(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0102120
(43) 공개일자 2017년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/16 (2017.01) *C12N 1/20* (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01) *H01M 8/02* (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/16 (2013.01)
C12N 1/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0024465
(22) 출원일자 2016년02월29일
심사청구일자 2016년02월29일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
최삼진
서울특별시 동대문구 장한로 26길 71 401호 (장암동, 공감대 4차 아파트)
박헌국
서울특별시 동대문구 무학로34길 8 (용두동)
이승호
울산광역시 동구 봉수로 290 108동 2804호 (전하동,e편한세상아파트)
(74) 대리인
손민

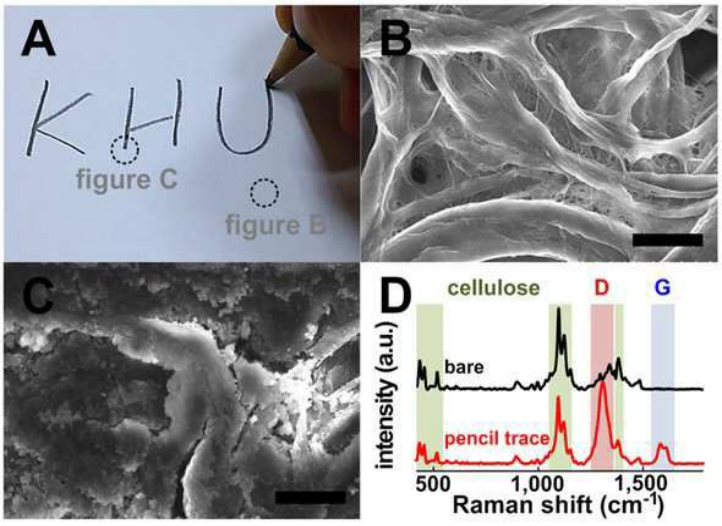
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **연필을 이용한 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼**

(57) 요 약

본 발명은 활성 미생물을 포함하는 용액의 주입구를 구비하는 커버 레이어; 활성 미생물을 포함하는 용액이 머무르도록 구성된 공동 채널부; 주입된 활성 미생물이 부착되어 물질대사를 통해 전자를 발생시키고 방출하는 펜슬 트레이스(pencil trace)가 형성된 애노드 전극부; 에너지 발생효율을 높이기 위해 활성 미생물을 포함하는 용액을 저장하도록 구성된 챔버부; 활성 미생물의 물질대사로부터 발생하는 H+ 이온만 통과시키는 양성자 교환막; 및 외부로부터 공기를 공급받아 상기 애노드 전극부로부터 발생한 전자가 산소와 환원 반응을 일으키게 하는 펜슬 트레이스(pencil trace)가 형성된 캐소드 전극부를 포함하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/96 (2013.01)
H01M 8/02 (2013.01)
Y02E 60/527 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014R1A1A2054452
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원사업
연구과제명 생체유체 표면증강라만산란을 이용한 바이러스결막염 조기진단 POC 기술 계발
기 여 율 1/2
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.11.01 ~ 2017.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1A5A1037656
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터지원사업
연구과제명 최소침습 정밀표적치료 연구센터
기 여 율 1/2
주관기관 경희대학교산학협력단
연구기간 2015.08.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

활성 미생물을 포함하는 용액의 주입구를 구비하는 커버 레이어;

활성 미생물을 포함하는 용액이 머무르도록 구성된 공동 채널부;

주입된 활성 미생물이 부착되어 물질대사를 통해 전자를 발생시키고 방출하는 펜슬 트레이스(pencil trace)가 형성된 애노드 전극부;

에너지 발생효율을 높이기 위해 활성 미생물을 포함하는 용액을 저장하도록 구성된 챔버부;

활성 미생물의 물질대사로부터 발생하는 H+ 이온만 통과시키는 양성자 교환막; 및

외부로부터 공기를 공급받아 상기 애노드 전극부로부터 발생한 전자가 산소와 환원 반응을 일으키게 하는 펜슬 트레이스(pencil trace)가 형성된 캐소드 전극부를 포함하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 미생물 연료전지 플랫폼은 종이 기반인 것을 특징으로 하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활성 미생물은 로도퍼락스 페리레두센스(*Rhodoferax ferrireducens*), 쉬와넬라 푸트레파시엔스(*Shewanella putrefaciens*), 쉬와넬라 오네이덴시스(*Shewanellar oneidensis*), 지오박터라세에 설퍼레두센스(*Geobacteraceae sulfurreducens*) 및 지오박터 메탈리레두센스(*Geobacter metallireducens*) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 미생물 또는 혼합 균주인 것을 특징으로 하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 펜슬 트레이스(pencil trace)는 탄소 함유량이 90 내지 92%인 연필에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 펜슬 트레이스(pencil trace)는 8B 연필에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양성자 교환막은 황산지(parchment paper)인 것을 특징으로 하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 미생물 연료전지 플랫폼은 니켈 코팅 페이퍼 와이어를 추가로 포함하여 애노드 전극부와 캐소드 전극부의

외부 연결 및 확장하는 것을 특징으로 하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 니켈 코팅 페이퍼 와이어는 맨 종이(Bare paper)에 5 내지 6회의 사이클로 니켈을 코팅한 것인 것을 특징으로 하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼.

청구항 9

제1항의 미생물 연료전지 플랫폼을 전력원으로 포함하는 체외진단기기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 연필을 이용한 흑연 전극 기반의 에어 캐소드 미생물 연료전지 플랫폼에 관한 것으로, 보다 상세하게는 연필을 이용하여 펜슬 트레이스(pencil trace)를 형성한 양극(Anode) 및 음극(Cathode) 전극을 이용하는 미생물 연료전지 플랫폼에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 미생물 연료전지는 미생물 또는 그의 일부를 사용하여 미생물의 에너지 대사에서 발생하는 환원력을 전기 에너지로 전환시키는 장치이다. 미생물 연료전지에서는 촉매로서 작용하는 미생물이 기질을 산화할 때 발생하는 환원력을 전기 에너지로 전환시키기 위해서 에너지 대사에서 발생하는 전자가 미생물로부터 전극으로 전달되어야 한다. 즉, 미생물 연료전지의 애노드 전극이 있는 챔버(chamber)에서 미생물 촉매에 의해 생성된 수소이온(H+)은 양이온 교환막을 통하여 캐소드 전극이 있는 챔버로 이동함과 동시에 전자는 외부 도선을 따라 캐소드 전극으로 이동한다. 캐소드 전극의 챔버에서는 외부에서 공급되는 공기와 이동해온 전자와 수소 양이온 최종산물로 H_2O를 생성한다.

[0003] 종래의 미생물 연료전지는 거대한 크기, 높은 제조비용, 복잡한 주변 장치, 느린 반응 시간 등의 문제점을 갖고 있어, 실용화를 위해선 이러한 문제점의 해결이 필요하다.

[0004] 이에, 본 발명자들은 펜슬 활성화된 전극을 이용하여 쉽게, 저비용이고, 1회용인 종이 기반 미생물 연료전지 플랫폼을 제조하는 방법을 개발하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자들은 애노드, 양성자 교환막, 캐소드 등 미생물 연료전지를 구성을 적절하게 조합하여 미생물 연료전지의 전력 발생을 높이되, 쉽게 저비용으로 제조할 수 있는 미생물 연료전지 플랫폼을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 제1양태는 활성 미생물을 포함하는 용액의 주입구를 구비하는 커버 레이어; 활성 미생물을 포함하는 용액이 머무르도록 구성된 공동 채널부; 주입된 활성 미생물이 부착되어 물질대사를 통해 전자를 발생시키고 방출하는 펜슬 트레이스(pencil trace)가 형성된 애노드 전극부; 에너지 발생효율을 높이기 위해 활성 미생물을 포함하는 용액을 저장하도록 구성된 챔버부; 활성 미생물의 물질대사로부터 발생하는 H+ 이온만 통과시키는 양성자 교환막; 및 외부로부터 공기를 공급받아 상기 애노드 전극부로부터 발생한 전자가 산소와 환원 반응을 일으키게 하는 펜슬 트레이스(pencil trace)가 형성된 캐소드 전극부를 포함하는, 흑연 전극 기반의 미생물 연료전지 플랫폼에 관한 것이다.

[0007] 본 발명에서 "미생물 연료전지 플랫폼"은 활성 미생물의 주입 만으로 전기를 발생할 수 있는 장치를 의미한다.

[0008] 본 발명자들은 애노드 레이어 및 캐소드 레이어에 펜슬 트레이스(pencil trace)를 형성하여 미생물 연료전지의

전극으로 사용할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0009] 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼은 종이를 기반으로 하며, 바람직하게는 필터 페이퍼(Filter paper)를 기반으로 하여 제조될 수 있다.

[0010] 상기 커버 레이어는 활성 미생물을 포함하는 용액의 주입구를 구비할 수 있다. 상기 커버 레이어는 활성 미생물을 포함하는 용액의 넘침을 방지하도록 소수성 배리어 영역을 포함할 수 있다. 상기 커버 레이어는 필터 페이퍼로 구성될 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않는다.

[0011] 상기 활성 미생물을 포함하는 용액은 활성 미생물과 유기물을 포함하는 용액으로서, 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼에서 애노드 액으로 사용된다.

[0012] 상기 활성 미생물은 로도퍼락스 페리레두센스(*Rhodoferax ferrireducens*), 쉬와넬라 푸트레파시엔스(*Shewanella putrefaciens*), 쉬와넬라 오네이덴시스(*Shewanellar oneidensis*), 지오박터라세에 설퍼레두센스(*Geobacteraceae sulfurreducens*) 및 지오박터 메탈리레두센스(*Geobacter metallireducens*) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 미생물 또는 혼합 균주일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는 비병원성균인 쉬와넬라 오네이덴시스(*Shewanellar oneidensis*)를 사용할 수 있다.

[0013] 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼을 구성하는 각 구성은 친수성 박테리아 활성 영역과 소수성 배리어(barrier) 영역으로 구획될 수 있다.

[0014] 상기 친수성 박테리아 활성 영역은 펜슬 트레이스(pencil trace)가 형성된 영역일 수 있다.

[0015] 상기 소수성 배리어 영역은 왁스 인쇄로 패턴화된 왁스 층이 형성된 영역일 수 있다.

[0016] 상기 "펜슬 트레이스(pencil trace)"는 연필의 트레이싱에 의해 형성된 그래파이트 코팅층일 수 있다. 구체적으로, 상기 "펜슬 트레이스(trace)"는 연필로 글자를 쓴다거나 칠하는 동작으로 종이 기판에 형성된 흔적일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는, 애노드 및 캐소드 전극을 4번의 펜슬 스트로크(stroke)로 제조하였다.

[0017] 펜슬 트레이스는 탄소 함유량이 90 내지 92%인 연필에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용하는 연필은 8B가 바람직하다. 전기적 특성 (탄소 함량), 전기 전도도, 나노그래파이트의 표면 거칠기 및 전극 재생산성을 확인한 결과, 8B 펜슬(KS G2602)이 가장 적합한 것으로 나타났다.

[0018] 본 발명은 미생물 연료전지에 포함되는 전극으로서 그래파이트가 코팅된 종이 기판을 이용하기 위해, 종이 기판에 연필의 트레이스(trace)를 형성함으로써, 미생물 연료전지의 제조 과정을 단순화시킬 수 있다.

[0019] 상기 애노드 전극부는 커버부의 주입구를 통해 주입된 활성 미생물을 포함하는 용액을 애노드액으로 하여, 활성 미생물을 부착하여 애노드 액에 존재하는 유기물질을 산화시키고, 미생물 물질대사를 통해 전자를 발생시키고, 애노드로 전자를 세포외 방출한다. 방출된 전자는 외부 진상부하(conductive load)를 통해 캐소드로 전달되어 산화물을 환원시킨다.

[0020] 상기 캐소드 전극부는 외부로부터 공기를 공급받아 애노드로부터 발생한 전자가 산소와 환원 반응을 일으키게 한다. 본 발명에서는, 캐소드를 공기로부터 산소를 공급받는다는 의미로 "에어 캐소드(air cathode)"라 부르기로 한다.

[0021] 캐소드 전극부에서는 하기 반응식 1과 같이, 애노드로부터 발생되어 전달된 전자 4개, 양성자 교환막을 통과한 수소 양이온 4개와 공기 중에 무한히 존재하는 2개의 산소 간의 화학적 반응이 진행되어 전기를 발생시킨다.

[0022] [반응식 1]

[0023] $$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

[0025] 상기 반응에 의한 미생물 연료전지 플랫폼의 전기발생의 기본 개념도가 도 12에 도시된다.

[0026] 본 발명의 캐소드 전극부는 용매를 사용하지 않고 애노드로부터 전달된 전자를 받는 방식에 있어서 공기를 이용함으로써 화학적 처리 과정을 생략함과 동시에 제작 과정을 간소화할 수 있다.

[0027] 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼은 활성 미생물을 포함하는 용액의 저장 공간이 최대화될 수 있도록 공동 채널부를 포함한다. 상기 공동 채널부는 공동 레이어 2 개 층 이상이 연접하여 형성된 것일 수 있다. 상기 공동

채널부는 활성 미생물을 포함하는 용액의 넘침을 방지하도록 소수성 영역을 포함할 수 있다. 상기 공동 레이어는 필터 페이퍼로 구성될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0028] 종래에, 미생물 연료전지에 사용되고 있는 양이온 교환막으로 불소계 수지인 퍼플루오로설폰산 수지(상품명:Nafion)(이하 '나피온 수지'라 함)를 사용하여 독성 및 비용 문제가 발생하였다. 본 발명은 양이온 교환막(Proton Exchange Membrane, PEM)으로 황산지(parchment paper)를 사용함으로써 화학적 처리를 최소화함과 동시에 독성문제를 해결할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼은 애노드 전극부와 캐소드 전극부의 외부 연결 및 확장을 위해 니켈 코팅 페이퍼 와이어를 추가로 포함할 수 있다. 상기 니켈 코팅 페이퍼 와이어는 맨 종이(Bare paper)에 5 내지 6회의 사이클로 니켈을 코팅한 것이 바람직하다. 5회 이상의 사이클로 니켈을 코팅할 경우 전기적 저항이 10 ohm 이하로 전지용 와이어로 적합할 수 있다.

[0030] 본 발명의 미생물 연료전지는 박테리아 세포 주입 후 10초 이내에 매우 빠른 스타트-업 시간(start-up 시간)을 나타낼 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명의 미생물 연료전지는 활성 미생물의 1회 주입을 통해 300-mV의 최대 전압, 11-uA 최대 전류, 2,270 nW (5.68 mW/㎡)의 전력을 생산할 수 있다.

[0032] 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼은 체외진단기기의 소전력원으로서 사용될 수 있다.

[0033] 본 발명의 제2양태는 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼을 전력원으로 포함하는 일회용 체외진단기기를 제공한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼은 기존 장치에 비해 초저가로 제작할 수 있어 경제적인 장점이 있으며, 화학적 처리가 없어 제조가 용이하고, 높은 휴대성이 기대될 수 있다.

[0035] 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼은 애노드 액으로 폐수를 이용할 수 있고, 제조과정에서 화학적 처리가 없기 때문에 클린에너지 측면에 기여할 수 있다.

[0036] 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼은 일회용 체외진단기기의 환경친화적인 소전력원으로서 사용될 수 있다.

[0037] 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼은 저에너지 로케이션에 적합할 수 있고, 다양한 에너지 이용 분야에 매우 유망하다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 (A)연필을 사용하여 종이 위에 글씨 쓰기를 통해 전극을 제작하는 과정을 촬영한 사진, (B) 및 (C) 연필로 트레이싱 처리하여 그래파이트가 코팅된 종이 표면의 전자주사현미경 사진(스케일 바=25㎛), (D)Bare 종이와 그래파이트 코팅된 종이의 라만(Raman) 스펙트럼이다.

도 2는 종이와 연필 기반의 미생물 연료전지를 구성하는 각 층의 설계 도면과, 실제로 제작한 각 층의 사진이다.

도 3은 (A) 맨 종이 표면의 전자주사현미경 사진과 (B) 연필로 트레이싱 처리하여 그래파이트가 코팅된 종이 표면의 전자주사현미경 사진이다.

도 4는 컨트롤 그룹으로 사용한 그래파이트 시트(미국의 GoodFellow 사의 flexible graphite sheet : 두께 125 ㎛, 99.8% pure)의 전자주사현미경 사진이다. 스케일 바=5㎛

도 5는 다양한 연필을 이용한 종이 기반 전극 표면의 전자주사현미경 사진이다: (A) 8B, (B) 4B, (C) HB, (D) 4H (상) 전자주사현미경 사진, 스케일 바=50 ㎛; (하) 전자주사현미경 사진, 스케일 바=25㎛, 적색 화살표=그래파이트 파티클(particles) 및 박편(flakes)

도 6은 (A)사용된 4가지 종류의 연필과, (B)사용된 연필을 경도 별로 나열한 것이다(독일제의 STAEDTLER® Mars GmbH & Co. KG사의 연필이 사용됨).

도 7은 다양한 연필로 트레이싱된 종이 전극의 탄소(C), 산소(O), 규소(Si) 함유도를 나타낸 것이다,

도 8은 다양한 연필로 트레이싱된 종이 전극의 도전성을 나타낸 것이다.

도 9는 4가지 타입의 연필로 트레이싱된 종이 전극의 탄소 형성도 평가를 위한 라만 스펙트럼 결과 및 D 밴드와 G 밴드의 비율: (왼쪽) 그래파이트의 라만 스펙트럼, (오른쪽) 연필에 의하여 제작된 전극의 스펙트럼

도 10은 연필 종류에 따른 전극의 재현성과 RGB 강도(광도)를 나타낸 것이다.

도 11은 연필 흑연을 코팅한 종이 전극 기반의 에어 캐소드 미생물 연료전지 플랫폼을 나타낸 것이다.

도 12는 연필 흑연을 코팅한 종이 전극 기반의 에어 캐소드 미생물 연료전지 플랫폼의 전기 발생의 개념도이다.

도 13은 연필 흑연을 코팅한 종이 전극 기반의 에어 캐소드 미생물 연료전지 플랫폼의 전력 발생을 (A) 개방회로 전압, 및 (B) 전류 측면으로 나타낸 것이다.

도 14는 연필 흑연을 코팅한 종이 애노드 상에 붙어 있는 박테리아 셀의 전자주사현미경 사진이다

도 15는 종이 기반의 니켈 코팅 사이클에 따른 와이어의 사진과 전기적 특성을 나타낸 것이다.

도 16은 연필 흑연을 코팅한 종이 전극 기반의 에어 캐소드 미생물 연료전지 플랫폼의 응용의 한 예이다.

도 17은 연필 흑연을 코팅한 종이 전극 기반의 에어 캐소드 미생물 연료전지 플랫폼의 가연성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 하기 실시예 및 실험예 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0040] <재료>

[0041] 전극 제조를 위한 종이로서 Whatman #1 filter paper (Sigma Aldrich), 연필로서 8B pencil (STAEDTLER), 양성자 교환막으로서 황선지(parchment paper, Reynolds), 니켈 코팅을 위해 Nickel spray (MG chemicals), 활성 미생물로서 wild-type *Shewanella oneidensis* MR-1 (ATCC)을 사용하였다.

[0042] 실시예 1 : 연필 흑연을 코팅한 종이 기반의 전극 제조

[0043] 탄소 성분이 가장 많이 함유된 연필인 8B를 이용하여 가운데 3×3의 정사각형 필터 종이에 펜슬 트레이스를 형성하는 방식으로 탄소를 코팅해주고, 왁스 프린팅 방식을 이용하여 도 2와 같이 외곽에 소수성(Hydrophobic) 왁스 영역을 설정하여 활성 미생물이 포함된 용액이 탄소가 코팅된 부위에 머무를 수 있게 하고 외부로 새지 않는 효과를 동시에 구현하였다.

[0044] 도 3은 맨 종이와, 종이 위에 연필의 트레이스(글자를 쓴다거나 칠하는 동작)처리를 통하여 그래파이트가 코팅된 표면의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진으로, 종이의 셀룰로오즈 섬유가 얼기설기 엮여있고, 그 사이의 빈 공간과 섬유 위에 그래파이트가 덮여 있음이 확인된다.

[0045] 실험예 1: 연필 타입의 선택

[0046] 연필은 종류(grade)에 따라 그래파이트와 점토의 조합이 다르다. 도 5은 연필의 종류에 따라 그래파이트 파티클(particle) 및 박편(flake) 정도가 다름을 도시한 것으로서, 하드(4H)한 연필로 갈수록 그래파이트 파티클의 함유량이 적고 소프트(8B)한 연필로 갈수록 그래파이트 파이클의 함유량이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0047] 전극의 표면뿐만이 아니라 내부 구성 요소와 전도성 또한 미생물 연료전지 성능에 영향을 미치는 중요한 요소이다.

[0048] 도 7의 연필 종류에 따른 X-선 분광분석(Energy Dispersive Spectrometer, EDX) 결과, 8B의 연필이 가장 높은 탄소 함유량을 보였고 4H가 가장 낮은 탄소 함유량을 보였다. 컨트롤 그룹으로 사용된 그래파이트 시트는 99%의 탄소함유량을 보였다.

[0049] 연필에 따른 전극의 전도성 실험 결과가 도 8에 도시된다. 그래파이트 시트가 가장 높은 전도성 3716.3±507.8 μS/m을 보였고, 그 다음으로 4B 연필(284.0±82.6 μS/m), 8B 연필(75.8±7.3 μS/m), HB 연필(0.0±0.0 μS/m), 4H 연필(0.0±0.0 μS/m)의 순을 보였다. 즉, 연필 중에서는 4B 연필이 가장 높은 전도성(내부저항이 작음)을 보였다. 4B 연필의 전도성이 8B 연필 보다 높은 이유는 연필 제작 과정에서 열처리 방식의 차이에 의한 효과이다.

[0050] 도 9와 같이 종이 전극에 형성된 탄소의 형성 정도를 라만 스펙트럼(Raman spectroscopy)을 이용하여 평가한 결과, 8B를 이용한 전극에서 I_D/I_G 특성이 가장 크게 나타난 것을 확인할 수 있었다. I_D/I_G값이 큰 것은 전극 표면에 결함(Defect)이 많이 존재함을 의미하고 이 같은 결과는 다른 전극에 비해 넓은 표면적에 의한 활성 미생물이 부착하기 쉽기 때문에 전력 발생량이 높다는 것을 의미한다.

[0051] 이 같은 라만 스펙트럼과 입력파장으로부터 하기 반응식 2와 같이 그라파이트 입자의 결정크기(La)를 유추할 수 있다.

[0052] [반응식 2]

[0053] $$L_a = 2.4 \times 10^{-10} \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1}$$

[0054] 사용한 다이오드 레이저 소스가 785 nm 이기 때문에 각 전극의 평균 그라파이트 입자의 결정크기는 그래파이트 시트가 364.5 nm, 8B 연필이 24.6 nm, 4B 연필이 28.4 nm, HB 연필이 29.1 nm, 4H 연필이 28.2 nm를 보였다. 이 같은 결과는 연필의 트레이싱에 의하여 만들어진 전극이 불량한 구조학적 얼라이먼트를 보이기는 하나, 나노 그라파이트 관점에서는 나노 사이즈 및 표면적과 직접적인 관련이 있으므로 8B 연필이 가장 높은 전력을 유도할 수 있음을 알 수 있다.

[0055] 연필의 4가지 유형에 따른 전극 제작에 있어 재현성의 결과를 도 10에 도시하였다. 전반적으로 높은 재현성을 나타냈다.

[0056] 도 1과 같이 맨 종이와 연필 중에서 가장 부드러우며 그래파이트 성분이 가장 높은 8B 연필을 이용하여 만든 전극의 Raman 스펙트럼으로부터 D 밴드(표면 defect, 1320 cm^{-1})와 G 밴드(stretching of the sp^2-bondedcarbonlattice, 1590 cm^{-1}) 결과로부터 전극으로써 사용이 가능함을 확인하였다.

[0057] 실시예 2: 연필 흑연을 코팅한 종이 전극 기반의 에어 캐소드 미생물 연료전지 플랫폼 제조

[0058] 디자인 프로그램을 이용하여 적절한 모양을 설계한 후 도 11과 같이 지름 4 mm의 구멍이 있고 활성 미생물을 포함하는 용액을 주입할 수 있는 부분(Cover), 활성 미생물을 포함하는 용액이 머무를 수 있는 공간을 위한 부분(Hollow channel), 활성 미생물을 포함하는 용액을 저장할 수 있는 부분(Chamber)을 설계하고, 소수성처리를 위하여 왁스프린터를 이용하여 종이에 출력하였다.

[0059] 출력된 각 부분들은 종이의 상하 부분에 왁스가 충분히 스며들 수 있도록 130 오븐에 45초 동안 건조시켜서 제작하고 실시예 1에서 제조한 연필 흑연을 코팅한 종이 기반의 전극(Anode & Cathode) 레이어와 함께 각 부분들을 풀을 이용하여 조립하였다.

[0060] 비교예 1:

[0061] 그래파이트 시트를 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 미생물 연료전지 플랫폼을 제조하였다.

[0062] 비교예 2:

[0063] 활성탄 코팅 Ni & 탄소 잉크를 전극으로 사용하고, Nafion을 양성자 교환막으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 미생물 연료전지 플랫폼을 제조하였다.

[0064] 비교예 3:

[0065] 6B 펜슬을 전극으로 사용하고, double bare를 양성자 교환막으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 미생물 연료전지 플랫폼을 제조하였다.

[0066] 실험예 2: 전력 발생

[0067] 하기 표 1에 기재된 사항에 따른 미생물 연료전지에 활성 미생물을 포함하는 용액을 제작한 플랫폼에 주입하였다. 이 때 사전에 캘리브레이션 된 300 ㎕를 주입하였다. 여기서 용액의 주입량과 미생물의 조건에 따라 발생하는 전압 및 전류 값은 달라지나 전반적인 패턴은 유사함을 보였다. 주입 결과 도 14와 같이 박테리아가 치밀하게 애노드에 붙어 있는 것을 확인 할 수 있다.

[0068] 본 발명의 미생물 연료전지는 활성 미생물 주입 후 10초 이내에 매우 빠른 스타트-업 시간을 보여줬다.

[0069] 도 13은 실시예 2 및 비교예 1의 미생물 연료전지에 미생물을 포함하는 용액을 주입했을 때 발생하는 개방회로 전압 및 전류 특성 결과로, 본 발명에 따라 제조된 미생물 연료전지는 넓은 표면적과 높은 액체 투과성으로 인해 10 초 이내의 빠른 반응 시작을 보였고, 개방회로 전압(open circuit voltage, OCV)은 계속적으로 증가하다가 미생물 주입 25분후 302.3 mV를 보였다. 이 같은 전압은 일반적인 연료전지의 전압 0.8 V보다 작은 것으로 원인은 애노드 챔버에서의 산소 확산에 의한 결과이다.

표 1

[0071]

전극	PEM	박테리아	OCV	전류	전력	
8B 펜슬	황산지	*S.O.*	302 mV	7500 nA	2270 nW	5.68 nW/㎡
그래파이트 시트	황산지	*S.O.*	100 mV	2500 nA	250 nW	626 μW/㎡
활성탄 코팅 니켈 및 카본 잉크	Nafion	S.O.	230 mV	250 nA	48 nW	9.3 μW/㎡
6B 펜슬(two anode)	double bare	*P.A.*	265 mV	2500 nA	660 nW	1.65 mW/㎡
		S.P.	250 mV	5000 nA	1250 nW	3.13 mW/㎡

[0072] *S.O.*: *Shewanella oneidensis.*

[0073] *P.A.*: *Pseudomonas aeruginosa.*

[0074] *S.P.*: *Shewanella putreraciens.*

[0076] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 8B 펜슬을 이용하여 제조된 에어 캐소드 방식의 미생물 연료전지는 비교예 1 내지 3의 경우보다 훨씬 높은 7,500 nA의 전류, 302 mV의 구동 전압, 및 2,270 nW의 최대 전력 (5.68 mW/㎡)을 발생시켰다.

[0077] 실험예 3: 니켈 코팅 페이퍼 와이어의 니켈 코팅 사이클에 따른 전기적 특성 분석

[0078] 애노드 전극부와 캐소드 전극부의 외부 연결 및 확장을 위해 사용되는 니켈 코팅 페이퍼 와이어에 대한 니켈 코팅 실험을 실행하여 그 결과를 도 15에 나타냈다.

[0079] 도 15에서 보는 바와 같이, 니켈 코팅 사이클에 따라 니켈 코팅 페이퍼 와이어의 저항이 지수적으로 감소하되, 5회의 사이클로 니켈을 코팅하였을 때 저항이 일정 수준으로 유지됨을 확인하였다.

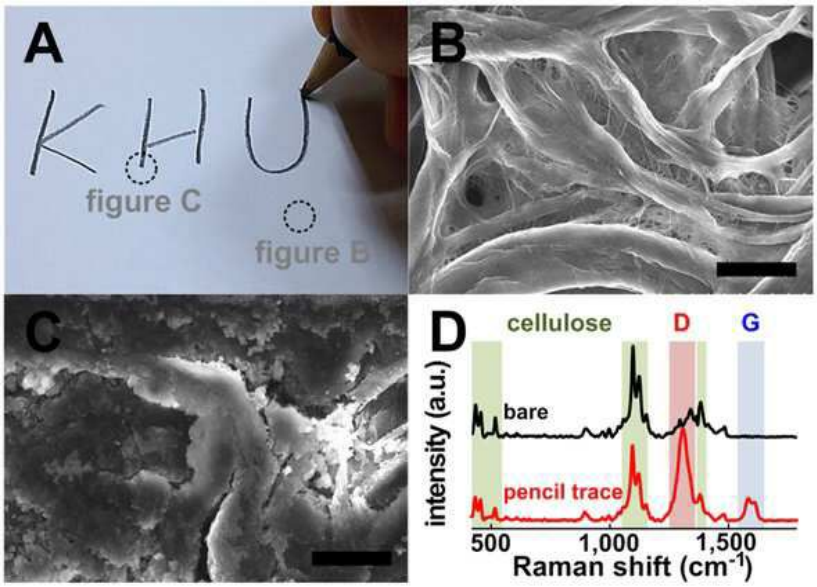
[0080] 실험예 4: 연필 흑연을 코팅한 종이 전극 기반의 에어 캐소드 미생물 연료전지 플랫폼의 응용성 및 가연성

[0081] 도 16에서 보는 바와 같이, 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼을 직렬로 연결하여 에너지 특성을 확인한 결과, LED를 켤 수 있을 만큼의 충분한 에너지가 발생한 것을 확인하였다. 이 같은 결과로 본 발명의 미생물 연료전지는 체외 현장진단 장치의 전원으로 사용이 가능하고 소전력이 필요한 다양한 분야에의 응용이 가능함을 알 수 있다.

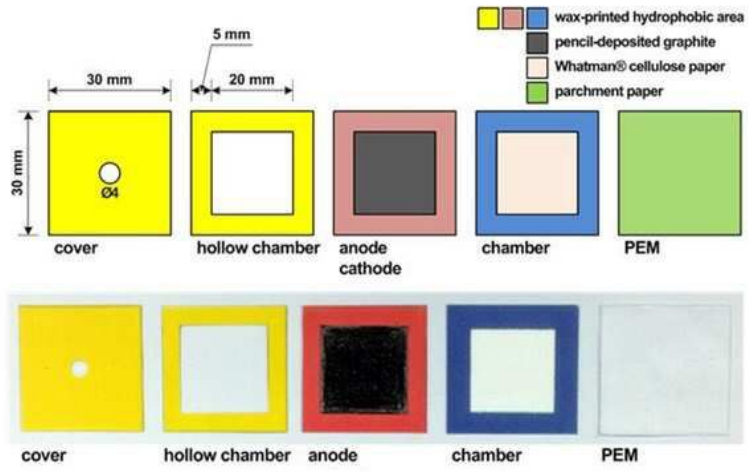
[0082] 또한, 도 17에서 보는 바와 같은, 본 발명의 미생물 연료전지 플랫폼의 폐기 및 처리에 관한 실험 결과, 약 40초 이내에 개발한 연료전지 플랫폼이 전체가 완전히 연소되는 것을 확인할 수 있었다.

도면

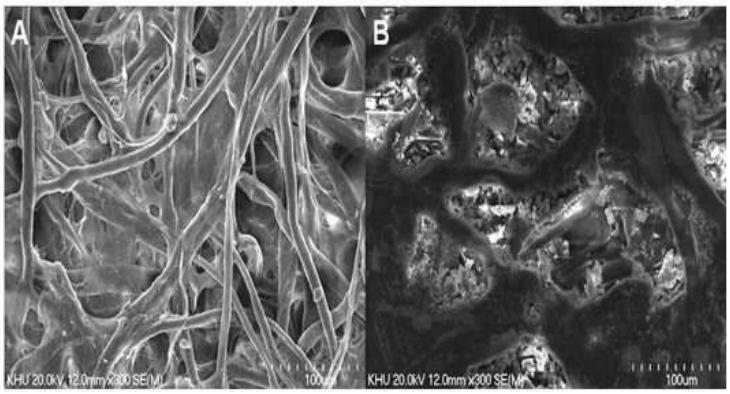
도면1


A
KHU
figure C
figure B
B
C
D
cellulose
D
G
bare
pencil trace
intensity (a.u.)
500
1,000
1,500
Raman shift (cm-1)

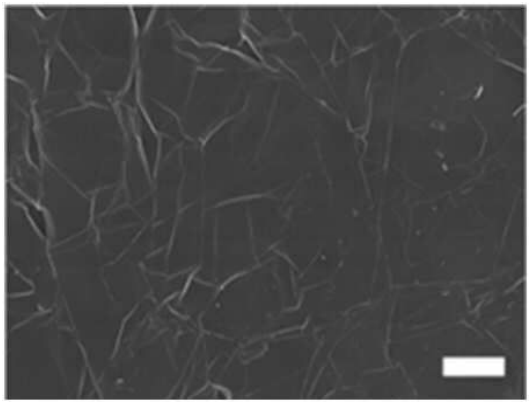
도면2


wax-printed hydrophobic area
pencil-deposited graphite
Whatman® cellulose paper
parchment paper
5 mm
30 mm
20 mm
30 mm
Ø4
cover
hollow chamber
anode
cathode
chamber
PEM
cover
hollow chamber
anode
chamber
PEM

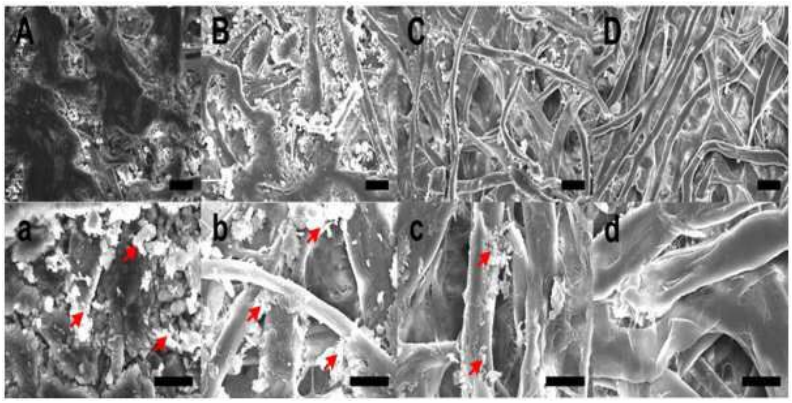
도면3


A
B
KHU 20.0kV 12.0mm x300 SE(M)
100um
KHU 20.0kV 12.0mm x300 SE(M)
100um

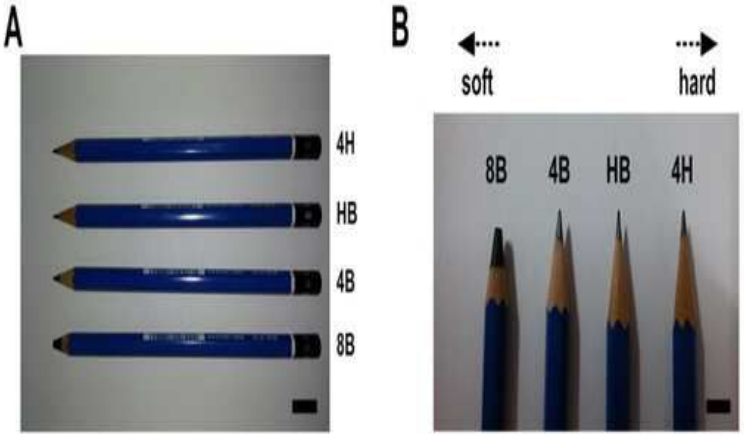
도면4



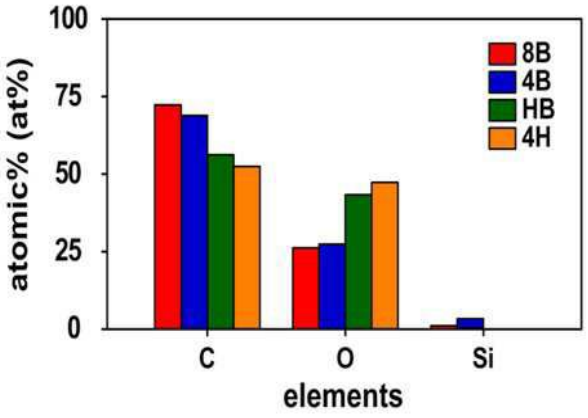
도면5


A
B
C
D
a
b
c
d

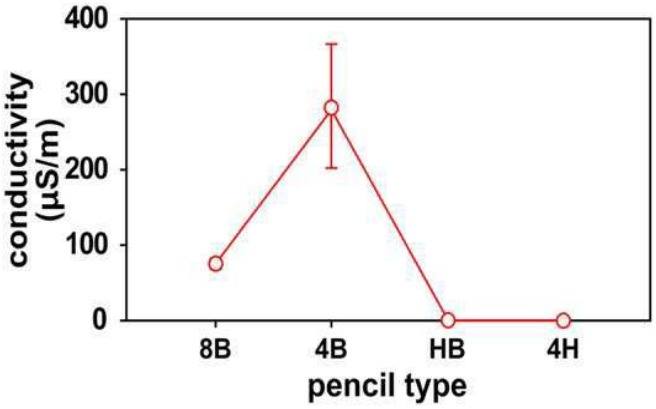
도면6


A
4H
HB
4B
8B
B
soft
hard
8B
4B
HB
4H

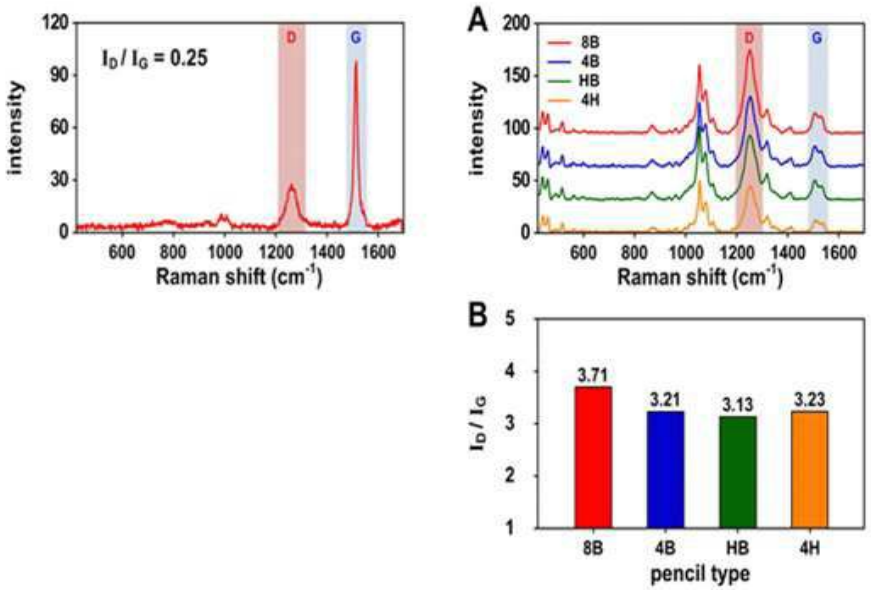
도면7


100
75
50
25
0
atomic% (at%)
8B
4B
HB
4H
C
O
Si
elements

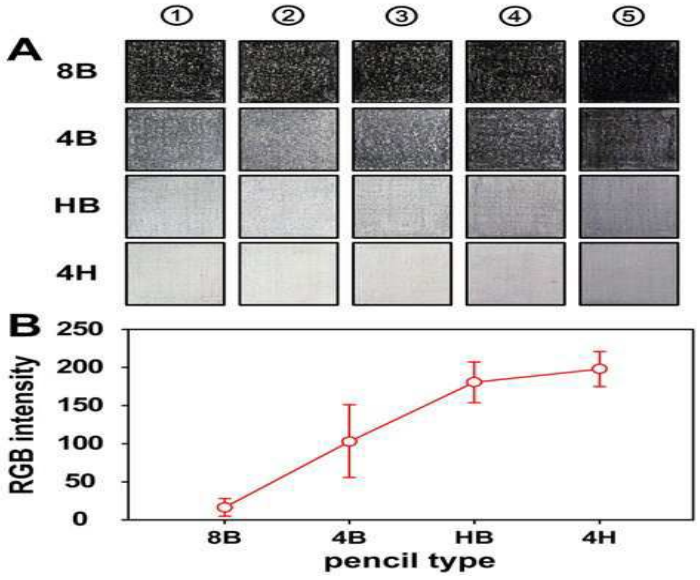
도면8


400
300
200
100
0
conductivity (μS/m)
8B
4B
HB
4H
pencil type

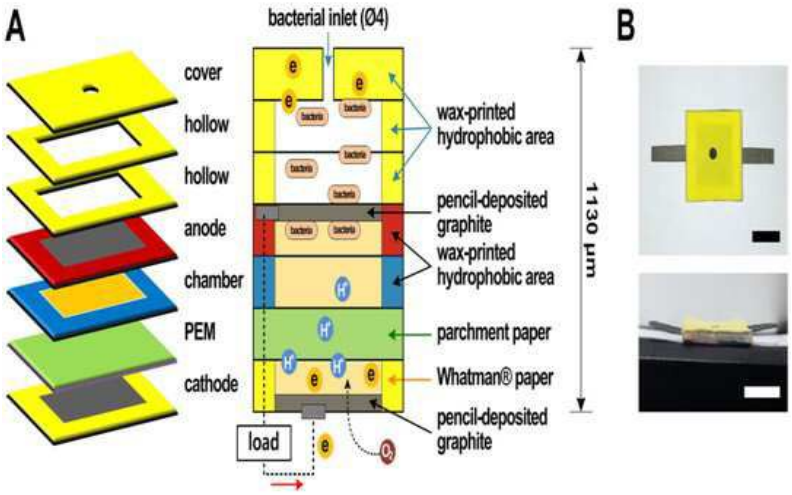
도면9


I_D / I_G = 0.25
D
G
intensity
Raman shift (cm^{-1})
A
8B
4B
HB
4H
B
I_D / I_G
3.71
3.21
3.13
3.23
pencil type

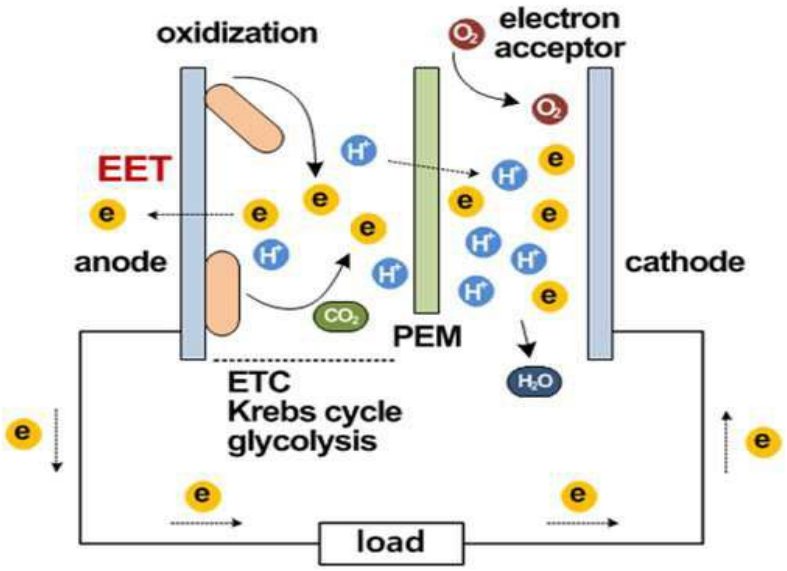
도면10


①
②
③
④
⑤
A
8B
4B
HB
4H
B
RGB intensity
pencil type

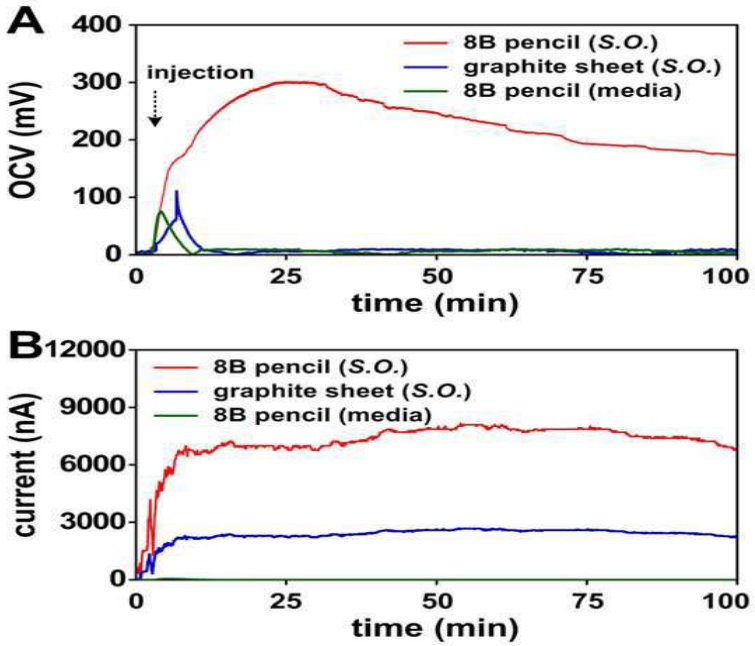
도면11


A
B
bacterial inlet (Ø4)
cover
hollow
hollow
anode
chamber
PEM
cathode
load
wax-printed hydrophobic area
pencil-deposited graphite
wax-printed hydrophobic area
parchment paper
Whatman® paper
pencil-deposited graphite
1130 µm

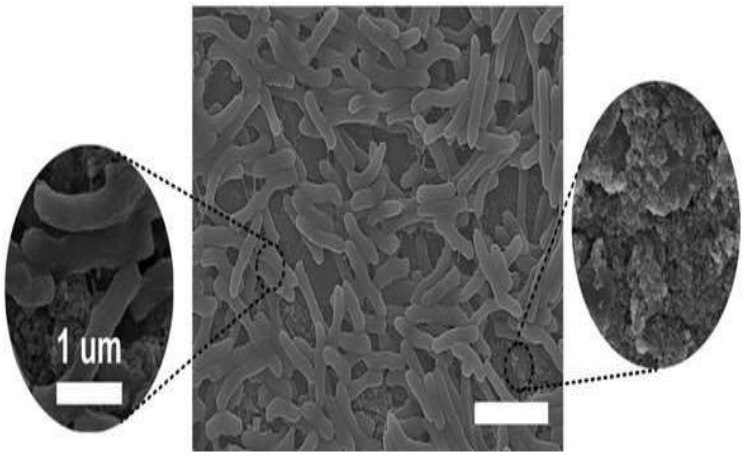
도면12


oxidization
electron acceptor
EET
anode
cathode
PEM
ETC
Krebs cycle
glycolysis
load

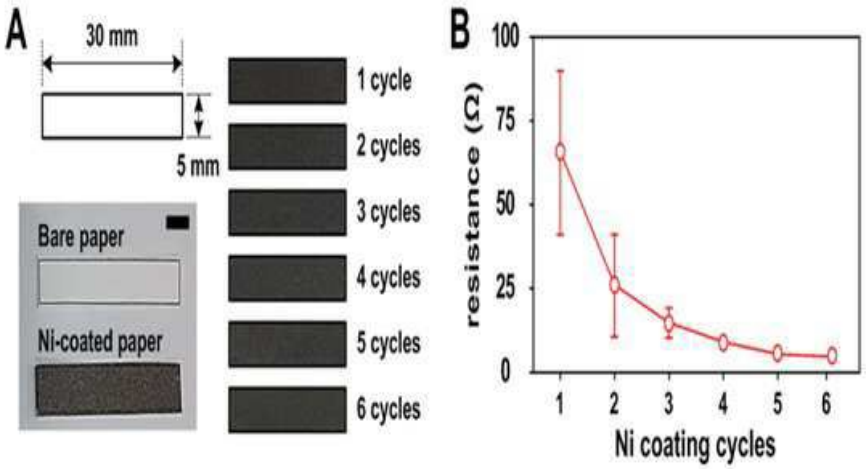
도면13



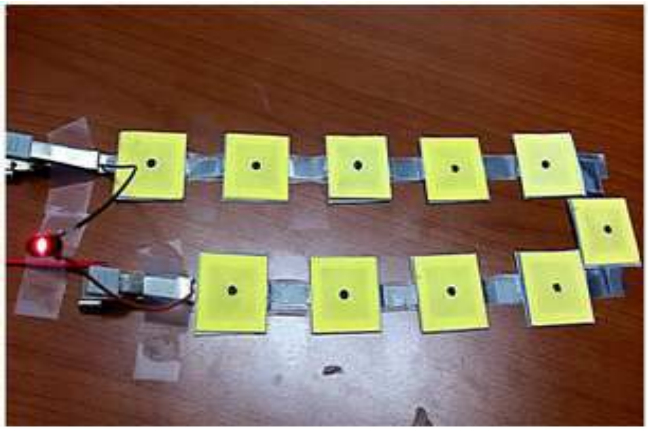
도면14



도면15



도면16



도면17

