

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 16일 (16.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/043919 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 2/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/010173
- (22) 국제출원일: 2016년 9월 9일 (09.09.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0128378 2015년 9월 10일 (10.09.2015) KR
10-2016-0115896 2016년 9월 8일 (08.09.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 강경연 (KANG, Kyung Yeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 설종현 (SEOL, Jong Heon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 우지희 (WOO, Ji Hee); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김예린 (KIM, Ye Lin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 조동현 (CHO, Dong Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술

연구원 내, Daejeon (KR). 최상훈 (CHOY, Sang Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

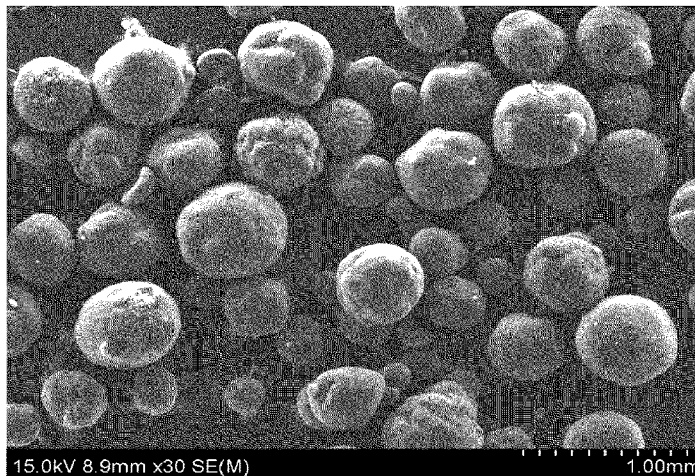
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CONDUCTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭 : 이차전지용 도전재 및 이를 포함하는 이차전지



(57) Abstract: The present invention provides a conductive material for a secondary battery, and a secondary battery containing the same, the conductive material comprising a carbon nanotube, having a secondary structure in which carbon nanotube units having a diameter of 20-150 nm are entangled, having a ratio of true density to bulk density (TD/BD) of 30-120, having a metal content of 50 ppm or less, and having both excellent dispersibility and high purity, thereby being capable of improving, by increasing the conductivity within an electrode, battery performance, particularly, battery performance at room temperature and low temperature when applied to a battery.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/043919 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명에서는 20nm 내지 150nm의 직경을 갖는 탄소 나노튜브 단위체가 인탱글된(entangled) 2차 구조를 가지며, 진밀도와 벌크밀도의 비(TD/BD)가 30 내지 120 이고, 금속 함량이 50ppm 이하로, 우수한 분산성을 갖는 동시에 고순도인 탄소 나노튜브를 포함함으로써, 전극내 전도성을 높여 전지 적용시 전지 성능, 특히 상온 및 저온에서의 전지 성능을 향상시킬 수 있는 이차전지용 도전재 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 도전재 및 이를 포함하는 이차전지 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2015년 9월 10일자 한국특허출원 제2015-0128378호 및 2016년 9월 8일자 한국특허출원 제2016-0115896호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 우수한 분산성을 갖는 이차전지용 도전재 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

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

[6] 일반적으로, 고밀도 전극은 수 μm 내지 수십 μm 의 크기를 갖는 전극 활물질 입자를 고압 프레스에 의해 성형하여 형성되므로, 입자들이 변형되고, 입자들 사이에 공간이 감소되며, 전해액 침투성이 저하되기 쉽다.

[7] 이 같은 문제를 해결하기 위해, 전극의 제조시 우수한 전기전도성과 함께 강도를 갖는 도전재를 사용하고 있다. 전극 제조시 도전재를 사용할 경우 도전재가 압축된 전극 활물질 사이에 분산됨으로써 활물질 입자들 사이에 미세기공을 유지하여 전해액의 침투가 용이하며, 또 우수한 전도성으로 전극내 저항을 감소시킬 수 있다. 이와 같은 도전재 중에서도 최근에는 전극내 전기적 도전 경로를 형성함으로써 전극 저항을 더욱 감소시킬 수 있는 섬유형 탄소계 도전재인 탄소 나노튜브의 사용이 증가하고 있다.

[8] 미세 탄소섬유의 일종인 탄소 나노튜브는 직경 1 μm 이하 굵기의 튜브형 탄소로서, 그 특이적 구조에 기인한 높은 도전성, 인장 강도 및 내열성 등으로 인해 다양한 분야로의 적용 및 실용화가 기대되고 있다. 그러나, 상기한 유용성에도 불구하고, 탄소 나노튜브는 낮은 용해성과 분산성으로 인해 그 사용에 한계가 있다. 즉, 탄소 나노튜브는 서로 간의 강한 반데르발스 인력에 의해 수용액 상에서 안정적인 분산 상태를 이루지 못하고 응집 현상이 일어나는 문제가 있다.

[9] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 시도가 있어 왔다. 구체적으로

초음파 처리 등의 기계적 분산 처리를 통해 탄소 나노튜브를 분산매 중에 분산시키는 방법이 제안된 바 있다. 그러나, 이 방법의 경우 초음파를 조사하고 있는 동안은 분산성이 우수하지만, 초음파 조사가 종료하면 탄소 나노튜브의 응집이 시작되어 탄소 나노튜브의 농도가 높아지면 응집해 버리는 문제가 있다. 또, 다양한 분산제를 이용하여 탄소 나노튜브를 분산 안정화하는 방법이 제안되고 있으나, 이들 방법 역시 미세 탄소섬유를 분산매 중에 고농도로 분산시킬 경우, 점도 상승으로 인해 취급이 어렵게 되는 문제가 있다.

- [10] 이에 따라, 이차전지용 도전재로서 우수한 분산성을 갖는 탄소 나노튜브의 제조가 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 과제는 우수한 분산성을 갖는 이차전지용 도전재를 제공하는 것이다.
- [12] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제2 과제는 상기 도전재를 포함하는 이차전지용 전극, 리튬 이차전지, 전지모듈 및 전지팩을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 20nm 내지 150nm의 직경을 갖는 탄소 나노튜브 단위체가 인탱글된(entangled) 구형의 2차 구조를 가지며, 진밀도(true density, TD)와 벌크밀도의 비(TD/BD)가 30 내지 120이고, 금속 함량이 50ppm 이하인 탄소 나노튜브를 포함하는 이차전지용 도전재를 제공한다.
- [14] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, α -알루미나 지지체에 금속 촉매가 담지된 담지 촉매를 탄소 공급원과 650°C 이상 800°C 미만의 온도에서 접촉시켜 탄소 나노튜브를 제조하는 단계; 및 상기 탄소 나노튜브 내 금속 불순물을 염소화하여 제거하는 단계를 포함하는, 상기한 이차전지용 도전재의 제조방법을 제공한다.
- [15] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 도전재를 포함하는 리튬 이차전지용 전극 및 리튬 이차전지를 제공한다.
- [16] 아울러, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 리튬 이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈 및 이를 포함하는 전지팩을 제공한다.
- [17] 기타 본 발명의 실시예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [18] 본 발명에 따른 이차전지용 도전재는 대구경의 탄소 나노튜브 단위체를 포함하는 동시에 저밀도를 나타내어 이차전지의 전극 형성용 조성물의 제조시 조성물내에서 우수한 분산성을 나타낼 수 있다. 또한 고순도로, 전극 내 전도성을 높여 전지 적용시 전지 성능, 특히 상온 및 저온에서의 전지 성능을 향상시킬 수 있다. 상기 도전재 및 이를 도전재로서 포함하는 전극은 자동차용

전지 또는 전동공구용 전지 등과 같이 고용량 및 고수명이 요구되는 전지, 특히 자동차용 전지와 같이 상온 및 저온에서 성능 열화의 최소화가 요구되는 전지에 특히 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [19] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [20] 도 1a는 실시예 1-1에서 제조한 도전재를 주사전자 현미경을 이용하여 관찰한 사진이며, 도 1b는 그 부분 확대도이다.
- [21] 도 2a는 비교예 1-1에서 제조한 도전재를 주사전자 현미경을 이용하여 관찰한 사진이며, 도 2b는 그 부분 확대도이다.
- [22] 도 3은 실시예 1-1 및 비교예 1-1에서 제조한 도전재의 분체 저항을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.
- [23] 도 4는 실시예 2-1, 비교예 2-1 및 3에서 제조한 리튬 이차전지의 상온(25°C)에서의 율 특성을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [24] 도 5는 실시예 2-1, 비교예 2-1 및 3에서 제조한 리튬 이차전지의 상온(25°C)에서의 방전시 출력 특성을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [25] 도 6은 실시예 2-1, 비교예 2-1 및 3에서 제조한 리튬 이차전지의 저온(-20°C)에서의 방전시 출력 특성을 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [27] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.
- [28] 본 발명에서 사용하는 용어 '번들형 (bundle type)'이란 달리 언급되지 않는 한, 복수개의 CNT 단위체가 나란하게 배열되거나 또는 나선형으로 꼬인 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다. '비번들형(non-bundle type) 또는 인탱글(entangled type)'이란 복수개의 CNT 단위체가 특정 배향성에 한정되지 않고 뒤엉킨 형태를 의미한다.
- [29] 본 발명의 일 실시예에 따른 도전재는, 20nm 내지 150nm의 직경을 갖는 탄소 나노튜브 단위체가 인탱글된 구형의 2차 구조를 가지며, 진밀도(true density, TD)와 벌크밀도(bulk density, BD)의 비(TD/BD)가 30 내지 120이고, 금속 함량이 50ppm 이하인 탄소 나노튜브를 포함한다.
- [30] 이와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 도전재는, 대구경의 탄소

나노튜브 단위체를 포함하되 저밀도를 가져 우수한 분산성을 나타낼 수 있는 탄소 나노튜브를 포함함으로써, 전극 내 전도성을 높여 전지 적용시 전지 성능, 특히 상온 및 저온에서의 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

[31] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 도전체에 있어서, 탄소 나노튜브는 탄소 나노튜브 단위체가 인탱글된(entangled) 구형상의 2차 구조를 갖는다. 본 발명에 있어서, "구형" 또는 "구형상"이란 완전한 구형상 외에도 실질적으로 구형상인 경우를 포함하며, 포테이토 형상과 같이 단면이 타원 형상을 갖는 경우도 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 구형상의 탄소 나노튜브는 플로우 입자상 분석기를 사용하여 평균 원형도를 측정하거나, 또는 주사전자 현미경 관찰 사진을 통해 관찰된 탄소 나노튜브 입자에 있어서의 입자 중심을 지나는 장축과 단축의 길이비(장축/단축의 길이비)로부터 평균 원형도를 구할 때 그 값이 0.9 내지 1.0인 것일 수 있다.

[32] 또, 상기 탄소 나노튜브에 있어서, 탄소 나노튜브 단위체는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp^2 결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 또, 탄소 나노튜브 단위체는 벽을 이루고 있는 결합수에 따라서 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT, single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소 나노튜브(DWCNT, doublewalled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)로 분류될 수 있다. 이와 같은 탄소 나노튜브 단위체는 구조상의 차이로 인해 특유의 특성을 나타낼 수 있으며, 구체적으로 단일벽 탄소나노 튜브 단위체의 경우 금속적인 특성과 반도체적인 특성을 나타낼 수 있어 세밀하고 집적된 소자 구현을 위한 용도로 사용시 적합할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 도전체에 있어서, 상기 탄소 나노튜브는 상기한 단일벽, 이중벽 및 다중벽의 탄소 나노튜브 단위체 중 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는, 상기 다중벽 탄소 나노튜브 단위체를 탄소 나노튜브 총 중량에 대하여 20중량% 이상 포함할 수 있다.

[33] 한편, 이차전지용 도전체로서 탄소 나노튜브 단위체의 직경이 지나치게 크면, 전극의 기공 직경 또한 지나치게 크게 되어 전극밀도가 저하될 수 있다. 또, 사용되는 탄소 나노튜브 단위체의 직경이 지나치게 작으면, 분산된 탄소 나노튜브 단위체 또는 탄소 나노튜브가 전극활물질 입자 사이의 공간에 매몰되어, 충분한 기공이 형성되기 어렵다. 이에 따라, 본 발명에서 사용가능한 탄소 나노튜브에 있어서의 단위체의 직경은 구체적으로 20nm 내지 150nm일 수 있으며, 단위체의 직경 제어에 따른 도전체의 분산성 향상 및 전극의 저항 감소 효과를 고려할 때, 상기 탄소 나노튜브 단위체의 직경은 보다 구체적으로 20nm 내지 80nm일 수 있다.

[34] 또, 상기 탄소 나노튜브 단위체의 길이는 특별히 한정되지 않으나, 탄소 나노튜브의 길이가 길수록 전극의 전기전도성, 강도 및 전해액 보관유지성이

향상될 수 있다. 그러나, 탄소 나노튜브의 길이가 지나치게 길면 분산성이 저하될 우려가 있다. 이에 따라, 본 발명에서 사용가능한 탄소 나노튜브에 있어서의 단위체의 길이는 구체적으로 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 일 수 있다. 또, 상기한 탄소 나노튜브 단위체의 직경을 고려할 때, 상기 탄소 나노튜브 단위체는 탄소 나노튜브 길이와 직경의 비로 정의되는 종횡비가 5 내지 50,000일 수 있으며, 보다 구체적으로는 10 내지 15,000일 수 있다.

[35] 또, 상기 탄소 나노튜브 단위체는 분기상일 경우 전극의 전기전도도, 강도 및 전해액 보관유지성이 향상될 수 있으나, 그 양이 지나치게 많을 경우 분산성이 저하될 수 있다. 이에 따라 탄소 나노튜브내 분기상 탄소나노튜브 단위체의 함량을 적절히 제어하는 것이 바람직한데, 이는 탄소 나노튜브의 제조시 또는 제조 후 실시되는 분쇄공정을 통해 가능하다.

[36] 한편, 상기와 같은 탄소 나노튜브 단위체를 포함하는 탄소 나노튜브는 진밀도와 벌크밀도의 비(TD/BD)가 30 내지 120인 것일 수 있다.

[37] 통상 탄소 나노튜브의 벌크밀도가 낮을수록 우수한 분산성을 나타낼 수 있으나, 벌크밀도가 지나치게 낮을 경우 탄소 나노튜브의 분산 공정시 점도 상승이 높아 고농도의 분산액 제조가 어렵다. 또 도전체를 이용한 전극의 제조시, 도전체의 진밀도가 지나치게 작으면, 도전체 내부에 빈틈이 많고 표면적도 커지기 때문에 전지의 전기전도성이 저하되게 되고, 진밀도가 지나치게 크면 전지의 용량이 저하될 수 있다. 이에 따라, 본 발명에서는 벌크밀도와 진밀도의 비를 상기한 범위 내로 제어함으로써, 전극 적용시 우수한 전기 전도성과 함께 향상된 전지 성능을 나타낼 수 있다. 벌크밀도와 진밀도의 비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 본 발명에서 사용가능한 탄소 나노튜브의 진밀도와 벌크밀도의 비는 40 내지 60일 수 있다.

[38] 또, 탄소 나노튜브의 벌크밀도는 하기 수학적 식 1에 따라 결정될 수 있는데, 본 발명에서 사용가능한 탄소 나노튜브의 벌크밀도는 구체적으로 $20\text{kg}/\text{m}^3$ 내지 $80\text{kg}/\text{m}^3$ 일 수 있다.

[39] [수학적 식 1]

[40] 벌크밀도(kg/m^3)=탄소 나노튜브 중량(kg)/탄소 나노튜브 부피(m^3)

[41] 본 발명에 있어서, 탄소 나노튜브의 벌크밀도는 20ml 용기에 탄소 나노튜브를 넣은 후 무게를 측정하고, 이로부터 상기 수학적 식 1에 따라 벌크밀도를 계산할 수 있다.

[42] 이와 같이, 본 발명에서 사용가능한 도전체는 상기한 탄소 나노튜브 단위체의 직경과 벌크밀도를 동시에 제어함으로써, 대구경의 탄소 나노튜브 단위체를 포함하되 저밀도를 가져 전극내 전기전도성 저하의 우려없이 우수한 분산성을 나타낼 수 있다. 벌크밀도 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 탄소 나노튜브의 벌크밀도는 보다 구체적으로 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 내지 $70\text{kg}/\text{m}^3$, 보다 더 구체적으로는 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 내지 $60\text{kg}/\text{m}^3$ 일 수 있다.

[43] 또, 본 발명에서 사용가능한 상기 탄소 나노튜브의 진밀도는 상기한

진밀도/벌크밀도 비를 충족하는 조건 하에서 구체적으로는 2100kg/m^3 내지 2500kg/m^3 일 수 있다. 본 발명에 있어서, 탄소 나노튜브의 진밀도는 통상의 진밀도 측정 방법에 따라 측정될 수 있으며, 구체적으로는 Micromeritics사의 AccuPycII-1340 장비를 이용하여 측정할 수 있다.

- [44] 또, 본 발명에서 사용가능한 탄소 나노튜브는 그 단위체의 직경이 앞서 설명한 바와 같이 대구경을 갖기 때문에 낮은 BET 비표면적을 나타내며, 그 결과 우수한 분산성을 나타낼 수 있다. 구체적으로 본 발명에서 사용가능한 상기 탄소 나노튜브의 BET 비표면적은 $30\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $120\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 $30\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $85\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [45] 본 발명에 있어서, 탄소 나노튜브의 비표면적은 BET 법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan 사 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출할 수 있다.
- [46] 또, 상기 탄소 나노튜브 단위체가 인탱글된 구형의 2차 구조체인 탄소 나노튜브는 평균 입경(D_{50})이 $200\mu\text{m}$ 내지 $800\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다. 본 발명에 있어서, 탄소 나노튜브의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 또 상기 탄소 나노튜브 입자의 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 주사전자 현미경 또는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다, 레이저 회절법에 의해 측정시, 보다 구체적으로는, 상기 탄소 나노튜브를 용액에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.
- [47] 또, 상기 탄소 나노튜브는 하기 수학적 2에 따라 정의되는 입도분포(D_{cnt})가 0.5 내지 1.0인 것일 수 있다.
- [48] [수학적 2]
- [49] $D_{\text{cnt}} = [D_{n90} - D_{n10}] / D_{n50}$
- [50] 상기 수학적 2에서 D_{n90} 은 탄소 나노튜브를 증류수에 넣고 Microtrac 입도 분석기를 이용하여 흡수 모드에서 90% 기준 하에 측정한 개수 평균 입경이고, D_{n10} 은 10% 기준 하에 측정한 개수 평균 입경, 그리고 D_{n50} 은 50% 기준 하에 측정한 개수 평균 입경이다.
- [51] 또, 상기 탄소 나노튜브는 제조과정에서 사용된 Fe, Co, Mo, V, 또는 Cr 등과 같은 주 촉매 또는 조촉매 유래의 금속 원소를 50ppm 이하, 보다 구체적으로는 5ppm 이하의 함량으로 포함할 수 있다.
- [52] 이와 같이, 탄소 나노튜브 내 잔류하는 불순물로서의 금속 함량을 현저히 감소시킴으로써 전극 내 부반응에 대한 우려 없이 보다 우수한 전도성을 나타낼 수 있다.
- [53] 또, 상기 탄소 나노튜브는 0.9g/cc 내지 1.5g/cc 의 분체밀도(packing density)에서 분체의 체적 저항(volume resistivity)이 $0.01\text{ohm}\cdot\text{cm}$ 내지 $0.02\text{ohm}\cdot\text{cm}$ 인 것일 수 있다.

- [54] 본 발명에 따른 탄소 나노튜브는 상기한 분체 밀도의 조건 하에서 상기와 같은 체적 저항을 나타냄으로써 전극 적용시 전극내 저항을 낮출 수 있고, 그 결과 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [55] 상기한 탄소 나노튜브를 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따른 도전체는, 아크방전법, 레이저 증발법 또는 화학기상 증착법 등의 통상의 방법을 이용하여 제조될 수 있으며, 제조 과정에서의 촉매의 종류, 열처리 온도와 분위기, 또는 불순물 제거 방법 등의 제어를 통해 상기한 물성을 구현할 수 있다.
- [56] 구체적으로, 상기 도전체는 α -알루미나 지지체에 금속 촉매가 담지된 담지 촉매를 탄소 공급원과 650°C 이상 800°C 미만의 온도에서 접촉시켜 탄소 나노튜브를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 탄소 나노튜브내 금속 불순물을 염소화하여 제거하는 단계(단계 2)를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [57] 이하 각 단계별로 상세히 설명하면, 상기 도전체 제조를 위한 단계 1은 상기 α -알루미나 지지체에 금속 촉매가 담지된 담지 촉매를 이용하여 탄소 공급원의 분해를 통해 화학적 기상 합성법으로 탄소 나노튜브를 성장시킴으로서 탄소 나노튜브를 제조하는 단계이다.
- [58] 상기 화학적 기상 합성법에 따른 탄소 나노튜브의 제조는, 구체적으로 상기 담지 촉매를 수평 고정층 반응기 또는 유동층 반응기 내에 투입하고, 상기 기상 탄소 공급원의 열분해 온도 이상 내지 상기 담지된 금속 촉매의 용점 이하의 온도에서 탄소 공급원; 또는 상기 탄소 공급원과, 환원가스 및 운반가스의 혼합가스를 주입함으로써 수행될 수 있다. 이와 같이, 탄소 공급원 포함 혼합가스를 주입하면, 상기 탄소 공급원은 고온에서의 열에 의해 열분해된 후, 담지 촉매 내로 침투한다. 담지 촉매 내로 침투한 열분해 탄소 공급원이 포화되면, 포화된 담지 촉매로부터 탄소들이 석출되어 6각형의 고리 구조를 형성하게 된다. 상기와 같은 화학적 기상 합성법에 의해 제조되는 탄소 나노튜브는 결정의 성장방향이 튜브축과 거의 평행하고, 튜브 길이 방향으로 흑연 구조의 결정성이 높다. 그 결과, 단위체의 직경이 작고, 전기전도성 및 강도가 높다. 또 기상 성장된 탄소 나노튜브는 그 표면에 많은 요철 및 거친 부분을 가질 수 있다. 이에 따라 전극 형성시 전극 활물질에 대해 우수한 밀착성을 나타낼 수 있다. 특히 이차 전지의 음극에 전극활물질로서 탄소계 물질을 사용할 경우, 기상 성장된 탄소 나노튜브가 탄소계 활물질에 대해 보다 높은 밀착성을 나타냄으로써 충방전 사이클의 반복시에도 전기전도성 부여체로서 탄소 나노튜브가 분리되지 않고 탄소계 활물질에 밀착될 수 있어 전기전도성을 유지할 수 있고 사이클 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [59] 구체적으로는 상기 탄소 나노튜브의 제조는 650°C 이상 800°C 미만의 온도, 보다 구체적으로는 650°C 내지 700°C에서 수행될 수 있다. 상기 반응온도 범위 내에서는 비결정성 탄소의 발생을 최소화하면서 생성되는 탄소 나노튜브의 비표면적을 감소 시키는 동시에 탄소 나노튜브 단위체의 직경을 증가시킬 수 있다. 또 탄소 나노튜브의 벌크 크기를 그대로 유지하면서 중량이 낮아지므로,

벌크밀도 감소에 따른 분산성이 더욱 향상될 수 있다. 상기 열처리를 위한 열원으로서는 유도 가열(induction heating), 복사열, 레이저, 적외선(IR), 마이크로파, 플라즈마 또는 표면 플라즈몬 가열 등이 이용될 수 있다.

[60] 또, 상기 탄소 공급원으로는 탄소를 공급할 수 있으며, 300°C 이상의 온도에서 기상으로 존재할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로 탄소수 6 이하의 탄소계 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 일산화탄소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 에탄올, 아세틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 사이클로펜타디엔, 헥산, 사이클로헥산, 벤젠 또는 톨루엔 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[61] 또, 상기 환원가스와 운반가스의 혼합가스는 탄소공급원을 운송하며, 탄소 나노튜브가 고온에서 연소되는 것을 방지하고, 탄소 공급원의 분해를 돕는다.

[62] 상기 환원가스는 통상적으로 알려진 환원용 가스일 수 있으며, 구체적으로 수소 등을 들 수 있다. 또, 상기 운반가스는 통상 탄소 나노튜브의 제조시 운반가스로서 사용되는 것일 수 있으며, 구체적으로는 질소 등을 들 수 있다.

[63] 이와 같은 기상의 탄소 공급원, 환원가스 및 운반가스는 다양한 부피비로 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 기상의 탄소 공급원은 환원가스 1부피를 기준으로 0.5 내지 1.5의 부피비로, 그리고 상기 운반가스는 환원가스 1부피를 기준으로 0.5 내지 1.5의 부피비로 사용될 수 있다. 이때 탄소 공급원, 환원가스 및 운반가스를 포함하는 혼합가스의 유량은 50sccm 내지 10,000sccm의 범위에서 적절히 선택될 수 있다.

[64] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 도전재의 제조방법에 있어서, 상기와 같은 열처리에 의해 탄소 나노튜브를 성장시킨 후, 탄소 나노튜브의 배열을 보다 규칙적으로 정렬하기 위한 냉각공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다. 상기 냉각공정은 구체적으로 열원의 제거에 따른 자연냉각 또는 냉각기 등을 이용하여 수행될 수 있다.

[65] 한편, 상기 도전재의 제조에 사용되는 담지 촉매는, 구형의 α -알루미나 지지체에 금속 촉매가 담지된 것이다.

[66] α -알루미나는 γ -알루미나에 비해 다공성이 매우 낮아 촉매 지지체로서의 활용성이 매우 낮다. 그러나, α -알루미나를 지지체로 포함하는 담지 촉매의 제조시 소성 온도를 제어함으로써, 이를 이용하여 탄소 나노튜브 합성시 비결정성 탄소의 발생을 억제하면서도 비표면적을 감소시켜 직경을 증가시킬 수 있다. 동시에 탄소 나노튜브의 벌크밀도를 감소시켜 분산성을 개선할 수 있다.

[67] 구체적으로 본 발명에서 지지체로서 사용가능한 상기 α -알루미나는 평균 입경(D_{50})이 20 μm 내지 200 μm 이고, 1 m^2/g 내지 50 m^2/g 의 BET 비표면적을 갖는 것일 수 있다. 또, 상기 α -알루미나는 표면이 매끄러워 매우 낮은 기공도, 구체적으로는 0.001 cm^3/g 내지 0.1 cm^3/g 의 기공도를 갖는 것일 수 있다.

[68] 한편, 상기한 구형의 α -알루미나를 지지체로 포함하는 상기 담지 촉매는,

상기한 구형의 α -알루미나 지지체에 금속 촉매의 담지 후 소성함으로써 제조될 수 있다. 구체적으로는, 상기 담지 촉매는 상기한 금속 촉매의 전구체를 물 중에 용해시켜 제조한 금속 촉매 전구체 용액에, 상기 구형의 α -알루미나 지지체를 첨가하여 혼합한 후, 600°C 이하의 온도에서 소성 시킴으로써 수행될 수 있다.

- [69] 상기 지지체에 담지되는 금속 촉매는 기상 탄소 공급원에 존재하는 탄소 성분들이 서로 결합하여 6원환 구조를 형성하도록 도와주는 역할을 한다. 상기 금속 촉매로는 철(Fe), 니켈(Ni) 또는 코발트(Co) 등의 주촉매가 단독으로 사용될 수도 있고, 또는 상기 주촉매가 몰리브덴(Mo), 바나듐(V) 또는 크롬(Cr) 등의 조촉매와 함께 주촉매-조촉매 복합촉매의 형태로 사용될 수도 있다. 구체적으로 상기 복합촉매는 FeCO, CoMo, CoV, FeCoMo, FeMoV, FeV 또는 FeCoMoV 동일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상기 조촉매는 주촉매 1몰에 대하여 0.01몰 내지 1몰, 보다 구체적으로는 0.05몰 내지 0.5몰의 양으로 사용될 수 있다.
- [70] 상기 담지 촉매의 제조에 있어서, 상기한 금속 촉매의 전구체로는 물에 용해 가능한 금속염 또는 금속 산화물 등이 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 촉매의 전구체는 Fe, Ni, Co, Mo, V, 및 Cr 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 금속원소를 포함하는 금속염, 금속산화물 또는 금속할로젠화물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{OAc})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{t-BuC}=\text{CH})]$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $(\text{NH}_4)\text{MoS}_4$ 및 NH_4VO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [71] 또, 상기 금속 촉매의 전구체는 물에 용해된 수용액 상태로 사용될 수 있으며, 이때, 함침 효율 등을 고려하여 수용액 중의 금속 촉매 전구체의 농도가 적절히 조절될 수 있다. 구체적으로, 수용액 중에서의 금속 촉매 전구체의 농도는 0.1g/ml 내지 0.4g/ml 일 수 있다.
- [72] 또, 탄소 나노튜브의 벌크밀도 제어를 위해 상기 금속 촉매 전구체 포함 수용액 중에 α -알루미나 지지체의 첨가 및 혼합시 유기산이 선택적으로 더 사용될 수 있다.
- [73] 이와 같이 유기산이 더 첨가될 경우, 상기 금속 촉매 전구체 용액은 유기산 1몰에 대해 금속 촉매 3몰 내지 40몰, 보다 구체적으로는 5몰 내지 30몰에 해당하는 함량으로 사용될 수 있다. 상기 유기산은 구체적으로 시트르산 동일 수 있으며, 1종 단독으로, 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [74] 한편, 상기한 금속 촉매 전구체 용액과 상기 구형의 α -알루미나 지지체의 혼합 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 구체적으로는 45°C 내지 80°C 온도 하에서 회전 또는 교반에 의해 수행될 수 있다.
- [75] 또, 상기 혼합시 최종 제조되는 담지 촉매에서 담지되는 금속 촉매의 함량을 고려하여 금속 촉매 전구체와 지지체를 혼합할 수 있다. 담지 촉매에 있어서 금속 촉매의 담지량이 증가할수록, 담지 촉매를 이용하여 제조되는 탄소

- 나노튜브의 벌크밀도가 증가하는 경향이 있다. 이에 따라 제조되는 탄소 나노튜브의 벌크밀도를 고려하여, 최종 제조되는 담지 촉매 총 중량에 대하여 금속 촉매가 5중량% 내지 30중량%의 양으로 담지될 수 있도록 혼합할 수 있다.
- [76] 또, 상기 금속 촉매 전구체 용액과 상기 구형의 α -알루미나 지지체의 혼합 후, 소성 공정에 앞서 건조 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다. 상기 건조 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 구체적으로는 40°C 내지 100°C 온도에서 진공 하에 3분 내지 1 시간 동안 회전 증발시킴으로써 수행될 수도 있다.
- [77] 이어서, 상기한 방법으로 준비된 금속 촉매 전구체 및 지지체의 혼합물에 대해 소성이 수행된다. 상기 소성은 600°C 이하, 구체적으로는 400°C 내지 600°C의 온도에서 공기 또는 불활성 대기 하에 수행될 수 있다.
- [78] 또, 상기한 건조 공정 후, 그리고 소성 공정 전에 250°C 내지 400°C의 온도에서 예비 소성 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다.
- [79] 이때, 반응의 효율성을 고려할 때 상기 예비 소성 직전에, 상기 금속 촉매 전구체 및 지지체의 혼합물 중 최대 50%를 상기 α -알루미나 지지체에 함침시켜 사용하고, 상기 예비 소성 직후 잔부의 상기 혼합물을 상기 α -알루미나 지지체에 함침시켜 사용할 수 있다.
- [80] 상기와 같은 제조 공정의 결과로, 알루미늄계 지지체 상에 상기한 금속 촉매가 담지된 담지 촉매가 수득될 수 있다.
- [81] 구체적으로, 상기 담지 촉매는 구형상의 α -알루미나 지지체의 표면에 금속 촉매가 1층 또는 2층 이상 다층으로 코팅된 구조를 가지며, 이들은 연속된 코팅층 구조를 가질 수도 있고, 불연속된 코팅 구조를 가질 수도 있다. 보다 구체적으로는 불연속된 코팅구조를 가질 수 있다.
- [82] 또, 상기 담지 촉매는 평균 입경(D_{50})이 30 μm 내지 150 μm 이고, 1m²/g 내지 50m²/g의 BET 비표면적을 갖는 것일 수 있다. 또, 상기 담지 촉매는 주사전자 현미경(SEM) 관찰시 표면 조도가 10nm 내지 50nm인 것일 수 있다.
- [83] 또, 상기 담지 촉매는 상기한 α -알루미나 지지체의 평균 입경을 고려하여, 32 μm 이하의 입경을 초음파 미분량으로 정의할 때, 개수 평균입경 측정값이 5% 이내, 구체적으로는 3% 이내일 수 있다.
- [84] 상기 초음파 미분은 담지 촉매에 아일랜드 형태로 붙어있는 금속 촉매들의 응집체로서, 체로 쳤을 때는 나오지 않지만, 담지 촉매에 약하게 결합되어 있기 때문에 초음파시에는 분리되어 나오게 된다. 이들 물질은 지지체에 잘 코팅된 금속 촉매와는 입도가 다르고 촉매 활성 또한 상이하다. 본 발명에 있어서, 초음파 미분량은 초음파 처리 후 입도 분석기를 통해 측정된 개수 평균 입경 미분량을 의미한다.
- [85] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 도전재의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 담지 촉매를 이용하여 제조한 탄소 나노튜브 내 불순물층을 제거하는 단계이다.
- [86] 구체적으로 상기 단계 2는 단계 1에서 제조한 탄소 나노튜브 내 불순물로서

존재하는 금속을 염소화시킨 후, 고온에서 증발시킴으로써 수행될 수 있다. 상기와 같은 방법으로 수행할 경우, 종래 강산을 이용한 금속 성분 제거 방법과 비교하여 결함(defect) 발생에 따른 탄소 나노튜브의 물성 저하 우려없이 탄소 나노튜브내 금속 성분을 50ppm 이하로 제거할 수 있으며, 또 강산 폐액 발생에 따른 환경 오염의 우려가 없다. 또, 상기 금속불순물 제거 공정 동안에 탄소 나노튜브의 벌크밀도, 분체 밀도 등의 물성이 더욱 변화, 제어될 수 있다.

- [87] 구체적으로, 상기 금속 불순물의 제거 공정은, 단계 1에서 제조된 탄소 나노튜브를 질소 분위기 또는 진공 분위기 하에 450°C 내지 900°C의 온도에서 염소 공급원과 접촉시켜 탄소 나노튜브내 금속을 염소화하는 단계; 및 상기 결과로 염소화된 금속을 가열하여 증발시켜 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [88] 상기 금속 불순물의 제거 공정은 유동층 반응기 및 정적 용광로(static furnace)를 이용하여 수행될 수 있다. 구체적으로는 기체 유입 및 배출이 가능한 석영 튜브의 반응기에 탄소 나노튜브를 충전시킨 후, 질소 또는 진공 분위기에서 정적 용광로를 이용하여 450°C 내지 900°C로 승온하고, 염소 공급원을 가스 유입기를 통해 공급하여 탄소 나노튜브와 접촉하도록 함으로써 탄소 나노튜브내 금속 불순물을 염소화 하고, 다음으로, 반응기 내 온도를 증가시킨 후 질소 분위기 하 또는 진공 분위기 하에 염소화된 금속을 증발시킴으로써 수행될 수 있다.
- [89] 이때, 상기 염소 공급원으로는 Cl_2 또는 CHCl_3 등이 사용될 수 있다.
- [90] 또, 상기 염소화된 금속을 증발 제거하기 위한 열처리 온도는 800°C 내지 1500°C일 수 있다. 상기 열처리 온도가 800°C 미만이면, 염소화된 금속의 제거 효율이 저하될 우려가 있고, 1500°C를 초과하면 부반응 발생의 우려가 있다.
- [91] 상기와 같은 금속 불순물 제거 공정의 결과로 탄소 나노튜브내 Fe, Ni 또는 Co 등의 주축매, 또는 조축매 유래 금속 불순물을 50ppm 이하, 보다 구체적으로는 5ppm 이하로 감소시킬 수 있다. 본 발명에 있어서, 탄소 나노튜브내 잔류하는 금속 불순물의 함량은 고주파 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma, ICP)를 이용하여 분석할 수 있다.
- [92] 상기와 같은 제조방법에 따라 제조된 탄소 나노튜브를 포함하는 도전체는 대구경의 탄소 나노튜브 단위체를 포함하는 동시에 저밀도를 나타내어 이차전지의 전극 형성용 조성물의 제조시 조성물내에서 우수한 분산성을 나타낼 수 있다. 또한 고순도로, 전극 내 전도성을 높여 전지 적용시 전지 성능, 특히 상온 및 저온에서의 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [93] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 도전체는 탄소 나노튜브와 함께 입자상의 탄소계 물질을 더 포함할 수 있다.
- [94] 본 발명에 있어서, 입자상(Particulate)이란 소정의 형태를 가지며, 독립적으로 존재, 분리가 가능한 입자를 의미한다. 본 발명에서 있어서 입자상의 탄소계 물질은 구형, 타원형, 원추형, 비늘형 또는 섬유형 등 다양한 형태를 가질 수 있으며, 구체적으로는 구 형상이거나 또는 포테이토 형상과 같이 단면이 타원 형상인 실질적으로 구 형상을 갖는 경우를 포함한다. 보다 구체적으로 상기 입자상

탄소계 물질은 플로우 입자상 분석기를 사용하거나 또는 주자전자현미경 관찰 후 관찰된 입자의 장축 및 단축의 길이비(장축/단축의 길이비)를 통해 구해진 평균 원형도가 0.9 내지 1.0인 것일 수 있다.

- [95] 상기 도전체에 있어서, 입자상 탄소계 물질은 구체적으로 평균 입경(D_{50})이 10nm 내지 45nm이고, BET 비표면적이 $40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $170\text{m}^2/\text{g}$ 인 구형 입자일 수 있다. 상기한 범위 조건을 충족하는 작은 입자 크기와 넓은 비표면적을 가짐으로써, 전극 제조시 전극활물질과 전해질과의 삼상 계면에 있어서의 전자 공급성을 높여 반응성을 향상시킬 수 있다. 만약 입자상 탄소계 물질의 평균입경이 10nm 미만이거나, BET 비표면적이 $170\text{m}^2/\text{g}$ 를 초과하면 입자상 탄소계 물질끼리의 응집으로 전극 합제내 분산성이 크게 저하되고, 또 평균 입경이 45nm를 초과하거나 또는 BET 비표면적이 $40\text{m}^2/\text{g}$ 이만이면 그 크기가 지나치게 크기 때문에 양극활물질의 공극률에 따른 도전제 배치에 있어서 양극 합제 전체에 걸쳐 균일하게 분산되지 않고 부분적으로 편중될 수 있다. 보다 구체적으로, 입자상 탄소계 물질의 평균 입경 및 비표면적이 양극 합제의 반응성에 미치는 영향의 현저함을 고려할 때, 상기 입자상 탄소계 물질은 평균 입경(D_{50})이 30nm 내지 45nm이고, BET 비표면적이 $40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $120\text{m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다. 또, 본 발명에 있어서, 입자상 탄소계 물질의 비표면적은, BEL Japan 사 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출할 수 있다.
- [96] 본 발명에 있어서, 입자상 탄소계 물질의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 또 상기 입자상 탄소계 물질의 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있으며, 보다 구체적으로는, 상기 도전제를 용액에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.
- [97] 상기 입자상 탄소계 물질은 도전성을 갖는 동시에 그 형태적 조건을 충족하는 경우라면 특별한 제한 없이 사용가능하지만, 입자상 도전제의 사용에 따른 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 입자상 탄소계 물질은 비흑연계의 탄소물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 입자상 탄소계 물질은 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 또는 덴카 블랙 등일 수 있으며, 이 중에서 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기한 탄소 나노튜브와의 혼합 사용시 개선효과의 현저함을 고려할 때, 상기 입자상 탄소계 물질은 카본 블랙일 수 있다.
- [98] 상기한 입자상 탄소계 물질은 본 발명의 일 실시예에 따른 도전제내에서 상기한 탄소 나노튜브와 단순 혼합되어 포함될 수도 있고, 또는 코팅 등의 방법으로 복합화되어 포함될 수도 있다. 또, 상기 입자상 탄소계 물질은 탄소 나노튜브 100중량부에 대하여 50중량부 내지 200중량부로 포함될 수 있다. 상기한 함량 범위로 포함될 때, 혼합 사용에 따른 전지 특성 개선 효과를 더욱

향상시킬 수 있다.

- [99] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기한 도전재를 포함하는 이차전지용 전극을 제공한다.
- [100] 상기 이차전지용 전극은 양극 또는 음극일 수 있으며, 보다 구체적으로는 양극일 수 있다. 또, 상기 전극은 상기한 도전재를 포함하는 것을 제외하고는 통상의 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [101] 구체적으로, 상기 전극이 양극인 경우, 상기 양극은 양극집전체 및 상기 양극집전체 위에 형성된 양극활물질층을 포함한다.
- [102] 상기 양극집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 또는 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극집전체는 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 또는 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [103] 상기한 양극집전체 상에 형성되는 양극활물질층은 양극활물질 및 도전재, 그리고 선택적으로 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [104] 상기 양극활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)일 수 있으며, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 금속 산화물일 수 있다.
- [105] 보다 구체적으로 상기 양극활물질은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_P\text{Co}_Q\text{Mn}_R)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < P < 1$, $0 < Q < 1$, $0 < R < 1$, $P+Q+R=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_P\text{Co}_Q\text{Mn}_R)\text{O}_4$ (여기에서, $0 < P < 2$, $0 < Q < 2$, $0 < R < 2$, $P+Q+R=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_P\text{Co}_Q\text{Mn}_R\text{M}_S)\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, P, Q, R 및 S는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < P < 1$, $0 < Q < 1$, $0 < R < 1$, $0 < S < 1$, $P+Q+R+S=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있다. 또, 상기 리튬전이금속산화물은 텅스텐(W) 등에 의해 도핑될 수도 있다. 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 양극활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$,

또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 등), 또는 리튬니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 등) 등일 수 있다.

- [106] 상기 양극활물질은 고형분 함량을 기준으로 양극 활물질층 총 중량에 대하여 70중량% 내지 98중량%로 포함될 수 있다. 양극활물질의 함량이 70중량% 미만이면 용량 저하의 우려가 있고, 98중량%를 초과할 경우 바인더 및 도전제의 상대적인 함량 감소로 양극집전체에 대한 접착력 저하, 도전성 저하 등의 우려가 있다.
- [107] 또, 상기 도전제는 앞서 설명한 바와 동일하며, 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [108] 또, 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간의 부착 및 양극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 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. 상기 바인더는 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [109] 상기 양극은 상기한 도전제를 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극활물질 및 바인더, 그리고 선택적으로 도전제를 용매중에 분산 또는 용해시켜 제조한 양극활물질층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연하거나; 또는 상기 양극활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.
- [110] 이때 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로 상기 용매로는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [111] 또, 상기 전극이 음극일 경우, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.

- [112] 상기 음극집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [113] 또, 상기 음극활물질층은 음극활물질 및 도전제, 그리고 선택적으로 바인더를 포함할 수 있다.
- [114] 상기 음극활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , 마나뎀 산화물, 리튬 마나뎀 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [115] 또, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.
- [116] 상기 음극은 음극집전체 상에 음극활물질 및 도전제, 그리고 선택적으로 바인더를 용매중에 분산 또는 용해시켜 제조한 음극 형성용 조성물을 도포한 후 건조하거나; 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다. 이때 용매는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.
- [117] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 전극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [118] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해질을 포함하며, 상기

양극과 음극 중 적어도 어느 하나는 상기한 전극일 수 있다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

- [119] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 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 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

- [120] 또, 본 발명에서 사용되는 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.

- [121] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

- [122] 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(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 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 설폴란(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 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

- [123] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [124] 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 할로젠화 카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(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 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [125] 상기와 같이 본 발명에 따른 도전체를 이용하여 제조한 전극을 포함하는 리튬 이차전지는 전극내 전기전도성의 증가에 따른 저항의 감소로 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 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 유용하다.
- [126] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [127] 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.
- [128] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[129] [제조예: 담지 촉매의 제조]

[130] 금속 촉매 전구체로서, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2.391mg, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 7.341mg, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 0.552mg 및 NH_4VO_3 0.344mg를 증류수 15.0ml에 완전히 용해시킨 용액을 준비하였다. 지지체로서 구형상 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (기공부피: $0.01\text{cm}^3/\text{g}$, BET 비표면적: $4.9\text{m}^2/\text{g}$, Saint Gobain사 제품) 12.5mg에 상기에서 제조한 용액을 첨가한 후, 100°C 환류조를 포함하는 항온 반응기에서 15시간 동안 교반하여 숙성시켰다.

[131] 60°C 항온조에서 100rpm, 150mbar의 회전 진공 장치에서 30분간 건조시킨 후, 에탄올 15ml를 추가하여 100rpm에서 혼합 분산시키고, 건조시키는 공정을 총 2회 반복 수행하였다. 결과로 수득된 건조물을 350°C 에서 1차 소성한 후, 공기중 600°C 에서 3시간동안 2차 소성하여 구형상의 균질한 담지촉매를 제조하였다($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 지지체 100중량부에 대하여 금속 함량 18.1중량부(Fe: 2.6중량부, Co: 11.9중량부, Mo: 2.4중량부, V: 1.2중량부)임).

[132]

[133] [실시예 1-1: 도전재의 제조]

[134] 상기 제조예에서 제조한 담지 촉매를 이용하여 실험실 규모의 유동층 반응장치에서 탄소 나노튜브를 합성하였다.

[135] 구체적으로, 상기에서 제조한 담지촉매를 직경 55mm의 내경을 갖는 석영관의 중앙부에 장착한 후, 질소 분위기에서 합성 온도를 670°C 까지 승온한 후 유지시키고, 질소와 수소 그리고 에틸렌 가스의 부피 혼합비를 동일 비율(1:1:1 부피비)로 총 분당 60sccm의 속도로 흘리면서 2시간 동안 반응시켜 탄소 나노튜브를 합성하였다.

[136] 합성한 탄소 나노튜브를 석영 튜브로 된 반응기에 충전시킨 후, 진공 하에서 900°C 로 승온하고, 목표 온도에 도달한 후, 기상의 염소가스(Cl_2)를 15분간 반응기내로 공급하여 염소화 공정을 수행하였다. 이후 반응기내 온도를 1200°C 로 승온시키고, 질소 가스를 주입하여 탄소 나노튜브 내 금속염화물을 제거하였다.

[137]

[138] [실시예 1-2, 및 비교예 1-1, 1-2: 도전재의 제조]

[139] 하기 표 1에 기재된 조건으로 실시하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 도전재를 제조하였다.

[140]

[141] [비교예 1-3: 도전재의 제조]

[142] 하기 표 1에 기재된 조건으로 실시하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 탄소 나노튜브를 제조하였다.

[143] 제조한 탄소 나노튜브를 염산 용액(4N)에 함침시킨 후 실온에서 밤새 두어 탄소 나노튜브내 금속염화물을 제거하였다. 이후 결과의 탄소 나노튜브를 물로 세척하고 건조하여 도전재를 제조하였다.

[144] [표1]

| | CNT 제조공정 | | CNT내 금속불순물 제거공정 | | | |
|---------|----------------------------|-----------|-------------------|------------|-----------------|-------------------|
| | 담지촉매(금속촉매/담지체) | 합성 온도(°C) | 염소 공급원 | 염소화 온도(°C) | 금속염화물 제어 온도(°C) | 금속불순물 제거시 기체 분위기 |
| 실시예 1-1 | FeCoMoV/ α -알루미나 | 670 | Cl ₂ | 900 | 1200 | 진공 |
| 실시예 1-2 | FeCoMoV/ α -알루미나 | 720 | CHCl ₃ | 750 | 900 | N ₂ 흐름 |
| 비교예 1-1 | FeCoMoV/ γ -알루미나 | 700 | Cl ₂ | 900 | 1200 | 진공 |
| 비교예 1-2 | FeCoMoV/ α -알루미나 | 800 | Cl ₂ | 900 | 1200 | 진공 |
| 비교예 1-3 | FeCoMoV/ α -알루미나 | 670 | 염산을 이용한 액상 정제 | | | |
| 비교예 1-4 | FeCoMoV/ α -알루미나 | 550 | Cl ₂ | 900 | 1200 | 진공 |
| 비교예 1-5 | FeCoMoV/ α -알루미나 | 760 | 정제 공정 없음 | | | |

[145]

[146] [실험예 1]

[147] 상기 실시예 1-1 및 비교예 1-1에서 제조한 탄소 나노튜브를 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 그 결과를 도 1a 내지 2b에 각각 나타내었다.

[148] 측정결과, 실시예 1-1의 탄소 나노튜브와 비교예 1-1의 탄소 나노튜브는 동등 수준의 직경을 갖는 튜브상의 단위체가 영킨 2차 구조체이었다. 그러나, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 탄소 나노튜브 단위체는 비교예 1-1에 비해

단위체의 길이가 길고, 직선도가 더 높음을 확인할 수 있다. 또, 2차 구조의 구형 입자 또한 실시예 1-1의 경우 비교예 1-1에 비해 더 큰 입경을 가짐을 확인할 수 있다.

[149]

[150] [실험예 2]

[151] 상기 실시예 1-1, 1-2 및 비교예 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5에서 제조한 도전체에 대해 하기와 같은 방법으로, 탄소 나노튜브의 2차 구조 형상, 평균 입경, 평균 원형도, 순도, BET 비표면적, 벌크밀도, 진밀도, 2차 구조 형상, 금속 불순물의 함량, 그리고 상기 탄소 나노튜브를 구성하는 단위체의 직경을 각각 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[152] 1) 탄소 나노튜브의 형상, 평균 입경(D_{50}), 평균 원형도: 주사전자 현미경을 이용하여 탄소 나노튜브의 평균 입경 및 2차 구조의 형상을 관찰하였다.

[153] 또, 관찰된 탄소 나노튜브에서의 장축과 단축의 길이비(장축/단축의 길이비)로부터 평균 원형도를 측정하였다.

[154] 2) 탄소 나노튜브 단위체의 직경: SEM 및 BET를 이용하여 측정하였다.

[155] 3) 순도: 에쉬 테스트(ash test)에 의해 CNT의 순도를 측정하였다.

[156] 4) 금속불순물의 함량: ICP 분석을 실시하였다.

[157] 5) BET 비표면적: BEL Japan 사 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출하였다.

[158] 6) 벌크밀도: 20ml 용기에 탄소나노튜브를 넣은 후 무게를 측정하고, 이로부터 벌크밀도를 계산하였다.

[159] 7) 진밀도: Micromeritics사의 AccuPycII-1340 장비를 이용하여 측정하였다.

[160] [표2]

| | 실시예 1-1 | 실시예 1-2 | 비교예 1-1 | 비교예 1-2 | 비교예 1-3 | 비교예 1-4 | 비교예 1-5 | |
|--------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------|
| 2차구조 형상 | 인탱글 | 인탱글 | 인탱글 | 인탱글 | 인탱글 | 인탱글 | 인탱글 | |
| 단위체의 직경(nm) | 50 | 80 | 10 | 500 | 50 | 50 | 60 | |
| 2차구조의 평균 입경 $D_{50}(\mu\text{m})$ | 530 | 620 | 453 | 820 | 730 | 220 | 520 | |
| 2차구조의 평균원형도 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 순도(wt%) | 93.0 | 95.1 | 97.5 | 95.9 | 99.5 | 65 | 92.0 | |
| ICP분 석(pp m) | Fe | <1 | <1 | <1 | <1 | 100 | <1 | 250 |
| | Co | <10 | 40 | <10 | <10 | 350 | <10 | 3500 |
| | Mo | <1 | <1 | <1 | <1 | 500 | <1 | 500 |
| | V | <1 | <1 | <1 | <1 | 250 | <1 | 250 |
| | Cr | <1 | <1 | <1 | <1 | - | <1 | - |
| BET 비표면적(m^2/g) | 83 | 67 | 190 | 10 | 86 | 74 | 71 | |
| 벌크밀도(kg/m^3) | 52 | 40 | 140 | 10 | 90 | 21 | 56 | |
| 진밀도(kg/m^3) | 2181 | 2240 | 2167 | 1802 | 2110 | 2780 | 2181 | |

[161]

[162] [실험예 3]

[163] 상기 실시예 1-1 및 비교예 1-1에서 합성한 탄소 나노튜브에 대해 분체의 체적 저항을 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[164] 그 결과, 실시예 1-1의 탄소 나노튜브는 0.9g/cc 내지 1.5g/cc의 분체밀도(packing density)에서 분체의 체적 저항(volume resistivity)이 0.01ohm·cm 내지 0.025ohm·cm로, 동일 분체밀도 구간에서의 비교예 1-1의 탄소 나노튜브에 비해 낮은 체적 저항값을 나타내었다.

[165]

[166] [실시예 2-1 : 양극 및 리튬 이차전지의 제조]

[167] 상기 실시예 1-1에서 제조한 도전재를 이용하여 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[168] 상세하게는, 양극활물질, 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매

중에서 중량비로 95:2.5:2.5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물(점도: 5000mPa·s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 130에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다. 이때 상기 도전재로는 카본블랙(CB)($D_{50}=50\text{nm}$, BET 비표면적= $49\text{m}^2/\text{g}$)과 상기 실시예 1-1에서 제조한 각각의 도전재를 하기 표 3에 기재된 함량으로 혼합 사용하였다.

- [169] 또, 음극활물질로서 천연흑연, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 85:10:5의 비율로 혼합하여 음극 형성용 조성물을 제조하고, 이를 구리 집전체에 도포하여 음극을 제조하였다.
- [170] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/EMC/DEC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시켜 제조하였다.
- [171]
- [172] [실시예 2-2: 양극 및 리튬 이차전지의 제조]
- [173] 양극 형성을 위한 도전재로서 상기 실시예 1-2에서 제조한 탄소 나노튜브를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [174]
- [175] [실시예 3: 양극 및 리튬 이차전지의 제조]
- [176] 하기 표 3에 기재된 바와 같이, 양극 형성을 위한 도전재로서 상기 실시예 1-1에서 제조한 탄소 나노튜브만을 1.3중량%로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [177]
- [178] [비교예 2-1 내지 2-5: 양극 및 리튬 이차전지의 제조]
- [179] 양극 형성을 위한 도전재로서 상기 비교예 1-1 내지 1-5에서 제조한 탄소 나노튜브를 하기 표 3에 기재된 함량으로 각각 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 실시하여 양극 및 리튬 이차전지를 각각 제조하였다.
- [180]
- [181] [비교예 3: 양극 및 리튬 이차전지의 제조]
- [182] 하기 표 3에 기재된 바와 같이, 양극 형성을 위한 도전재로서 카본블랙만을 1.7중량%로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2-1에서와 동일한 방법으로 수행하여 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[183] [표3]

| | CNT | CB ¹⁾ |
|---------|-----------------|------------------|
| 실시예 2-1 | 실시예 1-1(0.7중량%) | CB (0.7중량%) |
| 실시예 2-2 | 실시예 1-2(0.7중량%) | CB (0.7중량%) |
| 실시예 3 | 실시예 1-1(1.3중량%) | - |
| 비교예 2-1 | 비교예 1-1(0.7중량%) | CB (0.7중량%) |
| 비교예 2-2 | 비교예 1-2(0.7중량%) | CB (0.7중량%) |
| 비교예 2-3 | 비교예 1-3(0.7중량%) | CB (0.7중량%) |
| 비교예 2-4 | 비교예 1-4(0.7중량%) | CB (0.7중량%) |
| 비교예 2-5 | 비교예 1-5(0.7중량%) | CB (0.7중량%) |
| 비교예 3 | - | CB (1.7중량%) |

[184] 상기 표 3에서 1) CB는 $D_{50}=50\text{nm}$, BET 비표면적= $49\text{m}^2/\text{g}$, 평균 원형도=1의 구형 입자상 카본블랙이다.

[185]

[186] [실험예 4]

[187] 상기 실시예 2-1, 2-2 및 실시예 3, 비교예 2-1 내지 2-5, 및 비교예 3에서의 리튬 이차전지에 대해 하기와 같은 방법으로 상온(25°C)에서의 전지 특성을 평가하였다.

[188] 상세하게는, 상기 실시예 2-1, 2-2 및 실시예 3, 비교예 2-1 내지 2-5, 및 비교예 3에서 제조한 리튬 이차전지에 대해 상온(25°C)에서 2.8V 내지 4.3V 구동전압 범위 내에서 하기 표 4에 기재된 조건으로 충방전시 용량 변화, 그리고 상온(25°C)에서 2.8V 내지 4.3V 구동전압 범위내에서 1C/1C의 조건으로 충방전시, 용량 변화에 따른 전압 강하를 각각 측정하고, 하기 표 4 및 도 4, 5에 나타내었다.

[189] [표4]

| | 0.1C/0.1C | 0.2C/0.1C | 0.5C/0.1C | 1.0C/0.1C | 2.0C/0.1C |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 실시예 2-1 | 100 | 99.6 | 97.5 | 88.1 | 40.0 |
| 실시예 2-2 | 100 | 99.6 | 97.5 | 87.1 | 39.1 |
| 실시예 3 | 100 | 99.5 | 95.5 | 89.0 | 41.0 |
| 비교예 2-1 | 100 | 99.5 | 97.2 | 83.3 | 34.5 |
| 비교예 2-2 | 100 | 80.0 | 52.0 | 15.0 | - |
| 비교예 2-3 | 100 | 99.0 | 92.0 | 80.0 | 30.1 |
| 비교예 2-4 | 100 | 73.0 | 31.2 | 8.9 | - |
| 비교예 2-5 | 100 | 99.4 | 97.0 | 78.8 | 38.1 |
| 비교예 3 | 100 | 99.6 | 97.0 | 75.8 | 29.8 |

[190]

[191] 실험결과, 실시예 1-1 또는 1-2에서 제조한 탄소 나노튜브를 도전재로 포함하는 실시예 2-1, 2-2 및 실시예 3의 전지는, 종래의 촉매를 이용하여 제조한 비교예 1-1의 탄소 나노튜브를 포함하는 비교예 2-1의 전지, 본 발명에서의 물성적 요건을 충족하지 않는 탄소 나노튜브를 포함하는 비교예 2-2 내지 2-5의 전지, 그리고 도전재로서 카본블랙을 단독 사용한 비교예 3에 비해, 우수한 율 특성 및 상온 방전 특성을 나타내었다.

[192]

[193] [실험예 5]

[194] 상기 실시예 2-1, 비교예 2-1, 및 비교예 3에서의 리튬 이차전지에 대해 저온(-20°C)에서 2.7V 내지 3.8V 구동전압 범위 내에서 0.2C의 조건으로 충방전시, 방전 특성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 5 및 도 6에 나타내었다.

[195] [표5]

| | 실시예 2-1 | 비교예 2-1 | 비교예 3 |
|-------------------------|---------|---------|-------|
| 방전 시간(sec) | 30.64 | 25.88 | 27.61 |
| 비교예 2-1 대비 방전 시간 증가율(%) | 118 | 100 | 107 |

[196]

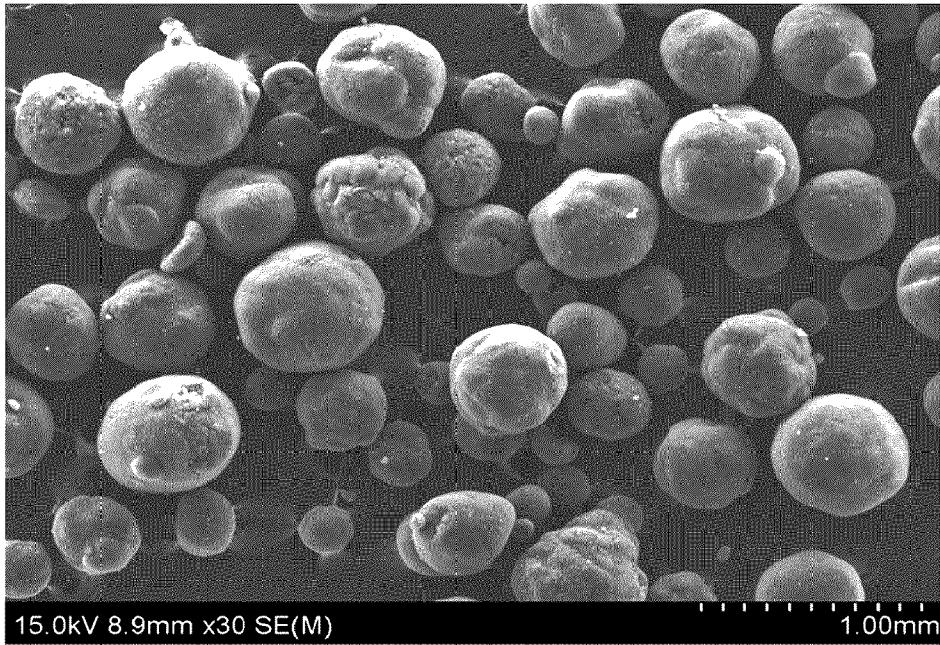
[197] 실험결과, 실시예 1-1에서 제조한 탄소 나노튜브를 도전재로 포함하는 실시예 2-1의 전지는, 비교예 2-1, 및 비교예 3에 비해 개선된 저온 방전 특성을 나타내었다.

청구범위

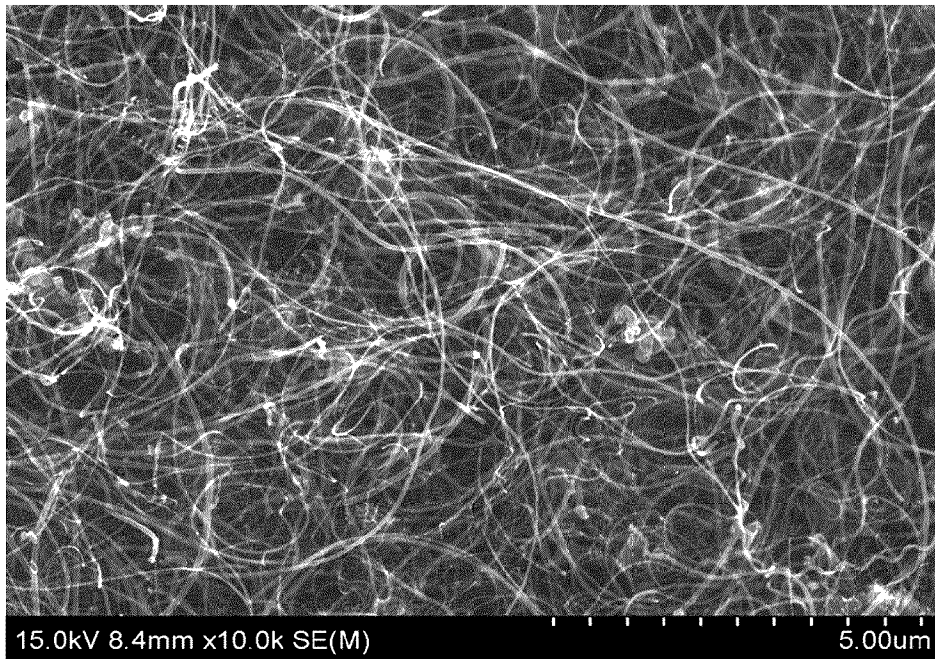
- [청구항 1] 20nm 내지 150nm의 직경을 갖는 탄소 나노튜브 단위체가 인탱글된(entangled) 구형의 2차 구조를 가지며, 진밀도(TD)와 벌크밀도(BD)의 비(TD/BD)가 30 내지 120이고, 금속 함량이 50ppm 이하인 탄소 나노튜브를 포함하는 이차전지용 도전재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브의 벌크밀도가 20kg/m^3 내지 80kg/m^3 이고, 진밀도가 2100kg/m^3 내지 2500kg/m^3 인 것인 이차전지용 도전재.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브의 BET 비표면적이 $30\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $120\text{m}^2/\text{g}$ 인 것인 이차전지용 도전재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브의 평균 입경(D_{50})이 $200\mu\text{m}$ 내지 $800\mu\text{m}$ 인 것인 이차전지용 도전재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브는 Fe, Co, Mo, V 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 금속 원소를 5ppm 이하의 함량으로 포함하는 것인 이차전지용 도전재.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 2차 구조의 탄소 나노튜브는 0.9g/cc 내지 1.5g/cc 의 분체밀도에서 분체의 체적 저항이 $0.01\text{ohm}\cdot\text{cm}$ 내지 $0.02\text{ohm}\cdot\text{cm}$ 인 것인 이차전지용 도전재.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브 100중량부에 대하여 입자상의 탄소계 물질을 50중량부 내지 200중량부 더 포함하는 것인 이차전지용 도전재.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 입자상의 탄소계 물질이 카본 블랙인 것인 이차전지용 도전재.
- [청구항 9] α -알루미나 지지체에 금속 촉매가 담지된 담지 촉매를 탄소 공급원과 650°C 이상 800°C 미만의 온도에서 접촉시켜 탄소 나노튜브를 제조하는 단계; 및
상기 탄소 나노튜브 내 금속 불순물을 염소화하여 제거하는 단계를 포함하는 제1항에 따른 이차전지용 도전재의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 탄소 나노튜브 내 금속 불순물의 제거는, 단계 1에서 제조한 탄소 나노튜브를 질소 분위기 또는 진공 분위기 하에 450°C 내지 900°C 의 온도에서 염소 공급원과 접촉시켜 탄소 나노튜브내 금속을 염소화한 후, 염소화된 금속을 800°C 내지 1500°C 로 가열하여 증발시키는 공정에 의해

- 수행되는 것인 이차전지용 도전재의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 따른 도전재를 포함하는 이차전지용 전극.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 전극이 양극인 것인 이차전지용 전극.
- [청구항 13] 제11항에 따른 전극을 포함하는 리튬 이차전지.

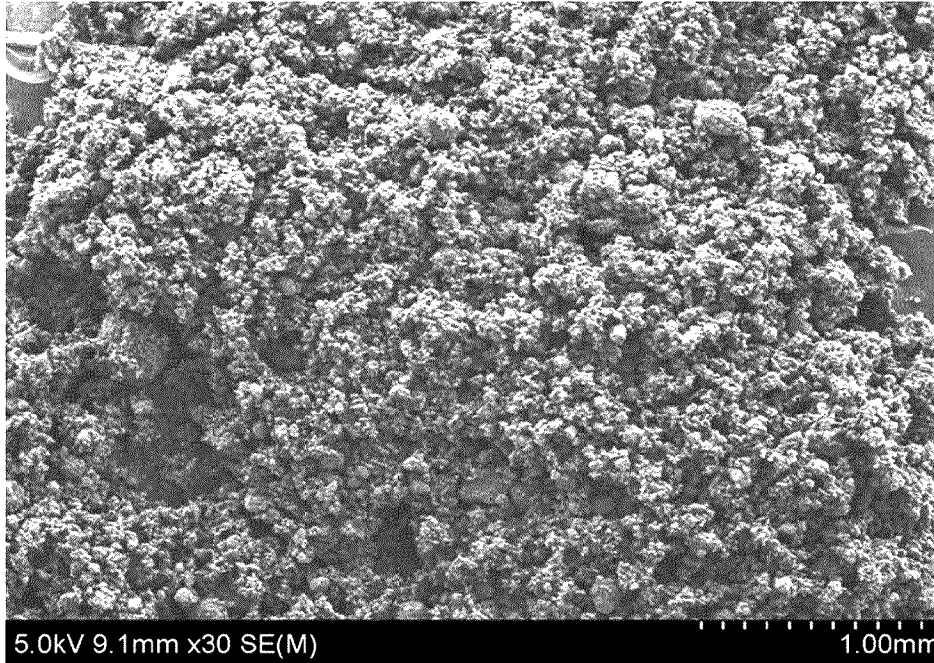
[도 1a]



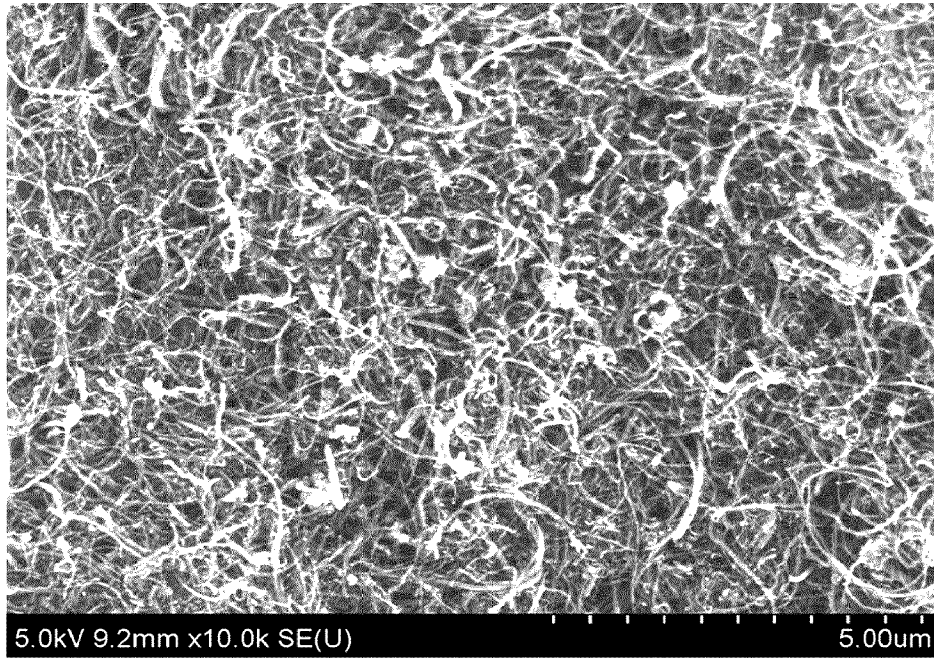
[도 1b]



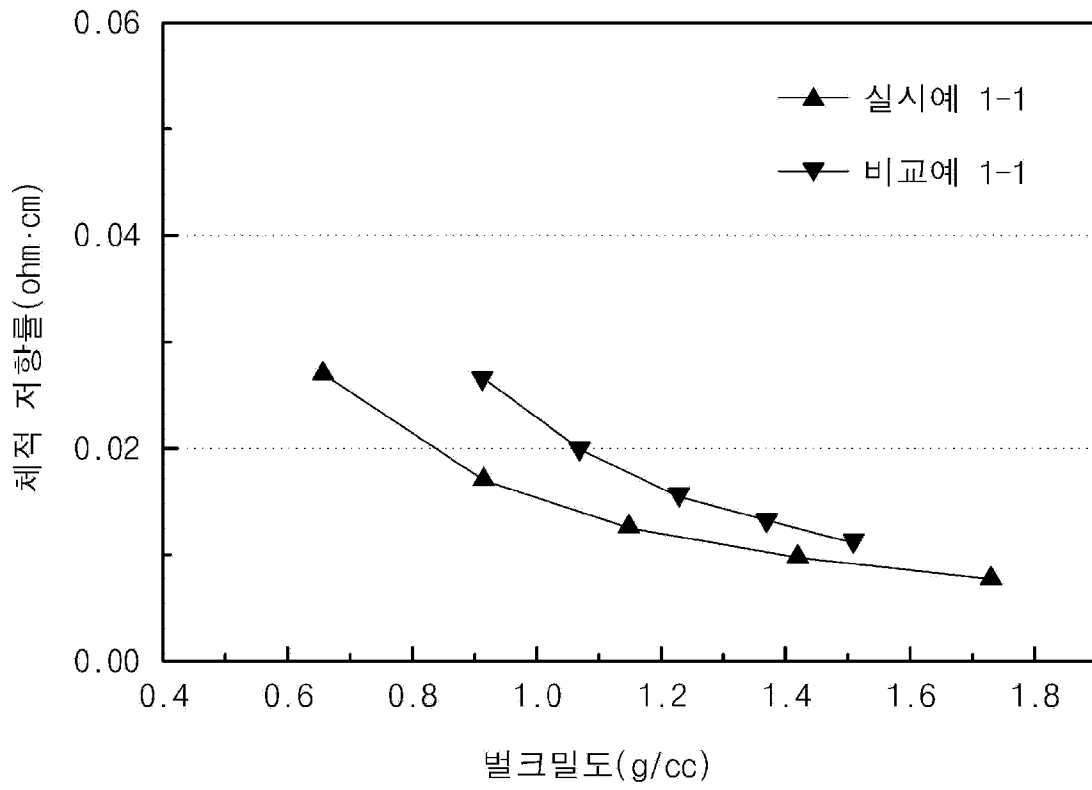
[도2a]



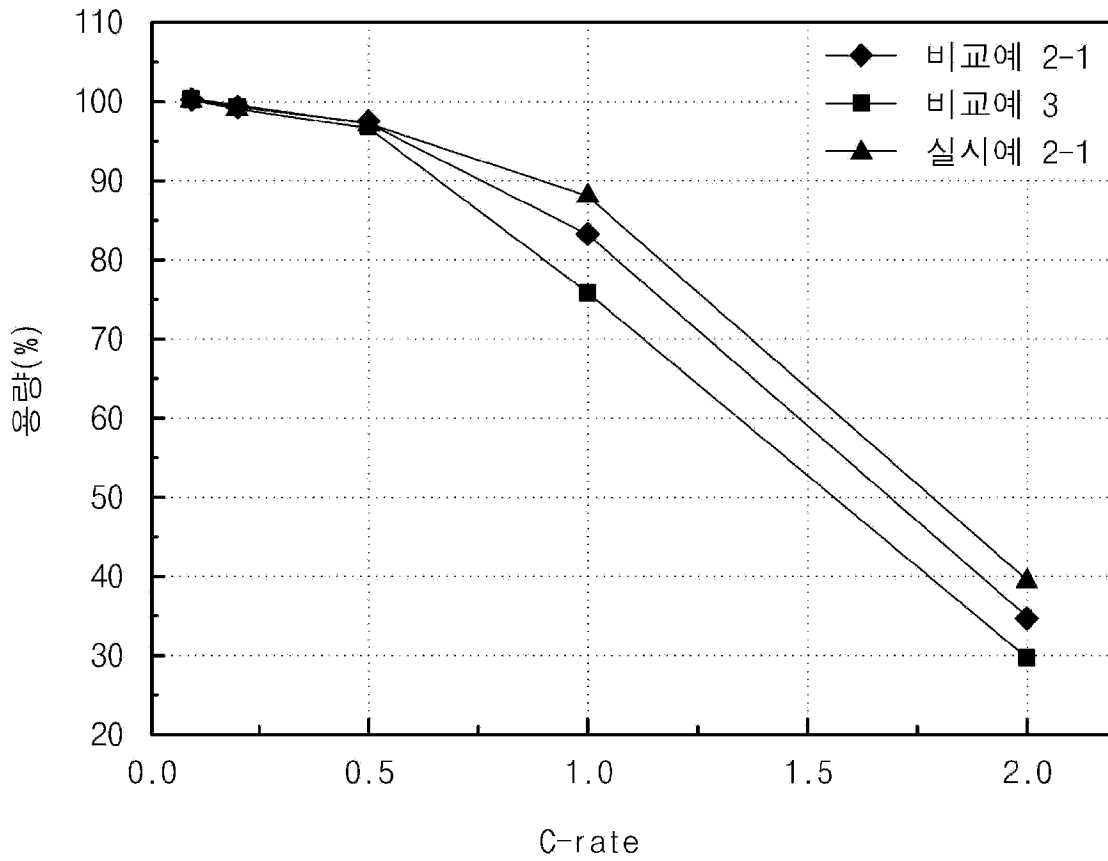
[도2b]



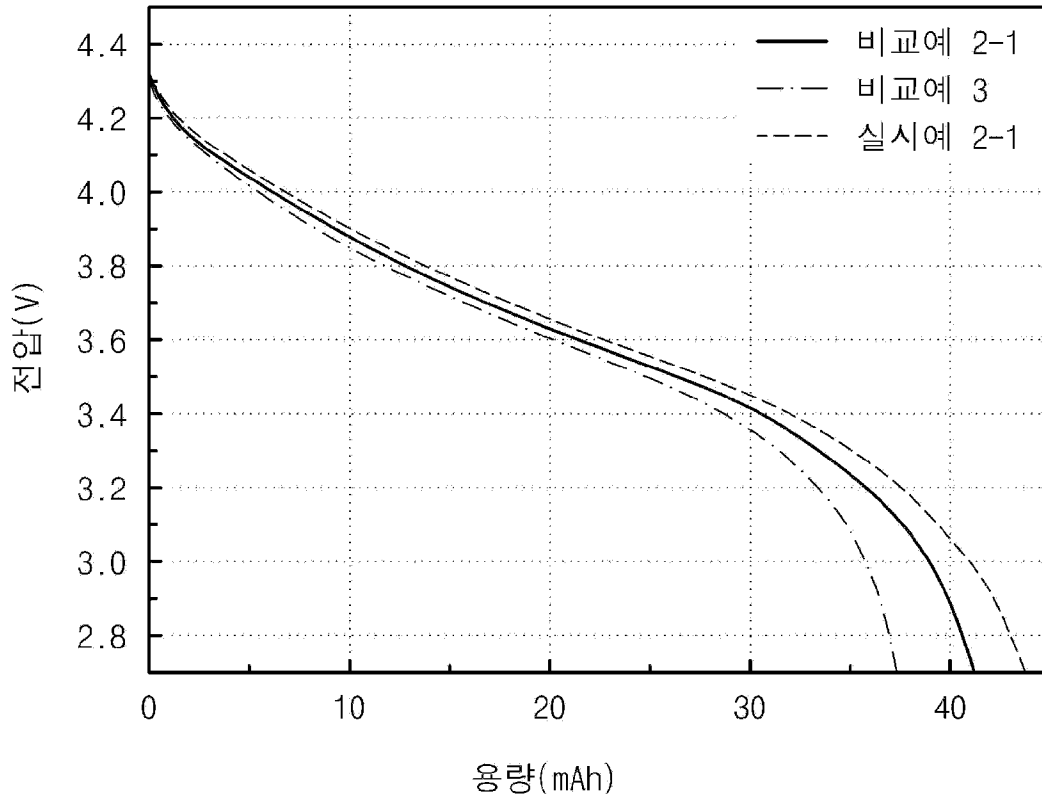
[도3]



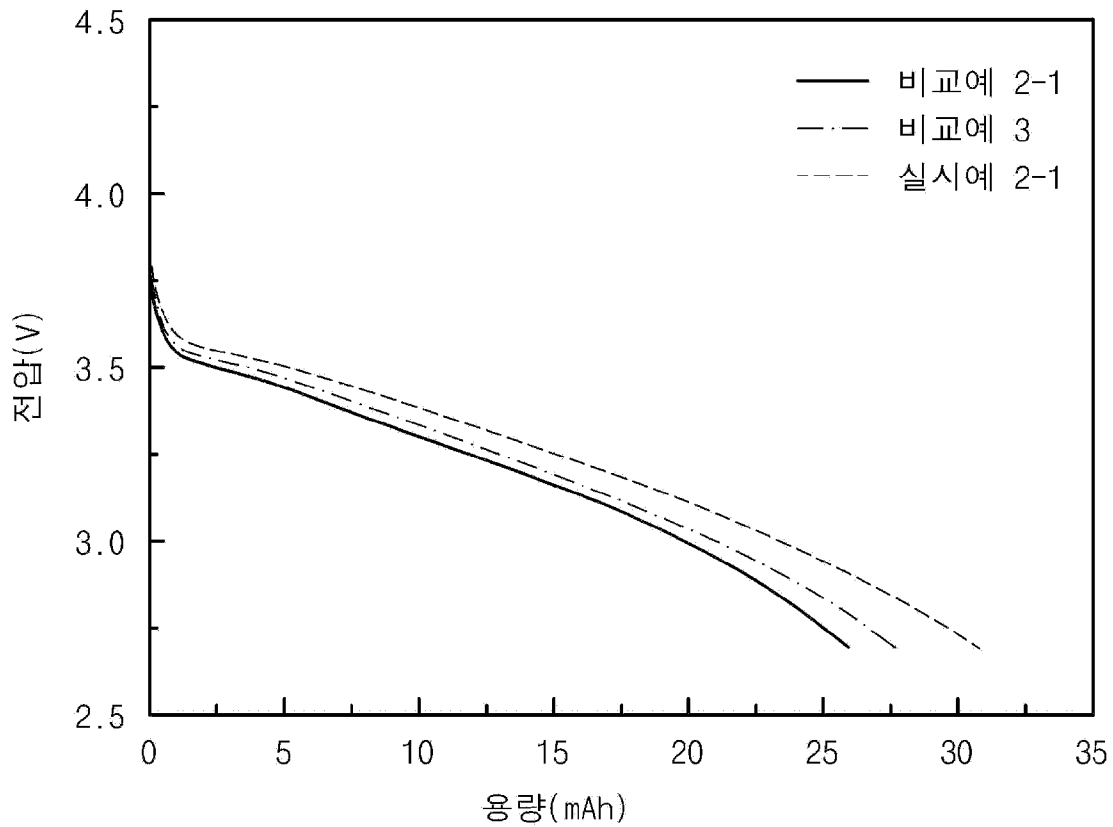
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/010173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/62; B82B 1/00; B01J 23/74; C01B 31/02; D01F 9/127; B01J 23/16; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 2/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: big diameter, low density, carbon nanotube, entangle, bulk density, particle density, conductive material, secondary battery, metal impurity, halogenation, alpha-alumina, carrier catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | KR 10-2013-0082460 A (LG CHEM. LTD.) 19 July 2013 See paragraphs [0057], [0064]-[0075], [0106]-[0116]; claims 1, 2, 12, 13; table 1; figure 4. | 1-13 |
| A | JP 2006-306636 A (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD.) 09 November 2006 See paragraphs [0084], [0085]; claims 1, 2, 4-6. | 1-13 |
| A | KIBRIA, A. K. M. Fazle et al., "Synthesis of Carbon Nano Tubes over Nickel-iron Catalysts Supported on Alumina under Controlled Conditions", Catalyst Letters, 2001, vol. 71, nos. 3-4, pages 229-236 See experimental section; figures 1-7; tables 1, 2. | 1-13 |
| A | CHAI, Siang-Piao et al., "The Effect of Catalyst Calcination Temperature on The Diameter of Carbon Nanotubes Synthesized by the Decomposition of Methane", Carbon, 2007, vol. 45, pages 1535-1541 See experimental section; figures 2, 3; table 1. | 1-13 |
| A | KR 10-2015-0037601 A (LG CHEM. LTD.) 08 April 2015 See claims 1-16; figures 5, 6. | 1-13 |
| A | KR 10-2015-0007267 A (LG CHEM. LTD.) 20 January 2015 See the entire document. | 1-13 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 DECEMBER 2016 (19.12.2016)

Date of mailing of the international search report

19 DECEMBER 2016 (19.12.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

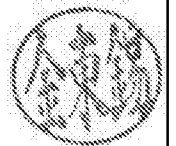
INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/010173

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| KR 10-2013-0082460 A | 19/07/2013 | CN 103987659 A EP 2803638 A1 JP 2015-502903 A US 2014-0328744 A1 US 2015-0151970 A1 US 9005564 B2 US 9434617 B2 WO 2013-105784 A1 | 13/08/2014 19/11/2014 29/01/2015 06/11/2014 04/06/2015 14/04/2015 06/09/2016 18/07/2013 |
| JP 2006-306636 A | 09/11/2006 | NONE | |
| KR 10-2015-0037601 A | 08/04/2015 | CN 104870363 A CN 104870363 B CN 104884384 A CN 104918881 A KR 10-1508101 B1 KR 10-1620720 B1 US 2015-0273441 A1 US 2015-0274529 A1 US 2015-0298974 A1 WO 2015-047042 A1 WO 2015-047048 A1 WO 2015-047050 A1 | 26/08/2015 07/09/2016 02/09/2015 16/09/2015 07/04/2015 12/05/2016 01/10/2015 01/10/2015 22/10/2015 02/04/2015 02/04/2015 02/04/2015 |
| KR 10-2015-0007267 A | 20/01/2015 | KR 10-1605621 B1 | 22/03/2016 |

| A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)j | | |
|--|--|---|
| B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/62; B82B 1/00; B01J 23/74; C01B 31/02; D01F 9/127; B01J 23/16; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 2/10 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 대구경, 저밀도, 탄소나노튜브, 인텅글, 벌크밀도, 진밀도, 도전재, 이차 전지, 금속 불순물, 할로겐화, 알파-알루미늄, 담지 촉매 | | |
| C. 관련 문헌 | | |
| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
| A | KR 10-2013-0082460 A (주식회사 엘지화학) 2013.07.19 단락 [0057], [0064]-[0075], [0106]-[0116]; 청구항 1, 2, 12, 13; 표 1; 도면 4 참조. | 1-13 |
| A | JP 2006-306636 A (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD.) 2006.11.09 단락 [0084], [0085]; 청구항 1, 2, 4-6 참조. | 1-13 |
| A | KIBRIA, A. K. M. FAZLE 등, "Synthesis of carbon nanotubes over nickel-iron catalysts supported on alumina under controlled conditions", Catalyst Letters, 2001년, 71권, 3-4호, 229-236쪽 실험 섹션; 도면 1-7; 표 1, 2 참조. | 1-13 |
| A | CHAI, SIANG-PIAO 등, "The effect of catalyst calcination temperature on the diameter of carbon nanotubes synthesized by the decomposition of methane", Carbon, 2007년, 45권, 1535-1541쪽 실험 섹션; 도면 2, 3; 표 1 참조. | 1-13 |
| A | KR 10-2015-0037601 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08 청구항 1-16; 도면 5, 6 참조. | 1-13 |
| A | KR 10-2015-0007267 A (주식회사 엘지화학) 2015.01.20 문헌 전체 참조. | 1-13 |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오. | | |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌 | | |
| 국제조사의 실제 완료일 2016년 12월 19일 (19.12.2016) | | 국제조사보고서 발송일 2016년 12월 19일 (19.12.2016) |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578 | | 심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405 |



| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|---|--|
| KR 10-2013-0082460 A | 2013/07/19 | CN 103987659 A EP 2803638 A1 JP 2015-502903 A US 2014-0328744 A1 US 2015-0151970 A1 US 9005564 B2 US 9434617 B2 WO 2013-105784 A1 | 2014/08/13 2014/11/19 2015/01/29 2014/11/06 2015/06/04 2015/04/14 2016/09/06 2013/07/18 |
| JP 2006-306636 A | 2006/11/09 | 없음 | |
| KR 10-2015-0037601 A | 2015/04/08 | CN 104870363 A CN 104870363 B CN 104884384 A CN 104918881 A KR 10-1508101 B1 KR 10-1620720 B1 US 2015-0273441 A1 US 2015-0274529 A1 US 2015-0298974 A1 WO 2015-047042 A1 WO 2015-047048 A1 WO 2015-047050 A1 | 2015/08/26 2016/09/07 2015/09/02 2015/09/16 2015/04/07 2016/05/12 2015/10/01 2015/10/01 2015/10/22 2015/04/02 2015/04/02 2015/04/02 |
| KR 10-2015-0007267 A | 2015/01/20 | KR 10-1605621 B1 | 2016/03/22 |