



- (51) 국제특허분류:
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/000138
- (22) 국제출원일: 2013년 1월 8일 (08.01.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0077483 2012년 7월 16일 (16.07.2012) KR
- (71) 출원인: 서울대학교산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 151-010 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정택동 (CHUNG, Taek Dong); 427-732 경기도 과천시 별양동 주공아파트 507 동 1108 호, Gyeonggi-do (KR). 한지형 (HAN, Ji Hyung); 690-072 제주도 제주시 삼양 2 동 2177-18 번지, Jeju-do (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 135-973 서울시 강남구 테헤란로 87길 36, 6층 한얼국제특허사무소(삼성동, 도심공항타워), 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, KM, 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 역내 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

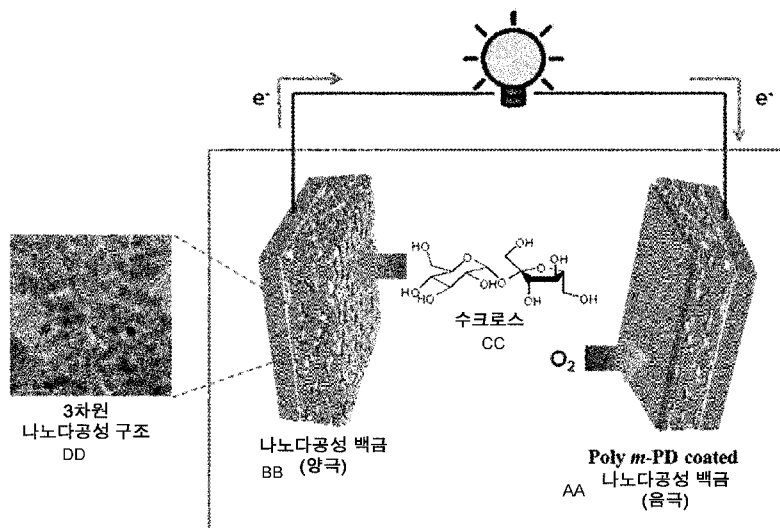
- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: COMPARTMENTLESS AND ABIOTIC SUCROSE-AIR FUEL CELL

(54) 발명의 명칭: 무구획 무효소 수크로스-공기 연료전지



- AA ... Poly m-PD coated nanoporous platinum (negative electrode)
BB ... Nanoporous platinum (positive electrode)
CC ... Sucrose
DD ... Three-dimensional nanoporous structure

(57) Abstract: The present invention relates to an electrode which includes a base material and a nanoporous metal catalyst layer. According to the fuel electrode of the present invention, the metal catalyst layer has open nanopores which are three-dimensionally interconnected, and has a pore size and a pore connection portion size such that a hydrocarbon having an alcohol group passes through the connected pores in order to be in contact with the surface of a catalyst and cause a reaction. The present invention also provides a compartmentless fuel cell electrode pair which includes: the fuel electrode of the present invention; and an oxygen electrode coated with a polymer membrane into which a catalyst layer is introduced on the base material and which blocks the hydrocarbon having the alcohol group (which is a fuel molecule thereon) and allows the diffusion of oxygen molecules. Also provided is an abiotic saccharide-air fuel cell which includes the fuel electrode of the present invention, the oxygen electrode to which the polymer membrane is applied, and a container capable of containing the hydrocarbon having the alcohol

group, and which uses the hydrocarbon having the alcohol group as fuel.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명은 기재 및 나노다공성 금속 촉매층을 구비하는 전극으로서, 상기 금속 촉매층은 기공이 3차원적으로 서로 연결된 개방형 나노 기공을 구비하며, 상기 연결된 기공을 통해 알콜기를 갖는 탄화수소물이 통과하면서 촉매표면과 접촉하여 반응을 일으킬 수 있는 기공 크기 및 기공 연결부 크기를 갖는 것이 특징인 연료전극을 제공한다. 또한, 본 발명의 연료전극; 및 기재 상에 촉매층이 도입되고 그 위로 연료분자인 알콜기를 갖는 탄화수소물은 차단하고 산소분자의 확산을 허용하는 고분자 막이 코팅된 산소전극;을 포함하는 무구획(compartmentless) 연료전지용 전극쌍을 제공한다. 나아가, 본 발명의 연료전극, 고분자 막(polymer membrane)이 적용된 산소전극, 및 알콜기를 갖는 탄화수소물을 담을 수 있는 용기를 구비하며, 알콜기를 갖는 탄화수소물을 연료로 사용하는 무효소 당류-공기 연료전지(abiotic saccharide-air fuel cell)를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 무구획 무효소 수크로스-공기 연료전지

기술분야

- [1] 본 발명은 연료전극; 상기 연료전극 및 산소전극을 포함하는 무구획(compartmentless) 연료전지용 전극쌍; 및 상기 전극쌍을 포함하는 무효소 당류-공기 연료전지(abiocytic saccharide-air fuel cell)에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 탄수화물(carbohydrate)은 높은 에너지 밀도를 가지고 있고, 풍부한 생물량(biomass)으로부터 상당량을 수득할 수 있으므로, 미래 에너지 산업을 위한 유망한 연료로 떠오르고 있다. 수크로스(sucrose)는 전세계적으로 100여개 나라로부터 공급되는 사탕수수(sugar cane) 또는 사탕무(sugar beet)로부터 대량 생산되는 대표적인 이당류(disaccharide)이다. 일상생활에서 탄산음료 및 주스와 같은 식량으로부터 제공될 수 있다. 수크로스와 같은 당류는 에탄올이나 수소로 전환될 수 있을 뿐 아니라, 전기를 생산하기 위한 수크로스의 직접적인 전기화학적 산화는 작고 휴대 가능하며 비용 효율적(small, handy and cost-effective) 전기 전력 공급원이라는 측면에서 잠재력있고 경쟁력있는 접근법이다.
- [3] 수크로스 연료전지는 미생물의 대사 또는 효소적 활성을 이용하여 상대적으로 높은 전력 밀도를 확보할 수 있었다는 결과들이 보고되었다. 그러나, 수십년간 이식가능한 기기에 전기 전력을 공급하기 위해 제안된 글루코스 연료전지에 비해 거의 이용되지 못하고 있다. 이러한 미생물의 대사 또는 효소적 활성을 이용하는 연료전지는 전기화학적 장치에 집적된 생물학적 단위(unit)에 주로 기인하는, 안정성의 측면에서의 내재적 취약점을 갖고 있다. 더불어, 온도, 성장 배지 및 매개체 등의 까다롭고(tricky) 복잡한 구동 조건이 휴대용 전력 생성기 시스템의 소형화에 대한 심각한 기술적 장애요인이다.
- [4] 연료로서 당류를 포함하는 탄수화물을 사용하기 위한 다른 전략은 생물학적 기능성의 조력을 필요로 하지 않는 백금, 팔라듐, 루테튬, 금, 니켈 등의 금속촉매 또는 활성화된 탄소의 전기촉매능을 이용하는 것이다. 이들 촉매와 전해질의 다양한 조합으로 충분한 효율의 전극반응으로 작동하는 수크로스 연료전지를 구성할 수 있다. 나아가, 복수의 단위 전지를 집적시켜 매개체나 어떤 다른 구성요소를 필요로 하지 않는 작고 단순한 연료전지 시스템은 보다 높은 전력 밀도를 얻을 수 있다. 그리고, 무효소 연료전지에서의 전극은 효소 고정 전극과 달리 전기화학적 또는 화학적 세척에 의해 용이하게 재생될 수 있다. 이러한 잠재적 이용가능성에도 불구하고, 현재까지 무효소 촉매에 기초한 직접 수크로스 연료전지는 보고된 바 없다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 이에 본 발명자들은 어디에서나 쉽게 구할 수 있는 알콜기를 갖는 탄화수소물, 예컨대 단당류, 이당류와 같은 당류를 연료로 하여 작동할 수 있는 휴대용 무효소 연료전지를 개발하기 위해 예의 연구노력하였다. 수크로스의 전기산화에 관련된 동력학(kinetics)이 백금을 포함하는 평면 전극에서 패러데이 전류를 관찰하기에는 너무 느리다는 점을 포착하여, 효소 없이도 이당류까지 산화시킬 수 있는 나노다공성 전극을 도입하였다. 상기 나노다공성 전극은 극히 높은 표면적-대-부피 비와 탁월한 전기촉매적 활성을 제공하는 나노구조물의 내부에 고유한 역학(dynamics)을 갖는다. 또한 음극에는 고분자 막(polymer membrane)을 전기화학적으로 코팅시켜 전해질막 없이 선택적인 산소분자 확산을 가능하게 하여 단일구획에 양전극을 위치시킴으로써 부피를 감소시킨 무구획 무효소 당류-공기 연료전지를 제작할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

과제 해결 수단

- [6] 하나의 양태로서, 본 발명은 기재 및 나노다공성 금속 촉매층을 구비하는 전극으로서, 상기 금속 촉매층은 기공이 3차원적으로 서로 연결된 개방형 나노기공을 구비하며, 상기 연결된 기공을 통해 알콜기를 갖는 탄화수소물이 통과하면서 촉매표면과 접촉하여 반응을 일으킬 수 있는 기공 크기 및 기공 연결부 크기를 갖는 것이 특징인 연료전극을 제공한다.
- [7] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 상기 연료전극; 및 기재 상에 촉매층이 도입되고 그 위로 연료분자인 알콜기를 갖는 탄화수소물은 차단하고 산소분자의 확산을 허용하는 고분자 막이 코팅된 산소전극;을 포함하는 무구획(compartmentless) 연료전지용 전극쌍을 제공한다.
- [8] 또 하나의 양태로서, 본 발명은 상기 연료전극, 고분자 막(nonconducting polymer membrane)이 적용된 산소전극, 및 알콜기를 갖는 탄화수소물을 담을 수 있는 용기를 구비하며, 알콜기를 갖는 탄화수소물을 연료로 사용하는 무효소 당류-공기 연료전지(abiotic saccharide-air fuel cell)를 제공한다.
- [9] 하나의 양태로서, 본 발명은 기재 및 나노다공성 금속 촉매층을 구비하는 전극으로서, 상기 금속 촉매층은 기공이 3차원적으로 서로 연결된 개방형 나노기공을 구비하며, 상기 연결된 기공을 통해 알콜기를 갖는 탄화수소물이 통과하면서 촉매표면과 접촉하여 반응을 일으킬 수 있는 기공 크기 및 기공 연결부 크기를 갖는 것이 특징인 연료전극을 제공한다.
- [10] 다른 하나의 양태로서, 본 발명은 상기 연료전극; 및 기재 상에 촉매층이 도입되고 그 위로 연료분자인 알콜기를 갖는 탄화수소물은 차단하고 산소분자의 확산을 허용하는 고분자 막이 코팅된 산소전극;을 포함하는 무구획(compartmentless) 연료전지용 전극쌍을 제공한다.
- [11] 또 하나의 양태로서, 본 발명은 상기 연료전극, 고분자 막(nonconducting

polymer membrane)이 적용된 산소전극, 및 알콜기를 갖는 탄화수소물을 담을 수 있는 용기를 구비하며, 알콜기를 갖는 탄화수소물을 연료로 사용하는 무효소 당류-공기 연료전지(abiatic saccharide-air fuel cell)를 제공한다.

- [12] 연료전지(fuel cell)는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜주는 에너지 변환기구를 의미한다. 즉, 에너지 저장장치와 구별되는 에너지 변환장치이다. 크게는 자동차, 트럭, 비행기 등의 보조 전원으로부터 작게는 휴대용 컴퓨터, PDA, 휴대전화, 디지털 가전제품의 전원으로 광범위하게 사용되고 있다. 나아가 현대사회에서 휴대용 컴퓨터, 휴대전화 등이 보편화되면서 작고 가벼운 전지에 대한 수요가 급증하고 있다. 이러한 연료전지는 에너지 효율향상으로 에너지소비를 감소시키고 화석연료 소비를 감소시킴으로 지구 온난화를 감소시킬 수 있으며, 대기환경을 개선할 수 있다는 장점을 갖는다. 또한 종래의 전지와는 달리 외부에서 연료와 공기가 공급되는 한 연속적으로 전기를 생산할 수 있다.
- [13] 일반적으로 연료전지는 음극(cathode; 즉, 산소전극), 양극(anode; 즉, 연료전극) 및 전해질을 포함하고 구조적으로 상기 음극과 양극은 전해질막으로 분리된 별도의 공간에 위치시켜 양극에서는 연료물질의 산화반응이 음극에서는 산소의 환원반응이 일어날 수 있도록 한다. 상기 연료전지는 모듈화하여 스택시킴으로 용이하게 증설시킬 수 있으므로 다양한 용량의 전지 구성이 가능하다. 그러나, 상기 전해질막의 존재는 전지의 소형화를 방해하는 요소이다. 휴대성에 대한 또 다른 장벽은 연료의 안정성이다. 직접형 연료전지로서 메탄올을 연료로 하는 연료전지에 대한 연구가 진행된 바 있으나, 항공기 반입금지 등의 안전규제로 인해 정제된 상태이다. 따라서, 안전성이 확보된 연료를 개발하는 것 또한 휴대용 연료전지 개발의 과제이다.
- [14] 일반적으로 이당류는 단당류에 비해 산화반응을 위해 높은 전위를 요구한다. 이러한 이유로, 효소를 이용하지 않는 연료전지에 있어서, 전극, 촉매 등을 개선하여 반응성을 높임으로 단당류를 연료로 하는 전지는 개발된 바 있으나, 이당류를 연료로 하는 무효소 연료전지는 아직 보고된 바 없다.
- [15] 본 발명에서 "3차원적으로 서로 연결된 개방형 나노 기공"은 촉매층 표면에 나노미터 수준의 기공이 분포하며, 상기 기공들이 기공 연결부를 통하여 촉매층 내부로 서로 연결되어 있어, 하나의 기공으로 도입된 연료분자가 기공 연결부를 통해 이동하며 촉매반응을 일으키고 상기 촉매반응에 의한 반응 생성물 및 여분의 연료분자가 계속 이동하여 촉매층 표면에 존재하는 연료분자가 도입된 동일한 기공 또는 다른 기공을 통해 배출될 수 있도록 고안된 구조물을 의미한다.
- [16] 특히, 본 발명의 나노다공성 금속 촉매의 기공 및 기공 연결부는 단면이 1 내지 3 nm의 직경을 가질 수 있다. 이는 전기이중층(electric double layer; EDL)의 두께에 견줄만한 크기의 기공으로서 이를 통해 이론적 한계치에 가까운 전기화학적 활성의 표면적을 제공할 수 있다. 예를 들어, 기공 및 기공 연결부

단면의 직경이 1 nm 이하인 경우에는 전기이중층 중첩이 일어날 수 있으므로, 다공성 구조에 의해 제공되는 확장된 표면적을 100% 전기화학적 반응 면적으로 사용할 수 없다. 한편, 직경이 3 nm 이상인 경우 표면적의 증가율이 감소한다. 따라서, 전기이중층 중첩 현상은 방지하고 최대한의 표면적을 얻을 수 있도록 하기 위하여 기공 및 기공 연결부 단면의 직경이 1 nm 내지 3 nm를 갖도록 제조하는 것이 바람직하다.

- [17] 또한, 본 발명의 나노다공성 금속 촉매층을 포함하는 전극은 단순히 표면적의 증가에 따른 활성 증가 이상의 효과를 유발할 수 있다. 본 발명의 이당류 연료분자로 예시된 수크로스 분자는 최장축의 길이가 1.086 nm, 최단축의 길이가 0.776 nm인 결정크기를 갖는다. 본 발명의 금속 촉매층의 나노 기공 및 기공 연결부의 단면 직경과 비교할 때, 상기 1 내지 3 nm의 기공 크기는 수크로스 분자의 최장축의 92 내지 276%에 해당하며, 최단축의 129% 내지 386%에 해당하는 것으로, 상기 나노 기공을 통해 금속 촉매층에 도입된 수크로스 분자는 기공 연결부를 통하여 이동하면서 지속적으로 촉매 표면과 충돌하고 또한 일정시간 기공 내에 머무르므로 동일한 표면적의 평면과 비교하여 현저히 높은 촉매 반응의 기회를 제공받을 수 있다. 따라서 촉매성이 상대적으로 낮은 니켈, 구리, 철 등의 전이금속들을 나노포러스 구조로 만든다면 나노 동공 안에서의 지속적인 상호작용으로 인한 높은 촉매성을 예상할 수 있다. 또한 상기 기공은 개방형이어서 지속적으로 반응 생성물은 배출하고 새로운 연료분자를 받아들일 수 있으므로, 본 발명의 나노다공성 금속 촉매층을 포함하는 연료전극은 연료분자가 공급되는 한 지속적인 전지 활성을 나타낼 수 있다.

[18]

- [19] 상기 나노다공성 금속 촉매층은 기재 상에 도입된다. 상기 기재는 촉매층의 지지체 역할 뿐만 아니라 전극으로서의 역할을 수행한다. 상기 기재로는 금 또는 백금이 도금된 실리콘 웨이퍼, 금 또는 백금이 도금된 유리 슬라이드, 금 또는 백금이 증착된 폴리이미드(polyimide) 필름, ITO 전극 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 형태 또한 일면 또는 양면이 도금된 평면, 일부 또는 전부가 도금된 기둥(rod) 등 지지체 및 전극으로서의 기능을 수행할 수 있는 한 제한없이 적용할 수 있다.

[20]

상기 본 발명의 금속 촉매층은 백금(platinum), 팔라듐(palladium), 루테튬(ruthenium), 다공성 탄소 등으로 구성될 수 있으나, 촉매 자체로서 또는 본 발명의 나노다공성 구조를 도입함으로 효소의 도움없이 당류 특히 이당류 분자 및 알콜기를 산화시킬 수 있는 활성을 가지는 물질은 제한없이 포함할 수 있다. 나노 다공성 구조를 갖는 값싼 전이금속이 바람직하다. 백금은 자체로도 산화환원 촉매활성이 높은 물질로 알려져 있으며, 전극으로 널리 활용되는 재료 중 하나이다. 이와 같이 백금은 전극으로서의 활성 즉, 전도성을 가지므로, 촉매표면에서 연료분자의 촉매반응에 의해 생성된 전자를 전극에 전달하는 역할을 수행할 수 있다.

- [21] 본 발명의 연료전극은 알콜기를 갖는 탄화수소물을 연료로 사용할 수 있다. 본 발명의 알콜기를 갖는 탄화수소물의 분자량은 20 내지 200 사이일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 상기 알콜기를 갖는 탄화수소물은 당류일 수 있으며, 상기 당류는 단당류(monosaccharide), 이당류(disaccharide) 또는 다당류 일 수 있다. 보다 바람직하게는 글루코스(glucose), 프락토스(fructose) 또는 수크로스(sucrose)일 수 있다. 또한, 상기 당류는 천연 생산 또는 인공 광합성 시스템에서 생산되는 당류일 수 있다. 본 발명의 전극은 전기화학적으로 산화될 수 있는 알콜기(-OH group)가 있는 탄화수소물(hydrocarbon)을 원료로 사용할 수 있으며, 작은 분자량을 갖는 메탄올, 에탄올, 프로판올 뿐만 아니라 분자량이 더 큰 알콜기를 갖는 물질들 (펜탄올, 글리세롤, 자일리톨 등)을 나노구멍효과를 이용하여 에너지를 얻을 수 있다. 즉, 상기한 바와 같이 본 발명에서 알콜기를 갖는 탄화수소물이 연료전극의 나노다공성 금속 촉매층의 기공을 통과하면서 촉매표면과 접촉하면서 일어나는 산화반응에 의해 전자를 제공하므로 전기에너지를 발생시킬 수 있다. 촉매표면에서의 연료의 산화반응으로 생성되는 전자는 전도성인 촉매층을 통해 전극으로 전달되고 이로부터 전기에너지가 이용가능하게 된다.
- [22] 본 발명의 구체적인 실시예에 따르면, 본 발명의 나노다공성 금속 촉매층을 구비한 연료전극은 비교적 높은 산화전위를 갖는 수크로스를 산화시킬 수 있는 전극활성을 나타내었다. 따라서, 수크로스와 유사한 당류 및 알콜기를 갖는 탄화수소물을 연료로 이용할 수 있음은 자명하다.
- [23]
- [24] 상기 기재 상에 촉매층을 도입하여 제작한 전극에 촉매층 위로 고분자 막을 코팅함으로 산소전극으로 제조하여 상기 연료전극과 함께 연료전지용 전극쌍으로 이용할 수 있다.
- [25] 상기 촉매층 위에 코팅한 고분자 막은 크기 배제에 의해 연료분자인 알콜기를 갖는 탄화수소물의 이동은 차단하고 산소분자의 선택적 확산을 허용하기 위하여 도입될 수 있다. 상기 "산소분자의 선택적 확산"이란 음극 상에 코팅된 고분자 막은 본 발명에서 연료로 사용되는 수크로스와 같은 알콜기를 갖는 탄화수소물 입자보다 작은 기공을 가지는 물질로서 연료용액 중 크기가 작은 산소분자는 상기 고분자 막을 통과하여 확산되므로 음극과 접촉하여 환원될 수 있으나, 연료물질인 수크로스 분자는 상기 고분자 막을 통과하여 음극에 도달할 수 없다.
- [26] 일반적으로, 연료전지는 양극과 음극의 분리를 위하여 즉, 연료의 혼입을 막아 연료분자가 음극에 접근하는 것을 차단하기 위하여 전해질 막을 구비할 수 있다. 상기 전해질 막에 의해 분리된 두 개의 공간이 형성되고 각각의 공간에 양극과 음극을 별도로 구비한다. 이때, 양극 측, 연료전극이 구비된 공간은 연료용액으로 채워지고, 음극 측, 산소전극이 구비된 공간은 전해질 용액으로 채워지고 전해질 용액에는 공기 또는 산소 등의 기체가 제공된다. 그러나, 본

발명의 고분자 막이 도입된 산소전극은 크기배제에 의해 산소의 선택적 확산을 허용하고 연료분자의 접근을 차단할 수 있으므로, 별도로 전해질 막을 구비할 필요가 없다. 나아가 연료전극 및 산소전극을 별도의 구별된 공간에 위치시킬 필요가 없다.

- [27] 상기 산소분자의 선택적 확산을 위해 촉매층 상에 도입될 수 있는 비전도성 고분자 막(nonconducting polymer membrane)으로는 폴리 m-페닐렌디아민(poly m-phenylenediamine), 폴리페놀 (polyphenol) 등의 재질을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 연료 확산은 억제하고 산소분자의 선택적인 확산을 유도할 수 있는 물질은 제한없이 사용될 수 있다.
- [28] 상기 촉매층으로는 연료전극에 사용된 것과 동일하게 백금(platinum), 팔라듐(palladium), 루테늄(ruthenium), 다공성 탄소 등의 재질을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게 상기 촉매층은 나노다공성 백금층일 수 있다.
- [29] 바람직하게 본 발명의 연료전지용 전극쌍은 본 발명에 따른 연료전극과 산소전극을 이격시켜 배치하거나 부도체를 사이에 두고 양전극의 기재면이 접하는 어셈블리 형태를 취하여 전기적으로 분리되도록 제공될 수 있다. 상기한 바와 같이 본 발명의 연료전지용 전극쌍의 산소전극은 고분자 막으로 코팅되어 산소분자의 선택적 확산을 허용함으로써 별도의 공간을 구비하여 연료전극과 공간적으로 분리시킬 필요는 없다. 나아가 상기 산소전극 상에 코팅된 고분자 막은 비전도성이므로 양전극이 전기적으로 접촉으로 인한 원치않는 단락(short circuit)의 발생 가능성을 현저히 줄일 수 있다. 즉, 양 전극의 전기적 접촉으로 발생하는 합선에 의한 전기에너지의 손실, 전지의 손상 및/또는 오작동을 차단할 수 있다. 따라서, 산소전극에 원활히 산소분자가 공급될 수 있는 한 연료전극과 산소전극은 서로 공간적으로 이격시킬 필요가 없고, 또는 부도체를 사이에 두고 기재면이 접하도록 하여 전기적으로 분리되도록 제조함으로써 전지의 부피를 현저히 감소시킬 수 있다.

[30]

- [31] 본 발명의 연료전지는 연료로서 알콜기를 갖는 탄화수소물을 담지할 수 있는 용기를 구비할 수 있다. 상기 연료전지는 당류 용액 또는 인공적인 광합성 시스템에서 생성되는 당류를 연료로 이용하며, 이를 바로 산화시켜 에너지를 발생시킬 수 있다. 또한, 인공 광합성-당 공기 연료전지가 결합한 하이브리드 시스템을 기대할 수 있다. 당류 용액은 당류를 용매에 녹여 제조한 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 수분을 함유하여 용해된 형태로 존재하는 당류 분자를 모두 포함하며, 주스, 콜라 등의 음료 및 과일과 과즙까지 포함한다. 상기 용기는 연료전극 및 산소전극의 양 전극을 적용할 수 있는 것이면 제한없이 사용될 수 있다. 전극을 포함하도록 제조될 수 있고, 일반적인 용기에 당류 용액을 담고 여기에 전극을 적용할 수도 있다. 또한 음료의 용기 등을 포함할 수 있다. 한편, 과일의 과즙을 연료로 하는 경우에는 고품질의 과일을 용기로 하여

상기 과일에 전극을 꽂아 전지로 활용할 수 있으므로, 별도의 용기를 필요로 하지 않는다.

[32]

발명의 효과

[33]

본 발명의 나노다공성 백금층이 구비된 연료전극은 표면의 기공을 통해 연료분자가 촉매 층 내부로 진입하여 일정한 시간 동안 촉매 층 내부에 머무르면서 촉매표면과 접촉하여 효소의 도움없이도 비교적 높은 산화전위를 갖는 알콜기를 갖는 탄화수소물(예, 이당류인 수크로스)를 산화시켜 전자를 생성할 수 있다. 한편, 상기 나노다공성 백금층 상에 비전도성 고분자막을 코팅한 산소전극을 포함하는 연료전지는 크기배제에 의해 연료분자의 접근은 차단하고 선택적으로 산소분자만을 투과시켜 촉매 층과 반응하게 함으로써 일반적인 연료전지에 구비된 전해질 막 없이도 연료분자의 혼입없이 전지 활성을 나타낼 수 있다. 따라서, 상기 본 발명의 연료전극과 산화전극을 구비한 연료전지는 효소의 도움없이 단당류 뿐만 아니라 다당류 및 알콜기를 갖는 분자량이 높은 탄화수소물까지 연료로 사용할 수 있고, 전기적으로 분리되는 한 연료전극과 산화전극을 전해질 막으로 분리하여 별도의 공간에 위치시킬 필요가 없으므로 소형화가 가능하므로 휴대용 연료전지로서 활용성이 높다. 또한 인공적인 광합성 시스템에서 생산되는 당류를 바로 산화시켜 에너지를 발생시킬 수 있으며, 인공 광합성-당 공기 연료전지가 결합한 하이브리드 시스템을 기대할 수 있다. 주위의 다양한 탄화수소물을 원료로 사용할 수 있기 때문에 휴대용 군사 기기를 위한 전원 시스템으로도 활용가능하다.

도면의 간단한 설명

[34]

도 1은 나노다공성 백금(L_2 -ePt)을 이용한 비생물적 수크로스-공기 연료전지(abiotic sucrose-air fuel cell)를 개략적으로 나타낸 도이다.

[35]

도 2는 L_2 -ePt 전극의 형성을 나타낸 도이다. 기공 간의 거리는 1 내지 2 nm이며, Pt 나노입자의 크기는 약 3 nm이다.

[36]

도 3은 10 mV에서 20 mM 수크로스를 함유한 100 mM KOH의 L_2 -ePt(R_f 240) 전극에서의 순환 전압전류도이다.

[37]

도 4는 20 mM 수크로스 (A) 및 20 mM 글루코스 (B)를 포함하는 100 mM KOH에서 평면 백금전극(R_f 1.9)의 10 mV/s에서의 순환 전압전류도이다.

[38]

도 5는 글루코스의 전기산화 메커니즘을 나타낸 도이다.

[39]

도 6은 20 mM 농도의 다양한 당류를 포함하는 100 mM KOH 용액에서 10 mV/s의 속도로 전위주사시 L_2 -ePt(R_f 240) 전극의 순환 전압전류도이다.

[40]

도 7은 다양한 농도의 수크로스를 포함하는 100 mM KOH 용액에서 L_2 -ePt(R_f 240) 전극의 순환 전압전류법 실험 결과를 나타낸 도이다. (A)는 10 mV/s의 속도로 전위주사시 순환 전압전류도이며, (B)는 산화 전류밀도와 수크로스 농도의 관계를 로그 스케일로 나타낸 도이다. 피크 3의 기울기는 피크 2의 것과

유사하였다(데이터 보이지 않음).

- [41] 도 8은 20 mM 수크로스를 포함하는 100 mM KOH 용액에서 다양한 전위 주사 속도에 대한 L_2 -ePt(R_f 240) 전극의 순환 전압전류도이다.
- [42] 도 9는 L_2 -ePt(R_f 240) 전극에서 글루코스 농도에 대한 산화 전류밀도를 나타낸 도이다. 피크 3의 기울기는 피크 2의 것과 유사하였다(데이터 보이지 않음).
- [43] 도 10은 평평한 Pt(R_f 1.9) 전극 상에서 글루코스 농도에 대한 산화 전류밀도를 나타낸 도이다. 평평한 Pt 전극에서 피크 1과 피크 2는 식별하기 어려웠으므로 -0.25 V에서 측정된 전기이중층(electric double layer; EDL) 영역에서의 전류밀도를 도시하였다.
- [44] 도 11은 1M 황산 용액에서 200 mV/s의 속도로 전위주사시 평평한 Pt(R_f 1.9; A) 전극 및 L_2 -ePt(R_f 240; B) 전극 상에서의 순환 전압전류도이다.
- [45] 도 12는 당류를 포함하는 100 mM KOH 용액에서 10 mV/s의 속도로 전위주사시 평평한 Pt(R_f 1.9) 전극 및 L_2 -ePt(R_f 240) 전극 상에서의 순환 전압전류도이다. (A)는 20 mM 수크로스 용액, (B)는 동일한 농도의 글루코스 용액에 대한 결과이다. 전류밀도는 전류를 가지적 표면적(apparent surface area)이 아닌 실제 표면적(real surface area)으로 나눈 값이다.
- [46] 도 13은 선형흐름전압전류법(linear sweep voltammetry; LSV) 결과를 나타낸 도이다. (A)는 10 mV/s의 속도로 전위주사시 평면 백금(R_f 1.9) 및 L_2 -ePt(R_f 240) 전극 상에서 공기-포화 100 mM KOH 용액으로부터 얻어진 결과이며 (B)는 10 mV/s의 속도로 전위주사시 20 mM 수크로스를 함유한 100 mM KOH의 L_2 -ePt(R_f 200) 전극 상에서 poly m-PD 막 부재시와 존재시 수크로스 산화에 대한 순환 전압전류도이다.
- [47] 도 14는 10 mV/s의 속도로 전위주사시 100 mM KOH 용액의 산소 환원에 대한 L_2 -ePt(R_f 220) 전극의 선형흐름전압전류도(line sweep voltammogram)이다. 황산용액을 이용하여 200 mV/s의 속도로 전위 흐름을 5회 순환하는 방법으로 선처리하여 최적화하였다.
- [48] 도 15는 실온에서 대기중에 노출된 KOH와 다양한 농도의 수크로스에 대해 L_2 -ePt 전극을 이용한 수크로스-공기 연료전지의 분극화 및 전력밀도 곡선을 나타낸 도이다. 열린 원형/사각형/삼각형은 각각 해당 조건 하에서의 출력 전압을 나타내며, 채워진 도형들은 전력 밀도를 나타낸다.
- [49] 도 16은 20 mM 수크로스/100 mM KOH 용액에서 5 μ A/cm²의 L_2 -ePt 전극을 사용하는 무효소 수크로스-공기 연료전지(abiotic sucrose-air fuel cell)의 실온에서의 장기 안정성을 나타낸 도이다.
- [50] 도 17은 실온에서 100 mM KOH를 함유한 대기에서 L_2 -ePt 전극을 이용한 수크로스-공기 연료전지에 대한 1/10로 희석된 콜라의 분극화 및 전력밀도를 나타낸 도이다. 열린 원과 채워진 원은 각각 출력 전압과 전력 밀도를 나타낸다.
- [51] 도 18은 피크 감소량을 확인하여 전기분해 동안 반응한 수크로스 몰수를 확인한 결과이다.

[52]

발명의 실시를 위한 형태

[53] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[54]

[55] 실시예 1: 시약 및 기기

[56] 수소 육염화백금염 수화물(hydrogen hexachloroplatinate hydrate), 트리톤 X-100(triton X-100), 황산, 염화나트륨, 수산화칼륨, 글루코스(glucose), 프락토스(fructose), 수크로스(sucrose), m-페닐렌디아민(m-phenylenediamine; m-PD) 및 백금선(Pt wire)을 포함한 모든 화학물질은 알드리치로부터 구입하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 인산 완충 염용액(phosphate buffered saline; PBS)은 0.1 M H_3PO_4 와 0.15 M NaCl을 포함하는 0.1 M Na_3PO_4 를 혼합하여 제조하였다. 모든 전기화학적 실험은 실온에서 수행하였다.

[57] 전기화학적 분석기(electrochemical analyzer; model CH440a, CH Instruments Inc.)를 사용하여 순환전압전류법(cyclic voltammetry; CV), 선형홀름전압전류법(linear sweep voltammetry; LSV) 및 전지 전위 측정(cell potential measurements)을 수행하였다. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (포화 K_2SO_4 , CH Instruments Inc.) 및 Ag/AgCl (포화 KCl)을 각각 황산에서 CV 및 m-PD 중합반응에 대한 기준전극으로 사용하였다. 상대전극으로는 Pt 박막(2 cm^2)을 사용하였다. 금을 증착시킨 실리콘 웨이퍼 전극(Au sputtered Si wafer electrode; 0.25 cm^2)을 $\text{L}_2\text{-ePt}$ 침착을 위한 기질전극으로 사용하였다.

[58]

[59] 실시예 2: $\text{L}_2\text{-ePt}$ 전극의 제작 및 변형

[60] 수소 육염화백금염 수화물(hydrogen hexachloroplatinate hydrate)을 5 중량%, 0.3 M NaCl을 45 중량% 및 트리톤 X-100을 50 중량%로 혼합하여 60°C 로 가열하였다. 제조된 혼합물은 투명하고 균일하였다. 혼합물 용액의 온도는 온도조절장치(thermostat)를 이용하여 40°C 정도로 유지시켰고, Ag/AgCl 에 대해 -0.2 V 로 금을 증착시킨 실리콘 웨이퍼 전극(0.25 cm^2) 상에 $\text{L}_2\text{-ePt}$ 를 전기침착시켰다. 상기 생성된 $\text{L}_2\text{-ePt}$ 전극을 1시간 동안 증류수에 담구어 트리톤 X-100을 제거하였고, 이와 같은 세척과정을 3 내지 4회 반복하여 수행하였다. 이후 일정한 순환전압전류도(cyclic voltammogram)가 얻어질 때까지 전극을 1 M 황산용액에서 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 에 대해 $+0.68$ 내지 -0.72 V 사이의 순환전위로 전기화학적 세척을 수행하였다. $\text{L}_2\text{-ePt}$ 전극의 표면적은 $210\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전환지수(conversion factor)에 기초한 1 M 황산용액에서의 순환전압전류도(주사속도, 200 mV/s)의 수소 흡착/탈착 곡선으로부터 결정하였다. 5 mV/s 에서 10 mM m-PD 단량체를 포함하는 100 mM PBS에서

Ag/AgCl에 대해 +0.2 V로부터 +1.0 V까지의 순환전위에 의해 L₂-ePt 음극(cathod) 상에 poly m-PD를 전기중합화시켰다. L₂-ePt의 활성화와 poly m-PD 막으로 산소분자의 선택적인 확산을 위해, 5회 반복하는 동안 1 M 황산용액에서 Hg/Hg₂SO₄에 대해 200 mV/s로 poly m-PD 코팅된 L₂-ePt 음극에서 -0.72 내지 +0.68 V 사이의 전위순환을 수행하였다.

[61]

[62] 실시예 3: 연료전지의 구성 및 작동

[63] 양극(anode) 및 음극(cathode)으로는 각각 미처리 L₂-ePt와 m-PD로 개질시킨 L₂-ePt를 사용하였다(도 1). 두 전극을 당류(saccharides)를 포함한 20 mM KOH 용액에 서로 50 mm 거리를 두고 위치시켰다. 가변적인 저항을 사용하여 다양한 당류를 연료(수크로스, 글루코스, 프락토스, 콜라)로써 포함하는 KOH 용액에서 전지 전위를 측정하였다(도 1). 도 2는 나노다공성 백금전극을 형성하는 과정을 나타낸 개략도와 생성된 전극의 TEM 이미지를 나타낸다.

[64]

[65] 실시예 4: 나노포러스 전극을 이용한 수크로스의 전자 산화 측정

[66] 수크로스를 전기분해 하기 위하여 총 3번의 전위 스텝을 가하였다. 은염화는 전극 전위 대비 -0.6V를 2초 동안 가해주어 나노포러스 전극을 환원시킨 다음 13.8초 동안 수크로스 산화전위인 -0.2V를 가해주었다. 그 다음 0.2초 동안 0.75V인 산화전위를 가해주어 전극 표면을 regeneration시켰다. 이와 같은 세번의 전위스텝을 원하는 시간까지 반복하였다. 수크로스 산화전위에서 흐른 전하량을 확인해서 수크로스 분자 하나당 전자 개수를 계산하였다.

[67]

그 결과, 남아있는 수크로스 양을 크로마토그래피로 측정하여 수크로스 분자 하나 당 전자를 20개까지 내놓을 수 있다는 것을 확인하였다. 기존 평면 백금 전극을 사용하여 수크로스를 산화시키는 경우, 전자를 4개까지 산화시켰음과 비교하여 볼때(JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 27 (1997) 25-33), 이는 5배가 높은 수치이다. 이를 통해, 나노포러스 구조를 사용하는 경우 반응물인 당분자가 지속적으로 나노포어 안에 머무르게 되어 더 많은 산화반응을 유도함을 확인할 수 있었다.

[68]

[69]

[70] <실험결과>

[71]

도 3에 L₂-ePt 전극 상에서 100 mM KOH 용액 중의 수크로스의 전기산화를 나타내었다. 평면 Pt 전극 상에서 글루코스는 특히 전기이중층(electric double layer; EDL) 영역에서 현저히 높은 전기산화전류(electrooxidative current)를 생산하는 반면, 수크로스의 산화전류는 매우 낮았다(도 4). 즉, 평면의 Pt 전극은 글루코스의 전기산화시키기에는 충분하지만 수크로스 산화에 대한 전기활성을 가지지는 못하였다. L₂-ePt 전극 상에서 수크로스의 산화전류는 -0.3 V에서 증가하기 시작하였고, 수크로스 산화는 양전위 주사에 대해 -0.1, 0.1 및 0.4

V에서 세 개의 산화 피크를 나타내었다. 피크 1은 EDL 영역에서 관찰되는 반면, 피크 2는 Pt 산화물이 생성되기 시작하는 전위와 중첩되었다. 한편, 피크 3은 Pt 산화물 영역의 중간에서 나타났다(도 3).

[72] 글루코스 전기산화에 대한 널리 인정되는 메커니즘은 일차 반응 부분으로 알려진 헤미아세탈(hemiacetal) 탄소인 탄소원자 C_1 과 관련된다(도 5). 동일한 L_2 -ePt 전극을 이용하여 얻어진 전압전류도는 수크로스의 3개의 산화 피크의 위치가 글루코스 및 프락토스의 그것과 거의 동일함을 나타내었다(도 6). 이는 글루코스 모이어티의 C_1 이 수크로스의 산화에도 관여함을 나타낸다. 그러나 글루코스 모이어티의 C_1 은 수크로스 형태에서 프락토스 모이어티의 C_5 와 연결되어 있으며, 수산화기(hydroxyl group)와 같은 반응성 그룹이 존재하지 않는다. 따라서, L_2 -ePt 표면에서 수크로스의 전기산화는 글루코스 등의 단당류와 동일한 메커니즘을 따른다고 할 수 없다.

[73] 저농도(1 mM 수크로스)에서, 도 7의 피크 1은 뚜렷한 대칭형을 가지며 피크 2와 3에 비해 눈에 띄게 크다. 수크로스의 농도가 증가함에 따라, 피크 2와 3은 피크 1보다 훨씬 더 빠르게 성장하였다(도 7A). 전류밀도 대 농도 그래프는 피크 1의 기울기($0.12 \text{ mA cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$)가 피크 2와 3보다 훨씬 낮은 값을 나타내었다(도 7B). 나아가, 피크 1의 주사 속도 의존도는 피크 2와 3보다 더 급격하였다(도 8). 이와 같은 거동은 피크 1이 Pt 표면에 흡착된 수크로스 분자의 산화에 기인함을 나타낸다. 한편, 피크 2와 3은 표면에 흡착된 수크로스 분자뿐 아니라 확산에 의해 벌크 용액으로부터 접근하는 수크로스 분자의 산화와 관련된다. 유사한 전압전류도가 글루코스의 경우에서 관찰되었다(도 9). 피크 1의 피크 2 및 3보다 훨씬 더 낮은 기울기는 L_2 -ePt와 평평한 Pt 모두에서 공통적으로 나타났다. 그러나, L_2 -ePt에서 이들 피크의 기울기는 평평한 Pt의 것보다 2배 작았다(도 10). 이는 L_2 -ePt 상에 흡착된 수크로스 분자의 기여가 보다 현저한 것임을 의미한다. 음의 방향으로의 역 주사 동안, 큰 교차파(crossing wave, 도 3의 피크 4로 표기)가 발생하였다. 진행되는 양의 주사에서 Pt 산화물이 형성되기 시작하는 지점인 특이적 전위에서 환원전류와 산화전류의 전이가 발생한다. 이는 Pt 산화물 층의 전기환원이 수크로스 분자의 전기산화가 일어나는 금속 Pt 표면을 재형성하는 것으로 설명될 수 있다.

[74] 다결정성 Pt 표면에서 수크로스의 산화는 글루코스 및 프락토스의 산화보다 더 느리게 일어났다(도 6). 이는 나노다공성 Pt의 현저한 전기화학적 특성으로 인한다. 다공성 전극에서 전기동력학적 향상은 일반적으로 특이적인 결정면과의 상관관계로 인한다. 그러나, 수소 탈착 및 흡착 전위 범위에서 황산용액에서의 전압전류적 거동은 평평한 Pt 및 L_2 -ePt 모두는 다결정성 백금이고 이들 표면에서의 결정면의 측면에서 식별불가능함을 나타내었다(도 11). 따라서, L_2 -ePt 상에서 증가된 페러데이 전류는 확장된 표면적으로 설명될 수 있다. 그러나, 가시적(apparent) 표면적이 아닌 실제 표면적(real surface area)으로 나눈 전류인 전류밀도(j_{real})를 도시한 도 12에 나타난 바와 같이, L_2 -ePt에서

수크로스 산화전류는 낮은 과전위영역(-0.1 내지 0.2 V)에서 평평한 Pt에서의 값보다 더 높았다(도 12A). 이는 L_2 -ePt에 의한 전기동력학적 향상에 대한 확장된 표면적 이외의 다른 인자가 있음을 의미한다. 나노다공성 전극의 구조적 효과는 느린 전기화학적 반응에서 중요한 역할을 한다. 나노-한정 공간(nano-confined space)에 의해 둘러싸인 반응물은 전극 표면 근처에 지속적으로 머무르면서 보다 높은 전자 전달률(probability of electron transfer)을 유도한다. 게다가, 나노기공(nanopores)에서 분자동력학(molecular dynamics)은 분자와 전극 표면 간의 보다 잦은 상호작용을 유발한다. 따라서, 수크로스 산화의 느린 동력학(kinetics)은 확장된 표면적뿐 아니라 나노기공에서의 분자동력학에 의해 촉진될 수 있고 L_2 -ePt에 의한 이전의 결과와 비교하여 탁월한 수크로스의 전기촉매적 산화를 일으킬 수 있다. 한편, L_2 -ePt 상에서 글루코스의 산화는 전체 전위 영역에서 평평한 Pt 상에서 보다 훨씬 더 낮은 전류 밀도를 생성하였다(도 12B). 글루코스 분자는 빠르게 산화하므로, 나노다공성 백금의 전극표면 깊은 부분은 전기산화에 관여하지 않으며, 증가된 페러데이 전류는 오직 확장된 표면적에 기인한다.

- [75] 폐쇄전지회로에 대해, 음극을 향한 수크로스의 확산은 ORR이 주로 발생하도록 하기 위하여 최소화되어야만 한다. 음극을 제조하기 위하여 L_2 -ePt 상에 poly m-PD(m-phenylenediamine)을 전기중합시켜 수크로스의 산화뿐 아니라 ORR을 완전히 차단하였다. 황산용액에서의 전위 순환은 촘촘한 poly m-PD를 느슨하게 하여 산소 분자의 선택적인 확산을 가능하게 하였다(도 14). 전기화학적 처리의 효과는 진한 갈색의 poly m-PD 막이 순환 횟수가 증가함에 따라 열어지는 현상을 관찰하여 확인하였다. 5회의 전위순환 순환과정으로부터 ORR의 시작 전위가 미처리 L_2 -ePt 상에서의 값으로 거의 회복되는(도 14) 반면, 3개의 주된 수크로스 산화 피크는 사라지는(도 12) 최적의 조건을 찾을 수 있었다. 결과적으로 전기화학적으로 처리된 L_2 -ePt 상의 poly m-PD는 전극으로의 연료의 교차를 실질적으로 억제함으로 미처리 L_2 -ePt와 결합하여 사용될 수 있으며 따라서, 새로운 구획없는 탄수화물 연료전지의 구현이 가능해졌다(도 15).

- [76] 양극으로 미처리 L_2 -ePt를 그리고 음극으로 poly m-PD가 코팅된 L_2 -ePt를 이용하는 전지 전위를 다양한 농도의 수크로스 조건 하에서 측정하였다(도 15). 0.25 V에서 20 mM 수크로스/100 mM KOH 용액에 대해 개방회로전위(V_{oc})는 0.48 V였으며 최대 전력 밀도(W_{max})는 $14 \mu W/cm^2$ 이었다. 이는 매개체-, 보조인자-유리 글루코스 생연료 전지의 것과 견줄만한 값이었다. 보다 높은 농도의 수크로스 및 KOH 용액에서 출력 전력은 감소하였다. 상기 조건 하에서, 보다 많은 수크로스 분자가 전기산화하지만 수크로스에 의한 ORR 간섭이 보다 심각해진다. 게다가, 강한 염기성 매질에서 ORR의 동력학이 훨씬 완만함이 고려되어야 한다. 무효소 수크로스-공기 연료전지의 장기적 안정성 또한 확인하였다(도 16). $5 \mu W/cm^2$ 하에서 V_{oc} 의 반전위(half potential)는 3시간 동안 0.2 V로 유지되었다(도 17).

- [77] 본 발명의 제안된 무효소 탄수화물 연료전지의 실질적 유용성을 확인하기 위하여, 전기를 생산하기 위한 연료로서 널리 사용될 수 있는 매우 보편적인 설탕 공급원인 콜라를 사용하였다. 콜라는 200 mL 용액에 22 g의 설탕을 함유하고 있으며, 이는 약 0.6 M 농도에 해당한다. 도 17는 1/10로 희석한 콜라의 100 mM KOH 용액에서 전지 전위 및 전력 밀도를 전류밀도의 함수로서 보여준다. V_{oc} 는 0.4 V 였고 $5 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 W_{max} 는 $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 측정되었다. 본 발명에서 제안된 무효소 연료전지의 성능은 이전에 보고된 효소를 이용하는 탄산음료에 대한 생연료전지만큼 좋지 못하였다. 그럼에도 불구하고 제안된 시스템은 무효소 연료전지로서 가치있는 기회와 결부될 수 있다. 효소 또는 다른 생물학적 요소에 의존하는 생-연료전지와 비교하여 구동조건이 이례적으로 간단하다. 따라서, 복수의 전지를 미세가공기법으로 작은 휴대용 장치에 촘촘히 배열하여 훨씬 더 높은 전기 전력을 생산하도록 할 수 있다. 게다가, 이와 같은 형태의 무효소 연료 전지는 산화환원 매개체와 같은 독성물질을 사용하지 않는 친환경적 전지 전력 장치에 대한 가능성을 나타낸다.

[78]

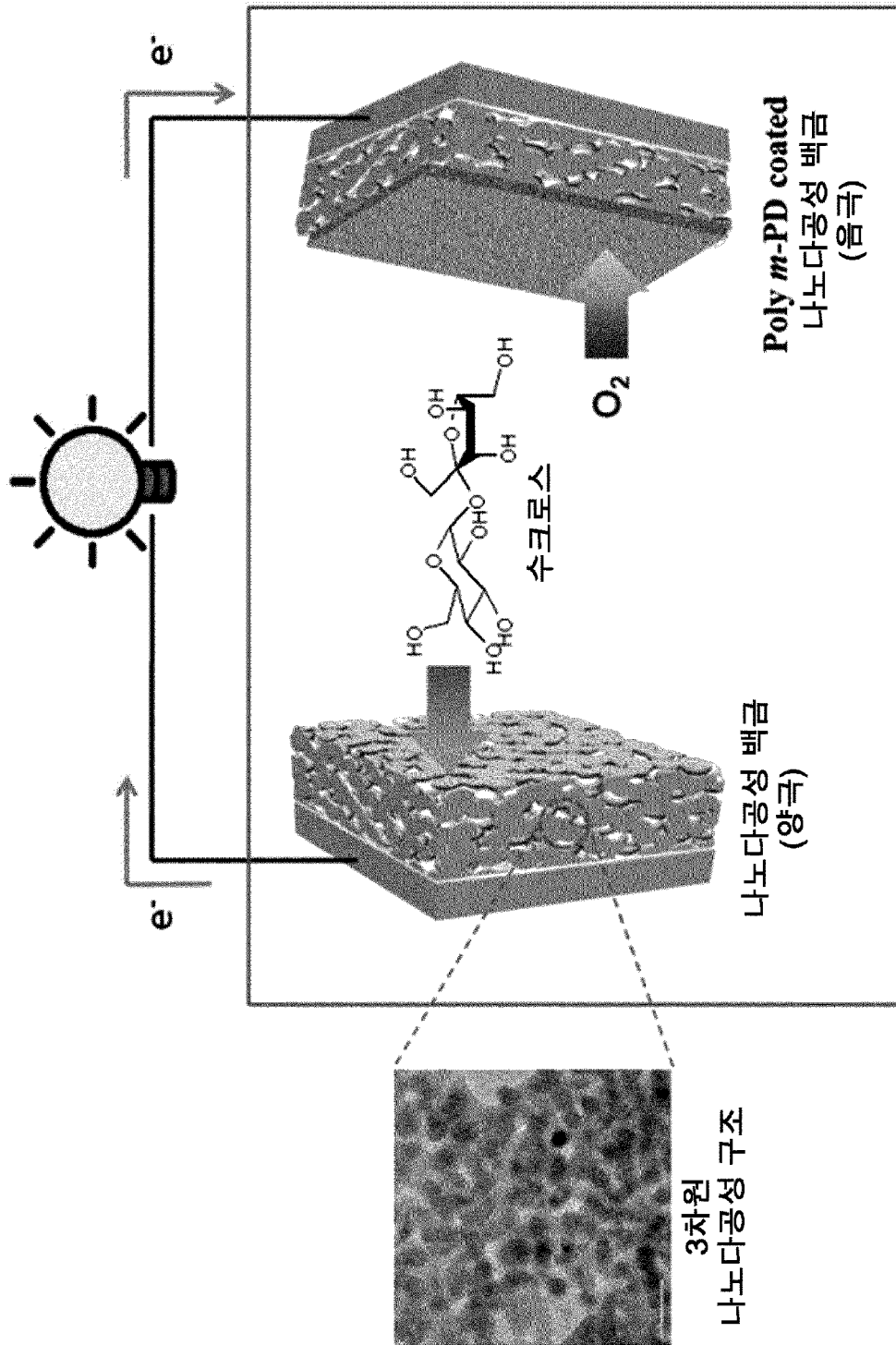
[79]

청구범위

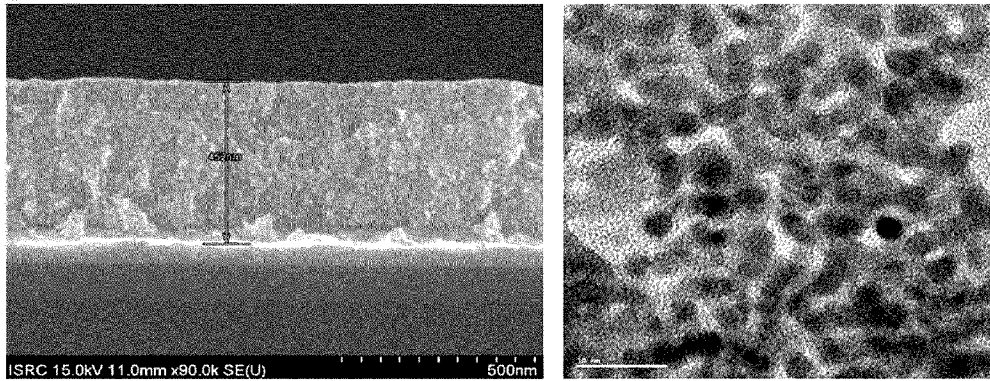
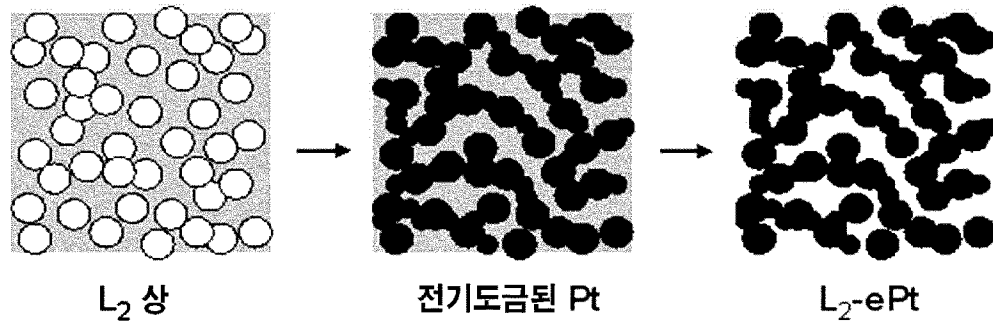
- [청구항 1] 기재 및 나노다공성 금속 촉매층을 구비하는 전극으로서,
상기 금속 촉매층은 기공이 3차원적으로 서로 연결된 개방형 나노
기공을 구비하며, 상기 연결된 기공을 통해 알콜기를 갖는
탄화수소물이 통과하면서 촉매표면과 접촉하여 반응을 일으킬 수
있는 기공 크기 및 기공 연결부 크기를 갖는 것이 특징인 연료전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 나노다공성 금속 촉매의 기공 및 기공 연결부는 단면이 1
나지 3 nm의 직경을 갖는 것인 연료전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 기재는 금 또는 백금이 도금된 실리콘 웨이퍼, 금 또는 백금이
도금된 유리 슬라이드, 금 또는 백금이 증착된
폴리이미드(polyimide) 필름 및 ITO 전극으로 구성된 군으로부터
선택되는 것인 연료전극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속 촉매는 백금(platinum), 팔라듐(palladium),
루테튬(ruthenium) 및 다공성 탄소로 구성된 군으로부터 선택되는
것인 연료전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 알콜기를 갖는 탄화수소물은 당류인 것을 특징으로 하는
연료전지.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 당류는 단당류, 이당류 또는 다당류인 것을 특징으로 하는
연료전지.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 당류는 천연 생산 또는 인공 광합성 시스템에서 생산되는
것을 특징으로 하는 연료전지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 연료전극은 알콜기를 갖는 탄화수소물이 전극의 나노다공성
금속 촉매층의 기공을 통과하면서 촉매표면과 접촉하면서
일어나는 산화반응에 의해 전자를 제공하는 것인 연료전극.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 연료전극; 및 기재 상에
촉매층이 도입되고 그 위로 연료분자인 알콜기를 갖는
탄화수소물은 차단하고 산소분자의 확산을 허용하는 고분자 막이
코팅된 산소전극;을 포함하는 무구획(compartmentless) 연료전지용
전극쌍.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,

- 상기 고분자 막은 폴리 m-페닐렌디아민(poly m-phenylenediamine) 및 폴리페놀(polyphenol)로 구성된 군으로부터 선택되는 재질의 것인 전극쌍.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 촉매층은 백금층, 팔라듐 및 루테튬으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 전극쌍.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,
상기 촉매층은 나노다공성 백금층인 전극쌍.
- [청구항 13] 제9항에 있어서,
상기 연료전극과 산소전극은 이격시켜 배치되거나 부도체를 사이에 두고 양전극의 기재면이 접하는 어셈블리 형태를 취하여 전기적으로 분리된 것이 특징인 전극쌍.
- [청구항 14] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 연료전극, 고분자 막(polymer membrane)이 적용된 산소전극, 및 알콜기를 갖는 탄화수소물을 담을 수 있는 용기를 구비하며, 알콜기를 갖는 탄화수소물을 연료로 사용하는 무효소 당류-공기 연료전지(abiotic saccharide-air fuel cell).
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 고분자 막은 연료분자인 알콜기를 갖는 탄화수소물은 차단하고 산소분자의 확산을 허용하는 것이 특징인 연료전지.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 고분자 막은 폴리 m-페닐렌디아민(poly m-phenylenediamine) 및 폴리페놀(polyphenol)로 구성된 군으로부터 선택되는 재질의 것인 연료전지.

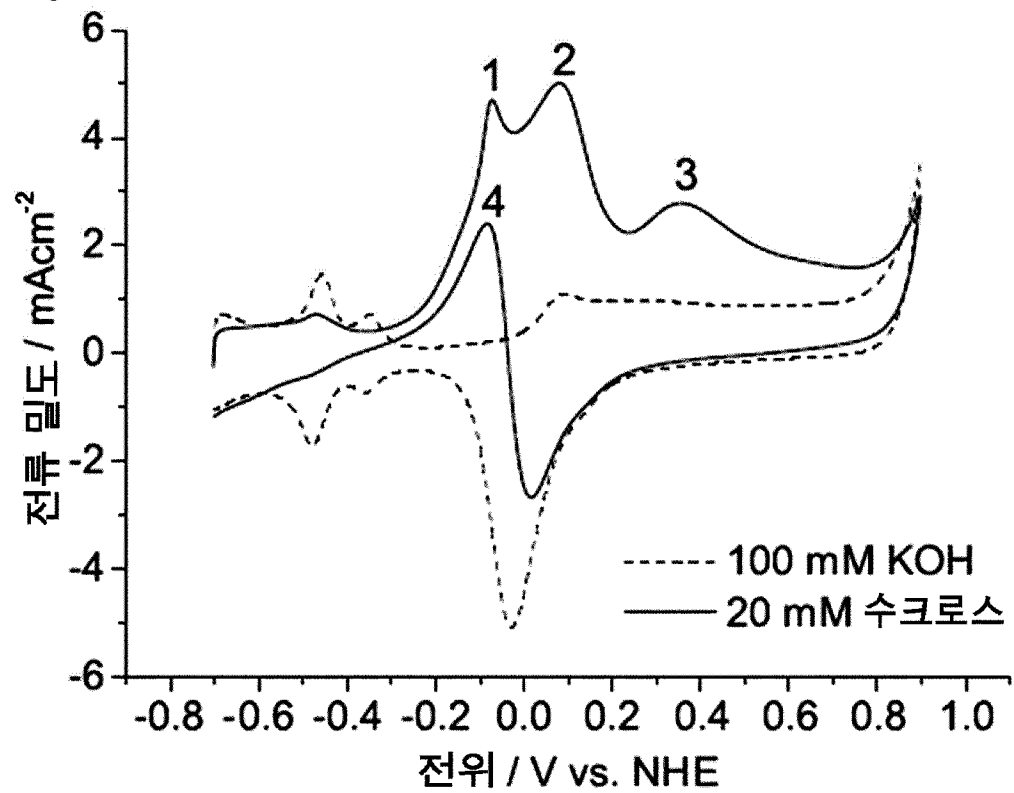
[Fig. 1]



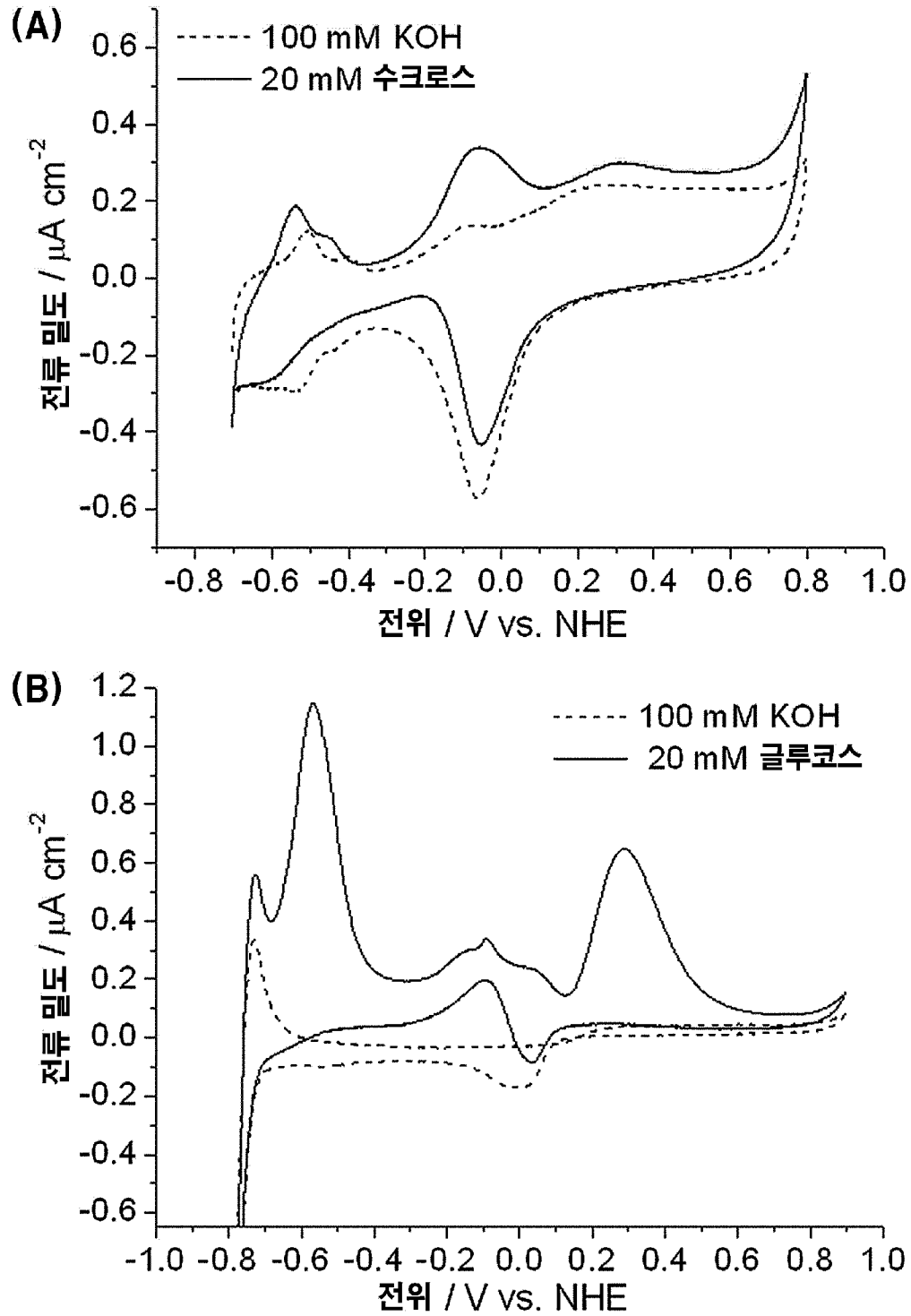
[Fig. 2]



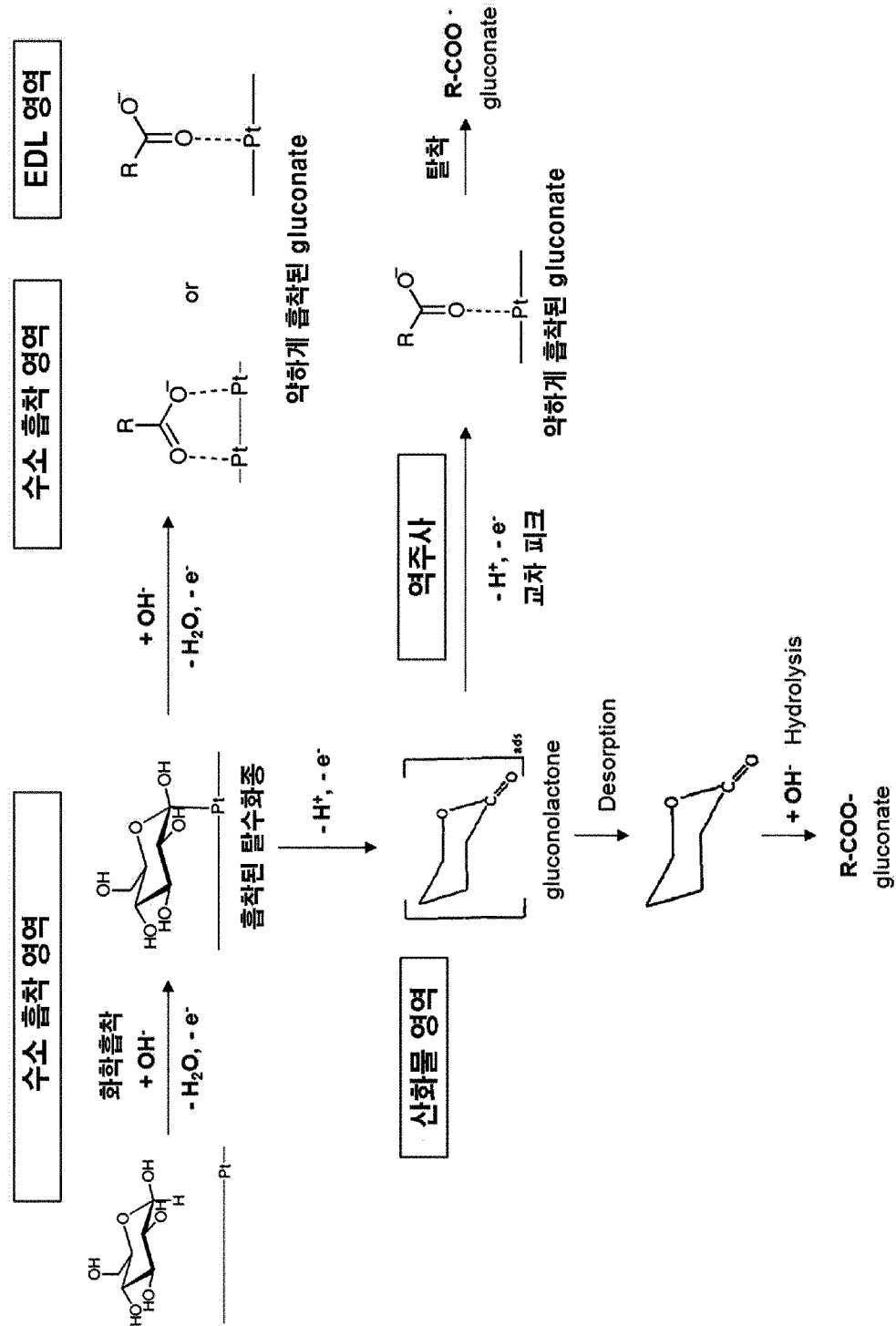
[Fig. 3]



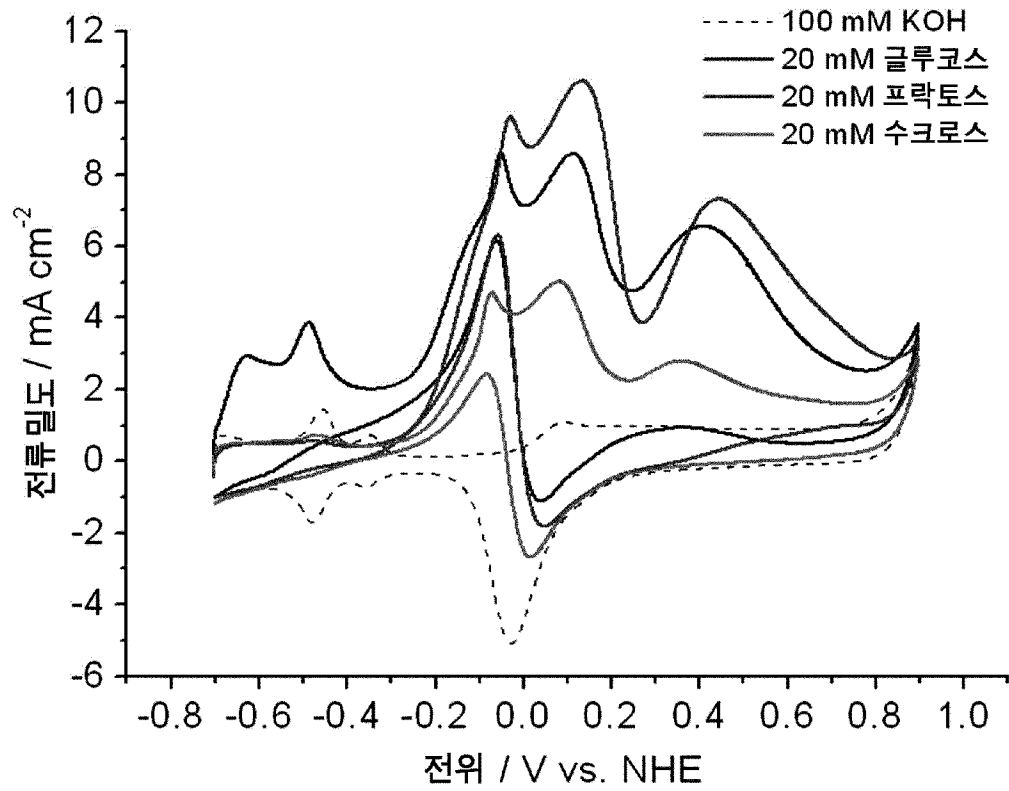
[Fig. 4]



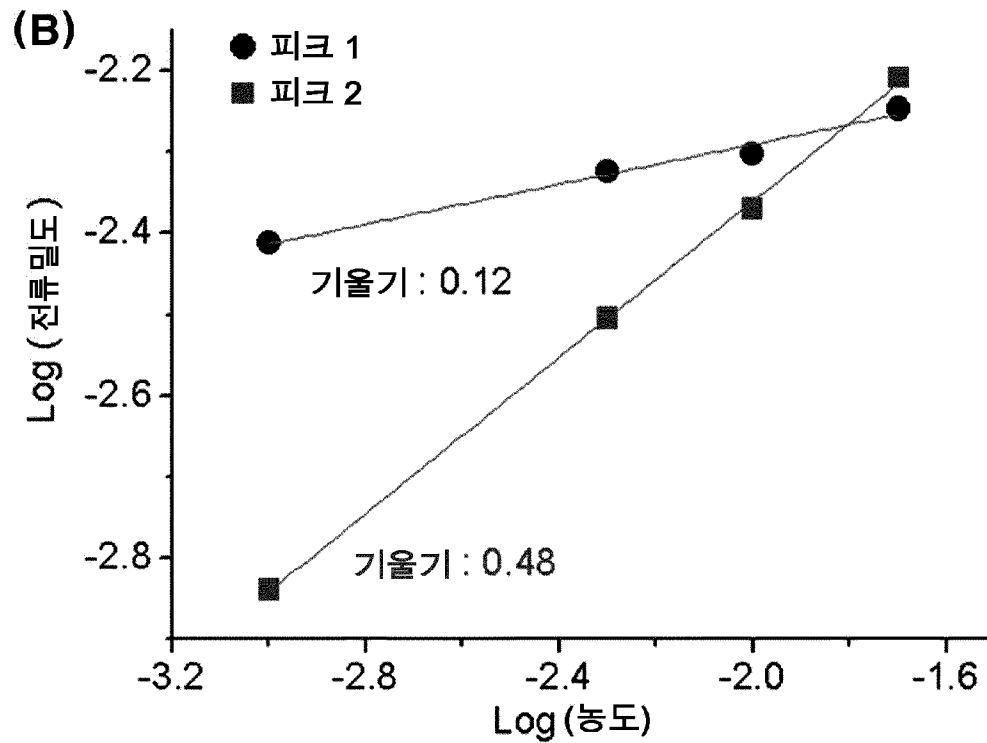
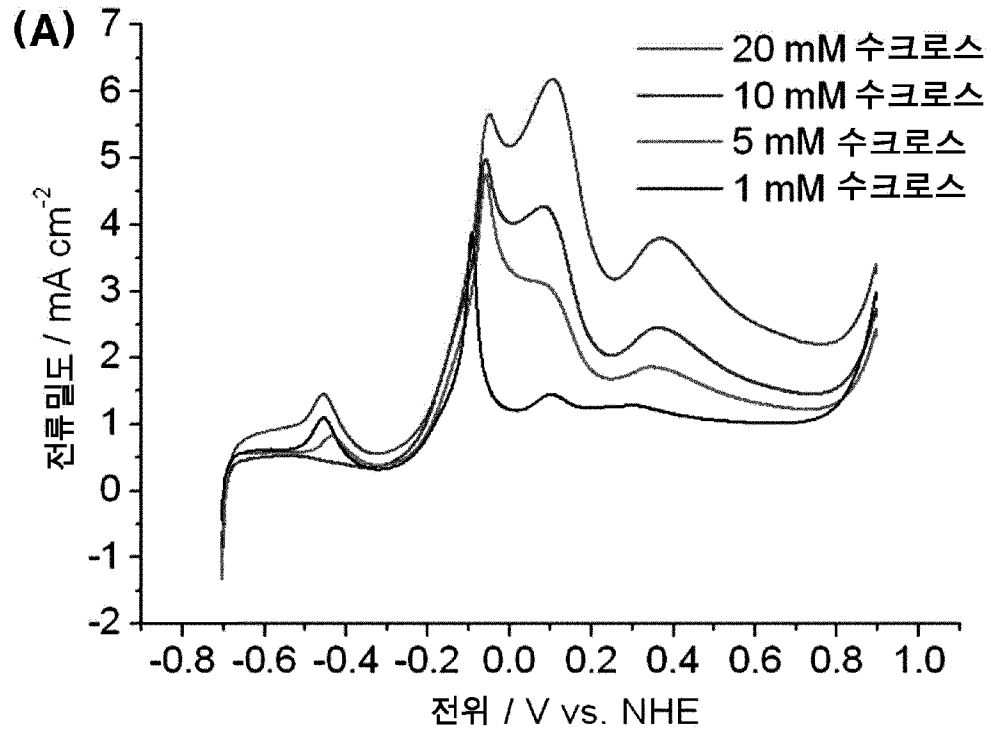
[Fig. 5]



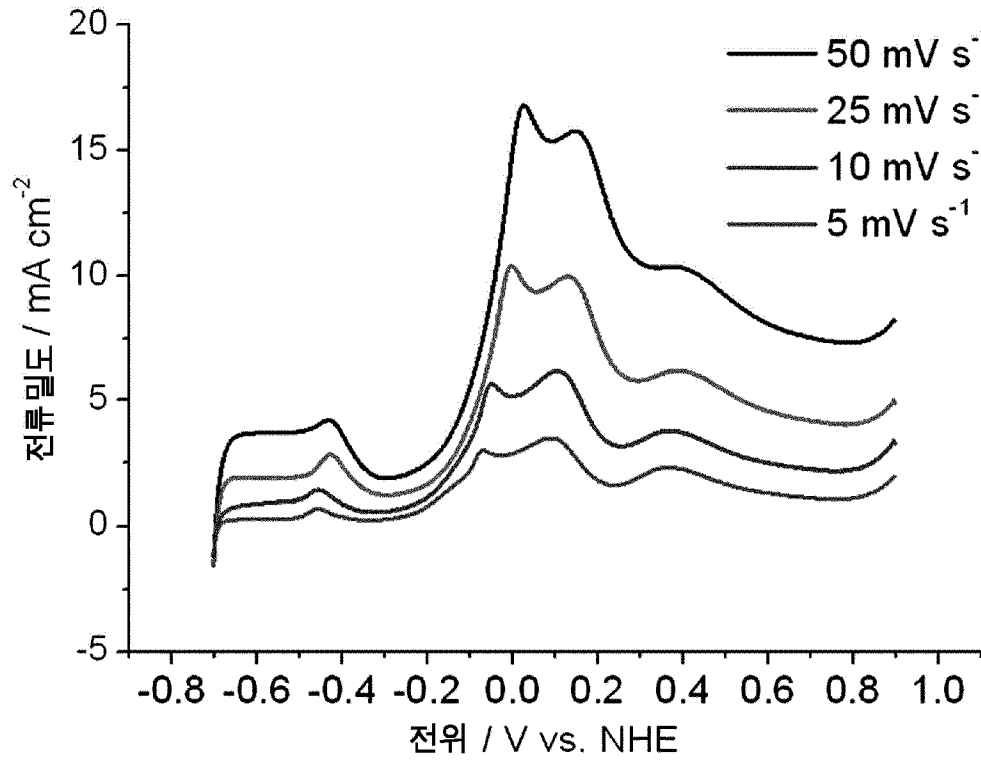
[Fig. 6]



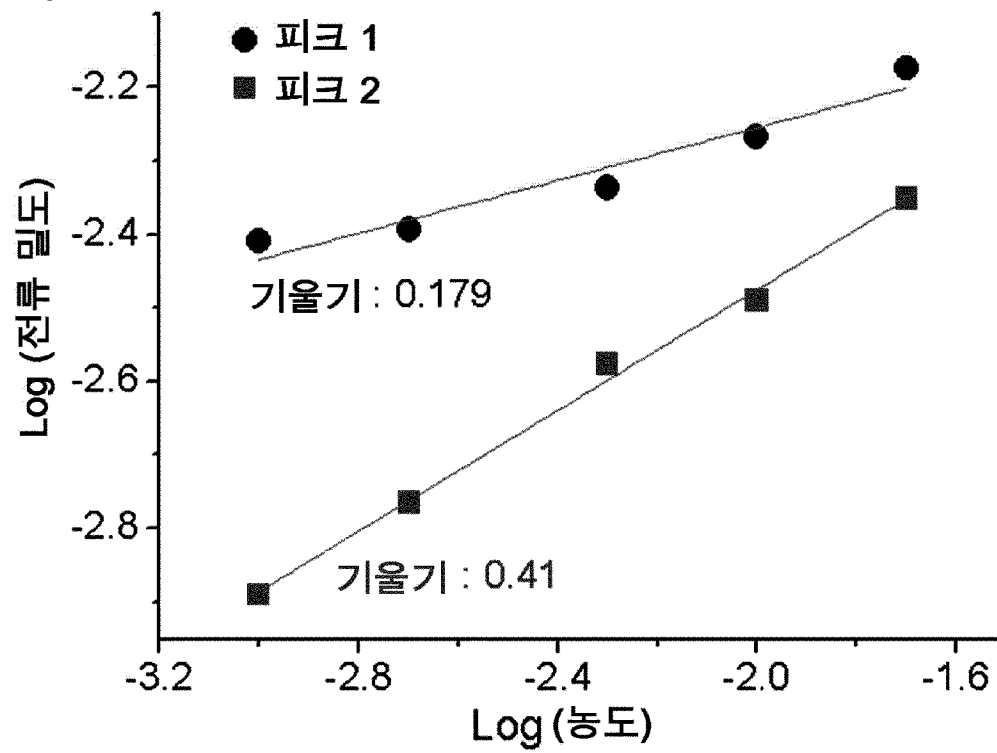
[Fig. 7]



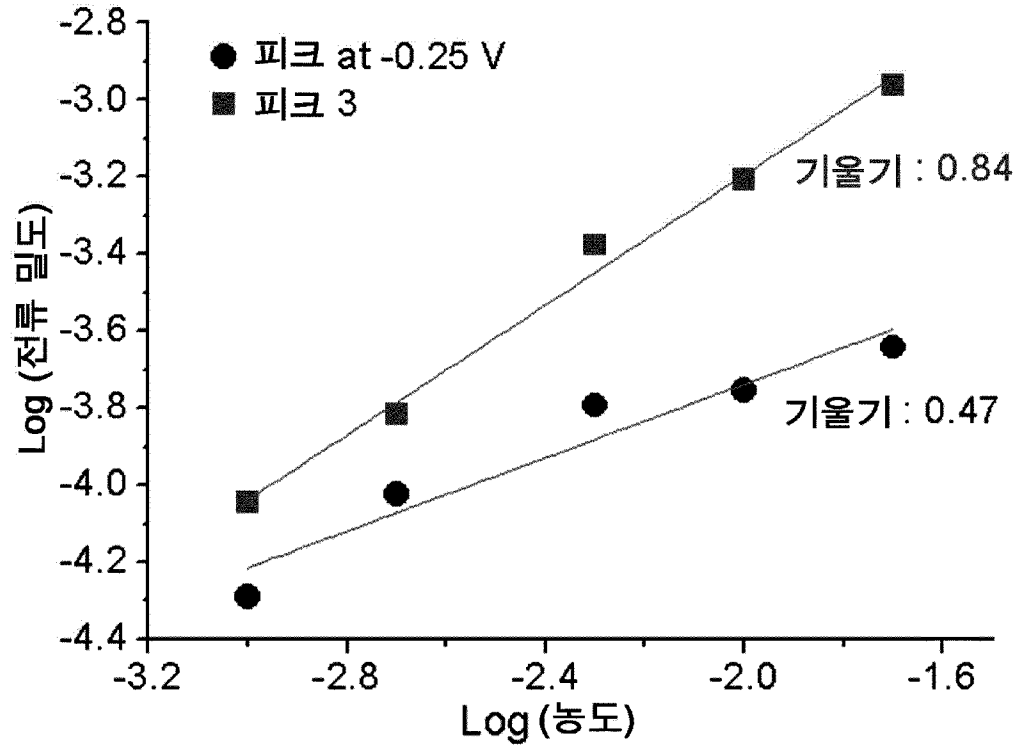
[Fig. 8]



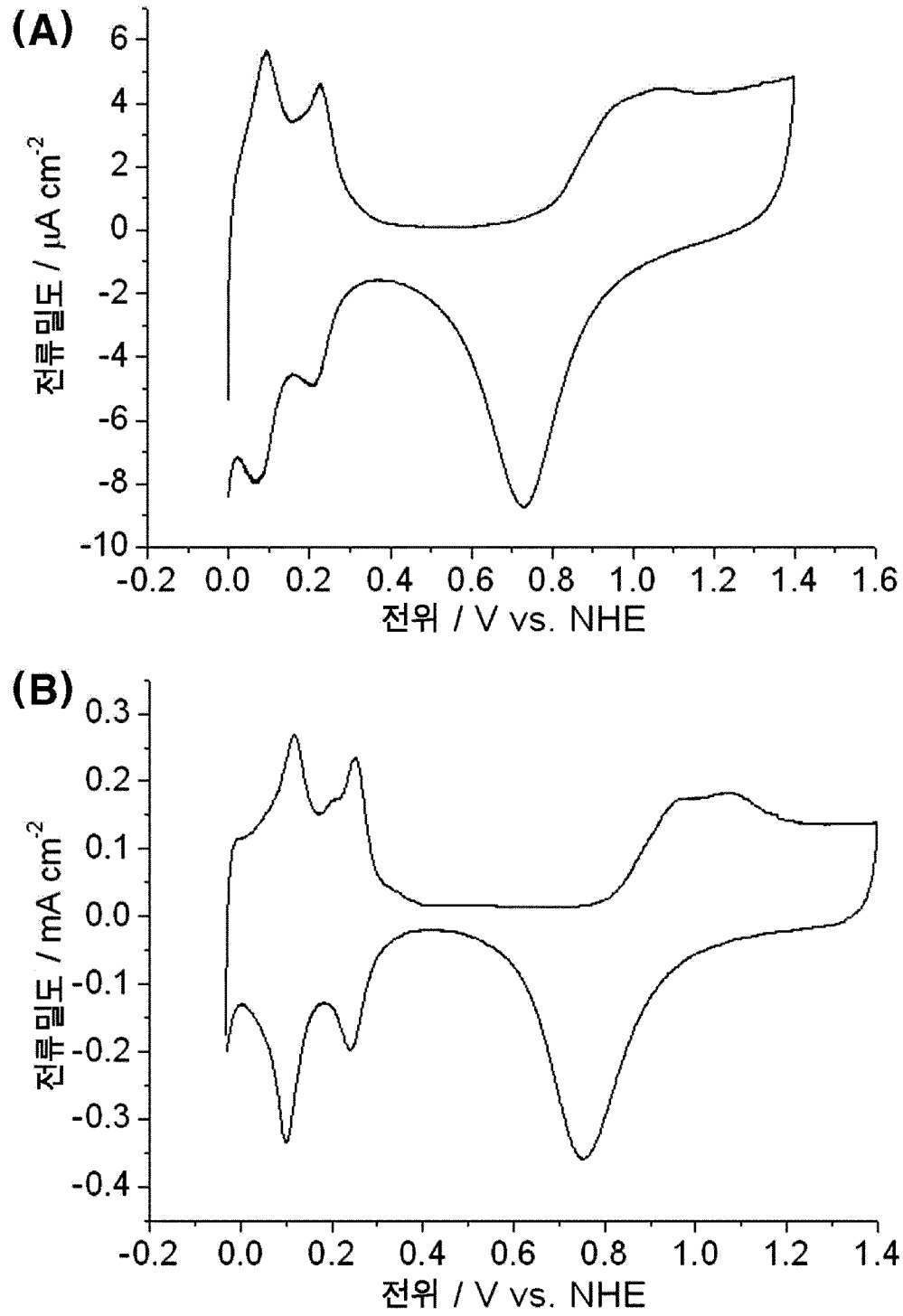
[Fig. 9]



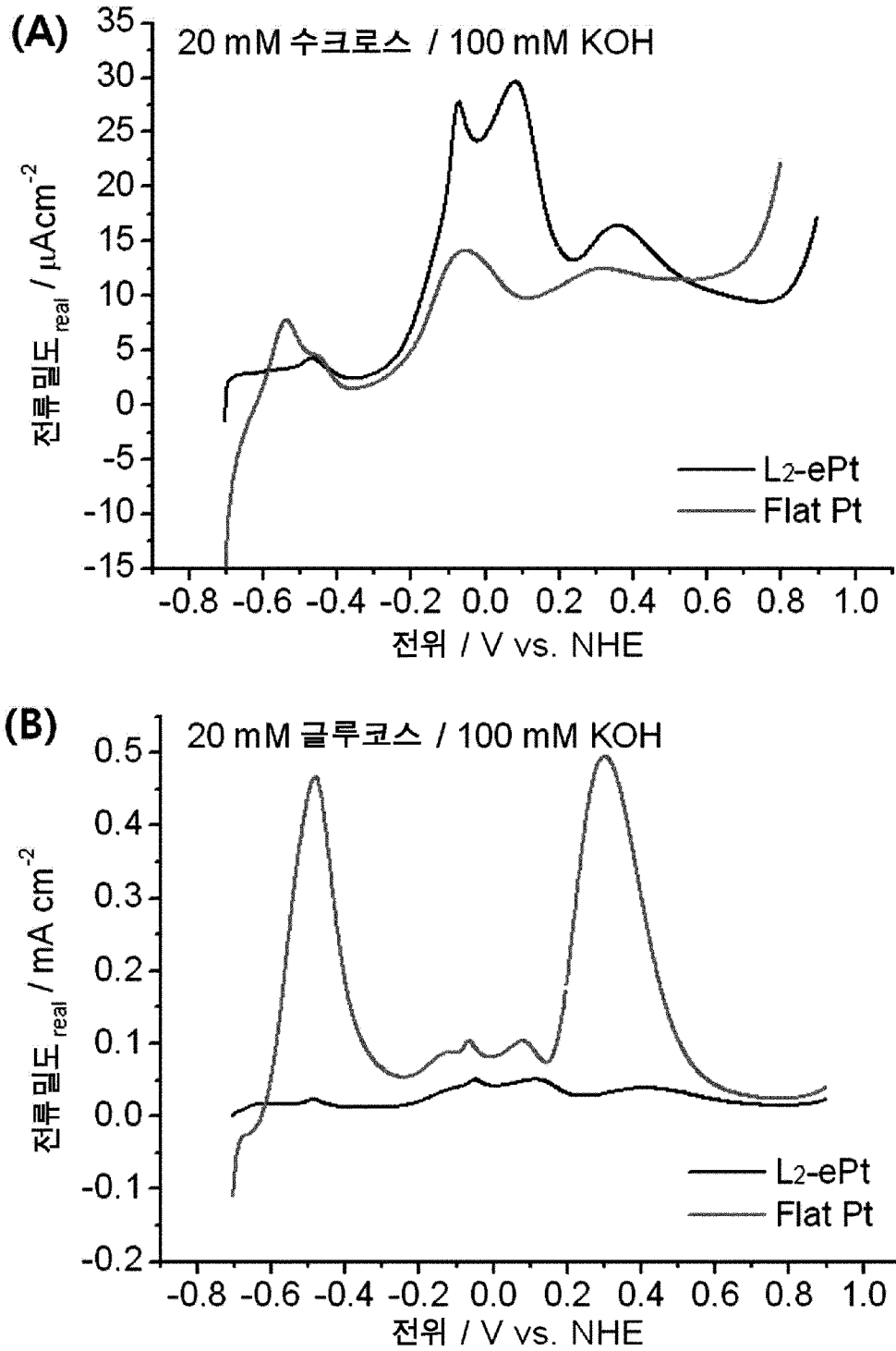
[Fig. 10]



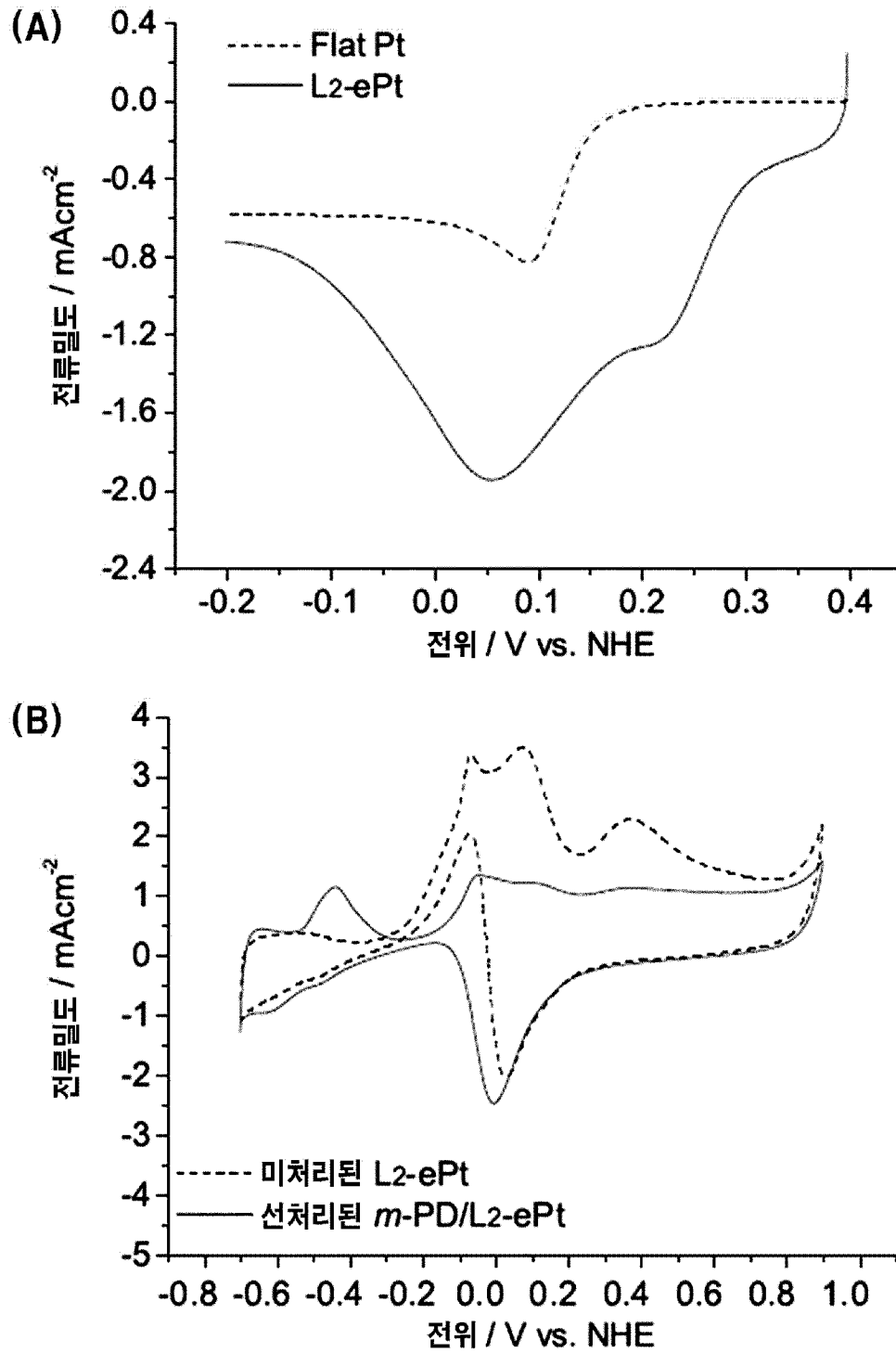
[Fig. 11]



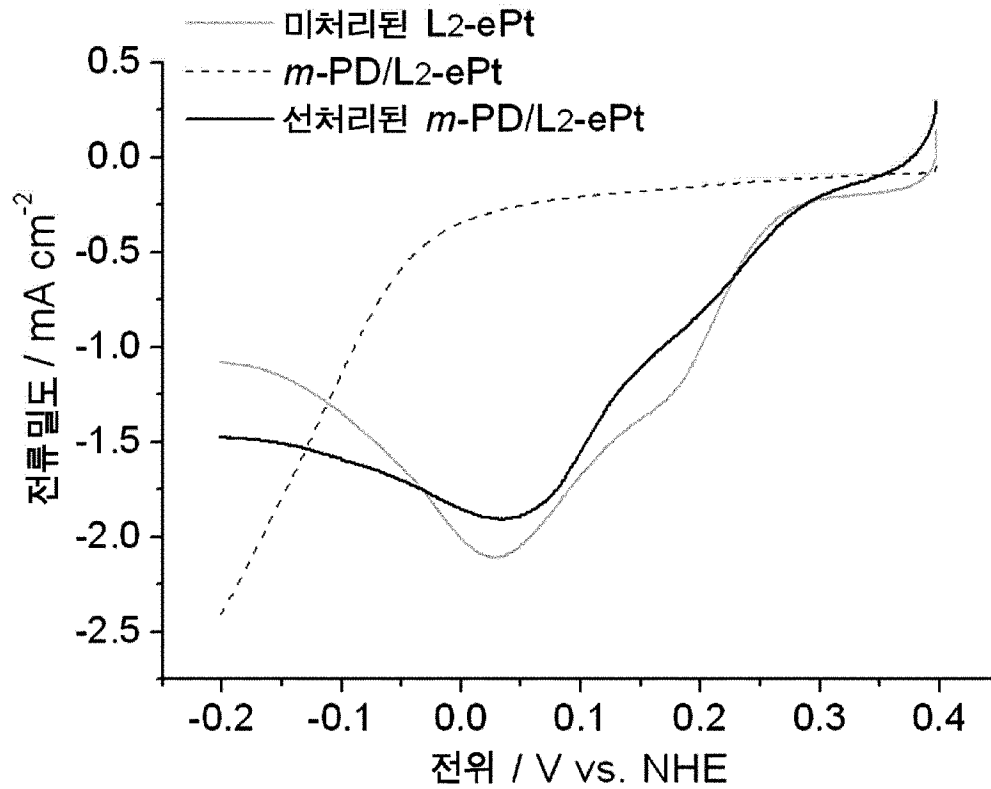
[Fig. 12]



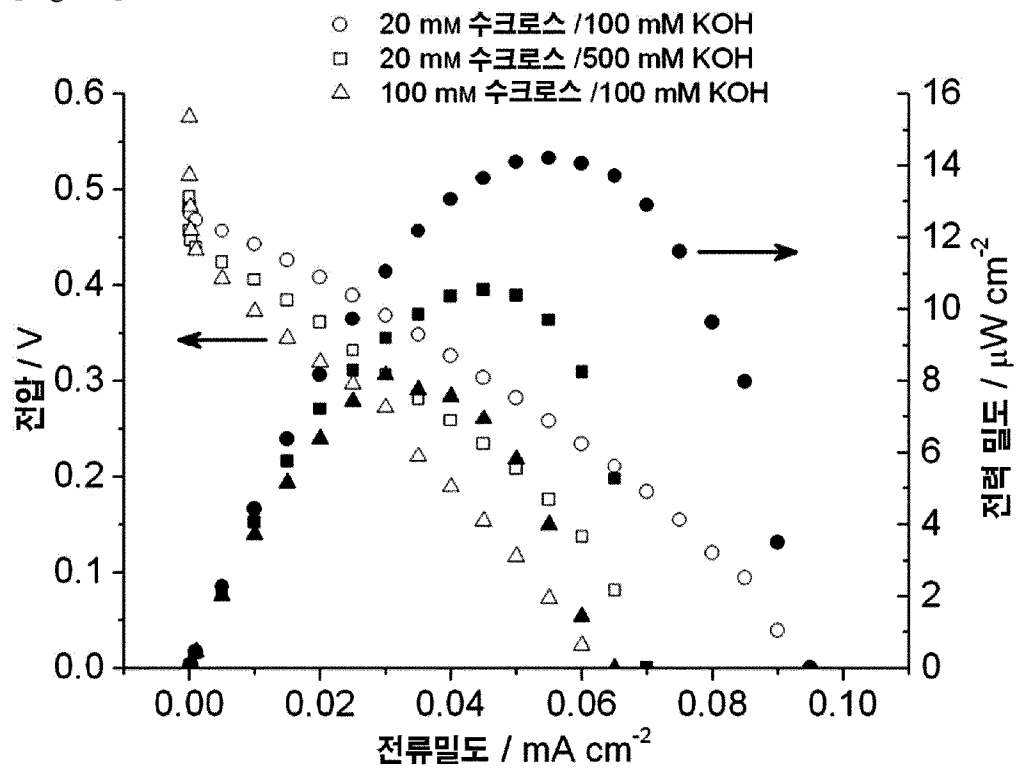
[Fig. 13]



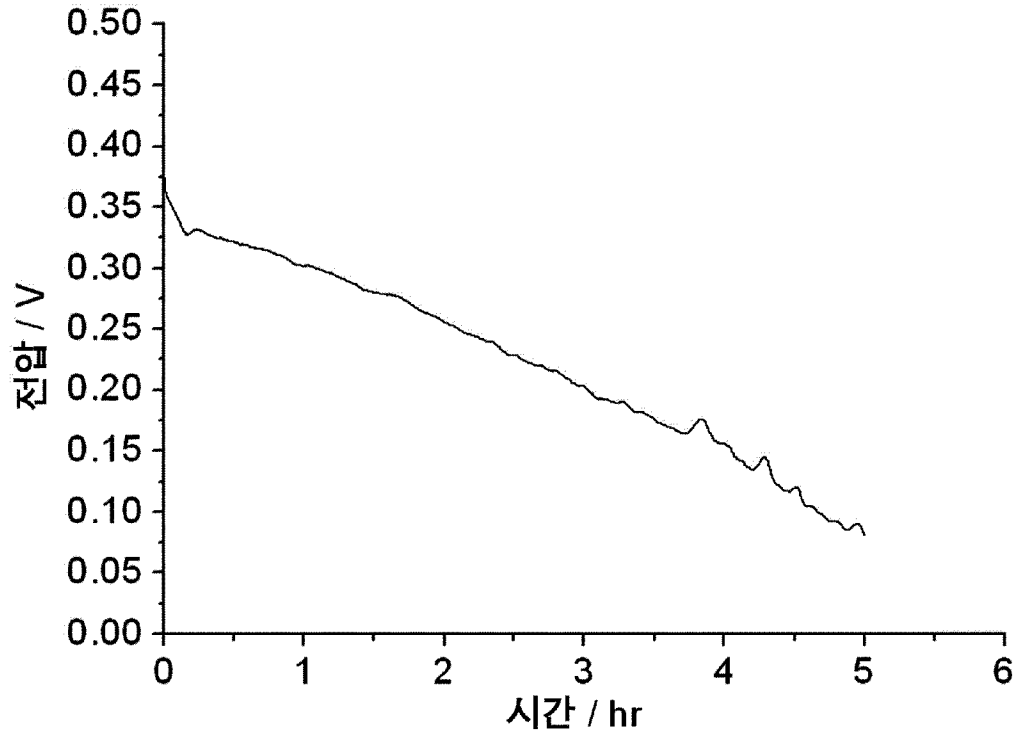
[Fig. 14]



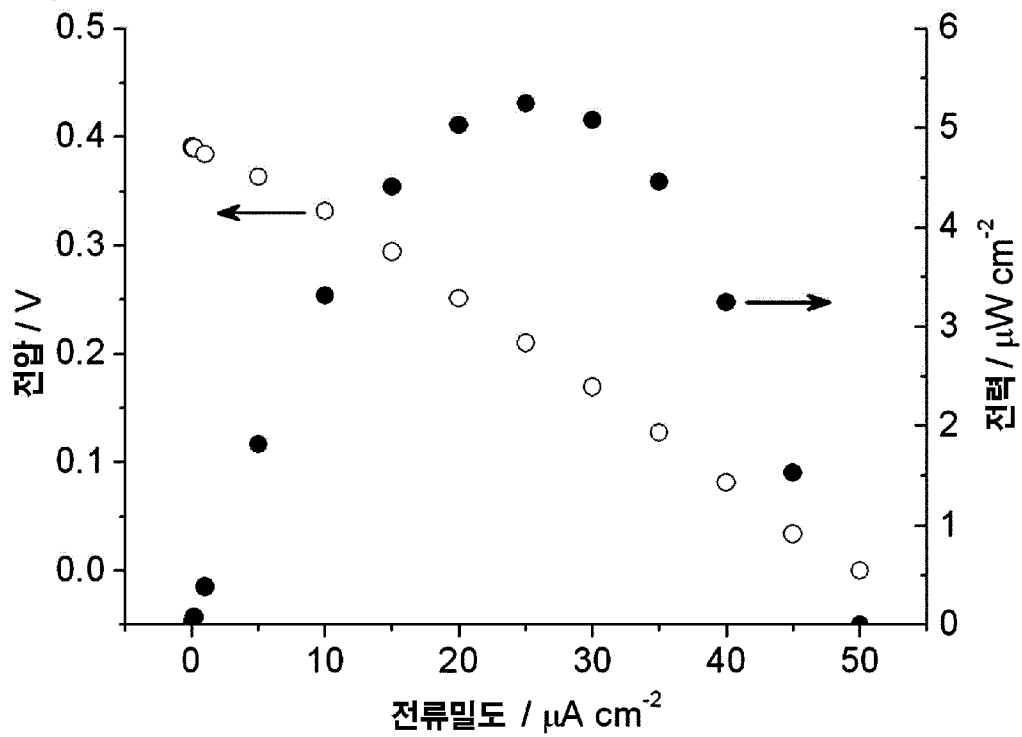
[Fig. 15]



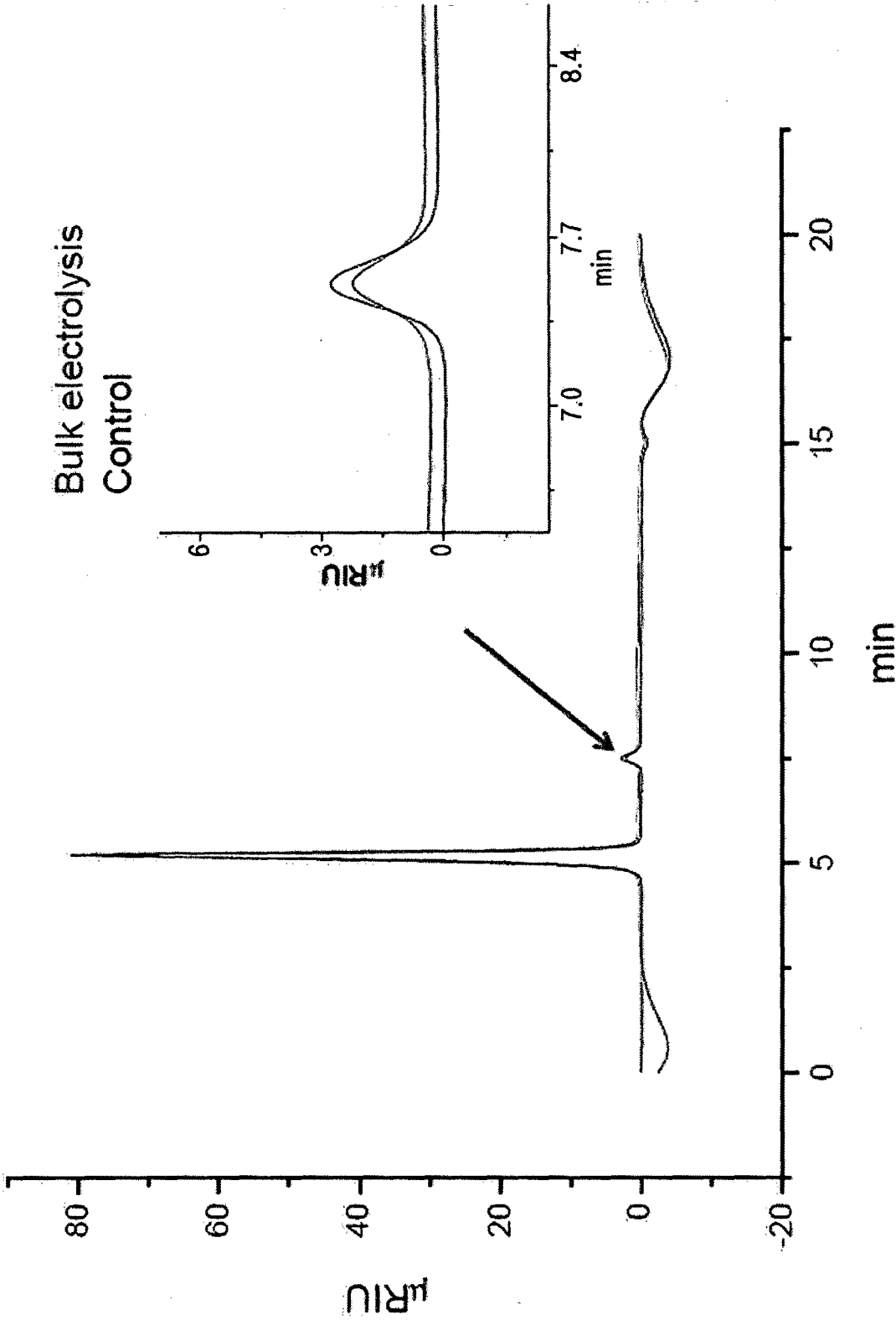
[Fig. 16]



[Fig. 17]



[Fig. 18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/000138**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/86(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, H01M 8/02(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 4/86; B05D 5/12; B32B 5/18; H01M 8/16; C25D 1/00; B44C 1/22; G01N 27/416

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: abiotic, catalyst, sucrose, sugar, nanoporous, electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HAN, Ji-Hyung et al.. "Abiotic Sucrose-Air Fuel cell based on Nanoporous Platinum", Gordon Research Conferences, 08 January 2012.	1-16
X	US 2009-0250353 A1 (CHEN, Aicheng et al.) 08 October 2009 See paragraphs [0009]-[0012], [0027]-[0029], [0035]-[0037], [0044], [0047] and [0055]; claims 1, 19, 25, 40, 44-46 and 52.	1-8
X	HAN, Ji Hyung et al., "Sucrose-Air fuel cell based on Nanoporous Platinum", Electrochemical Society Korea 2012 Spring Meeting and Conference, 12 April 2012.	1-8
A	US 2007-0059565 A1 (SIU, Billy et al.) 15 March 2007 See paragraph 18; claims 1-3.	1-16
A	US 2006-0008667 A1 (KIM, Hee-Chan et al.) 12 January 2006 See paragraphs 17-22; claims 1-7.	1-16



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

03 MAY 2013 (03.05.2013)

Date of mailing of the international search report

03 MAY 2013 (03.05.2013)

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/KR2013/000138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2009-0250353 A1	08.10.2009	WO 2007-137412 A1	06.12.2007
US 2007-0059565 A1	15.03.2007	CA 2621658 A1	22.03.2007
		CA 2621658 C	23.10.2012
		GB 2443594 A	07.05.2008
		KR 10-1060101 B1	29.08.2011
		KR 10-2011-0086160 A	27.07.2011
		US 7976968 B2	12.07.2011
		WO 2007-030943 A1	22.03.2007
US 2006-0008667 A1	12.01.2006	AU 2003-223139 A1	19.04.2004
		EP 1546697 A1	29.06.2005
		JP 04198683 B2	17.12.2008
		JP 2006-500582 A	05.01.2006
		KR 10-0481663 B1	08.04.2005
		KR 10-2004-0026323 A	31.03.2004
		US 7892415 B2	22.02.2011
		WO 2004-029611 A1	08.04.2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/86(2006.01)i, H01M 4/90(2006.01)i, H01M 8/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/86; B05D 5/12; B32B 5/18; H01M 8/16; C25D 1/00; B44C 1/22; G01N 27/416

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: 무효소, 촉매, 수크로스, 당류, 나노다공성, 전극

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	HAN, JI-HYUNG 외 3인. "Abiotic Sucrose-Air Fuel cell based on Nanoporous Platinum", Gordon Reserch Conferences, 8 January 2012.	1-16
X	US 2009-0250353 A1 (CHEN, AICHENG 외 2인) 2009.10.08 단락 [0009]-[0012], [0027]-[0029], [0035]-[0037], [0044], [0047], [0055]; 청구항 1, 19, 25, 40, 44-46, 52 참조.	1-8
X	한지형 외 1인, "Sucrose-Air fuel cell based on Nanoporous Platinum", 한국전기화학회 2012년도 춘계총회 및 학술발표회, 12 April 2012.	1-8
A	US 2007-0059565 A1 (BILLY SIU 외 1인) 2007.03.15 단락 18; 청구항 1-3 참조.	1-16
A	US 2006-0008667 A1 (HEE-CHAN, KIM 외 2인) 2006.01.12 단락 17-22; 청구항 1-7 참조.	1-16

☐ 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 05월 03일 (03.05.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 05월 03일 (03.05.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 82-42-481-8163



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

US 2009-0250353 A1

2009. 10. 08

WO 2007-137412 A1

2007. 12. 06

US 2007-0059565 A1

2007. 03. 15

CA 2621658 A1

2007. 03. 22

CA 2621658 C

2012. 10. 23

GB 2443594 A

2008. 05. 07

KR 10-1060101 B1

2011. 08. 29

KR 10-2011-0086160 A

2011. 07. 27

US 7976968 B2

2011. 07. 12

WO 2007-030943 A1

2007. 03. 22

US 2006-0008667 A1

2006. 01. 12

AU 2003-223139 A1

2004. 04. 19

EP 1546697 A1

2005. 06. 29

JP 04198683 B2

2008. 12. 17

JP 2006-500582 A

2006. 01. 05

KR 10-0481663 B1

2005. 04. 08

KR 10-2004-0026323 A

2004. 03. 31

US 7892415 B2

2011. 02. 22

WO 2004-029611 A1

2004. 04. 08