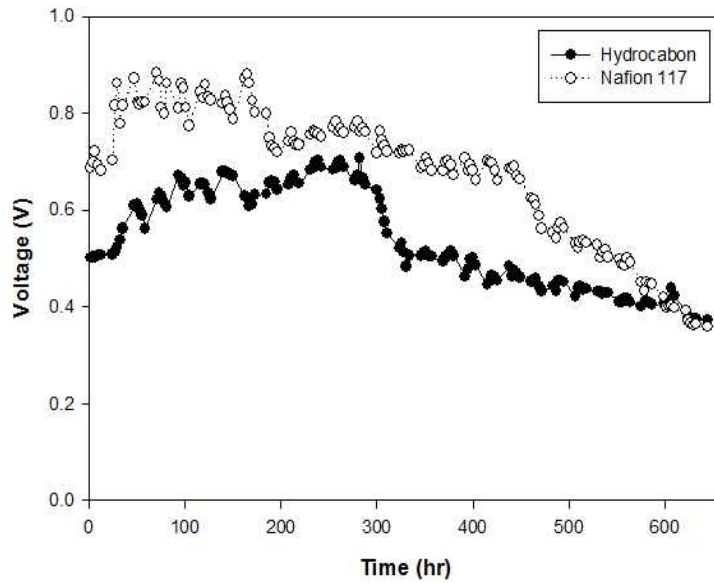


Fig. 4.4. Voltage generation of microbial fuel cell batch reactor system.

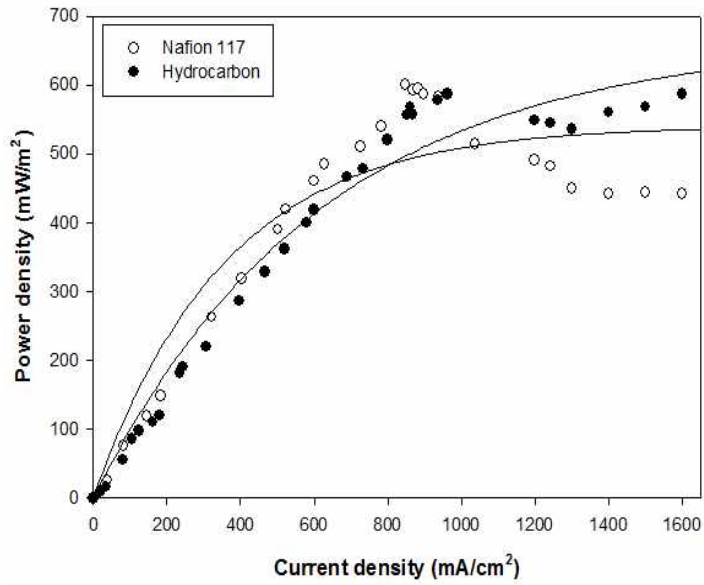
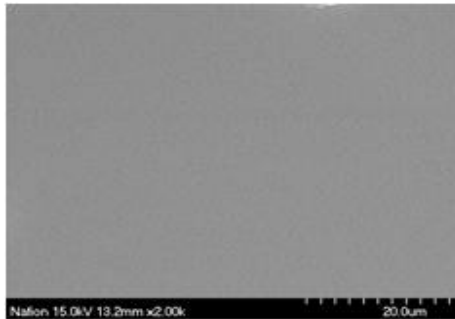


Fig. 4.5. Power density of microbial fuel cell batch reactor system.

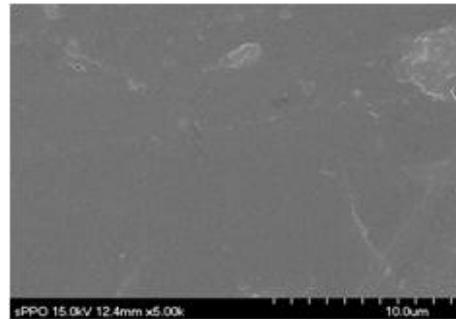
## 4.2.2 막 오염 특성

회분식 미생물 연료전지 반응기에 본 연구에서 제조한 탄화수소막 및 상용 Nafion 117 막을 적용한 실험을 수행하여 막 오염 특성을 분석하였다. 각 반응조에 장착한 탄화수소막 및 상용 Nafion 117 막의 사용 전 후의 막 표면 SEM 사진을 이용하여 막의 오염 정도를 비교하였다.

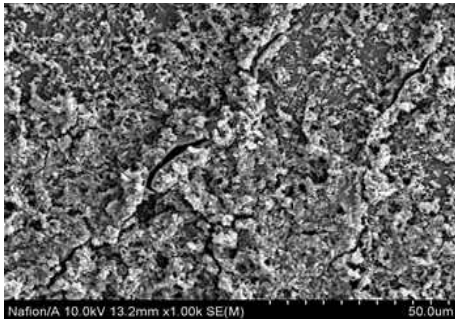
Fig. 4.6의 (a)와 (b)는 각각 Nafion 117과 탄화수소막의 사용 전 표면을 관찰한 SEM 사진이며, (c)와 (d)는 회분식 미생물 연료전지 반응기에 장착하여 운전 한 후의 Nafion 117과 탄화수소막의 표면을 관찰한 SEM 사진을 나타냈다. 관찰 결과 Fig. 4.6의 (c)와 (d)에 나타낸바와 같이 탄화수소막에서 보다 Nafion 117 막 표면에서 더 많은 이물질이 발견 되었으며, 이는 기질에 포함되어 있는 염에 의한 막 오염으로 판단 된다. 막의 오염은 미생물 연료전지 운전에 있어서 산화전위와 지속적인 전압 생산에 영향을 미친다.



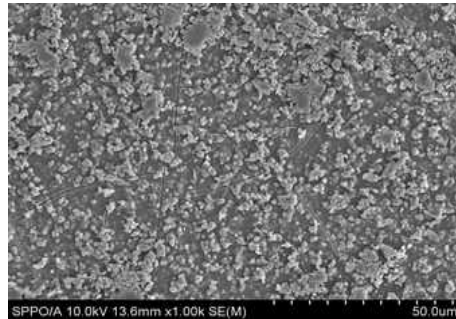
(a) New Nafion 117 membrane



(b) New hydrocarbon membrane



(c) Used Nafion 117 membrane



(d) Used hydrocarbon membrane

Fig. 4.6. Comparison of membrane fouling of Nafion 117 membrane and hydrocarbon membrane in microbial fuel cell.

### 4.2.3 연속식 미생물 연료전지 공정에서 전기생산 특성

본 연구에서 제조한 탄화수소막을 미생물 연료전지의 양성자 교환막으로서 적용한 연속식 실험을 수행하여 전기생산 특성을 조사하였다.

연속식 실험을 위한 미생물 연료전지 반응기는 막-전극 접합체의 평판형 구조로 Graphite felt(5cm X 5cm) 산화전극 및 Pt-carbon(5cm X 5cm) 환원전극을 사용하였으며, 미생물 초기 배양 영양원은 회분식 실험 조건과 동일하게 혐기성 조건에서 Luria-Bertani medium(LB 배지)를 이용하여 미생물을 접종을 하였다. 미생물 연료전지 내 기질 유입속도는 정량펌프를 이용하여 유량 1080 mL/day로 유입시켰으며, 기질이 Anode를 통과하여 Anode에 미생물이 부착성장 하도록 유도하였다.

미생물 연료전지의 양성자 교환막으로서 탄화수소막을 적용한 연속식 미생물 연료전지 시스템에서 전기생산 특성은 미생물의 운전 초기 6일 정도의 적응기간이 지난 후, 7~70일 이상의 장기 운전이 안정적으로 가능하였다. Fig. 4.7에 나타낸바와 같이 탄화수소막을 적용한 연속식 미생물 연료전지 시스템에서 운전기간 7일이 지난 후부터 최고 전압 498 mV에 도달하여 장기간 안정적으로 유지되었다.

따라서 장기 운전을 위한 미생물 연료전지 시스템의 양성자 교환막으로서 고가의 Nafion 막을 대체하여 본 연구에서 제조한 저가형 탄화수소막의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.



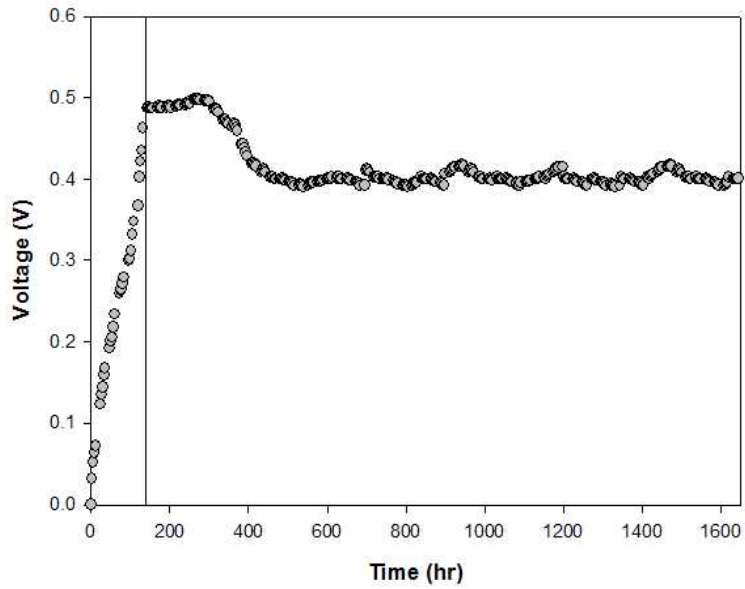


Fig. 4.7 Voltage generation of microbial fuel cell continuous reactor system.

#### 4.2.4 연속식 미생물 연료전지 공정에서 폐수처리 특성

본 연구에서 제조한 탄화수소막을 미생물 연료전지의 양성자 교환막으로서 적용한 연속식 실험을 수행하여 폐수처리 특성을 조사하였다. 연속식 미생물 연료전지 시스템에 유입되는 기질의 초기 COD 농도(230 mg/L as COD) 및 유출수의 COD 농도를 주기적으로 측정하여 유입수 및 유출수의 COD 농도 변화로부터 제거율을 분석하여 폐수처리 특성을 조사하였다. 미생물 연료전지의 효율을 증진시키고자 외부탄소원으로 Glucose를 사용하였으며, 외부저항은 1000  $\Omega$ 으로 하였다. 연속식 미생물 연료전지 시스템의 운전 초기 6일 까지는 COD 농도 변화는 214.4~95.7 mg/L 범위이었으며, COD 제거율은 8.9~58.4%로 낮게 나타났는데, 이는 미생물들이 새로운 환경에 적응하여 산화전극 표면에 부착하여 성장하는데 필요한 기간으로 생각된다. 운전 7일 후부터 COD 농도 변화는 71.1~55.7 mg/L 범위이었으며, COD 제거율은 69.1~75.8%로 상승하여 장기간 안정적인 제거 효율을 보였다. 이는 산화전극에 미생물들의 부착성장 및 생물막이 원활하게 형성되어 장기간 안정적인 운전이 가능한 것으로 보인다. Table 4.1 및 Fig. 4.8에 연속식 미생물 연료전지 시스템에서 COD 제거율에 대한 폐수처리 특성을 나타내었다.

Table 4.1. Performance of the microbial fuel cell for COD removal

Days	External resistance ( $\Omega$ )	COD		Removal efficiency (%)
		Inlet (mg/L)	Outlet (mg/L)	
0~6	1000	230.0	214.4~95.7	8.9~58.4
7~70	1000	( $\pm$ 15)	71.1~55.7	69.1~75.8

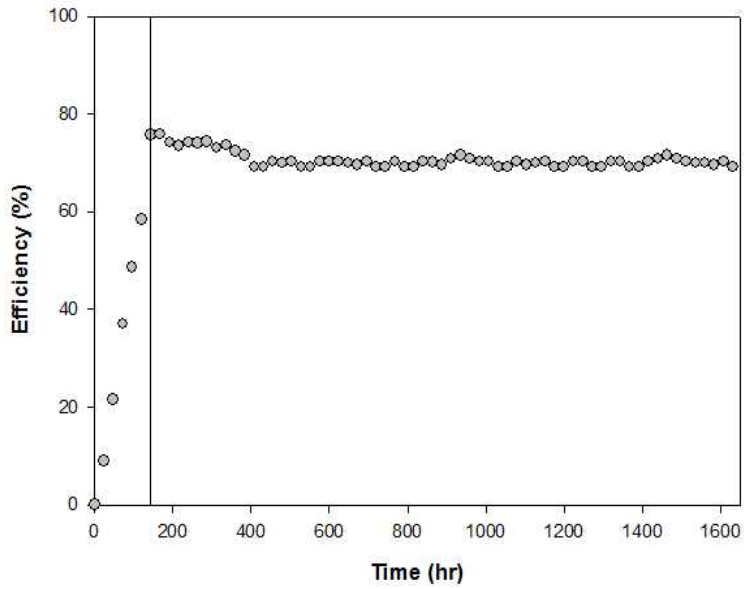


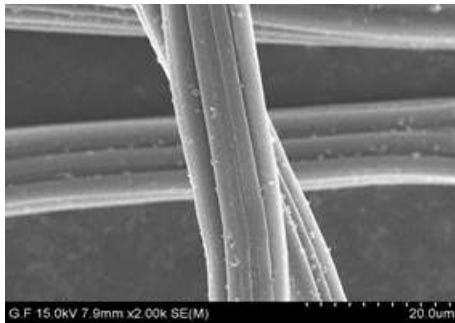
Fig. 4.8. COD removal efficiency of microbial fuel cell continuous reactor system.

#### 4.2.5 생물막 형성

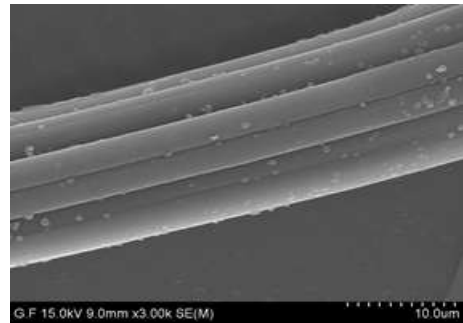
회분식 및 연속식 미생물 연료전지 공정의 실험을 수행한 후 각각의 반응조에 산화전극(Anode)으로 사용한 Graphite felt anode에 형성된 생물막(Biofilm)을 SEM 사진을 이용하여 관찰하였다. SEM 분석샘플을 제조하기 위하여 2.5% Glutaraldehyde ( $\text{HCO}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ )에 4°C에서 하루 동안 침지시켜 고정시킨 후 동결시켜 동결건조기(Centrifugal vacuum concentrator, Hanil)를 이용하여 약 2일 동안 동결건조 하였다.

Fig. 4.9의 (a)와 (b)는 사용 전 Graphite felt의 표면을 관찰한 SEM 사진이며, Fig. 4.9의 (c)와 (d)는 각각 회분식 미생물 연료전지 반응조와 연속식 미생물 연료전지 반응조에서 운전한 후의 Graphite felt anode의 표면을 관찰한 SEM 사진을 나타냈다.

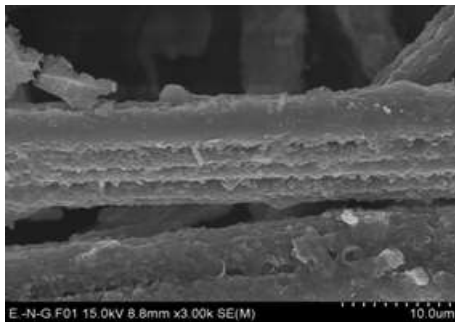
관찰 결과 Fig. 4.9의 (c)와 (d)에 나타낸바와 같이 회분식 공정에서 보다 연속식 공정에서 사용한 Graphite felt anode 표면에 더 많은 생물막이 형성되었음을 알 수 있었다. 이는 장기간 운전을 통한 연속식 미생물 연료전지 공정에서 미생물들이 적응하여 Graphite felt anode 표면에 부착하여 성장하는데 충분한 시간이 주어졌기 때문이며, 생물막의 형성은 안정적인 전기생산 및 폐수처리 특성에 영향을 미쳐 효율을 향상시킬 것으로 생각된다.



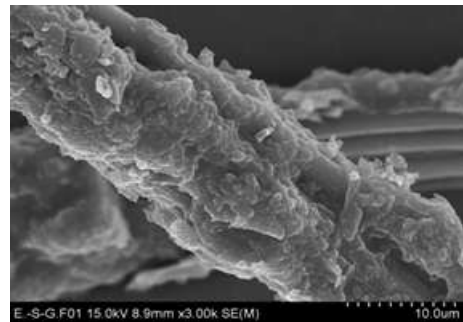
(a) New graphite felt



(b) New graphite felt



(c) Used graphite felt anode



(d) Used graphite felt anode

Fig. 4.9. SEM images of biofilm formation on the surface of anode in microbial fuel cell; (a, c) batch reactor system, (b, d) continuous reactor system.

## 제5장 결론

1. 저가형 탄화수소막과 상용 Nafion 117 막의 치수변화 및 함수율을 분석한 결과, 탄화수소막이 Nafion 117 막에 비해 온도 변화에 따른 치수변화가 작고 치수 안정성이 우수한 것으로 나타났다. 또한 온도 변화에 따른 탄화수소막의 함수율이 Nafion 막보다 작게 나타났으며, 이는 수화(fully hydrated)된 상태에서 기계적 물성이 높을 것으로 기대된다.

2. 저가형 탄화수소막과 상용 Nafion 117 막의 이온교환용량을 적정법에 의해 분석한 결과, 탄화수소막의 이온교환용량이 Nafion 막에서 보다 우수하게 나타났는데, 이는 본 연구에서 제조한 탄화수소막에 술폰산기의 도입이 충분히 이루어졌기 때문으로 사료된다.

3. 회분식 미생물 연료전지 공정에 양성자 교환막으로서 저가형 탄화수소막 및 상용 Nafion 117 막을 적용하여 전기발생 특성을 비교한 결과, 최대 전압은 Nafion 117 막이 다소 높게 나타났으나, 장기간 전압 감소는 탄화수소막 및 Nafion 117 막에서 유사하게 나타났다.

4. 연속식 미생물 연료전지 공정에 양성자 교환막으로서 본 연구에서 제조한 저가형 탄화수소막을 적용하여 전기발생 특성 및 COD 제거율을 분석한 결과, 최고 전압 498 mV 및 COD 제거율 75.8%를 나타내었으며, 장기간 안정적인 운전이 가능하였다.

이는 저가형 탄화수소막을 통하여 원활한 양성자 교환이 이루어졌으며, 산화전극 표면에 미생물들이 부착 성장하여 생물막이 형성되어 장기간 안정적인 운전이 가능한 것으로 사료된다.

## 제6장 참고문헌

- 1) 황서진, 고효율/저비용의 PBR(Photo-Bioreactor)을 이용한 미세조류 하수폐수고도처리 시스템 개발/최적화, 2014
- 2) 채규정, 탄화수소계 물질을 포함하는 강화 양이온 교환막을 이용한 미생물 전기분해 전지, 2010
- 3) Kim, B. H., Ikeda, T., Park, H. S., Kim, H. J., Hyun, M. S., Kano, K., Takagi, K. and Tatsumi H., Electrochemical activity of an Fe(III)-reducing bacterium, *shewanella putrefaciens* IR-1, in the presence of alternative electron accrptors, Biotechnol. Techniques, 13(7), 475-478, 1999
- 4) Zhang, H., Zhang, H., Li, X., Mai, Z., Wei, W. and Li, Y., Cross link able sulfonated poly(diallyl-bisphenol ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery application, J. Power Sources, 217, 309-315, 2012
- 5) Hwang, G. J. and Ohya, H., Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery, J. Membr. Sci., 120, 55-667, 1996
- 6) Park, S. G., Kwak, N. S., Hwang, C. W., Park, H. M. and Hwang, T. S., Synthesis and characteristics of aminated vinyl benzyl chloride-co-styrene-cohydroxy ethyl acrylate anion-exchange membrane for redox flow battery applications, J. Membr. Sci., 423-424, 429-437, 2012
- 7) Seo, S. J., Kim, B. C., Sung, K. W., Shim, J. M., Jeon, J. D., Shin, K. H., Shin, S. H., Yun, S. H., Lee, J. Y., Moon, S. H., Electrochemical properties of pore-filled anion exchange membranes and their ionic transport phenomena for vanadium redox flow battery applications, J. Membr. Sci., 325, 553-58, 2008
- 8) Zhang, B., Zhang, S., Xing, D., Han, R., Yin, C. and Jian, X., Quaternized poly(phthalazinone ether ketone) anion exchange membrane with low permeability of vanadium ions for vanadium redox flow battery application, J. Power Sources, 217, 296-302, 2012
- 9) So, S. Y., Yoon, Y. J., Kim, T. H., Yoon, K. S. and Hong, Y. T., Sulfonated poly(arylene ether sulfone)/functionalized silicate hybrid proton conductors for high-temperature proton exchange membrane fuel cells, J. Membr. Sci., 381,

204-210, 2011

- 10) 정재현, 탄화수소 막을 이용한 직접 개미산 연료전지 및 바나듐 레독스 흐름 전지 특성 연구, 석사학위논문, 순천대학교, 2014
- 11) 최무진, 혐기성 멤브레인 필터 미생물연료전지를 이용한 하수처리에 관한 연구, 석사학위논문, 우송대학교, 2014
- 12) 박인호, 자기조립 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Carbon 나노복합체 다층구조 전극 형성에 의한 미생물연료전지 성능 향상 연구, 석사학위논문, 전북대학교, 2014
- 13) 임지영, 미생물연료전지 분리막으로서 세라믹막의 적용가능성에 관한 연구, 석사학위논문, 인천대학교, 2015
- 14) Poggi-Varaldo, H. M., Batch operation of a microbial fuel cell equipped with alternative proton exchange membrane, international journal of hydrogen energy, 30, 1-9, 2015
- 15) Logan, Bruce E., Poly(vinyl alcohol) separators improve the coulombic efficiency of activated carbon cathodes in microbial fuel cells, Electrochemistry Communications, 34, 150-152, 2013
- 16) 문정미, 미생물연료전지 실용화를 위한 저비용 분리막 소재 및 전극 간격에 따른 영향 평가, 석사학위논문, 경희대학교, 2014
- 17) 장재경, Single-cathode와 dual-cathode로 구성된 미생물연료전지에서 전류발생 향상을 위한 전자수용체로서의 Nitrate와 Ferric ion의 이용, Korean J. Microbiol. Biotechnol, 40, 414 - 418, 2012
- 18) 노성희, 미생물연료전지를 이용한 유기공 폐수로부터 전기생산, Appl. Chem. Eng., 23, 297-301, 2012
- 19) 김선일, 미생물연료전지를 이용한 폐수처리 및 전기생산 특성, Appl. Chem., 12, 201-204, 2008
- 20) 이성욱, 미생물연료전지를 이용한 전기생산 및 폐수 처리 특성, 석사학위논문, 조선대학교, 2010
- 21) 유규선, 미생물연료전지의 재료 : 전극 및 분리막, 집전체, Special Feature, 693-704, 2009
- 22) Potter, M. C., Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds, Proc. Roy. Soc. London Ser, B84, 260-276, 1911
- 23) Allen, R. M. and Bennetto, H. P., Microbial fuel cells: electricity production from carbohydeates, Appl. Biochem. Biotechnol, 39(2), 27-40, 199