

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2010/143865 A2

PCT

(43) 국제공개일
2010년 12월 16일 (16.12.2010)

- (51) 국제특허분류:
H01M 8/16 (2006.01) C02F 1/46 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/003663
- (22) 국제출원일: 2010년 6월 8일 (08.06.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0052519 2009년 6월 12일 (12.06.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 광
주과 학기 술 원 (GWANGJU INSTITUTE OF SCI-
ENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 광주광역시
북구 오룡동 1, 500-712 Gwangju (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 장인섭 (CHANG, In-
Seop) [KR/KR]; 광주광역시 북구 첨단과기로 261(오
룡동) 광주과학기술원 환경공학과, 500-712 Gwangju
(KR). 안준영 (AN, Junyeong) [KR/KR]; 광주광역시
북구 첨단과기로 261(오룡동) 광주과학기술원 환경
공학과, 500-712 Gwangju (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT &
TRADEMARK LAW FIRM); 서울 서초구 양재동
82-2 우도빌딩 3층, 137-890 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

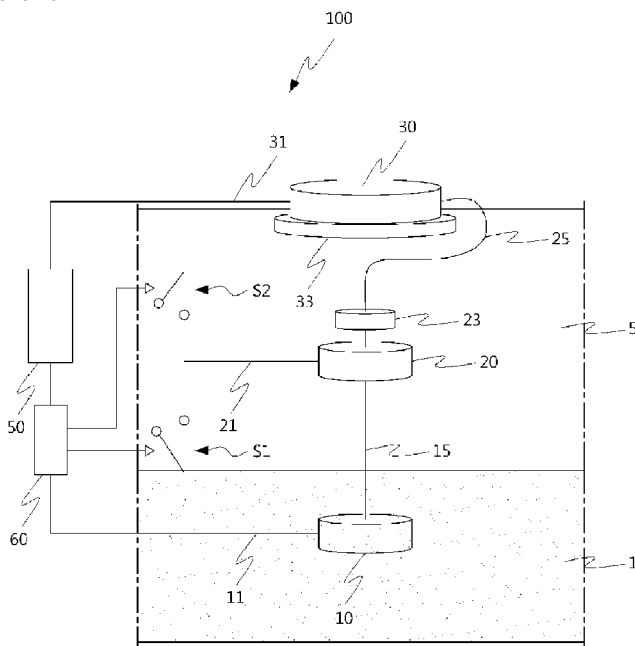
규칙 4.17 에 의한 선언서:

[다음 쪽 계속]

(54) Title: THREE ELECTRODE TYPE OF MICROBIAL FUEL CELL AND A METHOD FOR OPERATING THE SAME

(54) 발명의 명칭 : 3 전극형 미생물 연료전지 및 그의 동작방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: Provided are a three electrode type of micro-
bial fuel cell and a method for operating the same. The
fuel cell comprises: a lower electrode constituting an an-
ode which can be placed inside the sediment at the bot-
tom of contaminated waters; a middle electrode which is
placed in water and acts as an anode or a cathode; and an
upper electrode constituting a cathode which can be
placed adjacent to the water surface. The three electrode
type of microbial fuel cell can produce electricity on a
sustained basis both when organic contaminants are
present in the water and when dry, because the middle
electrode is used as an anode or a cathode depending on
the concentration of organic contaminants in the water of
the contaminated waters.

(57) 요약서: 3 전극형 미생물 연료전지 및 그의 동작
방법을 제공한다. 상기 연료전지는 오염수역 바닥의
침전물 내에 배치될 수 있는 애노드인 하부전극, 수
중에 배치되고 애노드 또는 캐소드로 작동하는 중간
전극, 및 수표면에 인접하여 배치될 수 있는 캐소드
인 상부전극을 포함한다. 이러한 3 전극형 미생물 연
료전지는 상기 중간전극을 오염 수역의 수중 유기오
염물 농도에 따라 애노드 또는 캐소드로 사용함으로
써, 수중에 유기오염물이 존재하는 경우와 고갈된 경
우 모두에 있어 지속적으로 전기를 생산할 수 있다.



-
- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의
예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))
- 공개:**
- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 3 전극형 미생물 연료전지 및 그의 동작방법

기술분야

- [1] 본 발명은 연료전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 미생물 연료전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 미생물 연료전지(microbial fuel cell; MFC)는 미생물을 촉매로 사용하여 전자공여체인 기질이 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 전환하는 장치이다.
- [3] 한편, 하수 또는 폐수 등의 오염수를 처리하는 비용 중 가장 많은 부분을 차지하는 것은 산소 폭기와 잉여 슬러지 처리이다. 산소 폭기 장치는 처리 대상의 크기에 따라 전기 에너지 소비량이 증가하며, 또한 상기 산소 폭기를 통해 오염수를 처리하면 호기성 미생물인 잉여 슬러지가 다량 발생하므로 잉여 슬러지를 처리하는 비용이 증대된다. 이를 해결하기 위해, 미생물 연료전지를 사용하여 오염수를 처리하고자 하는 연구가 진행되고 있다.
- [4] 그러나, 아직까지 미생물 연료전지는 실험실 내에서 실험을 위한 장치 정도로 연구되고 있으며, 이를 직접 오염 수역에 적용하기에는 개선해야 할 점이 많다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 오염 수역에서 유기 오염물을 효과적으로 제거함과 동시에 수환경 변화에 영향을 덜 받으면서 지속적으로 전기를 생산할 수 있는 미생물 연료전지 및 그의 동작방법을 제공함에 있다.
- [6] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 3 전극형 미생물 연료전지를 제공한다. 상기 연료전지는 오염수역 바닥의 침전물 내에 배치될 수 있는 애노드인 하부전극, 수중에 배치되고 애노드 또는 캐소드로 작동하는 중간전극, 및 수표면에 인접하여 배치될 수 있는 캐소드인 상부전극을 포함한다.
- [8] 상기 연료전지는 양측 단자들이 상기 하부전극 및 상기 상부전극과 각각 전기적으로 연결된 전기소자를 더 포함할 수 있다. 상기 중간전극은 상기 전기소자의 양측 단자들 중 어느 한쪽에 연결될 수 있다.
- [9] 상기 전기소자는 축전지일 수 있다.
- [10] 상기 하부전극과 상기 중간전극을 제1 연결수단이 물리적으로 연결할 수 있다. 또한, 상기 중간전극과 상기 상부전극을 제2 연결수단이 물리적으로 연결할 수

있다.

- [11] 상기 상부전극에 상부 부유수단이 연결될 수 있다. 이에 더하여, 상기 중간전극에 중간 부유수단이 연결될 수 있다.
- [12] 상기 상부전극은 금속 나노입자로 코팅된 것일 수 있으며, 상기 금속 나노입자는 특히 항미생물성 금속 나노입자일 수 있다.
- [13] 상기 항미생물성 금속 나노입자는 은, 백금, 코발트, 니켈, 구리, 아연 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 나노입자일 수 있으며, 바람직하게는 은 나노입자일 수 있다.
- [14] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 3 전극형 미생물 연료전지의 동작방법을 제공한다. 먼저, 하부전극, 중간전극 및 상부전극을 포함하는 3 전극형 미생물 연료전지를 오염수역에 배치하되, 애노드인 하부전극을 오염수역 바닥의 침전물 내에 배치하고, 중간전극을 수중에 배치하고, 캐소드인 상부전극을 수표면에 인접하여 배치한다. 상기 중간전극을 애노드 또는 캐소드로 사용하여 수중 및 침전물 내의 유기오염물을 제거하면서 전기를 생산한다.
- [15] 상기 전기를 생산하는 단계는, 상기 중간전극을 애노드로 사용하여 수중 및 침전물 내의 유기오염물을 제거하면서 전기를 생산하는 단계와, 상기 중간전극을 캐소드로 사용하면서 침전물 내의 유기오염물을 제거하면서 전기를 생산하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따르면, 3 전극형 미생물 연료전지는 오염수역 바닥의 침전물 내에 배치될 수 있는 애노드인 하부전극, 수중에 배치된 중간전극, 및 수표면에 인접하여 배치될 수 있는 캐소드인 상부전극을 포함하되, 상기 중간전극을 오염수역의 수중 유기오염물 농도에 따라 애노드 또는 캐소드로 사용함으로써, 수중에 유기오염물이 존재하는 경우와 고갈된 경우 모두에 있어 지속적으로 전기를 생산할 수 있다. 또한, 상부전극을 금속 나노입자로 코팅함으로써 상부전극의 산소 환원반응을 촉진시킬 수 있으며, 특히 항미생물성 금속 나노입자로 코팅하는 경우에는 이에 더하여 상부전극 부근의 미생물 생장을 억제하여 산소 농도를 증가시킬 수 있으므로 전지의 성능 향상에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 3 전극형 미생물 연료전지를 나타낸 개략도이다.
- [18] 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 미생물 연료전지의 동작방법을 설명하기 위한 개략도들이다.
- [19] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 미생물 연료전지를 나타낸 개략도이다.
- [20] 도 5는 제조예와 비교예들 1 내지 3의 실험장치를 설명하기 위한 개략도이다.

- [21] 도 6은 실험에 1에서 측정된 전압을 나타낸 그래프이다.
- [22] 도 7은 실험에 2에서 측정된 전압을 나타낸 그래프이다.
- [23] 도 8은 실험에 3에서 측정된 전압을 나타낸 그래프이다.
- [24] 도 9는 실험에 3에서 측정된 용존산소 농도를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [26]
- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 3 전극형 미생물 연료전지를 나타낸 개략도이다.
- [28] 도 1을 참조하면, 부유형 미생물 연료전지(100)는 하부전극(10), 중간전극(20) 및 상부전극(30)을 구비한다.
- [29] 상기 하부전극(10)은 오염수역(5) 바닥의 침전물(1) 내에 배치될 수 있고, 상기 중간전극(20)은 오염수역(5)의 수중에 배치될 수 있으며, 상기 상부전극(30)의 오염수역(5)의 수표면에 인접하여 배치될 수 있다. 경우에 따라서는 상기 상부전극(30)의 표면적이 상기 하부전극(10) 또는 상기 중간전극(20)에 비해 클 수 있다.
- [30] 상기 하부전극(10) 및 상기 상부전극(30)은 각각 애노드 및 캐소드로서의 역할을 수행할 수 있고, 상기 중간전극(20)은 환경의 변화에 따라 애노드 또는 캐소드로서의 역할을 수행할 수 있다. 상기 하부전극(10), 상기 중간전극(20), 및 상기 상부전극(30)은 서로에 관계없이 탄소 전극이거나, 금속 처리된 탄소 전극일 수 있다. 상기 탄소 전극은 흑연 펄트(graphite felt), 흑연 막대, 흑연판, 또는 다공성의 탄소판일 수 있다. 본 실시예에서, 상기 전극들(10, 20, 30)은 판상의 형태를 가질 수 있다.
- [31] 상기 전극들(10, 20, 30) 사이에 이들을 물리적으로 연결하는 연결수단들(15, 25)이 배치될 수 있다. 구체적으로, 상기 하부전극(10)과 상기 중간전극(20) 사이에 제1 연결수단(15)이 배치될 수 있고, 상기 중간전극(20)과 상기 상부전극(30) 사이에 제2 연결수단(25)이 배치될 수 있다. 이들 연결수단들(15, 25)은 절연체들로서, 상기 전극들(10, 20, 30) 사이의 최대 이격 거리를 한정하는 역할을 할 수 있으며, 유연한 재질로 이루어질 수 있다. 따라서, 상기 전극들(10, 20, 30)은 설정된 거리 내에서 자유롭게 움직일 수 있다.
- [32] 상기 상부전극(30)의 하부 또는 측부에 상부 부유수단(floating means, 33)이 배치된다. 그 결과, 상기 상부전극(30)은 상기 오염수역(5)의 수표면에 인접하여 배치되거나 상기 오염수역(5)의 수표면 상으로 적어도 일면이 노출될 수 있으며, 이 상태로 부유될 수 있다. 상기 중간전극(20) 상부에 중간 부유수단(23)이 연결될 수 있다. 이 경우, 상기 중간전극(20)은 상기 오염수역(5)의 수중에서

- 부유될 수 있다. 상기 부유수단들(23, 33)은 발포 스티렌 수지(styrofoam)일 수 있다.
- [33] 상기 하부전극(10)과 상기 상부전극(30)은 전기소자(50)의 양단에 각각 전기적으로 연결될 수 있다. 나아가, 상기 중간전극(20)은 상기 전기소자(50)의 양단들 중 어느 한쪽에 연결될 수 있다.
- [34] 구체적으로, 상기 전극들(10, 20, 30)에 전선들(11, 21, 31)의 일단들이 각각 전기적으로 연결된다. 구체적으로, 상기 하부전극(10), 상기 중간전극(20), 및 상기 상부전극(30)에 하부전선(11)의 일단, 중간전선(21)의 일단, 및 상부전선(31)의 일단이 각각 전기적으로 연결된다. 상기 전선들(11, 21, 31)은 구리 전선, 일 예로서 주석도금 구리전선들일 수 있으며, 이 경우 상기 구리 전선들과 상기 전극들(10, 20, 30)은 백금 전선들로 각각 연결될 수 있다.
- [35] 상기 하부전선(11)의 타단과 상기 상부전선(31)의 타단은 상기 전기소자(50)의 양측단자들에 각각 연결될 수 있다. 상기 하부전선(11)과 상기 중간전선(21)의 타단 사이에 제1 스위치(S1)가 전기적으로 연결될 수 있고, 상기 중간전선(21)의 타단과 상기 상부전선(31) 사이에 제2 스위치(S2)가 전기적으로 연결될 수 있다.
- [36] 상기 전기소자(50)는 축전기, 저항체 또는 제어장치일 수 있다. 일 예로서, 상기 전기소자(50)가 축전기인 경우에 제어장치(60)가 상기 축전기에 직렬로 연결될 수 있다.
- [37] 상기 제어장치(60)는 연료전지(100)에서 발생된 전기량을 감지하고, 감지된 전기량에 따라 상기 스위치들 중 어느 하나를 온(on)시키고, 다른 하나를 오프(off)시키는 역할을 할 수 있다.
- [38]
- [39] 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 미생물 연료전지의 동작방법을 설명하기 위한 개략도들이다.
- [40] 도 2를 참조하면, 하부전극(10), 중간전극(20) 및 상부전극(30)을 포함하는 3 전극형 미생물 연료전지(100)를 유기오염물에 의해 오염이 진행된 오염수역(5) 내에 설치한다. 구체적으로, 하부전극(10)을 오염수역 바닥의 침전물(1) 내에 배치하고, 중간전극(20)을 수중에 배치하고, 상부전극(30)을 수표면에 인접하여 배치한다.
- [41] 상기 오염수역(5)는 호수 또는 골프장의 워터해저드(water hazard)와 같은 폐쇄성 자연 수역이거나, 하수 처리장 또는 폐수 처리장과 같은 인공 수역일 수 있다. 상기 오염수역(5)의 수중은 유기오염물 일 예로서, 전분(starch), 아세테이트(acetate), 락테이트(lactate), 또는 피루베이트(pyruvate)에 의해 오염될 수 있다. 또한 침전물(1) 내에도 상기 유기오염물이 존재할 수 있으며, 수중에 비해 훨씬 높은 농도로 존재할 수 있다.
- [42] 이러한 침전물(1)과 수중 내에 전기화학 활성 미생물(electrochemically active bacteria; EAB)이 위치할 수 있다. 상기 전기화학 활성 미생물은 세포 안에서 기질인 상기 유기오염물을 산화하고 이에 따라 발생하는 전자를 세포 밖으로

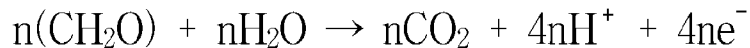
직접 전달할 수 있고, 세포 밖으로 전달된 전자는 전자수용체를 통해 애노드로 전달될 수 있다. 따라서, 미생물 세포 내에서 발생된 전자를 받아 환원된 후 세포막을 통과하여 미생물과 애노드 간에 전자 전달을 수행하는 매개체(mediator)가 필요 없을 수 있다. 상기 매개체를 이용하는 경우에는 상기 매개체가 미생물 세포로부터 100% 회수될 수 없으므로, 매개체를 지속적으로 보충하여야 미생물 연료전지의 운전이 가능하며, 매개체가 미생물 세포 내에 축적되고 상기 축적된 매개체의 독성으로 인해 미생물의 대사가 중지되는 현상이 나타날 수 있다. 그러나, 본 실시예에서는 전기화학 활성 미생물을 사용하여 상기 매개체가 필요없게 되고 이로 인한 부작용들이 제거될 수 있다.

- [43] 상기 전기화학 활성 미생물은 금속염 환원세균일 수 있다. 이 경우에, 상기 미생물과 상기 금속염 환원세균은 디설포비브리오 불가리스(*Disulfovibrio vulgaris*), 지오박터 메탈리리듀센스(*Geobacter metallireducens*), 지오박터 설퍼리듀센스(*Geobacter sulfurreducens*), 또는 스와넬라 오네이텐시스(*Shewanella oneidensis*)일 수 있다. 이러한 금속염 환원세균은 전자수용체로서 크롬(VI), 우라늄(VI), 비소(V), 철(III), 또는 망간(IV)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 디설포비브리오 불가리스는 락테이트를 기질로, 크롬(VI), 우라늄(VI), 또는 비소(V)를 전자수용체로 사용할 수 있고; 지오박터 메탈리리듀센스는 아세테이트 또는 수소를 기질로, 철(III), 망간(IV), 또는 우라늄(VI)을 전자수용체로 사용할 수 있고; 지오박터 설퍼리듀센스는 아세테이트를 기질로, 철(III) 또는 망간(IV)을 전자수용체로 사용할 수 있으며; 스와넬라 오네이텐시스는 락테이트 또는 피루베이트를 기질로, 철(III), 망간(IV), 또는 우라늄(VI)을 전자수용체로 사용할 수 있다.
- [44] 이러한 전기화학 활성 미생물은 산소 농도가 낮은 혐기성 생태계화 하수 또는 폐수 처리장의 오염수에서 용이하게 발견될 수 있다고 알려져 있다 (Kim *et al.*, *Journal of Applied Microbiology* 99:978-987 ; Lee *et al.*, 2003, *FEMS Microbiology Letters* 223:18J-191). 또 특히, 폐수 처리장의 오염수는 비교적 높은 농도의 철을 함유하고 있어, 폐수 처리장의 활성 슬러지에는 산화철(III) 환원 세균이 존재한다고 알려져 있다(참조: Nielsen 등., 1996, *Water Science and Technology* 34: 129-136).
- [45] 한편, 이러한 오염수역(5) 내의 호기성 미생물은 상기 유기오염물을 먹이로 사용하여 수중의 산소를 고갈시켜 수중의 용존산소량은 매우 낮을 수 있다. 이와 같이, 상기 오염수역(5)의 수중에 용존산소량이 매우 낮은 경우, 제1 스위치(S1)를 온(on)시키고, 제2 스위치(S2)를 오프(off)시킬 수 있다. 이 경우, 중간전극(20)은 하부전극(10)과 함께 애노드로서 작동하고, 상부전극(30)은 캐소드로서 작동할 수 있다.
- [46] 상기 애노드 측, 상기 중간전극(20) 및 상기 하부전극(10)에서는 유기오염물의 산화반응이 일어난다. 구체적으로, 상기 전기화학 활성 미생물이 상기 기질 즉, 유기오염물을 산화하고 이에 따라 발생하는 전자를 세포 밖으로 전달하고,

전달된 전자는 전자수용체를 환원하며, 상기 환원된 전자수용체는 애노드에서 다시 산화되면서 전자를 애노드에 전달한다. 상기 유기오염물의 산화과정에서 수소 이온이 발생될 수 있으며, 경우에 따라서는 이산화탄소가 발생될 수 있다.

[47] 상기 유기오염물을 전분이라고 가정할 때, 상기 애노드에서의 반응은 다음과 같을 수 있다.

[48] 화학식 1

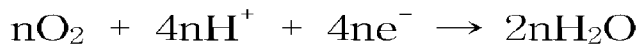


[49] 상기 유기오염물의 산화과정에서 발생한 수소이온은 캐소드 측, 상부전극(30) 쪽으로 전달된다. 한편, 전자는 전선 측, 하부전선(11) 및 중간전선(21)을 통해 상부전극(30)으로 전달되며, 이 과정에서 축전지인 전기소자(50)를 충전시킬 수 있다.

[50] 이 때, 발생한 이산화탄소 등의 기체는 상기 오염수역(5)의 수표면을 통해 대기중으로 빠져나갈 수 있다.

[51] 상기 캐소드 측, 상부전극(30)에서는 산소의 환원반응이 일어난다. 구체적으로, 상기 오염수역(5)의 수표면에 용해된 산소가 상기 애노드로부터 전달된 수소와 반응하여, 물을 생성할 수 있다. 상기 상부전극(30)에서의 반응의 일 예는 다음과 같을 수 있다.

[52] 화학식 2



[53] 상술한 유기오염물 산화반응 및 산소 환원반응에 의해 상기 오염수역(5)의 수중에 위치하는 유기오염물들이 점차로 고갈될 수 있으며, 이에 따라 상기 오염수역(5)의 수중의 용존산소량은 점차로 증가할 수 있다. 또한, 수중 유기오염물들이 고갈됨에 따라 상기 중간전극(20)에서는 유기물 산화반응이 더 이상 일어나기 어려워 질 수 있다. 따라서, 미생물 연료전지(100)를 통해 발생된 전기량은 줄어들 수 있다.

[54] 도 3을 참조하면, 연료전지(100)을 통해 발생된 전류가 소정의 값 이하로 줄어들면 제어장치(60)는 제1 스위치(S1)를 오프(off)시키고, 제2 스위치(S2)를 온(on)시킬 수 있다. 이 경우, 중간전극(20)은 상부전극(30)과 함께 캐소드로서 작동하고, 하부전극(10)은 애노드로서 작동할 수 있다.

[55] 상기 애노드 측, 상기 하부전극(10)에서는 상술한 바와 같은 유기오염물 산화반응이 일어나고 이에 따라 전자 및 수소가 발생될 수 있다. 상기 전자는 전선을 통해 캐소드 측, 상기 상부전극(30) 및 상기 중간전극(20)으로 전달되고, 상기 수소는 물을 통해 상기 상부전극(30) 및 상기 중간전극(20) 캐소드로 전달된다. 상기 캐소드 측, 상기 중간전극(20) 및 상기 상부전극(30)에서는 상술한 바와 같이 산소의 환원반응이 일어나, 물이 생성될 수 있다. 특히, 중간전극(20)에서는 환원되는 산소는 수중에 용해된 용존산소이다.

[56] 이 과정에서, 상기 전자는 상기 축전지(50)를 충전시킬 수 있으며,

연료전지(100)를 통해 발생된 전류의 값이 다시 증가될 수 있다.

[57] 그러나, 이 후에 상기 오염수역(5) 내로 추가적인 오염물이 유입되는 경우, 상기 중간전극(20)이 환원반응을 하는데 필요한 용존산소량이 또 다시 감소될 수 있고 이 때 미생물 연료전지(100)를 통해 발생된 전기량은 다시 줄어들 수 있다.

[58] 이 경우, 제어장치(60)는 제2 스위치(S2)를 오프(off)시키고, 제1 스위치(S1)를 온(on)시킬 수 있다. 따라서, 도 2를 참조하여 설명한 바와 같이 상기 중간전극(20)은 하부전극(10)과 함께 애노드로서 작동하고, 상부전극(30)은 캐소드로서 작동할 수 있다. 이 때, 상기 중간전극(20) 및 상기 하부전극(10)에서는 유기오염물의 산화반응이 일어나고, 상기 캐소드 즉, 상부전극(30)에서는 산소의 환원반응이 일어나면서, 연료전지(100)을 통해 발생된 전기량은 다시 증가할 수 있다.

[59] 이와 같이 수중에 위치하는 상기 중간전극(20)을 오염 수역의 수중 유기오염물 농도에 따라 애노드 또는 캐소드로 사용함으로써, 수중에 유기오염물이 존재하는 경우와 고갈된 경우 모두에 있어 지속적으로 전기를 생산할 수 있다.

[60]

[61] 도 4는 본 발명의 다른 실시예에 따른 미생물 연료전지를 나타낸 개략도이다. 본 실시예에 따른 미생물 연료전지는 후술하는 것을 제외하고는 도 1 내지 도 3을 참조하여 설명한 미생물 연료전지와 같다.

[62] 도 4를 참조하면, 미생물 연료전지의 전극들 중 적어도 어느 하나는 판상이 아닌 방사상을 가질 수 있다. 일 예로서, 하부전극(10)은 판상을 갖고, 중간전극(20')과 상부전극(30')은 방사상을 갖는 전극들로 도시하였다. 이러한 방사상의 전극으로 인해 유기오염물 또는 산소와의 접촉면적이 크게 향상될 수 있다. 또한, 상부 부유수단(33')은 상기 상부전극(30')의 양측부에 위치하여 상기 상부전극(30')을 부유시킬 수 있다.

[63]

[64] 한편, 상기 상부전극(30)은 금속 나노입자로 코팅된 것일 수 있다. 상부전극(30)을 금속 나노입자로 코팅하는 경우, 3 전극형 미생물 연료전지 시스템에서 최종 전자수용체로서 작용하는 산소의 환원반응(캐소드 반응, 상기 화학식 2 참조)을 촉진시킬 수 있으므로 전지의 성능 향상에 기여할 수 있다. 따라서, 상부전극(30)에 코팅되는 금속 나노입자는 산소 환원반응의 촉매로서 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 철(Fe), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 텅스텐(W), 주석(Sn), 비스무트(Bi), 코발트(Co), 아연(Zn) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 나노입자일 수 있다.

[65] 특히, 상기 금속 나노입자로서 항미생물성 금속 나노입자를 도입하는 경우에는, 상술한 산소 환원반응의 촉매적 기능에 더하여, 상부전극(30) 부근의 호기성 미생물의 성장을 억제할 수 있다.

[66] 일반적인 연료전지의 경우 공기극에서 충분한 산소가 공급될 수 있으나, 본

실시예에 따른 3 전극형 미생물 연료전지의 경우 산소가 결핍된 환경에서 운전될 수도 있으며, 이 경우 상부전극(30)의 캐소드 반응이 미생물 연료전지의 전류 생성에 관한 반응 제한 단계(reaction limitation step)로서 작용하게 된다. 이때, 최종 전자수용체로 작용하는 산소의 결핍은 상부전극(30) 부근의 고농도 유기물에 의한 호기성 미생물의 증가와 증가된 호기성 미생물에 의한 산소 소모가 그 원인이 된다. 따라서, 상부전극(30)을 항미생물성 금속 나노입자로 코팅하여 호기성 미생물의 성장을 억제하는 경우, 최종 전자수용체로 작용하는 산소의 결핍을 막을 수 있으므로 3 전극형 미생물 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 항미생물성 금속 나노 입자는 예를 들어, 은(Ag), 백금(Pt), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 나노입자일 수 있으며, 바람직하게는 은 나노입자일 수 있다.

[67]

[68] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실험예들(examples)을 제시한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[69]

[70] 도 5는 하기 제조예와 하기 비교예들 1 내지 3의 실험장치를 설명하기 위한 개략도이다. 이하에서는 도 5를 참조하여, 제조예와 비교예들을 설명한다.

[71]

[72] <제조예>

[73] 수조 내에 침전물(1')과 인공폐수(5')를 넣고, 3 전극형 미생물 연료전지(3EMFC)의 하부전극(10)을 침전물(1') 내에 설치하고, 상부전극(30)은 상부면이 수표면에 인접하도록 설치하고, 중간전극(20)은 상기 하부전극(10)과 상기 상부전극(30) 사이에 배치하였다. 상기 전극들에 각각 전선을 연결하되, 상기 하부전극(10)에 연결된 전선과 상기 중간전극(20)에 연결된 전선을 묶어 전압전류계(55)의 일단에 연결하고, 상기 상부전극(30)에 연결된 전선을 상기 전압전류계(55)의 타단에 연결하였다.

[74]

[75] <비교예 1>

[76] 상기 제조예의 수조 내에 부유형 미생물 연료전지(FMFC)를 설치하였다. 즉, 애노드(120)을 수중에 배치하고, 캐소드(130)은 상부면이 수표면에 인접하도록 설치하였다. 상기 애노드(120) 및 캐소드(130)에 각각 전선을 연결하고, 이들 전선들을 전압전류계(155)의 양단에 각각 연결하였다.

[77]

[78] <비교예 2>

[79] 상기 제조예의 수조 내에 제1 침전물 미생물 연료전지(SMFC1)를 설치하였다. 즉, 애노드(210)를 침전물(1') 내에 설치하고, 캐소드(220)는 수중에 배치하였다.

상기 애노드(210) 및 캐소드(220)에 각각 전선을 연결하고, 이들 전선들을 전압전류계(255)의 양단에 각각 연결하였다.

[80]

[81] <비교예 3>

[82] 상기 제조예의 수조 내에 제2 침전물 미생물 연료전지(SMFC2)를 설치하였다. 즉, 애노드(310)를 침전물(1') 내에 설치하고, 캐소드(330)는 상부면이 수표면에 인접하도록 설치하였다. 상기 애노드(310) 및 캐소드(330)에 각각 전선을 연결하고, 이들 전선들을 전압전류계(355)의 양단에 각각 연결하였다.

[83]

[84] <실험예 1>

[85] 수조 내에 아세테이트를 3mM의 농도로 함유하는 인공 폐수를 1ml/min의 속도로 일정하게 공급하면서 상기 연료전지들을 약 25일간 동안 운전하였다. 그 후, 인공폐수의 공급을 중단하고 약 5일간 방치하면서 전압전류계(상표명 Multimeter, Keithly Instruments, Inc.)을 사용하여 상기 연료전지들로부터는 폐로 전압(closed circuit voltage)을 측정하였다.

[86] 도 6은 실험예 1에서 측정된 전압을 나타낸 그래프이다.

[87] 도 6을 참조하면, 인공폐수의 공급이 중단된 후에, 제조예에 따른 3 전극형 미생물 연료전지(3EMFC)는 부유형 미생물 연료전지(FMFC) 또는 침전물 미생물 연료전지들(SMFC1, SMFC2)에 비해 높은 폐로 전압을 나타내었다. 그러나, 시간이 경과하면서 제1 미생물 연료전지(SMFC1)가 점차로 높은 전압을 나타내었다. 이는 연료전지의 작동에 의해 수중 유기오염물이 고갈되고 수중의 용존산소량의 증가로 인해 제1 미생물 연료전지(SMFC1)의 캐소드에서 산소 환원반응을 원활히 수행한 결과로 해석되었다. 따라서, 수중 유기오염물의 고갈된 경우 제조예에 따른 3 전극형 미생물 연료전지의 중간전극(도 5의 20)을 상부전극(도5의 30)과 전기적으로 묶어 캐소드로 사용한다면, 상기 중간전극에서 산소 환원반응이 일어날 수 있으므로 더 높은 전압을 나타낼 수 있을 것으로 기대되었다.

[88]

[89] <실험예 2>

[90] 수조 내에 아세테이트를 1mM의 농도로 함유하는 인공 폐수를 1ml/min의 속도로 일정하게 공급하면서 상기 연료전지들을 약 25일간 동안 운전하였다. 그 후, 인공폐수의 공급을 중단하고 약 5일간 방치하였고, 이 후 1mM의 아세테이트를 함유하는 인공폐수의 공급을 재개하여 약 11일간 방치하면서, 전압전류계(상표명 Multimeter, Keithly Instruments, Inc.)을 사용하여 상기 연료전지들로부터는 폐로 전압을 측정하였다.

[91] 도 7은 실험예 2에서 측정된 전압을 나타낸 그래프이다.

[92] 도 7을 참조하면, 인공폐수의 공급이 중단된 후에는 도 6을 참조하여 설명한 것과 유사한 현상이 나타났다. 한편, 인공폐수의 공급을 재개한 후에는 제조예에

따른 3전극형 미생물 연료전지(3EMFC)는 부유형 미생물 연료전지(FMFC) 또는 침전물 연료전지들(SMFC1, SMFC2)에 비해 높은 폐로 전압을 지속적으로 나타내었다.

[93]

[94] <실험예 3>

[95] 3 전극형 미생물 연료전지의 상부전극(30)에 금속 나노입자 촉매를 도입한 경우의 효과를 알아보기 위해, 상부전극(30)을 금속 나노입자로 코팅하지 않은 경우(비교예)와, 하기와 같이 상부전극(30)을 금속 나노입자로 코팅한 경우를 비교 실험하였다.

[96] 먼저, 은 나노입자 도포액을 준비하기 위하여 나피온(Nafion) 용액, 아이소프로판올 및 은 나노입자를 세럼 바이알(serum vial)에 함께 넣고 섞은 다음, 30분 동안 초음파처리(sonication)하였다. 이어서, 흑연 펠트(graphite felt) 전극의 양면에 총 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 은 나노입자를 도포하여 코팅하였다.

[97] 같은 방법으로 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 백금 나노입자, 및 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 은 나노입자와 백금 나노입자의 혼합 나노입자(은 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ + 백금 $1\text{mg}/\text{cm}^2$)를 각각 흑연 펠트 전극 양면에 코팅하였다.

[98] 반응기에 주입되는 인공폐수는 저수지에서 채취한 원수에 아세테이트를 혼합하여 50mM 의 농도로 제조하였으며, 반응기에 공급 전 멸균기로 멸균하고 질소를 주입하여 산소를 제거하였다. 반응기는 각각 독립적으로 운전하였다.

[99]

[100] 도 8은 실험예 3에서 측정된 전압을 나타낸 그래프이다.

[101] 도 9는 실험예 3에서 측정된 용존산소 농도(DO concentration)를 나타낸 그래프이다.

[102] 도 8을 참조하면, 캐소드인 상부전극(30)에 금속 나노입자가 촉매로서 도입된 경우가 금속 나노입자가 도입되지 않은 경우(비교예)에 비해 높은 전압을 나타낼 수 있다. 이는 금속 나노입자가 상부전극(30) 부근의 호기성 미생물의 생장을 억제하여 산소 농도를 증가시키는 한편, 산소 환원반응 촉매로서의 역할을 수행함에 따른 결과인 것으로 보인다.

[103] 특히, 상부전극(30)을 은 나노입자로 코팅한 경우, 백금 나노입자(및 은 나노입자와 백금 나노입자의 혼합 나노입자)를 사용한 경우보다 더 높은 최대 전압을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. 이는 도 9에 나타난 바와 같이, 은 나노입자의 우수한 항미생물성에 의해 상대적으로 더 높은 용존산소 농도를 유지할 수 있기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 3 전극형 미생물 연료전지의 운전에 있어서, 고농도의 유기물에 의한 호기성 미생물의 증가와 그로 인한 산소 결핍이 상부전극(30)부에 발생하는 경우, 은 나노입자를 촉매로 사용하는 경우가 백금 나노입자를 촉매로 사용하는 경우보다 전지 성능의 향상에 있어 효과적임을 알 수 있다.

[104]

- [105] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 오염수역 바닥의 침전물 내에 배치될 수 있는 애노드인 하부전극; 수중에 배치되고 애노드 또는 캐소드로 작동하는 중간전극; 및 수표면에 인접하여 배치될 수 있는 캐소드인 상부전극을 포함하는 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
양측 단자들이 상기 하부전극 및 상기 상부전극과 각각 전기적으로 연결된 전기소자를 더 포함하되, 상기 중간전극은 상기 전기소자의 양측 단자들 중 어느 한쪽에 연결된 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 전기소자는 축전지인 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 하부전극과 상기 중간전극을 물리적으로 연결하는 제1 연결수단, 및 상기 중간전극과 상기 상부전극을 물리적으로 연결하는 제2 연결수단을 포함하는 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 상부전극에 연결된 상부 부유수단을 포함하는 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 6] 제1항 또는 제5항에 있어서,
상기 중간전극에 연결된 중간 부유수단을 포함하는 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 상부전극은 금속 나노입자로 코팅된 것인 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 금속 나노입자는 항미생물성 금속 나노입자인 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 항미생물성 금속 나노입자는 은, 백금, 코발트, 니켈, 구리, 아연 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 나노입자인 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 10] 제 8항에 있어서,
상기 항미생물성 금속 나노입자는 은 나노입자인 3 전극형 미생물 연료전지.
- [청구항 11] 하부전극, 중간전극 및 상부전극을 포함하는 3 전극형 미생물 연료전지를 오염수역에 배치하되, 애노드인 하부전극을 오염수역

바닥의 침전물 내에 배치하고, 중간전극을 수중에 배치하고, 캐소드인 상부전극을 수표면에 인접하여 배치하는 단계; 및 상기 중간전극을 애노드 또는 캐소드로 사용하여 수중 및 침전물 내의 유기오염물을 제거하면서 전기를 생산하는 단계를 포함하는 3 전극형 미생물 연료전지의 동작방법.

[청구항 12]

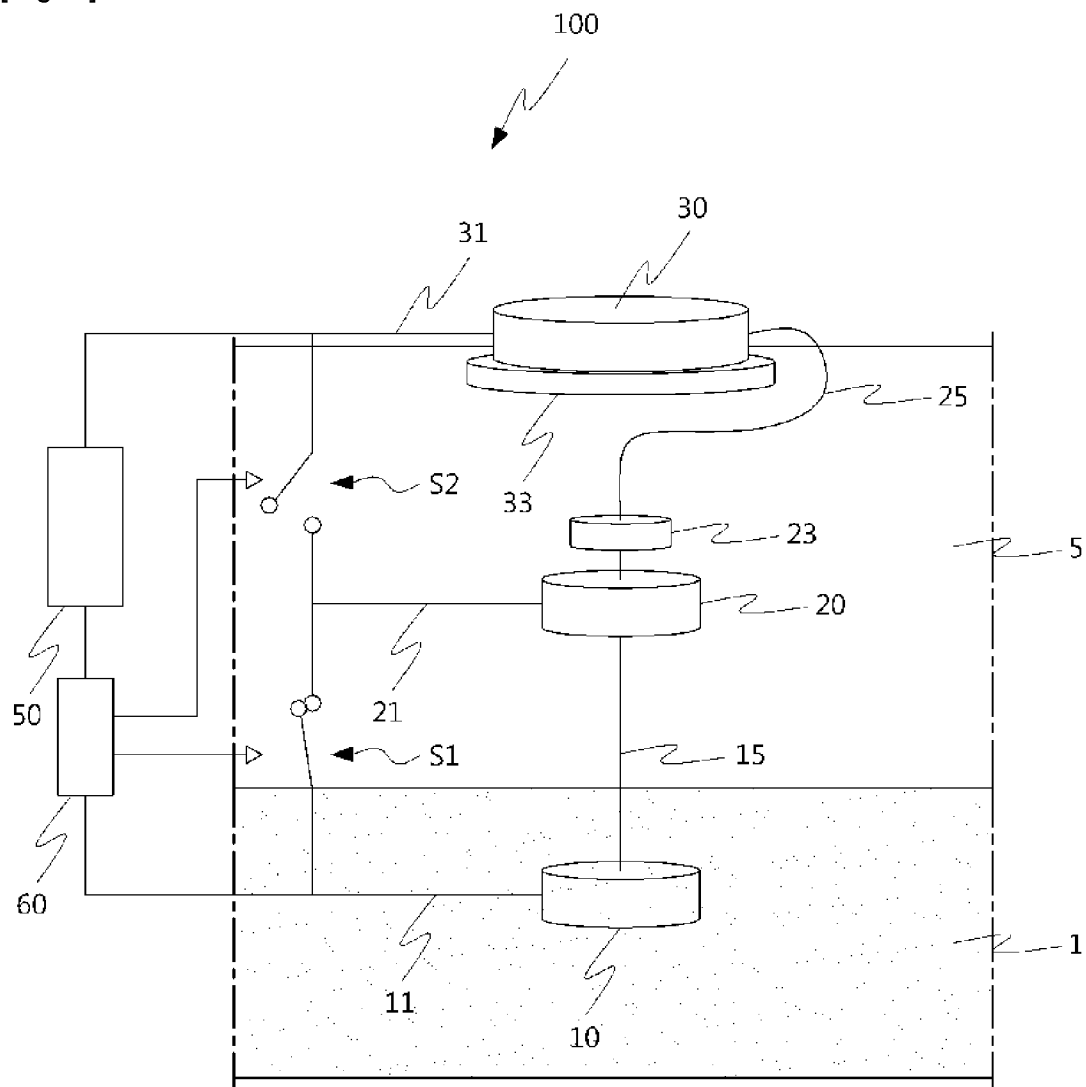
제11항에 있어서,

상기 전기를 생산하는 단계는,

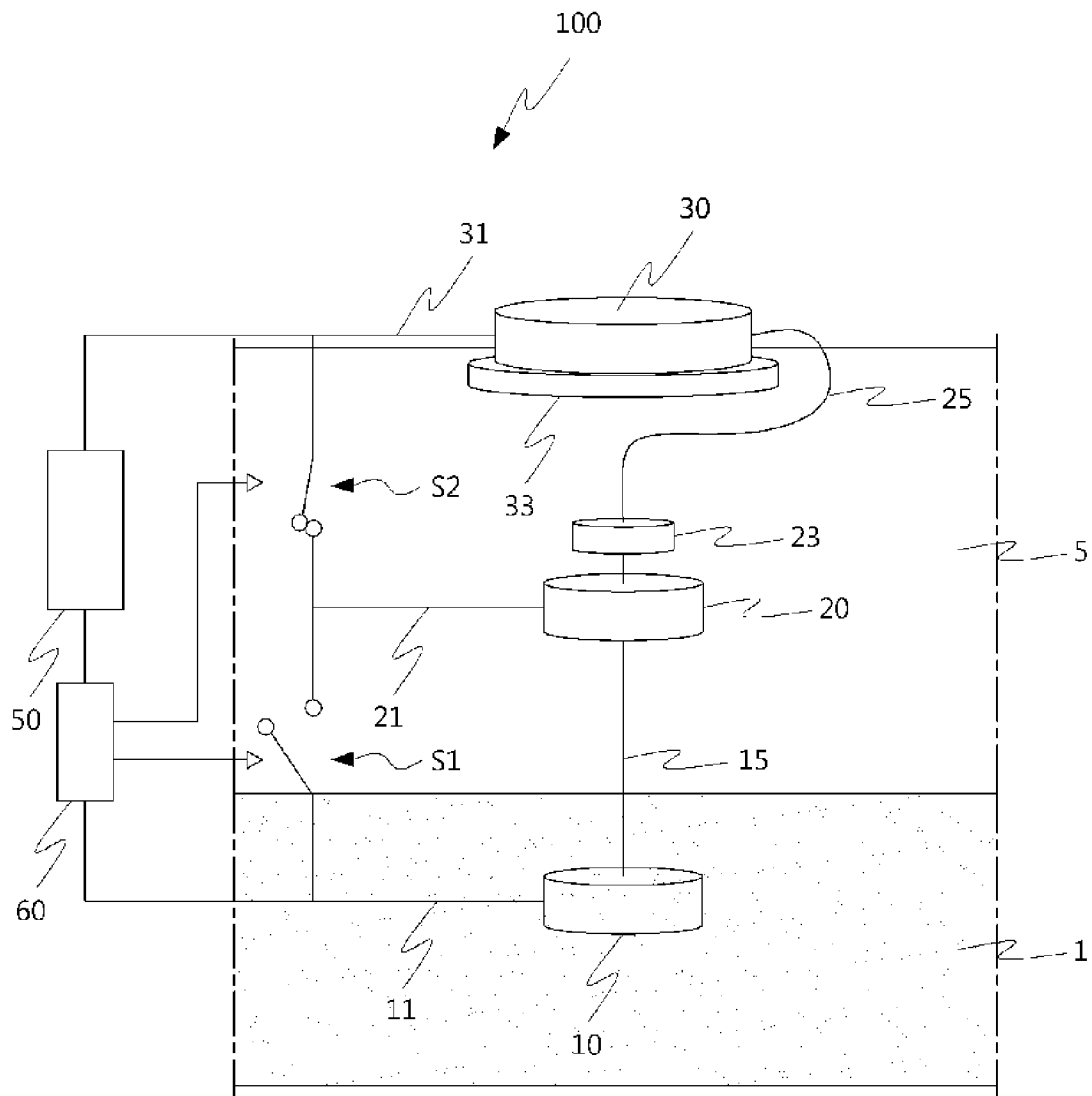
상기 중간전극을 애노드로 사용하여 수중 및 침전물 내의 유기오염물을 제거하면서 전기를 생산하는 단계와,

상기 중간전극을 캐소드로 사용하면서 침전물 내의 유기오염물을 제거하면서 전기를 생산하는 단계를 포함하는 3 전극형 미생물 연료전지 동작방법.

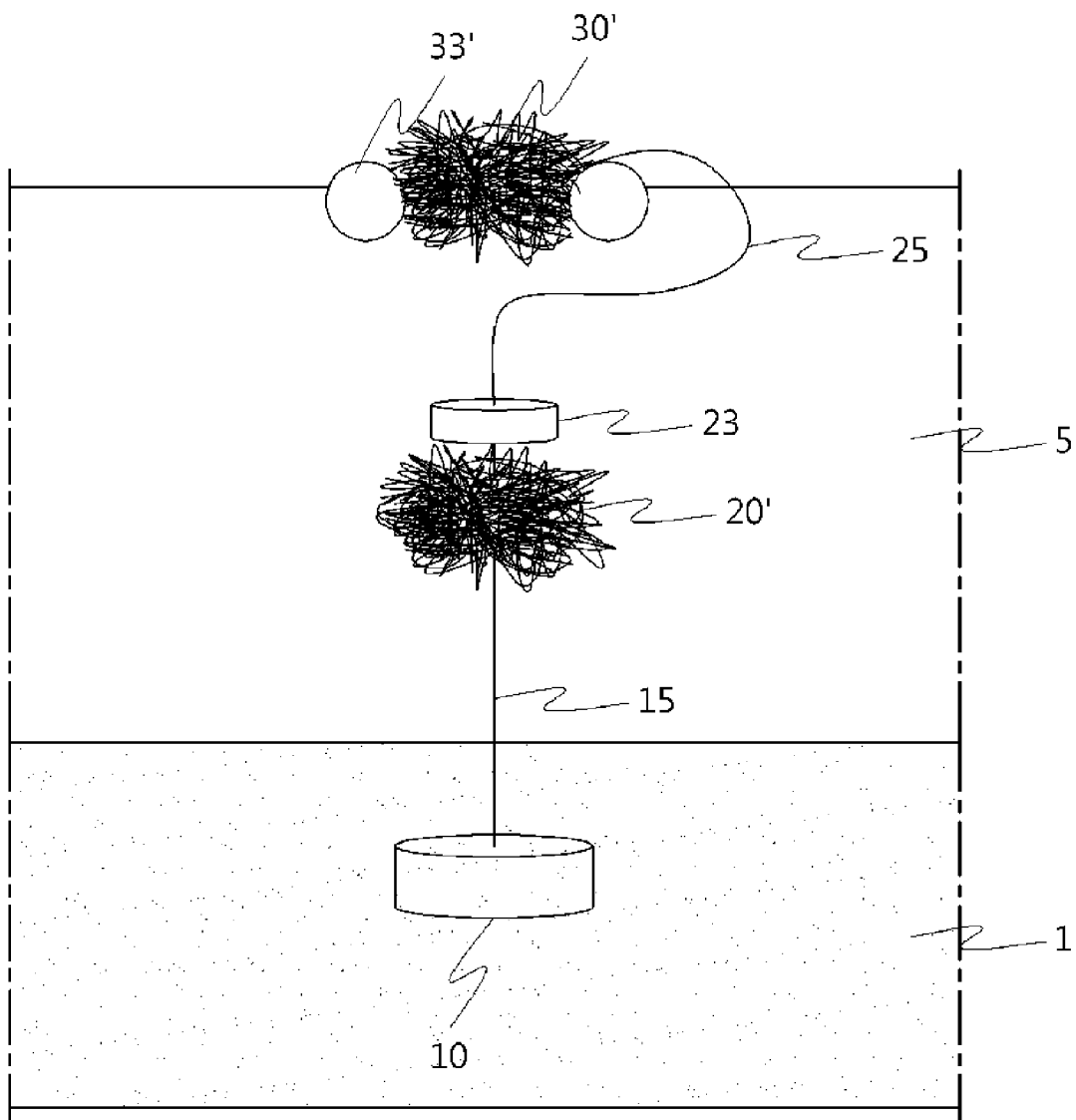
[Fig. 2]



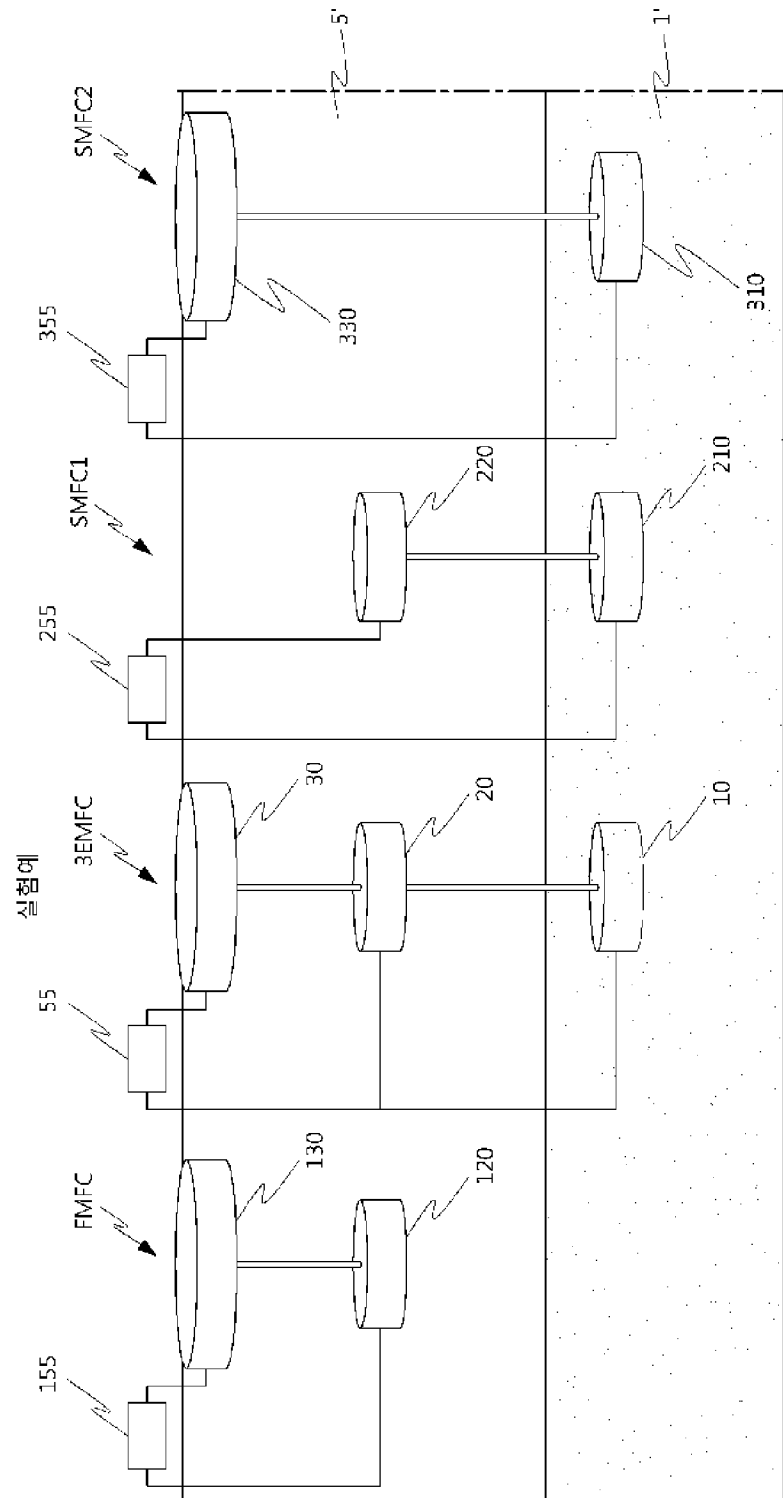
[Fig. 3]



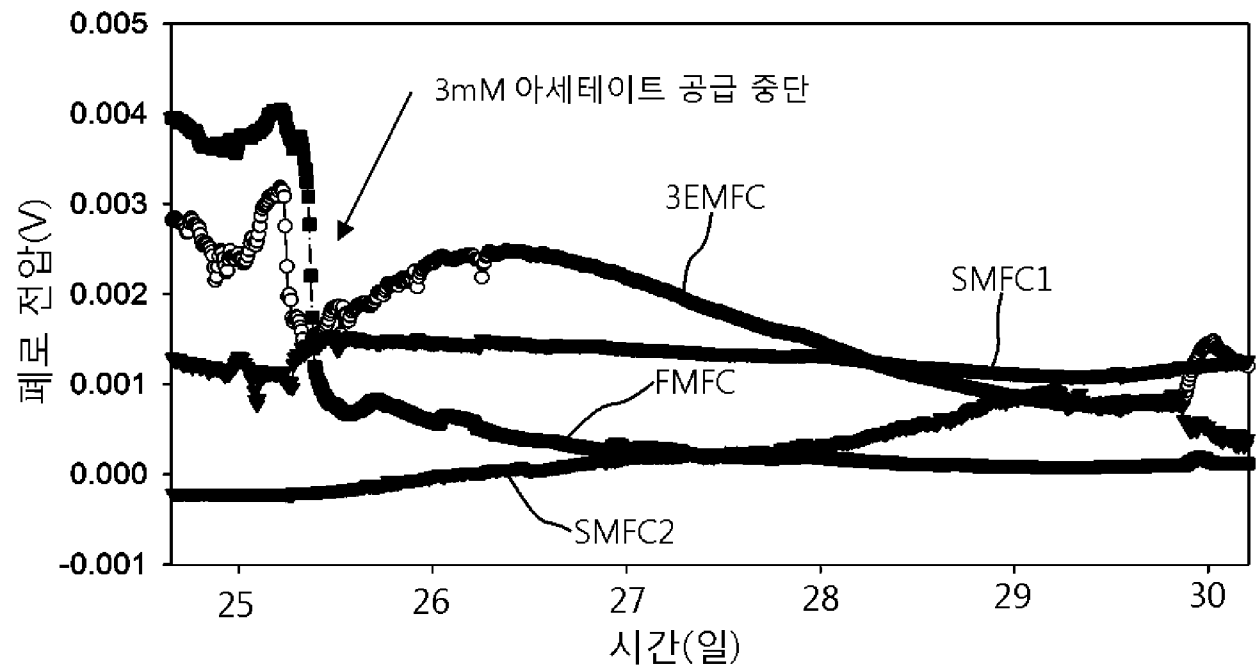
[Fig. 4]



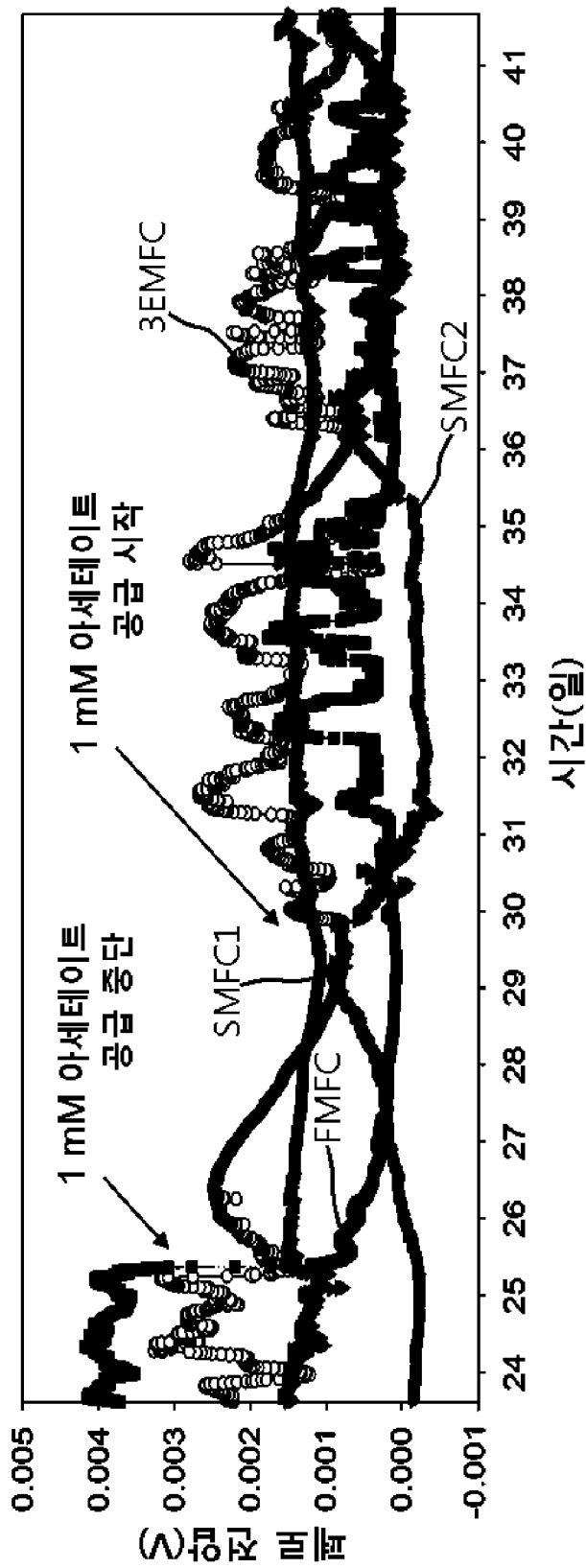
[Fig. 5]



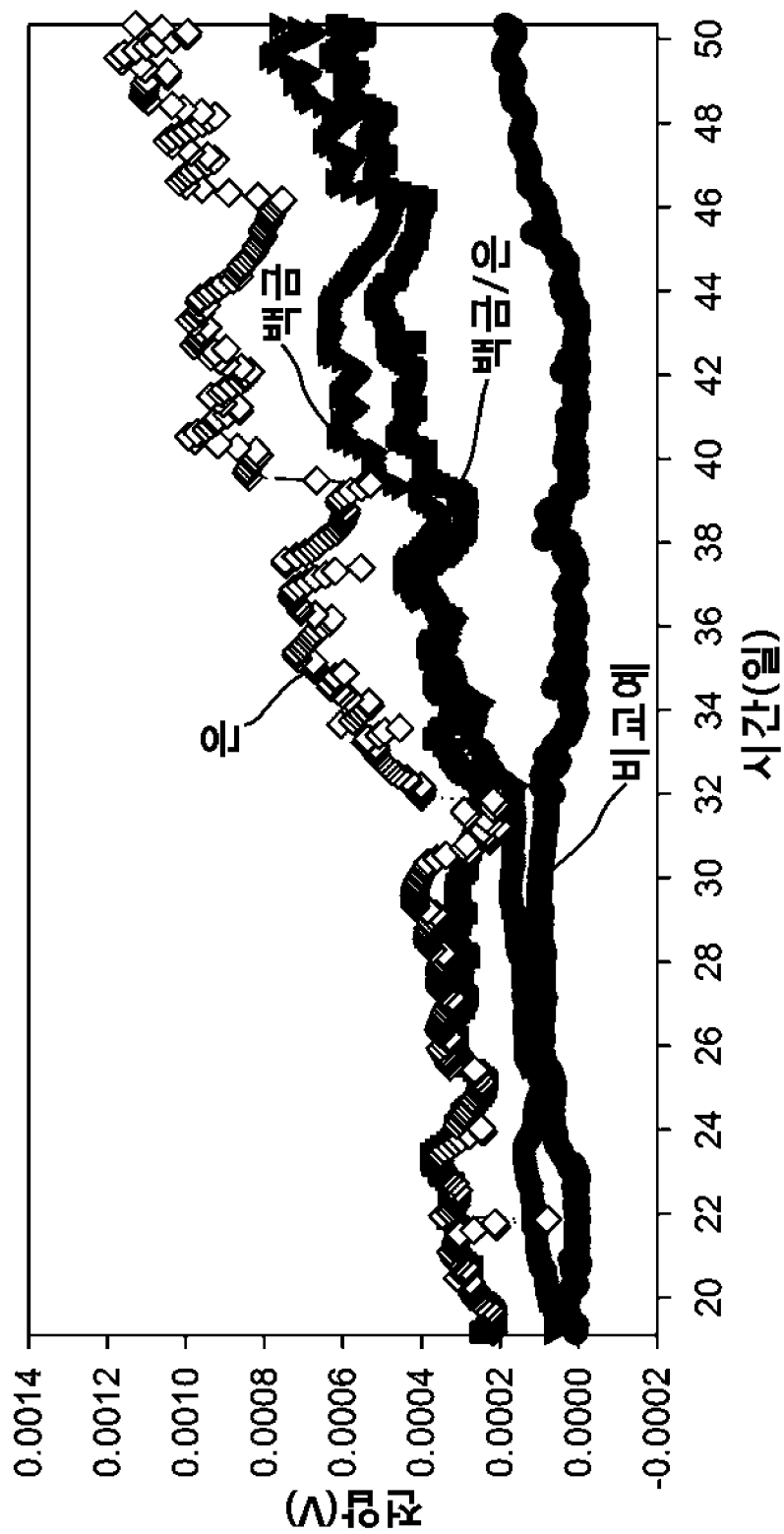
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

