



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월07일  
(11) 등록번호 10-2801625  
(24) 등록일자 2025년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 4/131 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)  
HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 4/48 (2010.01)  
HO1M 4/62 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
HO1M 4/131 (2013.01)  
HO1M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-0051760  
(22) 출원일자 2021년04월21일  
심사청구일자 2023년07월31일  
(65) 공개번호 10-2021-0130659  
(43) 공개일자 2021년11월01일  
(30) 우선권주장  
1020200048940 2020년04월22일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020190065172 A\*  
KR1020190117387 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지에너지솔루션  
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)  
(72) 발명자  
김태곤  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
성기원  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 12 항

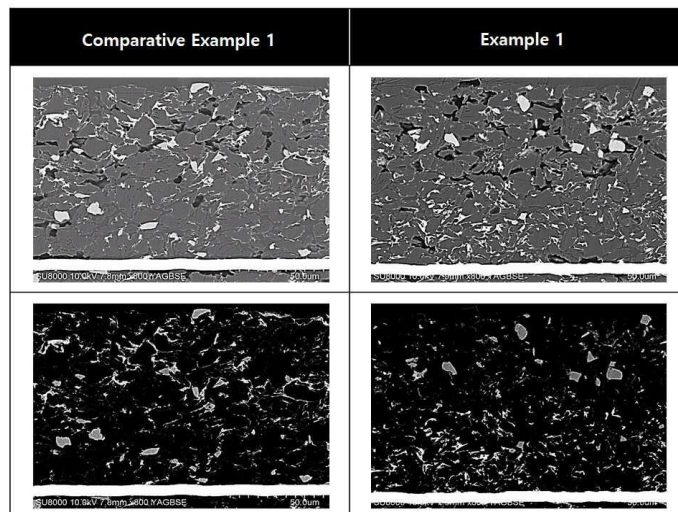
심사관 : 김미정

(54) 발명의 명칭 음극 및 이를 포함하는 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 음극 집전체, 상기 음극 집전체 상에 배치되는 제1 음극 활물질층, 및 상기 제1 음극 활물질층 상에 배치되는 제2 음극 활물질층을 포함하며, 상기 제2 음극 활물질층은 제2 음극 활물질, 및 제2 도전제를 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하고, 상기 실리콘계 활물질은  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 를 포함하며, 상기 제2 도전제는 2 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 나란히 결합된 탄소 나노 튜브 구조체를 포함하며, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 상기 제2 음극 활물질층 내에 0.01중량% 내지 1.0중량%로 포함되는 음극 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/483* (2025.01)

*H01M 4/625* (2013.01)

*H01M 2004/027* (2013.01)

(72) 발명자

**백주열**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

---

**박민**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

음극 집전체, 상기 음극 집전체 상에 배치되는 제1 음극 활물질층, 및 상기 제1 음극 활물질층 상에 배치되는 제2 음극 활물질층을 포함하며,

상기 제1 음극 활물질층은 제1 음극 활물질 및 제1 도전재를 포함하고,

상기 제2 음극 활물질층은 제2 음극 활물질, 및 제2 도전재를 포함하며,

상기 제2 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하고,

상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x (0 \leq x < 2)$ 를 포함하며,

상기 제2 도전재는 2 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 나란히 결합된 탄소 나노 튜브 구조체;를 포함하며,

상기 제1 도전재는 상기 탄소 나노 튜브 구조체 및 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하고,

상기 탄소 나노 튜브 구조체는 상기 제2 음극 활물질층 내에 0.01중량% 내지 1.0중량%로 포함되며,

상기 제1 음극 활물질층의 두께 및 상기 제2 음극 활물질층의 두께의 비는 10:90 내지 50:50인 음극.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 제2 음극 활물질층 내에서, 상기 탄소 나노 튜브 구조체들은 서로 연결되어 망 구조를 나타내는 음극.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 나노 튜브 구조체 내에서,

상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체들은 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체들의 장축이 서로 평행하게 배열된 상태로 결합하고 있는 음극.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 나노 튜브 구조체의 평균 길이는  $1\mu\text{m}$  내지  $500\mu\text{m}$ 인 음극.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 탄소 나노 튜브 구조체의 평균 길이는  $2\mu\text{m}$  내지  $50\mu\text{m}$ 인 음극.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,  
상기 탄소 나노 튜브 구조체의 평균 직경은 2nm 내지 500nm인 음극.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,  
상기 탄소 나노 튜브 구조체의 평균 직경은 5nm 내지 200nm 인 음극.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,  
상기 탄소 나노 튜브 구조체 내에서, 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체의 평균 직경은 0.5nm 내지 10nm인 음극.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,  
상기 탄소 나노 튜브 구조체는 2개 내지 50개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 서로 결합된 탄소 나노 튜브 구조체인 음극.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

청구항 1에 있어서,  
상기 제1 음극 활물질층의 두께는 1 $\mu$ m 내지 100 $\mu$ m인 음극.

**청구항 12**

청구항 1에 있어서,  
상기 제2 음극 활물질층의 두께는 1 $\mu$ m 내지 100 $\mu$ m인 음극.

**청구항 13**

청구항 1의 음극을 포함하는 이차 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 음극 집전체, 상기 음극 집전체 상에 배치되는 제1 음극 활물질층, 및 상기 제1 음극 활물질층 상에 배치되는 제2 음극 활물질층을 포함하며, 상기 제2 음극 활물질층은 제2 음극 활물질, 및 제2 도전재를 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하고, 상기 실리콘계 활물질은 SiO<sub>x</sub>(0≤x<2)를 포함하며,

상기 제2 도전재는 2 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 나란히 결합된 탄소 나노 튜브 구조체;를 포함하며, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 상기 제2 음극 활물질층 내에 0.01중량% 내지 1.0중량%로 포함되는 음극 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 최근 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전지에 대한 연구가 다양하게 행해지고 있다. 특히, 이러한 장치의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가지면서 우수한 수명 및 사이클 특성을 가지는 리튬 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0003] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 양극 활물질을 포함하고 있는 양극과, 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하고 있는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 미세 다공성 분리막이 개재된 양극 조립체에 리튬 이온을 함유한 비수 전해질이 포함되어 있는 전지를 의미한다.
- [0004] 한편, 상기 음극 활물질만으로는 음극의 도전성이 확보될 수 없으므로, 전지의 저항이 지나치게 높은 문제가 있어서, 통상적으로 음극은 도전재를 추가적으로 포함하게 된다. 종래에는 카본 블랙 등의 점형 도전재를 주로 사용하였으며, 도전성을 더욱 개선하여 전지의 용량을 개선하기 위해 탄소 나노 튜브, 탄소 나노 섬유 등의 선형 도전재도 사용되고 있다.
- [0005] 단일벽 탄소 나노 튜브는 상기 선형 도전재 중 하나이며, 가늘고 긴 형상에 기하여 음극 활물질층 내의 도전성을 향상시킨다. 이에, 종래에는 상기 단일벽 탄소 나노 튜브를 완전히 분산시킨 분산액을 통해 음극 슬러리를 제조한 뒤, 상기 음극 슬러리를 통해 음극 활물질층을 제조하였다.
- [0006] 다만, 전지의 충전과 방전이 반복될 시, 음극 활물질이 반복적으로 부피 팽창과 수축을 거듭함에 따라, 상기 단일벽 탄소 나노 튜브가 끊어지게 되어, 음극 활물질층 내의 도전성 네트워크가 유지되기 어려운 문제가 있다. 특히, 전지의 용량을 개선시키기 위해 음극 활물질로써 실리콘계 활물질을 사용하는 경우, 전지 충방전에 의해 상기 실리콘계 활물질의 부피가 지나치게 팽창하여 상기 단일벽 탄소 나노 튜브가 끊어지는 현상이 더욱 심하게 발생한다. 이에 따라, 도전성 네트워크가 차단되거나 줄어들게 되고, 이는 전지의 수명 특성을 저하시킨다. 또한, 상기 단일벽 탄소 나노 튜브는 실리콘계 활물질 표면을 감싸며 존재하므로, 인접한 음극 활물질들을 도전적으로 서로 연결시켜주는 역할을 원활하게 수행할 수 없다.
- [0007] 한편, 탄소 나노 튜브를 도전재로 사용하는 경우, 음극 활물질층 내에서 상기 탄소 나노 튜브를 균일하게 배치시키려면 고형분이 낮은 탄소 나노 튜브 분산액을 사용하여야 한다. 다만, 낮은 고형분을 가지는 탄소 나노 튜브 사용하게 되면, 음극 건조 시에 음극 활물질에 비해 상대적으로 저밀도인 바인더와 도전재가 음극 활물질층의 상층부(집전체와 멀어지는 방향)로 쉽게 이동하는 솔림 현상(migration)이 발생하여 음극 접착력 및 전기 전도도가 크게 저하되는 문제가 있다.
- [0008] 따라서, 본 발명에서는 음극 활물질의 큰 부피 변화에도 도전성 네트워크가 연결될 수 있으며, 상기 바인더의 솔림 현상에 따른 문제를 최소화할 수 있는 음극을 소개한다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 일 과제는 도전성 네트워크를 원활하게 유지하면서, 상기 바인더의 솔림 현상에 따른 문제를 최소화하여, 입/출력 특성, 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 음극을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 상기 음극을 포함하는 이차 전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 음극 집전체, 상기 음극 집전체 상에 배치되는 제1 음극 활물질층, 및 상기 제1 음극 활물질층 상에 배치되는 제2 음극 활물질층을 포함하며, 상기 제2 음극 활물질층은 제2 음극 활물질, 및 제2 도전재를 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하고, 상기 실리콘계 활물질은  $SiO_x$  ( $0 \leq x < 2$ )를 포함하며, 상기 제2 도전재는 2 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 나란히 결합된 탄소 나노 튜브 구조체;를 포함하며, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 상기 제2 음극 활물질층 내에 0.01중량% 내지

1.0중량%로 포함되는 음극이 제공된다.

[0012] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 음극을 포함하는 이차 전지가 제공된다.

**발명의 효과**

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 음극 집전체, 상기 음극 집전체 상에 배치되는 제1 음극 활물질층, 및 상기 제1 음극 활물질층 상에 배치되는 제2 음극 활물질층을 포함하며, 상기 제2 음극 활물질층은 제2 음극 활물질, 및 제2 도전재를 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하고, 상기 실리콘계 활물질은  $SiO_x$  ( $0 \leq x < 2$ )를 포함하며, 상기 제2 도전재는 2 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 나란히 결합된 탄소 나노 튜브 구조체;를 포함하며, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 상기 제2 음극 활물질층 내에 0.01중량% 내지 1.0중량%로 포함되는 음극이 제공된다.

[0014] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 음극을 포함하는 이차 전지가 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

[0015] 도 1은 비교예 1의 음극 및 실시예 1의 음극의 바인더 분포를 분석한 사진이다.  
 도 2는 실시예 1의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM 사진이다.  
 도 3은 실시예 2의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM 사진이다.  
 도 4는 비교예 3의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM 사진이다.  
 도 5는 실시예 1의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM 사진이다.  
 도 6은 비교예 2의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0017] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0018] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.

[0020] 본 명세서에서, "비표면적"은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mini II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.

[0021] 본 명세서에서 평균 입경( $D_{50}$ )은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경( $D_{50}$ )은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.

[0022] 본 발명에서 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체는 탄소 원자로 구성된 벽(wall)이 하나인 튜브 형태의 단위체를 의미하며, 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체는 하나의 튜브에 탄소 원자로 구성된 벽이 여러 겹인 튜브 형태의 단위체를 의미한다.

[0024] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

**[0026] 음극**

[0028] 본 발명에 따른 음극은 음극 집전체, 상기 음극 집전체 상에 배치되는 제1 음극 활물질층, 및 상기 제1 음극 활물질층 상에 배치되는 제2 음극 활물질층을 포함하며, 상기 제2 음극 활물질층은 제2 음극 활물질, 및 제2 도전

재를 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하고, 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 를 포함하며, 상기 제2 도전재는 2 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 나란히 결합된 탄소 나노 튜브 구조체;를 포함하며, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 상기 제2 음극 활물질층 내에 0.01중량% 내지 1.0중량%로 포함될 수 있다.

[0030] 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 음극 집전체로는 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는, 구리, 니켈과 같은 탄소를 잘 흡착하는 전이 금속을 음극 집전체로 사용할 수 있다.

[0032] 상기 음극은 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면 상에 배치될 수 있다.

[0034] 상기 음극 활물질층은 제1 음극 활물질층 및 제2 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 제1 음극 활물질층은 상기 음극 집전체 상에 배치될 수 있으며, 구체적으로 상기 음극 집전체와 접할 수 있다. 상기 제2 음극 활물질층은 상기 제1 음극 활물질층 상에 배치될 수 있고, 상기 제1 음극 활물질층은 상기 제2 음극 활물질층과 상기 음극 집전체 사이에 배치될 수 있다.

[0035] 일반적으로 탄소 나노 튜브를 도전재로 사용하는 경우, 음극 활물질층 내에서 상기 탄소 나노 튜브를 균일하게 배치시키려면 고품분이 낮은 탄소 나노 튜브 분산액을 사용하여야 한다. 다만, 낮은 고품분을 가지는 탄소 나노 튜브 사용하는 경우, 음극 슬러리 건조 시에 음극 활물질에 비해 상대적으로 저밀도인 바인더와 도전재가 음극 활물질층의 상층부(음극 집전체에서 멀고 표면에 가까운 쪽)로 쉽게 쏠리는 현상(쏠림 현상, migration)이 발생하여, 음극 접착력 및 전기 전도도가 크게 저하되는 문제가 있다. 반면, 본 발명의 음극은 각각의 슬러리로 순차적으로 배치된 제1 음극 활물질층과 제2 음극 활물질층을 가지므로, 상술한 바인더 및 도전재의 쏠림 현상이 최소화될 수 있다. 이에 따라, 전지의 입/출력 특성과 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0037] **(1) 제1 음극 활물질층**

[0039] 상기 제1 음극 활물질층은 제1 음극 활물질을 포함할 수 있다.

[0040] 상기 제1 음극 활물질은 당해 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 음극 활물질일 수 있으며, 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0041] 구체적으로 상기 제1 음극 활물질은 탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 상기 탄소계 활물질 입자는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소 섬유 및 흑연화 메조카본마이크로비드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 특히 인조흑연을 사용하는 경우 율 특성을 개선할 수 있다. 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ , Si-C 복합체 및 Si-Y 합금(여기서, Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 13족 원소, 14족 원소, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소임)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 특히  $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 를 사용하는 경우 전지의 고용량을 도출할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 제1 음극 활물질은 탄소계 활물질일 수 있다.

[0042] 상기 제1 음극 활물질은 제1 음극 활물질층 내에 70중량% 내지 99.5중량%, 바람직하게는 80중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다. 상기 제1 음극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족할 때, 음극의 에너지 밀도가 개선되며, 음극 접착력이 증가하고, 음극 내 전기 전도도가 개선될 수 있다.

[0043] 상기 제1 음극 활물질층은 제1 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0044] 상기 제1 도전재는 탄소 나노 튜브 구조체, 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체, 그래핀, 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 뒤에서 상세히 설명하도록 한다.

[0045] 상기 제1 도전재는 상기 제1 음극 활물질층 내에 0.01중량% 내지 2.0중량%, 구체적으로 0.01중량% 내지 1.5중량%, 보다 구체적으로 0.05중량% 내지 1.0중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 적은 제1 도전재 함량 적용만으로도, 음극의 접착력과 전기 전도도를 크게 개선할 수 있고, 전지의 입/출력 특성과 수명 특성이 우수한 전지를 달성할 수 있다.

[0047] 상기 제1 음극 활물질층의 두께는 1 $\mu\text{m}$  내지 100 $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로 5 $\mu\text{m}$  내지 90 $\mu\text{m}$ , 보다 구체적으로 10 $\mu\text{m}$  내지 80 $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상술한 도전재 및 바인더의 쏠림 현상을 최소화할 수 있

다. 이에 따라, 음극의 접착력과, 전기 전도도가 크게 개선되며, 전지의 입/출력 특성과 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0049] (2) 제2 음극 활물질층

[0051] 상기 제2 음극 활물질층은 제2 음극 활물질 및 제2 도전재를 포함할 수 있다.

[0052] 상기 제2 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 실리콘계 활물질은  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 를 포함할 수 있다. 상기  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 는 구체적으로 SiO일 수 있다. 제2 음극 활물질이  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 를 포함하므로, 전지의 용량이 개선될 수 있다. 특히, 제1 음극 활물질층이 아니라 제2 음극 활물질층이  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 를 포함하므로, 음극의 내구성이 향상되며, 전해액 함침성이 개선될 수 있다. 보다 구체적으로, 음극 내에서 결합력이 가장 취약한 음극 집전체와 음극 활물질층 사이의 경계면에서는 전지의 충전 및 방전 시 음극 활물질의 수축과 팽창에 의해 상기 음극 활물질이 음극으로부터 쉽게 탈리되는 문제가 있으며, 상기 음극 집전체와 가까운 쪽에  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 가 위치할 시 상기 탈리 현상이 가속화된다. 이에 따라 음극의 내구성이 저하되며, 전지의 용량 및 수명 특성이 열화된다.

[0054] 한편, 음극 제조 공정 중 압연 시에 음극의 표면 근처의 밀도가 지나치게 높아지게 되고 이에 따라 전해액 함침성이 저하되는데, 상기 음극의 표면 근처에  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 가 위치하게 되면, 전지의 초기 충전 시  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 의 부피 팽창에 의해 음극의 밀도가 적정 수준으로 저하되고 전해액 함침성이 개선될 수 있다.

[0055] 상기 실리콘계 활물질은  $SiO_x(0 \leq X < 2)$  상에 형성된 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 상기  $SiO_x(0 \leq X < 2)$  상에 배치될 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 상기  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 의 도전성을 개선하고, 상기  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 의 지나친 부피 팽창을 억제하는 역할을 한다.

[0056] 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소 및 결정질 탄소 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0057] 상기 결정질 탄소는 상기 음극 활물질의 도전성을 보다 향상시킬 수 있다. 상기 결정질 탄소는 플로렌, 탄소나노튜브 및 그래핀으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0058] 상기 비정질 탄소는 상기 피복층의 강도를 적절하게 유지시켜, 상기 천연흑연의 팽창을 억제시킬 수 있다. 상기 비정질 탄소는 타르, 피치 및 기타 유기물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 탄화물, 또는 탄화수소를 화학기상증착법의 소스로 이용하여 형성된 탄소계 물질일 수 있다.

[0059] 상기 기타 유기물의 탄화물은 수크로오스, 글루코오스, 갈락토오스, 프록토오스, 락토오스, 마노스, 리보스, 알도헥소스 또는 케도헥소스의 탄화물 및 이들의 조합에서 선택되는 유기물의 탄화물일 수 있다.

[0060] 상기 탄화수소는 치환 또는 비치환된 지방족 또는 지환식 탄화수소, 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소일 수 있다. 상기 치환 또는 비치환된 지방족 또는 지환식 탄화수소의 지방족 또는 지환식 탄화수소는 메테린, 에테린, 에틸렌, 아세틸렌, 프로페인, 뷰테인, 뷰텐, 펜테인, 아이소뷰테인 또는 헥세인 등일 수 있다. 상기 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소의 방향족 탄화수소는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 스티렌, 에틸벤젠, 다이페닐메테인, 나프탈렌, 페놀, 크레졸, 나이트로벤젠, 클로로벤젠, 인덴, 쿠마론, 파이리딘, 안트라센 또는 페난트렌 등을 들 수 있다.

[0061] 상기 실리콘계 활물질의 평균 입경( $D_{50}$ )은  $0.1\mu m$  내지  $20\mu m$ 일 수 있으며, 구체적으로  $1\mu m$  내지  $10\mu m$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 와 전해액 간의 부반응이 억제될 수 있으며, 상기  $SiO_x(0 \leq X < 2)$ 로부터의 리튬 실리케이트 형성 반응이 제어되어 초기 효율 저하가 방지될 수 있고, 전지의 초기 용량을 극대화할 수 있다.

[0062] 상기 제2 음극 활물질은 탄소계 활물질을 더 포함할 수 있다. 상기 탄소계 활물질은 인조흑연, 천연흑연, 및 흑연화 메조카본마이크로비드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 후술할 탄소 나노 튜브 구조체와 함께 전기적 네트워크를 유지하면서, 음극의 부피 팽창을 효과적으로 제어할 수 있다는 점에서 상기 탄소계 활물질은 인조흑연인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 상기 실리콘계 활물질과 상기 탄소계 활물질의 중량비는  $0.5:99.5$  내지  $20:80$ 일 수 있으며, 구체적으로  $1:99$  내지  $10:90$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 제2 음극 활물질의 지나친 부피 팽창이 억제될 수 있다.

면서 전지의 용량이 개선될 수 있다.

- [0064] 상기 제2 음극 활물질은 상기 제2 음극 활물질층 내에 90중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 95중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 음극의 에너지 밀도를 높게 유지할 수 있으며, 음극의 도전성 및 음극 접착력을 개선할 수 있다.
- [0065] 상기 제2 도전재는 탄소 나노 튜브 구조체를 더 포함할 수 있다.
- [0066] 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 복수의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 2개 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 서로 나란하게 결합된 탄소 나노 튜브 구조체일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 제2 음극 활물질층의 내구성 및 도전성 네트워크를 고려하여, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 2개 내지 4,500개, 바람직하게는 2 내지 4,000개, 보다 바람직하게는 2개 내지 200개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 서로 결합된 탄소 나노 튜브 구조체 일 수 있다. 상기 탄소 나노 튜브 구조체의 분산성과 음극의 내구성의 향상을 고려할 때, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 2개 내지 50개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 서로 나란히 배열하여 결합된 것일 수 있다.
- [0067] 상기 탄소 나노 튜브 구조체 내에서 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체들이 나란하게 배열되어 결합되어(단위체들의 장축이 서로 평행하게 결합하여 유연성을 가지는 다발 형태의 원통형의 구조) 상기 탄소 나노 튜브 구조체를 형성하는 것일 수 있다. 상기 제2 음극 활물질층 내에서 상기 탄소 나노 튜브 구조체들은 서로 연결되어 망(network) 구조를 나타낼 수 있다.
- [0068] 탄소 나노 튜브를 포함하는 종래의 전극들은, 일반적으로 번들형(bundle type) 또는 인탱글형(entangled type) 탄소 나노 튜브(단일벽 탄소 나노 튜브 단위체 또는 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체가 서로 붙어있거나 얽혀있는 형태)를 분산매에서 분산시켜 도전재 분산액을 제조한 뒤, 상기 도전재 분산액을 사용하여 제조된다. 이 때, 종래의 도전재 분산액 내에서 상기 탄소 나노 튜브는 완전하게 분산되어, 한 가닥 형태의 탄소 나노 튜브 단위체들이 분산된 도전재 분산액으로 존재한다. 상기 종래의 도전재 분산액은 지나친 분산 공정에 의해, 상기 탄소 나노 튜브 단위체들이 쉽게 절단되어 초기 대비 짧은 길이를 가지게 된다. 또한, 음극의 압연 공정 과정에서도 상기 탄소 나노 튜브 단위체들이 쉽게 절단될 수 있고, 전지의 구동 시 실리콘계 활물질의 지나친 부피 변화에 따라 상기 탄소 나노 튜브 단위체들(특히, 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체)이 절단되는 문제가 추가적으로 발생하게 된다. 이에 따라, 음극의 도전성이 저하되어, 전지의 수명 특성이 저하되는 문제가 있다. 더구나, 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체의 경우, 마디 성장(매끄러운 선형이 아니라 성장 과정에서 발생하는 결합에 의해 마디들이 존재)하는 메커니즘에 의해 구조의 결합이 높다. 따라서, 분산 과정 중, 상기 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체는 더욱 쉽게 절단되며, 상기 단위체의 탄소에 의한  $\pi$ - $\pi$  stacking에 의해 짧게 절단된 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체들이 서로 응집(aggregation)되기 쉽다. 이에 따라 음극 슬러리 내에서 더욱 더 균일하게 분산되어 존재하기 어렵다.
- [0069] 이와 달리, 본 발명의 제2 음극 활물질층에 포함된 탄소 나노 튜브 구조체의 경우, 상대적으로 구조적 결합이 없이 높은 결정성을 유지하는 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체들 2개 내지 5,000개가 서로 나란히 배열되어 결합된 로프 형태를 가지고 있으므로, 제2 음극 활물질의 부피 변화에도 절단되지 않고 길이를 원할하게 유지할 수 있어서 전지의 지속된 충방전 과정에서도 음극의 도전성이 유지될 수 있다. 또한, 높은 결정성을 가지는 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체의 높은 전기 도전성에 기하여 음극의 도전성을 높여 음극 저항을 줄이고, 전지의 입/출력 특성 및 수명 특성이 크게 개선될 수 있다. 또한, 압연 시 직접적으로 압력을 받는 상기 제2 음극 활물질층 내에서 상기 탄소 나노 튜브 구조체들은 서로 연결되어 망 구조를 가질 수 있으므로, 제2 음극 활물질의 손상(예컨대, 크랙 등의 깨짐 현상)을 억제할 수 있다. 또한, 제2 음극 활물질에 크랙이 발생하더라도 상기 탄소 나노 튜브 구조체가 크랙을 가로지르며 제2 음극 활물질을 이어주므로 도전성 네트워크가 유지될 수 있다. 나아가, 탄소 나노 튜브 구조체가 쉽게 끊어지지 않고 긴 형상을 유지할 수 있으므로, 제2 음극 활물질층 전반에 걸쳐 도전성 네트워크가 강화될 수 있다. 또한, 제2 음극 활물질의 탈리가 억제되어 음극 접착력이 크게 향상될 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 탄소 나노 튜브 구조체가 제2 음극 활물질층에 포함되므로, 상기 제1 음극 활물질층과 상기 제2 음극 활물질층 간의 접착력이 크게 개선될 수 있다. 탄소 나노 튜브 구조체는 그 내부의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체의 수평적 결합에 의해 형성된 긴 로프 형태에 기인하여, 반데르발스 힘을 통해 제2 음극 활물질들을 서로 잘 연결시키고 음극을 견고하게 구성할 수 있다. 더구나, 상기 탄소 나노 튜브 구조체와 제1 음극 활물질층의 탄소계 활물질의 표면은 동종 탄소 사이에 발생하는  $\pi$ - $\pi$  결합(stackings)에 의해 보다 긴밀하게 결합될 수 있으므로, 상기 제1 음극 활물질층과 상기 제2 음극 활물질층 간의 접착력이 보다 강화될 수 있다.

- [0071] 상기 탄소 나노 튜브 구조체에 있어서, 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체의 평균 직경은 0.5nm 내지 10nm일 수 있으며, 구체적으로 1nm 내지 9nm일 수 있다. 상기 평균 직경을 만족할 시, 극소량의 도전재 함량으로도 음극 내 도전성을 극대화할 수 있는 효과가 있다. 상기 평균 직경은 제조된 음극을 TEM을 통해 관찰했을 시, 직경이 큰 상위 100개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체와 하위 100개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체의 평균값에 해당한다.
- [0072] 상기 탄소 나노 튜브 구조체에 있어서, 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체의 평균 길이는 1 $\mu$ m 내지 100 $\mu$ m일 수 있으며, 구체적으로 5 $\mu$ m 내지 50 $\mu$ m일 수 있다. 상기 평균 길이를 만족할 시, 상기 제2 음극 활물질들 간의 도전성 연결을 위한 긴 도전성 경로가 형성될 수 있고, 특유의 망 구조가 형성될 수 있으므로, 극소량의 도전재 함량으로도 음극 내 도전성을 극대화할 수 있는 효과가 있다. 상기 평균 길이는 제조된 음극을 TEM을 통해 관찰했을 시, 길이가 큰 상위 100개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체와 하위 100개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체들의 평균값에 해당한다.
- [0073] 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체의 비표면적은 500m<sup>2</sup>/g 내지 1,000m<sup>2</sup>/g일 수 있으며, 구체적으로 600m<sup>2</sup>/g 내지 800m<sup>2</sup>/g일 수 있다. 상기 범위를 만족할 시, 넓은 비표면적에 의해 음극 내 도전성 경로가 원활하게 확보될 수 있으므로, 극소량의 도전재 함량으로도 음극 내 도전성을 극대화할 수 있는 효과가 있다. 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체의 비표면적은 구체적으로 BEL Japan사의 BELSORP-mini II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77 K)에서의 질소 가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.
- [0074] 상기 탄소 나노 튜브 구조체의 평균 직경은 2nm 내지 500nm일 수 있으며, 구체적으로 5nm 내지 200nm일 수 있으며, 보다 구체적으로 5nm 내지 50nm 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 시, 도전성 망 구조(network) 형성에 효과적이며, 제2 음극 활물질들 사이를 연결하는데 유리하여 우수한 전기 전도성을 구현할 수 있다. 상기 평균 길이는 제조된 음극을 SEM을 통해 관찰했을 시, 직경이 큰 상위 100개의 탄소 나노 튜브 구조체와 하위 100개의 탄소 나노 튜브 구조체들 직경의 평균값에 해당한다.
- [0075] 상기 탄소 나노 튜브 구조체의 평균 길이는 1 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m일 수 있으며, 구체적으로 1 $\mu$ m 내지 100 $\mu$ m일 수 있으며, 보다 구체적으로 2 $\mu$ m 내지 50 $\mu$ m일 수 있다. 상기 범위를 만족할 시, 도전성 네트워크(network) 형성에 효과적이며, 제2 음극 활물질들 사이를 연결하는데 유리하여 우수한 전기 전도성을 구현할 수 있다. 상기 평균 길이는 제조된 음극을 SEM을 통해 관찰했을 시, 길이가 큰 상위 100개의 탄소 나노 튜브 구조체와 하위 100개의 탄소 나노 튜브 구조체들 길이의 평균값에 해당한다.
- [0076] 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 상기 제2 음극 활물질층 내에 0.01중량% 내지 1.0중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 0.01중량% 내지 0.5중량%로 포함될 수 있으며, 보다 구체적으로 0.01중량% 내지 0.2중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족할 시, 제2 음극 활물질층의 도전성 경로가 확보되어 음극 저항이 낮은 수준을 유지하면서도 전지의 수명 특성이 개선될 수 있다. 도전재 분산액 제조 시, 번들형 탄소 나노 튜브를 완전히 분산(일반적인 분산 방법으로써 최대한 한가닥의 탄소 나노 튜브 단위체들이 서로 떨어지도록 분산)할 경우에는 상기 탄소 나노 튜브 구조체가 발생하지 않거나, 의도치 않게 발생하더라도 매우 적은 양(예컨대, 0.0005중량%)으로 발생하게 된다. 즉, 상기 함량 범위는 일반적인 방법으로는 결코 달성될 수 없다. 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 2개 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 서로 나란히 배열되어 결합된 형태를 가지고 있으므로, 제2 음극 활물질의 부피 변화에도 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 절단되지 않고 길이를 원활하게 유지할 수 있다. 따라서, 제2 음극 활물질층의 도전성 네트워크가 유지될 수 있으며, 탄소 나노 튜브 구조체가 가지는 높은 도전성에 기하여 제2 음극 활물질층의 도전성이 원활하게 확보될 수 있다. 이에 따라, 제2 음극 활물질층 내에서 탄소 나노 튜브 구조체의 함량이 낮은 수준이더라도, 전지의 입/출력 특성 및 수명 특성이 우수할 수 있다.
- [0077] 한편, 경우에 따라, 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체는, 분산제와의 친화성을 향상을 위해 산화 처리 또는 질화 처리 등을 통해 표면처리된 것일 수도 있다.
- [0078] 상기 제2 도전재는 폴로렌, 카본 블랙, 탄소 나노 튜브 단위체, 및 그래핀으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 물질들과 상기 탄소 나노 튜브 구조체의 복합 적용에 의해 1차원적인 선형 도전성 네트워크가 2차원 이상의 도전성 네트워크가 될 수 있으므로, 제2 음극 활물질층의 도전성이 개선되며, 전지의 입력/출력 특성 및 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0079] 상기 제2 음극 활물질층의 두께는 1 $\mu$ m 내지 100 $\mu$ m일 수 있으며, 구체적으로 5 $\mu$ m 내지 90 $\mu$ m, 보다 구체적으로 10 $\mu$ m 내지 80 $\mu$ m일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상술한 도전재 및 바인더 쏠림 현상을 최소화할 수 있다. 이에 따라, 음극의 접착력(음극 활물질층과 집전체의 접착력), 제1 음극 활물질층과 제2 음극 활물질층의 접착

력, 음극의 전기 전도도를 크게 개선하며, 전지의 입/출력 특성과 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0081] 상기 제2 음극 활물질층의 두께는 상기 제1 음극 활물질층의 두께 이상인 것이 바람직하다. 상기 제1 음극 활물질층의 두께 및 상기 제2 음극 활물질층의 두께의 비는 10:90 내지 50:50일 수 있으며, 구체적으로 20:80 내지 50:50일 수 있고, 보다 구체적으로 25:75 내지 50:50일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상술한 도전재 및 바인더 쏠림 현상(migration)의 억제 효과가 줄어들고, 제2 음극 활물질층의 공극률(Porosity) 개선에 의한 확산 저항의 개선 효과가 감소하게 된다. 제1 음극 활물질층의 두께가 상기 범위를 벗어나 지나치게 얇은 경우에도 상술한 도전재 및 바인더 쏠림 현상의 억제 효과가 줄어들어, 음극 접착력 개선과 계면 저항의 개선 효과가 미미하게 된다.

[0083] 상기 제1 음극 활물질층과 상기 제2 음극 활물질층 사이에는 경계면이 존재한다. 이는 제조된 음극의 단면을 통해 확인할 수 있다. 반대로, 만일 상기 음극 활물질층을 다층 구조가 아닌 단층 구조로(하나의 음극 슬러리를 통해 한번의 도포만 수행) 형성시킬 경우, 상기 경계면은 관찰되지 않는다.

[0085] 상기 제1 음극 활물질층 및 상기 제2 음극 활물질층은 각각 바인더를 더 포함할 수 있으며, 상기 제1 음극 활물질층의 바인더와 상기 제2 음극 활물질층의 바인더는 동일할 수도 있고, 반대로 상이할 수도 있다. 상기 바인더는 음극 활물질들 간 또는 음극 활물질과 집전체와의 접착력을 확보하기 위한 것으로, 당해 기술 분야에서 사용되는 일반적인 바인더들이 사용될 수 있으며, 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더로는, 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 카르복시 메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose: CMC), 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.

[0086] 상기 바인더는 제1 음극 활물질층(또는 제2 음극 활물질층) 내에 10중량% 이하로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다. 바인더의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 음극 저항 증가를 최소화하면서 우수한 음극 접착력을 구현할 수 있다.

[0088] **음극의 제조 방법**

[0090] 다음으로 본 발명의 음극 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0091] 본 발명의 음극의 제조 방법은, 제1 음극 슬러리 및 제2 음극 슬러리를 준비하는 단계; 상기 제1 음극 슬러리를 통해 음극 집전체 상에 제1 음극 활물질층을 형성하는 단계; 및 상기 제2 음극 슬러리를 통해 상기 제1 음극 활물질층 상에 제2 음극 활물질층을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 제1음극 슬러리는 제2 음극 활물질; 및 제2 도전재를 포함하며, 상기 제2 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하고, 상기 실리콘계 활물질은 SiO<sub>x</sub>(0 ≤ X < 2)를 포함하며, 상기 제2 도전재는 2 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 나란히 결합된 탄소 나노 튜브 구조체;를 포함하며, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 상기 제2 음극 활물질층 내에 0.01중량% 내지 1.0 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제1 음극 활물질층, 제2 음극 활물질층, 제2 음극 활물질, 제2 도전재, 탄소 나노 튜브 구조체는 상술한 실시예의 그것들과 동일하다.

[0093] (1) 제1 음극 슬러리 및 제2 음극 슬러리를 준비하는 단계

[0095] 제1 음극 슬러리는 통상의 통상의 음극 슬러리 제조 방법과 동일할 수 있다. 예를 들어, 제1 음극 활물질(상술한 실시예의 제1 음극 활물질과 동일), 제1 도전재(상술한 실시예의 제1 도전재와 동일), 및 용매를 포함(바인더가 더 포함될 수도 있음)하는 혼합물을 준비한 뒤, 상기 혼합물을 교반하여 제1 음극 슬러리를 준비한다.

[0096] 다만, 상기 제1 음극 슬러리가 탄소 나노 튜브 구조체를 포함하는 경우, 후술할 탄소 나노 튜브 구조체 분산액이 준비되어야 한다.

[0097] 상기 용매로는, 예를 들면, 물, 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), N-메틸 피롤리돈(NMP) 등의 아미드계 극성 유기 용매; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올(이소프로필 알코올), 1-부탄올(n-부탄올), 2-메틸-1-프로판올(이소부탄올), 2-부탄올(sec-부탄올), 1-메틸-2-프로판올(tert-부탄올), 펜탄올, 헥산올, 헵탄올 또는 옥탄올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 또는 헥실렌글리콜 등의 글리콜류; 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 또는 소르비톨 등의 다가 알코올류; 에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 테트라 에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 에

틸렌글리콜모노 에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노 에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 에틸에테르, 테트라 에틸렌글리콜모노 에틸에테르, 에틸렌글리콜모노 부틸 에테르, 디에틸렌글리콜모노 부틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 부틸 에테르, 또는 테트라 에틸렌글리콜모노 부틸 에테르 등의 글리콜 에테르류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸프로필 케톤, 또는 사이클로펜타논 등의 케톤류; 초산에틸,  $\gamma$ -부틸 락톤, 및  $\epsilon$ -프로피오락톤 등의 에스테르류 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 용매는 도전재 분산액에 사용되는 분산매와 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 물일 수 있다.

- [0099] 제2 음극 슬러리는 제2 음극 활물질, 탄소 나노 튜브 구조체 분산액, 및 용매를 포함하는 혼합물을 준비한 뒤, 상기 혼합물을 교반하여 준비될 수 있다.
- [0100] 상기 탄소 나노 튜브 구조체 분산액은 다음과 같이 준비될 수 있다.
- [0101] 상기 탄소 나노 튜브 구조체 분산액의 준비는, 분산매, 분산제, 및 변형된 단일벽 탄소 나노 튜브(단일벽 탄소 나노 튜브 단위체들의 결합체 내지 응집체)가 포함된 혼합액을 준비하는 단계(S1-1); 및 상기 혼합액에 전단력을 가하여, 상기 변형된 단일벽 탄소 나노 튜브를 분산시켜 2 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 나란히 결합된 탄소 나노 튜브 구조체를 형성하는 단계(S1-2);를 포함할 수 있다.
- [0103] 상기 S1-1단계에 있어서, 상기 혼합액은 변형된 단일벽 탄소 나노 튜브 및 분산제를 분산매에 투입하여 제조될 수 있다. 상기 변형된 단일벽 탄소 나노 튜브는 상술한 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체들이 결합되어 다발 형태로 존재하는 것으로, 보통 2개 이상, 실질적으로 500개 이상, 예컨대 5,000개 이상의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체들을 포함한다.
- [0104] 상기 변형된 단일벽 탄소 나노 튜브의 비표면적은  $500\text{m}^2/\text{g}$  내지  $1,200\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 구체적으로  $500\text{m}^2/\text{g}$  내지  $1,000\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족할 시, 넓은 비표면적에 의해 제2 음극 활물질층 내 도전성 경로가 원활하게 확보될 수 있으므로, 극소량의 도전재 함량으로도 제2 음극 활물질층 내 도전성을 극대화할 수 있는 효과가 있다. 또한, 제1 음극 활물질층과 제2 음극 활물질층의 접착력을 강화하기 위해서  $500\text{m}^2/\text{g}$  내지  $800\text{m}^2/\text{g}$  인 것이 바람직하다.
- [0105] 상기 변형된 단일벽 탄소 나노 튜브는 상기 혼합액 내에 0.1중량% 내지 1.0중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 0.2중량% 내지 0.5중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족할 시 상기 변형된 단일벽 탄소 나노 튜브가 적당한 수준으로 분산되어, 적절 수준의 탄소 나노 튜브 구조체가 형성될 수 있으며, 분산 안정성이 개선될 수 있다.
- [0106] 상기 분산매로는, 예를 들면, 물, 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드(DMAc), N-메틸 피롤리돈(NMP) 등의 아미드계 극성 유기 용매; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올(이소프로필 알코올), 1-부탄올(n-부탄올), 2-메틸-1-프로판올(이소부탄올), 2-부탄올(sec-부탄올), 1-메틸-2-프로판올(tert-부탄올), 펜탄올, 헥산올, 헵탄올 또는 옥탄올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 또는 헥실렌글리콜 등의 글리콜류; 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 또는 소르비톨 등의 다가 알코올류; 에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 메틸에테르, 테트라 에틸렌글리콜모노 메틸에테르, 에틸렌글리콜모노 에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노 에틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 에틸에테르, 테트라 에틸렌글리콜모노 에틸에테르, 에틸렌글리콜모노 부틸 에테르, 디에틸렌글리콜모노 부틸 에테르, 트리에틸렌글리콜 모노 부틸 에테르, 또는 테트라 에틸렌글리콜모노 부틸 에테르 등의 글리콜 에테르류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸프로필 케톤, 또는 사이클로펜타논 등의 케톤류; 초산에틸,  $\gamma$ -부틸 락톤, 및  $\epsilon$ -프로피오락톤 등의 에스테르류 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 상기 분산매는 상기 음극 슬러리 제조용 용매와 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 물일 수 있다.
- [0107] 상기 분산제는 수소화 니트릴 부타디엔 고무, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 파이렌 부티릭산, 파이렌 설포닉산, 탄닌산, 파이렌 메틸아민, 소듐 도데실설페이트, 및 카르복시 메틸 셀룰로오스 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 구체적으로 카르복시 메틸 셀룰로오스, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐피롤리돈, 또는 수소화 니트릴 부타데인 고무일 수 있다.
- [0108] 상기 탄소 나노 튜브 구조체 분산액 내에서 상기 변형된 탄소 나노 튜브와 상기 분산제의 중량비는 1:0.1 내지

1:10일 수 있으며, 구체적으로 1:1 내지 1:10일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 번들형 단일벽 탄소 나노 튜브가 적당한 수준으로 분산되어, 적절 수준의 탄소 나노 튜브 구조체가 형성될 수 있으며, 분산 안정성이 개선될 수 있다.

- [0109] 상기 혼합액 내에서 고휘분 함량은 0.1중량% 내지 20중량%일 수 있으며, 구체적으로 1중량% 내지 10중량%일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 번들형 단일벽 탄소 나노 튜브가 적당한 수준으로 분산되어, 적절 수준의 탄소 나노 튜브 구조체가 형성될 수 있으며, 분산 안정성이 개선될 수 있다. 또한, 제2 음극 슬러리(제2 음극 활물질층 제조용 슬러리)가 제2 음극 활물질층 형성에 적합한 점도와 탄성을 가질 수 있으며, 제2 음극 슬러리의 고휘분 함량을 높이는 것에도 기여한다.
- [0110] 상기 S1-2 단계에 있어서, 상기 혼합액 내에서 상기 번들형 탄소 나노 튜브를 분산시키는 공정은, 호모지나이저, 비즈밀, 볼밀, 바스켓 밀, 어트리션밀, 만능 교반기, 클리어 믹서, 스파이크 밀, TK믹서 또는 초음파 분산(sonification) 장비 등과 같은 혼합 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 그 중에서도, 탄소 나노 튜브 구조체의 직경 크기를 정밀하게 제어할 수 있으며, 탄소 나노 튜브 구조체의 균일한 분포를 달성할 수 있고, 비용 측면에서 이점이 있다는 점에서 비즈밀(beads mill) 방식이 바람직하다.
- [0111] 상기 비즈밀 방식은 다음과 같을 수 있다. 상기 혼합액을 비즈(bead)들이 포함된 용기에 넣고, 상기 용기를 회전시켜 상기 번들형 단일벽 탄소 나노 튜브를 분산시킬 수 있다.
- [0112] 이 때, 상기 비즈밀 방식이 수행되는 조건은 다음과 같다.
- [0113] 상기 비즈의 평균 입경은 0.5mm 내지 1.5mm일 수 있으며, 구체적으로 0.5mm 내지 1.0mm일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 분산 공정 중 탄소 나노 튜브 구조체의 끊어짐 없이 직경 크기를 적절하게 제어할 수 있으며, 균일한 조성의 분산 용액을 제조 할 수 있다.
- [0114] 상기 용기의 회전 속도는 500RPM 내지 10,000RPM일 수 있으며, 구체적으로 2,000RPM 내지 6,000RPM일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 분산 공정 중 탄소 나노 튜브 구조체의 끊어짐 없이 직경 크기를 적절하게 제어할 수 있으며, 균일한 조성의 분산 용액을 제조 할 수 있다.
- [0115] 상기 비즈밀이 수행되는 시간은 0.5시간 내지 2시간일 수 있으며, 구체적으로 0.5시간 내지 1.5시간일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.8시간 내지 1시간일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 분산 공정 중 탄소 나노 튜브 구조체의 끊어짐 없이 직경 크기를 적절하게 제어할 수 있으며, 균일한 조성의 분산 용액을 제조 할 수 있다. 상기 비즈밀 수행 시간은 비즈밀이 적용되는 총 시간을 의미하므로, 예컨대 몇 회의 비즈밀을 수행했다면 그 몇 회에 걸친 총 시간을 의미한다.
- [0116] 상기 비즈밀 조건은 번들형 단일벽 탄소 나노 튜브를 적절한 수준으로 분산시키기 위한 것이며, 구체적으로 상기 번들형 단일벽 탄소 나노 튜브들이 한 가닥의 단일벽 탄소 나노 튜브들로 완전히 분산되는 경우를 제외한다. 즉, 상기 비즈밀 조건은 상기 번들형 단일벽 탄소 나노 튜브가 적절한 수준으로 분산되어, 제조된 탄소 나노 튜브 구조체 분산액 내에서 2개 내지 5,000개의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위가 서로 나란히 결합되어 있는 탄소 나노 튜브 구조체를 형성하기 위한 것이다. 이는 혼합액의 조성, 분산 공정(예컨대, 비즈밀 공정) 조건 등이 엄격히 조절되는 경우에 있어서만 달성될 수 있다.
- [0117] 상기 과정을 통해, 탄소 나노 튜브 구조체 분산액이 형성될 수 있다.
- [0119] 상기 음극 슬러리들(제1 음극 슬러리 및 제2 음극 슬러리)에는 필요에 따라, 바인더가 더 포함될 수 있다. 이때, 상기 바인더로는 상술한 실시예의 바인더가 사용될 수 있다.
- [0121] (2) 상기 제1 음극 슬러리를 통해 음극 집전체 상에 제1 음극 활물질층을 형성하는 단계 및 상기 제2 음극 슬러리를 통해 상기 제1 음극 활물질층 상에 제2 음극 활물질층을 형성하는 단계
- [0123] 다음으로, 상기와 같이 제조된 제1 음극 슬러리를 통해 제1 음극 활물질층을 형성한다. 구체적으로는, 상기 제1 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 제1 음극 슬러리를 도포한 후, 건조하는 방법, 또는 제1 음극 슬러리를 별도의 지지체 상에 도포한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션하는 방법을 통해 형성할 수 있다. 필요에 따라, 상기와 같은 방법을 통해 제1 음극 활물질층이 형성한 다음, 압연하는 공정을 추가로 실시할 수 있다. 이때, 건조 및 압연을 최종적으로 제조하고자 하는 음극의 물성을 고려하여 적절한 조건에서 수행될 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다.
- [0124] 이 후, 상기와 같이 제조된 제2 음극 슬러리를 통해 제2 음극 활물질층을 형성한다. 구체적으로는, 상기 제2 음

극 활물질층은 상기 제1 음극 활물질층 상에 제2 음극 슬러리를 도포한 후, 건조하는 방법, 또는 제2 음극 슬러리를 별도의 지지체 상에 도포한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 제1 음극 활물질층상에 라미네이션하는 방법을 통해 형성할 수 있다. 필요에 따라, 상기와 같은 방법을 통해 제2 음극 활물질층이 형성한 다음, 압연하는 공정을 추가로 실시할 수 있다. 이때, 건조 및 압연을 최종적으로 제조하고자 하는 음극의 물성을 고려하여 적절한 조건에서 수행될 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다.

[0126] **이차 전지**

[0127] 다음으로, 본 발명의 다른 실시예에 따른 이차 전지에 대해 설명한다.

[0128] 본 발명의 다른 실시예에 따른 이차 전지는 상술한 실시예의 음극을 포함할 수 있다.

[0129] 구체적으로, 상기 이차 전지는 상기 음극, 양극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막, 및 전해질을 포함할 수 있으며, 상기 음극은 상술한 실시예의 음극과 동일하다. 상기 음극에 대해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명은 생략한다.

[0130] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성되며, 상기 양극활물질을 포함하는 양극활물질층을 포함할 수 있다.

[0131] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 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, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접촉력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0132] 상기 양극 활물질은 통상적으로 사용되는 양극 활물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬 철 산화물; 화학식 Li<sub>1+c1</sub>Mn<sub>2-c1</sub>O<sub>4</sub> (0≤c1≤0.33), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi<sub>1-c2</sub>M<sub>c2</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 및 Ga으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 0.01≤c2≤0.3를 만족한다)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn<sub>2-c3</sub>M<sub>c3</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 0.01≤c3≤0.1를 만족한다) 또는 Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub> (여기서, M은 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 상기 양극은 Li-metal일 수도 있다.

[0133] 상기 양극활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전제 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.

[0134] 이때, 상기 양극 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0136] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접촉력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 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.

[0137] 분리막으로는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필

렌 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 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0138] 상기 전해질은 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.

[0139] 구체적으로, 상기 전해질은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.

[0140] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소란, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0141] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0142] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_3PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$  및  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0143] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.

[0145] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고용량, 높은 율속 특성 및 사이클 특성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.

[0147] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 더 자세히 설명한다.

[0149] **제조예 1: 카본 블랙 분산액의 제조**

[0150] 평균 입경이 35nm인 카본 블랙(Imerys社, Super C65) 0.4중량부와 카르복시 메틸 셀룰로오스(중량평균분자량: 100,000g/mol, 치환도: 1.0) 0.6중량부를 분산매인 물 99.0중량부에 혼합하여, 고형분이 1.0중량%가 되도록 혼합액을 제조하였다. 상기 혼합액을 비즈밀(beads-mill) 방식으로 교반하여 상기 카본 블랙을 용매 내에 분산시켜 카본 블랙 분산액을 제조하였다. 이 때, 비즈의 입경은 1mm였으며, 상기 비즈가 포함된 교반 용기의 회전 속도는 3,000RPM이었으며, 상기 교반을 60분 동안 수행하였다.

[0151] 상기 카본 블랙 분산액 내에서 상기 카본 블랙은 0.4중량%, 상기 카르복시 메틸 셀룰로오스는 0.6중량%였다.

[0153] **제조예 2: 탄소 나노 튜브 구조체 분산액의 제조**

[0154] 평균 직경이 1.5nm이며 평균 길이가 5 $\mu$ m 이상인 단일벽 탄소나노튜브 단위체로 이루어진 번들형 탄소 나노 튜브 (비표면적이 650m<sup>2</sup>/g) 0.4중량부와 카르복시 메틸 셀룰로오스(중량평균분자량: 100,000g/mol, 치환도: 1.0) 0.6 중량부를 분산매인 물 99.0중량부에 혼합하여, 고형분이 1.0중량%가 되도록 혼합물을 제조하였다.

[0155] 상기 혼합물을 비즈밀(bead-mill) 방식으로 교반하여 번들형 단일벽 탄소 나노 튜브를 용매 내에 분산시켜 탄소 나노 튜브 구조체 분산액을 제조하였다. 이 때, 비즈의 입경은 1mm였으며, 상기 비즈가 포함된 교반 용기의 회전 속도는 3,000RPM이었으며, 상기 교반을 60분 동안 수행하였다. 상기 탄소 나노 튜브 구조체 분산액은 2 내지 5,000개의 단일벽 탄소나노튜브 단위체들이 나란히 결합된 형태의 탄소 나노 튜브 구조체를 포함하였다.

[0156] 상기 탄소 나노 튜브 구조체 분산액 내에서 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 0.4중량%, 상기 카르복시 메틸 셀룰로오스는 0.6중량%였다.

[0158] **제조예 3: 탄소 나노 튜브 구조체 분산액의 제조**

[0159] 제조예 2에서 카르복시 메틸 셀룰로오스의 중량평균분자량을 400,000g/mol(치환도: 1.0)로 변경한 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법을 통해, 탄소 나노 튜브 구조체 분산액을 제조하였다. 상기 분산액 내에서 탄소 나노 튜브 구조체는 0.4중량%, 상기 카르복시 메틸 셀룰로오스는 0.6중량%였다.

[0161] **제조예 4: 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체 분산액의 제조**

[0162] 평균 직경이 1.5nm이며 평균 길이가 5 $\mu$ m 이상인 단일벽 탄소나노튜브 단위체로 이루어진 번들형 탄소 나노 튜브 (비표면적이 650m<sup>2</sup>/g) 0.2중량부와 카르복시 메틸 셀룰로오스(중량평균분자량: 100,000g/mol, 치환도: 1.0) 1.2 중량부를 분산매인 물 98.6중량부에 혼합하여, 고형분이 1.4중량%가 되도록 혼합물을 제조하였다.

[0163] 상기 혼합물을 비즈밀(bead-mill) 방식으로 교반하여 번들형 단일벽 탄소 나노 튜브를 용매 내에 분산시켜 도전재 분산액을 제조하였다. 이 때, 비즈의 입경은 1mm였으며, 상기 비즈가 포함된 교반 용기의 회전 속도는 3,000RPM이었다. 상기 조건에서 60분간 교반하는 것을 1 사이클로 하여, 총 4 사이클(각 사이클 사이에 60분간 자연 냉각 수행)로 교반하였다. 이를 통해, 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체 분산액을 제조하였다. 상기 분산액에서는 번들형 단일벽 탄소 나노 튜브가 완전히 분산되어 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 한가닥 단위로 존재하였을 뿐, 상술한 탄소 나노 튜브 구조체가 검출되지 않았다. 또한, 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체 분산액 내에서 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체는 0.2중량%, 상기 카르복시 메틸 셀룰로오스는 1.2중량%였다.

[0165] **제조예 5: 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체 분산액의 제조**

[0166] 평균 직경이 10nm이고 평균 길이가 1 $\mu$ m인 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체들로 이루어진 번들형 탄소 나노 튜브 (비표면적: 185m<sup>2</sup>/g) 4.0중량부와 카르복시 메틸 셀룰로오스(중량평균분자량: 100,000g/mol, 치환도: 1.0) 0.6 중량부를 분산매인 물 95.4중량부에 혼합하여, 고형분이 4.6중량%가 되도록 혼합액을 제조하였다.

[0167] 상기 혼합액을 크기가 0.65mm인 비즈가 80%로 채워진 스파이크 밀에 투입하여 분산시키고, 2kg/min의 토출 속도로 배출시켰다. 이와 같은 공정을 2회 진행하여, 번들형 다중벽 탄소 나노 튜브를 완전히 분산시켜, 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체 분산액을 제조하였다. 상기 분산액 내에서 상기 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체(평균 직경: 10nm)는 4.0중량%, 상기 카르복시 메틸 셀룰로오스는 0.6중량%였다.

[0169] **실시예 및 비교예**

[0171] **실시예 1: 음극의 제조**

[0172] (1) 제1 음극 활물질층의 형성

[0173] 제조예 1의 카본 블랙 분산액, 평균 입경(D<sub>50</sub>)이 21 $\mu$ m인 인조흑연, 바인더인 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC)(중량평균분자량: 100,000g/mol, 치환도: 1.0)를 물과 혼합하여 제1 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 20 $\mu$ m인 음극 집전체(구리(Cu) 금속 박막)에 도포한 후 130 $^{\circ}$ C에서 건조시키고 압연하여 제1 음극 활물질층(두께: 50 $\mu$ m)을 형성하였다

[0174] 상기 제1 음극 활물질층에서 상기 인조흑연은 94.80중량%, 상기 SBR은 3.5중량%, 상기 CMC는 1.2중량%, 상기 카본 블랙은 0.50중량%로 포함되었다.

[0175] (2) 제2 음극 활물질층의 형성

- [0176] 제조예 2의 탄소 나노 튜브 구조체 분산액, 음극 활물질(평균입경(D<sub>50</sub>)이 21 $\mu$ m인 인조흑연 : 평균입경(D<sub>50</sub>)이 6.6 $\mu$ m인 SiO 중량비 = 94:6), 바인더인 SBR 및 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC)(중량평균분자량: 100,000g/mol, 치환도: 1.0)를 물과 혼합하여 제2 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 제2 음극 슬러리를 상기 제1 음극 활물질층 상에 도포한 후, 130 $^{\circ}$ C에서 건조시키고 압연하여 제2 음극 활물질층(두께: 50 $\mu$ m)을 형성하였다.
- [0177] 상기 제2 음극 활물질층에서 상기 음극 활물질은 총 96.25중량%, 상기 SBR은 2.5중량%, 상기 CMC는 1.2중량%, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 0.05중량%로 포함된다.
- [0179] **실시예 2: 음극의 제조**
- [0180] 실시예 1에서 제2 음극 활물질층을 형성할 때, 제조예 2의 탄소 나노 튜브 구조체 분산액 대신 제조예 3의 탄소 나노 튜브 구조체 분산액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0182] **실시예 3: 음극의 제조**
- [0183] 실시예 1에서 제1 음극 슬러리 형성 시, 제조예 1의 카본 블랙 분산액 대신 제조예 5의 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체 분산액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0185] **실시예 4: 음극의 제조**
- [0186] 실시예 1에서 제1 음극 슬러리 형성 시, 제조예 1의 카본 블랙 분산액 대신 제조예 2의 탄소 나노 튜브 구조체 분산액과 제조예 5의 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체 분산액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다. 제조된 제1 음극 활물질층에서 탄소 나노 튜브 구조체와 다중벽 탄소 나노 튜브의 중량비는 10:90이었다. 상기 제1 음극 활물질층에서 상기 인조흑연은 94.80중량%, 상기 SBR은 3.5중량%, 상기 CMC는 1.2중량%, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 0.05중량%, 상기 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체는 0.45중량%로 포함된다.
- [0188] **실시예 5: 음극의 제조**
- [0189] 실시예 1에서 제1 음극 슬러리 형성 시, 제조예 1의 카본 블랙 분산액 대신 제조예 2의 탄소 나노 튜브 구조체 분산액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0190] 상기 제1 음극 활물질층에서 상기 인조흑연은 95.25중량%, 상기 SBR은 3.5중량%, 상기 CMC는 1.2중량%, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 0.05중량%로 포함된다.
- [0192] **비교예 1: 음극의 제조**
- [0193] 제조예 2의 탄소 나노 튜브 구조체 분산액, 음극 활물질(평균입경(D<sub>50</sub>)이 21 $\mu$ m인 인조흑연 : 평균입경(D<sub>50</sub>)이 6.6 $\mu$ m인 SiO 중량비 = 94:6), 바인더인 SBR 및 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC)(중량평균분자량: 100,000g/mol, 치환도: 1.0)를 물과 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 20 $\mu$ m인 음극 집전체(구리(Cu) 금속 박막)에 도포한 후 130 $^{\circ}$ C에서 건조시키고 압연하여 음극 활물질층(두께:100 $\mu$ m)을 형성하였다.
- [0194] 상기 음극 활물질층에서 상기 음극 활물질은 총 95.75중량%, 상기 SBR은 3.0중량%, 상기 CMC는 1.2중량%, 상기 탄소 나노 튜브 구조체는 0.05중량%로 포함된다.
- [0196] **비교예 2: 음극의 제조**
- [0197] 실시예 1의 제2 음극 활물질층 형성 시, 제조예 2의 탄소 나노 튜브 구조체 대신 제조예 4의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체 분산액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.
- [0198] 상기 제2 음극 활물질층에서 상기 음극 활물질은 총 96.25중량%(평균입경(D<sub>50</sub>)이 21 $\mu$ m인 인조흑연 : 평균입경(D<sub>50</sub>)이 6.6 $\mu$ m인 SiO 중량비 = 94:6), 상기 SBR은 2.5중량%, 상기 CMC는 1.2중량%, 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체는 0.05중량%로 포함된다.
- [0200] **비교예 3: 음극의 제조**
- [0201] 실시예 1의 제2 음극 활물질층 형성 시, 제조예 2의 탄소 나노 튜브 구조체 대신 제조예 5의 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체 분산액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.
- [0202] 상기 제2 음극 활물질층에서 상기 음극 활물질은 총 95.80중량%(평균입경(D<sub>50</sub>)이 21 $\mu$ m인 인조흑연 : 평균입경

(D<sub>50</sub>)이 6.6 $\mu$ m인 SiO 중량비 = 94:6), 상기 SBR은 2.5중량%, 상기 CMC는 1.2중량%, 상기 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체는 0.5중량%로 포함된다.

표 1

	제1 음극 활물질층			제2 음극 활물질층		
	카본 블랙 함량(중량%)	다중벽 탄소 나노 튜브 단위체의 함량(중량%)	탄소 나노 튜브 구조체 함량(중량%)	탄소 나노 튜브 구조체 함량(중량%)	단일벽 탄소 나노 튜브 단위체(완전 분산된 형태) 함량(중량%)	다중벽 탄소 나노 튜브 단위체의 함량(중량%)
실시예 1	0.5	-	-	0.05	-	-
실시예 2	0.5	-	-	0.05	-	-
실시예 3	-	0.5	-	0.05	-	-
실시예 4	-	0.45	0.05	0.05	-	-
실시예 5	-	-	0.05	0.05	-	-
비교예 1	음극 활물질층을 단층으로 제조하며, 탄소 나노 튜브 구조체 함량은 전체 음극 활물질층 내에 0.05중량%임					
비교예 2	0.5	-	-	-	0.05	-
비교예 3	0.5	-	-	-	-	0.5

[0205] 상기 실시예 1, 3 내지 5, 및 비교예 1에서 상기 탄소 나노 튜브 구조체의 평균 직경은 10nm였으며, 평균 길이는 8.2 $\mu$ m였다. 상기 실시예 2에서 상기 탄소 나노 튜브 구조체의 평균 직경은 100nm였으며, 평균 길이는 15.6 $\mu$ m였다. 상기 비교예 2에서 상기 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체의 평균 직경은 1.6nm였으며, 평균 길이는 1.8 $\mu$ m였다.

[0206] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 3의 음극에서, 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체의 평균 직경은 10.8nm였으며, 평균 길이는 1.3 $\mu$ m였다.

[0207] 상기 평균 직경 및 평균 길이는 제조된 음극을 TEM을 통해 관찰했을 시, 직경(또는 길이)가 큰 상위 100개의 탄소 나노 튜브 구조체(또는 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체, 또는 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체)와 하위 100개의 탄소 나노 튜브 구조체(또는 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체, 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체)들의 평균값에 해당한다.

[0209] **실험예 1: 음극의 관찰**

[0210] (1) 바인더 분포

[0211] 도 1은 비교예 1(Comparative Example 1)의 음극 및 실시예 1(Example 1)의 음극의 바인더 분포를 분석한 사진이다. 상기 분석은 오스뮴 산화물(OsO<sub>4</sub>) 염색 방법을 통해 수행되었다. 구체적으로, 글로브 박스 안에 준비된 밀폐형의 특수 챔버 내에 상기 음극을 오스뮴 산화물의 Fume 분위기에 3일 동안 노출/방치하여 염색하고, Ar 분위기로 치환하였다. 1일 후, 이온 밀링으로 절삭된 음극 단면을 SEM-EDX로 이미지 맵핑(image mapping)하여 분석하였다.

[0212] 도 1은 단일층으로 음극 활물질층을 형성한 경우인 비교예 1(좌측)과 제1, 2 음극 활물질층의 두 층이 형성된 실시예 1(우측)의 분석 사진이다. 우측 사진을 보면, 실시예 1에서는 제1, 2 음극 활물질층이 서로 다른 조성을 가지는 것을 알 수 있으며, 제1, 2 음극 활물질층에 대한 바인더 분포 비율도 각기 다른 것을 알 수 있다. 특히 실시예 1과 같이 제1, 2 음극 활물질층을 각각 형성한 경우, 제2 음극 활물질층에만 SiO가 위치한 것을 알 수 있으며, 제1 음극 활물질층의 바인더 양이 더 많은 것을 알 수 있다. 또한, 음극 활물질층의 두께 방향으로 바인더 분포가 달라지는 것을 알 수 있다.

[0214] (2) 탄소 나노 튜브 구조체의 존재 확인

[0215] 도 2는 실시예 1의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM 사진이며, 도 3은 실시예 2의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM 사진이다. 도 4는 비교예 3의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM 사진이다. 도 6은 비교예 2의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM 사진이다.

[0216] 도 2 및 도 3을 참조하면, 복수의 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체가 서로 나란히 배열되어 결합된 긴 로프(rope) 형태의 탄소 나노 튜브 구조체가 존재함을 확인할 수 있다. 특히 도 2의 실시예 1의 음극에서는 중량평균분자량

이 비교적 낮은 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 사용했기에 10nm 수준의 평균 직경을 가지는 탄소 나노 튜브 구조체가 형성된 것을 알 수 있으며, 도 3의 경우는 100nm 수준의 평균 직경을 가지는 탄소 나노 튜브 구조체가 형성된 것을 알 수 있다. 도 2 및 도 3 모두 탄소 나노 튜브 구조체가 서로 망 구조를 이루는 것을 알 수 있다.

[0217] 반면, 도 4에서는 짧은 길이의 다중벽 탄소 나노 튜브 단위체만이 보일 뿐, 탄소 나노 튜브 구조체는 관찰되지 않았다. 또한, 도 6에서도 한가닥 단위로 존재하는 단일벽 탄소 나노 튜브 단위체만이 보일 뿐, 탄소 나노 튜브 구조체는 관찰되지 않았다.

[0219] (3) 제2 도전재에 의한 네트워크 확인

[0220] 도 5는 실시예 1의 음극의 제2 음극 활물질층의 SEM사진이다. 도 5의 (A)를 참조하면, 탄소 나노 튜브 구조체에 의해 SiO<sub>2</sub>의 크랙이 억제될 수 있음을 알 수 있다. 도 5의 (B)를 참조하면, 탄소 나노 튜브 구조체가 크랙이 일어난 SiO<sub>2</sub> 상에서, 도전성 네트워크가 끊어지지 않도록 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 도 5의 (C)를 참조하면, 탄소 나노 튜브 구조체의 긴 길이에 기하여 도전성 네트워크가 길게 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0222] **실험예 2: 음극 접착력 평가**

[0223] 음극 접착력(음극 활물질층과 집전체의 접착력)은 건조 조건에서 측정하였다. 구체적으로, 슬라이드 글라스에 양면 테이프를 붙이고 그 위에 20 mm × 180 mm로 타발한 음극을 올려 2 kg roller로 10회 왕복하여 접착시킨 후, UTM(TA 社) 기기를 이용하여 200 mm/min으로 당겨 슬라이드 글라스로부터 박리되는 힘을 측정하였다. 이때, 슬라이드 글라스와 음극의 측정각도는 90° 였다. 측정 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[0225] **실험예 3: 제1 음극 활물질 및 제2 음극 활물질의 접착력 평가**

[0226] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 대하여 다음과 같은 방법으로 전단 강도(shear strength, N/mm<sup>2</sup>)를 측정하였다. 측정은 SAICAS(Surface and Interfacial Characterization Analysis System) 장비(SAICAS EN-EX, Daipia Wintes Japan)를 사용하여 측정하였다. 구체적으로, 다이아몬드 소재의 마이크로 크기의 칼날을 사용하여, 각각의 음극을 표면에서부터 안쪽을 향하여 경사진 상태로 절삭하면서 제1 음극 활물질층과 상기 제2 음극 활물질층의 경계면에서 상기 칼날에 가해지는 힘을 통해 전단 강도를 측정하였으며, 이를 표 2에 나타내었다.

[0228] **실험예 4: C-Rate에 따른 방전 용량 및 용량 유지율 평가**

[0229] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 음극을 사용하여, 각각 아래와 같이 전지를 제조하였다.

[0230] 양극 활물질로 Li[Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>를 사용하였다. 상기 양극 활물질, 도전재인 카본 블랙, 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 94:4:2 중량비로 용매 N-메틸-2 피롤리돈에 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다.

[0231] 제조된 양극 슬러리를 두께가 15μm인 양극 집전체인 알루미늄 금속 박막에 도포 및 건조하였다. 이 때, 순환되는 공기의 온도는 110℃였다. 이어서, 압연하고 130℃의 진공 오븐에서 2시간 동안 건조하여 양극 활물질층을 형성하였다.

[0232] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3의 음극 각각과 상기 제조된 양극과 다공성 폴리에틸렌 분리막을 스택킹(Stacking)방식을 이용하여 조립하였으며, 조립된 전지에 전해액 (에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)=1/2 (부피비)), 리튬 헥사 플로로 포스페이트 (LiPF<sub>6</sub> 1몰)을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0233] 1) C-Rate에 따른 방전 용량 평가

[0234] 충전 C-Rate는 0.2C로 고정하였으며, 방전 C-Rate를 0.2C에서 2.0C로 증가시키면서, 각각의 리튬 이차 전지에 대해 0.2C 방전 용량 대비 2.0C 방전 용량(%)을 측정하고, 표 2에 나타내었다.

[0235] 2) 용량 유지율(수명 특성) 평가

[0236] 각각의 리튬 이차 전지에 대하여 다음 조건으로 충·방전을 수행하였다.

[0237] 각각의 리튬 이차 전지를, 45℃에서 4.25V ~ 2.8V의 전압 범위에서 0.33C/0.33C 충전/방전시키는 것을 1 사이클 조건으로 하여, 총 100 사이클을 진행하였다. 이 후, 1 사이클 후의 방전 용량을 100% 기준으로 100회 사이클 후의 방전 용량(용량 유지율)을 평가하여 표 2에 나타내었다.

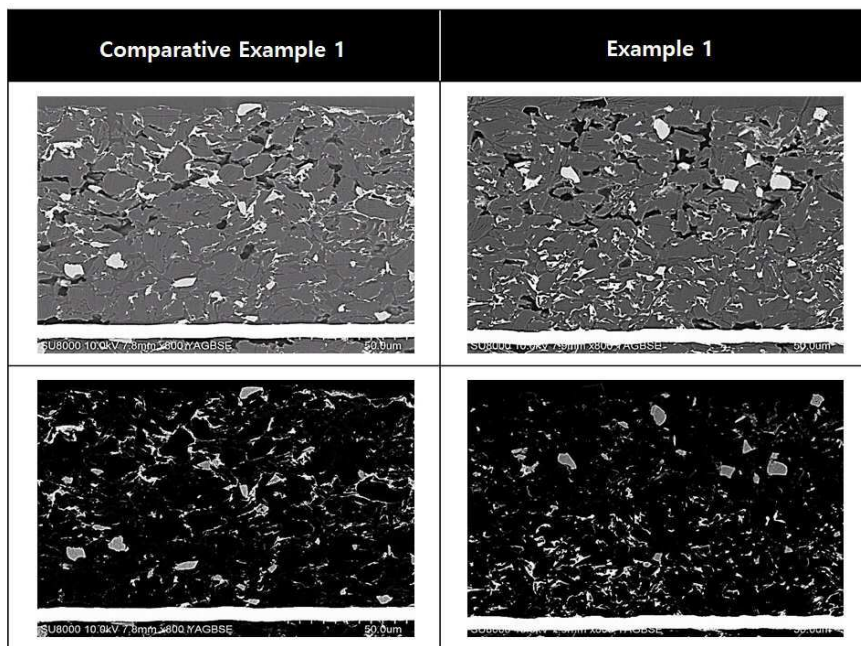
표 2

	음극 접착력 (gf/20mm)	제1 음극 활물질 과 제2 음극 활물질의 접착력 (N/mm <sup>2</sup> )	2.0C 방전 용량비(%)	용량 유지율(%)
실시예 1	38.9	2.2	93.4	96.6
실시예 2	38.1	2.1	92.9	95.9
실시예 3	37.3	2.2	94.1	97.2
실시예 4	36.2	2.4	95.3	98.5
실시예 5	40.2	2.5	93.0	96.2
비교예 1	35.6	1.9	92.6	95.8
비교예 2	36.5	0.6	88.4	92.9
비교예 3	36.8	0.8	91.9	94.8

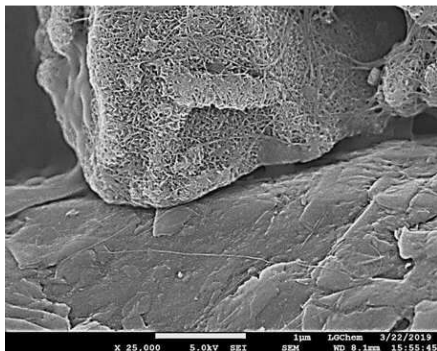
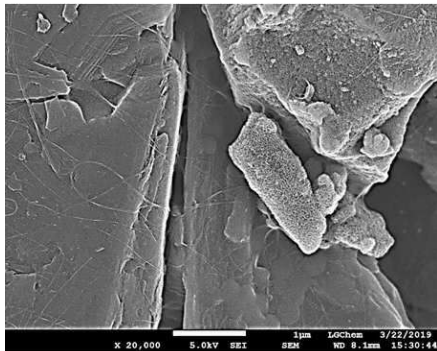
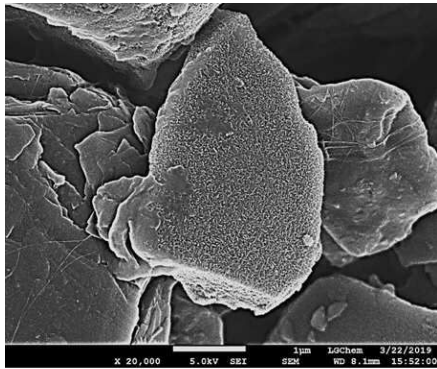
[0240] 표 2를 참조하면, 제2 음극 활물질층이 탄소 나노 튜브 구조체를 포함하는 경우, 전지의 입/출력 특성과 수명 특성이 개선되며, 음극 접착력 및 제1 음극 활물질층과 제2 음극 활물질층의 접착력이 개선될 수 있음을 알 수 있다.

도면

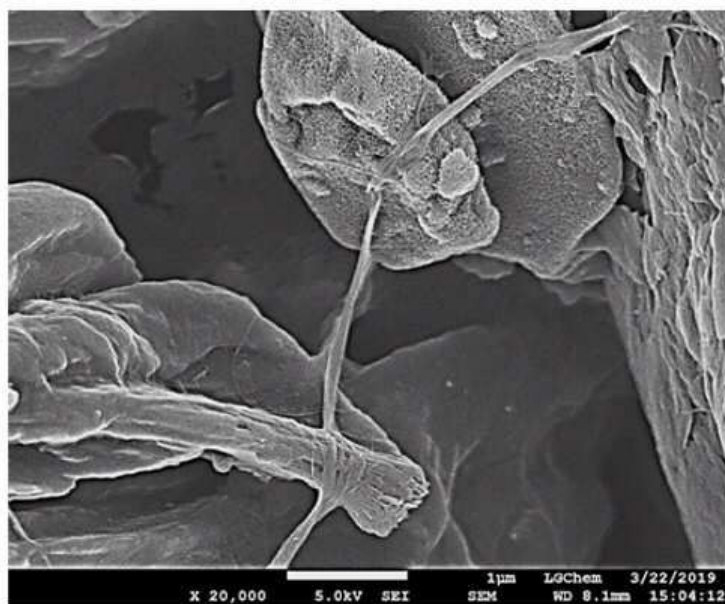
도면1



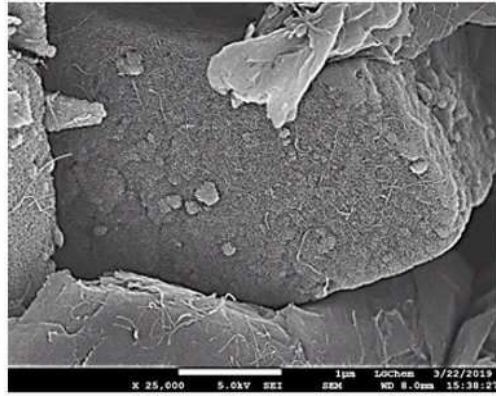
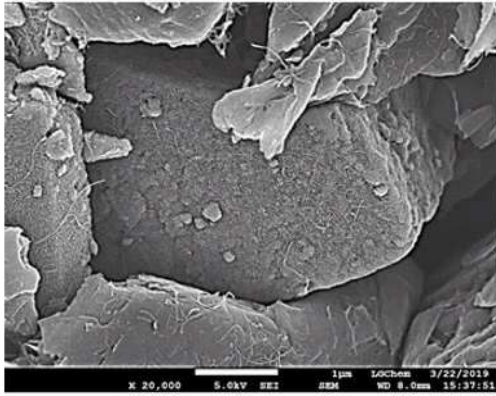
도면2



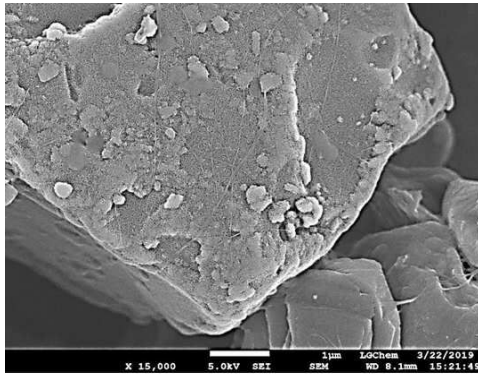
도면3



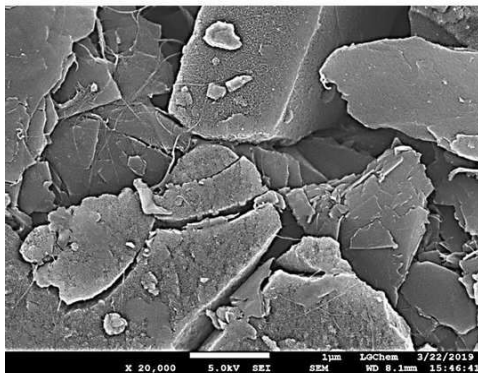
도면4



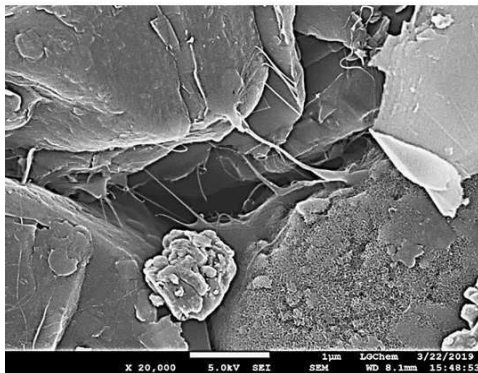
도면5



(A)



(B)



(C)

도면6

