



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

(11) 공개번호 10-2024-0008905  
(43) 공개일자 2024년01월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/62* (2006.01) *H01G 11/38* (2013.01)  
*H01G 11/48* (2013.01) *H01G 11/86* (2013.01)  
*H01M 10/0525* (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)  
*H01M 4/04* (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)  
*H01M 4/587* (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/622* (2013.01)  
*H01G 11/38* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7043154
- (22) 출원일자(국제) 2022년05월12일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년12월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2022/028902
- (87) 국제공개번호 WO 2022/241066  
 국제공개일자 2022년11월17일
- (30) 우선권주장  
 63/188,502 2021년05월14일 미국(US)

- (71) 출원인  
**알케마 인코포레이티드**  
 미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프리시아 퍼스트 애비뉴 900
- (72) 발명자  
**아민-사나예이 라민**  
 미국 펜실베이니아주 19355 말번 윈드스웍 드라이브 15
- 수오 장-마크**  
 프랑스 69480 루세네 슈망 페로 60  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**장훈**

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **수계 결합제 조성물 및 이의 적용**

**(57) 요약**

전극 형성 슬러리 조성물이 제공된다. 전극 형성 슬러리 조성물은 a) 하나 이상의 미립자 전극-형성 물질 10 내지 300부; b) 중합체 라텍스 입자 0.1 내지 60부; 및 c) 물 100부를 포함한다. 전극 형성 슬러리 조성물은 비수성 2차 배터리, 특히 리튬 이온 배터리를 위한 전극, 애노드를 형성할 수 있다. 중합체 라텍스 입자 b)는 i) 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하며, ii) 플루오르화 단량체, 또는 중합되어 있는 부타디엔 단량체를 포함하지 않는다. 또한, 건조 형태인 전극 형성 슬러리 조성물을 포함하는 애노드가 제공된다.

(52) CPC특허분류

*H01G 11/48* (2023.08)  
*H01G 11/86* (2023.08)  
*H01M 10/0525* (2013.01)  
*H01M 4/0404* (2013.01)  
*H01M 4/139* (2013.01)  
*H01M 4/587* (2013.01)  
*H01M 4/625* (2013.01)  
*H01M 2004/027* (2013.01)  
*Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

**우 원권**

미국 노쓰 캐롤라이나주 27519 캐리 하이우드 파인  
스 플레이스 303

**차오 진바오**

미국 노쓰 캐롤라이나주 27519 캐리 히어로 플레이  
스 1028

**뒤베르 마린**

프랑스 69100 빌뢰르반 뒤 에두아르 베일런트 93

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전극 형성 슬러리 조성물로서,

a) 하나 이상의 미립자 애노드-형성 물질 10 내지 300부;

b) i) 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하고;

ii) 플루오르화 단량체, 또는 중합되어 있는 공액 이중 결합 함유 단량체를 포함하지 않는 중합체 라텍스 입자로서,

상기 중합체 라텍스 입자 b)는

- 55°C 이하의 Tg 및/또는 25°C 이하의 최소 막 형성 온도,

- 500nm 미만의 체적 평균 입자 크기, 및

- 상기 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체의 상기 산 작용기의 적어도 10%가 중화되도록, KOH 당량 40 내지 400mg의 산가를 가지며,

물 중의 상기 중합체 라텍스 입자 b)의 5중량%는 10s<sup>-1</sup>의 전단 속도 및 25°C에서 pH 3 내지 7에서 적어도 1000cP의 점도를 갖는, 중합체 라텍스 입자 0.1 내지 60부;

c) 물 100부;

d) 임의로 하나 이상의 습윤제 0 내지 5부;

e) 임의로 하나 이상의 분산제 0 내지 5부;

f) 임의로 하나 이상의 VOC, 및/또는 접착 촉진제 및/또는 유착제 0 내지 5부;

g) 임의로 레올로지 개질제 첨가제 0 내지 5부; 및

h) 임의로 침강방지제, 계면활성제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제 0 내지 10부

를 포함하고, 상기 전극 형성 슬러리 조성물은 전극을 형성할 수 있는, 전극 형성 슬러리 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체 라텍스 입자 b)는, 중합된 단량체로서,

i) 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체를 상기 전체 중합된 단량체의 10 내지 60중량%로 포함하고,

ii) 적어도 하나의 비이온성 에틸렌성 불포화 단량체를 상기 전체 중합된 단량체의 40 내지 90중량%로 추가로 포함하는, 전극 형성 슬러리 조성물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 i) 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 에틸렌성 불포화 단량체는, (메트)아크릴산, 베타-폴리카복시 에틸 아크릴레이트, 4-스티렌 설포산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설포산, 비닐 포스폰산, 비닐 설포산; 이타콘산, 말레산, 푸마르산의 모노-에스테르; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전극 형성 슬러리 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 ii) 적어도 하나의 비이온성 에틸렌성 불포화 단량체는 C1 내지 C12 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, 스티렌 및 이의 유

도체, 디이소부틸렌, 비닐피롤리돈, 비닐카프로락탐, 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 라텍스 입자 b)는, 중합된 단량체로서,

iii) 적어도 2개의 자유 라디칼 중합 가능한 에틸렌성 불포화를 포함하는 적어도 하나의 단량체를 상기 전체 중합체 단량체의 0.05 내지 5중량%로 추가로 포함하는, 전극 형성 슬러리 조성물.

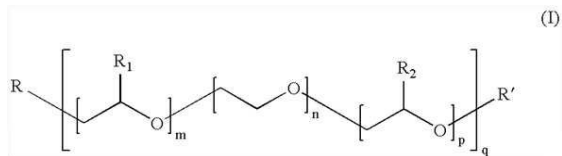
**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2개의 자유 라디칼 중합 가능한 에틸렌성 불포화를 포함하는 상기 적어도 하나의 단량체 iii)는, 상기 중합체 라텍스 입자 b) 내의 상기 전체 중합된 단량체의 0.05 내지 10 중량%로, 상기 중합체 라텍스 입자 b) 내에, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 또는 수크로스로부터 선택된 폴리올로부터 유도된 알릴 에테르; 펜타에리트리톨, 소르비톨, 또는 수크로스로부터 선택된 폴리올로부터 유도된 디아크릴산 또는 디메타크릴산 에스테르; 디비닐 나프탈렌, 트리비닐벤젠, 1,2,4-트리비닐사이클로헥산, 트리알릴 펜타에리트리톨, 디알릴 펜타에리트리톨, 디알릴 수크로스, 트리메틸올프로판 디알릴 에테르, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디알릴 이타코네이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 말레에이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 디(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 메틸렌비스(메트)아크릴아미드, 트리알릴시아누레이드, 디알릴 프탈레이트, 디비닐벤젠 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 라텍스 입자 b)는, 중합된 단량체로서,

iv) 수소 또는 탄소수 1 내지 60의 소수성 아릴 또는 알킬 쇠에 의해 말단화되며 에틸렌성 불포화를 갖는, 하기 화학식 (I)의 적어도 하나의 옥시알킬화 단량체 0.1 내지 15wt%를 추가로 포함하는, 전극 형성 슬러리 조성물.



여기서,

m 및 p는 0 내지 150개의 알킬렌 옥사이드 단위의 수를 나타내고,

n은 5 내지 150개의 에틸렌 옥사이드 단위의 수를 나타내고,

q는  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ 이 되게 하는 1 이상의 정수를 나타내고,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 수소, 메틸 또는 에틸을 나타내고,

R은 적어도 하나의 중합성 올레핀성 불포화를 포함하는 기, 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴우레탄, 메타크릴우레탄, 비닐, 알릴, 메탈릴, 이소프레닐, 불포화 우레탄 기, 특히 아크릴우레탄, 메타크릴우레탄, α-α'-디메틸-이소프로페닐-벤질우레탄, 알릴우레탄으로부터 선택된 기, 보다 바람직하게는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴우레탄, 메타크릴우레탄, 비닐, 알릴, 메탈릴 및 이소프레닐, 말레산의 에스테르, 이타콘산의 에스테르, 크로톤산의 에스테르로부터 선택된 기, 보다 더 바람직하게는 메타크릴레이트 기, 및 이들의 혼합물을 나타내고,

R'는 수소를 나타내거나 또는 탄소수 1 내지 60의 소수성 아릴 또는 알킬 쇠 말단을 나타낸다.

**청구항 8**

제7항에 있어서, q는  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 이 되게 하는 1 이상의 정수를 나타내는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 9**

제7항 또는 제8항에 있어서, R은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴우레탄, 메타크릴우레탄, 비닐, 알릴, 메탈릴, 이소프레닐, 불포화 우레탄 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 기를 나타내는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 10**

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, R은 아크릴우레탄, 메타크릴우레탄, α-α'-디메틸-이소프로페닐-벤질우레탄, 알릴우레탄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 기를 나타내는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 11**

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, R은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴우레탄, 메타크릴우레탄, 비닐, 알릴, 메탈릴 및 이소프레닐, 말레산의 에스테르, 이타콘산의 에스테르, 크로톤산의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 기를 나타내는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 12**

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, R은 메타크릴레이트 기를 나타내는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 물 중의 상기 라텍스 입자 b)의 5wt%는 10s<sup>-1</sup>의 전단 속도, 25℃ 및 pH 3 내지 7에서 적어도 2000cP의 점도를 갖는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 라텍스 입자 b)는 자체-중점형이어서, pH 4 이하에서, 물 중의 상기 중합체 라텍스 입자의 5wt%로 이루어진 에멀전은 10s<sup>-1</sup>의 전단 속도 및 25℃에서 100cP 미만의 점도를 갖고, pH 3 내지 7이 되도록 염기를 첨가하면 상기 에멀전의 점도는 10s<sup>-1</sup>의 전단 속도 및 25℃에서 적어도 1000cP로 증가하는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 슬러리 조성물의 pH는 7 미만, 보다 바람직하게는 6 미만인, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 수산화리튬을 추가로 포함하는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 라텍스 입자 b)는 250나노미터 미만의 체적 평균 입자 크기를 갖는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 카복시메틸 셀룰로스(CMC)를 함유하지 않는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 19**

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은, 중합된 단량체로서, 공액 이중 결합을 포함하는 단량체를 포함하는 중합체를 함유하지 않는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 20**

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 VOC 함량은 0 내지 1wt% 미만인, 전극 형성 슬러리

조성물.

**청구항 21**

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 라텍스 입자 b)는 25℃ 이하의 Tg를 갖는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 22**

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미립자 애노드-형성 물질 a)은, 퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 카본 블랙, 탄소 나노튜브(CNT), 합성 흑연, 천연 흑연, 경질 탄소, 활성 연질 탄소, 카본 블랙, 그래핀, 메소다공성 탄소, 비정질 실리콘, 반결정질 실리콘, 이산화규소, 실리콘 나노와이어, 주석, 산화주석, 게르마늄, 티탄산리튬, 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는, 전극 형성 슬러리 조성물.

**청구항 23**

건조된 형태인 제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 따른 전극 형성 슬러리 조성물로 적어도 하나의 표면이 코팅된 집전체를 포함하는 전기 에너지 저장 장치 내에서 사용하기 위한 애노드로서, 상기 애노드는 적어도 10마이크론의 두께를 갖고 z-방향에서 100Ω·cm 미만의 비저항을 나타내는, 애노드.

**청구항 24**

비수성 전해질을 함유하는 전기 에너지 저장 장치로서, 상기 전기 에너지 저장 장치는 제21항에 따른 적어도 하나의 애노드를 포함하며, 상기 전기 에너지 저장 장치는 비수성 유형의 배터리, 커패시터, 및 막 전극 조립체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 전기 에너지 저장 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 2차 배터리의 음극 제조에 유용한 수계 결합제(binder) 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 결합제 조성물로 제조된 음극, 및 음극을 사용하는 전기화학적 저장 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 본 섹션의 설명과 참고 자료는 배경 설명만을 위한 것이며 선행 기술로 간주되어지 않아야 한다.

[0003] 리튬 이온 2차 배터리와 같은 2차(충전식) 배터리는 가전 제품 및 전기 차량의 동력원이다. 환경 문제로 인해 이러한 2차 배터리의 전극 제조 시 수계 슬러리가 용매계 슬러리보다 선호되는 경우가 많다. 통상, 이러한 전극은, 전극-형성 성분을 물에 분산시키고, 상기 슬러리 또는 페이스트를 집전체 상에 박막으로서 캐스팅한 다음 상기 막을 건조시켜 전극을 형성함으로써 제조된다. 중합체성 결합제의 기능은 전극-형성 미립자를 집전체에 함께 결합시키는 것이다.

[0004] 레올로지 개질제는, 통상적으로, 전극 제조 캐스팅 공정에 대해 슬러리 레올로지를 조정하기 위해 슬러리 제형에 존재한다. 전극 제형에 사용되는 레올로지 개질제의 예는 중화된 카복시 메틸 셀룰로스(CMC) 및/또는 중화된 폴리아크릴산(PAA)을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 슬러리에 레올로지 개질제 첨가제를 사용하면 원료 비용이 증가하고, 추가의 가공 단계가 필요하며, 전극에서 공간을 차지하여 배터리의 체적과 중량이 증가하며, 이는 모두 배터리 에너지 밀도와 비용에 부정적인 영향을 끼친다. 따라서, 레올로지 개질제 첨가제를 제거하는 것이 매우 바람직하다.

[0005] 전극 제형 내의 전도성 첨가제로서의 탄소 나노튜브(CNT)의 적용이 증가하고 있는 이유는, 이의 높은 전자 전도도 및 높은 중형비로 인해 전극의 활성 물질 층에 연속 전도성 네트워크를 형성하여 전극 저항율과 분극을 저하시키며 이는 배터리 성능 향상에 도움이 되기 때문이다. 또한, CNT의 물리적 복원력이 우수하여, 활성 물질 층 내 전극 활성 물질들 간의 기계적 보강 역할을 하여, 균열이나 부식짐을 억제함으로써 전극 전체의 무결성에 기여한다. 전극에서 CNT의 완전한 잠재력을 달성할 수 있는 허가 기술은, 슬러리에 CNT를 균일하게 분산시키는 것이다. 어떤 이론에 얽매이기를 바라지 않고, CNT가 전극 슬러리에 균질하게 분산되면, 이는 전극 내에서 높은 전자 전도성을 유도할 수 있고 또한 생성된 전극의 미세-파쇄에 저항할 수 있어, 이는 결국 전극 성능을 저하시

키지 않으면서도 전극 제형 내의 전도성 탄소 및 결합제의 양을 더욱 줄일 수 있게 한다. 또한, 비활성 성분의 양을 줄이면 궁극적으로 전극 에너지 밀도가 증가하며 이는 배터리 적용에 유리하다.

- [0006] 미국 공보 2020/0203707에는 가교결합 단량체 및/또는 모노에틸렌계 불포화 알킬화 알콕실레이트 단량체의 잔류 물을 포함하는 pH-의존성 레올로지 개질제를 갖는 결합제, 전기화학적 활성 물질 및/또는 전기 전도성 제제, 및 수성 매질을 포함하는 전착성 코팅 조성물이 개시되어 있다. 미국 공보 2020/203704에는 플루오로중합체, 전기 화학적 활성 물질 및/또는 전기 전도성 제제, pH-의존성 레올로지 개질제, 및 물을 포함하는 전착성 코팅 조성 물이 개시되어 있다.
- [0007] 미국 공보 2013/0330622에는 음극 활성 물질, 결합제, 및 수 가용성 중합체를 포함하는 2차 배터리를 음극이 개 시되어 있다. 상기 수 가용성 중합체는, 에틸렌성 불포화 카복실산 단량체 단위 15wt% 내지 50wt%, (메트)아크 릴산 에스테르 단량체 단위 30wt% 내지 70wt%, 및 불소-함유 (메트)아크릴산 에스테르 단량체 단위 0.5 내지 10wt%를 함유하는 공중합체일 수 있다.
- [0008] 기존의 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 아크릴 고무(ACR) 결합제(예를 들어, 미국 공보 2013/0330622에서 사용된 고무)는, 이온화 가능한 단량체를 충분히 함유하지 않기 때문에, 자체-증점형(self-thickening)이 아니다.
- [0009] 문헌[K. Hays et al; J. Phys. Chem. C 2018, 122, 18, 9746-9754]에는 리튬 이온 배터리 적용을 위한 수성 슬러리 제조 과정에서 비정질 실리콘(Si)이 산화되어 H<sub>2</sub> 가스를 생성할 수 있는 것으로 보고되어 있다. Si를 2 차 배터리에 사용하는 것은, Li 이온 배터리 애노드의 에너지 밀도가 증가할 가능성이 있기 때문에, 중요하다. 그러나, H<sub>2</sub> 생성은 대규모 배터리 제조 과정에서 안전 문제를 초래한다.
- [0010] 따라서, 배터리의 바람직하지 않은 중량 증가(즉, 에너지 밀도 감소) 및 휘발성 유기 화합물(VOC) 증가에 기여 하는 추가의 비-전기화학적 활성 첨가제(예를 들어 레올로지 개질제) 및/또는 다량의 유착제를 포함하지 않으면 서, 적합한 레올로지 특성, H<sub>2</sub> 비생성, 낮은 Tg 및 최소 막 형성 온도(MFFT)를 제공하는, 활성 물질 및 전도성 입자로 이루어진 슬러리의 제조를 위한 수계 결합제 조성물이 여전히 필요하다.
- [0011] 본 발명의 목적은, 2차 전기화학적 전기 에너지 저장 장치의 전극을 위한 중합체성 결합제를 포함하는 신규 조 성물을 제공하는 것이다.

### 발명의 내용

- [0012] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 적절한 레올로지 특성을 갖는 전극 형성 슬러리 조성물이 추가의 레올로지 개질제 첨가제를 필요로 하지 않고도 고유한 결합제로서 자체-증점형 중합체 라텍스 입자만을 사용함으로써 달성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 전극 형성 슬러리 조성물에 존재하는 본 발명의 고유한 결합제는 표준 슬러리 제형에서 SBR 및 카복시메틸셀룰로스(CMC)를 모두 대체할 수 있다. 보다 놀랍게도, 이러한 전극 형성 슬러리 조 성물로 제조된 애노드는, 문헌에 개시된 최신 기술에 비해 집전체에 대한 더 큰 접착력, H<sub>2</sub> 비생성, 및 더 낮은 비저항을 나타낸다. 본 발명의 전극 형성 슬러리 조성물로 형성된 애노드는 높은 접착력, 높은 상호연결성, 및 수계 자체-증점형 결합제로 인한 높은 비가역성을 나타낸다.
- [0013] 본 발명의 전극 형성 슬러리 조성물 내에 고유한 결합제로서 포함된 중합체 라텍스 입자는 신규 화학적 조성과 자체-증점형 특성으로 인해 상기 슬러리에서 CNT 분산을 촉진할 수 있다. 후자는 CMC 및/또는 폴리아크릴산 (PAA) 또는 임의의 레올로지 첨가제를 포함하지 않고도 상기 슬러리 조성물의 레올로지 특성을 조절하며, 이는 결과적으로 제형화 공정 동안 CNT의 더 우수한 분산을 가능하게 한다.
- [0014] 이례적으로, 본 발명의 결합제는 비정질 Si-함유 수계 슬러리 제조 과정에서 H<sub>2</sub> 가스의 생성을 방지한다. 이는 대규모 애노드 생산에 유리하다.
- [0015] 본 발명은, 배터리와 같은 비수성 유형의 전기화학 장치에서 사용하기 위한 전극, 특히 음극(애노드) 및 또한 이중층 커패시터의 전극의 제조를 위한, 수계 자체-증점형 중합체 라텍스 입자를 결합제로서 갖는 수성 전극 형 성 슬러리 조성물에 관한 것이다. 수성 전극 형성 슬러리 조성물은 결합제로서의 수계 자체-증점형 중합체 라텍 스 입자, 및 하나 이상의 고체 미립자 분말형 애노드-형성 물질을 포함한다. 일양태에서, 자체-증점형 중합체 라텍스 입자는 유리하게는 55°C 미만의 Tg를 갖고 40 내지 400mg 이하의 KOH의 산가(acid number)(KOH 당량, mg)(여기서, 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 에틸렌성 불포화 단량체(들)의 산 기의 적어도 10%는 중화된 형태이다)를 갖는다. 추가로, 중합체 라텍스 입자는 플루오르화 단량체, 또는 중합되어 있는 부타디엔 단량체를

포함하지 않는다. 다른 양태에서, 전극 형성 슬러리 조성물은 카복시 메틸 셀룰로스(CMC), 추가의 레올로지 개질제 첨가제, 불소 함유 결합제, 및/또는 공액 이중 결합 함유 단량체를 함유하지 않는다. 다른 양태에서, 자체-중점형 결합제의 pH는 9 내지 2, 바람직하게는 8 내지 3, 보다 바람직하게는 7 내지 4이다. 다른 양태에서, 전극 형성 슬러리 조성물은 휘발성 유기 화합물(VOC)을 매우 적게 함유하거나 함유하지 않으며, 또는 5부 미만, 또는 2부 미만, 또는 1부 미만, 또는 0.5부 미만 VOC 및/또는 접착 촉진제 및/또는 유착제를 함유한다. 다른 양태에서, 전극 형성 슬러리 조성물은 CMC, 추가의 레올로지 개질제 첨가제, 불소 함유 결합제, 및/또는 공액 이중 결합 함유 중합체를 함유하지 않으며, 자체-중점형 결합제의 pH는 5 미만이고, 전극 형성 슬러리 조성물은 VOC를 매우 적게 함유하거나 함유하지 않는다.

- [0016] 전극 형성 슬러리 조성물이 제공된다. 전극 형성 슬러리 조성물은 a) 하나 이상의 미립자 전극-형성 물질 10 내지 300부; b) 중합체 라텍스 입자 0.1 내지 60부; 및 c) 물 100부를 포함한다. 전극 형성 슬러리 조성물은 전극을 형성할 수 있다. 중합체 라텍스 입자 b)는 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하며; 플루오르화 단량체, 또는 중합되어 있는 부타디엔 단량체를 포함하지 않는다. 중합체 라텍스 입자 b)는 하기의 특성을 갖는다:
- [0017] - 55°C 이하의 Tg 및/또는 25°C 이하의 최소 막 형성 온도;
- [0018] - 500nm 미만의 체적 평균 입자 크기;
- [0019] - 일양태에서 9 내지 2, 일양태에서 8 내지 3, 다른 양태에서 7 내지 4의 pH;
- [0020] - 중합체 라텍스 입자 내의 에틸렌성 불포화 단량체의 산 작용기의 적어도 10%가 중화되도록, KOH 당량 40 내지 400mg의 산가; 및
- [0021] - 물 중의 중합체 라텍스 입자의 5중량%는 10s<sup>-1</sup>의 전단 속도 및 25°C에서 적어도 1000cP의 점도를 갖는다.
- [0022] 전극 형성 슬러리 조성물은 다음과 같은 임의 성분들을 포함할 수 있다:
- [0023] - 침강방지제, 계면활성제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제 0 내지 10부;
- [0024] - 하나 이상의 습윤제 0 내지 5부;
- [0025] - 하나 이상의 분산제 0 내지 5부;
- [0026] - 매우 적거나 함유되어 있지 않은 휘발성 유기 화합물(VOC) 0 내지 5부, 또는 하나 이상의 VOC, 및/또는 접착 촉진제 및/또는 유착제 5부 미만, 또는 2부 미만, 또는 1부 미만, 또는 0.5부 미만 (그러나, 언급된 바와 같이, 이러한 유착제는 바람직하게는 본 개시내용에 개시된 결합제의 특정 구조로 인해 포함되지 않고 필요하지도 않다), 및
- [0027] - 레올로지 개질제 첨가제 0 내지 5부 (그러나, 또한, 이는 바람직하게는 본 개시내용에 개시된 결합제의 특정 구조로 인해 포함되지 않고 필요하지도 않다).
- [0028] 적용 가능성의 추가 영역은 본원에 제공된 설명으로부터 명백해질 것이다. 설명 및 특정 예는 예시의 목적으로만 의도되었으며 본 개시의 범주를 제한하려는 의도가 아님이 이해되어야 한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 결합제의 목적은, 통상적으로 활성 물질(리튬 이온을 수용할 수 있는 물질)과 전도성 물질을 포함하는 미립자 전극-형성 물질의 매트릭스에 접착력과 응집력을 제공하는 것이다. 결합제로서 본원 개시된 중합체 라텍스 입자는 상대적으로 높은 백분율의 산 작용기를 함유한다. 결합제로서 본원 개시된 중합체 라텍스 입자는 또한 다른 단량체를 함유할 수 있다.
- [0030] 전극으로 사용하기 위한 본원에 개시된 조성물은 용액, 분산액 또는 페이스트 형태일 수 있지만 통상 슬러리로 제조된다. 따라서, 전극 형성은 전극 형성 슬러리 조성물의 층을 집전체에 도포함으로써 수행될 수 있다. 이어서, 전도성 전극 형성 슬러리 조성물 층을 건조시켜, 집전체에 부착된 전극 물질의 층을 형성한다.
- [0031] 본원에서 사용된 용어 "전극"은 집전체 상에 캐스팅된 전극 형성 슬러리 조성물의 건조 층을 지칭한다. 통상, 전극은, 분산된 전극-형성 성분과 결합제(들)의 슬러리 또는 페이스트를 박막으로 캐스팅한 다음 상기 박막을 건조시켜 전극을 형성함으로써 제조된다. 상기 건조된 막을 전극이라고 지칭한다.

- [0032] 본원에서 사용된 용어 "전극 조립체"는 집전체와 그 위에 건조되어 있는 건조 전극의 조합이다. 분산된 전극-형성 성분과 결합제(들)의 슬러리 또는 페이스트를 구리 또는 니켈 호일과 같은 집전체 상에 캐스팅하여 전극 조립체를 형성할 수 있다. 전극 조립체는 물에 분산된 알루미나 및 결합제와 같은 분리막 형성 슬러리로 추가로 코팅될 수 있다. 분리막 슬러리는 습식-상-습식(wet-on-wet) 공정에서 듀얼 또는 멀티-다이를 사용하여 1단계 공정으로 전극 슬러리와 동시에 캐스팅할 수 있다. 대안적으로, 전극이 건조된 후, 분리막 슬러리를 전극 상에 캐스팅할 수 있거나, 독립형 분리막을 전극 표면 상에 부착할 수 있다. 따라서 전극 조립체는 집전체, 건조된 전극막, 및 전극 상부 표면 상에 임의로 분리막을 포함한다.
- [0033] 중합체성 결합제의 기능은 전극-형성 미립자를 집전체에 함께 결합시키고 배터리 사용 과정에서 기계적 특성을 제공하는 것이다.
- [0034] 전극으로 사용하기 위한 조성물은 당업계에 공지된 임의의 방법으로 침착될 수 있다. 이러한 도포 방법의 비제한적인 예는 분무, 롤링, 드로우다운 바 도포, 버드 바 도포, 그라비아, 슬롯 코팅, 또는 기타 코일 코팅 방법을 포함한다. 상기 조성물을 건조시키고, 임의로 열을 가하여 물 및 기타 휘발성 물질을 제거한다. 상기 조성물의 코팅은 이의 다공성을 감소시키기 위해 건조 단계 이후에 임의로 캘린더링될 수 있다. 원하는 건조를 달성하기 위해, 건조 시간, 온도 및 임의의 진공을 조절할 수 있다.
- [0035] 집전체는 메쉬, 폼, 호일, 막대, 또는 집전체 기능을 방해하지 않는 또 다른 형상의 구조적 형태일 수 있다. 전극이 양극(캐소드)인지 음극(애노드)인지에 따라 집전체 재료가 달라진다. 가장 일반적인 음극용 집전체는 구리( $Cu^0$ ) 또는 니켈( $Ni^0$ ) 금속의 시트 또는 호일이다. 애노드용 전극 재료는 애노드 조립체 형성을 위해 집전체의 표면에 도포되며 이는 상기 표면에 부착되어야 한다.
- [0036] 본원에 사용된 용어 "슬러리"는 수중의 미세 고체 물질 및 결합제를 포함하는 자유-유동 또는 유동성 및/또는 펄핑 가능한 현탁액을 의미한다. 이러한 미세 고체는, 통상 2차 배터이용 전극 형성에 필요한 전기화학적 활성 물질(들) 및 전도성 물질(들)인 고체 입자에 더하여, 특히 중합체성 결합제 입자가 포함될 수 있다. 첨가제가 물에 용해될 수도 있다.
- [0037] 전술된 바와 같이, 전극 형성 슬러리 조성물이 제공된다. 전극-형성 슬러리는 a) 하나 이상의 미립자 전극-형성 물질 10 내지 300부; b) 중합체 라텍스 입자 0.1 내지 60부; 및 c) 물 100부를 포함한다. 전극 형성 슬러리 조성물은 전극을 형성할 수 있다. 중합체 라텍스 입자는 b) i) 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하고, ii) 플루오르화 단량체, 또는 중합되어 있는 부타디엔 단량체를 포함하지 않는다.
- [0038] 중합체 라텍스 입자 b)는 하기의 특성을 갖는다:
- [0039] - 55°C 이하의 Tg 및/또는 25°C 이하의 최소 막 형성 온도;
- [0040] - 500nm 미만의 체적 평균 입자 크기;
- [0041] - 일양태에서 9 내지 2, 다른 양태에서 8 내지 3, 다른 양태에서 7 내지 4의 pH;
- [0042] - 중합체 라텍스 입자 b) 내의 i) 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체로부터의 산 작용기의 적어도 10%가 중화되도록, KOH 당량의 40 내지 400mg의 산가; 및
- [0043] - 물 중의 중합체 라텍스 입자의 5중량%는  $10s^{-1}$ 의 전단 속도 및 25°C에서 적어도 1000cP의 점도를 갖는다.
- [0044] 전극 형성 슬러리 조성물은 다음과 같은 임의의 성분들을 포함할 수 있다:
- [0045] d) 하나 이상의 습윤제 0 내지 5부;
- [0046] e) 하나 이상의 분산제 0 내지 5부;
- [0047] f) 하나 이상의 VOC 0 내지 5부, 매우 적거나 함유되어 있지 않은 휘발성 유기 화합물 (VOC), 또는 VOC, 및/또는 접착 촉진제 및/또는 유착제 5부 미만, 또는 2부 미만, 또는 1부 미만, 또는 0.5부 미만;
- [0048] g) 레올로지 개질제 첨가제 0 내지 5부; 및
- [0049] h) 침강방지제, 계면활성제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제 0 내지 10부.
- [0050] 리튬 이온 배터리 및/또는 리튬 이온 커패시터의 전극 필름은 a) 미립자 또는 분말형 애노드-형성 물질 및 b)

결합제 물질인 중합체 라텍스 입자를 포함할 수 있다.

[0051] 유리하게는, 본 발명의 전극 형성 슬러리 조성물은 바람직하게는 카복시 메틸 셀룰로스(CMC) 및/또는 불소-함유 결합제, 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 폴리에틸렌 클로로트리플루오로에틸렌(ECTFE) 폴리에틸렌 테트라플루오로에틸렌(ETFE), 플루오르화-에틸렌-프로필렌(FEP), 퍼플루오로-알콕시(PFA), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 플루오로아크릴레이트, 또는 플루오로실리콘을 포함하지 않는다. 불소-함유 중합체는 상대적으로 매우 고가이며, 일반적으로 표면 에너지가 낮거나 접착력이 낮아서 결합제 효능이 저하된다. 본 발명의 전극 형성 조성물은 또한 바람직하게는 부타디엔, 이소프렌, 및/또는 클로로프렌을 단량체 또는 공단량체로서 함유하는 것과 같은 공액 이중 결합-함유 중합체를 포함하지 않는다. 공액 이중 결합을 함유하는 중합체는 산화되기 쉬우며 그 결과 상기 중합체의 수명과 유용성이 감소한다. 본 발명의 전극 형성 조성물은 바람직하게는 본 발명의 자체-중점형 결합제를 제외하고 임의의 레올로지 첨가제를 함유하지 않는다.

[0052] 미립자 애노드-형성 물질 a)

[0053] 본원에 개시된 전극 형성 슬러리 조성물은 하나 이상의 미립자 애노드-형성 물질을 물 100부를 기준으로 10 내지 500부 포함한다. 일양태에서, 전극 형성 슬러리는 하나 이상의 미립자 애노드-형성 물질을 물 100부를 기준으로 20 내지 400부 포함할 수 있다. 일양태에서, 전극 형성 슬러리는 하나 이상의 미립자 애노드-형성 물질을 물 100부를 기준으로 30 내지 300부 포함할 수 있다. 일양태에서, 전극 형성 슬러리는 하나 이상의 미립자 애노드-형성 물질을 물 100부를 기준으로 50 내지 200부 포함할 수 있다.

[0054] 미립자 애노드-형성 물질은 전도성 탄소 첨가제, 탄소 나노튜브(CNT), 합성 흑연, 천연 흑연, 경질 탄소, 활성 탄소, 카본 블랙, 그래핀, 메소다공성 탄소, 비정질 실리콘, 반결정질 실리콘, 이산화규소, 실리콘 나노와이어, 주석, 산화주석, 게르마늄, 티탄산리튬, 전술한 물질들의 혼합물 또는 복합물, 및/또는 리튬 이온 배터리에서 애노드로서 사용하기에 적합한 것으로 당업계에 공지되었거나 본원에 기술된 기타 물질을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 이러한 미립자는 활성 물질, 즉, 리튬 이온을 삽입(수용)할 수 있는 물질, 및 전도성 물질을 포함할 수 있다. 리튬 이온 커패시터 및/또는 리튬 이온 배터리의 전극 막은 건조 후 미립자 애노드-형성 물질을 약 80중량%, 바람직하게는 최대 94중량%, 더욱 바람직하게는 최대 98중량% 포함할 수 있다. 이러한 애노드 형성 물질은 통상 고체 분말 형태이다.

[0055] 카본 블랙 및 흑연 분말과 같은 전도성 탄소 물질이, 전기화학 시스템의 내부 전기 저항을 감소시키기 위해 양극 및 음극에 널리 사용된다. 전도성 탄소의 비제한적인 예는 퍼니스 블랙(furnace black), 아세틸렌 블랙, CNT, 미세 흑연 분말, 기상 증착 흑연 섬유, 및 케첸(Ketjen) 카본 블랙을 포함할 수 있다. 전극 형성 물질 a)에서 활성 물질에 대한 전도성 탄소의 통상의 부하(load) 수준은 일반적으로 상기 미립자 애노드-형성 물질의 총량의 0.1중량% 내지 20중량% 범위내이고, 보다 바람직하게는 0.5중량% 내지 10% 범위내이다.

[0056] 전극 형성 슬러리 조성물에 존재하는 미립자 애노드-형성 물질 (활성 물질 및 전도성 탄소 모두 포함) a)의 양은 상기 조성물의 총 건조 중량의 50wt% 내지 99wt%, 바람직하게는 상기 조성물의 총 건조 중량의 80wt% 내지 98wt%, 가장 바람직하게는 94wt% 내지 98wt%일 수 있다.

[0057] 중합체 라텍스 입자 b)

[0058] 전극 형성 슬러리 조성물은 결합제로서 중합체 라텍스 입자 b)를 추가로 포함한다. 상기 결합제는 전극에 존재하며, 결합제의 주요 기능 중 하나는 활성 물질과 전도성 물질을 함께 결합시키는 것 뿐만 아니라 전극을 집전체에 접촉시키는 데 기여하는 것이다.

[0059] 중합체 라텍스 입자 b)는 전극 형성 슬러리 조성물 내의 c) 물 100부당 0.1 내지 20부로 전극 형성 슬러리 조성물에 존재한다. 일양태에서, 중합체 라텍스 입자 b)는 전극 형성 슬러리 조성물 내의 c) 물 100부당 0.5 내지 20부, 다른 양태에서 1 내지 15부, 다른 양태에서 2 내지 10부로 전극 형성 슬러리 조성물에 존재한다.

[0060] 본 발명자는, 놀랍게도, 본원 개시된 중합체 라텍스 입자 b) 결합제의 Tg는 중합체 라텍스 입자 b) 결합제의 기계적 특성의 균형을 맞추기 위해 원하는 범위 내에 있어야 함을 밝혀내었다. Tg는, 플라스틱의 물리적 특성이, 열가소성(예를 들어, 가요성, 연성, 신축성)으로부터, 중합체 라텍스 입자 b) 결합제의 가요성과 연신율을 제한하는 유리질 상태의 특성으로 변하는 온도이다. 그 결과, 전극을 구부릴 때, 전극에 균열(가시적인 또는 미세한 균열)이 형성되어 전극 성능이 저하될 수 있다. Tg 이상에서, 중합체 라텍스 입자 b) 결합제는 가요성과 연신율을 수용할 수 있는 고무질 물질처럼 거동한다. 따라서, 중합체 라텍스 입자 b) 결합제의 특성은 이의 Tg 초과 및 미만에서 극적으로 상이할 수 있다. 전극 취급의 용이성 및 우수한 전극 성능을 위해, 중합체 라텍스 입

자 b)의 Tg는, 실온에 가깝거나 바람직하게는 실온 미만, 즉, 특정 양태에 따라, 55℃ 미만, 45℃ 미만, 35℃ 미만, 25℃ 미만, 20℃ 미만, 또는 10℃ 미만일 수 있다.

[0061] 본 발명의 범주를 제한하지 않고 임의의 이론에 얽매이려는 의도 없이, 본원에 개시된 전극 형성 슬러리 조성물을 사용하여 만족스러운 전극 무결성을 갖기 위해, 수성 상이 증발함에 따라, 결합체 입자를 포함하는 중합체 라텍스 입자 b)는, 상호연결된 전극 네트워크에서 활성 물질과 전도성 탄소를 보유할 수 있는 연속 네트워크로 유착된다. 중합체 라텍스 입자 b) 결합체의 최소 막 형성 온도(minimum film formation temperature)(MFFT)는 물이 증발하여 연속 막을 형성함에 따라 중합체 입자의 유착이 발생하는 최소 온도이다. MFFT는 중합체 라텍스 입자 b)가 유착되어 연속 막을 형성하는 최소 온도이다. 중합체 라텍스 입자 b) 결합체는 유리하게는 실온에 가깝거나 실온보다 낮은 온도, 즉, 특정 양태에 따라 55℃ 미만, 50℃ 미만, 45℃ 미만, 35℃ 미만, 25℃ 미만, 또는 20℃ 미만의 MFFT를 갖는다. 적절한 Tg는 전극 처리 및 취급에 도움이 된다.

[0062] 중합체 라텍스 입자 b)의 바람직한 Tg로 인해, 본 발명의 전극 형성 슬러리 조성물의 휘발성 유기 함량(VOC)에 기여하는 유착제를 첨가할 필요는 거의 또는 전혀 없다. 일양태에서, 전극 형성 조성물은 0 내지 5wt% 미만, 다른 양태에서 0 내지 1wt% 미만, 다른 양태에서 0 내지 0.1wt% 미만의 VOC 함량을 갖는다.

[0063] 시차 주사 열량계(DSC)를 사용한 열 분석은 건조 후 결합체로서의 중합체 라텍스 입자 b)의 유리 전이 온도(Tg)를 측정하는 편리한 방법을 제공할 수 있다. 측정은 10℃/min의 표준 가열 속도를 사용하여 ATSM-D3418-15(2018)에 따라 수행한다. 본 개시내용에서 보고된 측정된 유리 전이 온도는 달리 언급되지 않는 한 제2 가열 사이클 동안 측정한다. 본원에 보고된 추정 유리 전이 온도는 Fox 방정식을 사용하여 계산한다.

[0064] 중합체 라텍스 입자 b)는, 중합된 단량체로서,

[0065] i) 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하고;

[0066] ii) 플루오르화 단량체, 또는 중합되어 있는 공액 이중 결합 함유 단량체를 포함하지 않는다. 특정 양태에 포함되지 않는 이러한 단량체의 비제한적 예는, 부타디엔, 이소프렌, 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로폴리비닐에테르, 퍼플루오로메틸비닐 에테르, 플루오로 아크릴레이트 단량체, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0067] 일양태에서, 중합체 라텍스 입자 b)는 500nm 미만, 다른 양태에서 250nm 미만, 다른 양태에서, 150nm 미만의 체적 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0068] 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 에틸렌성 불포화 단량체 i)

[0069] 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체 i)와 관련하여, 특히, 중합체 라텍스 입자 b)에 단량체 i)로서 포함된 카복실산 관능기-함유 단량체가 상당히 유리한 효과를 갖는 애노드용 결합체를 형성하는 중합체 라텍스 입자에서 사용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 단량체에 포함될 수 있는 카복실산 기에 더하여 다른 적합한 산 기는 설펜산 및 황산 기 또는 포스폰산 및 인산 기이다.

[0070] 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적합한 에틸렌성 불포화 단량체 i)의 비제한적 예는 (메트)아크릴산, 베타-카복시에틸 아크릴레이트, 4 스티렌 설펜산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설펜산, 및 이타콘산, 말레산, 푸마르산의 모노-에스테르, 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0071] 예를 들어, 중합체 라텍스 입자 b) 내의 상기 전체 중합된 단량체의 10 내지 60중량%는 i) 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체일 수 있다. 일양태에서, 중합체 라텍스 입자 b) 내의 상기 전체 중합된 단량체의 20 내지 55중량%, 다른 양태에서 25 내지 45중량%, 다른 양태에서 30 내지 55중량%를 포함하는 중합체 라텍스 입자는 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체 i)일 수 있다.

[0072] 위에서 인용한 특정 참고문헌과는 대조적으로, 전극 형성 슬러리 조성물에서 결합체로서 기능하는 자체-증점형 중합체 라텍스 입자 b)는, 적절한 슬러리 점도에 도달하기 위해 암모니아 용액, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨과 같은 염기를 수성 중합체 라텍스 입자 b) (결합체)에 첨가함으로써, 전극 형성 조성물을 생성하는 제1단계 이전에 또는 상기 단계에서 부분적으로 중화될 수 있다.

[0073] 상기 중합체 라텍스 입자 b)는, 산성 조건에서 전극 형성 조성물 내의 결합체로서 사용되는 자체-증점형 중합체 라텍스 입자 b)가 염기에 의해 중화되기 전에 200cP 미만의 매우 낮은 점도를 갖는 예멸전 형태이기 때문에, 자체-증점형이다. 어떠한 이론에 얽매이는 것을 의도하지 않고, 자체-증점형 결합체가 암모니아 용액이나 수산화

리튬 용액과 같은 염기로 부분적으로 또는 전체적으로 중화되면, 이는, 예를 들어, 중합체 라텍스 입자 b)의 에멀전의 유체역학적 체적의 증가로 인해, 자체-중점형 메커니즘을 나타낸다.

[0074] 특히, 중합체 라텍스 입자 a)는, 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체 i)의 산 작용기의 적어도 10%가 중화되도록, KOH 당량의 40 내지 400mg의 산가를 갖는다. 일양태에서, 산가는 KOH 당량의 50 내지 350mg, 다른 양태에서 75 내지 325mg, 다른 양태에서 100 내지 300mg이다. 따라서, 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체 i)의 산가의 바람직하게는 적어도 10%, 보다 바람직하게는 적어도 20%, 가장 바람직하게는 적어도 30%가 중화된다. 따라서, 전극 형성 슬러리 조성물의 pH가 9 내지 2, 바람직하게는 8 내지 3, 보다 바람직하게는 7 내지 3, 가장 바람직하게는 7 내지 4가 되도록 충분한 양의 염기가 전극 형성 슬러리 조성물에 첨가될 수 있다. 적합한 염기는 수산화리튬, 암모니아(수산화암모늄), 수산화칼륨, 수산화나트륨, 트리에틸 아민, N,N-디메틸 에탄올 아민, n-모르폴린, 또는 n-메틸 모르폴린을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 수산화리튬이 가장 바람직하다.

[0075] 따라서, 중합체 라텍스 입자 b)는 자체-중점형이어서, 에멀전의 pH가 ??이면, 물 중의 중합체 라텍스 입자의 5wt%가 10s<sup>-1</sup>의 전단 속도 및 25°C에서 100cP 미만의 점도를 가지며, 에멀전의 pH가 4 이상이 되도록 염기를 첨가하면, 에멀전의 점도는 적어도 10배 또는 10s<sup>-1</sup>의 전단 속도 및 25°C에서 적어도 1000cP로 증가한다. 일양태에 따라, 물 중의 중합체 라텍스 입자 b)의 에멀전의 pH가 7 또는 7 미만, 또는 6 또는 6 미만, 또는 5 또는 5 미만이 되도록 염기의 첨가 이후에, 물 중의 중합체 라텍스 입자 b)의 5wt%는 10s<sup>-1</sup>의 전단 속도 및 25°C에서 적어도 2000cP의 점도를 갖는다.

[0076] 중합체 라텍스 입자 b)의 공단량체

[0077] 결합제 특성과 자체-중점형 특성 사이의 우수한 균형을 달성하기 위해, 중합체 라텍스 입자 결합제는 통상적으로 위에서 논의된 산 기 i)를 함유하는 단량체 및 기타 공단량체로부터 제조된 공중합체일 수 있다.

[0078] 비이온성 에틸렌성 불포화 단량체 ii)

[0079] 예를 들어, 특정 소수성 기가 중합체 입자 b)에 포함될 수 있으며, 이는, 건조시 전극을 형성하기 위한 견고한 3차원 결합체로서 작용할 것이다. 이러한 소수성 기는, 적어도 하나의 산 작용기를 포함하는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 단량체 i)에 더하여, 중합된 단량체로서, 중합체 라텍스 입자 b)에 존재할 수도 있는 공단량체로부터 유래된다.

[0080] 이와 같은 적합한 비이온성 에틸렌성 불포화 단량체 ii)는, (메트)아크릴산 또는 기타 산의 비-수 가용성 저급 알킬 에스테르이고/이거나 소수성 개질된 폴리옥시알킬렌 에스테르(들) 및 비이온성 기 함유 단량체와 같은 소수성 기 함유 회합성 단량체일 수 있다. 적합한 비이온성 에틸렌성 불포화 단량체 ii)는 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르, 예를 들어 C1 내지 C12 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴, 비닐 아세테이트, 스티렌 및 이의 유도체, 디이소부틸렌, 비닐피롤리돈, 비닐카프로락탐, 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0081] 중합체 라텍스 입자 b)는, 중합된 단량체로서, 적어도 하나의 비이온성 에틸렌성 불포화 단량체 ii)를 상기 전체 중합된 단량체의 40 내지 90중량%로 포함할 수 있다. 중합체 라텍스 입자 b)는, 중합된 단량체로서, 적어도 하나의 비이온성 에틸렌성 불포화 단량체 ii)를 상기 전체 중합된 단량체의 바람직하게는 45 내지 85중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 80중량%, 가장 바람직하게는 50 내지 75중량%로 포함한다.

[0082] 가교결합성 단량체 iii):

[0083] 자체-중점형 중합체 라텍스 입자 b)의 무한 팽창을 억제하기 위해 임의의 가교결합체를 중합체 라텍스 입자 b)에 혼입시켜 연결 마이크로겔을 형성할 수 있다.

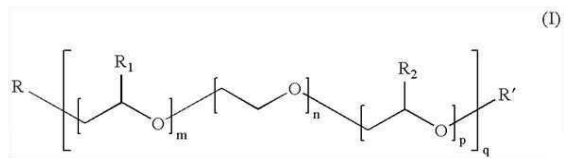
[0084] 중합체 라텍스 입자 b)(결합제)는, 적어도 2개의 자유 라디칼 중합 가능한 에틸렌성 불포화 모이머를 함유하는 가교결합 단량체를 사용함으로써 임의로 가교결합될 수 있다. 일양태에서, 본 발명에 사용되는 가교결합체는, 통상적으로, 폴리비닐 방향족 단량체 (디비닐벤젠, 및 디알릴 프탈레이트); 폴리알케닐 에테르 (트리알릴 펜타에리트리톨, 디알릴 펜타에리트리톨, 디알릴 수크로스, 옥타알릴 수크로스, 및 트리메틸올프로판 디알릴 에테르); 다중알코올 또는 다중산의 다중불포화 에스테르 (트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트)이다. 다른 양태에서, 이러한 가교결합성 단량체 iii)는 펜타에리트리톨, 소르비톨, 또는 수크로스; 펜타에리트리톨, 소르비톨, 또는 수크로스로부터 선택된 폴

리올로부터 유도된 디아크릴산 또는 디메타크릴산 에스테르; 디비닐 나프탈렌, 트리비닐벤젠, 1,2,4-트리비닐사이클로hex산, 트리알릴 펜타에리트리톨, 디알릴 펜타에리트리톨, 디알릴 수크로스, 트리메틸올프로판 디알릴 에테르, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디알릴 이타코네이트, 디알릴 푸마레이트, 디알릴 말레레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 디(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 메틸렌비스(메트)아크릴아미드, 트리알릴시아누레이트, 디알릴 프탈레이트, 디비닐벤젠 및 이들의 혼합물이다. 다른 양태에 따라, 이러한 가교결합제는 DAP: 디알릴 프탈레이트; EGDMA: 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; MBA: 메틸렌 비스 아크릴아미드; DVB: 디비닐벤젠; FRA: 비사이클로펜테인옥시에틸-메타크릴레이트 APE: 트리메틸올 프로판 트리알릴 에테르; 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0085] 가교결합성 단량체 iii)는 중합체 라텍스 입자 b) 내의 전체 중합체 단량체의 0.05 내지 5중량%로 중합체 라텍스 입자 b) 내에 존재할 수 있다. 일양태에서, 가교결합성 단량체 iii)는 중합체 라텍스 입자 b) 내의 전체 중합체 단량체의 0.01 내지 4중량%, 다른 양태에서 0.1 내지 3중량%, 다른 양태에서 0.1 내지 2중량%로 존재한다.

[0086] 수소 또는 탄소수 1 내지 60의 소수성 아릴 또는 알킬 쇠에 의해 말단화되며 에틸렌성 불포화를 갖는 옥시알킬화 단량체 iv)

[0087] 본원 개시된 중합체성 결합제 b)는 탄소수 10 내지 60의 소수성 아릴 또는 알킬 쇠에 의해 말단화되며 에틸렌성 불포화를 갖는 옥시알킬화 단량체 또는 단량체들 iv)을 추가로 함유할 수 있으며, 이는 하기 화학식 (I)을 갖는다:



[0088] 여기서,

[0089] m 및 p는 0 내지 150개의 알킬렌 옥사이드 단위의 수를 나타내고,

[0090] n은 5 내지 150개의 에틸렌 옥사이드 단위의 수를 나타내고,

[0091] q는,  $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ , 바람직하게는  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 이 되게 하는 1 이상의 정수를 나타내고,

[0092] R<sub>1</sub>은 메틸 또는 에틸 기를 나타내고,

[0093] R<sub>2</sub>는 메틸 또는 에틸 기를 나타내고,

[0094] R은 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 크로톤산 에스테르의 기에 속하는 중합성 불포화 작용기를 나타내고,

[0095] R'은 탄소수 10 내지 60의 소수성 아릴 또는 알킬 쇠를 나타낸다.

[0096] 상기 단량체 iv)의 소수성 아릴 또는 알킬 쇠는 중합체 라텍스 중합체 b)와 애노드-형성 물질 a) 사이에 추가의 상호작용을 부여하여 분산성을 개선시킬 수 있다. 이는 또한 중화시에 전극 형성 조성물의 레올로지 특성을 개선할 수 있다. 일양태에서, 본원 개시된 중합체성 결합제 b) 중의 옥시알킬화 단량체 iv)의 중량 백분율은 중합체 라텍스 입자 b) 중의 단량체의 바람직하게는 0.1 내지 15중량% 범위내, 다른 양태에서 1 내지 10중량% 범위내, 다른 양태에서 2 내지 7중량% 범위내이다.

[0097] 일양태에 따라, q는  $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 이 되게 하는 1 이상의 정수를 나타낸다.

[0098] 일양태에 따라, R은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴우레탄, 메타크릴우레탄, 비닐, 알릴, 메탈릴, 이소프레닐, 불포화 우레탄 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 기를 나타낸다. 다른 양태에 따라, R은 아크릴우레탄, 메타크릴우레탄, α-α'-디메틸-이소프로페닐-벤질우레탄, 알릴우레탄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 기를 나타낸다. 일양태에 따라, R은 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴우레탄, 메타크릴우레탄, 비닐, 알릴, 메탈릴 및 이소프레닐, 말레산의 에스테르, 이타콘산의 에스테르, 크로톤산의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 기를 나타낸다. 일양태에 따라, R은 메타크릴레이트 기를 나타낸다.

- [0100] 전극 형성 슬러리 조성물 내의 임의 성분:
- [0101] d) 임의로 하나 이상의 습윤제 0 내지 5부;
- [0102] e) 임의로 하나 이상의 분산제 0 내지 5부;
- [0103] f) 임의로 하나 이상의 VOC, 매우 적거나 함유되어 있지 않은 휘발성 유기 화합물(VOC), 또는 5부 미만, 또는 2부 미만, 또는 1부 미만, 또는 0.5부 미만 VOC 및/또는 접착 촉진제 및/또는 유착제;
- [0104] g) 임의로 레올로지 개질제 첨가제 0 내지 5부; 및
- [0105] h) 임의로 침강방지제, 계면활성제, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제 0 내지 10부.
- [0106] 적용:
- [0107] 전극 형성 조성물은 전기 에너지 저장 장치 내에서 사용하기 위한 애노드 상의 활성 층으로서 사용될 수 있다. 또한, 애노드는, 건조된 형태의 본원에 개시된 전극 형성 슬러리 조성물로 적어도 하나의 표면이 코팅된 집전체로부터 제조되어, 애노드가 적어도 10마이크론의 두께를 갖고 z 방향에서  $100\Omega \cdot \text{cm}$  미만의 비저항을 나타낸다는 것으로 개시되어 있다. 비저항은 실시예에 설명된 대로 측정된다.
- [0108] 애노드는 비수성 전해질을 함유하는 전기 에너지 저장 장치에서 사용될 수 있으며, 적어도 하나의 애노드를 포함하는 전기 에너지 저장 장치는, 건조된 형태의 본원에 개시된 전극 형성 슬러리 조성물로 적어도 하나의 표면이 코팅된 집전체로부터 제조된다. 전기 에너지 저장 장치는 비수성 유형의 배터리, 커패시터, 및 막 전극 조립체로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0109] 실시예
- [0110] a - 합성
- [0111] 실시예 1: 결합체의 제조
- [0112] 413g의 탈이온수 및 3.1g의 나트륨 도데실 설포네이트로 구성된 초기 충전물을 1L 반응기에 도입하였다. 113g의 메타크릴산, 204g의 부틸 아크릴레이트 및 0.525g의 디알릴 프탈레이트를 첫 번째 유리 비이커 내로 계량하고 1g의 나트륨 도데실 설포네이트 및 145g의 탈이온수와 혼합하였다. 0. 70g의 과황산암모늄을 두 번째 유리 비이커 내로 계량하고, 10g의 탈이온수에 용해시켰다. 0.07g의 중아황산나트륨을 세 번째 유리 비이커 내로 계량하고, 40g의 탈이온수에 용해시켰다.
- [0113] 상기 반응기의 내용물을  $76 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열하였다. 과황산염과 중아황산염의 2개 용액을 반응기에 한 번에 도입하였다. 2시간 동안, 첫 번째 비이커로부터의 단량체를  $76 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도에서 중합 반응기에 도입하였다. 이어서, 20g의 탈이온수에 용해된 0.106g의 과황산암모늄을 1시간에 걸쳐 반응기에 도입하였다. 이어서, 이를 1시간 동안 쿨링한 후 상기 배지를 냉각시킨 다음 여과하였다. 공중합체의 조성은 표 1에 열거되어 있다.
- [0114] 실시예 2: 결합체의 제조
- [0115] 단량체 선택 및 비율이 상이한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 결합체를 제조하였다. 사용된 전체 단량체에 대한 각 단량체의 중량 백분율이 표 1에 열거되어 있다.
- [0116] 실시예 3: 결합체의 제조
- [0117] 단량체 선택 및 비율이 상이한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 결합체를 제조하였다. 사용된 전체 단량체에 대한 각 단량체의 중량 백분율이 표 1에 열거되어 있다.
- [0118] 실시예 4: 결합체의 제조
- [0119] 단량체 선택 및 비율이 상이한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 결합체를 제조하였다. 사용된 전체 단량체에 대한 각 단량체의 중량 백분율이 표 1에 열거되어 있다.
- [0120] 실시예 5: 결합체의 제조
- [0121] 단량체 선택 및 비율이 상이한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 결합체를 제조하였다. 사용된 전체 단량체에 대한 각 단량체의 중량 백분율이 표 1에 열거되어 있다.

- [0122] 실시예 6: 결합체의 제조
- [0123] 단량체 선택 및 비율이 상이한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 결합체를 제조하였다. 사용된 전체 단량체에 대한 각 단량체의 중량 백분율이 표 1에 열거되어 있다.
- [0124] 실시예 7: 결합체의 제조
- [0125] 단량체 선택 및 비율이 상이한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 결합체를 제조하였다. 사용된 전체 단량체에 대한 각 단량체의 중량 백분율이 표 1에 열거되어 있다.
- [0126] 실시예 8: 결합체의 제조
- [0127] 단량체 선택 및 비율이 상이한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 결합체를 제조하였다. 사용된 전체 단량체에 대한 각 단량체의 중량 백분율이 표 1에 열거되어 있다.
- [0128] 실시예 9: 결합체의 제조
- [0129] 단량체 선택 및 비율이 상이한 점을 제외하고는 실시예 1과 유사한 방식으로 결합체를 제조하였다. 사용된 전체 단량체에 대한 각 단량체의 중량 백분율이 표 1에 열거되어 있다.
- [0130] b - 비교예의 슬러리 제형화
- [0131] Thinky ARE-310의 125mL 폴리에틸렌 용기에 6.5mm 지르코니아 볼 7개를 넣었다.
- [0132] 0.176gr의 카본 블랙(Timcal로부터의 Super P-Li) + 물 중의 2% 고형분의 2.0g의 카복시메틸 셀룰로스(CMC) 용액(Ashland Chemicals로부터의 7H3SF) 및 7.92g의 흑연 MCP 15 $\mu$ m을 첨가하고 2000rpm에서 2분 동안 혼합하였다. 이어서, 3.0g의 CMC 용액을 연속으로 첨가하고 2000rpm에서 2분 동안 혼합한 후, 또 다른 CMC 용액을 첨가하고 혼합하여, 총 CMC 용액 첨가량이 8.8에 도달하게 하였다. 이어서, 30% 고형분의 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 라텍스(Zeon으로부터) 1.76g을 첨가하고 2분 동안 2000rpm에서 2회 혼합하였다.
- [0133] 상기 슬러리는 부드러운 크립 특성을 나타내었으며, 10 l/s에서 Brookfield V-III로 측정된 점도 4000cP 및 pH 4 내지 7에서 약 47%의 고형분을 가졌다.
- [0134] c - 실시예의 슬러리 제형화
- [0135] 30% 고형분의 3g의 라텍스를 14g의 물로 희석한 후, 4.5 내지 6g의 암모니아 0.5% 용액을 첨가하여 수계 자체-중점형 아크릴 결합체를 제조한다. 최종 분산액은 4%의 고형분을 함유하며 자체-중점 효과를 나타낸다.
- [0136] Thinky ARE-310의 125mL 폴리에틸렌 용기에 6.5mm 지르코니아 볼 7개를 넣었다. 0.176gr의 카본 블랙(Timcal로부터의 Super P-Li) + 2.0g의 자체-중점된 라텍스 및 7.92g의 흑연 MCP 15 $\mu$ m을 첨가하고 2000rpm에서 2분 동안 혼합하였다. 이어서, 3.0g의 자체-중점된 라텍스를 연속으로 첨가하고 2000rpm에서 2분 동안 혼합한 후, 또 다른 자체-중점된 라텍스를 첨가하고 혼합하여, 총 자체-중점된 라텍스 첨가량이 9.973에 도달하게 하였다. 상기 슬러리는 부드러운 크립 특성을 나타내었으며, 10 l/s에서 Brookfield V-III로 측정된 점도 4000cP에서 약 47%의 고형분을 가졌다.
- [0137] d - 전극 제작 및 테스트
- [0138] 슬러리를 약 110 $\mu$ m의 습식 두께로 구리 호일 위에 캐스팅하고 120 $^{\circ}$ C에서 30분에 걸쳐 대류 오븐에 두었다. 이어서, 전극을 캘린더링하여 약 30제척%의 다공도에 도달하였다. 이어서, 캐스트(cast) 복합재를 스탬프 절단하여 1.33cm<sup>2</sup> 표면적을 갖는 샘플을 제조하였다. 샘플의 두께는 0.1마이크론의 정확도를 갖는 마이크로미터로 측정하였다. 비저항 측정을 위해, Instron 기계를 3개의 0.09cm<sup>2</sup> 금 도금된 전극과 함께 사용하였다. 3M 양면 테이프를 사용하여, 원형 Au-코팅 접점을 Instron의 고정장치(fixture)/척(chuck)에 부착하였다. 저항은 Yokogawa 디지털 저항계(755601, 4개 프로브)를 사용하여 측정하였다. Instron(SOON 로드 셀(load cell))을 사용하여 20N/min의 속도로 접촉 압력을 인가하였다. 모든 데이터는 다양한 부하에서 수동 기록하였다. 비저항  $\rho$ 는 다음과 같이 정의된다:
- [0139] 
$$\rho = \frac{RA}{\delta_{eff}} = \Omega \cdot \text{cm}$$
- [0140] 여기서, A는 겹보기 접촉 면적(cm<sup>2</sup>)이고, R은 측정된 저항(옴( $\Omega$ ))이고,  $\delta_{eff}$ 는 유효 두께(cm)이다.

- [0141] 질량 부하(mass loading)는 구리 호일에 지지된 건조된 전극에서 여러 개의 1/2인치 원형 샘플을 펀칭하고 이를 소수점 5자리 천칭으로 계량하여 측정하였다.
- [0142] 원하는 다공도에 도달하기 위해 전극을 실온에서 매우 높은 압력으로 캘린더링하였다. 전극의 다공도는 이의 예상 밀도(각 성분의 중량 기여도)와 겉보기 밀도로부터 역계산하였으며, 겉보기 밀도는, 마이크로미터와 소수점 5자리 천칭을 사용하여 전극의 중량과 체적을 측정하여 구하였다.
- [0143] 추정 Tg는 Fox 방정식을 사용하여 계산한다.
- [0144] MFFT는 수지 입자의 유동성(fluidity)과 전성(malleability) 및 이에 따른 이의 유착 능력을 보장하기 위해 "에틸렌 비히클의 최소 막 형성 온도(MFFT)에 대한 표준 테스트 방법"이라는 명칭의 ASTM-D2354-10(2018)에 따라 결정하였다. MFFT 데이터는 표 1 및 표 2에 열거되어 있다 (더 지원되는 MFFT 데이터가 생성될 예정이다).
- [0145] ASTM-D903(2017)에 따라 1인치 넓은 전극 표본을 사용하여 50mm/min 크로스헤드 속도에서 180도 박리를 사용하는 Instron을 사용하여 접착력을 측정하였다.
- [0146] 샘플의 산가는 전위차 적정에 의해 측정된 샘플 1g을 중화하는 데 필요한 수산화칼륨의 밀리그램 수이다. 측정은 전위차 적정에 의한 ASTM-D664(2018)에 따른다. 상세하게는, 라텍스 적당량을 계량하여 적정 용기에 넣고 이소프로판올(IPA)-물 용매 혼합물로 희석한다. 이어서, Mettler DL 50과 같은 자동 적정기를 사용하여 당량점까지 KOH로 샘플을 적정한다. 체적 평균 입자 크기는 Microtrac로부터의 Nanotrac UPA150을 사용하여 동적 광산란으로 측정하였다.
- [0147] pH를, Cole Parmer로부터의 휴대용 또는 벤치탑 pH 측정기로 측정하였다.
- [0148] 실험 결과는 표 1(실시에 1 내지 9) 및 표 2(실시에 10 내지 17)에 기재되어 있다.

**표 1**

표 1: 건조 및 캘린더링 후의 특성									
실시에	1	2	3	4	5	6	7	8	9
측정된 고체 (wt%) (결합제)	30	31	30	30	30	30	30	30	30
추정 Tg (°C)	3	-7	11	35	17	12	29	45	30
EA (wt%)	-	-	-	-	57	62	51.5	54	65.2
BA (wt%)	63.8	68.8	59.75	48.75	-	-	10	-	-
MAA (wt%)	36	31	40	51	-	-	38	44	34.6
AMPS Na					1	1			
AA (wt%)	-	-	-	-	41.9	36.9	-	-	-
가교결합제 유형	DAP	DAP	DAP	DAP	APE	APE	DAP	DVB	FRA
가교결합제 양 (wt%)	0.2	0.2	0.25	0.25	0.1	0.1	0.5	2	0.2
산가		202.2			326.4		247.8		
질량 부하 (mg/cm <sup>2</sup> )	-	11.9	-	-	10.7	-	8.5	-	-
두께 (μm)	-	75.9	-	-	67.3	-	54.3	-	-
다공도 (%)	-	29.4	-	-	28.7	-	31.3	-	-
박리 강도 (N/m)	-	9.3	-	-	11.3	-	27.9	-	-
100N에서의 비저항 (Ω·cm) (전극)	-	6.1	-	-	14.9	-	7.2	-	-

- [0149]
- [0150] DAP: 디알릴 프탈레이트; EGDMA: 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; MBA: 메틸렌 비스 아크릴아미드; DVB: 디비닐벤젠; FRA: 비사이클로펜테닐옥시에틸-메타크릴레이트 APE: 트리메틸올 프로판 트리알릴 에테르; AA: 아크릴산; BA: 부틸 아크릴레이트; MAA: 메타크릴산; EA: 에틸 아크릴레이트; AMPS Na: 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 나트륨 염

표 2

표 2: 건조 및 캘린더링 후의 특성									비교예	
실시예	10	11	12	13	14	15	16	17	18 Acrysol ASE-60	19* (비교)
측정된 고체 (wt%) (결합제)	30	28	32	30	32	31	30	30	28	
추정 Tg (°C)	29	18	53	31	38	0	43	38	84	106
EA (wt%)	56	72	54	64	63	61.5	59	63	-	
BA (wt%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
MAA (wt%)	41	27.5	43	34	37	-	40.75	37	-	
AMPS Na						1.5				
AA (wt%)	-	-	-	-	-	37	-	-	-	100
가교결합제 유형	EGDMA/ MBA	FRA	EGDMA/ MBA	EGDMA	-	-	DAP	-	-	
가교결합제 양 (wt%)	EGDMA: 1.5 MBA: 1.5	0.5	EGDMA: 1.5 MBA: 1.5	2	0	0	0.25	0	-	
산가			280.5		241.4		265.8	241.4	274	779.2
질량 부하 (mg/cm <sup>2</sup> )	-	-	9	-	8.1	-	9.2	8.7	7.2	균열
두께 (μ)	-	-	55.7	-	52.3	-	57.5	56.4	45.6	
다공도 (%)	-	-	28.6	-	31.6	-	29.2	31.5	24.3	
박리 강도 (N/m)	-	-	19.3	-	9.4	-	12.8	12.9	4.8	
100N에서 의 비저항 (Ω·cm) (전극)	-	-	8.2	-	10	-	11.6	10		

[0151]

[0152] 더 낮은 Tg, 및 산 함유 공단량체는, 박리 강도가 우수하고 비저항이 낮은 전극을 제공하였다.

[0153] \* 균열되었으며 우수한 막을 생성하지 않았다.

[0154] DAP: 디알릴 프탈레이트; EGDMA: 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트; MBA: 메틸렌 비스 아크릴아미드; DVB: 디비닐벤젠; FRA: 비사이클로펜테닐옥시에틸-메타크릴레이트 APE: 트리메틸올 프로판 트리알릴 에테르; AA: 아크릴산; BA: 부틸 아크릴레이트; MAA: 메타크릴산; EA: 에틸 아크릴레이트; AMPS Na: 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설포산 나트륨 염

[0155] 더 높은 Tg에서도, 산-함유 단량체가 결합체에 포함되면 박리 강도가 우수하고 비저항이 낮은 전극이 제공되었다.

[0156] 비교예는 ACRY SOL™ ASE-60을 사용하는 미국 공개 2020/203704 A1로부터 비롯된 것이다.

[0157] 일부 양태에서, 본원의 발명은 조성물 또는 공정의 기본적인 신규한 특성에 실질적으로 영향을 끼치지 않는 임의의 요소 또는 공정을 배제하는 것으로 이해될 수 있다. 추가로, 일부 양태에서, 본 발명은 본원에 명시되지 않은 임의의 요소 또는 공정을 배제하는 것으로 이해될 수 있다.

[0158] 본 발명은 특정 양태를 참조하여 본원에 예시되고 개시되어 있지만, 본 발명은 예시된 세부사항에 제한되도록 의도되지 않는다. 오히려, 청구범위의 균등한 범주 및 범위 내에서 본 발명을 벗어나지 않고도 세부사항에 대한 다양한 변형이 이루어질 수 있다.