

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0017336 (43) 공개일자 2014년02월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)		(71) 출원인 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(21) 출원번호 10-2012-0084197		(72) 발명자 최남순 울산 울주군 범서읍 구영로 75-25, 104동 1605호 (동문굿모닝힐)
(22) 출원일자 2012년07월31일 심사청구일자 없음		하세영 경남 통영시 미우지3길 15-21 (미수동)
		(74) 대리인 유미특허법인

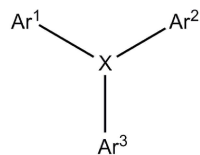
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 마그네슘 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 마그네슘 이차전지

(57) 요약

마그네슘염 비수성 유기 용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 루이스 산을 포함하는 마그네슘 이차전지용 전해액, 그리고 이를 포함하는 마그네슘 이차전지가 제공된다.

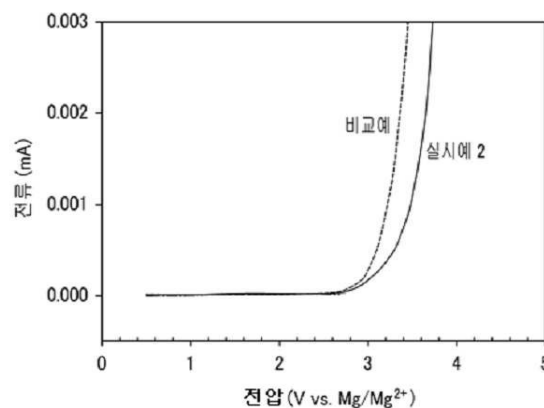
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, X는 B, Al 또는 Ga 이고,

상기 Ar¹ 내지 Ar³는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.)

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20112010100140-11-2-200
부처명	지식경제부
연구사업명	에너지기술개발사업
연구과제명	마그네슘 전지 기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2011.09.01~2012.08.31

특허청구의 범위

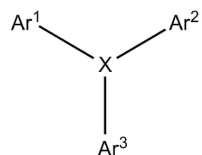
청구항 1

마그네슘염

비수성 유기 용매 및

하기 화학식 1로 표시되는 루이스 산을 포함하는 마그네슘 이차전지용 전해액.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

X는B, Al 또는 Ga 이고,

상기 Ar¹ 내지 Ar³는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ar¹ 내지 Ar³는 각각 독립적으로, 치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기인 것인 마그네슘 이차전지용 전해액.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 치환된 아릴기 또는 치환된 헤테로아릴기의 치환된 원소의 적어도 하나는 할로젠 원소인 마그네슘 이차전지용 전해액.

청구항 4

제3항에 있어서,

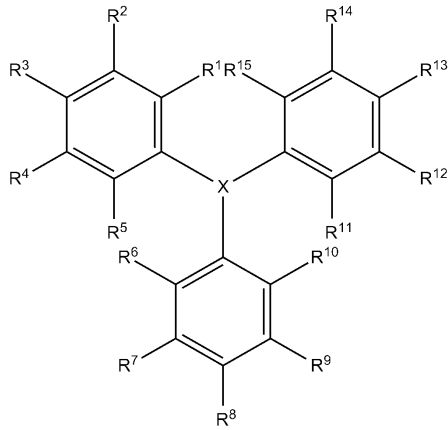
상기 할로젠 원소는 플루오르인 것인 마그네슘 이차전지용 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 루이스 산은 하기 화학식 2로 표시되는 것인 마그네슘 이차전지용 전해액.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

X는 B, Al, 또는 Ga 이고,

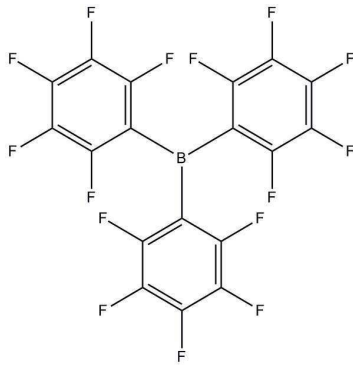
R¹ 내지 R¹⁵는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로젠 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 루이스 산은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 마그네슘 이차전지용 전해액.

[화학식 3]



청구항 7

제1항에 있어서,

상기 루이스 산은, 상기 전해액의 총 양 100 중량%에 대하여 0.01 내지 10 중량%인 것인 마그네슘 이차전지용 전해액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 루이스 산은, 상기 전해액의 총 양 100 중량%에 대하여 0.5 내지 6 중량%인 것인 마그네슘 이차전지용 전해액.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 마그네슘염은 $Mg(AlCl_{3-n}R_nR')_2$ 인 마그네슘 이차전지용 전해액.

(여기서 R 및 R'은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기이고, n은 $0 < n < 3$ 인 정수이다.)

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 마그네슘염은 $Mg(AlCl_{3-n}R_nR')_2$ 인 마그네슘 이차전지용 전해액.

(여기서 R 및 R'은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기이고, 상기 R 및 R' 중 적어도어느 하나는 치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환된 C6 내지 C30 아릴기이고, 상기 치환된 적어도하나의 수소가 할로젠 원소로치환된 것을 의미하고, n은 $0 < n < 3$ 인 정수이다.)

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 마그네슘염은 $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ 인 마그네슘 이차전지용 전해액.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 비수성유기 용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 마그네슘 이차전지용 전해액.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 전해액;

양극 활물질층을 포함하는 양극 및

음극

을 포함하는 마그네슘 이차전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 양극 활물질층은 도전재, 바인더, 양극 활물질을 포함하는 마그네슘 이차전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 도전재는 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 캐첸 블랙, 텐카 블랙, 수퍼-P, 탄소 나노 튜브로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 마그네슘 이차전지.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 바인더는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 마그네슘 이차전지.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 양극 활물질은 스칸듐, 루테튬, 티타늄, 바나듐, 몰리브덴, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리 및 아연으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물, 황화물 또는 할로겐화물 및 마그네슘 복합금속 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 마그네슘 이차전지.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 음극은 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 도전재, 바인더, 음극 활물질을 포함하는 마그네슘 이차전지.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 도전재는 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 캐첸 블랙, 텐카 블랙, 수퍼-P, 탄소 나노 튜브로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 마그네슘 이차전지.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 음극 활물질은 마그네슘의 단일 물질 및 마그네슘을 함유하는 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 마그네슘 이차전지.

명세서

기술분야

이차전지용 전해액 및 이를 이용한 마그네슘 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [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, 일반적으로 정극 활성 물질에 LiCoO_2 등의 리튬 전이 금속 산화물을 이용한 정극과, 부극 활성 물질에 금속 리튬, 탄소 재료 등을 이용한 부극과, 리튬염을 지지염으로 하여 이를 유기 용매에 용해시킨 전해액으로 구성되어 있다. 충전시에는 정극으로부터 이탈한 리튬이 부극에 흡장되고, 반대로 방전시에는 부극으로부터 이탈한 리튬이 정극에 흡장된다. 즉, 리튬을 캐리어로 하는 흔들의자(rocking chair)형 이차전지이다.
- [0003] 이 리튬 이차전지는, 부극 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. 또한, 리튬 이차전지에 있어서, 부극에 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.
- [0005] 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.
- [0006] 따라서, 자원량이 풍부한 마그네슘에 주목하고, 이를 이차전지의 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. 마그네슘 이차전지의 성능을 리튬 이온 전지에 가깝게 함으로써, 용량당 전지 비용을 삭감하는 것이 가능해진다.
- [0007] 마그네슘 이차전지는 안전성과 가격 경쟁력이 뛰어나지만, 충방전 가역성이 낮아 이를 극복하기 위한 새로운 전극소재와 전해질의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

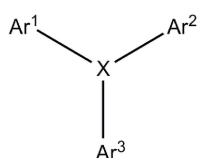
해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 일 구현예는 전기화학적 내산화성이 우수하고, 마그네슘 이온의 해리 및 이동도를 극대화하여 높은 이온전도도를 구현하며, 전기화학적 산화/환원 반응의 가역성이 향상된 마그네슘 이차전지용 전해액을 제공하기 위한 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 마그네슘 이차전지용 전해액을 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

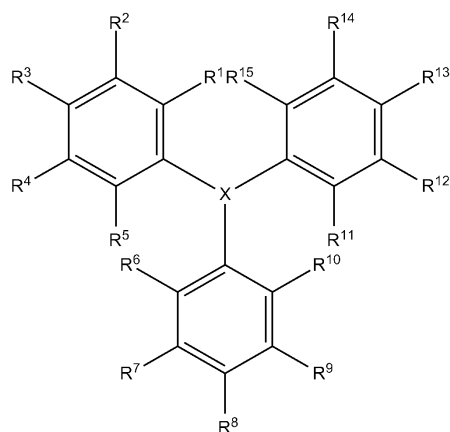
- [0010] 본 발명의 일 구현예에서는 마그네슘염 비수성 유기 용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 루이스 산을 포함하는 마그네슘 이차전지용 전해액을 제공한다.

- [0011] [화학식 1]

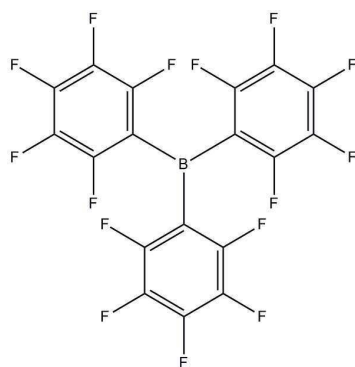


- [0012]

- [0013] (상기 화학식 1에서,
- [0014] X는 B, Al 또는 Ga일 수 있고,
- [0015] 상기 Ar^1 내지 Ar^3 는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.)
- [0016] 상기 Ar^1 내지 Ar^3 는 각각 독립적으로, 치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.
- [0017] 상기 치환된 아릴기 또는 치환된 헤테로아릴기의 치환된 원소의 적어도 하나는 할로겐 원소일 수 있다.
- [0018] 상기 할로겐 원소는 플루오르일 수 있다.
- [0019] 상기 화학식 1로 표시되는 루이스 산은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0020] [화학식 2]



- [0021]
- [0022] (상기 화학식 2에서,
- [0023] X는 B, Al, 또는 Ga일 수 있고,
- [0024] R^1 내지 R^{15} 는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기일 수 있다.)
- [0025] 상기 화학식 1로 표시되는 루이스 산은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0026] [화학식 3]



- [0027]
- [0028] 상기 루이스 산은, 상기 전해액의 총 양 100 중량%에 대하여 0.01 내지 10 중량%일 수 있다.
- [0029] 상기 루이스 산은, 상기 전해액의 총 양 100 중량%에 대하여 0.5 내지 6 중량% 일 수 있다.
- [0030] 상기 마그네슘염은 $Mg(AlCl_{3-n}R_nR')_2$ 일 수 있다.
- [0031] 여기서 R 및 R'은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지

C30 아릴기일 수 있고, n은 $0 < n < 3$ 인 정수일 수 있다.

- [0032] 또는, 상기 R 및 R'은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있고, 상기 R 및 R' 중 적어도 어느 하나는 치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있고, 상기 치환된 것은 적어도 하나의 수소가할로젠 원소로 치환된 것을 의미할 수 있고, n은 $0 < n < 3$ 인 정수일 수 있다.
- [0033] 구체적으로는 $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ 일 수 있다.
- [0034] 상기 비수성유기 용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설퍼란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설퍼이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 전해액 양극 활물질층을 포함하는 양극 및 음극을 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공한다.
- [0036] 상기 양극 활물질층은 도전재, 바인더, 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 도전재는 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 캐첸 블랙, 텐카 블랙, 수퍼-P, 탄소 나노 튜브로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0038] 상기 바인더는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0039] 상기 양극 활물질은 스칸듐, 루테튬, 티타늄, 바나듐, 몰리브덴, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리 및 아연으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물, 황화물 또는 할로겐화물 및 마그네슘 복합금속 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0040] 상기 음극은 음극 활물질층을 포함할 수 있고, 상기 음극 활물질층은 도전재, 바인더, 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 도전재는 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 캐첸 블랙, 텐카 블랙, 수퍼-P, 탄소 나노 튜브로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0042] 상기 바인더는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0043] 상기 음극 활물질은 마그네슘의 단일 물질 및 마그네슘을 함유하는 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0044] 전기화학적 내산화성이 우수하고, 마그네슘 이온의 해리 및 이동도를 극대화하여 높은 이온전도도를 구현하며, 전기화학적 산화/환원 반응의 가역성이 향상된 마그네슘 이차전지를 구현할 수 있다.

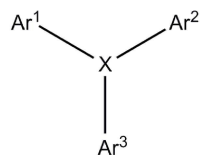
도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 루이스 산과 마그네슘염(예를 들어, 유기할로알루미늄에이트 마그네슘염)의 상호 작용을 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 상기 실시예 2, 비교예에서 제조한 전해액의 전기화학적 산화분해 전위 특성을 평가한 데이터이다.
- 도 3은 상기 실시예 1, 실시예2 및 비교예에서 제조한 전해액의 전기화학적 산화분해 전위 특성을 평가한 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 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.
- [0047] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 고리기내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [0048] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.
- [0049] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"이란 별도의 정의가 없는 한, 포화된 지방족 탄화수소 그룹을 의미한다.
- [0050] 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.
- [0051] 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.
- [0052] 전형적인 알킬기에는 메틸(methyl, Me), 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.
- [0053] 상기 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.
- [0054] "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 나뉘 가지는 링들) 그룹들을 포함한다.
- [0055] 용어 "헤테로아릴(heteroaryl)"은 공유 파이 전자계를 가지고 있는 적어도 하나의 링을 가지고 있는 헤테로시클릭 아릴(예를 들어, 피리딘)을 포함하는 아릴 그룹을 의미한다. 이 용어는 모노시클릭 또는 융합 링 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나뉘 가지는 링들) 그룹들을 포함한다.
- [0056] 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.
- [0057] 본 발명의 일 구현예에 따른 마그네슘 이차전지용 전해액은 루이스 산, 비수성 유기 용매 및 그리고 마그네슘염을 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 전해액은 그리냐드 시약(grignard reagent, RMgX(THF))을 포함할 수 있다.
- [0059] 그리냐드 시약은 강한 환원제로서 전지에 사용되기에는 일부 어려움이 있다. 먼저, 그리냐드 시약은 전기화학적 산화분해 전위가 낮아 양극 쪽에서 분해될 수 있다.
- [0060] 또한 그리냐드 시약은 테트라하이드로퓨란(THF)과 같이 고휘발성의 용매를 사용해야 하기 때문에 전지의 장기 신뢰성과 안전성에 문제가 생길 수 있다.
- [0061] 이에 본 발명의 일 구현예와 같이 상기 루이스 산을 포함하는 전해액을 사용할 경우 마그네슘 이차전지의 산화분해 전위가 향상될 수 있다.
- [0062] 상기 루이스 산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0063] [화학식 1]



[0064]

[0065] (상기 화학식 1에서,

[0066] X는 B, Al 또는 Ga이고,

[0067] 상기 Ar¹ 내지 Ar³는 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기이다.)

[0068] 상기 화학식 1로 표시되는 루이스 산은 화합물 내 X의 존재로 인해, 유기할로알루미늄에이트를 포함하는 마그네슘 염을 안정화시킬 수 있다.

[0069] 보다 구체적으로 상기 Ar¹ 내지 Ar³의 치환기는 전자를 당기는 치환기(electron withdrawing group)일 수 있다.

[0070] 상기 Ar¹ 내지 Ar³의 존재로 인해 상기 X가 전자를 받아들이는 효과가 개선될 수 있다.

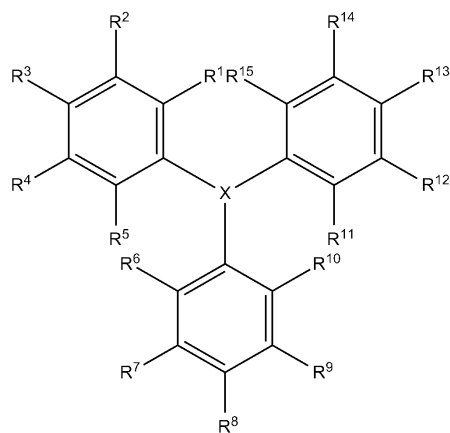
[0071] 보다 구체적으로, 상기 Ar¹ 내지 Ar³는 각각 독립적으로, 치환된 C6 내지 C30 아릴기 또는 치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기일 수 있다.

[0072] 또한, 보다 구체적으로는 상기 치환된 아릴기 또는 치환된 헤테로아릴기의 치환된 원소의 적어도 하나는 할로겐 원소일 수 있다. 더 구체적으로는, 상기 할로겐 원소는 플루오르(fluorine)일 수 있다.

[0073] 상기 할로겐 원소(예를 들어, 플루오르)의 존재로 인해 상기 Ar¹ 내지 Ar³의 전자 당기는 효과가 개선될 수 있다.

[0074] 상기 화학식 1로 표시되는 루이스 산은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0075] [화학식 2]



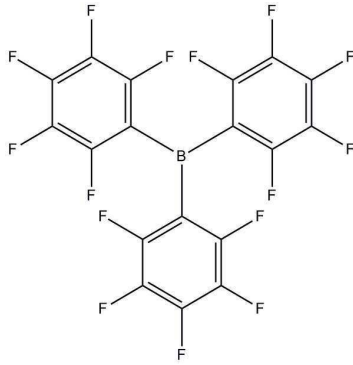
[0076]

[0077] (상기 화학식 2에서, X는 B, Al, 또는 Ga이고, R¹ 내지 R¹⁵는 서로 독립적으로, 수소, 중수소, 할로겐 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이다.)

[0078] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 구조는 공액 구조를 포함하는 페닐기를 포함하는 치환기로 인해 보다 효과적으로 루이스 산으로서의 역할을 할 수 있다.

[0079] 상기 화학식 1로 표시되는 루이스 산은 가장 구체적으로 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0080] [화학식 3]



[0081]

[0082] 상기 화학식 3은 전해액 내에서 산화분해 경향도가 높은 음이온과 배위결합하여, 음이온을 전기적으로 중성화시키고 이로 인하여 전해액의 전기화학적 산화분해전위가 향상될 수 있다.

[0083] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 루이스 산과 마그네슘염(예를 들어, 유기할로알루미늄에이트 마그네슘염)의 상호 작용을 나타낸 개략도이다.

[0084] 도 2에서와 같이 본 발명의 일 구현예에 따른 루이스 산은 중심의 붕소 원자(전술한 화학식 1에서의 X의 구체예)가 전해액 내에서 산화분해 경향도가 높은 음이온으로부터 전자를받아들여 배위결합함으로써, 음이온을 전기적으로 중성화시키고 이로 인해 전해액의 전기화학적 산화분해 전위가 향상될 수 있다.

[0085] 상기 루이스 산은 상기 전해액의 총 양 100 중량%에 대하여 0.01 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 0.5 내지 6 중량%로 포함될 수 있다.

[0086] 상기 루이스 산이 상기 함량 범위로 포함되는 경우 양극 쪽에서 전해액 염이 산화분해되는 경향을 최소화하여 마그네슘 음극의 전기화학적 산화/환원반응의 가역성을 증대시킬 수 있다.

[0087] 상기 마그네슘염은 $Mg(AlCl_{3-n}R_nR')_2$ 일 수 있다.

[0088] 여기서 R 및 R'은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있고, n은 $0 < n < 3$ 인 정수일 수 있다.

[0089] 또는, 상기 R 및 R'은 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있고, 상기 R 및 R' 중 적어도 어느 하나는 치환된 C1 내지 C10 알킬기 또는 치환된 C6 내지 C30 아릴기일 수 있고, 상기 치환된 것은 적어도 하나의 수소가 할로겐원소로 치환된 것을 의미할 수 있고, n은 $0 < n < 3$ 인 정수일 수 있다.

[0090] 구체적으로는 $Mg(AlCl_2BuEt)_2$ 일 수 있다.

[0091] 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0092] 상기 마그네슘염을 적절한 용매에 용해시키는데, 적합한 용매로는 상기 화합물을 용해시킬 수 있는 용매라면 제한은 없으나, 예를 들면 테트라하이드로푸란(THF)과 같은 유기용매를 들 수 있다.

[0093] 상기 비수성 유기 용매는이외에도 일반적인 유기 용매를 더 포함할 수 있다.

[0094] 상기 유기용매로서는 구체적인 예를 들어, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설펜, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0095] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 전해액, 양극, 음극 및 세퍼레이터를 포함하는 마그네슘 이차전지를 제공한다.

- [0096] 상기 전해액에 대해서는 전술한 본 발명의 일 구현예와 동일하기 때문에 설명을 생략하도록 한다.
- [0097] 상기 양극은 집전체, 양극 활물질층을 포함하고, 양극 활물질층은 도전재, 바인더, 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0098] 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.
- [0099] 상기 양극 활물질로는 마그네슘 이온이 삽입-탈리될 수 있는 전이금속 화합물 또는 마그네슘 복합금속 산화물이 사용될 수 있다. 전이금속 화합물의 예를 들면, 스칸듐, 루테튬, 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.
- [0100] 상기 바인더로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0101] 상기 도전재로는 통상적으로 도전성 탄소가 사용이 되며, 예를 들면 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 수퍼-P, 탄소 나노 튜브 등 다양한 도전성 탄소재가 사용될 수 있다.
- [0102] 상기 음극은 집전체, 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 또는 상기 음극은 대향 전극으로 마그네슘 등의 금속을 사용할수도 있다.
- [0103] 상기 음극 활물질층은 도전재, 바인더, 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0104] 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.
- [0105] 상기 음극 활물질 및/또는 상기 음극은, 예를 들어, 마그네슘박(magnesium foil)일 수 있다.
- [0106] 다른 예로, 상기 음극은 상기 양극의 제조에 사용된 것과 동일하거나 유사한 바인더 및/또는 도전재를 추가로 포함할 수 있다.
- [0107] 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.
- [0108] 상기 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 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다.
- [0109] 양극과 음극이 준비되면 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재하고 전해액을 구비하여 마그네슘 이차전지가 제조될 수 있다.
- [0110] 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.
- [0111] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0112] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0113] 실시예: 전해액의 제조

[0114] 실시예 1: 루이스 산을 1중량% 포함하는 전해액의 제조

[0115] 테트라하이드로푸란(THF)에, $Mg(AlCl_2EtBu)_2$ 를 총 농도 0.2 M이 되도록 부가하고, 루이스 산으로서 트리(펜트라플루오로페닐)보란(tris(pentafluorophenyl)borane, 이하 TFPB라 함)을 전해액 총 양을 기준으로 1 중량%를 첨가하였다.

[0116] 실시예 2: 루이스 산을 5중량% 포함하는 전해액의 제조

[0117] 상기 실시예 1에서, 첨가된 루이스 산의 첨가량을 1중량%에서 5중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[0118] 비교예

[0119] 상기 실시예 1에서, 루이스산을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액을 제조하였다.

[0120]

[0121] 하기 표 1은 상기 실시예 1, 2 및 비교예에 따른 전해액의 주요 성분을 나타낸 표이다.

표 1

[0122]

실시예	마그네슘염의 농도 $Mg(AlCl_2EtBu)_2/THF$	TFPB 함량
실시예 1	0.2 M	1 중량%
실시예 2	0.2 M	5 중량%
비교예	0.2 M	0 중량%

[0123] 실험예

[0124] 전해액 특성 평가

[0125] 도 2는 상기 실시예 2, 비교예에서 제조한 전해액의 전기화학적 산화분해 전위 특성을 평가한 데이터이다.

[0126] 도 3은 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에서 제조한 전해액의 전기화학적 산화분해 전위 특성을 평가한 데이터이다.

[0127] 상기 평가는 스캔 레이트(scan rate) 20mV/S, 상온조건에서 수행되었으며, 작동전극은 스테인레스 금속이고, 기준 및 상대 전극은 마그네슘 금속이다.

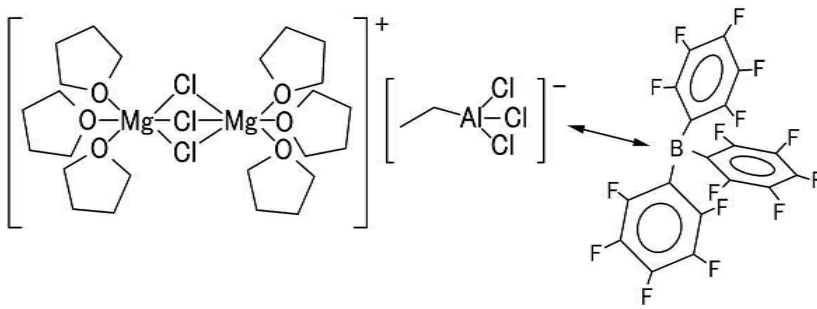
[0128] 도 2를 참고하면, 실시예 2에 따른 전해액의 경우, 비교예에 따른 전해액의 경우와 비교하여 산화분해 전위가 향상되었음을 알 수 있다.

[0129] 도 3을 참고하면, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 전해액의 경우, 비교예에 따른 전해액의 경우와 비교하여 산화분해 전위가 향상되었음을 알 수 있다.

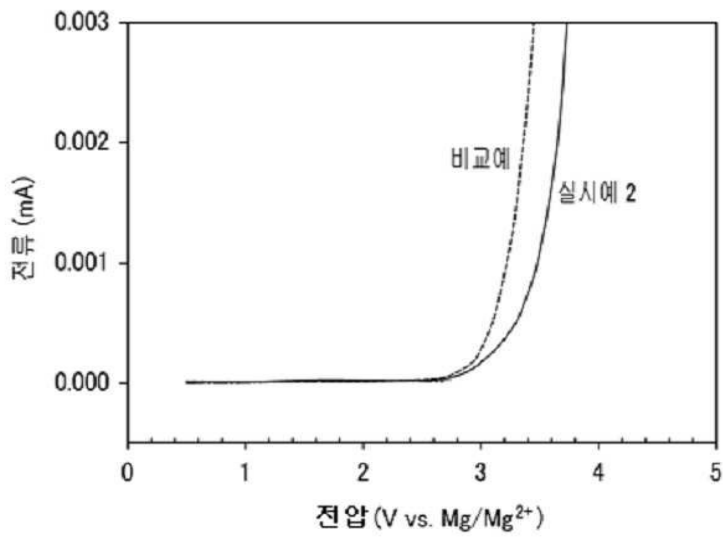
[0130] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

