(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0068663
(43) 공개일자 2021년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0157936
(22) 출원일자 2019년12월02일
심사청구일자 2019년12월02일

(71) 출원인
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
임희대
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
오시형
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

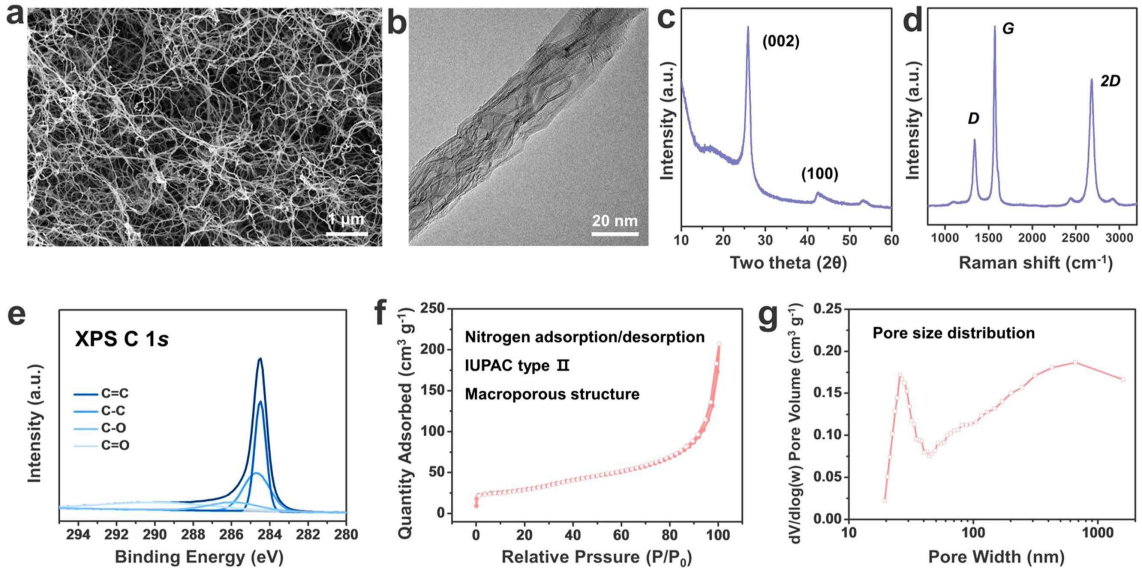
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체 및 이의 제조방법에 관한 것으로 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 가지는 촉매형 탄소 나노 템플릿인 탄소 소성체를 제공하여 마그네슘 전지 음극재로 사용될 수 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
(72) 발명자
정훈기
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
이민아
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
김형석
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
김상옥
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
윤영수
인천광역시 미추홀구 장천로8번길 7, 602호(숭의동, 대명휴먼아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711092924
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	NCM계 양극/고체 전해질 설계에 기반한 전고체 전지 핵심 기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2019.03.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711098142
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리사업
연구과제명	O2/CO2 반응제어 기술을 통한 금속-공기 전지 핵심소재 기술개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2019.09.27 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 가지는 촉매형 탄소 나노 템플릿인 것을 특징으로 하는 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노 섬유의 직경은 10 내지 25 nm이며, 길이는 10 내지 100 ㎛인 것을 특징으로 하는 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체는 50 nm 초과의 기공 크기를 갖는 마크로 기공과 20 내지 30 nm의 기공 크기를 갖는 메조 기공이 혼재되어 있는 것을 특징으로 하는 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체는 BET 비표면적이 90 내지 120 m^2/g인 것을 특징으로 하는 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체는 글루코나세토박터 자일리눔(*Gluconacetobacter xylinum*)으로부터 제조된 것을 특징으로 하는 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체.

청구항 6

(A) 셀룰로오스를 질소 가스 하에서 1차 열처리를 수행하는 단계; 및

(B) 상기 1차 열처리된 셀룰로오스를 아르곤 가스 하에서 2차 열처리를 수행하여 탄소 소성체를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 (A)단계는 600 내지 1000 ℃에서 1 내지 4시간 동안 수행되며, (B)단계는 2500 내지 3000 ℃에서 1 내지 4시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 셀룰로오스는 글루코나세토박터 자일리눔(*Gluconacetobacter xylinum*)으로부터 제조된 것을 특징으로 하는 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 탄소 소성체를 포함하는 마그네슘 전지용 음극.

청구항 10

제9항의 마그네슘 전지용 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 마그네슘 이차전지는 올페닐복합체(all phenyl complex) 전해질을 사용하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 이차전지.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 올페닐복합체(all phenyl complex) 전해질은 유기용매에 염화알루미늄($AlCl_3$) 및 phMgCl이 혼합되어 있는 것을 특징으로 하는 마그네슘 이차전지.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 염화알루미늄($AlCl_3$) 및 phMgCl은 1 : 3-7의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 마그네슘 이차전지.

청구항 14

제9항의 마그네슘 전지용 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 캐패시터.

청구항 15

제9항의 마그네슘 전지용 음극을 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장비, 에너지저장시스템(Energy Storage System, ESS) 및 운송수단으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 가지는 촉매형 탄소 나노 템플릿인 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 물질의 물리적 반응이나 화학적 반응을 통해 전기에너지를 생성시켜 외부로 전원을 공급하게 되는 전지(cell, battery)는 각종 전기전자 기기로 둘러싸여 있는 생활환경에 따라, 건물로 공급되는 교류 전원을 획득하지 못할 경우나 직류전원이 필요할 경우에 사용한다.

[0003] 이와 같은 전지 중에서 화학적 반응을 이용하는 화학전지인 일차전지와 이차전지가 일반적으로 많이 사용되고 있는데, 일차전지는 건전지를 통칭하는 것으로 소모성 전지이다. 반면, 이차전지는 양극과 음극물질에서 산화환원과정이 다수 반복 가능한 소재를 사용하는 재충전식 전지로써, 전류에 의해 소재(양극)에 대한 환원반응이 수행되면 전원이 충전되고, 소재(양극)에 대한 산화반응이 수행되면 전원이 방전되는데, 이와 같은 충전-방전이 반복적으로 수행되면서 전류를 공급하게 된다.

[0004] 이차전지의 음극에 사용되는 탄소계 음극물질은 이온 금속의 전극 전위에 근접한 전위를 가지며, 이온의 삽입 및 탈리 과정 동안 결정구조의 변화가 작아 전극에서의 지속적이고 반복적인 산화환원 반응을 가능하게 함으로써 이차전지가 높은 용량 및 우수한 수명을 나타낼 수 있는 기반을 제공한다.

[0005] 현재 이차전지로 가장 많이 사용되는 리튬이차전지에 이용되는 리튬 이온(2,046 mAh/cm^3)보다 약 1.9배 높은 2가 Mg 금속의 높은 이론적 용적 용량(~ 3,833 mAh/cm^3)으로 인해 재충전 가능한 Mg 배터리(RMB)가 상당한 관심을 끌었다.

[0006] 또한, 비독성인 Mg 금속은 충방전 과정중에 금속 수지상(metal dendrite) 성장이 억제되어 전기 화학적 증착/용해 사이클에 더 가역적인 특성이 있으며 안정성이 우수하다. 호스트가 없는 Mg 금속 음극(MMA)은 무제한 용량 및 높은 속도 성능을 제공할 수 있지만, Mg 금속 음극에 사용 가능한 전해질 시스템이 없는 것이 주요 문제이다.

[0007] 특히, LIB에 널리 사용되는 종래의 전해질($TFSI^-$ 및 PF_6^- 염의 조합을 갖는 카보네이트 또는 에테르계 용매)은 Mg 금속 표면상에 이온 부동피막 층(즉, 비이온-전도성층)을 형성한다. 원치 않는 부동피막(패시베이션) 층은 전극과 전해질 사이의 계면에서 Mg 이온의 전도를 억제하는데, 여기서 차단된 이온 경로는 RMB의 쿨롱 효율(CE)을 크게 감소시켜 수명 특성을 저하시킨다.

[0008] 이러한 문제를 해결하기 위해 그리냐드 시약(Grignard reagents, RMgX, R = 알킬 또는 아릴기, X = Cl 또는 Br)을 기본으로 하는 전해질이 개발되었다. 강한 환원제는 Mg 표면상에 패시베이션의 형성을 방지할 수 있지만, 이의 실질적인 적용은 그의 낮은 음극 안정성으로 인해 제한되고 있다.

[0009] 이후 Aurbach et al.에서 MgRR`(R 및 R` = 에틸 및 부틸)과 알루미늄 루이스산(예 : Bu2Mg + AlCl3)을 혼합하여 음극 안정성이 개선된 새로운 전해질 시스템을 발표하였으며, RMB에서 실용성이 입증되었다. 그러나, 상기 염화물계 화합물은 일반적인 집전체 및 전지 포장재료에 부식성이 있기때문에 안정성이 낮다.

[0010] 따라서 지난 수십 년간의 노력에도 불구하고 MMA에 적합한 전해질을 찾는 것은 여전히 어려운 과제이며, 현재 리튬이온 배터리를 대체하기 위해서는 RMB의 전반적인 전기 화학적 성능을 개선해야 하고, 다양한 연구 전략과 RMB의 경쟁력 확보를 위한 시도가 필요하다.

[0011] RMB용 음극 시스템의 개발에 대한 연구 관심이 상대적으로 적었지만, 최근에 RMB의 효율적인 음극 시스템에 대한 연구가 시작되었다. 예를 들어, MMA 금속과 전해질 사이의 직접적인 접촉을 방지하기 위해 MMA를 탄소계 인공 인터페이스 층으로 코팅하는 기술이 소개되었다. 이는 종래의 카보네이트계 전해질 시스템에서 가역적인 Mg 금속 증착/탈착 가역반응을 가능하게 하였다.

[0012] 다른 한편으로, MMA는 다른 중요한 장애물들과도 직면해 왔다. Mg 기판 상에 전기 화학적으로 생성된 Mg의 열악한 습윤성으로 인한 내부 단락을 해결해야 한다. 또한, 비정상 조건에서 예기치 않은 금속 수지상(metal dendrite, 나뭇가지 모양의 성장)이 고려해야 한다. 대칭 Mg-Mg 셀에서 그리냐르 시약기반 전해질을 사용하더라도, Mg 수지상 형성이 최근에 관찰되었다. 이러한 문제는 다른 유형의 음극 재료(즉, 합금/변환형 재료)를 사용하여 다소 완화될 수 있다. 그러나 가역적인 MMA의 개발은 합금 유형 또는 변환 기반 음극 재료가 아닌 MMA가 적용될 때만 RMB의 높은 체적 에너지 밀도를 달성할 수 있다는 점을 고려하여 고성능 RMB를 달성하는데 핵심이 될 것이다.

[0013] 그럼에도 불구하고, 충방전 율속 특성, 쿨롱 효율(CE) 및 수명 안정성과 같은 MMA의 전기 화학적 성능은 거의 개선되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 일본등록특허 제5162817호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2019-0116012호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 가지는 촉매형 탄소 나노 템플릿인 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체를 제공하는데 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체를 포함하는 마그네슘 전지용 음극을 제공하는데 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 마그네슘 전지용 음극을 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공하는데 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 마그네슘 전지용 음극을 포함하는 캐패시터를 제공하는데 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 마그네슘 전지용 음극을 포함하는 장치를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체는 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 가지는 촉매형 탄소 나노 템플릿일 수 있다.

[0022] 상기 나노 섬유의 직경은 10 내지 25 nm이며, 길이는 10 내지 100 ㎛일 수 있다.

[0023] 상기 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체는 50 nm 초과의 기공 크기를 갖는 마크로 기공과 20 내지 30 nm의 기공 크기를 갖는 메조 기공이 혼재되어 있을 수 있다.

[0024] 상기 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체는 BET 비표면적이 90 내지 120 m^2/g일 수 있다.

[0025] 상기 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체는 글루코나세토박터 자일리눔(*Gluconacetobacter xylinum*)으로부터 제조된 것일 수 있다.

[0026] 또한, 상기한 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체를 제조하는 방법은 (A) 셀룰로오스를 질소 가스 하에서 1차 열처리를 수행하는 단계; 및 (B) 상기 1차 열처리된 셀룰로오스를 아르곤 가스 하에서 2차 열처리를 수행하여 탄소 소성체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0027] 상기 (A)단계는 600 내지 1000 ℃에서 1 내지 4시간 동안 수행되며, (B)단계는 2500 내지 3000 ℃에서 1 내지 4시간 동안 수행될 수 있다.

[0028] 상기 셀룰로오스는 글루코나세토박터 자일리눔(*Gluconacetobacter xylinum*)으로부터 제조된 것일 수 있다.

[0029] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 마그네슘 전지용 음극은 상기 탄소 소성체를 포함할 수 있다.

[0030] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 마그네슘 이차전지는 마그네슘 전지용 음극을 포함할 수 있다.

[0031] 상기 마그네슘 이차전지는 올페닐복합체(all phenyl complex) 전해질을 사용할 수 있다.

[0032] 상기 올페닐복합체(all phenyl complex) 전해질은 유기용매에 염화알루미늄($AlCl_3$) 및 phMgCl이 1 : 3-7의 몰비로 혼합된 것일 수 있다.

[0033] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 캐패시터는 마그네슘 전지용 음극을 포함할 수 있다.

[0034] 또한, 상기한 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 장치는 마그네슘 전지용 음극을 포함할 수 있으며, 상기 장치는 통신장비, 에너지저장시스템(Energy Storage System, ESS) 및 운송수단으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체는 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 가지는 촉매형 탄소 나노 템플릿으로서, 마그네슘 이차전지의 음극으로 이용 시 쿨롱 효율 및 사이클링 안정성이 크게 개선되며, 마그네슘 금속 핵형성에 대한 촉매 효과를 가진다.

[0036] 또한, 고원 과전압 및 핵생성 과전압을 감소시키고, VO(전압 최적화) 및 전위 간극을 점차 증가시킬 뿐만 아니라 Mg 이온과의 높은 친화성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1a는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 FE-SEM으로 촬영한 이미지이며, 도 1b는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 FE-TEM으로 촬영한 이미지이고, 도 1c는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 XRD로 측정한 패턴이며, 도 1d는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 측정한 라만 스펙트럼이고, 도 1e는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 측정한 XPS C 1s 스펙트럼이며, 도 1f는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체의 질소 흡착/탈착 등온선 곡선이고, 도 1g는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체의 기공 크기 분포 데이터이다.

도 2a는 0.2 mA/cm^2의 전류 속도에서 GC-NS-Anode 및 Mo-Anode의 핵형성 과전압을 나타낸 그래프이며, 도 2b는 2 mA/cm^2의 전류 속도에서 GC-NS-Anode 및 Mo-Anode의 핵형성 과전압을 나타낸 그래프이고, 도 2c는 초기 10 사이클에서 마그네슘 도금/스트립의 전압 히스테리시스를 나타낸 그래프이며, 도 2d는 0.2 내지 2 mA cm^{-2} 사이의 충방전율 대 CE 관계를 나타낸 그래프이고, 도 2e는 사이클링 거동을 나타낸 그래프(삽입도는 GC-NS-Anode의 시간 대 전압 플롯)이다.

도 3은 (a) 0.2 mA/cm^2, (b) 0.5 mA/cm^2, (c) 1.0 mA/cm^2 및 (d) 2.0 mA/cm^{2}의 전류 속도에서 Mo-Anode의 정전류 Mg 금속 도금/스트라이핑 사이클을 나타낸 도면이다.

도 4는 (a) 0.2 mA/cm^2, (b) 0.5 mA/cm^2, (c) 1.0 mA/cm^2 및 (d) 2.0 mA/cm^{2}의 전류 속도에서 GC-NS-Anode의 정전류 Mg 금속 도금/스트라이핑 사이클을 나타낸 도면이다.

도 5는 (a) 0.2 mA/cm^2, (b) 0.5 mA/cm^2, (c) 1.0 mA/cm^2 및 (d) 2.0 mA/cm^{2}의 전류 속도에서 10사이클 동안 정전류 Mg 금속 도금/스트라이핑 프로파일에 대한 GC-NS-Anode와 Mo-Anode 사이의 평균 고원 과전압를 비교한 그래프이다.

도 6은 1,000회의 방전-충전 사이클 후 GC-NS-Anode의 XPS (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Mg 1s 및 (d) Cl 2p 스펙트럼이다.

도 7은 (a) GC-NS, (b) Mo, (c) Cu, (d) SS, (e) GF 분리막이 있는 Mg 금속 및 (f) 폴리프로필렌 세퍼레이터로 Mg 금속에 Mg 도금하는 경우와 같이 서로 다른 기판에서의 Mg 도금에 대한 핵형성 분극을 나타낸 그래프이다. 각 도면의 삽입은 0.2 mA/cm^{2}의 전류 속도에서 5 mAh/cm^{2}의 면적 용량에 의한 Mg 증착 후의 *ex situ* 전지 구성을 나타낸다.

도 8은 0.2 mA/cm^{2}의 전류 속도에서 5 mAh/cm^{2}의 면적 용량으로 Mg 금속을 증착시킨 후 (a) Mo-Anode 및 (d) Mo-Anode에 직면한 GF 분리기의 XRD 패턴이며, Mg 금속 증착 전 (b) Mo-Anode 및 (e) GF 분리기와 Mg 금속 증착 후 (c) Mo-Anode 및 (f) GF 분리기의 SEM 이미지이다.

도 9는 0.2 mA/cm^{2}의 전류 속도에서 5 mAh/cm^{2}의 면적 용량으로 Mg 금속을 증착시킨 후 (a) GC-NS-Anode 및 (d) GC-NS-Anode에 직면한 GF 분리기의 XRD 패턴이며, Mg 금속 증착 전 (b) GC-NS-Anode 및 (e) GF 분리기와 Mg 금속 증착 후 (c) GC-NS-Anode 및 (f) GF 분리기의 SEM 이미지이다.

도 10은 0.05 mAh/cm^{2}의 면적 용량을 갖는 Mg 금속 증착 후 GC-NS-Anode의 (a) FE-SEM 이미지, (b) 에너지 분산 분석(EDS) 맵핑 데이터 및 (c) EDS 스펙트럼이다. 삽입표는 SEM-EDS 원소 분석의 결과를 보여준다.

도 11은 (a) 그래핀 시트에 대해 그리고 그래핀 시트를 따라 정상적인 모습을 나타내는 수소 및 산소로 종결되는 그래핀 시트의 Mg 흡착의 이완된 구성이며, (b) Cu (111), (c) Mo (110) 및 (d) Mg (0001)에서 가장 낮은 표면 에너지 슬래브 및 완화된 Mg 흡착 구성을 나타낸 것이다. Cu, Mo 및 Mg 원자는 각각 청색, 분홍색 및 주황색이다.

도 12는 (a) 결함이 없는 그래핀 시트 및 (b) 단일 공극을 갖는 그래핀 시트에서의 Mg 흡착 구성을 나타낸 것이다.

도 13은 (a) 합성된 쉐브렐상(Chevrel-phase) Mo_6S_8의 XRD 패턴 및 (b) All-phenyl-complex 전해질에서 쉐브렐상(Chevrel-phase) Mo_6S_8 양극이 있는 GC-NS-Anode 또는 Mo-Anode로 구성된 전체 셀의 전기 화학적 성능을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명은 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 가지는 촉매형 탄소 나노 템플릿인 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0039] 상기 탄소 소성체의 수많은 촉매 에지는 마그네슘 흡수에 유리하며, 이는 효율적인 금속 증착/용해 공정으로 이어져 고성능 마그네슘 전지를 수득하는데 이용된다.

[0040] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0041] 본 발명의 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체는 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 폭이 수 마이크로미터인 다수의 마크로 기공과 메조기공을 포함하는 복잡한 네트워크 망상구조를 가지는 촉매형 탄소 나노 템플릿으로서, 종래의 금속 기판에 비하여 더 높은 속도 성능 및 쿨롱 효율을 갖는 마그네슘을 수용할 수 있어 마그네슘 전지의 음극으로 이용 시 1000 사이클 이상으로 운행시에도 안정적이다.

[0042] 또한, 본 발명의 탄소 소성체는 마그네슘 박리가 발생하는 금속 기판과 달리, 마그네슘과의 친화성으로 인해 마그네슘이 균질하게 증착되며 박리되지 않는다.

[0043] 본 발명의 탄소 소성체를 이루는 나노 섬유는 직경이 10 내지 25 nm, 바람직하게는 15 내지 25 nm이며, 길이가 10 내지 100 ㎛, 바람직하게는 10 내지 60 ㎛이다.

[0044] 상기 탄소 소성체는 글루코나세토박터 자일리눔(*Gluconacetobacter xylinum*)으로부터 생성된 셀룰로오스 크라이오겔을 소성시켜 제조된 것으로서, 상기 셀룰로오스 크라이오겔을 소성 시 질소 가스 및 아르곤 가스 하에서 2차에 걸쳐 소성되므로, 상기 직경 및 길이를 갖는 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 형성한다.

[0045] 또한, 상기 네트워크 망상구조를 가지는 탄소 소성체의 BET 비표면적은 90 내지 120 m^2/g, 바람직하게는 100 내지 110 m^2/g로서, 금속 기판에 비하여 800 내지 1000배 이상의 높은 비표면적을 갖는다.

[0046] 나노 섬유의 직경 및 길이가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 상기와 같은 BET 비표면적을 가질 수 없으며, 마크로 기공과 메조기공이 혼재되어 있지 않고 메조기공과 마이크로 기공이 단독 또는 혼재되어 형성될 수도 있다.

[0047] 본 발명의 탄소 소성체는 마크로 기공과 메조기공이 1 : 0.1-0.6의 부피비, 바람직하게는 1 : 0.2-0.4의 부피비로 혼합된다. 마이크로 기공을 기준으로 메조기공의 부피비가 상기 하한치 미만인 경우에는 마그네슘 흡수에 유리하지 못하며, 상기 상한치 초과인 경우에는 내구성이 저하될 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명은 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0049] 본 발명의 마그네슘 전지 음극용 탄소 소성체를 제조하는 방법은 (A) 셀룰로오스를 질소 가스 하에서 1차 열처리를 수행하는 단계; 및 (B) 상기 1차 열처리된 셀룰로오스를 아르곤 가스 하에서 2차 열처리를 수행하여 탄소 소성체를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0050] 먼저, 상기 (A)단계에서는 셀룰로오스를 질소 가스 하에서 600 내지 1000 ℃, 바람직하게는 700 내지 900 ℃로 1 내지 4시간, 바람직하게는 2 내지 3시간 동안 1차 열처리를 수행한다.

[0051] 상기 셀룰로오스는 글루코나세토박터 자일리눔(*Gluconacetobacter xylinum*)으로부터 제조된 것으로서, 글루코나세토박터 자일리눔(*Gluconacetobacter xylinum*)이 아니라 아세토박터 자일리눔(*Acetobacter xylinum*) 등의 다른 미생물을 사용하여 셀룰로오스를 제조하는 경우에는 2차에 걸쳐 열처리를 수행하더라도 네트워크 망상구조를 가지지 못하며 마크로 기공 및 메조기공이 혼재되어 있는 다공성의 탄소 소성체가 제조되지 못할 수 있다.

[0052] 상기 셀룰로오스를 질소 가스 하에서 1차적으로 열처리를 수행함으로써, 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 지도록 한다. 1차 열처리 시 온도 및 시간이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀지지 않아 최종적으로 네트워크 망상구조의 탄소 소성체를 얻을 수 없다.

[0053] 다음으로, 상기 (B)단계에서는 상기 1차 열처리된 셀룰로오스를 아르곤 가스 하에서 2500 내지 3000 ℃, 바람직하게는 2700 내지 2900 ℃로 1 내지 4시간, 바람직하게는 2 내지 3시간 동안 2차 열처리를 수행한다.

[0054] 상기 1차 열처리된 셀룰로오스를 아르곤 가스 하에서 2차 열처리를 수행함으로써, 3차원으로 얽혀있는 나노 섬유들을 네트워크 망상구조를 갖도록 하면서 마크로 기공 및 메조기공이 다수개로 존재하는 다공성이 형성되도록 한다. 2차 열처리 시 온도 및 시간이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 네트워크 망상구조이면서 마크로 기공 및 메조기공이 혼재되어 있는 다공성의 탄소 소성체를 얻을 수 없다.

[0055] 상기 1차 및 2차 처리 중 하나의 열처리라도 수행하지 않거나, 1차 및 2차 열처리의 순서를 바꿔서 진행하는 경우에는 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 가지는 촉매형 탄소 나노 템플릿을 수득할 수 없다.

[0056] 또한, 본 발명은 나노 섬유들이 3차원적으로 얽혀 있는 네트워크 망상구조를 가지는 탄소 소성체를 포함하는 마그네슘 전지용 음극을 제공할 수 있으며, 상기 마그네슘 전지용 음극을 포함하는 마그네슘 이차전지 또는 마그네슘 캐패시터를 제공할 수 있다.

[0057] 본 발명의 마그네슘 이차전지는 탄소 소성체를 음극으로 이용 시 전해질로 올페닐복합체(all phenyl complex) 전해질을 사용하는 것이 바람직하며, 상기 올페닐복합체(all phenyl complex) 전해질은 유기용매(THF)에 염화알

루미늄($AlCl_3$) 및 phMgCl이 1 : 3-7의 몰비로 혼합되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.8 M의 염화알루미늄($AlCl_3$)과 1.0 내지 3.0 M의 phMgCl이 혼합된 올페닐복합체(all phenyl complex) 전해질을 사용한다.

[0058] 또한, 본 발명은 상기 마그네슘 전지용 음극을 포함하는 장치를 제공할 수 있으며, 상기 장치는 통신장비, 에너지저장시스템(Energy Storage System, ESS) 및 운송수단으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0059] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0060] **실시예 1. 탄소 소성체의 제조**

[0061] 박테리아 셀룰로오스 펠리클(BCP)은 보고된 절차를 이용하여 글루코나세토 박터 자일리눔(*Gluconacetobacter xylinum*)으로부터 배양하였다. 즉, 글루코나세토 박터 자일리눔(*Gluconacetobacter xylinum*)을 1 주일 동안 시험관에서 예비 배양한 후 헤스트린(Hestrin) 및 슈람 배지(Schramm medium)를 함유하는 페트리 접시에 접종한 다음 페트리 접시 내의 세포를 1주일 동안 실온에서 배양하였다. 상기 배양액의 세포 및 성분을 제거하기 위해 배양된 BCP를 실온에서 48시간 동안 0.25M NaOH 수용액으로 정제하고, pH가 7.0에 도달할 때까지 증류수로 철저히 세척하였다. 상기 배양된 BCP를 6시간 동안 용매 교환을 위해 tert-부탄올에 침지시킨 후, -40 ℃ 및 ~ 5 Pa에서 3일 동안 동결 건조시켰다.

[0062] 이렇게 생성된 박테리아 셀룰로오스 크라이오겔(cryogel)을 200 ml/min의 N_2 가스 흐름 하에서 2시간 동안 800 ℃의 튜브로에서 열처리를 수행한 후 탄화된 크라이오겔을 Ar 분위기 하에서 2시간 동안 2,800 ℃의 흑연로(ThermVac, Korea)에서 2시간 동안 가열하여 탄소 소성체(GC-NS)를 수득하였다. 이때 가열속도는 5 ℃/min이다.

[0063] 이와 같이 수득한 탄소 소성체(GC-NS)는 추가 처리 없이 사용되었다.

[0064] **비교예 1. Mo**

[0065] 실시예 1의 탄소 소성체 대신 Mo를 사용하였다.

[0066] **<시험예>**

[0067] **시험예 1. 탄소 소성체 구조 측정**

[0068] 도 1a는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 FE-SEM으로 촬영한 이미지이며, 도 1b는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 FE-TEM으로 촬영한 이미지이고, 도 1c는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 XRD로 측정한 패턴이며, 도 1d는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 측정한 라만 스펙트럼이고, 도 1e는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체를 측정한 XPS C 1s 스펙트럼이며, 도 1f는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체의 질소 흡착/탈착 등온선 곡선이고, 도 1g는 실시예 1에 따라 제조된 탄소 소성체의 기공 크기 분포 데이터이다.

[0069] 도 1a 내지 도 1g에 도시된 바와 같이, 탄소 소성체(GC-NSs)는 높은 종횡비로 3차원으로 얽혀 폭이 수 마이크로미터이며, 수많은 마크로 기공 및 메조기공을 포함한 복잡한 네트워크 구조를 형성하는 것을 확인하였다(도 1a). 이때 탄소 소성체를 구성하는 섬유 직경 및 길이는 각각 25 nm 및 10 ㎛ 이상이다. 또한, 상기 탄소 소성체는 몇몇 2차원 흑연 격자가 3차원적으로 꼬인 네트워크 망상구조라는 점에서 흥미로운 모양을 보여 주었다(도 1b). 이러한 구조는 다수의 흑연 에지 부위를 개방된 표면으로 노출시켜 Mg 금속 핵형성을 위한 촉매 부위로 연장시킬 수 있다.

[0070] 또한, 탄소 소성체의 XRD 패턴은 잘 발달된 흑연 결정구조를 증명하였으며, 여기에서 25.9° 2q에서 날카로운 흑연(002) 피크와 43° 및 54° 2q에서 작은 흑연 (100) 및 (004) 피크로 각각 관찰되었다(도 1c).

[0071] 또한, 라만 스펙트럼은 추가적인 특정 미세 구조 정보를 보여주었다(도 1d). 1573 cm^{-1}에서 날카로운 G 밴드는 1340 cm^{-1}에서 D 밴드 강도의 두 배 이상을 가졌는데, 이는 잘 발달된 폴리 6각형 탄소 구조의 존재를 의미한다. 또한, 2688 cm^{-1}에서 고강도 2D 밴드는 탄소 구조가 3차원 구조를 가짐을 의미한다.

[0072] 또한, XPS에서 탄소 소성체의 표면 화학 구조를 관찰하였다(도 1e). XPS C 1s 스펙트럼에서, 탄소 소성체의 주요 화학적 결합은 284.4 eV에서 sp^2 C=C 결합인 것으로 확인되었다. 뿐만 아니라, 284.8 eV에서 높은 강도의

sp^3 C-C 결합이 관찰되었으며, 이는 폴리 6각형 탄소 빌딩 블록의 에지 결함에서 비롯될 수 있다. 주목할 만한 결과 중 하나는 각각 285.6 eV 및 289.9 eV에서 C-O 및 C=O와 같은 산소 작용기의 존재이다. 상기 산소 작용기는 친수성 전해질 시스템에서 소수성 흑연 빌딩 블록의 습윤성을 향상시킬 수 있다.

[0073] 또한, 탄소 소성체의 다공성 특성은 질소 흡착 및 탈착 등온선 시험으로 측정하였다(도 1f 및 도 1g). 등온선 곡선은 상대 압력의 >0.9 섹션에서 흡착된 질소 분자의 양이 급격히 증가하는 것을 보여준다. 이는 국제 순수 및 응용 화학 연합 II-형 마크로기공(macroporous) 구조를 나타내며(도 1f), 상기 도 1a에 표시된 FE-SEM 결과와 일치한다.

[0074] 기공 크기의 분포는 50 nm 초과 크기인 마크로 기공과 함께 약 20 내지 30 nm의 평균 기공을 갖는 메조기공도 함께 나타났다(도 1g). 대략 20 내지 30 nm 크기의 기공은 각각의 섬유의 표면상의 질소 흡착에 의해 유도될 수 있는 반면, 더 큰 것은 나노 웹 구조에 의해 제조된 기공으로부터 유래될 수 있다. 예컨대, 상기 마크로 기공은 전해질의 함침성 및 전체적인 비표면적을 향상시키며, 메조기공은 빠르게 Mg가 흡탈착이 될 수 있도록 한다.

[0075] 또한, 탄소 소성체의 BET 비표면적은 ~105.3 m^2/g로서, 평평한 금속 기판의 BET 비표면적보다 훨씬 높다.

[0076] **시험예 2. 전기화학적 성능 측정**

[0077] 실시예 1의 탄소 소성체를 기반으로 하는 음극(GC-NS-Anode) 및 Mo 기판을 기반으로 하는 음극(Mo-Anode)에 대한 전기 화학 Mg 증착 테스트는 all-phenyl complex(APC) 전해질(즉, 0.5 M $AlCl_3$ + 2.0 M PhMgCl in THF)을 사용하였다.

[0078] 도 2a는 0.2 mA/cm^2의 전류 속도에서 GC-NS-Anode 및 Mo-Anode의 핵형성 과전압을 나타낸 그래프이며, 도 2b는 2 mA/cm^2의 전류 속도에서 GC-NS-Anode 및 Mo-Anode의 핵형성 과전압을 나타낸 그래프이고, 도 2c는 초기 10 사이클에서 마그네슘 도금/스트립의 전압 히스테리시스를 나타낸 그래프이며, 도 2d는 0.2 내지 2 mA cm^{-2} 사이의 충방전율 대 CE 관계를 나타낸 그래프이고, 도 2e는 사이클링 거동을 나타낸 그래프(삽입도는 GC-NS-Anode의 시간 대 전압 플롯)이다.

[0079] 도 3은 (a) 0.2 mA/cm^2, (b) 0.5 mA/cm^2, (c) 1.0 mA/cm^2 및 (d) 2.0 mA/cm^2의 전류 속도에서 Mo-Anode의 정전류 Mg 금속 도금/스트라이핑 사이클을 나타낸 도면이며; 도 4는 (a) 0.2 mA/cm^2, (b) 0.5 mA/cm^2, (c) 1.0 mA/cm^2 및 (d) 2.0 mA/cm^2의 전류 속도에서 GC-NS-Anode의 정전류 Mg 금속 도금/스트라이핑 사이클을 나타낸 도면이고; 도 5는 (a) 0.2 mA/cm^2, (b) 0.5 mA/cm^2, (c) 1.0 mA/cm^2 및 (d) 2.0 mA/cm^2의 전류 속도에서 10사이클 동안 정전류 Mg 금속 도금/스트라이핑 프로파일에 대한 GC-NS-Anode와 Mo-Anode 사이의 평균 고원 과전압를 비교한 그래프이다.

[0080] 도 6은 1,000회의 방전-충전 사이클 후 GC-NS-Anode의 XPS (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Mg 1s 및 (d) Cl 2p 스펙트럼이다.

[0081] 도 2a 내지 도 2e에 도시된 바와 같이, GC-NS-Anode 및 Mo-Anode의 정전류 방전 프로파일은 초기 증착 단계에서 전압 오버 슈트(VO)를 보여 주었고, 이는 핵형성 분극(η_n)을 나타낼 수 있다. 고전적인 금속 핵형성 이론에 따르면, 새로운 고체상의 형성은 핵형성 에너지 장벽을 극복하기 위해 자유 잉여 에너지를 필요로 하며, 이는 정전류 방전 프로파일에서 VO(전압 최적화)로 나타낸다.

[0082] Mo-Anode의 초기 핵형성 과전압(~0.42 V)은 본 발명의 탄소 소성체(GC-NS)를 사용함으로써 ~0.25 V로 크게 감소될 수 있으며, 이는 0.2 mA/cm^2의 전류 밀도에서 Mo-Anode로부터 ~60% 감소에 해당하는 수치이다(도 2a).

[0083] 전류 밀도가 증가함에 따라 핵형성 분극이 커지고(도 2b), 두 개 사이의 핵형성 과전압의 간격이 넓어 2.0 mA/cm^2의 높은 전류 밀도에서 0.27 V에 도달하였다. 도 3 및 도 4에서는 다양한 전류 속도(0.2, 0.5, 1.0 및 2.0 mA/cm^2)에서 Mo-Anode 및 GC-NS-Anode에 대한 자세한 전기 화학 곡선(Mg 도금 및 스트리핑)을 제공한다. 도 3 및 도 4에 도시된 바와 같이, 핵형성 과전압과 나뭇가지 모양의 성장은 높은 전류 속도에서 더 문제가 될 수 있으며, GC-NS-Anode는 이러한 문제를 해결하는 솔루션이 될 수 있다.

[0084] 또한, 옴 분극에서 발생하는 과전압(즉, 고원 과전압(η_p))도 GC-NS-Anode를 사용하여 줄일 수 있다. GC-NS-

Anode는 Mo-Anode에 비해 전압 히스테리시스 갭뿐만 아니라 훨씬 낮은 고원(plateau) 과전압를 제공하였으며, 2.0 mA/cm^2의 높은 전류 속도에서 명확하게 관찰할 수 있었다(도 2b).

[0085] 또한, 도 2c는 0.2 mA/cm^2와 2.0 mA/cm^2의 서로 다른 전류 속도에서 GC-NS-Anode 및 Mo-Anode에 대한 각주기의 전압 히스테리시스 갭을 나타낸 것이다. 핵형성 분극의 결과와 유사하게, 전압 히스테리시스의 차이는 전류 속도가 증가함에 따라 더욱 중요해졌다. 초기 10사이클에서 평균 분극의 차이는 0.2 mA/cm^2의 비교적 온화한 전류 속도에서 0.018 V 갭만을 나타내지만, 2.0 mA/cm^2의 높은 전류 속도에서 ~0.192 V의 큰 갭이 관찰되었다. 이는 대략 10배 높은 편광으로 상당한 에너지 손실을 발생시킨다. 도 5는 평균 고원 과전압을 비교한 것으로서, 이러한 결과는 2가 Mg 금속 증착/용해 공정의 핵형성 및 옴 분극을 포함한 활동적 성능이 Mg 이온에 대하여 호스트에 크게 의존한다는 것을 시사한다. 따라서, 고성능 마그네슘 이차전지를 설계할 때 GC-NS-Anode와 같은 최첨단 음극이 유리할 수 있다.

[0086] 본 발명의 GC-NS-Anode에서 핵형성 과전압(η_n) 및 고원 과전압(η_p)의 감소는 세 가지 방식으로 설명될 수 있다.

[0087] 1. GC-NS-Anode의 높은 표면적은 주어진 전류 속도에서 유효 전류 밀도를 감소시켜 전체 저항을 감소시킬 수 있다. 1 mg의 탄소 소성체(GC-NS)가 음극 물질로 사용되는 경우, 이들은 Mo- 음극보다 증착된 Mg 금속에 대해 약 1,000배 더 높은 비표면적을 제공할 수 있다. Mo(10.3 g/cm^3), Cu(~ 8.96 g/cm^3), 스테인리스(SS, ~ 8.0 g/cm^3) 및 Al(2.7 g/cm^3) 보다 GC-NS(~ 0.53 g/cm^3)의 벌크 밀도가 훨씬 낮고, GC-NS-Anode 기반 마그네슘 이차전지는 Mo-, Cu-, SS- 및 Al-Anode 기반 마그네슘 이차전지 보다 훨씬 더 높은 에너지 밀도 및 더 높은 전력 성능을 제공할 수 있다.

[0088] 2. 250 S/cm의 높은 전기 전도도를 가진 3차원적으로 얽힌 네트워크 망상구조와 수많은 마크로 기공 및 메조기공이 전자 및 이온 수송 경로로 사용될 수 있어 GC-NSs의 내부 다공성에서 효율적인 Mg 금속 증착/용해가 가능하다. 상기 두 가지 효과는 Mo-Anode에 비하여 GC-NS-Anode에서 상당히 감소된 고원 과전압(η_p)을 설명한다.

[0089] 3. GC-NS-Anode에서 다수의 촉매 부위는 Mg 금속의 핵형성을 위한 수많은 활성 부위로 제공될 수 있어서, 핵형성 과전압(η_n)을 감소시킬 수 있다. GC-NS-Anode의 촉매 부위는 도 2와 같이 초기 Mg 증착 시 오버 슈팅 전압을 완화하는 데 도움이 된다. 이들은 하기에서 설명되는 밀도 기능 이론 계산 결과에 의해 뒷받침되는 초기 증착에 대해 과전압이 감소된 것을 보여 주어 Mg 이온이 유리하게 흡수되고 수용될 수 있다.

[0090] 또한, Mg 금속 증착/용해 사이클의 높은 가역성은 GC-NS-Anode와 Mo-Anode에 대해 서로 다른 전류 속도에서 10~100번째 사이클의 평균 CE를 계산하여 확인되었다(도 2d). 0.2 mA/cm^2의 전류 속도에서 GC-NS-Anodes는 ~99.6%의 평균 CE 값을 보였으며, 이는 전류 속도가 증가함에 따라 점차 증가하고 2.0 mA/cm^2 이상의 전류 속도에서 ~99.9%에 도달하였다. 뿐만 아니라, 대칭 전극 구성으로 조립된 대칭 GC-NS-Anodes(SYM-GC-NS)와 전극 한 쪽에 부착된 Mg 금속은 2.0 mA/cm^2에서 ~99.9%의 높은 CE 값을 보였다.

[0091] 대조적으로, Mo-Anode는 0.2 mA/cm^2에서 ~99.1%의 낮은 평균 CE 값을 나타내었고, 1.0 mA/cm^2에서 ~99.6%의 최대값에 도달하였다.

[0092] 99.9% [$(0.999)^{100}$]의 평균 CE로 100회 반복 사이클이 진행되면, 100사이클 후 초기 용량의 ~ 90.5%가 유지될 수 있으나, 99.6%[$(0.999)^{100}$]의 평균 CE로부터 100회 반복 사이클이 진행되면 초기 용량의 ~ 67.0%만이 유지될 수 있다. 이는 CE 값의 낮음이 용량의 현저한 감소를 초래하는 것을 의미하며, 이는 GC-NS-Anodes의 우수한 가역성을 강조하는 것이다.

[0093] 또한, GC-NS-Anode 및 대칭 GC-NS-Anode 모두에 대해, 안정적인 Mg 금속 증착/스트라이핑 사이클링은 ~99.9%의 높은 평균 CE로 1,000사이클 동안 유지되었다(도 2e). 장기 사이클링 공정 후에도 탄소 소성체(GC-NS)의 탄소 구조는 잘 유지되었다(도 6). 구체적으로, 1,000회의 정전류 방전-충전 사이클 후 탄소 소성체(GC-NS)는 인시튜 XPS에 의해 특성화되었다. 도 6a에서 C 1s 스펙트럼은 초기 탄소 소성체(GC-NS)와 유사하지만 보다 강한 탄소-산소 단일/이중 결합 피크를 갖는 날카로운 sp2 탄소-탄소 이중 결합 피크를 보여주고 있다. 높은 산소 함량에서(도 6b) 산화 마그네슘 및 유기/무기 Cl기가 사이클 후 검출되었다(도 6c 및 6d). 그러나, O/C, Mg/C 및 Cl/C

원자비는 각각 0.017, 0.082 및 0.027에 불과하므로 장기 사이클링 공정 후에 탄소 소성체(GC-NS)의 탄소 구조가 잘 유지되었다는 것을 나타낸다.

[0094] 대조적으로, Mo-Anode는 대략 300사이클 후에 CE 값의 큰 변동을 보였으며, 이는 ~99.6%의 비교적 낮은 평균 CE로 ~450사이클 동안 지속되었다.

[0095] **시험예 3. 다른 금속과의 전기화학적 성능 측정**

[0096] 도 7은 (a) GC-NS, (b) Mo, (c) Cu, (d) SS, (e) GF 분리막이 있는 Mg 금속 및 (f) 폴리프로필렌 세퍼레이터로 Mg 금속에 Mg 도금하는 경우와 같이 서로 다른 기판에서의 Mg 도금에 대한 핵형성 분극을 나타낸 그래프이다. 각 도면의 삽입은 0.2 mA/cm^2의 전류 속도에서 5 mAh/cm^2의 면적 용량에 의한 Mg 증착 후의 *ex situ* 전지 구성을 나타낸다.

[0097] 도 8은 0.2 mA/cm^2의 전류 속도에서 5 mAh/cm^2의 면적 용량으로 Mg 금속을 증착시킨 후 (a) Mo-Anode 및 (d) Mo-Anode에 직면한 GF 분리기의 XRD 패턴이며, Mg 금속 증착 전 (b) Mo-Anode 및 (e) GF 분리기와 Mg 금속 증착 후 (c) Mo-Anode 및 (f) GF 분리기의 SEM 이미지이다.

[0098] 도 9는 0.2 mA/cm^2의 전류 속도에서 5 mAh/cm^2의 면적 용량으로 Mg 금속을 증착시킨 후 (a) GC-NS-Anode 및 (d) GC-NS-Anode에 직면한 GF 분리기의 XRD 패턴이며, Mg 금속 증착 전 (b) GC-NS-Anode 및 (e) GF 분리기와 Mg 금속 증착 후 (c) GC-NS-Anode 및 (f) GF 분리기의 SEM 이미지이다.

[0099] 도 10은 0.05 mAh/cm^2의 면적 용량을 갖는 Mg 금속 증착 후 GC-NS-Anode의 (a) FE-SEM 이미지, (b) 에너지 분산 분석(EDS) 맵핑 데이터 및 (c) EDS 스펙트럼이다. 삽입표는 SEM-EDS 원소 분석의 결과를 보여준다.

[0100] 도 7a 내지 도 7f에 나타낸 바와 같이, GC-NS-Anode의 전기 화학적 성능을 다른 금속 기반 음극(Mo, Cu, SS 및 Mg)과 비교하기 위해 2032-형 코인셀 및 같은 양의 Mg(0.5 mA h/g)를 그 위에 전기 화학적으로 증착시켰다(도 7).

[0101] 정전류 Mg 금속 증착 프로파일에서 GC-NS-Anode의 초기 오버 슈팅 전압 (0.20 V, 도 7a)은 다른 유형의 기판(Mo : 0.37 V, Cu : 0.53 V, SS : 0.43 V)보다 낮았으며, 특히 Mg-Mg 대칭 셀보다 훨씬 낮은 것을 확인하였다(0.49 V, 도 7e).

[0102] 파란색 선으로 표시되는 초기 촬영 전압 및 고원 과전압을 포함한 외관 분극은 증착 Mg 이온에 대한 GC-NS-Anode의 우수한 운동 성능을 강조한다. 흥미롭게도, GC-NS-Anode는 다른 유형의 기판보다 Mg 이온을 수용하는 더 나은 접근성과 우수한 능력을 보여주었다. 도 7의 삽입도는 증착 후 기판뿐만 아니라 Mg 금속, GF의 셀 성분의 이미지를 나타낸다. GC-NS-Anode를 사용한 *ex-situ* 셀의 이미지는 깨끗한 GF 분리막을 보여주었으며(도 7a), 금속 기반의 음극을 가진 다른 *ex-situ* 셀의 GF 분리막은 증착된 Mg 금속에 의해 염색되었다(도 7b 내지 7d). 모든 금속계 기판에서 증착된 Mg 금속의 대부분은 GF 분리기에 부착되며, 이는 기판 표면에서 Mg 금속의 직접 성장이 바람직하지 않다는 것을 의미한다.

[0103] 또한, 도 7e에 도시된 Mg-Mg 대칭 셀의 경우에도, Mg^{2+} 이온이 Mg 음극 대신 GF 분리기에 우선적으로 증착된다. 상대적으로 얇고 밀도가 높은 폴리프로필렌(PP) 분리기가 사용될 때 분리기에서의 Mg 금속 증착 거동이 관찰되었다(도 7f).

[0104] 최근에는 증착된 Mg 금속의 열악한 습윤성에 대하여 논의되었으며, 이는 현재 마그네슘 이차전지에서 중요한 문제로 강조되고 있다. 비전도성 분리기에서의 원하지 않는 금속 증착은 분리기를 막음으로써 CE 및 마그네슘 이차전지의 사이클링 성능을 크게 저하시킬 수 있다.

[0105] 이와 관련하여, GC-NS-Anodes에 유리한 Mg 금속 증착은 도 2d 및 2e에 도시된 바와 같이 개선된 CEs 및 재활용성을 제공할 수 있는 이유를 설명할 수 있다.

[0106] 또한, XRD 및 SEM을 수행하여 전기 화학적으로 증착된 Mg 금속의 위치를 조사하였다(도 8 및 도 9). Mo-Anode의 경우, *ex-situ* XRD는 음극 상에 Mg의 부재를 나타내었다. 대신에 GF 분리기는 전기 화학적으로 증착된 Mg 금속(도 8)의 대부분을 포함하여 불리한 금속 증착의 심각성을 보여준다. 대조적으로, GC-NS-Anode의 *ex-situ* XRD 패턴은 Mg 피크 특성을 보여주었으며, 이는 음극에서 Mg 금속의 주요 존재를 나타내며(도 8a), GF 분리기에서의 부재도 확인되었다(도 8d 내지 8f).

[0107] 또한, *ex-situ* FE-SEM 분석은 탄소 소성체(GC-NS)가 마크로 기공 및 메조기공에 전기 화학적으로 형성된 Mg를 함유하고 부착한 것으로 나타났으며(도 10), Mg 금속을 수용하기 위한 주형으로서 탄소 소성체(GC-NS)의 우수성을 보여 주었다.

[0108] Mo, Cu 및 SS계 금속 음극이 이전 연구에서 사용되었지만 Mg 금속 증착에 대한 영향은 큰 관심이 되지 않았다. 이러한 결과는 분리기에서의 원하지 않는 Mg 금속 증착 거동을 예시한다.

[0109] **시험예 4. 마그네슘 증착의 기원 조사**

[0110] 도 11은 (a) 그래핀 시트에 대해 그리고 그래핀 시트를 따라 정상적인 모습을 나타내는 수소 및 산소로 종결되는 그래핀 시트의 Mg 흡착의 이완된 구성이며, (b) Cu (111), (c) Mo (110) 및 (d) Mg (0001)에서 가장 낮은 표면 에너지 슬래브 및 완화된 Mg 흡착 구성을 나타낸 것이다. Cu, Mo 및 Mg 원자는 각각 청색, 분홍색 및 주황색이다.

[0111] 도 12는 (a) 결함이 없는 그래핀 시트 및 (b) 단일 공극을 갖는 그래핀 시트에서의 Mg 흡착 구성을 나타낸 것이다.

[0112] 도 11a 내지 도 11d에 도시된 바와 같이, 탄소 소성체에서 유리한 Mg 금속 증착의 기원을 조사하기 위해, 탄소 소성체에 대한 그래핀 에지(edge)에서 Mg^{2+} 이온에 대한 친화성(즉, 흡수 에너지)을 제1 원리를 이용하여 계산하고 Cu, Mo 및 Mg 기판과 비교하였다.

[0113] 에지가 수소 원자 및 헤테로 원자로 종결되는 그래핀 시트를 설계하고, Mg 원자를 에지에 부착하여 완전히 이완시켰다. 다양한 결합 구성을 고려한 후, Mg에 대해 가장 실현 가능한 흡수 위치는 가장 높은 화학 흡착 에너지(-1.06 eV)를 나타내는 2개의 산소 원자에 인접하는 에지 위치인 것으로 확인되었다(도 11a).

[0114] 또한, 산소-종결된 에지에서의 흡수가 그래핀의 기저면에서의 흡수보다 더 바람직하다(도 12). 결함이 없는 완벽한 그래핀 시트는 Mg를 수용하기 위해 열역학적으로 비활성일 것이며(1.48 eV, 도 12a,), 그래핀에 결함이 있는 경우에도 흡수 에너지는 활성 에지부분 보다 상대적으로 낮다(-0.45 eV, 도 12b). 결함이 있는 단계를 설명하기 위해, 단일 결점(vacancy)을 갖는 그래핀이 큰 결점 부위로 인해 다양한 결점 유형 중에서 Na 이온 흡수에 가장 적합한 부위인 것으로 입증되었기 때문에 사례 연구로 선택되었다.

[0115] 도 1a 및 도 1e에 나타낸 바와 같이, 탄소 소성체(GC-NS)가 산소 헤테로원자에 결합된 다수의 촉매 탄소 에지를 갖는 것을 고려하면, Mo(-0.46 eV) 및 Cu(-0.28 eV)에 대한 흡수 에너지가 비교적 낮으면서 유리한 흡수가 발생할 수 있다(도 11b-c).

[0116] 특히 최근에 보고된 바와 같이, Mg 금속(0.67 eV, 도 11d)에서의 흡수는 열역학적으로 바람직하지 않으며, 이는 불량한 접착의 기원이 될 것이다. 특히, 접착력 테스트의 계산은 실험 결과와 잘 일치했다(도 7). 계산 결과는 몇 가지 가능한 경우를 제시할 수 있고 Cu, Mo 및 Mg의 최저 표면 에너지 슬래브만 고려되었지만, 결과는 Mg의 친화성이 기판 유형에 따라 달라짐을 분명히 보여준다. 이는 효율적인 마그네슘 이차전지를 설계할 때 고려해야 한다.

[0117] 또한, 탄소 소성체(GC-NS)의 수많은 촉매 에지는 구조에서 Mg 이온을 수용하는데 매우 유리하였다.

[0118] **시험예 5. 셀 테스트**

[0119] 도 13은 (a) 합성된 쉐브렐상(Chevrel-phase) Mo_6S_8의 XRD 패턴 및 (b) All-phenyl-complex 전해질에서 쉐브렐상(Chevrel-phase) Mo_6S_8 양극이 있는 GC-NS-Anode 또는 Mo-Anode로 구성된 전체 셀의 전기 화학적 성능을 나타낸 그래프이다.

[0120] 상기 GC-NS-Anode 및 Mo-Anode 모두는 음극/분리기/Mg 금속 반-전지에서 Mg를 5 mAh로 사전 증착하였다. 이어서 음극을 전체 셀(각각 양극/새로운 분리기/Mo_6S_8로 구성)로 재조립 하였다. 정전류 충전 및 방전은 0.5 V 내지 1.8 V 사이의 0.1C의 전류 밀도 속도로 측정되었다.

[0121] 도 13에 도시된 바와 같이, GC-NS-Anode의 전체 셀 테스트는 충전식 Mg 배터리를 위한 안정적이고 효율적인 음극으로서의 가능성을 보여준다. Chevrel-phase Mo_6S_8의 성공적인 합성은 X-ray diffraction(XRD)으로 증명되었으며, 스펙트럼은 도 13a에 표시하였다.

[0122] GC-NS-전체 셀(청색 라인)의 방전-충전 특성은 매우 안정적이었다. 한편, Mo-Anode/새로운 분리기/Mo_6S_8로 구성

된 전체 셀은 용량이 불량한 것으로 나타났다(도 13b). 이는 Mo-Anode 반-전지에 증착된 Mg 이온의 대부분이 분리기에서 막혔기 때문이다(도 7).

[0123] 이러한 결과는 GC-NS-Anode 상에 증착된 Mg 금속이 재충전 가능한 Mg 배터리의 음극으로서 작용하는 반면, Mg-증착된 Mo는 음극으로서 기능할 수 없음을 입증한 것이다.

[0124] 요약하면, 본 발명의 탄소 소성체(GC-NS)가 마그네슘 이차전지용 Mg 금속 음극(MMA)의 전기 화학적 Mg 금속 증착/스트리핑 성능에 중요한 역할을 한다는 것을 보여주었다. 제조된 탄소 소성체(GC-NS)의 성능은 종래의 금속 기판을 기반으로 하는 음극의 성능을 크게 능가하였다.

[0125] 정전류 Mg 금속 증착 공정에서, 초기 핵형성 과전압(η_n) 및 고원 과전압(η_p)은 Mo-Anode와 비교하여 탄소 소성체(GC-NS)에 의해 상당히 감소되었다. 또한, 전류 밀도가 증가함에 따라 GC-NS-Anode와 Mo-Anode 사이의 VO 및 과전압 갭이 점차 증가하여 GC-NS-Anode의 높은 속도 기능을 나타내었다.

[0126] 가장 주목할 만한 결과 중 하나는 GC-NS-Anode에서 CEs 및 사이클링 안정성이 크게 개선되었음을 보여준다. *ex situ* 실험 결과 및 DFT 데이터는 Mg^{2+} 이온이 탄소 소성체(GC-NS)에 대해 높은 친화성을 가지며, 마크로 기공 및 메조기공의 다공성에서 유리한 Mg 금속 침착을 초래한다는 것을 보여주었다. 대조적으로, 마그네슘 이차전지에서 통상적으로 사용되는 금속계 기판은 Mg^{2+} 이온에 대해 상대적으로 열악한 친화성을 나타내며, GF 및 PP 분리기에서 원하지 않는 Mg 금속 증착 거동을 나타낸다.

[0127] 이러한 결과는 종래의 금속계 기판이 아닌 본 발명의 촉매 탄소 나노 템플릿(탄소 소성체)이 고성능 마그네슘 이차전지를 달성하는 데 필수적이라는 것을 보여준다.

[0128] -기기 및 계산-

[0129] Cu-Kα 방사선을 이용한 X-선 회절(XRD, Rigaku, MiniFlex)을 사용하여 전기 화학 시험 후 생성물의 결정 구조를 분석하고, 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, FEI, Inspect F) 및 전계 방출 투과 전자 현미경 (FE-TEM, JEM2100F, JEOL, 일본)에 의해 이들의 형태를 관찰하였다.

[0130] 라만 스펙트럼은 연속파 선형 편광 레이저(532 nm, 2.41 eV, 16 mW)를 사용하여 기록되었다. 레이저 빔은 100X 대물 렌즈에 의해 초점이 맞춰졌으며, 스폿 직경은 ~ 1 μm이다. 각각의 스펙트럼을 수집하기 위한 획득 시간 및 사이클 수는 각각 10초 및 3 사이클이었다.

[0131] 화학 조성 및 깊이 프로파일은 단색 Al Kα 방사선을 사용하여 XPS(미국 Chanhassen, PHI 5700 ESCA)에 의해 조사되었다.

[0132] GC-NS의 전기 전도도는 전기 전도도 측정기(Loresta GP, Mitsubishi Chemical, Japan)를 사용하여 테스트하였다.

[0133] GC-NS의 다공성 특성은 -196 ℃에서 표면적 분석기 및 다공성 측정 분석기 (ASAP 2020, Micromeritics, USA)를 사용하여 얻은 질소 흡착 및 탈착 등온선에 의해 분석되었다.

[0134] Mg 배터리를 위한 전기 화학 전지를 아르곤 충전 글로브 박스(<1 ppm O_2 및 <1 ppm H_2O)에서 2032-형 코인 전지로 조립하였다.

[0135] 모든 셀 성분을 사용 전에 세척하고 공기에 노출시키지 않고 조심스럽게 제조하였다. 스크래치된 Mg 금속 디스크(99.95 % 금속 기초, 알파 Aesar)를 아르곤 충전 글로브 박스에서 가능한 한 빨리 코인 셀로 조립하였다.

[0136] 올페닐복합체(all phenyl complex) 전해질은 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에서 0.5 M $AlCl_3$ 및 2.0 M PhMgCl을 혼합하여 제조하였으며, 이를 정제수로 잔류물을 제거하여 분자체(4Å)로 유지하였다(Karl- Fischer coulometer로 제조된 <10 ppm, Metrohm).

[0137] 가역적 Mg 금속 저장을 위한 기판을 준비하기 위해, GC-NS 물질을 직경 1/2 in의 실린더에 펀칭하였다. 이 실린더는 반쪽 전지 테스트에서 활물질(Mg metal)이 없는 작업 전극으로 사용되었다. 방전 공정 동안 금속이 없는 GC-NSs(기판) 상에 Mg 금속이 증착되었고, 충전 공정 동안 완전히 용해되었다.

[0138] 반쪽 전지에 활물질(GC-NC)이 없는 원래의 작업 전극을 '음극'이라고 한다.

[0139] 또한, 무금속 GC-NS 음극에서 방전/충전 사이클로부터 CE를 계산하였다.

[0140] 전체 셀 시스템에서, Chevrel-phase Mo6S8 음극 물질은 Mg를 소싱할 수 없으므로, Mg 금속은 GC-NS/분리기/Mg 금속 반쪽 셀의 상기 GC-NC에 5 mAh로 사전 증착되었다. 금속이 증착된 GC-NC-Anode는 분해되어 GC-NS-Anode/새로운 분리기/Mo6S8로 구성된 전체 셀로 재조립되었다.

[0141] 전위차-갈바노스타트(WonA Tech, WBCS 3000)를 사용하여 측정된 전기 화학적 특성 및 용량은 기판의 면적에 기초하여 계산되었다.

[0142] 모든 계산은 Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)에 구현된 밀도 기능 이론(DFT)을 사용하여 수행되었으며, DFT 계산은 프로젝터 증강파 방법(PAW)을 기반으로 한다.

[0143] 교환-상관 에너지 기능을 위해 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)-일반 그래디언트 근사(GGA)가 사용되었다. 평면파 기준 세트에 500 eV의 에너지 차단을 사용하였다. 전자 자기 일관성 루프에 대한 수렴 기준은 10^{-5} eV이며, 힘이 0.03 eV/Å 미만이 될 때까지 원자 위치가 완화되었다.

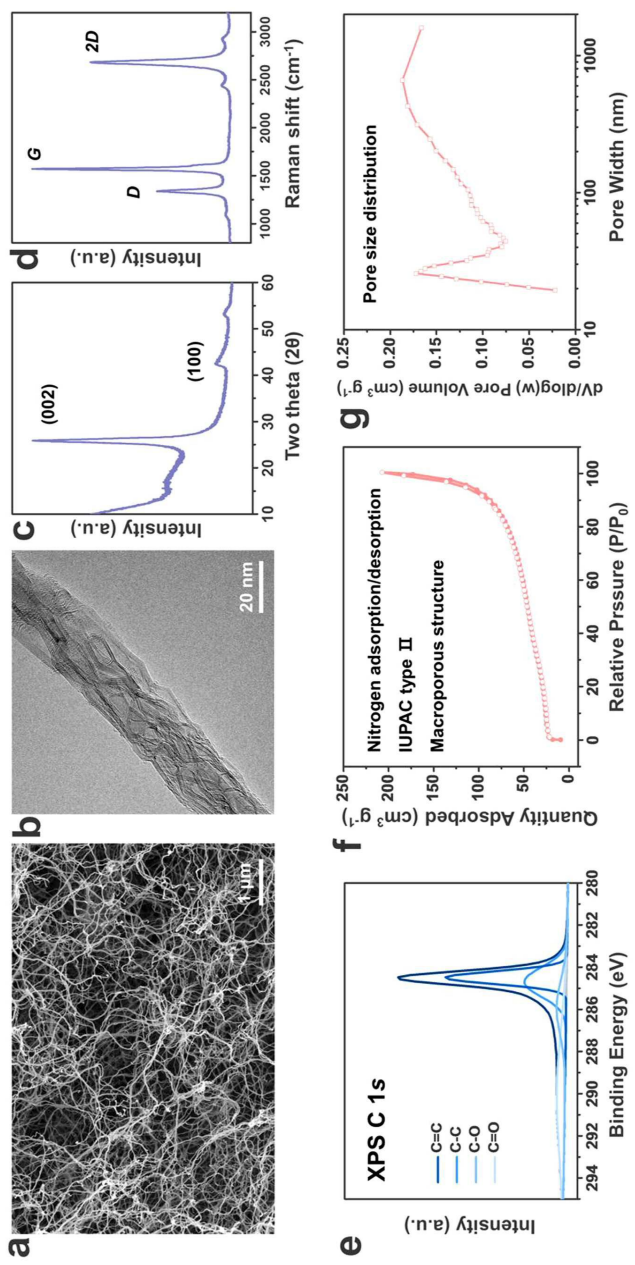
[0144] 벌크 시스템의 최적 격자 파라미터는 에너지 대 부피를 Murnaghan 상태 방정식에 맞추는 방법으로 구하였다. 가장 낮은 표면 에너지 슬래브, Mg (0001), Cu (111) 및 Mo (110)가 계산에 사용되었다. 수퍼셀을 생성하여 주기적인 Mg 원자의 영향을 최소화하여 Mg, Cu, Mo 및 그래핀 슬래브에 대해 원자수를 각각 64, 64, 96 및 72로 증가시켰다.

[0145] 단일 결실 및 산소 종결을 갖는 그래핀 시트는 이전 보고서로부터 수득되었다. 슈퍼 셀에 25 Å의 진공 층을 포함시켰고, 계산은 2x2x1 메시를 갖는 감마 중심 그리드를 사용하였다.

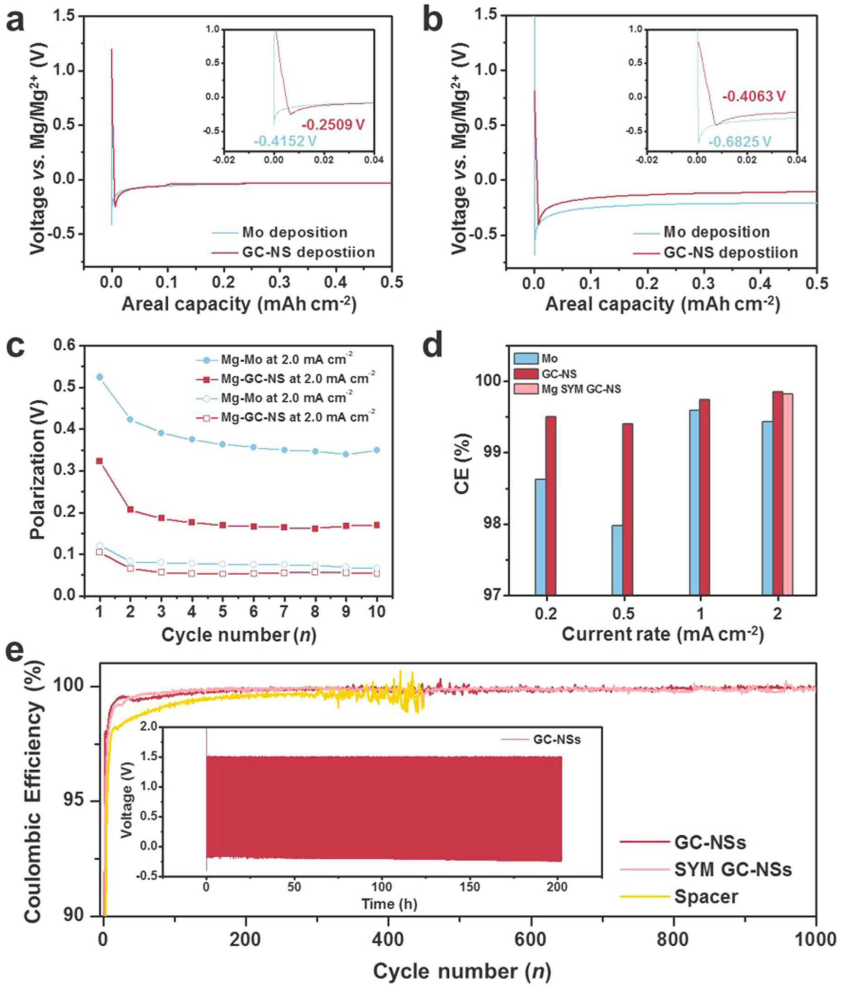
[0146] 이온 이완은 모든 원자에 대해 수행되는 반면, 후면 2개의 층은 벌크형 위치를 위해 Mg, Cu 및 Mo 슬래브에 대해 고정되었다. Mg 흡착 에너지 Ead는 Ead = Etotal-Esubstrate-EMg로 평가되었으며, 여기서 Etotal, Esubstrate 및 EMg는 각각 전체 시스템, 기판 및 금속 Mg의 총 에너지이다.

도면

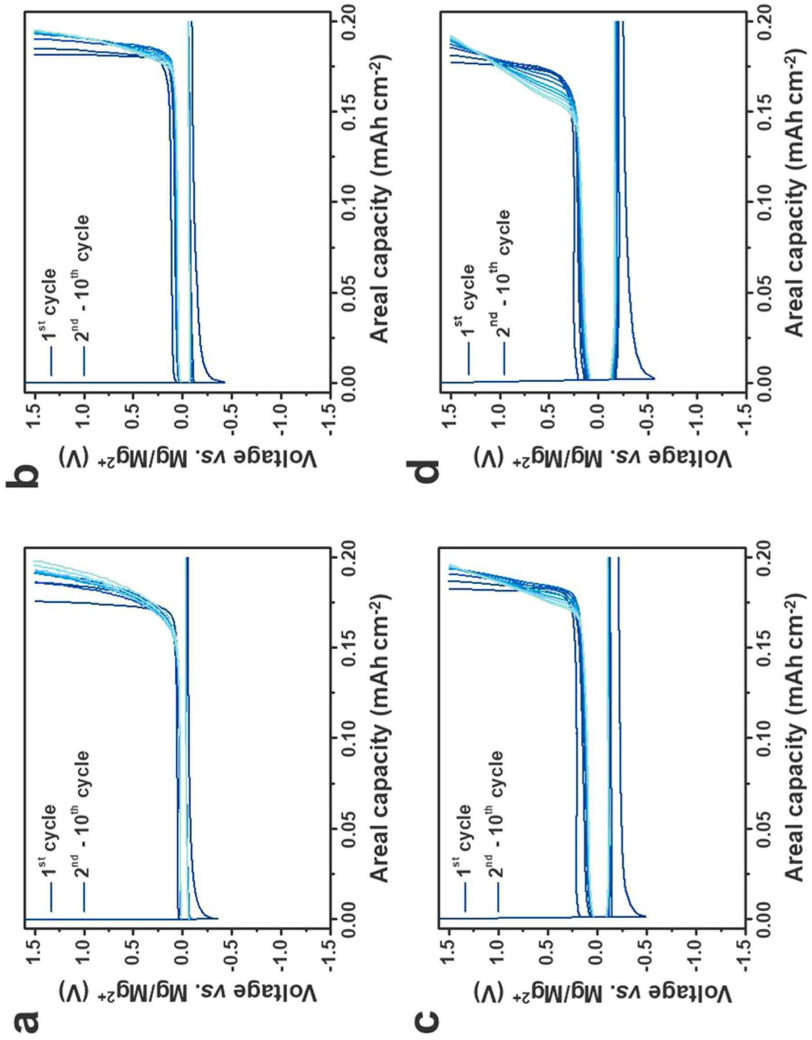
도면1


a
1 μm
b
20 nm
c
Intensity (a.u.)
(002)
(100)
10 20 30 40 50 60
Two theta (2θ)
d
Intensity (a.u.)
G
D
2D
1000 1500 2000 2500 3000
Raman shift (cm-1)
e
Intensity (a.u.)
XPS C 1s
C=C
C-C
C-O
C=O
294 292 290 288 286 284 282 280
Binding Energy (eV)
f
Quantity Adsorbed (cm3 g-1)
Nitrogen adsorption/desorption
IUPAC type II
Macroporous structure
250 200 150 100 50 0
0 20 40 60 80 100
Relative Prssure (P/P0)
g
dV/dlog(w) Pore Volume (cm3 g-1)
Pore size distribution
0.25 0.20 0.15 0.10 0.05 0.00
10 100 1000
Pore Width (nm)

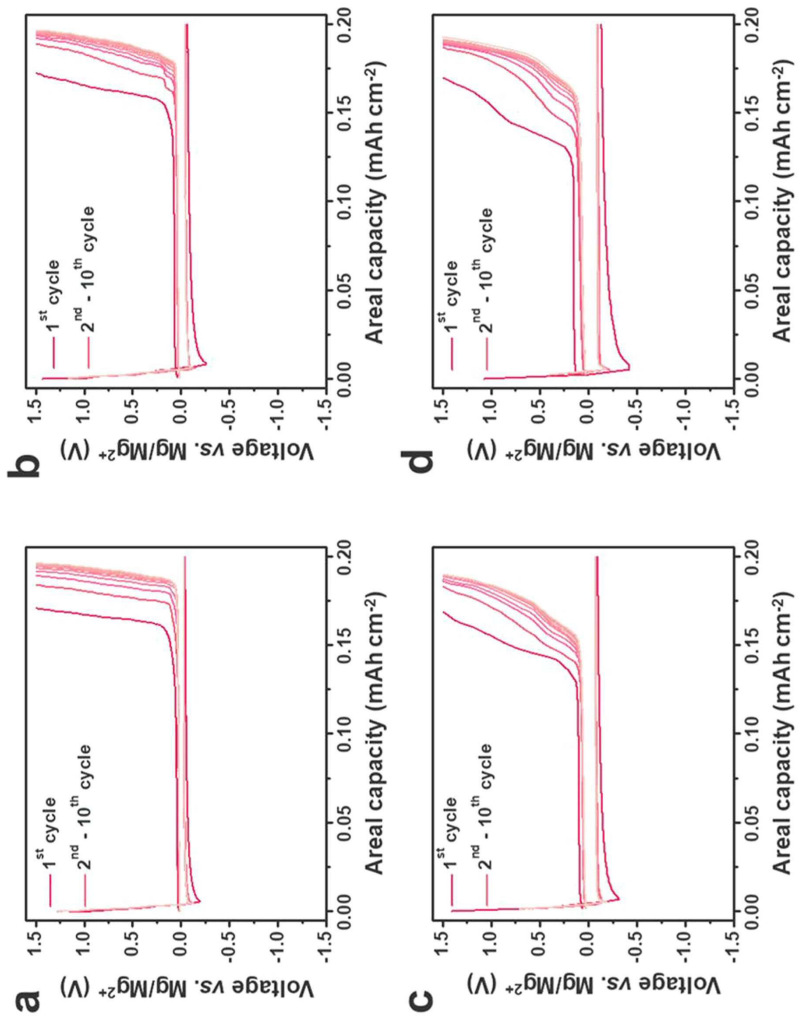
도면2


a
Voltage vs. Mg/Mg2+ (V)
-0.2509 V
-0.4152 V
Mo deposition
GC-NS depostiion
Areal capacity (mAh cm-2)
b
Voltage vs. Mg/Mg2+ (V)
-0.4063 V
-0.6825 V
Mo deposition
GC-NS depostiion
Areal capacity (mAh cm-2)
c
Polarization (V)
Mg-Mo at 2.0 mA cm-2
Mg-GC-NS at 2.0 mA cm-2
Mg-Mo at 2.0 mA cm-2
Mg-GC-NS at 2.0 mA cm-2
Cycle number (n)
d
CE (%)
Mo
GC-NS
Mg SYM GC-NS
Current rate (mA cm-2)
e
Coulombic Efficiency (%)
GC-NSs
Voltage (V)
Time (h)
GC-NSs
SYM GC-NSs
Spacer
Cycle number (n)

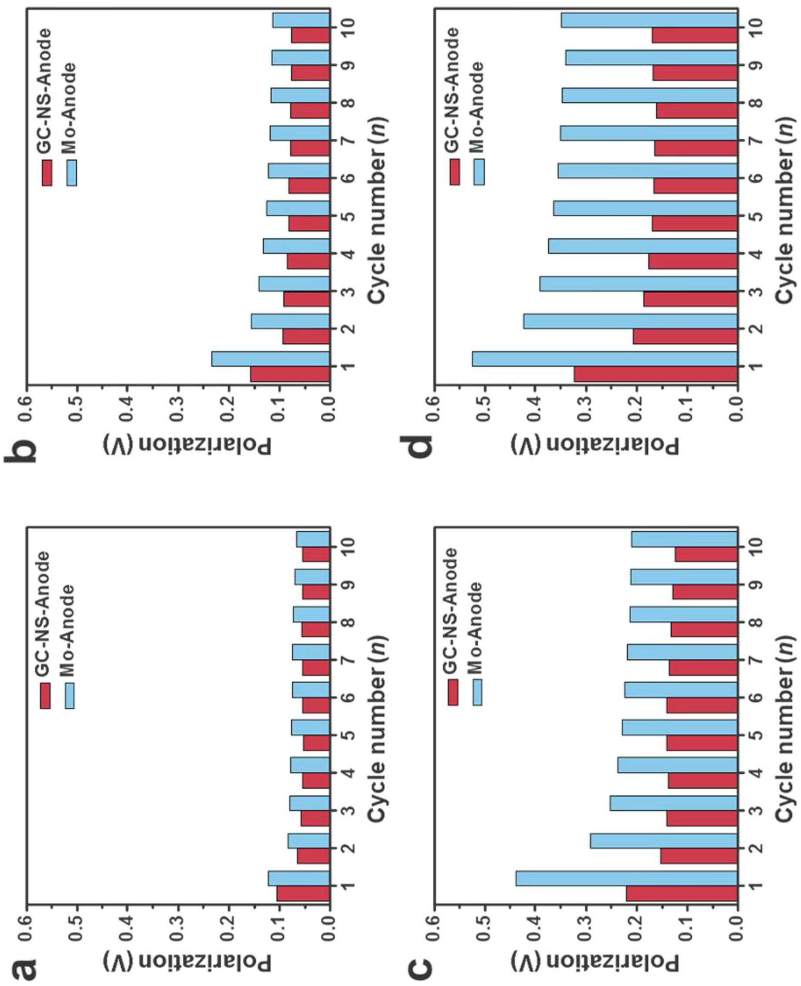
도면3


a
b
c
d
Voltage vs. Mg/Mg2+ (V)
Areal capacity (mAh cm-2)
1st cycle
2nd - 10th cycle

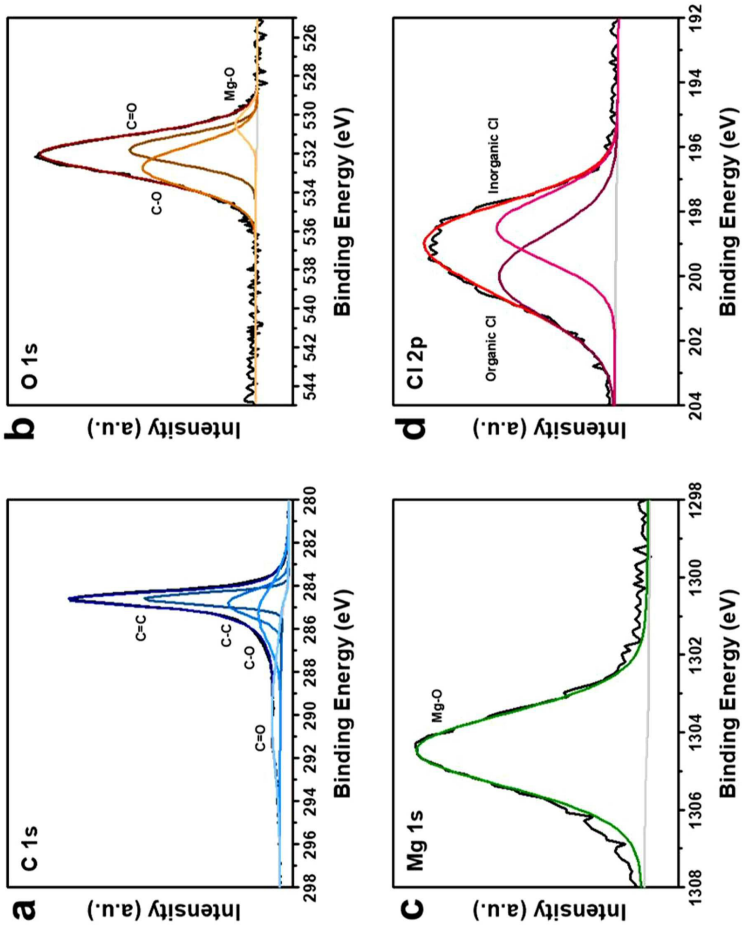
도면4


a
b
c
d
1st cycle
2nd - 10th cycle
Voltage vs. Mg/Mg2+ (V)
Areal capacity (mAh cm-2)
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20

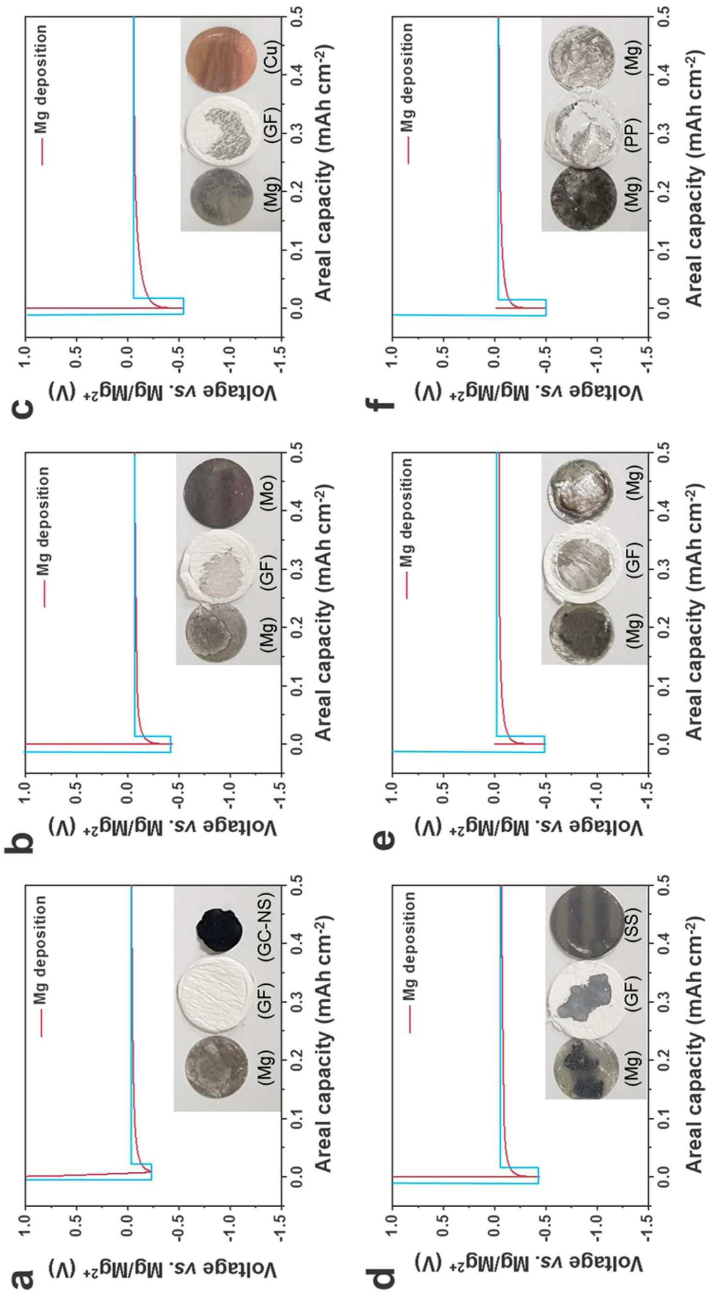
도면5


a
b
c
d
GC-NS-Anode
Mo-Anode
Polarization (V)
Cycle number (n)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

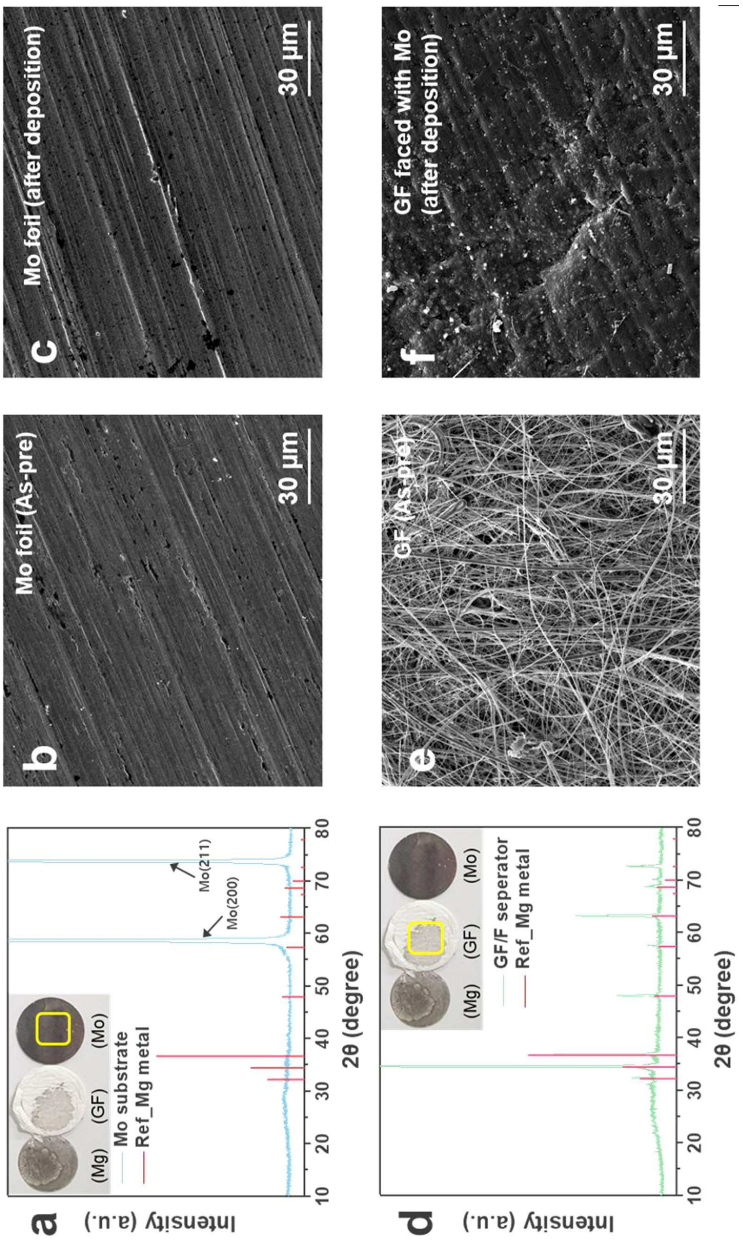
도면6


a
C 1s
C=C
C-C
C-O
C=O
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
b
O 1s
C=O
C-O
Mg-O
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
c
Mg 1s
Mg-O
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)
d
Cl 2p
Organic Cl
Inorganic Cl
Intensity (a.u.)
Binding Energy (eV)

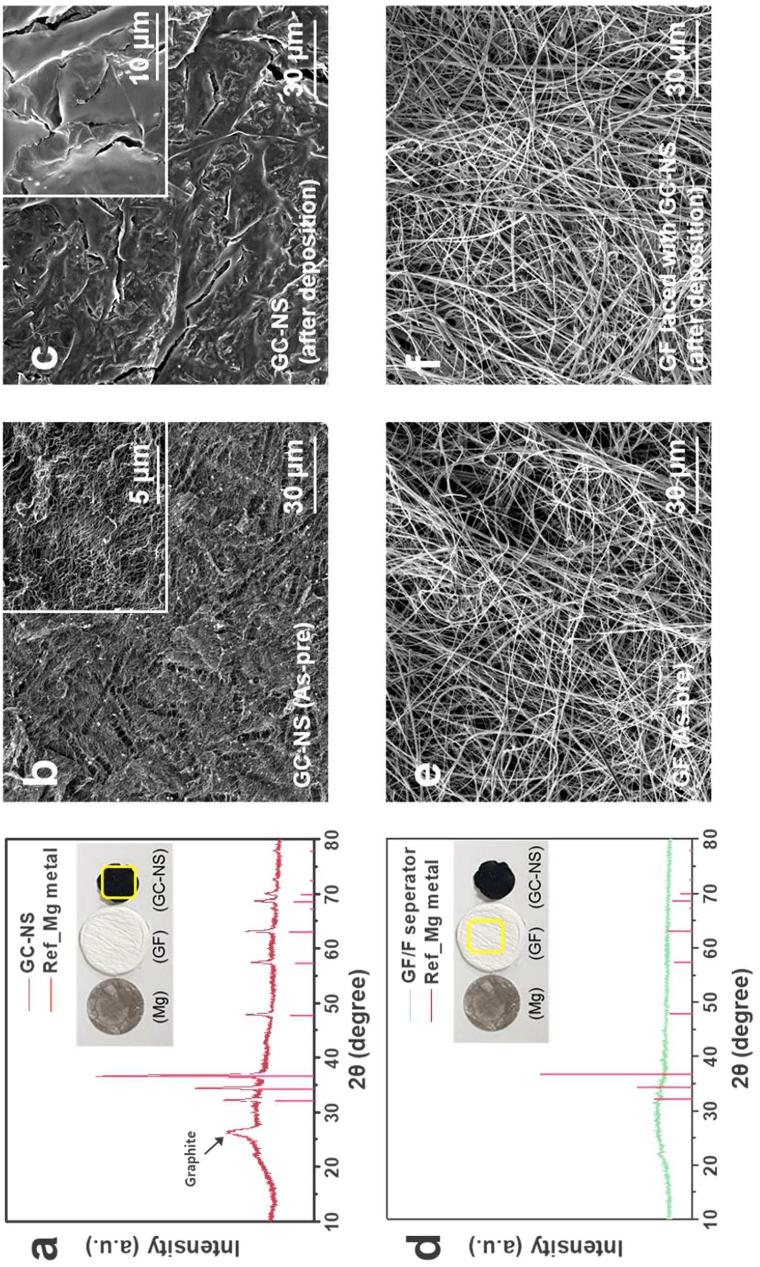
도면7


a
b
c
d
e
f
Mg deposition
Voltage vs. Mg/Mg2+ (V)
Areal capacity (mAh cm-2)
(Mg)
(GF)
(GC-NS)
(Mo)
(Cu)
(SS)
(PP)

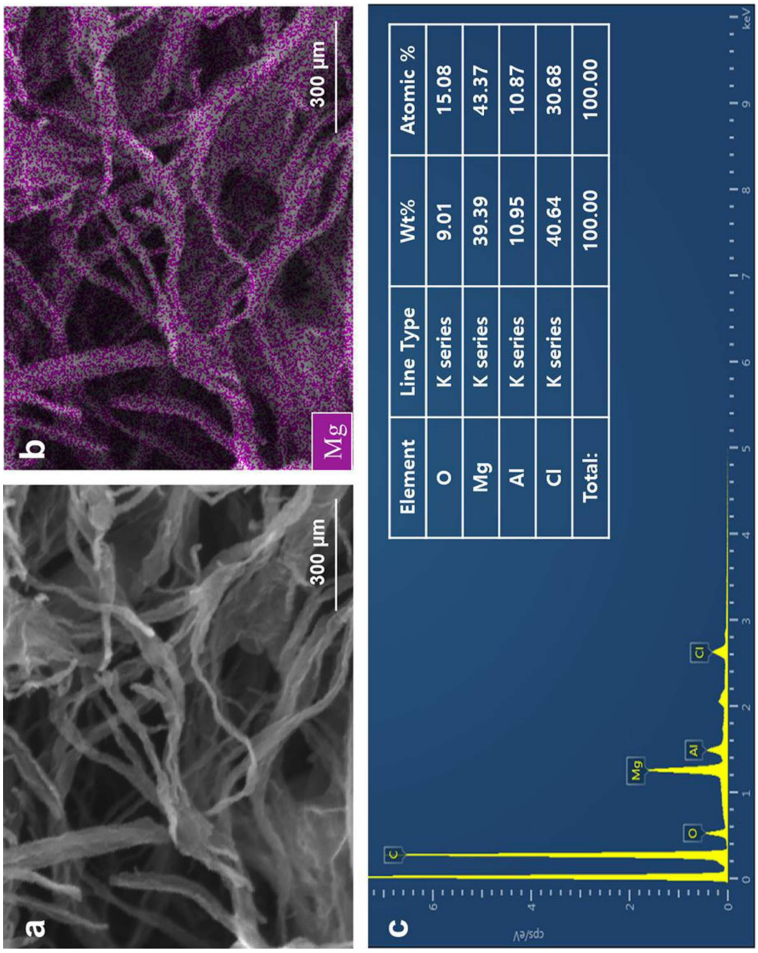
도면8


a
Intensity (a.u.)
(Mg)
(GF)
(Mo)
Mo substrate
Ref_Mg metal
Mo(211)
Mo(200)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)
b
Mo foil (As-pre)
30 μm
c
Mo foil (after deposition)
30 μm
d
Intensity (a.u.)
(Mg)
(GF)
(Mo)
GF/F seperator
Ref_Mg metal
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)
e
GF (As-pre)
30 μm
f
GF faced with Mo
(after deposition)
30 μm

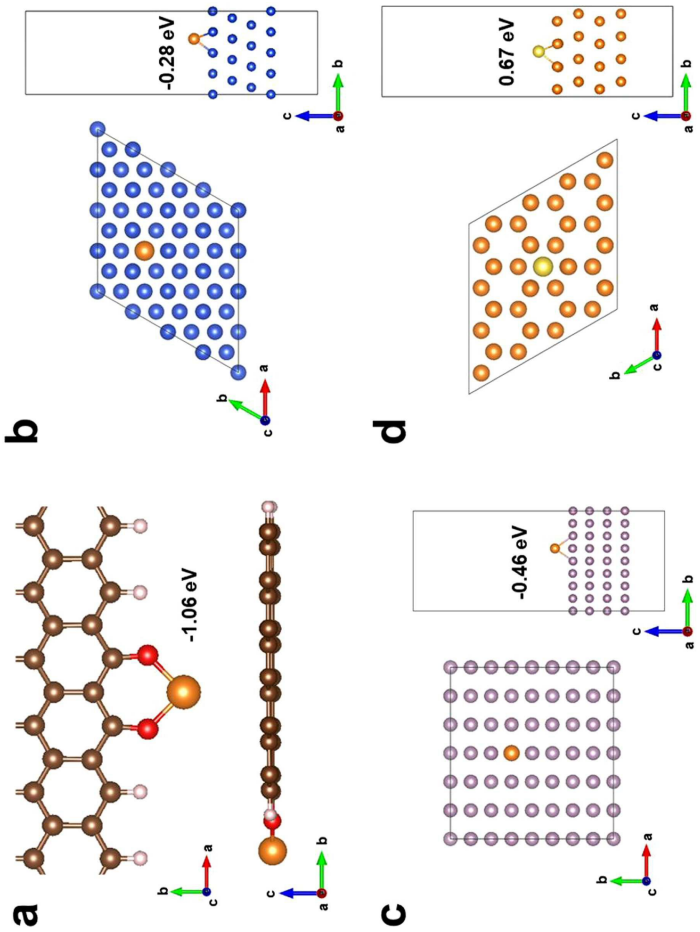
도면9


a
Intensity (a.u.)
GC-NS
Ref_Mg metal
Graphite
(Mg)
(GF)
(GC-NS)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)
b
GC-NS (As-pre)
5 μm
30 μm
c
GC-NS
(after deposition)
10 μm
30 μm
d
Intensity (a.u.)
GF/F seperator
Ref_Mg metal
(Mg)
(GF)
(GC-NS)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)
e
GF (As-pre)
30 μm
f
GF laced with GC-NS
(after deposition)
30 μm

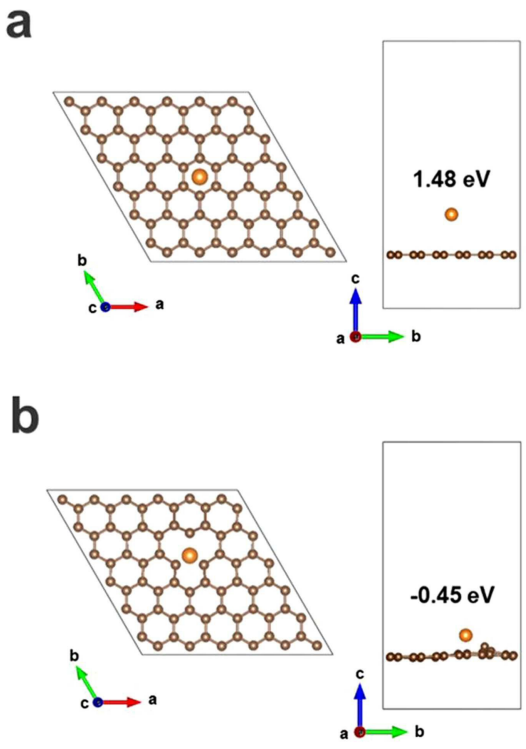
도면10


a
300 µm
b
300 µm
Mg
c
cps/eV
C
O
Mg
Al
Cl
keV
Element | Line Type | Wt% | Atomic %
O | K series | 9.01 | 15.08
Mg | K series | 39.39 | 43.37
Al | K series | 10.95 | 10.87
Cl | K series | 40.64 | 30.68
Total: | | 100.00 | 100.00

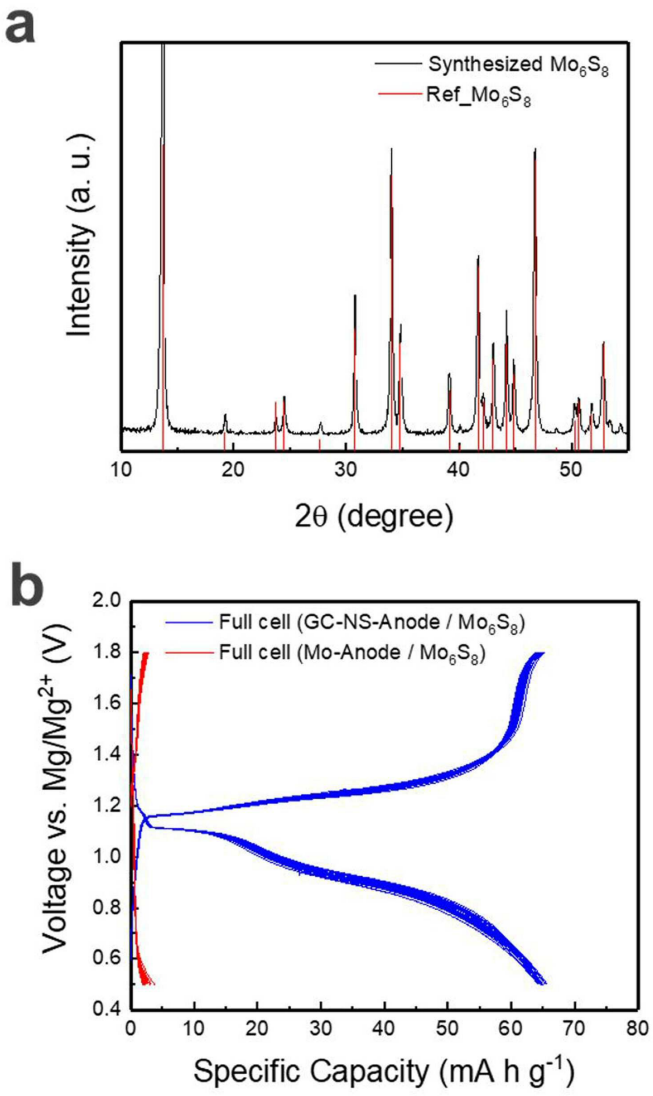
도면11



도면12



도면13


a
Synthesized Mo_6S_8
Ref_Mo_6S_8
Intensity (a. u.)
10
20
30
40
50
2θ (degree)
b
Full cell (GC-NS-Anode / Mo_6S_8)
Full cell (Mo-Anode / Mo_6S_8)
Voltage vs. Mg/Mg^{2+} (V)
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Specific Capacity (mA h g^{-1})