

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0136375

(43) 공개일자 2023년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0034009

(22) 출원일자 2022년03월18일

심사청구일자 2022년03월18일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이상영

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동, 연세대학교) GS칼텍스산학협력관 207호

오경석

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동, 연세대학교) GS칼텍스산학협력관 406호

박소담

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동, 연세대학교) 제 1공학관 a238호

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 21 항

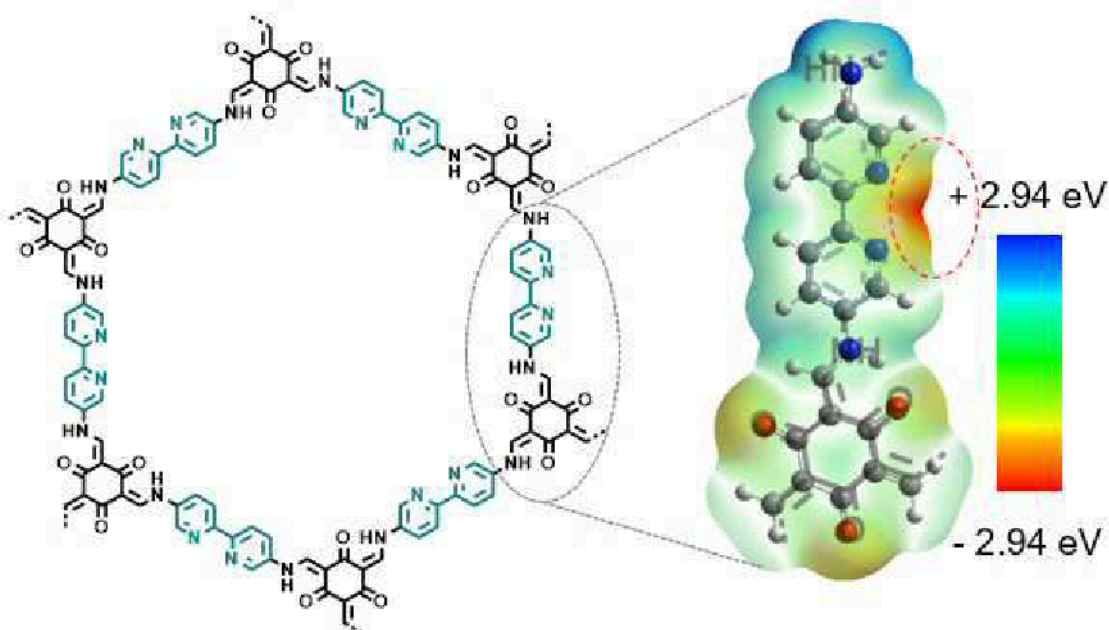
(54) 발명의 명칭 고체첨가제가 첨가된 전극을 포함하는 리튬 금속 전지

## (57) 요약

본 발명은 고체첨가제가 첨가된 전극을 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공유결합성 유기 골격구조체(covalent organic framework, COF)인 고체첨가제가 첨가된 양극 또는 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

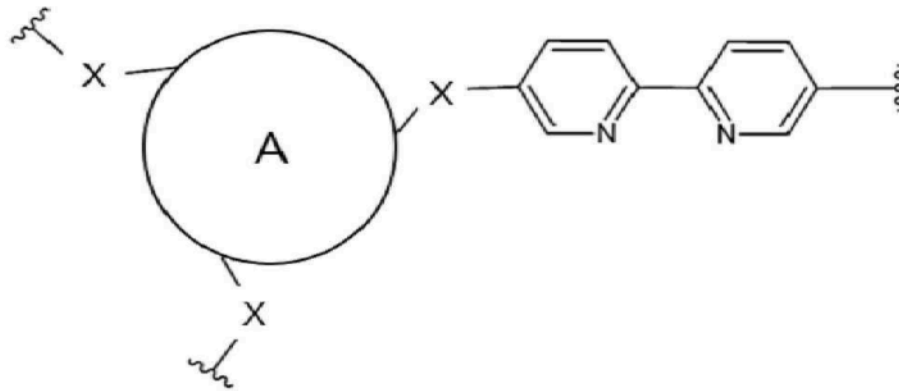
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명의 일 실시예에 따르면 양극 및 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 있어서, 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 상에 양극활물질층을 포함하며, 상기 양극활물질층은 양극활물질 및 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하는, 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 평면 C<sub>3</sub> 대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이며,

-X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128100
과제번호	2021R1A2B5B03001615
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전원 시스템
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130149
과제번호	2018M3D1A1058744
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	초이온 전도체의 고체 전해질 적용 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.01.16 ~ 2022.01.15

## 명세서

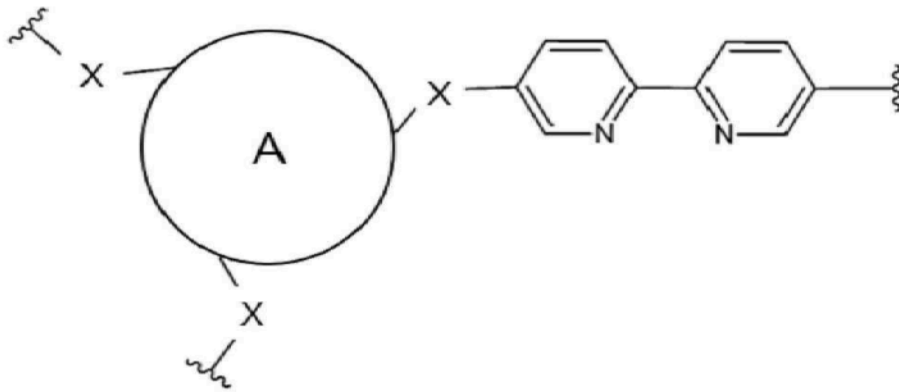
### 청구범위

#### 청구항 1

양극 및 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 있어서,

상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 상에 양극활물질층을 포함하며, 상기 양극활물질층은 양극활물질 및 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하는, 리튬 금속 전지:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 평면 C<sub>3</sub> 대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이며,

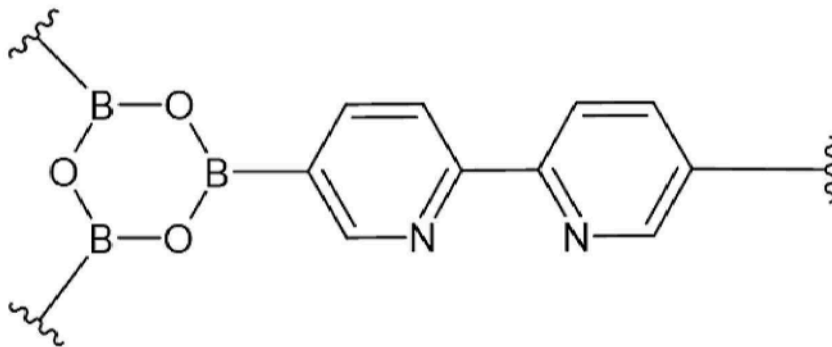
-X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이다.

#### 청구항 2

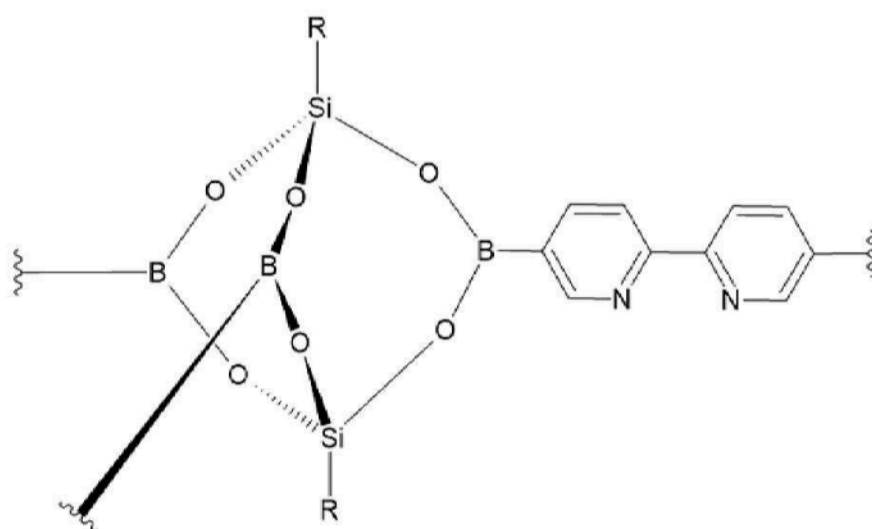
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1A 내지 1G로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나인 것인, 리튬 금속 전지:

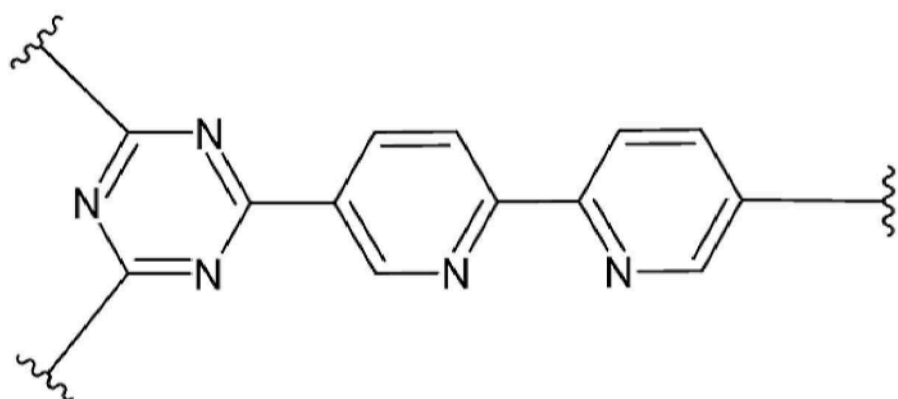
[화학식 1A]



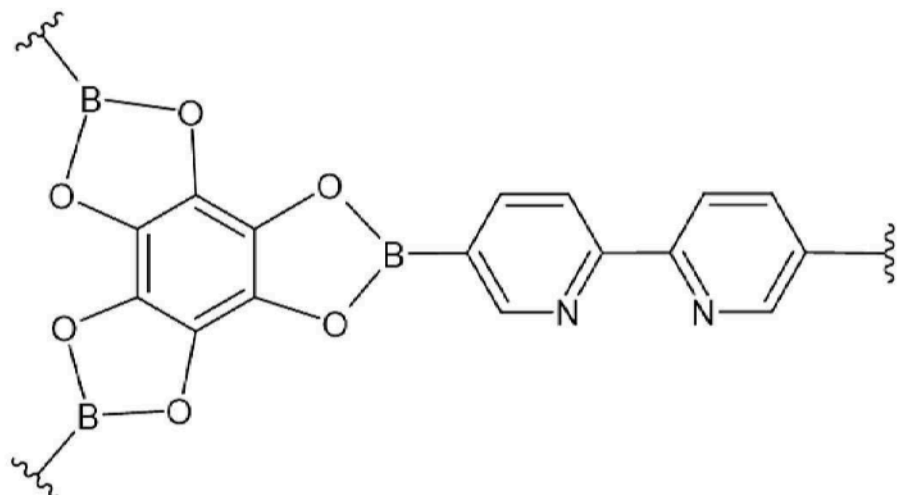
[화학식 1B]



[화학식 1C]

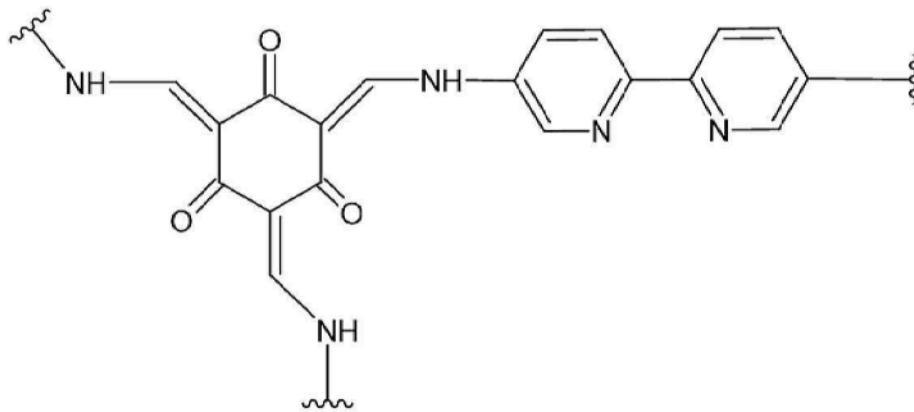


[화학식 1D]

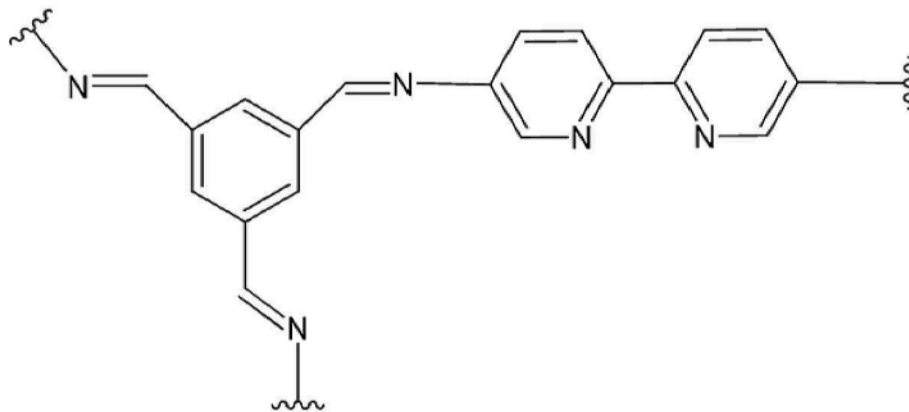




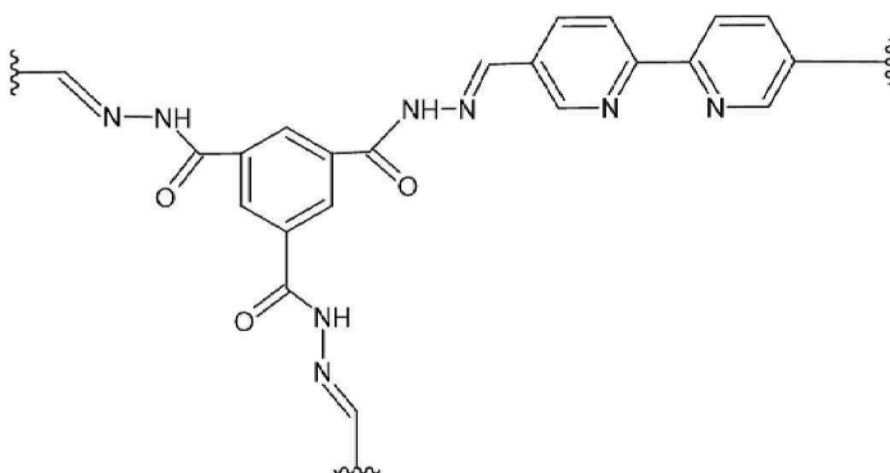
[화학식 1E]



[화학식 1F]



[화학식 1G]



### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 화학식 1의 반복단위가 한 번을 구성하며, 내측에 공극이 마련되는 정육각형 구조인 것인, 리튬 금속 전지.

청구항 4

제3항에 있어서,

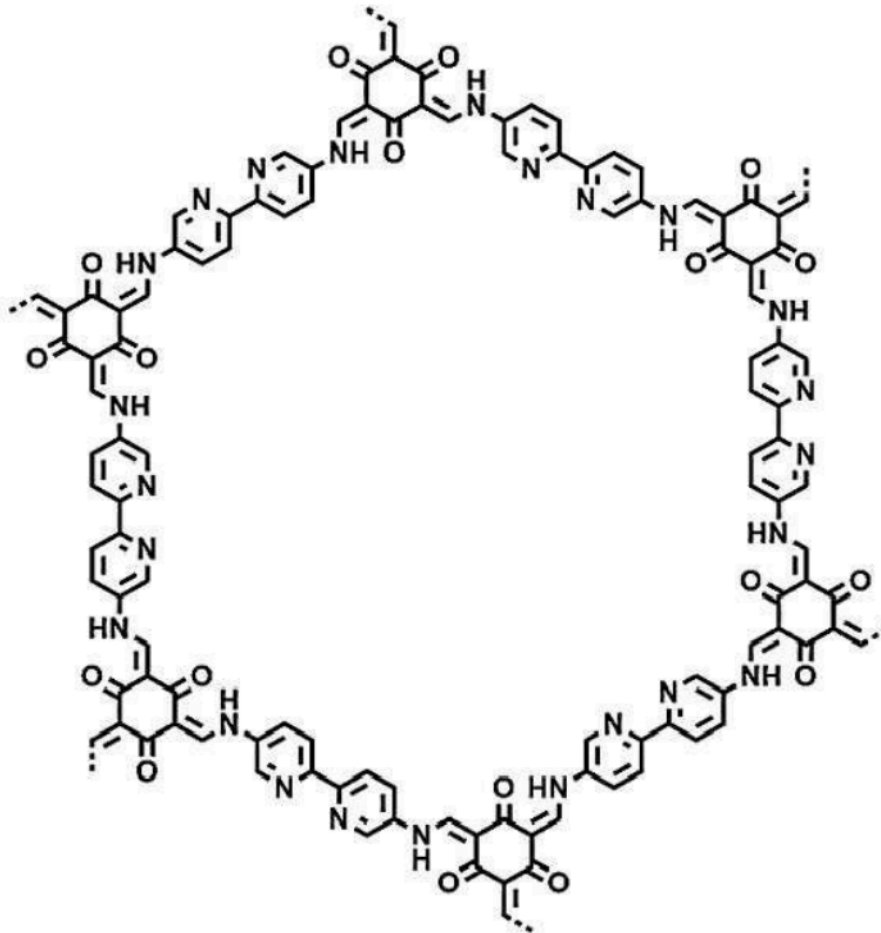
상기 공유결합성 유기 골격구조체의 공극의 직경이 1.0 내지 8.0nm인, 리튬 금속 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 포함하는 것인, 리튬 금속 전지:

[화학식 2]



청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 화학식 1의 반복단위가 수평 배열된 2차원의 시트를 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 시트가 복수개로 어긋난 적층 모드(staggered stacking mode), 교대 적층 모드(alternating stacking mode), 일방향 적층 모드(unidirectional stacking mode), 랜덤 적층 모드(random stacking mode), 이클립스드 적층 모드(eclipsed stacking mode) 중 어느 하나의 적층 모드로 수직 배열되는 3차원의 메조다공성 구조를 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 수직 배열되는 시트 간의 간격은 10nm 이하인, 리튬 금속 전지.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

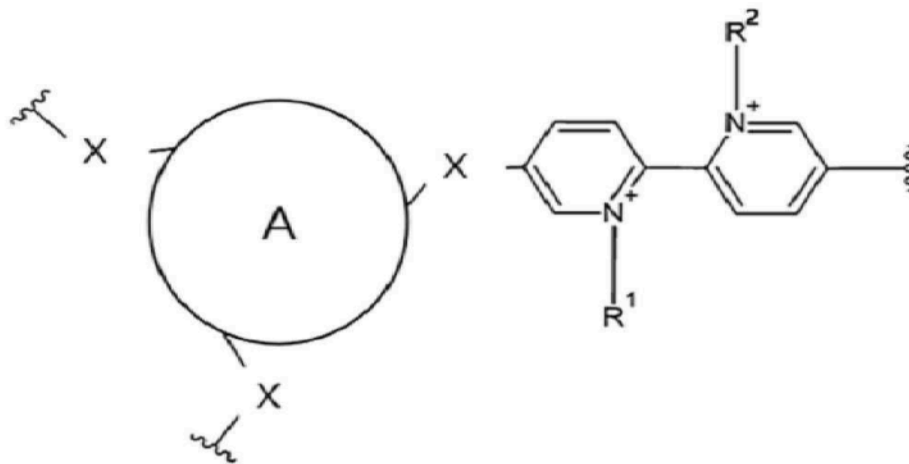
상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 양극활물질층 전체 중량을 기준으로 0중량% 초과 5중량% 이하로 상기 양극활물질층 내 포함되는 것인, 리튬 금속 전지.

#### 청구항 10

양극 및 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 있어서,

상기 리튬 금속 음극은 음극 기재 및 상기 음극 기재 상에 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하는, 리튬 금속 전지:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

A는 평면 C<sub>3</sub> 대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이며,

-X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이며,

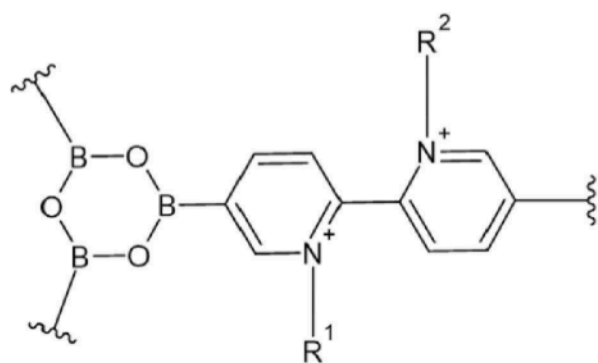
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C6 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이며, 서로 연결되거나 연결되지 않을 수 있다.

#### 청구항 11

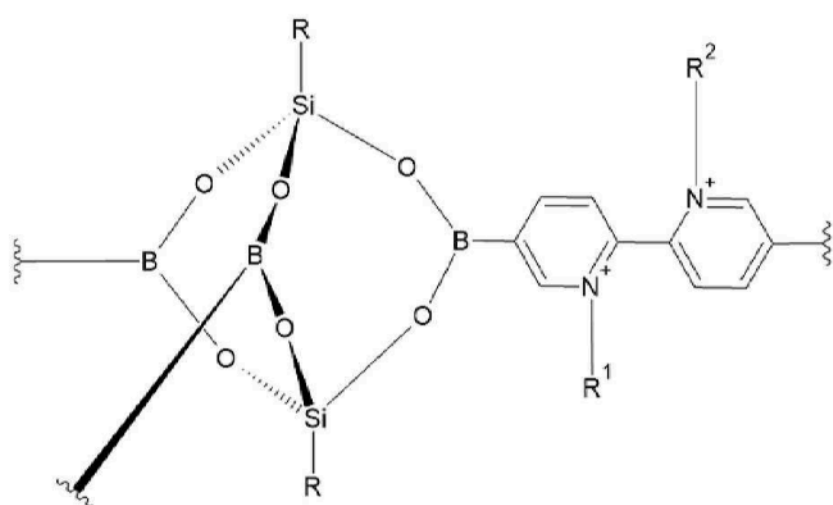
제10항에 있어서,

상기 화학식 3로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 3A 내지 3G로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나인 것인, 리튬 금속 전지:

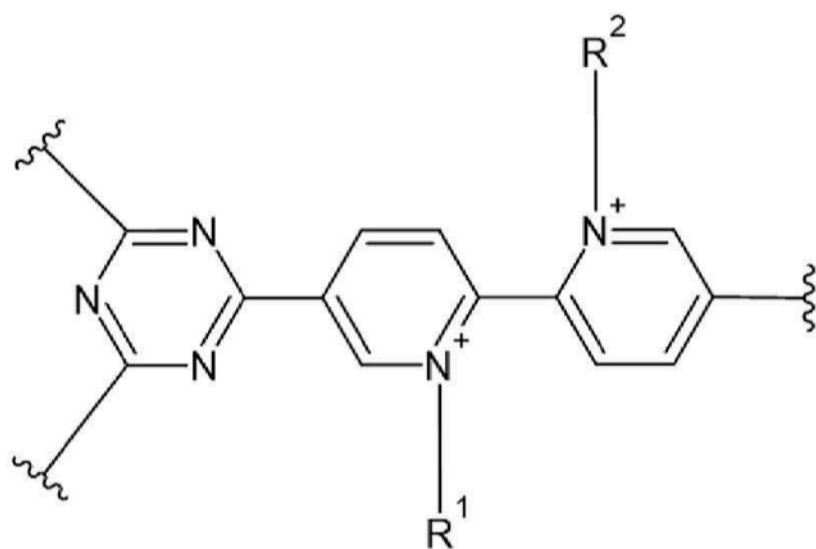
[화학식 3A]



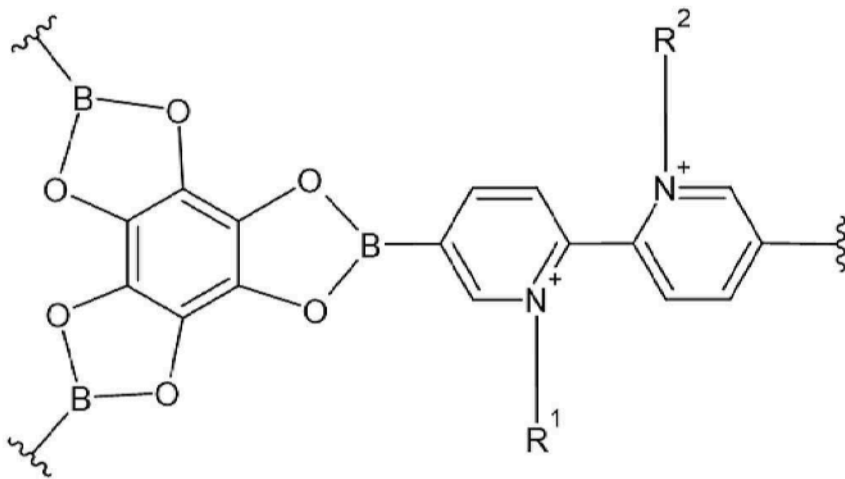
[화학식 3B]



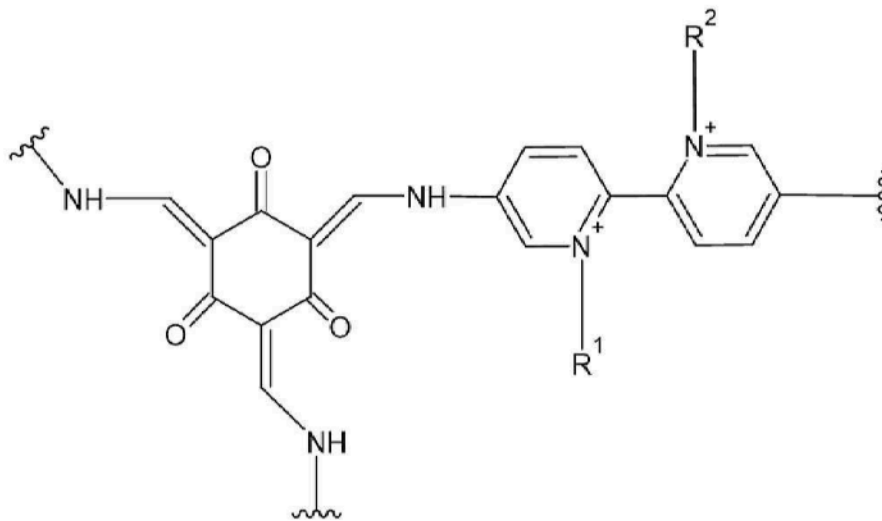
[화학식 3C]



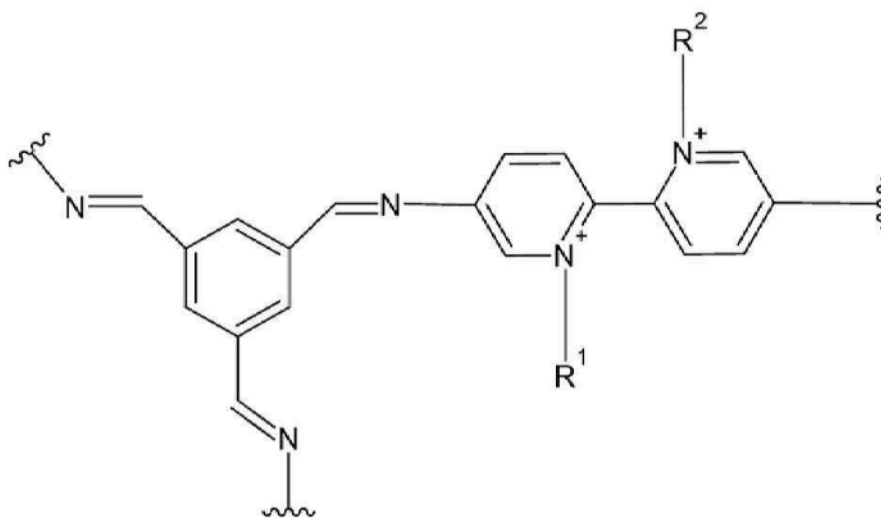
[화학식 3D]



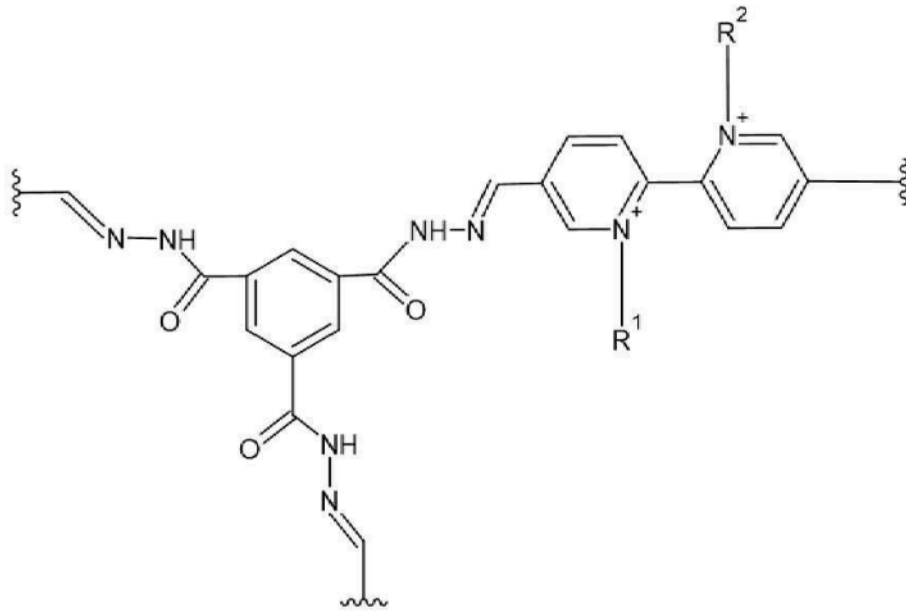
[화학식 3E]



[화학식 3F]



[화학식 3G]



## 청구항 12

제10항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 화학식 3의 반복단위가 한 변을 구성하며, 내측에 공극이 마련되는 정육각형 구조인 것인, 리튬 금속 전지.

## 청구항 13

제12항에 있어서,

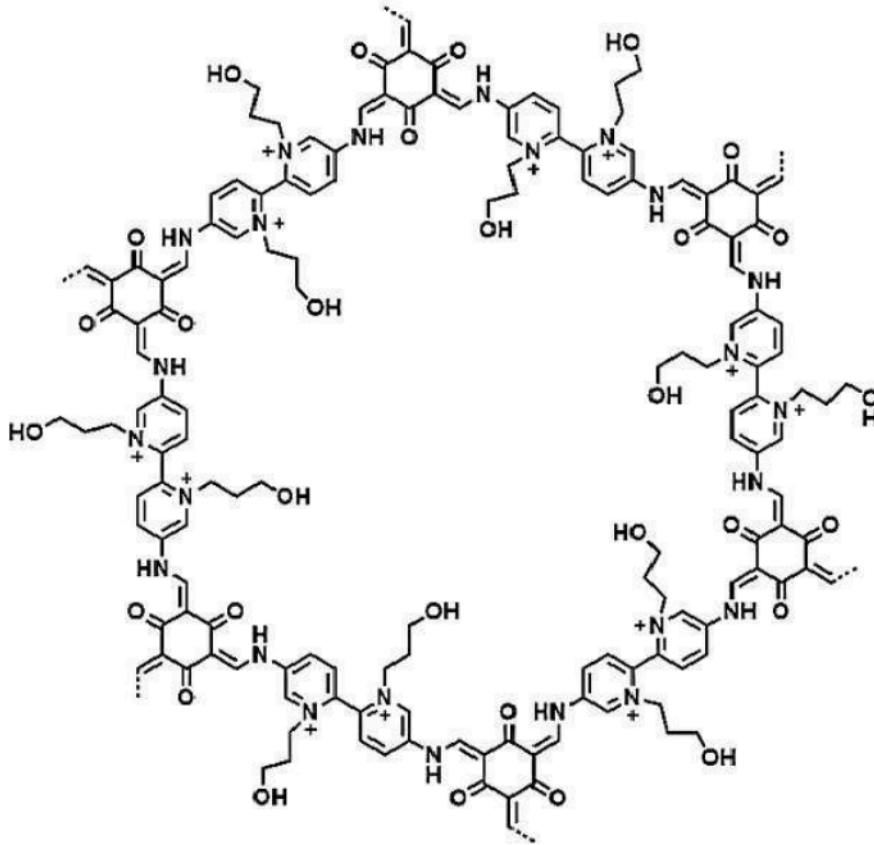
상기 공유결합성 유기 골격구조체의 공극의 직경이 1.0 내지 8.0nm인, 리튬 금속 전지.

## 청구항 14

제10항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 하기 화학식 4로 표시되는 구조를 포함하는 것인 리튬 금속 전지:

[화학식 4]

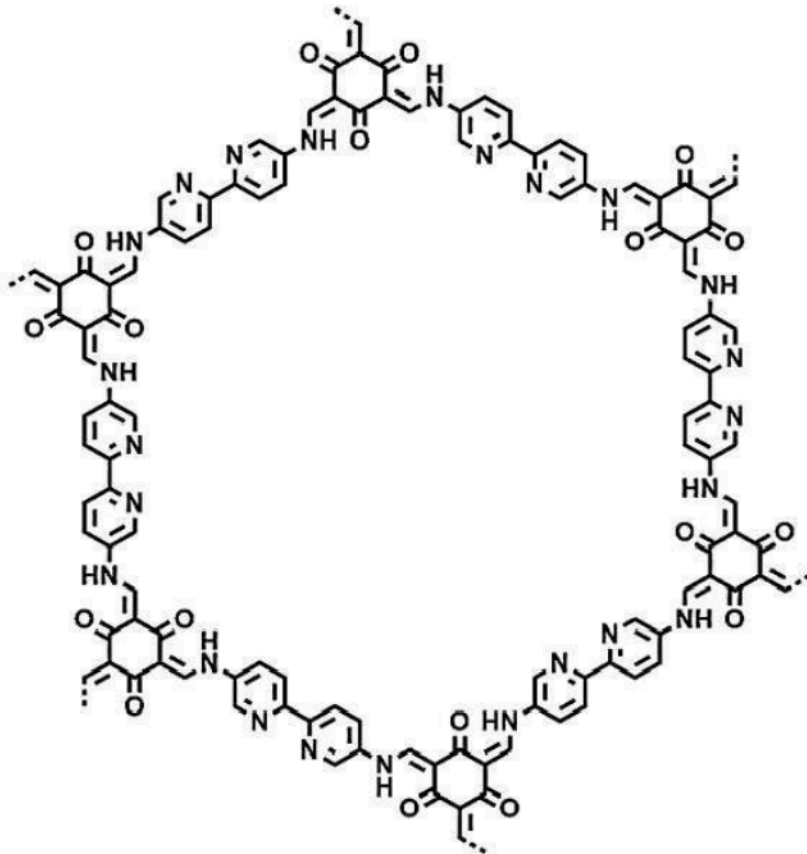


청구항 15

제14항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체의 화학식 4로 표시되는 구조는 하기 화학식 2로 표시되는 구조로부터 4차화 반응으로 유래된 것인, 리튬 금속 전지:

[화학식 2]



청구항 16

제10항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 화학식 3의 반복단위가 수평 배열된 2차원의 시트를 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 시트가 복수개로 어긋난 적층 모드(staggered stacking mode), 교대 적층 모드(alternating stacking mode), 일방향 적층 모드(unidirectional stacking mode), 랜덤 적층 모드(random stacking mode), 이클립스드 적층 모드(eclipsed stacking mode) 중 어느 하나의 적층 모드로 수직 배열되는 3차원의 메조다공성 구조를 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 수직 배열되는 시트 간의 간격은 10nm 이하인, 리튬 금속 전지.

청구항 19

제10항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 코팅층의 전체 중량을 기준으로 10 내지 50중량%로 포함되는 것인, 리튬 금속 전지.

청구항 20

제10항에 있어서,



상기 코팅층의 두께는 0nm 초과 1000nm 이하인, 리튬 금속 전지.

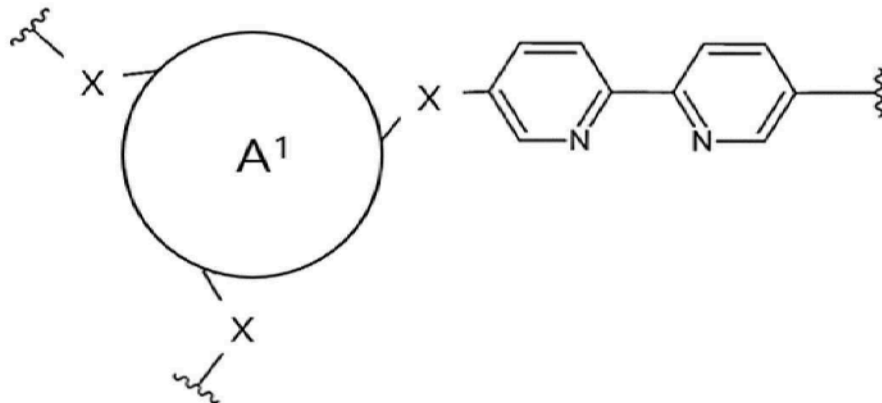
#### 청구항 21

양극 및 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 있어서,

상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 상에 양극활물질층을 포함하며, 상기 양극활물질층은 양극활물질 및 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하며,

상기 리튬 금속 음극은 음극 기재 및 상기 음극 기재 상에 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하는, 리튬 금속 전지:

[화학식 5]

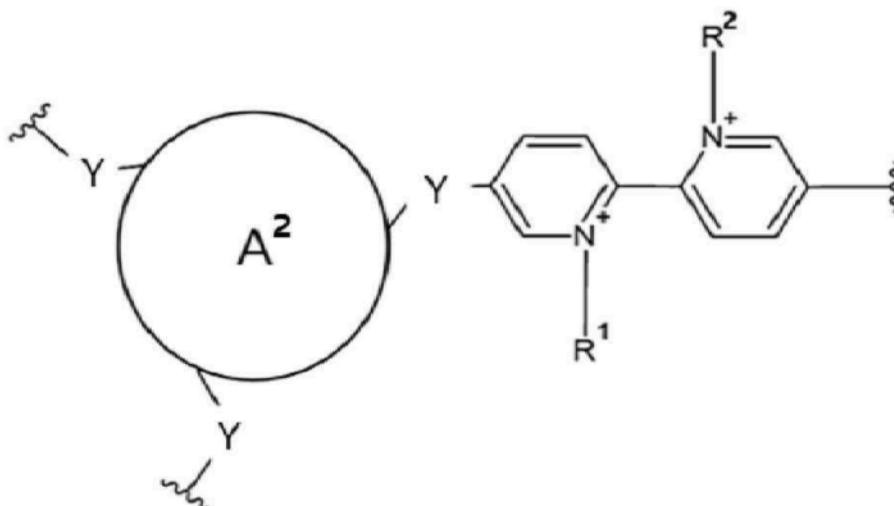


상기 화학식 5에서,

$A^1$ 은 평면  $C_3$  대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이며,

-X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이며,

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

$A^2$ 는 평면  $C_3$  대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이며,

-Y-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-

N=CH- 중 선택되는 하나이며,

$R^1$ ,  $R^2$ 는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C6 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이며, 서로 연결되거나 연결되지 않을 수 있다.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고체첨가제가 첨가된 전극을 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 금속 전지에서 발생하는 각종 문제점들을 해결하기 위해 공유결합성 유기 골격구조체(covalent organic framework, COF)인 고체첨가제가 첨가된 양극 또는 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다. 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 이러한 이차전지를 중 리튬 이차전지에 대해 많은 연구, 개발이 이루어졌다.

[0003] 최근에는 높은 에너지 밀도를 달성하기 위해, 상기 리튬 이차전지 중 리튬 금속 전지에 대한 개발이 이루어지고 있다. 상기 리튬 금속 전지는 고니켈계 양극활물질 기반의 양극과 리튬 금속 음극을 주로 채용하고 있다. 그러나, 높은 에너지 밀도를 달성하기 위한 양극과 음극은 다음과 같은 문제점이 존재한다.

[0004] 고니켈계 양극활물질로 NCM811을 사용하는 경우 구조적 안정성이 떨어지며, 고온에서도 취약하다는 약점이 있다. 구체적으로 (1) NCM811의 높은 분율을 차지하는 Ni 이온이 충방전 과정 중에 Li 이온과 양이온 믹싱(cation mixing) 반응이 발생하여 구조적 안정성이 떨어지는 문제가 있다. 또한, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 이방성 변형(anisotropic strain)이 걸려 양극활물질 입자간 균열(intergranular crack)이 발생하고, 이로 인해 새로 드러난 양극재 면에서도 구조붕괴 반응이 발생한다. (2) 상기 구조적 안정성이 떨어진 문제로 용출된 Ni 이온 등의 중금속 이온(heavy metal ion)은 전해액과의 부반응을 일으켜 전해액 분해를 가속화한다. 또한, (3) 용출된 중금속 이온이 농도 구배로 음극으로 확산되어 음극에서 전착(electro deposition)이 일어난다. 따라서, 이러한 문제를 해결하기 위해 Ni 이온의 용출을 억제하여 전해액 분해(electrolyte decomposition)를 막는 리튬의 선택적 수송(Li-only selective transport)이 필요하다.

[0005] 음극에서는 (1) 상기과 같이 용출된 중금속 이온들이 전기화학적으로 자발적으로 전착되어 두꺼운 부동태층(passivation layer)을 형성하고, 이는 활성 레독스 사이트(active redox site)의 손실로 이어지는 문제가 있다. 이 외에도 리튬 금속 음극은 낮은 환원전위 (-3.04V vs. SHE) 때문에 높은 반응성을 가져 (2) 전해액 및 음이온과의 부반응을 일으키기 쉽고, 이는 비가역적인 Li 전착을 유도하여 불균일한 전기화학적 반응을 일으키게 된다. 상기 부반응 및 Li 전착은 음극 표면의 SEI(solid electrolyte interphase)층을 불균일하게 하고, 이는 리튬 이온 플럭스(flux) 및 전류 밀도의 국부적 변동을 유도하여 리튬 금속 덴드라이트의 성장을 유발한다. 덴드라이트의 지속적인 성장은 비활성 리튬 금속뿐만 아니라 전기적으로 단락된 데드 리튬(dead lithium)까지 형성하고, 그 과정에서 전해액의 고갈을 유발한다. 결과적으로, 이는 쿨롱 효율(Coulombic efficiency, CE)를 감소시키고, 리튬 금속 음극의 수명특성을 저하시킨다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2022-0033233호 (공개일자: 2022년03월16일)

## 발명의 내용

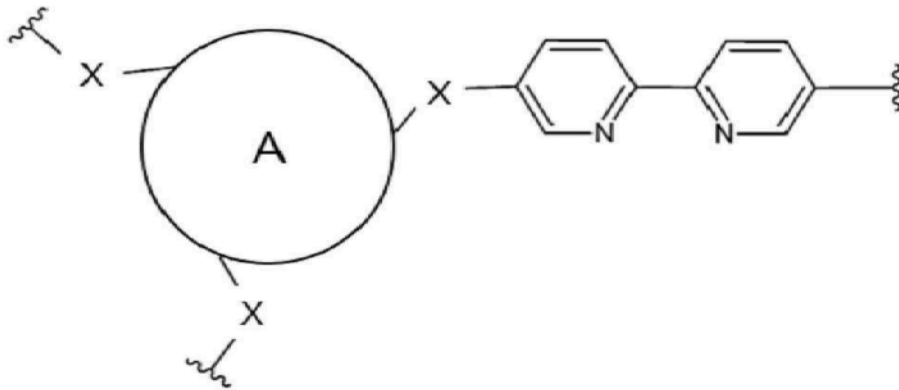
### 해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 제1 목적은 상술한 양극에서 발생하는 문제를 해결할 수 있는 리튬 금속 전지를 제공하고자 한다.
- [0008] 본 발명의 제2 목적은 상술한 음극에서 발생하는 문제를 해결할 수 있는 리튬 금속 전지를 제공하고자 한다.
- [0009] 본 발명의 제3 목적은 상술한 양극 및 음극에서 발생하는 문제를 모두 해결할 수 있는 리튬 금속 전지를 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

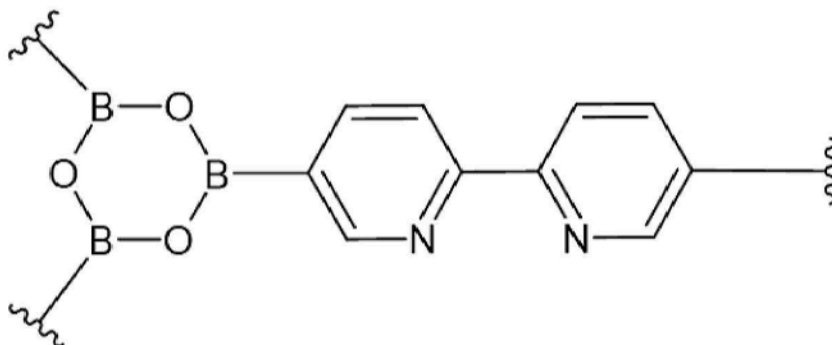
- [0010] 상술한 목적을 달성하기 위한 일 수단으로서 본 발명의 일 실시예에 따르면 양극 및 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 있어서, 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 상에 양극활물질층을 포함하며, 상기 양극활물질층은 양극활물질 및 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하는, 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.

- [0011] [화학식 1]



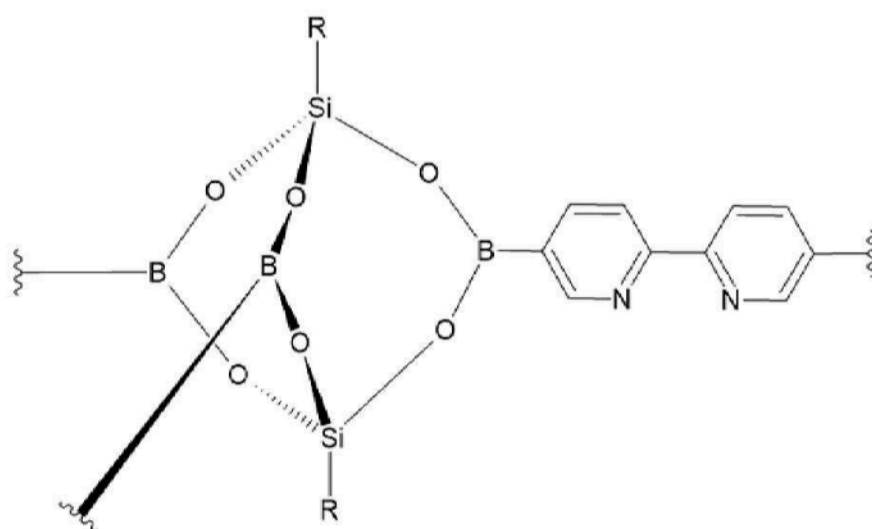
- [0012]
- [0013] 상기 화학식 1에서,
- [0014] A는 평면  $C_3$  대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이며,
- [0015] -X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이다.
- [0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1A 내지 1G로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나인 것일 수 있다.

- [0017] [화학식 1A]



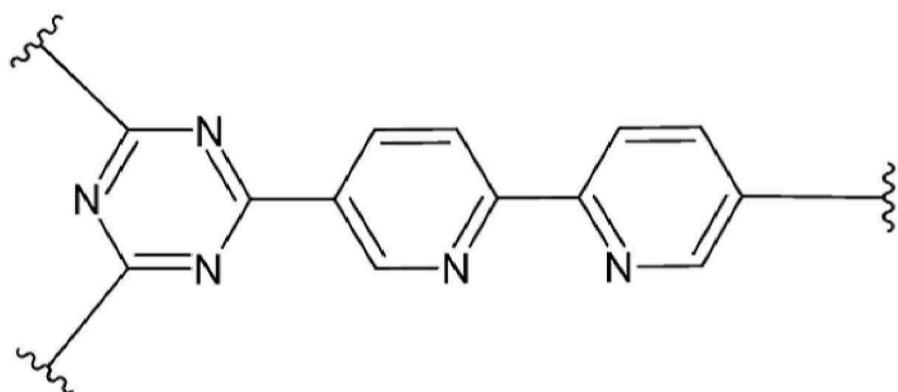
- [0018]

[0019] [화학식 1B]



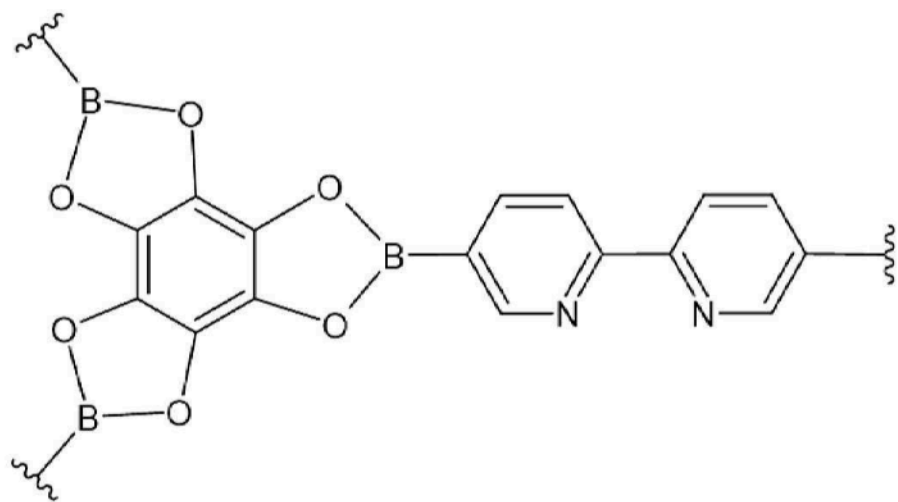
[0020]

[0021] [화학식 1C]



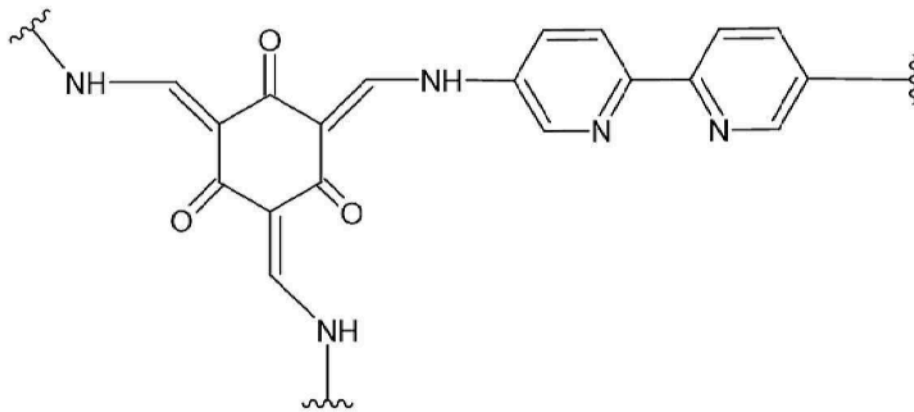
[0022]

[0023] [화학식 1D]



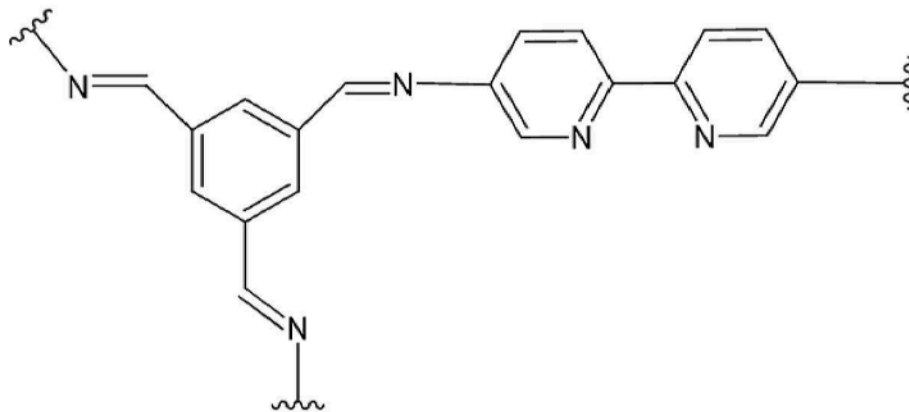
[0024]

[0025] [화학식 1E]



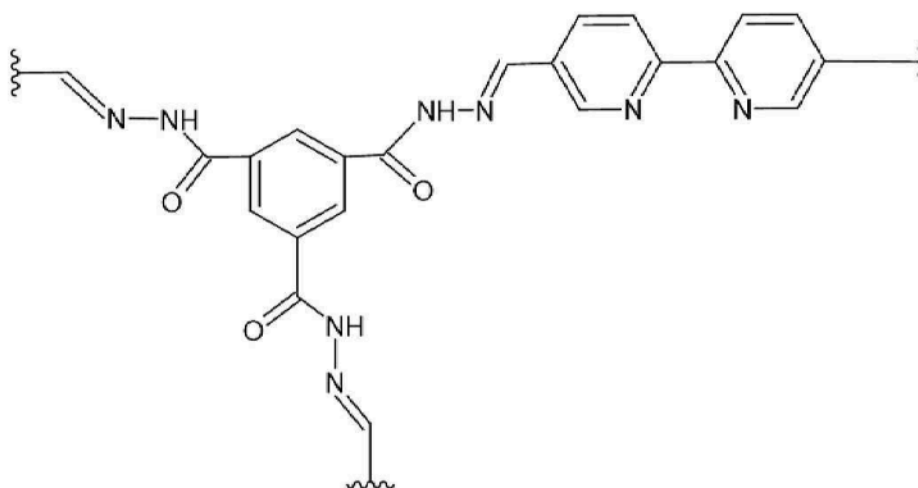
[0026]

[0027] [화학식 1F]



[0028]

[0029] [화학식 1G]



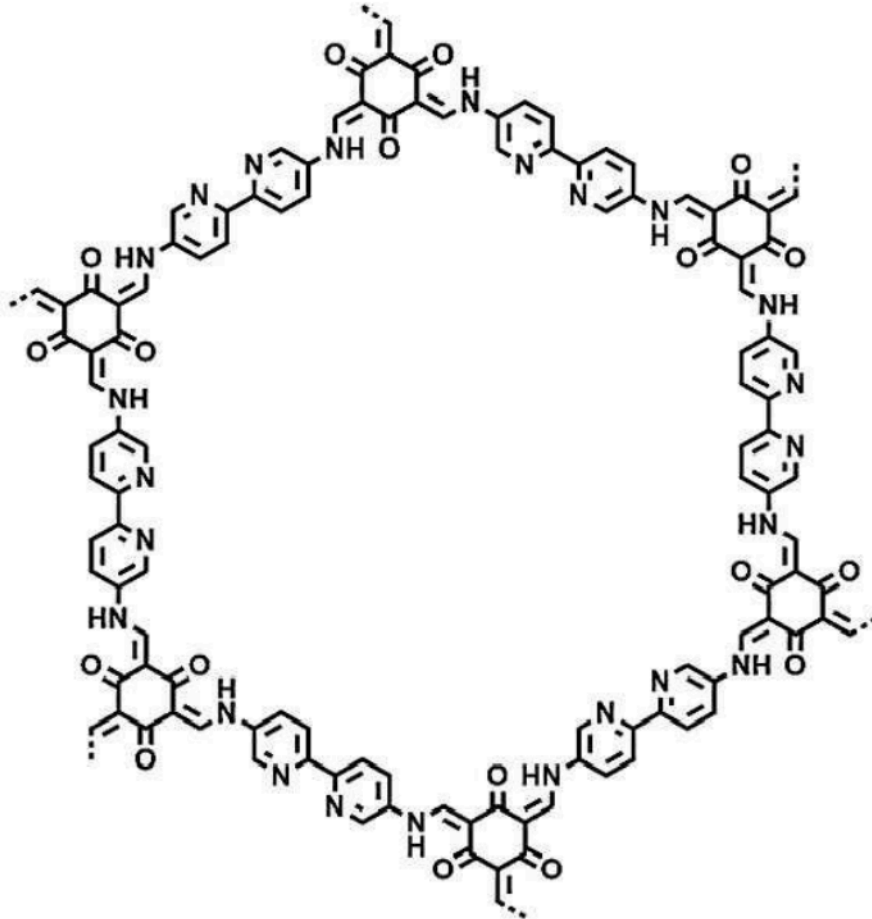
[0030]

[0031] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 화학식 1의 반복단위가 한 번을 구성하며, 내측에 공극이 마련되는 정육각형 구조인 것일 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 공극의 직경이 1.0 내지 8.0nm일 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 포함하는 것일 수 있다.

[0034] [화학식 2]



[0036]

[0037] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 화학식 1의 반복단위가 수평 배열된 2차원의 시트를 포함하는 것일 수 있다.

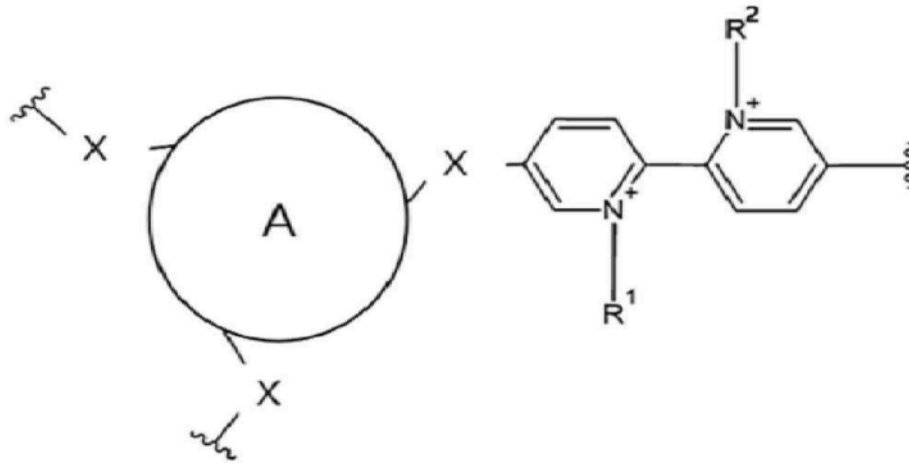
[0038] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 시트가 복수개로 어긋난 적층 모드(staggered stacking mode), 교대 적층 모드(alternating stacking mode), 일방향 적층 모드(unidirectional stacking mode), 랜덤 적층 모드(random stacking mode), 이클립스드 적층 모드(eclipsed stacking mode) 중 어느 하나의 적층 모드로 수직 배열되는 3차원의 메조다공성 구조를 포함하는 것일 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 수직 배열되는 시트 간의 간격은 10nm 이하일 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 양극활물질층 전체 중량을 기준으로 0중량% 초과 5중량% 이하로 상기 양극활물질층 내 포함되는 것일 수 있다.

[0041] 또한, 상술한 목적을 달성하기 위한 다른 일 수단으로서 본 발명의 일 실시예에 따르면 양극 및 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 있어서, 상기 리튬 금속 음극은 음극 기재 및 상기 음극 기재 상에 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하는, 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.

[0042] [화학식 3]



[0043]

[0044] 상기 화학식 3에서,

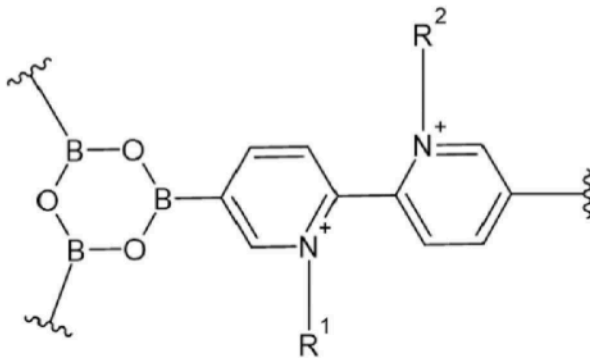
[0045] A는 평면 C<sub>3</sub> 대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이며,

[0046] -X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이며,

[0047] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C6 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이며, 서로 연결되거나 연결되지 않을 수 있다.

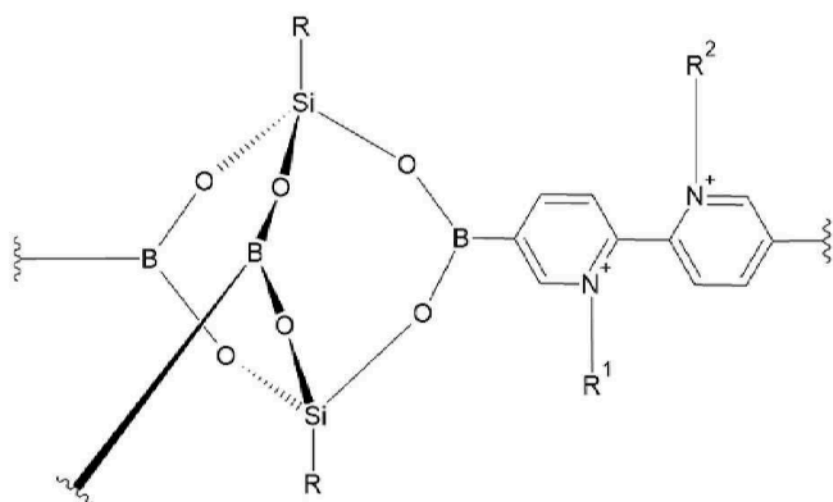
[0048] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 화학식 3로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 3A 내지 3G로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0049] [화학식 3A]



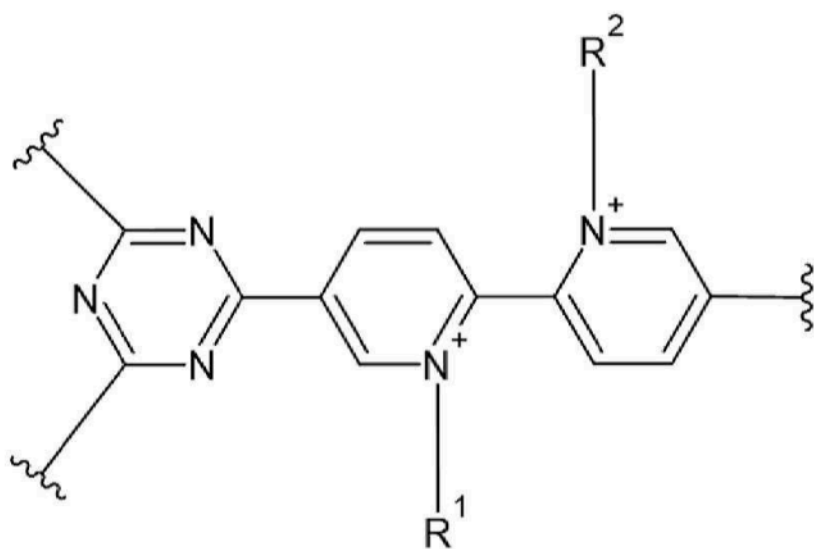
[0050]

[0051] [화학식 3B]



[0052]

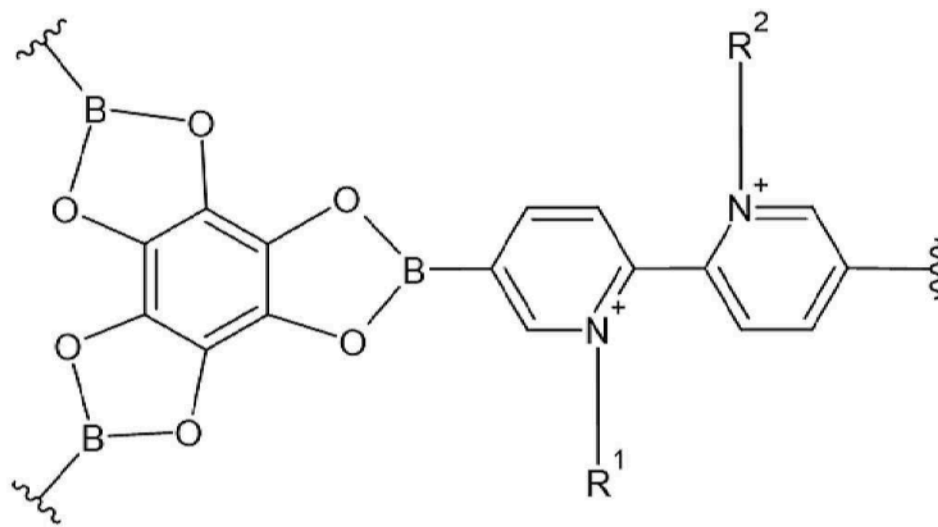
[0053] [화학식 3C]



[0054]

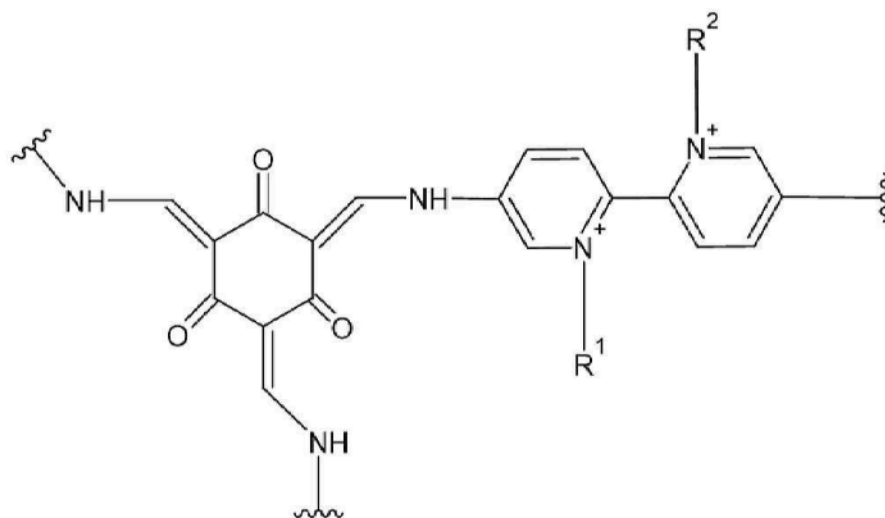


[0055] [화학식 3D]



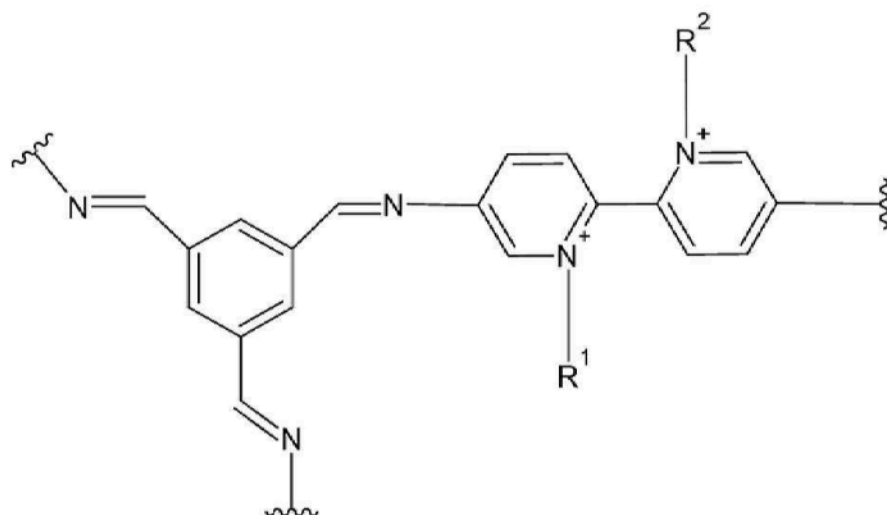
[0056]

[0057] [화학식 3E]



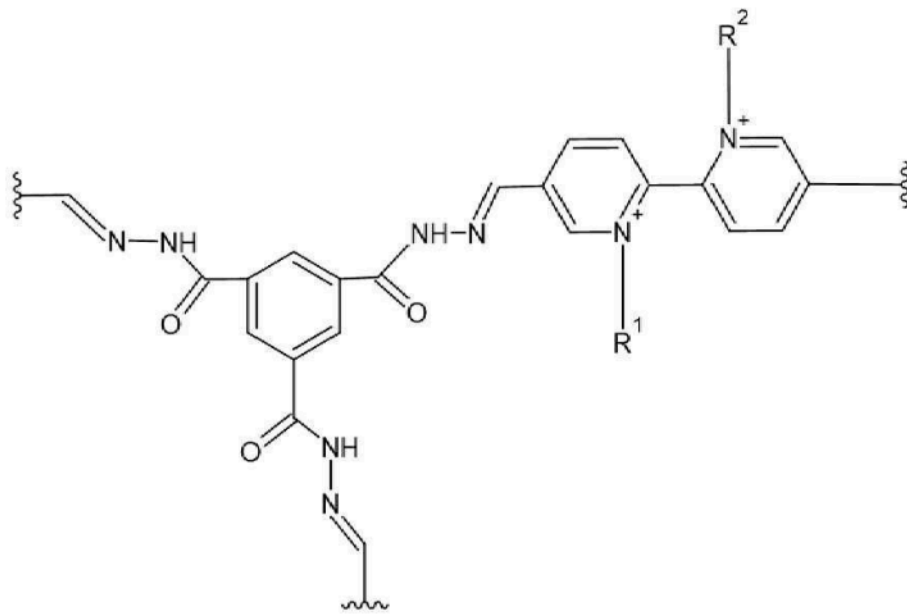
[0058]

[0059] [화학식 3F]



[0060]

[0061] [화학식 3G]



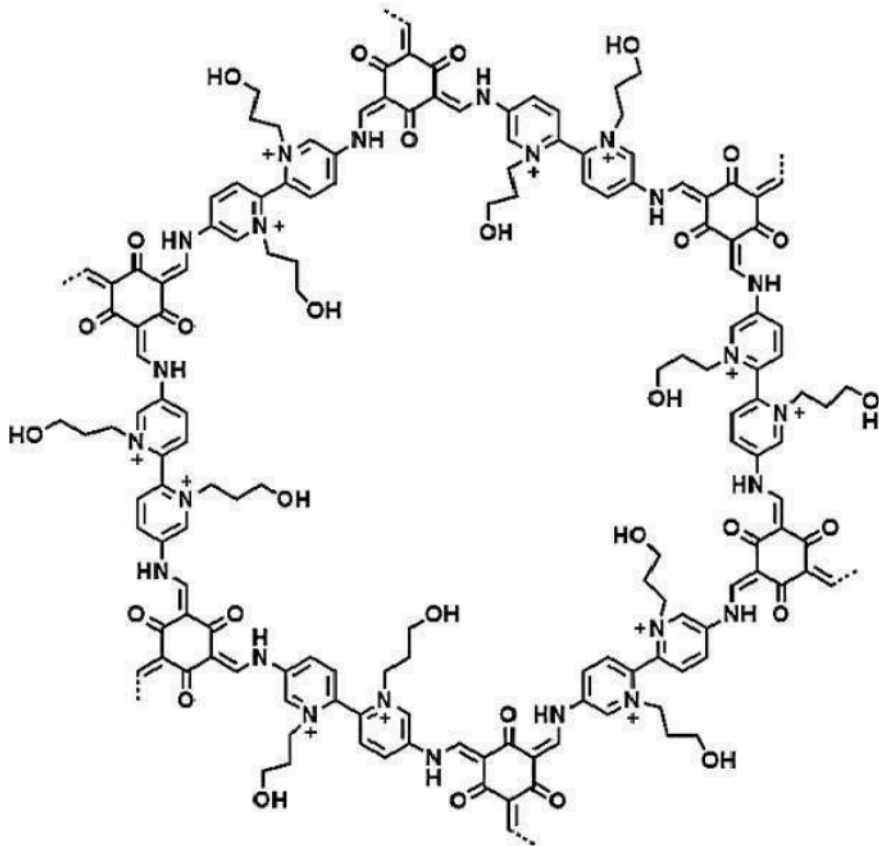
[0062]

[0063] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 화학식 3의 반복단위가 한 번을 구성하며, 내측에 공극이 마련되는 정육각형 구조인 것일 수 있다.

[0064] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 공극의 직경이 1.0 내지 8.0nm일 수 있다.

[0065] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 하기 화학식 4로 표시되는 구조를 포함하는 것일 수 있다.

[0066] [화학식 4]

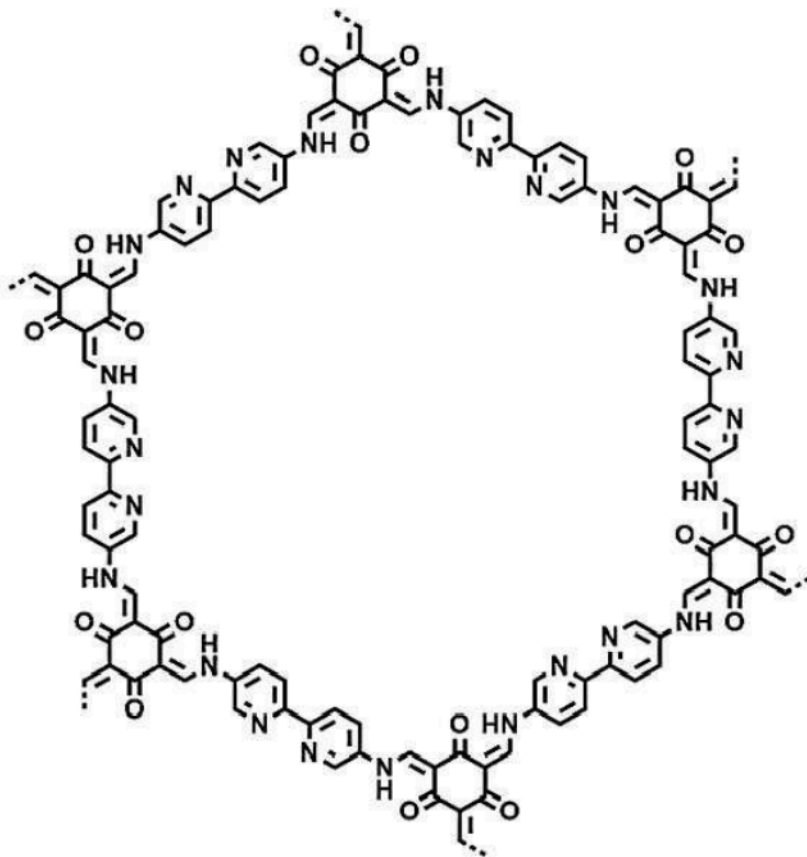


[0068]

[0069]

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 화학식 4로 표시되는 구조는 하기 화학식 2로 표시되는 구조로부터 4차화 반응으로 유래된 것일 수 있다.

[0070] [화학식 2]



[0071]

[0072] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 화학식 3의 반복단위가 수평 배열된 2차원의 시트를 포함하는 것일 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 시트가 복수개로 어긋난 적층 모드(staggered stacking mode), 교대 적층 모드(alternating stacking mode), 일방향 적층 모드(unidirectional stacking mode), 랜덤 적층 모드(random stacking mode), 이클립스드 적층 모드(eclipsed stacking mode) 중 어느 하나의 적층 모드로 수직 배열되는 3차원의 메조다공성 구조를 포함하는 것일 수 있다.

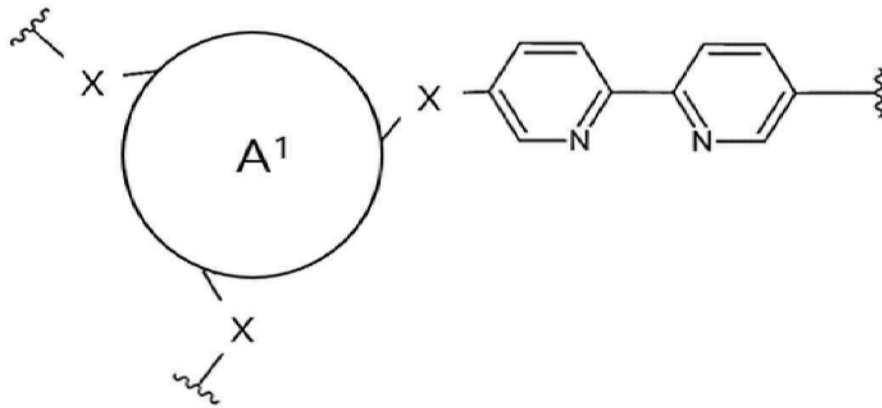
[0074] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 수직 배열되는 시트 간의 간격은 10nm 이하일 수 있다.

[0075] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 코팅층의 전체 중량을 기준으로 10 내지 50중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[0076] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 코팅층의 두께는 0nm 초과 1000nm 이하일 수 있다.

[0077] 또한, 상술한 목적을 달성하기 위한 다른 일 수단으로서 본 발명의 일 실시예에 따르면 양극 및 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 있어서, 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 상에 양극활물질층을 포함하며, 상기 양극활물질층은 양극활물질 및 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하며, 상기 리튬 금속 음극은 음극 기재 및 상기 음극 기재 상에 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하는, 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.

[0078] [화학식 5]



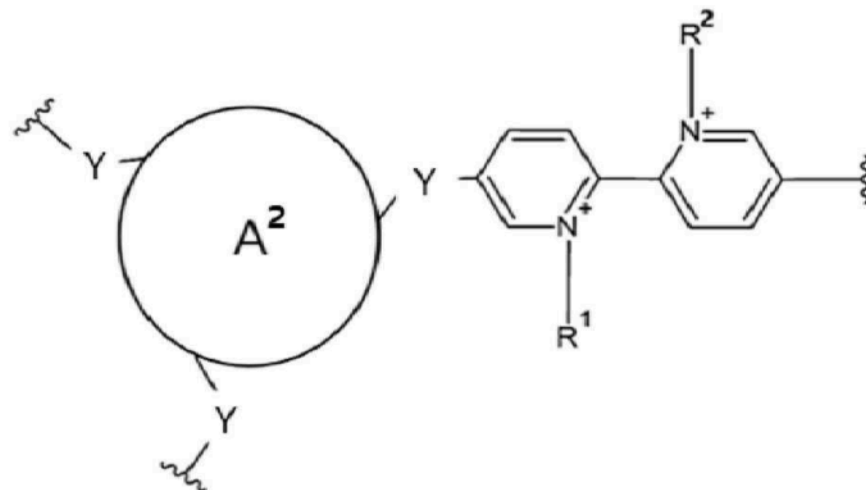
[0079]

[0080] 상기 화학식 5에서,

[0081]  $A^1$ 은 평면  $C_3$  대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이며,

[0082] -X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이며,

[0083] [화학식 6]



[0084]

[0085] 상기 화학식 6에서,

[0086]  $A^2$ 은 평면  $C_3$  대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이며,

[0087] -Y-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이며,

[0088]  $R^1$ ,  $R^2$ 는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C6 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이며, 서로 연결되거나 연결되지 않을 수 있다.

### 발명의 효과

[0089] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극용 고체첨가제가 양극활물질층에 포함되는 경우 다음의 효과를 얻을 수 있다.

[0090] 제1 효과로, 양극활물질층에 포함되는 2,2'-비피리딘 기반의 공유결합성 유기 골격구조체는 2개의 N의 무자리 리간드가  $Ni^{2+}$  이온의 트랩 사이트로 작용하여 양극에서의 Ni 이온의 용출을 억제할 수 있고, 그 결과 리튬 금속

전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0091] 제2 효과로, 상기 공유결합성 유기 골격구조체는  $\pi-\pi^*$  상호작용으로 적층되어 리튬 이온 채널을 형성하고, Li 이온이 유기용매로부터 탈리되는 에너지를 효과적으로 낮출 수 있다. 그 결과, 양극 내에서 빠른 리튬 이온의 이동을 유도할 수 있게 되고, 높은 에너지 밀도의 리튬 금속 전지의 구현이 가능하다.
- [0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극용 고체첨가제가 음극 기재 상의 코팅층에 포함되는 경우 다음의 효과를 얻을 수 있다.
- [0093] 제3 효과로, 음극의 코팅층에 포함되는 2,2'-비피리딘류 기반의 공유결합성 유기 골격구조체는 2개의  $N^+$  자리로 음이온(anion)을 트래핑(trapping)할 수 있고, 그 결과 리튬 금속 음극과 전해액 및 음이온 간의 부반응을 억제할 수 있다.
- [0094] 제4 효과로, 상기 음이온을 트래핑하여 리튬 금속 음극의 부반응을 억제시킨 결과, 상기 리튬 금속 음극 부근의 리튬 이온의 농도 구배를 균일하게 하여 음극의 성능을 높일 수 있다.
- [0095] 또한, 본 발명의 상기 양극용 고체첨가제를 4차화 반응을 통해 음극용 고체첨가제를 얻는 실시예에 따르면 1개의 반응에서 생성되는 반응 중간생성물과 반응 최종생성물을 모두 양극용 고체첨가제, 음극용 고체첨가제로 활용할 수 있으므로 1개의 반응으로 양극용 고체첨가제, 음극용 고체첨가제를 모두 수득할 수 있다는 점에서 공정상 효율이 우수하다.

### 도면의 간단한 설명

- [0096] 도 1은 양극용 고체첨가제(TpBpy-COF)의 정전기 전위 지도이다.
- 도 2는 양극용 고체첨가제(TpBpy-COF)에 의한 리튬 이온 이동도를 평가하기 위한 도면이다.
- 도 3a는 실시예 1, 비교예 1 양극의 양극활물질층을 플라즈마 질량 분석(ICP-MS)을 통해 측정된 Ni 함량을 도시한 그래프이다.
- 도 3b는 실시예 1, 비교예 1에서 마련한 양극을 Quartz crystal microbalance (QCM)을 통해  $Ni^{2+}$ 이 함유된 용액에서 시간에 따른 양극 필름의 무게 변화를 측정 후, Sauerbrey equation에 의해 진동수 변화가 발생하는 것을 나타낸 도면이다.
- 도 3c는 실시예 1, 비교예 1에 대한 전기화학적 임피던스 분광법의 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 음극용 고체첨가제(TpBpy-COF-Q)의 정전기 전위 지도이다.
- 도 5는 제조예 2 음극의 SEM-EDX 분석 결과 도면이다.
- 도 6a는 실시예 2 및 비교예 2의 이온전도도를 분석한 도면이다.
- 도 6b는 실시예 3 및 비교예 3을 Bruce-Vincent 분석법으로 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 7a는 실시예 4, 비교예 4 전지의 충, 방전 사이클 횟수에 따른 용량 및 쿨롱 효율을 도시한 그래프이다.
- 도 7b는 실시예 4, 비교예 4 전지의 충, 방전 사이클 1회를 수행한 다음의 전기화학적 임피던스 분광법의 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 7c는 실시예 4, 비교예 4 전지의 충, 방전 사이클 200회를 수행한 다음의 전기화학적 임피던스 분광법의 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 7d는 실시예 4 전지의 전기화학적 특성을 분석한 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0097] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

[0098] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.

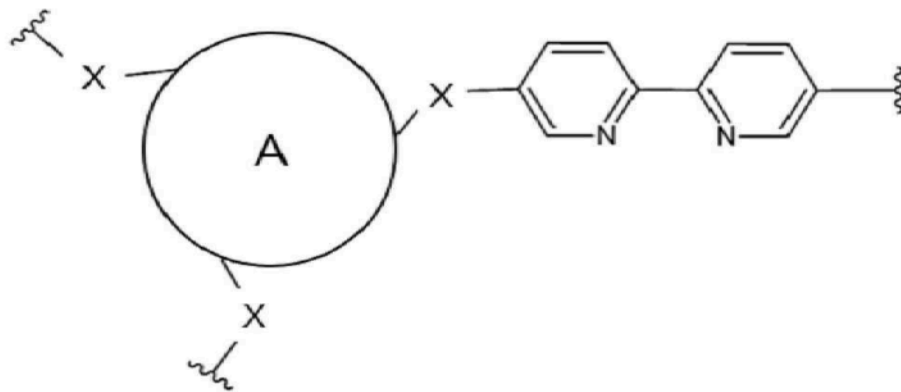
[0099] 또한, 본 명세서의 "약", "실질적으로" 등은 언급한 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0100] 본 발명자들은 상술한 리튬 금속 전지에 있어서 양극 또는 음극에서 발생하는 문제를 해결하기 위해 각 전극에 맞게 디자인한 공유결합성 유기 골격구조체의 고체첨가제를 양극재 또는 음극재의 코팅층으로 구성하고자 하였다.

[0101] 이하에서는 제1 실시예에 따른 리튬 금속 전지에 대해 상세히 설명하며, 특별한 언급이 없는 한 후술하는 설명은 제1 실시예의 리튬 금속 전지에 대한 설명으로 해석될 수 있다.

[0102] 리튬 금속 전지의 양극에서 발생하는 문제를 해결하기 위해 본 발명의 제1 실시예에 따른 리튬 금속 전지는 양극 및 리튬 금속 음극을 포함하며, 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 상에 양극활물질층을 포함하며, 상기 양극활물질층은 양극활물질 및 양극용 고체첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함할 수 있다.

[0103] [화학식 1]



[0104]

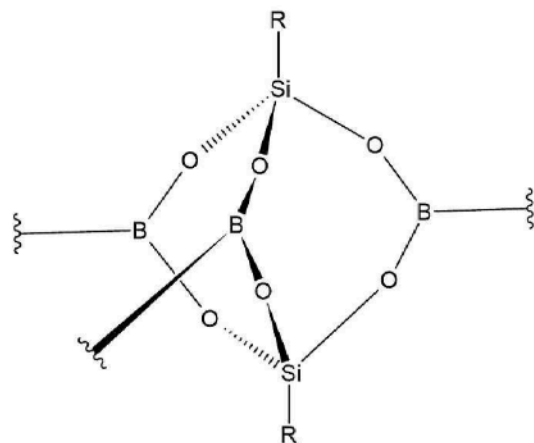
[0105] 상기 화학식 1에서,

[0106] A는 평면 C<sub>3</sub> 대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이다.

[0107] -X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이다. 상기 -X-가 존재하지 않는 경우란 화합물 A와 우측의 2,2'-비피리딘(2,2'-bipyridine)이 직접 연결된 것을 의미한다.

[0108] 단환 또는 다환의 무기 고리화합물은 예를 들어 보록신(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, boroxine) 또는 하기 화학식 a로 표시되는 구조의 무기 고리화합물일 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 화학식 a에서 R은 치환 또는 비치환된 C1-C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C6 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이다.

[0109] [화학식 a]



[0110]

[0111] 단환 방향족 고리화합물은 예를 들어 치환 또는 비치환된, 벤젠이거나, 방향족 헤테로고리 화합물일 수 있다. 그러나, 본 발명의 단환 방향족 고리화합물은 상술한 예시에 한정되지 않는다. 비한정적인 예로, 단환 방향족 고리화합물은 1,3,5-트리아진(1,3,5-triazine)일 수 있다.

[0112] 다환 방향족 고리화합물은 예를 들어 치환 또는 비치환된, 나프탈렌, 아줄렌 등의 두고리 방향족 고리화합물; 안트라센, 페난트렌, 플루오렌 등의 세고리 방향족 고리화합물; 테트라센, 파이렌 등의 네고리 방향족 고리화합물; 또는 이들의 조합일 수 있으며, 이들로부터 유래된 다환 방향족 고리화합물일 수 있으며, 하나 이상의 헤테로고리를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명의 다환 방향족 고리화합물은 상술한 예시에 한정되지 않는다.

[0113] 단환 비방향족 고리화합물은 예를 들어 치환 또는 비치환된, C3 내지 C12 사이클로알케인일 수 있다. 그러나, 본 발명의 단환 비방향족 고리화합물은 상술한 예시에 한정되지 않는다.

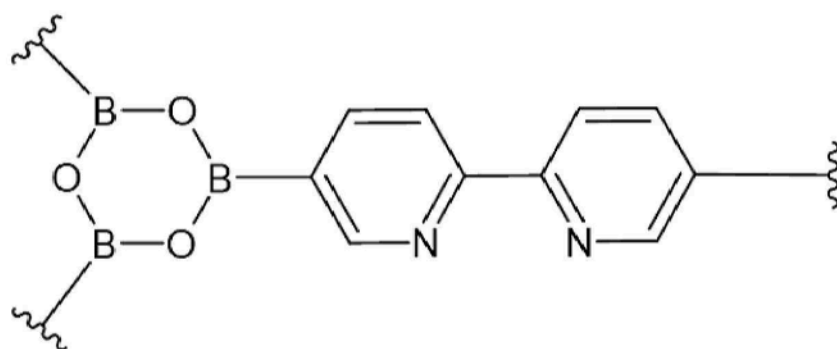
[0114] 다환 비방향족 고리화합물은 예를 들어 단환 비방향족 고리화합물이 복수개로 접합 또는 비접합된 다환 비방향족 고리화합물일 수 있으나, 상기 예시에 한정되지 않는다.

[0115] 또한, 상기 A는 단환 또는 다환의 방향족 고리화합물과, 단환 또는 다환의 비방향족 고리화합물이 접합 또는 비접합된 화합물일 수 있다.

[0116] 본 명세서에서, "치환"이란 해당 화합물의 잔기에서 하나 이상의 수소가, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C6 알킬기; C1 내지 C6 알킬실릴기; C3 내지 C12 사이클로알킬기; C6 내지 C12 아릴기; C2 내지 C12 헤테로아릴기; C1 내지 C6 알콕시기; 할로젠기; 또는 C1 내지 C6 플루오로알킬기로 치환된 것을 의미할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0117] 특별히 제한되지 않으나, 상기 화학식 1 반복단위의 보다 구체적인 예로서, 본 발명의 일 예에 따르면 상기 코팅층은 음극용 고체첨가제로 하기 화학식 1A 내지 1G로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함할 수 있다.

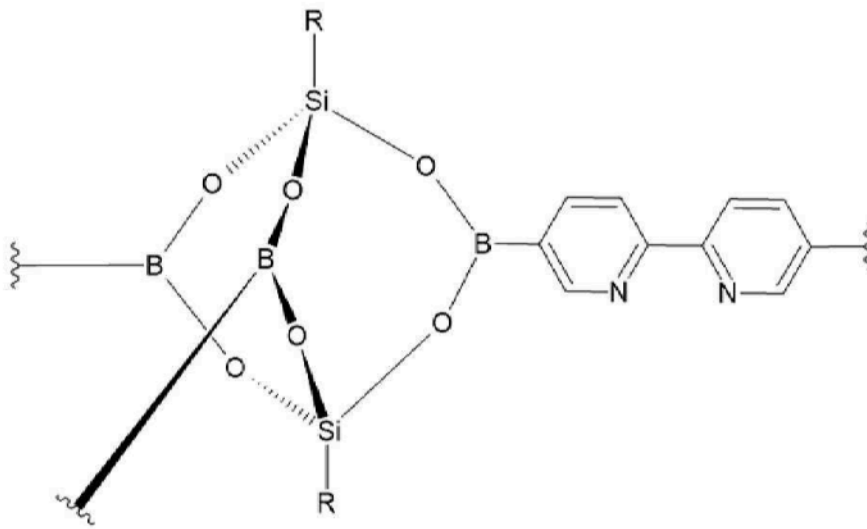
[0118] [화학식 1A]



[0119]

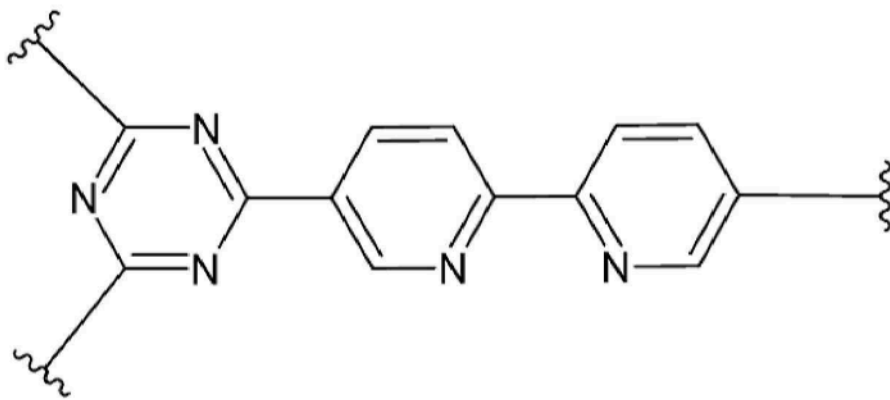


[0120] [화학식 1B]



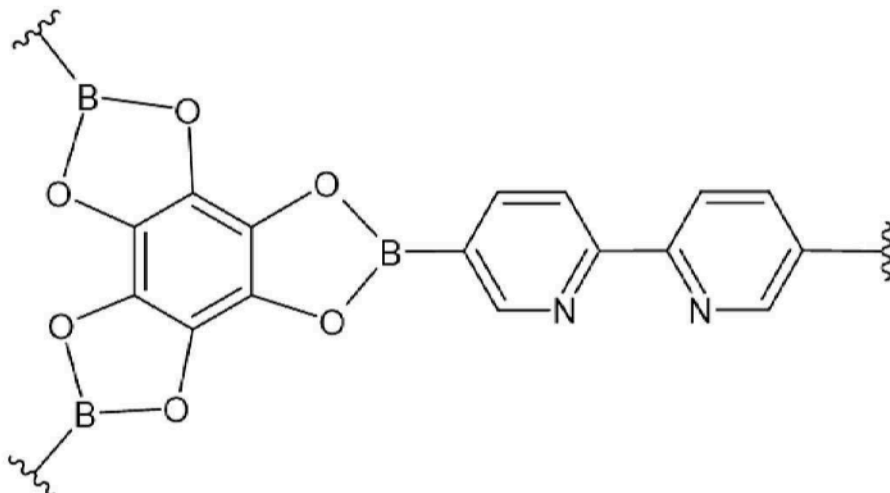
[0121]

[0122] [화학식 1C]



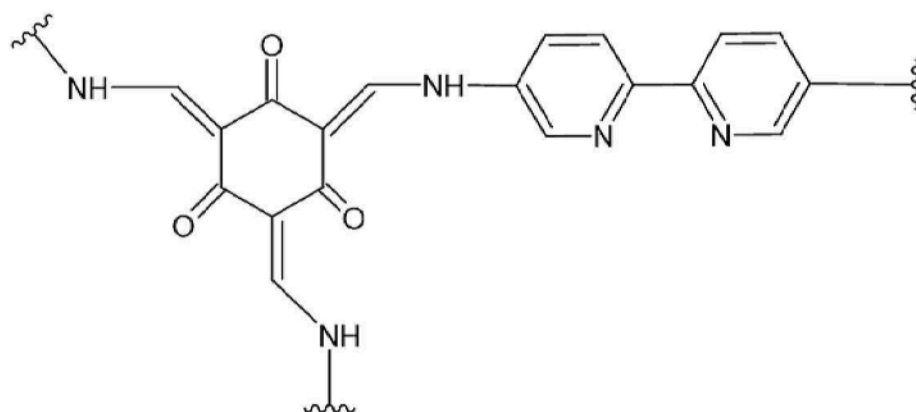
[0123]

[0124] [화학식 1D]



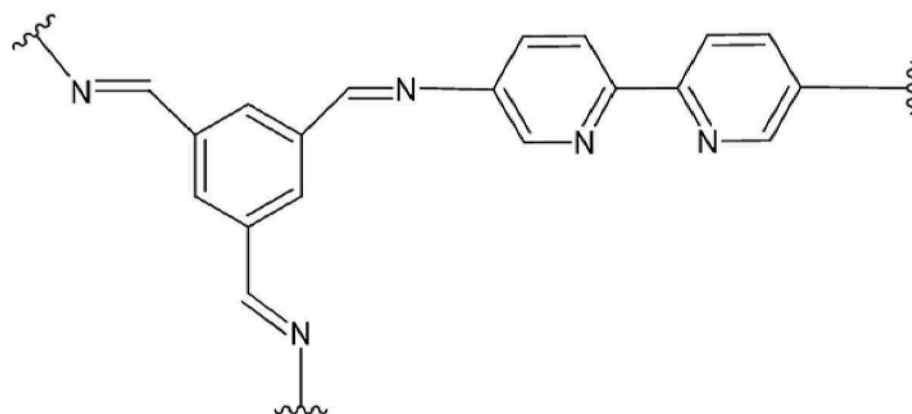
[0125]

[0126] [화학식 1E]



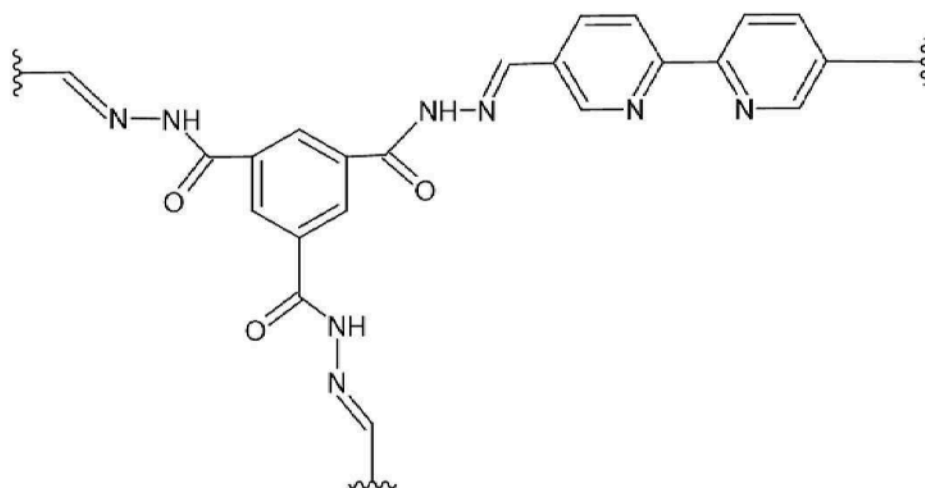
[0127]

[0128] [화학식 1F]



[0129]

[0130] [화학식 1G]



[0131]

[0132] 상기 양극의 양극활물질은 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 물질이라면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속; 및 리튬;의 복합 산화물 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0133] 상기 양극활물질의 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

$\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0 \leq b \leq 0.5$ 이다);  $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ , 및  $0 \leq c \leq 0.05$ 이다);  $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$  (상기 식에서,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a \leq 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a \leq 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  및  $0 < a < 2$ 이다);  $\text{Li}_2\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$  및  $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.5$  및  $0 \leq e \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$  및  $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.);  $\text{QO}_2$ ;  $\text{QS}_2$ ;  $\text{LiQS}_2$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiTO}_2$ ;  $\text{LiNiVO}_4$ ;  $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq f \leq 2$ );  $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq f \leq 2$ ); 및  $\text{LiFePO}_4$ .

[0134] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

[0135] 상기 양극의 집전체로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다. 집전체의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 3~500 $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0136] 상기 양극활물질층은 양극활물질 및 전술한 공유결합성 유기 골격구조체를 비롯하여 선택적으로 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0137] 바인더로는 특별히 제한되지 않으나, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 이의 유도체, 또는 이의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0138] 도전재는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 무엇이든 사용 가능하다. 도전재의 비한정적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 폴리페닐렌 유도체일 수 있다.

[0139] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 양극활물질층 전체 중량을 기준으로 0 중량% 초과 5중량% 이하로 상기 양극활물질층 내 포함되는 것일 수 있다.

[0140] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 전지의 음극은 일반적으로 리튬 금속 전지에서 통용되는 것이라면 모두 사용할 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.

[0141] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 전지의 전해액은 특별히 제한되지 않으나, 비수성 유기용매와 리튬염을 포함할 수 있다.

[0142] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 비수성 유기용매의 비한정적인 예로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC),

디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 플로오로 에틸렌 카보네이트(FEC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 바이닐렌 카보네이트(VC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향족 고리화합물 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0143] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0144] 상기 리튬염은 상기 유기용매에 용해되어, 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 상기 일 구현예의 리튬 금속 전지의 기본적인 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 수행한다.

[0145] 상기 리튬염은 일반적으로 전해액에 널리 적용되는 리튬염이라면 모두 사용할 수 있다. 리튬염의 비한정적인 예로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

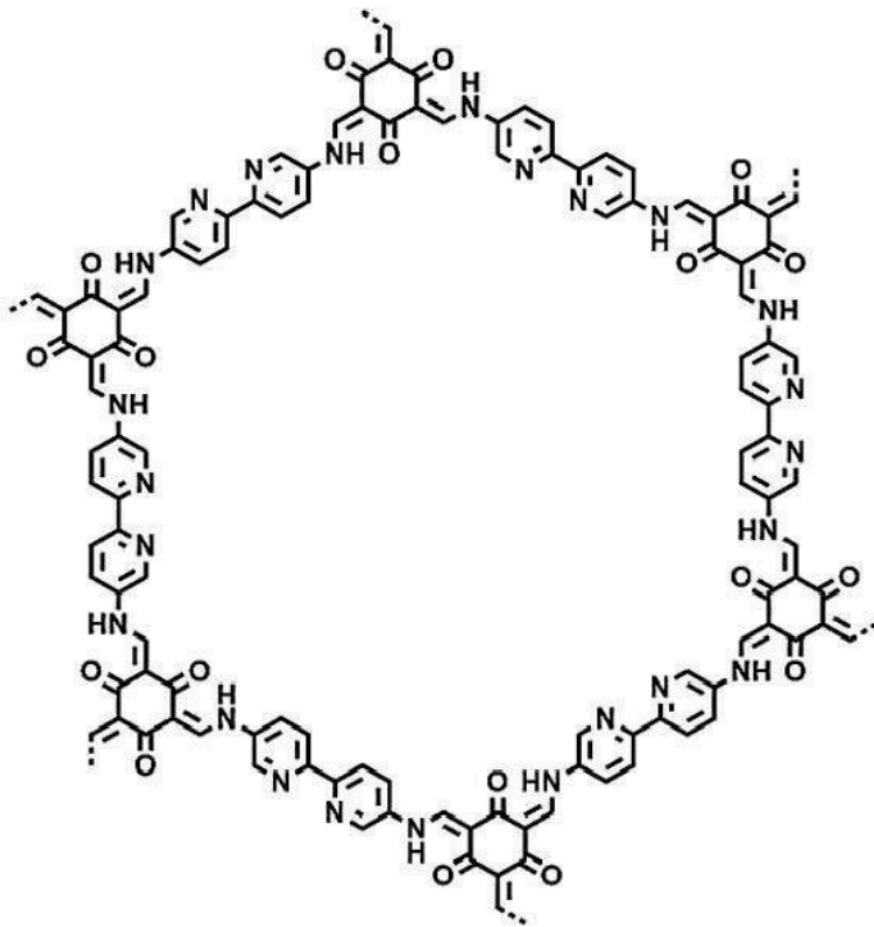
[0146] 또한, 상기 전해액에 있어서, 리튬염의 농도는 0.1 내지 5.0M 범위 내로 제어할 수 있다. 이 범위에서, 상기 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가질 수 있고, 상기 리튬염의 농도범위의 리튬 금속 전지 내에서는 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다. 다만, 이는 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0147] 상술한 전해액에 대한 설명은 이후 편의상 생략하나, 특별한 언급이 없는 한 후술하는 모든 실시예들의 리튬 금속 전지의 전해액에 대하여 동일한 설명이 적용될 수 있다.

[0148] 본 발명의 일 실시예에 따른 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 화학식 1의 반복단위가 한 번을 구성하며, 내측에 공극(pore)이 마련되는 정육각형 구조를 포함할 수 있다. 공유결합성 유기 골격구조체를 전극 소재로 적용했을 때 충분한 이온 전도성을 확보하기 위해서는 리튬 이온이 공유결합성 유기 골격구조체 내 공극을 쉽게 통과하여야 한다. 상술한 관점에서 우수한 이온 전도성을 확보하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공극의 직경이 1.0nm 이상일 수 있다. 상술한 관점에서 공극의 직경은 예를 들어 1.5nm 이상, 또는 2.0nm 이상, 또는 2.5nm 이상일 수 있다. 그러나, 공극의 직경이 과도하게 크면 공유결합성 유기 골격구조체의 화학적 구조가 불안정해지며 충방전 시 낮은 에너지밀도를 가질 수 있다. 이를 고려하여 공극의 직경은 8.0nm 이하일 수 있다. 상술한 관점에서 공극의 직경은 예를 들어 7.0nm 이하, 또는 5.0nm 이하, 또는 3.5nm 이하일 수 있다.

[0149] 본 발명의 일 실시예에 따른 공유결합성 유기 골격구조체는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 포함할 수 있다.

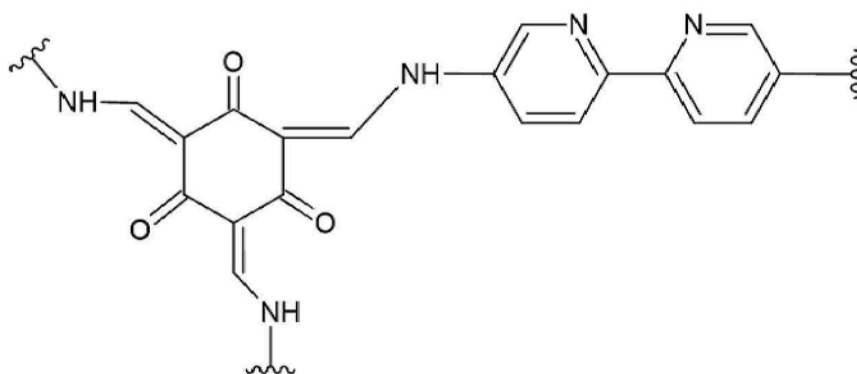
[0150] [화학식 2]



[0151]

[0152] 상기 화학식 2에서, 반복단위는 하기와 같이 표시될 수 있다.

[0153] [화학식 2의 반복단위]



[0154]

[0155] 본 발명의 일 실시예에 따른 공유결합성 유기 골격구조체는 상술한 화학식 1의 반복단위가 수평 배열된 2차원 시트를 포함할 수 있다. 예를 들어 2차원 시트는 상술한 화학식 1의 반복단위가 내측에 공극이 마련되는 다각형 구조가 수평 배열된 것일 수 있다.

[0156] 다각형은 예를 들어 정형 또는 비정형의 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형 또는 이들의 조합을 들 수 있고, 내측에 공극이 마련되는 것을 전제로 특별히 제한되지 않는다. 충분한 이온 전도성과 화학적 구조 안정성을 고려하여 다각형은 예를 들어 정형의 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형 또는 이들의 조합, 또는 예를 들어 정형의 오각형, 육각형 또는 이들의 조합, 또는 예를 들어 정형의 육각형일 수 있다. 다각형이 정형의 육각형인 경우 2차원

시트는 허니콤 구조를 가져 가볍고 굽힘이나 압축에 강한 특성을 가질 수 있다.

[0157] 본 발명의 일 실시예에 따른 공유결합성 유기 골격구조체는 복수개의 상기 시트가 어긋난 적층 모드(staggered stacking mode), 교대 적층 모드(alternating stacking mode), 일방향 적층 모드(unidirectional stacking mode), 랜덤 적층 모드(random stacking mode), 이클립스드 적층 모드(eclipsed stacking mode) 중 어느 하나의 적층 모드로 수직 배열되는 3차원의 메조다공성의 구조체를 포함할 수 있다.

[0158] 상기 수직 배열되는 시트 간의 간격은 예를 들어 10nm 이하, 또는 7nm 이하, 또는 5nm 이하일 수 있다.

[0159] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체가 양극용 고체첨가제로 양극활물질층에 포함되는 경우 기대할 수 있는 효과는 다음과 같다.

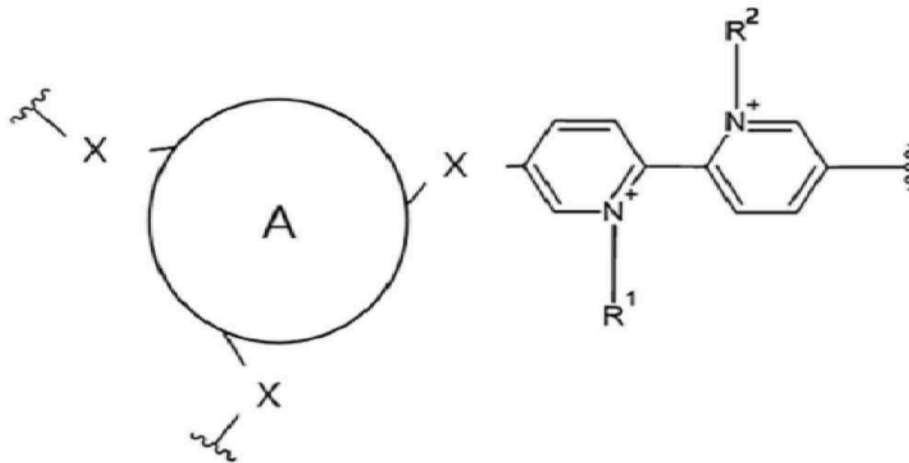
[0160] 제1 효과로, 양극활물질층에 포함되는 2,2'-비피리딘 기반의 공유결합성 유기 골격구조체는 2개의 N의 무자리 리간드가  $Ni^{2+}$  이온의 트랩 사이트로 작용하여 양극에서의 Ni 이온의 용출을 억제할 수 있고, 그 결과 리튬 금속 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0161] 제2 효과로, 상기 공유결합성 유기 골격구조체는  $\pi-\pi^*$  상호작용으로 적층되어 리튬 이온 채널을 형성하고, Li 이온이 유기용매로부터 탈리되는 에너지를 효과적으로 낮출 수 있다. 그 결과, 양극 내에서 빠른 리튬 이온의 이동을 유도할 수 있게 되고, 높은 에너지 밀도의 리튬 금속 전지의 구현이 가능하다.

[0162] 이하에서는 제2 실시예에 따른 리튬 금속 전지에 대해 상세히 설명하며, 특별한 언급이 없는 한 후술하는 설명은 제2 실시예의 리튬 금속 전지에 대한 설명으로 해석될 수 있다.

[0163] 리튬 금속 전지의 음극에서 발생하는 문제를 해결하기 위해 본 발명의 제2 실시예에 따른 리튬 금속 전지는 양극 및 리튬 금속 음극을 포함하며, 상기 리튬 금속 음극은 음극 기재 및 상기 음극 기재 상에 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 음극용 고체첨가제로 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함할 수 있다.

[0164] [화학식 3]



[0165] 상기 화학식 3에서,  
[0166]

[0167] A는 평면  $C_3$  대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이다.

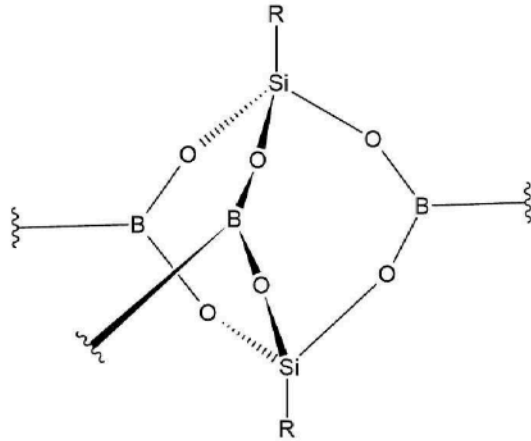
[0168] -X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이다. 상기 -X-가 존재하지 않는 경우란 화합물 A와 우측의 2,2'-비피리딘이 직접 연결된 것을 의미한다.

[0169]  $R^1$ ,  $R^2$ 는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C6 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이며, 서로 연결되거나 연결되지 않을 수 있다. 상기 서로 연결되는 경우란 에테르기 또는 카르보닐기 등과 같은 연결기에 의하거나, 또는 직접 연결되는 것을 의미할 수 있다.



[0170] 단환 또는 다환의 무기 고리화합물은 예를 들어 보록신( $B_3O_3$ , boroxine) 또는 하기 화학식 a로 표시되는 구조의 무기 고리화합물일 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 화학식 a에서 R은 치환 또는 비치환된 C1-C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C6 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이다.

[0171] [화학식 a]



[0172]

[0173] 단환 방향족 고리화합물은 예를 들어 치환 또는 비치환된, 벤젠이거나, 방향족 헤테로고리 화합물일 수 있다. 그러나, 본 발명의 단환 방향족 고리화합물은 상술한 예시에 한정되지 않는다. 단환 방향족 고리화합물의 비한정적인 예에 의하면 1,3,5-트리아진(triazine)일 수 있다.

[0174] 다환 방향족 고리화합물은 예를 들어 치환 또는 비치환된, 나프텔렌, 아줄렌 등의 두고리 방향족 고리화합물; 안트라센, 페난트렌, 플루오렌 등의 세고리 방향족 고리화합물; 테트라센, 파이렌 등의 네고리 방향족 고리화합물; 또는 이들의 조합일 수 있으며, 이들로부터 유래된 다환 방향족 고리화합물일 수 있으며, 하나 이상의 헤테로고리를 포함할 수 있다. 그러나, 본 발명의 다환 방향족 고리화합물은 상술한 예시에 한정되지 않는다.

[0175] 단환 비방향족 고리화합물은 예를 들어 치환 또는 비치환된, C3 내지 C12 사이클로알케인일 수 있다. 그러나, 본 발명의 단환 비방향족 고리화합물은 상술한 예시에 한정되지 않는다.

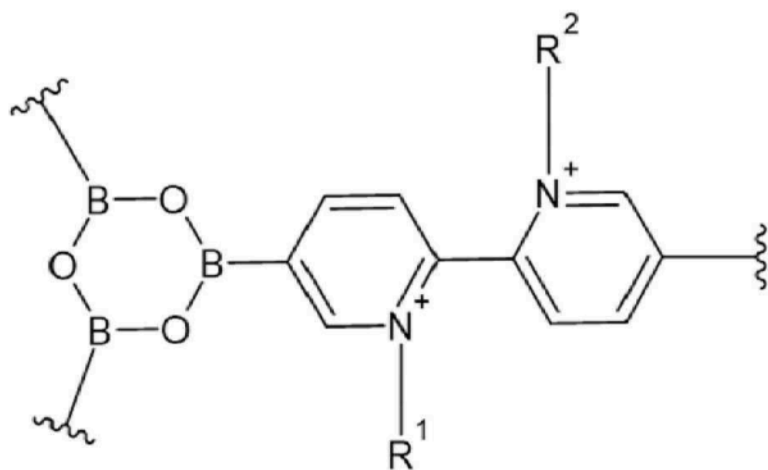
[0176] 다환 비방향족 고리화합물은 예를 들어 단환 비방향족 고리화합물이 복수개로 접합 또는 비접합된 다환 비방향족 고리화합물일 수 있으나, 상기 예시에 한정되지 않는다.

[0177] 또한, 상기 A는 단환 또는 다환의 방향족 고리화합물과, 단환 또는 다환의 비방향족 고리화합물이 접합 또는 비접합된 화합물일 수 있다.

[0178] 본 명세서에서, "치환"이란 해당 화합물의 잔기에서 하나 이상의 수소가, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C6 알킬기; C1 내지 C6 알킬실릴기; C3 내지 C12 사이클로알킬기; C6 내지 C12 아릴기; C2 내지 C12 헤테로아릴기; C1 내지 C6 알콕시기; 할로젠기; 또는 C1 내지 C6 플루오로알킬기로 치환된 것을 의미할 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

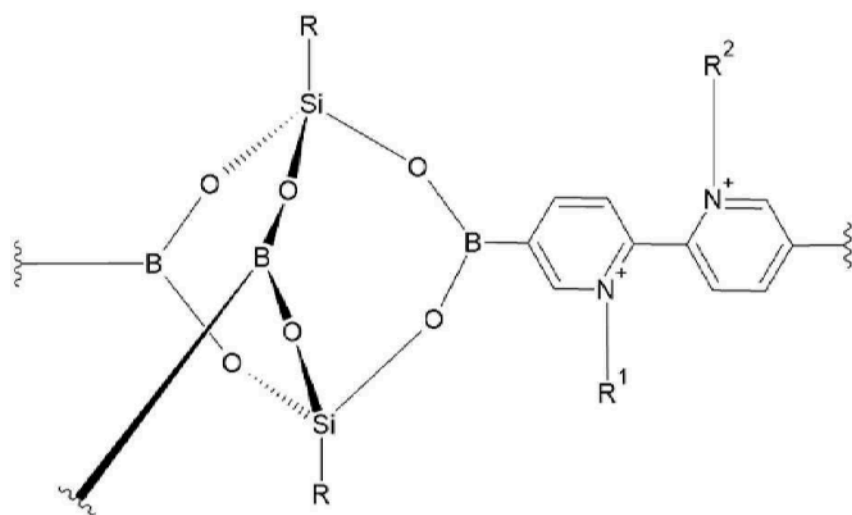
[0179] 특별히 제한되지 않으나, 상기 화학식 3 반복단위의 보다 구체적인 예로서, 본 발명의 일 예에 따르면 상기 코팅층은 음극용 고체첨가제로 하기 화학식 3A 내지 3G로 표시되는 반복단위 중 적어도 하나를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함할 수 있다.

[0180] [화학식 3A]



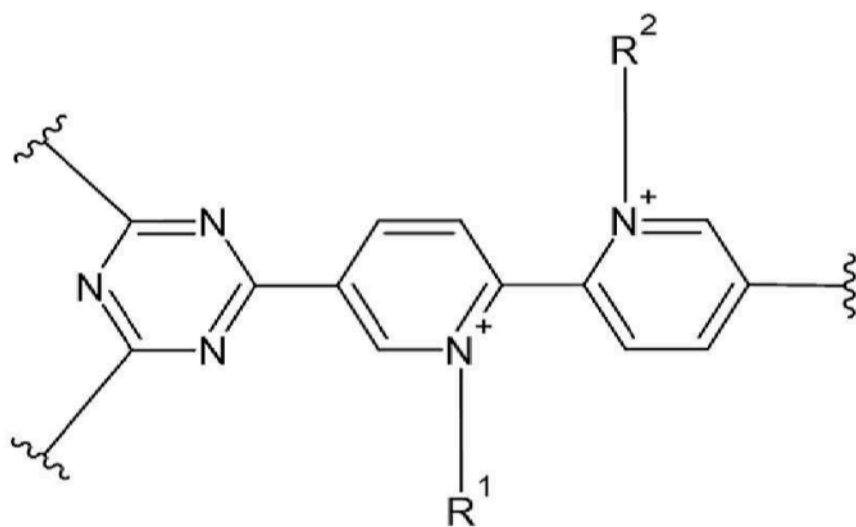
[0181]

[0182] [화학식 3B]



[0183]

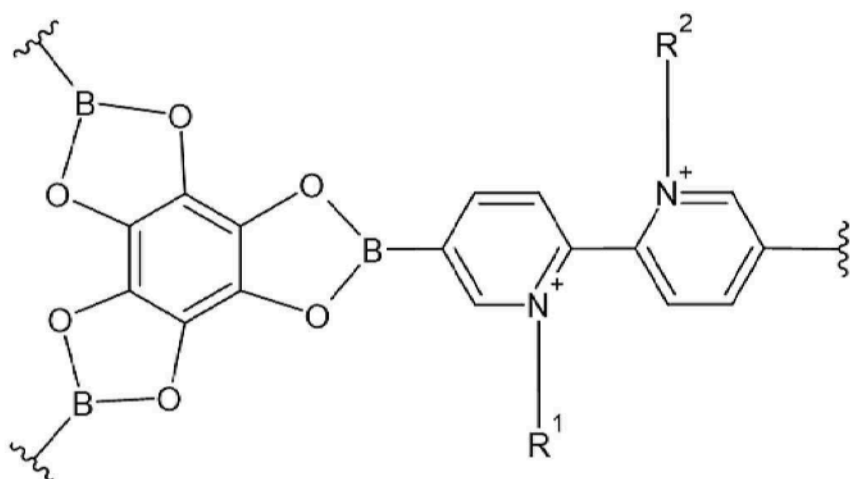
[0184] [화학식 3C]



[0185]

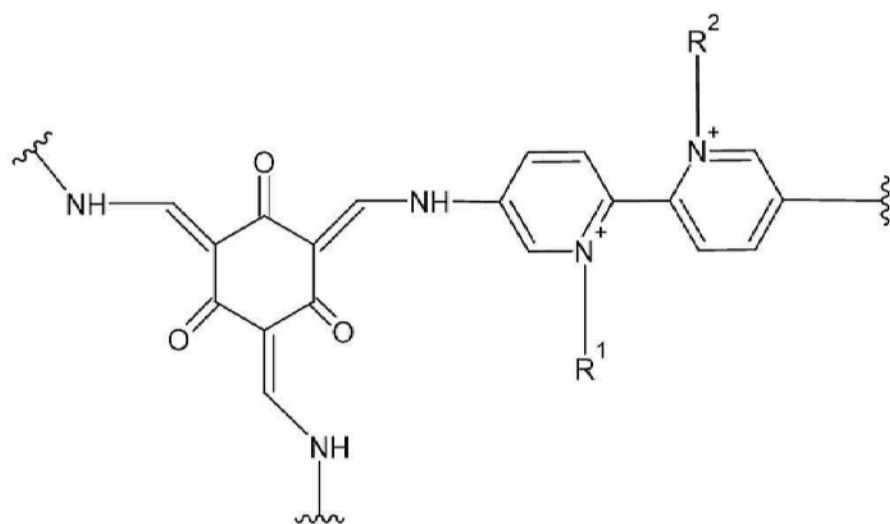


[0186] [화학식 3D]



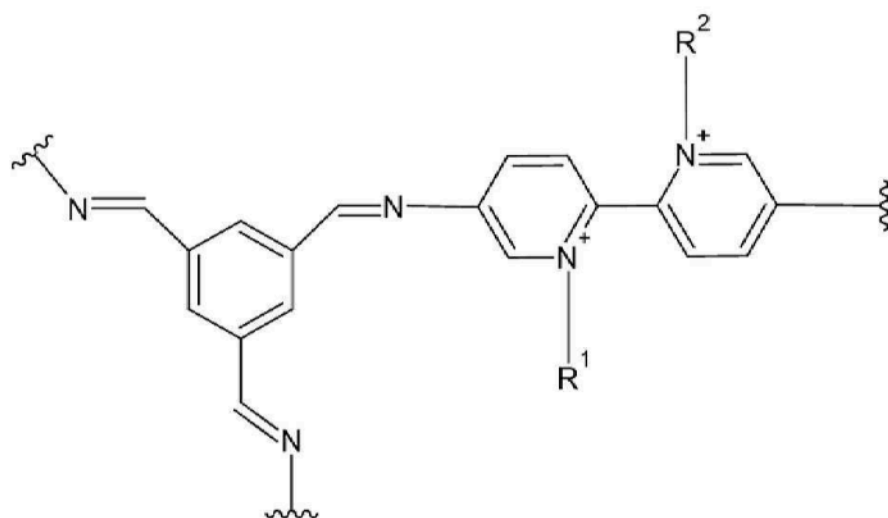
[0187]

[0188] [화학식 3E]



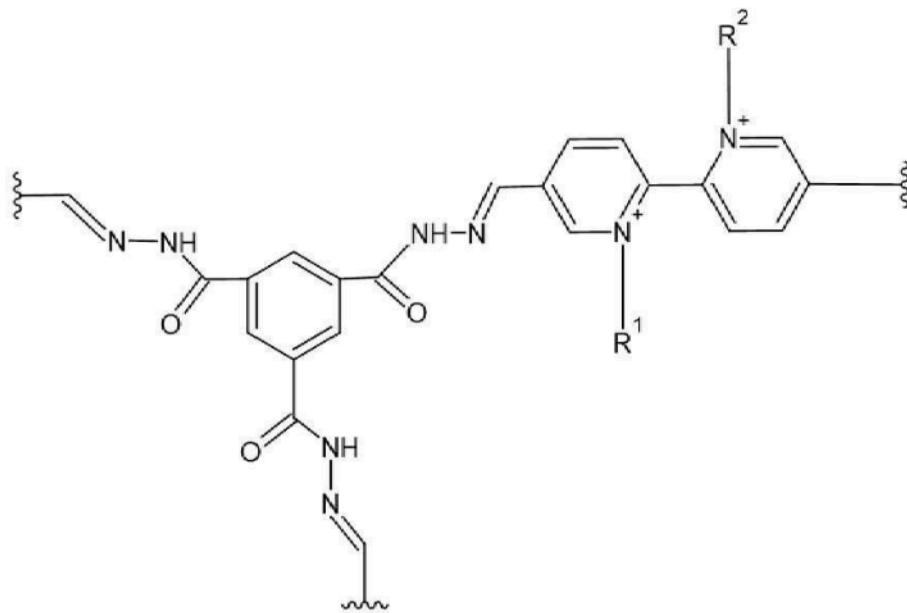
[0189]

[0190] [화학식 3F]



[0191]

[0192] [화학식 3G]



[0193]

[0194] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극으로는 리튬 금속 전지에서 일반적으로 통용되는 양극이라면 모두 사용 가능하며, 일 예에 따르면 제1 실시예에 따른 양극도 사용 가능하다.

[0195] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극으로는 표면 상에 마련된 코팅층에 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하는 것을 전제로 리튬 금속 전지에서 일반적으로 통용되는 음극 및 음극의 구성이라면 모두 적용 가능하다. 예를 들어 상기 음극의 기재는 리튬 금속 박막일 수 있다.

[0196] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 코팅층은 음극용 고체첨가제 외 가교용 단량체, 전해 조성물을 더 포함할 수 있으며, 일 예에 따르면 상기 코팅층은 음극용 고체첨가제, 가교용 단량체 및 전해 조성물을 혼합한 슬러리를 리튬 호일에 캐스팅한 다음, 자외선 처리로 광중합하여 마련된 것일 수 있다. 본 발명에 의하면 상기 코팅층은 음이온을 트랩핑함으로써 리튬 금속 음극과 전해액 및 음이온 간의 부반응을 억제할 수 있으므로, 본 명세서 상에서 AR-SEI(anion-recitifying solid electrolyte interface)로 지칭될 수 있다.

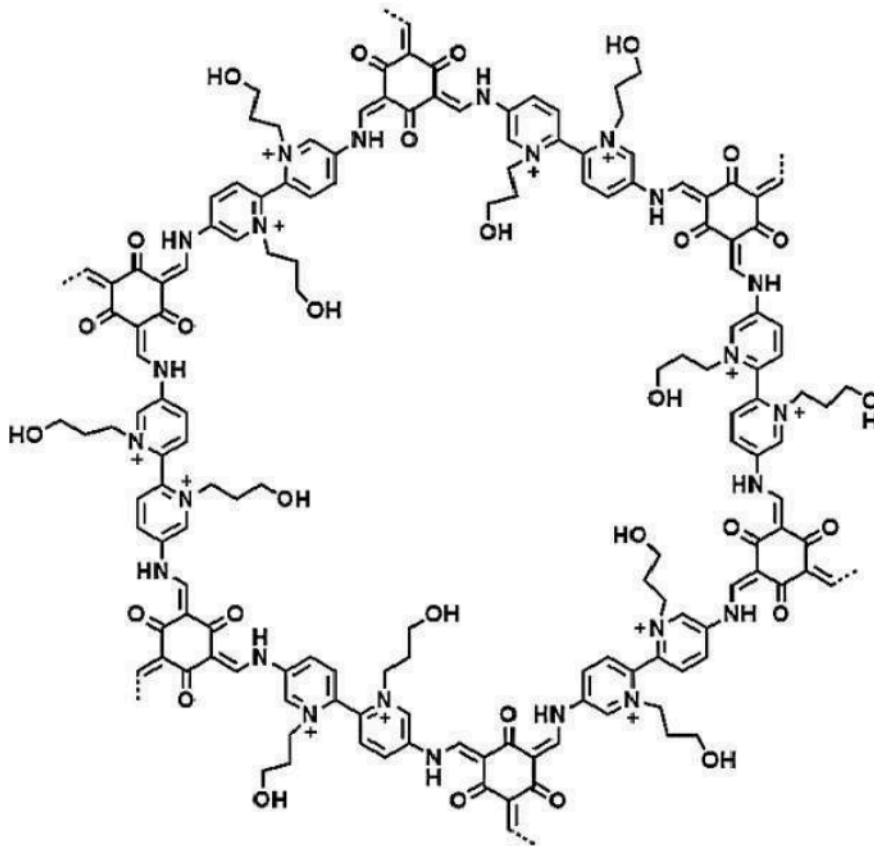
[0197] 가교용 단량체는 자외선 처리 시 광중합하여 코팅층을 마련하는 것을 전제로 특별히 제한되지 않으나, 가교용 단량체의 비한정적인 예로는 에폭시레이트 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA, ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), 디(트리메틸올프로판) 테트라크릴레이트 [di(trimethylolpropane)tetracrylate], 글리세롤 프로폭시레이트 트리아크릴레이트(glycerol propoxylate triacrylate), 트리메틸올프로판 에폭시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 트리메틸올프로판 에폭시 레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 및 트리메틸올프로판 에폭시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate)를 들 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0198] 전해 조성물은 리튬 금속 전지에서 일반적으로 통용되는 전해액 조성이면 모두 적용 가능하며 특별히 제한되지 않으나, 전해 조성물의 예로 제1 실시예에서 한정된 전해액을 사용할 수 있다.

[0199] 본 발명의 일 실시예에 따른 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 화학식 3의 반복단위가 한 번을 구성하며, 내측에 공극(pore)이 마련되는 정육각형 구조를 포함할 수 있다. 공유결합성 유기 골격구조체를 음극의 코팅층 조성으로 적용했을 때 리튬 이온이 공유결합성 유기 골격구조체 내 공극을 쉽게 통과하여 리튬 이온의 빠른 이동이 가능하다. 상술한 관점에서 우수한 이온 전도성을 확보하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공극의 직경이 1.0nm 이상일 수 있다. 상술한 관점에서 공극의 직경은 예를 들어 1.5nm 이상, 또는 2.0nm 이상, 또는 2.5nm 이상일 수 있다. 그러나, 공극의 직경이 과도하게 크면 공유결합성 유기 골격구조체의 화학적 구조가 불안정해지며 충방전 시 낮은 에너지밀도를 가질 수 있다. 이를 고려하여 공극의 직경은 8.0nm 이하일 수 있다. 상술한 관점에서 공극의 직경은 예를 들어 7.0nm 이하, 또는 5.0nm 이하, 또는 3.5nm 이하일 수 있다.

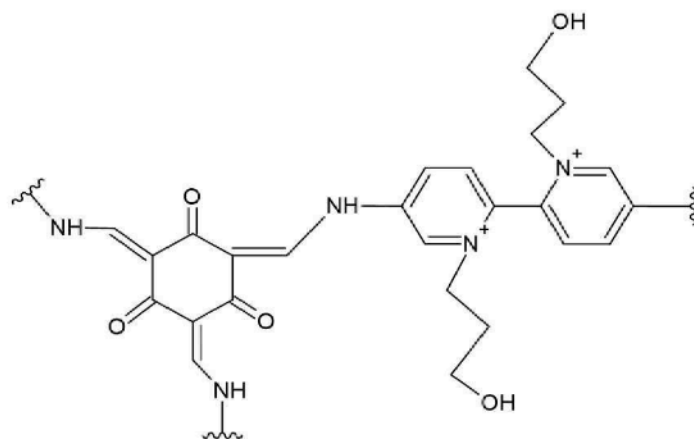
[0200] 본 발명의 일 실시예에 따른 공유결합성 유기 골격구조체는 하기 화학식 4로 표시되는 구조를 포함할 수 있다.

[0201] [화학식 4]



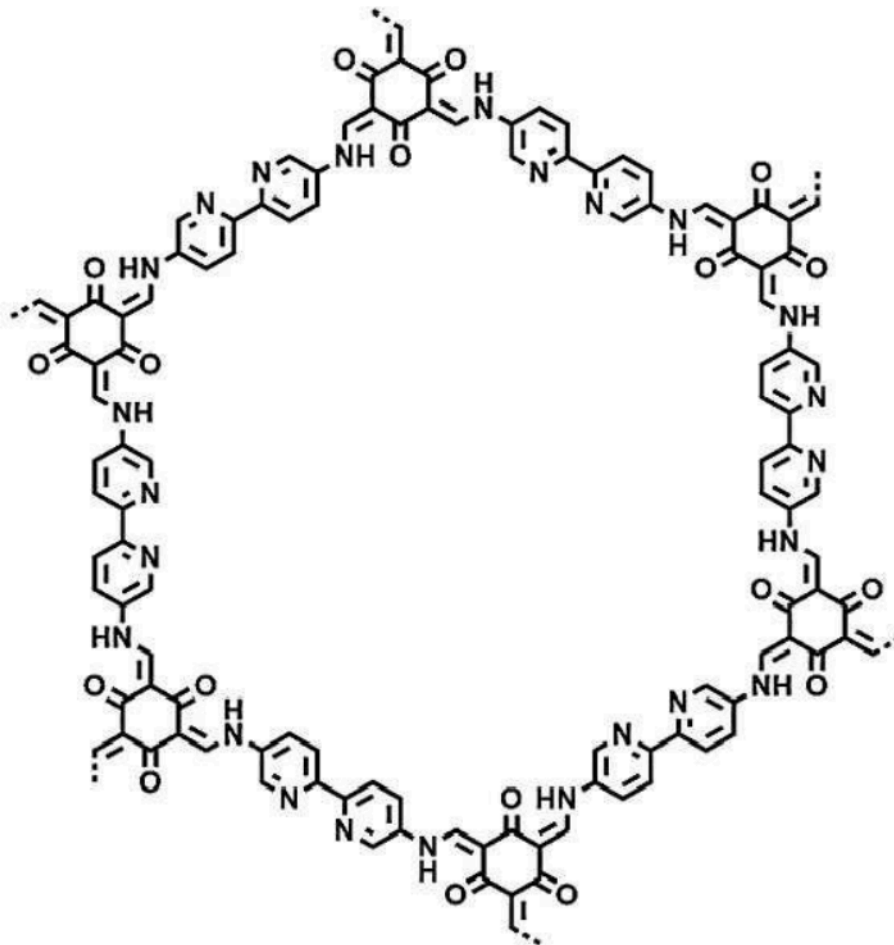
[0203]  
[0204] 상기 화학식 4에서, 반복단위는 하기와 같이 표시될 수 있다.

[0205] [화학식 4의 반복단위]



[0206]  
[0207] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 화학식 4로 표시되는 구조는 하기 화학식 2로 표시되는 구조로부터 4차화 반응으로 유래된 것일 수 있다.

[0208] [화학식 2]



[0209]

[0210] 일 실시예에 따르면 상기 4차화 반응은 상기 화학식 2로 표시되는 구조를 포함하는 양극용 고체첨가제를 디메틸 아세트아미드 (dimethylacetamide) 용액에 2-브로모에탄올 (2-bromoethanol)을 첨가한 후, 60 내지 210℃에서 1 내지 72시간 반응을 시키는 것일 수 있다.

[0211] 본 발명에 따르면 상기 화학식 2로 표시되는 구조의 공유결합성 유기 골격구조체는 양극용 고체첨가제로 활용될 수 있고, 화학식 4로 표시되는 구조의 공유결합성 유기 골격구조체는 음극용 고체첨가제로 활용될 수 있다. 상술한 바와 같이 화학식 2로 표시되는 구조의 공유결합성 유기 골격구조체를 얻은 다음, 4차화 반응을 통해 화학식 4로 표시되는 구조의 공유결합성 유기 골격구조체를 얻게되면 다음의 산업상 이점이 존재한다. 1개의 반응에서 생성되는 반응 중간생성물과 반응 최종생성물을 모두 양극용 고체첨가제, 음극용 고체첨가제로 활용할 수 있으므로 1개의 반응으로 양극용 고체첨가제, 음극용 고체첨가제를 모두 수득할 수 있다는 점에서 공정상 효율이 우수하다.

[0212] 본 발명의 일 실시예에 따른 공유결합성 유기 골격구조체는 상술한 화학식 3의 반복단위가 수평 배열된 2차원 시트를 포함할 수 있다. 예를 들어 2차원 시트는 상술한 화학식 3의 반복단위가 내측에 공극이 마련되는 다각형 구조가 수평 배열된 것일 수 있다.

[0213] 다각형은 예를 들어 정형 또는 비정형의 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형 또는 이들의 조합을 들 수 있고, 내측에 공극이 마련되는 것을 전제로 특별히 제한되지 않는다. 충분한 이온 전도성과 화학적 구조 안정성을 고려하여 다각형은 예를 들어 정형의 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형 또는 이들의 조합, 또는 예를 들어 정형의 오각형, 육각형 또는 이들의 조합, 또는 예를 들어 정형의 육각형일 수 있다. 다각형이 정형의 육각형인 경우 2차원 시트는 허니콤 구조를 가져 가볍고 굽힘이나 압축에 강한 특성을 가질 수 있다.

[0214] 본 발명의 일 실시예에 따른 공유결합성 유기 골격구조체는 복수개의 상기 시트가 어긋난 적층 모드(staggered stacking mode), 교대 적층 모드(alternating stacking mode), 일방향 적층 모드(unidirectional stacking

mode), 랜덤 적층 모드(random stacking mode), 이클립스드 적층 모드(eclipsed stacking mode) 중 어느 하나의 적층 모드로 수직 배열되는 3차원의 메조다공성의 구조체를 포함할 수 있다.

[0215] 상기 수직 배열되는 시트 간의 간격은 예를 들어 10nm 이하, 또는 7nm 이하, 또는 5nm 이하일 수 있다.

[0216] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 상기 코팅층의 전체 중량을 기준으로 10 내지 50중량%, 또는 20 내지 50중량%, 또는 10 내지 40중량%로 포함될 수 있다.

[0217] 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 코팅층의 두께는 0nm 초과 1000nm 이하, 또는 0nm 초과 800nm 이하, 또는 0nm 초과 700nm 이하일 수 있다.

[0218] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체가 음극용 고체첨가제로 음극 기재 상의 코팅층에 포함되는 경우 기대할 수 있는 효과는 다음과 같다.

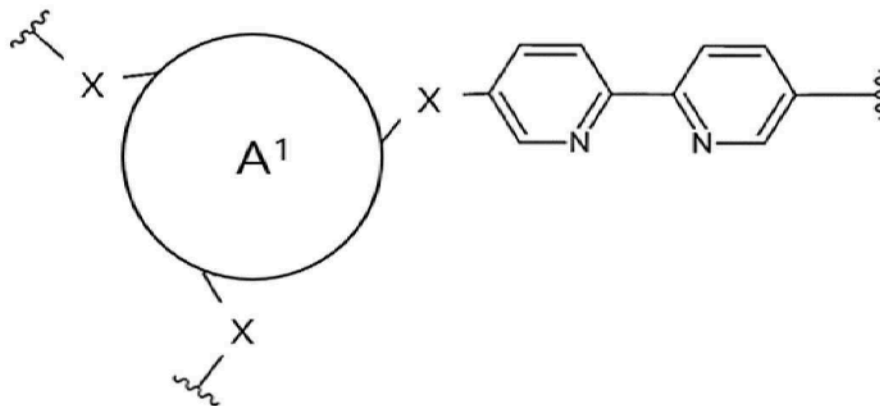
[0219] 제3 효과로, 음극의 코팅층에 포함되는 2,2'-비피리딘늄 기반의 공유결합성 유기 골격구조체는 2개의  $N^+$  자리로 음이온(anion)을 트래핑(trapping)할 수 있고, 그 결과 리튬 금속 음극과 전해액 및 음이온 간의 부반응을 억제할 수 있다.

[0220] 제4 효과로, 상기 음이온을 트래핑하여 리튬 금속 음극의 부반응을 억제시킨 결과, 상기 리튬 금속 음극 부근의 리튬 이온의 농도 구배를 균일하게 하여 음극의 성능을 높일 수 있다.

[0221] 이하에서는 제3 실시예에 따른 리튬 금속 전지에 대해 상세히 설명하며, 특별한 언급이 없는 한 후술하는 설명은 제3 실시예의 리튬 금속 전지에 대한 설명으로 해석될 수 있다.

[0222] 리튬 금속 전지의 양극 및 음극에서 발생하는 문제를 해결하기 위해 본 발명의 바람직한 제3 실시예에 따른 리튬 금속 전지는 양극 및 리튬 금속 음극을 포함하며, 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 상에 양극활물질층을 포함하며, 상기 양극활물질층은 양극활물질 및 양극용 고체첨가제로 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함하며, 상기 리튬 금속 음극은 음극 기재 및 상기 음극 기재 상에 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 음극용 고체첨가제로 하기 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체를 포함할 수 있다.

[0223] [화학식 5]



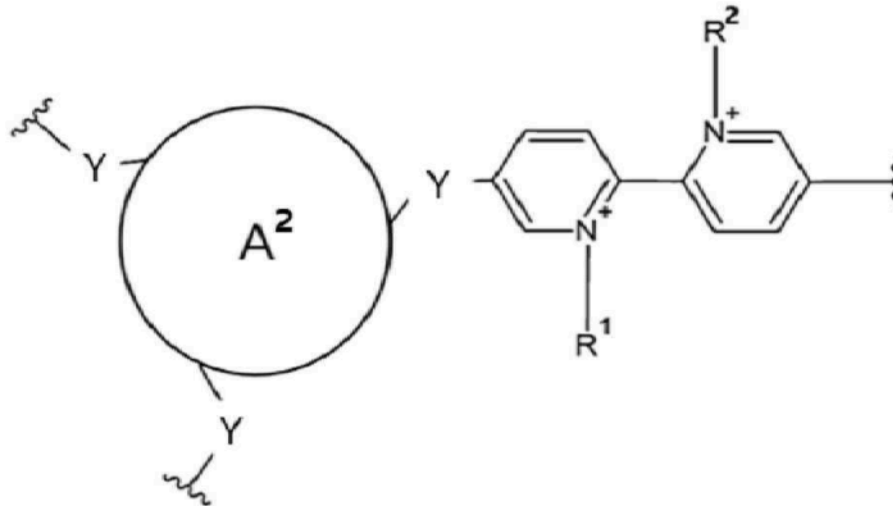
[0224]

[0225] 상기 화학식 5에서,

[0226]  $A^1$ 은 평면  $C_3$  대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이다.

[0227] -X-는 존재하지 않거나, -NH-, =CH-NH-, -CH=CH-NH-, -C(=O)O-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 중 선택되는 하나이다. 상기 -X-가 존재하지 않는 경우란 화합물  $A^1$ 과 우측의 2,2'-비피리딘(2,2'-bipyridine)이 직접 연결된 것을 의미한다.

[0228] [화학식 6]



[0229]

[0230] 상기 화학식 6에서,

[0231]  $A^2$ 는 평면  $C_3$  대칭성을 갖는 단환 또는 다환의 무기 고리화합물이거나, 방향족 또는 비방향족 고리화합물이다.

[0232]  $-Y$ 는 존재하지 않거나,  $-NH-$ ,  $=CH-NH-$ ,  $-CH=CH-NH-$ ,  $-C(=O)O-NH-$ ,  $-CH_2-C(=O)O-NH-$ ,  $-B(-O-)_2$  및  $-C(=O)NH-N=CH-$  중 선택되는 하나이다. 상기  $-X$ 가 존재하지 않는 경우란 화합물  $A^2$ 와 우측의 2,2'-비피리디늄(2,2'-bipyridinium)이 직접 연결된 것을 의미한다.

[0233]  $R^1$ ,  $R^2$ 는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1-C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C6 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C1-C6 알콕시기 중에서 선택된 어느 하나이며, 서로 연결되거나 연결되지 않을 수 있다. 상기 서로 연결되는 경우란 에테르기 또는 카르보닐기 등과 같은 연결기에 의하거나, 또는 직접 연결되는 것을 의미할 수 있다.

[0234] 상기 제3 실시예에 따른 리튬 금속 전지에 있어서, 제3 실시예의 양극은 제1 실시예에 따른 양극, 제3 실시예의 음극은 제2 실시예에 따른 음극이 적용되며, 양극, 양극용 고체첨가제, 음극 및 음극용 고체첨가제는 각 실시예에서 전술한 바와 동일하므로 편의상 설명은 생략한다.

[0235] 제3 실시예에 따른 리튬 금속 전지는 상기 화학식 5로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체가 양극용 고체첨가제로 양극활물질층에 포함됨으로써 다음의 효과를 기대할 수 있다.

[0236] 제1 효과로, 양극활물질층에 포함되는 2,2'-비피리딘 기반의 공유결합성 유기 골격구조체는 2개의 N의 무자리 리간드가  $Ni^{2+}$  이온의 트랩 사이트로 작용하여 양극에서의 Ni 이온의 용출을 억제할 수 있고, 그 결과 리튬 금속 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0237] 제2 효과로, 상기 공유결합성 유기 골격구조체는  $\pi-\pi^*$  상호작용으로 적층되어 리튬 이온 채널을 형성하고, Li 이온이 유기용매로부터 탈리되는 에너지를 효과적으로 낮출 수 있다. 그 결과, 양극 내에서 빠른 리튬 이온의 이동을 유도할 수 있게 되고, 높은 에너지 밀도의 리튬 금속 전지의 구현이 가능하다.

[0238] 제3 실시예에 따른 리튬 금속 전지는 상기 화학식 6으로 표시되는 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체가 음극용 고체첨가제로 음극 기재 상의 코팅층에 포함됨으로써 다음의 효과를 기대할 수 있다.

[0239] 제3 효과로, 음극의 코팅층에 포함되는 2,2'-비피리디늄 기반의 공유결합성 유기 골격구조체는 2개의  $N^+$  자리로 음이온(anion)을 트래핑(trapping)할 수 있고, 그 결과 리튬 금속 음극과 전해액 및 음이온 간의 부반응을 억제할 수 있다.

[0240] 제4 효과로, 상기 음이온을 트래핑하여 리튬 금속 음극의 부반응을 억제시킨 결과, 상기 리튬 금속 음극 부근의 리튬 이온의 농도 구배를 균일하게 하여 음극의 성능을 높일 수 있다.



[0241] {실시예}

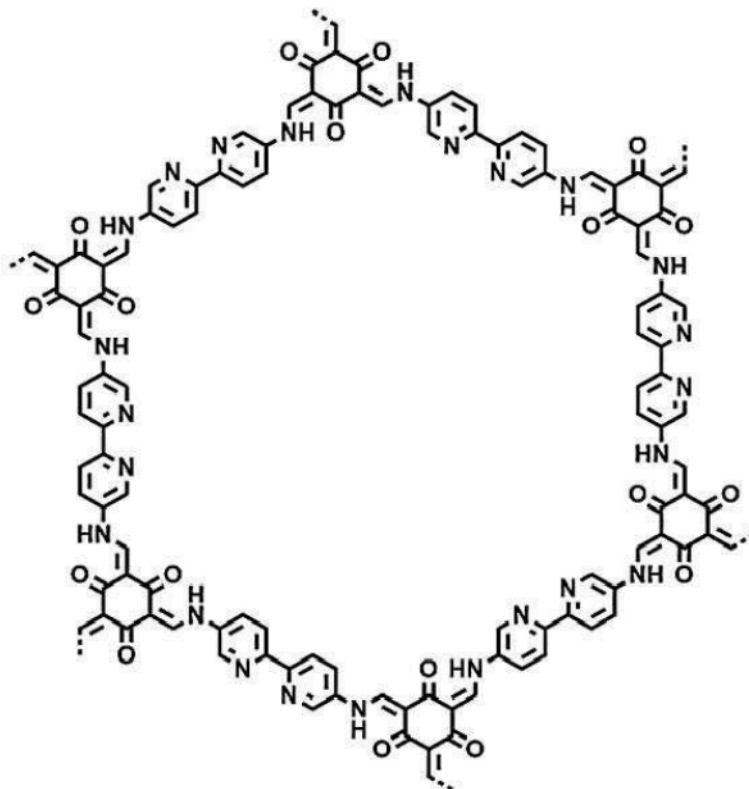
[0242] 이하에서는 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 이는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 제공되는 것으로서, 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 발명의 사상이 반드시 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0243] 제조예 1 : 양극 제조

[0244] - 양극용 고체첨가제(TpBpy-COF)

[0245] 1,3,5-트리포름일플로로글루신올(1,3,5-triformylphloroglucinol, Tp)과 [2,2'-비피리딘]-5,5'-디아민([2,2'-bipyridine]-5,5'-diamine, Bpy)을 반응시켜 하기 화학식으로 표시되는 구조를 포함하는 비피리딘 기반의 양극용 고체첨가제인 TpBpy-COF를 제조하였다.

[0246] [TpBpy-COF]



[0247]

[0248] - 양극

[0249] 양극활물질로는  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  활물질, 도전재로 카본블랙, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PvdF)를 중량비 90:5:5로 첨가한 다음, 앞서 제조한 양극용 고체첨가제인 TpBpy-COF를 첨가한 혼합물과 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)를 중량비 65~75:35~25로 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조한 양극 슬러리를 알루미늄 집전체에 도포, 건조, 압연하는 통상의 공정으로 집전체 및 상기 집전체 상에 양극활물질층이 마련된 양극을 제조하였다.

[0250] 상기 양극용 고체첨가제는 TpBpy-COF는 양극활물질층 전체 중량을 기준으로 4중량%로 상기 양극활물질층 내 포함되었다.

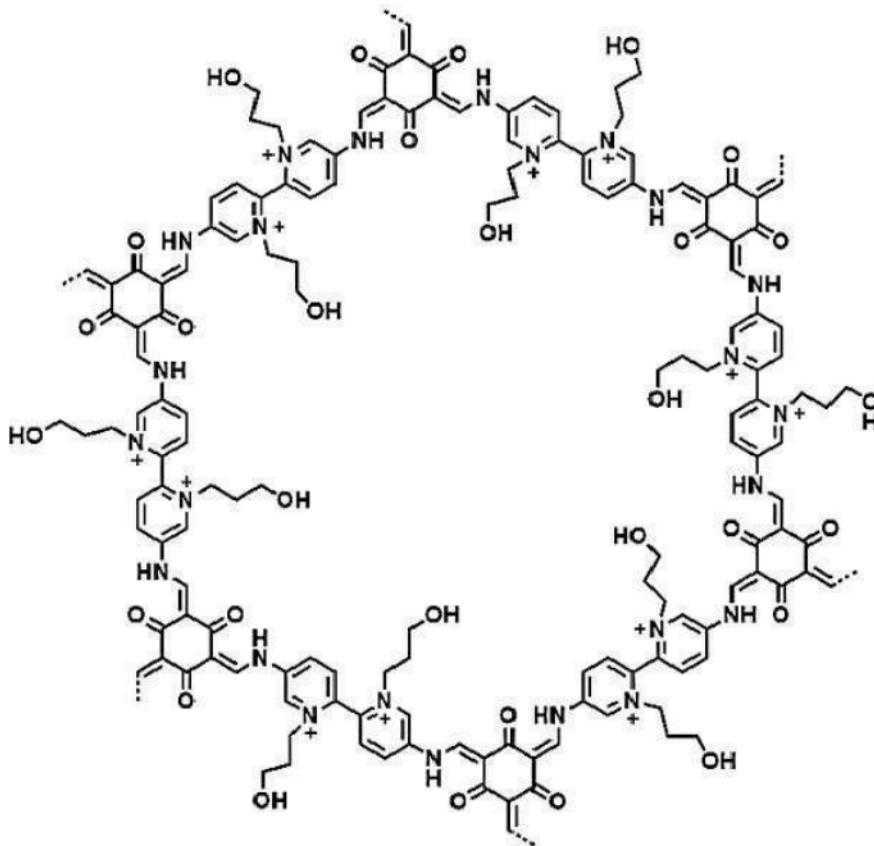
[0251] 제조예 2 : 음극 제조

[0252] - 음극용 고체첨가제(TpBpy-COF-Q)

[0253] 상기 제조한 양극용 고체첨가제 TpBpy-COF를 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide) 용액에 2-브로모에탄올(2-bromoethanol)을 첨가한 후, 60 내지 210℃에서 1 내지 72시간 4차화 반응(quaternization)시켜 하기 화학식으로 표시되는 구조를 포함하는 비피리디늄(bipyridinium) 기반의 음극용 고체첨가제인 TpBpy-COF-Q를 제조하

였다.

[0254] [TpBpy-COF-Q]



- 음극

음극용 고체첨가제로 미리 제조한 TpBpy-COF-Q, 가교용 단량체로 에폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ETPTA, Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate) 및 전해 조성물로 에틸렌 카보네이트(FEC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비에 10중량% 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC)과 바이닐렌 카보네이트(VC)로 혼합한 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 조성물을 32:8:60의 중량비로 혼합하여 AR-SEI(anion-rectifying solid electrolyte interface) 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 리튬 호일(Li foil)에 캐스팅한 다음, 자외선 처리로 광중합시켜 음극 기재 및 음극 기재 상에 두께 약 500nm의 코팅층을 포함하는 리튬 금속 음극을 제조하였다.

### 제조예 3 : 리튬 메탈 전지 제조

상기 제조예 1에서 제조한 양극, 제조예 2에서 제조한 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 세퍼레이터(폴리에틸렌계 다공성 고분자 기재)를 개재시킨 다음, 에틸렌 카보네이트(FEC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비에 10중량% 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC)과 바이닐렌 카보네이트(VC)로 혼합한 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 전해액을 주입하여 파우치셀을 제조하였다.

### 평가예 1 : 양극용 고체첨가제(TpBpy-COF)의 정전기 전위 지도

첨부된 도 1은 양극용 고체첨가제(TpBpy-COF)의 정전기 전위 지도이다. 도 1을 참조하면 2,2'-비피리딘(2,2'-bipyridine) 부근에서 정전기 전위가 특히 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 양극용 고체첨가제(TpBpy-COF)를 고 Ni계 양극활물질과 구성하는 경우 2,2'-비피리딘이 두자리 리간드로 Ni<sup>2+</sup> 트랩 사이트로 작용하여 양극에서의 Ni 이온의 용출을 억제하고, 그 결과 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

### 평가예 2 : 양극용 고체첨가제(TpBpy-COF)에 의한 리튬 이온 이동도

첨부된 도 2는 양극용 고체첨가제(TpBpy-COF)에 의한 리튬 이온 이동도를 평가하기 위한 도면이다. 도 2를 참조



하면 에틸렌 카보네이트를 단독 구성하는 경우 Li 이온을 탈리시키기 위한 에너지는 약 0.48eV이나, 본 발명에 의한 양극용 고체첨가제(TpBpy-COF)를 양극재 내 포함하는 경우 양극용 고체첨가제 TpBpy-COF는  $\pi-\pi^*$  상호작용으로 이온 채널을 형성하고 이로써 Li 이온을 탈리시키기 위한 에너지를 약 0.23eV로 낮출 수 있다. 그 결과, 양극 내에서 빠른 리튬 이온의 이동을 유도할 수 있게 되고, 높은 에너지 밀도의 전지 구현이 가능하다.

#### [0264] 평가예 3 : 제조예 1 양극의 전기화학적 특성

[0265] 제조예 1 양극의 특성 평가를 위하여 다음의 방법으로 하프 셀(half cell)을 제조하였다.

##### [0266] - 실시예 1

[0267] 제조예 1에서 제조된 양극을 양극으로, 리튬 호일을 음극으로, 상기 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌계 다공성 고분자 분리막 및 에틸렌 카보네이트(FEC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비에 10중량% 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC)와 바이닐렌 카보네이트(VC)로 혼합한 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 전해액을 적용하여 대칭셀(symmetric cell)을 마련하였다.

##### [0268] - 비교예 1

[0269] 양극용 고체첨가제를 투입하지 않은 것 이외에는 제조예 1과 동일한 방식으로 양극을 마련하였으며, 마련된 양극을 실시예 1과 동일한 조건으로 비교예 1의 대칭셀(symmetric cell)로 제조하였다.

[0270] 도 3a는 실시예 1, 비교예 1에서 마련한 양극(TpBpy-COF Film)을 0.01 M NiCl<sub>2</sub> 수용액에 3시간 담근 후, Perkin Elmer社의 ELAN DRC-II 분석장비로 플라즈마 질량 분석(ICP-MS)를 통해 Ni 함량을 측정한 결과이다. 상기 도 3a의 결과로부터 본 발명에 따른 양극용 고체첨가제를 양극재에 첨가하는 경우 양극활물질 내 Ni 용출을 효과적으로 억제할 수 있음을 알 수 있다.

[0271] 도 3b는 실시예 1, 비교예 1에서 마련한 양극을 Quartz crystal microbalance (QCM)을 통해 Ni<sup>2+</sup>이 함유된 용액에서 시간에 따른 양극 필름의 무게 변화를 측정 후, Sauerbrey equation에 의해 진동수 변화가 발생하는 것을 나타낸 도면이다. QCM에서의 진동수 변화는 시간에 따라 양극 필름에 Ni<sup>2+</sup>가 흡착(adhesion)됨을 의미한다. 도 3b를 참조하면 실시예 1 양극은 Ni<sup>2+</sup>이 양극 내의 양극용 고체첨가제인 TpBpy-COF에 트랩핑(trapping)됨에 따라 진동수가 변화하고 있는 반면, 비교예 1 양극에서는 Ni<sup>2+</sup>을 잡는 능력이 상대적으로 떨어지는 것을 알 수 있었다. 상기 결과를 통해 본 발명에 따른 양극용 고체첨가제는 heavy metal ion chelating하는 능력이 있음을 알 수 있었다.

[0272] 도 3c는 실시예 1, 비교예 1 전지에 대하여 Bio-Logic社의 VSP classic 분석장비를 이용하여 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 분석하였다. 개방 회로 전위(OCV)에서 TpBpy-COF가 양극활물질층에 포함된 양극(30 mg · cm<sup>-2</sup>)을 제작 후 SOC=50% 충전 후, 측정한 실시예 1, 비교예 1의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 도 3c에 나타내었다.

[0273] 도 3c를 참조하면 다음의 실시예 1의 전하 이동 저항(charge transfer resistance) R<sub>ct</sub>는 등가 회로를 기준으로 약 33.52Ω 정도였다. 반면, 비교예 1의 전하 이동 저항 R<sub>ct</sub>는 64.21Ω으로 실시예 1 대비 전하 이동 저항이 높았다. 상기 도 3c의 결과로부터 본 발명에 따른 양극용 고체첨가제를 양극재에 첨가하는 경우 양극용 고체첨가제로부터 형성된 이온 채널로부터 비교예 1 대비 원활한 Li<sup>+</sup> 수송이 이루어지고 있음을 알 수 있다.

#### [0274] 평가예 4 : 음극용 고체첨가제(TpBpy-COF-Q)의 정전기 전위 지도

[0275] 첨부된 도 4는 음극용 고체첨가제(TpBpy-COF-Q)의 정전기 전위 지도이다. 도 4를 참조하면 2,2'-비피리디늄(2,2'-bipyridinium) 부근에서 정전기 전위가 특히 높은 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 음극용 고체첨가제(TpBpy-COF-Q)를 음극 코팅층의 조성으로 구성함으로써 음이온을 트랩핑할 수 있고, 그 결과 리튬 금속 음극과 전해액 및 음이온 간의 부반응을 억제할 수 있으며, 리튬 금속 음극 부근의 리튬 이온의 농도 구배를 균일하게 하여 음극의 성능을 높일 수 있음을 알 수 있다.

#### [0276] 평가예 5 : 제조예 2 음극의 코팅층 두께

[0277] 첨부된 도 5는 제조예 2 음극의 SEM-EDX 분석 결과 도면이다. 도 5를 참조하면 제조예 2 음극의 코팅층의 두께

가 약 500nm로 형성되었음을 알 수 있다.

[0278] 평가예 6 : 제조예 2 음극의 전기화학적 특성

[0279] - 실시예 2

[0280] 제조예 2에서 제조된 AR-SEI 필름을 SUS ||SUS 대칭셀(symmetric cell)로 리튬 이온 차단 셀(ion blocking cell)을 제조하였으며, 이때 제조예 2의 액상의 전해 조성물과 동일한 조성의 전해액을 주입하였다.

[0281] - 비교예 2

[0282] 제조예 2에서 제조된 AR-SEI 필름 없이 제조예 2의 액상의 전해 조성물과 동일한 조성의 전해액을 SUS ||SUS 대칭셀에 포함시켜 리튬 이온 차단 셀을 제조하였다.

[0283] 실시예 2의 AR-SEI 필름 상에도 비교예 2와 동일한 조성의 전해액이 함침되어 있기 때문에 실시예 2와 비교예 2 간의 비교로 AR-SEI 필름 유무에 따른 리튬 이온의 거동을 평가할 수 있게 된다.

[0284] 첨부된 도 6a는 실시예 2 및 비교예 2의 이온전도도를 분석한 도면이다. 실시예 2 및 비교예 2는 Bio-Logic社의 VSP classic 분석장비를 이용하여 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 이온전도도를 측정하였다.

[0285] 도 6a를 참조하면 열은 회색부분은 음이온 및 리튬 이온을 포함한 이온전도도를 나타내며, 짙은 회색부분은 리튬 이온만의 이온전도도를 의미한다. 도 6a 결과에 의하면 음이온을 제외한 리튬 이온만의 이온전도도를 고려하면 실시예 2는  $2.45 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 비교예 2의  $1.95 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 에 비해 높은 값을 가지는 것을 확인하였다.

[0286] - 실시예 3

[0287] 제조예 2에서 제조된 AR-SEI 필름을 Li||Li 대칭셀로 제조하였으며, 이때 제조예 2의 액상의 전해 조성물과 동일한 조성의 전해액을 주입하였다.

[0288] - 비교예 3

[0289] 제조예 2에서 제조된 AR-SEI 필름 없이 제조예 2의 액상의 전해 조성물과 동일한 조성의 전해액을 주입하여 Li||Li 대칭셀을 제조하였다.

[0290] 실시예 3의 AR-SEI 필름 상에도 비교예 3와 동일한 조성의 전해액이 함침되어 있기 때문에 실시예 3와 비교예 3 간의 비교로 AR-SEI 필름 유무에 따른 리튬 이온의 거동을 평가할 수 있게 된다.

[0291] 상기 도 6b를 참조하면 실시예 3 및 비교예 3을 Bruce-Vincent 분석법으로 분석한 결과를 나타낸 도면이다. 도 6b를 참조하면 상기 마련된 대칭셀을 Bruce-Vincent 분석법(potentiostatic polarization method)을 이용하여  $t_{\text{Li}^+}$ 을 평가하였으며, 실시예 2의  $t_{\text{Li}^+} = 0.72$ 로 비교예 1( $t_{\text{Li}^+} = 0.26$ )에 비해 매우 높은 값을 가지는 것을 확인하였다.

[0292] 실시예 2, 3과 비교예 2, 3에서의 결과를 고려하면 리튬 이동도(mobility)는 통상적으로 이온전도도와  $t_{\text{Li}^+}$ 에 비례하는 값을 가지므로, 본 발명에 의한 음극(TpBpy-COF-Q)을 리튬 금속 전지에 적용 시 보다 우수한 리튬 이동도를 확보할 수 있음을 알 수 있다.

[0293] 평가예 7 : 제조예 3 전지의 전지특성

[0294] - 실시예 4

[0295] 제조예 3 전지를 실시예 4로 구성하여 전지특성을 평가하였다.

[0296] - 비교예 4

[0297] 양극으로 양극용 고체첨가제를 첨가하지 않은 것 외에는 제조예 1과 동일한 제조조건으로 제조한 양극을 사용하고, 제조예 2의 음극용 고체첨가제 등을 포함하는 코팅층을 별도로 형성하지 않은 음극을 사용하여 파우치셀을 제조하였다. 상기 양극 및 음극 외에는 제조예 3과 동일한 제조조건으로 리튬 메탈 전지를 제조하였다.

[0298] 첨부된 도 7a는 실시예 4, 비교예 4 전지를 45 °C에서 0.2 C/1.0 C 조건으로 충, 방전 사이클 횟수에 따른 용량 및 쿨롱 효율을 도시한 그래프이다. 도 7a를 참조하면 실시예 4 전지는 사이클 횟수에 따라 용량이 잘 유지되고 있으며, 쿨롱 효율이 잘 유지되었다. 반면, 비교예 4 전지는 사이클 횟수에 따라 용량이 실시예 4 전지 대비 대

폭 감소하여 잘 유지되지 못했다.

[0299] 침부된 도 7b는 45 °C에서 0.2 C/1.0 C 조건으로 충, 방전 사이클을 1회 수행한 다음 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 분석한 결과를 도시한 그래프이다. 개방 회로 전위 (OCP)에서 충방전 사이클 1회를 수행한 다음의 실시예 4, 비교예 4의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 도 7b에 나타내었다.

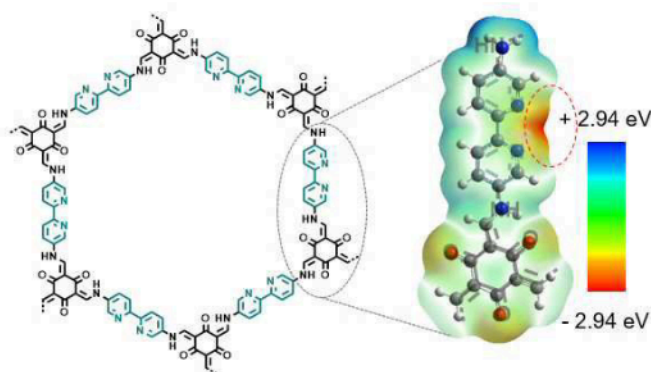
[0300] 침부된 도 7c는 45 °C에서 0.2 C/1.0 C 조건으로 충, 방전 사이클을 200회 수행한 다음 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)으로 분석한 결과를 도시한 그래프이다. 개방 회로 전위 (OCP)에서 충방전 사이클 200회를 수행한 다음의 실시예 4, 비교예 4의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 도 7b에 나타내었다.

[0301] 도 7b 및 도 7c를 참조하면 충, 방전 사이클 1회 수행한 다음 측정된 전하 이동 저항은 실시예 4, 비교예 4가 유사했으나, 충, 방전 사이클 200회 수행한 이후 측정된 계면 저항 및 전하 이동 저항은 비교예 3이 대폭 증가하였다. 즉, 비교예 4는 본 발명에 따른 양극용 고체첨가제 또는 음극용 고체첨가제를 포함하지 않은 결과 실시예 4 전지 대비 수명특성이 열위한 것을 알 수 있었다. 반면, 본 발명에 따른 실시예 4 전지는 양극용 고체첨가제를 양극활물질층에 포함한 결과, 양극활물질 내 Ni 용출을 효과적으로 억제할 수 있고, 음극용 고체첨가제를 포함하는 코팅층을 음극 상에 형성함에 따라 음이온을 트랩핑하여 리튬 금속 음극과 전해액 간의 부반응을 억제할 수 있으며, 리튬 금속 음극 상의 리튬 이온의 농도 구배를 균일하게 하여 음극의 성능을 높이는 등 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있다.

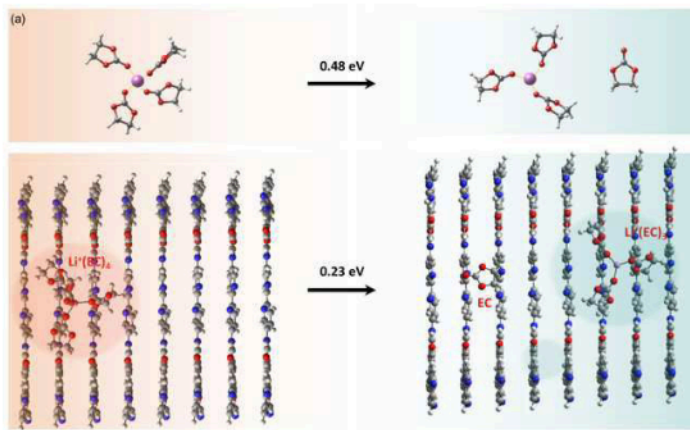
[0302] 침부된 도 7d는 실시예 4 파우치 전지의 전기화학적 특성을 분석한 도면이다. 도 7d의 y축의 경우, 수명특성에 따른 중량 당 용량(specific capacity,  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 면적 당 용량( $\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 및 쿨롱 효율(%)을 각각 나타냈다. 도 7d를 참조하면 본 발명에 따른 고용량 양극( $6.57 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ , n/p ratio = 1.56)을 통해 실용적인 셀 제작 조건(E/C ratio( $3 \text{ g Ah}^{-1}$ ), 3.0-4.4 V, 45°C)에서 고에너지 밀도( $338 \text{ Wh kg}_{\text{cell}}^{-1}$ ,  $682 \text{ Wh L}_{\text{cell}}^{-1}$ , 셀 구성품 및 포장재 포함하여 계산) 및 우수한 수명특성(80 cycles, retention: ~73%)을 확보할 수 있음을 알 수 있다.

## 도면

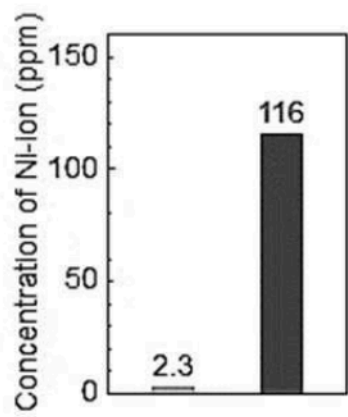
### 도면1



도면2

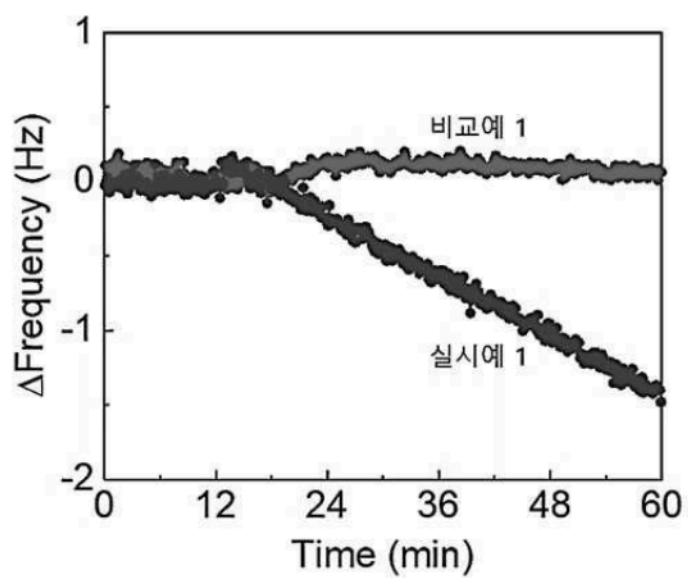


도면3a

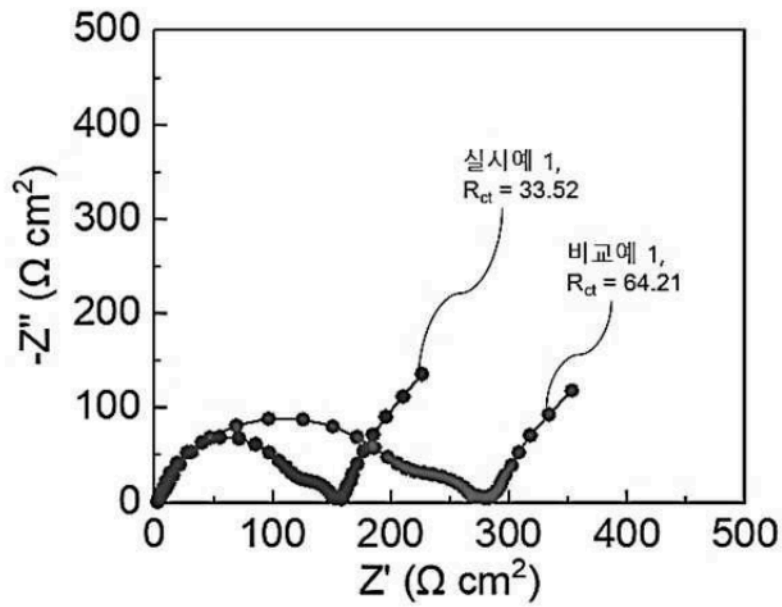


비교예 1 실시예 1

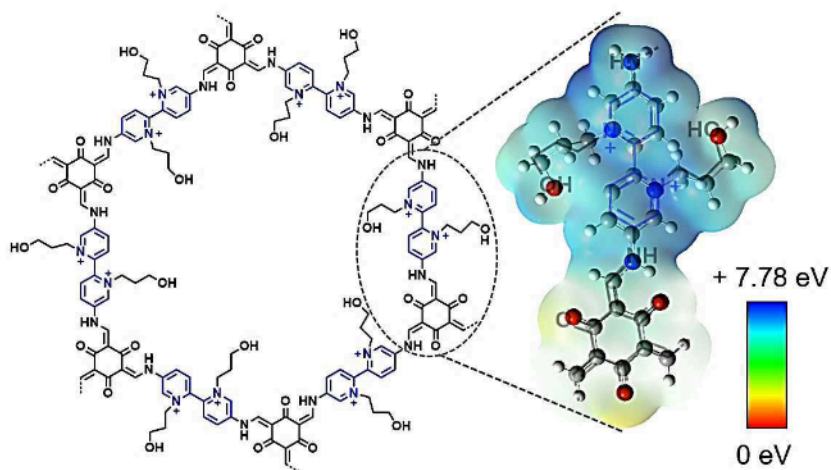
도면3b



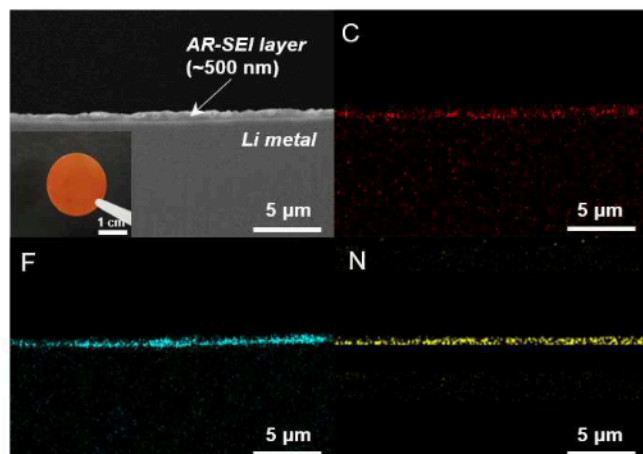
도면3c



도면4

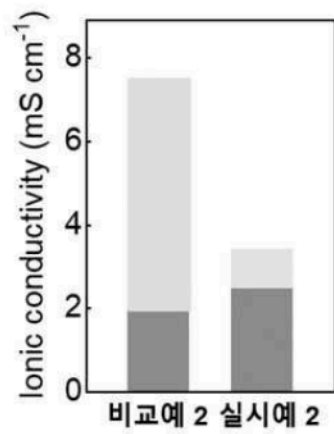


도면5

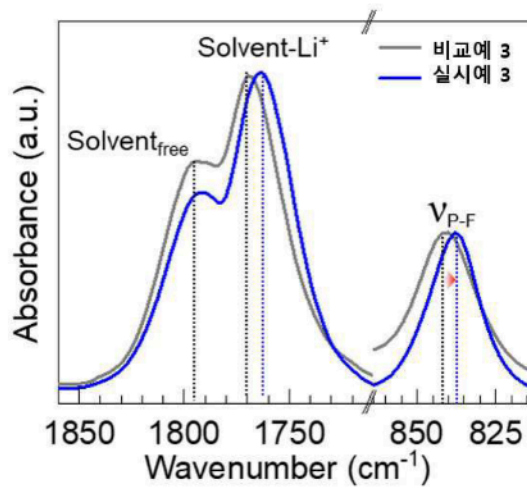




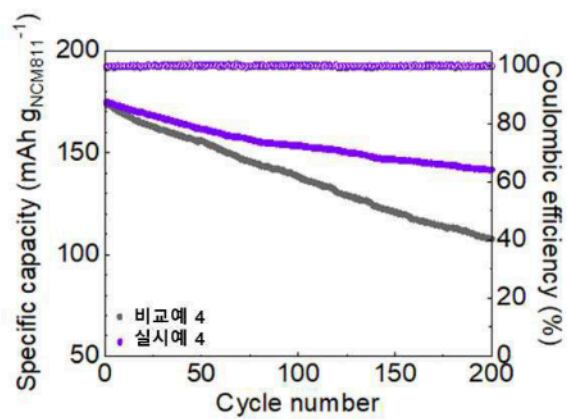
도면6a



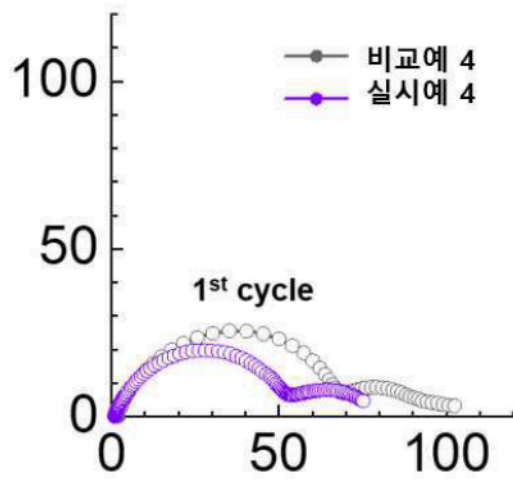
도면6b



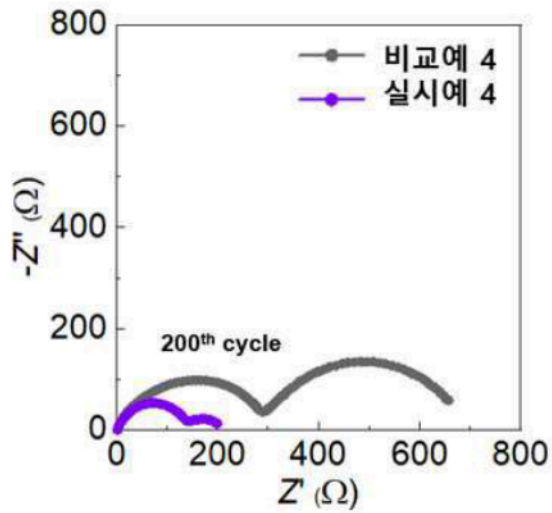
도면7a



도면7b



도면7c



도면7d

