(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0115920
(43) 공개일자 2011년10월24일

(51) Int. Cl.
H01M 10/36 (2006.01) *A61F 2/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0035528
(22) 출원일자 2010년04월16일
심사청구일자 2010년04월16일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교
(72) 발명자
신운섭
경기도 고양시 일산서구 일산동 후곡마을 309-402
김창환
서울특별시 관악구 남현동 1078-2 4층
(74) 대리인
한라특허법인

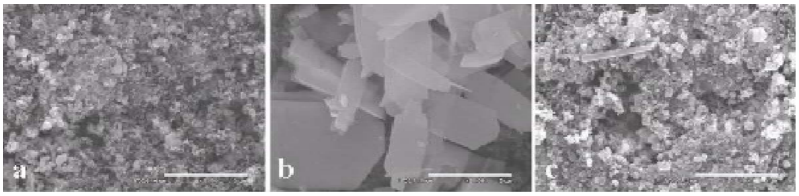
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 중성 용액을 전해액으로 하는 2차 전지

(57) 요 약

이온 교환막이 코팅된, 아연, 산화아연 또는 인산화아연을 포함하는 애노드(Anode), 및 pH 중성인 인산염 전해액을 포함하는 2차 전지에 관한 것으로, pH 중성인 용액을 전해액으로 사용하면서도, 300회의 충전/방전을 거쳐도 전지의 용량 하강이 거의 없는 2차 전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2009-0082069
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래기반기술개발사업-신기술 융합형 성장동력사업
연구과제명 고내구성 바이오 compatible 무선충전 슈퍼전지 개발
기여율 1/1
주관기관 서강대학교 산학협력단
연구기간 2009.07.01 ~ 2010.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

이온 교환막이 코팅된, 아연, 산화아연 또는 인산화아연을 포함하는 애노드(Anode) 및

pH 중성인 인산염 전해액

을 포함하는 2차 전지.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 이온 교환막은 술폰산 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 술폰산 중합체는 나피온인 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 술폰산 중합체와 아연, 산화아연 또는 인산화아연의 중량비가 1 : 4 내지 1 : 10으로 혼합된 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 인산염 전해액은 인산염이 5 내지 200 mM 용해된 전해액인 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 인산염 전해액은 혈청(serum)인 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 전해액은 Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 또는 이들을 2이상 혼합한 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 전해액은 Mn^{2+}, $Fe^{3+,}$ 또는 이들의 혼합 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 애노드는 Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 또는 이들을 2이상 혼합한 이온이 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 애노드는 Mn^{2+}, Fe^{3+} 또는 이들의 혼합 이온이 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 아연, 산화아연 또는 인산화아연의 입자 크기가 100 nm 이하인 것을 특징으로 하는 2차 전지.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 2차 전지의 캐소드(Cathode)는 Ag/AgCl, MnO_2, 또는 공기(air)인 것을 특징으로 하는 2차 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 pH 중성 용액을 전해액으로 하며 충전과 방전이 자유로운 2차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이온 교환막이 코팅된, 아연, 산화아연 또는 인산화아연을 포함하는 아연 애노드(Anode), 및 pH 중성인 인산염 전해액을 포함하는 2차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 아연은 독성이 없고, 구하기 쉬우며 가격이 저렴한 물질로서, 아주 낮은 전극 전위값을 가지고 있다.(E° = -0.962V vs. Ag/AgCl) 따라서 아연은 1866년 루클란쉬 전지($Zn/NH_4Cl_{aq}/MnO_2/C$)가 제안되면서부터 화학전지의 애노드(Anode)로 사용되어 왔다.

[0003] 루클란쉬 전지의 짧은 사용 기간과 아연의 낮은 효율성은 6M KOH와 같은 강한 염기성 용액으로 전해액을 교체하면서 극복되었으며, 아연은 상업적으로 가장 성공한 배터리의 애노드 물질이 되었다. 그러나 부식성을 지닌 전해액은 강철로 된 외부막이 필요하며, 이는 생체 전지를 위한 전지의 소형화에 장애가 되었다.

[0004] 아연 애노드는 1차 전지에서 주로 사용되었음에도 불고하고, 최근 아연의 무독성과 재활용의 용이성으로 인해 2차 전지에서도 사용하려는 노력이 계속되고 있다. 예로서 아연-은, 아연-니켈, 아연-공기가 개발되고 있으며, 그중에서는 상업화 된 것도 있다. 하지만 1차 전지와 마찬가지로 대부분은 강한 염기성 용액을 전해액으로 사용하였다.

[0005] 이러한 기존 전지의 강한 염기성, 또는 산성 전해액은 환경오염의 원인이 될뿐더러, 전지가 생체 내에 이식될 때에는 치명적인 잠재적 위험이 될 수 있는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명자들은 pH 중성 용액을 전해액으로 하는 2차 전지의 개발에 대하여 부단히 연구한 결과, 이온 교환막이 코팅된, 아연, 산화아연 또는 인산화아연을 포함하는 애노드(Anode) 및 pH 중성인 인산염 전해액을 포함하는 2차 전지를 완성하게 되었다.

[0007] 따라서 본 발명은 pH 중성 용액을 전해액으로 하는 2차 전지를 제공하는 것이며, 이를 통해 생체에 이식이 가능

한 전지를 제공하고자 하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 본 발명의 과제는 이온 교환막이 코팅된, 아연, 산화아연 또는 인산화아연을 포함하는 아연 애노드(Anode) 및 pH 중성인 인산염 전해액을 포함하는 2차 전지에 의해 달성된다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 2차 전지는 300회 이상의 충전/방전에도 성능이 유지되며, 특히 pH가 중성인 전해액을 사용하므로, 환경오염의 우려가 없고, 아울러 생체에 이식이 가능하여, 향후 바이오메디칼 디바이스의 전원으로서 다양하게 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 Mn^{2+}, Fe^{3+}등의 이온을 포함하지 않은 pH 중성의 전해액을 사용할 때 충전/방전 횟수에 따른 전류량의 변화 그래프이다.

도 2는 Mn^{2+}, Fe^{3+}등의 이온을 포함한 pH 중성의 전해액을 사용할 때 충전/방전 횟수에 따른 전류량의 변화 그래프이다.

도 3은 전해액이 이온을 포함한 경우(흑색점), 그렇지 않은 경우(백색점)의 충전/방전 횟수에 따른 전지 용량의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 (a)충전/방전 전, (b)이온을 포함하지 않은 전해액으로 충전/방전 300회 후, (c)이온을 포함한 전해액으로 충전/방전 300회 후의 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 이미지이다.

도 5는 (a)충전/방전 전, (b)이온을 포함하지 않은 전해액으로 충전/방전 300회 후, (c)이온을 포함한 전해액으로 충전/방전 300회 후 아연 전극의 엑스레이 회절 분석기(XRD, X-ray Diffraction) 패턴이다.

도 6은 산화아연(ZnO)을 100nm이하의 나노입자로 사용한 경우의 충전/방전 횟수에 따른 전지 용량의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 7은 혈청을 전해액으로 했을 시, 이온이 첨가된 전극과 그렇지 아니한 전극의 충전/방전 횟수에 따른 전지 용량을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0012] 본 발명은 이온 교환막이 코팅된, 아연, 산화아연 또는 인산화아연을 포함하는 애노드(Anode) 및

[0013] pH 중성인 인산염 전해액

[0014] 을 포함하는 2차 전지에 관한 것이다.

[0015] 일반적으로 Zn^{2+}는 pH 중성 용액에서 전착되기 어렵다. 그럼에도 불구하고, 산화아연(ZnO)이 이온 교환막에 의해 코팅될 시, 전극 전위값(Potential)이 -1.20 V 내지 -1. 50 V(vs. Ag/AgCl)에서 금속 아연으로 환원될 수 있다. 또한 아연(Zn)은 pH가 중성이고, 5 mM 내지 200 mM의 인산염 용액에서 전극 전위값이 약 -1.17 V(vs. Ag/Agcl)일 때 전기적으로 산화한다. 이론적인 계산은 다음과 같다. $Zn(s)/Zn_3(PO_4)_2(s)$ 반쪽 전지의 열역학적 포텐셜은 넌스트식(Nernst equation)을 활용할 시, 전극 전위값이 -0.962 V(vs. Ag/AgCl)인 $Zn(s)/Zn^{2+}$ 반쪽 전지 전위값과, 5 내지 200mM 농도의 $Zn_3(PO_4)_2$의 용해도 계수 약 $K_{sp}=5\times10^{-36}$으로부터 약 -1.167 V로 계산된다. 즉, 전해액의 인산염으로 인하여 산화아연이 아연의 전극전위 값보다 네거티브가 되므로, 산화아연(ZnO)을 출발

물질로 할 때, pH 중성액에서도 아연(Zn)의 산화/환원이 용이하게 된다.

[0016] 이를 식으로 표현하면 하기 반응식 1과 같다.

[0017] [반응식 1]

[0018] $ZnO(s) + H_2O + 2e^- \rightarrow Zn(s) + 2OH^-$

[0019] $3Zn(s) + 2PO_4^{3-} \leftrightarrow Zn_3(PO_4)_2(s) + 6e^-$

[0020] 또한 인산화아연의 경우도 같은 방식으로 pH 중성인 인산염 전해액에서 아연(Zn)의 산화/환원이 용이하며, 이를 식으로 표현하면 하기 반응식 2와 같다.

[0021] [반응식 2]

[0022] $Zn_3(PO_4)_24H_2O(s) + 6e^- \leftrightarrow 3Zn(s) + 2PO_4^{3-}(aq) + 4H_2O(l)$

[0023] 또한 아연의 경우도 같은 방식으로 pH 중성인 인산염 전해액에서 산화/환원이 용이하며, 이를 식으로 표현하면 하기 반응식 3과 같다.

[0024] [반응식 3]

[0025] $3Zn(s) + 2PO_4^{3-}(aq) + 4H_2O(l) \leftrightarrow Zn_3(PO_4)_24H_2O(s) + 6e^-$

[0026] 상기 이온 교환막은 불침투성 인산염 막 조직 안쪽의 핵형성을 제어하는 결정적인 역할을 하여 전극의 안정성을 부여하는 것이며, 일반적인 이온 교환막은 모두 사용가능하다. 바람직하게는 술폰산 중합체를 포함하는 것이 될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 듀퐁사에서 제조한 나피온이 될 수 있다.

[0027] 애노드는 스크린 프린티드 카본 전극(screen printed carbon electrode)에 아연, 산화아연 또는 인산화아연과 술폰산 중합체가 분산된 용액에 드롭코팅(dropcoationg)한 후, 건조하는 방식으로 제조할 수 있다. 이 때 술폰산 중합체와 아연, 산화아연 또는 인산화아연의 중량비율은 1 : 4 내지 1 : 10로 하는 것이 바람직하며, 혼합비율이 1 : 4 미만 인 경우 활성물질을 많이 포함시키지 못하는 문제가 있으며, 1 : 10을 초과하면 전극의 안정성에 문제가 생길 수 있다.

[0028] 상기 인산염 전해액은 KH_2PO_4 용액에 KOH를 혼합하여 제조 할 수 있으며, 인산염의 농도는 5mM 내지 200mM인 것이 바람직하다. 5mM 미만인 경우, 인산염의 농도가 너무 낮아 아연의 산화반응이 일어나기 힘들며, 200mM를 초과하면, 인산염의 농도가 너무 높아 전극에 결정이 형성되어 전극의 반응에 방해가 될 수 있다.

[0029] 본 발명에서 상기 pH 중성인 인산염 전해액은 혈청(serum)이 될 수 있다. 혈청이란 혈액을 시험관 속에서 엉기게 하였을 때 맨 위층에 생기는 엷은 황색의 액체, 곧 혈장에서 피브리노겐을 제거한 것이다. 혈청 내에는 인산염 이외에도 여러 화학물질이 녹아들어 있어, 이들이 화학전지의 반응을 방해할 수 있으나, 화학전지의 전해액으로 사용할 수 있음을 실험(실시예 4)에서 실험적으로 확인하였다. 혈청을 전해액으로 사용한다면, 생체 이식 전지 분야에서 따로 전해액의 저장을 위한 공간을 확보할 필요가 없게 되어, 전지의 소형화에 기여할 수 있게 된다.

[0030] 본 발명에서 상기 pH 중성의 인산염 전해액은 Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 또는 이들을 2 이상 혼합한 이온이 포함되는 것이 바람직하다.

[0031] 상기와 같이 Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 등의 이온이 포함되지 않은 중성 전해액에서도 Zn^{2+} 이온이 전착되어 전

지의 기능을 할 수는 있다. 다만 Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 등의 이온이 포함되지 않은 중성 전해액에서는 100회의 충전/방전까지는 아연(Zn) 애노드(Anode)의 전기적 용량이 상승하나, 100회를 넘기면 점점 하락하여 300회에서는 0에 가까워진다. 반면 Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 등의 이온이 포함된 전해액에서는 충전/방전 100회 까지는 전기적 용량이 상승하며, 300회의 충전/방전 까지 상승한 전기적 용량이 80% 이상 유지된다. 좀 더 상세하게 Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 등의 이온이 함유되지 않은 경우는 전극에 $Zn_3(PO_4)_24H_2O$, $KZn(PO_4)(H_2O)_{0.8}$ 결정이 형성되어 전기 용량을 감소케 한다. Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 등의 이온이 존재하면, 이들 이온이 상기 결정의 형성을 방해하여, 결정의 크기를 제한하게 된다. 또한 Mn^{2+} 이온은 $Zn_{3x}Mn_x(PO_4)_24H_2O$의 작은 용해도로 인해 핵형성이 가능한 공간을 늘려 $Zn_3(PO_4)_24H_2O$나 $KZn(PO_4)(H_2O)_{0.8}$ 결정의 성장을 방해하게 된다. Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 등의 이온 중에서도 Mn^{2+} 또는 Fe^{3+} 이온이 안정성 면에서 더욱 우수하다.

[0032] 다만 생체 이식 전지에 응용함에 있어서, 생채내에 존재하는 혈청(serum)을 전해액으로 하여, 전극만을 생채내에 이식함으로써, 생체 이식 전지의 소형화를 꾀하고자 하는데, 생체내의 혈청에 이러한 Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 등의 이온을 용해시키는 것은 불가능하므로 Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 등의 이온을 전극에 직접 코팅할 수도 있다. 이 경우에도 Mn^{2+}, Fe^{3+} 또는 이들의 혼합된 이온이 안정성 면에서 더욱 우수하다.

[0033] 상기 이온을 전극에 코팅 하는 방법은 상기 아연, 산화아연 또는 인산화아연과 술폰산 중합체가 분산된 용액에 드롭코팅(dropcoationg)한 후, 건조하는 방식으로 제조된 전극에 상기 이온이 분산된 용액을 드롭코팅하고 건조하는 방법으로 가능하다.

[0034] 한편 전극은 “나노분말”로 이루어지는 것이 바람직하며, 그 입자는 100 nm이하인 것이 바람직하다. 전극을 나노분말로 함으로써, 전극 표면적의 증가를 이룰 수 있으며, 2차 전지의 용량 및 수명의 향상을 꾀할 수 있다.

[0035] 또한 본 발명의 2차 전지에서 캐소드(Cathode)는 Ag/AgCl 캐소드, MnO_2캐소드, 또는 공기(air) 캐소드가 있을 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 이하, 실시예 등을 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기한 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여만 할 것이다.

[0037] **[실시예 1] : 산화아연 전극의 제조**

[0038] 30 mg의 산화아연(ZnO, High Purity Chemicals Laboratory Co. Ltd. 제조)과 15 mg의 아세틸렌 블랙을 0.5% 나피온을 포함한 1mL의 이소프로필알콜에 분산시켰다. 직경 5mm 탄소 전극에 상기 물질 5μL를 드롭-코팅(drop-coationg) 한 후, 실온에서 건조하여 나피온이 혼합된 산화아연을 전극에 코팅하였다. 상기 애노드의 볼타매트리(voltammetry) 특성은 Ag/AgCl(3M KCl) 표준 전극, 백금(Pt) 카운터(counter) 전극을 포함하는 3전극 전지에 의해, CHI 900 potentiostat(CH Instruments, Inc.)를 사용해 측정하였다. WBCS3000(원아테크주식회사)를 사용하여 충전/방전 순환을 일으켰으며, 이를 순환 횟수의 기준으로 삼았다.

[0039] **[실시예 2] : 인산화아연 전극의 제조**

[0040] 30 mg의 인산화아연($Zn_3(PO_4)_24H_2O$, High Purity Chemicals Laboratory Co. Ltd. 제조)과 15 mg의 아세틸렌 블랙을 0.5% 나피온을 포함한 1mL의 이소프로필알콜에 분산시켰다. 직경 5mm 탄소 전극에 상기 물질 5μL를 드롭-코팅(drop-coationg) 한 후, 실온에서 건조하여 나피온이 혼합된 인산화아연을 전극에 코팅하였다.

[0041] **[실시예 3] : 아연 전극의 제조**

[0042] 30 mg의 아연 분말(Sigma-aldrich 제조, -100 mesh, 99.995%)을 2.5% 나피온을 포함한 1mL의 이소프로필알콜에 분산시켰다. 직경 5mm 탄소 전극에 상기 물질 5μL를 드롭-코팅(drop-coationg) 한 후, 실온에서 건조하여 나피온이 혼합된 아연을 전극에 코팅하였다.

[0043] **[실시예 4] : 인산염 전해액의 제조 및 평가**

[0044] pH 7인 인산염 전해액은 20mM KH_2PO_4에 KOH를 부가하여 준비하였다. Mn^{2+}와 Fe^{3+}이온은 $Mn_3(PO_4)_27H_2O$ 고체,$FePO_44H_2O$ 고체를 인산염 전해액에 섞어 준비하였다. $Mn_3(PO_4)_27H_2O$는 $MnSO_4$ 고체와 K_2HPO_4 용액을 혼합한 후, 침전물을 걸러내고, 세척한 후 건조하여, 준비하였다. 포화상태에서, 20 mM 인산염 용액에서의 Mn^{2+}의 농도는 1.2 μM Fe^{3+}의 농도는 7×10^{-20} M이었다.

[0045] 전극은 실시예 1에서 제조한 전극을 사용하고, 인산염 전해액을 사용하고 Mn^{2+}와 Fe^{3+} 등의 이온을 포함시키지 않은 경우의 전위값에 따른 전류량을 [도 1]에 표시하였다. 100회의 충전/방전 까지는 -1.1V(vs. Ag/AgCl)에서 전류량이 증가하는 모습을 보였으나 그 이후로는 서서히 하강하여 300회의 충전/방전 시에는 0에 가까운 모습을 보이고 있다. 반면 Mn^{2+}와 Fe^{3+} 등의 이온을 포함시킨 경우에는 [도 2]에서와 같이 300회의 충전/방전을 거치더라도 100회의 충전/방전에 거의 근접한 전류값을 보이고 있음을 확인 할 수 있었다.

[0046] Mn^{2+}와 Fe^{3+} 등의 이온을 포함한 전해질을 사용한 경우와 사용하지 않은 경우의 전지 용량(Unit discharge capacity)을 [도 3]에 나타내었다. Mn^{2+}와 Fe^{3+} 등의 이온을 포함한 경우와 그렇지 않은 경우의 차이가 충전/방전 회를 거듭 할수록 커짐을 확인 할 수 있다.

[0047] 아연 전극에 생성된 결정의 유무를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)을 이용하였다. [도 4]에서 나타난 것과 같이 Mn^{2+}와 Fe^{3+} 등의 이온을 포함하지 않은 전해액을 사용한 경우는 커다란 결정이 생성된 반면, Mn^{2+}와 Fe^{3+} 등의 이온을 포함한 전해액을 사용한 경우는 크기가 작은 결정만이 일부 생성되었음을 확인 할 수 있다.

[0048] 에너지 분산 엑스레이 분광(EDX, Energy Dispersive X-ray)으로 Mn^{2+}와 Fe^{3+} 등의 이온이 포함된 전해액에서 300회 이상의 충전/방전을 일으키며 생성된 결정을 분석하였다. 원소의 구성은 인(P) : 1.00, 아연(Zn) : 2.28, 칼륨(K) : 0.66, 망간(Mn) : 0.02, 철(Fe) : 0.00 이었다. 2.28:1의 아연/인의 비율은 $KZn(PO_4)(H_2O)_{0.8}$의 1:1 비율도 아니고, $Zn_3(PO_4)_24H_2O$의 1.5:1의 비율도 아니다. 이는 상당량이 미 반응된 산화아연임을 보여주며, 확인을 위해 엑스레이 회절 분석기(XRD, X-ray Diffraction)를 사용하였다.(도 5) Mn^{2+}와 Fe^{3+} 등의 이온을 포함하지 않는 전해액을 사용한 경우, ZnO가 존재하지 아니하나, Mn^{2+}와 Fe^{3+} 등의 이온이 존재하는 전해액을 사용한 경우, ZnO가 존재하는 것을 확인 할 수 있다.

[0049] **[실시예 5] : 나노 입자 전극의 제조 및 평가**

[0050] 100nm 이하의 ZnO 나노입자는 Sigma-Aldrich Korea사에서 구입하였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다. 실시예 4에서 Mn^{2+}와 Fe^{3+} 이온을 포함시킨 인산염 전해액을 이용하여 전지용량을 측정하여 도 6에 나타내었다.

[0051] 100nm이하의 ZnO 나노입자 를 사용한 경우(도 6) 그렇지 않은 경우(도 3의 검은점)보다 전지 용량이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 ZnO 나노입자 사용 시, 100nm 이상의 ZnO를 사용했을 때에 비해 결정이 30% 감소한 것에서 온 효과이다.

[0052] **[실시예 6] : 혈청의 준비, Mn^{2+}와 Fe^{3+}이 첨가된 전극의 제조 및 평가**

[0053] 혈청은 송아지의 혈청으로 시그마사(Sigma)에서 구입하였으며, 어떠한 부가물도 더하거나 빼지 아니하였다.

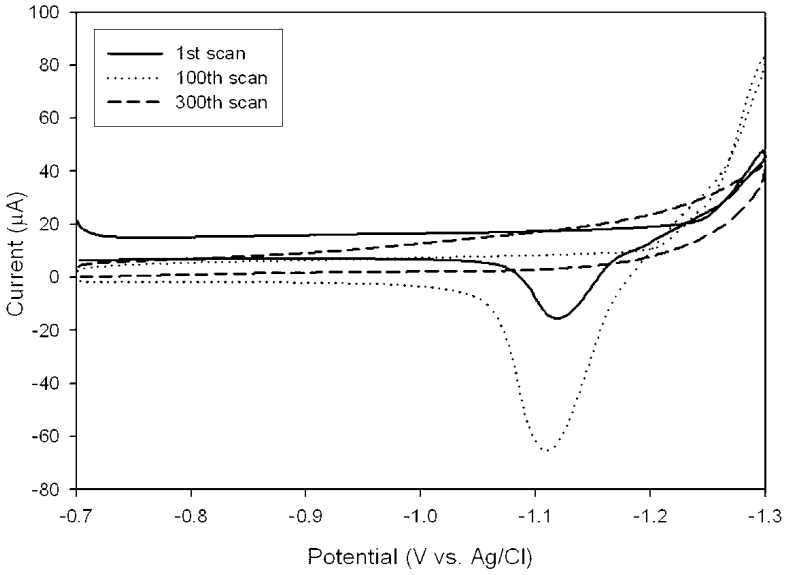
[0054] 30 mg의 산화아연(ZnO, High Purity Chemicals Laboratory Co. Ltd. 제조)과 15 mg의 아세틸렌 블랙을 0.5% 나피온을 포함한 1mL의 이소프로필알콜에 분산시켰다. 직경 5mm 탄소 전극에 상기 물질 5μL를 드롭-코팅(drop-

coationg) 한 후, 실온에서 건조하였다. 이후 $Mn_3(PO_4)_27H_2O$ 고체, $FePO_44H_2O$ 고체를 0.5% 나피온을 포함한 1mL의 이소프로필알콜에 분산시키고, 이 용액에 상기 탄소 전극을 드롭-코팅(drop-coationg)하여 Mn^{2+}와 Fe^{3+}이 첨가된 전극을 준비하였다.

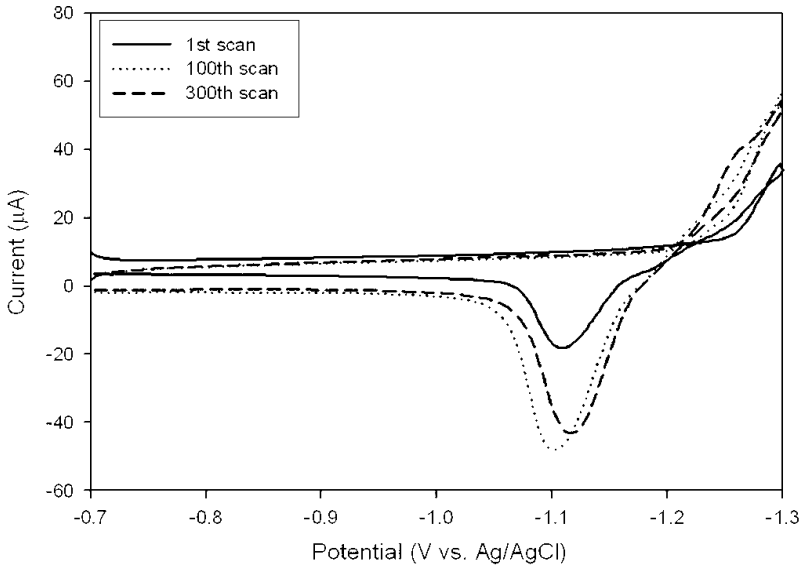
[0055] 도 7에서 전극에 이온을 부가한 경우와 그렇지 않은 경우를 비교하였다. 100회의 충전/방전 이전에는 부가하지 않은 경우가 전기용량이 높은 것을 알 수 있으나, 100회의 충전/방전 이후로는 이온을 부가한 경우가 성능이 우수함을 알 수 있어, 생체 이식 2차 전지로서의 가능성을 보이고 있다.

도면

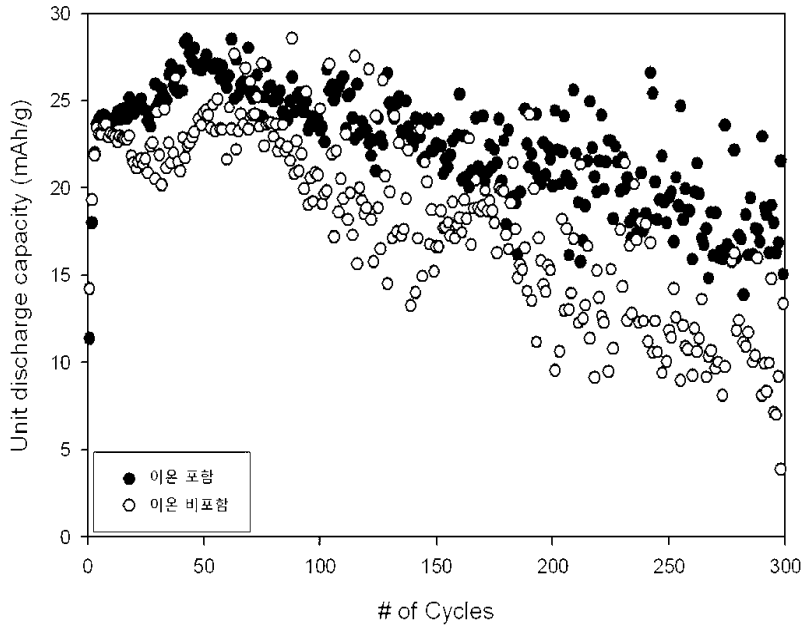
도면1



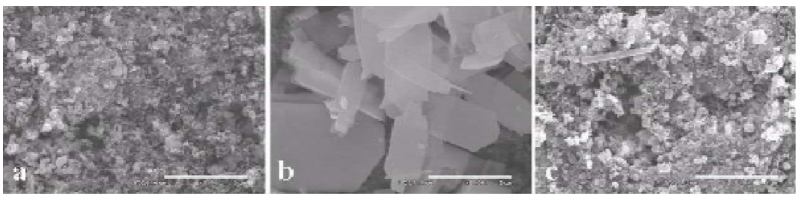
도면2



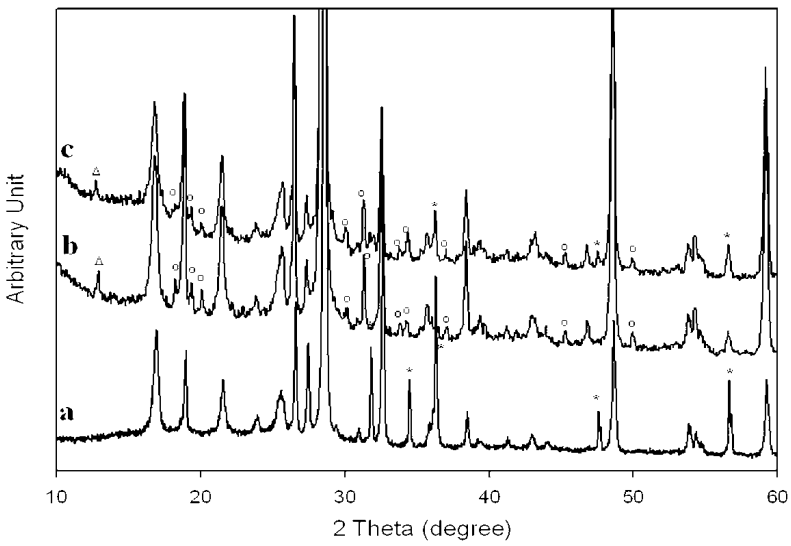
도면3


Unit discharge capacity (mAh/g)
# of Cycles
이온 포함
이온 비포함
0
5
10
15
20
25
30
0
50
100
150
200
250
300

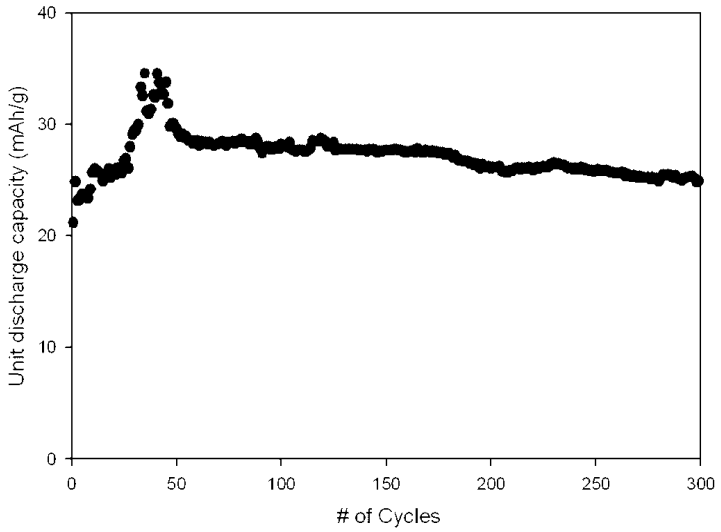
도면4


a
b
c

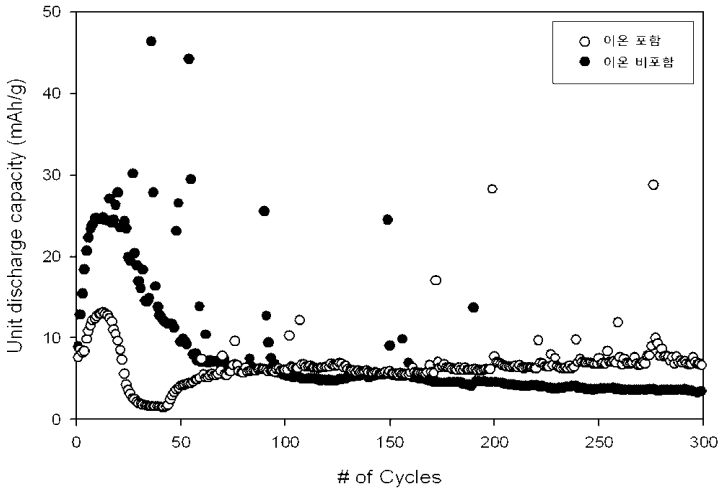
도면5


Arbitrary Unit
2 Theta (degree)
a
b
c
10
20
30
40
50
60

도면6


Unit discharge capacity (mAh/g)
# of Cycles
0
10
20
30
40
0
50
100
150
200
250
300

도면7


이온 포함
이온 비포함
Unit discharge capacity (mAh/g)
# of Cycles
0
10
20
30
40
50
0
50
100
150
200
250
300