



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월12일
(11) 등록번호 10-2109796
(24) 등록일자 2020년05월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7005570(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2019년08월02일
심사청구일자 2019년03월26일
- (85) 번역문제출일자 2019년02월25일
- (65) 공개번호 10-2019-0021498
- (43) 공개일자 2019년03월05일
- (62) 원출원 특허 10-2015-7002865
원출원일자(국제) 2013년08월02일
심사청구일자 2017년02월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/053331
- (87) 국제공개번호 WO 2014/022729
국제공개일자 2014년02월06일
- (30) 우선권주장
61/678,672 2012년08월02일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
US04808282 A*
US20110076572 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
도요타 모터 엔지니어링 앤드 매뉴팩처링 노스 아메리카, 인코포레이티드
미국 켄터키 41018 애들랜거 애들랜틱 애비뉴 25
- (72) 발명자
모타다, 라나 에프.
미국 미시건 48167 노스빌 노스빌 플레이스 드라이브 이스트 42451
마츠이, 마사키
일본 514-8507 쓰 쿠리마마치야초 1577
카터, 타일러 제이.
미국 미시건 48104 앤 아버 피즈필드 블러버드 2238
- (74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 25 항

심사관 : 김은진

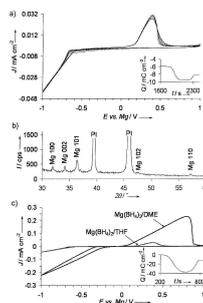
(54) 발명의 명칭 마그네슘 이온 전달 매질로서의 마그네슘 보로하이드라이드 및 그 유도체

(57) 요약

마그네슘 배터리용 전해질은 식 $MgB_aH_bX_y$ 를 갖는 마그네슘 염을 포함하고, 여기서 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$ 이며, $b=0$ 일 때 X 는 O-알킬이고, $b=1-11$ 일 때 X 는 O-알킬 또는 F이다. 또한, 전해질은 용매를 포함하며, 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 이온성 액체와 같은 용융 염 및 비양성자성 용매를 포함하는 다양한 용매가 이용될

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/0045 (2013.01)

(30) 우선권주장

13/720,522 2012년12월19일 미국(US)

13/839,003 2013년03월15일 미국(US)

13/956,993 2013년08월01일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

마그네슘 배터리를 무수 전해질에 있어서,

식 $Mg(BH_4)_2$ 를 갖고 $Mg(BX_4)_2$ 를 포함하는 마그네슘 염 - 여기서 X는 O-알킬 및 F에서 선택됨 -; 및

용매를 포함하고, 상기 마그네슘 염은 상기 용매에서 용해되며, 상기 용해된 염은 BH_4^- 음이온을 포함하는 전해질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 비양성자성 용매(aprotic solvent)인 전해질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 비양성자성 용매는 테트라하이드로푸란(THF) 및 디메톡시에탄(DME)으로부터 선택되는 전해질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 이온성 액체인 전해질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 마그네슘 염은 0.01 내지 4 몰의 몰농도(molarity)를 갖는 전해질.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

킬레이트제를 더 포함하는 전해질.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 킬레이트제는 모노글림(monoglyme)을 포함하는 전해질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

산성 양이온 첨가제를 더 포함하는 전해질.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 산성 양이온 첨가제는 리튬 보로하이드라이드, 소듐 보로하이드라이드 및 포타슘 보로하이드라이드로부터 선택되는 전해질.

청구항 10

마그네슘 배터리에 있어서,
 마그네슘 금속 함유 애노드;
 식 $Mg(BH_4)_2$ 를 갖고 $Mg(BX_4)_2$ 를 포함하는 마그네슘 염 - 여기서 X는 O-알킬 및 F에서 선택됨 - 및 용매를 포함하
 는 무수 전해질 - 상기 마그네슘 염은 상기 용매에 용해되고 상기 용해된 염은 BH_4^- 음이온을 포함함 -; 및
 캐소드를 포함하고,
 마그네슘 양이온은 상기 애노드와 캐소드 사이에 가역적으로 스트립핑 및 증착되는(reversibly stripped and deposited) 마그네슘 배터리.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
 상기 용매는 비양성자성 용매(aprotic solvent)인 마그네슘 배터리.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
 상기 비양성자성 용매는 테트라하이드로푸란(THF) 및 디메톡시에탄(DME)으로부터 선택되는 마그네슘 배터리.

청구항 13

제 10 항에 있어서,
 상기 용매는 이온성 액체인 마그네슘 배터리.

청구항 14

제 10 항에 있어서,
 상기 마그네슘 염은 0.01 내지 4 몰의 몰농도(molarity)를 갖는 마그네슘 배터리.

청구항 15

제 10 항에 있어서,
 킬레이트제를 더 포함하는 마그네슘 배터리.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
 상기 킬레이트제는 모노글림(monoglyme)을 포함하는 마그네슘 배터리.

청구항 17

제 10 항에 있어서,
 산성 양이온 첨가제를 더 포함하는 마그네슘 배터리.

청구항 18

제 17 항에 있어서,
 상기 산성 양이온 첨가제는 리튬 보로하이드라이드, 소듐 보로하이드 및 포타슘 보로하이드라이드로부터 선택되
 는 마그네슘 배터리.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

마그네슘 배터리에 있어서,

마그네슘 금속 함유 애노드;

식 MgB_xH_y 를 갖는 용매화된 마그네슘 염 - 여기서 $x=11-12$, $y=11-12$ 임 - 및 또 다른 용매를 포함하는 전해질 - 상기 용매화된 마그네슘 염은 상기 또 다른 용매에 용해됨; 및

캐소드를 포함하고,

마그네슘 양이온은 상기 애노드와 캐소드 사이에 가역적으로 스트리핑 및 증착되는(reversibly stripped and deposited) 마그네슘 배터리.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 또 다른 용매는 비양성자성 용매(aprotic solvent)인 마그네슘 배터리.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 비양성자성 용매는 테트라하이드로푸란(THF) 및 디메톡시에탄(DME)으로부터 선택되는 마그네슘 배터리.

청구항 32

제 29 항에 있어서,
상기 또 다른 용매는 이온성 액체인 마그네슘 배터리.

청구항 33

제 29 항에 있어서,
상기 용매화된 마그네슘 염은 0.01 내지 4 몰의 몰농도(molarity)를 갖는 마그네슘 배터리.

청구항 34

제 29 항에 있어서,
킬레이트제를 더 포함하는 마그네슘 배터리.

청구항 35

제 29 항에 있어서,
산성 양이온 첨가제를 더 포함하는 마그네슘 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2013년 8월 1일에 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 13/956,933, 2013년 3월 15일에 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 13/839,003, 2012년 12월 19일에 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 13/720,522 그리고 2012년 8월 2일에 출원된 미국 가 특허 출원 일련 번호 61/678,672에 대한 이익을 주장하며, 이의 전체 내용은 본 명세서에서 인용 참조된다.

[0002] 본 발명은 전해질에 관한 것이며, 특히 마그네슘 배터리를 위한 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬-이온 배터리와 같은 충전식 배터리(Rechargeable batteries)는 다수의 상업적 적용들을 갖는다. 용량 밀도(Capacity density)는 중요한 특성이며, 다양한 적용들에 대해 더 높은 용량 밀도가 바람직하다.

[0004] 마그네슘 또는 마그네슘-이온 배터리의 마그네슘 이온은 리튬 이온의 단일 전하와 대조적으로 두 가지 전하를 가진다. 개선된 전해질 재료들은 높은 용량 밀도의 배터리를 개발하는데 매우 유용할 것이다.

[0005] 현재 기술 수준의 마그네슘 배터리를 위한 전해질은, 이들이 가역적인 전기화학적 Mg 증착 및 스트리핑(striping)을 허용하는 Mg 애노드와 호환가능한(compatible) 것으로만 알려진 것들이기 때문에 유기마그네슘 염 및 착물을 이용할 수 있다. 하지만, 이러한 재료들은 부식될 수 있으며, 배터리에 이용하기 어려울 수 있다. $Mg(ClO_4)_2$ 와 같은 종래의 무기질 이온성 염들은 그들의 전기화학적 환원에 의해 형성된 이온-차단 층의 형성으로 인해 Mg 애노드와 호환불가능할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러므로, 종래 기술의 문제들을 해결하고 안전한 충전식 Mg 배터리 시스템을 제공하는 개선된 전해질에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 염화물-없는 무기질 염(chloride-free inorganic salt)의 가역적 Mg 증착 및 스트리핑을 허용하는 전해질에 대한 필요성이 해당 기술 분야에 존재한다. 또한, 증가된 전류 밀도 및 높은 쿨롱 효율을 갖는 개선된 배터리에 대한 필요성이 해당 기술 분야에 존재한다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 실시형태에서, 마그네슘 배터리를 위한 전해질이 개시된다. 상기 전해질은 식 $MgB_xH_yX_z$ 를 갖는 마그네슘 염을 포

함하고, 여기서 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$ 이며, $b=0$ 일 때 X 는 0-알킬이고, $b=1-11$ 일 때 X 는 0-알킬 또는 F이다. 추가적으로, $X=F$ 일 때 $y=0-6$ 이고, $X=0$ -알킬일 때 $y=0-8$ 이다. 또한, 전해질은 용매를 포함하며, 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 이온성 액체와 같은 용융 염 및 비양성자성 용매(aprotic solvents)를 포함하는 다양한 용매가 이용될 수 있다.

[0008] 또 다른 실시형태에서, 마그네슘 배터리용 전해질이 개시된다. 상기 전해질은 식 $MgB_2H_bX_y$ 를 갖는 마그네슘 염을 포함하고, 여기서 $b=0-8$, $y=0-8$, $b+y=8$ 이며, $b=0$ 일 때 X 는 0-알킬이고, $b=1-7$ 일 때 X 는 0-알킬 또는 F이다. 또한, 전해질은 용매를 포함하며, 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 이온성 액체와 같은 용융 염 및 비양성자성 용매를 포함하는 다양한 용매가 이용될 수 있다.

[0009] 또 다른 실시형태에서, 마그네슘 배터리용 전해질이 개시된다. 상기 전해질은 식 MgB_8H_8 를 갖는 마그네슘 염을 포함하고, 여기서 $a=2-12$, $b=8-12$ 이다. 또한, 전해질은 용매를 포함하며, 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 이온성 액체와 같은 용융 염 및 비양성자성 용매를 포함하는 다양한 용매가 이용될 수 있다.

[0010] 또 다른 실시형태에서, 마그네슘 금속 함유 애노드를 포함하는 마그네슘 배터리가 개시된다. 또한, 상기 배터리는 식 $MgB_aH_bX_y$ 를 갖는 마그네슘 염을 포함하는 전해질을 포함하고, 여기서 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$ 이며, $b=0$ 일 때 X 는 0-알킬이고, $b=1-11$ 일 때 X 는 0-알킬 또는 F이다. 추가적으로, $X=F$ 일 때 $y=0-6$ 이고, $X=0$ -알킬일 때 $y=0-8$ 이다. 또한, 전해질은 용매를 포함한다. 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 또한, 배터리는 애노드로부터 분리된 캐소드를 포함한다. 마그네슘 양이온은 애노드와 캐소드 사이에 가역적으로 스트립핑 및 증착된다.

[0011] 또 다른 실시형태에서, 마그네슘 금속 함유 애노드를 포함하는 마그네슘 배터리가 개시된다. 또한, 상기 배터리는 식 $MgB_2H_bX_y$ 를 갖는 마그네슘 염을 포함하는 전해질을 포함하고, 여기서 $b=0-8$, $y=0-8$, $b+y=8$ 이며, $b=0$ 일 때 X 는 0-알킬이고, $b=1-7$ 일 때 X 는 0-알킬 또는 F이다. 또한, 전해질은 용매를 포함한다. 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 또한, 배터리는 애노드로부터 분리된 캐소드를 포함한다. 마그네슘 양이온은 애노드와 캐소드 사이에 가역적으로 스트립핑 및 증착된다.

[0012] 또 다른 실시형태에서, 마그네슘 금속 함유 애노드를 포함하는 마그네슘 배터리가 개시된다. 또한, 상기 배터리는 식 MgB_8H_8 를 갖는 마그네슘 염을 포함하는 전해질을 포함하고, 여기서 $a=2-12$, $b=8-12$ 이다. 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 또한, 배터리는 애노드로부터 분리된 캐소드를 포함한다. 마그네슘 양이온은 애노드와 캐소드 사이에 가역적으로 스트립핑 및 증착된다.

[0013] 또 다른 실시형태에서, 마그네슘 배터리용 전해질이 개시된다. 상기 전해질은 식 MgB_8H_8 를 갖는 마그네슘 염을 포함하고, 여기서 $a=11-12$, $b=11-12$ 이다. 또한, 전해질은 용매를 포함하며, 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 이온성 액체와 같은 용융 염 및 비양성자성 용매를 포함하는 다양한 용매가 이용될 수 있다.

[0014] 또 다른 실시형태에서, 마그네슘 금속 함유 애노드를 포함하는 마그네슘 배터리가 개시된다. 또한, 상기 배터리는 식 MgB_8H_8 를 갖는 마그네슘 염을 포함하는 전해질을 포함하고, 여기서 $a=11-12$, $b=11-12$ 이다. 또한, 전해질은 용매를 포함한다. 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 또한, 배터리는 애노드로부터 분리된 캐소드를 포함한다. 마그네슘 양이온은 애노드와 캐소드 사이에 가역적으로 스트립핑 및 증착된다.

[0015] 또 다른 실시형태에서, 마그네슘 배터리용 전해질 재료를 형성하는 방법이 개시되며, 상기 방법은, 보란 재료(borane material)를 제공하는 단계; 마그네슘 보로하이드라이드 재료를 제공하는 단계; 보란과 마그네슘 보로하이드라이드 재료를 조합하여 조합된 혼합물을 형성하는 단계; 상기 조합된 혼합물에 비양성자성 용매를 첨가하여, 조합된 용매 혼합물을 형성하는 단계; 환류(reflux) 하에서 상기 조합된 용매 혼합물을 가열하는 단계; 및 상기 비양성자성 용매를 제거하여 전해질 재료를 형성하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 0.5 M $Mg(BH_4)_2/THF$ 의 도면으로, (a) 증착/스트립핑 전하 밸런스(deposition/stripping charge balance: 제 3 사이클)를 나타내는 삽도(inset)를 갖는 사이클릭 볼타메트리(Cyclic voltammetry), (b) Pt 작동 전극 상의 Mg의 정전류식 증착(galvanostatic deposition)을 따른 XRD 결과들, (c) $Mg(BH_4)_2/DME$ 에 대한 증착/스트립핑 전하 밸런스를 나타내는 삽도를 갖는, 0.5 M $Mg(BH_4)_2/THF$ 와 비교되는 0.1 M $Mg(BH_4)_2/DME$ 에 대한 사이클릭 볼타

메트리를 나타냄;

도 2는 THF 및 DME에서의 $Mg(BH_4)_2$ 의 도면으로, (a) IR 스펙트럼, (b) ^{11}B NMR, 및 (c) 1H NMR;

도 3은 DME에서의 $LiBH_4$ (.6 M)/ $Mg(BH_4)_2$ (.18 M)의 도면으로, (a) 증착/스트립핑 전하 밸런스를 나타내는 압도를 갖는 사이클릭 볼타메트리, (b) Pt 디스크 상의 Mg의 정전류식 증착을 따른 XRD 결과들, 및 (c) IR 스펙트럼(|)은 $Mg(BH_4)_2$ /DME에 대한 대역 최대값을 나타냄;

도 4는 DME에서의 3.3:1 몰 $LiBH_4$ / $Mg(BH_4)_2$ 에 대해 Mg 애노드/세브렐 상 캐소드(Chevrel phase cathode)를 갖는 충전/방전 프로파일의 도면;

도 5a 및 도 5b는 식 MgB_aH_b (여기서, $a=11-12$, $b=11-12$)의 화합물의 NMR 스캔; 및

도 6은 식 MgB_aH_b (여기서, $a=11-12$, $b=11-12$)의 화합물의 전위의 함수로서 전류 밀도의 플롯(plot)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] Mg 배터리를 위한 신규한 전해질을 개시한다. 신규한 전해질은 할로겐화물-없는 유기 염의 가역적인 전기화학적 Mg 증착 및 스트립핑을 허용한다.
- [0018] 일 실시형태에서, 마그네슘용 배터리용 전해질이 개시된다. 상기 전해질은 상기 전해질은 식 $MgB_aH_bX_y$ 를 갖는 마그네슘 염을 포함하고, 여기서 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$ 이며, $b=0$ 일 때 X는 0-알킬이고, $b=1-11$ 일 때 X는 0-알킬 또는 F이다. 추가적으로, X=F일 때 $y=0-6$ 이고, X=0-알킬일 때 $y=0-8$ 이다. 전해질의 예시로는 $MgBH_4$, $MgB_{11}H_{11}$, $MgB_{12}H_{12}$, MgB_2H_8 , $MgB_2H_2F_6$, $MgB_2H_4F_4$, $MgB_2H_6F_2$, $MgB_2O-alkyl_8$, $MgB_2H_2O-alkyl_6$, $MgB_2H_4O-alkyl_4$, $MgB_2H_6O-alkyl_2$, $MgBHF_3$, $MgBH_2F_2$, $MgBH_3F$ 및 $MgBO-alkyl$ 과 같은 마그네슘 염을 포함한다. 또한, 전해질은 용매를 포함하며, 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 이온성 액체와 같은 용융 염 및 비양성자성 용매를 포함하는 다양한 용매가 이용될 수 있다. 비양성자성 용매는, 예를 들어 테트라하이드로푸란(THF) 및 디메톡시에탄(DME)과 같은 용매를 포함할 수 있다. 비양성자성 용매의 다른 예시로는, 디옥산, 트리에틸 아민, 디이소프로필 에테르, 디에틸 에테르, t-부틸 메틸 에테르(MTBE), 1,2-디메톡시에탄[글림(glyme)], 2- 메톡시에틸 에테르(디글림), 테트라글림, 및 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 포함한다. 일 실시형태에서, 마그네슘 염은 0.01 내지 4 몰의 몰농도(molarity)를 가질 수 있다.
- [0019] 또한, 전해질은 킬레이트제를 포함할 수 있다. 글림 및 크라운 에테르를 포함하는 다양한 킬레이트제가 이용될 수 있다. 킬레이트제는 전해질을 포함하는 배터리의 과전위(over-potential)를 낮추고 전류를 증가시키기 위해 포함될 수 있다.
- [0020] 또한, 전해질은 높은 쿨롱 효율을 제공하고 전류 밀도를 증가시키는 산성 양이온 첨가제를 포함할 수 있다. 산성 양이온 첨가제의 예시로는 리튬 보로하이드라이드, 소듐 보로하이드 및 포타슘 보로하이드라이드를 포함한다. 산성 양이온 첨가제는 $MgB_aH_bX_y$ 와 관련된 양의 5 배 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0021] 또 다른 실시형태에서, 신규한 전해질은 식 $MgB_2H_bX_y$ 를 갖는 마그네슘 염을 포함하고, 여기서 $b=0-8$, $y=0-8$, $b+y=8$ 이며, $b=0$ 일 때 X는 0-알킬이고, $b=1-7$ 일 때 X는 0-알킬 또는 F이다. 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 이온성 액체와 같은 용융 염 및 비양성자성 용매를 포함하는 다양한 용매가 이용될 수 있다. 비양성자성 용매는, 예를 들어 테트라하이드로푸란(THF) 및 디메톡시에탄(DME)과 같은 용매를 포함할 수 있다. 비양성자성 용매의 다른 예시로는, 디옥산, 트리에틸 아민, 디이소프로필 에테르, 디에틸 에테르, t-부틸 메틸 에테르(MTBE), 1,2-디메톡시에탄(글림), 2- 메톡시에틸 에테르(디글림), 테트라글림, 및 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 포함한다.
- [0022] 일 실시형태에서, 마그네슘 염은 0.01 내지 4 몰의 몰농도를 가질 수 있다.
- [0023] 또한, 전해질은 킬레이트제를 포함할 수 있다. 글림 및 크라운 에테르를 포함하는 다양한 킬레이트제가 이용될 수 있다. 킬레이트제는 전해질을 포함하는 배터리의 과전위를 낮추고 전류를 증가시키기 위해 포함될 수 있다.
- [0024] 또한, 전해질은 높은 쿨롱 효율을 제공하고 전류 밀도를 증가시키는 산성 양이온 첨가제를 포함할 수 있다. 산성 양이온 첨가제의 예시로는 리튬 보로하이드라이드, 소듐 보로하이드 및 포타슘 보로하이드라이드를 포함한다.

다. 산성 양이온 첨가제는 $MgB_aH_bX_y$ 와 관련된 양의 5 배 이하의 양으로 존재할 수 있다.

- [0025] 또 다른 실시형태에서, 신규한 전해질은 식 MgB_aH_b 를 갖는 마그네슘 염을 포함하고, 여기서 $a=2-12$, $b=8-12$ 이다. 마그네슘 염은 상기 용매에 용해된다. 이온성 액체와 같은 용융 염 및 비양성자성 용매를 포함하는 다양한 용매가 이용될 수 있다. 비양성자성 용매는, 예를 들어 테트라하이드로푸란(THF) 및 디메톡시에탄(DME) 그리고 앞서 설명된 용매들과 같은 용매를 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 마그네슘 염은 0.01 내지 4 몰의 몰농도를 가질 수 있다.
- [0026] 또한, 전해질은 킬레이트제를 포함할 수 있다. 모노글림을 포함하는 다양한 킬레이트제가 이용될 수 있다. 킬레이트제는 전해질을 포함하는 배터리의 과전위를 낮추고 전류를 증가시키기 위해 포함될 수 있다.
- [0027] 또한, 전해질은 높은 쿨롬 효율을 제공하고 전류 밀도를 증가시키는 산성 양이온 첨가제를 포함할 수 있다. 산성 양이온 첨가제들의 예시로는 리튬 보로하이드라이드, 소듐 보로하이드 및 포타슘 보로하이드라이드를 포함한다. 산성 양이온 첨가제는 MgB_aH_b 와 관련된 양의 5 배 이하의 양으로 존재할 수 있다.
- [0028] 또 다른 실시형태에서, 캐소드, 마그네슘 금속 함유 애노드, 식: $MgB_aH_bX_y$ 의 전해질을 포함하는 마그네슘 배터리가 개시되고, 여기서 $a=2-12$, $b=0-12$, $y=0-8$ 이며, $b=0$ 일 때 X 는 0-알킬이고, $b=1-11$ 일 때 X 는 0-알킬 또는 F이다. 또한, 전해질은 앞서 언급된 바와 같은 킬레이트제 및 산성 양이온 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0029] 또 다른 실시형태에서, 캐소드, 마그네슘 금속 함유 애노드, 식: $MgB_aH_bX_y$ 의 전해질을 포함하는 마그네슘 배터리가 개시되고, 여기서 $b=0-8$, $y=0-8$, $b+y=8$ 이며, $b=0$ 일 때 X 는 0-알킬이고, $b=1-7$ 일 때 X 는 0-알킬 또는 F이다. 추가적으로, $X=F$ 일 때 $y=0-6$ 이고, $X=0$ -알킬일 때 $y=0-8$ 이다. 또한, 전해질은 앞서 언급된 바와 같은 킬레이트제 및 산성 양이온 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0030] 또 다른 실시형태에서, 마그네슘 금속 함유 애노드, 어느 하나의 식: MgB_aH_b (여기서, $a=2-12$, $b=8-12$)의 전해질, 및 캐소드를 포함하는 마그네슘 배터리가 개시된다. 또한, 전해질은 앞서 언급된 바와 같은 킬레이트제 및 산성 양이온 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0031] 애노드는 마그네슘 금속 애노드를 포함할 수 있다. 캐소드는 애노드보다 높은 전극 전위에서 전기화학 반응을 나타내는 다양한 재료를 포함할 수 있다. 캐소드 재료의 예시로는 전이 금속 산화물, 황화물, 불화물, 염화물, 또는 황 및 세브렐 상 재료, 예컨대 Mo_6S_8 를 포함한다. 배터리는 애노드와 캐소드 사이에 가역적으로 스트립핑 및 증착되는 마그네슘 양이온을 포함한다.
- [0032] 일 실시형태에서는, 전해질이 MnO_2 와 같은 고전압 캐소드와 함께 이용될 수 있도록 전기화학 산화에 대한 개선된 안정성을 제공하기 위해, 식 MgB_aH_b (여기서, $a=11-12$, $b=11-12$)를 갖는 마그네슘 붕소계 화합물이 이용될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 식 MgB_aH_b (여기서, $a=11-12$, $b=11-12$)를 갖는 화합물들의 혼합물이 이용될 수 있다.
- [0033] $MgB_{12}H_{12}$ 를 합성하려는 종래 기술의 노력은 수성 매질에서 수행되었으며, 화합물에 강하게 배위결합된(strongly coordinated to the compound) 물을 이용하여 $MgB_{12}H_{12} \cdot H_2O$ 의 형성을 유도하였다. H_2O 를 제거하려는 노력은 종래 기술에 나타난 바와 같이 문제가 되었다. 예를 들어, (Chen, X.; Lingam, H.K.; Huang, Z.; Yisgedu, T.; Zhao, J.-C; Shore, S.G. Thermal Decomposition Behavior of Hydrated Magnesium Dodecahydrododecaborates. J. Phys. Chern. Lett. 2010,1, 201-204)는 화합물들로부터 H_2O 를 제거하는데 있어서 어려움을 기술하였다.
- [0034] Mg 배터리의 전해질로서 사용하기 위해서, 식 MgB_aH_y (여기서, $a=11-12$, $y=11-12$)의 화합물은 H_2O 또는 물이 없어야 한다. 일 실시형태에서, 물이 없는 $MgB_{12}H_{12}$ 는 식 MgB_aH_y (여기서, $a=11-12$, $b=11-12$)의 물 없는 화합물의 형성을 유도하는 비양성자성 매질에 합성될 수 있다.
- [0036] **예시들**
- [0037] 마그네슘 보로하이드라이드($Mg(BH_4)_2$, 95 %), 리튬 보로하이드라이드($LiBH_4$, 90 %), 무수 테트라하이드로푸란(THF) 및 디메톡시에탄(DME)은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 구매되었다. 특정 몰의 전해질 용액을 제공하기 위해 다양한 성분들이 혼합되었다. 기준/카운터 전극들(reference/counter electrodes)로서 Mg 와이

어/리본을 갖는 3-전극 셀에서 사이클릭 볼타메트리 테스트가 수행되었다. O₂ 및 H₂O 양이 0.1 ppm 아래로 유지되는 아르곤 충전된 글러브 박스(argon filled glove box)에서 전기화학 테스트가 수행되었다.

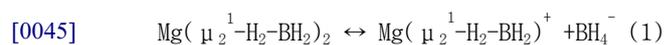
[0039] THF에서의 Mg(BH₄)₂

[0040] Mg 증착 및 스트립핑은 에테르 용매에서 Mg(BH₄)₂에 대해 수행되었다. 도 1a는, 가역적 Mg 증착 및 스트립핑을 나타내는 도 1a의 삽도에 나타낸 바와 같이, 40 % 쿨롬 효율 및 -0.6 V/0.2 V에서 시작하여 가역적 환원/산화가 일어나는 0.5 M Mg(BH₄)₂/THF에 대해 얻어진 사이클릭 볼타메트리를 나타낸다. 도 1b에 도시된 바와 같이 상기 용액으로부터 정전류식 환원을 따른 증착된 생성물의 X-선 회절(XRD)은, 증착된 생성물이 육각형 Mg임을 나타낸다. 육각형 마그네슘의 증착은 Mg 금속과 전해질, Mg(BH₄)₂의 호환성을 입증한다. 백금, 스테인리스 스틸 및 유리상 탄소(glassy carbon)에서 측정된 전기화학적 산화 안정성은 각각 1.7, 2.2 및 2.3 V였다. 이 결과들은, Mg(BH₄)₂가 THF에서 전기화학적으로 활성이어서, 전해질을 이용한 가역적 마그네슘 증착 및 스트립핑 그리고 이온 전도가 일어남을 나타낸다.

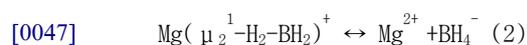
[0042] DME에서의 Mg(BH₄)₂

[0043] 에테르 용매 이외에도, 또 다른 용매, THF보다 더 높은 끓는 온도를 갖는 디메톡시에탄(DME)이 이용되었다. 0.1 M Mg(BH₄)₂/DME에 대해 얻어진 사이클릭 볼타모그램(cyclic voltammogram)이 도 1c에 도시되어 있다. 도면에 나타난 바와 같이, Mg(BH₄)₂/THF에 비해 전기화학적 성능의 개선이 존재한다. 도면에 나타난 바와 같이, THF에서의 -0.6 V/0.2 V에 비해 -0.34 V/0.03 V에서 시작되는 증착/스트립핑에 대한 과전위의 감소 그리고 전류 밀도의 10 배 증가(10 fold increase)가 존재한다. 추가적으로, DME 용매-계 전해질은 THF에서의 40 %에 비해 67 %의 더 높은 쿨롬 효율을 입증하였다. 이러한 발견은, THF에 비하여 DME의 더 낮은 용해도에도 불구하고, DME의 더 높은 농도 및 이동도의 Mg 전기활성 종(electroactive species)의 존재를 나타낸다.

[0044] 마그네슘 전기활성 종을 특성화하기 위해 0.5 M Mg(BH₄)₂/THF 및 0.1 M Mg(BH₄)₂/DME에 대해 도 2에 도시된 바와 같은 IR 및 NMR 분광 분석(spectroscopic analyses)이 수행되었다. IR B-H 확장 영역(stretching region)(2000-2500 cm⁻¹)은 넓게 이격된 2 개의 강한 진동(two strong widely separated vibrations)(Mg(BH₄)₂/THF:2379 cm⁻¹, 2176 cm⁻¹ 및 Mg(BH₄)₂/DME:2372 cm⁻¹, 2175 cm⁻¹)을 나타낸다. 0.1 M DME 및 0.5 M의 THF에 대한 스펙트럼은 유사하다. 이 스펙트럼은 BH₄⁻의 2 개의 수소 원자가 1 개의 금속 원자와 가교 결합되는(bridge bonded) 디메틸 에테르 및 THF로부터의 Mg(BH₄)₂ 용매화물에 대해 및 공유 보로하이드라이드와 유사하다. 그러므로, 더 높은 및 더 낮은 B-H 주파수에서의 대역을 각각 터미널(terminal) B-H_t 및 브릿징(bridging) B-H_b 진동으로 할당하였다. 2304 및 2240 cm⁻¹에서의 대역 및 숄더(shoulder)는 각각 비대칭 B-H_t 및 B-H_b 진동으로 할당되었다. Mg(BH₄)₂가 접촉 이온 쌍 Mg(μ₂¹-H₂-BH₂)₂으로서 존재하고, 이는 반응식 (1)에서와 같이 Mg(μ₂¹-H₂-BH₂)⁺ 및 BH₄⁻로 부분적으로 해리되는 것으로 여겨진다. 일 실시형태에서, B-H 피크는 오버랩될 가능성이 있기 때문에, 모든 종을 구별하는 것이 가능하지 않을 수 있다.



[0046] 여기서, Mg(μ₂¹-H₂-BH₂)⁺는 다음과 같이 더 해리될 수 있다:



[0048] Mg(BH₄)₂/DME에 대해, THF에 존재하는 주요 특징들(main features)이 유지되었지만, νB-H_b 세기의 상대적 약화가 동반된 더 낮은 값들에 대한 νB-H_t 확장 및 시프팅(broadening and shifting)이 관찰되었다. νB-H_t 확장은 THF과 비교해 일부 종의 더 확연한 존재를 제안하지만, 대역 최대 시프트는 더 이온성 B-H 결합을 나타낸다. νB-H_t 시프트는 안정화된 공유 보로하이드라이드에서와 같이 향상된 BH₄⁻ 이온성에 기인한 것과 유사하다. 또

한, $\nu\text{B-H}_b$ 세기의 상대적 약화는 자유 BH_4^- 음이온의 더 확연한 존재를 제안한다. 도 2b 및 도 2c에 도시된 바와 같이 DME의 BH_4^- 에 대한 NMR 결과들은, ^{11}B NMR의 오중선(quintet)의 중심 위치에 의해 나타낸 바와 같이 약 0.5 ppm만큼의 증가된 붐소 차폐(boron shielding), 그리고 THF에 비해 더 높은 B-H 결합 이온성과 일관되는 (consistent) ^1H NMR의 오중선에 의해 나타낸 바와 같이 약 0.01 ppm 만큼의 다소 감소된 양성자 차폐를 나타낸다. 이 결과들은 반응식 (1) 및 (2)에 대한 DME의 향상된 해리 그리고 이온 쌍 내의 Mg^{2+} 와 BH_4^- 간의 더 약한 상호작용의 증거이다. 따라서, DME가 THF(7.4)에 비해 다소 낮은 유전 상수(7.2)를 갖는다는 사실에도 불구하고, 분자당 2 개의 산소 자리의 존재로 인한 그 킬레이트화 특성들은 향상된 해리 및 이에 따른 개선된 전기화학적 성능을 유도하였다.

[0050] **DME에서의 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 및 LiBH_4**

[0051] 앞서 언급된 바와 같이, 전해질은 산성 양이온 첨가제를 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 산성 양이온 첨가제는 다음의 특성들: (1) $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 와 비교가능한 환원 안정성, (2) 비-반응성, (3) 무-할로겐화물(halide free), 및 (4) DME의 가용성을 포함할 수 있다. 이러한 특성을 포함하는 일 재료는 LiBH_4 이다. Mg 증착 및 스트립핑은 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 에 대한 LiBH_4 의 다양한 몰 비를 이용하여 DME에서 수행되었다. 도 3a에 도시된 바와 같이, 3.3:1 몰의 LiBH_4 대 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 에 대해 사이클릭 볼타메트리 데이터가 얻어졌다. 전해질 내의 LiBH_4 재료의 포함은, 산화 피크 전류 $J_p = 26 \text{ mA cm}^{-2}$ 에 의해 나타낸 바와 같이 두 자릿수(2 orders of magnitude)만큼 전류 밀도를 증가시켰다. 추가적으로, 전해질은 94 % 이하의 더 높은 쿨롬 효율을 가졌다.

[0052] 도 3b를 참조하면, 증착 및 스트립핑 전류는 LiBH_4/DME 용액의 전기화학적 활성도의 부족 그리고 정전류식 증착을 따른 Li의 부재에 기초하여 마그네슘에 대해 나타내었다. 더 낮은 $\nu\text{B-H}_i$ 및 더 높은 $\nu\text{B-H}_b$ 값들이 얻어짐에 따라, 도 3c에 도시된 바와 같이 향상된 BH_4^- 이온성이 나타났다. 향상된 특성들은, 더 낮은 값에서 일어나는 LiBH_4/DME 에 대한 B-H 대역들에 의해 나타낸 바와 같이, 산성 양이온 첨가제가 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 해리를 증가시킴을 나타낸다.

[0054] **DME에서의 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 및 LiBH_4 , Mg 애노드, 및 세브렐 상 캐소드를 갖는 마그네슘 배터리**

[0055] 마그네슘 배터리는 3.3:1 몰의 LiBH_4 대 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 에 대한 전해질을 이용하여 테스트되었다. 테스트 배터리의 캐소드는 세브렐 상 Mo_6S_8 을 갖는 캐소드 활성 재료를 포함하였다. 테스트 배터리의 애노드는 Mg 금속 애노드를 포함하였다. 도 4를 참조하면, 테스트 배터리는 128.8 mA g^{-1} 정격(rate)에서 가역적 사이클링 능력(reversible cycling capabilities)을 입증하였다. 도면에 나타난 바와 같이, 충전 및 방전 곡선은 마그네슘 이온의 가역적 사이클링을 나타낸다.

[0057] **MgB_aH_y (여기서, $a=11-12$, $y=11-12$)의 합성**

[0058] 5.0 g(0.0409 mol)의 데카보란($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$)과 2.43 g(0.0450 mol, 1.1 당량)의 마그네슘 보로하이드라이드($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$)의 혼합물이 아르곤 충전된 글러브박스 내부에 100 ml의 쉬랭크 플라스크(Schlenk flask)에 조제된다(prepared). 플라스크는 글러브박스로부터 질소 쉬랭크-라인으로 이동되며, 환류 응축기(reflux condenser) 내에 설치된다(fitted). 여기에 캐눌라 삽관(cannula transfer)을 통해 50 ml의 디글림($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$)이 첨가된다. 용매 첨가 시, 활발한 가스 방출이 시작되며, 황색의 균질한 용액이 형성된다. 가스 방출이 멈췄을 때, 실리콘 오일 베스(silicon oil bath)를 이용하여 혼합물이 환류로 느리게 가열된다. 혼합물의 온도가 증가함에 따라, 활발한 가스 방출이 또다시 시작되며, 약 1 시간 동안 유지된다. 상기 혼합물은 실온으로 냉각되기 전에 5일 동안 환류에 유지된다. 냉각을 거쳐, 용매는 열은 황색의 고형물을 제거하기 위해 진공 하에서 제거된다. 이 단계에서 얻어진 미정제 생성물은 최소 양의 고온(120 C) DMF에 용해시킴으로써 정제된다. 결과적인 용액은 실온으로 냉각되며, 여과에 의해 분리되는(isolated) 무색의 침전물이 관찰된다.

[0059] 앞서 언급된 바와 같이 얻어진 생성물은 NMR 스캔을 이용하여 분석되었다. 도 5에 나타난 바와 같이, NMR 결과

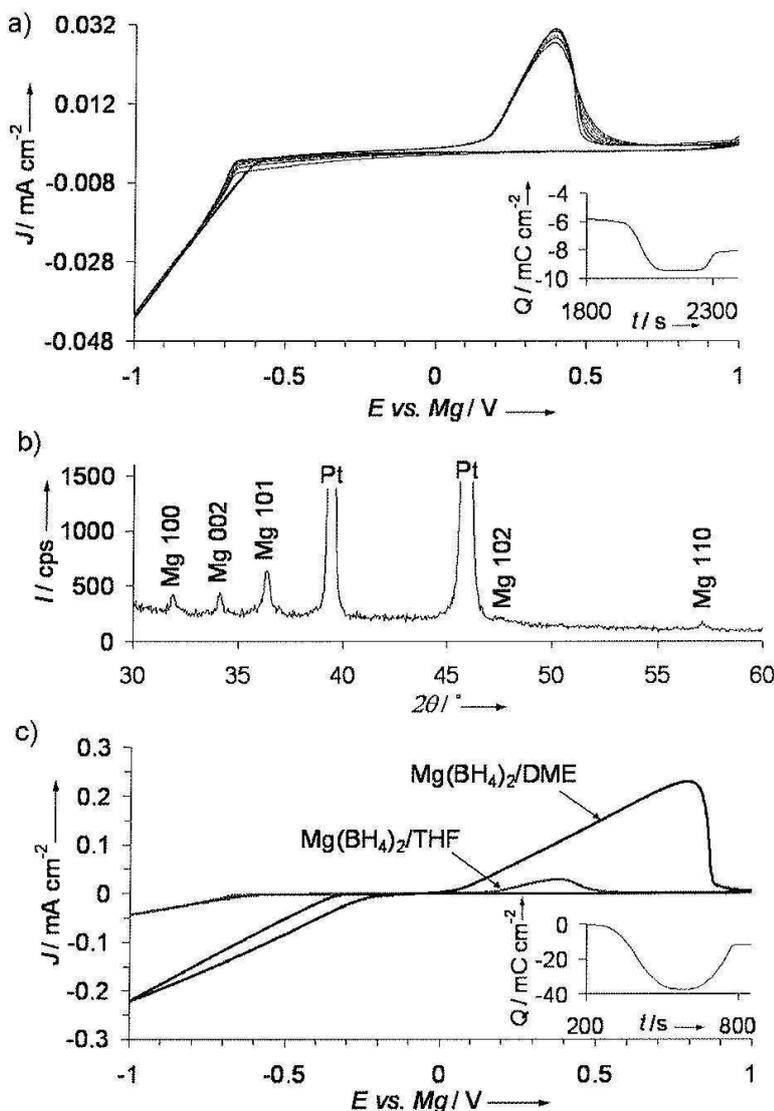
들은 $MgB_{12}H_{12}$ 의 성공적인 합성을 보여준다. 상기 도면에 나타난 바와 같이, 합성된 바와 같은 생성물은 미정제 생성물 및 여과된 생성물 둘 모두에서 $B_{11}H_{11}$ 및 $B_{12}H_{12}$ 의 11B 핵 자기 공진(Nuclear Magnetic Resonance)을 나타낸다.

[0060] 합성된 바와 같은 생성물은 전기화학적 테스트를 거쳤다. 전기화학적 테스트 절차는, 작동 전극이 백금이고 카운터와 기준 전극 둘 모두가 마그네슘인 3-전극 셀을 이용하여 수집된 사이클릭 볼타메트리를 포함하였다. 전기화학적 테스트 데이터의 플롯은 전위의 함수로서 전류 밀도의 플롯으로서 도 6에 도시된다. 도 6에 나타난 바와 같이, 합성된 생성물은 전기화학적 환원(> -2 V vs. Mg)과 산화(> 3 V vs. Mg) 둘 모두에 대해 안정하다. 합성된 화합물은, 전해질로서 합성된 화합물을 이용하는 마그네슘 배터리가 자동차 적용분야에서와 같이 다양한 적용분야에서의 사용을 위해 충분한 에너지 밀도를 달성하는데 필요한 고압에서 작동하게 할 것이다.

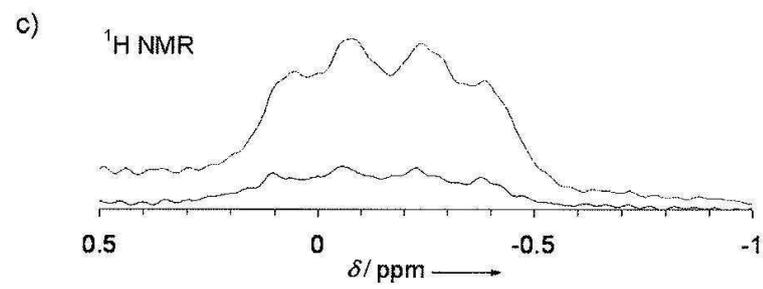
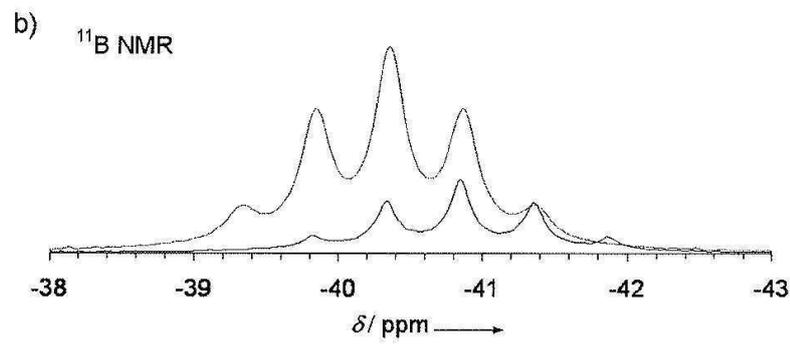
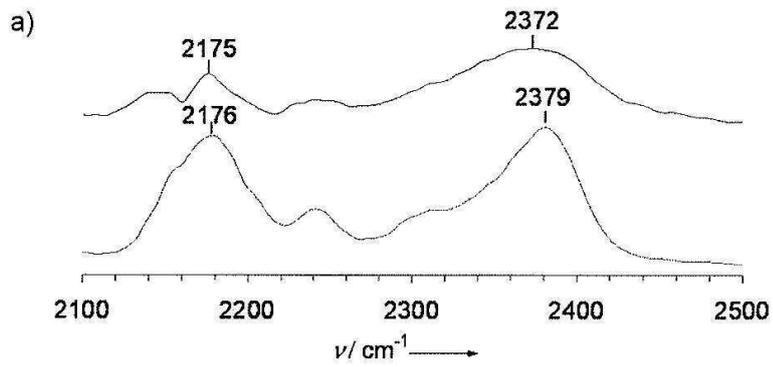
[0061] 본 발명은 앞서 설명된 예시적인 예시들로 제한되지 않는다. 설명된 예시들은 본 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않는다. 이 안에서의 변경, 요소들의 다른 조합, 및 다른 사용이 당업자에 의해 가능할 것이다.

도면

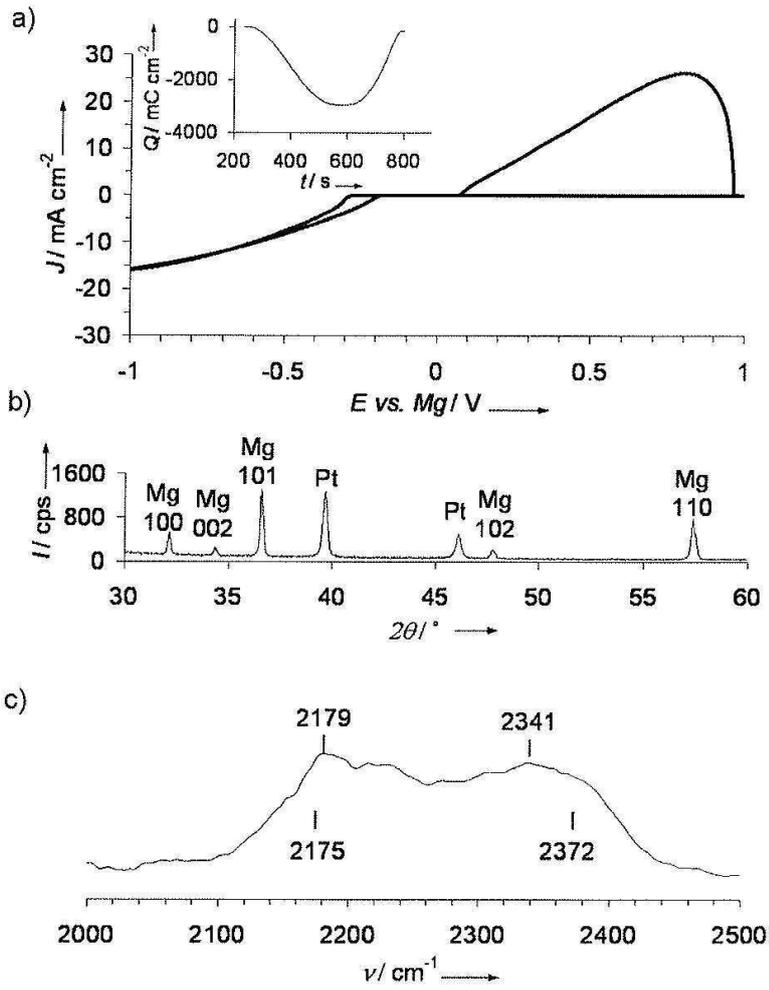
도면1



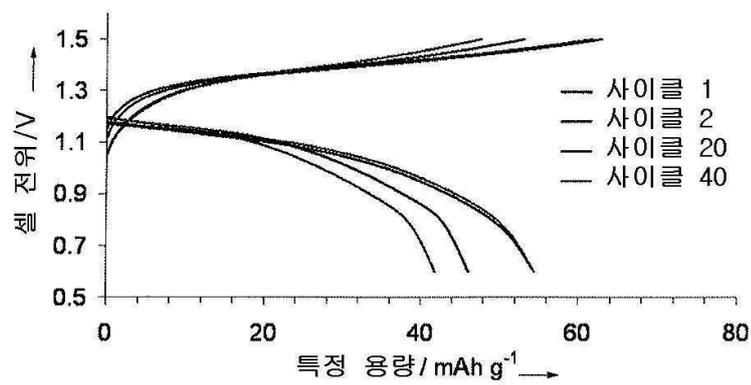
도면2



도면3

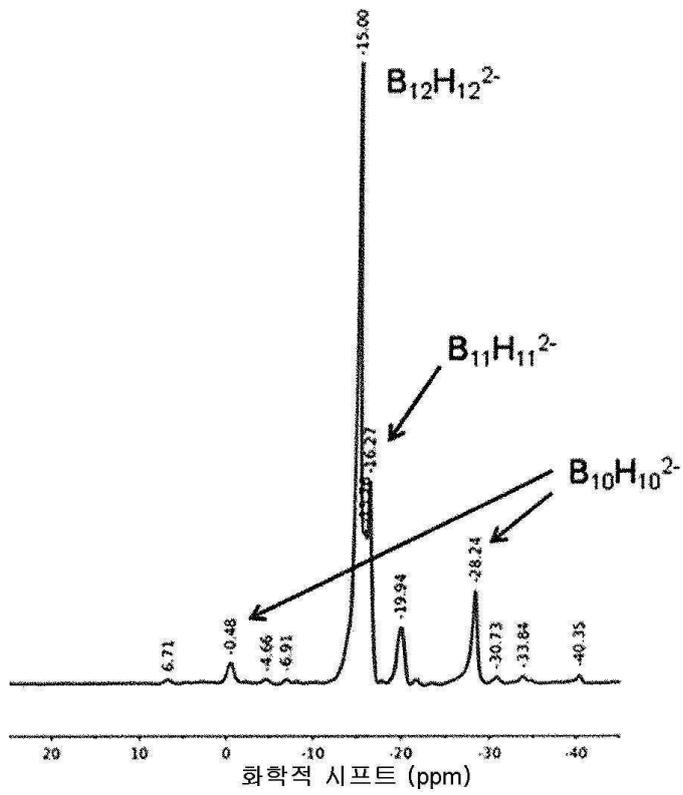


도면4



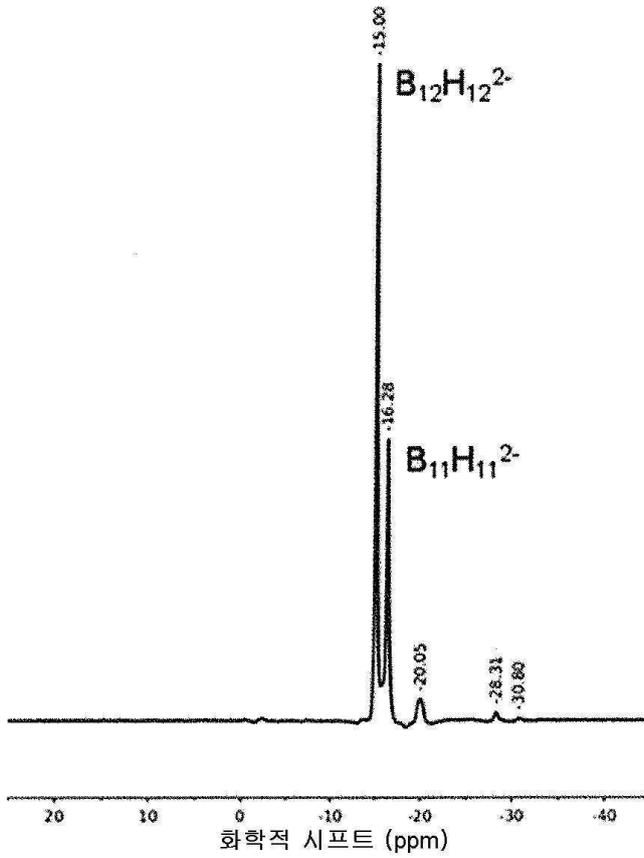
도면5a

미정제 생성물



도면5b

재결정 생성물



도면6

