(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0114806
(43) 공개일자 2015년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) *H01M 10/05* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0039457
(22) 출원일자 2014년04월02일
심사청구일자 2014년04월02일

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
전자부품연구원
경기도 성남시 분당구 새나리로 25 (야탑동)
(72) 발명자
최남순
부산 북구 금곡대로 166, 304동 702호(화명동, 화명롯데캐슬카이저아파트)
하세영
경남 통영시 미우지3길 15-21 (미수동)
이용원
경기 성남시 수정구 남문로32번길 14, 302호(태평동)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

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

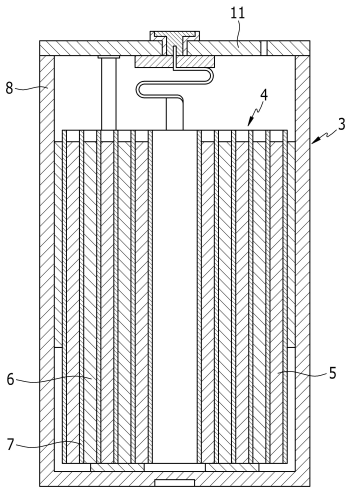
(57) 요 약

마그네슘 염, 1,2-디메톡시에탄, 및 화학식 1로 표시되는 글라임(glyme)계 유기용매를 포함하는 제1 전해질; 및

고분자 및 하기 화학식 2로 표시되는 루이스 염기와 하기 화학식 3으로 표시되는 루이스 산의 반응 생성물인 그리냐드 유도체를 포함하고, 음극 표면에 위치하는 막(layer) 형태인 제2 전해질을 포함하는 마그네슘 이차 전지용 전해질, 그리고 전술한 전해질을 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공한다.

상기 화학식 1 내지 화학식 3에 대한 설명은 상세한 설명에 존재한다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20112010100140-11-2-200
부처명 지식경제부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 에너지저장용 마그네슘 전지소재 및 요소기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 전자부품연구원
연구기간 2012-09-01~2013-08-31

명 세 서

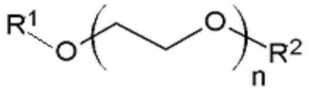
청구범위

청구항 1

마그네슘 염, 1,2-디메톡시에탄, 및 하기 화학식 1로 표시되는 글라임(glyme)계 유기용매를 포함하는 제1 전해질; 및

고분자 및 하기 화학식 2로 표시되는 루이스 염기와 하기 화학식 3으로 표시되는 루이스 산의 반응 생성물인 그리냐드 유도체를 포함하고, 음극 표면에 위치하는 막(layer) 형태인 제2 전해질을 포함하는 마그네슘 이차전지용 전해질:

[화학식 1]



[화학식 2]

$R^3_aMgCl_{2-a}$

[화학식 3]

$R^4_bAlCl_{3-b}$

상기 화학식 1 내지 3에서,

R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 이들의 조합이고,

n은 2 내지 5의 정수이고,

R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고,

a는 0 내지 2의 정수이고,

b는 0 내지 3의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 그리냐드 유도체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 마그네슘 이차전지용 전해질:

[화학식 4]

$(R^3_aMgCl_{2-a})_2$-$AlCl_3$

상기 화학식 4에서,

R^3는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고,

a는 0 내지 3의 정수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 그리냐드 유도체는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 마그네슘 이차전지용 전해질:

[화학식 5]

$Mg(AlCl_{4-b}R^4_b)_2$

상기 화학식 5에서,

R^4는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고,

b는 0 내지 3의 정수이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알킬기인 마그네슘 이차전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 글라임(glyme)계 유기용매는 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 또는 이들의 조합인 마그네슘 이차전지용 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 글라임(glyme)계 유기용매는, 상기 1,2-디메톡시에탄과 상기 화학식 1로 표시되는 용매를 1 내지 99 : 99 내지 1의 부피비로 포함하는 마그네슘 이차전지용 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 글라임(glyme)계 유기용매는, 1,2-디메톡시에탄 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르를 포함하는 마그네슘 이차전지용 전해질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 1,2-디메톡시에탄과 상기 디에틸렌글리콜디메틸에테르는 1 내지 90 : 90 내지 1의 부피비로 포함되는 것인 마그네슘 이차전지용 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 글라임(glyme)계 유기 용매는 상기 마그네슘 이차 전지용 전해질의 총량에 대하여 80 내지 99 중량%로 포함되는 것인 마그네슘 이차전지용 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 마그네슘 염은, 마그네슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)limide: $Mg(TFSI)_2$), 마그네슘 비스(헥사플루오로포스페이트)(magnesium bis(hexafluorophosphate): $Mg(PF_6)_2$), 마그네슘 비스(퍼클로레이트)(magnesium bis(perchlorate): $Mg(ClO_4)_2$),

마그네슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: $Mg(CF_3SO_3N)_2$), 마그네슘 비스(옥살레이토)보레이트 (magnesium bis(oxalato)borate ($Mg(BOB)_2$), 마그네슘 비스(테트라플루오로보레이트)(magnesium bis(tetrafluoroborate):$Mg(BF_4)_2$), 마그네슘 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드 (magnesium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide :$Mg(BETI)_2$), 마그네슘트리플루오로메탄설포네이트(magnesium trifluoromethanesulfonate:$Mg(CF3SO_3)_2$), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 마그네슘이차전지용 전해질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 마그네슘 염의 농도는 0.05 내지 1.0M인 마그네슘 이차전지용 전해질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 고분자 및 상기 그리냐드 유도체는, 상기 제2 전해질의 총량에 대하여 상기 고분자 10 내지 50 중량%, 및 상기 그리냐드 유도체 50 내지 90 중량%로 포함되는 것인 마그네슘 이차 전지용 전해질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제2 전해질의 두께는 1 ㎛ 내지 10 ㎛인 마그네슘 이차 전지용 전해질.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 고분자는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌코폴리머(PVDF-co-HFP, HFP 함량: 6-15 중량%), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리바이닐아세테이트 (PVAc), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 또는 이들의 조합인 마그네슘 이차 전지용 전해질.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 100,000 내지 600,000인 마그네슘 이차 전지용 전해질.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 전해질;

양극; 및

음극;

을 포함하는 마그네슘 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 마그네슘 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 마그네슘 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 개인용 컴퓨터, 비디오 카메라, 휴대 전화 등의 소형화에 따라, 정보 관련 기기, 통신 기기 분야에서는, 이들 기기에 이용하는 전원으로서, 리튬 이차전지가 실용화되어 널리 보급되기에 이르렀다. 이 리튬 이차전지는, 일

반적으로 양극 활성 물질에 $LiCoO_2$ 등의 리튬 전이 금속 산화물을 이용한 양극과, 음극 활성 물질에 금속 리튬, 탄소 재료 등을 이용한 음극과, 리튬염을 지지염으로 하여 이를 유기 용매에 용해시킨 전해액으로 구성되어 있다. 충전시에는 양극으로부터 이탈한 리튬이 음극에 흡장되고, 반대로 방전 시에는 음극으로부터 이탈한 리튬이 양극에 흡장된다. 즉, 리튬을 캐리어로 하는 흔들의자(rocking chair)형 이차전지이다.

[0003] 이 리튬 이차전지는, 음극 활성 물질로서 이용하는 금속 리튬 또는 탄소 재료는 리튬과의 반응 전위가 낮으며, 전해액에 비수계의 전해액을 이용하고 있기 때문에, 작동 전압이 높고, 에너지 밀도가 높다는 이점을 가져, 소형 휴대 기기용 전원으로서 그 용도를 급속히 확대하고 있다.

[0004] 그러나, 리튬 이차전지의 캐리어가 되는 리튬은 매우 활성으로, 예를 들면 공기 중에서 수분과 반응하여 연소하는 것과 같은 위험성이 있다. 이 점은, 리튬 이차전지의 제조 공정에서, 수분이 없는 드라이한 환경과 같은 충분한 배려를 필요로 하여, 제조 비용의 증대로도 이어지고 있다.

[0005] 또한, 리튬 이차전지에 있어서, 음극에 리튬 금속을 이용한 경우, 충방전 반응에 수반되어 덴드라이트(침상 결정)가 석출됨으로써, 덴드라이트가 세퍼레이터를 관통하여 단락을 야기하고, 용매 등이 연소하는 경우가 있다. 따라서, 캐리어가 되는 물질을 변경한 새로운 타입의 흔들의자형 이차전지가 갈망되고 있다.

[0006] 또한, 리튬의 확인 매장량은 1100만 t 정도로 적고, 편재성이 높다는 문제가 있다. 따라서 장래, 대용량의 전원 용도로 이차전지를 보급시키기 위해서는, 전지에 이용되는 재료의 자원량을 고려하여, 대량 보급을 위해 필요한 전지 재료를 확보 가능하다는 것이 전제이다. 또한, 원료 제공량이 보다 안정적이고 가격 변동의 가능성이 낮은 재료를 선택하는 것이 바람직하다고 생각되고 있다.

[0007] 따라서, 자원량이 풍부한 마그네슘에 주목하고, 이를 이차 전지의 재료로서 이용하는 축전지, 즉 마그네슘 이차전지의 개발이 국내외에서 서서히 진행되고 있다. 마그네슘은 리튬보다 저렴하여, 리튬의 약 2/3가 되지만 높은 전기 용량 밀도(2.21 Ah/kg)를 갖고 있다.

[0008] 마그네슘 이차 전지의 성능을 리튬 이온 전지에 가깝게 함으로써, 용량당 전지 비용을 삭감하는 것이 가능해진다.

[0009] 마그네슘 이차 전지는 안전성과 가격 경쟁력이 뛰어나지만, 충방전 가역성이 낮아 이를 극복하기 위한 새로운 전극 소재와 전해질의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 구현예는 전기화학적 내산화성이 우수하고, 마그네슘 이온의 해리 및 이동도를 극대화하여 높은 이온 전도도를 구현하며, 전기화학적 산화/환원 반응의 가역성이 향상된 이중층 전해질을 제공하기 위한 것이다.

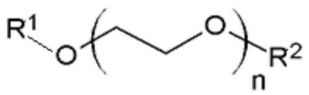
[0011] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 상기 마그네슘 이차전지용 전해질을 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 구현예에서는, 마그네슘 염, 1,2-디메톡시에탄, 및 하기 화학식 1로 표시되는 글라임(glyme)계 유기용매를 포함하는 제1 전해질; 및

[0013] 고분자 및 하기 화학식 2로 표시되는 루이스 염기와 하기 화학식 3으로 표시되는 루이스 산의 반응 생성물인 그리냐드 유도체를 포함하고, 음극 표면에 위치하는 막(layer) 형태인 제2 전해질을 포함하는 마그네슘 이차전지용 전해질을 제공한다.

[0014] [화학식 1]

[0015] 

[0016] [화학식 2]

[0017] $R^3_aMgCl_{2-a}$

[0018] [화학식 3]

[0019] $R^4_bAlCl_{3-b}$

[0020] 상기 화학식 1 내지 3에서,

[0021] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 이들의 조합이고,

[0022] n은 2 내지 5의 정수이고,

[0023] R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고,

[0024] a는 0 내지 2의 정수이고,

[0025] b는 0 내지 3의 정수이다.

[0026] 상기 그리냐드 유도체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0027] [화학식 4]

[0028] $(R^3_aMgCl_{2-a})_2$-$AlCl_3$

[0029] 상기 화학식 4에서,

[0030] R^3는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고,

[0031] a는 0 내지 3의 정수이다.

[0032] 상기 그리냐드 유도체는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0033] [화학식 5]

[0034] $Mg(AlCl_{4-b}R^4_b)_2$

[0035] 상기 화학식 5에서,

[0036] R^4는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고,

[0037] b는 0 내지 3의 정수이다.

[0038] 상기 R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알킬기일 수 있다.

[0039] 상기 글라임(glyme)계 유기용매는 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0040] 상기 글라임(glyme)계 유기 용매는, 상기 1,2-디메톡시에탄과 상기 화학식 1로 표시되는 용매를 1 내지 99 : 99 내지 1의 부피비로 포함할 수 있다.

[0041] 상기 글라임(glyme)계 유기 용매는 1,2-디메톡시에탄 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르를 포함할 수 있다.

[0042] 상기 글라임(glyme)계 유기 용매는, 상기 1,2-디메톡시에탄과 상기 디에틸렌글리콜디메틸에테르를 1 내지 90 : 90 내지 1의 부피비로 포함할 수 있다.

[0043] 상기 글라임(glyme)계 유기 용매는 상기 마그네슘 이차 전지용 전해질의 총량에 대하여 80 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[0044] 상기 마그네슘 염은, 마그네슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)limide: $Mg(TFSI)_2$), 마그네슘 비스(헥사플루오로포스페이트)(magnesium

bis(hexafluorophosphate): $Mg(PF_6)_2$), 마그네슘 비스(퍼클로레이트)(magnesium bis(perchlorate): $Mg(ClO_4)_2$), 마그네슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: $Mg(CF_3SO_3N)_2$), 마그네슘 비스(옥살레이토)보레이트 (magnesium bis(oxalato)borate ($Mg(BOB)_2$), 마그네슘 비스(테트라플루오로보레이트)(magnesium bis(tetrafluoroborate):$Mg(BF_4)_2$), 마그네슘 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드 (magnesium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide :$Mg(BETI)_2$), 마그네슘트리플루오로메탄설포네이트(magnesium trifluoromethanesulfonate:$Mg(CF3SO_3)_2$) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 마그네슘 염의 농도는 0.05 내지 1.0M일 수 있다.

[0046] 상기 고분자 및 상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물은, 상기 제2 전해질의 총량에 대하여 상기 고분자 10 내지 50 중량%, 및 상기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 화합물 50 내지 90 중량%, 구체적으로는 20 내지 30 중량%, 및 70 내지 80 중량%로 포함될 수 있다.

[0047] 상기 제2 전해질의 두께는 1 ㎛ 내지 10 ㎛, 구체적으로는 3 내지 6 ㎛일 수 있다.

[0048] 상기 고분자는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌코폴리머(PVDF-co-HFP, HFP 함량: 6-15 중량%), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리바이닐아세테이트 (PVAc), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0049] 상기 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 100,000 내지 600,000, 구체적으로는 400,000 내지 450,000일 수 있다.

[0050] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 전해질; 양극; 및 음극을 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0051] 전기화학적 내산화성이 우수하고, 마그네슘 이온의 해리 및 이동도를 극대화하여 높은 이온 전도도를 구현하며, 전기화학적 산화/환원 반응의 가역성이 향상된 마그네슘 이차전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 일 구현예에 따른 마그네슘 이차전지를 보여주는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 용매와 마그네슘 염의 상호 작용을 나타낸 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 유기 용매에서 디에틸렌글리콜디메틸에테르와 마그네슘 이온의 상호 작용을 나타낸 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일 구현예에 따라 제2 전해질을 포함하는 마그네슘 음극의 개략도를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 제2 전해질의 작용 기작을 설명하기 위한 개략도를 나타낸 것이다.

도 6은 비교예 1 내지 6에 따른 용매들을 정전류 조건으로 구리전극에 Mg를 플레이팅(plating) 시키는 반응을 수행하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 참고예 1, 및 비교예 2에 따른 용매들을 정전류 조건으로 구리전극에 Mg를 플레이팅(plating) 시키는 반응을 수행하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 참고예 1, 및 실시예 1을 정전류 조건으로 구리전극에 Mg를 플레이팅(plating) 시키는 반응을 수행하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 상기 비교예 2에 대한 참고예 1에 따른 전해액의 전기화학적 산화분해 전위특성을 평가한 그래프이다.

도 10은 상기 참고예 1에 따른 Mo_6S_8/Mg 셀의 비용량을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0054] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.

[0055] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"이란 별도의 정의가 없는 한, 포화된 지방족 탄화수소 그룹을 의미한다.

[0056] 알킬기는 1 내지 20 개의 탄소원자를 가질 수 있다. 알킬기는 1 내지 10 개의 탄소원자들을 가지는 중간 크기의 알킬기일 수도 있다. 또한, 알킬기는 1 내지 6 개의 탄소원자들을 가지는 저급알킬기일 수도 있다.

[0057] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자, 즉, 알킬쇄는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.

[0058] 전형적인 알킬기에는 메틸(methyl Mt), 에틸(ethyl, Et), 프로필, 이소프로필, 부틸(butyl, Bu), 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등으로부터 개별적으로 그리고 독립적으로 선택된 하나 또는 그 이상의 치환기임을 의미한다.

[0059] 상기 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.

[0060] "아릴(aryl)기"는 공유 파이 전자계를 가지고 있는 적어도 하나의 링을 가지고 있는 카르복시클릭아릴(예를 들어, 페닐)을 포함하는 아릴 그룹을 의미한다. 이 용어는 모노시클릭 또는 융합 링인 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 링들) 그룹들을 포함한다.

[0061] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬실릴기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1 내지 10의 트리플루오로알킬기, 탄소수 12 내지 30의 카바졸기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아민기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아미노아릴기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.

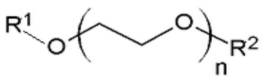
[0062] 본 명세서에서 "글라임(glyme)계 용매"이란 별도의 정의가 없는 한, 글라이콜 에테르(glycol ether)를 의미하는 것으로, 1,2-디메톡시에탄과 같은 글라임(glyme) 용매 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르와 같은 디글라임(diglyme)계 용매를 모두 포함하는 것을 의미한다.

[0063] 본 발명의 일 구현예에 따른 마그네슘 이차전지용 전해질은 제1 전해질과 제2 전해질을 동시에 포함하는 이중층 전해질일 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 구현예에 따른 이중층 전해질은, 내산화성이 우수한 신규 전해질 조성을 가질 수 있다.

[0065] 상기 제1 전해질은 마그네슘 염, 및 1,2-디메톡시에탄과 하기 화학식 1로 표시되는 글라임(glyme)계 유기 용매를 포함할 수 있다.

[0066] [화학식 1]

[0067] 

[0068] 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20의 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 이들의 조합이고, 상기 n은 2 내지 5의 정수이다.

[0069] 구체적으로 R^1 및 R^2는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알킬기일 수 있다. 상기 R^1 및 R^2가 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20의 알킬기인 경우, 상기 유기 용매는 공간적으로 마그네슘 양이온과 착물을 형성하기 용이하도록 배향할 수 있다. 이로 인하여, 더욱 효과적으로 마그네슘 이온의 해리가 이루어질 수 있다.

[0070] 마그네슘 염은 그리냐드 시약으로부터 유도될 수 있다. 그리냐드 시약은 일반식 RMgX(in THF)로 표시되는 강한 환원제로서 전지에 사용되기에는 일부 어려움이 있다. 먼저, 그리냐드 시약은 전기화학적 산화분해 전위가 낮아 양극 쪽에서 분해하는 문제점이 있으며, 또한 그리냐드 시약은 테트라하이드로퓨란(THF)과 같이 고휘발성의 용매를 사용해야 하기 때문에 전지의 장기 신뢰성과 안전성에 문제가 생길 수 있다.

[0071] 이에 본 발명의 일 구현예와 같이 상기 1,2-디메톡시에탄과 같은 글라임(glyme) 용매 및 디에틸렌글리콜디메틸

에테르와 같은 디글라임(diglyme)계 용매를 포함하는 유기 용매를 포함하는 경우, 마그네슘 이차전지의 마그네슘 이온의 삽입/탈리 반응을 효율적으로 유도할 수 있는 고성능 및 고안전성의 전해액을 제조할 수 있다. 이러한 고성능 및 고안전성의 전해액을 포함하는 경우, 마그네슘 이차 전지는 마그네슘 금속 음극의 전기화학적 산화/환원 반응의 가역성 및 풀 셀(full cell)의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0072] 상기 글라임 용매는 저점도 특성을 가져 이온의 이동도를 원활하게 할 수 있다

[0073] 또한, 상기 디글라임계 용매는 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 또는 아릴렌기가 에테르기로 연결되는 형태의 에테르계 용매로서, 구체적인 예로 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0074] 상기 디글라임계 용매는 고비점 및 높은 도너 넘버를 가지는데, 고비점을 가짐으로써 휘발성 기체에 의한 내압 발생이 적기 때문에 전지의 안정성 측면에서 우수하고, 도너 넘버(donor number)가 높은 특성은 마그네슘 전극으로부터 마그네슘 이온을 용이하게 용해시킬 수 있고, 용해된 이온을 안정적으로 솔베이션(solvation)시킬 수 있으며, 솔베이션된 상태로 용해된 이온을 상대 전극으로 이동시킴으로써 상대 전극 계면에서 환원반응을 유리하게 수행하게 한다. 즉, 마그네슘 전극으로부터 마그네슘 이온으로 용해시키는 과정을 스트리핑(stripping)이라고 하는데, 이때 결정성 Mg-Mg 결합력을 끊고 Mg^{2+}이온으로 산화시키는데 걸리는 저항(과전압)이 전압강하현상으로 나타난다. 이러한 Mg-Mg간의 강한 결합을 끊어서 Mg^{2+}이온으로 산화시키기 위해서는 높은 해리능력을 갖고(친핵성이 매우 우수한), Mg^{2+}이온이 해리된 상태로 안정적으로 유지될 수 있도록 솔베이션 구조(solvationstructure)를 형성할 수 있는 용매가 필요한데, 상기 디글라임계 용매가 적합하다.

[0075] 특히, 상기 글라임 용매 및 상기 디글라임계 용매를 혼합 사용하는 경우, 혼합 유기 용매는 상호 보완적으로 작용하여 마그네슘의 전기화학적 산화/환원 반응의 가역성이 향상될 뿐만 아니라 전지의 안전성도 확보할 수 있다.

[0076] 한편, 도너 넘버란, 루이스 염기도, 즉 용매가 양이온이나 루이스 산을 용해하는 정도를 측정하는 척도로, 예를 들면 루이스 염기와 기준 루이스 산인 안티모니펜타클로라이드(antimony pentachloride, $SbCl_5$)가 1,2-디클로로에탄에서 어덕트(adduct)를 형성할 때의 엔탈피 값이 기준값이 된다. 엔탈피의 절대값이 클수록 도너 넘버가 높다. 한편, 도너 넘버가 높을수록, 양이온 또는 루이스 산을 용해하는 능력은 향상된다.

[0077] 상기 글라임(glyme)계 유기 용매의 구체적인 예로는 1,2-디메톡시에탄 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르의 혼합 용매, 1,2-디메톡시에탄 및 트리에틸렌글리콜디메틸에테르의 혼합 용매, 또는 1,2-디메톡시에탄 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르의 혼합 용매를 포함할 수 있으며, 가장 구체적으로는 1,2-디메톡시에탄 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르의 혼합 용매일 수 있다.

[0078] 상기 글라임(glyme)계 유기용매는 1,2-디메톡시에탄 및 상기 화학식 1로 표시되는 용매를 1 내지 99 : 99 내지 1의 부피비로 포함할 수 있고, 바람직하게는 10 내지 90 : 90 내지 10의 부피비, 더 바람직하게는 30 내지 70: 70 내지 30의 부피비, 가장 바람직하게는 1,2-디메톡시에탄 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르를 50 : 50의 부피비로 포함할 수 있다. 유기 용매의 혼합 부피비가 상기 범위 내인 경우, 마그네슘 이온의 해리 및 이동이 최적화되어 마그네슘 이차 전지의 전기화학적 산화/환원 반응의 가역성을 최대로 구현할 수 있다.

[0079] 상기 화학식 1로 표시되는 글라임(glyme)계 유기 용매의 효과에 대해 도 2를 참고하여 설명한다.

[0080] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 글라임(glyme)계 유기 용매와 마그네슘 염의 상호 작용을 나타낸 개략도이다.

[0081] 도 2를 참고하면, 상기 화학식 1로 표시되는 글라임(glyme)계 유기 용매는 루이스 염기로 작용하고 상기 마그네슘 염으로부터 유래한 마그네슘 이온은 루이스 산으로 작용할 수 있으므로, 상기 루이스 염기와 상기 루이스 산은 서로 리간드 결합을 하게 된다. 이 때, 상기 화학식 1로 표시되는 글라임(glyme)계 유기 용매 내에서 에테르 부분이 전자쌍 공여체로 작용하기 때문에, 글라임계 유기 용매의 체인이 길어질수록 리간드 결합이 가능한 에테르 부분이 증가하게 되고, 이로 인하여 가역적인 마그네슘 이온의 삽입/탈리 반응은 더욱 효과적으로 일어날 수 있다.

[0082] 더 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 글라임(glyme)계 유기 용매는 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0083] 상기 마그네슘 염은, 마그네슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)limide: $Mg(TFSI)_2$), 마그네슘 비스(헥사플루오로포스페이트)(magnesium bis(hexafluorophosphate): $Mg(PF_6)_2$), 마그네슘 비스(퍼클로레이트)(magnesium bis(perchlorate): $Mg(ClO_4)_2$), 마그네슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 (magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: $Mg(CF_3SO_3N)_2$), 마그네슘 비스(옥살레이토)보레이트 (magnesium bis(oxalato)borate ($Mg(BOB)_2$), 마그네슘 비스(테트라플루오로보레이트)(magnesium bis(tetrafluoroborate):$Mg(BF_4)_2$), 마그네슘 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드 (magnesium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide :$Mg(BETI)_2$), 마그네슘트리플루오로메탄설포네이트(magnesium trifluoromethanesulfonate:$Mg(CF3SO_3)_2$), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 가장 구체적으로는 마그네슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)limide: $Mg(TFSI)_2$)을 포함할 수 있다. 상기 마그네슘 염을 사용하는 경우, 마그네슘 전극 표면에 이온 투과를 막는 산화막을 형성하지 않으며 양극집전체를 부식시키지 않는 효과가 있다.

[0084] 상기 글라임(glyme)계 유기 용매는 상기 마그네슘 이차 전지용 전해질의 총량에 대하여 80 내지 99 중량%일 수 있고, 구체적으로는 80 내지 95 중량%일 수 있다. 유기 용매가 상기 범위 내인 경우, 마그네슘 염을 효과적으로 해리시킬 수 있으며 해리된 마그네슘 이온을 전기장 하에서 원활하게 이동하도록 도와주는 효과가 있다.

[0085] 상기 마그네슘 염의 농도는 0.05 내지 1.0M일 수 있다. 마그네슘 염의 농도가 상기 범위 내인 경우, 높은 이온 전도도를 얻을 수 있다.

[0086] 상기 글라임(glyme)계 유기 용매는 이외에도 일반적인 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

[0087] 상기 유기용매로서는 구체적인 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0088] 상기 제2 전해질은 고분자 및 하기 화학식 2로 표시되는 루이스 염기와 하기 화학식 3으로 표시되는 루이스 산의 반응 생성물인 그리냐드 유도체를 포함할 수 있다.

[0089] [화학식 2]

[0090] $R^3_aMgCl_{2-a}$

[0091] [화학식 3]

[0092] $R^4_bAlCl_{3-b}$

[0093] 상기 화학식 2 및 3에서, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고, a는 0 내지 2의 정수이고, b는 0 내지 3의 정수이다.

[0094] 상기 그리냐드 유도체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0095] [화학식 4]

[0096] $(R^3_aMgCl_{2-a})_2$-$AlCl_3$

[0097] 상기 화학식 4에서, R^3는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고, a는 0 내지 3의 정수이다.

[0098] 상기 그리냐드 유도체는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0099] [화학식 5]

[0100] $Mg(AlCl_{4-b}R^4_b)_2$

[0101] 상기 화학식 5에서, R^4는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 이들의 조합이고, b는 0 내지 3의 정수이다.

[0102] 마그네슘 이차전지의 경우, 마그네슘 음극의 산화로 인해 음극 표면의 산화막($MgO/Mg(OH)_2$) 형성이 불가피하다. 음극 표면에 산화막이 형성됨으로써, 음극에서의 마그네슘 이온의 해리가 방해를 받게 되므로, 마그네슘 음극의 전기화학적 산화/환원반응의 가역성이 저하된다.

[0103] 본 발명에서는 마그네슘 음극으로부터 마그네슘 양이온의 원활한 분해(dissolution, stripping)를 위한 기능성 막인 제2 전해질을 마그네슘 음극 표면에 도입하여 마그네슘 음극의 전기화학적 산화/환원반응의 가역성을 향상시킬 수 있다.

[0104] 상기 제2 전해질의 작용 기작에 대하여 도 4 및 도 5를 참고하여 하기에 구체적으로 설명한다.

[0105] 도 4는 본 발명의 일 구현예에 따라 제2 전해질을 포함하는 마그네슘 음극의 개략도를 나타낸 것이다.

[0106] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 마그네슘 음극은 마그네슘 음극 표면에 기능성 막의 기능을 하는 제2 전해질을 포함할 수 있다.

[0107] 상기 기능성 막은 고분자를 포함함으로써, 마그네슘 음극과 제1 전해질을 물리적으로 분리시키는 기능 및 그리냐드 유도체를 포함하는 막으로서 지지체의 기능을 할 수 있다.

[0108] 도 5는 상기 제2 전해질의 작용 기작을 설명하기 위한 개략도이다.

[0109] 도 5를 참고하면, 상기 제2 전해질을 도입함으로써, 제1 전해질과 마그네슘 음극이 물리적으로 분리되어 제1 전해질에 포함된 유기 용매와 음극의 반응이 억제되고, 마그네슘 음극 표면에 산화막 ($MgO/Mg(OH)_2$)의 형성을 억제할 수 있으며, 형성된 산화막 ($MgO/Mg(OH)_2$)을 효과적으로 제거함으로써, 마그네슘 음극으로부터 마그네슘 이온의 용해(dissolution, stripping)를 쉽게 일어나도록 할 수 있음을 알 수 있다.

[0110] 특히, 상기 화학식 2로 표시되는 루이스 염기와 상기 화학식 3으로 표시되는 루이스 산의 반응 생성물인 그리냐드 유도체로는 화학식 4로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 등으로 치환되지 않은 루이스 산(b=0)을 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 등으로 치환된 루이스 염기와 반응시킨 생성물이다.

[0111] 상기 그리냐드 유도체의 또 다른 구체예로는, 화학식 5로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 등으로 치환된 루이스 산을 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 등으로 치환되지 않은 루이스 염기(a=0)와 반응시킨 생성물이다.

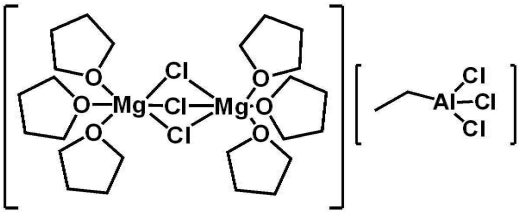
[0112] 루이스 염기의 구체적인 예로는 그리냐드 시약을 들 수 있고, 루이스 산의 구체적인 예로는, $AlCl_2Et$, $AlCl_3$, BPh_3 등을 들 수 있다.

[0113] 상기 루이스 염기와 상기 루이스 산의 혼합 비율을 조절하여 다양한 조성의 그리냐드 유도체를 제조할 수 있다.

[0114] 그리냐드 유도체의 가장 구체적인 예로는, PhMgCl 용액(루이스 염기)과 $AlCl_3$ 용액(루이스 산)을 2:1의 몰비로 반응시킨 생성물인 $(PhMgCl)_2$-$AlCl_3$ 일 수 있다.

[0115] 또한, 하기 화학식 5-1로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0116] [화학식 5-1]

[0117] 

[0118] 상기 제2 전해질에 포함되는 고분자 및 상기 그리냐드 유도체는, 상기 제2 전해질의 총량에 대하여 상기 고분자 10 내지 50 중량%, 및 상기 그리냐드 유도체 50 내지 90 중량%, 구체적으로는 20 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0119] 고분자 및 상기 그리냐드 유도체의 함량이 상기와 같은 경우, 높은 가역성의 마그네슘 스트리핑(stripping)과 플레이팅(plating) 효과를 얻을 수 있다.

[0120] 상기 제2 전해질의 두께는 1 ㎛ 내지 10 ㎛, 구체적으로는 3 내지 6 ㎛일 수 있다.

[0121] 제2 전해질의 두께가 상기와 같은 경우, 마그네슘 음극으로부터 마그네슘 이온이 용해되어 양극 쪽으로 이동함에 있어 저항이 최소화될 수 있다.

[0122] 상기 고분자는 구체적으로, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌코폴리머(PVDF-co-HFP, HFP 함량: 6-15 중량%), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리바이닐아세테이트 (PVAc), 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0123] 상기 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 100,000 내지 600,000일 수 있다.

[0124] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 전해질, 양극, 및 음극을 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공한다.

[0125] 상기 전해질에 대해서는 전술한 본 발명의 일 구현예와 동일하기 때문에 설명을 생략하도록 한다.

[0126] 상기 양극은 집전체, 양극 활물질층을 포함하고, 양극 활물질층은 도전재, 바인더, 및/또는 양극 활물질을 포함할 수 있다.

[0127] 본 발명의 일 구현예에 따른 마그네슘 이차전지의 양극은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 제조방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전재와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 양극을 제조할 수 있다.

[0128] 상기 양극 활물질로는 마그네슘 이온이 삽입-탈리될 수 있는 전이금속 화합물 또는 마그네슘 복합금속 산화물이 사용될 수 있다. 전이금속 화합물의 예를 들면, 스칸듐, 루테늄, 티타늄, 바나듐, 몰리브덴, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등의 산화물, 황화물 또는 할로겐화물이 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는, TiS_2, ZrS_2, RuO_2, Co_3O_4, Mo_6S_8, V_2O_5 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 마그네슘 복합금속 산화물의 예로는 $Mg(M_{1-x}A_x)O_4(0\leq x\leq 0.5$, M은 Ni, Co, Mn, Cr, V, Fe, Cu 또는 Ti이며, A는 Al, B, Si, Cr, V, C, Na, K 또는 Mg)로 표시되는 마그네슘계 화합물이 사용될 수 있다.

[0129] 상기 바인더로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[0130] 상기 도전재로는 통상적으로 도전성 탄소가 사용이 되며, 예를 들면 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 캐첸 블랙, 덴카 블랙, 수퍼-P, 탄소 나노 튜브 등 다양한 도전성 탄소재가 사용될 수 있다.

[0131] 상기 음극은 집전체, 및/또는 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 또는 상기 음극은 대향 전극으로 마그네슘 등의 금속을 사용할수도 있다.

[0132] 상기 음극 활물질층은 도전재, 바인더, 및/또는 음극 활물질을 포함할 수 있다.

[0133] 상기 음극 활물질은 산화되어 마그네슘 이온을 생성하는 것일 수 있다. 상기 음극 활물질은 마그네슘의 단일 물질 및 마그네슘을 함유하는 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0134] 상기 음극 활물질 및/또는 상기 음극은, 예를 들어, 마그네슘박(magnesium foil)일 수 있다.

[0135] 다른 예로, 상기 음극은 상기 양극의 제조에 사용된 것과 동일하거나 유사한 바인더 및/또는 도전제를 추가로 포함할 수 있다.

[0136] 상기 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용되는 통상적인 무기 분리막이나 유기 분리막이 사용될 수 있다. 무기 분리막으로는 글라스 필터 등이 사용될 수 있으며, 유기 분리막으로는 다공성 고분자 필름이 사용될 수 있다.

[0137] 상기 다공성 고분자 필름은, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸

렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다.

[0138] 양극과 음극이 준비되면 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재하고 전해액을 구비하여 마그네슘 이차전지가 제조될 수 있다.

[0139] 본 발명의 일 구현예에서 사용되는 전지 케이스는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0140] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0141] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0142] **실시예**

[0143] **참고예 1**

[0144] (전해액의 제조)

[0145] 0.3M $Mg(TFSI)_2$(magnesiumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide)와 1, 2-디메톡시에탄 및 디에틸렌글리콜디메틸에테르(diethylene glycol dimethyl ether)를 1:1의 부피비로 혼합한 유기용매를 부가하여 전해액을 제조하였다. 이 때, 상기 유기용매는 전해액 총량을 기준으로 82.5 중량%가 되도록 하였다.

[0146] (마그네슘 이차전지의 제작)

[0147] Mo_6S_8, super-P carbon powder, 및 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE: polytetrafluoroethylene)를 7:2:1 중량비로 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다.

[0148] 상기 양극 슬러리를 구리 (Cu) mesh에 캐스팅 후 압연하여 양극을 제조하였다.

[0149] 마그네슘 메탈 디스크(magnesium metal disc, GoodFellow, 99.9%)를 음극으로 사용하였다.

[0150] 두께 25㎛의 폴리에틸렌(다공도 43%)을 세퍼레이터로 사용하였다.

[0151] 상기 전해액, 상기 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터를 포함하는 코인 타입 셀(2016)을 이용하여 마그네슘 이차전지를 제조하였다.

[0152] **실시예 1**

[0153] (고분자막 제조)

[0154] 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌코폴리머(PVDF-co-HFP, 중량평균분자량(Mw): 400,000, 제조사: Sigma Aldrich)와 테트라하이드로퓨란이 1:10의 중량비로 혼합된 혼합물을 제조하였다.

[0155] 상기 혼합물에 0.4M $AlCl_3$ 및 0.8M PhMgCl의 혼합 용액을 1:3의 중량비로 부가하여 고분자용액을 제조 하였다.

[0156] (고분자막의 도입)

[0157] 상기 고분자 용액을 상기 참고예 1의 마그네슘 메탈 디스크의 표면에 고르게 분산 시킨 후, 약 10분간 실온에서 방치하여 용매인 테트라하이드로퓨란을 증발시켜 상기 마그네슘 메탈 디스크의 표면에 고분자막을 도입하였다.

[0158] (마그네슘 이차전지의 제작)

[0159] 마그네슘 메탈 디스크를 음극으로 사용하는 대신, 상기 고분자막이 도입된 마그네슘 메탈 디스크를 음극으로 사용한 것을 제외하고는, 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 마그네슘 이차전지를 제작하였다.

[0160] **비교예 1**

[0161] 상기 참고예 1에서, 상기 혼합 유기 용매 대신에 1,2-디메톡시에탄 용매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 마그네슘 이차 전지를 제작하였다.

[0162] **비교예 2**

[0163] 상기 참고예 1에서, 상기 혼합 유기 용매 대신에 디에틸렌글리콜디메틸에테르 용매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 마그네슘 이차 전지를 제작하였다.

[0164] **비교예 3**

[0165] 상기 참고예 1에서, 상기 혼합 유기 용매 대신에 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 용매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 마그네슘 이차 전지를 제작하였다.

[0166] **비교예 4**

[0167] 상기 참고예 1에서, 상기 혼합 유기 용매 대신에 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 용매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 마그네슘 이차 전지를 제작하였다.

[0168] **비교예 5**

[0169] 상기 참고예 1에서, 상기 혼합 유기 용매 대신에 아세토니트릴 용매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 마그네슘 이차 전지를 제작하였다.

[0170] **비교예 6**

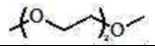
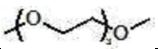
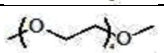
[0171] 상기 참고예 1에서, 상기 혼합 유기 용매 대신에 테트라하이드로퓨란 용매를 사용한 것을 제외하고는, 상기 참고예 1과 동일한 방법으로 마그네슘 이차 전지를 제작하였다.

[0172] **평가 1: 용매의 특성 평가(1)**

[0173] 하기 표 1은 비교예 1 내지 6에 포함된 각 용매의 비점 및 도너 넘버값을 나타낸 것이다.

표 1

[0174]

	용매	화학 구조식	비점(?)	도너 넘버(kcal/mol)
비교예 1	1,2-디메톡시에탄		85	24.0
비교예 2	디에틸렌글리콜디메틸에테르		162	19.5
비교예 3	트리에틸렌글리콜디메틸 에테르		216	-
비교예 4	테트라에틸렌글리콜디메틸 에테르		275	16.6
비교예 5	아세토니트릴		81	14.1
비교예 6	테트라하이드로퓨란		66	20.0

[0175] 상기 표 1을 참고하면, 1,2-디메톡시에탄의 경우 도너 넘버가 높고, 디에틸렌글리콜디메틸에테르의 경우 비점이 높음을 알 수 있다. 즉, 상기 혼합 유기용매에서 1,2-디메톡시에탄은 마그네슘 이온의 해리를 용이하게 하고 동시에 디에틸렌글리콜디메틸에테르는 용해된 이온을 안정적으로 보호하여 상대 전극 계면에서 환원 반응을 유리하게 수행할 수 있도록 함을 알 수 있다.

[0176] **평가 2: 용매의 특성 평가 (2)-율 특성**

[0177] 상기 비교예 1 내지 6에 따른 용매를 마그네슘/구리 반쪽 전지(2016타입 하프 셀, 웰코스)에 적용하여, 0.025C로 정전류싸이클링을 실시하여, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0178] 도 6은 비교예 1 내지 6에 따른 용매들을 정전류 조건으로 구리전극에 Mg를 플레이팅(plating) 시키는 반응을

수행하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

[0179] 정전류싸이클링 평가는 마그네슘 디스크(1T)를 코인셀 한쪽에 놓고 다른 한쪽에는 디스크형 16pi 구리전극을 웰딩한 후, 전해액을 넣고 셀을 조립하여 수행하였다.

[0180] 도 6을 참고하면, 정전류싸이클링 동안 비교예 1에 따른 용매는 0V에 가까운 매우 낮은 과전압을 보이면서 구리전극표면에 마그네슘의 플레이팅(plating)이 효과적으로 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 1,2-디메톡시에탄은 전해액 내에서 마그네슘 전극으로부터 마그네슘 이온을 용이하게 해리시킴을 알 수 있다.

[0181] **평가 3: 전해액의 율 특성 평가**

[0182] 상기 참고예 1, 및 비교예 2에서 제조한 전해액을, 마그네슘/마그네슘 대칭 전지(2032타입 하프 셀, 웰코스)에 적용하여, C/3, C/2, 1C, 2C로 정전류 싸이클링을 실시하여, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0183] 도 7은 참고예 1, 및 비교예 2에 따른 용매들을 정전류 조건으로 구리전극에 Mg를 플레이팅(plating) 시키는 반응을 수행하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

[0184] 도 7을 참고하면, 정전류싸이클링 동안 비교예 2, 즉 디글라임계 용매를 단독 사용한 경우에 비하여 참고예 1이 높은 충/방전 속도에서 과전압이 낮게 걸리는 것을 확인할 수 있다. 이는 공용매로 사용된 비교예 1의 용매, 즉 1,2-디메톡시에탄이 저점도 매체역할을 해주어 해리된 마그네슘의 이동도를 증가시켰기 때문이다.

[0185] **평가 4: 초기 과전압 특성 평가**

[0186] 상기 참고예 1, 및 실시예 1에 따른 마그네슘 이차 전지에 대하여 정전류 싸이클링을 평가하여, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0187] 정전류 싸이클링 평가는 참고예 1, 및 실시예 1에 따른 마그네슘 디스크(1T)를 코인셀 한쪽에 놓고 다른 한쪽에는 디스크형 16pi 구리전극을 웰딩(마그네슘/구리 반쪽 전지, 2016타입 하프 셀, 웰코스)한 후, 전해액을 넣고 셀을 조립하여 수행하였다. 정전류 싸이클링 조건은 0.025C로 실시하였다.

[0188] 도 8은 참고예 1, 및 실시예 1을 정전류 조건으로 구리전극에 Mg를 플레이팅(plating) 시키는 반응을 수행하여 그 결과를 나타낸 그래프이다.

[0189] 도 8을 참고하면, 초기에 마그네슘이 구리전극에 플레이팅 되는 동안 실시예 1의 초기 과전압이 0.25V로 매우 낮은 과전압을 보이는 반면, 참고예 1의 초기 과전압은 약 2V로 상대적으로 높게 나타나는 결과를 확인할 수 있다.

[0190] 이로부터 실시예 1에 따른 마그네슘 이차전지의 경우, 초기에 구리전극표면에 마그네슘의 플레이팅(plating)을 효과적으로 일으킨다는 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 1에 따라 고분자막이 도입된 마그네슘 메탈 디스크에서, 상기 고분자막에 포함된 그리냐드 유도체가 상기 마그네슘 메탈 디스크의 표면에 존재하는 산화막 등의 피막을 제거함으로써 마그네슘 메탈 디스크의 마그네슘 이온을 용이하게 해리시키는 역할을 수행할 수 있다. 또한, 고분자막에 포함된 폴리머는 그리냐드 유도체를 잘 지지하는 역할을 수행할 수 있다.

[0191] **평가 5: 전해액의 산화 전위 특성 평가**

[0192] 상기 평가는 참고예 1 및 비교예 2에서 제조한 전해액에 대해, 스캔 레이트(scan rate) 20mV/S, 상온조건에서 수행되었으며, 작동전극은 스테인레스 금속이고, 기준 및 상대 전극은 마그네슘 금속이다. 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0193] 도 9는 상기 비교예 2에 대한 참고예 1에 따른 전해액의 전기화학적 산화분해 전위특성을 평가한 그래프이다.

[0194] 도 9를 참고하면, 비교예 2에 비해 참고예 1에 따른 전해액의 전기화학적 산화분해 전위가 안정적으로 유지되고 있음을 알 수 있다.

[0195] 즉, 참고예 1이 비교예 2에 비하여 동일 스캔 레이트 조건하에서 과전압이 작게 걸리고 있음을 알 수 있는데, 이는 1,2-디메톡시에탄의 도입에 의해 전해액의 점도가 낮아져서 마그네슘 이온의 이동도가 빨라졌기 때문에 높

은 충방전 조건하에서 셀에 과전압이 작게 걸리는 것이다.

[0196] **평가 6: 마그네슘 이차 전지의 비용량 특성 평가**

[0197] 상기 참고예 1에 따라 제조된 마그네슘 이차 전지를 상온(25℃)에서 -0.02C/0.02C의 전류로 1 사이클을 실시하여 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0198] 이 때, 상온(25?)에서의 충전 상한 전압은 2V, 방전 종지 전압은 0.5V의 조건이었다.

[0199] 도 10은 상기 참고예 1에 따른 Mo_6S_8/Mg 셀의 비용량을 평가한 그래프이다.

[0200] 도 10을 참고하면, Mo_6S_8 양극의 이론용량 120mAh/g 대비 90%에 해당하는 108mAh/g의 매우 높은 방전용량을 나타낸 것을 통해 참고예 1의 전해액이 마그네슘 음극에서 마그네슘 이온을 효과적으로 스티리핑(stripping)하여 양극 내로 삽입시키고 있음을 알 수 있다. 또한 2V의 높은 충전 전위에서도 전해액의 산화분해에 의한 전위평탄영역이 나타나지 않음을 통해 참고예 1의 전해액은 고전압에서 안정한 전해액임을 알 수 있다.

[0201] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0202] 3: 마그네슘 이차전지

4: 전극 조립체

5: 양극

6: 음극

7: 세퍼레이터

8: 전지 케이스

11: 캡 플레이트

101: 마그네슘 음극

102: 산화막 ($MgO/Mg(OH)_2$)

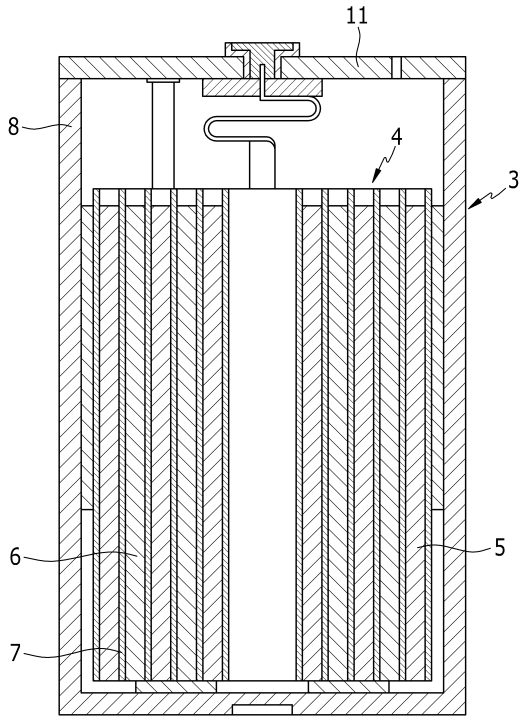
103: 제2 전해질 (기능성 막: grinard+polymer)

104: 용매 분해 억제

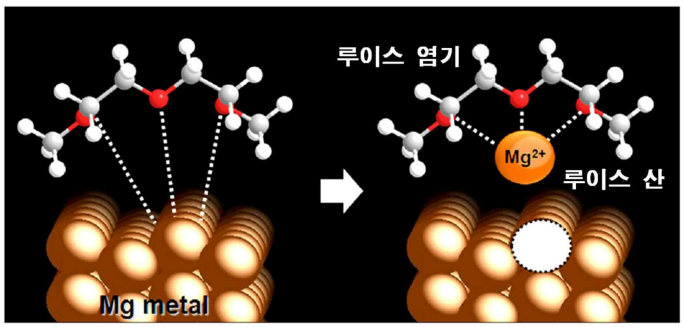
105: 마그네슘 이온의 원활한 이동

도면

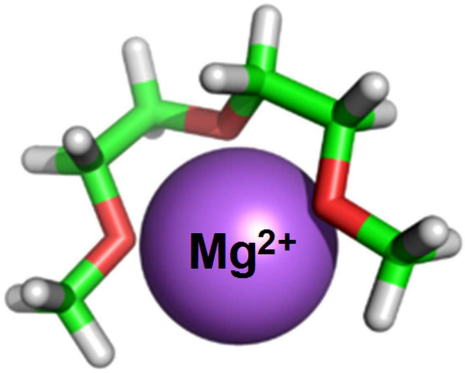
도면1



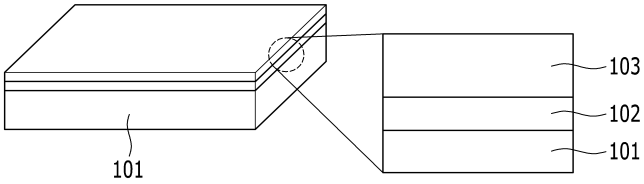
도면2



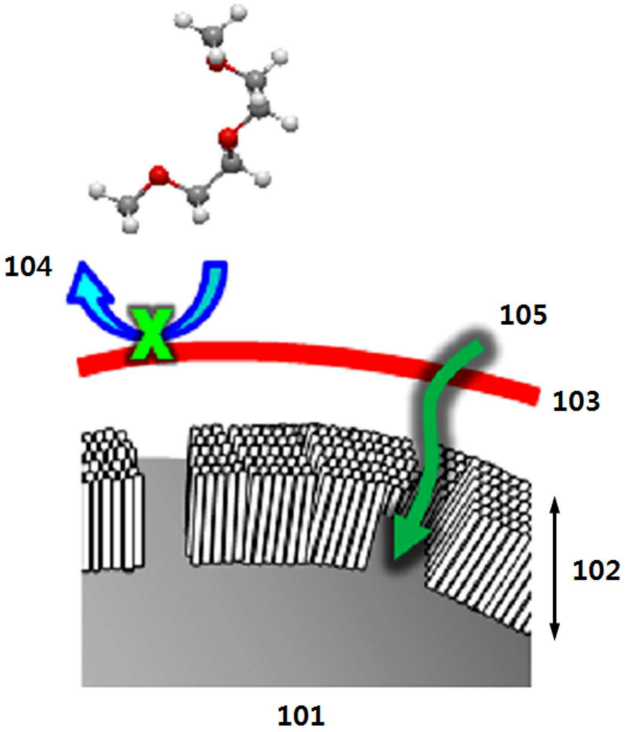
도면3



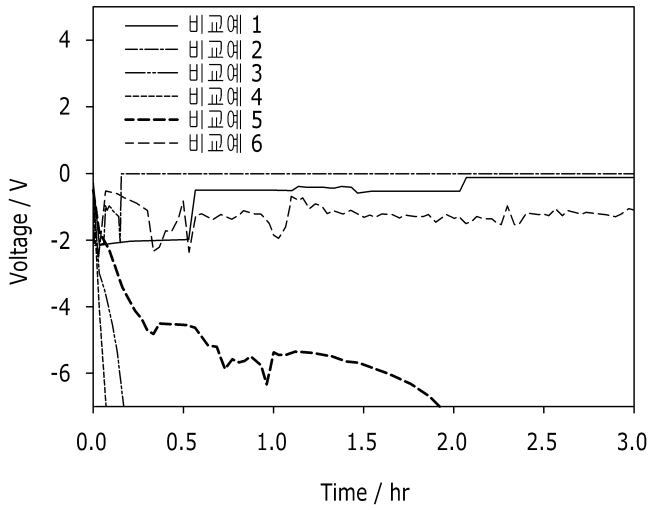
도면4



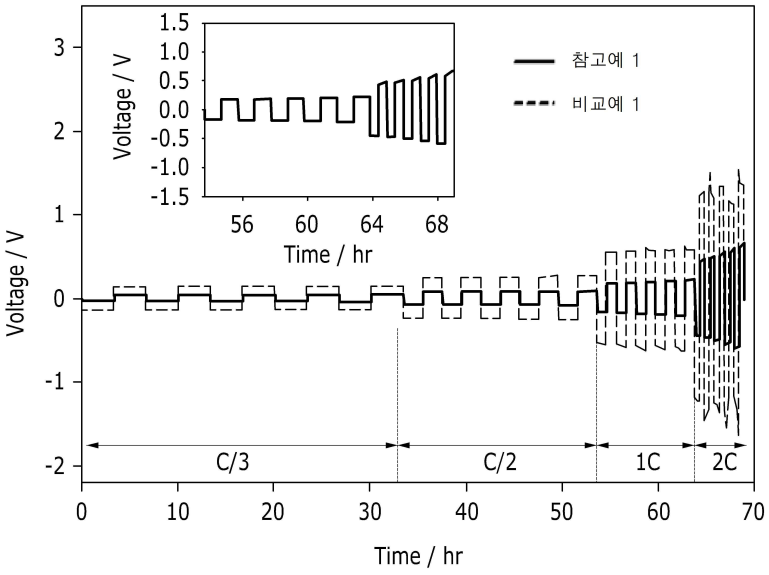
도면5



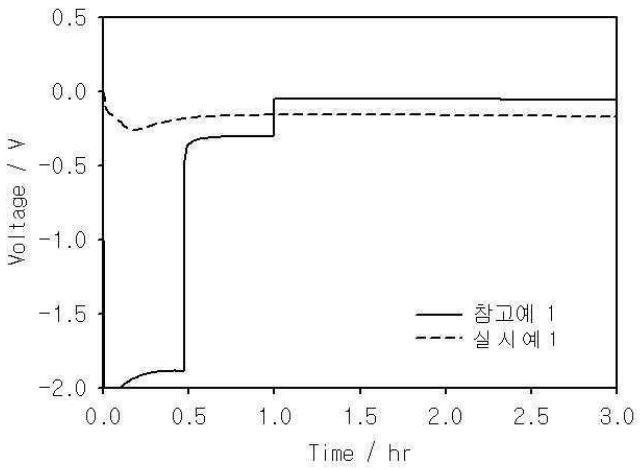
도면6


비교예 1
비교예 2
비교예 3
비교예 4
비교예 5
비교예 6
Voltage / V
Time / hr

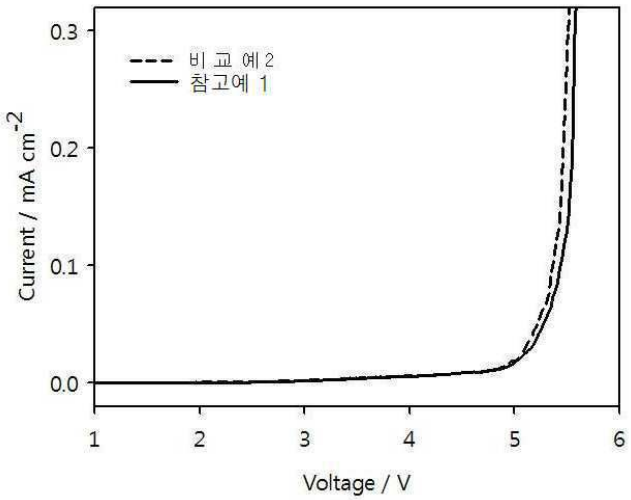
도면7


참고예 1
비교예 1
Voltage / V
Time / hr
C/3
C/2
1C
2C

도면8


0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
Voltage / V
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Time / hr
참고예 1
실시예 1

도면9


0.3
0.2
0.1
0.0
Current / mA cm-2
1
2
3
4
5
6
Voltage / V
비교예2
참고예 1

도면10

