(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0154548
(43) 공개일자 2021년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/16 (2017.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/16 (2013.01)
H01M 4/861 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0071679
(22) 출원일자 2020년06월12일
심사청구일자 2020년06월12일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
노성희
광주광역시 서구 상무버들로 45, 202동 1804호(호반리젠시빌아파트)
(74) 대리인
특허법인아이엠

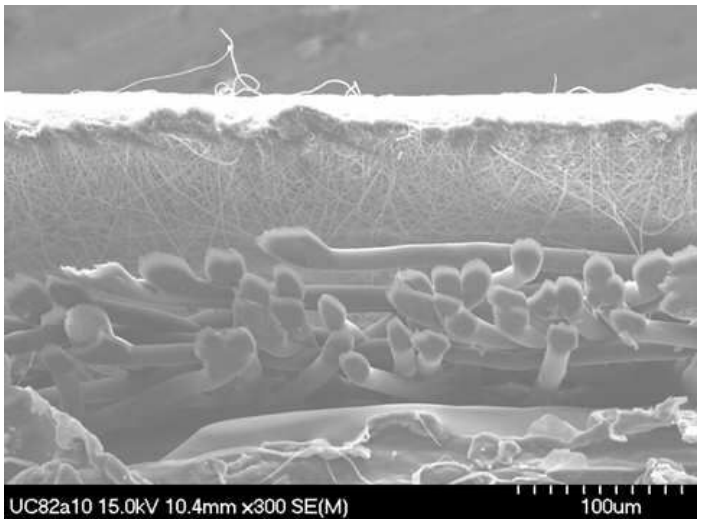
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 상기 산화전극소재를 포함하는 미생물연료전지**

(57) 요 약

본 발명은 미생물연료전지용 산화전극소재 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 바이모달 기공구조의 복합나노섬유막을 포함함으로써 미생물막 형성을 용이하게 하여 전력 생산을 효율적으로 향상시킬 수 있는 미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 상기 산화전극소재를 포함하는 미생물연료전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
H01M 4/96 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711099010
과제번호 2019R1A2C1089512
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 (유형1-1)중견연구
연구과제명 고성능 저비용 바이오셀룰로오스 기반 나노복합체를 이용한 전해질 막-전극 접합체의 미생물연료전지 모듈시스템 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 조선대학교 산학협력단
연구기간 2019.09.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

미세기공이 형성된 고분자나노섬유막;

상기 고분자나노섬유막에 전체적으로 전도성카본물질로 피막을 형성하는 전도성카본코팅층; 및

상기 고분자나노섬유막에 상기 전도성카본코팅층이 형성된 복합나노섬유 막의 양측 표면 중 하나 이상의 표면과 결합되는 다공성탄소섬유기재;를 포함하는 미생물연료전지용 산화전극소재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자나노섬유막에서 상기 미세기공은 섬유직경 1㎛ 미만인 나노섬유가 적층되어 표면에서 이면까지 연결됨으로써 3차원 구조를 갖는 열린 세공으로 형성되는 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 전도성카본코팅층은 상기 고분자나노섬유막에 형성된 상기 3차원 구조를 갖는 미세기공의 내측 표면을 포함하여 형성되는 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 복합나노섬유 막에서 상기 전도성카본코팅층이 형성된 3차원 구조를 갖는 미세기공은 1㎛ 이하의 직경을 갖는 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전도성카본물질은 카본블랙, 카본나노튜브, 흑연 분말 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 다공성탄소섬유기재는 평균직경 수십 마이크로미터를 갖는 탄소섬유가 평직으로 직조된 형태인 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재.

청구항 7

미세기공이 형성된 고분자나노섬유막을 제조하는 막제조단계;

상기 제조된 고분자나노섬유막에 전체적으로 전도성카본물질로 이루어진 피막을 형성하는 전도성카본코팅층 형

성단계; 및

상기 고분자나노섬유막에 상기 전도성카본코팅층이 형성된 복합나노섬유 막의 양측 표면 중 하나 이상의 표면에 다공성탄소섬유기재를 결합시켜 산화전극소재를 얻는 접합단계;를 포함하는 미생물연료전지용 산화전극소재제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 막제조단계는 고분자물질로 방사용액을 준비하는 단계; 상기 준비된 방사용액을 전기방사하여 평균 섬유직경 1㎛ 미만의 나노섬유를 적층하여 전구체고분자나노섬유막을 얻는 단계; 및 상기 전구체고분자나노섬유막에 포함된 나노섬유와 나노섬유를 접합시켜 고분자나노섬유막을 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 전도성카본코팅층 형성단계는 상기 제조된 고분자나노섬유막을 전도성카본용액에 침지시켜 전구체복합나노섬유막을 형성하는 단계; 상기 전구체복합나노섬유막을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 전구체복합나노섬유막에서 상기 고분자나노섬유막과 전도성카본코팅층을 융착시켜 복합나노섬유막을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재제조방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 접합단계는 상기 복합나노섬유막의 양측 표면 중 하나 이상의 표면과 상기 다공성탄소섬유기재를 면접시키는 단계; 상기 복합나노섬유막과 다공성탄소섬유기재를 면접된 상태로 가압시켜 전구체산화전극소재를 얻는 단계 및 상기 전구체산화전극소재를 건조시켜 상기 산화전극소재를 얻는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 접합단계는 서로 면접되는 상기 복합나노섬유막과 상기 다공성탄소섬유기재의 표면 중 하나 이상의 표면에 전도성 카본페이스트를 분산시키는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재제조방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 접합단계에서 얻어진 산화전극소재의 표면을 친수성으로 개질하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 미생물연료전지용 산화전극소재제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 하나의 산화전극소재 및 제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 하나의 제조방법으로 얻

어진 산화전극소재를 포함하는 미생물연료전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 산화전극소재는 표면 기공도가 01~0.5um 것을 특징으로 하는 미생물연료전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 미생물연료전지용 산화전극소재 및 그 제조방법에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 바이모달 기공구조의 복합나노섬유막을 포함함으로써 미생물막 형성을 용이하게 하여 전력 생산을 효율적으로 향상시킬 수 있는 미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 상기 산화전극소재를 포함하는 미생물연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 미생물 연료전지(Microbial Fuel Cell, MFC)는 미생물을 이용하여 유기물로부터 직접 전기를 생산할 수 있는 장치로, 도 1에 도시된 바와 같이 보통 양성자 교환막(proton exchange membrane, PEM)을 경계로 혐기성 조건의 산화 전극 반응조(anode chamber)와 호기성 조건의 환원 전극 반응조(cathode chamber)로 구성된다. 산화 전극 반응조의 미생물은 공급되는 유기물을 분해하여 전자(e^-)와 수소이온(H^+)으로 변환되며, 생성된 수소이온과 전자는 각각 PEM과 회로를 통해 환원 전극(cathode)으로 이동한다. 이때 생성된 전자가 외부 회로를 통해 환원 전극으로 이동하면서 전력을 생산하며, 환원 전극에서는 PEM을 통해 통과된 수소이온 및 회로를 통해 이동된 전자와 환원 전극 반응조로 공급되는 산소(O_2)가 결합하여 물(H_2O)을 생성하는 시스템이다.

[0003] 미생물 연료전지의 전력 효율을 향상시키기 위한 산화 전극 소재의 특징으로는 ①높은 전기전도성, ②비부식성, ③생물 친화성, ④다공성, ⑤고 비표면적, ⑥생물학적, 화학적 안정성 및 내구성, ⑦가공성과 투과성, ⑧용이한 확장성, ⑨저렴한 소재 등을 들 수 있다. 상기와 같은 산화 전극의 조건을 만족시키기 위한 보편타당한 소재로는 탄소 소재를 들 수 있으나, 지금까지의 탄소 소재는 전기전도도와 생물 친화도가 높지 않거나, 전기적으로 활성을 가진 미생물이 부착성장 가능한 다공성과 비표면적이 낮은 단점이 있었다. 또한, 소수성 탄소 소재로 구성되어 있어 미생물이 부착성이 떨어지는 단점이 있다. 미생물 연료전지의 전력 효율을 향상시키기 위해서는 상기와 같은 특성을 모두 만족하는 새로운 전극의 개발이 필요하다. 이를 위해 탄소 천, 발포형 탄소, 카본페이퍼, 흑연 등을 개질 복합화 등 다양한 시도가 이루어지고 있지만, 미생물 연료전지는 구조, 공정 및 조립과정이 복잡하다는 문제점이 있다.

[0004] 종래 미생물 연료전지용 산화 전극은 대한미국 공개특허 10-2015-0028586 (2015년 3월 16일)에 개시된 바와 같이 하이드로젤로 표면 개질한 탄소 기반 전도성 물질과 상기 표면 개질된 탄소 기반 전도성 물질이 고정되는 전도성 집전체를 포함하여 구성되는 생물 전기화학 전지용 산화 전극으로 팽창 흑연과 탄소나노튜브 복합체와 상기 복합체가 고정된 전도성 집전체를 포함하여 구성되는 생물 전기화학 전지용 산화 전극으로, 상기 탄소 기반 전도성 물질은 탄소 헝겁(carbon cloth), 다공성 유리탄소(reticulated vetrous carbon), 흑연직물 섬유(graphite fiber fabric, GFF), 흑연 입자(graphite particle), 흑연 펠트(graphite felt, GF), 또는 탄소섬유 브러쉬(carbon fiber brush) 중의 어느 하나인 생물 전기화학 전지용 산화 전극이며, 상기 탄소 기반 전도성 물질은 질산으로 처리하여 표면이 친수성으로 개질된 것이다.

[0005] 하지만, 상기와 같은 종래의 산화 전극은 팽창 흑연상에 카본나노튜브를 하이드로젤로 복합화한 형태로 전기화학적으로 활성인 미생물의 부착, 성장 등에 필요한 비표면적이 작아 미생물 막 형성이 어렵고 고가라는 단점이 있다.

[0006] 또한, 대한민국 공개특허 10-2018-0096953 (2018년 8월 30일)에 개시된 미생물 연료전지의 금속코팅 탄소 기반 나노섬유 전극은 전기방사에 의해 제조된 PAN(polyacrylnonitrile) 나노섬유를 산화안정화 공정을 거친 후 금속촉매인 Pd(Palladium)을 표면에 코팅한 전극에 관한 것이다.

[0007] 하지만, 상기와 같은 전기방사 나노섬유는 기존 섬유 소재와 비교하면 표면적이 큰 장점은 있으나 후속하는 산화안정화 공정만으로는 전기전도성을 확보할 수 없으며, 산화안정화 후 탄화 내지는 흑연화 공정을 거치게 되면

전도성은 향상되나 물성이 취약하여 부스러지게 되어 지지체 등에 바인더 등을 사용하여 전극으로 개질해야만 하는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 특허공개번호 제10-2015-0028586호

(특허문헌 0002) 대한민국 특허공개번호 제10-2018-0096953호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들은 다수의 연구결과 비표면적이 넓어 미생물 막 형성이 용이하고 전기전도성이 우수한 산화전극소재 및 그 제조기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하였다

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 미생물의 부착과 성장이 용이하도록 바이모달 기공 분포의 복합나노섬유막을 포함하여 미생물 연료전지용 전력 생산 효율을 향상시킬 수 있는 구조의 미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 미생물연료전지를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 고전도성을 유지하면서 물성 저하 없이 전력 생산 효율을 향상시킬 수 있는 구조의 미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 미생물연료전지를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 비표면적이 매우 넓어서 미생물 부착과 성장이 쉽고 저항 손실에 따른 전압강하를 최소화할 수 있는 효과가 있는 미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 미생물연료전지를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 상세한 설명의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 목적 역시 당연히 포함될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 미세기공이 형성된 고분자나노섬유막; 상기 고분자나노섬유막에 전체적으로 전도성카본물질로 피막을 형성하는 전도성카본코팅층; 및 상기 고분자나노섬유막에 상기 전도성카본코팅층이 형성된 복합나노섬유 막의 양측 표면 중 하나 이상의 표면과 결합되는 다공성탄소섬유기재;를 포함하는 미생물연료전지용 산화전극소재를 제공한다.

[0015] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 고분자나노섬유막에서 상기 미세기공은 섬유직경 1㎛ 미만인 나노섬유가 적층되어 표면에서 이면까지 연결됨으로써 3차원 구조를 갖는 열린 세공으로 형성된다.

[0016] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전도성카본코팅층은 상기 고분자나노섬유막에 형성된 상기 3차원 구조를 갖는 미세기공의 내측 표면을 포함하여 형성된다.

[0017] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 복합나노섬유 막에서 상기 전도성카본코팅층이 형성된 3차원 구조를 갖는 미세기공은 1㎛ 이하의 직경을 갖는다.

[0018] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전도성카본물질은 카본블랙, 카본나노튜브, 흑연 분말 중 하나 이상을 포함한다.

[0019] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 다공성탄소섬유기재는 평균직경 수십 마이크로미터를 갖는 탄소섬유가 평직으로 직조된 형태이다.

[0020] 또한, 본 발명은 미세기공이 형성된 고분자나노섬유막을 제조하는 막제조단계; 상기 제조된 고분자나노섬유막에 전체적으로 전도성카본물질로 이루어진 피막을 형성하는 전도성카본코팅층 형성단계; 및 상기 고분자나노섬유막에 상기 전도성카본코팅층이 형성된 복합나노섬유 막의 양측 표면 중 하나 이상의 표면에 다공성탄소섬유기재를

결합시켜 산화전극소재를 얻는 접합단계;를 포함하는 미생물연료전지용 산화전극소재제조방법을 제공한다.

[0021] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 막제조단계는 고분자물질로 방사용액을 준비하는 단계; 상기 준비된 방사용액을 전기방사하여 평균 섬유 직경 1㎛ 미만의 나노섬유를 적층하여 전구체고분자나노섬유막을 얻는 단계; 및 상기 전구체고분자나노섬유막에 포함된 나노섬유와 나노섬유를 접합시켜 고분자나노섬유막을 얻는 단계;를 포함한다.

[0022] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 전도성카본코팅층 형성단계는 상기 제조된 고분자나노섬유막을 전도성카본용액에 침지시켜 전구체복합나노섬유막을 형성하는 단계; 상기 전구체복합나노섬유막을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 전구체복합나노섬유막에서 상기 고분자나노섬유막과 전도성카본코팅층을 융착시켜 복합나노섬유막을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0023] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 접합단계는 상기 복합나노섬유막의 양측 표면 중 하나 이상의 표면과 상기 다공성탄소섬유기재를 면접시키는 단계; 상기 복합나노섬유막과 다공성탄소섬유기재를 면접된 상태로 가압시켜 전구체산화전극소재를 얻는 단계 및 상기 전구체산화전극소재를 건조시켜 상기 산화전극소재를 얻는 단계;를 포함한다.

[0024] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 접합단계는 서로 면접되는 상기 복합나노섬유막과 상기 다공성탄소섬유기재의 표면 중 하나 이상의 표면에 전도성 카본페이스트를 분산시키는 단계;를 더 포함한다.

[0025] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 접합단계에서 얻어진 산화전극소재의 표면을 친수성으로 개질하는 단계를 더 포함한다.

[0026] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 산화전극소재 및 상술된 어느 하나의 제조방법으로 얻어진 산화전극소재를 포함하는 미생물연료전지를 제공한다.

[0027] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화전극소재는 표면 기공도가 01~0.5um 이다.

발명의 효과

[0028] 상술된 본 발명은 다음과 같은 효과를 갖는다.

[0029] 먼저, 본 발명의 미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 미생물연료전지에 의하면 미생물의 부착과 성장이 용이하도록 바이모달 기공 분포의 복합나노섬유막을 포함하여 미생물 연료전지용 전력 생산 효율을 향상시킬 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 미생물연료전지에 의하면 고전도성을 유지하면서 물성 저하 없이 전력 생산 효율을 향상시킬 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 미생물연료전지에 의하면 비표면적이 매우 넓어서 미생물 부착과 성장이 쉽고 저항 손실에 따른 전압강하를 최소화할 수 있는 효과가 있다.

[0032] 본 발명의 이러한 기술적 효과들은 이상에서 언급한 범위만으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 실시를 위한 구체적 내용의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 효과 역시 당연히 포함된다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 산화전극소재를 포함하는 미생물연료전지의 모식구성도이다.

도 2a 및 도 2b는 각각 본 발명의 실시예에 따라 제조된 미생물연료전지용 산화전극소재의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 산화전극소재에 포함된 고분자나노섬유막의 일 구현예인 PVDF 나노섬유막의 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 산화전극소재에 포함된 복합나노섬유막 즉 전도성카본층이 형성된 PVDF 나노섬유막의 표면을 각각 2,000배 및 20,000배 확대하여 나타낸 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 산화전극소재에 포함된 다공성탄소섬유기재인 PAN계 탄소섬유가 제직된 형태의 표면을 나타낸 주사전자현미경(FE-SEM) 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 산화전극소재 즉 복합나노섬유막과 다공성탄소섬유기재가 접합되어 형성된 산화전극소재의 일 구현예의 단면에 대한 주사전자현미경(FE-SEM) 사진을 나타낸다.

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 산화전극소재의 기공 분포를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 발명의 설명에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성 요소는 제2 구성 요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성 요소도 제1 구성 요소로 명명될 수 있다.

[0036] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0037] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다. 특히, 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등이 사용되는 경우 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되는 것으로 해석될 수 있다.

[0038] 시간 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~후에', '~에 이어서', '~다음에', '~전에' 등으로 시간 적 선후관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함한다.

[0039] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.

[0040] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

[0041] 본 발명의 기술적 특징은 다공성탄소섬유기재에 복합나노섬유막을 결합시켜 형성된 바이모달 기공 분포의 고비표면적 구조를 포함함으로써 미생물의 부착과 성장이 용이하여 미생물막 형성이 쉽고, 비표면적이 매우 넓어서 저항 손실에 따른 전압강하를 최소화할 수 있고, 고전도성을 유지하면서 물성 저하 없이 전력 생산 효율을 향상시킬 수 있어 미생물 연료전지용 전력 생산 효율을 향상시킬 수 있는 미생물연료전지용 산화전극소재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 미생물연료전지에 있다.

[0042] 따라서, 본 발명의 미생물연료전지용 산화전극소재는 미세기공이 형성된 고분자나노섬유막; 상기 고분자나노섬유막에 전체적으로 전도성카본물질로 피막을 형성하는 전도성카본코팅층; 및 상기 고분자나노섬유막에 상기 전도성카본코팅층이 형성된 복합나노섬유 막의 양측 표면 중 하나 이상의 표면과 결합되는 다공성탄소섬유기재;를 포함한다.

[0043] 여기서, 고분자나노섬유막은 섬유성형성 고분자물질로 된 방사용액을 전기방사하여 형성되고, 따라서 고분자나노섬유막에 형성되는 미세기공은 섬유직경 1㎛ 미만인 나노섬유가 적층되어 표면에서 이면까지 연결됨으로써 3차원 구조를 갖는 열린 세공으로 형성될 수 있다.

[0044] 전도성카본코팅층은 고분자나노섬유막의 표면은 물론 고분자나노섬유막에 형성된 3차원 구조를 갖는 미세기공의 내측 표면까지도 포함하여 형성되는데, 전도성카본물질은 카본블랙, 카본나노튜브, 흑연 분말 중 하나 이상일 수 있다.

[0045] 복합나노섬유 막에서 전도성카본코팅층이 형성된 3차원 구조를 갖는 미세기공은 1㎛ 이하의 직경을 갖는데, 일 구현예로서 0.2 ~ 1㎛의 직경을 가질 수 있다.

[0046] 다공성탄소섬유기재는 복합나노섬유막을 지지하는 강도 보강층으로 기능하므로, 복합나노섬유막의 물리적 특성을 보완하고, 전기전도성이 우수하며 취급성을 향상시킬 수 있기만 하면 공지된 모든 탄소섬유소재를 사용할 수 있는데, 부직포, 직포, 펠트 등의 형태일 수 있다. 일 구현예로서 다공성탄소섬유기재는 평균직경 수십 마이크로미터를 갖는 탄소섬유가 평직으로 직조된 형태일 수 있다.

[0047] 다음으로, 본 발명의 미생물연료전지용 산화전극소재제조방법은 미세기공이 형성된 고분자나노섬유막을 제조하는 막제조단계; 상기 제조된 고분자나노섬유막에 전체적으로 전도성카본물질로 이루어진 피막을 형성하는 전도성카본코팅층 형성단계; 및 상기 고분자나노섬유막에 상기 전도성카본코팅층이 형성된 복합나노섬유 막의 양측 표면 중 하나 이상의 표면에 다공성탄소섬유기재를 결합시켜 산화전극소재를 얻는 접합단계;를 포함할 수 있다. 필요한 경우 상기 접합단계에서 얻어진 산화전극소재의 표면을 친수성으로 개질하는 단계를 더 포함할 수 있는데, 이와 같이 표면을 친수성으로 개질하게 되면 전기화학적으로 활성인 미생물의 부착을 용이하게 할 수 있다.

[0048] 먼저, 막제조단계는 고분자물질로 방사용액을 준비하는 단계; 상기 준비된 방사용액을 전기방사하여 평균 섬유직경 1㎛ 미만의 나노섬유를 적층하여 전구체고분자나노섬유막을 얻는 단계; 및 상기 전구체고분자나노섬유막에 포함된 나노섬유와 나노섬유를 접합시켜 고분자나노섬유막을 얻는 단계;를 포함한다. 방사용액은 섬유 성형성 고분자 물질을 용매에 일정비율로 혼합하여 공지된 방식을 제조할 수 있다. 전구체고분자나노섬유막에 포함된 나노섬유와 나노섬유를 접합시키기 위해 공지된 모든 방법을 사용할 수 있는데, 일 구현예로서 섬유간 열융착방법을 사용할 수 있다.

[0049] 전도성카본코팅층 형성단계는 카본 증착, 독타 블레이드, 나이프 엣지 코팅, 침지 등의 어느 하나가 사용될 수 있는데, 일 구현예로서 상기 제조된 고분자나노섬유막을 전도성카본용액에 침지시켜 전구체복합나노섬유막을 형성하는 단계; 상기 전구체복합나노섬유막을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 전구체복합나노섬유막에서 상기 고분자나노섬유막과 전도성카본코팅층을 융착시켜 복합나노섬유막을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다. 일 구현예로서 전도성카본용액은 전도성 카본물질이 5 내지 20 중량%로 용해된 용액일 수 있으며, 건조는 열풍건조기를 사용하고 융합은 롤러 등으로 가압하여 수행할 수 있다.

[0050] 접합단계는 전도성카본을 사용한 핫멜트 라미네이팅, 캘린더링, 초음파 본딩, 엠보싱, 스프레이 중 어느 한 방법에 의해 수행될 수 있는데, 일 구현예로서 상기 복합나노섬유막의 양측 표면 중 하나 이상의 표면과 상기 다공성탄소섬유기재를 면접시키는 단계; 상기 복합나노섬유막과 다공성탄소섬유기재를 면접된 상태로 가압시켜 전구체산화전극소재를 얻는 단계 및 상기 전구체산화전극소재를 건조시켜 상기 산화전극소재를 얻는 단계;를 포함할 수 있다. 필요한 경우 서로 면접되는 상기 복합나노섬유막과 상기 다공성탄소섬유기재의 표면 중 하나 이상의 표면에 전도성 카본페이스트를 분산시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0051] 다음으로, 본 발명의 미생물연료전지는 상술된 구성의 산화전극소재를 포함하는데, 일 구현예로서 도 1에 도시된 바와 같이 서로 대향하여 위치하는 산화전극(anode:10), 환원전극(cathode:30), 상기 산화전극(10)과 환원전극(30) 사이에 위치하는 양이온 교환막(proton exchange membrane :20), 산화전극(10) 표면에 전기화학적 촉매 역할을 하는 미생물막(40) 및 산화조 내에 공급된 연료에 의한 전해질(50)을 포함할 수 있다.

[0052] 이와 같이 구성된 미생물연료전지에서 산화전극(10)을 이루는 본 발명의 산화전극소재는 바이모달(bimodal) 기공 분포의 고비표면적 구조를 갖는다. 특히, 산화전극소재에 형성된 기공은 01~0.5㎛ 분포를 가지므로 미생물막 형성이 쉽고, 저항 손실에 따른 전압강하를 감소할 수 있으며, 전기전도성이 우수하여 연료전지의 전력 생산 효율을 크게 향상할 수 있는 장점이 있다.

[0053] 실시예

[0054] 하기와 같은 방법으로 도 2a에 도시된 구조의 미생물연료전지용 산화전극소재를 제조하였다.

[0055] 1. 막제조단계

[0056] ① 방사용액을 준비하는 단계

[0057] 섬유 성형성 고분자 물질로 선택된 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF, polyvinyliden fluoride)를 DMAc(dimethylacetamide)/Acetone의 혼합용매(혼합비는 wt.%로 80/20)에 방사용액 전체를 기준으로 15wt.%가 되도록 용해하여 방사용액을 제조하였다.

[0058] ② 전구체고분자나노섬유막을 얻는 단계

[0059] 제조된 방사용액을 방사 노즐팩으로 이송하여 인가전압 20kV, 방사 노즐과 집전체와의 거리 20㎝, 토출량 분당

0.05cc/ghole, 온도 30℃, 상대습도 60%의 방사 분위기에서 전기방사를 실시하여 평균 섬유 직경 300㎚ (0.3㎛)급의 PVDF 나노섬유막을 얻었다.

[0060] ③ 고분자나노섬유막을 얻는 단계

[0061] 제조된 PVDF 나노섬유막을 150℃로 가열된 롤러를 통해 섬유 간 열융착을 진행하여 나노섬유와 나노섬유 간 접합이 이루어지도록 하여 고분자나노섬유막을 얻었다.

[0062] 2. 전도성카본코팅층 형성단계

[0063] ① 전구체복합나노섬유막을 형성하는 단계

[0064] 얻어진 고분자나노섬유막인 PVDF 나노섬유막을 전도성카본물질인 카본블랙이 DMF(Dimethylformamide) 또는 DMAc(dimethylacetamide)에 10중량%로 조정되어 형성된 용액조에 침지하여 PVDF나노섬유막에 전도성카본물질로 피막이 형성된 PVDF전구체복합나노섬유막을 얻었다.

[0065] ② 전구체복합나노섬유막을 건조하는 단계

[0066] 얻어진 PVDF전구체복합나노섬유막을 150℃ 조건의 열풍 건조기 내에서 충분히 건조하였다.

[0067] ③ 복합나노섬유막을 형성하는 단계

[0068] 건조된 PVDF전구체복합나노섬유막을 롤러를 사용하여 전도성카본코팅층과 고분자나노섬유막간 융착이 일어나도록 하여 복합나노섬유막(11)을 얻었다.

[0069] 3. 접합단계

[0070] ① 다공성탄소섬유기재(12)의 일측 표면에 카본 페이스트를 분산시키는 단계

[0071] 도 5에 도시된 구조를 갖는 다공성탄소섬유기재(12)를 준비한 후 일측 표면에 카본페이스트를 스프레이하여 고르게 분산시켰다. 다공성탄소섬유기재(12)는 평균 섬유 직경 20㎛급의 PAN계 탄소섬유가 평직(plain woven)으로 고밀도로 제직된 것이다.

[0072] ② 다공성탄소섬유기재(12)에 복합나노섬유막(11)을 면접시키는 단계

[0073] 카본페이스트가 분산된 다공성탄소섬유기재(12) 표면에 복합나노섬유막(11)의 일면이 접하도록 면접시켰다.

[0074] ③ 전구체산화전극소재를 얻는 단계

[0075] 복합나노섬유막(11)과 다공성탄소섬유기재(12)를 면접시킨 상태에서 고압 롤러 사이를 통과시켜 전구체산화전극소재를 얻었다.

[0076] ④ 산화전극소재를 얻는 단계

[0077] 얻어진 전구체산화전극소재를 120℃ 조건에서 건조하여 미생물연료전지용 산화전극소재를 완성하였다.

[0078] 실험예 1

[0079] 실시예에서 얻어진 PVDF 나노섬유막의 표면을 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하고 그 결과사진을 도 3에 나타내었다.

[0080] 도 3에 나타난 바와 같이 PVDF나노섬유막은 평균 섬유직경 0.3㎛급의 PVDF나노섬유가 표면 열융착에 의해 나노섬유 간 접합이 이루어졌으며, 3차원 미세기공이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0081] 실험예 2

[0082] 실시예에서 얻어진 복합나노섬유막(11)의 표면을 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하고 그 결과사진을 도 4a 및 도 4b에 나타내었다. 도 4a는 2,000배로 확대하여 나타낸 사진이고 도 4b는 20,000배 확대하여 나타낸 사진이다.

[0083] 도 4b에 나타난 바와 같이, 복합나노섬유막(11)을 실시예와 같이 침지방법으로 형성하더라도, 전도성카본코팅층이 고분자나노섬유막의 표면과 내부에 균일하게 피막을 형성하였으며, 특히 복합나노섬유막(11)에서 전도성카본코팅층이 고분자나노섬유막에 형성된 미세기공의 내부표면에 형성되어 3차원 미세기공이 막히지 않고 유지됨을 확인할 수 있었다.

[0084] 실험예 3

[0085] 실시예에서 얻어진 산화전극소재의 수직단면을 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하고 그 결과사진을 도 6에 나타내었다.

[0086] 도 6에 나타난 산화전극소재(10)의 단면에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진으로부터, 복합나노섬유막(11)이 탄소섬유포인 다공성탄소섬유기재(12) 위에 결합되어 복합화된 것을 확인할 수 있다.

[0087] 실험예 4

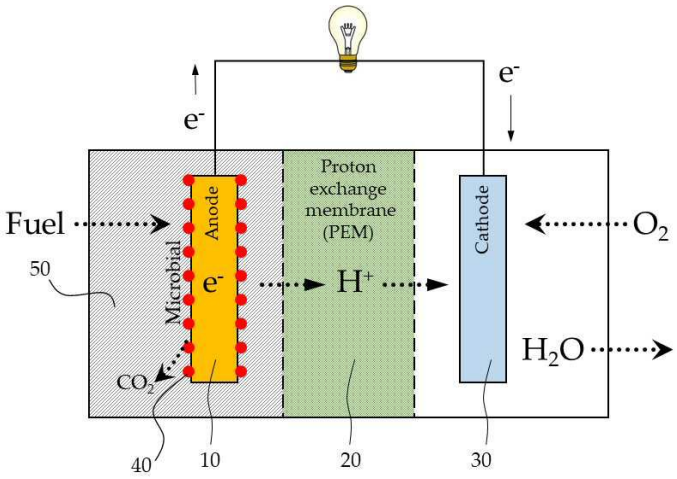
[0088] 실시예에서 제조된 산화전극소재의 기공 분포를 PMI(Capillary Flow Porometer) 장비를 사용하여 측정하고 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0089] 도 7에 나타난 바와 같이 기공 분포가 바이모달 형태로 산화전극소재의 평균 기공사이즈는 0.3㎛ 정도였으며, 그 두께는 15㎛ 정도였다. 이러한 바이모달 기공분포는 전기화학적 활성인 미생물의 부착, 생장에 유리한 조건을 제공할 것으로 예측된다.

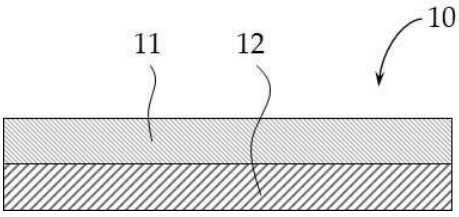
[0090] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

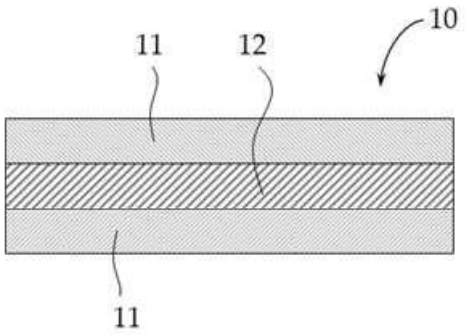
도면1



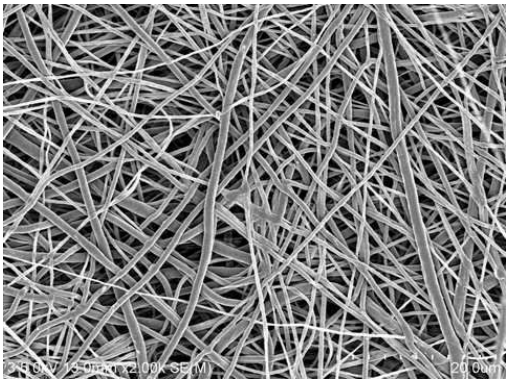
도면2a



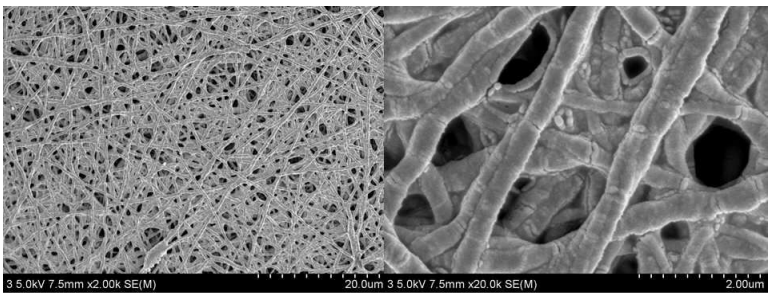
도면2b



도면3

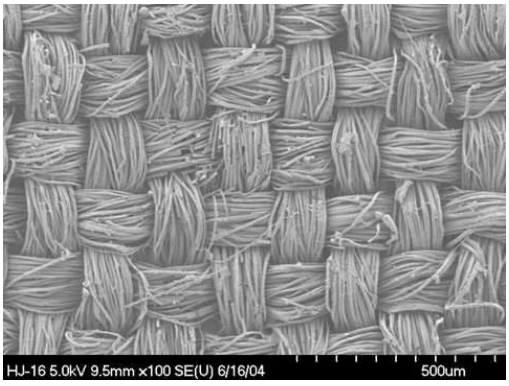


도면4

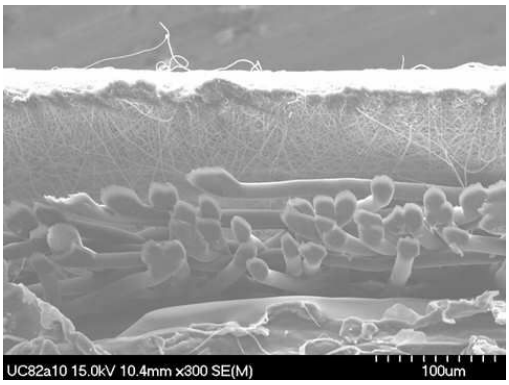


(a) (b)

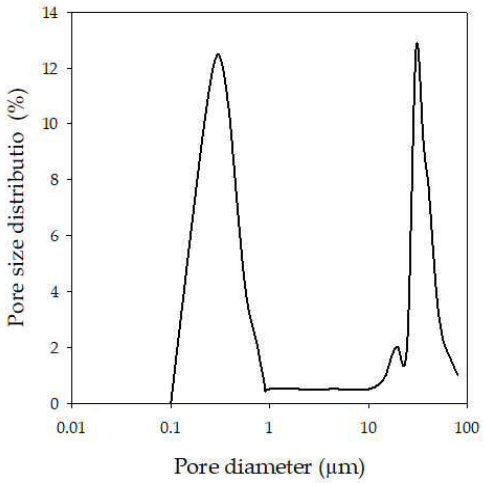
도면5



도면6


UC82a10 15.0kV 10.4mm x300 SE(M)
100um

도면7


Pore size distributio (%)
0
2
4
6
8
10
12
14
0.01
0.1
1
10
100
Pore diameter (μm)