

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 12월 27일 (27.12.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/191502 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/02 (2006.01) C12P 7/10 (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/005495
- (22) 국제출원일: 2013년 6월 21일 (21.06.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0067202 2012년 6월 22일 (22.06.2012) KR
10-2012-0103879 2012년 9월 19일 (19.09.2012) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-701 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 한종인 (HAN, Jong-In); 305-701 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR). 김동연 (KIM, Dongyeon); 305-701 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR). 김일국 (KIM, Ilgook); 305-701 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR). 이보미 (LEE, Bomi); 305-701 대전시 유성구 대학로 291 한국과학기술원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 리앤목 특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 135-971 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 12층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

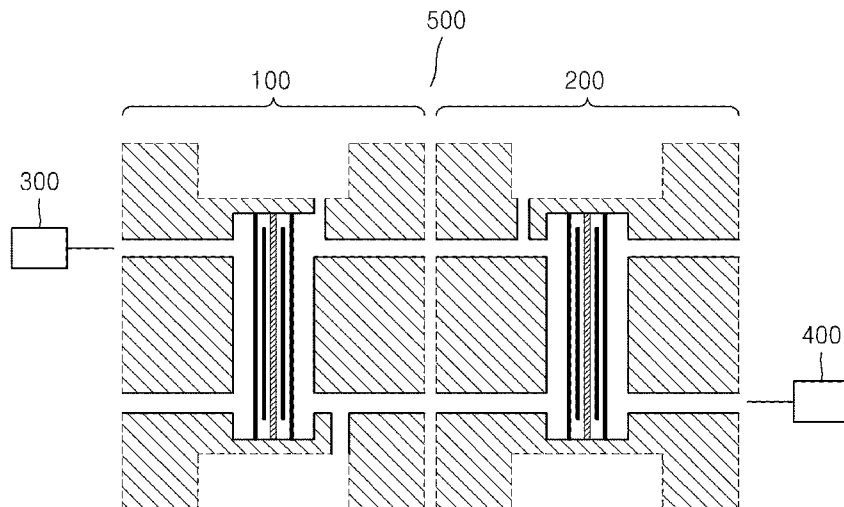
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: REDOX FUEL CELL AND METHOD FOR ISOLATING NITROGEN MONOXIDE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 산화환원 연료전지 및 그를 이용하여 일산화질소를 분리하는 방법



(57) Abstract: Provided are a redox fuel cell using Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA or Fe(III)-MIDA, and a method for isolating nitrogen monoxide using same. Further, the isolated nitrogen monoxide can be used in preparing nitric acid, and the prepared nitric acid can be used in the saccharification of lignocellulosic biomass.

(57) 요약서: Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA를 이용하는 산화환원 연료전지 및 그를 이용하여 일산화질소를 분리하는 방법을 제공한다. 또한, 분리된 일산화질소는 질산을 제조하는데 사용될 수 있고, 제조된 질산은 목질계 바이오매스의 당화에 사용될 수 있다.

WO 2013/191502 A1

명세서

발명의 명칭: 산화환원 연료전지 및 그를 이용하여 일산화질소를 분리하는 방법

기술분야

- [1] 산화환원 연료전지 및 그를 이용하여 일산화질소를 분리하는 방법에 관한 것이다. 또한, 분리된 일산화질소 또는 그로부터 제조된 질산을 이용하는 방법을 제공한다.

배경기술

- [2] 발전시설, 산업용 보일러, 소각시설 등의 화석연료 사용시설과 자동차 엔진의 연소과정에서는 인체에 유해한 다량의 질소산화물 (NO_x)이 발생되고 있다. 이러한 질소산화물의 배출은 산성비, 오존층의 감소 및 광화학적 스모그를 생성하는 등 대기오염에도 큰 영향을 미친다.
- [3] 현재 이를 제거하기 위한 공정으로는 촉매에 환원제 (NH_3 등)를 분사하는 선택적 촉매환원법 (Selective catalytic reduction: SCR)과 선택적 비촉매환원법 (Selective non-catalytic reduction: SNCR), 전자빔을 이용한 공정, 및 펄스 코로나 방전공정이 연구 개발되어 왔다. 질소산화물 저감기술의 개발에 따라 최근 10년 동안 질소산화물의 배출량은 조금 감소하여 왔으나 여전히 미국에서만 매년 약 3000만톤의 질소산화물이 배출되고 있다. 질소산화물을 제거하기 위해 가장 널리 쓰이는 선택적 촉매 환원법을 이용할 경우 약 240억 달러라는 천문학적인 금액이 요구된다.
- [4] 또한 최근에는 미생물을 이용하여 질소산화물을 처리하는 바이오디녹스 (BioDeNox) 공정이 새롭게 개발되어 각광받고 있다. 바이오디녹스법은 다른 공정들과는 달리 미생물을 이용하여 상온에서도 질소산화물의 처리가 가능하여 에너지 소비가 현저히 적다. 이 기술의 핵심은 2가 철-에틸렌디아민사아세트산의 일산화질소 (NO)에 대한 탁월한 선택적 결합능 및 결합속도에 있는데, 반응 과정에서 일산화질소 함유 시료에 포함되어 있는 산소에 의해 2가 철-에틸렌디아민사아세트산이 산화, 비활성 형태인 3가 철-에틸렌디아민사아세트산으로 되기 때문에 재생 과정이 반드시 포함되어야 한다. 바이오디녹스법은 이 재생과정에 3가 철이온을 환원할 수 있는 미생물을 이용하지만, 그 환원속도가 현저히 느리고, 질소산화물을 처리하는데 많은 에너지와 비용이 소모되므로, 현재 연구개발 중인 바이오디녹스 공정은 처리속도에 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 전기에너지의 생산과 동시에 일산화질소를 선택적으로 포집할 수 있는 특성이

있는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 제1 막-전극 집합체에서 환원시켜 질소산화물로부터 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산을 생성한 다음, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산을 제2 막-전극 집합체에서 산화시킬 경우, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산과 일산화질소로 분리될 수 있고, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산의 추가 공급 없이 연료전지를 작동시킬 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[6]

[7] 일 양상은 전기에너지의 생산과 동시에 일산화질소를 선택적으로 포집할 수 있는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA)을 이용하는 산화환원 연료전지를 제공한다.

[8] 다른 양상은 상기 산화환원 연료전지를 이용하여 질소산화물로부터 일산화질소를 분리하는 방법을 제공한다.

[9] 다른 양상은 상기 방법에 의하여 제조된 일산화질소 또는 그로부터 제조된 질산을 이용하는 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

[10] 일 양상은 제1 막-전극 집합체 (first membrane-electrode assembly: MEA)를 포함하는 제1 연료전지, 및 제1 연료전지에 연결된 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지를 포함한 산화환원 연료전지 시스템으로서,

[11] 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지는 일산화질소 함유 시료 주입구, 연료 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA) 주입구, 처리된 일산화질소 함유 시료 배출구, 및 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO) 배출구가 구비되어 있고, 제1 막-전극 집합체는 애노드, 전해질 막 및 캐소드가 접합된 것인 제1 연료전지,

[12] 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지는 일산화질소 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO) 주입구, 및 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA) 배출구가 구비되어 있고, 제2 막-전극 집합체는 애노드, 전해질 막 및 캐소드가 접합된 것인 제2 연료전지인 산화환원 연료전지 시스템을 제공한다.

[13]

[14] 본 명세서에 있어서, "2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA)"과 "3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA)"은 NO에 특이적 결합능을 갖는 화합물과 그의 산화된 형태의 일 예를 나타낸 것으로, 상기 용어는 "NO에 특이적 결합능을 갖는 화합물"과 "그의 산화된 형태"와 교환가능하게 사용가능하다. "NO에 특이적 결합능을 갖는 화합물"과 "그의 산화된 형태"는, ferrous-NTA(Fe(II)-NTA) 및 ferric-NTA(Fe(III)-NTA), ferrous-MIDA (Fe(II)-NTA) 및 ferric-MIDA(Fe(III)-MIDA) 등이 포함될 수 있다. 여기서 NTA는 nitrilotriacetic

acid이고, MIDA는 N-methyliminodiacetic acid이다.

[15]

[16] 본 명세서에 있어서, 용어 "일산화질소 함유 시료"는 일산화질소 (NO)를 포함하는 것이면, 어떤 상 (phase)이어도 된다. 상기 시료는 기체 또는 액체일 수 있다. 상기 시료는 예를 들면, 질소산화물을 포함하는 것일 수 있다. 질소산화물은 NO, NO₂, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 상기 질소산화물을 포함하는 기체 또는 액체는 공장 배기 가스, 자동차 배기 가스, 발전소, 대형선박, 정유소, 제철소, 운송수단 등의 배기가스를 포함한다.

[17]

[18] 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지에 있어서, 상기 일산화질소 함유 시료 주입구는 하부에 위치할 수 있다. 상기 일산화질소 함유 시료 배출구는 상부에 위치할 수 있다. Fe(III)-EDTA 주입구를 통하여 Fe(III)-EDTA를 주입하기 위한 수단을 포함할 수 있다. 상기 수단은 예를 들면, 상기 주입구에 연결된 펌프일 수 있다. 또한, Fe(III)-EDTA 주입량을 조절하기 위한 수단, 예를 들면, 밸브를 포함할 수 있다. 또한, Fe(II)-EDTA-NO 배출구를 통하여 Fe(II)-EDTA-NO를 배출하기 위한 수단을 포함할 수 있다. 상기 수단은 예를 들면, 상기 배출구에 연결된 펌프일 수 있다. 또한, Fe(II)-EDTA-NO 배출량을 조절하기 위한 수단, 예를 들면, 밸브를 포함할 수 있다.

[19]

막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지에 있어서, 상기 애노드는 연료의 산화를 촉진시키기 위한 산화 촉매를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 산화반응을 위한 촉매는 Pt, Ir, IrO₂, MnO₂, Ru, RuO₂, Pt-Ru, Pt-RuO₂, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 촉매는 탄소에 담지된 것일 수 있다. 상기 캐소드는 산화제의 환원을 촉진시키기 위한 촉매를 포함할 수 있다. 상기 전해질 막은 고분자 전해질막 (polyelectrolyte membrane)일 수 있다. 또는 상기 전해질 막은 이온교환막일 수 있다. 상기 이온교환막은 양성자 교환막 (proton exchange membrane: PEM), 음이온교환막 (anion exchange membrane: AEM), 양이온교환막 (cation exchange membrane: CEM), 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 전해질 막은 수소 이온을 포함한 양이온, 음이온 또는 이들을 선택적으로 투과시킬 수 있다. 상기 전해질 막은 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치한다. 상기 전해질막은 애노드 셀과 캐소드 셀 사이의 용액의 물질의 이동을 상기 전해질막을 통한 양성자, 음전하, 또는 양전하의 이동만가능하도록 할 수 있다. 그 결과, 애노드 셀 도입되는 연료와 캐소드 셀에 도입되는 Fe(III)-EDTA는 혼합될 수 없다. 상기 애노드 및 캐소드는 통상적으로 사용되는 전극 물질일 수 있다. 상기 애노드 및 캐소드는 독립적으로 탄소, 예를 들면, 탄소 천 (carbon cloth) 또는 탄소 종이 (carbon paper)일 수 있다. 상기 캐소드는 촉매를 포함하지 않은 탄소 천 또는 탄소 종이일 수 있다. 상기 캐소드는 Fe(III)-EDTA를 충분히 빠르게 Fe(II)-EDTA로 환원시킬 수 있다.

[20]

- [21] 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지는 집전체 (electron collector)를 포함할 수 있다. 상기 집전체는 애노드 전극의 두께 방향에 대하여 배치된 것일 수 있다. 애노드 집전체는 알려진 집전체 물질일 수 있다. 애노드 집전체는 티타늄, 금, 유리 탄소 (glassy carbon), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 애노드 집전체, 애노드 및 전해질막의 순서로 배치될 수 있다. 상기 애노드 집전체는 티타늄, 예를 들면, 티타늄 망(mesh)일 수 있다. 상기 애노드 집전체는 상기 애노드 전극에 부착된 것일 수 있다.
- [22]
- [23] 제1 연료전지에 있어서, 상기 연료 주입구는 주입되는 연료가 상기 애노드 전극에만 접촉하고 F(II)-EDTA 또는 F(III)-EDTA와는 직접적으로 접촉하지 않도록 배치되어 있는 것일 수 있다. 제1 연료전지는 CO₂ 배출구가 더 구비된 것일 수 있다. CO₂ 배출구는 상기 애노드 전극에 접촉된 연료로부터 발생하는 CO₂를 배출하도록 배치된 것일 수 있다.
- [24]
- [25] 상기 연료는 산화도가 낮은 물질일 수 있다. 상기 연료는 예를 들면, CO₂보다 산화도가 낮은 물질일 수 있다. 상기 연료는 알콜, 수소, 또는 그 조합일 수 있다. 상기 알콜은 C1-C10 알콜일 수 있다. C1-C10 알콜은, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 글리세롤, 또는 그 조합을 포함한다.
- [26]
- [27] 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지에 있어서, 상기 일산화질소 배출구는 상부에 위치된 것일 수 있다. Fe(II)-EDTA-NO 주입구를 통하여 Fe(II)-EDTA-NO를 주입하기 위한 수단을 더 포함할 수 있다. 상기 수단은 예를 들면, 상기 주입구에 연결된 펌프일 수 있다. 또한, Fe(II)-EDTA-NO 주입량을 조절하기 위한 수단, 예를 들면, 밸브를 포함할 수 있다. 또한, Fe(III)-EDTA 배출구를 통하여 Fe(III)-EDTA를 배출하기 위한 수단을 포함할 수 있다. 상기 수단은 예를 들면, 상기 배출구에 연결된 펌프일 수 있다. 또한, Fe(III)-EDTA 배출량을 조절하기 위한 수단, 예를 들면, 밸브를 포함할 수 있다.
- [28]
- [29] 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지에 있어서, 상기 캐소드는 환원 반응을 위한 촉매를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 환원반응을 위한 촉매는 Pt/C, MnO₂, Pd/C, Pd-Co/C, Pd-Ni/C, Pd-Au, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 애노드는 산화 촉매를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 상기 전해질 막은 고분자 전해질막 (polyelectrolyte membrane)일 수 있다. 또는 상기 전해질 막은 이온교환막일 수 있다. 상기 이온교환막은 양성자 교환막 (proton exchange membrane: PEM), 음이온교환막 (anion exchange membrane: AEM), 양이온교환막 (cation exchange membrane: CEM), 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 전해질 막은 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 위치한다. 상기 애노드 및 캐소드는 통상적으로 사용되는 전극 물질일 수 있다. 상기 전해질 막은 수소 이온을

포함한 양이온, 음이온 또는 이들을 선택적으로 투과시킬 수 있다. 상기 전해질막은 애노드 셀과 캐소드 셀 사이의 용액의 물질의 이동을 상기 전해질막을 통한 양성자, 음전하, 또는 양전하의 이동만가능하도록 할 수 있다. 그 결과, 애노드 셀 도입되는 Fe(II)-EDTA-NO와 캐소드 셀에 도입되는 산화제, 예를 들면 산소 또는 공기는 혼합될 수 없다. 상기 애노드 및 캐소드는 독립적으로 탄소, 예를 들면, 탄소 천 (carbon cloth) 또는 탄소 종이 (carbon paper)일 수 있다. 상기 애노드는 촉매를 포함하지 않은 탄소 천 또는 탄소 종이일 수 있다. 상기 애노드 전극은 예를 들면, 촉매가 고정되지 않은 탄소 천 또는 탄소 종이로서, 촉매 없이도 Fe(II)-EDTA를 충분히 빠르게 Fe(III)-EDTA로 산화시킬 수 있다. 상기 캐소드는 예를 들면, Pt/C (20wt%)가 촉매로 고정된 탄소 천 또는 탄소 종이일 수 있다. 제2 연료전지에서 전기 에너지가 생산되는 반응이 진행됨에 따라, Fe(II)-EDTA-NO가 Fe(III)-EDTA로 산화되고 순수 NO는 가스로 배출되게 되는데, Fe(II)-EDTA는 약 90%이상 Fe(III)-EDTA로 전환되고, NO는 가스로 포집되기 때문에 애노드 셀에는 Fe(III)-EDTA가 대부분 존재하게 됨으로 시료 또는 연료와 혼합되지 않을 수 있다.

[30]

[31] 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지는 집전체 (electron collector)를 포함할 수 있다. 상기 집전체는 캐소드 전극의 두께 방향에 대하여 배치된 것일 수 있다. 캐소드 집전체는 알려진 집전체 물질일 수 있다. 캐소드 집전체는 티타늄, 금, 유리 탄소 (glassy carbon), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 전해질막, 애노드, 및 캐소드 집전체의 순서로 배치될 수 있다. 상기 캐소드 집전체는 티타늄, 예를 들면, 티타늄 망(mesh)일 수 있다. 상기 캐소드 집전체는 상기 캐소드 전극에 부착된 것일 수 있다.

[32]

[33] 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지는 산화제 주입구 및 물 배출구가 더 구비된 것일 수 있다. 상기 산화제는 Fe(II)-EDTA를 Fe(III)-EDTA로 산화시키는 활성을 갖는 것일 수 있다. 상기 산화제는 O₂를 포함한 물질일 수 있다. 상기 산화제는 O₂, 또는 공기일 수 있다.

[34]

[35] 상기 산화환원 연료전지 시스템에 있어서, 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지의 Fe(III)-EDTA 주입구와 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지의 Fe(III)-EDTA 배출구는 유체 소통가능하게 연결된 것일 수 있다. 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지의 Fe(II)-EDTA-NO 배출구와 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지의 Fe(II)-EDTA-NO 주입구는 유체 소통가능하게 연결된 것일 수 있다.

[36]

[37] 상기 캐소드 셀은 캐소드 집전체, 예를 들면, 티타늄 집전체와 그에 대향하여 배치된 캐소드 전극이 배치되어 있고 사이에 전해질을 포함하는 용기로서 상기

용기의 일 벽면이 전해질막을 포함하는 것일 수 있다.

[38]

[39] 상기 애노드 셀은 애노드 집전체, 예를 들면, 티타늄 집전체와 그에 대향하여 배치된 애노드 전극이 배치되어 있고 사이에 전해질을 포함하는 용기로서 상기 용기의 일 벽면이 전해질막을 포함하는 것일 수 있다.

[40]

[41] 상기 산화환원 연료전지 시스템에 있어서, 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지는 애노드 집전체, 예를 들면, 티타늄 집전체 및 애노드 집전체에 대향하게 배치된 애노드 전극을 포함하는 애노드 셀; 및 상기 애노드 셀과 상기 캐소드 셀 사이에 위치하는 전해질막 (electrolyte membrane)을 더 포함하는 것일 수 있다. 이 경우, 애노드 집전체, 예를 들면, 티타늄 집전체; 애노드 전극; 전해질막, 캐소드 셀의 캐소드 전극 및 캐소드 집전체, 예를 들면, 티타늄 집전체의 순서로 배열될 수 있다. 상기 전해질막은 PEM, AEM, CEM 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 전해질막은 위에서 기재한 바와 같다.

[42]

[43] 상기 산화환원 연료전지 시스템에 있어서, 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지는 캐소드 집전체, 예를 들면, 티타늄 집전체, 및 캐소드 집전체에 대향하여 배치된 캐소드 전극을 포함하는 캐소드 셀; 및 상기 애노드 셀과 캐소드 셀 사이에 위치하는 전해질막을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 애노드 집전체, 예를 들면, 티타늄 집전체, 애노드 전극, 전해질막, 캐소드 전극 및 캐소드 집전체, 예를 들면, 티타늄 집전체의 순서로 배열될 수 있다.

[44]

[45] 상기 산화환원 연료전지에 있어서, 제1 막-전극 접합체 및 제2 막-전극 접합체의 애노드 전극 및 캐소드 전극 중 하나 이상은 촉매가 고정된 것일 수 있다. 상기 고정은 표면 또는 내부에 고정된 것일 수 있다. 예를 들면, 제1 막-전극 접합체의 애노드 전극에는 연료의 산화를 촉진시키는 산화 촉매가 고정되고 제2 막-전극 접합체의 캐소드 전극에는 환원 반응을 위한 촉매가 고정된 것일 수 있다. 상기 산화 촉매는 Pt, Ir, IrO₂, MnO₂, Ru, RuO₂, Pt-Ru, Pt-RuO₂, 또는 그 조합일 수 있다. 상기 산화 반응을 위한 촉매는 담지, 예를 들면 탄소에 담지된 것일 수 있다. 상기 환원 반응을 위한 촉매는 Pt/C일 수 있다. 상기 환원 반응을 위한 촉매는 백금, 루테튬, 오스뮴, 팔라듐, 이리듐, 탄소, 전이금속, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 상기 환원 반응을 위한 촉매는 담지체, 예를 들면, 탄소에 담지된 것일 수 있다. 상기 환원 반응을 위한 촉매는 상기 산화 반응을 위한 촉매와는 다른 조합의 상기 촉매 물질일 수 있다.

[46]

[47] 상기 산화환원 연료전지 시스템은 제1 막-전극 접합체에 연결된 연료 공급부, 및 제2 막-전극 접합체에 연결된 산화제 공급부를 더 포함할 수 있다. 상기 연료 공급부 및 산화제 공급부는 펌프 및 밸브 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[48]

[49] 이하, 본 발명의 연료 전지를 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[50] 도 1은 본 발명에 따른 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 이용하는 산화환원 연료전지를 나타낸 도면이다.

[51] 도 2는 본 발명에 따른 연료전지의 제1 막-전극 집합체를 나타낸 도면이다.

[52] 도 3은 본 발명에 따른 연료전지의 제2 막-전극 집합체를 나타낸 도면이다.

[53]

[54] 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 산화환원 연료전지 시스템 (500)은 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100)와 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)가 연결된 것일 수 있다. 상기 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100)는 연료 공급부 (300)에 연결될 수 있다. 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)는 산화제 공급부 (400)에 연결될 수 있다. 상기 산화환원 연료전지 시스템 (500)은 직렬로 순차적으로 연결되어 있는 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100) 및 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)를 포함하며, 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100)와 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)는 배관 및 소정의 펌핑력에 의해 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지의 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO)을 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)에 공급하는 펌프와 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지의 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA)을 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100)에 공급하는 펌프를 구비할 수 있다.

[55]

[56] 도 2에 나타난 바와 같이, 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100)는 연료 주입구 (102), CO₂ 배출구 (104), 애노드 집전체 (106) 및 애노드 전극 (108)을 포함하는 애노드셀 (10); 처리된 일산화질소 함유 시료 배출구 (116), 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO) 배출구 (120), 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA) 주입구 (122), 일산화질소 함유 시료 주입구 (118), 캐소드 집전체 (114) 및 캐소드 전극 (112)을 포함하는 캐소드셀 (20); 및 상기 애노드셀 (10)과 캐소드셀 (20) 사이에 위치하는 전해질막 (110)을 포함한다.

[57]

[58] 도 3에 나타낸 바와 같이, 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)는 일산화질소 배출구 (216), 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO) 주입구 (202), 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA) 배출구 (204), 애노드 집전체 (206) 및 애노드 전극 (208)을 포함하는 애노드셀 (30); 물 배출구 (218), 산화제 주입구 (220), 캐소드 집전체 (214) 및 캐소드 전극 (212)을 포함하는 캐소드셀 (40); 및 상기 애노드셀 (30)과 캐소드셀 (40) 사이에

위치하는 전해질막 (210)을 포함한다.

[59] 제1 및 제2 연료전지 (100, 200)에 포함된 집전체는 외부 회로에 연결되어, 전기 에너지를 축적하는데 사용될 수 있다.

[60]

[61] 상기 산화환원 연료전지 시스템은 다음과 같이 작동할 수 있다. 제 1 막-전극 접합체와 2 막-전극 접합체에서 일어나는 산화/환원 반응은 다음과 같을 수 있다.

[62] $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ [반응식 1]

[63] $6\text{Fe(III)EDTA}(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 6\text{Fe(II)EDTA}(\text{aq})$ [반응식 2]

[64] $6\text{Fe(II)EDTA}(\text{aq}) + 6\text{NO}(\text{g}) \rightarrow 6\text{Fe(II)EDTA-NO}(\text{aq})$ [반응식 3]

[65] $6\text{Fe(II)EDTA-NO}(\text{aq}) \rightarrow 6\text{Fe(III)EDTA}(\text{aq}) + 6\text{e}^- + 6\text{NO}(\text{g})$ [반응식 4]

[66] $6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^- + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$ [반응식 5]

[67] 본 발명에 있어서, 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지의 연료 주입구 (102)를 통해 공급되는 연료, 예를 들면, 메탄올은 애노드 전극 (108)에서 산화하여 이산화탄소, 수소이온 및 전자를 생성할 수 있다 (반응식 1). 생성된 전자는 전해질막 (110)을 통하여 캐소드 전극 (112)으로 이동할 수 있다. Fe(III)-EDTA 주입구 (122)를 통해 공급된 Fe(III)-EDTA는 애노드 전극 (108)에서 이동한 전자를 얻어 캐소드 전극 (112)에서 Fe(II)-EDTA로 환원될 수 있다 (반응식 2).

[68] 이때 상기 일산화질소 함유 시료 주입구 (118)로 일산화질소 함유 시료를 공급하여 주면, 순수한 일산화질소를 흡착하여 일산화질소가 흡착된 Fe(II)-EDTA-NO를 생성할 수 있다 (반응식 3). 상기 일산화질소가 흡착된 Fe(II)-EDTA-NO는 배출구 (120)를 통하여 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)로 이동하고, 반응 후의 일산화질소가 제거된 일산화질소 함유 시료는 배출구 (116)로 배출될 수 있다.

[69]

[70] 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지 반응의 최종생산물로 생성되는 일산화질소가 흡착된 Fe(II)-EDTA-NO는 배출구 (120)를 통해 제 2막 전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)의 애노드셀 (30)의 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO) 주입구 (202)로 이동하며 이곳에서 캐소드셀 (40) 산화제 주입구 (220)에 공급된 산화제, 예를 들면, 산소 기체 또는 공기와 전기화학적 반응을 통하여 애노드 전극 (208)에서 Fe(III)-EDTA로 산화되고 흡착된 일산화질소의 분리가 일어날 수 있다. 일산화질소를 배출구 (216)을 통하여 순수하게 포집할 수 있다. 이와 동시에 캐소드 전극 (212)에서는 산소 기체가 전자를 얻어서 물에 해리된 수소이온 (H_3O^+)과 반응하여 물로 환원될 수 있다 [반응식 5]. 물은 배출구 (218)을 통하여 배출될 수 있다. 한편, 제 2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)의 애노드셀 (30)에 남아있는 Fe(III)-EDTA는 배출구 (204)를 통하여 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지 (100)의 캐소드셀 (20)로 다시 이동하여

재이용될 수 있다.

[71]

[72] 또한, 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)의 애노드 전극 (208)에서 생성된 전자 및 수소 이온은 전해질막 (210)을 통과하여 캐소드 전극 (212)으로 이동한 다음, 산소와 반응하여 물을 생성하고 전기에너지를 발생시킬 수 있다.

[73] 상기 연료는 연료전지에서 사용할 수 있는 한 특별한 제한 없이 이용될 수 있으나, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 글리세롤 및 수소로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 예를 들면, 메탄올 또는 에탄올을 사용할 수 있다. 이때, 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100)의 연료 주입구 (102)에 공급되는 연료의 농도는 1M 내지 5M, 1M 내지 4M, 1M 내지 3M, 1M 내지 2M, 2M 내지 5M, 3M 내지 5M, 또는 4M 내지 5M일 수 있다.

[74]

[75] 또한, Fe(III)-EDTA는 3가 철-에틸렌디아민사아세트산(Fe(III)-EDTA) 주입구 (122)를 통해 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100)에 공급될 수 있다. Fe(III)EDTA의 농도는 10mM 내지 500mM, 100mM 내지 500mM, 200mM 내지 500mM, 300mM 내지 500mM, 400mM 내지 500mM, 10mM 내지 400mM, 100mM 내지 400mM, 200mM 내지 400mM, 300mM 내지 400mM, 또는 10mM 내지 300mM일 수 있다. Fe(III)-EDTA는 재생가능하며, 초기 공급 후 추가적인 공급이 필요 없이 연료전지의 작동이 가능하다.

[76]

[77] 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100) 또는 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)의 애노드 전극(108, 208)은 전극 기재와 산화를 촉진하는 활성을 갖는 촉매를 포함할 수 있다. 상기 촉매는 연료, 예를 들면, 수소, 메탄올, 에탄올, 글리세롤 또는 그 조합의 산화를 촉진하는 것일 수 있다. 상기 산화 반응을 위한 촉매는 백금, 루테튬, 오스뮴, 팔라듐, 이리듐, 탄소, 전이금속, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지 (100) 또는 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지 (200)의 캐소드 전극(112, 212)은 전극 기재와 환원을 촉진하는 활성을 갖는 촉매를 포함할 수 있다. 예를 들면, 애노드 전극 (108, 208)의 산화 반응을 위한 촉매는 Pt/Ru/C이고, 캐소드 전극 (112, 212)의 환원반응을 위한 촉매는 Pt/C일 수 있다.

[78] 다른 양상은 상기한 산화환원 연료전지를 이용하여 일산화질소 함유 물질로부터 일산화질소를 분리하는 방법을 제공한다.

[79]

[80] 일 구체예는, 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지, 및 제1 연료전지에 연결된 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지를 포함한 산화환원 연료전지 시스템으로서, 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지는 일산화질소 함유 시료 주입구, 연료 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산

(Fe(III)-EDTA) 주입구, 처리된 일산화질소 함유 시료 배출구, 및 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO) 배출구가 구비되어 있고, 제1 막-전극 접합체는 애노드, 전해질 막 및 캐소드가 접합된 것인 제1 연료전지, 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지는 일산화질소 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO) 주입구, 및 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA) 배출구가 구비되어 있고, 제2 막-전극 접합체는 애노드, 전해질 막 및 캐소드가 접합된 것이고, 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지는 CO₂ 배출구가 더 구비된 것이고, 제2 막-전극 접합체는 산화제 주입구 및 물 배출구가 더 구비된 것인 산화환원 연료전지 시스템의 일산화질소 함유 시료 주입구를 통하여 일산화질소 함유 시료를 도입하는 단계;

- [81] 상기 연료 주입구를 통하여 연료를 주입하는 단계;
- [82] 상기 산화제 주입구를 통하여 산화제를 주입하는 단계; 및
- [83] 상기 일산화질소 배출구를 통하여 배출되는 일산화질소를 수집하는 단계;를 포함하고, 상기 단계 중 하나 이상은 Fe(III)-EDTA의 존재하에서 수행되는 것인, 일산화질소 함유 시료로부터 일산화질소를 분리하는 방법을 제공한다.
- [84]
- [85] 상기 방법은 산화환원 연료전지 시스템의 일산화질소 함유 시료 주입구를 통하여 일산화질소 함유 시료를 도입하는 단계를 포함한다. 상기 산화환원 연료전지 시스템에 대하여는, 위에서 설명한 바와 같다. 일산화질소 함유 시료는 일산화질소, 이산화질소, 질산, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다. 일산화질소 함유 시료는 자동차 배기가스, 공장 배기가스, 또는 그들의 조합일 수 있다. 상기 배기 가스의 도입은 펌프와 같은 구동력에 의하여 도입될 수 있다.
- [86]
- [87] 상기 방법은 상기 연료 주입구를 통하여 연료를 주입하는 단계를 포함한다. 상기 연료의 주입은 펌프와 같은 구동력에 의하여 도입될 수 있다. 상기 연료는 산화도가 낮은 물질일 수 있다. 상기 연료는 예를 들면, CO₂보다 산화도가 낮은 물질일 수 있다. 상기 연료는 알콜, 수소, 또는 그 조합일 수 있다. 상기 알콜은 C1-C10 알콜일 수 있다. C1-C10 알콜은, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 글리세롤, 또는 그 조합을 포함한다.
- [88]
- [89] 상기 방법은 상기 산화제 주입구를 통하여 산화제를 주입하는 단계를 포함한다. 상기 산화제는 Fe(II)-EDTA를 Fe(III)-EDTA로 산화시키는 활성을 갖는 것일 수 있다. 상기 산화제는 O₂를 포함한 물질일 수 있다. 상기 산화제는 O₂, 또는 공기일 수 있다.
- [90]
- [91] 상기 방법은 상기 일산화질소 배출구를 통하여 배출되는 일산화질소를 수집하는 단계를 포함한다. 상기 수집은 일산화질소를 처리하는 장치에

직접적으로 연결함으로써 수집될 수 있다.

[92]

[93] 상기 단계들은 상기 단계 중 하나 이상은 Fe(III)-EDTA의 존재하에서 수행될 수 있다. Fe(III)-EDTA는 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지 (100)의 캐소드 전극 (112)에 10mM 내지 500mM, 100mM 내지 500mM, 200mM 내지 500mM, 300mM 내지 500mM, 400mM 내지 500mM, 10mM 내지 400mM, 100mM 내지 400mM, 200mM 내지 400mM, 300mM 내지 400mM, 또는 10mM 내지 300mM의 농도로 공급될 수 있다. Fe(III)-EDTA는 재생가능하며, 초기 공급 후 추가적인 공급이 필요 없이 연료전지의 작동이 가능하다. Fe(III)-EDTA는 Fe(III)-EDTA 주입구를 통하여 주입된 것일 수 있다.

[94]

[95] 상기 방법은 제2 막-전극 접합체의 Fe(III)-EDTA 배출구로부터 제1 막-전극 접합체의 Fe(III)-EDTA 유입구를 통하여 Fe(III)-EDTA를 제1 막-전극 접합체로 도입하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[96]

[97] 상기 방법은 제1 막-전극 접합체의 Fe(II)-EDTA-NO 배출구로부터 제2 막-전극 접합체의 Fe(II)-EDTA-NO 유입구를 통하여 Fe(II)-EDTA-NO를 제2 막-전극 접합체로 도입하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[98]

[99] 본 발명에 따른 Fe(III)-EDTA를 이용하는 산화환원 연료전지 시스템 및 이를 이용한 일산화질소 분리 방법은 일산화질소를 단순히 제거하는데 그치지 않고 이를 재활용하여 암모니아 비료나 질산 등의 고부가가치의 물질을 만들어 경제성을 확보할 수 있다. 암모니아성 비료는 질산과 암모니아를 혼합하여 제조할 수 있고 질산의 경우는 NO를 물속에 녹여 산화시켜 생산할 수 있다. 현재 상용화된 질산 제조공정인 Ostwald 공정의 경우, 암모니아를 개질 하여 얻어낸 순수한 NO를 사용하는데, 일산화질소 함유 시료로부터 NO만을 선택적으로 분리해 낼 수 있다면 NO의 제조공정에 드는 비용을 없앨 수 있기 때문에 질산의 제조단가를 현저하게 낮출 수 있을 것이다.

[100]

[101] 본 발명의 다른 양상은 상기한 바와 같은 일산화질소 함유 시료로부터 일산화질소를 분리하는 방법에 따라 분리된 일산화질소로부터 제조된 질산으로 목질계 바이오매스를 전처리시키는 단계; 상기 전처리된 용액의 pH를 4.5 ~ 5.0으로 조절한 다음, 당화 효소를 첨가하고, 당화시켜 당화액을 제조하는 단계; 및 상기 제조된 당화액을 포함한 배지 중에서 에탄올 생성 미생물을 배양하여 에탄올을 생산하는 단계;를 포함하는 에탄올의 제조방법을 제공한다.

[102]

[103] 상기 방법은 상기한 바와 같은 일산화질소 함유 시료로부터 일산화질소를 분리하는 방법에 따라 분리된 일산화질소로부터 제조된 질산으로 목질계

바이오매스를 전처리시키는 단계를 포함한다. 일산화질소 함유 시료로부터 일산화질소를 분리하는 방법에 대하여는 위에서 기술한 바와 같다. 일산화질소로부터 제조된 질산을 제조하는 방법은 알려진 방법이 사용될 수 있다. 예를 들면, 암모니아로부터 질산을 제조하는 오스왈드 공정 (Oswald process) 중 NO로부터 질산을 제조하는 공정이 사용될 수 있다. NO로부터 질산을 제조하는 공정은 다음 과정에 의하여 이루어질 수 있다. NO는 산소와 반응하여 이산화질소를 생성한다.

[104] $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$

[105] 다음으로, 이산화질소는 물에 흡수되어 질산과 NO로 된다.

[106] $3\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$

[107] NO(g)는 다시 회수되어 재산화된다. 대안적으로, 마지막 단계가 공기 중에서 수행되는 경우, $4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$

[108]

[109] 목질계 바이오매스를 전처리시키는 단계는 목질계 바이오매스를 질산 함유 용액 중에서 가열하면서 인큐베이션하는 것일 수 있다. 상기 질산의 농도는 0.2wt% ~ 0.6wt%일 수 있다. 상기 전처리 반응 온도는 150 ~ 180°C인 것일 수 있다. 상기 전처리는 가압하에서 이루어질 수 있다. 상기 목질계 바이오매스는 셀룰로즈, 리그노셀룰로즈, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[110]

[111] 상기 방법은 상기 전처리된 용액의 pH를 4.5 ~ 5.0으로 조절한 다음, 당화 효소를 첨가하고, 당화시켜 당화액을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 당화 효소는 목질계 바이오매스를 분해시킬 수 있는 효소일 수 있다. 상기 당화 효소는 β -글루코시다제 (β -glucosidase), 엔도글루카나아제 (endoglucanase), 엑소글루카나아제 (exoglucanase) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 당화는 선택된 각 효소의 활성에 적합한 온도에서 인큐베이션하는 것일 수 있다. 상기 인큐베이션은 15 내지 37°C에서 수행하는 것일 수 있다. 상기 당화액은 질산염 (NO_3^-), 포도당 및 목당 중 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 질산염은 전처리된 용액의 pH 조정의 결과 얻어질 수 있다. 상기 pH의 조정은 산, 예를 들면, 염산, 황산 또는 그 조합이 사용될 수 있다.

[112]

[113] 상기 방법은 상기 제조된 당화액을 포함한 배지 중에서 에탄올 생성 미생물을 배양하여 에탄올을 생산하는 단계를 포함한다. 상기 일산화질소로부터 제조된 질산 또는 질산염 (NO_3^-)은 배지 중의 질소원으로 직접 사용되는 것일 수 있다. 상기 에탄올 생성 미생물은 대장균 (*Escherichia coli*), 자이모모나스 모빌리스 (*Zymomonas Mobilis*), 크렙시엘라 옥시토카 (*Klebsiella oxytoca*) P2, 브레타노마이세스 커스터시 (*Brettanomyces curstersii*), 사카로마이세스 우브르륀 (*Saccharomyces uvzrun*), 캔디다 브래시카에 (*Candida brassicae*) 및 사카로마이세스 세레비제 (*Saccharomyces cerevisiae*)로 이루어진 군에서

선택되는 것일 수 있다. 상기 배양은 에탄올 생산에 적합한 조건에서 수행될 수 있다. 상기 조건은 선택되는 균주에 따라 적절하게 선택할 수 있다.

발명의 효과

- [114] 일 양상에 따른 산화환원 연료전지 시스템에 의하면, 전기에너지를 생산하면서, 일산화질소 함유 시료로부터 일산화질소를 효율적으로 분리하는데 사용될 수 있다.
- [115] 다른 양상에 따른 일산화질소 함유 시료로부터 일산화질소를 분리하는 방법에 의하면, 일산화질소 함유 시료로부터 일산화질소를 효율적으로 분리할 수 있다.
- [116] 일 양상에 따른 에탄올의 제조방법에 의하면, 에탄올을 효율적으로 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [117] 도 1은 본 발명에 따른 3가 철-에틸렌디아민사아세트산을 이용하는 산화환원 연료전지를 나타낸 도면이다.
- [118] 도 2는 본 발명에 따른 연료전지의 제1 막-전극 집합체를 나타낸 도면이다.
- [119] 도 3은 본 발명에 따른 연료전지의 제2 막-전극 집합체를 나타낸 도면이다.
- [120] 도 4는 실시예 1에 의하여 제조된 제1 막-전극 집합체를 전극으로 이용하는 연료전지를 운전한 결과이다.
- [121] 도 5는 실시예 1에 의하여 제조된 제2 막-전극 집합체를 전극으로 사용한 연료전지를 운전한 결과이다.
- [122] 도 6은 시간에 따른 당화 효율을 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [123] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [124]
- [125] **실시예 1: Fe(III)-EDTA를 이용하는 산화환원 연료전지의 막-전극 집합체의 제조**
- [126] 본 실시예에서는 제1 막-전극 집합체 및 제2 막-전극 집합체를 제조하였다. 제1 막-전극 집합체는 카본천 (carbon cloth) 위에 20% wt Pt/Ru/C 촉매가 도포된 애노드와 촉매를 포함하지 않은 카본천인 캐소드, 및 전해질막으로 구성이 되어 있다. 제2 막-전극 집합체는 카본천 위에 20% wt Pt/C 촉매가 도포된 캐소드와 촉매를 포함하지 않은 카본천인 애노드, 및 전해질막으로 구성이 되어 있다. 제1 막-전극 집합체 및 제2 막-전극 집합체는 두 전극 사이에 전해질막을 끼우고 약 130°C 및 약 100kg/cm²에서 2분 동안 핫 프레싱 (hot-pressing)시켜 제조하였다.
- [127] 상기 촉매가 도포된 애노드 전극과 상기 촉매가 도포된 캐소드 전극은 스프레이법을 이용하여 제조하였다. 구체적으로, 스프레이 장치에 나노사이즈

촉매 분말 (20% w.t.Pt/C 애노드 촉매 또는 20% w.t Pt-Ru (1:1)/C) 캐소드 촉매), Nafion ionomer, 및 이소-프로페놀(Iso-prophenol)을 촉매, 5%(v/v) Nafion ionomer 함유 Nafion solution, 및 이소-프로페놀을 질량비로 1:3:10로 함유한 포함한 수용액을 주입하고, 이를 전극에 분무하였다. 상기 수용액은 분무 장치에 도입되기 전에 한 시간 동안 초음파를 걸어주어 용액을 고르게 분산시켰다. 그 결과, 제1 막-전극 접합체의 애노드 전극 및 제2 막-전극 접합체의 캐소드 전극은 각각 5mg/cm²으로 20% w.t.Pt/C 촉매와 20% wt Pt/Ru/C (Pt:Ru=1:1) 촉매가 도포되었다. 상기 Nafion ionomer는 숄폰화된 테트라플루오로에틸렌에 기반한 플루오로폴리머-공중합체이다. 상기 Nafion ionomer는 양성자 교환막 (PEM)이며, 음이온 또는 전자는 교환시키지 않는다.

[128]

[129] 그 결과, 도 2와 도 3에 나타낸 바와 같은, 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지와 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지를 제조하였다. 상기 도 2 및 도 3에 나타낸 바와 같이, 제1 막-전극 접합체와 제2 막-전극 접합체는 각각 애노드 전극-애노드 촉매층-전해질막-캐소드 전극과 애노드 전극-전해질막-캐소드 촉매층-캐소드 전극의 층상 구조를 갖는다.

[130]

[131] **실험예 1: 제1 막-전극 접합체를 전극으로 이용하는 제1 연료전지 실험**

[132] 도 4는 실시예 1에 의하여 제조된 제1 막-전극 접합체의 애노드와 캐소드를 전극으로 제1 연료전지를 운전한 결과이다. 전압은 애노드 티타늄 집전체와 캐소드 티타늄 집전체에 각각 회로를 연결하고, 전압계를 통하여 전압을 측정하는 것이다.

[133] 구체적으로, 도 2의 제1 막-전극 접합체에서, 연료 주입구 (102)에 1M 메탄올 200mL를 애노드 셀에, Fe(III)-EDTA 주입부 (122)에 10mM Fe(III)-EDTA 200mL를 캐소드 셀에 각각 넣어주고 6시간 동안 운전한 결과이다. 상기 운전은 외부 용기로부터 메탄올과 Fe(III)-EDTA를 주입한 것을 제외하고, 외부와의 접촉은 없었다.

[134] 도 4에 나타낸 바와 같이, 제1 막-전극 접합체에서 생산된 전압은 초기 0.33V에서 점차 감소하였으며, 최대전력생산량 (maximum power density)은 초기에 최대치인 785mV/m²을 보였다. 또한, 캐소드의 최종 전자 수여체로 주입된 Fe(III)-EDTA는 운전시간이 경과함에 따라 Fe(II)-EDTA-NO로 환원되었음을 알 수 있다.

[135]

[136] **실험예 2: 제2 막-전극 접합체를 전극으로 이용하는 제2 연료전지 실험**

[137] 도 5는 실시예 1에 의하여 제조된 제2 막-전극 접합체의 애노드와 캐소드를 전극으로 사용한 제2 연료전지를 운전한 결과이다. 전압은 애노드 티타늄 집전체와 캐소드 티타늄 집전체에 각각 회로를 연결하고, 전압계를 통하여 전압을 측정하는 것이다.

- [138] 구체적으로, 도 3의 제2 막-전극 접합체에서, Fe(II)-EDTA-NO 주입부 (202)에 일산화질소가 흡착된 Fe(II)-EDTA-NO를 펌프를 이용하여 직접 공급하였고, 연료 주입부 (220)를 통하여 산소를 공급하였다.
- [139] 일산화질소가 흡착된 Fe(II)-EDTA-NO는 실험에 1에서 제1 막-전극 접합체를 전극으로 사용한 연료전지의 최종 생산물인 10mM Fe(II)-EDTA 200mL에 일산화질소를 포함하는 가스로서 질소 중 1%(v/v) NO를 공급하여 선택적으로 일산화질소가 흡착된 Fe(II)-EDTA-NO를 사용하였다.
- [140] 그 결과, 도 5에 나타낸 바와 같이, Fe(II)-EDTA-NO는 대부분이 Fe(III)-EDTA로 산화되었으며, 약 2시간이 소요되었다. 제1 막-전극접합체를 이용한 연료전지와 비교하여 상대적으로 높은 0.56V의 초기전압, 1820mV/m²의 최대전력밀도를 보였다.
- [141]
- [142] **실험예 3: 제1 막-전극 접합체와 제2 막-전극 접합체를 사용한 연료전지에서 연료의 색 변화 실험**
- [143] 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지와 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지가 연결된 도 1에 나타낸 바와 같은 산화환원 연료전지 시스템을 사용하여 연료 전지를 운전한 후, 연료의 색 변화를 확인하였다.
- [144] 상기 연료 전지 시스템의 운전은 연료 주입부 (102)에 1M 메탄올 용액 250ml를 주입하고, 산화제 주입부 (220)를 통하여 공기를 20cc/min의 속도로 주입하고, Fe(III)-EDTA 주입부 (122)를 통하여 10mM Fe(III)-EDTA 250ml를 주입하고, 일산화질소 함유 시료 주입부 (118)를 통하여 질소 중 1%(w/v) NO 기체를 5cc/min의 속도로 5 분 동안 주입하여, 6시간 동안 전기 에너지를 생산하였다.
- [145] 그 결과, 제1 막-전극 접합체의 캐소드 전극 (112)에서 황색의 Fe(III)-EDTA은 환원됨에 따라 연한 연두색을 띄는 Fe(II)-EDTA로 전환되었으며, 그 후 일산화질소의 선택적인 흡착에 따라 짙은 검정색으로 바뀌었다. 또한, Fe(II)-EDTA-NO가 다시 제2 막-전극 접합체의 애노드 전극(208)에서 산화되어 Fe(III)-EDTA로 전환되고 흡착된 일산화질소가 분리됨에 따라 연료 용액의 색이 초기의 황색으로 다시 돌아온 것을 볼 수 있었다.
- [146]
- [147] **실시예 2: 질산을 이용한 목질계 바이오매스의 전처리 및 당화**
- [148] **(1) 질산의 생산**
- [149] 본 실시예에는 실험예3에서 분리된 일산화질소로부터 질산을 제조하는 공정은 다음 과정에 의하여 이루어졌다. 먼저, NO는 산소와 반응시켜 이산화질소를 생성하였다.
- [150] $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$
- [151] 다음으로, 이산화질소는 물에 흡수시켜 질산과 NO를 생성시켰다.
- [152] $3\text{NO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{g})$
- [153] NO(g)는 다시 회수되어 재산화시켰다.

[154]

[155] (2) 목질계 바이오매스의 전처리

[156] 목질계 바이오매스인 벚짚 5g을 반응기에 넣고 (1)로부터 제조된 질산(HNO_3) 용액 50mL를 첨가하였다. 첨가 후, 150°C에서 1분 동안 인큐베이션하였다 (이하 "실험군"이라고도 함). 대조군으로서 0.1M 황산을 160°C에서 20분 동안 인큐베이션하였다. 인큐베이션 후 반응물 중의 글루칸, 자일란, 및 리그닌의 농도를 HPLC를 통하여 분석하였다.

[157] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 질소산화물로 제조된 질산을 이용한 실험의 글루칸 (Glucan), 자일란 (Xylan) 및 리그닌 (Lignin)의 회수율은 대조군보다 비교적 짧지만 더 높은 값을 보여주었다. 전처리 후 대부분의 자일란은 분해되어 액체상태로 빠져나갔고, 글루칸은 고체상태로 보존되었다. 여기서, 고체 회수율 (solid recovery)은 최초 목질계 바이오매스의 양에 대한 전처리 후 남은 고체 물질의 양의 비를 나타낸다.

[158] 표 1

[Table 1]

	Untreated	대조군	실험군
Solid Recovery(%)	-	45.2	55.2
Glucan(%)	36.80	60.7	56.5
Xylan(%)	18.75		6.7
Lignin(%)	15.95	33.6	27.4

[159] (3) 목질계 바이오매스의 당화

[160] 전처리하지 않은 시료와 대조군 시료, 및 본 발명에 따른 일산화질소로부터 제조된 질산을 이용한 전처리 시료에 각각 당화효소 혼합물 (cellulase + β -glucosidase)를 첨가하여 당화시킨 다음 당화 결과를 분석하였다.

[161] 당화는 먼저 시료에 구연산 나트륨 완충용액 (sodium citrate buffer)을 첨가하여 pH를 약 5.0으로 조정하였다. 다음으로, 당화효소 혼합물 1mL를 pH가 조정된 시료에 첨가하였다. 그 후, 50°C에서 72 시간 동안 인큐베이션하여 당화시켰다. 반응 혼합물로부터 글루코스의 농도를 HPLC에 의하여 측정하여, 당화 효율을 결정하였다. 여기서, 당화 효율은 글루칸이 글루코스로 전환된 비율이다.

[162] 도 6은 시간에 따른 당화 효율을 나타낸 도면이다. 도 6에서 가로축은 시간 (분)을 나타내고, 세로 축은 당화 효율 (%)를 나타낸다. 도 6에 나타난 바와 같이, 황산으로 전처리한 시료는 당화효율 80%, 본 발명에 따른 질산으로 전처리한 시료는 당화 효율 83%를 나타내었다.

청구범위

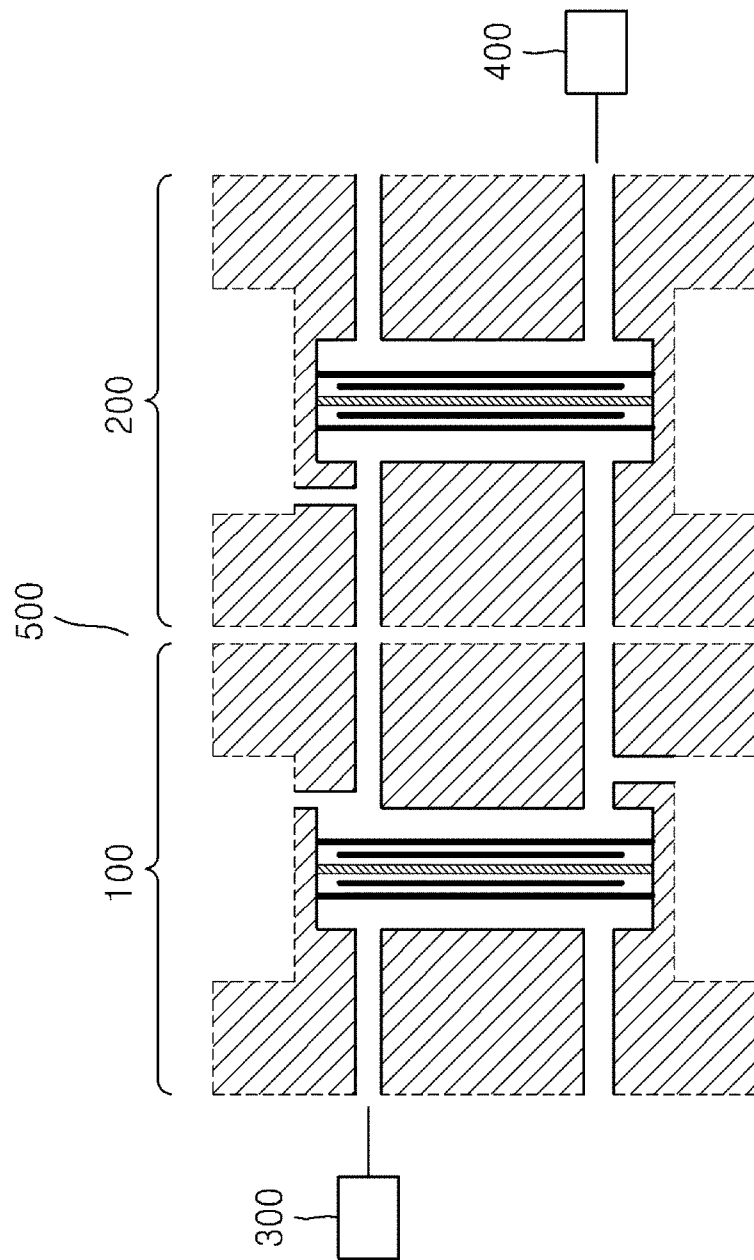
- [청구항 1] 제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지, 및 제1 연료전지에 연결된 제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지를 포함한 산화환원 연료전지 시스템으로서,
제1 막-전극 집합체를 포함하는 제1 연료전지는 일산화질소 함유 시료 주입구, 연료 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA), Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA 주입구, 처리된 일산화질소 함유 시료 배출구, 및 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO), Fe(II)-NTA-NO, 또는 Fe(II)-MIDA-NO 배출구가 구비되어 있고, 제1 막-전극 집합체는 애노드, 전해질 막 및 캐소드가 접합된 것인 제1 연료전지,
제2 막-전극 집합체를 포함하는 제2 연료전지는 일산화질소 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO), Fe(II)-NTA-NO, 또는 Fe(II)-MIDA-NO 주입구, 및 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA), Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA 배출구가 구비되어 있고, 제2 막-전극 집합체는 애노드, 전해질 막 및 캐소드가 접합된 것인 제2 연료전지인 산화환원 연료전지 시스템.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 제1 막-전극 집합체는 CO₂ 배출구가 더 구비된 것인 산화환원 연료전지 시스템.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 제2 막-전극 집합체는 산화제 주입구 및 물 배출구가 더 구비된 것인 산화환원 연료전지 시스템.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 제1 막-전극 집합체의 Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA 주입구와 제2 막-전극 집합체의 Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA 배출구는 유체 소통가능하게 연결된 것이고, 제1 막-전극 집합체의 Fe(II)-EDTA-NO, Fe(II)-NTA-NO, 또는 Fe(II)-MIDA-NO 배출구와 제2 막-전극 집합체의 Fe(II)-EDTA-NO, Fe(II)-NTA-NO, 또는 Fe(II)-MIDA-NO 주입구는 유체 소통가능하게 연결된 것인 산화환원 연료전지 시스템.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 제1 막-전극 집합체는 애노드 집전체 및 애노드 집전체에 대향하게 배치된 애노드 전극을 포함하는 애노드 셀; 및
상기 애노드 셀과 상기 캐소드 셀 사이에 위치하는 전해질막 (electrolyte membrane)을 포함하는 것인 산화환원 연료전지 시스템.

- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 제2 막-전극 접합체는 캐소드 집전체, 및 캐소드 집전체에 대향하여 배치된 캐소드 전극을 포함하는 캐소드 셀; 및
상기 애노드 셀과 캐소드 셀 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 것인 산화환원 연료전지 시스템.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 제1 막-전극 접합체 및 제2 막-전극 접합체의 애노드 전극 및 캐소드 전극 중 하나 이상은 촉매가 고정된 것인 산화환원 연료전지 시스템.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서, 애노드 전극 촉매는 연료의 산화를 촉매하는 산화 촉매를 포함하는 것인 산화환원 연료전지 시스템.
- [청구항 9] 청구항 7에 있어서, 캐소드 전극 촉매는 환원촉매를 포함하는 것인 산화환원 연료전지 시스템.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서, 제2 막-전극 접합체에 연결된 산화제 공급부를 더 포함하는 것인 산화환원 연료전지.
- [청구항 11] 제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지, 및 제1 연료전지에 연결된 제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지를 포함한 산화환원 연료전지 시스템으로서,
제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지는 일산화질소 함유 시료 주입구, 연료 주입구, 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA), Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA 주입구, 처리된 일산화질소 함유 시료 배출구, 및 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO), Fe(II)-NTA-NO, 또는 Fe(II)-MIDA-NO 배출구가 구비되어 있고, 제1 막-전극 접합체는 애노드, 전해질 막 및 캐소드가 접합된 것인 제1 연료전지,
제2 막-전극 접합체를 포함하는 제2 연료전지는 일산화질소 배출구, 일산화질소가 흡착된 2가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(II)-EDTA-NO), Fe(II)-NTA-NO, 또는 Fe(II)-MIDA-NO 주입구, 및 3가 철-에틸렌디아민사아세트산 (Fe(III)-EDTA) 배출구가 구비되어 있고, 제2 막-전극 접합체는 애노드, 전해질 막 및 캐소드가 접합된 것이고,
제1 막-전극 접합체를 포함하는 제1 연료전지는 CO₂ 배출구가 더 구비된 것이고,
제2 막-전극 접합체는 산화제 주입구 및 물 배출구가 더 구비된 것인 산화환원 연료전지 시스템의 일산화질소 함유 시료 주입구를 통하여 일산화질소 함유 시료를 도입하는 단계;
상기 연료 주입구를 통하여 연료를 주입하는 단계;
상기 산화제 주입구를 통하여 산화제를 주입하는 단계; 및

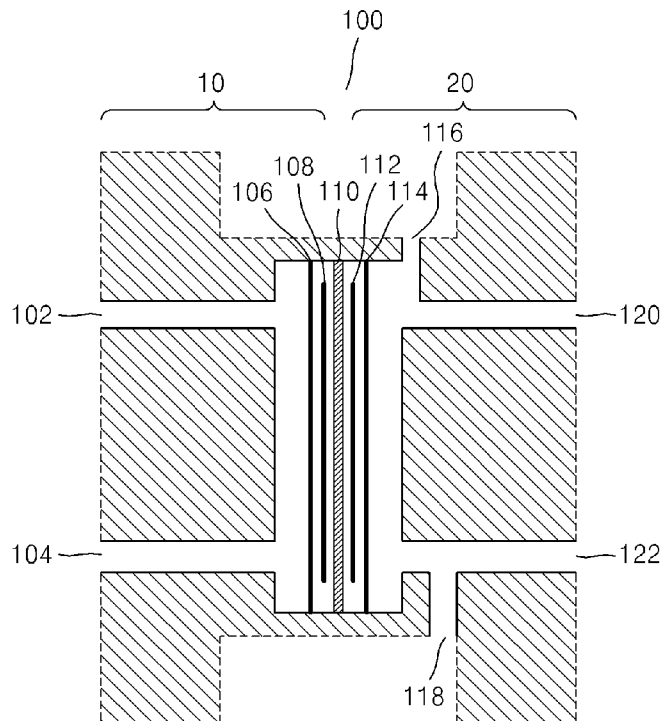
- 상기 일산화질소 배출구를 통하여 배출되는 일산화질소를 수집하는 단계;를 포함하고,
 상기 단계 중 하나 이상은 Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA의 존재하에서 수행되는 것인, 일산화질소 함유 시료로부터 일산화질소를 분리하는 방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서, Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA는 Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA 유입구를 통하여 주입된 것인 방법.
- [청구항 13] 청구항 11에 있어서, 제2 막-전극 집합체의 Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA 배출구로부터 제1 막-전극 집합체의 Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA 유입구를 통하여 Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA를 제1 막-전극 집합체로 도입하는 단계를 더 포함하는 것인 방법.
- [청구항 14] 청구항 11에 있어서, 제1 막-전극 집합체의 Fe(II)-EDTA-NO, Fe(II)-NTA-NO, 또는 Fe(II)-MIDA-NO 배출구로부터 제2 막-전극 집합체의 Fe(II)-EDTA-NO, Fe(II)-NTA-NO, 또는 Fe(II)-MIDA-NO 유입구를 통하여 Fe(II)-EDTA-NO를 제2 막-전극 집합체로 도입하는 단계를 더 포함하는 것인 방법.
- [청구항 15] 청구항 11에 있어서, Fe(III)-EDTA, Fe(III)-NTA, 또는 Fe(III)-MIDA의 농도는 10mM 내지 500mM인 것인 방법.
- [청구항 16] 제11항에 따른 방법에 따라 분리된 일산화질소로부터 제조된 질산으로 목질계 바이오매스를 전처리시키는 단계;
 상기 전처리된 용액의 pH를 4.5 ~ 5.0으로 조절한 다음, 당화 효소를 첨가하고, 당화시켜 당화액을 제조하는 단계; 및
 상기 제조된 당화액을 포함한 배지 중에서 에탄올 생성 미생물을 배양하여 에탄올을 생산하는 단계;를 포함하는 에탄올의 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서, 상기 질소산화물은 일산화질소, 이산화질소, 일산화이질소, 삼산화이질소, 사산화이질소, 오산화이질소로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 바이오에탄올의 제조방법.
- [청구항 18] 제16항에 있어서, 상기 질산의 농도는 0.2wt% ~ 0.6wt%인 것을 방법.
- [청구항 19] 제16항에 있어서, 상기 전처리 반응 온도는 150 ~ 180°C인 것인 방법.
- [청구항 20] 제11항에 있어서, 상기 당화액은 질산염 (NO_3^-), 포도당 및 목당 중 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

- [청구항 21] 제20항에 있어서, 상기 질산염 (NO_3^-)은 배지 중의 질소원으로 직접 사용되는 것인 방법.
- [청구항 22] 제16항에 있어서, 상기 당화 효소는 β -글루코시다제 (β -glucosidase), 엔도글루카나아제 (endoglucanase), 엑소글루카나아제(exoglucanase) 또는 이들의 혼합물인 것인 방법.
- [청구항 23] 제16항에 있어서, 상기 에탄올 생성 미생물은 대장균 (*Escherichia coli*), 자이모모나스 모빌리스 (*Zymomonas Mobilis*), 크렙시엘라 옥시토카 (*Klebsiella oxytoca*) P2, 브레타노마이세스 커스터시 (*Brettanomyces curstersii*), 사카로마이세스 우브즈런 (*Saccharomyces uvzrun*), 캔디다 브래시카에 (*Candida brassicae*) 및 사카로마이세스 세레비제 (*Saccharomyces cerevisiae*)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

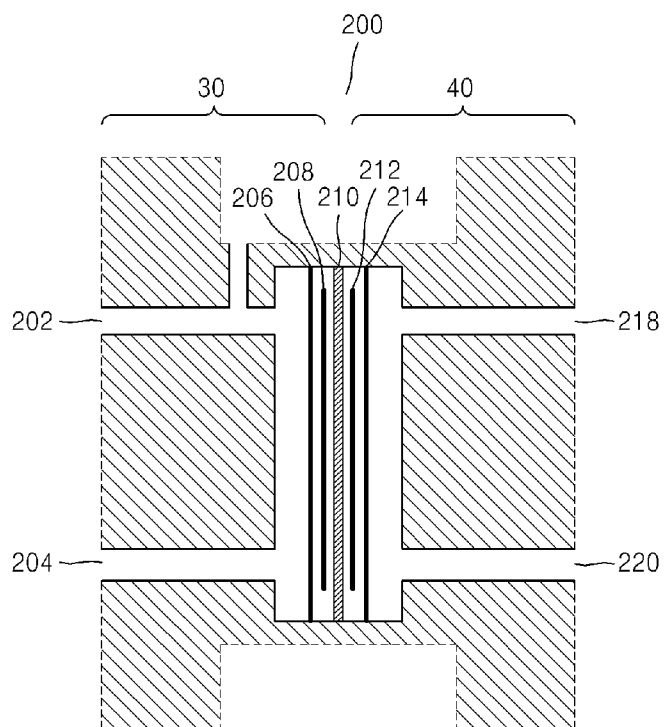
[Fig. 1]



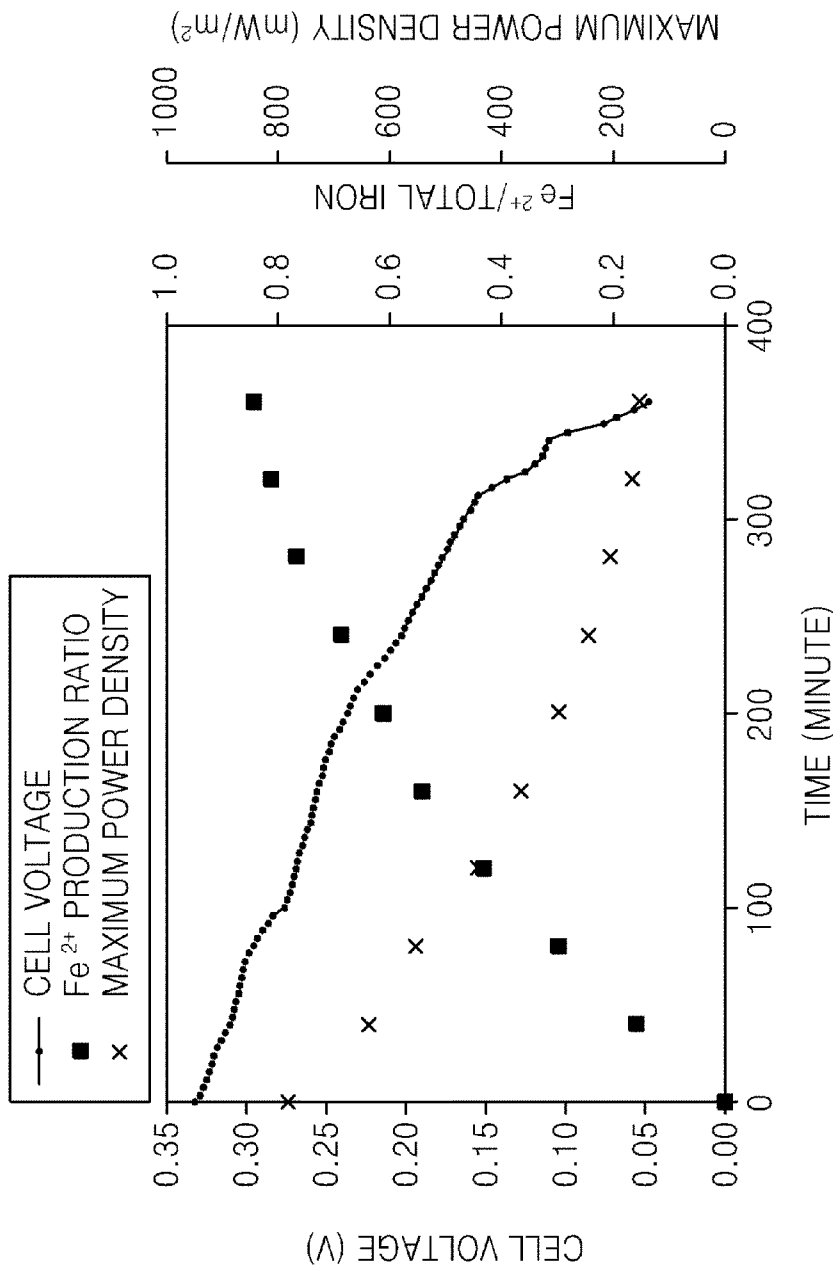
[Fig. 2]



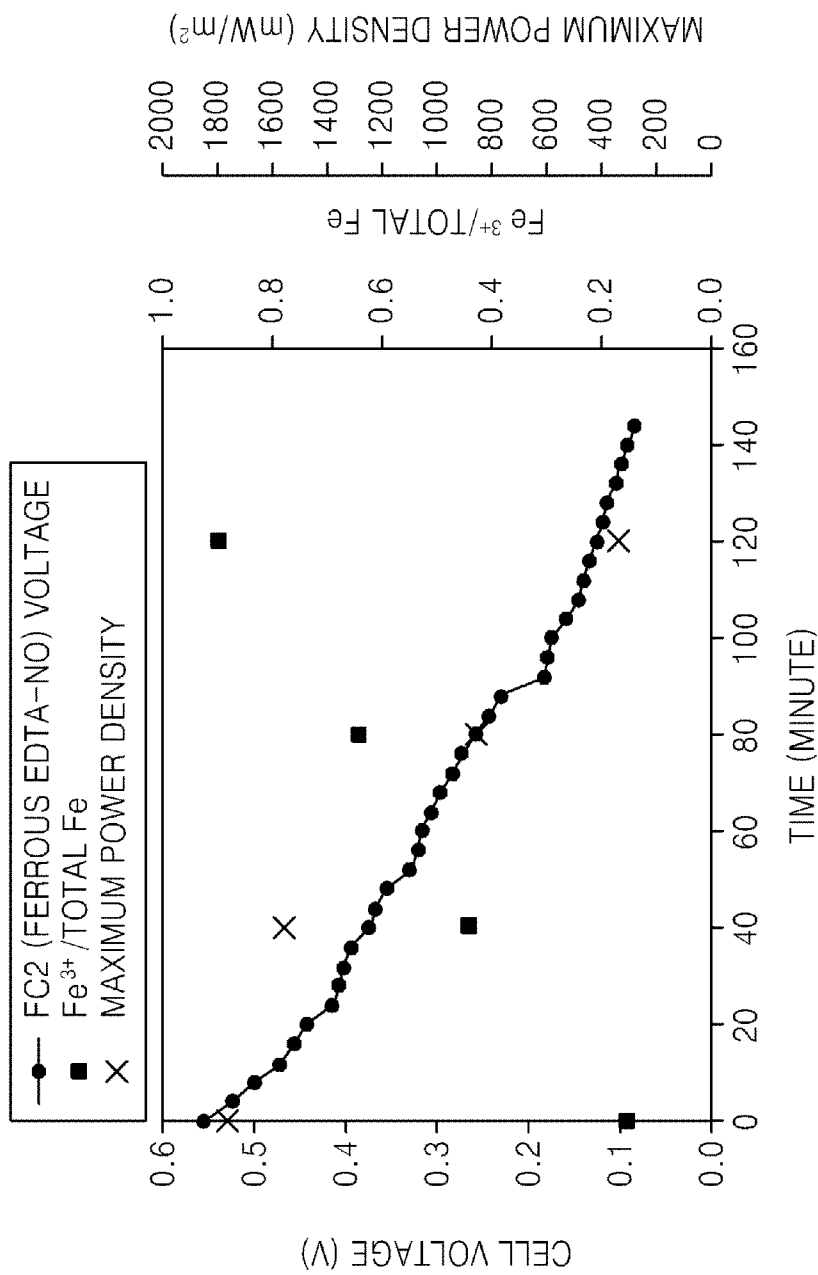
[Fig. 3]



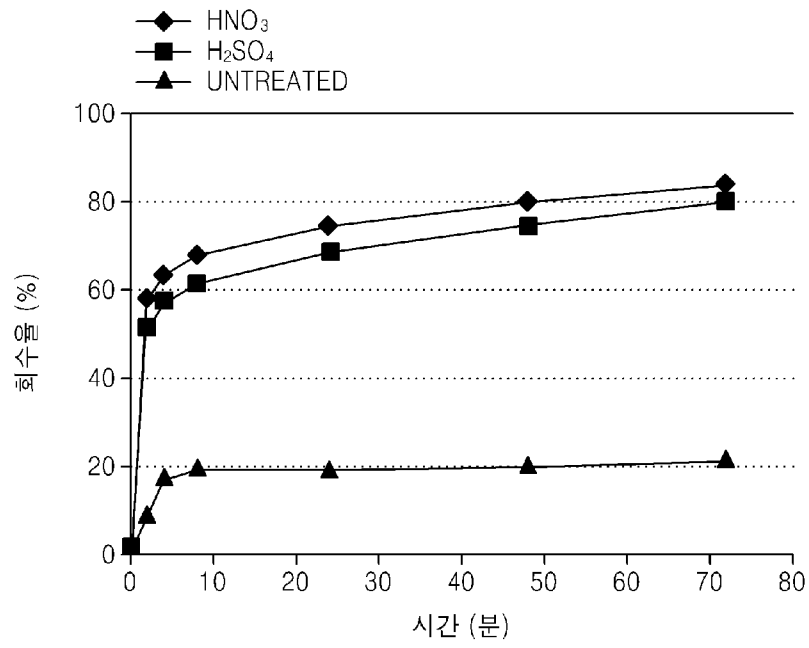
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/005495**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 8/02(2006.01)i, H01M 8/04(2006.01)i, C12P 7/10(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 8/02; H01M 8/18; H01M 8/04; H01M 8/06; H01M 8/10; B01D 53/84; C08B 1/00; C12P 7/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: redox fuel cell, iron, ethylenediamine tetraacetic acid, nitrogen monoxide.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0101452 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 September 2011 See: abstract, claims 1-12, the detailed description of the invention paragraphs [0001]-[0030], figures 1-4.	1-23
A	KR 10-1103847 B1 (SOONGSIL UNIVERSITY RESEARCH CONSORTIUM TECHNO-PARK) 06 January 2012 See: abstract, claims 1-7, the detailed description of the invention paragraphs [0001]-[0070], figures 1-3.	1-23
A	US 2010-0297522 A1 (CREETH, Andrew Martin et al.) 25 November 2010 See: abstract, figures 1-2, the detailed description of the invention paragraphs [0001]-[0094].	1-23
A	KR 10-1998-0702066 A (BIOSTAR DEVELOPMENT C.V) 15 July 1998 See: abstract, the detailed description of the invention pages 2-4, claims 1-12, figures 1-5.	1-23
A	FENG, Chunhua et al., "Understanding the role of Fe(III)/Fe(II) couple in mediating reductive transformation of 2-nitrophenol in microbial fuel cells", Bioresource Technology, vol. 102, pp. 1131-1136, 07 September 2010 See; abstract, figures 1-5, pages 1131-1135.	1-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 SEPTEMBER 2013 (26.09.2013)

Date of mailing of the international search report

27 SEPTEMBER 2013 (27.09.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/005495

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0101452 A	16/09/2011	NONE	
KR 10-1103847 B1	06/01/2012	US 2013-0157155 A1 WO 2012-023768 A2 WO 2012-023768 A3	20/06/2013 23/02/2012 12/04/2012
US 2010-0297522 A1	25/11/2010	CN 101821890 A CN 101821890 B EP 2193568 A1 EP 2193568 B1 GB 0718577 D0 JP 05-231558 B2 JP 2010-541127 A JP 2010-541127 T KR 10-2010-0067678 A WO 2009-040577 A1	01/09/2010 06/03/2013 09/06/2010 05/12/2012 31/10/2007 10/07/2013 24/12/2010 24/12/2010 21/06/2010 02/04/2009
KR 10-1998-0702066 A	15/07/1998	CN 1090985 C CN 1173830 A CN 1173830 C0 EP 0808210 A1 EP 0808210 B1 JP 10-513117 A US 05891408 A US 6235248 B1 WO 96-24434 A1	18/09/2002 18/02/1998 18/02/1998 28/10/1998 28/06/2000 15/12/1998 06/04/1999 22/05/2001 15/08/1996

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 8/02(2006.01)i, H01M 8/04(2006.01)i, C12P 7/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 8/02; H01M 8/18; H01M 8/04; H01M 8/06; H01M 8/10; B01D 53/84; C08B 1/00; C12P 7/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 레독스 연료전지, 철, 에틸렌디아민사아세트산, 일산화질소.

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0101452 A (한국과학기술원) 2011.09.16 참조: 요약, 청구항 1-12, 발명의 상세한 설명 [0001]-[0030] 단락, 도 1-4.	1-23
A	KR 10-1103847 B1 (숭실대학교산학협력단) 2012.01.06 참조: 요약, 청구항 1-7, 발명의 상세한 설명 [0001]-[0070] 단락, 도 1-3.	1-23
A	US 2010-0297522 A1 (CREETH, ANDREW MARTIN 외) 2010.11.25 참조: 요약, 도 1-2, 발명의 상세한 설명 [0001]-[0094] 단락.	1-23
A	KR 10-1998-0702066 A (바이오스타 디벨롭먼트 씨.브이) 1998.07.15 참조: 요약, 발명의 상세한 설명 2-4 쪽, 청구항 1-12, 도 1-5.	1-23
A	FENG, CHUNHUA 외, "Understanding the role of Fe(III)/Fe(II) couple in mediating reductive transformation of 2-nitrophenol in microbial fuel cells", Bioresource Technology, Vol. 102, PP. 1131-1136, 2010.09.07 참조: 요약, 도 1-5, 1131-1135 쪽.	1-23



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.



대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 09월 26일 (26.09.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 09월 27일 (27.09.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

조기운

전화번호 +82-42-481-8116



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0101452 A	2011/09/16	없음	
KR 10-1103847 B1	2012/01/06	US 2013-0157155 A1 WO 2012-023768 A2 WO 2012-023768 A3	2013/06/20 2012/02/23 2012/04/12
US 2010-0297522 A1	2010/11/25	CN 101821890 A CN 101821890 B EP 2193568 A1 EP 2193568 B1 GB 0718577 D0 JP 05-231558 B2 JP 2010-541127 A JP 2010-541127 T KR 10-2010-0067678 A WO 2009-040577 A1	2010/09/01 2013/03/06 2010/06/09 2012/12/05 2007/10/31 2013/07/10 2010/12/24 2010/12/24 2010/06/21 2009/04/02
KR 10-1998-0702066 A	1998/07/15	CN 1090985 C CN 1173830 A CN 1173830 C0 EP 0808210 A1 EP 0808210 B1 JP 10-513117 A US 05891408 A US 6235248 B1 WO 96-24434 A1	2002/09/18 1998/02/18 1998/02/18 1998/10/28 2000/06/28 1998/12/15 1999/04/06 2001/05/22 1996/08/15