



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0131270  
(43) 공개일자 2024년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 32/174 (2017.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C01B 32/174 (2017.08)  
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0026045  
(22) 출원일자 2024년02월22일  
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장  
1020230024184 2023년02월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자  
장영진  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
우유진  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 탄소 나노튜브 분산액 및 이의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 탄소 나노튜브, 분산제 및 분산매를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액으로서, 상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:10 내지 100:90의 중량비로 포함하고, 상기 제1 분산제는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제이고, 상기 제2 분산제는 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물이며, 상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:50 내지 100:500인 점도가 낮고 포함하는 입자의 입도가 작은 탄소 나노튜브 분산액에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01M 4/13* (2013.01)  
*H01M 4/625* (2013.01)  
*C01B 2202/02* (2013.01)  
*C01B 2202/32* (2013.01)  
*C01P 2004/50* (2013.01)  
*C01P 2004/61* (2013.01)  
*Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

**목영봉**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**양영조**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김현석**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**윤기열**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김은범**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

탄소 나노튜브, 분산제 및 분산매를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액으로서,  
상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:10 내지 100:90의 중량비로 포함하고,  
상기 제1 분산제는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제이고, 상기 제2 분산제는 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물이며,  
상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:50 내지 100:500인, 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 탄소 나노튜브의 비표면적(BET)은  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  이상인 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
상기 탄소 나노튜브는 단일벽 탄소 나노튜브인 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
상기 탄소 나노튜브는 상기 탄소 나노튜브 분산액 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부 포함되는, 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
상기 제1 분산제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리-N-비닐-5-메톡사졸리돈(poly-N-vinyl-5-methoxazolidon), 폴리비닐아지리디논(polyvinylaziridinone), 폴리비닐아제티디논(polyvinylazetidionone), 폴리비닐피페리돈(polyvinylpiperidone), 폴리비닐카프로락탐(polyvinylcaprolactam), 폴리메틸렌피롤리돈(poly(3-methylene-2-pyrrolidone)), 폴리메틸메틸렌피롤리돈(poly(N-methyl-3-methylene-2-pyrrolidone)) 및 폴리비닐프탈이미드(polyvinylphthalimide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,  
상기 제2 분산제는 폴리스타이렌 설폰산, 폴리스타이렌 설폰산의 염 및 설포네이트 스타이렌-말레산 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제2 분산제는 설포네이티드 폴리스타이렌, 설포네이티드 스타이렌 말레산 공중합체, 소듐 폴리스타이렌설포네이트, 폴리스타이렌 설펜산, 및 암모늄 폴리스타이렌설포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:20 내지 100:80의 중량비로 포함하는 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:100 내지 100:250인 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 분산매는 아미드계 극성 유기용매, 알코올계 용매, 글리콜계 용매, 글리콜 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 및 수계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브 분산액은 25℃에서 1주간 방치했을 때, 점도의 상승률이 20% 이하인 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브 분산액은 평균 입도(D50) 0.5  $\mu\text{m}$  내지 5.4  $\mu\text{m}$ 의 탄소 나노튜브 응집 입자를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브 분산액은 평균 입도(D90) 1.5  $\mu\text{m}$  내지 15.0  $\mu\text{m}$ 의 탄소 나노튜브 응집 입자를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액.

#### 청구항 14

제 1 항에 따른 탄소 나노튜브 분산액 및 전극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 슬러리 조성물.

**청구항 15**

- (1) 탄소 나노튜브, 분산제 및 분산매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및
- (2) 상기 혼합물을 분산 처리하는 단계를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법으로서,  
상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:10 내지 100:90의 중량비로 포함하고,  
상기 제1 분산제는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제이고, 상기 제2 분산제는 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물이며,  
상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:50 내지 100:500인, 제1항의 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 관련 출원과의 상호 인용

[0002] 본 출원은 2023년 2월 23일자 한국 특허 출원 제10-2023-0024184호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 탄소 나노튜브 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 점도가 낮고 및 입자의 입도가 작은 탄소 나노튜브 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0005] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 또, 이 같은 고용량 리튬 이차 전지용 전극으로서, 전극 밀도를 향상시켜 단위 체적 당 에너지 밀도가 더 높은 전극을 제조하기 위한 방법에 대해 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 일반적으로, 고밀도 전극은 수  $\mu\text{m}$  내지 수십  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 전극 활물질 입자를 고압 프레스에 의해 성형하여 형성되는데, 성형 공정 동안, 입자들이 변형되고, 입자들 사이에 공간이 감소될 수 있어서, 전해액 침투성이 저하되기 쉽다.

[0007] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해, 전극의 제조 시 우수한 전기전도성과 강도를 갖는 도전재를 사용하고 있다. 상기 도전재는 전극 활물질 사이에 위치하여 성형 공정을 거치는 경우에도, 활물질 입자들 사이의 미세기공을 유지시켜 전해액이 용이하게 침투할 수 있고, 전기전도성이 우수하여 전극 내 저항을 감소시킬 수 있다. 이와 같은 도전재 중에서도 전극 내 전기적 도전 경로를 형성함으로써 전극 저항을 더욱 감소시킬 수 있는 섬유형 탄소계 도전재인 탄소 나노튜브의 사용이 증가하고 있다.

[0008] 미세 탄소섬유의 일종인 탄소 나노튜브는 직경 1  $\mu\text{m}$  이하 굵기의 튜브형 탄소섬유로서, 그 특이적 구조에 기인한 높은 도전성, 인장 강도 및 내열성 등으로 인해 다양한 분야로의 적용 및 실용화가 기대되고 있다. 그러나, 탄소 나노튜브는 높은 비표면적에 따라 서로 간의 강한 반데르발스 인력에 의해 분산성이 낮고, 응집 현상이 일어나는 문제가 있다.

[0009] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 초음파 처리 등의 기계적 분산 처리를 통해 탄소 나노튜브를 분산매에 분산시키는 방법이 제안된 바 있다. 그러나, 기계적 분산 처리 방법의 경우 초음파 조사가 종료됨과 동시에 탄소 나노튜브가 응집해 버리는 문제가 있다.

[0010] 이에 따라, 탄소 나노튜브의 분산성을 향상시킬 수 있으면서도, 낮은 점도를 가지며, 분산액 내 포함된 입자의 입도가 작은 탄소 나노튜브 분산액을 제조할 수 있는 방법의 개발이 필요하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고리형 아미드기를 포함하는 분산제 및 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물을 포함하여 분산성이 우수하고, 탄소 나노튜브 분산액 내 포함된 입자의 입도가 작은 탄소 나노튜브 분산액을 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 탄소 나노튜브 분산액을 포함하는 리튬 이차전지용 음극 슬러리 조성물을 제공하고자 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0015] [1] 본 발명은 탄소 나노튜브(CNT), 분산제 및 분산매를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액으로서, 상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:10 내지 100:90의 중량비로 포함하고, 상기 제1 분산제는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제이고, 상기 제2 분산제는 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물이며, 상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:50 내지 100:500인, 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0016] [2] 본 발명은 상기 [1]에 있어서, 상기 탄소 나노튜브의 비표면적(BET)은 800 m<sup>2</sup>/g 이상인, 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0017] [3] 본 발명은 상기 [1] 또는 [2]에 있어서, 상기 탄소 나노튜브는 단일벽 탄소 나노튜브인 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0018] [4] 본 발명은 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소 나노튜브는 상기 탄소 나노튜브 분산액 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부 포함되는, 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0019] [5] 본 발명은 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 분산제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리-N-비닐-5-메톡사졸리돈(poly-N-vinyl-5-methoxazolidon), 폴리비닐아지리디논(polyvinylaziridinone), 폴리비닐아제티디논(polyvinylazetidionone), 폴리비닐피페리돈(polyvinylpiperidone), 폴리비닐카프로락탐(polyvinylcaprolactam), 폴리메틸렌피롤리돈(poly(3-methylene-2-pyrrolidone)), 폴리메틸렌테트라하이드피롤리돈(poly(N-methyl-3-methylene-2-pyrrolidone)) 및 폴리비닐프탈이미드(polyvinylphthalimide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0020] [6] 본 발명은 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 분산제는 폴리스타이렌 설폰산, 폴리스타이렌 설폰산의 염 및 설포네이트 스타이렌-말레산 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0021] [7] 본 발명은 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 분산제는 설포네이티드 폴리스타이렌, 설포네이티드 스타이렌 말레산 공중합체, 소듐 폴리스타이렌설포네이트, 폴리스타이렌 설폰산, 및 암모늄 폴리스타이렌설포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0022] [8] 본 발명은 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:20 내지 100:80의 중량비로 포함하는 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0023] [9] 본 발명은 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:100 내지 100:250인 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0024] [10] 본 발명은 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 있어서, 상기 분산매는 아미드계 극성 유기용매, 알코올계 용매, 글리콜계 용매, 글리콜 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 및 수계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0025] [11] 본 발명은 상기 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 25℃에서 1주간 방치했을 때, 점도의 상승률이 20% 이하인 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [0026] [12] 본 발명은 상기 [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 평균 입도(D50) 0.5 μm 내지 5.4 μm의 탄소 나노튜브 응집 입자를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.

[0027] [13] 본 발명은 상기 [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 있어서, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 평균 입도(D90) 1.5  $\mu\text{m}$  내지 15.0  $\mu\text{m}$ 의 탄소 나노튜브 응집 입자를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.

[0028] 또한, 상기 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 리튬 이차전지용 전극 슬러리 조성물을 제공한다.

[0029] [14] 본 발명은 상기 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 따른 탄소 나노튜브 분산액 및 전극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 슬러리 조성물을 제공한다.

[0030] 또한, 상기 다른 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법을 제공한다.

[0031] [15] 본 발명은 (1) 탄소 나노튜브, 분산제 및 분산매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 혼합물을 분산 처리하는 단계를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법으로서, 상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:10 내지 100:90의 중량비로 포함하고, 상기 제1 분산제는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제이고, 상기 제2 분산제는 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물이며, 상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:50 내지 100:500인, 상기 [1] 내지 [13] 중 어느 하나의 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0032] 본 발명의 탄소 나노튜브 분산액은 고리형 아미드기를 포함하는 분산제 및 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물을 함께 포함하여, 탄소 나노튜브의 분산성이 우수하여 낮은 점도를 나타내며, 분산액 내 포함된 탄소 나노튜브가 작은 입도를 나타낼 수 있으므로, 탄소 나노튜브 분산액의 저장 및 사용과 균일한 두께의 코팅층의 구현에 있어 유리한 효과를 발휘할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0034] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0035] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0036] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.

[0037] 본 명세서에서, 평균 입도 "D50"은 체적 누적량이 50%에 해당하는 입도를 의미하는 것이고, "D90"은 체적 누적량이 90%에 해당하는 입도를 의미하는 것이다. 상기 D50 및 D90은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입도의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.

[0038] 본 명세서에서, "비표면적"은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.

[0040] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[0042] 본 발명에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 탄소 나노튜브(CNT), 분산제 및 분산매를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액으로서, 상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:10 내지 100:90의 중량비로 포함하고, 상기 제1 분산제는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제이고, 상기 제2 분산제는 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물이며, 상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:50 내지 100:500인 것이다.

### [0044] 탄소 나노튜브 분산액

- [0045] 이하, 본 발명의 탄소 나노튜브 분산액의 각 성분에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0047] (1) 탄소 나노튜브
- [0048] 본 발명에서 사용하는 용어 '탄소 나노튜브'는 탄소 나노튜브의 단위체가 전체 또는 부분적으로 번들형을 이루도록 집합되어 형성된 2차 구조물로서, 상기 탄소 나노튜브의 단위체는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp<sup>2</sup> 결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 탄소 나노튜브의 단위체는 벽을 이루고 있는 결합수에 따라서 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT, single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소 나노튜브(DWCNT, double-walled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)로 분류될 수 있다.
- [0049] 본 발명에서 사용하는 용어 '번들형(bundle type)'이란 달리 언급되지 않는 한, 복수 개의 탄소 나노튜브의 단위체가 단위체 길이 방향의 축이 실질적으로 동일한 배향으로 나란하게 배열되거나, 배열된 후 꼬여있거나 또는 뒤엉켜있는, 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다. '비-번들형(non-bundle type) 또는 인탱글형(entangled type)'이란 탄소 나노튜브의 단위체가 다발 혹은 로프 형태와 같은 일정한 형상이 없이 뒤엉켜 있는 형태를 지칭한다.
- [0050] 탄소 나노튜브는 전도성은 높은 편이나, 탄소 나노튜브 간 발생하는 반데르발스 힘(van der Waals force)에 의하여 응집성이 높다. 도전재가 응집되면, 도전 경로를 제대로 형성할 수 없고, 상대적으로 더 많은 도전재를 사용하게 되어, 활물질의 양이 적어지므로, 전극의 성능이 되려 저하될 수 있다. 따라서, 탄소 나노튜브를 도전재로 상용화하는 것에 어려움이 있었다.
- [0051] 본 발명에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 고리형 아미드기를 포함하는 분산제 및 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물을 함께 포함하므로, 탄소 나노튜브 분산액 점도의 경시 변화 발생을 억제할 수 있어서 낮은 점도 상승률을 나타내어 탄소 나노튜브 분산액의 저장 및 사용에 있어 유리한 효과를 발휘할 수 있으며, 또한 분산성이 향상되어 작은 입도를 가지는 탄소 나노튜브 응집체가 분산되어 있으므로, 이에 따라 탄소 나노튜브 분산액이 균일한 코팅성을 발휘할 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명에 따른 탄소 나노튜브 분산액을 전극 슬러리의 제조에 적용하는 경우, 활물질들 사이에 균일하게 탄소 나노튜브가 위치하게 되어, 전극 슬러리를 코팅 및 건조 후 압연하여 전극을 제조하는 도중에도 전극 활물질 간의 미세 공간이 일정하게 유지될 수 있다. 또한, 상기 탄소 나노튜브가 응집되지 않고 균일하게 분포하여 소량의 탄소 나노튜브로도 도전 경로가 충분히 형성될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일례에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 상기 탄소 나노튜브로서 단일벽, 이중벽 및 다중벽의 탄소 나노튜브 단위체 중 1 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT)를 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 탄소 나노튜브는 800 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적(BET)을 가지는 것일 수 있고, 구체적으로 800 m<sup>2</sup>/g 내지 2,000 m<sup>2</sup>/g의 비표면적(BET)을 가지는 것일 수 있다. 본 발명의 탄소 나노튜브 분산액은 고리형 아미드기를 포함하는 분산제 및 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물을 함께 포함하여 우수한 분산성을 발휘하므로, 800 m<sup>2</sup>/g 이상의 높은 비표면적(BET)을 가지는 탄소 나노튜브에 대해서도 우수한 분산성을 발휘하여 탄소 나노튜브 분산액이 낮은 점도를 나타내며, 점도의 경시 변화가 적은 효과를 나타낼 수 있다.
- [0055] 상기 탄소 나노튜브는 상기 도전재 분산액의 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부의 양으로 포함될 수 있고, 구체적으로 0.2 중량부 내지 3 중량부, 더욱 구체적으로 0.4 중량부 내지 2 중량부의 양으로 포함될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일례에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 우수한 분산성을 갖는 분산제를 포함하므로, 비표면적이 높은 탄소 나노튜브에 대해서도 우수한 분산성을 발휘할 수 있으므로 비표면적이 높은 탄소 나노튜브가 균일하게 분산될 수 있다. 상기 범위와 같은 종래 일반적으로 사용되는 탄소 나노튜브 분산액에 비해 높은 탄소 나노튜브 함량을 가질 수 있다. 탄소 나노튜브 함량이 적은 탄소 나노튜브 분산액을 전극 슬러리의 제조에 사용하는 경우, 제조된 전극 슬러리의 고형분 함량이 감소하여 상기 전극 슬러리를 도포하여 건조하기 이전의 두께(젖음 두께)가 두꺼워, 이후 건조 및 압연 처리를 거친 이후 측정되는 압연율이 높아지게 되어 건조 및 압연 전 후 두께비율의 차이가 커지게 된다. 이와 같이, 압연율이 높아지게 되면, 공정 도중 양극 활물질을 비롯한 슬러리 내부의 조성물들이 손상될 수 있고, 이에 따른 전지의 성능이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0058] (2) 분산제

- [0059] 본 발명에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 상기 탄소 나노튜브의 분산성 향상을 위하여 분산제로서 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:10 내지 100:90의 중량비로 함께 포함한다. 또한, 상기 제1 분산제는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제이고, 상기 제2 분산제는 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물인 것이다.
- [0060] 상기 제1 분산제로서 포함되는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제 및 제2 분산제로서 포함되는 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물은 상기 탄소 나노튜브 분산액 내에서 분산제로서 탄소 나노튜브의 분산성을 증가시키는 역할을 하며, 탄소 나노튜브 분산액의 점도 증가와 점도의 경시 변화를 억제하는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0061] 특히, 본 발명에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 제1 분산제인 고리형 아미드기를 포함하는 분산제 외에, 추가로 제2 분산제로서 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물을 포함하므로, 종래에 통상적으로 사용되던 분산제만을 포함하는 탄소 나노튜브 분산액에 비하여 우수한 분산성을 발휘하여 슬러리 조성물의 입자 뭉침이 적고, 침강 속도가 낮으며, 점도가 낮고, 또한 분리막 기재와의 우수한 접착성을 발휘할 수 있다.
- [0062] 상기 제2 분산제는 분자 구조 내에 술폰기 및 방향족 고리를 함께 포함하므로, 화합물의 벌기(bulky)한 구조 및 술폰기의 영향으로 인해 종래에 비해 탄소 나노튜브 분산액, 특히 수계 탄소 나노튜브 분산액의 점도를 감소시키고, 시간의 경과에 따른 점도의 증가를 현저하게 개선시킬 수 있다.
- [0063] 상기 제1 분산제로는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제가 사용될 수 있고, 이를 통해 더욱 향상된 점도 개선 효과 및 점도의 경시 변화 억제 효과를 발휘할 수 있다. 상기 고리형 아미드기를 포함하는 분산제는 물에 용해될 수 있는 것일 수 있으며, 예컨대 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리-N-비닐-5-메톡사졸리돈(poly-N-vinyl-5-methoxazolidon), 폴리비닐아지리디논(polyvinylaziridinone), 폴리비닐아제티디논(polyvinylazetidionone), 폴리비닐피페리돈(polyvinylpiperidone), 폴리비닐카프로락탐(polyvinylcaprolactam), 폴리메틸렌피롤리돈(poly(3-methylene-2-pyrrolidone)), 폴리메틸렌테트라하이드로피롤리돈(poly(N-methyl-3-methylene-2-pyrrolidone)) 및 폴리비닐프탈이미드(polyvinylphthalimide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0064] 또한, 제2 분산제로는 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물이 사용될 수 있고, 상기 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물은 폴리스타이렌 설펜산, 폴리스타이렌 설펜산의 염 및 설포네이트 스타이렌-말레산 공중합체를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0065] 상기 제2 분산제는 예컨대 설포네이트드 폴리스타이렌, 설포네이트드 스타이렌 말레산 공중합체, 소듐 폴리스타이렌설포네이트, 폴리스타이렌 설펜산, 및 암모늄 폴리스타이렌설포네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0066] 상기 분산제가 제1 분산제로 고리형 아미드기를 포함하는 분산제를 포함하고, 제2 분산제로 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물을 포함할 경우, 상기 탄소 나노튜브 분산액 중에서 상기 방향족 고리와 탄소 나노튜브간의 상호 작용과, 음의 전하를 띠는 술폰기의 정전기적 차폐(electrostatic shielding) 효과에 의해 상기 탄소 나노튜브의 분산성이 향상되어 분산액의 점도가 감소하고, 탄소 나노튜브의 응집이 감소하여 분산액 내 포함된 입자의 입도가 작은 수준이 되도록 할 수 있다.
- [0067] 상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:10 내지 100:90의 중량비로 함께 포함하고, 구체적으로 100:10 내지 100:80 또는 100:20 내지 100:80의 중량비, 더욱 구체적으로 100:20 내지 100:50의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 탄소 나노튜브 분산액이 상기 분산제로서 제1 분산제 및 제2 분산제를 상기 중량비로 포함할 경우, 탄소 나노튜브가 상기 탄소 나노튜브 분산액 내에서 균일하게 분산되어, 낮은 점도와 함께 탄소 나노튜브 분산액 내 포함된 입자의 입도가 작은 수준이 될 수 있다.
- [0069] 상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:80 내지 100:500일 수 있고, 구체적으로 100:100 내지 100:400, 100:100 내지 100:300, 100:100 내지 100:250, 100:120 내지 100:300, 또는 100:120 내지 100:250일 수 있으며, 더욱 구체적으로 100:120 내지 100:200일 수 있다.
- [0070] 상기 분산제가 상기 범위보다 과량으로 포함될 경우에는 과량의 분산제로 인해 상기 탄소 나노튜브 분산액이 전

극에 적용되었을 때, 전극의 전도성이 저해될 수 있고, 상기 분산제가 전극 내에서 불순물로 작용할 수 있으며, 반면 상기 범위보다 소량으로 포함될 경우에는 분산성 향상 효과, 점도 저하 효과 및 탄소 나노튜브의 응집 억제 효과가 부족할 수 있다.

[0072] (3) 분산매

[0073] 상기 분산매는 상기 탄소 나노튜브, 및 분산제를 분산시키기 위한 분산매로서, 분말 상태의 탄소 나노튜브를 전극 슬러리 조성물 제조에 그대로 적용할 경우 응집이 일어나는 것을 방지하기 위하여, 우선적으로 탄소 나노튜브를 선분산 시켜 탄소 나노튜브 분산액으로 공급하기 위하여 사용될 수 있다.

[0074] 상기 분산매는 상기 탄소 나노튜브 및 분산제를 일정 수준 이상 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이 사용될 수 있다. 상기 분산매는 이후 상기 탄소 나노튜브 분산액을 이용하여 제조되는 전극 슬러리 조성물의 코팅성 등을 감안하여 전극 슬러리 조성물이 적절한 점도를 가질 수 있는 함량으로 포함될 수 있다.

[0075] 상기 분산매는 상기 탄소 나노튜브 및 분산제를 분산시키기 위한 용도로 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 아미드계 극성 유기용매, 알코올계 용매, 글리콜계 용매, 글리콜 에테르계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매, 및 수계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0076] 상기 아미드계 극성 유기용매는 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸포름아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), N-메틸 피롤리돈(NMP), 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드(에크아미드 M100, 이데미스 고산사제) 및 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드(에크아미드 B100, 이데미스 고산사제)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0077] 상기 알코올계 용매는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올(또는 이소프로필알코올), 1-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 2-부탄올, 1-메틸-2-프로판올, 펜탄올, 헥사놀, 헵탄올, 옥탄올, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 소르비톨로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0078] 상기 글리콜계 용매는 에틸렌글리콜, 디에틸글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올 및 헥실렌글리콜로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0079] 상기 글리콜 에테르계 용매는 에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 테트라 에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노 에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노 에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 에틸에테르, 테트라 에틸렌글리콜 모노 에틸에테르, 아틸렌글리콜 모노 부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노 부틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 부틸에테르 및 테트라 에틸렌글리콜 모노 부틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0080] 상기 케톤계 용매는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤 및 사이클로펜타논으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0081] 상기 에스테르계 용매는 초산에틸, 감마-부티로락톤 및 입실론-프로피오락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0082] 또한, 상기 수계 용매는 물일 수 있다.

[0083] 상기와 같은 성분들을 포함하는 본 발명의 탄소 나노튜브 분산액은 분산성이 우수하여, 분산액의 점도가 낮고, 포함된 입자의 입도가 작을 수 있다.

[0084] 상기 탄소 나노튜브 분산액은 점도계(TOKI SANGYO사제, viscometer TV-25)를 이용하여 25℃, Rotor 1을 사용하여 1 rpm에서 점도를 측정했을 때 1,000 내지 11,000 cps의 점도를 가질 수 있고, 구체적으로 3,000 내지 10,500 cps, 더욱 구체적으로 5,000 내지 10,000 cps의 점도를 가질 수 있다. 상기 탄소 나노튜브 분산액이 상기 범위의 점도를 가질 경우, 이를 이용하여 보다 원활히 전극 슬러리를 제조할 수 있고, 상기 탄소 나노튜브 분산액을 포함하는 전극 슬러리가 전극 형성을 위한 적절한 점도를 가질 수 있다.

[0085] 또한, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 제조 후 1주간 경과한 다음 점도계(TOKI SANGYO사제, viscometer TV-25)를 이용하여 25℃, Rotor 1을 사용하여 1 rpm에서 점도를 측정했을 때 1,000 내지 12,000 cps의 점도를 가질 수 있고, 구체적으로 3,000 내지 11,500 cps, 더욱 구체적으로 5,000 내지 11,000 cps의 점도를 가질 수 있다.

[0086] 또한, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 이를 25℃에서 1주간 방치했을 때, 점도의 상승률이 20% 이하, 구체적으로 0.1% 내지 20%, 0.1% 내지 18%, 0.5% 내지 18%, 더욱 구체적으로 1.0% 내지 16%일 수 있다.

- [0087] 상기 탄소 나노튜브 분산액은 입자상의 탄소 나노튜브를 포함할 수 있으며, 상기 입자상의 탄소 나노튜브는 복수개의 탄소 나노튜브가 응집되어 형성된 것일 수 있다.
- [0088] 본 발명의 탄소 나노튜브 분산액은 상기 제1 분산제 및 제2 분산제를 전술한 일정 중량비로 포함하고, 또한 탄소 나노튜브의 함량과 상기 제1 분산제 및 제2 분산제의 총량이 전술한 일정 중량비를 만족하므로, 탄소 나노튜브가 분산액 내에서 고르게 분산되면서 탄소 나노튜브간의 응집이 감소할 수 있다. 따라서, 본 발명의 탄소 나노튜브 분산액은 작은 입도를 갖는 입자, 구체적으로 작은 입도를 갖는 탄소 나노튜브의 응집 입자를 포함할 수 있다.
- [0089] 상기 탄소 나노튜브 분산액에 분산되어 있는 탄소 나노튜브 응집 입자의 평균 입도(D50)는, 예컨대 0.5  $\mu\text{m}$  내지 5.5  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 구체적으로 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 1.5  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 탄소 나노튜브 응집 입자의 평균 입도(D90)는, 예컨대 2  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 구체적으로 3  $\mu\text{m}$  내지 14  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로 5  $\mu\text{m}$  내지 13  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0091] 상기 탄소 나노튜브의 평균 입도를 측정하기 위해, 탄소 나노튜브 응집 입자의 입도는 레이저 회절 방식(laser diffraction)을 이용하여 측정할 수 있다.

[0093] **탄소 나노튜브 분산액의 제조방법**

[0094] 이하, 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법에 대하여 설명한다. 본 발명에 따른 도전재 분산액의 제조방법은, (1) 탄소 나노튜브, 분산제 및 분산매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 혼합물을 분산 처리하는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 100:10 내지 100:90의 중량비로 포함하고, 상기 제1 분산제는 고리형 아미드기를 포함하는 분산제이고, 상기 제2 분산제는 숄론기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물이며, 상기 탄소 나노튜브 및 분산제의 중량비는 100:50 내지 100:500이다.

- [0096] 단계 (1)에서는 탄소 나노튜브, 분산제, 및 분산매를 혼합하여 혼합물을 제조한다.
- [0097] 상기 혼합물 제조 단계는, 분산매의 증발에 의해 혼합물의 점도 등을 비롯한 물성이 변화하지 않는 온도 조건 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 50 $^{\circ}\text{C}$  이하, 보다 구체적으로는 5 $^{\circ}\text{C}$  내지 50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0098] 단계 (2)에서는 상기 혼합물을 분산 처리하여 탄소 나노튜브 분산액을 제조한다.
- [0099] 상기 분산은 볼 밀(ball mill), 비드 밀(bead mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 바스켓 밀(basket mill), 고압 균질기(high pressure homogenizer) 등의 밀링을 이용한 방법에 의해 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 디스크 밀 또는 고압 균질기(high pressure homogenizer)를 이용한 밀링 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0100] 상기 비드 밀에 의한 밀링시, 비드의 크기는 카본 나노튜브의 종류와 양, 그리고 분산제의 종류에 따라 적절히 결정될 수 있으며, 구체적으로는 상기 비드의 직경은 0.1mm 내지 5mm, 보다 구체적으로는 0.5mm 내지 4mm일 수 있다. 또, 비드 밀링 공정은 1,000rpm 내지 15,000rpm의 속도로 수행될 수 있고, 보다 구체적으로는 2,000rpm 내지 12,000rpm의 속도로 수행될 수 있다. 상기 분산 공정은 탄소 나노튜브 분산액의 분산 정도에 따라 수행될 수 있으며, 구체적으로는 30분 내지 120분, 보다 구체적으로는 60분 내지 90분 동안 수행될 수 있다.
- [0101] 상기 고압 균질기(고압 분산기)에 의한 밀링은, 예컨대 고압균질기의 플런저 펌프(plunger pump)로 상기 혼합물 가압하고 균질용 밸브의 틈으로 이를 밀어냄으로써 상기 틈을 통과할 때의 공동(cavitation), 전단(shear), 충격(impact) 및 폭발(explosion) 등의 힘에 의해 이루어지게 된다. 고압 균질기의 압력은 5,000 psi 내지 40,000 psi일 수 있고, 구체적으로 10,000 psi 내지 30,000 psi일 수 있으며, 더욱 구체적으로 14,000 psi 내지 25,000 psi일 수 있다. 상기 고압 균질기를 통한 분산 처리는 1 내지 15회, 구체적으로 2 내지 10회, 더욱 구체적으로 3 내지 7회 수행될 수 있다.

[0103] **전극 슬러리 조성물**

[0104] 또한, 본 발명은 상기 탄소 나노튜브 분산액 및 전극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 슬러리 조성물을 제공한다.

- [0105] 상기 리튬 이차전지용 전극 슬러리 조성물은 양극 슬러리 조성물 또는 음극 슬러리 조성물일 수 있으며, 구체적으로 음극 슬러리 조성물일 수 있다.
- [0106] 상기 리튬 이차전지용 전극 슬러리 조성물은 상기 탄소 나노튜브 분산액, 전극 활물질로서 양극 활물질 또는 음극 활물질, 바인더, 필요에 따라 용매 및/또는 기타 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 양극 활물질로는, 당해 기술 분야에서 잘 알려져 있는 양극 활물질들이 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈계 산화물, 리튬망간계 산화물, 리튬철인산화물, 리튬 니켈망간코발트계 산화물 또는 이들의 조합 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는, 상기 양극 활물질로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  및  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$  (여기서,  $0 < a, b, c < 1$ ) 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0108] 상기 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물( $\text{MeO}_x$ ); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 들 수 있다. 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 60 내지 98 중량%, 보다 바람직하게는 70 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.
- [0110] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 전극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 진분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스타이렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0111] 상기 용매로는 N-메틸 피롤리돈(NMP), 디메틸 포름아미드(DMF), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 전극 활물질, 바인더, 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [0112] 상기 점도 조절제는 카르복시메틸셀룰로오즈, 또는 폴리아크릴산 등일 수 있으며, 첨가에 의해 상기 전극 슬러리의 제조와 상기 전극 집전체 상의 도포 공정이 용이하도록 전극 슬러리의 점도가 조절될 수 있다.
- [0113] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0115] 상기 전극 슬러리 조성물이 양극을 형성하기 위한 양극 슬러리의 조성물인 경우, 상기 양극 슬러리의 조성물은 양극 집전체 상에 도포 후 건조 및 압연을 거쳐 양극을 제조할 수 있다. 또는 상기 양극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 상기 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조할 수도 있다.
- [0116] 상기 양극 슬러리에 의하여 형성되는 양극 활물질 층의 두께는 상기 양극 슬러리를 도포하기 위한 로딩 양, 로딩 속도 등에 따라 달라질 수 있다.
- [0117] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0118] 상기 전극 슬러리 조성물이 음극을 형성하기 위한 음극 슬러리의 조성물인 경우, 음극 집전체 상에 상기 음극 슬러리의 조성물을 도포 후 건조 및 압연을 거쳐 음극을 제조할 수 있다. 또는 상기 음극 슬러리를 별도의 지지

체 상에 캐스팅한 다음, 상기 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조할 수도 있다.

[0119] 상기 음극 슬러리에 의하여 형성되는 음극 활물질 층의 두께는 상기 음극 슬러리를 도포하기 위한 로딩 양, 로딩 속도 등에 따라 달라질 수 있다.

[0120] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500μm의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 음극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0122] **리튬 이차 전지**

[0123] 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 배치되는 분리막, 및 전해액을 포함한다. 상기 양극 및 음극은 전술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[0125] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저 저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0126] 상기 전해질은 리튬 이차 전지 제조 시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔 형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등일 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[0127] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ-부티로락톤(γ-butyrolactone), ε-카프로락톤(ε-caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 메틸 에틸카보네이트(methylethyl carbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설펜(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해질의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0128] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlO<sub>4</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiCl, LiI, 또는 LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전

해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0129] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0131] 본 발명에 따른 탄소 나노튜브 분산액을 이용하여 제조된 전극을 포함하는 리튬 이차전지, 구체적으로 탄소 나노튜브 분산액을 이용하여 제조된 음극을 포함하는 리튬 이차전지는 음극 내에 탄소 나노튜브가 균일하게 분산되어 있고, 종래의 카본블랙과 같은 도전재를 포함하는 경우에 비해 그 함량을 줄일 수 있어 우수한 방전 용량 및 출력 특성을 안정적으로 나타낼 수 있다. 그 결과, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0132] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공될 수 있다.

[0133] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0135] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0137] **실시예**

[0139] **실시예 1**

[0140] 폴리비닐 피롤리돈(PVP K15, Zhangzhou Huafu Chemical사제) 0.675 중량%, 설포네이티드 폴리스타이렌(Nouryon사) 0.225 중량%와 분산매로서 물을 혼합하여 497 g의 혼합물을 준비하였다. 용해조(dissolver, VMA-Getzmann사, Dispermat-CA) 내에 임펠러와 용기를 장착한 후, 400 rpm으로 10분간 돌려 혼합물의 분산제와 분산매를 혼합시켰다.

[0141] 비표면적 1,160 m<sup>2</sup>/g, 길이 5 μm 이상의 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT, TUBALL, OCSiAl사제) 0.6 중량%를 투입하고, 8,000 rpm으로 60분간 분산시켰다.

[0142] 결과물을 고압분산기(PICOMAX, Micronox사)를 이용하여 20,000 psi 압력에서 5번 처리하여 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0144] **실시예 2**

[0145] 상기 실시예 1에서 설포네이티드 폴리스타이렌을 대신하여 설포네이티드 스타이렌 말레산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0147] **실시예 3**

[0148] 상기 실시예 1에서 폴리비닐 피롤리돈의 함량을 0.750 중량%로, 설포네이티드 폴리스타이렌의 함량을 0.150 중

량%로 각각 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0150] **실시예 4**

[0151] 상기 실시예 1에서 폴리비닐 피롤리돈의 함량을 0.500 중량%로, 설포네이티드 폴리스타이렌의 함량을 0.400 중량%로 각각 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0153] **비교예 1**

[0154] 상기 실시예 1에서 설포네이티드 폴리스타이렌을 사용하지 않고, 폴리비닐 피롤리돈의 함량을 0.9 중량%로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0156] **비교예 2**

[0157] 상기 실시예 1에서 설포네이티드 폴리스타이렌을 대신하여 같은 함량의 폴리비닐알코올을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0159] **비교예 3**

[0160] 상기 실시예 2에서 설포네이티드 스타이렌 말레산 공중합체를 대신하여 스타이렌 말레산 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0162] **비교예 4**

[0163] 상기 실시예 2에서 폴리비닐 피롤리돈을 사용하지 않고, 설포네이티드 스타이렌 말레산 공중합체 함량을 0.9 중량%로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 2와 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0165] **비교예 5**

[0166] 상기 실시예 1에서 폴리비닐 피롤리돈의 함량을 0.450 중량%로, 설포네이티드 폴리스타이렌의 함량을 0.450 중량%로 각각 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0168] **비교예 6**

[0169] 상기 실시예 1에서 폴리비닐 피롤리돈의 함량을 0.825 중량%로, 설포네이티드 폴리스타이렌의 함량을 0.075 중량%로 각각 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0171] **비교예 7**

[0172] 상기 실시예 1에서 폴리비닐 피롤리돈을 대신하여 같은 함량의 폴리아크릴아미드를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[0174] **비교예 8**

[0175] 상기 실시예 1에서 폴리비닐 피롤리돈을 대신하여 같은 함량의 폴리글리세릴-3-디이소스테아레이트를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

표 1

[0177]

	CNT 함량 (중량%)	제1 분산제 (고분자)		제2 분산제		분산제간의 비율	CNT 대 분산제
		종류	투입량 (중량%)	종류	투입량 (중량%)		
실시예 1	0.6	PVP	0.675	설포네이티드 폴리스타이렌	0.225	1:0.333	1:1.5
실시예 2	0.6	PVP	0.675	설포네이티드 스타이렌 말레산 공중합체	0.225	1:0.333	1:1.5
실시예 3	0.6	PVP	0.750	설포네이티드 폴리스타이렌	0.150	1:0.200	1:1.5
실시예 4	0.6	PVP	0.500	설포네이티드 폴리스타이렌	0.400	1:0.800	1:1.5
비교예 1	0.6	PVP	0.900	-	-	-	1:1.5
비교예 2	0.6	PVP	0.675	폴리비닐알코올	0.225	1:0.333	1:1.5
비교예 3	0.6	PVP	0.675	스타이렌 말레산 공중합체	0.225	1:0.333	1:1.5
비교예 4	0.6	-	-	설포네이티드 스타이렌 말레산 공중합체	0.900	-	1:1.5
비교예 5	0.6	PVP	0.450	설포네이티드 폴리스타이렌	0.450	1:1	1:1.5
비교예 6	0.6	PVP	0.825	설포네이티드 폴리스타이렌	0.075	1:0.091	1:1.5
비교예 7	0.6	PAM	0.675	설포네이티드 폴리스타이렌	0.225	1:0.333	1:1.5
비교예 8	0.6	PG-3-DIS	0.675	설포네이티드 폴리스타이렌	0.225	1:0.333	1:1.5

[0178]

\* PVP: 폴리비닐 피롤리돈

[0179]

\* PAM: 폴리아크릴아미드

[0180]

\* PG-3-DIS: 폴리글리세릴-3-디소스테아레이트

[0182]

**실험예**

[0183]

상기 실시예 1 내지 4와, 비교예 1 내지 8의 탄소 나노튜브 분산액의 점도를 측정하고, 이들을 25℃에서 1주일 간 방치한 후의 점도를 다시 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0184]

점도는 점도계(viscometer TV-25, TOKI사제)를 이용하여 25℃, Rotor 1을 사용하여 1 rpm에서 측정되었다.

[0185]

또한, 상기 실시예 1 내지 4와, 비교예 1 내지 8의 탄소 나노튜브 분산액에 포함된 입자의 입도를 입도 분석기(mastersizer 3000, Malvern사제)를 이용하여 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0187]

	CNT 함량 (중량%)	점도 (cP)			D50 ( $\mu$ m)	D90 ( $\mu$ m)	분산제간의 비율	CNT 대 분산제
		분산 후	1주 후 점도	점도 상승률 (%)				
실시예 1	0.6	7,200	8,300	15.3	2.4	11.7	1:0.333	1:1.5
실시예 2	0.6	9,000	10,000	11.1	4.8	8.9	1:0.333	1:1.5
실시예 3	0.6	10,000	11,000	10	3.4	8.7	1:0.2	1:1.5
실시예 4	0.6	8,500	9,400	10.6	2.2	10.7	1:0.8	1:1.5
비교예 1	0.6	12,000	14,600	21.7	5.9	9.7	-	1:1.5

비교예 2	0.6	11,100	11,300	1.81	11.1	19.9	1:0.333	1:1.5
비교예 3	0.6	9,700	17,400	79.4	16.5	26.7	1:0.333	1:1.5
비교예 4	0.6	10,200	12,300	20.6	18.6	41.6	-	1:1.5
비교예 5	0.6	11,200	14,000	25	10.0	21.1	1:1	1:1.5
비교예 6	0.6	12,200	15,000	23.0	8.2	16.7	1:0.091	1:1.5
비교예 7	0.6	13,300	15,900	19.5	22.5	46.2	1:0.333	1:1.5
비교예 8	0.6	점도 측정 불가			30.0	77.9	1:0.333	1:1.5

[0188] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 5는 25℃에서 1주일간 방치한 후에도 탄소 나노튜브 분산액의 점도가 낮은 수준을 나타내어 낮은 점도 증가율을 나타내는 동시에, 탄소 나노튜브 분산액에 포함된 입자의 입도가 모두 작은 수준을 나타내었다. 반면, 비교예 1 내지 8의 경우는, 탄소 나노튜브 분산액의 점도의 증가율, 탄소 나노튜브 분산액에 포함된 입자의 입도 중 어느 하나 이상은 큰 값을 나타내거나, 점도 측정 자체가 불가능한 결과를 나타내었다. 구체적으로, PVP만을 포함하는 비교예 1의 경우, 탄소 나노튜브 분산액의 점도 증가율 및 탄소 나노튜브 분산액에 포함된 입자의 입도 면에서 실시예 1 내지 5에 비해 못미치는 수준이었으며, 비교예 2 및 3은 제2 분산제를 함께 적용하였지만, 술폰기 및 스타이렌을 모두 포함하는 고분자 화합물이 아닌 폴리비닐알코올 및 스타이렌 말레산 공중합체를 적용하였으므로, 각각 탄소 나노튜브 분산액에 포함된 입자의 입도 크기 및 탄소 나노튜브 분산액의 점도 증가율 증가 및 입자의 입도 크기에서 열위한 결과를 나타내었다. 또한, 비교예 4는 제2 분산제만을 적용한 것으로, 이 역시 탄소 나노튜브 분산액의 점도 증가율 증가 및 입자의 입도 크기에서 열위한 결과를 나타내었다.

[0189] 한편, 비교예 5 및 6의 경우, 실시예 1과 마찬가지로 PVP와 설포네이티드 폴리스타이렌을 함께 포함하는 것이지만, 탄소 나노튜브 분산액의 점도 증가율 증가 및 입자의 입도 크기에서 모두 열위한 결과를 나타내었다. 비교예 5는 설포네이티드 폴리스타이렌이 상대적으로 많은 양으로 사용된 것이며, 비교예 6은 이와 반대로 설포네이티드 폴리스타이렌이 적은 양으로 사용된 것으로, 이를 통해 적절한 종류의 분산제를 함께 사용할 경우에도 적정 혼합비를 만족하여야 분산 효과의 상승이 있을 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

[0190] 마지막으로, 비교예 7 및 8의 경우에는 제1 분산제로 고리형 아미드기를 갖지 않는 성분을 사용한 것인 바, 비교예 7의 경우에도 높은 점도 및 점도 변화율을 나타냄과 동시에 분산액 내 입자의 입자 크기가 크게 확인되었으며, 비교예 8은 점도 측정 자체가 불가능 정도로 분산이 원활하게 이뤄지지 않았다. 이로부터 본 발명의 분산액이 보다 우수한 분산성 및 안정성을 나타내는 것은, 특정한 종류의 제1 분산제와 제2 분산제를 특정 비율로 조합하여 사용함에 따른 결과임을 확인하였다.