

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2025 년 1 월 30 일 (30.01.2025)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2025/023729 A1

(51) 국제특허분류:

C01B 32/174 (2017.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/010691

(22) 국제출원일:

2024 년 7 월 24 일 (24.07.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0097140 2023 년 7 월 26 일 (26.07.2023) KR

10-2023-0097142 2023 년 7 월 26 일 (26.07.2023) KR

10-2023-0097145 2023 년 7 월 26 일 (26.07.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 우유진 (WOO, Yu Jin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장영진 (JANG, Youngjin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전재문 (JUN, Jaemoon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최준호 (CHOE, Junho); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤기열 (YOON, Kiyoul); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황진영 (HWANG, Jinyoung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김은희 (KIM, Eunhee); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김경수 (KIM, Kyungsu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장희찬 (JANG, Heechan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김성호 (KIM, Sung Ho); 06221 서울특별시 강남구 언주로85길 24, 3층(역삼동, PNM타워) (위너비특허법률사무소), 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: CARBON NANOTUBE DISPERSION SOLUTION AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 탄소 나노튜브 분산액 및 이의 제조방법

(57) Abstract: A carbon nanotube dispersion solution comprising carbon nanotubes, a dispersant and a solvent is provided. The dispersant comprises a first dispersant, which comprises a first polymer compound containing an amine group, and a second dispersant, which comprises a second polymer compound containing an aromatic ring. The second dispersant comprises 65 mol% or higher of aromatic carbons on the basis of the total moles of carbon atoms. The carbon nanotube dispersion solution according to one embodiment of the present invention contains aromatic carbons at a specific level or higher as a second dispersant, and thus can remarkably reduce the initial viscosity of the carbon nanotube dispersion solution and the aging change rate of the subsequent viscosity thereof.

(57) 요약서: 탄소 나노튜브, 분산제 및 용매를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액이 제공된다. 상기 분산제는 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제, 및 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제를 포함한다. 상기 제2 분산제는 전체 탄소 원자 몰 수를 기준으로 65 몰% 이상의 방향족 탄소를 포함한다. 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 제2 분산제로 특정 수준 이상의 방향족 탄소를 함유함으로써, 탄소 나노튜브 분산액의 초기 점도뿐만 아니라 이후의 점도의 경시 변화율도 현저하게 낮출 수 있다.



WO 2025/023729 A1

명세서

발명의 명칭: 탄소 나노튜브 분산액 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 탄소 나노튜브 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 탄소 나노튜브의 분산성을 향상시키기 위해, 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제와 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2023년 7월 26일자 한국 특허 출원 제10-2023-0097140호, 한국 특허 출원 제10-2023-0097142호 및 한국 특허 출원 제10-2023-0097145호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

배경기술

- [3] 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.
- [4] 일반적으로, 고밀도 전극은 수 μm 내지 수십 μm 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. 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.
- [5] 상기 탄소 나노튜브는 6각형 고리로 연결된 탄소들이 직경 $1\mu\text{m}$ 이하 굵기의 긴 튜브 모양의 구조를 이루고 있는 미세 탄소섬유이다. 상기 탄소 나노튜브의 특이적 구조에 기인한 높은 도전성, 인장 강도 및 내열성 등으로 인해 다양한 분야로의 적용 및 실용화가 기대되고 있다. 상기 탄소 나노튜브는 도전재로 상용화를 위해서 파우더 형태가 아닌 분산액 상태로 제조하는 작업이 필요하다. 그러나, 상기 탄소 나노튜브는 강한 응집성으로 인해 분산액으로 제조 시 점도를 낮추기

어렵고, 점도를 낮추더라도 시간이 지나면 점도가 급격하게 상승하여 실제 공정 상에 적용하기 어려운 문제가 있다.

- [6] 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. 탄소 나노튜브가 응집되면 공정 단계에서 코팅성이 떨어지거나 균일한 두께의 제품을 얻기 어렵다.
- [7] 따라서, 해당 기술분야에서는 점도와 점도의 경시 변화율이 낮은 탄소 나노튜브 분산액을 제조하는 기술이 요구된다. 본 발명자는 탄소 나노튜브 분산액에 있어서 상술한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 첨가제에 대한 지속적인 연구 끝에 본 발명을 완성하였다.

[8] [선행기술문헌]

[9] [특허문헌]

[10] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0122653호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제와 함께 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제를 사용하여 탄소 나노튜브가 효율적으로 분산된 탄소 나노튜브 분산액 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [12] 본 발명의 제1 측면에 따르면,
- [13] 본 발명은 탄소 나노튜브, 분산제 및 용매를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [14] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 분산제는 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제; 및 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제를 포함한다.
- [15] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 제2 분산제는 전체 탄소 원자 몰 수를 기준으로 65 몰% 이상의 방향족 탄소를 포함한다.
- [16] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 제1 고분자 화합물은 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산 하이드라지드, 폴리-N-비닐-5-메톡사졸리돈, N-알킬 폴리이민, N-아세틸 폴리이민, 폴리아크릴아미드, 폴리-L-리신하이드로브로마이드, 벤질-도데실-디메틸암모늄 클로라이드, 폴리에틸렌이민 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [17] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 제2 고분자 화합물은 카르보닐기를 더 포함하고, 상기 제2 분산제는 FT-IR에 따른 카르보닐기와 방향족 고리의 비율(카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값)이 0.2 이하이다.

- [18] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 분산제는 분산제의 총 중량을 기준으로 250ppm 내지 500ppm의 Na 함량을 가진다.
- [19] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 분산제는 분산제 총 중량을 기준으로 0.1ppm 내지 50ppm의 Ca 함량을 가진다.
- [20] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 제2 고분자 화합물은 리그노설포네이트이다.
- [21] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 제1 분산제는 제2 분산제 100 중량부를 기준으로 200 중량부 내지 400 중량부가 탄소 나노튜브 분산액에 포함된다.
- [22] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 분산제는 탄소 나노튜브 100 중량부를 기준으로 100 중량부 내지 300 중량부가 탄소 나노튜브 분산액에 포함된다.
- [23] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 탄소 나노튜브는 탄소 나노튜브 분산액 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%가 탄소 나노튜브 분산액에 포함된다.
- [24] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 탄소 나노튜브는 800 m²/g 내지 5,000 m²/g의 BET 비표면적을 가진다.
- [25] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 용매는 물을 포함하는 수계 용매이다.
- [26] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 25°C에서 5,000 cP 이하의 초기 점도를 가진다.
- [27] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 45°C에서 65시간 보관 및 25°C로 냉각 후 10,000 cP 이하의 점도를 가진다.
- [28] 본 발명의 제2 측면에 따르면,
- [29] 본 발명은 상술한 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법을 제공한다.
- [30] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제조방법은, (1) 탄소 나노튜브, 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제, 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 혼합물을 교반하는 단계;를 포함한다.
- [31] 본 발명의 제3 측면에 따르면,
- [32] 본 발명은 상술한 탄소 나노튜브 분산액 및 전극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극 슬러리 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [33] 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제와 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제를 포함함으로써 탄소 나노튜브 분산액을 효과적으로 분산시킬 수 있다.
- [34] 특히, 상기 제2 분산제는 특정 수준 이상으로 방향족 탄소를 함유함으로써, 탄소 나노튜브 분산액의 초기 점도 뿐만 아니라 이후의 점도의 경시 변화율도 현저하게 낮출 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [35] 본 발명에 따라 제공되는 구체예는 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아님을 이해해야 한다.
- [36] 본 명세서에 기재된 물성에 대하여, 측정 조건 및 방법이 구체적으로 기재되어 있지 않은 경우, 상기 물성은 해당 기술 분야에서 통상의 기술자에 의해 일반적으로 사용되는 측정 조건 및 방법에 따라 측정된다.
- [37]
- [38] <탄소 나노튜브 분산액>
- [39] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본원발명은 탄소 나노튜브, 분산제 및 용매를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다. 상기 탄소 나노튜브는 높은 도전성을 가지고 있어, 리튬 이차 전지 등의 도전재로 활용될 수 있으나, 분산이 용이하지 않아 실제 공정 상에 적용하기 어려운 문제가 있다. 본 발명에서는 탄소 나노튜브를 효과적으로 분산시키기 위한 분산제로서 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제와 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제를 활용하여 탄소 나노튜브의 분산성이 개선된 탄소 나노튜브 분산액을 제공한다.
- [40] 상기 탄소 나노튜브는 해당 기술분야에서 도전재로서 일반적으로 사용되는 물질이 사용될 수 있다. 상기 탄소 나노튜브는 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^2 결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 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.
- [41] 본 명세서에서 '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. 또한, '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.
- [42] 상기 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.

- [43] 본 발명에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 아민을 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제와 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제를 포함함으로써, 수계 탄소 나노튜브 분산액의 점도를 현저히 감소시키고, 경시 변화 발생을 억제할 수 있어서, 리튬 이차전지의 전극 슬러리에 적용시 상기 탄소 나노튜브의 높은 전도성에 의한 높은 전도성을 발휘할 수 있다.
- [44] 구체적으로, 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 충분하게 형성될 수 있다.
- [45] 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 상기 탄소 나노튜브로서 단일벽, 이중벽 및 다중벽의 탄소 나노튜브 단위체 중 1 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 단일벽 탄소 나노튜브를 포함할 수 있다. 상기 단일벽 탄소나노튜브는 이중벽 및 다중벽의 탄소 나노튜브에 비해 높은 비표면적을 가지기 때문에, 리튬 이차전지의 도전체로서 전지의 성능 개선에 도움이 될 수 있다.
- [46] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 탄소 나노튜브는 0.5nm 내지 10nm의 직경을 가진다. 여기서, 직경은 탄소나노튜브의 원형의 단면을 기준으로 한 가장 바깥쪽의 임의의 한 지점을 기준으로 다른 지점까지의 거리 중 가장 큰 값을 의미한다. 상기 탄소 나노튜브의 직경은 주사전자현미경으로 촬영하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소 나노튜브의 직경은 0.5nm 이상, 0.6nm 이상, 0.7nm 이상, 0.8nm 이상, 0.9nm 이상, 1nm 이상이고, 10nm 이하, 9nm 이하, 8nm 이하, 7nm 이하, 6nm 이하, 5nm 이하이며, 0.5nm 내지 10nm, 0.7nm 내지 7nm, 1nm 내지 5nm 일 수 있다. 상기 범위의 직경을 가진 탄소 나노튜브는 리튬 이차 전지의 전극 내에서 효과적으로 분산되어 전극에 도전성을 부여할 수 있다.
- [47] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 탄소 나노튜브는 1 μ m 내지 20 μ m의 길이를 가진다. 여기서, 길이는 실린더 형태의 탄소 나노튜브에서 높이를 의미한다. 상기 탄소 나노튜브의 길이는 주사전자현미경으로 촬영하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소 나노튜브의 길이는 1 μ m 이상, 2 μ m 이상, 3 μ m 이상, 4 μ m 이상, 5 μ m 이상이고, 20 μ m 이하, 19 μ m 이하, 18 μ m 이하, 17 μ m 이하, 16 μ m 이하, 15 μ m 이하이며, 1 μ m 내지 20 μ m, 3 μ m 내지 18 μ m, 5 μ m 내지 15 μ m 일 수 있다. 상기 범위의 길이를 가진 탄소 나노튜브는 리튬 이차 전지의 전극 내에서 구성성분을 효과적으로 연결하여 전극에 도전성을 부여할 수 있다.
- [48] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 탄소 나노튜브는 800 m²/g 내지 5,000 m²/g의 BET 비표면적을 가진다. 상기 BET 비표면적은 BET 법에 의해 측정한 비표면적으로서, 구체적으로는 BEL Japan사 BELSORP-mini II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에 있어서의 질소가스 흡착량을 구하여 산출한 것이 바람직

하다. 구체적으로, 상기 탄소 나노튜브의 BET 비표면적은 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $850 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $950 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, $5,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $4,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $4,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $3,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하이며, $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $5,000 \text{ m}^2/\text{g}$, $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $3,500 \text{ m}^2/\text{g}$, $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 범위의 BET 비표면적을 가진 탄소 나노튜브는 리튬 이차 전지의 전극 내에서 다른 구성성분과 효과적으로 접촉하여 전극에 도전성을 부여할 수 있다.

[49] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 탄소 나노튜브는 탄소 나노튜브 분산액 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%가 탄소 나노튜브 분산액에 포함된다. 구체적으로, 상기 탄소 나노튜브의 함량은 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.3 중량% 이상, 0.4 중량% 이상, 0.5 중량% 이상이고, 5 중량% 이하, 4.5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3.5 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2.5 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1.5 중량% 이하이며, 0.1 중량% 내지 5 중량%, 0.3 중량% 내지 3 중량%, 0.5 중량% 내지 1.5 중량%일 수 있다. 상기 탄소 나노튜브 분산액에서 탄소 나노튜브를 상술한 범위 내에서 조절하는 경우, 탄소 나노튜브를 효과적으로 분산시켜 리튬 이차전지에 적용하기 용이할 수 있다.

[50] 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 상술한 탄소 나노튜브를 효과적으로 분산시키기 위해, 용매뿐만 아니라 제1 분산제 및 제2 분산제를 포함한다. 상기 탄소 나노튜브 분산액은 상대적으로 높은 탄소 나노튜브의 함량을 가지기 때문에, 탄소 나노튜브가 응집하지 않고, 효과적으로 분산시켜 활용 가치를 높이기 위해서는 탄소 나노튜브 이외의 성분들을 적절하게 조합하는 것이 중요할 수 있다. 반면에, 탄소 나노튜브의 함량이 적으면, 전극 슬러리 제조 시, 제조된 전극 슬러리의 고형분 함량이 감소하여, 건조 전 전극 슬러리가 불필요하게 두꺼워질 수 있으며, 이는 건조 후 전극의 품질 저하로 이어질 수 있다.

[51] 상기 용매는 기본적으로 탄소 나노튜브, 제1 분산제 및 제2 분산제를 분산시키는 역할을 한다. 리튬 이차 전지와 같은 실제 제품에는 도전제로 탄소 나노튜브가 사용되지만, 상기 탄소 나노튜브를 분말 상태인 그대로 전극 슬러리에 투입하면, 탄소 나노튜브가 응집되어 전극 내에서 제대로 된 기능성을 발현할 수 없다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서, 탄소 나노튜브는 선분산시켜 탄소 나노튜브 분산액으로 공급한다.

[52] 상기 용매는 탄소 나노튜브, 제1 분산제 및 제2 분산제를 효과적으로 분산시킬 수 있다면, 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 용매는 물을 포함하는 수계 용매이다. 상기 수계 용매는 탄소 나노튜브 분산액을 이용하여 제조되는 전극 슬러리 조성물의 코팅성 등을 감안하여 전극 슬러리 조성물이 적절한 점도를 가질 수 있는 함량으로 포함될 수 있다. 본 명세서에서 용매의 함량에 대해서 구체적으로 언급하지 않더라도, 탄소 나노튜브 분산액에서 탄소 나

노튜브, 제1 분산제 및 제2 분산제 각각 함량을 제외하면, 용매의 함량이 될 수 있다.

[53] 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 용매만으로 탄소 나노튜브를 효과적으로 분산시킬 수 없기 때문에, 분산제를 더 포함한다. 상기 분산제는 하나의 물질을 사용할 수도 있으나, 2 이상의 물질을 조합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 분산제는 제1 분산제 및 제2 분산제를 포함한다. 상기 제1 분산제와 제2 분산제는 사용되는 함량에 따라 구분될 수 있고, 두 분산제 중 보다 다량으로 사용되는 분산제가 제1 분산제가 될 수 있다.

[54] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제1 분산제는 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한다. 본 명세서에서 아민기는 질소를 포함하는 작용기로 가장 넓게 해석될 수 있다. 제1 분산제로 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 사용하는 경우, 탄소 나노튜브 분산액에서 점도 개선 효과 및 점도의 경시 변화 효과를 얻을 수 있다. 상기 제1 고분자 화합물은 용매, 특히 수계 용매에 용해되는 것이 바람직할 수 있으며, 예를 들면, 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리아크릴산 하이드라지드(polyacrylic acid hydrazide), 폴리-N-비닐-5-메톡사졸리돈(poly-N-vinyl-5-methoxazolidon), N-알킬 폴리이민(N-alkyl polyimine), N-아세틸 폴리이민(N-acetyl polyimine), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 폴리-L-리신하이드로브로마이드(poly-L-lysine hydrobromide), 벤질-도데실-디메틸암모늄 클로라이드(benzyl-dodecyl-dimethylammonium chloride), 폴리에틸렌이민(polyethylenimine) 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[55] 상기 제2 분산제는 상술한 제1 분산제와 함께 사용하여, 탄소 나노튜브의 분산에 있어서 시너지를 낼 수 있는 물질이 사용될 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 분산제는 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한다. 상술한 제2 분산제는 방향족 고리를 포함하지만, 방향족 고리를 구성하는 탄소의 함량이 제1 분산제와의 관계에서 탄소 나노튜브를 분산시키는데 중요한 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 제2 분산제에 포함된 방향족 고리는 탄소 나노튜브와 비슷한 분자 구조를 가져, π - π 상호 작용(interaction) 또는 소수성 상호 작용 등을 통해 개별 탄소 나노튜브와 강한 결합을 형성할 수 있기 때문에, 탄소 나노튜브가 서로 응집하지 않고, 탄소 나노튜브를 분산시킬 수 있는 기능성을 가질 수 있다.

[56] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 제2 분산제는 전체 탄소 원자 몰 수를 기준으로 65 몰% 이상의 방향족 탄소를 포함한다. 상기 방향족 탄소는 방향족 고리를 구성하는 탄소 원자를 의미한다. 상기 제2 분산제에서 방향족 탄소의 함량은 예를 들어, NMR 장치를 통해서 확인할 수 있다. 구체적으로, 상기 방향족 탄소의 함량은 1D normal NMR(Bruker Prodigy 500MHz NMR, ^{13}C , Probe(PABBO), D-solvent: D_2O 또는 DMSO-d_6 , 온도: 298K)로 측정되었다. 구체적으로, 상기 방향족 탄소의 함량은 65 몰% 이상, 65.5 몰% 이상, 66 몰% 이상, 66.5 몰% 이상, 67 몰% 이상일 수 있다. 상기 방향족 탄소의 함량의 상한은 화합물에서 다른 성분의 존재에 따

라 자연스럽게 조절될 수 있으나, 예를 들면, 90 몰% 이하, 89 몰% 이하, 88 몰% 이하, 87 몰% 이하, 86 몰% 이하, 85 몰% 이하, 84 몰% 이하이고, 65 몰% 내지 90 몰%, 66 몰% 내지 87 몰%, 67 몰% 내지 84 몰%일 수 있다. 제2 분산제에서 방향족 탄소의 함량이 상술한 범위 내인 경우, 제1 분산제와의 시너지 효과가 극대화될 수 있다.

[57] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 FT-IR 장치로 방향족 고리를 분석 시, 20 내지 150의 적분 평균 값을 가진다. 적분 평균 값을 도출하기 위한, 구체적인 분석 방법 및 장치는 하기 실시예의 설명을 따를 수 있다. 구체적으로, 상기 방향족 고리의 적분 평균 값은 20 이상, 25 이상, 30 이상, 35 이상, 40 이상이고, 150 이하, 140 이하, 130 이하, 120 이하, 110 이하이며, 20 내지 150, 30 내지 130, 40 내지 110일 수 있다. 상기 제2 고분자 화합물은 상술한 범위 내에서 보다 구체화될 수 있다.

[58] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 카르보닐기를 더 포함한다. 상술한 제2 분산제에서 카르보닐기와 방향족 고리의 비율이 제1 분산제와의 관계에서 탄소 나노튜브를 분산시키는데 중요한 역할을 할 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 분산제는 FT-IR 장치로 카르보닐기($C=O$)와 방향족 고리를 분석 시, 카르보닐기와 방향족 고리의 비율(카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값)이 0.2 이하이다. 적분 평균 값을 도출하기 위한, 구체적인 분석 방법 및 장치는 하기 실시예의 설명을 따를 수 있다. 적분 값은 해당 기술분야에서 일반적으로 알려진 영역에서 수행된다. 예를 들면, $1,800cm^{-1}$, $900cm^{-1}$ 를 기준선(baseline)으로 하여, 카르보닐기는 $1,738cm^{-1}$ ~ $1,675cm^{-1}$ 의 영역을 적분하고, 방향족 고리는 $1,523cm^{-1}$ ~ $1,478cm^{-1}$ 의 영역을 적분한다. 구체적으로, 상기 카르보닐기와 방향족 고리의 비율(카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값)은 0.2 이하, 0.05 내지 0.2, 0.06 내지 0.2, 0.07 내지 0.2, 0.08 내지 0.2일 수 있다. 제2 분산제에서 카르보닐기와 방향족 고리의 비율이 상술한 범위 내인 경우, 제1 분산제와의 시너지 효과가 극대화될 수 있다.

[59] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 FT-IR 장치로 $C=O$ 작용기를 분석 시, 1 내지 50의 적분 평균 값을 가진다. 구체적으로, 상기 $C=O$ 작용기의 적분 평균 값은 1 이상, 2 이상, 3 이상이고, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 35 이하, 30 이하이며, 1 내지 50, 2 내지 40, 3 내지 30일 수 있다. 상기 제2 고분자 화합물은 상술한 범위 내에서 보다 구체화될 수 있다.

[60] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 방향족 고리 및 카르보닐기 외에 설폰기 및 수산화기를 더 포함한다. 본 발명의 일 구체예에 따른 제2 고분자 화합물에서 설폰기 및 수산화기는 방향족 고리에 비해 함량이 높지 않지만, 제2 고분자 화합물의 구조를 형성하고, 탄소 나노튜브 및 제1 분산제와의 상호 작용에 있어서 보조적인 역할을 할 수 있다.

- [61] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 FT-IR 장치로 S=O 작용기를 분석 시, 50 내지 250의 적분 평균 값을 가진다. 구체적으로, 상기 S=O 작용기의 적분 평균 값은 50 이상, 60 이상, 70 이상, 80 이상, 90 이상, 100 이상, 110 이상이고, 250 이하, 240 이하, 230 이하, 220 이하, 210 이하이며, 50 내지 250, 80 내지 230, 110 내지 210일 수 있다. 상기 제2 고분자 화합물은 상술한 범위 내에서 보다 구체화될 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 FT-IR 장치로 O-H 작용기를 분석 시, 500 내지 1,000의 적분 평균 값을 가진다. 구체적으로, 상기 O-H 작용기의 적분 평균 값은 500 이상, 525 이상, 550 이상, 575 이상, 600 이상이고, 1,000 이하, 990 이하, 980 이하, 970 이하, 960 이하, 950 이하이며, 500 내지 1,000, 550 내지 970, 600 내지 950일 수 있다. 상기 제2 고분자 화합물은 상술한 범위 내에서 보다 구체화될 수 있다.
- [63] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 상술한 작용기 외에 알콕시기를 더 포함한다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 FT-IR 장치로 CH₃O- 작용기를 분석 시, 1 내지 30의 적분 평균 값을 가진다. 구체적으로, 상기 CH₃O- 작용기의 적분 평균 값은 1 이상, 2 이상, 3 이상이고, 30 이하, 29 이하, 28 이하, 27 이하, 26 이하, 25 이하, 24 이하, 23 이하, 22 이하, 21 이하, 20 이하이며, 1 내지 30, 2 내지 25, 3 내지 20일 수 있다. 상기 제2 고분자 화합물은 상술한 범위 내에서 보다 구체화될 수 있다.
- [64] 또한, 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 유기 화합물의 기본이 되는 C-H에 대하여 FT-IR 장치로 분석 시, 1 내지 50의 적분 평균 값을 가진다. 구체적으로, 상기 C-H의 적분 평균 값은 1 이상, 5 이상, 10 이상이고, 50 이하, 45 이하, 40 이하, 35 이하, 30 이하이며, 1 내지 50, 5 내지 40, 10 내지 30일 수 있다. 상기 제2 고분자 화합물은 상술한 범위 내에서 보다 구체화될 수 있다.
- [65] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제2 고분자 화합물은 리그노설포네이트(Lignosulfonate)이다. 상기 리그노설포네이트는 리그닌(Lignin)의 유도체로서, 리그닌을 아황산 또는 아황산염을 사용하여 전환시킨 리그노설폰산의 염이다. 상기 리그노설폰산의 염은 제조 과정에서 리그노설폰산을 중화시키는 염기에 따라 나트륨, 암모늄, 칼슘, 마그네슘 등을 포함할 수 있다. 상기 리그노설포네이트는 수계 용매에 가용성 물질이라는 점에서 탄소 나노튜브 분산액의 분산제로 활용하기 적합할 수 있다.
- [66] 상기 리그노설포네이트의 출발 물질인 리그닌은 자연에서 발견되는 풍부한 재생 가능한 고분자이고, 셀룰로오스가 풍부하지만 방향족 구조로 인해 셀룰로오스보다 화학적 안정성 등이 우수하다는 점에서 특징이 있는 소재이다. 리그닌의 구조는 매우 다양하여 명확히 특정할 수 없고, 리그노설포네이트가 리그닌의 유도체라는 점에서 리그노설포네이트 또한 그 구조를 명확히 특정할 수 없다. 다만, 본 발명에 따른 리그노설포네이트는 방향족 고리, 설폰기, 수산화기 및 카르보닐기를 포함하고, 방향족 탄소의 함량이 일정 수준 이상이라는 점에서 다양한

리그노설포네이트 중에서도 본 발명에 적합한 리그노설포네이트를 선별할 수 있다.

- [67] 상기 제1 분산제 및 제2 분산제를 포함하는 분산제는 Na(나트륨)를 포함할 수 있다. 상기 Na는 특정 범위의 함량으로 존재할 때 탄소 나노튜브를 분산시키는 데 중요한 역할을 할 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 분산제는 분산제의 총 중량을 기준으로 250ppm 내지 500ppm의 Na 함량을 가진다. 상기 Na 함량은 해당 기술분야에서 일반적으로 사용되는 방법이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 상기 Na 함량을 도출하기 위한 구체적인 분석 방법 및 장치는 하기 실시예의 설명에 따를 수 있다. 구체적으로, 상기 Na 함량은 250ppm 이상, 260ppm 이상, 270ppm 이상, 280ppm 이상, 290ppm 이상, 300ppm 이상이고, 500ppm 이하, 490ppm 이하, 480ppm 이하, 470ppm 이하, 460ppm 이하, 450ppm 이하이며, 250ppm 내지 500ppm, 270ppm 내지 470ppm, 300ppm 내지 450ppm일 수 있다. 상기 분산제에서 Na 함량이 상술한 범위 내인 경우, 탄소 나노튜브를 분산시키는 분산제의 기능성을 보다 더 향상시킬 수 있다.
- [68] 상기 제1 분산제 및 제2 분산제를 포함하는 분산제는 Ca(칼슘)를 포함할 수 있다. 상기 Ca는 특정 범위의 함량으로 존재할 때 탄소 나노튜브를 분산시키는 데 중요한 역할을 할 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 분산제는 분산제의 총 중량을 기준으로 0.1ppm 내지 50ppm의 Ca 함량을 가진다. 상기 Na와 동일한 방법으로 측정할 수 있다. 구체적으로, 상기 Ca 함량은 0.1ppm 이상, 0.5ppm 이상, 1ppm 이상이고, 50ppm 이하, 40ppm 이하, 30ppm 이하, 20ppm 이하, 10ppm 이하이며, 0.1ppm 내지 50ppm, 0.5ppm 내지 30ppm, 1ppm 내지 10ppm일 수 있다. 상기 분산제에서 Ca 함량이 상술한 범위 내인 경우, 탄소 나노튜브를 분산시키는 분산제의 기능성을 보다 더 향상시킬 수 있다.
- [69] 상술한 분산제는 적절한 비율로 사용할 때, 탄소 나노튜브의 함량은 높이면서 탄소 나노튜브 분산액 내에서 탄소 나노튜브를 효과적으로 분산시킬 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 분산제는 탄소 나노튜브 100 중량부를 기준으로 100 중량부 내지 300 중량부가 탄소 나노튜브 분산액에 포함된다. 여기서, 분산제의 함량은 제1 분산제의 함량과 제2 분산제의 함량의 합을 의미한다. 구체적으로, 상기 분산제의 함량은 100 중량부 이상, 110 중량부 이상, 120 중량부 이상, 130 중량부 이상, 140 중량부 이상, 150 중량부 이상이고, 300 중량부 이하, 290 중량부 이하, 280 중량부 이하, 270 중량부 이하, 260 중량부 이하, 250 중량부 이하, 240 중량부 이하, 230 중량부 이하, 220 중량부 이하, 210 중량부 이하, 200 중량부 이하이며, 100 중량부 내지 300 중량부, 130 중량부 내지 250 중량부, 150 중량부 내지 200 중량부일 수 있다. 분산제의 함량을 상술한 비율로 조절함으로써, 분산제의 함량을 지나치게 높이지 않으면서 탄소 나노튜브를 효과적으로 분산시킬 수 있다.
- [70] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제1 분산제는 제2 분산제 100 중량부를 기준으로 200 중량부 내지 400 중량부가 탄소 나노튜브 분산액에 포함된다. 상술한

내용과 같이, 제1 분산제와 제2 분산제의 명명은 분산제의 함량을 기준으로 하였기 때문에, 제1 분산제의 함량은 기본적으로 제2 분산제의 함량과 동일하거나 그 이상이 될 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 분산제의 함량은 200 중량부 이상, 210 중량부 이상, 220 중량부 이상, 230 중량부 이상, 240 중량부 이상, 250 중량부 이상이고, 400 중량부 이하, 390 중량부 이하, 380 중량부 이하, 370 중량부 이하, 360 중량부 이하, 350 중량부 이하이며, 200 중량부 내지 400 중량부, 230 중량부 내지 370 중량부, 250 중량부 내지 350 중량부일 수 있다. 상기 제1 분산제와 제2 분산제를 조합해서 사용할 때, 해당 비율로 사용할 때, 동일한 총 분산제의 양에 대비하여, 탄소 나노튜브를 효과적으로 분산시킬 수 있다.

[71] 본 발명에 따른 탄소 나노튜브 분산액은 탄소 나노튜브에 대한 분산성이 우수하다. 이러한 분산성은 탄소 나노튜브 분산액의 점도를 통해서 확인될 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 25°C에서 5,000 cP 이하의 초기 점도를 가진다. 여기서, 초기 점도는 혼합물의 교반을 마친 후 제조된 탄소 나노튜브 분산액에 대해 바로 점도를 측정된 값을 의미한다. 구체적인 점도의 측정 방법은 이하의 실험예에 기재된 방법을 따를 수 있다. 상기 초기 점도는 5,000 cP 이하, 4,900 cP 이하, 4,800 cP 이하, 4,700 cP 이하, 4,600 cP 이하, 4,500 cP 이하, 4,400 cP 이하, 4,300 cP 이하일 수 있다. 상기 탄소 나노튜브 분산액에서 탄소 나노튜브를 일정량 포함하면서 점도를 낮출 수 있는 한계가 존재하기 때문에, 하한은 특별히 중요하지 않을 수 있다. 상기 초기 점도의 하한은 예를 들면, 3,000 cP 이상, 3,100 cP 이상, 3,200 cP 이상, 3,300 cP 이상, 3,400 cP 이상, 3,500 cP 이상, 3,600 cP 이상일 수 있다.

[72] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 45°C에서 65시간 보관 및 25°C로 냉각 후 10,000 cP 이하의 점도를 가진다. 상기 점도의 구체적인 측정 방법은 이하의 실험예에 기재된 방법을 따를 수 있다. 상기 점도는 10,000 cP 이하, 9,000 cP 이하, 8,000 cP 이하, 7,000 cP 이하, 6,000 cP 이하, 5,000 cP 이하일 수 있다. 상기 탄소 나노튜브 분산액에서 탄소 나노튜브를 일정량 포함하면서 45°C에서 65시간 보관 및 25°C로 냉각 후 점도를 낮출 수 있는 한계가 존재하기 때문에, 하한은 특별히 중요하지 않을 수 있다. 상기 초기 점도의 하한은 예를 들면, 3,000 cP 이상, 3,100 cP 이상, 3,200 cP 이상, 3,300 cP 이상, 3,400 cP 이상, 3,500 cP 이상일 수 있다.

[73] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 탄소 나노튜브 분산액은 1.5 이하의 점도 변화율을 가진다. 상기 점도 변화율은 45°C에서 65시간 보관 및 25°C로 냉각 후의 점도를 25°C에서 초기 점도로 나눈 값이다. 구체적으로, 상기 점도 변화율은 1.5 이하, 1.4 이하, 1.3 이하, 1.2 이하, 1.1 이하이고, 0.8 이상, 0.85 이상, 0.9 이상일 수 있다.

[74] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 구체예에 따른 상기 탄소 나노튜브 분산액은 초기 점도가 낮을 뿐만 아니라 특정 조건에서 일정 시간 보관 후에도 점도의 변화율이 적어, 안정적인 분산성을 가진다.

[75]

[76] <탄소 나노튜브 분산액의 제조방법>

[77] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 상술한 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법은, (1) 탄소 나노튜브, 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제, 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 혼합물을 교반하는 단계를 포함한다.

[78] 상기 (1) 단계에서 혼합은 용매의 증발에 의해 혼합물의 점도 등을 비롯한 물성이 변화하지 않는 온도 조건 하에서 수행될 수 있다. 예를 들면, 50°C 이하, 구체적으로는 5°C 내지 50°C의 온도에서 수행될 수 있다.

[79] 상기 (2) 단계에서 교반은 임펠러(impeller), 밀링(milling) 또는 고압 균질기(high pressure homogenizer)에 의해 수행될 수 있다. 상기 밀링은 볼 밀(ball mill), 비드 밀(bead mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 바스켓 밀(basket mill) 등의 방법에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로는 디스크 밀에 의해 수행될 수 있다.

[80] 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.

[81] 상기 고압 균질기에 의한 교반은, 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.

[82] 상기 교반 공정은 탄소나노튜브 분산액의 분산 정도에 따라 수행될 수 있으며, 구체적으로는 30분 내지 120분, 보다 구체적으로는 60분 내지 90분 동안 수행될 수 있다.

[83] 본 발명의 일 구체예에 따른 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법은, (1) 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제, 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제, 및 용매를 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계; (2) 상기 제1 혼합물에 탄소 나노튜브를 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 단계; (3) 상기 제2 혼합물을 교반하는 단계를 포함한다. 상기 (1) 단계에서 제2 혼합물을 제조하기 위해 별도의 교반을 수행할 수 있다. 다만, 제1 혼합물은 최종 제품을 제조하는 것은 아니기 때문에, (3) 단계에서의 교반에 비해 간소한 조건 하에서 수행될 수 있다.

[84]

[85] <전극 슬러리 조성물>

- [86] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 상기 탄소 나노튜브 분산액 및 전극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 슬러리 조성물을 제공한다. 상기 리튬 이차전지용 전극 슬러리 조성물은 양극 슬러리 조성물 또는 음극 슬러리 조성물일 수 있으며, 구체적으로 음극 슬러리 조성물일 수 있다. 상기 리튬 이차전지용 전극 슬러리 조성물은 탄소 나노튜브 분산액, 전극 활물질로서 양극 활물질 또는 음극 활물질, 바인더, 필요에 따라 용매 및/또는 기타 첨가제를 포함할 수 있다.
- [87] 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 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , 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.
- [88] 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(MeOx); 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.
- [89] 상기 바인더는 활물질과 도전제 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), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [90] 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, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [91] 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.
- [92] 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.

- [93] 상기 전극 슬러리 조성물이 양극을 형성하기 위한 양극 슬러리의 조성물인 경우, 상기 양극 슬러리의 조성물을 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.
- [94] 상기 양극 슬러리에 의하여 형성되는 양극 활물질 층의 두께는 상기 양극 슬러리를 도포하기 위한 로딩 양, 로딩 속도 등에 따라 달라질 수 있다.
- [95] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 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.
- [96] 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 지지체 상에 캐스팅한 다음, 상기 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조할 수도 있다.
- [97] 상기 음극 슬러리에 의하여 형성되는 음극 활물질 층의 두께는 상기 음극 슬러리를 도포하기 위한 로딩 양, 로딩 속도 등에 따라 달라질 수 있다.
- [98] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 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.
- [99]
- [100] <리튬 이차 전지>
- [101] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 상술한 탄소 나노튜브 분산액을 활용하여, 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 배치되는 분리막, 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 양극 및 음극은 전술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.
- [102] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없

이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저 저항이면서 전해액 함습 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 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 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.

[103] 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.

[104] 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. 이 중에서도 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.

[105] 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.

[106] 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, 트리에틸 포스파이트, 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 0.1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[107] 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.

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

[109] 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.

발명의 실시를 위한 형태

[110] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[111]

[112] 실시예(탄소 나노튜브 분산액의 제조)

[113]

[114] 실시예 및 비교예에서 사용된 리그노설포네이트는 FT-IR 장치(제조사:Agilent, 제품명: Cary 620-FTIR)로 작용기를 분석(분석 Accessory: Specac사 Golden Gate

ATR accessory(diamond crystal), 분석 조건: 8 resolution, 32 scans) 시, 하기 표 1과 같은 적분 평균 값을 가진다.

[115]

[116] [표1]

리그노설폰네이트	적분 평균 값					
	방향족 고리	S=O	O-H	CH ₃ O-	C=O	C-H
1	76.20	186.65	835.50	13.98	6.73	29.74
2	65.74	183.05	821.03	8.35	13.64	17.16
3	44.84	194.95	905.41	10.50	22.05	22.95
4	50.95	197.26	751.44	8.59	8.66	19.36
5	97.59	119.52	755.44	7.52	19.08	19.85
6	45.45	204.35	890.32	10.52	26.94	22.61
7	66.47	164.60	713.05	9.65	10.55	19.71
8	103.33	118.74	736.12	8.57	18.63	21.14
9	48.09	195.78	911.22	10.17	19.33	21.74
10	100.11	121.97	638.78	6.71	14.84	17.68

[117]

[118] 실시예 1

[119] 이하의 방법으로 총 중량 500g의 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다. 제1 분산제로 폴리비닐피롤리돈(Zhangzhou Huafu Chemical 사 PVP K15 제품) 3.375g(0.675 중량%), 제2 분산제로 제1 리그노설폰네이트(방향족 탄소 함량: 75 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.0882) 1.125g(0.225 중량%), 용매로 물 492.5g을 혼합하여 497g의 제1 혼합물을 제조하였다. 여기서, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 329ppm이고, Ca의 총 함량은 3ppm이었다. 상기 Na 함량 및 Ca 함량은 ICP-OES 장치(제조사: Perkin-eimer, 제품명: Optima 8300DV)로 측정하였다(운용조건: RF power(W): 1,300, Torch Height(mm): 15.0, Plasma Gas Flow(L/min): 15.00, Sample Gas Flow(L/min): 0.8, Aux. Gas Flow(L/min): 0.20, Pump Speed(mL/min): 1.5). 구체적으로, 3차 초순수에 분산 및 희석시켜 측정을 하였으며, 실험 검출 한계(Method detection limit)는 <5mg/kg이었다. 상기 제1 혼합물은 용해조(VMA-Getzmann사 Dispermat-CA 제품) 내에 임펠러와 용기를 장착한 후, 분산제와 용매를 넣어 400rpm으로 10분간 교반하여 제조되었다. 제조된 제1 혼합물에 단일벽 탄소 나노튜브(BET 비표면적: 1,160m²/g, 길이: 5 μ m 이상, OCSol사 TUBALL 제품) 3.0g(0.6 중량%)을 투입하고, 8,000rpm으로 60분간 교반하여 제2 혼합물을 제조하였다. 제조된 제2

혼합물을 고압 분산기(Micronox사 PICOMAX 제품)를 이용하여 20,000psi 압력에서 7번 균질 분산하여 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[120]

[121] 실시예 2

[122] 제2 분산제로 제4 리그노설포네이트(방향족 탄소 함량: 74 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.1700)을 사용하고, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 396ppm이고, Ca의 총 함량은 3ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[123]

[124] 실시예 3

[125] 제2 분산제로 제5 리그노설포네이트(방향족 탄소 함량: 81 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.1956)을 사용하고, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 302ppm이고, Ca의 총 함량은 3ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[126]

[127] 실시예 4

[128] 제2 분산제로 제7 리그노설포네이트(방향족 탄소 함량: 67 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.1586)을 사용하고, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 412ppm이고, Ca의 총 함량은 4ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[129]

[130] 실시예 5

[131] 제2 분산제로 제8 리그노설포네이트(방향족 탄소 함량: 84 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.1804)을 사용하고, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 311ppm이고, Ca의 총 함량은 3ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[132]

[133] 실시예 6

[134] 제2 분산제로 제10 리그노설포네이트(방향족 탄소 함량: 82 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.1483)을 사용하고, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 315ppm이고, Ca의 총 함량은 3ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[135]

[136] 비교예 1

[137] 제2 분산제를 사용하지 않고, 제1 분산제만 4.5g(0.9 중량%)을 사용하고, 상기 제1 분산제에서 Na의 총 함량은 129ppm이고, Ca의 총 함량은 3ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[138]

[139] **비교예 2**

[140] 제2 분산제로 제2 리그노설포네이트(방향족 탄소 함량: 51 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.2075)을 사용하고, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 129ppm이고, Ca의 총 함량은 177ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[141]

[142] **비교예 3**

[143] 제2 분산제로 제3 리그노설포네이트(방향족 탄소 함량: 63 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.4917)을 사용하고, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 147ppm이고, Ca의 총 함량은 159ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[144]

[145] **비교예 4**

[146] 제2 분산제로 제6 리그노설포네이트(방향족 탄소 함량: 58 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.5928)을 사용하고, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 167ppm이고, Ca의 총 함량은 102ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[147]

[148] **비교예 5**

[149] 제2 분산제로 제9 리그노설포네이트(방향족 탄소 함량: 62 몰%, 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값: 0.4098)을 사용하고, 상기 제1 분산제 및 제2 분산제에서 Na의 총 함량은 153ppm이고, Ca의 총 함량은 105ppm인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄소 나노튜브 분산액을 제조하였다.

[150]

[151] **실험예**

[152]

[153] 상기 실시예 1 내지 6과 비교예 1 내지 5에 따라 제조된 탄소 나노튜브의 점도(초기, 25°C)를 측정하고, 이후 45°C에서 65시간 보관 후 25°C로 냉각한 점도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 상기 점도는 점도계(TOKISANGYO 사 viscometer TV-25제품)를 이용하여 25°C의 온도, 1rpm에서 로터 코드 01(Rotor Code 01)로 측정되었다.

[154]

[155] [표2]

	제2 분산제	점도(25°C)		
		25°C 초기 (cP)	45°C 65h 후 냉각 (cP)	비율**
실시예 1	제1 리그노설포네이트	4,200	3,790	0.90

실시예 2	제4 리그노설폰네이트	4,250	4,160	0.98
실시예 3	제5 리그노설폰네이트	3,800	3,710	0.98
실시예 4	제7 리그노설폰네이트	4,060	3,820	0.94
실시예 5	제8 리그노설폰네이트	3,840	3,590	0.93
실시예 6	제10 리그노설폰네이트	3,660	3,830	1.05
비교예 1	- *	9,790	15,200	1.55
비교예 2	제2 리그노설폰네이트	7,200	16,410	2.28
비교예 3	제3 리그노설폰네이트	5,910	17,760	3.01
비교예 4	제6 리그노설폰네이트	5,460	22,990	4.21
비교예 5	제9 리그노설폰네이트	6,020	12,400	2.06
* 비교예 1에서는 제2 분산제를 사용하지 않는 대신 제2 분산제 양만큼 제1 분산제를 추가로 사용함				
** (45°C 65h 후 냉각 점도)/(25°C 초기 점도)				

[156]

[157]

상기 표 2에 따르면, 제2 분산제에서 방향족 탄소의 함량이 탄소 나노튜브 분산액의 점도에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 제2 분산제에서 방향족 탄소 함량이 65 몰% 미만인 경우, 탄소 나노튜브 분산액의 초기 점도가 5,000 cP를 초과하고, 45°C에서 65시간 보관 후 25°C로 냉각한 점도도 10,000cP가 넘고, 점도의 변화 비율도 2.0을 넘는 등 제2 분산제를 투입함으로써 얻게 되는 분산성 개선 효과가 미미하게 나타났다. 반면에, 제2 분산제에서 방향족 탄소 함량이 65 몰% 이상인 경우, 탄소 나노튜브 분산액의 초기 점도가 5,000cP를 초과하지 않을 뿐만 아니라 45°C에서 65시간 보관 후 25°C로 냉각한 점도도 5,000cP를 초과하지 않아 분산성이 현저하게 개선되었다.

[158]

제2 분산제에서 카르보닐기와 방향족 고리의 비율이 탄소 나노튜브 분산액의 점도 변화율에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 제2 분산제에서 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값이 0.2 초과인 경우, 초기 점도가 5,000 cP를 초과하고, 45°C에서 65시간 보관 후 25°C로 냉각한 점도도 10,000cP가 넘고, 점도의 변화 비율도 2.0을 넘는 등 제2 분산제를 투입함으로써 얻게 되는 분산성 개선 효과가 미미하게 나타났다. 반면에, 제2 분산제에서 카르보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값이 0.2 이하인 경우, 탄소 나노튜브 분산액의 초기 점도가 5,000cP를 초과하지 않을 뿐만 아니라 45°C에서 65시간 보관 후 25°C로 냉각한 점도도 5,000cP를 초과하지 않아 분산성이 현저하게 개선되었다. 제2 분산제에 있어서, 대부분의 다른 작용기의 탄소 함량은 탄소 나노튜브 분산액의 분산성과 특별한 관련성이 없었다.

[159] 분산제에서 Na 함량 또는 Ca 함량이 탄소 나노튜브 분산액의 점도 변화율에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 분산제(제2 분산제 포함)에서 Na 함량이 250ppm 미만이거나 Ca 함량이 50ppm을 초과하는 경우, 초기 점도가 5,000 cP를 초과하고, 45°C에서 65시간 보관 후 25°C로 냉각한 점도도 10,000cP가 넘고, 점도의 변화 비율도 2.0을 넘는 등 제2 분산제를 투입함으로써 얻게 되는 분산성 개선 효과가 미미하게 나타났다. 반면에, 분산제(제2 분산제 포함)에서 Na 함량이 250ppm 내지 500ppm이거나 Ca 함량이 0.1ppm 내지 50ppm인 경우, 탄소 나노튜브 분산액의 초기 점도가 5,000cP를 초과하지 않을 뿐만 아니라 45°C에서 65시간 보관 후 25°C로 냉각한 점도도 5,000cP를 초과하지 않아 분산성이 현저하게 개선되었다. 분산제에 있어서, 대부분의 금속 함량은 탄소 나노튜브 분산액의 분산성과 특별한 관련성이 없었다.

[160]

[161] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것이며, 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 탄소 나노튜브, 분산제 및 용매를 포함하고,
상기 분산제는,
아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제; 및
방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제를 포함
하고,
상기 제2 분산제는 전체 탄소 원자 몰 수를 기준으로 65 몰% 이상의 방향
족 탄소를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 고분자 화합물은 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산 하이드라지
드, 폴리-N-비닐-5-메톡사졸리돈, N-알킬 폴리이민, N-아세틸 폴리이민,
폴리아크릴아미드, 폴리-L-리신하이드로브로마이드, 벤질-도데실-디메
틸암모늄 클로라이드, 폴리에틸렌이민 및 이의 조합으로 이루어진 군으
로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 분산액.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 고분자 화합물은 카르보닐기를 더 포함하고,
상기 제2 분산제는 FT-IR에 따른 카르보닐기와 방향족 고리의 비율(카르
보닐기의 적분 평균 값/방향족 고리의 적분 평균 값)이 0.2 이하인 것을 특
징으로 하는 탄소 나노튜브 분산액.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 분산제는 분산제의 총 중량을 기준으로 250ppm 내지 500ppm의 Na
함량을 가지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 분산액.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서,
상기 분산제는 분산제 총 중량을 기준으로 0.1ppm 내지 50ppm의 Ca 함량
을 가지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 분산액.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 고분자 화합물은 리그노설포네이트인 것을 특징으로 하는 탄소
나노튜브 분산액.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 분산제는 제2 분산제 100 중량부를 기준으로 200 중량부 내지
400 중량부가 탄소 나노튜브 분산액에 포함되는 것을 특징으로 하는 탄소
나노튜브 분산액.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 분산제는 탄소 나노튜브 100 중량부를 기준으로 100 중량부 내지
300 중량부가 탄소 나노튜브 분산액에 포함되는 것을 특징으로 하는 탄소
나노튜브 분산액.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,

상기 탄소 나노튜브는 탄소 나노튜브 분산액 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%가 탄소 나노튜브 분산액에 포함되는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 분산액.

- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소 나노튜브는 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $5,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 가지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 분산액.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 용매는 물을 포함하는 수계 용매인 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 분산액.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소 나노튜브 분산액은 25°C 에서 $5,000 \text{ cP}$ 이하의 초기 점도를 가지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 분산액.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 탄소 나노튜브 분산액은 45°C 에서 65시간 보관 및 25°C 로 냉각 후 $10,000 \text{ cP}$ 이하의 점도를 가지는 것을 특징으로 하는 탄소 나노튜브 분산액.
- [청구항 14] 청구항 1에 따른 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법으로서,
상기 제조방법은,
(1) 탄소 나노튜브, 아민기를 포함하는 제1 고분자 화합물을 함유한 제1 분산제, 방향족 고리를 포함하는 제2 고분자 화합물을 함유한 제2 분산제, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및
(2) 상기 혼합물을 교반하는 단계;를 포함하는 탄소 나노튜브 분산액의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 1에 따른 탄소 나노튜브 분산액 및 전극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극 슬러리 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/010691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B 32/174(2017.01)i; H01M 4/62(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) C01B 32/174(2017.01); B01F 17/30(2006.01); C07K 14/435(2006.01); C08K 5/17(2006.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 4/66(2006.01) 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: 탄소 나노튜브(carbon nanotube), 분산제(dispersant), 용매(solvent)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2019-0140275 A (LG CHEM, LTD.) 19 December 2019 (2019-12-19) See claims 1-10; and paragraphs [0061]-[0063].	1-2,7-15
Y		3-6
Y	WO 2023-137147 A1 (NANOCOMP TECHNOLOGIES, INC.) 20 July 2023 (2023-07-20) See claims 1-6.	3,6
Y	JP 2021-080110 A (SPIBER INC.) 27 May 2021 (2021-05-27) See paragraphs [0016]-[0018].	4,5
A	KR 10-2021-0023760 A (LG CHEM, LTD.) 04 March 2021 (2021-03-04) See claims 1-14.	1-15
A	JP 2023-098706 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 10 July 2023 (2023-07-10) See claims 1-16.	1-15
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 “T” 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 07 November 2024		Date of mailing of the international search report 08 November 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/010691

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0140275	A	19 December 2019	CN	112004776	A	27 November 2020
				CN	112004776	B	25 July 2023
				CN	116750753	A	15 September 2023
				EP	3805154	A1	14 April 2021
				EP	3805154	A4	11 August 2021
				EP	3805154	B1	31 July 2024
				JP	2021-520040	A	12 August 2021
				JP	7036948	B2	15 March 2022
				KR	10-2023-0002198	A	05 January 2023
				KR	10-2482505	B1	30 December 2022
				KR	10-2519919	B1	11 April 2023
				US	11542164	B2	03 January 2023
				US	11845655	B2	19 December 2023
				US	2021-0246028	A1	12 August 2021
				US	2023-0085066	A1	16 March 2023
				WO	2019-240439	A1	19 December 2019
WO	2023-137147	A1	20 July 2023	CN	118660936	A	17 September 2024
				KR	10-2024-0137604	A	20 September 2024
JP	2021-080110	A	27 May 2021	WO	2019-151435	A1	08 August 2019
KR	10-2021-0023760	A	04 March 2021	CN	113597695	A	02 November 2021
				EP	3936475	A1	12 January 2022
				EP	3936475	A4	20 July 2022
				EP	3936475	B1	07 February 2024
				EP	4329009	A2	28 February 2024
				EP	4329009	A3	05 June 2024
				JP	2022-525330	A	12 May 2022
				JP	7180010	B2	29 November 2022
				KR	10-2613804	B1	15 December 2023
				US	2022-0166027	A1	26 May 2022
				WO	2021-034145	A1	25 February 2021
JP	2023-098706	A	10 July 2023	CN	118591506	A	03 September 2024
				KR	10-2024-0105517	A	05 July 2024
				WO	2023-127931	A1	06 July 2023

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01B 32/174(2017.01)i; H01M 4/62(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C01B 32/174(2017.01); B01F 17/30(2006.01); C07K 14/435(2006.01); C08K 5/17(2006.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 4/66(2006.01) 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: 탄소 나노튜브(carbon nanotube), 분산제(dispersant), 용매(solvent)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2019-0140275 A (주식회사 엘지화학) 2019.12.19 청구항 1-10; 단락 [0061]-[0063]	1-2,7-15
Y		3-6
Y	WO 2023-137147 A1 (NANOCOMP TECHNOLOGIES, INC.) 2023.07.20 청구항 1-6	3,6
Y	JP 2021-080110 A (SPIBER INC.) 2021.05.27 단락 [0016]-[0018]	4,5
A	KR 10-2021-0023760 A (주식회사 엘지화학) 2021.03.04 청구항 1-14	1-15
A	JP 2023-098706 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 2023.07.10 청구항 1-16	1-15
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2024년11월07일(07.11.2024)	국제조사보고서 발송일 2024년11월08일(08.11.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0140275 A	2019/12/19	CN 112004776 A	2020/11/27
		CN 112004776 B	2023/07/25
		CN 116750753 A	2023/09/15
		EP 3805154 A1	2021/04/14
		EP 3805154 A4	2021/08/11
		EP 3805154 B1	2024/07/31
		JP 2021-520040 A	2021/08/12
		JP 7036948 B2	2022/03/15
		KR 10-2023-0002198 A	2023/01/05
		KR 10-2482505 B1	2022/12/30
		KR 10-2519919 B1	2023/04/11
		US 11542164 B2	2023/01/03
		US 11845655 B2	2023/12/19
		US 2021-0246028 A1	2021/08/12
		US 2023-0085066 A1	2023/03/16
		WO 2019-240439 A1	2019/12/19
WO 2023-137147 A1	2023/07/20	CN 118660936 A	2024/09/17
		KR 10-2024-0137604 A	2024/09/20
JP 2021-080110 A	2021/05/27	WO 2019-151435 A1	2019/08/08
KR 10-2021-0023760 A	2021/03/04	CN 113597695 A	2021/11/02
		EP 3936475 A1	2022/01/12
		EP 3936475 A4	2022/07/20
		EP 3936475 B1	2024/02/07
		EP 4329009 A2	2024/02/28
		EP 4329009 A3	2024/06/05
		JP 2022-525330 A	2022/05/12
		JP 7180010 B2	2022/11/29
		KR 10-2613804 B1	2023/12/15
		US 2022-0166027 A1	2022/05/26
		WO 2021-034145 A1	2021/02/25
JP 2023-098706 A	2023/07/10	CN 118591506 A	2024/09/03
		KR 10-2024-0105517 A	2024/07/05
		WO 2023-127931 A1	2023/07/06