(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0017794
(43) 공개일자 2018년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0102175
(22) 출원일자 2016년08월11일
심사청구일자 2016년08월11일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
송승완
세종특별자치시 다솜로 290 (어진동, 한뜰마을3단지) 304-401
뉴엔단티엔
대전광역시 유성구 농대로21번길 14, 202호
김재람
대전광역시 유성구 대학로141번길 10 마인 205호
(74) 대리인
특허법인 플러스

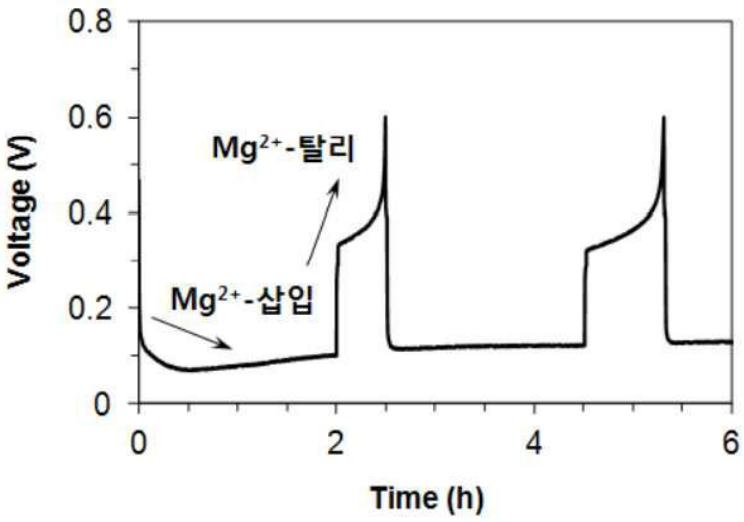
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **마그네슘 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 마그네슘 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 실리콘(Si)를 함유하는 신규한 마그네슘 이차전지용 음극활물질을 제공한다. 본 발명에 따른 음극활물질은 마그네슘 이온과 전기화학적 반응 활성을 가지며, 마그네슘 이온과의 가역적인 삽입(magnesiation)및 탈리(demagnesiation)가 이루어져 가역적인 충전 및 방전이 가능하고, 고용량 및 고안정성을 가지며, 상용화에 유리한 장점이 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
Y02E 60/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015062107
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 한국형 SGER
연구과제명 신개념 마그네슘이온 저장 음극소재 및 계면제어 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교 산학협력단
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

실리콘(Si)을 함유하는 마그네슘 이차전지용 음극활물질.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 실리콘은 진성 반도체 실리콘(intrinsic silicon) 또는 n형 도펀트나 p형 도펀트로 도핑된 익스트린직(extrinsic) 실리콘인 마그네슘 이차전지용 음극활물질.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 n형 도펀트는 인(P), 비소(As) 및 안티몬(Sb)에서 하나 또는 둘 이상 선택되며, p형 도펀트는 붕소(B), 알루미늄(Al) 및 인듐(In)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 마그네슘 이차전지용 마그네슘 이차전지용 음극활물질.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 실리콘은 막(film), 웨이퍼(wafer), 와이어(wire) 및 입자(particle)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 형상인 마그네슘 이차전지용 음극활물질.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 선택되는 어느 한 항에 따른 마그네슘 이차전지용 음극활물질을 포함하는 마그네슘 이차전지용 음극.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 음극은 음극 집전체; 상기 음극 집전체 상 위치하는 음극활물질층을 포함하며, 상기 음극활물질층은 실리콘을 포함하는 음극활물질, 도전재 및 바인더를 함유하는 마그네슘 이차전지용 음극.

청구항 7

제 5항에 따른 음극을 포함하는 마그네슘 이차전지.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 음극은 충전 상태 기준 Mg_xSi($0<x\leq2$인 실수)를 함유하는 마그네슘 이차전지.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 마그네슘 이차전지는 마그네슘 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 전이금속화합물을 양극활물질로 포함하는 양극 및 전해액을 더 포함하는 마그네슘 이차전지.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 양극활물질은 보론 (B), 스칸듐(Sc), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 실리콘 (Si), 주석 (Sn), 몰리브데넘(Mo), 나이오븀(Nb) 및 루테늄(Ru)에서 하나 이상 선택되는 원소의 산화물, 할로겐화물 또는 칼코젠화물인 마그네슘 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 마그네슘 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 마그네슘 이차전지에 관한 것으로, 상세하게, 고효율을 가지며 안정적 구동이 가능한 마그네슘 이차전지용 음극활물질에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 휴대폰, 노트북을 비롯하여 전기자동차 등까지 이차전지의 활용 분야가 확대됨에 따라, 에너지 저장 장치의 고용량화에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0003] 이에 따라, 차세대 이차전지로, 리튬 이차전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 및 니켈 아연등의 종래 이차전지 대비 보다 친환경적이고, 안정성이 우수하며, 자원이 풍부하고, 저가와 고용량화가 가능하여 특히 중대형 전지로 활용 가능한 마그네슘 이차전지에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 마그네슘 이차전지는 마그네슘 이온이 양극 활물질에 삽입-탈리되며 전자를 이동시켜 충방전되는 이차전지이다. 마그네슘 이차전지에서 음극으로는 마그네슘 금속 판이, 양극으로는 Chevrel-phase 양극활물질 소재가, 전해액으로는 알킬 마그네슘 할라이드 전해질인 그리냐드 시약(Grignard solutions)이 상용화 가능성 측면에서 주목되고 있다.

[0005] 마그네슘 이차전지는 Chevrel-phase 양극활물질에 의해 가역적인 충방전 구현이 확보된 2000년대에 들어서야 실질적인 연구가 시작되었을 뿐이며, 현재 리튬 이온 전지의 절반 이하의 수준에 불과한 에너지 밀도만이 구현되는 수준으로, 새로운 활물질 소재, 전해질 물질, 집전체등의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0006] 그러나, 마그네슘 이차전지에 대한 대부분의 연구가 미국 등록특허 제6713213호나 일본 공개특허 제2007-188709호와 같이 전해질 분야나, 대한민국 공개특허 제2015-0033787호와 같이 양극활물질 분야에 집중되어 있으며, 마그네슘 이차전지의 음극 활물질에 대한 연구는 거의 미미한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 제6713213호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허 제2007-188709호

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제2015-0033787호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 신규한 마그네슘 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따른 음극활물질은 마그네슘 이차전지용 음극활물질이며, 실리콘(Si)을 함유한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질에 있어, 상기 실리콘은 진성 반도체 실리콘(intrinsic silicon) 또는 n

형 도펀트나 p형 도펀트로 도핑된 익스트린직(extrinsic) 실리콘일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질에 있어, 상기 n형 도펀트는 인(P), 비소(As) 및 안티몬(Sb)에서 하나 또는 둘 이상 선택되며, p형 도펀트는 붕소(B), 알루미늄(Al) 및 인듐(In)에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질에 있어, 상기 실리콘은 막(film), 웨이퍼(wafer), 와이어(wire) 및 입자(particle)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 형상일 수 있다.

[0013] 본 발명은 상술한 마그네슘 이차전지용 음극활물질을 포함하는 마그네슘 이차전지용 음극을 포함한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은 음극 집전체; 상기 음극 집전체 상 위치하는 음극활물질층을 포함하며, 상기 음극활물질층은 실리콘을 포함하는 음극활물질, 도전재 및 바인더를 함유할 수 있다.

[0015] 본 발명은 상술한 음극을 포함하는 마그네슘 이차전지를 포함한다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지에 있어, 상기 음극은 충전 상태 기준 Mg_xSi($0<x\leq2$인 실수)를 함유할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지는 마그네슘 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 전이금속화합물을 양극활물질로 포함하는 양극 및 전해액을 더 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지는 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막을 더 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지에 있어, 상기 양극활물질은 보론 (B), 스칸듐(Sc), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 실리콘 (Si), 주석 (Sn), 몰리브데넘(Mo), 나이오븀(Nb) 및 루테늄(Ru)에서 하나 이상 선택되는 원소의 산화물, 할로겐화물 또는 칼코젠화물을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 음극활물질은 마그네슘 이온과 전기화학적 반응 활성을 가지며, 마그네슘 이온과의 가역적인 삽입(magnesiation)및 탈리(demagnesiation)가 이루어져 가역적인 충전 및 방전이 가능하고, 고용량 및 고안정성을 가지며, 상용화에 유리한 장점이 있다.

[0021] 본 발명에 따른 마그네슘 이차전지는 탈 리튬 전지로, 상용화에 유리하며, 우수한 충방전 특성과 고용량 및 고안정성을 가지며, 중대형 에너지 저장장치 및 전기자동차 배터리등 다양한 분야에 응용 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예에서 제조된 전기화학셀의 CV(cyclic voltammetry) 측정 결과를 도시한 도면이며,

도 2는 본 발명의 실시예에서 제조된 전기화학셀의 충방전 테스트 결과를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 본 발명의 마그네슘 이차전지용 음극활물질 및 마그네슘 이차전지를 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0024] 본 출원인은 마그네슘 금속과 같이, 취급이 어렵고 상대적으로 고가인 판이나 박막 기반 금속 음극이 아닌, 입자 기반 음극의 구현이 가능하며, 넓은 비표면적을 가져 전기화학적 반응이 수행되는 활성 면적이 크고, 저비용으로 용이하게 제조 가능하면서도, 고용량 및 우수한 안정성을 가지며, 상용화에 유리한 새로운 음극활물질을 개발하기 위해 각고의 노력을 기울인 결과, 새로운 음극활물질을 발견하여 본 발명을 출원하기에 이르렀다.

[0025] 본 발명에 따른 마그네슘 이차전지용 음극활물질은 실리콘(Si)을 함유한다. 상세하게, 본 발명에 따른 마그네슘 이차전지용 음극활물질은 반도체 실리콘(Si)을 함유하며, 음극활물질로 함유되는 실리콘은 진성 반도체 실리콘(intrinsic silicon), 불순물로 도핑된 실리콘인 익스트린직 실리콘(extrinsic silicon) 또는 이들의 혼합물을

포함할 수 있다.

[0026] 상세하게, 진성 반도체 실리콘(이하, 인트린직 실리콘)은 불순물이 의도적으로 도핑되지 않은 실리콘을 의미할 수 있으며, 순수한 실리콘을 의미할 수 있다. 일 예로, 순수한 실리콘은 99%, 구체적으로 99.9%, 보다 구체적으로 99.99% 이상의 순도를 갖는 실리콘을 의미할 수 있다. 이때, 인트린직 실리콘이 실리콘의 제조방법상 한계에 의해 갖는 불가피한 불순물을 포함할 수 있음은 물론이다.

[0027] 익스트린직 실리콘(extrinsic silicon)은 3족 원소 및/또는 5족 원소로 의도적으로 도핑된 실리콘을 의미할 수 있다. 즉, 익스트린직 실리콘은 n형 도펀트(n-type dopant) 및/또는 p형 도펀트(p-type dopant)로 도핑된 실리콘을 의미할 수 있다. n형 도펀트로 도핑된 실리콘은 익스트린직 n형 실리콘으로, p형 도펀트로 도핑된 실리콘은 익스트린직 p형 실리콘으로, n형 도펀트와 p형 도펀트로 모두 도핑된 경우, 상대적으로 더 주가된 도펀트(즉, 상대적으로 도핑 농도가 더 높은 도펀트)의 타입과 동일한 타입의 익스트린직 실리콘으로 통칭될 수 있다. 익스트린직 실리콘의 경우, 마그네슘 이온에 대해 전기화학적인 활성을 가져, 가역적인 마그네슘화 및 탈마그네슘화가 발생하면서도, 음극활물질 자체의 저항을 감소시킬 수 있어 보다 유리하다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지용 음극활물질이 익스트린직 실리콘을 함유하는 경우, 도펀트의 도핑 농도(atoms/cm^3)는 특별히 한정되는 것은 아니나, 10^{12} 오더(order) 내지 10^{20} 오더(order)의 범주일 수 있다. 구체적으로, 익스트린직 p형 실리콘의 p형 도펀트 도핑 농도(atoms/cm^3)는 특별히 한정되는 것은 아니나 $1x10^{12}$ 내지 $2x10^{20}$일 수 있다. 또한, 익스트린직 n형 실리콘의 n형 도펀트 도핑 농도(atoms/cm^3)는 특별히 한정되는 것은 아니나 $1x10^{14}$ 내지 $1x10^{20}$일 수 있다.

[0029] 익스트린직 실리콘의 도펀트로, n형 도펀트는 인(P), 비소(As) 및 안티몬(Sb)에서 하나 또는 둘 이상 선택된 원소를 포함할 수 있으며, p형 도펀트는 붕소(B), 알루미늄(Al) 및 인듐(In)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 포함할 수 있다. 실질적으로, n형 도펀트는 인, 비소 또는 인과 비소일 수 있으며, p형 도펀트는 붕소일 수 있다.

[0030] 결정학적으로, 마그네슘 이차전지용 음극활물질에 함유되는 실리콘은 단결정체, 다결정체, 비정질 또는 결정질과 비정질의 혼합상일 수 있다.

[0031] 형태적으로, 마그네슘 이차전지용 음극활물질에 함유되는 실리콘은 막(film), 웨이퍼(wafer), 와이어(wire) 및 입자(particle)에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 형상일 수 있다.

[0032] 구체적으로, 막 형상의 실리콘은 실리콘 단결정 막, 실리콘 다결정체 막, 비정질 실리콘 막, 비정질상과 결정질상을 모두 포함하는 혼합상의 막을 포함할 수 있다. 막 형상의 실리콘은 박막(두께 5nm 내지 1000nm) 내지 후막(1000nm를 초과하는 두께)을 포함할 수 있으며, 실리콘과 상이한 이종 기재(일 예로, 집전체) 상 위치하는 코팅막 또는 적층막을 포함할 수 있다. 막 형상의 실리콘은 치밀 막 또는 다공 막일 수 있다. 다공막은 나노 다공 구조를 포함할 수 있으며, 치밀 막은 의도적으로 기공이 형성되지 않은 막을 의미할 수 있다.

[0033] 구체적으로, 웨이퍼 형상의 실리콘은 실리콘(인트린직 또는 익스트린직) 단결정 웨이퍼 및/또는 실리콘(인트린직 또는 익스트린직) 다결정 웨이퍼를 포함할 수 있다.

[0034] 구체적으로, 와이어 형상의 실리콘은 실리콘 나노와이어 및/또는 실리콘 나노튜브를 포함할 수 있다. 일 예로, 실리콘 나노와이어의 단축직경은 10nm 내지 100nm일 수 있으며, 종횡비(aspect ratio)는 5 내지 1000일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 일 예로, 실리콘 나노튜브의 외경은 30 내지 400nm일 수 있으며, 외경과 내경의 차인 튜브 격벽 두께는 5nm 내지 50nm일 수 있고, 외경 기준 종횡비(aspect ratio)는 5 내지 1000일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 와이어 형상의 실리콘은 단결정체, 다결정체, 비정질 또는 결정질과 비정질의 혼합상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0035] 구체적으로, 입자 형상의 실리콘은 입자뿐만 아니라, 입자들의 응집체를 포함할 수 있다. 입자 형상의 실리콘은 단결정체 입자, 다결정체 입자, 비정질 입자, 결정질과 비정질이 혼재하는 혼합상의 입자 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 입자 형상의 실리콘의 입자 크기 분포는 유니 모달 분포, 바이모달 분포 또는 트라이모달 이상의 분포를 가질 수 있다. 입자 형상의 실리콘에서, 평균 입자 크기(직경)는 1 내지 50㎛, 구체적으로 5 내지 20㎛일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 입자 형상의 실리콘은 필라(pillar)와 같이 돌출된 표면 요철이 형성된 입자, 또는 다공성 입자, 또는 익스트린직 실리콘 쉘과 인트린직 실리콘 코어와 같은 코어쉘 입자등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지용 음극활물질은 가역적으로 마그네슘화(마그네슘 이온의 삽입) 및 탈마그네슘화(마그네슘 이온의 탈리)될 수 있으며, 구체적으로, 마그네슘 금속을 상대전극으로 한 전기화학셀 기준 0.3 내지 0.5V 범위에서 탈마그네슘화가 발생할 수 있다.

[0037] 상술한 바와 같이, 마그네슘 이차전지용 음극활물질은 실리콘을 함유할 수 있으나, 전지의 전기적 상태(충전 상태 및/또는 방전 상태)에 따라, 마그네슘 실리사이드(Mg_xSi)를 더 포함할 수 있다.

[0038] 상세하게, 마그네슘 이차전지용 음극활물질은 전지의 음극으로 제조된 제조 직후 상태(즉, 전기적 충방전이 이루어지지 않은 상태)에서, 실리콘을 함유할 수 있으며, 일 예로, 음극활물질은 실리콘으로 이루어질 수 있다. 이러한 음극활물질을 포함하는 음극이 구비된 마그네슘 이차전지는 제조 직후의 전기적 상태가 방전상태일 수 있다.

[0039] 이와 달리, 마그네슘 이차전지용 음극활물질은 전지의 음극으로 제조된 제조 직후 상태(즉, 전기적 충방전이 이루어지지 않은 상태)에서, 실리콘 및 마그네슘 실리사이드를 함유할 수 있으며, 일 예로, 음극활물질은 실리콘 및 마그네슘 실리사이드(Mg_xSi)로 이루어질 수 있다. 이러한 음극활물질을 포함하는 음극이 구비된 마그네슘 이차전지는 제조 직후의 전기적 상태가 충전상태일 수 있다.

[0040] 이와 달리, 마그네슘 이차전지용 음극활물질은 전지의 음극으로 제조된 제조 직후 상태(즉, 전기적 충방전이 이루어지지 않은 상태)에서, 마그네슘 실리사이드를 함유할 수 있으며, 일 예로, 음극활물질은 마그네슘 실리사이드로 이루어질 수 있다. 이러한 음극활물질을 포함하는 음극이 구비된 마그네슘 이차전지는 제조 직후의 전기적 상태가 충전상태일 수 있다.

[0041] 마그네슘 실리사이드는 마그네슘과 실리콘의 화합물을 의미할 수 있으며, 구체적으로, 마그네슘 실리사이드는 Mg_xSi($0<x\leq2$인 실수)를 의미할 수 있으며, 보다 구체적으로 마그네슘 실리사이드는 Mg_2Si를 의미할 수 있다.

[0042] 이때, 음극활물질이 실리콘을 함유하여, 제조 직후 전지의 전기적 상태가 방전상태라 할지라도, 전지의 충전에 의해 실리콘에 마그네슘 이온이 삽입됨으로써, 실리콘의 일부 내지 전부가 마그네슘 실리사이드로 전환될 수 있음은 물론이다.

[0043] 본 발명은 상술한 음극활물질을 포함하는 마그네슘 이차전지용 음극을 포함한다.

[0044] 상세하게, 음극은 음극 집전체; 상기 음극 집전체 상 위치하며 음극활물질을 함유하는 음극활물질층을 포함할 수 있다.

[0045] 일 예로, 음극활물질이 실리콘 웨이퍼(또는 실리콘 막)인 경우, 음극은 실리콘 웨이퍼(실리콘 막)와 음극 집전체의 적층체일 수 있다. 이때, 적층체는 실리콘 웨이퍼(실리콘 막)와 집전체간의 물리적 적층을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니며, 실리콘 웨이퍼(실리콘 막)의 일 면에 전도성 막이 코팅(또는 증착)되어 웨이퍼(실리콘 막)와 일체로 형성된 적층체를 포함할 수 있다. 또한, 음극활물질이 실리콘 막인 경우 이러한 적층체는 음극 집전체 일 면에 실리콘이 코팅(또는 증착)되어 막을 형성함으로써, 음극 집전체와 일체로 형성된 경우를 포함할 수 있다.

[0046] 이와 달리, 음극은 음극 집전체, 음극 집전체 상 위치하는 음극활물질층을 포함할 수 있으며, 음극활물질층은 실리콘을 포함하는 음극활물질, 도전재 및 바인더를 함유할 수 있다.

[0047] 일 예로, 음극활물질이 실리콘 와이어 및/또는 실리콘 입자를 포함하는 경우, 음극은 음극 집전체 및 음극 집전체 상 위치하며 음극활물질, 도전재 및 바인더를 함유하는 음극활물질층을 포함할 수 있다.

[0048] 본원발명의 일 실시예에 따라, 음극활물질이 실리콘 와이어 및/또는 실리콘 입자를 포함하는 경우, 슬러리의 도포, 압연등, 통상의 이차전지 제조방법을 이용하여 음극의 제조가 가능함에 따라, 기 확립된 전지 제조공정으로 마그네슘 이차전지의 제조가 가능한 장점이 있다. 또한, 음극활물질이 도포된 집전체의 압연 및/또는 롤링(rolling)이 가능하여 전지 출력을 향상시킬 수 있고, 다양한 형상 및 구조의 전극으로 제조 가능한 장점이 있다. 또한, 음극활물질이 도전재 및 바인더등과 혼합되어 집전체 상 음극활물질층을 형성할 수 있으며, 이를 통해, 음극(집전체 및 음극활물질층)의 전기전도도, 물리적 강도 및 안정성을 증진시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 입자 및/또는 와이어상들의 음극활물질층을 형성할 수 있음에 따라, 동일 부피에서 전해액과의 반응 면적을 현저하게 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0049] 음극의 바인더는 이차전지 분야에서 활물질층의 결착력을 향상시키기 위해 통상적으로 사용되는 고분자이면 족

하다. 즉, 전해액과 화학적으로 반응하지 않으며 활물질간, 활물질과 도전재간, 활물질과 집전체간, 및 도전재와 집전체간을 결착시킬 수 있는 고분자이면 사용 가능하다. 구체적인 일 예로, 음극의 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸풀루란, 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 풀루란, 카르복실 메틸 셀룰로오스, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 혼합물등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 음극의 도전재는 이차전지 분야에서 활물질층의 전기전도도를 향상시키기 위해 통상적으로 사용되는 전도성 물질이면 족하다. 구체적으로, 음극의 도전재는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 또는 이들의 혼합물등의 전도성 탄소체; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 전도성 섬유; 탄소 나노 튜브나 그래핀 등의 전도성 나노구조체등을 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 음극의 집전체는 전도도가 우수하며 전지의 충방전시 화학적으로 안정한 물질이면 무방하다. 구체적으로, 음극의 집전체는 그라파이트, 그래핀, 티타늄, 구리, 플래티늄, 알루미늄, 니켈, 은, 금, 또는 카본나노튜브등의 전도성 물질일 수 있다. 음극 집전체는 전도성 물질의 포일(foil), 폼(foam), 박(film), 메쉬(mesh), 펠트(felt) 또는 다공성 박(perforated film) 형태일 수 있다. 그러나, 본 발명이 집전체의 형상 및 물질에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0052] 음극활물질에 함유된 도전재 및 바인더의 함량은 안정적인 전기 전도가 이루어지며 구성 물질간 안정적인 결착이 이루어지는 정도면 무방하다. 일 예로, 음극활물질층 음극활물질 100 중량부에 대하여, 5 내지 50 중량부의 도전재 및 1 내지 20 중량부의 바인더를 함유할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 본 발명은 상술한 음극활물질을 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공한다.

[0054] 본 발명은 상술한 음극활물질을 함유하는 음극을 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공한다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지는, 실리콘(Si)을 함유하는 음극활물질을 포함하는 음극; 마그네슘 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 전이금속화합물을 양극활물질로 포함하는 양극; 및 전해액을 포함할 수 있다. 이때, 마그네슘 이차전지는 제조 직후 상태, 방전 상태 또는 충전 상태일 수 있다. 이차전지가 충전 상태인 경우, 음극활물질에 포함된 실리콘은 마그네슘화에 의해 실리콘이 마그네슘 실리사이드(Mg_xSi)로 전환된 후에도 잔류하는 잔류 실리콘을 포함할 수 있다.

[0056] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지는, 인트린직 또는 익스트린직 반도체인 실리콘을 음극활물질로 포함하는 음극; 마그네슘 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 전이금속화합물을 양극활물질로 포함하는 양극; 및 전해액을 포함할 수 있다. 이때, 마그네슘 이차전지는 제조 직후 상태 또는 방전 상태일 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지는 충전시 하기 반응식 1의 음극 반응을 가지며, 방전시 하기 반응식 2의 음극 반응을 가질 수 있다.

[0058] (반응식 1)

[0059] $Si + 2Mg^{2+} + 4e^{-} \rightarrow Mg_2Si$

[0060] (반응식 2)

[0061] $Mg_2Si \rightarrow Si + 2Mg^{2+} + 4e^{-}$

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지에 있어, 양극의 양극활물질은 마이네슘 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 물질이면 사용 가능하다. 구체적으로 마그네슘 이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 전이금속화합물일 수 있다. 구체적으로, 양극활물질은 보론 (B), 스칸듐(Sc), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 실리콘 (Si), 주석 (Sn), 몰리브데넘(Mo), 나이오븀(Nb) 및 루테늄(Ru)에서 하나 이상 선택되는 원소의 산화물, 할로겐화물, 칼코겐화물 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 양극활물질은 Co_3O_4, MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4, $MgMnSiO_4$, $MgVBO_4$, $Mg_xFe_{2-x}B_2O_5$, MoO_3, PbO_2, Pb_3O_4,

RuO_2, V_2O_5, WO_3, TiO_2, TiS_2, VS_2, ZrS_2, Mo_3O_4, Mo_6S_8, MoB_2, TiB_2, Cu_2Se 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 양극 또한, 양극활물질을 함유하는 양극활물질층 및 양극 집전체를 포함할 수 있으며, 양극활물질층은 양극활물질, 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

[0064] 양극활물질층의 바인더, 도전재 및 양극의 집전체는 상술한 음극활물질층의 바인더, 도전재 및 음극의 집전체에서 상술한 바인더, 도전재 및 집전체와 동일 내지 유사할 수 있다. 양극활물질층에 함유된 도전재 및 바인더의 함량 또한, 안정적인 전기 전도가 이루어지며 구성 물질간 안정적인 결착이 이루어지는 정도면 무방하며, 음극활물질층과 독립적으로, 양극활물질 100 중량부에 대하여, 5 내지 50 중량부의 도전재 및 1 내지 20 중량부의 바인더를 함유할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 음극은 음극활물질, 도전재 및 바인더를 함유하는 슬러리를 집전체 상 도포 및 건조하여 제조될 수 있으며, 선택적으로 건조가 수행된 후 압착(rolling)이 더 수행될 수 있다. 이와 달리, 음극은 음극활물질, 도전재 및 바인더를 함유하는 혼합물을 압착한 압착체일 수 있다.

[0066] 양극 또한, 양극활물질, 도전재 및 바인더를 함유하는 슬러리를 집전체 상 도포 및 건조하여 제조되거나, 양극활물질, 도전재 및 바인더를 함유하는 혼합물을 압착하여 제조될 수 있다. 집전체 상 슬러리를 도포하여 양극을 제조하는 경우, 건조가 수행된 후 압착(rolling)이 더 수행될 수 있음은 물론이다.

[0067] 전해액은 마그네슘 이온을 함유하는 액체로, 마그네슘 이차전지에 통상적으로 사용되는 전해액이면 족하다. 전해액은 비수계 유기 전해액 또는 수계 전해액일 수 있다. 전해액은 전해질이 되는 마그네슘염 및 용매를 포함할 수 있다. 수계 전해액인 경우, 전해질은 $Mg(OH)_2$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, 또는 $Mg(NO_3)_2$등과 같은 수용성 마그네슘 염일 수 있다. 수계 전해액의 경우, 전해질 농도는 포화농도 또는 포화농도에 근접한 농도일 수 있다. 전해액이 비수계 전해액인 경우, 전해액은 그리냐드 시약계 기반 전해액일 수 있다. 구체적으로, 비수계 전해액인 경우, 전해질로서 이용가능한 마그네슘염은 RMgX(R은 탄소수 1 내지 10인 직쇄형이거나 분지형의 알킬기, 탄소수 1 내지 10인 직쇄형이거나 분지형의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 10인 직쇄형이거나 분지형의 아민기이며, 바람직하게는 메틸기, 에틸기, 부틸기, 페닐기, 또는 아닐린기이며, X 는 할로겐이고 바람직하게는 염소 또는 브롬), MgX_2 (X는 할로겐이고 바람직하게는 염소 또는 브롬), R_2Mg (R은 알킬기, 디알킬보론기, 디아릴보론기, 알킬카보닐기(예를 들면 메틸카보닐기($-CO_2CH_3$)), 알킬설포닐기(예를 들면, 트리플루오로메틸설포닐기($-SO_2CF_3$)) 등에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 전해액은 $AlCl_3$과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 비수계 전해액의 용매는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 디부틸 에테르, 테트라글라임, 트리글라임, 디글라임, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,2-디메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-디메틸테트라하이드로퓨란, 시클로헥사논, 트리에틸아민, 트리페닐아민, 트리에텔포스핀옥사이드, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 1,3-디옥솔란, 및 설포란(sulfolane)등에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다른 비수계 전해액의 일 예로, 상술한 바와 같은 비수계 전해액의 용매와 $Mg(TFSI)_2$, $Mg(FSI)_2$, $Mg(PF_6)_2$, $Mg(ClO_4)_2$ 등에서 하나 또는 둘 이상 선택된 마그네슘 염을 함유하는 전해액을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지는 분리막을 더 포함할 수 있으며, 분리막은 음극과 양극 사이에 위치하여 마이네슘 이온을 포함한 물질 이동은 원활히 이루어지면서도 음극과 양극의 전기적 단락을 원천적으로 차단하는 역할을 수행할 수 있다. 분리막으로는 종래에 이차전지에서 양극과 음극 사이에 개재되는 통상의 무기 분리막이나 유기 분리막이 사용될 수 있다. 무기 분리막으로는 글라스 필터 등을 들 수 있고, 유기 분리막으로는 다공성 고분자 필름등을 들 수 있다. 다공성 고분자 필름은, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 들 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 마그네슘 이차전지는 이차전지 분야에서 통상적으로 사용되는 구조를 가질 수 있으며, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니

다.

[0070] (실시예)

[0071] 보론(B)이 도핑된 p-형 실리콘 웨이퍼(Siltron, 저항 25.2 - 42.5 Ωcm)의 작업전극, 마그네슘 금속 박(foil)의 기준전극 및 마그네슘 금속 박(foil)의 상대전극을 포함하는 3-전극 전기화학셀을 제조하였다. 이때, 테트라하이드로퓨란(THF)에 0.5M의 농도로 PhMgCl(Ph=페닐)이 용해된 액을 전해액으로 사용하였다.

[0072] 도 1은 제조된 3-전극 전기화학셀을 0.001-0.6V의 전압 범위에서 0.3mV/s의 스캔 속도(scan rate)로 CV 측정한 결과이다. 도 1에서 알 수 있듯이, 실리콘으로 마그네슘이온이 삽입(magnesiation)-탈리 (demagnesiation)되며 실리콘이 전기화학적으로 환원-산화되는 것을 볼 수 있다.

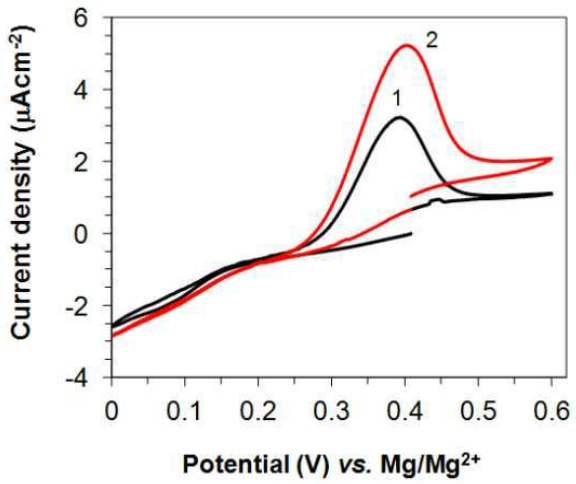
[0073] 도 2는 제조된 3-전극 전기화학셀을 0.07-0.6V의 전압 범위에서 정전류 2㎂로 충방전 테스트한 결과를 도시한 도면이다. 도 2에서 알 수 있듯이, 실리콘 음극은 마그네슘이온과의 전기화학적 반응에 활성을 보이며 충전(마그네슘이온 삽입, magnesiation)되고 약 0.4V에서 마그네슘이온 탈리(demagnesiation)에 의한 평탄면을 보이며 가역적으로 방전됨을 알 수 있다.

[0074] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0075] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2

