

## 명세서

**발명의 명칭: 탄소나노튜브 분산액, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전극 슬러리 조성물, 이를 포함하는 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

### 기술분야

- [1] 본 명세서는 2021년 10월 19일자로 대한민국 특허청에 제출된 제10-2021-0139169호 및 2022년 10월 18일자로 대한민국 특허청에 제출된 제10-2022-0133710호에 대한 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용은 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 명세서는 탄소나노튜브 분산액, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전극 슬러리 조성물, 이를 포함하는 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

### 배경기술

- [3] 이차전지는 화학에너지가 전기 에너지로 변환되는 방전과 역방향인 충전 과정을 통하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지이다. 이차전지는 양극, 음극, 전해질, 및 분리막으로 구성되며, 상기 양극 및 음극은 일반적으로 전극 집전체와, 전극 집전체 상에 형성된 전극 활물질층으로 이루어진다. 상기 전극 활물질층은 전극 활물질, 도전제, 바인더 등을 포함하는 전극 슬러리 조성물을 전극 집전체 상에 도포, 건조한 후 압연하는 방식으로 제조된다.
- [4] 도전제는 전극 활물질의 전도성을 개선하기 위한 것으로, 종래에는 카본 블랙과 같은 점형 도전제가 주로 사용되었다. 그러나, 점형 도전제는 전기 전도성 향상 효과가 높지 않아 충분한 효과를 얻기 위해서는 과량으로 사용되어야 하고, 이로 인해 전극 활물질 함량이 감소하여 전지 용량이 저하된다는 문제점이 있었다.
- [5] 이와 같은 문제점을 개선하기 위해 도전제로 전도성이 높은 탄소나노튜브(Carbon NanoTube, CNT)를 적용하는 시도가 활발하게 이루어지고 있다. 탄소나노튜브는 적은 양으로도 높은 전도성을 구현할 수 있기 때문에, 탄소나노튜브를 사용할 경우, 카본 블랙을 사용하는 경우에 비해 도전제 함량을 현저하게 줄일 수 있으며, 이에 따라 전기 용량을 높일 수 있다는 장점이 있다.
- [6] 탄소나노튜브가 음극 도전제로 활용되기 위해서는 공정성 측면에서 낮은 점도의 수분산액 제조가 필요하다.
- [7] 아마이드기를 갖는 분산제인 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone:PVP)은 폴리머 계면 활성제로 다양한 분산 시스템에서 분산제, 유화제, 증점제 등으로 사용되며 탄소나노튜브 분산 시에도 효과가 있음이 알려져 있다(특허문헌 1).
- [8] 그리고 카르복시기를 포함하는 폴리산(Polyacid) 류인 폴리아크릴산(Polyacrylic acid)이나, 탄닌산(Tannic acid) 또한 탄소나노튜브 분산에 효과적임이 알려져 있다.

- [9] [선행기술문헌]
- [10] [특허문헌]
- [11] KR 제10-2011-0118460호
- [12] [비특허문헌]
- [13] Toxicol. Res., 2015,4, 160-168

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [14] 본 명세서는 탄소나노튜브 분산액, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전극 슬러리 조성물, 이를 포함하는 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

### 과제 해결 수단

- [15] 본 발명의 일 실시상태는 탄소나노튜브;
- [16] 아마이드기를 갖는 제1 분산제; 및
- [17] 수산기 및 카르복시기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 갖는 아크릴계 제2 분산제를 포함하고,
- [18] 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서의 점도가 3,000 cPs 이하인 것인 탄소나노튜브 분산액을 제공한다.
- [19] 본 발명의 다른 실시상태는 탄소나노튜브;
- [20] 아마이드기를 갖는 제1 분산제; 및
- [21] 수산기 및 카르복시기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 갖는 아크릴계 제2 분산제를 혼합하는 단계를 포함하는
- [22] 상술한 탄소나노튜브 분산액의 제조방법을 제공한다.
- [23] 본 발명의 다른 실시상태는 상술한 탄소나노튜브 분산액, 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 전극 슬러리 조성물을 제공한다.
- [24] 본 발명의 다른 실시상태는 상술한 전극 슬러리 조성물에 의해 형성된 전극 활물질층을 포함하는 전극을 제공한다.
- [25] 본 발명의 다른 실시상태는 상술한 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [26] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탄소나노튜브 분산액은 점도가 현저히 낮고, 분산액 내 탄소나노튜브의 분산성이 향상된 효과를 갖는다.
- [27] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탄소나노튜브 분산액은 전극 제조에 사용 시 코팅성 및 공정성이 우수한 효과를 갖는다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [29] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탄소나노튜브 분산액은 탄소나노튜브를 포함하는 분산액을 의미한다. 구체적으로, 분산액에 탄소나노튜브가 분산된 것을 의미하며, 서로 응집되지 않은 것을 의미한다.

- [30] 본 발명의 일 실시상태는 탄소나노튜브;
- [31] 아마이드기를 갖는 제1 분산제; 및
- [32] 수산기 및 카르복시기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 갖는 아크릴계 제2 분산제를 포함하고,
- [33] 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서의 점도가 3,000 cPs 이하인 것인 탄소나노튜브 분산액을 제공한다.
- [34] 종래에, 아마이드기를 갖는 제1 분산제가 탄소나노튜브 분산에 효과적인 것이 알려져 있으며(특허문헌 1), 수산기 및 카르복시기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 갖는 제2 분산제가 관능기의 영향으로 분산액의 점도를 낮추어 주는 것이 알려져 있다(비특허문헌 1).
- [35] 또한, 제1 분산제에 포함된 아마이드기의 산소와 제2 분산제의 관능기(수산기 또는 카르복시기)가 서로 수소 결합을 형성하여 분산액의 점도 감소에 기여하는 효과가 있다. 그러나, 위 수소 결합이 너무 강력하여 불용해물 또는 응집체(complex)가 형성되는 문제가 있다. 이 경우, 제1 분산제와 제2 분산제의 함량을 조절하거나, 특정 종류만의 제1 분산제 및/또는 제2 분산제를 사용해야 하는 등 분산제의 선택에 많은 제약이 따른다.
- [36] 본 발명자들은 분산액이 상술한 제1 분산제와 제2 분산제를 포함함에도 이들이 서로 응집되는 현상이 개선된 분산액을 개발하여 발명으로 완성하였다. 응집 현상이 개선된 것은 상기 물질들은 포함하는 탄소나노튜브 분산액을 제조하고 일정 시간 방치한 후, 응집 여부를 육안으로 관찰하여 확인할 수 있다.
- [37] 본 발명의 일 실시상태에 따른 탄소나노튜브 분산액은 도전성이 우수한 탄소나노튜브를 포함하면서도, 탄소나노튜브의 분산성이 향상되어 탄소나노튜브끼리 서로 응집되는 현상이 최소화된 특성을 갖는다. 상기 특성은 분산액의 점도가 현저히 낮은 것으로부터 확인할 수 있다.
- [38] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 분산액의 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서의 점도가 3,000 cPs 이하, 1,000 cPs 이하, 800 cPs 이하, 600 cPs 이하, 400 cPs 이하, 250 cPs 이하일 수 있다. 본 발명의 목적을 고려할 때, 상기 점도는 낮을수록 좋으므로 하한은 특별히 한정하지 않으나, 10 cPs 이상, 30 cPs 이상 또는 50 cPs 이상일 수 있다. 상기 점도 범위를 만족할 때, 탄소나노튜브 분산액의 탄소나노튜브가 서로 응집되지 않고, 전극 제조에 사용시 공정성이 개선된 효과를 갖는다.
- [39] 상기 탄소나노튜브 분산액의 점도는 이 기술이 속하는 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어, Brookfield사의 DVNextCP Rheometer를 사용하여, 25°C의 측정 온도 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도에서 측정된 것일 수 있다. 보다 정확한 측정을 위해, 제조된 탄소나노튜브 분산액을 25°C에서 1주일 동안 보관한 후 측정할 수 있다.
- [40] 상기 탄소나노튜브 분산액의 점도는 상기 제1 분산제 및 제2 분산제의 함량을 조절하거나, 분산액에 후술하는 알칼리 금속염을 투입함으로써 조절할 수 있다.

- [41] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 분산제는 아마이드기를 가짐으로써, 후술하는 제2 분산제의 수산기 또는 카르복시기와 수소결합을 형성할 수 있다.
- [42] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 분산제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에스테르아미드(polyester amide), 폴리카르복실산 아미드(polycarboxylic amide), 폴리아미도아민(polyamido amine), 싸이오아미도아민(thioamido amine) 및 수용성 나일론 화합물(water soluble Nylon)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 제1 분산제는 아마이드기를 가짐으로써, 더욱 향상된 점도 개선 효과 및 점도의 경시 변화 억제 효과를 발휘할 수 있다.
- [43] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 분산제의 중량평균분자량이 1,000 g/mol 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 2,000 g/mol 내지 80,000 g/mol, 더 바람직하게는 2,000 g/mol 내지 30,000 g/mol, 보다 더 바람직하게는 2,000 g/mol 내지 15,000 g/mol일 수 있다. 상기 제1 분산제의 중량평균분자량이 1,000 g/mol 미만인 경우에는 탄소나노튜브 분산 성능이 떨어지고, 전극 제조 시에 제1 분산제가 용출되는 문제점이 발생할 수 있으며, 100,000 g/mol을 초과하는 경우에는 탄소나노튜브 분산액의 점도가 증가하여 코팅성 및 공정성이 저하될 수 있으므로, 상기 범위로 조절하는 것이 바람직하다.
- [44] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 분산제는 수산기 또는 카르복시기를 가짐으로써, 상술한 제1 분산제의 아마이드기와 수소결합을 형성할 수 있다.
- [45] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 분산제는 아크릴계 분산제일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 분산제는 폴리아크릴산 화합물일 수 있다.
- [46] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제를 동시에 사용하는 경우, 각 분산제를 단독으로 사용할 때보다 분산 효과가 향상될 수 있다.
- [47] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 분산제는 산성 수소 원자(acidic hydrogen atom)를 두 개 이상 포함하는 아크릴산 화합물일 수 있다.
- [48] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 분산제는 폴리아크릴산(Poly(acrylic acid) :PAA) 또는 폴리아크릴산 유도체일 수 있다. 상기 폴리아크릴산 유도체는 폴리아크릴산-말레익산 공중합체(PAAMA)일 수 있다.
- [49] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 분산액은 상기 제1 분산제; 및 제2 분산제를 1:10 내지 10:1의 중량비로 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 1:5 내지 5:1, 또는 1:1 내지 1:5일 수 있다. 상기 범위를 만족할 때, 탄소나노튜브의 분산효과가 향상되어 분산액의 점도가 낮게 유지될 수 있다.
- [50] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 전극의 도전성을 향상시키기 위한 것으로, 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며,  $sp^2$  결합 구조를 갖는 것이다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낸다. 탄소나노튜브는 벽을 이루고 있는 결합수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT, single-walled carbon

nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(DWCNT, doublewalled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)로 분류될 수 있으며, 이들 탄소나노튜브는 분산액의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 복수개의 탄소나노튜브가 응집되거나, 배열되어 형성되는 2차 형상을 갖는 것일 수 있으며, 예를 들면, 복수 개의 탄소나노튜브가 일정한 방향으로 나란하게 배열 또는 정렬된 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 번들형(bundle type) 탄소나노튜브 또는 복수 개의 탄소나노튜브가 일정한 방향성 없이 얽힌 구 또는 포테이토 형태의 인탱글형(entangled type) 탄소나노튜브일 수 있다.

- [51] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)일 수 있다.
- [52] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 비표면적(BET)은 10 m<sup>2</sup>/g 내지 5,000 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 30 m<sup>2</sup>/g 내지 3,000 m<sup>2</sup>/g, 더욱 바람직하게는 50 m<sup>2</sup>/g 내지 2,000 m<sup>2</sup>/g 일 수 있다. 상기 수치 범위를 만족할 경우, 전도성 향상 효과가 우수한 효과가 있다. 상기 탄소나노튜브의 비표면적(BET)은 탄소나노튜브의 종류에 따라 상이할 수 있다.
- [53] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 단일벽 탄소나노튜브의 비표면적(BET)이 800 m<sup>2</sup>/g 내지 5,000 m<sup>2</sup>/g, 바람직하게는 800 m<sup>2</sup>/g 내지 3,000m<sup>2</sup>/g, 더 바람직하게는 900 m<sup>2</sup>/g 내지 2,000m<sup>2</sup>/g일 수 있다. 상기 수치 범위를 만족할 경우, 전도성 향상 효과가 우수한 효과가 있다.
- [54] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 평균 입경(D50)이 0.1 μm 내지 20 μm일 수 있다. 바람직하게는, 0.5 μm 내지 1μm, 1 μm 내지 5 μm 또는 2 μm 내지 4 μm일 수 있다. 상기 평균 입경(D50)은 탄소나노튜브의 입경 분포 곡선에 있어서, 개수 누적량의 50%에 해당하는 입경을 의미하는 것이며, 상기 평균 입경(D50)은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 범위에서 탄소나노튜브가 서로 응집되지 않고, 분산성이 향상될 수 있다.
- [55] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 함량은 상기 탄소나노튜브 분산액 전체 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 20 wt%일 수 있다. 바람직하게는, 0.1 wt% 내지 10 wt% 또는 0.1 내지 8 wt%일 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 함량은 사용되는 탄소나노튜브의 비표면적에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 예를 들면, 비표면적이 800m<sup>2</sup>/g 이상인 탄소나노튜브를 사용하는 경우에 탄소나노튜브의 함량은 탄소나노튜브 분산액 전체 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 5 wt%, 바람직하게는 0.01 wt% 내지 3 wt%, 더 바람직하게는 0.01 wt% 내지 2wt%일 수 있다. 탄소나노튜브의 비표면적 및 함량이 상기 범위를 벗어날 경우, 전극 제조 시에 로딩량이 줄어들어 공정비용이 증가하고, 전극 건조 시에 바인더 마이그레이션(migration)이 발생하여 접착력이 감소하거나, 탄소나노튜브 분산액의 점도가 증가한다는 등의 문제점이 발생할

수 있다.

- [56] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 2 이상의 탄소나노튜브 단위체를 포함할 수 있다. 상기 탄소나노튜브 단위체는 흑연 시트(graphite sheet)가 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가질 수 있으며,  $sp^2$  결합 구조를 가진다.
- [57] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 단위체의 직경은 1 nm 이상 200 nm 이하, 1 nm 이상 150 nm 이하 또는 1 nm 이상 100 nm 이하일 수 있다. 상기 수치 범위에서 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키고, 전극에 적용 시 저항이 증가하는 것을 방지할 수 있다.
- [58] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 단위체의 길이는 0.1  $\mu m$  이상 200  $\mu m$  이하, 0.1  $\mu m$  이상 150  $\mu m$  이하 또는 0.5  $\mu m$  이상 100  $\mu m$  이하일 수 있다. 상기 수치 범위에서 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키고, 전극에 적용 시 저항이 증가하는 것을 방지할 수 있다.
- [59] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브의 종횡비(길이/직경)가 5 내지 50,000 또는 10 내지 15,000일 수 있다. 상기 수치 범위에서 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키고, 전극에 적용 시 저항이 증가하는 것을 방지할 수 있다.
- [60] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 분산액은 알칼리 금속 원소를 포함할 수 있다. 본 발명의 탄소나노튜브 분산액은 상기 알칼리 금속 원소를 포함함에 따라, 분산액에 포함된 물질의 분산성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 분산액에 포함된 제1 분산제 및 제2 분산제는 서로 착체(complex)를 형성할 수 있는데, 이와 같은 착체는 물과 같은 용매에 대한 용해성이 낮아 분산액의 점도가 증가하는 문제가 있다. 그러나, 본 발명의 탄소나노튜브 분산액에 포함된 알칼리 금속이 상기 착체를 해체함(Disintegration)으로써, 상기과 같은 문제를 해결할 수 있다.
- [61] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 알칼리 금속의 형태는 특별히 제한되지 않으나, 알칼리 금속을 포함하는 알칼리 금속염의 형태로 존재할 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 알칼리 금속 원소의 함량은 탄소나노튜브 분산액 전체를 기준으로, 1 ppm 이상 300 ppm 이하, 5 ppm 이상 200 ppm 이하, 5 ppm 이상 150 ppm 이하일 수 있다.
- [63] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 분산액은 KOH, NaOH, LiOH, KOHH<sub>2</sub>O, NaOHH<sub>2</sub>O, LiOHH<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 LiCO<sub>3</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 금속염을 포함할 수 있다.
- [64] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 분산제는 폴리비닐피롤리돈계 수지를 포함하고, 상기 알칼리 금속염의 물비는 상기 폴리비닐피롤리돈 수지에 포함되는 비닐피롤리돈 단위체 100 mol을 기준으로, 60 mol 이하일 수 있다. 바람직하게는, 30 mol 이하, 또는 25 mol 이하일 수 있다. 함량의 하한은 특별히 한정되지 않으나, 0.1 mol 이상, 1 mol 이상 또는 2 mol 이상일 수 있다. 상기 범위를 만족할 때, 탄소나노튜브 분산액의 점도를 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단

속도(shear rate)에서 3,000 cPs 이하로 조절할 수 있다.

- [65] 상기 알칼리 금속염의 몰비는 알칼리 금속염과 비닐리돈 단위체의 분자량 및 알칼리 금속염 및 폴리비닐리돈의 중량%를 이용하여 계산할 수 있다.

구체적으로, 하기 식 3을 통해 계산할 수 있다.

- [66] [식 3]

- [67] 알칼리 금속염의 몰비 = {(알칼리 금속염의 중량%)/(알칼리 금속염의 분자량)} / {(폴리비닐리돈의 중량%)/(비닐리돈 단위체의 분자량)} \* 100

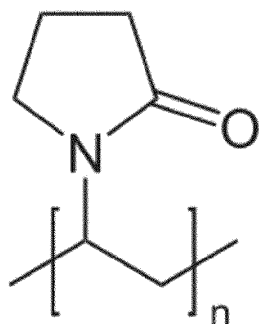
- [68] 예를 들어, 분산액 전체 중량을 기준으로, 폴리비닐피롤리돈 및 알칼리 금속염(LiOH)의 함량이 각각 0.6wt%, 0.01wt%이고, 알칼리 금속염(LiOH)의 분자량이 24g/mol이고, 비닐리돈 단위체의 분자량이 111.14g/mol인 경우, 알칼리 금속염의 몰비는 비닐피롤리돈 단위체 100mol을 기준으로 7.7mol로 계산된다[7.7={(0.01)/(24)} / {(0.6)/(111.14)} \* 100]

- [69] 상기 비닐피롤리돈 단위체는 비닐기에 연결된 5원 락탐으로 구성된 단위체를 의미하며, 상기 폴리비닐피롤리돈계 수지를 구성하는 단위(unit)을 말한다.

구체적으로, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리비닐피롤리돈 중 하기 화학식 2로 표시되는 단위체일 수 있다.

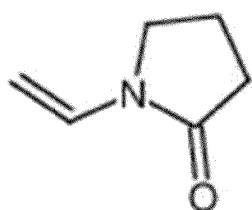
- [70] [화학식 1]

- [71]



- [72] [화학식 2]

- [73]



- [74] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 분산액은 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매는 탄소나노튜브를 전극 활물질 등과 바로 혼합하여 전극 슬러리 조성물로 사용하는 경우 응집되는 것을 방지하기 위하여 선분산시켜 탄소나노튜브 분산액으로 공급하기 위하여 사용되는 것이다.

- [75] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 용매는 수계 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 수계 용매는 물일 수 있다. 이 경우, 분산액의 점도 조절이 용이한 효과가

있다.

- [76] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 분산액의 pH가 3 내지 10일 수 있다. 바람직하게는 4 내지 9 또는 5 내지 8일 수 있다. 상기 수치 범위에서 상술한 제1 분산제와 제2 분산제가 응집되는 현상을 더욱 억제할 수 있다. 구체적으로, 분산액의 pH가 상기 수치 범위를 벗어나면, 제1 분산제와 제2 분산제의 표면 전하의 세기가 너무 강해지거나 너무 약해지는 현상이 발생하므로 수소결합이 너무 강해져 응집현상이 크게 발생할 수 있다. 이때, 분산액의 pH를 상기 수치 범위로 조절함으로써, 제1 분산제와 제2 분산제가 응집되는 현상을 더욱 억제할 수 있다. 상기 pH는 25°C에서 측정될 수 있다.
- [77] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 분산액의 하기 식 1로 표현되는 값이 2 내지 10일 수 있다. 바람직하게는, 2 내지 6.5 또는 3 내지 6일 수 있다. 하기 식 1로 표시되는 값은 분산액의 전단 유동화 지수로, 각각 상이한 전단 속도에서 측정된 점도의 비율을 의미한다. 상기 범위를 만족할 때, 정치 상태에서 점도가 너무 높아져 유동성이 저하되는 것을 방지함으로써, 전극 제조 시 균일한 혼합이 가능하다. 또한, 탄소나노튜브 입자의 침강을 방지하여 저장안정성을 향상시킬 수 있다.
- [78] [식 1]
- [79] 전단 유동화 지수(Shear Thinning index : STI) =  $V_{\text{low}}/V_{\text{high}}$
- [80] 상기 식 1에 있어서,
- [81]  $V_{\text{low}}$ 는 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서 측정한 분산액의 점도이고,
- [82]  $V_{\text{high}}$ 는 25°C 및 150 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서 측정한 분산액의 점도이다.
- [83] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브 분산액의 하기 식 2로부터 계산된 값이 1 내지 5일 수 있다. 바람직하게는, 1 내지 3 또는 1.1 내지 2일 수 있다. 하기 식 2로 계산되는 값은, 상술한 분산액의 전단 유동화 지수(STI) 특성과 분산액에 포함된 탄소나노튜브의 평균 입径의 관계를 나타낸 것이다.
- [84] 일반적으로, 탄소나노튜브 입径(D50)이 너무 작으면, 탄소나노튜브가 서로 응집되면서 분산액의 전단 유동화 지수(STI)가 증가하는 경향이 있다. 또한 탄소나노튜브 입径(D50)이 너무 크면, 탄소나노튜브의 분산이 충분히 이루어지지 않아 탄소나노튜브가 망상구조를 형성하며 분산액의 전체 점도와 전단 유동화 지수(STI)가 증가하는 경향이 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시상태에 따른 탄소나노튜브 분산액은 하기 식 2로 계산된 값을 상기 수치 범위로 조절함으로써, 탄소나노튜브의 입径이 작더라도 분산액 전체의 점도 경시 안정성이 향상되는 효과가 있다.

[85] [식 2]

[86]

$$\frac{STI}{D50/\mu\text{m}}$$

- [87] 상기 식 2에 있어서,
- [88] STI는 분산액의 전단 유동화 지수(Shear Thinning index : STI)이고,
- [89] D50은 상기 탄소나노튜브의 평균 입경(D50)이다.
- [90] 본 발명의 일 실시상태는 탄소나노튜브; 아마이드기를 갖는 제1 분산제; 및 수산기 및 카르복시기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 갖는 아크릴계 제2 분산제를 혼합하는 단계를 포함하는 상술한 탄소나노튜브 분산액의 제조방법을 제공한다.
- [91] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브; 아마이드기를 갖는 제1 분산제; 수산기 및 카르복시기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 갖는 아크릴계 제2 분산제를 혼합하는 단계는 물성이 변화하지 않는 온도 조건 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 50°C 이하, 보다 구체적으로는 5°C 내지 50°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [92] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브를 분산액에 분산시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [93] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브를 분산액에 분산시키는 단계는 볼 밀(ball mill), 비드 밀(bead mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 바스켓 밀(basket mill), 고압 균질기(high pressure homogenizer) 등의 방법에 의해 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 디스크 밀 또는 고압 균질기(high pressure homogenizer)를 이용한 밀링 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [94] 상기 디스크 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 2,000rpm 내지 10,000rpm의 속도로 수행될 수 있고, 보다 구체적으로는 5,000rpm 내지 9,000rpm의 속도로 수행될 수 있다.
- [95] 상기 고압 균질기에 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 파열(explosion) 등의 힘에 의해 이루어지게 된다.
- [96] 상기 고압 균질기에 의한 밀링은 2,000 rpm 내지 10,000 rpm의 속도로 수행될 수 있고, 보다 구체적으로는 2,000 rpm 내지 5,000 rpm의 속도로 수행될 수 있다.
- [97] 상기 고압 균질기에 의한 밀링은 500 bar 내지 3,000 bar의 압력 조건으로 수행될 수 있고, 보다 구체적으로는 1,000 bar 내지 2,000 bar의 압력 조건으로 수행될 수 있다.
- [98] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소나노튜브를 분산액에 분산시키는 단계는 탄소나노튜브가 충분히 분산될 수 있도록, 10분 내지 120분, 보다 구체적으로는 20분 내지 90분 동안 수행될 수 있다.
- [99] 본 발명의 일 실시상태는 상술한 탄소나노튜브 분산액, 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 전극 슬러리 조성물을 제공한다.

- [100] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질은 실리콘계 전극 활물질을 포함한다. 상기 실리콘계 전극 활물질은, 금속 실리콘(Si), 실리콘 산화물( $\text{SiO}_x$ , 여기서  $0 < x < 2$ ) 실리콘 탄화물( $\text{SiC}$ ) 및 Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [101] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 전극 활물질은 탄소계 전극 활물질에 비해 높은 용량 특성을 나타내므로, 실리콘계 전극 활물질을 추가로 포함할 경우, 더 우수한 용량 특성을 얻을 수 있다. 다만, 실리콘계 전극 활물질은 충방전 시에 부피 변화가 커 충방전이 반복되면 전지 특성이 급격히 저하되어 사이클 특성이 충분하지 못하고, 이로 인해 상용화에 어려움이 있었다. 그러나, 본 발명과 같이 탄소나노튜브를 도전재로 사용할 경우, 실리콘계 전극 활물질 적용 시에 사이클 특성이 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 탄소나노튜브 분산액과 실리콘계 전극 활물질을 포함하는 본 발명의 전극 슬러리 조성물을 사용하면, 용량 특성과 사이클 특성이 우수한 이차전지를 구현할 수 있다.
- [102] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질은 상기 실리콘계 전극 활물질과 함께 다른 종류의 전극 활물질을 더 포함할 수 있다. 상기 다른 종류의 전극 활물질로는, 예를 들면, 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물;  $\text{SnO}_2$ , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 사용할 수 있으며, 이 중에서도 탄소질 재료가 특히 바람직하다.
- [103] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질은 상기 실리콘계 전극 활물질과 다른 종류의 전극 활물질을 합한 전극 활물질의 총량은 전극 슬러리 조성물 내 전체 고형분 함량을 기준으로 70 내지 99wt%, 바람직하게는 80 내지 98wt%일 수 있다. 전극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족할 때, 우수한 용량 특성을 구현할 수 있다.
- [104] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더는 활물질들 간 또는 활물질과 집전체와의 접착력을 확보하기 위한 것으로, 당해 기술 분야에서 사용되는 일반적인 바인더들이 사용될 수 있으며, 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더로는, 예를 들면, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),

카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[105] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더는 전극 슬러리 조성물 내의 전체 고형분 함량을 기준으로 5wt% 이하로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 3wt%로 포함될 수 있다. 바인더의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 전극 저항 증가를 최소화하면서 우수한 전극 접착력을 구현할 수 있다.

[106] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 슬러리 조성물은, 점도 조절 등을 위해, 필요에 따라, 용매를 추가로 포함할 수 있다. 이때, 상기 용매는 물, 유기 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 유기 용매로는 예를 들면, 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), N-메틸 피롤리돈(NMP) 등의 아미드계 극성 유기 용매; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올(이소프로필 알코올), 1-부탄올(n-부탄올), 2-메틸-1-프로판올(이소부탄올), 2-부탄올(sec-부탄올), 1-메틸-2-프로판올(tert-부탄올), 펜탄올, 헥산올, 헵탄올 또는 옥탄올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 또는 헥실렌글리콜 등의 글리콜류; 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 또는 소르비톨 등의 다가 알코올류; 에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 테트라 에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 에틸렌글리콜모노 에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노 에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 에틸에테르, 테트라 에틸렌글리콜모노 에틸에테르, 에틸렌글리콜모노 부틸 에테르, 디에틸렌글리콜모노 부틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 부틸 에테르, 또는 테트라 에틸렌글리콜모노 부틸 에테르 등의 글리콜 에테르류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸프로필 케톤, 또는 사이클로펜타논 등의 케톤류; 초산에틸,  $\gamma$ -부틸 락톤, 및  $\epsilon$ -프로피오락톤 등의 에스테르류 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[107] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 슬러리 조성물은, 필요에 따라 점도 조절제, 충전제 등과 같은 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[108] 본 발명의 일 실시상태는 상술한 전극 슬러리 조성물에 의해 형성된 전극 활물질층을 포함하는 전극을 제공한다. 구체적으로, 상기 전극은 상술한 본 발명의 전극 슬러리 조성물을 도포하고, 건조시켜 전극 활물질층을 형성함으로써 제조될 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 전극 활물질층은 전극 집전체 상에 전극 슬러리 조성물을 도포한 후, 건조하는 방법, 또는 전극 슬러리 조성물을 별도의 지지체 상에 도포한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은

필름을 전극 집전체 상에 라미네이션하는 방법을 통해 형성할 수 있다. 필요에 따라, 상기와 같은 방법을 통해 전극 활물질층을 형성한 다음, 압연하는 공정을 추가로 실시할 수 있다. 이때, 건조 및 압연을 최종적으로 제조하고자 하는 전극의 물성을 고려하여 적절한 조건에서 수행될 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다.

- [109] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서도 도전성을 가진 소재라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 이들의 합금, 이들의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 또는 소성 탄소 등이 사용될 수 있다.
- [110] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 집전체는 통상적으로  $3\mu\text{m}$  내지  $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 또한, 상기 전극 집전체는 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [111] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극은 음극일 수 있다.
- [112] 본 발명의 일 실시상태는 상술한 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [113] 본 발명의 일 실시상태는 양극; 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 구비된 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극 및 음극 중 어느 하나 이상이 상술한 전극인 것인 리튬 이차전지를 제공한다.
- [114] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적으로는, 상기 분리막으로 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 고융점의 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.
- [115] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

#### 발명의 실시를 위한 형태

- [116] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [117] <물성 측정 방법>

- [118] 실시예 및 비교예의 분산액의 물성은 아래 방법을 통해 측정하였다.
- [119] 점도 측정
- [120] Brookfield사의 DVNextCP Rheometer를 사용하였으며, 25°C에서 전단 속도를 15 sec<sup>-1</sup> 및 150 sec<sup>-1</sup>로 각각 변경하여 측정하였다.
- [121] 평균 입경 측정
- [122] 레이저 회절법(laser diffraction method)을 사용하였으며 시판중인 레이저 회절 입도 측정 장치(Malvern Mastersizer3000)를 사용하였다. 측정 장치에서 입경 분포의 50%기준에서의 평균 입경(D50)을 산출하였다. 한편, D10및 D90은 각각, 입경 분포 10% 및 90%에서의 입도를 의미한다.
- [123] pH 측정
- [124] OHAUS社의 ST3100 pH meter를 이용해 측정하였으며, 25°C에서 버퍼용액으로 전극을 보정 후 전극을 샘플에 넣고 5초간 교반 뒤 시그널이 안정될때까지 30초간 기다린 후 pH를 측정하였다.
- [125] 고형분 측정
- [126] OHAUS社의 MB95 수분분석기를 이용해 측정하였다. 알루미늄 재질의 샘플접시에 샘플을 약 3g 올린 후 시작무게를 측정하고, 150°C까지 가열하며 무게를 측정하되, 150°C에서 무게가 60초동안 1mg미만의 변화가 발생하면 이를 건조무게로 설정하여 아래의 수식에 의해 고형분이 계산된다.
- [127] %DC(고체 성분) = 건조 무게/시작 무게 x 100%
- [128] 전단 유동화 지수(Shear Thinning index : STI) 측정
- [129] 아래 식 1에 따라 계산하였다.
- [130] [식 1]
- [131] 전단 유동화 지수(Shear Thinning index : STI) =  $V_{low}/V_{high}$
- [132] 상기 식 1에 있어서,  $V_{low}$ 는 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서 측정한 분산액의 점도이고,  $V_{high}$ 는 25°C 및 150 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서 측정한 분산액의 점도이다.
- [133] 식 2로 계산되는 값 계산
- [134] 아래 식 2로 표시되는 물성 값을 계산하였다. 이때, STI는 분산액의 전단 유동화 지수(Shear Thinning index : STI)이고, D50은 상기 탄소나노튜브의 평균 입경(D50)이다.
- [135] [식 2]
- [136] 
$$\frac{STI}{D50/\mu m}$$
- [137] <분산액의 제조>
- [138] 실시예 1
- [139] 단일벽 탄소나노튜브(TUBALL 01RW03, OCSiAl社 제조) 0.4wt%, 제1

분산제로 폴리비닐 피롤리돈(K15, Sigma-Aldrich社) 0.6wt%, 제2 분산제로 아크릴산(Polyacrylic acid, Aldrich社) 0.2wt, 알칼리 금속염(LiOH) 0.01wt%, 용매로서 물을 혼합하여 1kg의 탄소나노튜브 분산액을 제조하였다.

[140] 이때, 알칼리 금속염의 몰비는 하기 식 3에 따라, 비닐피롤리돈 단위체 100mol을 기준으로  $7.7\text{mol} = \{(0.01)/(24)\} / \{(0.6)/(111.14)\} * 100$ 이었다.

[141] [식 3]

[142] 알칼리 금속염의 몰비 =  $\{(\text{알칼리 금속염의 중량}\%)/(\text{알칼리 금속염의 분자량})\} / \{(\text{폴리비닐리돈의 중량}\%)/(\text{비닐리돈 단위체의 분자량})\} * 100$

[143] 실시예 및 비교예

[144] 나머지 실시예 및 비교예에 대해서 아래 표 1 및 표 2와 같이 각 물질의 중량 및 종류를 변경해가며 분산액을 제조하였으며, 물성을 테스트하였다.

[145] [표1]

| 구분         |                                              | 실시예   |        |        |           |        |       |
|------------|----------------------------------------------|-------|--------|--------|-----------|--------|-------|
| 1          | 2                                            | 3     | 4      | 5      | 6         |        |       |
| CNT        | 단일벽탄소나노<br>튜브 중량(wt%)                        | 0.4%  | 0.4%   | 0.4%   | 0.4%      | 0.4%   | 0.4%  |
| 제1<br>분산제  | 폴리비닐리돈계<br>수지 중량(wt%)                        | 0.6%  | 0.6%   | 0.6%   | 0.6%      | 0.6%   | 0.4%  |
|            | 폴리비닐리돈계<br>수지 종류                             | K15   | K15    | K15    | K15       | K15    | K15   |
| 제2<br>분산제  | 폴리아크릴산<br>화합물<br>중량(wt%)                     | 0.2%  | 0.2%   | 0.2%   | 0.2%      | 0.2%   | 0.4%  |
|            | 폴리아크릴산<br>화합물 종류                             | PAA   | PAA    | PAA    | PAAM<br>A | PAA    | PAA   |
| 알칼리<br>금속염 | LiOH 중량(wt%)                                 | 0.01% | -      | -      | 0.01%     | 0.003% | 0.02% |
|            | NaOH 중량(wt%)                                 | -     | 0.017% | -      | -         | -      | -     |
|            | KOH 중량(wt%)                                  | -     | -      | 0.023% | -         | -      | -     |
|            | 분산액 내 알칼리<br>금속 원소<br>함량(ppm)                | 24    | 78     | 133    | 24        | 8      | 48    |
|            | N-vinylpyrrolidone<br>100mol 당<br>알칼리염 mol 수 | 7.7   | 7.7    | 7.7    | 7.7       | 2.6    | 23.2  |
| 물성         | 점도(cPs@15/s)                                 | 136.4 | 160.2  | 161.9  | 221.5     | 200.1  | 189.9 |
|            | 점도(cPs@150/s)                                | 31.2  | 34.5   | 35.3   | 44.5      | 38.5   | 40.3  |
|            | D50( $\mu\text{m}$ )                         | 2.31  | 2.5    | 2.72   | 3.17      | 2.9    | 3.6   |
|            | pH                                           | 5.02  | 5.53   | 5.65   | 4.24      | 4.93   | 5     |
|            | 실고형분 (%)                                     | 1.18  | 1.16   | 1.27   | 1.23      | 1.17   | 1.29  |
|            | 식 1                                          | 4.37  | 4.64   | 4.59   | 4.98      | 5.20   | 4.71  |
|            | 식 2                                          | 1.89  | 1.86   | 1.69   | 1.57      | 1.79   | 1.31  |

[146] [표2]

| 구분         |                                              | 비교예   |       |       |       |       |
|------------|----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1          | 2                                            | 3     | 4     | 5     |       |       |
| CNT        | 단일벽탄소나노튜브<br>중량(wt%)                         | 0.4%  | 0.4%  | 0.4%  | 0.4%  | 0.4%  |
| 제1<br>분산제  | 폴리비닐리돈계 수지<br>중량(wt%)                        | 0.6%  | 0.6%  | 0.2%  | 0.0%  | 0.8%  |
|            | 폴리비닐리돈계 수지<br>종류                             | K15   | K15   | K15   | 미포함   | K15   |
| 제2<br>분산제  | 폴리아크릴산 화합물<br>중량(wt%)                        | 0.2%  | 0.2%  | 0.6%  | 0.8%  | 0.0%  |
|            | 폴리아크릴산 화합물<br>종류                             | PAA   | PAA   | PAA   | PAA   | 미포함   |
| 알칼리<br>금속염 | LiOH 중량(wt%)                                 | -     | 0.04% | 0.03% | 0.04% | -     |
|            | NaOH 중량(wt%)                                 | -     | -     | -     | -     | -     |
|            | KOH 중량(wt%)                                  | -     | -     | -     | -     | -     |
|            | 분산액 내 알칼리 금속<br>원소 함량(ppm)                   | 0     | 95    | 71    | 94    | 0     |
|            | N-vinylpyrrolidone<br>100mol 당 알칼리염 mol<br>수 | 0     | 31    | 69.5  | 0     | 0     |
| 물성         | 점도(cPs@ 15/s)                                | 5,560 | 3,573 | 3,163 | 5,740 | 5,390 |
|            | 점도(cPs@ 150/s)                               | 810   | 465   | 424   | 810   | 706   |
|            | D50( $\mu\text{m}$ )                         | 7.1   | 9.2   | 10.9  | 8.12  | 19.95 |
|            | pH                                           | 4.73  | 6.3   | 4.8   | 4.5   | 4.7   |
|            | 실고형분 (%)                                     | 1.19  | 1.24  | 1.27  | 1.28  | 1.21  |
|            | 식 1                                          | 6.86  | 7.68  | 7.46  | 7.09  | 7.63  |
|            | 식 2                                          | 0.97  | 0.84  | 0.68  | 0.87  | 0.38  |

[147] 상기 표 1 및 표 2에 있어서, K15는 Aldrich사의 K15제품을 의미하며, PAA는 Aldrich사의 Polyacrylic acid(폴리아크릴산), PAAMA는 Aldrich사의 Poly(acrylic acid-co-maleic acid) solution (폴리아크릴산-말레익산 공중합체)을 각각 의미한다. 상기 결과로부터, 실시예 분산액의 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서의 점도가 3,000 cPs 이하인 것을 확인할 수 있었다.

- [148] 상기 결과로부터, 폴리비닐피롤리돈계 수지 또는 폴리아크릴산 화합물을 포함하지 않는 경우(비교예 4 및 5), 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서의 점도가 5,000 cPs를 초과하는 것을 확인할 수 있었다. 상기와 같은 점도 특성을 갖는 경우, 분산액의 코팅성이 현저히 떨어져 공정에 적용이 어렵다.
- [149] 또한, 분산액이 알칼리 금속염을 포함하지 않는 경우, 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서의 점도가 5,000 cPs를 초과하는 것을 확인할 수 있었다. 상기와 같은 점도 특성을 갖는 경우, 분산액의 코팅성이 현저히 떨어져 공정에 적용이 어렵다.
- [150] 한편, 분산액이 알칼리 금속염을 과량 포함하는 경우에도 점도가 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서의 점도가 3,000 cPs를 초과하는 것을 확인할 수 있었다(비교예 3).

## 청구범위

- [청구항 1] 탄소나노튜브;  
아마이드기를 갖는 제1 분산제;  
수산기 및 카르복시기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 관능기를 갖는 아크릴계 제2 분산제를 포함하고,  
25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서의 점도가 3,000 cPs 이하인 것인 탄소나노튜브 분산액.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 제1 분산제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리에스테르아미드(polyester amide), 폴리카르복실산아미드(polycarboxylic amide), 폴리아미도아민(polyamido amine), 싸이오아미도아민(thioamido amine) 및 수용성 나일론 화합물(water soluble Nylon)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 탄소나노튜브 분산액.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
상기 제1 분산제; 및 제2 분산제를 1:10 내지 10:1의 중량비로 포함하는 것인 탄소나노튜브 분산액.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
상기 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)인 것인 탄소나노튜브 분산액.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
상기 탄소나노튜브의 평균 입경(D50)이 0.1 $\mu$ m 내지 20 $\mu$ m인 것인 탄소나노튜브 분산액.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
상기 탄소나노튜브의 함량은 상기 탄소나노튜브 분산액 전체 중량을 기준으로 0.01 wt% 내지 10 wt%인 것인 탄소나노튜브 분산액.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
알칼리 금속 원소를 포함하는 것인 탄소나노튜브 분산액.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
KOH, NaOH, LiOH, KOHH<sub>2</sub>O, NaOHH<sub>2</sub>O, LiOHH<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 LiCO<sub>3</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 알칼리 금속염을 포함하는 것인 탄소나노튜브 분산액.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,  
상기 제1 분산제는 폴리비닐피롤리돈계 수지를 포함하고,  
상기 알칼리 금속염의 몰비는 상기 폴리비닐피롤리돈계 수지에 포함되는 비닐피롤리돈 단위체 100 mol을 기준으로, 60 mol 이하인 것인 탄소나노튜브 분산액.

- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,  
 하기 식 1로 표현되는 값이 2 내지 10인 것인 탄소나노튜브 분산액:  
 [식 1]  

$$\text{전단 유동화 지수(Shear Thinning index : STI)} = V_{\text{low}}/V_{\text{high}}$$
 상기 식 1에 있어서,  
 $V_{\text{low}}$ 는 25°C 및 15 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서 측정된 분산액의 점도이고,  
 $V_{\text{high}}$ 는 25°C 및 150 sec<sup>-1</sup>의 전단 속도(shear rate)에서 측정된 분산액의 점도이다.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
 하기 식 2로부터 계산된 값이 1 내지 5인 것인 탄소나노튜브 분산액:  
 [식 2]  

$$\frac{STI}{D50/\mu\text{m}}$$
 상기 식 2에 있어서,  
 STI는 분산액의 전단 유동화 지수(Shear Thinning index : STI)이고,  
 D50은 상기 탄소나노튜브의 평균 입경(D50)이다.
- [청구항 12] 탄소나노튜브;  
 아마이드기를 갖는 제1 분산제; 및  
 수산기 및 카르복시기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의  
 관능기를 갖는 아크릴계 제2 분산제를 혼합하는 단계를 포함하는  
 청구항 1 내지 11 중 어느 한 항에 따른 탄소나노튜브 분산액의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 1 내지 11 중 어느 한 항에 따른 탄소나노튜브 분산액, 전극 활물질  
 및 바인더를 포함하는 전극 슬러리 조성물.
- [청구항 14] 청구항 13에 따른 전극 슬러리 조성물에 의해 형성된 전극 활물질층을  
 포함하는 전극.
- [청구항 15] 청구항 14에 있어서,  
 상기 전극은 음극인 것인 전극.
- [청구항 16] 청구항 15에 따른 전극을 포함하는 리튬 이차전지.