Review Paper

Recent Trends of Oxygen Reduction Catalysts in Microbial Fuel Cells: A Review

Bonyoung Koo · Sokhee P. Jung[†]

Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University, Gwangju

(Received October 8, 2019; Revised November 11, 2019; Accepted November 12, 2019)

Abstract : Microbial fuel cell (MFC) is a system being developed for a next-generation energy-producing wastewater treatment process that treats wastewater and recovers energy. Because an MFC cathode performing oxygen reduction is a bottleneck in performance enhancement, significant improvement of the cathode performance is necessary for the practical implementation of MFC system. The most ideal oxygen reduction catalyst is known as platinum. However, platinum is expensive and not long-lasting, making it difficult to apply to a real application. For this reason, a lot of research has been conducted on development of cathode catalysts in the MFC field. In this review paper, the production method, performance, durability, and economics of various catalysts (i.e., carbon-based catalysts, metal-based catalysts, carbon-metal composite catalysts, metal-nitrogen-carbon structures, and biocatalysts) developed so far have been outlined and future research prospects were presented.

Key Words : *Microbial Fuel Cell, Cathode, Catalyst, Wastewater Treatment, Renewable Energy, Microbial Electrochemical System*

[†] **Corresponding author** E-mail: sokheejung@chonnam.ac.kr Tel: 062-530-1857 Fax: 062-530-1859

총 설

미생물 연료전지의 산소 환원 촉매의 최근 동향: 리뷰

구본영 · 정석희*

전남대학교 환경에너지공학과 광주캠퍼스

요약: 미생물 연료전지(MFC)는 폐수를 처리하며 에너지를 회수하는 차세대 에너지 생산형 폐수처리 시스템으로 개발되고 있는 시스템이다. 산소환원을 수행하는 MFC 환원전극 성능향상의 병목이기 때문에, MFC의 실용화를 위해 비약적인 성능 개선이 필요하다. 가장 이상적인 산소환원 촉매는 백금으로 알려져 있지만, 백금은 값이 비싸고 내구성이 떨어져 실제 하폐수 처리장에 적용하기가 매우 어렵다. 이러한 이유로 MFC 분야에서 환원전극 촉매에 대한 많은 연구가 진행되었다. 본 리뷰 논문에서 지금까지 개발된 다양한 촉매(예를 들면, 탄소 기반 촉매, 금속 기반 촉매, 탄소-금속 복합 촉매, 금속-질소-탄소 구조체, 생물 촉매)의 제조 방법, 성능, 내구성, 경제성을 개괄적으로 소개하였고, 나아가 이를 바탕으로 하여 앞으로의 연구 전망을 제시하였다.

주제어: 미생물 연료전지, 환원전극, 촉매, 하폐수처리, 재생에너지, 미생물 전기화학 시스템

1. 서론

1.1. MFC의 역사

미생물과 전극 사이에서 발생하는 전기화학적 작용은 1911년 처음 발표되었는데, 이 실험에서 세균 *E. coli*와 효모 *Saccharomyces spp.*는 전기화학 장치에서 유기물을 분해하면서 백금 전극을 통해 전류 생산을 한 것이다.¹⁾ 1931년에 전기화학 장치에서 박테리아가 0.2 mA의 전류에서 35 V의 전압을 생산함을 미생물 전기화학적 작용에 대해 확증 되었다.²⁾ 1963년 NASA (National Aeronautics and Space Administration)에서는 우주 비행 중에 인간이 생산한 폐기물로부터 전기 에너지를 생산하기 위해 미생물 전기화학 시스템이 연구된 바 있다.^{3,4)} 1990년 유기물과 황화물(Sulphide)을 이용하는 세균을 활용하는 MFC를 5년동안 지속적으로 운전하여 MFC에 대한 가시적인 성과를 처음으로 보여 주었다.⁵⁾ 이후 *Shewanella*^{6,7)}와 *Geobacter*⁸⁾의 전극 사이에서 발생하는 전기화학적 작용에 대한 연구가 발표되고, 기후 변화에 대응하기 위한 환경 기술에 대한 요구가 높아짐에 따라 MFC에 대한 연구는 급격하게 성장하게 된다.⁹⁻¹²⁾

1.2. MFC의 원리

산화전극(anode, 음극)에서 박테리아의 대사를 통한 유기물 분해와 전자 방출과 환원전극(cathode, 양극)에서 산소환원반응에 의한 전기 생산 현상이 MFC에서 발생한다(Fig. 1).^{13,14)}

산화전극의 전기를 생성하는(electrogenic) 미생물 막에 의해 아세테이트가 분해될 때 반응식은 다음과 같다.¹⁵⁾

산소환원반응(ORR)이 일어나는 환원전극은 산소로 인하여 높은 전위를 갖는다. MFC에서 발생하는 ORR은 다음과 같다.

하지만 환원전극의 열린 회로 전위를 보면 H_2O_2 가 최종 생성물로 발생하는 작용의 전위와 일치함을 알 수 있으며 실제 MFC의 환원전극에서 H_2O_2 이 생성되기도 한다(Fig. 2).¹⁶⁻²⁰⁾

일반적으로 산소환원반응은 반응 속도가 느리고 반응에 따른 에너지 손실이 많고 과전위(overpotential)가 크다고 알려져 있다. 실제로 가장 많이 연구되는 시스템인 브러쉬 산화전극을 가진 일실형 MFC (a single chamber MFC with a brush anode)의 전극의 임피던스와 분극 실험 결과는 환원전극이 산화전극의 약 3배의 임피던스 혹은 저항값을 보여주고 있다.^{17,18,20)} 이 실험 결과는 MFC의 성능 향상의 병목이 바로 환원전극에 있음을 나타내는 것이며, 나아가 MFC 성능의 궁극적인 향상을 위하여 환원전극의 촉매 연구는 매우 중요함을 시사하고 있다.

Fig. 1. Schematic representation of a single chamber microbial fuel cell.

2. MFC의 환원전극

미생물 연료전지 환원전극의 반응은 액상에서 발생하며, 다양한 산화제가 환원전극의 전자 수용체로 사용될 수 있다. ferricyanide²¹⁾, permanganate²²⁾, dichromate²³⁾, persulfate²⁴⁾ 등이 전자수용체로 사용될 수 있지만, 산소는 독성이 없으며 지속적인 공급이 가능하고 비용이 저렴한 MFC에서 가장 적합한 전자 수용체이다.⁹⁾ 그러므로 MFC 환원전극에서 발생하는 주된 반응은 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)이다(Fig. 2, 3).

2.1. ORR 메커니즘

ORR은 환원전극에서 사용되는 촉매의 종류에 따라 두 가지 경로로 발생한다. 일반적으로 산소의 환원은 2전자전달 경로와 4전자전달 경로로 발생한다. 2전자전달 경로는 과산화수소(H_2O_2)의 생성을 포함하여 높은 과전압을 유발하고, 상대적으로 반응속도가 낮다. 그러므로 4전자전달 반응을 하는 촉매가 선호된다(Eq. 2). 2전자전달을 통한 산소 환원 반응은 다음과 같다.

ORR의 속도 결정 단계는 산소가 H_2O_2 및 H_2O 로 전환되기 전 촉매의 표면에 발생하는 초기 단계, 즉 산소 흡착 단계이다.²⁵⁾ Ab initio quantum 화학 모델링 및 시뮬레이션은 ORR 촉매에 의한 산소 환원의 흡착 메커니즘을 제시한다(Fig. 3).²⁶⁾ 대표적인 금속 촉매인 백금 촉매는 4전자전달 경로를 갖는다. 비백금 촉매의 ORR에서 탄소 계열의 촉매는 산소 분자를 HO_2^- 으로 환원시키는 것이 밝혀졌다(Fig. 3). 이 반

Fig. 2. Cathode and anode polarization curves from single chamber MFCs with a brush anode.²⁰⁾ Activated carbon cathodes were made by the phase inversion method. AC is made with 300 mg of activated carbon and 30 mg of CB and AC+rGO is made with 300 mg of activated carbon, 15 mg of CB and 15 mg of reduced graphene oxide.

Fig. 3. Oxygen reduction mechanism in the air cathode.

응은 H_2O_2 로의 2전자 환원 반응을 촉진한다(Eq. 3).^{27,28)}

서로 다른 촉매의 전극에서 발생하는 ORR의 경로는 먼저 회전 디스크 전극(Rotating disk electrode)분석을 하고, Koutecky-Levich 그래프의 기울기를 통해 전자전달 개수를 계산한다. 전자전달 개수 4는 이상적인 개수이며, 4에 가까울수록 산소환원능력이 높은 촉매이다.²⁹⁾

2.2. 환원전극의 구조

2.2.1. 집전체(Current collector)

전기전도성을 띤 집전체(전류 수집체, 전자 수집체)는 환원전극 표면에서 발생한 전류를 수집하며 환원전극의 골격으로 기능을 한다.^{30,31)} 일반적인 집전체는 탄소천(carbon cloth), 구리망(copper mesh), 스테인리스 스틸망(stainless-steel mesh, SSM) 등이 사용되고 있다.

탄소천 집전체는 연료전지 분야에서 전통적으로 사용되며 이미 상업적으로 활성화되어 있다.^{32,33)} 백금 촉매를 NafionTM을 접합제(binder)로 이용하여 탄소천 표면에 바른 탄소천 환원전극은 766 mW/m^2 의 최대전력밀도를 생산했다.³¹⁾ 하지만 탄소천은 비싸고($\$ 625/\text{m}^2$), 백금 촉매를 대체하기 위한 연구가 활발해지면서 탄소천 환원전극의 사용은 현재 이전보다 제한적이다.³⁴⁾

고가의 탄소천을 대체하기 위해 금속망(metal mesh)은 각

Fig. 4. Schematics of cathode structures and material compositions according to a cathode fabrication method. A: Brushing method, B: Phase inversion method, C: Rolling or pressing method.

광받는 집전체이다.^{35,36)} 구리 또는 스테인리스 스틸로 만들어진 금속망은 일반적으로 $\sim 1.5 \times 10^6$ S/m의 높은 전기전도성을 갖는다. 높은 전기전도성은 스케일-업(scale-up)에 있어 매우 필수적인 부분이다. 스테인리스 스틸 망(stainless steel mesh, SSM)을 집전체로 사용하여 활성탄을 촉매로 적용한 연구에서는 기존 탄소전 환원전극과 유사한 성능을 보였다.³⁶⁾ 금속망의 장점은 저렴한 가격이다. SSM의 경우 $\sim \$10$ /m²로 탄소전보다 훨씬 저렴하다. 그러나 금속망 집전체는 부식될 수 있기 때문에³⁷⁾ 내부식성이 강화된 등급의 SSM과 같은 부식 저항성이 강한 금속을 선택할 필요가 있다.

집전체의 면적 또한 MFC 성능에 큰 영향을 준다. 탄소전 환원전극에 서로 다른 면적을 갖는 SSM 집전체를 설치한 결과 집전체의 면적이 넓을수록 높은 전력 밀도를 생산하였는데, 이 연구에서 SSM이 집전체의 역할 뿐 만 아니라 ORR을 수행한다는 것을 임피던스 분석을 통해 유추하였다.¹⁹⁾ 전기 전도성이 높은 집전체의 면적을 늘리는 것은 MFC 성능을 향상시키는데 매우 중요하다.

2.2.2. 촉매층(Catalyst layer)

촉매층은 ORR이 발생하는 지점이며 환원전극의 핵심 기능 부분이다. 일반적으로 촉매층은 촉매와 전도성을 가진 접합제(binder)의 혼합물로 제조된다. 접합제는 촉매와 집전체를 결합시키는 것 외에 반응이 원활하게 일어나도록 공기, 물, 고체 사이의 3개의 상(phase)을 유지하는데 중요한 역할을 한다.³⁸⁾ 양성자 확산을 촉진하기 위한 양성자 전도성 중합체는 일반적으로 연료전지 환원전극 촉매층의 접합제로 사용된다. NafionTM은 높은 양성자 전도성과 화학적 안정성으로 인해 주로 사용되는 환원전극 접합제이다.³⁹⁾ 그러나 NafionTM은 $\sim \$360$ /m²로 고가이기 때문에³⁴⁾ 이를 대체하기 위해 친수성 접합제인 Poly (phenylsulfone), poly (arylene ether) (Q-FPAE)를

사용해 NafionTM과 유사한 성능을 보인 바 있다.^{38,40)} 소수성 접합제인 poly (vinylidene fluoride) (PVDF)과 poly (dimethylsiloxane) (PDMS)를 사용하기도 한다(Fig. 4).^{40,41)}

촉매층은 일반적으로 brushing, pressing, rolling의 방법 통해 촉매와 접합제의 혼합물들을 집전체에 부착시킨다(Fig. 5). Brushing은 백금 촉매 혼합물을 탄소전에 부착하는데 일반적으로 사용되는 방법이다. 탄소전에 첨가되는 백금의 중량은 0.5 mg/cm²이며, 얇은 촉매층을 형성하기에 적합한 방법이다. Brushing은 활성탄과 같은 저렴한 촉매를 대량(25 mg/cm²) 사용시에는 적합한 방법이 아니다.⁴²⁾ 특히, 활성탄 촉매는 전기 전도성이 높지 않기 때문에 집전체와 단단한 결합이 필요하다. 따라서 활성탄 기반 환원전극에는 압력을 가하는 pressing 혹은 rolling 방법에 더 적합하다.^{42,43)} Rolling 방법은 롤러 기계가 지속적으로 압력을 가하며 촉매층을 펴 바르기 때문에 더 손쉽게 제작할 수 있다.³⁰⁾ PVDF의 상-전환(phase-inversion)을 통해 활성탄 촉매층과 확산층을 동시에 형성하는 매우 손쉬운 전극제작법이 쓰이기도 한다.³⁴⁾ 하지만 이 방법으로 제작된 전극은 내구성이 낮다.

2.2.3. 확산층(Diffusion layer)

환원전극의 확산층은 산소투과성과 방수성 두 가지 기능을 가져야 한다. ORR을 촉진시키기 위해 확산층은 대기의 산소 분자를 통과시킬 수 있도록 다공성이어야 한다. 또한 확산층은 내부 용액이 대기로 유출되는 것을 막는 장벽 역할을 하는 방수성이 있어야 한다. 확산층에 방수성을 더하기 위해 일반적으로 소수성 중합체(hydrophobic polymer)가 접합제로 사용된다.

Polytetrafluoroethylene (PTFE)은 강력한 소수성 접합제이다. 백금/탄소전 환원전극에서는 70%의 PTFE 용액을 탄소전에 brushing 한 다음, PTFE를 녹이기 위해 370°C에서 열처리

Fig. 5. Fabrication procedures for MFC cathodes. A: Brushing method,³¹⁾ B: Phase inversion method,³⁴⁾ C: Rolling method,⁴³⁾ and D: Pressing method.⁴⁴⁾

를 통해 확산층을 제조한다.³¹⁾ 하지만 SSM 은 공극의 크기가 매우 커서 PTFE 확산층을 적용하지 못하기 때문에 별도의 확산층을 만들어야 한다. 이를 위하여, Polydimethylsiloxane (PDMS)와 카본블랙(carbon black, CB)을 혼합해 다공성천에 brushing 하여 산소투과성이 우수한 확산층을 제작한 후, SSM 에 pressing 기계로 압착시켰지만 방수성이 낮았다.^{36,44)} PTFE 와 CB를 혼합해 SSM에 직접 압착시키는 확산층 제조 방법이 고안되었는데, 370 °C에서 열처리를 통해 PTFE를 완전히 녹여 확산층을 SSM 집전체에 적용하였다. 그 결과 CB의 높은 전기 전도성으로 인해 환원전극의 성능이 향상되며 높은 방수성과 내구성을 보였지만, PTFE가 ~450 g/m²으로 많은 양이 들어가 제조 단가는 높아졌다.⁴⁴⁾

20% 농도의 PVDF membrane은 \$ 0.9/m²으로 CB/PTFE 확산층(\$ 11/m²)보다 훨씬 저렴하다. 그래서 PVDF를 상-전환 기법을 이용해 membrane을 제작해 확산층으로 적용한 결과 이전 PTFE로 제작된 전극과 비슷한 성능을 보였지만 membrane 노후화로 잦은 교체가 필요한 문제점을 보였다.⁴⁵⁾ 최근 연구에서는 상업용 PVDF membrane과 SSM에 압력을 가하여 부착시켜 내구성을 향상시킨 PVDF membrane 확산층이 시도되기도 했다.⁴⁶⁾

3. 탄소 기반 ORR 촉매

3.1. 카본 블랙(carbon black, CB)

CB는 타르(tar)과 같은 증류제품의 불완전 연소에 의해 생산되는 물질이다.⁴⁷⁾ CB는 활성탄보다는 낮지만 비교적 큰 비표면적을 가진 파라결정질(paracrystalline)의 탄소물질이다. CB는 그을음(soot)와는 다른데, CB는 그을음에 비해

비표면적이 훨씬 크고 polycyclic aromatic hydrocarbon 함량이 현저히 낮아 무시할만한 수준이다. CB의 높은 안정성과 큰 비표면적으로 인해 금속촉매의 지지 물질로 폭넓게 사용되고 있다.⁴⁸⁾

간단한 화학적 개질 및 작용기 부착을 통해 CB를 비금속 ORR 촉매로 사용하기도 한다. 질산으로 CB를 개질된 CB를 촉매로 사용했을 때, MFC의 최대전력밀도는 처리하지 않은 CB보다 3.3배 높았고 백금 촉매의 78% 성능을 보였다.⁴⁹⁾ 열 분해된 CB를 암모니아 대기 상태에서 PTFE를 이용해 불소를 도핑시켜 촉매로 ORR 촉매로 사용했을 때, 전자전달 개수는 3.8, 최대전력밀도는 672 mW/m²로 백금 촉매 보다 1.2배 높은 성능을 보였다.⁵⁰⁾

CB는 활성탄과 같은 다른 탄소 물질들에 비해 높은 전기 전도성을 갖기 때문에 촉매층의 전기전도성을 향상시키기 위해 사용되기도 한다. CB를 활성탄과 10 wt% (활성탄: CB)으로 혼합하여 촉매로 사용했을 때, 최대전력밀도는 CB를 첨가하지 않은 활성탄보다 16%, 백금촉매보다 7% 높았다. 또한 5개월간의 MFC 운전을 통해 환원전극의 내구성을 실험하였는데, 10 wt% CB의 촉매는 활성탄보다 14%, 백금촉매보다 150% 높아, CB의 첨가는 성능과 내구성을 높이는 방법임을 확인하였다.⁵¹⁾

그렇지만 CB보다 높은 전기전도성을 갖는 탄소 재료의 개발과 CB의 불균질한 입자의 크기와 모양으로 인해 최근에는 덜 각광받고 있으며, 유사한 역할을 수행하는 산화그래핀(graphene oxide)이나 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide)과 같은 재료들에 대한 연구가 진행되고 있다.²⁰⁾

3.2. 활성탄(Activated carbon)

활성탄은 표면적 증가를 위해 미세 기공을 갖도록 처리된 탄소물질이다. 활성탄은 대나무, 코코넛 껍질, 버드나무 이탄, 목재, 야자 섬유, 갈탄, 석탄 및 석유 피치와 같은 탄소 질 원료로 하여 물리적 활성 혹은 화학적 활성을 통해 생산된다. 활성탄의 높은 미세다공성 때문에 활성탄 1 g의 표면적은 3,000 m² 이상이다. 활성탄은 MFC에서 ORR 촉매로 사용될 수 있으며, 저렴한 가격으로 인해 백금 촉매의 대체물질로 각광받고 있다.

석탄 기반(coal-based)의 활성탄을 MFC 촉매로 사용한 결과 최대전력밀도가 백금 촉매의 77%였으며, 낮은 전자 전달개수 (2.4)를 보이며 ORR 촉매로는 낮은 성능을 보였다. 이러한 활성탄의 한계를 극복하기 위해 다양한 방법의 활성탄 개질이 수행되었다. 앞서 소개된 바와 같이, 활성탄에 CB를 첨가하는 간단한 물리적 개질을 통해 옴 저항 및 전자 전달 저항을 감소시켜 최대전력밀도를 16% 향상시킬 수 있었다.⁵¹⁾ 산과 알칼리를 이용한 활성탄의 화학적 개질은 ORR 성능을 향상시켰다. 활성탄을 수산화칼륨(potassium hydroxide)으로 처리했을 때, 흡착된 OH 이온은 전해질-촉매의 접촉성을 향상시켜 전극의 내부 저항을 감소시켜 처리하지 않은 활성탄보다 16% 높은 최대전력밀도를 얻었다.⁵²⁾ 활성탄을 80°C와 400°C 인산(phosphoric acid)으로 처리한 결과 최대전력밀도는 각각 35%와 55% 증가하였다.⁵³⁾

질소 도핑은 ORR 촉매 활성을 향상시키는 효과적인 방법으로 알려져 있다.⁵⁴⁾ 암모니아 대기 상태에서 700°C로 열처리한 활성탄은 산소가 제거되면서 질소 원자가 부착된다. 이는 처리하지 않은 활성탄보다 28%, 백금촉매보다 16% 높은 최대전력밀도(2,450 mW/m²)를 생산했다.⁵⁵⁾ 탄소 물질에 도핑된 질소는 대표적으로 세 가지 구조를 구성하는데, 이들은 ORR 촉매로써 다음과 같은 역할을 한다. N-graphitic 구조에서는 2전자전달 경로를 통해 O₂가 H₂O₂로 변환되는 경로가 선호되고, N-pyridinic과 N-pyrrolic은 4전자전달 경로를 통해 산소환원이 발생할 가능성이 크다 (Fig. 3).^{56,57)} 강산/강염기성 전처리를 통해 질소 함량을 현저하게 높이고(총 질소 8.65%, pyridine-N 5.56%) 질소 전구체로 시안아미드(cyanamide)를 사용하여 질소가 도핑된 활성탄 촉매는 높은 전자전달개수(3.99)를 가지고 백금촉매보다 44% 높은 최대전력밀도(650 mW/m²)를 보였다.

ORR 촉매로서 활성탄은 높은 전기화학적 내구성을 가지고 있다. 7시간 동안 chronoamperometry 실험을 진행한 결과, 백금 촉매는 73%의 성능이 감소한 반면 질소 도핑된 활성탄 촉매는 30% 정도만 감소되었다.⁵⁸⁾ 실제 MFC 조건하에 16개월 동안 전극을 사용한 결과, 1개월 사용한 전극에 비해 백금 촉매는 80% 정도의 성능이 감소한 반면에 활성탄 전극은 17% 정도의 성능만 감소하였다.⁵¹⁾

활성탄은 높은 경제성을 갖는 큰 장점이 있다. 백금 촉매(Pt/C)의 단가는 \$ 28/g이고, 전력생산 당 단가는 ~1 mW/\$

인 반면에, 활성탄의 단가는 \$0.002/g이고, 전력생산 당 단가는 98 mW/\$으로 백금촉매보다 높은 경제성을 가지고 있다. PVDF 접착제를 사용하여 환원전극을 제작할 경우 활성탄 촉매는 27 mg/cm² 사용되며, 이는 백금 촉매(5 mg/cm²)보다 5배 이상 많다. 많은 양의 활성탄 촉매를 사용함으로써 낮은 성능을 보완할 수 있는 것이다. 또한 여러 물리화학적 개질을 통해 백금 촉매 이상의 높은 촉매 성능을 달성할 수 있기 때문에 MFC 상용화에 있어서 가장 주목받는 환원전극용 ORR 촉매 재료라고 할 수 있다.

모든 촉매 물질에 예외없이 환원전극이 폐수에 노출될 때 전극 표면에 생성되는 생물막에 의한 촉매층 손상은 불가피하다. 환원전극의 내구성 향상을 위해 전극표면의 생물막 형성 억제에 대한 사항은 MFC 실용화를 위해 반드시 고려되어야 할 사항이다. ORR의 2전자전달 경로는 4전자전달 경로 반응보다 느리고 성능이 낮지만 반응 산물로 과산화수소(H₂O₂)가 생성된다. 생성된 H₂O₂는 강력한 산화성 물질로 환원전극 표면에 생물막이 형성되는 것을 억제하는 효과가 있으며 산화제로써 폐수처리에 효과적인 기능을 할 수 있다.⁵⁹⁾ 활성탄 기반의 환원 전극 연구 결과에서도 환원전극의 열린회로전위는 2전자전달 경로의 환원 전위와 유사한 값을 보였으며(Fig. 2)²⁰⁾, 실제로 MFC 환원전극을 이용하여 과산화수소를 생산한 연구가 진행된 바 있다.⁶⁰⁾

3.3. 탄소나노구조 재료

탄소나노섬유(carbon nanofiber)는 원뿔, 컵 혹은 판 형태로 여러 겹 쌓인 그래핀 층으로 구성된 원통형 나노구조(cylindrical nanostructure)의 탄소물질이다. 탄소나노섬유는 높은 전기전도성과 높은 BET 표면적을 가지고 있다.^{61,62)} 탄소는 화학적 결합에 있어 매우 높은 유연성을 가지고 있어서 여러가지 안정적인 유기 및 무기 분자의 형성에 적합하다. 활성탄 처리와 마찬가지로 탄소나노섬유의 질소 및 알칼리/산성 도핑은 ORR 촉매를 개선하기 위한 일반적인 방법이다. 탄소나노섬유를 8 M KOH 용액에 담그면 표면적이 275 m²/g에서 2,100 m²/g으로 증가하여, 처리하지 않은 탄소나노섬유에 비해 최대전력밀도가 79% 향상되었다.⁶³⁾ 탄소나노섬유의 질산(nitric acid) 처리는 BET 표면적을 크게 변화시키지는 않았지만 표면의 기공의 크기를 작게 변형시켜 이를 통해 ORR 촉매 성능을 증진시켰다.⁶⁴⁾ 질소 도핑과 KOH의 화학적 처리를 병행한 결과 BET 표면적이 넓어지고(1,984 m²/g) 높은 촉매 활성도(전자이동개수 3.6)를 갖게 되었으며, 백금 촉매와 유사한 최대전력밀도(1,377 mW/m²)를 생산하여 높은 성능을 보였다.⁶⁵⁾

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 나노 미터의 직경을 갖는 탄소로 구성된 튜브 형태의 구조로서, 그래핀이 단일 층 혹은 여러 개의 층으로 원기둥 모양을 형성하고 있는 탄소의 동소체이다.^{66,67)} 풀러렌(fullerene) 계열의 구조

를 지니고 있으며, 그래핀을 마는 각도에 따라 다양한 성질을 만들 수 있다. CNT는 ORR의 촉매로 이용될 수 있음이 보고되었는데, 특히 탄소 이외의 단일 원자의 도핑을 통해 성능을 향상시킬 수 있다.^{68,69)} 질소 도핑된 CNT는 MFC의 전력 생산에 있어서 백금 촉매의 성능을 능가한다.⁷⁰⁾ 전처리 및 질소 도핑 외에도 CNT와 polyaniline나 poly-pyrrole과 같은 전도성 고분자 중합체를 혼합해 촉매의 성능을 향상시킬 수 있다.^{71,72)} 이러한 CNT/중합체 촉매는 질소 도핑된 탄소물질이나 백금촉매보다 성능은 낮지만, 처리 방법이 간단하여 시스템 실용화를 위한 대량생산에 적합한 처리 방법이다.

탄소나노구조 재료들은 백금촉매보다 뛰어난 내구성을 갖는다. 질소 도핑된 탄소나노섬유는 chronoamperometry 실험에서 백금촉매보다 낮은 성능 감소를 보였으며⁶⁵⁾, MFC 조건에서 3개월간 전극을 사용한 결과 백금 촉매는 전극 표면의 생물막 성장으로 인해 심하게 손상되었지만, 탄소나노섬유 전극은 최대전력밀도가 약간 감소했다.⁶⁴⁾

탄소나노섬유와 탄소나노튜브의 가격은 \$ 8/g로 백금촉매보다 저렴하다. 하지만 활성탄 촉매의 가격이 매우 저렴하고 개질에 대한 다양한 연구가 활성화되어있기 때문에 탄소나노구조 재료들은 주된 ORR 촉매로 사용되지는 않는다.

3.4. 흑연/그래핀

흑연(graphite)는 탄소 원자가 육각형 구조로 배열된 결정 형태로서, van der Waals 인력을 통해 결합된 여러 층으로 구성되어 있다. 높은 전기전도성과 안정된 구조적인 특징으로 인해 연료전지 분야의 전극 촉매로 일반적으로 사용된다.⁷³⁾

그래핀(graphene)은 하나의 원자가 각 꼭지점을 형성하는 2차원 육각형 격자 모양의 단일 원자층 형태의 탄소 동소체이다. 흑연을 박리시킨 단일층의 탄소 나노시트 구조이다.⁷⁴⁾ 그래핀의 발견은 2010년 노벨 물리학상을 수상하였고, 최근 10여 년간 다양한 연구분야에서 폭넓은 관심을 받고 있다.^{75,76)} 그래핀은 높은 전기전도도와 구조적 안정성, 높은 BET 표면적을 갖는 특징을 통해 MFC 환원전극에서 ORR 촉매로 사용된 바 있다.⁷⁷⁾

처리하지 않은 흑연은 ORR 촉매로 이용되지 않는다. 그렇지만 입자상의 흑연으로 채워진 MFC에서는 50 W/m³의 안정적인 최대전력밀도를 생산하였다. 특히 입자상 흑연은 기존의 폐수처리에서의 호기성 공정보다 높은 COD 제거율(1.46 kg/m³d)을 갖기 때문에 실제 폐수처리 시스템 적용에 가능성을 보였다.⁷⁸⁾ Nitric acid으로 처리한 흑연은 백금 촉매와 유사한 최대전력밀도를 달성하였으며, 이는 개질된 흑연의 높은 BET 표면적 및 표면에 부착된 질소와 산소 작용기에 의한 영향이다.⁷⁹⁾

Cyanuric chloride와 picric acid을 이용해 그래핀에 3가지

질소 기능기(Pyridinic-N, pyrrolic-N, graphitic-N)를 효과적으로 부착시켜 개질한 결과 전자전달개수가 3.7로, 4전자전달 반응에 가까운 향상된 성능을 보였다.⁸⁰⁾ 질소 도핑된 그래핀에 g-C₃N₄을 부착시킨 결과 전자 이동 수는 4전자 반응을 달성했고, 최대전력밀도는 1,618 mW/m²을 달성해 백금촉매보다 14% 높은 성능을 보였다.⁸¹⁾

최근에는 그래핀 산화물(graphene oxide)를 환원시켜 얻어낸 환원-그래핀산화물(reduced graphene oxide, rGO)를 환원전극에 이용하고 있다. rGO은 낮고 평평한 구조를 가지며, 그래핀 산화물을 환원시켰기 때문에 산소 기능기가 감소하여 탄소 간의 π -결합을 견고하게 구성하기 때문에 CB보다 3배 높은 전기전도성을 갖는다. 활성탄에 CB과 rGO를 각각 15 mg씩 첨가했을 때 최대전력밀도는 2,642 mW/m²으로, CB만 첨가했을 때 보다 35% 높은 성능을 보였다.²⁰⁾

다른 탄소 촉매들과 유사하게 흑연과 그래핀 촉매는 모두 높은 안정성을 갖는다. 질소 도핑된 그래핀은 MFC를 35사이클 운전한 후 9%의 성능 감소를 보인 반면, 백금 촉매 전극은 17% 감소했다.⁸⁰⁾ 질소 도핑 시 그래핀 구조에 부착된 산소 기능기는 C-N 결합 층을 전하 수에 따른 양자의 분해 작용으로부터 보호하는 것으로 알려졌다.⁸²⁾

흑연과 그래핀의 단가는 탄소나노구조 소재들과 유사하지만, 활성탄에 비해 경쟁력이 낮다. 흑연으로 그래핀 산화물을 만든 후, 그로부터 그래핀으로 제조되는데, 실제 실험실에서 제조할 경우 단가는 매우 낮아지지만, 손쉽고 효율적인 접근법이 요구되고 있다.⁸³⁾

4. 금속 기반 ORR 촉매

4.1. 금속 및 합금

많은 단일 금속들은 강력한 ORR 촉매 활성을 보인다. 예를 들면, 귀 금속류인 백금(Pt)은 O₂, O⁻, OH⁻의 결합 에너지의 이론적 계산에서 가장 높은 활성을 보이는 촉매이다. 백금 촉매는 낮은 전류밀도와 높은 전류밀도에서 모두 4전자전달 경로를 갖는다.⁸⁴⁾ 높은 성능을 갖는 백금 촉매이지만, 단가가 매우 비싸기 때문에 매우 적은 양(0.5 mg/cm²)을 전극 촉매에 사용할 수밖에 없다. 적은 촉매량을 효과적으로 활용하기 위해 철, 코발트, 니켈과 같은 저렴한 전이 금속을 합금으로 제조하여 ORR 반응에서의 산소 결합 에너지를 추가로 감소시켜, 촉매의 활성을 향상시켰다.⁸⁵⁻⁸⁷⁾

금속 촉매의 낮은 안정성 촉매의 실용적인 활용을 방해하는 어려운 문제이다. 백금-코발트(Pt-Co) 합금 촉매에서는 코발트의 침출이 산성 전해질 조건에서 관찰되었다.⁸⁸⁾ 백금-철(Pt-Fe) 촉매는 중성 전해질 조건인 MFC에서 백금 촉매보다 안정적인 최대전력밀도를 생산하지만, 비슷하게 금속의 침출로 인한 전극 손상이 발생했다.⁸⁹⁾

반면에, 환원전극 표면에 생성되는 생물막에 의한 손상을 방지하기 위해 은-나노입자가 환원전극 촉매 및 향균제로서 사용되었다. 50일간 운전 후에 은-나노입자로 코팅된 환원전극에 부착된 생물막은 일반 흑연 전극보다 44% 적고, 백금 촉매 전극보다 25% 더 적다는 것이 관찰되었다.⁹⁰⁾

금속계 촉매의 비용 또한 중요하다. 재활용된 금속 고철을 이용해 전극을 제조한 연구에서 안정된 최대전력밀도(422 mW/m^2)를 생산했지만, 일반적인 금속 촉매의 최대전력밀도당 단가는 $0.05 \text{ mW}/\$$ 로 매우 낮았다.⁹¹⁾

4.2. 금속 산화물

이산화망간(MnO_2)은 연료전지 환원전극 촉매로, 또한 다양한 전기화학 시스템 전극 촉매로 사용되었다.⁹²⁾ 하지만 MFC에 MnO_2 촉매를 적용한 연구에서는 백금 촉매의 절반의 성능을 보였다.⁹³⁻⁹⁵⁾ 이를 해결하기 위해 MnO 의 산화 상태를 변화시켜 촉매에 활성을 촉진할 수 있다. MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 등 다양한 망간 원자가를 갖는 MnO_x 의 형태는 ORR 촉매의 성능을 향상시켰다.⁹⁶⁾ 전기화학적 증착법(Electrochemical-deposition)을 이용해 MnO_x 를 낮은 산화 상태로 합성할 수 있었고, 그 결과 전자전달개수를 최대 3.5까지 향상시켰다.⁹⁵⁾ 열수(hydrothermal) 방법으로 MnO_2 에 polypyrrole를 여러 겹으로 겹쳐진 나노튜브 형태의 촉매를 제작하였을 때, MnO_2 나노튜브 형태보다 훨씬 낮은 내부 저항을 보였으며, 백금 촉매와 유사한 성능의 최대전력밀도를 생산하였다.⁹⁷⁾

스피넬(spinel) 형태의 manganese-cobaltite와 같은 전이금속산화물도 알칼리 조건에서 ORR 촉매로 사용될 수 있다.⁹⁸⁾ Manganese-cobaltite-polypyrrole 나노 복합체는 KOH 기반 전해질에서 전자전달개수 3.9를 보였고, 중성 조건 하에서 백금 촉매의 성능에 91%에 달하는 최대전력밀도를 생산하였다.⁹⁹⁾ 또 다른 유형의 스피넬(spinel) 형태의 manganese-ferrite에 polyaniline을 도핑한 촉매는 전자전달개수 4.0을 달성하였다.¹⁰⁰⁾ 알칼리 조건에서 적용이 가능한 전이금속 나노복합체는 MFC 전해질의 pH를 중성으로 유지하기 위한 추가적인 완충용액에 대한 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

Lead oxide¹⁰¹⁾, perovskite oxide¹⁰²⁾, vanadium oxide¹⁰³⁾, cobalt oxide¹⁰⁴⁾, zirconium oxide¹⁰⁵⁾과 같은 많은 금속 산화물들이 MFC의 환원전극 촉매로 연구되었다.

다양한 금속산화물 중에서 perovskite oxide는 낮은 비용($\$ 0.041/\text{g}$) 대비 가장 높은 최대전력밀도($116 \text{ mW}/\$$)를 생산했다. 그러나, 15사이클 운전 후 15%의 성능 감소를 보였으며, 이는 물질의 안정성이 개선되어야 함을 보여준다.¹⁰²⁾ 그 밖에 다른 금속산화물 역시 안정성과 비용에 대해 고려해야 하며, 독성 영향으로 인한 산화전극 미생물막 파괴, 환경 영향 등을 고려해야 한다.

5. 금속-탄소 결합 촉매

5.1. 금속-활성탄 결합

금속 촉매의 지지물질로서 CB를 대신하여 전기화학적 특성이 우수한 활성탄이 주로 사용되고 있다. MnO_2 와 활성탄의 1:1비율의 혼합은 전극 내부 저항을 감소시켰다.¹⁰⁶⁾ Co_3O_4 와 NiCo_2O_4 를 활성탄과 혼합하면 BET표면이 증가하고, 전하 전달 저항을 감소시킴으로 최대전력밀도를 증가시켰다.^{107,108)} Fe_3O_4 와 활성탄을 균일하게 혼합하기 위해 초음파로 처리했을 때, 처리하지 않은 활성탄보다 83% 높은 최대전력밀도를 생산했다.¹⁰⁷⁾

활성탄에 은을 전기화학적으로 증착 시켰을 때, 처리하지 않은 활성탄보다 1.7배 높은 최대전력밀도를 생산했다.¹⁰⁹⁾ 전기화학적 증착은 표면의 기공 분포와 거칠기를 변형시키고, 격자를 만드는 특성을 갖는다. 활성탄에 Cu_2O 를 증착 시켰을 때, 산소의 결핍과 격자(111) 평면을 생성하여 전자전달 능력을 향상시켰다.¹¹⁰⁾ 증착 방법과 유사하게 화학합성 방법을 통해 금속을 탄소 구조에 삽입하여 시너지 효과를 얻는다. Fe-ethylenediaminetetra acetic acid (Fe-EDTA)으로 활성탄을 열분해 하면 Fe-EDTA 함량이 증가함에 따라 표면적이 감소하지만, 활성탄 표면에 질소와 철 원자가 삽입되어 성능을 향상시켰고, 백금 촉매 대비 93%의 최대전력밀도를 생산하였다.¹¹¹⁾

Fe-EDTA와 활성탄을 0.2:1 비율로 촉매 층을 구성하였을 때 4.5개월간 운전 후에도 최대전력밀도 감소가 적었지만, Fe-EDTA의 비율이 높은 활성탄 전극에서는 금속 촉매의 비율이 높을 경우 열분해에 의한 구조적 변화에 의해 성능이 감소되었다.¹¹¹⁾

5.2. 금속-탄소나노튜브(CNT) 결합

MFC의 실용화를 위해 백금 촉매의 대안으로 CNT의 타당성은 간단한 혼합 방법을 통해 입증되었다.^{112,113)} CNT 표면에 백금염을 환원시켰을 때, 적은 양의 백금 첨가로 CNT전극의 성능을 증진시켰다.¹¹⁴⁾ CNT에 전기화학 증착 기법을 이용해 백금을 증착 시켰을 때, 일반적인 백금 촉매 전극보다 25% 적은 양의 백금을 사용했지만 백금 촉매 전극보다 2배 높은 최대전력밀도를 생산했다.¹¹⁵⁾ CNT의 다공성 구조에 부착된 백금 촉매는 더욱 활발하게 전자를 전달하는 촉매 기능성을 가졌다.

앞서 언급된 비금속 촉매인 MnO_2 촉매는 여러 연구에서 CNT와 결합되었다. CNT에 KMnO_4 를 열수 환원(Hydrothermal reduction) 시켰을 때, 백금촉매보다 높은 최대전력밀도를 달성하였다. 이 결과는 단순한 물리적 결합보다 열수(hydrothermal) 기법이 효과적임을 보였다.¹¹⁶⁾ 또한, MnO_2 -CNT를 산으로 추가 처리하면 전기적 활성을 띠는 추가적인 작용기가 도입되어 전자전달개수와 최대전력

밀도를 향상시켰다.^{117,118)} MnO_2 의 함량이 60% 이상일 때, MnO_2 -CNT 결합 촉매의 최대전력밀도는 백금 촉매의 최대 전력밀도를 초과하는 성능을 보였다.

CNT에 CoO , NiO 를 혼합하기 위해 'in situ' 환원법을 400-500°C에서 소성했을 때, Co_3O_4 -CNT 전극의 전력생산은 16사이클 동안 안정적으로 유지되었다.^{119, 120)} NiO -CNT의 단가는 \$ 0.3/g, 최대전력밀도당 단가는 45 mW/\$로 예측된다.

5.3. 금속-흑연/그래핀

앞서 언급한 바와 같이 순수한 흑연과 그래핀은 모두 탄소 구조에 결합을 갖지 않고 있어서 ORR 촉매로의 활성이 매우 적다. 이를 개선하기 위해 탄소펠트에 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 를 열증착(Thermal-deposition) 시켰을 때, Fe_2O_3 , FeOOH 과 같은 작용기를 활성 물질로 도입할 수 있고, 이를 통해 백금촉매와 유사한 최대전력밀도를 생산하였다.¹²¹⁾

그래핀은 platinum, palladium, MnO_2 과 같은 금속 촉매들의 효과적인 지지 물질로 사용된다.^{122,123)} Microwave를 이용해 MnO_2 를 그래핀에 환원시킨 결과, 최대전력밀도는 2,083 mW/m²으로, 최대전력밀도 1,470 mW/m²인 MnO_2 보다 높았고, 백금촉매보다 22% 높은 성능을 보였다.¹²⁴⁾ 비전도성물질로 알려진 그래핀산화물에 열수(hydrothermal) 환원법으로 MnO_2 를 환원시킨 결과 3,359 mW/m²으로 높은 최대전력밀도를 생산하였으며, 그래핀옥사이드의 촉매로의 가능성을 보였다.¹²⁵⁾

전이금속(transition-metal) 촉매는 비교적 불안정하고, 흑연/그래핀은 높은 표면적으로 인해 생물막이 쉽게 형성되어 촉매의 내구성이 감소하기 때문에 금속-흑연/그래핀 촉매의 반응 안정성과 내구성은 중요한 고려사항이다. 옥수수 줄기와 자몽 껍질에서 추출한 흑연질의 탄소로 구성된 전극은 18사이클 운전 후 각각 17%, 10%씩 성능이 감소했지만, 두가지 흑연질을 혼합한 결과 7%만의 성능이 감소되었다. 이는 서로 다른 흑연질의 결합 구조가 생물막의 형성을 저해한 것으로 추측된다.¹²⁶⁾ 환원전극의 활성 부위를 향균성 은-나노입자 코팅을 통해 생물막 형성을 억제하여 전극 성능 저하를 줄일 수 있었고, 17사이클 후 최대전력밀도가 4%만 감소하는 높은 내구성을 보였다.¹²⁷⁾

금속-흑연/그래핀 촉매의 비용은 주로 전구체 및 합성 절차에 의해 결정된다. N-G@CoNi/BCNTs의 1단계 합성은 5 g의 요소를 탄소 및 질소 공급원으로 사용하여 1 g의 촉매를 제조하였으며, 단가에 따른 최대전력밀도는 150 mW/\$였다.¹²⁸⁾ 옥수수 줄기와 자몽 껍질과 같은 자원은 훨씬 단가가 낮기 때문에 지속가능성과 높은 경제성의 요구를 충족시킬 수 있다.¹²⁶⁾

6. 금속-질소 구조체 촉매

6.1. 금속-매크로사이클

금속-질소-탄소(Metal-Nitrogen-Carbon, M-N-C) 복합체는 탄소질 매트릭스에서 질소 작용기와 배위된 금속 양이온을 갖는 광범위한 재료들을 의미한다.¹²⁹⁾ 금속 매크로사이클은 산성 전해질에서 불안정한 특성을 보이는데¹³⁰⁾, 이것은 특히 미생물의 기질 산화로 인해 높은 농도의 양성자가 존재하는 2챔버 MFC에서 해결해야 할 문제이다. 이를 해결하기 위해 금속 매크로사이클을 400-1,000°C에서 열분해시켜 안정성과 활성을 향상시키게 된다면 MFC 적용에 적합하다.¹³¹⁾

열분해된 Iron phthalocyanine (FePc, 700°C)은 산성 전해질 조건에서 2 mg/cm²을 사용했을 때, 백금 촉매와 유사한 최대전력밀도를 달성했다.¹³²⁾ 다른 철-마이크로사이클 구조체인 Cl-Fe tetramethoxyphenyl porphyrin을 800°C에서 열분해를 하였을 때, 백금 촉매 대비 80%의 최대전력밀도를 달성했다.¹³³⁾ 열분해된 철-마이크로 사이클 구조체는 산성 전해질에서 안정하지만, 알칼리 전해질에서는 낮은 성능을 보이는데, 이는 2전자전달 경로에서 생성된 H_2O_2 에 의한 비활성화 현상으로 보인다.^{134,135)} 이를 해결하기 위해 MnO_x 를 FePc와 혼합하여 축적된 H_2O_2 를 분해시켜 환원전극의 성능 저하를 막을 수 있음을 보였다.¹³⁶⁾ 활성금속-질소 구조가 ORR 촉매작용의 역할을 하는 동안 탄소 매트릭스와 탄소 지지체 사이의 작용은 촉매의 성능에 영향을 준다. 탄소 지지체로 CB 대신 ketjen black을 사용했을 때 최대전력밀도가 20% 향상되었다.¹³⁷⁾ 다중벽-CNT 또는 polyaniline (PANI)을 지지체로 이용한 FePc는 백금 촉매와 유사한 성능을 보였고¹³⁸⁾, 그래핀을 지지체로 이용한 Iron tetrasulfophthalocyanine 구조는 백금촉매보다 향상된 최대전력밀도를 보였다.¹³⁹⁾ CNT에 FePc, polyindole을 혼합한 구조체는 열처리 없이 제작했으며, 전자전달개수 3.9, 최대전력밀도 799 mW/m²으로 백금촉매보다 1.2배 높은 성능을 보였으며, 제작 과정이 간단하여 MFC 기반 폐수처리에 실용적으로 사용될 수 있음을 보였다.¹⁴⁰⁾

또 다른 금속으로 코발트-마이크로사이클 구조체도 MFC에서 ORR 촉매로 사용 가능성이 입증되었다.¹⁴¹⁾ 열분해된 Co-tetramethylphenylporphyrin (CoTMPP) 및 Co-naphthalocyanine은 백금 촉매 대비 75%의 최대전력밀도를 생산해 촉매로서 가능성을 보였다.^{142,143)} 이를 개선하기 위해 CNT에 CoTMPP와 FePc를 증착 시켰을 때, 백금촉매보다 1.5배 높은 751 mW/m²의 최대전력밀도를 생산했다.¹⁴⁴⁾ 코발트 산화물(cobalt oxide)를 Co-phthalocyanine (CoPc)와 혼합하여 HO_2^- 의 생성을 줄여 촉매 기능 저해를 방지하였다. 그 결과 HO_2^- 생성이 20% 감소하면서 전자전달개수가 3.5에서 4로 증가했다.¹⁴⁵⁾ CoPc에 열분해하지 않

은 CoO와 NiO를 첨가하면 최대전력밀도가 각각 14%와 23%씩 증가했다.¹⁴⁶⁾ 한편, 서로 다른 온도에서 열분해된 CoPc는 pyrrolic-N이 크게 증가해 ORR 성능이 향상됨을 확인했다.¹⁴⁷⁾

열분해된 FePc와 CoTMPP는 장기간의 MFC 실험에서 높은 내구성을 보였다.^{133,142)} 하지만 혐기성 조건에서 폐수 속의 황산염은 황산염 환원 박테리아에 의해 쉽게 황화물로 환원되기 때문에 MFC 전극의 성능을 감소시킬 수 있다.¹⁴⁸⁾ 같은 연구에서 FePc는 formate, ethanol, lactate, methanol과 같은 다양한 유기 대사 물질의 존재에 대해서는 영향을 받지 않았다. 하지만 백금 촉매의 경우, 40 mM의 methanol에 노출되었을 때, MFC의 개방 회로 전위(open circuit potential)이 절반으로 감소함을 보였으며, CoTMPP는 아무런 영향을 받지 않았다. MFC의 성능을 유지하기 위해 탄소원을 포함한 유기물은 지속적으로 공급되기 때문에, 유기물에 대한 내구성은 MFC 환원전극 촉매의 성능의 필수 조건이다.¹⁴⁹⁾

금속-매크로사이클 구조체는 높은 MFC 성능을 갖지만, 폐수처리에 경제적으로 적합하지는 않다. CoPc 기반의 촉매는 \$ 100/m² 이상으로 추정되며, 최대전력밀도 대비 단가는 4-6 mW/\$이다.^{146,147)} CoO-FePc 혼합물은 11 mW/\$으로 조금 더 저렴했지만, 탄소 기반 촉매와는 가격 경쟁이 되지 않는다.¹⁵⁰⁾

6.2. 다른 전구체로부터 합성된 M-N-C 구조체

열처리 동안에 금속-매크로사이클 구조체는 분해되어 core-shell 또는 substrate-anchor 구조를 형성할 수 있고, 형성된 구조는 ORR 촉매 작용이 발생하는 활성 부위로 이용된다. 따라서, 금속-매크로사이클 구조체 이외의 전구체가 M-N-C의 활성 부위를 형성하는데 사용될 수 있음이 확인되었다.¹⁵¹⁾ 대표적으로 간단한 금속-유기 골격체(Metal-Organic frameworks, MOF)와 같은 다양한 전구체로부터 M-N-C 촉매가 제조되고 있다.

중합체(polymer)를 사용한 기본적인 합성 절차는 단일체(monomers)의 중합 후에 금속 염의 부착 및 최종 열분해로 진행된다. 예를 들어, poly(2,6-diaminopyridine) (PDAP)에 Co와 Fe 염을 스며들게 하고, 700°C에서 NH₃ 대기 하에 열분해 시켜 중합체를 제작했다.¹⁵²⁾ 생성된 중합체의 전자 이동 개수는 3.96이었고, 백금촉매 대비 2.2배 높은 최대전력밀도를 생산했다. 이 연구 결과 풍부한 Fe-N_x와 Co-N_x 구조는 ORR 촉매 작용을 강하게 촉진시킴을 확인했다. 중합체 합성 절차에 상관없이 열분해 온도는 중합체의 구조 및 촉매의 활성에 영향을 미치는 주요 요인으로 추측된다. Fe-N-C 촉매의 전자 이동 개수는 800°C에서 3.48, 900°C에서 3.86으로 증가했지만, 1,000°C에서는 3.69로 감소했다.¹⁵³⁾ PANI를 각각 700°C와 900°C에서 중합체를 파생한 결과 서로 다른 BET 표면적과 다양한 질소 종의 함량을 보여주었고, 이

로 인해 서로 다른 환원전극의 성능을 보였다.¹⁵⁴⁾

활성탄을 탄소 전구체로 사용하여 철과 질소를 부착시켜 활성탄 촉매의 성능을 향상시켰다. FeCl₃과 1,10-phenanthroline을 혼합한 후, 활성탄과 혼합해 촉매를 제조한 결과, 최대전력밀도 2.6 W/m²으로 활성탄 전극에 비해 63% 향상된 성능을 보였다. 특히, 질소 전구체 물질을 첨가하지 않고 Fe-C 결합으로만 촉매를 제조한 결과 기존 활성탄과 유사한 성능을 보였으며, Fe-N-C 구조로 존재할 때 효과적인 촉매 기능이 있음을 보였다.¹⁵⁵⁾ Fe-N-C 구조에 적합한 질소 전구체를 확인하기 위해 FeNO₃와 8가지 질소 전구체를 촉매로 제조했다. 8가지 질소 전구체(Ricobendazole, Niclosamide, Pyrazinamide, Guanosine, Sulfacetamide, Succinylsulfathiazole, Sulfadiazine, Quinine)는 서로 다른 질소 결합 구조를 갖고 있기 때문에, 질소 기능기 결합 구조에 따른 ORR 촉매로서의 성능을 비교하였다.¹⁵⁶⁾ 활성탄을 이용해 Fe-N-C 구조로 촉매를 제조한 결과, Fe-ricobendazole (2.09 W/m²), Fe-niclosamide (2.06 W/m²), Fe-pyrazinamide (2.02 W/m²), Fe-guanosine (1.99 W/m²), Fe-sulfacetamide (1.87 W/m²)은 백금 촉매(1.71 W/m²)보다 높은 최대전력밀도를 생산했다. 전체적인 질소 함량이 많을수록 높은 촉매 성능을 보였으며, 특히 N-pyridinic, N-Me, N-pyrrolic과 같은 질소 결합 구조 성분이 높을수록 촉매의 성능이 향상되었다(Table 1). 일반적으로 N-pyridinic은 4전자전달 반응을 촉진하며, N-pyrrolic은 2전자전달 반응을 촉진하는 것으로 알려져 있지만, N-pyridinic은 강산, N-pyrrolic은 강염기인 서로 다른 pH 조건에서의 결과이며, 일반적인 MFC의 운전 조건인 중성 pH에서의 질소 기능기 종류가 끼치는 전자전달 반응에 대한 역할은 추가적인 연구가 필요하다.¹⁵⁷⁾

전구체로 단순한 유기화합물을 사용할 경우, 여러 단계의 합성 및 고온 처리 방법을 포함한다. Fe-와 N-로 기능화된 그래핀의 제조를 위해 흑연산화물에 FeCl₃와 C₃N₄를 첨가한 후, 먼저 100°C에서 화학적으로 환원 시킨 후, 130°C에서 건조시키고 최종적으로 800°C에서 열분해 시켰다.¹⁵⁸⁾ Fe-N-그래핀은 백금 촉매와 동일한 onset potential을 가졌으며, 최대전력밀도는 1,149 mW/m²으로 백금촉매보다 2.1배 높았다. 하지만, 복잡한 제조 과정은 대규모 폐수처리를 위한 시스템에 적용할 가능성은 매우 낮다. 제조 과정을 단순화하기 위해 FeCl₃를 cyanamide로 직접 열분해시켜 core-shell 구조의 Fe-N-C를 형성하였고, 최대전력밀도 4.3 W/m²으로 백금촉매보다 약간 높았다.¹⁵⁹⁾ 또한, FeCl₃에 melamine과 ethylenediamine과 같은 다른 질소 함유 유기화합물을 첨가해 열분해 시켰을 때 생성된 Fe-N-C 촉매는 백금촉매보다 높은 최대전력밀도를 생산했다.^{160,161)} M-N-C 구조체가 갖는 상세한 촉매 메커니즘은 좀 더 명확하게 밝혀져야 하지만, 높은 pH에서의 성능 높은 ORR 촉매는 완충 용액의 비용을 감소시킬 수 있기 때문에 MFC 적용에

Table 1. Nitrogen bond, power output, cost per g-catalyst and cost per power generation according to the eight nitrogen precursors in MFC.¹⁵⁶⁾ Iron-based cathode catalysts synthesized by using eight different organic precursors mixed with activated carbon, CB and PTFE (GDE).

Organic precursor	N-pyridinic (%)	N-pyrrolic (%)	N-Me (%)	W/m ²	\$/g	\$/W
Ricobendazole (C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ S)	20.9	38.9	15.2	2.09	3.4	32.5
Niclosamide (C ₁₃ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₄)	22.9	40.4	12.4	2.06	3.4	33.0
Pyrazinamide (C ₅ H ₅ N ₃ O)	21.4	37.7	14.3	2.02	3.4	33.7
Guanosine (C ₁₀ H ₁₃ N ₅ O ₅)	24.1	39.2	13.4	1.99	3.4	34.2
Sulfacetamide (C ₈ H ₉ N ₂ O ₃ S·Na)	19.5	36.1	10.9	1.87	3.4	36.4
Succinylsulfathiazole (C ₁₅ H ₁₃ N ₃ O ₅ S ₂)	20.9	33.4	14.5	1.72	3.4	39.5
Sulfadiazine (C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S)	19.9	35.4	13.3	1.63	3.4	41.7
Quinine (C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂)	18.5	39.3	7.4	1.52	3.4	44.7
Platinum				1.71	150	1754.4

유리하다.

MOF는 구조체 중심에 금속을 두고 유기 리간드(ligand)로 구성된 3D 구조의 재료이다. 높은 BET 표면적(이론적으로 최대 10,000 m²/g)과 조절 가능한 미세기공 구조로 인해 MOF는 CO₂ 포집, 에너지 저장 재료, 전극 촉매 재료 등 다양한 분야에 적용되고 있다.¹⁶²⁾ MOF 내에 풍부한 M-N-C 구조체는 ORR 촉매로 적합함을 보여준다. MFC에서 MOF 기반 ORR 촉매로의 적용은 최근 연구에서 보고되었다. Cobalt 기반 MOF (ZIF-67)에 NiCl₂를 첨가하여 800°C에서 열분해 시킨 결과 다양한 질소 형태와 Co-N, Co-Ni 결합들을 형성했다. Co-MOF의 BET 표면적은 555 m²/g이고, Ni/Co-MOF는 194 m²/g으로 감소했지만, Ni/Co-MOF의 성능은 최대전력밀도 4,336 mW/m²를 생산해 백금촉매보다 1.7 배 높은 최대전력밀도를 생산했다.¹⁶¹⁾ 열분해 온도를 증가시키면 BET 표면적을 체계적으로 변화시키고, 기공 크기의 분포를 변형시키며 탄소 및 질소의 함량을 조절할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

열분해를 통한 내부 조성 변경으로 M-N-C 구조체는 뛰어난 내구성을 보였다.¹²⁹⁾ 질소가 풍부한 중합체로부터 제조된 Co/Fe-N-C 촉매의 성능은 메탄올의 존재에 영향을 받지 않았으며^{152,163)}, Fe-PANI 촉매는 6개월간 사용 후 최대전력밀도가 5%만 감소하였다.¹⁶⁴⁾ 전류 출력 측면에서, Fe-N-C 나노로드(nano-rod)로 구성된 MFC는 외부저항 20 옴으로 운전했을 때, 6개월 동안 일정한 성능을 보였다.¹⁵⁹⁾ Fe-aminoantipyrine (Fe-AAPyr) 촉매를 이용해 오염물질의 영향에 따른 성능 변화를 확인했다.¹⁶⁵⁾ Fe-AAPyr 촉매는 최대 20 mM의 농도로 황화물과 황산염이 존재할 때,

백금촉매보다 안정적으로 전기를 생산했다. 한편, Fe-AAPyr 표면에 두꺼운 생물막이 형성되었지만, 환원전극의 성능에는 영향을 주지 않았다. Co-MOF 촉매는 생물막에 의한 막힘 현상에 영향이 없음을 밝혔다.¹⁶⁶⁾

M-N-C 구조체의 단가는 주로 전구체에 의해 결정된다. Fe-AAPyr과 Fe-mebendazole은 최대전력밀도 대비 \$ 3.2-3.6/g의 높은 단가로 인해 5 mW/\$ 정도의 성능대비 가격을 갖는다.¹⁶⁵⁾ 하지만 전구체 물질로 저렴한 중합체를 사용할 경우에는 가격경쟁력을 갖출 수 있다. 전구체로 cyanamide를 사용한 경우, 백금촉매보다 5% 저렴했고¹⁵⁹⁾, Aniline으로부터 생성한 Fe-N-C 촉매는 \$ 0.08/g의 비용으로, 활성탄 기반 촉매와 비교할만한 낮은 단가를 갖는다.¹⁵⁴⁾ 최근 질소 전구체의 종류에 따른 Fe-N-C 구조 촉매 연구에서, Fe-Ricobendazole 촉매는 \$ 3.4/g으로 백금촉매(\$ 150 /g)보다 단가가 낮았다. 성능 대비 단가에서도 Ricobendazole은 32.5 \$/W이고, 백금촉매(1,754 \$/W)보다 높은 가격 경쟁력을 보였다.¹⁵⁶⁾

7. 생물촉매(Biocatalyst)

미생물이나 효소와 같은 생물촉매는 환원전극에 부착하여 전극으로부터 전자를 산소를 환원하여 MFC에서 ORR 촉매로 작용할 수 있다.¹⁶⁷⁾ 또한, 환원전극 생물막은 산화전극에서 처리하고 남은 유기물질을 추가로처리 효율을 향상시키고, MFC의 효율을 높이는 역할을 한다.¹⁶⁸⁾ 환원전극 생물막은 순수 배양 미생물(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Pseudomonas aeruginosa*) 등이 ORR 촉매로 사용된다.¹⁶⁹⁻¹⁷¹⁾ 순수 배양 미생

Table 2. Characteristics of cathode catalysts for oxygen reduction reaction in MFCs.

Category	Subcategory	Catalyst /synthesis	Maximum power density	Advantage	Disadvantage	Cost	ref
Carbon-based catalyst	CB	PTFE doping	672 mW/m ² (1.2 times higher than Pt/C)	-High electrical conductivity -High stability	-Inhomogeneous particle structure	\$ 1/g	50)
	Activated carbon	Ammonia gas treatment	2,450 mW/m ² (16% higher than Pt/C)	-High porous structure -High cost effectiveness	-Low electron transfer number (n=2) -Low electrical conductivity	\$ 0.002/g	54)
	Carbon nano-structure	CNT/polyaniline mixture	488 mW/m ² (12% lower than Pt/C)	-High electrical conductivity -High nano-porous structure	-Cost is higher than activated carbon	\$ 8/g	71)
	graphene	rGO/activated carbon mixture	2,642 mW/m ² (35% higher than AC)	-High electrical conductivity -High stability	-High commercial cost -Complex fabrication steps	\$ 5.7/g	20)
Metal-based catalyst	Metal	Platinum		-4 electron transfer number -High electrical conductivity	-High cost -Low catalyst loading	\$ 28/g	
Metal-carbon hybrids	Metal-AC	Pyrolysis of Fe-EDTA and AC	1,580 mW/m ²	-Higher electrical conductivity than AC -Higher stability than metal catalyst		-	111)
	Metal-CNT	Acidic treatment of MnO ₂ and CNT	2,676 mW/m ² (39% higher than Pt/C)	-High ORR performance than CNT -High stability than metal		-	118)
	Metal-graphene	N-doped graphene/CoNi alloy	2.0 mW/m ²	-High ORR performance than graphene -High cost effectiveness than metal	-Contamination by biofilm	-	128)
Metal-nitrogen-carbon	Metal-macrocycle	CNT/CoTMPP/FePc deposition	751 mW/m ² (1.5 times higher than Pt/C)	-High ORR performance -High stability	-Low cost effectiveness	-	149)
	Metal-nitrogen-carbon	FeNO ₃ /Ricobendazole	2,090 mW/m ² (22% higher than Pt/C)	-Stable performance in alkaline condition		-	156)
	Metal-organic-framework	Ni/Co-MOF	4,336 mW/m ² (1.7 times higher than Pt/C)	-3-D porous structure -Controlled pore size and structure	-Complex fabrication steps	-	161)
Bio-catalyst	Microorganism	Mixed culture	554 mW/m ²	-Cost free -High COD removal rate	-Low stability	-	180)

물을 이용하는 경우, 특정 오염물질 제거에 효과적이지만, 혼합 배양 미생물 군집에 비해 수 십배 낮은 전력밀도를 생산하는 일관된 특징을 갖는다.¹⁷²⁾ 또한 조류가 산소를 생성할 수 있기 때문에, 조류 또한 효율적인 ORR 생촉매로 사용된다.¹⁷³⁾

탄소펠트, 탄소페이퍼, 스테인리스 스틸망과 같은 다양한 환원전극 재료에 미생물을 배양하여 생촉매의 성능을 평가했다. 탄소펠트는 10.9 mW/m²의 최대전력밀도를 생산했고, 탄소페이퍼는 32.7 mW/m², 스테인리스 스틸망은 3.1 mW/m²을¹⁷⁴⁾ 이를 통해 산화전극 재료 선택의 기준에서 미생물 부착성이 선호되는 것과 마찬가지로, 생촉매 환원전극 재료 선택에 있어서 미생물 부착성이 높은, 표면적이 높고 친수성이 높은 재료를 선택해야 함을 확인할 수 있다. 전도성 중합체로 탄소 재료를 개질 하면 용존 산소 및 pH의 변화를 방지하고, 생물막의 부착을 촉진하는 작용기를 도입하여 환원전극의 성능을 향상시킬 수 있다. 표면적이 높고, 전도성이 높은 CNT와 그래핀과 같은 나노구조의 탄소재료들이 생촉매 환원전극에서의 전자전달을 촉진시킨다.^{175,176)}

미생물뿐만 아니라 효소를 환원전극 생촉매로 적용할 수 있다. Laccase는 산화환원반응 조절제 역할을 통해 ORR을 촉진시킨다.¹⁷⁷⁾ 정제된 효소를 환원전극에 부착시키는 한계를 극복하기 위해 곰팡이를 환원전극에 접종해 Laccase를 직접 배설시켜 ORR 촉매로 이용하기도 한다.¹⁷⁸⁾

미생물과 효소를 이용한 생촉매는 비용적인 면에서 이상

적인 ORR 촉매이다. 환원전극의 생촉매는 유기오염물질을 추가로 제거하여 폐수처리의 효율을 향상시켜 비용의 효율성을 높인다. 다양한 탄소 재료를 지지체로 사용하면 생촉매에 의한 COD 제거율이 최대 90%를 달성할 수 있다. 생촉매는 또한 p-nitrophenol (PNP)와 같은 독성, 난분해성 오염물질의 제거를 촉진하여 비용 효율성이 높다.¹⁷⁹⁾ 미생물 촉매를 이용해 PNP를 제거했을 때, 50시간 동안 70%의 제거율을 보였지만, 생촉매는 100% 제거하는 높은 효율을 보였다. 하지만, 생촉매는 지속적인 기질 공급과, 안정적인 환경을 유지하는 통한 부착성에 대한 한계로 인해 주된 ORR 촉매로 선택 받지 못하는 실정이다.

8. 전망

MFC 기술의 중요한 목표 중 하나는 에너지 자립형 혹은 에너지 공급형 하폐수처리공정이다. 하폐수처리장의 규모와 하폐수의 특성을 감안할 때, 이에 대한 이상적인 환원전극 촉매는 장기적인 운전에 있어서 높은 내구성을 가져야 하며 높은 경제성을 가져야 한다. 현재까지의 연구결과를 종합해 보면, 활성탄 기반의 촉매가 현재 MFC의 실용화에 가장 유망한 ORR 촉매로 생각된다. CB와 혼합된 활성탄 촉매에 의해 달성된 1,210 mW/\$는 현재까지 보고된 연구에 있어서 가장 높은 단가 대비 성능이다. 활성탄 촉매의

성능 증진과 내구성 향상을 위한 전기화학적 기작 연구 및 재료 연구가 필요하며, 전극의 대량 생산을 위한 연구가 필요하다. 금속 기반 촉매 자체로는 내구성 및 경제성 면에서 탄소 재료에 비해 경쟁력이 없지만, 금속과 탄소 계열을 혼합한다면 각자의 장점을 이용해 촉매의 성능을 크게 향상시킬 수 있다. M-N-C 구조체는 우수한 촉매 활성 및 높은 안정성을 갖는 새로운 촉매로 자리매김했다. 특히, 알칼리 조건 하에서 효과적인 ORR 촉매임이 확인되었다 (Table 2). 이 뿐 만 아니라 생물 촉매에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 내구성과 지속가능성에 있어 궁극적인 촉매 형태이기 때문이다. 환원전극의 생물 촉매의 경우도 산화전극처럼 단일종이 아닌 혼합균주의 미생물 군집이 실제 적용될 가능성이 높다. 하지만 ORR을 위한 미생물 촉매의 경우 그 성능이 매우 낮고 안정적인 운전이 어려운 단점이 있다. 앞으로 이 부분에 대한 집중적이고 지속적인 연구가 필요하다.

Acknowledgement

본 연구는 전남대학교 학술연구비(과제번호 2018-3337)의 지원을 받아 수행되었다.

References

1. M. C. Potter, Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds, *Proceedings of the Royal Society of London. Series B, Containing Papers of a Biological Character*, 84(571), 260-276(1911).
2. B. Cohen, The bacterial culture as an electrical half-cell, *J. Bacteriol*, 21(1), 18-19(1931).
3. U. Schröder, Discover the possibilities: microbial bioelectrochemical systems and the revival of a 100-year-old discovery, *J. Solid State Electrochem.*, 15(7-8), 1481-1486(2011).
4. K. Guo, D. J. Hassett, T. Gu, *Microbial fuel cells: electricity generation from organic wastes by microbes*, Chapter, 9, 162-189(2012).
5. W. Habermann, E. Pommer, Biological fuel cells with sulphide storage capacity, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 35(1), 128-133(1991).
6. B. H. Kim, H. J. Kim, M. S. Hyun, D. H. Park, Direct electrode reaction of Fe(III)-reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 9(2), 127-131(1999).
7. B. H. Kim, H. S. Park, H. J. Kim, G. T. Kim, I. S. Chang, J. Lee, N. T. Phung, Enrichment of microbial community generating electricity using a fuel-cell-type electrochemical cell, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 63(6), 672-681(2004).
8. D. R. Bond, D. R. Lovley, Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes, *Appl. Environ. Microbiol.*, 69(3), 1548-1555(2003).
9. B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, *Microbial fuel cells: methodology and technology*, *Environ. Sci. Technol.*, 40(17), 5181-5192(2006).
10. D. R. Lovley, Bug juice: harvesting electricity with microorganisms, *Nat. Rev. Microbiol.*, 4(7), 497-508(2006).
11. S. P. Jung, Practical Implementation of Microbial Fuel Cells for Bioelectrochemical wastewater treatment, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 13(2), 93-100(2013).
12. D. Pant, G. Van Bogaert, L. Diels, K. Vanbroekhoven, A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production, *Bioresour. Technol.*, 101(6), 1533-1543(2010).
13. S. Jung, J. M. Regan, Influence of external resistance on electrogenesis, methanogenesis, and anode prokaryotic communities in microbial fuel cells, *Appl. Environ. Microbiol.*, 77(2), 564-571(2011).
14. S. Jung, S.-E. Oh, J. Lee, K. T. Cho, Y. Kim, M. W. Kim, J. Shim, M. Kang, Impedance and thermodynamic analysis of bioanode, abiotic anode, and riboflavin-amended anode in microbial fuel cells, *B. Korean. Chem. Soc.*, 33(10), 3349-3354(2012).
15. B. E. Logan, Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells, *Nat. Rev. Microbiol.*, 7(5), 375-381(2009).
16. B. Koo, H. Kang, T. Nam, E. Kim, S. Son, S. P. Jung, Performance enhancement of a microbial fuel cell by physico-chemical treatments of activated-carbon catalyst of an air cathode, *Journal of the Korean Society of Urban Environment*, 16(4), 431-439(2016).
17. S. P. Jung, E. Kim, B. Koo, Effects of wire-type and mesh-type anode current collectors on performance and electrochemistry of microbial fuel cells, *Chemosphere*, 209, 542-550(2018).
18. H. Kang, J. Jeong, P. L. Gupta, S. P. Jung, Effects of brush-anode configurations on performance and electrochemistry of microbial fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42(45), 27693-27700(2018).
19. T. Nam, S. Son, E. Kim, H. V. H. Tran, B. Koo, H. Chai, J. Kim, S. Pandit, A. Gurung, S.-E. Oh, E. J. Kim, Y. Choi, S. P. Jung, Improved structures of stainless steel current collector increase power generation of microbial fuel cells by decreasing cathodic charge transfer impedance, *Environ. Eng. Res.*, 23(4), 383-389(2018).
20. B. Koo, S.-M. Lee, S.-E. Oh, E. J. Kim, Y. Hwang, D. Seo, J. Y. Kim, Y. H. Kahng, Y. W. Lee, S.-Y. Chung, Addition of reduced graphene oxide to an activated-carbon cathode increases electrical power generation of a microbial fuel cell by enhancing cathodic performance, *Electrochim. Acta*, 297, 613-622(2019).
21. S.-E. Oh, B. E. Logan, Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 70(2), 162-169(2006).
22. S. You, Q. Zhao, J. Zhang, J. Jiang, S. Zhao, A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron

- acceptor, *J. Power Sources*, 162(2), 1409-1415(2006).
23. S. Pandit, A. Sengupta, S. Kale, D. Das, Performance of electron acceptors in catholyte of a two-chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane, *Bioresour. Technol.*, 102(3), 2736-2744(2011).
24. J. Li, Q. Fu, Q. Liao, X. Zhu, D.-D. Ye, X. Tian, Persulfate: a self-activated cathodic electron acceptor for microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 194(1), 269-274(2009).
25. E. Yeager, Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochim. Acta*, 29(11), 1527-1537(1984).
26. W. E. Mustain, J. Prakash, Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt - palladium electrocatalysts in acid media, *J. Power Sources*, 170(1), 28-37(2007).
27. C. Song, J. Zhang, Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, in: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*, Springer, pp. 89-134(2008).
28. E. Yeager, Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure, *J. Mol. Catal.*, 38(1-2), 5-25(1986).
29. V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*(1962).
30. H. Dong, H. Yu, X. Wang, Catalysis kinetics and porous analysis of rolling activated carbon-PTFE air-cathode in microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol.*, 46(23), 13009-13015(2012).
31. S. Cheng, H. Liu, B. E. Logan, Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure, *Electrochem. Commun.*, 8(3), 489-494(2006).
32. M. V. Williams, H. R. Kunz, J. M. Fenton, Operation of nafion®-based PEM fuel cells with no external humidification: influence of operating conditions and gas diffusion layers, *J. Power Sources*, 135(1-2), 122-134(2004).
33. S. Gamburzev, A. J. Appleby, Recent progress in performance improvement of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), *J. Power Sources*, 107(1), 5-12(2002).
34. W. Yang, W. He, F. Zhang, M. A. Hickner, B. E. Logan, Single-step fabrication using a phase inversion method of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) activated carbon air cathodes for microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 1(10), 416-420(2014).
35. F. Zhang, S. Cheng, D. Pant, G. Van Bogaert, B. E. Logan, Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell, *Electrochem. Commun.*, 11(11), 2177-2179(2009).
36. F. Zhang, T. Saito, S. Cheng, M. A. Hickner, B. E. Logan, Microbial fuel cell cathodes with poly (dimethylsiloxane) diffusion layers constructed around stainless steel mesh current collectors, *Environ. Sci. Technol.*, 44(4), 1490-1495(2010).
37. A. Janicek, Y. Fan, H. Liu, Performance and stability of different cathode base materials for use in microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 280, 159-165(2015).
38. T. Saito, M. D. Merrill, V. J. Watson, B. E. Logan, M. A. Hickner, Investigation of ionic polymer cathode binders for microbial fuel cells, *Electrochim. Acta*, 55(9), 3398-3403(2010).
39. A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells, *Energy Fuels*, 28(12), 7303-7330(2014).
40. F. Zhang, G. Chen, M. A. Hickner, B. E. Logan, Novel anti-flooding poly (dimethylsiloxane) (PDMS) catalyst binder for microbial fuel cell cathodes, *J. Power Sources*, 218, 100-105(2012).
41. L. Huang, Y. Tian, M. Li, G. He, Z. Li, Performance of stainless steel mesh cathode and PVDF graphite cathode in microbial fuel cells, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP, pp. 316-319 (2010).
42. B. Wei, J. C. Tokash, G. Chen, M. A. Hickner, B. E. Logan, Development and evaluation of carbon and binder loading in low-cost activated carbon cathodes for air-cathode microbial fuel cells, *Rsc Adv.*, 2(33), 12751-12758(2012).
43. H. Dong, H. Yu, X. Wang, Q. Zhou, J. Feng, A novel structure of scalable air-cathode without Nafion and Pt by rolling activated carbon and PTFE as catalyst layer in microbial fuel cells, *Water Res.*, 46(17), 5777-5787(2012).
44. X. Zhang, W. He, W. Yang, J. Liu, Q. Wang, P. Liang, X. Huang, B. E. Logan, Diffusion layer characteristics for increasing the performance of activated carbon air cathodes in microbial fuel cells, *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 2(2), 266-273(2016).
45. W. Yang, K. Y. Kim, B. E. Logan, Development of carbon free diffusion layer for activated carbon air cathode of microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 197, 318-322(2015).
46. W. Yang, X. Wang, R. Rossi, B. E. Logan, Low-cost Fe - N - C catalyst derived from Fe (III)-chitosan hydrogel to enhance power production in microbial fuel cells, *Chem. Eng. J.*, 380, (2020).
47. J.-B. Donnet, *Carbon Black: Science and Technology*, CRC Press(1993).
48. J. Zhang, *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*, Springer Science & Business Media(2008).
49. N. Duteanu, B. Erable, S. S. Kumar, M. M. Ghangrekar, K. Scott, Effect of chemically modified Vulcan XC-72R on the performance of air-breathing cathode in a single-chamber microbial fuel cell, *Bioresour. Technol.*, 101(14), 5250-5255(2010).
50. K. Meng, Q. Liu, Y. Huang, Y. Wang, Facile synthesis of nitrogen and fluorine co-doped carbon materials as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions in air-cathode microbial fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, 3(13), 6873-6877(2015).
51. X. Zhang, D. Pant, F. Zhang, J. Liu, W. He, B. E. Logan, Long term performance of chemically and physically modified activated carbons in air cathodes of microbial fuel cells, *ChemElectroChem*, 1(11), 1859-1866(2014).
52. X. Wang, N. Gao, Q. Zhou, H. Dong, H. Yu, Y. Feng, Acidic and alkaline pretreatments of activated carbon and their effects on the performance of air-cathodes in microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 144, 632-636(2013).
53. Z. Chen, K. Li, L. Pu, The performance of phosphorus (P)-doped activated carbon as a catalyst in air-cathode

- microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 170, 379-384(2014).
54. L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H.-J. Choi, J.-B. Baek, Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.*, 115(11), 4823-4892(2015).
55. V. J. Watson, C. N. Delgado, B. E. Logan, Improvement of activated carbons as oxygen reduction catalysts in neutral solutions by ammonia gas treatment and their performance in microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 242, 756-761(2013).
56. L. Lai, J. R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C. K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R. S. Ruoff, Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.*, 5(7), 7936-7942(2012).
57. H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications, *ACS Catal.*, 2(5), 781-794(2012).
58. B. Zhang, Z. Wen, S. Ci, S. Mao, J. Chen, Z. He, Synthesizing nitrogen-doped activated carbon and probing its active sites for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(10), 7464-7470(2014).
59. H. Dong, X. Liu, T. Xu, Q. Wang, X. Chen, S. Chen, H. Zhang, P. Liang, X. Huang, X. Zhang, Hydrogen peroxide generation in microbial fuel cells using graphene-based air-cathodes, *Bioresour. Technol.*, 247, 684-689(2018).
60. R. A. Rozendal, E. Leone, J. Keller, K. Rabaey, Efficient hydrogen peroxide generation from organic matter in a bioelectrochemical system, *Electrochem. Commun.*, 11(9), 1752-1755(2009).
61. J. Huang, Y. Liu, T. You, Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review, *Anal. Methods*, 2(3), 202-211(2010).
62. L. Feng, N. Xie, J. Zhong, Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications, *Materials*, 7(5), 3919-3945(2014).
63. M. Ghasemi, S. Shahgaldi, M. Ismail, B. H. Kim, Z. Yaakob, W. R. W. Daud, Activated carbon nanofibers as an alternative cathode catalyst to platinum in a two-chamber microbial fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(21), 13746-13752(2011).
64. C. Santoro, A. Stadlhofer, V. Hacker, G. Squadrito, U. Schröder, B. Li, Activated carbon nanofibers (ACNF) as cathode for single chamber microbial fuel cells (SCMFCs), *J. Power Sources*, 243, 499-507(2013).
65. X. Yang, W. Zou, Y. Su, Y. Zhu, H. Jiang, J. Shen, C. Li, Activated nitrogen-doped carbon nanofibers with hierarchical pore as efficient oxygen reduction reaction catalyst for microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 266, 36-42(2014).
66. S. van Dommele, Nitrogen doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and catalysis, in, *Utrecht University*(2008).
67. M. F. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science*, 339(6119), 535-539(2013).
68. N. Daems, X. Sheng, I. F. Vankelecom, P. P. Pescarmona, Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A*, 2(12), 4085-4110(2014).
69. L. Feng, Y. Yan, Y. Chen, L. Wang, Nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient and durable metal-free cathodic catalysts for oxygen reduction in microbial fuel cells, *Environ. Sci.*, 4(5), 1892-1899(2011).
70. K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Science*, 323(5915), 760-764(2009).
71. Y. Jiang, Y. Xu, Q. Yang, Y. Chen, S. Zhu, S. Shen, Power generation using polyaniline/multi walled carbon nanotubes as an alternative cathode catalyst in microbial fuel cells, *Int. J. Energy Res.*, 38(11), 1416-1423(2014).
72. M. Ghasemi, W. R. W. Daud, S. H. Hassan, T. Jafary, M. Rahimnejad, A. Ahmad, M. H. Yazdi, Carbon nanotube/polypyrrole nanocomposite as a novel cathode catalyst and proper alternative for Pt in microbial fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(8), 4872-4878(2016).
73. D. Chung, Review graphite, *J. Mater. Sci.*, 37(8), 1475-1489(2002).
74. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438(7065), 197(2005).
75. R. S. Edwards, K. S. Coleman, Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale*, 5(1), 38-51(2013).
76. F. Perreault, A. F. De Faria, M. Elimelech, Environmental applications of graphene-based nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.*, 44(16), 5861-5896(2015).
77. H. Yuan, Z. He, Graphene-modified electrodes for enhancing the performance of microbial fuel cells, *Nanoscale*, 7(16), 7022-7029(2015).
78. S. Freguía, K. Rabaey, Z. Yuan, J. Keller, Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells, *Electrochim. Acta*, 53(2), 598-603(2007).
79. X. Shi, Y. Feng, X. Wang, H. Lee, J. Liu, Y. Qu, W. He, S. S. Kumar, N. Ren, Application of nitrogen-doped carbon powders as low-cost and durable cathodic catalyst to air - cathode microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 108, 89-93(2012).
80. L. Feng, Y. Chen, L. Chen, Easy-to-operate and low-temperature synthesis of gram-scale nitrogen-doped graphene and its application as cathode catalyst in microbial fuel cells, *Acs Nano*, 5(12), 9611-9618(2011).
81. L. Feng, L. Yang, Z. Huang, J. Luo, M. Li, D. Wang, Y. Chen, Enhancing electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene by active sites implantation, *Sci. Rep.*, 3, 3306(2013).
82. Y. Liu, H. Liu, C. Wang, S.-X. Hou, N. Yang, Sustainable energy recovery in wastewater treatment by microbial fuel cells: stable power generation with nitrogen-doped graphene cathode, *Environ. Sci. Technol.*, 47(23), 13889-13895(2013).
83. C.K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene

- oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chem. Soc. Rev.*, 43(1), 291-312(2014).
84. V.P. Zhdanov, B. Kasemo, Kinetics of electrochemical O₂ reduction on Pt, *Electrochem. Commun.*, 8(7), 1132-1136(2006).
 85. J.-N. Zhang, S.-J. You, Y.-X. Yuan, Q.-L. Zhao, G.-D. Zhang, Efficient electrocatalysis of cathodic oxygen reduction with Pt-Fe alloy catalyst in microbial fuel cell, *Electrochem. Commun.*, 13(9), 903-905(2011).
 86. Y.-Y. Chang, H.-Z. Zhao, C. Zhong, A. Xue, Effects of different Pt-M (M= Fe, Co, Ni) alloy as cathodic catalyst on the performance of two-chambered microbial fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 50(9), 885-890(2014).
 87. J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B*, 108(46), 17886-17892(2004).
 88. Z. Yan, M. Wang, Y. Lu, R. Liu, J. Zhao, Ethylene glycol stabilized NaBH₄ reduction for preparation carbon-supported Pt-Co alloy nanoparticles used as oxygen reduction electrocatalysts for microbial fuel cells, *J. Solid State Electrochem.*, 18(4), 1087-1097(2014).
 89. Z. Yan, M. Wang, J. Liu, R. Liu, J. Zhao, Glycerol-stabilized NaBH₄ reduction at room-temperature for the synthesis of a carbon-supported Pt_xFe alloy with superior oxygen reduction activity for a microbial fuel cell, *Electrochim. Acta*, 141, 331-339(2014).
 90. J. An, H. Jeon, J. Lee, I.S. Chang, Bifunctional silver nanoparticle cathode in microbial fuel cells for microbial growth inhibition with comparable oxygen reduction reaction activity, *Environ. Sci. Technol.*, 45(12), 5441-5446(2011).
 91. O. Lefebvre, Z. Tan, Y. Shen, H.Y. Ng, Optimization of a microbial fuel cell for wastewater treatment using recycled scrap metals as a cost-effective cathode material, *Bioresour. Technol.*, 127, 158-164(2013).
 92. M. Thackeray, M. Rossouw, A. De Kock, A. De la Harpe, R. Gummow, K. Pearce, D. Liles, The versatility of MnO₂ for lithium battery applications, *J. Power Sources*, 43(1-3), 289-300(1993).
 93. I. Roche, K. Katuri, K. Scott, A microbial fuel cell using manganese oxide oxygen reduction catalysts, *J. Appl. Electrochem.*, 40(1), 13(2010).
 94. L. Zhang, C. Liu, L. Zhuang, W. Li, S. Zhou, J. Zhang, Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells, *Biosens. Bioelectron.*, 24(9), 2825-2829(2009).
 95. X.-W. Liu, X.-F. Sun, Y.-X. Huang, G.-P. Sheng, K. Zhou, R. J. Zeng, F. Dong, S.-G. Wang, A.-W. Xu, Z.-H. Tong, Nano-structured manganese oxide as a cathodic catalyst for enhanced oxygen reduction in a microbial fuel cell fed with a synthetic wastewater, *Water Res.*, 44(18), 5298-5305(2010).
 96. K.A. Stoerzinger, M. Risch, B. Han, Y. Shao-Horn, Recent insights into manganese oxides in catalyzing oxygen reduction kinetics, *ACS Catal.*, 5(10), 6021-6031(2015).
 97. H. Yuan, L. Deng, J. Tang, S. Zhou, Y. Chen, Y. Yuan, Facile synthesis of MnO₂/polypyrrole/MnO₂ multiwalled nanotubes as advanced electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *ChemElectroChem*, 2(8), 1152-1158(2015).
 98. F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts, *Nat. Chem.*, 3(1), 79(2011).
 99. S. Khilari, S. Pandit, D. Das, D. Pradhan, Manganese cobaltite/polypyrrole nanocomposite-based air-cathode for sustainable power generation in the single-chambered microbial fuel cells, *Biosens. Bioelectron.*, 54, 534-540(2014).
 100. S. Khilari, S. Pandit, J.L. Varanasi, D. Das, D. Pradhan, Bifunctional manganese ferrite/polyaniline hybrid as electrode material for enhanced energy recovery in microbial fuel cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(37), 20657-20666(2015).
 101. J. M. Morris, S. Jin, J. Wang, C. Zhu, M. A. Urynowicz, Lead dioxide as an alternative catalyst to platinum in microbial fuel cells, *Electrochem. Commun.*, 9(7), 1730-1734(2007).
 102. H. Dong, H. Yu, X. Wang, Q. Zhou, J. Sun, Carbon supported perovskite oxides as oxygen reduction reaction catalyst in single chambered microbial fuel cells, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88(5), 774-778(2013).
 103. K. B. Ghoreishi, M. Ghasemi, M. Rahimnejad, M. A. Yarmo, W. R. W. Daud, N. Asim, M. Ismail, Development and application of vanadium oxide/polyaniline composite as a novel cathode catalyst in microbial fuel cell, *Int. J. Energy Res.*, 38(1), 70-77(2014).
 104. X.-B. Gong, S.-J. You, X.-H. Wang, J.-N. Zhang, Y. Gan, N.-Q. Ren, A novel stainless steel mesh/cobalt oxide hybrid electrode for efficient catalysis of oxygen reduction in a microbial fuel cell, *Biosens. Bioelectron.*, 55, 237-241(2014).
 105. B. Mecheri, A. Iannaci, A. D'Epifanio, A. Mauri, S. Licoccia, Carbon supported zirconium oxide as a cathode for microbial fuel cell applications, *ChemPlusChem*, 81(1), 80-85(2016).
 106. I. Singh, A. Chandra, Need for optimizing catalyst loading for achieving affordable microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 142, 77-81(2013).
 107. Z. Fu, L. Yan, K. Li, B. Ge, L. Pu, X. Zhang, The performance and mechanism of modified activated carbon air cathode by non-stoichiometric nano Fe₃O₄ in the microbial fuel cell, *Biosens. Bioelectron.*, 74, 989-995(2015).
 108. B. Ge, K. Li, Z. Fu, L. Pu, X. Zhang, Z. Liu, K. Huang, The performance of nano urchin-like NiCo₂O₄ modified activated carbon as air cathode for microbial fuel cell, *J. Power Sources*, 303, 325-332(2016).
 109. L. Pu, K. Li, Z. Chen, P. Zhang, X. Zhang, Z. Fu, Silver electrodeposition on the activated carbon air cathode for performance improvement in microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 268, 476-481(2014).
 110. X. Zhang, K. Li, P. Yan, Z. Liu, L. Pu, N-type Cu₂O doped activated carbon as catalyst for improving power generation of air cathode microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 187, 299-304(2015).

111. X. Xia, F. Zhang, X. Zhang, P. Liang, X. Huang, B.E. Logan, Use of pyrolyzed iron ethylenediaminetetraacetic acid modified activated carbon as air - cathode catalyst in microbial fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(16), 7862-7866(2013).
112. D.V. Sanchez, P. Huynh, M.E. Kozlov, R.H. Baughman, R.D. Vidic, M. Yun, Carbon nanotube/platinum (Pt) sheet as an improved cathode for microbial fuel cells, *Energy Fuel*, 24(11), 5897-5902(2010).
113. H. Wang, Z. Wu, A. Plaseied, P. Jenkins, L. Simpson, C. Engtrakul, Z. Ren, Carbon nanotube modified air-cathodes for electricity production in microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 196(18), 7465-7469(2011).
114. M. Ghasemi, M. Ismail, S. K. Kamarudin, K. Saeedfar, W. R. W. Daud, S. H. Hassan, L. Y. Heng, J. Alam, S.-E. Oh, Carbon nanotube as an alternative cathode support and catalyst for microbial fuel cells, *Appl. Energ.*, 102, 1050-1056(2013).
115. X. Xie, M. Pasta, L. Hu, Y. Yang, J. McDonough, J. Cha, C. S. Criddle, Y. Cui, Nano-structured textiles as high-performance aqueous cathodes for microbial fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 4(4), 1293-1297(2011).
116. Y. Zhang, Y. Hu, S. Li, J. Sun, B. Hou, Manganese dioxide-coated carbon nanotubes as an improved cathodic catalyst for oxygen reduction in a microbial fuel cell, *J. Power Sources*, 196(22), 9284-9289(2011).
117. K. B. Liew, W. R. W. Daud, M. Ghasemi, K. S. Loh, M. Ismail, S. S. Lim, J. X. Leong, Manganese oxide/functionalised carbon nanotubes nanocomposite as catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 40(35), 11625-11632(2015).
118. Y. Chen, Z. Lv, J. Xu, D. Peng, Y. Liu, J. Chen, X. Sun, C. Feng, C. Wei, Stainless steel mesh coated with MnO₂/carbon nanotube and polymethylphenyl siloxane as low-cost and high-performance microbial fuel cell cathode materials, *J. Power Sources*, 201, 136-141(2012).
119. J. Huang, N. Zhu, T. Yang, T. Zhang, P. Wu, Z. Dang, Nickel oxide and carbon nanotube composite (NiO/CNT) as a novel cathode non-precious metal catalyst in microbial fuel cells, *Biosens. Bioelectron.*, 72, 332-339(2015).
120. T.-S. Song, D.-B. Wang, H. Wang, X. Li, Y. Liang, J. Xie, Cobalt oxide/nanocarbon hybrid materials as alternative cathode catalyst for oxygen reduction in microbial fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 40(10), 3868-3874(2015).
121. P. Wang, B. Lai, H. Li, Z. Du, Deposition of Fe on graphite felt by thermal decomposition of Fe (CO) 5 for effective cathodic preparation of microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 134, 30-35(2013).
122. S. Khilari, S. Pandit, M. Ghangrekar, D. Das, D. Pradhan, Graphene supported α -MnO₂ nanotubes as a cathode catalyst for improved power generation and wastewater treatment in single-chambered microbial fuel cells, *Rsc Adv.*, 3(21), 7902-7911(2013).
123. X. Quan, Y. Mei, H. Xu, B. Sun, X. Zhang, Optimization of Pt-Pd alloy catalyst and supporting materials for oxygen reduction in air-cathode microbial fuel cells, *Electrochim. Acta*, 165, 72-77(2015).
124. Q. Wen, S. Wang, J. Yan, L. Cong, Z. Pan, Y. Ren, Z. Fan, MnO₂ - graphene hybrid as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells, *J. power sources*, 216, 187-191(2012).
125. Z. Awan, K. S. Nahm, J. S. Xavier, Nanotubular MnO₂/graphene oxide composites for the application of open air-breathing cathode microbial fuel cells, *Biosens. Bioelectron.*, 53, 528-534(2014).
126. M. Ma, Y. Dai, J.-l. Zou, L. Wang, K. Pan, H.-G. Fu, Synthesis of iron oxide/partly graphitized carbon composites as a high-efficiency and low-cost cathode catalyst for microbial fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(16), 13438-13447(2014).
127. M. Ma, S. You, X. Gong, Y. Dai, J. Zou, H. Fu, Silver/iron oxide/graphitic carbon composites as bacteriostatic catalysts for enhancing oxygen reduction in microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 283, 74-83(2015).
128. Y. Hou, H. Yuan, Z. Wen, S. Cui, X. Guo, Z. He, J. Chen, Nitrogen-doped graphene/CoNi alloy encased within bamboo-like carbon nanotube hybrids as cathode catalysts in microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 307, 561-568(2016).
129. C. Tang, Q. Zhang, Can metal - nitrogen - carbon catalysts satisfy oxygen electrochemistry?, *J. Mater. Chem. A*, 4(14), 4998-5001(2016).
130. E. H. Yu, S. Cheng, B. E. Logan, K. Scott, Electrochemical reduction of oxygen with iron phthalocyanine in neutral media, *J. Appl. Electrochem.*, 39(5), 705-711(2009).
131. Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells, *Energy Environ. Sci.*, 4(9), 3167-3192(2011).
132. F. Zhao, F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, P. Bogdanoff, I. Herrmann, Challenges and constraints of using oxygen cathodes in microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol.*, 40(17), 5193-5199(2006).
133. L. Birry, P. Mehta, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, S. Guio, B. Tartakovsky, Application of iron-based cathode catalysts in a microbial fuel cell, *Electrochim. Acta*, 56(3), 1505-1511(2011).
134. H. Schulenburg, S. Stankov, V. Schünemann, J. Radnik, I. Dorbandt, S. Fiechter, P. Bogdanoff, H. Tributsch, Catalysts for the oxygen reduction from heat-treated iron (III) tetramethoxyphenylporphyrin chloride: structure and stability of active sites, *J. Phys. Chem. B*, 107(34), 9034-9041(2003).
135. R. Chen, H. Li, D. Chu, G. Wang, Unraveling oxygen reduction reaction mechanisms on carbon-supported Fe-phthalocyanine and Co-phthalocyanine catalysts in alkaline solutions, *J. Phys. Chem. C*, 113(48), 20689-20697(2009).
136. R. Burkitt, T. Whiffen, E.H. Yu, Iron phthalocyanine and MnO_x composite catalysts for microbial fuel cell applications, *Appl. Catal. B: Environ.*, 181, 279-288(2016).
137. E. HaoYu, S. Cheng, K. Scott, B. Logan, Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts, *J. power sources*, 171(2), 275-281(2007).
138. Y. Yuan, B. Zhao, Y. Jeon, S. Zhong, S. Zhou, S. Kim, Iron

- phthalocyanine supported on amino-functionalized multi-walled carbon nanotube as an alternative cathodic oxygen catalyst in microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 102(10), 5849-5854(2011).
139. Y. Zhang, G. Mo, X. Li, J. Ye, Iron tetrasulfophthalocyanine functionalized graphene as a platinum-free cathodic catalyst for efficient oxygen reduction in microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 197, 93-96(2012).
 140. M.-T. Nguyen, B. Mecheri, A. Iannaci, A. D'Epifanio, S. Licoccia, Iron/polyindole-based electrocatalysts to enhance oxygen reduction in microbial fuel cells, *Electrochim. Acta*, 190, 388-395(2016).
 141. F. Zhao, F. Harnisch, U. Schröder, F. Scholz, P. Bogdanoff, I. Herrmann, Application of pyrolysed iron (II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells, *Electrochem. Commun.*, 7(12), 1405-1410(2005).
 142. S. Cheng, H. Liu, B. E. Logan, Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), 364-369(2006).
 143. J. R. Kim, J.-Y. Kim, S.-B. Han, K.-W. Park, G. Saratale, S.-E. Oh, Application of Co-naphthalocyanine (CoNPc) as alternative cathode catalyst and support structure for microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 102(1), 342-347(2011).
 144. L. Deng, M. Zhou, C. Liu, L. Liu, C. Liu, S. Dong, Development of high performance of Co/Fe/N/CNT nanocatalyst for oxygen reduction in microbial fuel cells, *Talanta*, 81(1-2), 444-448(2010).
 145. J. Ahmed, H.J. Kim, S. Kim, Embedded cobalt oxide nano particles on carbon could potentially improve oxygen reduction activity of cobalt phthalocyanine and its application in microbial fuel cells, *RSC Adv.*, 4(83), 44065-44072(2014).
 146. B. Li, X. Zhou, X. Wang, B. Liu, B. Li, Hybrid binuclear-cobalt-phthalocyanine as oxygen reduction reaction catalyst in single chamber microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 272, 320-327(2014).
 147. B. Li, M. Wang, X. Zhou, X. Wang, B. Liu, B. Li, Pyrolyzed binuclear-cobalt-phthalocyanine as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 193, 545-548(2015).
 148. M. H. Gerardi, *The microbiology of anaerobic digesters*, John Wiley & Sons(2003).
 149. H. Yuan, I.M. Abu-Reesh, Z. He, Mathematical modeling assisted investigation of forward osmosis as pretreatment for microbial desalination cells to achieve continuous water desalination and wastewater treatment, *J. Membr. Sci.*, 502, 116-123(2016).
 150. J. Ahmed, Y. Yuan, L. Zhou, S. Kim, Carbon supported cobalt oxide nanoparticles - iron phthalocyanine as alternative cathode catalyst for oxygen reduction in microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 208, 170-175(2012).
 151. S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, Heat-treated polyacrylonitrile-based catalysts for oxygen electroreduction, *J. Appl. Electrochem.*, 19(1), 19-27(1989).
 152. Y. Zhao, K. Watanabe, K. Hashimoto, Self-supporting oxygen reduction electrocatalysts made from a nitrogen-rich network polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, 134(48), 19528-19531(2012).
 153. Y. Su, H. Jiang, Y. Zhu, W. Zou, X. Yang, J. Chen, C. Li, Hierarchical porous iron and nitrogen co-doped carbons as efficient oxygen reduction electrocatalysts in neutral media, *J. Power Sources*, 265, 246-253(2014).
 154. X. Tang, H. Li, Z. Du, H. Y. Ng, Polyaniline and iron based catalysts as air cathodes for enhanced oxygen reduction in microbial fuel cells, *RSC Adv.*, 5(97), 79348-79354(2015).
 155. W. Yang, B.E. Logan, Immobilization of a metal-nitrogen-carbon catalyst on activated carbon with enhanced cathode performance in microbial fuel cells, *ChemSusChem*, 9(16), 2226-2232(2016).
 156. C. Santoro, A. Serov, R. Gokhale, S. Rojas-Carbonell, L. Stariha, J. Gordon, K. Artyushkova, P. Atanassov, A family of Fe-NC oxygen reduction electrocatalysts for microbial fuel cell (MFC) application: relationships between surface chemistry and performances, *Appl. Catal. B: Environ.*, 205, 24-33(2017).
 157. K. Artyushkova, A. Serov, S. Rojas-Carbonell, P. Atanassov, Chemistry of multitudinous active sites for oxygen reduction reaction in transition metal - nitrogen - carbon electrocatalysts, *J. Phys. Chem. C*, 119(46), 25917-25928(2015).
 158. S. Li, Y. Hu, Q. Xu, J. Sun, B. Hou, Y. Zhang, Iron-and nitrogen-functionalized graphene as a non-precious metal catalyst for enhanced oxygen reduction in an air-cathode microbial fuel cell, *J. Power Sources*, 213, 265-269(2012).
 159. Z. Wen, S. Ci, F. Zhang, X. Feng, S. Cui, S. Mao, S. Luo, Z. He, J. Chen, Nitrogen enriched core shell structured Fe/Fe₃C C nanorods as advanced electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Adv. Mater.*, 24(11), 1399-1404(2012).
 160. Y.-z. Chan, Y. Dai, R. Li, J.-l. Zou, G.-h. Tian, H.-g. Fu, Low-temperature synthesized nitrogen-doped iron/iron carbide/partly-graphitized carbon as stable cathode catalysts for enhancing bioelectricity generation, *Carbon*, 89, 8-19(2015).
 161. H. Tang, S. Cai, S. Xie, Z. Wang, Y. Tong, M. Pan, X. Lu, Metal - organic framework derived dual metal and nitrogen doped carbon as efficient and robust oxygen reduction reaction catalysts for microbial fuel cells, *Adv. Sci.*, 3(2), 1500265(2016).
 162. H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, *Science*, 341(6149), 1230444(2013).
 163. Y. Zhao, K. Watanabe, K. Hashimoto, Efficient oxygen reduction by a Fe/Co/C/N nano-porous catalyst in neutral media, *J. Mater. Chem. A*, 1(4), 1450-1456(2013).
 164. X. Tang, H. Li, W. Wang, Z. Du, H.Y. Ng, A high-performance electrocatalytic air cathode derived from aniline and iron for use in microbial fuel cells, *Rsc Adv.*, 4(25), 12789-12794(2014).
 165. C. Santoro, A. Serov, C. W. N. Villarrubia, S. Stariha, S. Babanova, K. Artyushkova, A. J. Schuler, P. Atanassov, High

- catalytic activity and pollutants resistivity using Fe-AAPyr cathode catalyst for microbial fuel cell application, *Sci. Rep.*, 5, 16596(2015).
166. S. You, X. Gong, W. Wang, D. Qi, X. Wang, X. Chen, N. Ren, Enhanced cathodic oxygen reduction and power production of microbial fuel cell based on noble metal free electrocatalyst derived from metal organic frameworks, *Adv. Energy Mater.*, 6(1), 1501497(2016).
167. P. Clauwaert, D. Van der Ha, N. Boon, K. Verbeken, M. Verhaege, K. Rabaey, W. Verstraete, Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol.*, 41(21), 7564-7569(2007).
168. S. Pandit, G. Balachandar, D. Das, Improved energy recovery from dark fermented cane molasses using microbial fuel cells, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 8(1), 43-54(2014).
169. K. Y. Cheng, G. Ho, R. Cord-Ruwisch, Anodophilic biofilm catalyzes cathodic oxygen reduction, *Environ. Sci. Technol.*, 44(1), 518-525(2009).
170. S. Carbajosa, M. Malki, R. Caillard, M. F. Lopez, F. J. Palomares, J. A. Martín-Gago, N. Rodríguez, R. Amils, V. M. Fernández, A. L. De Lacey, Electrochemical growth of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on a graphite electrode for obtaining a biocathode for direct electrocatalytic reduction of oxygen, *Biosens. Bioelectron.*, 26(2), 877-880(2010).
171. A. Cournet, M. Bergé, C. Roques, A. Bergel, M.-L. Délia, Electrochemical reduction of oxygen catalyzed by *Pseudomonas aeruginosa*, *Electrochim. Acta*, 55(17), 4902-4908(2010).
172. M. Rosenbaum, F. Aulenta, M. Villano, L.T. Angenent, Cathodes as electron donors for microbial metabolism: which extracellular electron transfer mechanisms are involved?, *Bioresour. Technol.*, 102(1), 324-333(2011).
173. R. Kakarla, C. Kuppam, S. Pandit, A. Kadier, J. Velpuri, Algae – The Potential Future Fuel: Challenges and Prospects, in: *Microbial Applications Vol. 1*, Springer, pp. 239-251(2017).
174. Y. Zhang, J. Sun, Y. Hu, S. Li, Q. Xu, Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: a comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials, *Int. J. Hydrog. Energy*, 37(22), 16935-16942(2012).
175. Y. Zhang, J. Sun, Y. Hu, S. Li, Q. Xu, Carbon nanotube-coated stainless steel mesh for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells, *J. Power Sources*, 239, 169-174(2013).
176. L. Zhuang, Y. Yuan, G. Yang, S. Zhou, In situ formation of graphene/biofilm composites for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells, *Electrochem. Commun.*, 21, 69-72(2012).
177. S. R. Higgins, C. Lau, P. Atanassov, S. D. Minteer, M. J. Cooney, Hybrid biofuel cell: microbial fuel cell with an enzymatic air-breathing cathode, *Acs Catal.*, 1(9), 994-997(2011).
178. C. Wu, X.-W. Liu, W.-W. Li, G.-P. Sheng, G.-L. Zang, Y.-Y. Cheng, N. Shen, Y.-P. Yang, H.-Q. Yu, A white-rot fungus is used as a biocathode to improve electricity production of a microbial fuel cell, *Appl. Energy*, 98, 594-596(2012).
179. L. Zhang, X. Jiang, J. Shen, K. Xu, J. Li, X. Sun, W. Han, L. Wang, Enhanced bioelectrochemical reduction of p-nitrophenols in the cathode of self-driven microbial fuel cells, *Rsc Adv.*, 6(35), 29072-29079(2016).
180. X. Xia, J. C. Tokash, F. Zhang, P. Liang, X. Huang, B. E. Logan, Oxygen-reducing biocathodes operating with passive oxygen transfer in microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol.*, 47(4), 2085-2091(2013).