



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.

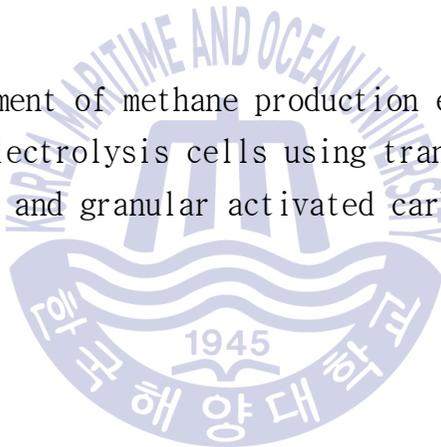
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

전이금속 나노입자-활성탄 복합체를  
이용한 미생물 전해전지의 메탄 생산효율  
향상

Improvement of methane production efficiency of  
microbial electrolysis cells using transition metal  
nanoparticles and granular activated carbon composites



指導教授 蔡奎正

2018年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科

金耿綠

본 논문을 김경록의 공학석사 학위논문으로 인준함



위원장 : 송영채 인

위원 : 장재수 인

위원 : 채규정 인

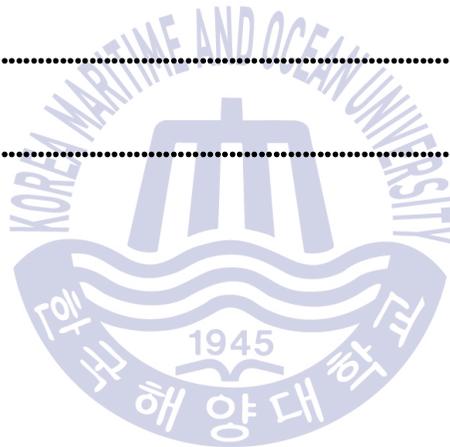
2018 년 1 월 17 일

한국해양대학교 대학원

# 목 차

<b>List of Tables</b> .....	<b>iii</b>
<b>List of Figures</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
제 1 장 서론 .....	1
제 2 장 문헌연구 .....	4
2.1 미생물전해전지 .....	4
2.1.1 혐기성 소화의 기본원리 .....	4
2.1.2 미생물전해전지의 기본원리 .....	7
2.2 Direct interspecies electron transfer .....	9
2.2.1 Direct interspecies electron transfer의 기본원리 .....	9
2.2.2 Direct interspecies electron transfer에 관여하는 미생물 .....	11
2.2.3 Direct interspecies electron transfer의 최근 연구동향 .....	14
2.3 Ni/Np-GAC 복합체 .....	16
2.3.1 Microwave irradiation .....	16
2.3.2 Solution plasma .....	17
제 3 장 실험 재료 및 방법 .....	20
3.1 실험 장치 .....	20
3.1.1 미생물전해전지 구성 .....	20
3.1.2 Ni/Np-GAC 복합체 제작 .....	22
3.2 운전조건 .....	24
3.3 분석과 계산 .....	26

3.3.1 미생물전해전지의 메탄가스 생산량 .....	26
3.3.2 복합체 증착효율 평가 .....	27
<b>제 4 장 실험 결과 및 고찰 .....</b>	<b>28</b>
4.1 Ni/Np-GAC 복합체의 특성평가 .....	28
4.1.1 Ni/Np-GAC 복합체의 표면특성 및 니켈 부착량 계산 .....	28
4.2 미생물전해전지의 성능평가 .....	31
4.2.1 미생물전해전지의 메탄가스 생산량 평가 .....	31
4.2.2 미생물전해전지에서 발생하는 메탄의 기원 .....	34
<b>제 5 장 결론 .....</b>	<b>38</b>
감사의글 .....	40
참고문헌 .....	41



## List of Tables

Table 2.1 Substrates and methanogenic bacteria, electron donating microorganisms, and electron conduit .....	13
Table 3.1 Characteristics of feed and seed sludge .....	24
Table 3.2 Composition of nutrient mineral base solution .....	25
Table 4.1 Calculated deposition of Ni-NP/GAC composite (Solution plasma)	29



## List of Figures

Fig. 2.1. Anaerobic conversion of organic matter to biogas. ....	6
Fig. 2.2 A conceptual diagram of single chamber methane-producing MEC. 8	
Fig. 2.3 Mechanisms of direct interspecies electron transfer (a) via conductive pili with C-type cytochrome, (b) via non biological conductive materials (e.g. GAC), and (c) via iron nanoparticle. ....	10
Fig. 2.4 Two ways of methane generation between <i>Geobacter metallireducen</i> and <i>Methanosaeta harundinacea</i> . ....	12
Fig. 2.5 Schematic draw of solution plasma process. ....	18
Fig. 2.6 A model of solution plasma. ....	19
Fig. 3.1 Configuration diagram of a lab scale MEC and external device. ...	21
Fig. 3.2 Schematic illustrations of the synthesis of the Ni-NPs/GAC composite: (a) microwave irradiation and (b) solution plasma. ....	23
Fig. 4.1 SEM images of bare GAC, Ni-NP/GAC composite prepared by the microwave irradiation method, and Ni-NP/GAC composite prepared by the solution plasma process. EDX spectra of bare GAC, Ni-NP/GAC composite prepared by microwave irradiation, and Ni-NP/GAC composite prepared by the solution plasma process. ....	30
Fig. 4.2 Comparison of CH <sub>4</sub> gas production between GACs. ....	32
Fig. 4.3 Comparison gas composition percentage of biogas between MEC supplemented with GAC and Ni-NP/GAC. ....	33
Fig. 4.4 Comparison of CH <sub>4</sub> production from electrode reactions and non-electrode reactions in the MEC supplemented with Ni-NP/GAC composite. ....	35
Fig. 4.5 Comparison of CH <sub>4</sub> production from electrode reactions and non-electrode reactions in the MEC supplemented with GAC and Ni-NP/GAC. ....	37

# Improvement of methane production efficiency of microbial electrolysis cells using transition metal nanoparticles and granular activated carbon composites

Kim Kyeongrok

Department of Civil and Environmental Engineering  
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

## Abstract

Electromethanogenesis is a form of electrobiofuel production through a microbial electrolysis cell (MEC) where methane ( $\text{CH}_4$ ) is directly produced from an electrical current and carbondioxide ( $\text{CO}_2$ ) using a cathode. With the aim of maximizing methanogenesis in an MEC, this study utilized granular activated carbon (GAC) and a transition metal catalyst to fabricate nickel (Ni) nanoparticle (NP) loaded GAC (Ni-NP/GAC) composites and incorporated these into MECs. In this set-up, GAC acted as the main electrical conduit for direct interspecies electron transfer (DIET) between exoelectrogens and methanogenic electrotrophs, and the Ni NPs served as a catalyst to further improve microbe-to-GAC electron transfer. The

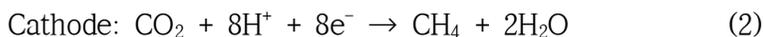
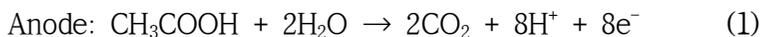
Ni-NP/GAC-composites were prepared using two different methods (microwave irradiation and solution plasma ionization). The Ni NPs were determined to be well doped on the GAC surface according to a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy analysis. Adding GAC into MECs improved CH<sub>4</sub> production. The Ni-NP/GAC composites prepared by solution plasma ionization showed the highest CH<sub>4</sub> production (20.7mL), followed by the Ni-NP/GAC composite prepared by microwave irradiation (19.6mL), bare GAC (15.6mL), and GAC-free control (9.6mL). In the methanogenic MECs, 40.6% of CH<sub>4</sub> was produced from an electrode reaction (i.e., reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>), and the remaining 59.4% was generated by nonelectrode reactions.

**KEY WORDS:** Microbial electrolysis cell 미생물전해전지; Solution plasma 솔루션 플라즈마; Direct interspecies electron transfer 중간전자직접전달; Electromethanogenesis 전기적메탄생산; Metal nanoparticle-activated carbon composite 금속 나노입자-활성탄 복합체

## 제 1 장 서론

미생물전해전지(Microbial electrolysis cell, MEC)는 다양한 유기물을 넓은 범위의 가치 있는 화합물, 예를 들면 수소(H<sub>2</sub>) 메탄(CH<sub>4</sub>), 아세트이트, 부탄올 등으로 전환하여 이용할 수 있게 해주는 매력적인 기술이다(Nevin, 2010; Lovely, 2013; Hasany, 2016; Logan, 2012; Chae, 2008). 위 화합물들은 전기화학적 반응을 수반한 생촉매에 의해 생성된다. 미생물전해전지의 사용으로 하폐수를 포함한 다양한 유기물로부터 유용한 물질을 얻는 방법은 여러 방면으로 연구되고 있고, 그 전망도 밝다. 이 방법은 적은 전기에너지를 사용하여 하폐수의 처리와 자원의 복원이라는 일거양득의 잠재적 장점이 있다. 해당 반응과정에서, 전기화학적 활성 박테리아가 산화전극 측에서 유기물을 분해하여 수소이온(H<sup>+</sup>)과 전자, 그리고 부산물로 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 내어놓는다. 이렇게 생성된 수소이온과 전자는 환원전극 측에서 외부전원을 공급받아 수소나 기타 가치있는 화합물로 합성된다(Kadier, 2014, 2016; Chae, 2014; Rader, 2013).

Electromethanogenesis는 미생물전해전지를 이용해 전기생물학적 연료를 얻는 형태이다. 환원전극에서 전기와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)가 반응하면 메탄이 생성된다(Rabaey, 2010; Villano, 2010). 일반적인 반쪽반응식은 (1), (2)와 같으며 아세트이트를 기질로 사용한 예시이다.



표준 기온, 기압 상태에서 electromethanogenic 반응은 이론적으로 -0.224 V (vs. NHE)의 전위차와 pH 7의 조건을 필요로 한다. 그러나 Cheng et al.에 따르면, 전위차가 -0.5 V (vs. NHE)보다 더 음으로 커질 경우, 환원전극에서 메탄이 생성되는 것을 확인하였다(Cheng et al. 2009).

일반적으로 메탄생성 미생물전해전지의 경우 낮은 온도에서도 높은 메탄함량과 생산량을 보여주지만, 실제 현장에서 사용되기 위해서는 많은 기술의 발전

이 필요하다. 전극에 부착된 exoelectrogens는 메탄생산에 중요한 역할을 하지만, 메탄생산균 및 아직 알려지지 않은 박테리아 등이 포함된 부유미생물들이 exoelectrogens와 공생하며 종간전자직접전달(Direct interspecies electron transfer, DIET)를 통해 성장을 촉진시킬 수 있다. DIET는 전자공여미생물이 내놓은 전자가 생물전기적 방법(Rotaru, 2014; Summers, 2010; Shrestha, 2013; Zhao, 2016, 2017) 혹은 전도성 매개체를 통해 전자수용미생물에게 전달되는 동반성장전략이다(Liu, 2012; Kato, 2012; Lee, 2016;). 최근 연구에 따르면, 전도성이 좋은 탄소 소재(e.g. Granular activated carbon GAC, 바이오차 등)과 magnetite 등이 혐기성 대사의 속도를 증가시켜 DIET반응과 혐기성 소화과정을 촉진시키는 것으로 나타났다(Chen et al. 2014). 이 연구는 DIET가 생물 전기 화학 시스템의 메탄 생성에 중요한 기작이며 GAC와 같은 전도성 물질을 통한 DIET가 혐기성 CH<sub>4</sub> 생성의 속도와 안정성을 향상 시킨다는 것을 보여 주었다 (Yang et al. 2017).

Liu et al.(2012) 논문에서 GAC의 첨가는 *Geobacter metallireducens* (exoelectrogen)와 *Methanosarcina barkeri* (exoelectrotroph)의 공동 배양에서 두 종 사이의 세포 대 세포 전자 교환을 위한 통로로 작용하여 methanogenesis에서 DIET를 촉진한다는 것을 입증했다. 유사하게, Lee et al.(2016) 논문에서도 혐기성 반응기에 GAC를 보충해주면 exoelectrogenic 박테리아(*Geobacter sp.*)와 수소기반의 메탄생성균(*Methanospirillum* and *Methanolinea spp.*) 사이의 DIET를 촉진한다고 보고했다. 그들의 연구에서, CH<sub>4</sub> 생산은 체적비로 1 % GAC의 첨가로 1.8 배 증가했다.

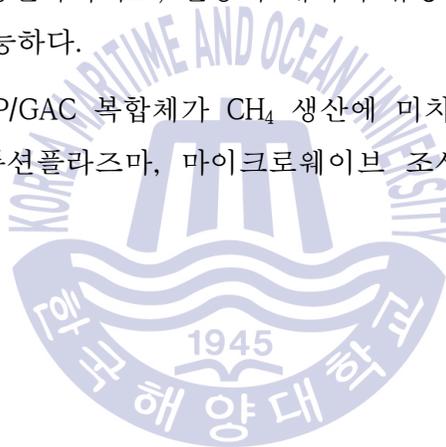
Electromethanogenesis에 대한 이전의 연구는 주로 biochar 및 GAC와 같은 가공되지 않은 전도성 물질을 사용하여 다른 혐기 세균에 의한 전자 교환을 향상시키는 DIET의 역할에 초점을 두었다. GAC (3000 ± 327 μS / cm)의 전도도는 biochar보다 훨씬 높지만 금속보다 전도성이 낮다.

귀금속은 그 고유한 전기적 특성에 기초한 고효율 전자 통로 및 전자 메탄 생성 반응을 위한 촉매로서 사용될 수 있다. 특히, Ni는 Pt와 같은 다른 귀금속

촉매보다 높은 전기 촉매 능력을 나타내며 알칼리 조건에서 안정하다(Kadier et al. 2015).

GAC는 넓은 표면적을 가지고 있어서 표면에 부착 할 수 있는 미생물의 양을 증가시키지만, 전기 전도도가 상대적으로 낮아 미생물전해전지에 직접적으로 사용하기에는 경쟁력이 부족하다. 그러므로, GAC의 낮은 전도도 문제해결과 전반적인 미생물전해전지의 메탄생산량 증가를 위해서, 니켈 나노입자를 GAC에 부착하여 니켈 활성탄 복합체 (Ni-NP/GAC)를 만들어 미생물의 부착성장을 유도하는 매개로 활용하는 동시에 GAC 표면에 부착된 니켈입자들이 촉매역할 및 전기전도도 상향으로 앞에 제시한 문제점들을 해결할 수 있을 것으로 예상된다. 활성탄 입자들은 생친화적이고, 반응기 내에서 유동적으로 움직이므로 전극과 잦은 접촉 또한 가능하다.

본 논문에서는 Ni-NP/GAC 복합체가  $\text{CH}_4$  생산에 미치는 효과와 금속나노촉매 부착방법(저온 솔루션플라즈마, 마이크로웨이브 조사)에 따른 성능 차이를 확인해보려 한다.



## 제 2 장 문헌연구

### 2.1 미생물 전해전지

#### 2.1.1 혐기성소화의 기본원리

혐기성 소화는 외부전자 수용체가 없는 상태에서 유기물을 메탄으로 전환시키는 공정으로, 다양한 혐기소화 미생물에 의해 유기물을 가수분해(hydrolysis), 산생성(acidogenesis), 아세트산 생성(acetogenesis), 메탄생성(Methanogenesis)의 단계적 분해를 통해 최종적으로 메탄, 이산화탄소, 물 등으로 변환시켜 유기물을 안정화 시키는 일련의 과정을 의미한다.

혐기성소화에 관여하는 미생물은 Bacteria와 Archaea로 분류되며, 각각의 대사작용에 관여하는 미생물 그룹은 크게 가수분해 미생물(hydrolytic fermentative bacteria), 아세트산생성 미생물(proton-reducing acetogenic bacteria), 산생성 미생물(acidogenes), 메탄생성 미생물(methanogens)이 포함된다.

혐기성 소화에서 유기물 분해과정은 입자성 유기물질과 고분자 유기물(탄수화물, 단백질, 지방)이 가수분해 과정을 거쳐 유기 단량체(organic monomers)로 분해되며, 이러한 유기 단량체는 아미노산, 당류, 알코올, 지방산 등으로 분해되어 산생성 미생물(acetogenesis)에 의해 휘발성 유기산과 같은 중간 생성물로 전환된다. 중간 생성물은 다시 아세트산 생성 미생물(acetogenesis)에 의해 아세트산이나 수소, 이산화탄소로 전환되게 되며, 최종적으로 메탄생성 미생물에 의해 아세트산이 메탄과 이산화탄소로 전환하게 된다. 특히, 메탄생성 단계에서는 아세트산 이용성 메탄생성 미생물(aceticlastic methanogens)이 아세트산을 기질로 이용하여 메탄을 생성하는 단계와 수소 이용성 메탄생성 미생물(hydrogenotrophic methanogens) 수소를 기질로 이용하여 메탄을 생성하는 단계로 크게 구분된다. 일반적으로 메탄생성 단계의 70%가 아세트산으로부터 메탄

이 생성되며, 나머지 30%가 수소로부터 메탄이 생성된다. 분해 과정은 그림 2.1과 같다(Demirel. et. al. 2008).

혐기성소화의 장점은 다음과 같다.

1. 유기물 부하가 높은 폐수를 처리할 수 있음.
2. 호기성처리에 비해 슬러지를 적게 발생시킴.
3. 호기성 소화에 비해 영양염류등을 적게 필요로 하며 독성에 덜 민감함.
4. 폭기 미실시로 운영유지비가 적게 들어간다.
5. 최종 부산물로 메탄 가스 등 유용한 물질을 얻을 수 있음.



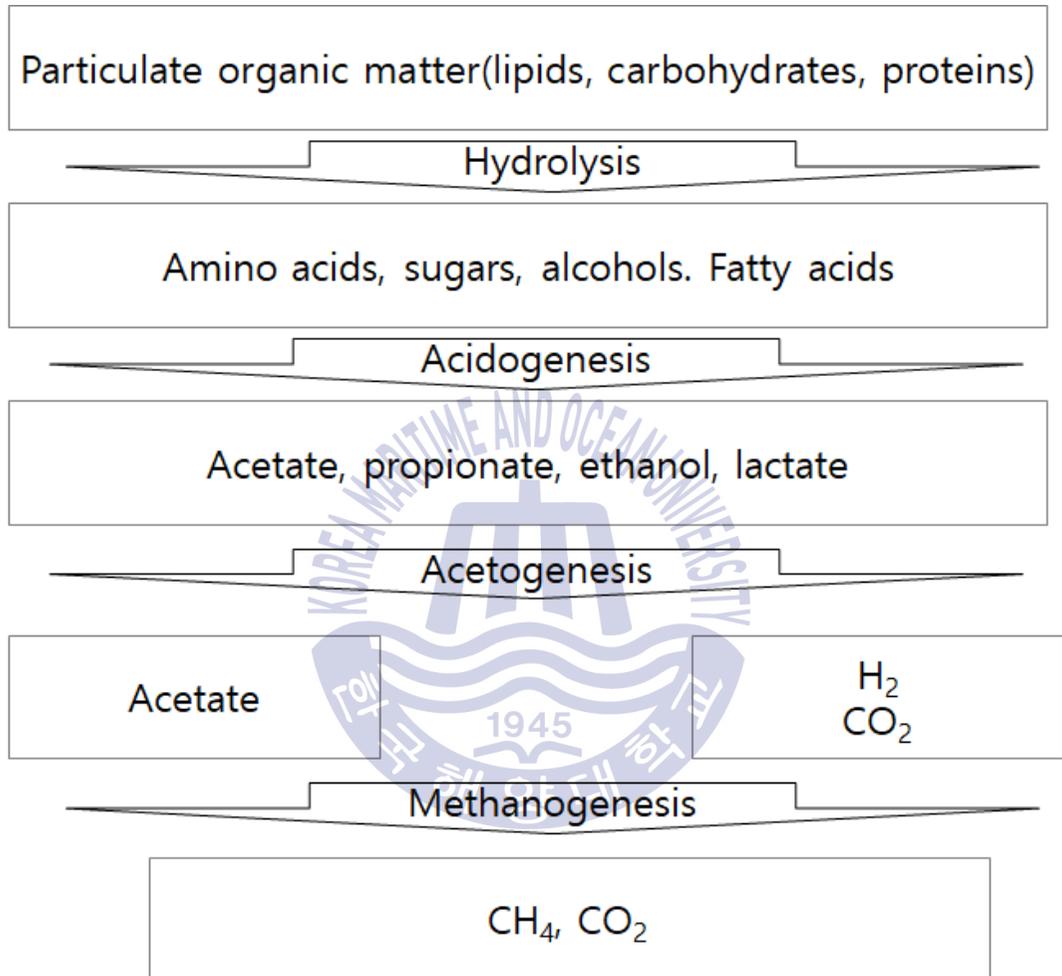
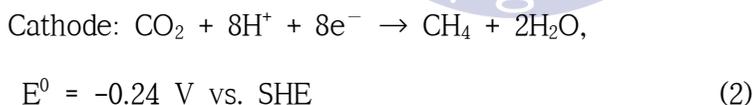


Fig. 2.1 Anaerobic conversion of organic matter to biogas.

## 2.1.2 미생물 전해전지의 기본원리

미생물전해전지(microbial electrolysis cell, MEC)는 미생물연료전지(Microbial fuel cells, MFC)와 연관된 기술로, MFC가 유기물을 분해하여 전기를 생산할 때, 미생물전해전지는 유기물과 외부전원으로 전기를 공급하여 수소나 메탄같은 연료 혹은 기타 유용한 물질을 생산하는 기술을 말한다(Badwal et al. 2014). 그림에서 보는 것처럼 산화전극과 환원전극이 있으며 외부전원을 이용하여 전위차를 높이는 방법으로 전극 표면에서 일어나는 반응을 촉진시킨다. 산화전극의 표면에 부착성장하는 미생물들은 기질을 분해해서 수소이온과 이산화탄소를 생성하며, 이 때 나온 전자를 산화전극으로 전달하고, 산화전극으로 전달된 전자는 전위차에 의해 환원전극 쪽으로 이동되어 환원반응에 사용된다. 이때 환원전극에서 수소 및 메탄이 발생할 수 있다(Wang et al., 2009).

미생물전해전지에서 메탄이 생성될 때의 반응식은 다음과 같다(Logan et al, 2008).



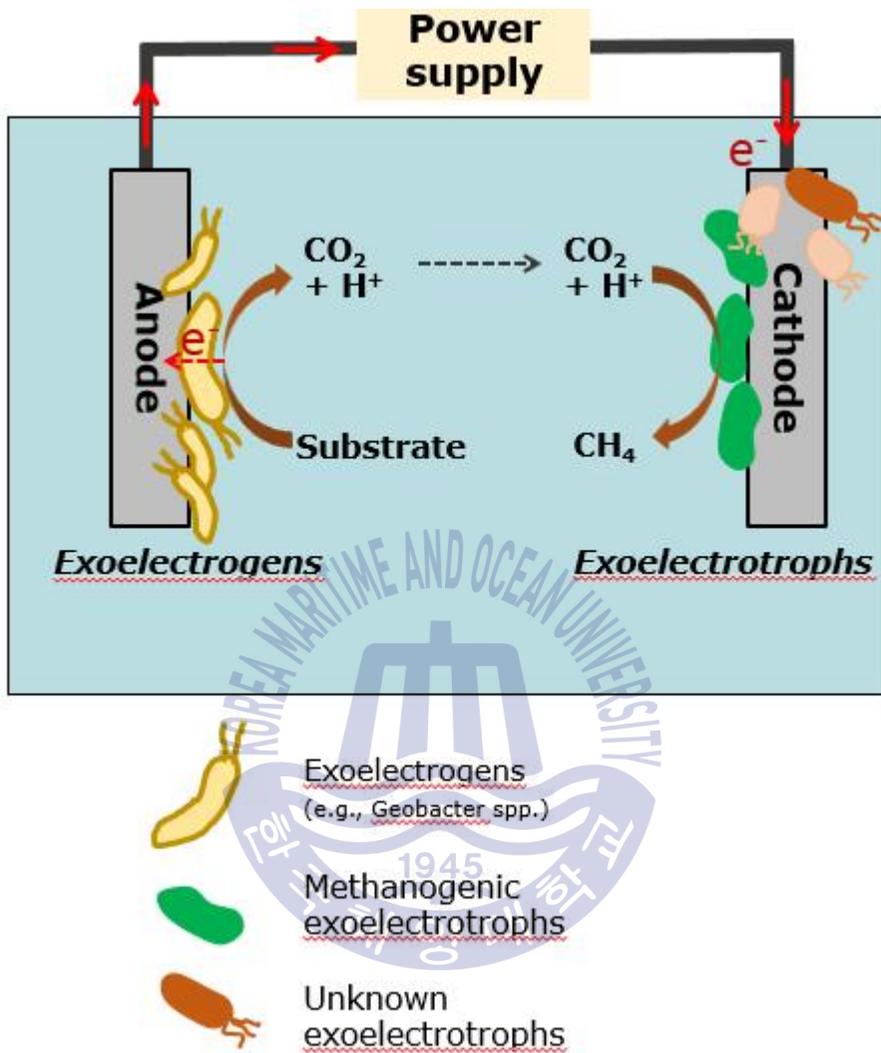


Fig. 2.2 A conceptual diagram of single chamber methane-producing MEC.

## 2.2 Direct interspecies electron transfer

### 2.2.1 Direct interspecies electron transfer의 기본원리

종간 직접 전자전달(Direct interspecies electron transfer, DIET)은 전자공여미생물이 다른 중간매개를 거치지 않고 전자수용미생물에게 전자를 전달하는 과정을 말한다. 기존에는 자연계에서 메탄이 발생할 때, 종간의 직접적인 전자전달이 아니라 수소나 포름산염 같은 전자전달 매개체(intermediates)로 전달되는 것으로 알려져 있었다. 하지만 자연계의 유기물이 분해되어 메탄이 되는 과정에서 수소나 포름산염이 얼마나 기여하는지에 대한 정보가 부족하였다. 해당 반응을 연구하는 과정에서 수소나 포름산염 등의 전자전달체를 거치지 않고 직접 전자를 전달받을 수 있다는 것이 밝혀졌다. 주정폐수를 UASB 처리과정에서 *Geobacter metallireducens* and *Geobacter sulfurreducens*의 집합체가 전도성을 띄고 있으며, 메탄생성균과 직접적으로 전자를 교환할 수 있다는 가능성이 제기되었다(Morita et al. 2011). 그 후 전자이동방법에 대한 다양한 이론이 제기되었는데 그 중 하나는 전도성이 있는 섬모(pili)를 이용한 종간 전자전달이다(Shrestha and Rotaru. 2014). 다른 이론으로는 활성탄이나 biochar, carboncloth 등의 탄소계 전도체를 이용한 전자전달(Kouzuma et al. 2015), 그리고 iron nanoparticle을 이용한 전자전달이 있다(Cheng and Call. 2016), (그림 2.3).

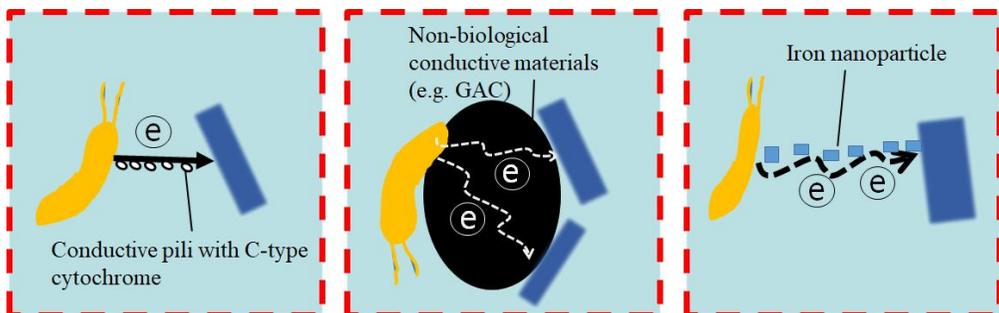


Fig. 2.3 Mechanisms of direct interspecies electron transfer  
 (a) via conductive pili with C-type cytochrome, (b) via non biological  
 conductive materials (e.g. GAC), and (c) via iron nanoparticle.



## 2.2.2 Direct interspecies electron transfer에 관여하는 미생물

대다수의 메탄생성균은 포름산이나 메탄올 등 간단한 구조의 유기물을 이용한 메탄생산과 동시에 수소와 이산화탄소를 이용한 메탄생산이 가능한데(Blaut et al. 1994), direct interspecies electron transfer는 이 과정에서 분해된 수소이온과 전자, 그리고 이산화탄소를 이용하여 메탄을 생산하는 미생물과 전자공여미생물 사이에 일어난다. Direct interspecies electron transfer에 관여하는 미생물은 크게 전자공여미생물과 전자수용미생물로 나눌 수 있다. 메탄 생산에서 일반적으로 전자를 주는 미생물 종은 *Geobacter sp.* 가 있으나, 기질에 따라 다양한 미생물이 그 역할을 하는 것으로 알려져 있다(table 2.1). 그 예로 기질로 에탄올( $C_2H_5OH$ )을 사용할 경우, 메탄생성균(e.g. *Methanosaeta harundinacea*)은 에탄올을 직접적으로 사용할 수 없다. 그러나 에탄올을 분해할 수 있는 박테리아(e.g. *Geobacter Metallireducen*)이 에탄올을 아세트산( $CH_3COOH$ )과 전자, 그리고 수소이온으로 분해하여 아세트산을 이용한 메탄생산 및 이산화탄소의 메탄생산이 일어나도록 한다(fig 2.4, Rotaru et al. 2014).

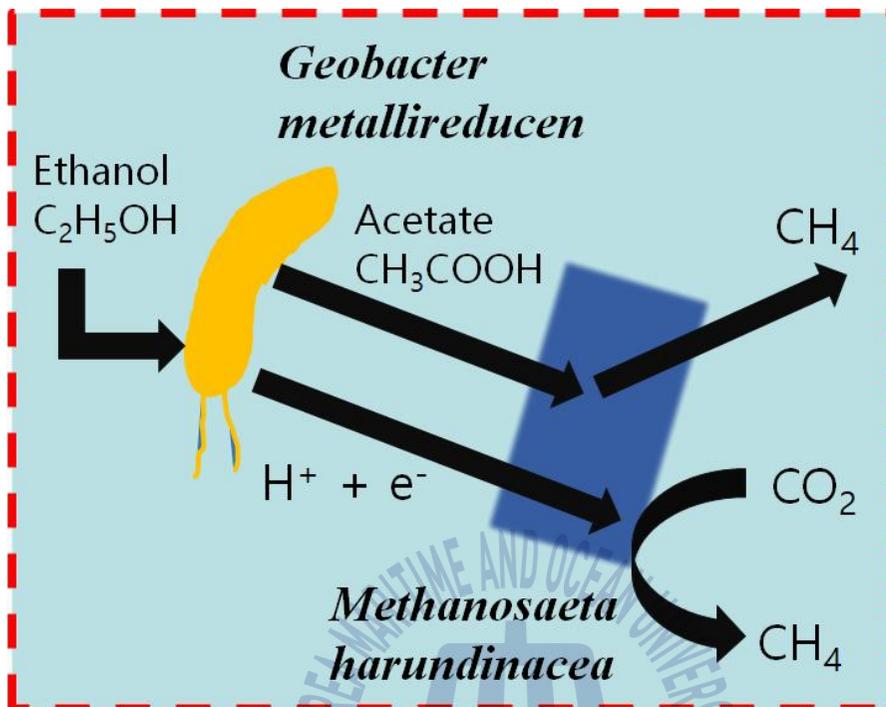


Fig. 2.4 Two ways of methane generation between *Geobacter metallireducens* and *Methanosaeta harundinacea*.

Table. 2.1 Substrates and methanogenic bacteria, electron donating microorganisms, and electron conduit.

Substrate	Electron acceptor (methanogens)	Electron donor	electron conduit	Reference
Ethanol	Methanosarcina barkeri	Geobacter metallireducens	Conductive pili, GAC, biochar, and carbon cloth	Liu et al(2015), Rotaru et al(2014)
Ethanol	Methanosarcina, Methanobacterium	Geobacter, Pseudomonas	Graphene	Lin et al(2017)
Acetate	Methanospirillum and Methanolinea	Geobacter sp.	GAC	Lee et al(2016)
Propionate, acetate	Methanosarcina thermophila	Tepidoanaerobacter sp. and Coprothermobacter sp.	Magnetite	Yamada et al(2015)
Propionate	Methanospirillum and Methanosphaerula	Thauea sp.	Magnetite	Jing et al(2017)
Glucose	Methanosarcina, Methanospirillum, and Methanoregula	Geobacter sp.	Graphene	Tian et al(2017)

### 2.2.3 Direct interspecies electron transfer의 최신 연구동향

DIET가 일어나기 위해서는 Fig 2.3에서 보이는 대로 Conductive pili 혹은 다른 전도체에 의해 전자가 전달될 수 있는 통로가 필요하다. 전도성을 띤 탄소 계열 물질과 금속이 그 역할을 할 수 있을 것으로 기대되어 연구 중인 추세이다.

활성탄(granular activated carbon, GAC)가 넓은 표면적과 높은 전도성, 그리고 생물독성이 없어서 가장 보편적으로 쓰이는 중이다. 활성탄을 미생물전해전지에 추가할 경우 lag-phase의 감소와 메탄가스 생산량 증대의 효과를 기대할 수 있다(Liu et al. 2012).

Biochar의 경우 GAC의 값싼 대체제로 연구되고 있다. 기존에는 중금속이나 방향족 화합물 등 유해물질 흡착체로서 많이 사용되고 있었다. 미생물전해전지에 biochar를 접목한 결과 에탄올 대사로 생성된 전자의 86%를 메탄으로 화수할 수 있었다. 미생물 중 분석결과 또한 GAC에서 관찰되는 미생물과 유사하여 biochar와 GAC의 DIET 매커니즘은 매우 유사한 것으로 판단된다(Chen et al. 2014).

철(iron)의 경우 다른 매개체와 좀 다른 매커니즘이 작용한다(Liu et al 2015). 철 표면에 부착된 *Geobacter sp.* 중 철환원을 할 수 있는 종이 전자전달통로로 활용된다. Magnetite를 미생물전해전지에 적용할 경우 DIET 기반의 공생으로 lag-phase의 대폭감소와 메탄생산량의 증가를 확인할 수 있었다(Kato et al. 2012). 철 나노입자는 pili가 없는 환경에서 GAC 등 더 크기가 크고 표면적이 넓은 입자 표면에 부착되어 pili가 없는 환경에서 그 역할을 해줄 수 있다(Liu et al 2015). 하지만 거리가 어느 정도 떨어진 공생관계의 미생물의 연결에는 다소 제약이 있을 것으로 판단된다. 철 나노입자 투입 실험들은 batch 환경에서만 실험되었고, continuous 환경에서의 실험이 필요한 실정이다.

나노기술의 발달로 탄소나노튜브나 그래핀 같은 탄소기반의 나노물질이 연구

되고 있다. 전기전도도가 매우 좋고 표면적 또한 넓다. 약간의 반생물학적인 기작이 있지만 탄소나노튜브나 그래핀의 경우 미생물전해전지의 전극으로도 활용된 사례가 있다. 그래핀을 미생물전해전지에 적용하고 관찰한 결과 알 수 없는 기작으로 메탄생성균 억제효과가 약간 있음을 확인하였다(Tian et al. 2017). 이와는 반대로 그래핀 1g/L의 농도로 적용하여 외부전자공여미생물과 수소기반 메탄생성균의 DIET를 확인한 사례도 있다(Lin et al. 2017). 탄소나노튜브 5g/L를 넣어서 DIET를 촉진시키는 방법으로 메탄생산량을 증가시켰다(Zhang and Lu. 2016). 하지만 아직 탄소기반 나노물질들이 어떻게 메탄생산량을 증가시키는지는 확실하지 않다.

DIET에서 전압의 영향을 관찰하기 위해 Graphite rod를 전극으로 사용하고, 전압의 공급 및 차단 실험 후 미생물을 분석한 실험결과에서 메탄생산증가와 anode에서 전자공여미생물인 *geobacter sp.*의 증가를 확인하였으나 cathode에서는 DIET 과정에서 전자를 받아 메탄을 생산하는 *Methanosarcina sp.*의 군집에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 오히려 수소이용메탄생산균(e.g. *Methanobacterium*)이 cathode에서 우점화 되는 것을 확인하였다. 전압 차단 반응기에서 메탄이 적게 나오는 이유는 전압 공급 반응기에 비해 전자량이 적어 미생물 성장에 전자가 사용된 만큼 적은 메탄생산량을 보여준 것으로 판단된다. 결론적으로 전압 공급이 메탄생산속도 증진에는 효과가 있지만 DIET에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다(Lee et al. 2017).

## 2.3 Ni/Np-GAC 복합체

### 2.3.1 Microwave irradiation

마이크로웨이브는 전자기 에너지(electromagnetic energy)중 낮은 주파수를 가진 에너지의 한 형태이며, 300 ~300,000 MHz의 주파수 범위를 갖는다. 이러한 전자기장 범위 내에서는 분자 회전(molecular rotation)이 일어난다. 마이크로웨이브 에너지는 전기장과 자기장으로 구성되어 있다. 그렇지만 오직 전기장만이 물질을 가열 시킬 수 있는 에너지를 전달시킬 수 있다. 마이크로웨이브 광자(photons)의 에너지(0.037kcal/mole)는 분자 결합을 끊을 수 있는 전형적인 에너지(80-120 kcal/mole)에 비해 상대적으로 매우 낮다. 즉, 마이크로웨이브는 분자의 운동에 영향을 주지만 유기분자의 구조에는 영향을 미치지 않는다. 마이크로웨이브의 에너지 전달을 설명하는 데에는 두 개의 이론이 필요하다. 하나는 쌍극자 회전 이론이고 다른 하나는 이온성 전도이다.

쌍극자 회전(dipole rotation)은 마이크로웨이브 전기장의 빠른 변화에 따른 극성 분자들이 정렬하려고 하는 상호 작용이다. 즉, 분자의 회전운동으로인해 에너지가 전달된다는 것이다.

이온성 전도(ionic conduction)는 가열되는 물질에 존재하는 자유 이온(free ions) 또는 이온을 가진 종(ionic species)을 가진 물질들의 이온 운동(ionic motion)을 야기 시켜서 국소적인 발열을 일으킨다.

이 두 방법으로 발생한 열은 물질에 에너지를 공급하는데 공급량이 활성화 에너지에 도달하면 반응물이 형성된다(Giguere, 1986; Mingos, 1997;).

### 2.3.2 Solution plasma processing

솔루션플라즈마(solution plasma processing)는 액상의 용매 안에서 전기적 방전을 일으켜서 플라즈마를 생성시키는 방법이다. 용매와 용질을 다양하게 구성할 수 있으며, 기체플라즈마에 비해 더 낮은 온도에서 더 큰 반응률을 기대할 수 있다. 솔루션플라즈마의 과정은 그림 2.5(Kang et al, 2017)와 같이 일어나고, 모형도는 그림 2.6(Takai et al, 2014)와 같다.

플라즈마는 전극과 전극 사이의 중심에 위치하며 액상으로 둘러싸인 기체 상으로 둘러싸여있다. 플라즈마 / 가스 경계면과 가스 / 액체 경계면이 생기는데 이 두 경계면으로 인해 솔루션 플라즈마는 일정 영역에서만 압축된 상으로 존재하며, 용질의 빠른 반응을 이끌어낸다. 솔루션 플라즈마의 장점으로는 기체플라즈마에 비해 장치의 구성이 간단하고, 상온 및 대기압 상태에서 실험이 가능하며 화학물질을 더 적게 사용한다는 장점이 있다(Kang, 2017; Saito and Akiyama, 2015).

솔루션플라즈마는 기존에 연료전지(Fuel cell, FC) 분야에서 촉매금속을 나노입자로 촉매입자에 부착시킬 때 활용하던 기술이다. 기체플라즈마 기술에 비해 장치구성이 간단하고, STP 상태에서 실험이 가능하며, 촉매로 사용될 금속을 나노입자로 균일하게 대상표면에 증착시킬 수 있어 기존에 쓰던 microwave irradiation 이나 electrophoretic deposition 방법에 비해 촉매금속의 사용량을 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 하지만 이 기술을 그대로 미생물전해전지에 쓸 촉매제작에 활용하려 하였으나, 용매로 활용되는 유기용매(벤젠, 톨루엔 등)에 생물독성이 있어 그대로 활용할 수 없었다. 그래서 증류수를 용매로 활용하여 실험을 진행하였다.

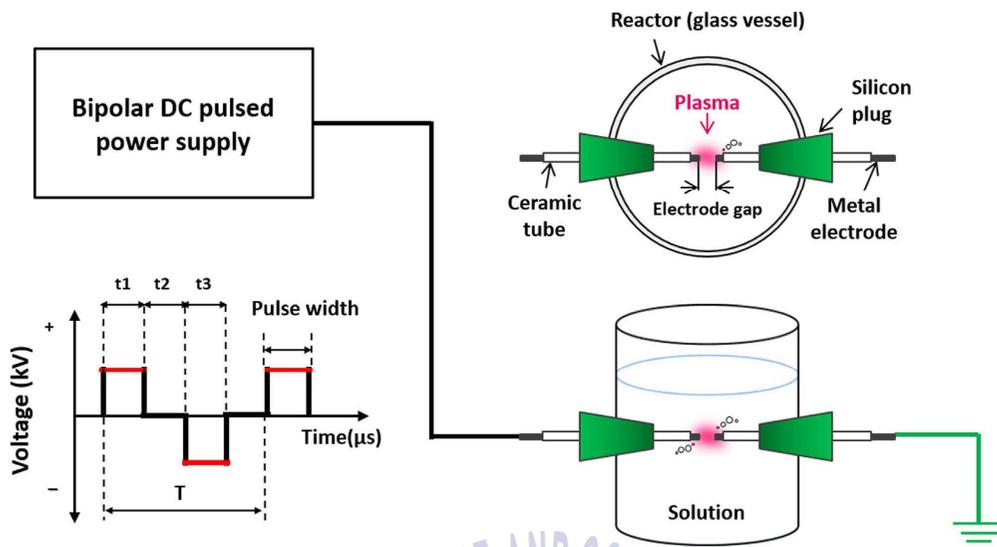
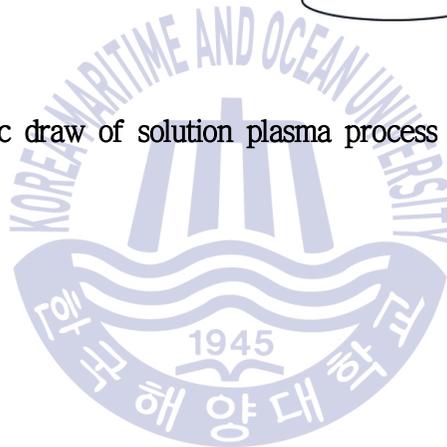


Fig. 2.5 Schematic draw of solution plasma process (Kang et al, 2017).



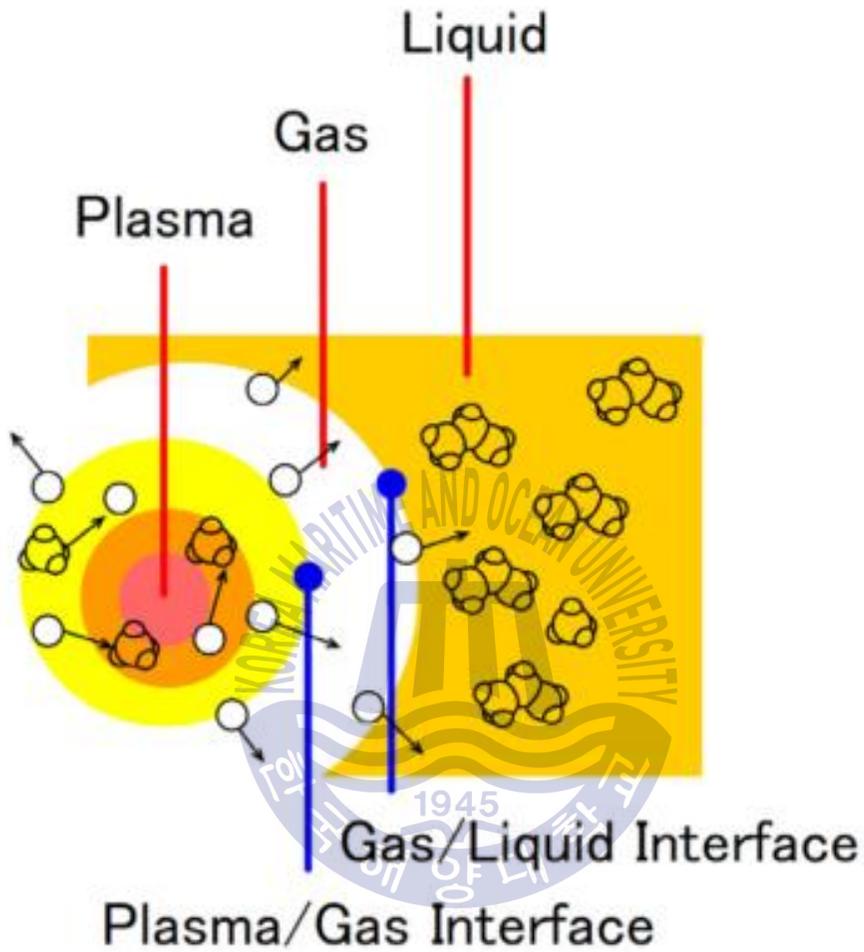


Fig. 2.6 A model of solution plasma (Takai et al, 2014).

## 제 3 장 실험 재료 및 방법

### 3.1 실험 장치

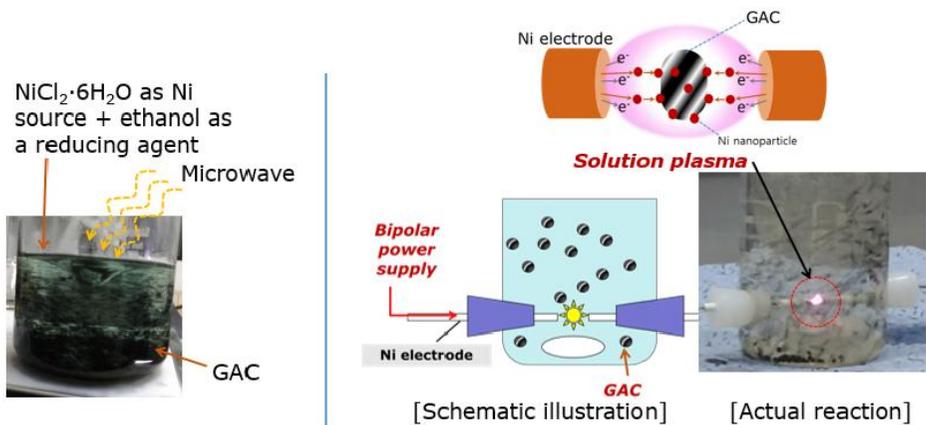
#### 3.1.1 미생물전해전지 구성

본 연구에서는 생물전기전해전지에 metal nanoparticle-GAC 복합체를 추가하여 그 성능을 평가하기 위해 미생물전해전지를 제작하여 실험하였다. 미생물전해전지는 원통형 아크릴 수지로 제작되었으며, 총 부피는 600mL, 유효 부피는 500mL로 설계하였다.(Fig 3.1). 미생물전해전지는 실험실을  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지시키며 메탄생성반응이 진행되는 동안 항온이 유지되도록 하였다. 그리고 내부에 마그네틱 바를 넣고 마그네틱 교반기를 120rpm으로 작동시켜 미생물전해전지 내부에서 교반이 잘 일어나도록 하였다. 반응기 덮개에 셉텀을 끼운 뚜껑을 장착하여 주사기를 이용한 기질주입 및 가스 샘플링, 그리고 티타늄 와이어를 통한 외부 전원 연결이 가능하게 하였고 추가로 기준 전극 포트를 만들어 추후 전기화학적 평가에 활용할 수 있도록 하였다. 반응기 덮개 연결부분에서 기체 유입 및 유출이 일어나지 않도록 vacuum grease와 silicone tape를 연결부분에 사용하여 외부공기 유입을 차단하였다. 반응기 측면에는 sludge의 샘플링 및 질소 치환을 위한 외부포트를 부착하였다. 외부에는 파워서플라이 및 multimeter를 연결하여 외부전원 인가 및 시간에 따른 전압의 변화를 측정하여 전류량을 계산할 수 있도록 준비하였다. 전극은 산화전극에 carbon felt를 사용하였고 환원전극에 Pt을 얇게 코팅한 티타늄 전극을 사용하였다. 그리고 반응기에 Ni-NPs GAC 복합체를 넣어 미생물이 부착성장하면서 전자를 교환할 수 있는 여건을 조성해주었다.



### 3.1.2 귀금속 나노입자-활성탄 복합체 제작

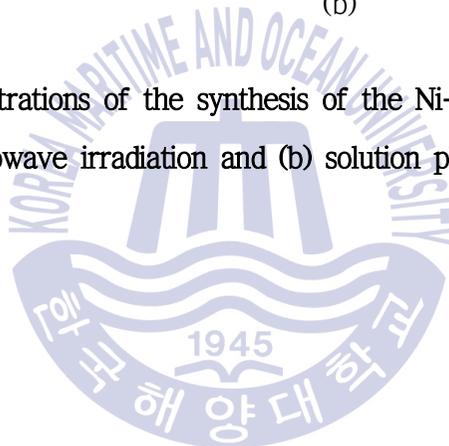
본 연구에서는 활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)의 표면에 니켈 나노입자(Nickel nanoparticles, Ni-NPs)를 마이크로웨이브 조사법(Microwave irradiation)과 솔루션 플라즈마(Solution plasma processing, SPP)를 이용한 전자스퍼터링 반응을 이용하여 제작하였다. 활성탄은 생친화적이고 가격이 저렴하며 표면적이 넓지만 전도성이 낮다는 단점이 있다. 복합체를 만들기 위해 활성탄을 파쇄하여 2mm 체로 걸러서 1.5~2mm 입자를 남긴다. 파쇄한 활성탄을 물로 헹궈준 후 전처리로 표면에 존재하는 불순물을 제거하고, 친수성으로 만들기 위하여 Ma 등 (2003)의 방법에 따라 진한질산용액에 24시간동안 침지시켜 사용하였다. Microwave irradiation을 위해 Nickel chloride (Junsei, extra pure, Japan) 1g을 100mL 증류수, 300mL 에탄올과 혼합한 뒤 전처리한 활성탄을 4g 넣고 microwave oven에 넣고 700W의 출력으로 3시간 동안 반응시켰다. 이때 Nickel chloride는 GAC 표면에 Ni 입자를 공급하기 위한 Ni source로서, 에탄올은 환원제로서 사용하였다. 저온 솔루션플라즈마로 Ni입자를 활성탄에 균일하게 증착시키기 위해 선택한 방법이다. 솔루션플라즈마에 필요한 물품은 Bipolar pulsed power supply와 Ni wire, 증착시킬 활성탄과 반응기이다. Ni wire의 직경은 1mm이고(순도 99.9%, Nilaco corp., Japan) 반응기 내에서 일어나는 방전에 의해 플라즈마가 형성될 때 Ni 원자를 방출시켜 Ni 입자를 증착시키는데 사용된다. Ni wire는 세라믹튜브로 감싸 플라즈마 방전 부분 이외의 부분에서 에너지누수가 일어나지 않도록 조치하였다. 반응기 내에 100mL 증류수와 2g의 활성탄을 투입하고 Ni wire을 bipolar pulse power supply (Kurita, Japan)에 연결한 뒤, 전압 2.5kV, 펄스 간격을 2.0  $\mu$ s, 그리고 주파수를 20kHz로 설정하여 실험하였다.



(a)

(b)

Fig. 3.2 Schematic illustrations of the synthesis of the Ni-NPs/GAC composite: (a) microwave irradiation and (b) solution plasma.



### 3.2 운전조건

초기 운전시에 식중슬러지와 nutrient mineral base 용액을 각각 40%, 60% 투입하였으며, 그와 동시에 활성탄 및 니켈이 부착된 활성탄 복합체를 같이 투입하였다. 그리고 반응기 상단의 Headspace에 질소가스를 20분간 주입하여 산소를 제거하였다. 실험실 내 25°C 항온조건을 유지시켰으며, 외부직류전원을 이용하여 산화전극과 환원전극의 사이의 전위차를 0.5V로 유지시켰다. 초기운전기간 동안 기질을 주입하며 MLSS와 가스생산량 등을 관찰하였으며, 반응기가 안정화되었을 때 전압을 차단시킨 후 관찰하였다. 실험 중 전체 바이오가스발생량 및 메탄함량, MLSS와 전류의 변화 등을 관측하여 반응기의 성능을 비교 평가 하였다.

식중슬러지는 부산 S 하수종말처리장의 중온 혐기성소화조에서 채취하여 1mm 체로 체거름한 후에 사용하였다. 식중슬러지의 pH, 알칼리도, TVFA, TCOD, SCOD, TS, VS 등의 기초성상을 Standard Methods(1995)에 따라 분석하였다. Table 3.1은 식중슬러지의 물질분석을 보여준다.

식중 슬러지의 영양염류 보충 및 pH유지를 위해 nutrient mineral base 용액을 별도로 투입하였다. (Table 3.2)

Table 3.1 Characteristics of feed and seed sludge

Characteristics	pH	Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	VFA (mg/L as HAc)	TS (g/L)	VS (g/L)	TCOD (g/L)	SCOD (g/L)
Seed Sludge	6.44	572	108	14.7	10.31	17.883	2.665

Table 3.2 Composition of nutrient mineral base solution

Compound	Concentration(mg/L)
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.5
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.05
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{NaSeO}_4$	0.25
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0.25
$\text{ZnCl}_2$	0.25
$\text{CuCl}_2$	0.15
$\text{NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.05
$\text{CaCl}_2$	150
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200
$\text{NH}_4\text{Cl}$	530
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	ca. 6000

### 3.3 분석과 계산

#### 3.3.1 미생물전해전지 메탄가스 생산량

미생물전해전지의 성능을 비교하기 위해 각 반응기 별로 1일 1회 이상 가스를 채취하여 열전도도 검출기가 장착된 GC(Clarus 580, Elite-PLOT Q column, Perkin elmer, US)를 이용하여 가스 조성 및 양을 분석하였다. 가스량은 STP를 고려하여 아래 식(3.1)에 맞춰 계산하였다. 그리고 3일에 1번 PH미터를 이용하여 반응기의 pH를 측정하고 주입된 기질의 분해가 끝난 시점에서 표준공정시험법에 따라 MLVSS를 측정하였다.

$$V_{CH_4}(STPL) = V_{CH_4}(at T) \times \frac{273}{273 + T} \times \frac{760 - W}{760} \quad (3.1)$$

T: Temperature of MEC reactor (°C)

W: Water vapor pressure at Temperature, T (mmHg)

$V_{CH_4}$ : Volume of methane gas (L at STP)

### 3.3.2 복합체의 니켈나노입자 부착확인

GAC 표면에 Ni-NPs 의 부착량 및 형태를 확인하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, TESCAN-MIRA 3 LMU, Czech)을 이용하여 표면을 촬영하였고, Energy Dispersive x-ray spectrometer (EDS)를 이용하여 원소성분을 분석하였다. 그리고 증착된 니켈의 양을 계산하기 위해 반응 전후의 니켈와이어 무게를 측정하였고, Inductively Coupled Plasma (ICP)를 이용하여 반응 후 용액의 니켈 잔류농도를 측정하는 간접적인 방법으로 측정하였다. 반응 전후 니켈 무게의 차이에서 반응용액 내 잔류한 니켈의 양을 제하면 증착된 니켈의 양을 알 수 있다.

(실험 전 Ni wire 무게 - 실험 후 Ni wire 무게) - (실험 후 잔류용액 내 Ni 무게) = 부착된 Ni 무게



## 제 4 장 실험 결과 및 고찰

### 4.1 Ni-NPs/GAC복합체의 특성평가

#### 4.1.1 복합체의 표면특성 및 니켈 부착량 계산

Ni-NPs/GAC 복합체의 FE-SEM 사진 및 Energy dispersive spectroscopy (EDS) 실험 결과를 그림 4.1에 표시하였다. FE-SEM 사진은 10만배의 배율로 촬영하였다. 그림 4.1에서 보는 바와 같이 Microwave irradiation과 Solution plasma processing으로 활성탄에 니켈입자를 입힐 수 있었으며, Microwave irradiation을 이용한 경우 아래에 표시한 포인트 기준 질량비로 10% 가량의 니켈이 검출되었고, Solution plasma processing를 이용 시 약 30%의 니켈이 검출되었다(그림 4.1). 그림 4.1에서 볼 수 있듯, Solution plasma processing로 처리한 경우 Microwave irradiation 처리에 비해 니켈 나노입자를 더 많이, 그리고 더 균일하게 부착시킬 수 있었다.

Microwave irradiation 처리 시 활성탄의 표면을 뒤덮는 모습을 보였는데 이는 capping agent의 부재로 입자들의 크기제어에 실패했기 때문이다.

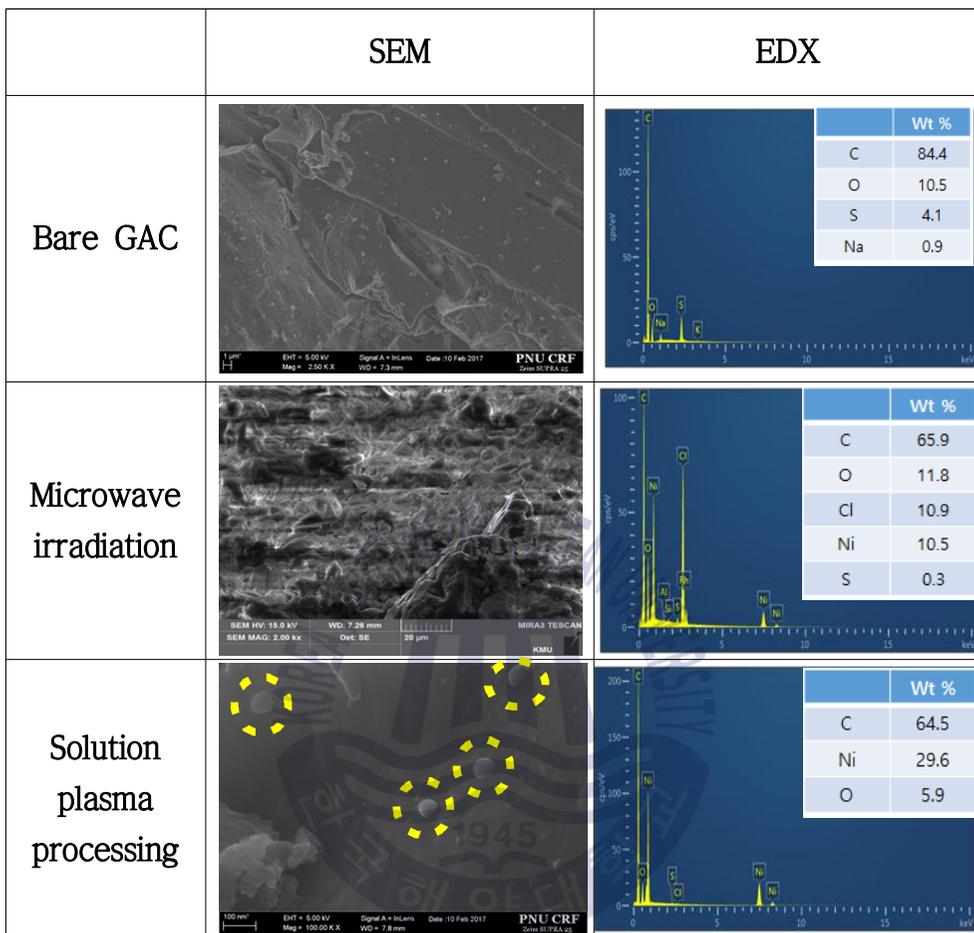
Solution plasma processing실험으로 부착시킨 니켈의 양을 알아보기 위해 ICP를 이용하여 조사한 반응용액 안의 니켈 잔류량과 실험 전후 사용한 니켈와이어의 무게를 완전 건조상태에서 조사한 결과를 표로 작성하였다. (표 4.1)

계산결과 부착된 니켈의 중량은 약 0.3618g 이고, 2g 활성탄에 부착된 loading rate는 18.09% 이다.

Table 4.1 Calculated deposition of Ni-NP/GAC composite (Solution plasma).

	Ni wire 1	Ni wire 2	Solution in reactor
Weight before reaction	3.18866g	3.88341g	0
Weight after reactopm	3.1659g	3.54428g	0.03084mg
Loaded Ni	0.3618g		
Loading rate	18.09%		





**Fig. 4.1** SEM images of bare GAC, Ni-NP/GAC composite prepared by the microwave irradiation method, and Ni-NP/GAC composite prepared by the solution plasma process. EDX spectra of bare GAC, Ni-NP/GAC composite prepared by microwave irradiation, and Ni-NP/GAC composite prepared by the solution plasma process.

## 4.2 미생물전해전지의 성능평가

### 4.2.1 미생물전해전지의 메탄가스 생산량 분석

미생물전해전지의 성능을 평가하기 위해 생산된 가스량을 GC를 이용하여 분석하였다.

앞서 제시한 실험 조건 하에서 생산된 메탄 생산량을 반응기 별로 비교하였다. Solution plasma processing으로 제작한 Ni-NP/GAC 복합체를 넣은 반응기에서 같은 기간 동안 가장 많은 가스가 발생되었다(20.7mL). microwave irradiation 방법을 이용한 경우에는 19.6mL가 나왔고, 일반 활성탄을 넣은 반응기의 경우 15.6mL, 그리고 활성탄을 넣지 않은 경우 9.6mL의 메탄이 생산되었다(Fig. 4.2).

가스 조성에도 차이가 발생했는데 활성탄만 넣은 반응기의 경우 발생된 전체 가스 중 메탄이 75%, 이산화탄소가 19%, 그리고 수소가 6%인 것으로 나타났다. 하지만 Ni-NP/GAC 복합체를 넣은 반응기의 경우 메탄의 비중이 83%, 이산화탄소 16%, 그리고 수소가 1%인 것으로 일반 활성탄에 비해 높은 메탄비중을 보여주었다(Fig. 4.3).

이는 활성탄이 미생물이 부착성장할 수 있는 모체의 역할을 하여 메탄생산 미생물 군집이 형성된 것과 니켈로 인한 물질전달효율 개선으로 인한 결과로 판단된다(Liu et al. 2013).

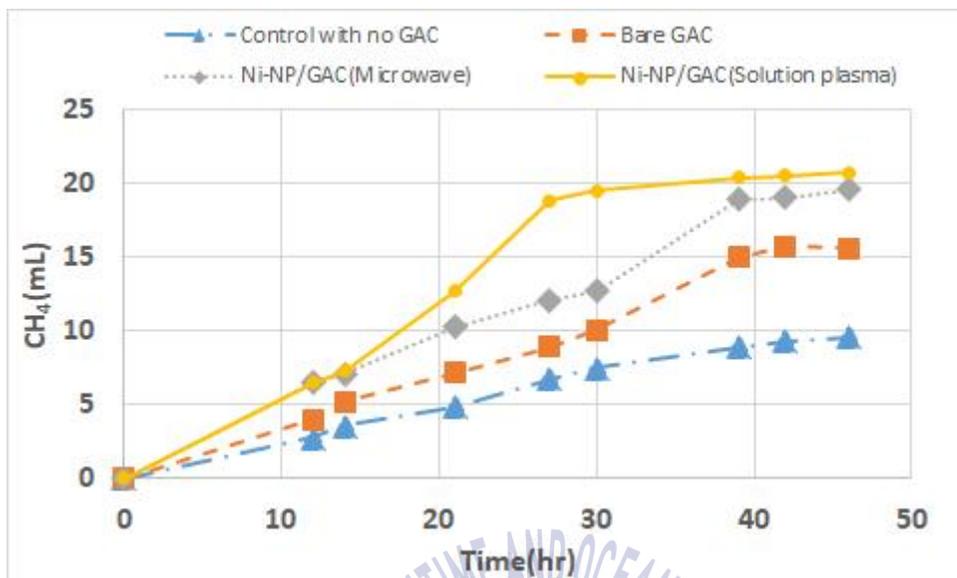


Fig. 4.2 Comparison of CH<sub>4</sub> gas production between GACs.



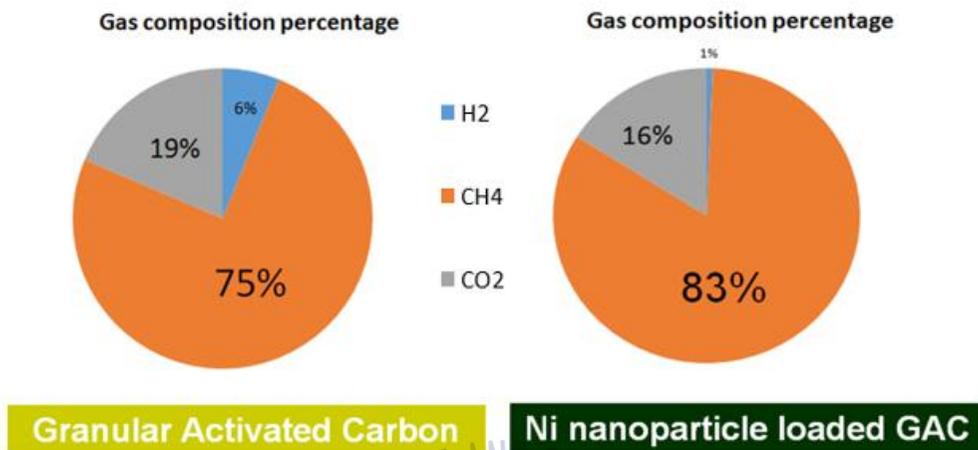
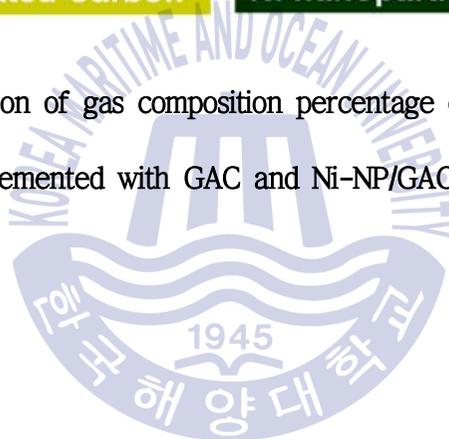


Fig. 4.3 Comparison of gas composition percentage of biogas between MEC supplemented with GAC and Ni-NP/GAC composite.



#### 4.2.2 미생물전해전지에서 발생하는 메탄의 기원

미생물전해전지에서의 메탄생산은 산화전극의 산화로 발생한  $\text{CO}_2$ 가 환원전극에서 환원반응에 의해  $\text{CH}_4$ 가 되는 것이 메탄생산의 주된 반응으로 알려져 있었다(Cheng et al. 2009). 하지만 최근 연구근황에 따르면 미생물전해전지에서 전극에서 일어나는 전기적 반응이 메탄생산에서 차지하는 비율이 기존에 알려진 것에 비해서는 적다는 연구결과가 있었다. 이에 전극반응의 미생물전해전지의 성능을 평가하기 위해 GC를 이용하여 생산된 가스량을 분석하였다. 전압을 인가한 상태에서는 최대  $22.2\text{mLCH}_4/\text{gCOD}$  만큼 메탄이 생산되었으나 전압을 차단하자 최대  $13.2\text{mL}$ 의 생산량을 보였다. 이후 다시 전압을 인가하였을 때에는  $21.8\text{mL}$ 으로 기존의 생산량에 근접한 모습을 보여주었다. 다만, 전압 차단으로 인해 최대 생산량까지 도달하는 시간이 약 4일 더 걸렸는데 이는 전압 차단이라는 급작스러운 환경변화로 인해 메탄생산미생물들이 충격을 받은 것으로 판단된다.

실험 결과, 전압 미인가 시에 48% 가량의 메탄생산량 감소가 나타났는데 기존에 알려진 것에 비해 미생물전해전지에서 전기적 반응으로 생산되는 메탄의 양이 많지 않다는 것을 말한다.

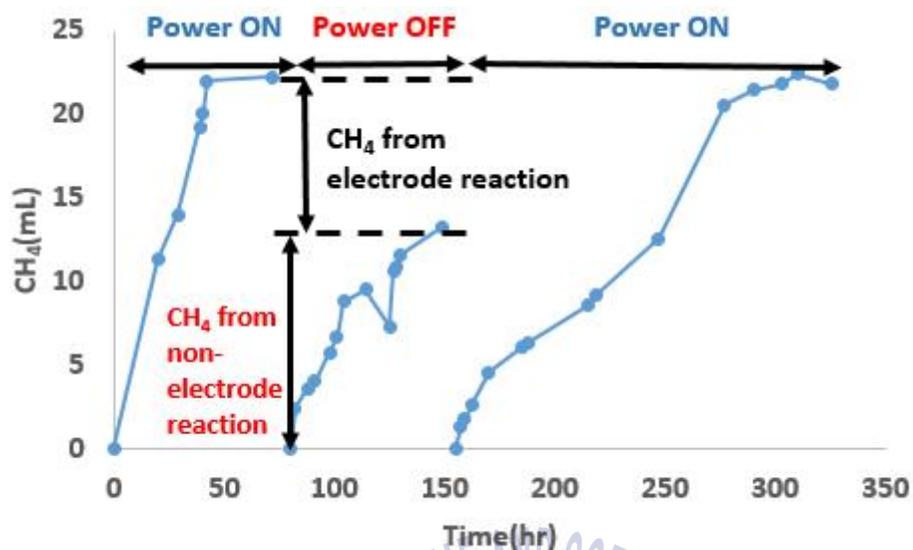
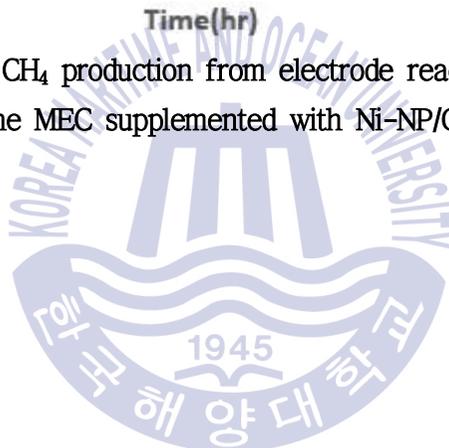


Fig. 4.4 Comparison of CH<sub>4</sub> production from electrode reactions and non-electrode reactions in the MEC supplemented with Ni-NP/GAC composite.



전압차단실험을 반응조 별로 관찰한 결과, Solution plasma로 제작한 복합체가 있는 반응조 에서는 전압 인가 시 10.9mL의 메탄이 생산되었으나 전압 차단 시에는 약 40%정도 감소된 6.1mL 만큼의 메탄이 발생하였다. 그에 비해 대조군으로 아무것도 넣지 않은 반응조의 생산량은 전압 인가 시 7.9mL, 차단 시 5.3mL로 약 32%정도의 감소율을 보였다. 활성탄만 투입한 반응조의 경우 전압 인가 시 8.7mL, 차단 시 5.5mLCH<sub>4</sub>/gCOD, 그리고 microwave irradiation으로 처리한 활성탄의 경우 전압 인가 시 10.6mL, 차단 시 5.9mL로 각각 36%, 44% 감소된 것을 확인하였다.

아무것도 투입하지 않았을 때 비교적 외부전원의 영향을 적게 받는 것을 확인할 수 있었다. 이는 활성탄에 부착된 미생물이 외부에서 공급된 전자의 영향을 받아 메탄을 더 생성했던 것으로 판단되며, 니켈을 부착하여 전도도가 더 좋은 Ni-NP/GAC 복합체를 넣은 반응조의 메탄 생산량 변화가 일반 활성탄을 넣은 반응조의 생산량보다 변화가 큰 것으로 관찰되었다.



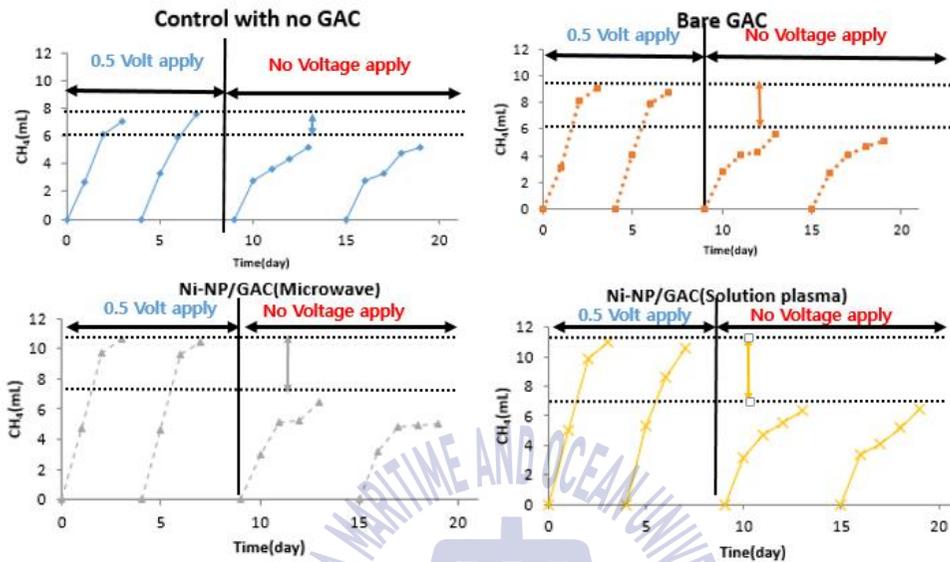


Fig. 4.5 Comparison of CH<sub>4</sub> production from electrode reactions and non-electrode reactions in the MEC supplemented with GAC and Ni-NP/GAC composite.

## 제 5 장 결론

본 연구에서는 미생물전해전지(Microbial electrolysis cell)에 microwave irradiation과 solution plasma processing 방법으로 제작한 Ni-NP/GAC 복합체를 활용하여 메탄생산량을 증가시키는 방법에 대해 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. Microwave irradiation 방법과 solution plasma processing 방법을 이용하면 니켈 나노입자를 활성탄에 부착시킨 복합체를 제작 가능하다.

2. Ni-NP/GAC 복합체를 넣은 반응조의 경우 반응조 내 가스의 조성비율이 83%, 활성탄을 넣은 반응조의 경우 75%로 가스 내 메탄의 비율이 높아졌다.

3. 반응조 간의 메탄생산량 비교 결과, sloution plasma processing으로 제작한 Ni-NP/GAC 복합체를 넣은 반응조에서 가장 많은 메탄이 발생하였는데(20.7mL) 이는 활성탄 자체를 넣지 않은 경우(9.6mL) 보다 2배 이상 많은 양이고, 활성탄만 넣은 반응조와 비교 시(15.6mL) 약 25% 더 증가된 양이다.

4. 미생물전해전지에서 전압을 차단하자, 약 40%정도 메탄 생산량이 감소되었다. 슬러지와 전극 부착미생물, 그리고 Ni-NP/GAC 복합체에 부착성장하는 미생물의 메탄생산량이 총 메탄생산량 중 60%정도를 차지하는 것으로 판단된다.

5. 전압 차단 후 다시 전압을 인가하자 최종적으로 생산되는 양은 정상화되었으나 전압변화로 인해 미생물들이 충격을 받아 생산에 걸리는 시간이 증가되

었다.

6. 전압 차단 시, 아무것도 넣지않은 반응조의 경우 32%정도의 메탄생산감소를 보였다. 활성탄만 넣은 경우 36%, Ni-NP/GAC 복합체를 넣은 경우 약 44%(microwave irradiation, solution plasma processing 방법) 감소한 것을 확인, 미생물부착성장용 모체가 전압 인가에 따른 영향을 받는 것으로 나타났다.



## 감사의 글

2017년 현재 어떻게 여기까지 왔는지 아직도 지금이 꿈같고 아득합니다. 마치 학부생 때 배웠던 것이 전부인 줄로만 알고 단순히 이력서에 한 줄 더 추가해 볼 요량으로 석사를 지원했던 때도 있었습니다. 하지만 석사 학위를 받는 것은 그저 약간의 지식을 더 배운 것에 대한 증명이 아니라 조금 더 깊게 사고할 수 있는 능력을 인정받는 일이라는 것을 졸업을 앞둔 이제야 조금 알 것 같습니다.

이런 지식 능력 교양 상식 등 모든 면에서 부족하고 정신적으로도 덜 성숙했던 저를 잘 가르치고 실수하고 잘못해도 따뜻하게 감싸며 이끌어주신 채규정 교수님께 무한한 감사를 드립니다. 그리고 바쁜 일정에도 흔쾌히 심사위원장을 맡아주신 송영채 교수님과 심사위원을 맡아주신 장재수 교수님께도 감사드립니다. 또, 이런 모자란 제자를 열심히 교육해주신 김인수 교수님, 고성철 교수님, 김명진 교수님께도 감사드립니다. 앞으로 어디를 가더라도 저를 가르치고 이끌어주신 교수님들의 이름에 먹칠하지 않도록 노력하겠습니다.

참 실수도 많이 했고 폐도 많이 끼쳤지만 끝까지 함께해준 실험실 동료 선·후배님들도 정말 고맙고, 좀 더 잘해주지 못해 미안한 마음이 있습니다. 언젠가 도움이 될 수 있다면 도울 수 있도록 하겠습니다.

끝으로 15년도 가을에 대학교 졸업을 앞둔 자녀가 급작스럽게 대학원 진학으로 진로를 바꾸었지만 끝까지 믿어주고 응원해주신 부모님, 그리고 할머니께 정말로 진심으로 감사하고 사랑합니다. 언제까지고 마냥 어리게 보인다고 말씀하시고 걱정도 많이 해주셨습니다. 이제는 걱정하지 않으실 수 있게 잘하는 모습 보이겠습니다.

2018. 1

김경록 올림

## 참고문헌

- Nevin KP, Woodard TL, Franks AE, Summers ZM, Lovley DR. Microbial electrosynthesis: feeding microbes electricity to convert carbon dioxide and water to multicarbon extracellular organic compounds. *mBio* 2010;1.
- Bruce E. Logan, Douglas Call, Shaoan Cheng, Hubertus V. M. Hamelers, Tom H. J. A. Sleutels, Adriaan W. Jeremiasse, Rene A. Rozendal, Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42 (23), pp 8630–8640
- Lovley DR, Nevin KP. Electrobiocommodities: powering microbial production of fuels and commodity chemicals from carbon dioxide with electricity. *Curr Opin Biotechnol* 2013;24:385e90.
- Hasany M, Mardanpour MM, Yaghmaei S. Biocatalysts in microbial electrolysis cells: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:1477e93.
- Chae K-J, Choi M-J, Lee J, Ajayi FF, Kim IS. Biohydrogen production via biocatalyzed electrolysis in acetate-fed bioelectrochemical cells and microbial community analysis. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:5184e92.
- Kadier A, Simayi Y, Kalil MS, Abdeshahian P, Hamid AA. A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas. *Renew Energy* 2014;71:466e72.
- Kadier A, Kalil MS, Abdeshahian P, Chandrasekhar K, Mohamed A, Azman NF, et al. Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;61:501e25.
- Chae K-J, Kim K-Y, Choi M-J, Yang E, Kim IS, Ren X, et al. Sulfonated polyether ether ketone (SPEEK)-based composite proton exchange membrane reinforced with nanofibers for microbial electrolysis cells. *Chem Eng J* 2014;254:393e8.
- Rader GK, Logan BE. Multi-electrode continuous flow microbial electrolysis cell for biogas production from acetate. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:8848e54.
- Rabaey K, Rozendal RA. Microbial electrosynthesis revisiting the electrical route for microbial production. *Nat Rev Microbiol* 2010;8:706e16.
- Villano M, Aulenta F, Ciucci C, Ferri T, Giuliano A, Majone M. Bioelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> via direct and indirect extracellular electron transfer by a hydrogenophilic methanogenic culture. *Bioresour Technol* 2010;101:3085e90.
- Rotaru A-E, Shrestha PM, Liu F, Shrestha M, Shrestha D, Embree M, et al. A new model for electron flow during anaerobic digestion: direct interspecies electron transfer to *Methanosaeta* for the reduction of carbon dioxide to

methane. *Energy Environ Sci* 2014;7:408e15.

Summers ZM, Fogarty HE, Leang C, Franks AE, Malvankar NS, Lovley DR. Direct exchange of electrons within aggregates of an evolved syntrophic coculture of anaerobic bacteria. *Science* 2010;330:1413e5.

Shrestha PM, Rotaru A-E, Aklujkar M, Liu F, Shrestha M, Summers ZM, et al. Syntrophic growth with direct interspecies electron transfer as the primary mechanism for energy exchange. *Environ Microbiol Rep* 2013;5:904e10.

Zhao Z, Zhang Y, Quan X, Zhao H. Evaluation on direct interspecies electron transfer in anaerobic sludge digestion of microbial electrolysis cell. *Bioresour Technol* 2016;200:235e44.

Zhao Z, Zhang Y, Li Y, Dang Y, Zhu T, Quan X. Potentially shifting from interspecies hydrogen transfer to direct interspecies electron transfer for syntrophic metabolism to resist acidic impact with conductive carbon cloth. *Chem Eng J* 2017;313:10e8.

Liu F, Rotaru A-E, Shrestha PM, Malvankar NS, Nevin KP, Lovley DR. Promoting direct interspecies electron transfer with activated carbon. *Energy Environ Sci* 2012;5:8982e9.

Kato S, Hashimoto K, Watanabe K. Microbial interspecies electron transfer via electric currents through conductive minerals. *Proc Natl Acad Sci* 2012;109:10042e6.

Lee J-Y, Lee S-H, Park H-D. Enrichment of specific electroactive microorganisms and enhancement of methane production by adding granular activated carbon in anaerobic reactors. *Bioresour Technol* 2016;205:205e12.

Chen S, Rotaru A-E, Shrestha PM, Malvankar NS, Liu F, Fan W, et al. Promoting interspecies electron transfer with biochar. *Sci Rep* 2014;4.

Yang Y, Zhang Y, Li Z, Zhao Z, Quan X, Zhao Z. Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition. *J Clean Prod* 2017;149:1101e8.

Kadier A, Simayi Y, Chandrasekhar K, Ismail M, Kalil MS. Hydrogen gas production with an electro formed Ni mesh cathode catalysts in a single-chamber microbial electrolysis cell (MEC). *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:14095e103.

B. Demirel, P. Scherer, The roles of acetotrophic and hydrogenotrophic methanogens during anaerobic conversion of biomass to methane: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 7 (2008) 173–190

Sukhvinder P. S. Badwal Sarbjit S. Giddey, Christopher Munnings, Anand I. Bhatt and Anthony F. Hollenkamp, Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies, *Front. Chem.*, 24 September 2014

Wang, A., Liu, W., Cheng, S., Xing, D., Zhou, J., Logan, B.E., 2009. Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 3653--3658.

Morita, M., Malvankar, N.S., Franks, A.E., Summers, Z.M., Giloteaux, L., Rotaru, A.E., Rotaru, C., Lovley, D.R., 2011. Potential for direct interspecies electron transfer in methanogenic wastewater digester aggregates. *mBio* vol. 2 no. 4 e00159-11

Amelia-Elena Rotaru, Pravin Malla Shrestha, Fanghua Liu, Beatrice Markovaite, Shanshan Chen, Kelly P. Nevin, Derek R. Lovley, 2014, Direct Interspecies Electron Transfer between *Geobacter metallireducens* and *Methanosarcina barkeri*, *Applied and Environmental Microbiology* Volume 80 Number 15 p. 4599-4605

Atsushi Kouzuma, Souichiro Kato, Kazuya Watanabe, 2015, Microbial interspecies interactions: recent findings in syntrophic consortia, *Front. Microbiol.* 6:477.  
doi: 10.3389/fmicb.2015.00477

Cheng, Q., Call, D.F., 2016. Hardwiring microbes via direct interspecies electron transfer: mechanisms and applications. *Environ. Sci. Process. Impact* 18 (8), 968-980.

M. Blaut, *Metabolism of methanogens*, *Antonie van Leeuwenhoek* 66: 187-208, 1994.

Fanghua Liu, Amelia-Elena Rotaru, Pravin M. Shrestha, Kelly P. Nevin, Nikhil S. Malvankar, Derek R. Lovley, Magnetite compensates for the lack of a pilin-associated c-type cytochrome in extracellular electron exchange *Environmental Microbiology* (2015) 17(3), 648-655,  
doi:10.1111/1462-2920.12485

Lin, R., Cheng, J., Zhang, J., Zhou, J., Cen, K., Murphy, J.D., 2017. Boosting biomethane yield and production rate with graphene: the potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 239, 345--352.

Chihaya Yamada, Souichiro Kato, Yoshiyuki Ueno, Masaharu Ishii, Yasuo Igarashi, Conductive iron oxides accelerate thermophilic methanogenesis from acetate and propionate, *Journal of Bioscience and Bioengineering* VOL. 119 No. 6, 678-682, 2015

Jing, Y., Wan, J., Angelidaki, I., Zhang, S., Luo, G., 2017. iTRAQ quantitative proteomic analysis reveals the pathways for methanation of propionate facilitated by magnetite. *Water Res.* 108, 212--221.

Tian Tian, Sen Qiao, Xue Li, Meijiao Zhang, Jiti Zhou, Nano-graphene induced positive effects on methanogenesis in anaerobic digestion, *Bioresour. Technology* 224 (2017) 41-47

Shanshan Chen, Wei Fan, Amelia-Elena Rotaru, Kelly P. Nevin, Nikhil S. Malvankar, Fanghua Liu, Pravin Malla Shrestha, Derek R. Lovley, Promoting Interspecies Electron Transfer with Biochar, *Scientific Reports* · May 2014  
DOI: 10.1038/srep05019

Zhang, J., Lu, Y., 2016. Conductive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles accelerate syntrophic methane production from butyrate oxidation in two different lake sediments. *Front. Microbiol.* 7.

Jung-Yeol Lee, Jeong-Hoon Park, Hee-Deung Park, Effects of an applied voltage on direct interspecies electron transfer via conductive materials for methane production, *Waste Management* 68 (2017) 165-172

Giguere, R.J.;Bray, T.L.; Duncan, S.M.; Majetich, G. "Application of commercial microwave ovens to organic synthesis." *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, pp. 4945-48.

Mingos, D.M.P.;Baghurst, D.R. *Microwave -Enhanced Chemistry Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*, Kingston, H.M.;Haswell, S.J.,Eds.,American Chemical Society 1997, ch.1,pp. 3-53.

Osamu Takai, *Fundamentals and Applications of Solution Plasma*, *Journal of Photopolymer Science and Technology* Volume 27, Number 3 (2014) 379-384

Jun Kang, Yeonwon Kim, Hye-min Kim, Xiulan Hu, Nagahiro Saito, Jae-Hyuk Choi Myeong-Hoon Lee, In-situ one-step synthesis of carbon-encapsulated naked magnetic metal nanoparticles conducted without additional reductants and agents, *Scientific Reports* · January 2017 DOI: 10.1038/srep38652

Genki Saito and Tomohiro Akiyama, *Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid*, *Journal of Nanomaterials* Volume 2015, Article ID 123696, 21 pages DOI : 10.1155/2015/123696

Xueying Liu, XiaoyuDu, XiaWang, NaiqiangLi, PingXu, YiDing, Improved microbial fuel cell performance by encapsulating microbial cells with a nickel-coated sponge, *Biosensors and Bioelectronics* 41 (2013) 848-851