

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0154315

(43) 공개일자 2024년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0050740

(22) 출원일자 2023년04월18일

심사청구일자 2023년04월18일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이상영

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동), 연세대학교 GS칼텍스 산학협력관 207호

리중평

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교) GS칼텍스 산학협력관 206호

오경석

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동), 연세대학교 GS칼텍스 산학협력단 406호

(74) 대리인

특허법인충현

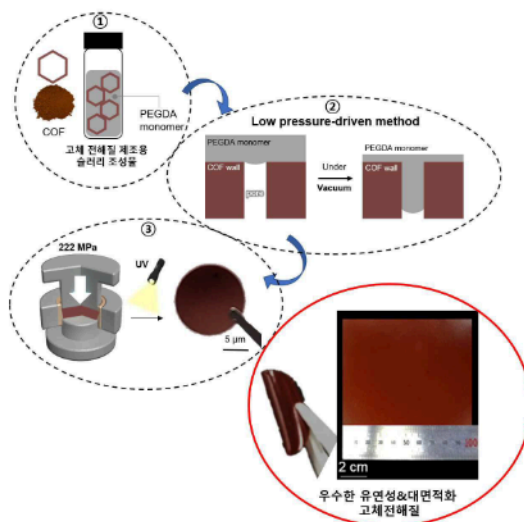
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 공유결합성 유기 골격 구조체를 포함하는 고체전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지

## (57) 요약

본 발명은 공유결합성 유기 골격 구조체를 포함하는 고체전해질에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공유결합성 유기 골격구조체(covalent organic framework, COF) 및 폴리알킬렌옥사이드계 가교중합체를 포함하는 고체첨가체 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0082 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711191401

과제번호 2021R1A2B5B03001615

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 (통합Ezbaro)(후속) 단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전원  
시스템(2/3)(2021.03.01~2024.02.29)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교

연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

---

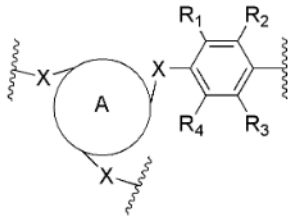
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체; 및 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체로부터 유도된 가교중합체;를 포함하는 고체 전해질.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 단환 또는 다환의 고리화합물이며,

-X-는 2가의 연결기이고,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 -H, -COOM, -SM, -SO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M 또는 -PO<sub>4</sub>M이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 동시에 -H가 아니고, 상기 M은 Li, Li<sub>2</sub> 또는 Li<sub>3</sub>이다.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

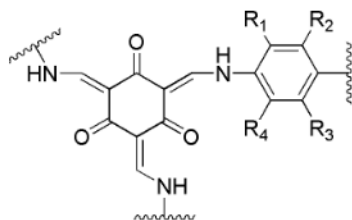
상기 화학식 1에서 -X-는 직접 결합, -NH-, =CH-NH-, -NH-C(=O)-, -CH=CH-NH-, -OC(=O)-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH-로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 고체 전해질.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시되는 것인 고체 전해질.

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 상기 화학식 1의 정의와 동일하다.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 한 번에 상기 화학식 1의 반복단위를포함하고, 내측에 공극이 형성된 다각

형 구조인 고체 전해질.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

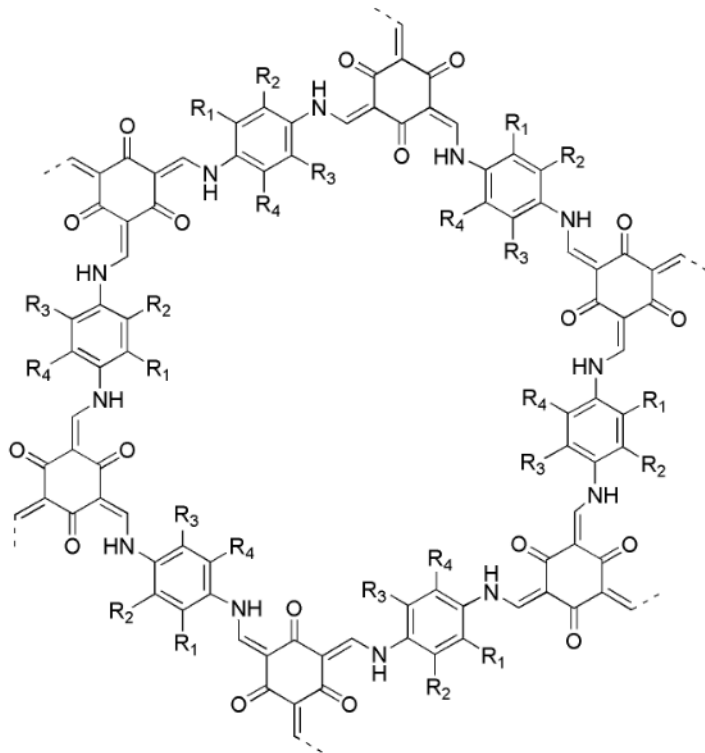
상기 공유결합성 유기 골격구조체의 공극은 직경이 1.0 내지 8.0nm인 고체 전해질.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공유결합성 유기 골격구조체는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 고체 전해질.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

$R_1$  내지  $R_4$ 는 서로 독립적으로  $-H$ ,  $-COOM$ ,  $-SM$ ,  $-SO_2M$ ,  $-SO_3M$ ,  $-PO_3M$  또는  $-PO_4M$ 이며,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 동시에  $-H$ 가 아니고, 상기  $M$ 은  $Li$ ,  $Li_2$  또는  $Li_3$ 이다.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체는 아크릴기, 메타크릴기, 비닐기, 티올기, 에폭시기, 이소시아네이트기, 실란올기, 할로젠, 카르복시기, 하이드록시기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 반응성 관능기를 둘 이상 포함하는 것인 고체 전해질.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체는 수평균분자량이 100 내지 10,000 g/mol인 고체 전해질.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 가교중합체는 공유결합성 유기 골격구조체 100 중량부에 대하여 1 내지 100의 중량부로 포함되는 것인 고체 전해질.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질의 두께는 0.1 내지 100 $\mu$ m인 고체 전해질.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고체 전해질의 리튬이온 전도도는  $6.0 \times 10^{-6}$  S/cm 이상인 고체 전해질.

#### 청구항 12

제1항 내지 제10항 중에서 선택되는 어느 하나의 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지.

#### 청구항 13

(S1) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체 및 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체를 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물에 압력을 인가하는 단계 및

(S2) 상기 고체 전해질 슬러리 조성물을 중합하여 가교중합체를 제조하는 단계를 포함하는 고체 전해질의 제조 방법.

#### 청구항 14

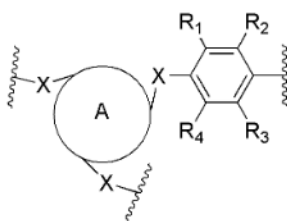
제13항에 있어서,

상기 (S1)단계에서, 5 내지 250 MPa의 압력을 인가하는 것인 고체 전해질의 제조방법.

#### 청구항 15

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체 및 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체를 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 단환 또는 다환의 고리화합물이며,

-X-는 2가의 연결기이고,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 -H, -COOM, -SM, -SO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M 또는 -PO<sub>4</sub>M이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 동시에 -H가 아니고, 상기 M은 Li, Li<sub>2</sub> 또는 Li<sub>3</sub>이다.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 공유결합성 유기 골격 구조체를 포함하는 고체전해질 및 이를 포함하는 전고체 전지에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 최근에는 에너지 밀도와 안전성이 모두 향상된 리튬전지의 개발이 요구되면서, 액체 전해질 대신에 고체 전해질을 이용하는 전고체전지가 차세대 전지로 각광받고 있다.
- [0003] 고체 전해질은 그 소재에 따라 고분자 고체 전해질 또는 무기물 고체 전해질로 분류될 수 있으며, 특히, 무기물 고체 전해질은 높은 양이온 수송 계수 및 이온전도도를 확보할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 무기물 고체 전해질은 화학적 불안정성, 전극과의 높은 계면 저항을 가지며, 셀 제조 및 구동 과정에서 고온/고압 조건이 요구되며, 특히, 무기물 고체전해질이 가진 계면 결함(Grain boundary defect)으로 인해 빈 공간(Void)을 통해 덴드라이트가 성장 등의 문제로 상업화에 어려움이 있다.
- [0004] 반면, 고분자 고체 전해질은 유연성, 경량성, 가공성, 화학적 안정성 측면에서 무기물 고체 전해질 보다 우수한 장점이 있다. 그러나, 고분자 고체 전해질은 종래의 액체 전해질 및 무기 고체전해질에 비해 상온에서 이온전도도 및 리튬 이온 수율 등이 미흡하다는 문제가 있고, 전기화학장이 낮아 고전압 양극 소재와의 조합에 어려움이 있다.
- [0005] 따라서, 상기의 문제를 해결하기 위해, 화학적 안정성이 뛰어나고, 이온전도도가 탁월한 고체전해질 및 이를 포함하는 전고체전지에 대한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

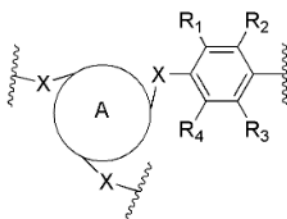
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0006] 상술한 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 화학적 안정성이 뛰어나고 이온전도도 및 리튬이온 수율이 탁월한 고체전해질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0007] 또한, 본 발명의 또다른 목적은 상기 고체전해질을 포함하는 우수한 전지 성능, 수명 특성 및 율속 특성의 전고체전지를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

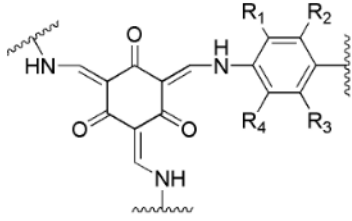
- [0008] 상술한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명자들은 화학적 안정성이 뛰어나고 이온전도도가 탁월한 고체전해질을 제조하고자 끊임없이 연구한 결과, 특정 반복단위를 포함하는 공유결합성 유기 골격구조체와 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체를 혼합한 슬러리 조성물로부터 제조된 고체 전해질의 경우, 탁월한 이온전도도 및 리튬 이온 수율을 나타내며, 이를 포함하는 전지의 경우, 현저한 수명 특성 및 율속 특성 향상의 효과를 구현할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0009] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체; 및 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체로부터 유도된 가교중합체;를 포함하는 고체 전해질을 제공한다.
- [0010] [화학식 1]



- [0011]
- [0012] 상기 화학식 1에서, A는 단환 또는 다환의 고리화합물이며, -X-는 2가의 연결기이고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 -H, -COOM, -SM, -SO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M 또는 -PO<sub>4</sub>M이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 동시에 -H가 아니고, 상기 M은 Li, Li<sub>2</sub> 또는 Li<sub>3</sub>이다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1에서 -X-는 직접 결합, -NH-, =CH-NH-, -NH-C(=O)-, -CH=CH-NH-, -OC(=O)-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다.

[0015] [화학식 1-1]



[0016]

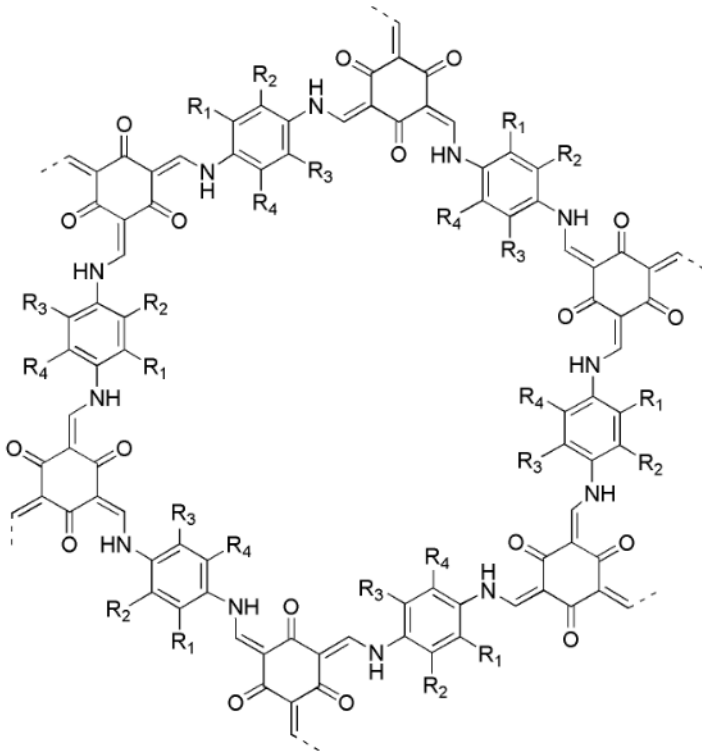
[0017] 상기 화학식 1-1에서,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 상기 화학식 1의 정의와 동일하다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 한 번에 상기 화학식 1의 반복단위를 포함하고, 내측에 공극이 형성된 다각형 구조일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 공극은 직경이 1.0 내지 8.0nm일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] 상기 화학식 2에서,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 서로 독립적으로 -H, -COOM, -SM, -SO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M 또는 -PO<sub>4</sub>M이며,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 동시에 -H가 아니고, 상기 M은 Li, Li<sub>2</sub> 또는 Li<sub>3</sub>이다.

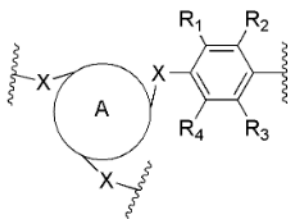
[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체는 아크릴기, 메타크릴기, 비닐기, 티올기, 에폭시기, 이소시아네이트기, 실란올기, 할로젠, 카르복시기, 하이드록시기 및 아민기 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 반응성 관능기를 둘 이상 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체는 수평균분자량이 100 내지 10,000 g/mol일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가교중합체는 공유결합성 유기 골격구조체 100 중량부에 대하여 1 내지 100의 중량부로 포함될 수 있다.

- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고체 전해질의 두께는 0.1 내지 100 $\mu$ m일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고체 전해질의 리튬이온 전도도는  $6.0 \times 10^{-6}$  S/cm 이상일 수 있다.
- [0029] 본 발명은 상술한 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다.
- [0030] 본 발명은 (S1) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체 및 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체를 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물에 압력을 인가하는 단계 및 (S2) 상기 고체 전해질 슬러리 조성물을 중합하여 가교중합체를 제조하는 단계를 포함하는 고체 전해질의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (S1)단계에서, 5 내지 250 MPa의 압력을 인가하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체 및 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체를 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 제공할 수 있다.

[0033] [화학식 1]



[0034]

[0035] 상기 화학식 1에서, A는 단환 또는 다환의 고리화합물이며, -X-는 2가의 연결기이고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 -H, -COOM, -SM, -SO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M 또는 -PO<sub>4</sub>M이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 동시에 -H가 아니고, 상기 M은 Li, Li<sub>2</sub> 또는 Li<sub>3</sub>이다.

### 발명의 효과

[0036] 본 발명의 일 양태에 따른 고체전해질을 채용한 전고체 전지는 우수한 전지 성능, 수명 특성 및 율속 특성을 동시에 만족할 수 있다. 구체적으로, 일 양태에 따른 고체전해질은 가교중합체가 공유결합성 유기 골격구조체 층간 리튬 이온 채널을 형성해주어 빠른 리튬 이온의 이동을 유도함으로써, 상온에서 높은 이온전도도 및 에너지 밀도를 구현할 수 있다. 나아가 전극과의 계면 적합성, 기계적 강도 및 산화안정성이 뛰어나고, 리튬금속 음극과의 계면 안정성이 우수할 뿐만 아니라 공정성이 우수하여 상업화에 유리하다는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 제조예 1 및 2에 따른 COF-1 및 COF-2의 푸리에 변환 적외선분광법(ATR-FT-IR) 분석 스펙트럼이다.
- 도 2는 제조예 1 및 2에 따른 COF-1 및 COF-2의 X-선 회절분석법(XRD) 분석 스펙트럼이다.
- 도 3은 제조예 1 및 2에 따른 COF-1 및 COF-2의 표면적 분석 결과 그래프이다.
- 도 4은 제조예 1 및 2에 따른 COF-1 및 COF-2의 기공구조 분석 결과 그래프이다.
- 도 5은 일 실시예에 따른 고체전해질의 제조방법 및 제조된 고체전해질의 이미지를 간략히 나타낸 모식도이다. 이를 통해 유연성이 우수하고 대면적화가 가능한 고체전해질을 제조 가능함을 확인하였다.
- 도 6은 실시예 1에 따른 고체전해질의 단면을 분석한 SEM 이미지이다.
- 도 7은 실시예 6 및 비교예 3에 따른 리튬금속전지와 전해질과의 안정성을 평가하기 위해 시간에 따른 전/탈착 거동을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 실시예 6 및 비교예 3의 고체전해질을 포함하는 평가예 4의 전고체 리튬금속전지의 전기화학적 특성(충방전 전압변동추이(voltage profile))을 분석한 그래프이다. 도 8에서 하강 곡선은 방전 용량이고, 상승 곡선을 충전 용량을 나타낸다.
- 도 9는 실시예 6 및 비교예 3의 고체전해질을 포함하는 평가예 4의 전고체 리튬금속전지의 수명 특성(충방전 사

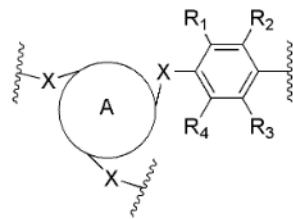


이를 횡수에 따른 용량 및 쿨롱 효율의 변화)을 분석한 결과그래프이다.

도 10은 실시예 6의 고체전해질을 포함하는 평가예 4의 전고체 리튬금속전지의 율속 특성(전류밀도별 충방전 사이클 횡수에 따른 용량의 변화)을 분석한 결과그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 명세서에서 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0039] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 중분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0041] 본 명세서의 용어, “포함한다”는 “구비한다”, “함유한다”, “가진다” 또는 “특징으로 한다” 등의 표현과 동가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [0042] 본 명세서에서, “치환”이란 해당 화합물의 잔기에서 하나 이상의 수소가, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 카르복시기, 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C6 알킬기, C1 내지 C6 알킬실릴기, C3 내지 C12 시클로알킬기, 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.
- [0043] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질에 대하여 보다 자세히 설명한다.
- [0044] 본 발명의 일 양태는 탁월한 이온전도도 및 전기화학적 안정성을 구현할 수 있는 고체전해질을 제공한다. 구체적으로 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체; 및 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체로부터 유도된 가교중합체;를 포함하는 고체 전해질을 제공한다.
- [0045] [화학식 1]



- [0046]
- [0047] 상기 화학식 1에서, A는 단환 또는 다환의 고리화합물이며, -X-는 2가의 연결기이고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 -H, -COOM, -SM, -SO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M 또는 -PO<sub>4</sub>M이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 동시에 -H가 아니고, 상기 M은 Li, Li<sub>2</sub> 또는 Li<sub>3</sub>이다.
- [0048] 구체적으로 상기 화학식 1에서, A는 단환 또는 다환의 방향족 또는 비방향족 고리화합물일 수 있다.
- [0049] 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.
- [0050] 다환 방향족 고리화합물은 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 다환 방향족 고리화합물일 수 있고, 예를 들어 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 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.

[0051] 단환 비방향족 고리화합물은 예를 들어 치환 또는 비치환된, C3 내지 C12 사이클로알케인일 수 있다. 그러나, 본 발명의 단환 비방향족 고리화합물은 상술한 예시에 한정되지 않는다.

[0052] 다환 비방향족 고리화합물은 예를 들어 단환 비방향족 고리화합물이 복수개로 접합 또는 비접합된 다환 비방향족 고리화합물일 수 있으나, 상기 예시에 한정되지 않는다.

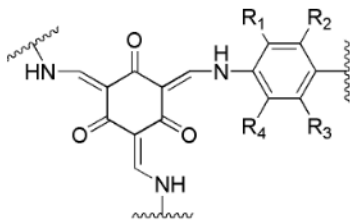
[0053] 또한, 상기 A는 단환 또는 다환의 방향족 고리화합물과, 단환 또는 다환의 비방향족 고리화합물이 접합 또는 비접합된 화합물일 수 있다. 바람직하게 C3 내지 C50, 또는 C6 내지 C20의 단환 비방향족 헤테로 고리화합물일 수 있다. 이때 헤테로의 의미는 고리화합물의 탄소가 B, O, N, C(=O), P, P(=O), S, S(=O)<sub>2</sub> 및 Si 원자로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자로 치환된 것을 의미한다.

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1에서 -X-는 직접 결합, -NH-, =CH-NH-, -NH-C(=O)-, -CH=CH-NH-, -OC(=O)-NH-, -CH<sub>2</sub>-C(=O)O-NH-, -B(-O-)<sub>2</sub> 및 -C(=O)NH-N=CH- 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게 직접 결합, =CH-NH-, -NH-C(=O)- 또는 -CH=CH-NH-일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 -H, -COOM, -SM, -SO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M 또는 -PO<sub>4</sub>M이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 동시에 -H가 아니고, 상기 M은 Li, Li<sub>2</sub> 또는 Li<sub>3</sub>이다. 바람직하게, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 -H, -SO<sub>3</sub>M 또는 -PO<sub>3</sub>M이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 동시에 -H가 아니고, 상기 M은 Li일 수 있고, 이를 만족하는 고체 전해질의 경우, 보다 향상된 이온전도도 및 리튬이온 수율을 구현할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다. 일 실시예에 따른 고체화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-4 표시되는 반복단위 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체(이하, COF)를 포함할 수 있다.

[0057] [화학식 1-1]

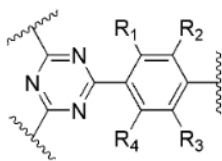


[0058]

[0059] 상기 화학식 1-1에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 상기 화학식 1의 정의와 동일하다.

[0060] 본 발명의 또다른 실시예에 따라, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-2로 표시될 수 있다.

[0061] [화학식 1-2]

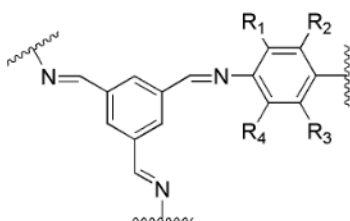


[0062]

[0063] 상기 화학식 1-2에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 상기 화학식 1의 정의와 동일하다.

[0064] 본 발명의 또다른 실시예에 따라, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-3로 표시될 수 있다.

[0065] [화학식 1-3]



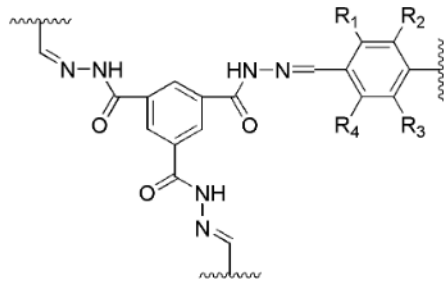
[0066]

- 10 -

[0067] 상기 화학식 1-3에서,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 상기 화학식 1의 정의와 동일하다.

[0068] 본 발명의 또다른 실시예에 따라, 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-2로 표시될 수 있다.

[0069] [화학식 1-4]



[0070]

[0071] 상기 화학식 1-4에서,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 상기 화학식 1의 정의와 동일하다.

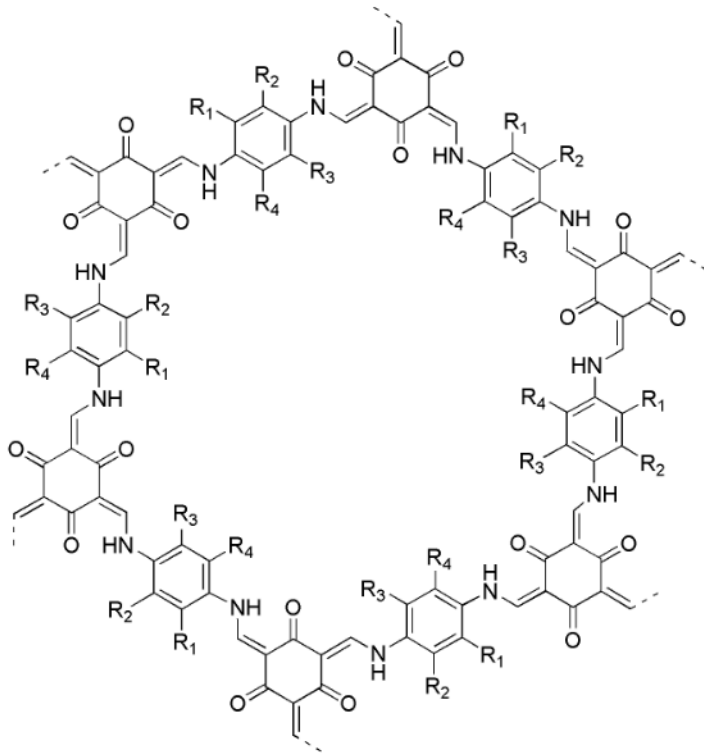
[0072] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 한 변에 상기 화학식 1의 반복단위를 포함하고, 내측에 공극이 형성된 다각형 구조일 수 있다. 다각형은 예를 들어 정형 또는 비정형의 삼각형, 사각형, 오각형, 육각형 또는 이들의 조합을 들 수 있고, 내측에 공극이 마련되는 것을 전제로 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 화학식 1의 반복단위가 수평 배열되어 2차원의 시트층을 형성하고, 내측에 공극이 형성된 육각형 구조일 수 있으며, 상기 공극은 COF 시트층간 리튬 이온 채널의 역할을 수행할 수 있다. 일 실시예에 따른 고체 전해질은 종래 COF에 비하여 리튬이온이 시트층간을 이동하기 위해 리튬 이온 해리에 필요한 활성화 에너지가 낮아, 보다 빠른 이온전도도 및 리튬 이온 수율이 현저히 향상되는 효과를 구현할 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 공극은 평균직경(기공크기)이 0.1 내지 20.0nm, 구체적으로 1.0 내지 8.0nm, 구체적으로 1.0 내지 2.0nm일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0074] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 표면적은 10 내지 800  $\text{mg}^2/\text{g}$ , 구체적으로 50 내지 500  $\text{mg}^2/\text{g}$ 일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0076] [화학식 2]



[0077]

[0078] 상기 화학식 2에서,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 서로 독립적으로  $-H$ ,  $-COOM$ ,  $-SM$ ,  $-SO_2M$ ,  $-SO_3M$ ,  $-PO_3M$  또는  $-PO_4M$ 이며,  $R_1$  내지  $R_4$ 는 동시에  $-H$ 가 아니고, 상기  $M$ 은  $Li$ ,  $Li_2$  또는  $Li_3$ 이며, 구체적인 설명은 상기 화학식 1과 동일하므로 생략한다.

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체는 파우더 형태일 수 있고, 이때 평균입경은  $0.001$  내지  $10 \mu m$ , 또는  $0.01$  내지  $5 \mu m$ 일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0080] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체는  $C_1$  내지  $C_7$ 의 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체일 수 있고, 구체적으로 폴리에틸렌옥사이드계, 폴리프로필렌옥사이드계 또는 폴리에틸렌프로필렌옥사이드계일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체는 수평균분자량이  $20,000$  g/mol 이하, 또는  $100$  내지  $10,000$  g/mol, 또는  $300$  내지  $1,000$  g/mol일 수 있다.

[0082] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체는 아크릴기, 메타크릴기, 비닐기, 티올기, 에폭시기, 이소시아네이트기, 실란올기, 할로젠, 카르복시기, 하이드록시기 및 아민기 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 반응성 관능기를 둘 이상 포함할 수 있고, 구체적으로 양말단에 상술한 반응성 관능기를 포함할 수 있다. 바람직하게 상기 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체는 아크릴기 또는/및 메타크릴기를 포함한 것일 수 있다. 또한, 다른 종류의 관능성 단량체나 다관능성 단량체를 사용하는 것보다 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체를 사용할 경우, 공유결합성 유기 골격구조체 중간 리튬 이온 채널을 효과적으로 형성해주어 보다 빠른 리튬 이온의 이동을 유도함으로써, 매우 뛰어난 이온전도도 및 에너지밀도를 구현할 수 있다.

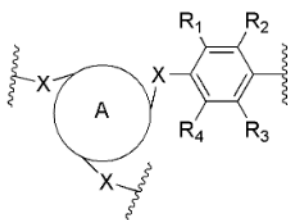
[0083] 아크릴기를 포함하는 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체의 예로, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 에폭실레이트 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PGEDA) 및 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 등을 들 수 있고, 구체적으로 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PGEDA), 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체 100 중량부에 대하여 가교중합체를 1 내지 100, 구체적으로 5 내지 50, 또는 5 내지 40, 구체적으로 10 내지 25의 중량부로 포함할 수 있다. 상기 중량비를 만족하는 경우, 보다 향상된 이온전도도 및 리튬 이온 수율을 갖는 고체전해질을 제조할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 공유결합성 유기 골격구조체 대 가교중합체는 100 : 1 내지 200, 구체적으로 100 : 30 내지 150, 또는 100 : 40 내지 110, 구체적으로 100 : 70 내지 80의 부피비를 만족할 수 있다. 상기 가교중합체는 제조 과정에서 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 기공 내부에 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체가 채워진 후에 중합되어 형성된 것일 수 있다. 이에 따라 상기 고체 전해질은 공유결합성 유기 골격구조체를 모재로 하며, 구조체의 기공 내부에 3차원 구조의 가교중합체가 연속적으로 채워진 부재를 포함하는 구조일 수 있다. 또한, 여기서 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 부피는 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 기공 부피를 의미할 수 있다. 또한, 일 실시예에 따른 공유결합성 유기 골격구조체의 단위중량당 기공부피는 0.01 내지 0.8cm<sup>3</sup>/g, 또는 0.1 내지 0.5cm<sup>3</sup>/g일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고체 전해질은 일정 공정에 의해 필름형태로 형성될 수 있으며, 유연성이 우수하고 대면적화가 가능한 프리스탠딩(free-standing) 필름으로 제조될 수 있다는 장점이 있다. 이때 상기 고체 전해질의 두께는 0.1 내지 100μm 또는 1 내지 50μm일 수 있지만, 적용하고자 하는 분야에 따라 용이하게 조절될 수 있다.
- [0087] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고체 전해질은 상기 공유결합성 유기 골격구조체 및 가교중합체를 포함함에 따라, 공유결합성 유기 골격구조체 단독으로 제조된 고체 전해질에 비하여 월등한 유연성을 가지며, 대면적의 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고체 전해질의 이온전도도, 구체적으로 리튬 이온전도도는 3.0 x10<sup>-5</sup>S/cm 이상, 6.0 x10<sup>-5</sup>S/cm 이상, 8.0 x10<sup>-5</sup>S/cm 이상, 또는 6.0 x10<sup>-5</sup> 내지 1.0 x10<sup>-3</sup>S/cm의 뛰어난 이온전도도를 나타낼 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고체 전해질에서 리튬 이온의 해리에 필요한 활성화 에너지는 0.2 eV 이하, 0.01 내지 0.17 eV, 또는 0.01 내지 0.15 eV일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고체 전해질의 리튬 이온 수율은 0.85 이상, 또는 0.9 이상, 또는 0.93 이상일 수 있다.

[0092] 이하, 본 발명의 일 양태는 상기의 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물 제조방법을 제공할 수 있다.

[0093] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체 및 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체를 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 제공할 수 있다.

[0094] [화학식 1]



[0095]

[0096] 상기 화학식 1에서, A는 단환 또는 다환의 고리화합물이며, -X-는 2가의 연결기이고, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 서로 독립적으로 -H, -COOM, -SM, -SO<sub>2</sub>M, -SO<sub>3</sub>M, -PO<sub>3</sub>M 또는 -PO<sub>4</sub>M이며, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 동시에 -H가 아니고, 상기 M은 Li, Li<sub>2</sub> 또는 Li<sub>3</sub>이다.

[0097] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물에 있어서, 상기 공유결합성 유기 골격구조체 100 중량부에 대하여 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체를 1 내지 100, 구체적으로 5 내지 50, 또는 5 내지 40, 구체적으로 10 내지 25의 중량비로 포함할 수 있다. 또한, 상기 공유결합성 유기 골격구조체 대 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체는 100 : 1 내지 200, 구체적으로 100 : 30 내지 150, 또는 100 : 40 내지



110, 구체적으로 100 : 70 내지 80의 부피비를 만족할 수 있다. 여기서 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 부피는 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 기공부피를 의미할 수 있고, 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 단위 질량당 기공부피와 투입하는 공유결합성 유기 골격구조체의 중량을 곱하여 상기 공유결합성 유기 골격구조체의 기공부피를 구할 수 있다.

- [0098] 상기 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물은 필요에 따라 개시제를 더 포함할 수 있으며, 경화 방법에 따라 광개시제 또는 열개시제를 더 포함할 수 있다. 상기 개시제는 공지된 개시제를 제한없이 사용할 수 있으나, 상기 광개시제의 일 예로는 아세토페논계 화합물, 벤조페논계 화합물, 트리아진계 화합물, 벤조인계 화합물, 이미다졸계 화합물, 크산톤계 화합물, 포스핀계 화합물 및 옥심계 화합물에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 열개시제의 일 예로는 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide, BPO), 디큐밀퍼옥사이드(dicumyl peroxide, DCP), 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN) 등에서 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0099] 상기 화학식 1, 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체 및 고체 전해질에 대한 구체적인 설명은 상술한 바와 동일하므로 생략한다.
- [0101] 이하, 본 발명의 일 양태는 상술한 고체전해질의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0102] 본 발명은 (S1) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 함유하는 공유결합성 유기 골격 구조체 및 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체를 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물에 압력을 인가하는 단계 및 (S2) 상기 고체 전해질 슬러리 조성물을 중합하여 가교중합체를 제조하는 단계를 포함하는 고체 전해질의 제조방법을 제공할 수 있다. 상기 화학식 1, 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체 및 고체 전해질에 대한 구체적인 설명은 상술한 바와 동일하므로 생략한다.
- [0103] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (S1)단계에서, 상기 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 저압 조건 하에 일정시간 방치하는 단계(Low pressure-driven method)를 더 수행할 수 있다. 바람직하게, 도 5의 ②에서 보는 바와 같이, 상기 공유결합성 유기 골격 구조체의 기공 내부에 액상의 단량체가 효과적으로 침투할 수 있도록 진공을 5분 이상, 또는 30분 이상 걸어줄 수 있다.
- [0104] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (S1)단계에서, 1 내지 400 MPa, 5 내지 250 MPa 또는 100 내지 250 MPa의 압력을 인가하는 것일 수 있으며, 압력을 인가하는 방법은 통상적으로 사용되는 방법을 이용할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 (S2) 단계에서, 고체전해질 슬러리 조성물은 경화성 조성물로, 경화(중합) 반응을 통해 고체전해질을 제조할 수 있다. 상기 경화 반응은 광경화, 열경화, 또는 이들의 조합으로 수행되는 것일 수 있으며, 목적에 따라 적절하게 변경하여 수행할 수 있다. 바람직하게 상기 중합은 광경화 반응일 수 있고, 자외선 파장영역의 광원을 조사하여 상술한 반응성 관능기를 활성화하여 가교중합하는 것일 수 있다.
- [0106] 또한, 상기 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물은 필요에 따라 개시제나 유기용매를 더 포함할 수 있지만 이에 제한되지 않는다.
- [0108] 이하, 일 양태에 따른 전고체 전지에 대해 설명하나, 일 양태에 따른 상기 고체전해질을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에서 통상의 제조방법 및 재료를 사용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있다.
- [0109] 본 발명은 상술한 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지를 제공할 수 있다. 상기 전고체 전지는 양극층 및 음극층을 포함하며, 상기 양극층과 음극층 사이에 고체전해질층을 포함하고, 상기 고체전해질층은 일 양태에 따른 고체전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0110] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 양극층은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0111] 본 발명의 또다른 실시예에 따라, 상기 양극 활물질층은 기공 내에 일 양태에 따른 고체전해질이 함침된 것이며, 상기 양극층과 고체전해질층은 서로 일체화된 것일 수 있다.
- [0112] 일 예로, 상기 고체전해질층의 두께는 0.1 내지 100 $\mu$ m, 1 내지 100  $\mu$ m, 또는 5 내지 50  $\mu$ m 일 수 있으며, 여기

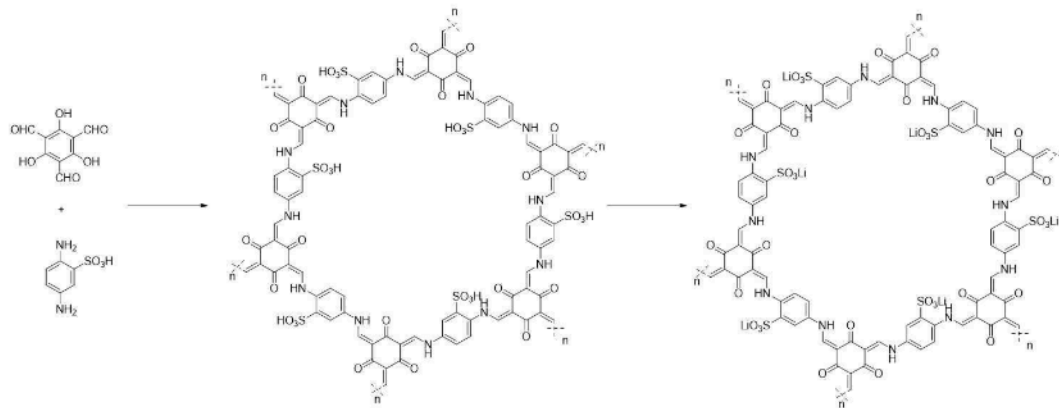
서 고체전해질층의 두께는 양극 활물질층과 고체전해질이 혼재하지 않으며 일 양태에 따른 고체전해질만이 존재하는 구간의 두께를 의미한다.

- [0113] 일 양태에 따른 전고체 전지는 (A) 양극 집전체의 일면에 양극재 슬러리 조성물을 도포하고, 건조 및 압연하여 기공이 형성된 양극 활물질층을 제조하는 단계; (B) 상기 양극 활물질층에 일 양태에 따른 고체전해질 제조용 슬러리 조성물을 함침시키고 중합하여 고체전해질이 함침된 양극층 및 상기 양극층 과 일체화된 고체전해질층을 제조하는 단계; 및 (C) 상기 고체전해질이 함침된 양극층과 음극층을 적층하는 단계;를 포함하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0114] 상기 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있을 수 있고, 상기 양극재 슬러리 조성물은 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산재 등을 포함할 수 있다. 양극 집전체의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 3~500 $\mu$ m일 수 있다.
- [0115] 상기 양극 활물질은 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 해리가 가능한 물질이라면, 이 기술분야에서 사용되는 통상의 양극 활물질을 제한없이 사용할 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 코발트산 리튬복합산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 스피넬 결정형 망간산 리튬복합산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 망간산 리튬복합산화물(LiMnO<sub>2</sub>), 니켈 산 리튬복합산화물(LiNiO<sub>2</sub>), 인산철 리튬(lithium iron phosphate; LiFePO<sub>4</sub>), 리튬 인산망간(LiMnPO<sub>4</sub>), 리튬 인산코발트(LiCoPO<sub>4</sub>), 리튬 피로인산철(iron pyrophosphate; Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 니오브산 리튬 복합산화물(LiNbO<sub>2</sub>), 철산 리튬 복합산화물(LiFeO<sub>2</sub>), 마그네슘산 리튬복합산화물(LiMgO<sub>2</sub>), 구리산 리튬복합산화물(LiCuO<sub>2</sub>), 아연산 리튬복합산화물(LiZnO<sub>2</sub>), 몰리브덴산 리튬복합산화물(LiMoO<sub>2</sub>), 탄탈륨산 리튬복합산화물(LiTaO<sub>2</sub>), 텅스텐산 리튬복합산화물(LiWO<sub>2</sub>), 과리튬 과망간 니켈 코발트 복합산화물 ( $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합산화물 (LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.16</sub>Al<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>), 리튬 니켈 코발트망간 복합산화물 (LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.7</sub>Co<sub>0.16</sub>Mn<sub>0.16</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>), 산화 망간 니켈(LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>) 등을 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0116] 상기 도전재로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으나 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0117] 상기 바인더 고분자로는 니트릴부타디엔리버, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리디메틸실록산, 폴리비닐리덴폴루오라이드, 폴리비닐리덴카보네이트 및 폴리비닐피롤리디논으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐리덴폴루오라이드, 폴리비닐리덴카보네이트 및 폴리에틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0118] 상기 음극층은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.
- [0119] 상기 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등에서 선택될 수 있다. 상기 음극 활물질층은 소프트 카본, 하드 카본, 인조 흑연, 천연 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑 연화성탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 그래핀, 풀러렌, 활성탄 및 메조 카본 마이크로비드 중에서 선택된 어느 하나의 카본; 실리콘, 주석, 리튬, 알루미늄, 은, 비스무트, 인듐, 게르마늄, 납, 백금, 티탄, 아연, 망간, 카드뮴, 셀륨, 구리, 코발트, 니켈 및 철 중에서 선택된 어느 하나의 금속; 상기 금속 중 2종 이상을 포함하는 합금; 및 상기 금속 중 1종 이상의 산화물;로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있으며, 바람직하게는 리튬금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0120] 특히, 일 양태에 따른 고체전해질은 리튬금속 음극과의 계면 안정성이 우수하며 덴트라이트 성장 현상을 효과적으로 억제하여 종래 고체 전해질의 한계점을 해결할 수 있고, 탁월한 수명 특성 및 율속 특성을 구현할 수 있다. 나아가 상기 고체전해질은 공유결합성 유기 골격 구조체와 가교중합체의 조합으로 형성된 리튬 이온 채널을 가짐으로써, 추가적인 리튬염 및 용매의 첨가 없이도 뛰어난 성능으로 구동 가능하다는 장점이 있다.
- [0121] 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.

[0122]

[제조예 1] 공유결합성 유기 골격 구조체(COF-1) 제조



[0123]

[0124]

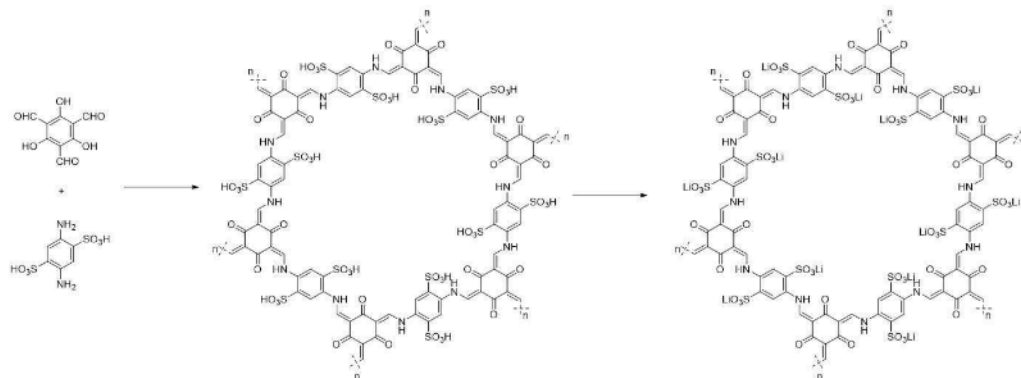
2,4,6-트리포밀플로로글루시놀(63mg, 0.3mmol) 및 2,5-디아미노벤젠설포산(84.7mg, 0.45mmol), 1,4-디옥산(1.2mL, 14.1 mmol), 1,3,5-트리메틸벤젠(0.8 mL, 5.75 mol), 아세트산(0.216 mL, 3.6mmol) 및 탈이온수(0.38g, .021 mmol)를 파이렉스 튜브에 투입한 뒤, 혼합물을 액체 질소에서 급속 냉동하고 동결-펌프-해동 사이클을 세 번 반복하여 가스를 제거하였다. 그 후 튜브를 밀봉하고 120℃에서 3일 동안 반응시킨 뒤, 침전물을 여과하여 수집하고 디메틸아세타마이드와 아세톤으로 세척 및 12시간 동안 테트라하이드로퓨란으로 Soxhlet을 통해 추출하여, 진공, 120℃에서 하룻밤 동안 건조하여 TpPa-SO<sub>3</sub>H를 수득하였다(수율: 119.7mg, 91%).

[0125]

상기 합성된 TpPa-SO<sub>3</sub>H(200 mg)를 아세트산 리튬 용액(5 M, 20 mL)에 투입하고 실온에서 3일간 교반한 뒤 생성된 분말을 3회 여과 및 세척하여, 진공, 120℃에서 하룻밤 동안 건조하여 최종적으로 제조예 1에 따른 TpPa-SO<sub>3</sub>Li 분말(이하, COF-1)을 수득하였다(수율: 173.5 mg, 85%).

[0127]

[제조예 2] 공유결합성 유기 골격 구조체(COF-2) 제조



[0128]

[0129]

상기 제조예 1에서, 2,5-디아미노벤젠설포산 대신 2,5-다리아미노벤젠-1,4-디설포산 120.6 mg(0.45 mmol)을 투입하였다는 점, 아세트산 리튬 용액(5 M)을 40 mL 투입하였다는 점을 제외하고 제조예 1과 동일하게 수행하였으며, 최종적으로 제조예 2에 따른 TpPa-(SO<sub>3</sub>Li)<sub>2</sub> 분말(이하, COF-2)을 수득하였다(수율: 169.2 mg, 82%).

[0130]

상기 제조예 1 및 2에 따른 공유결합성 유기 골격 구조체의 푸리에 변환 적외선분광법(ATR-FT-IR, Nicolet iS10 FTIR Spectrometer), X-선 회절분석법(XRD, X-ray diffraction, Ka X-선 소스가 장착된 크라토스 아미쿠스 분광기 사용) 및 표면적/기공구조 분석(Micromeritics®의ASAP® 242)을 수행하였으며, 그 결과를 도 1, 2, 3에 도시하였다. 구체적으로, 표면적은 COF-1은 343 mg<sup>2</sup>/g, COF-2은 95 mg<sup>2</sup>/g이고, 기공 크기는 COF-1 및 COF-2 모두 1.2nm로 측정되었다.



- [0132] [실시예 1]
- [0133] 공유결합성 유기 골격 구조체(COF)인 상기 제조예 1의 COF-1과 폴리알킬렌옥사이드계 다관능성 단량체인 PEGDA(Poly(ethylene glycol) diacrylate, Mn: 545 g/mol)를 100:15의 중량비로 투입하고 진공을 2시간 동안 걸어주었으며, 이를 통해 실시예 1에 따른 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 제조하였다. 이때, 상기 PEGDA 100 중량부에 대하여 1 중량부로 광개시제를 투입해주었다.
- [0134] 물성평가를 위하여 상기 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 유압프레스 (Hefei Kejing Materials Technology Co., Ltd.)로 120℃에서 1시간 동안 222MPa(3ton) 압력을 인가하여 필름을 형성하였다. 필름에 1분동안 365nm의 UV 램프를 조사하여 최종적으로 약 30 $\mu$ m 박막형태의 고체 전해질을 제조하였다.
- [0135] [실시예 2]
- [0136] 상기 실시예 1에서, COF-1과 PEGDA을 100:24의 중량비로 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 사용하였다는 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0137] [실시예 3]
- [0138] 상기 실시예 1에서, COF-1과 PEGDA을 100:32의 중량비로 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 사용하였다는 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0139] [실시예 4]
- [0140] 상기 실시예 1에서, COF-1과 PEGDA을 100:40의 중량비로 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 사용하였다는 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0141] [실시예 5]
- [0142] 상기 실시예 1에서, COF-1이 아닌 제조예 2의 COF-2를 사용하였다는 점을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0143] [실시예 6]
- [0144] 상기 실시예 5에서, COF-2와 PEGDA을 100:11의 중량비로 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 사용하였다는 점을 제외하고, 실시예 5와 동일하게 수행하였다.
- [0145] [실시예 7]
- [0146] 상기 실시예 5에서, COF-2와 PEGDA을 100:16의 중량비로 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 사용하였다는 점을 제외하고, 실시예 5와 동일하게 수행하였다.
- [0147] [실시예 8]
- [0148] 상기 실시예 5에서, COF-2와 PEGDA을 100:21의 중량비로 포함하는 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 사용하였다는 점을 제외하고, 실시예 5와 동일하게 수행하였다.
- [0149] [비교예 1]
- [0150] 공유결합성 유기 골격 구조체인 상기 제조예 1의 COF-1만을 유압프레스 (Hefei Kejing Materials Technology Co., Ltd.)로 120℃에서 0.5시간 동안 222MPa(3ton) 압력을 인가하여 약 250 $\mu$ m 박막형태의 고체 전해질을 제조하였다. 다만, 실시예와 같은 30 $\mu$ m의 박막을 제조하려고 했지만, 파우더인 COF-1 단독으로는 유연성이 없어 이동하는 단계에서 쉽게 부서지게 되어 프리스탠딩 필름의 제조가 어려웠으며, 때문에 스테인레스 포일을 기재로 하여 기재 상에 COF-1 단독의 박막을 형성하였다.
- [0151] [비교예 2]
- [0152] 상기 비교예 1에서 COF-1이 아닌 제조예 2의 COF-2를 사용하였다는 점을 제외하고, 비교예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0153] 또한, 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 및 2에 따라 제조된 고체전해질에 있어서, COF 100 중량부에 대한 PEGDA의 중량부를 하기 표 1에 기재하였다.
- [0154] [평가예 1] 이온전도도( $\sigma_{Li}$ )

[0155] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 고체전해질을 동일한 스테인레스 포일 2장 사이에 겹쳐 이온전도도 측정 셀을 제조하여, 고체전해질의 이온전도도를 측정하였다. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)분석을 기반으로 하여, 상온에서 0.1 mHz 내지 5 MHz 주파수 범위와 10 mV의 교류전폭을 인가하여 임피던스를 측정하고 이온전도도를 하기 식 1에 따라 계산하였다. 그 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

[0156] [식 1]

$$\sigma_{Li} = \frac{l}{RS}$$

[0157]

[0158] (상기 식 1에서, l은 전고체전지의 두께, R은 EIS 분석을 통해 측정된 저항, S는 전극의 작동 면적이다.)

[0159] [평가예 2] 리튬 이온 이동도

[0160] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 고체전해질의 리튬 이온 이동도를 평가하기 위해 각 고체전해질에서 Li 이온을 해리 및 이동시키기 위한 활성화 에너지( $E_a$ )를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0161] 또한, 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 고체전해질을 동일한 리튬 금속 포일 2장 사이에 겹쳐 리튬 이온 수율 측정 셀을 제조하고, 상온에서 10 mV의 직류전압을 4 시간동안 인가하였고, 직류전압 인가 전과 후의 임피던스 값을 측정하여 리튬 이온 수율(Li-ion transform number,  $t_{Li+}$ )을 하기 식 2에 따라 계산하였다. 그 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

[0162] [식 2]

$$t_{Li+} = \frac{I_{ss}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{ss} R_{ss})}$$

[0163]

[0164] (상기 식 2에서  $\Delta V$ 는 편광 전압,  $I_{ss}$  및  $R_{ss}$ 는 편광 후 정상 전류 및 저항 값을 나타내며,  $I_0$  및  $R_0$ 은 초기 전류 및 저항 값이다)

표 1

[0165]

	PEGDA의 중량부	이온전도도[S/cm](RT)	활성 에너지[eV]	리튬 이온 수율 ( $t_{Li+}$ )
실시예 1	15	$3.8 \times 10^{-6}$	0.16	0.92
실시예 2	24	$4.7 \times 10^{-6}$	0.15	0.93
실시예 3	32	$2.1 \times 10^{-6}$	0.19	0.91
실시예 4	40	$1.6 \times 10^{-6}$	0.19	0.91
실시예 5	11	$7.3 \times 10^{-6}$	0.13	0.93
실시예 6	16	$8.5 \times 10^{-6}$	0.11	0.95
실시예 7	21	$5.3 \times 10^{-6}$	0.15	0.92
실시예 8	26.6	$4.7 \times 10^{-6}$	0.17	0.91
비교예 1	0	$2.5 \times 10^{-6}$	0.18	0.90
비교예 2	0	$4.5 \times 10^{-6}$	0.16	0.92

[0166] 상기 표 1과 같이, 실시예들의 고체전해질은 비교예들의 고체전해질에 비해 현저히 향상된 이온전도도 및 리튬 이온 수율을 가지는 것을 확인하였다.

[0167] 또한, 일 구현예에 따른 고체전해질은  $\pi-\pi^*$  상호작용으로 이온 채널을 형성하고 이로써 Li 이온을 해리시키기 위한 활성화 에너지를 대폭 낮춰 양극 내에서 빠른 리튬 이온의 이동을 유도할 수 있게 되고, 따라서 이를 포함하는 전지의 경우, 뛰어난 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

- [0168] 또한, 실시예 6과 비교예 1의 전기 전도율(Ionic conductance, 1/저항)을 측정한 결과 실시예 6은 38.8mS, 비교예 1은 1.3mS를 나타냄으로써, 일 실시예에 따른 고체전해질은 얇은 두께의 박막으로 제조가 가능하다는 점과 뛰어난 이온 전도도를 나타낸다는 것을 확인하였다.
- [0170] -전고체 리튬금속전지의 제조
- [0171] 양극 활물질( $\text{Me}_2\text{BBQ}$ )/도전재(카본블랙; Super P)/바인더(폴리비닐리덴플루오라이드, PVDF) 3/6/1 중량비의 양극재 함량이 40중량%가 되도록 N-메틸피롤리돈에 첨가하여 양극재 슬러리 조성물을 제조하였다. 상기 양극재 슬러리 조성물을 두께가 18  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄(Al) 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 80℃에서 열풍 건조한 후, 120℃에서 24시간 동안 진공 건조하고 20 $\mu\text{m}$  두께의 양극 활물질층을 형성하였고, 이를 통해 양극층을 제조하였다.
- [0172] 이후, 상기 실시예 6의 고체 전해질 제조용 슬러리 조성물을 양극활물질층 내에 함침시키고 유압프레스 (Hefei Kejing Materials Technology Co., Ltd.)로 120℃에서 0.5시간 동안 222MPa(3ton) 압력을 인가하여 필름을 형성하였다. 필름에 1분동안 365nm의 UV 램프를 조사하여, 고체전해질이 함침된 양극층 및 상기 양극층과 일체화된 30 $\mu\text{m}$  두께의 고체전해질층을 제조하였다.
- [0173] 이후 50  $\mu\text{m}$  두께의 리튬금속이 9  $\mu\text{m}$  두께의 구리 호일 집전체에 압연된 음극층을 적층하여 실시예 6에 따른 전고체 리튬금속전지를 제조하였다.
- [0174] [비교예 3] 액체 전해질 리튬금속전지의 제조
- [0175] 상기 전고체 리튬금속전지의 제조방법에서 고체전해질층을 제조하지 않고, 양극층과 음극층 사이에 폴리에틸렌계 다공성 고분자 분리막을 개재한 뒤, 디메틸에테르(DME)와 1,3-디옥솔란(DOL)이 1:1의 부피비로 혼합된 용매에 1M LiTFSI가 용해된 전해액을 주입하여 리튬금속전지를 제조하였다.
- [0177] [평가예 3] 전지 안정성 평가
- [0178] 고체전해질의 리튬 금속 음극에 대한 안정성을 평가하기 위해, 상기 실시예 6 및 비교예 3에 따른 리튬금속전지에 대한 리튬 금속의 전/탈착 거동을 확인하였다. 구체적으로 리튬금속전지를 전류밀도 0.05 mA/ $\text{cm}^2$ 에서 5시간 동안 전류를 인가해줘 0.25 mAh/ $\text{cm}^2$ 의 면적당 용량을 충/방전하며, 500시간 동안 총 50회의 전/탈착을 진행하며 전압변화를 관찰하였고 그 결과를 도 7에 도시하였다. 도 7을 보면, 실시예 6이 비교예 3에 비하여 현저히 낮은 과전압을 형성함을 확인하였으며, 이를 통해, 일 실시예에 따른 고체전해질을 이용할 경우, 리튬금속과 덴드라이트의 형성을 효과적으로 제어하여 리튬금속 음극과의 안정성이 뛰어난 전지를 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0179] [평가예 4] 수명 특성 평가
- [0180] 상기에서 실시예 6 및 비교예 3에서 제조된 리튬금속전지의 상온 수명 특성 및 율속특성을 분석하였다. 충/방전 조건은 상온(25℃에서 전류밀도 50 mA/g으로 1.8 내지 3.4 V의 전압 범위에서 1000사이클 수명 테스트를 진행하였고 그 결과를 도 8 및 9에 도시하였다. 또한, 율속 특성을 측정하기 위해 1.8 내지 3.4 V의 전압 범위에서 전류밀도를 20, 50, 100, 200, 500 mA/g으로 변화시켜 수회의 사이클 테스트하였으며, 그 결과를 도 10에 도시하였다.
- [0181] 도 8 내지 10을 참조하면, 실시예 6의 고체전해질이 적용된 전고체 리튬금속전지는 액체 전해질이 적용된 전지에 비하여 탁월한 성능을 나타내며, 구체적으로 1000사이클 이후에도 80% 이상의 우수한 용량유지율을 구현하는 것을 알 수 있다. 비교예 3의 경우, 액체전해질 의해 100사이클에서 50wt%이상의 유기전극이 용해되어 더 이상 활물질로서 역할을 수행하지 못하는 문제가 발생하며, 이를 통해 매우 미흡한 수명 특성을 나타낸다. 이에 반해 실시예 6의 경우, 200사이클 이후에도 전극이 용해되지 않으며, 이에 따라 상기 고체전해질은 상온에서 구동 가능한 높은 이온전도도와 리튬이온의 이동에 요구되는 활성화에너지가 낮아 빠른 이온 이동이 가능하며,  $\text{Me}_2\text{BBQ}$  등과 같은 고용량 양극재나 리튬금속 음극과의 계면 안정성이 우수하여 수명 특성 및 율속 특성이 탁월할 것을 알 수 있다.
- [0182] 뿐만 아니라, 일 실시예에 따른 고체전해질을 이용할 경우, 목적으로 하는 물성을 달성하기 위해 다양한 기능기를 부착하여 다양한 전지 시스템 내에서 폭넓게 사용할 수 있다. 또한, 일 실시예에 따른 고체전해질 낮은 밀도

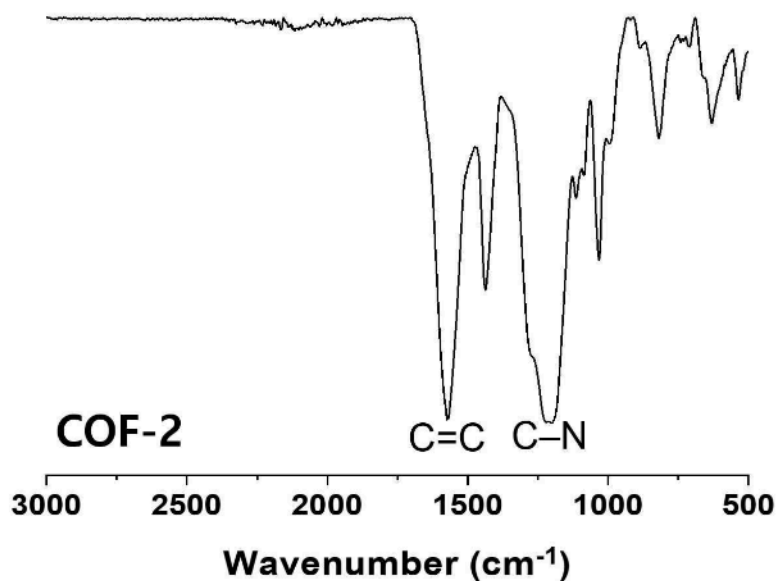
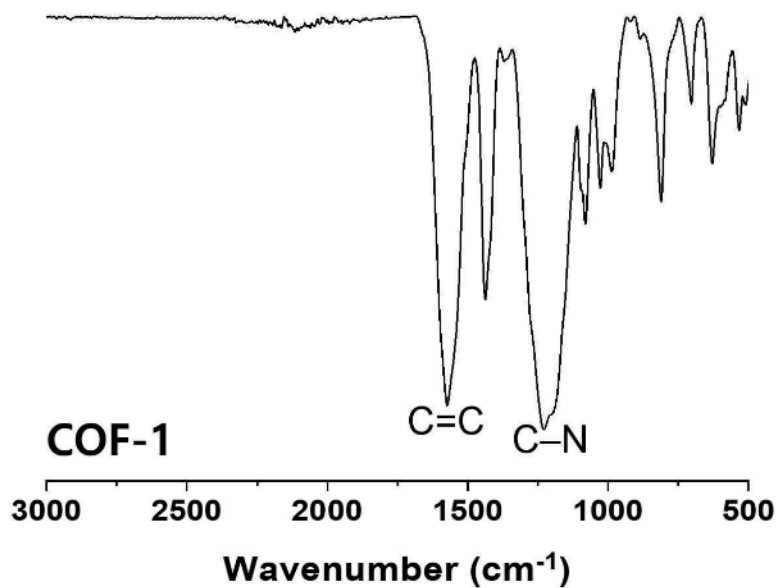
를 갖기 때문에 중량 대비 현저히 높은 용량을 나타낼 수 있으며, 에너지밀도의 향상을 용이하게 구현할 수 있고, 이에 따라 높은 에너지 밀도가 요구되는 산업분야, 일례로 전기자동차, 드론, 비행기 등 폭넓은 분야에 활용될 수 있다.

[0183] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0184] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

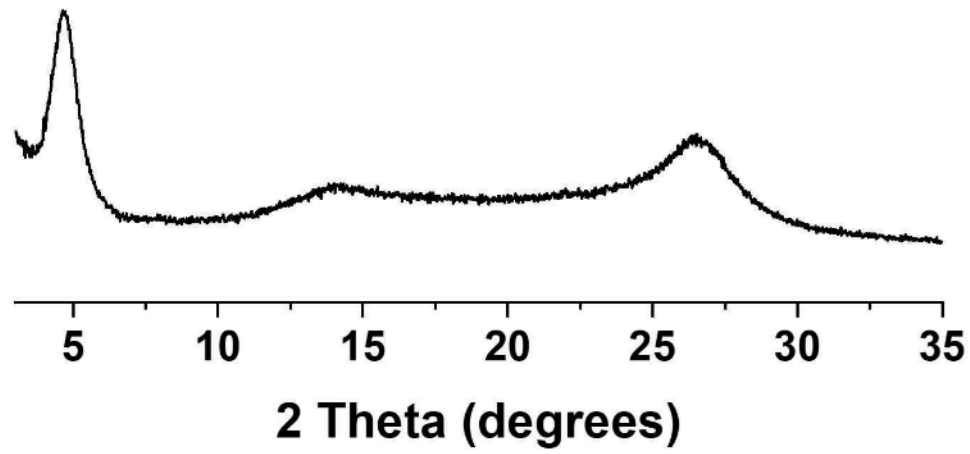
## 도면

### 도면1

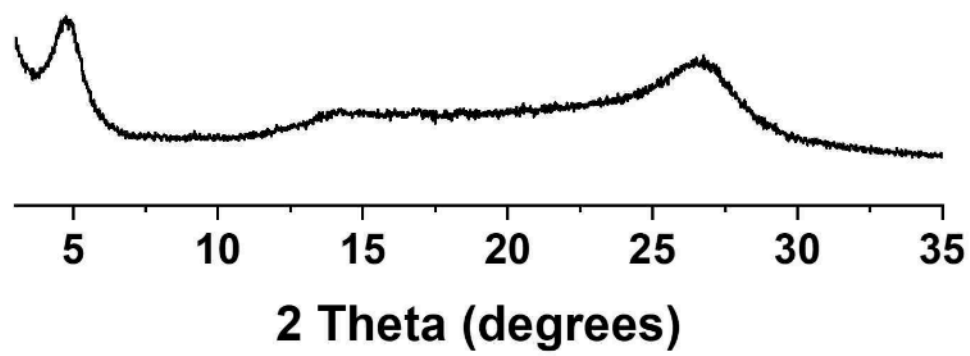


도면2

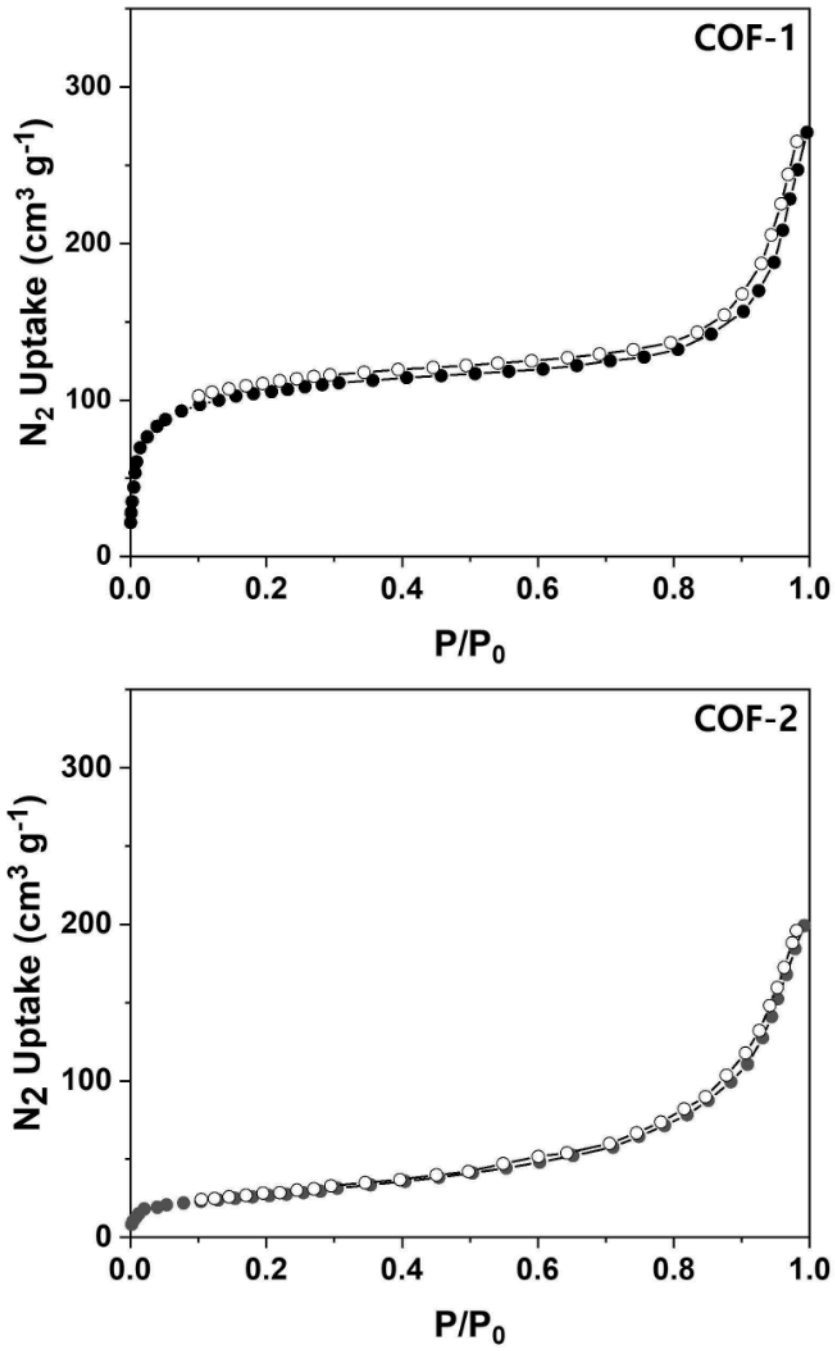
COF-1



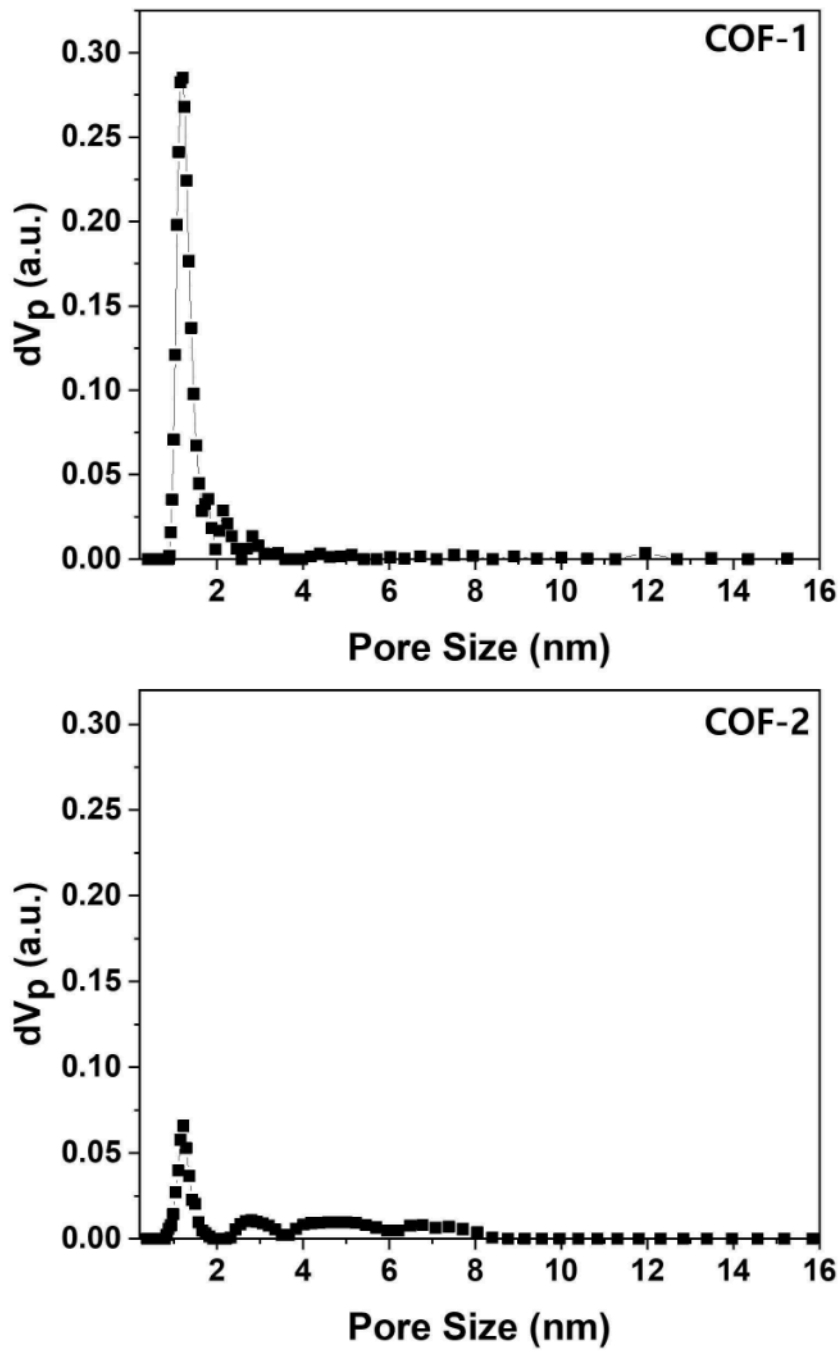
COF-2



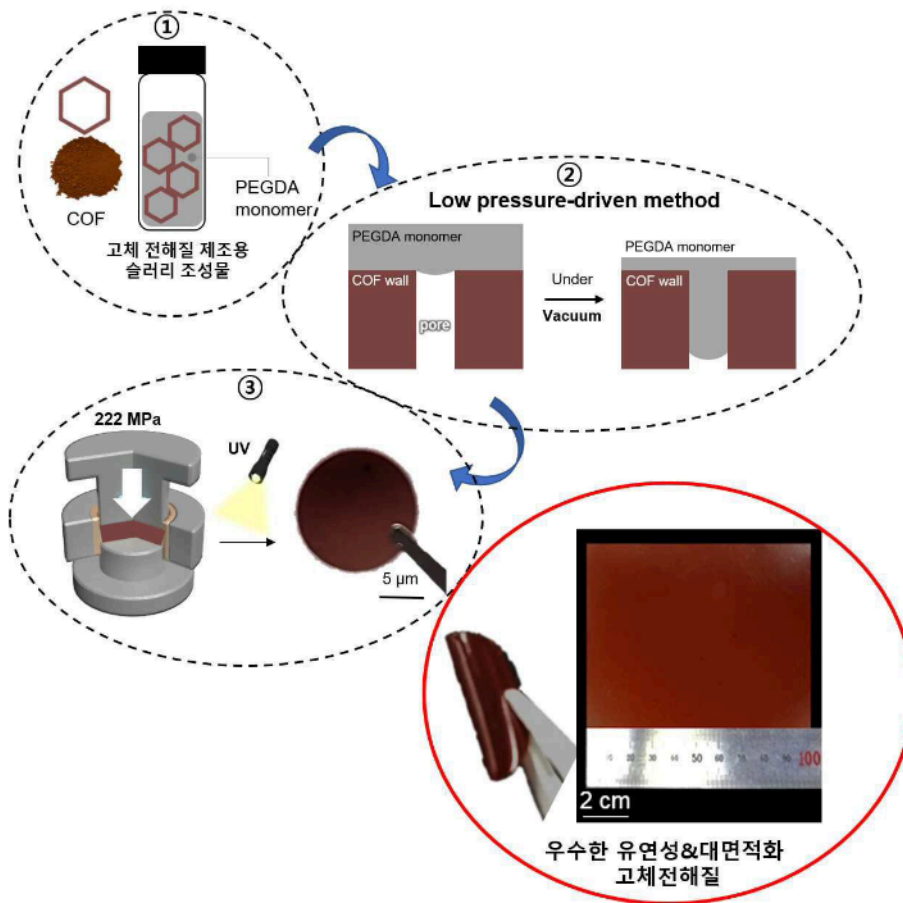
도면3



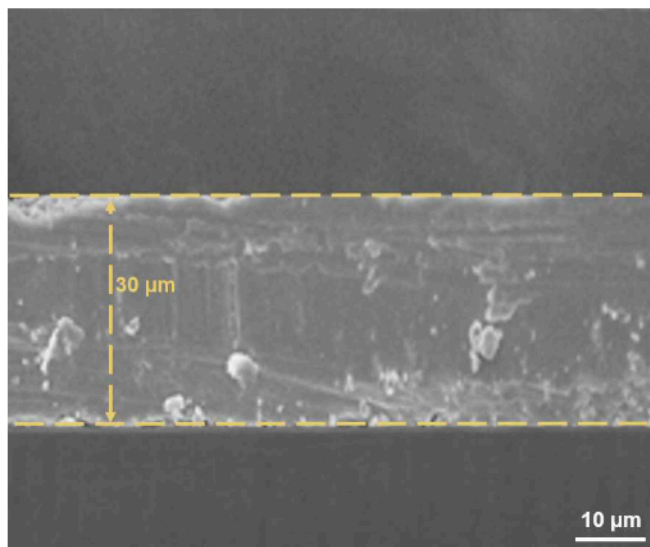
도면4



도면5

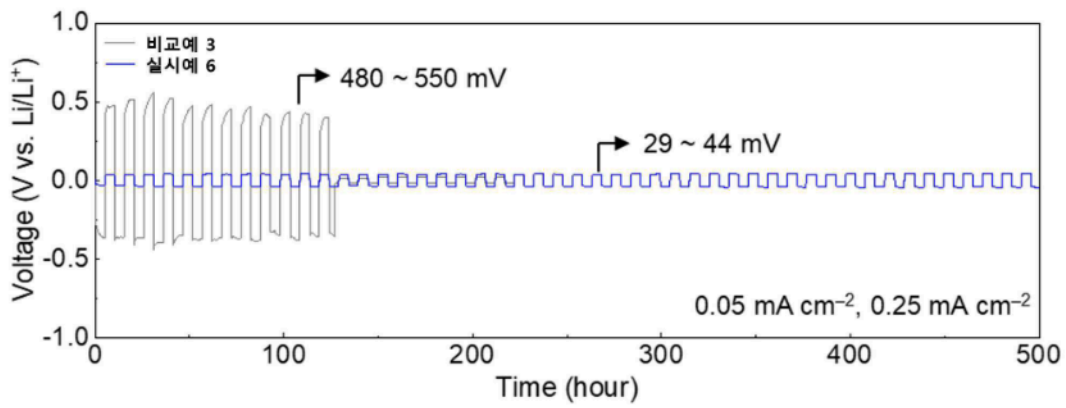


도면6

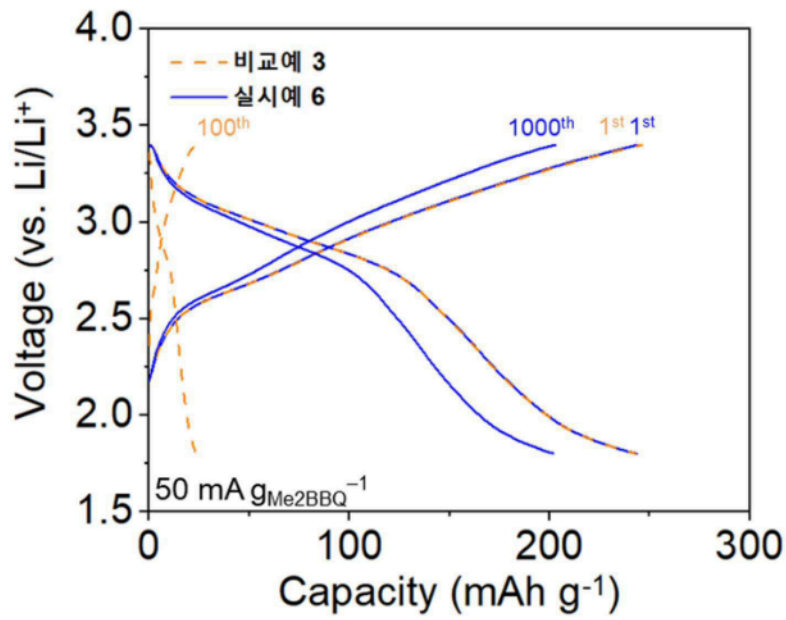




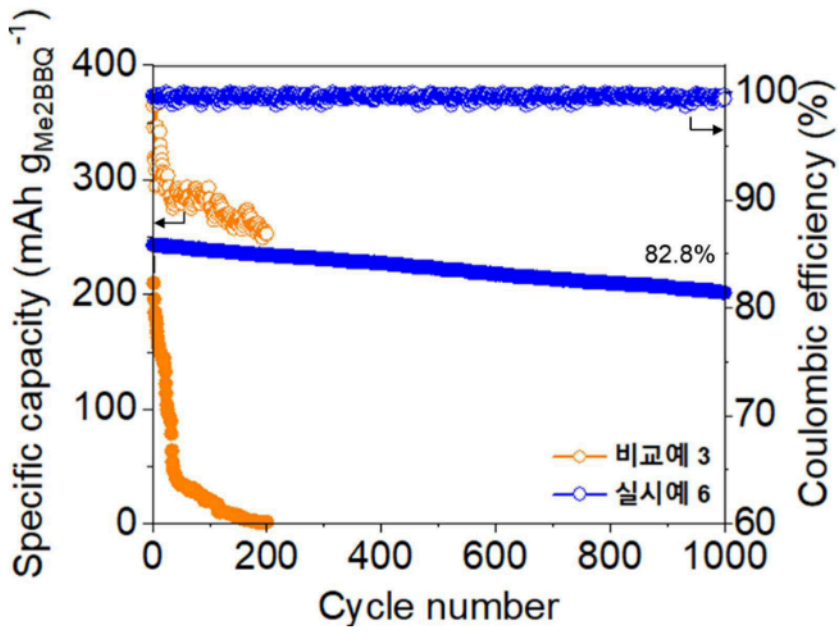
도면7



도면8



도면9



도면10

