



등록특허 10-2210836



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월02일  
(11) 등록번호 10-2210836  
(24) 등록일자 2021년01월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09J 101/28* (2006.01) *C08L 1/28* (2006.01)  
*C08L 25/14* (2006.01) *C08L 33/00* (2006.01)  
*H01M 4/13* (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09J 101/28* (2013.01)  
*C08L 1/286* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7035907
- (22) 출원일자(국제) 2014년05월21일  
심사청구일자 2018년11월27일
- (85) 번역문제출일자 2015년12월18일
- (65) 공개번호 10-2016-0014655
- (43) 공개일자 2016년02월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/038978
- (87) 국제공개번호 WO 2014/190059  
국제공개일자 2014년11월27일
- (30) 우선권주장  
61/826,794 2013년05월23일 미국(US)  
61/840,098 2013년06월27일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문현  
JP2010165493 A  
JP2010080297 A  
EP02341083 A1  
JP2002069198 A

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김한성

## (54) 발명의 명칭 전극용 결합제 조성물 및 그의 제조 방법

**(57) 요약**

본원에 개시된 및/또는 청구된 본 발명의 공정(들), 절차(들), 방법(들), 생성물(들), 결과(들), 및/또는 개념(들) (총체적으로 이하에서 "본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)"로서 언급됨)은 일반적으로 전지 전극에 사용하기 위한 결합제의 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 특히 비제한적으로, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은, 이온화가능한 수용성 중합체, 및 라텍스, 보호 콜로이드 및 케이킹방지제를 함유하는 재분산가능한 분말을 함유하는, 리튬 이온 전지의 전극의 제조 및 제작에 사용하기 위한 결합제 조성물에 관한 것이다. 추가로, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 일반적으로, 이온화가능한 수용성 중합체 및 재분산가능한 분말을 함유하는 결합제 조성물을 사용한, 전극 조성물 및 애노드 및 캐소드 둘 다인 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08L 25/14* (2013.01)

*C08L 33/00* (2013.01)

*C09J 101/284* (2013.01)

*C09J 101/286* (2013.01)

*H01M 4/13* (2013.01)

*H01M 4/139* (2013.01)

*H01M 4/622* (2013.01)

*C08L 2201/52* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (i) 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스를 포함하는 이온화가능한 수용성 중합체; 및  
(ii) - 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세테이트, 히드록시알킬 셀룰로스 중합체 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 보호 콜로이드,  
- 탄산칼슘, 카올린, 실리카, 탄소, 탄산리튬 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 케이킹방지제, 및  
- 라텍스 중합체

를 포함하는 재분산가능한 분말

을 포함하는, 리튬 이온 전지의 제조에 사용하기 위한 결합제 전구체 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 이온화가능한 수용성 중합체가 2 중량% 내지 75 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재하고, 재분산가능한 분말이 25 중량% 내지 98 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재하는 것인 결합제 전구체 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

- 보호 콜로이드가 0.1 중량% 내지 10 중량% 범위로 재분산가능한 분말 중에 존재하거나;
- 케이킹방지제가 1 중량% 내지 35 중량% 범위로 재분산가능한 분말 중에 존재하거나; 또는
- 라텍스 중합체가 30 중량% 내지 98.9 중량% 범위로 재분산가능한 분말 중에 존재하는 것인, 결합제 전구체 조성물.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 라텍스 중합체가 스티렌 부타디엔, 비닐 아세테이트 에틸렌, 스티렌 아크릴, 비닐 아크릴, 에틸렌 비닐베르사테이트 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 결합제 전구체 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 재분산가능한 분말이 입자 형태로 존재하고, 상기 입자의 평균 직경이 500  $\mu\text{m}$  미만인 결합제 전구체 조성물.

#### 청구항 7

제1항 내지 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 전극 활성 물질을 추가로 포함하는 결합제 전구체 조성물.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

- 이온화가능한 수용성 중합체가 0.25 중량% 내지 2.25 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재하고,
- 재분산가능한 분말이 0.25 중량% 내지 3.5 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재하고,

- 전극 활성 물질이 94.25 중량% 내지 99.5 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재하는 것인, 결합제 전구체 조성물.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 전극 활성 물질이 1) 탄소질 물질, 2) 규소계 합금, 3) 탄소질 물질, 및 Al, Ag, Bi, In, Ge, Mg, Pb, Si, Sn, Ti 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 복합 캠파운드, 4) 리튬 복합 금속 산화물, 5) 리튬-함유 질화물, 및 6) 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 애노드 활성 물질인 결합제 전구체 조성물.

#### 청구항 10

제7항에 있어서, 전극 활성 물질이 리튬-함유 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 캐소드 활성 물질인 결합제 전구체 조성물.

#### 청구항 11

제7항의 결합제 전구체 조성물을 물에 첨가함으로써 형성된 수성 슬러리 조성물.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

- 이온화가능한 수용성 중합체가 건조 중량 기준으로 0.25% 내지 2.25% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재하고,
- 재분산가능한 분말이 건조 중량 기준으로 0.25% 내지 3.5% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재하고,
- 전극 활성 물질이 건조 중량 기준으로 94.25% 내지 99.5% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재하는 것인, 수성 슬러리 조성물.

#### 청구항 13

제11항에 있어서,

- 이온화가능한 수용성 중합체가 건조 중량 기준으로 0.25% 내지 2.25% 범위로 슬러리 중에 존재하고,
- 보호 콜로이드가 건조 중량 기준으로 0.05% 내지 0.2% 범위로 슬러리 중에 존재하고,
- 케이킹방지제가 건조 중량 기준으로 0.1% 내지 0.5% 범위로 슬러리 중에 존재하고,
- 라텍스 중합체가 건조 중량 기준으로 0.5% 내지 4% 범위로 슬러리 중에 존재하고,
- 전극 활성 물질이 건조 중량 기준으로 94.25% 내지 99.1% 범위로 슬러리 중에 존재하는 것인, 수성 슬러리 조성물.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 25°C에서  $10\text{ s}^{-1}$  내지  $40\text{ s}^{-1}$  범위의 전단 속도에서 1,000 cps 내지 15,000 cps 범위의 브룩필드(Brookfield) 점도를 갖는 수성 슬러리 조성물.

#### 청구항 15

- (1) 전극 활성 물질, 및
- (2)
  - 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스를 포함하는 이온화가능한 수용성 중합체,
  - 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세테이트, 히드록시알킬 셀룰로스 중합체 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 보호 콜로이드,
  - 탄산칼슘, 카울린, 실리카, 탄소, 탄산리튬 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된

케이킹방지제, 및

- 라텍스 종합체

를 포함하는 결합제

를 포함하는 필름; 및

집전체

를 포함하는 리튬 이온 전지용 전극.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

### 배경 기술

[0001] <관련 출원의 상호 참조>

[0002] 본 출원은, 2013년 5월 23일에 출원된 미국 가특허출원 일련 번호 61/826,794 및 2013년 6월 27일에 출원된 미국 가특허출원 일련 번호 61/840,098을 35 U.S.C. 119 (e) 하에 우선권 주장하며, 또한 35 U.S.C. 하에 이들 출원의 전체 내용은 명시적으로 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 1. 개시 및 청구된 발명의 개념의 분야

[0004] 본원에 개시된 및/또는 청구된 본 발명의 공정(들), 절차(들), 방법(들), 생성물(들), 결과(들) 및/또는 개념(들) (총체적으로 이하에서 "본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)"로서 언급됨)은 일반적으로 전지 전극에 사용하기 위한 결합제의 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 특히 비제한적으로, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은, 이온화가능한 수용성 중합체, 및 라텍스, 보호 콜로이드 및 케이킹방지제를 함유하는 재분산가능한 분말을 포함하는, 리튬 이온 전지의 전극의 제조 및 제작에 사용하기 위한 결합제 조성물에 관한 것이다. 추가로, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 일반적으로, 이온화가능한 수용성 중합체 및 재분산가능한 분말을 함유하는 결합제 조성물을 사용한, 전극 조성물 및 애노드 및 캐소드 둘 다인 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

[0005] 2. 발명의 배경

[0006] 리튬 이온 전지는 의료용 기기, 전기 자동차, 비행기, 또한 가장 특히, 랩탑 컴퓨터, 휴대폰 및 카메라 등의 소비재를 포함하는 제품의 어레이에 사용된다. 리튬 이온 전지의 높은 에너지 밀도, 높은 작동 전극 및 낮은 자가-방전으로 인해, 이는 이차 전지 시장을 추월하였고, 계속해서 개발 산업 및 제품에서의 새로운 용도를 찾고 있다.

[0007] 일반적으로, 리튬 이온 전지 (LIB)는 애노드, 캐소드, 및 전해질 물질, 예컨대 리튬 염을 함유하는 유기 용매를 포함한다. 보다 구체적으로, 애노드 및 캐소드 (총체적으로, "전극")는, 애노드 활성 물질 또는 캐소드 활성 물질을 결합제 및 용매와 혼합하여 페이스트 또는 슬러리를 형성하고, 이어서 이를 집전체, 예컨대 알루미늄 또는 구리 상에 코팅하고 전조시켜 집전체 상의 필름을 형성함으로써 형성된다. 이어서, 애노드 및 캐소드를 적층시키고, 코일화한 후, 전해질 물질을 함유하는 가압 케이싱 내에 하우징하며, 이들은 모두 함께 리튬 이온 전지를 형성한다.

[0008] 전극 제조시에, 충분한 접착 및 화학적 특성을 갖는 결합제를 선택하여, 집전체 상에 코팅된 필름이 가압 전지 케이싱 내로 피팅되도록 조작되는 경우에도 집전체와의 접촉을 유지하도록 하는 것이 중요하다. 필름은 전극 활성 물질을 함유하기 때문에, 필름이 집전체와의 충분한 접촉을 유지하지 않는 경우에는, 전지의 전기화학적 특성을 상당히 방해할 가능성이 있다. 이와 같이, 결합제는 리튬 이온 전지의 성능에 있어 중요한 역할을 한다. 따라서, 기존의 결합제의 성능을 개선할 뿐만 아니라 또한 제조가 용이하고 빠른 결합제를 제공하는 것에 대한 필요성이 존재한다.

[0009] 현재, 리튬 이온 전지에 사용되는 결합제는 일반적으로 셀룰로스 레올로지 개질제, 및 라텍스 물질, 예컨대 스티렌 부타디엔 (SB)으로 이루어지며, 이는 다단계 공정에서 전극 활성 물질 및 분산제와 혼합된다. 예를 들어, 둘 다 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 최(Choi) 등에 의해 출원된 US 2004/0258991 및 그의 대응 유럽 출원인 EP 1489673을 참조한다. 셀룰로스 물질은 일반적으로 분말 형태로 존재하기 때문에, 이들은 물 중에서 용이하게 가용성이 아니고, 셀룰로스 물질의 낮은 농도 (예를 들어, 3% 미만)에서 고전단으로 처리되지 않는 한, 용해시키기 위해 긴 시간이 필요하다. 그러나, 스티렌 부타디엔 라텍스는 고전단 (및 고온)에서 안정하지 않으며, 따라서 단일 혼합 단계에서 셀룰로스 물질(들) 및 전극 활성 물질(들) 둘 다와 함께 혼합될 수는 없다. 따라서, 공정에서의 라텍스 물질의 사용은 전형적으로, 셀룰로스 물질 및 전극 활성 물질을 별도로 물과 혼합하여 먼저 개별 용액을 형성하고, 이어서 이들을 함께 혼합한 후, 라텍스 물질을 첨가하는 것을 필요로 한다. 이

와 같이, 라텍스 물질을 함유하는 결합제를 제조하는데 필요한 단계의 수는 리튬 이온 전지 전극을 제조하기 위해 요구되는 전체적 비용 및 시간을 상승시킨다. 또한, 스티렌 부타디엔 라텍스 (~40 내지 60% 물)는 실온에서 안정하지 않으며, 이를 보다 긴 기간 동안 저장하기 위해서는 살생물제(들)를 필요로 한다. 따라서, 다단계 공정 동안, 특히 온도가 빈번히 실온 미만 (즉, 25°C 미만)인 겨울달 동안, 스티렌 부타디엔 라텍스를 저장 및 수송하는 것은 불편하다.

[0010] 선행 기술 방법이, 리튬 이온 전지 전극의 제조에 필수적인 슬러리를 제조하는 비용을 크게 부가할 수 있는 다단계인 시간 집약적 단계를 필요로 한다는 것을 고려하면, 슬러리를 제조하기에 보다 용이하고 보다 비용 효율적인 단일 단계 공정으로 셀룰로스 분말 및 분말화된 전극 활성 물질(들)과 혼합될 수 있는 분말화된 보조결합제(cobinder)에 대한 산업적 필요성이 남아있다. 이러한 필요성은, 예를 들어 비제한적으로 결합제 조성물 중에 개별 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 사용함으로써 만족될 수 있다. 재분산가능한 분말은 관련 기술분야에서 잘 개발되어 있다. 예를 들어, 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 윌리만(Willimann) 등에 의해 출원된 US 2011/0104378에는, 물질 조성물의 구성에 유용한 재분산가능한 분말이 기재되어 있다.

[0011] 추가로, 현재의 리튬 이온 전지 기술은 셀룰로스 물질로서의 카르복시메틸셀룰로스, 카르복시에틸셀룰로스, 아미노에틸셀룰로스 및/또는 옥시에틸셀룰로스의 사용을 교시하고 있으며, 여기서 카르복시메틸셀룰로스 (CMC)는 애노드 활성 물질로서 흑연을 함유하는 LIB 결합제 중에 포함되는 셀룰로스 물질의 바람직한 선택이 되었다. 예를 들어, 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 최영민(Young-Min Choi) 등에 의해 출원된 US 2004/0258991을 참조한다. 그러나, 대안적 캐소드 및 애노드 활성 물질이 변화하고 진화함에 따라, 예를 들어, 사이클링 동안 큰 용량 감퇴를 방지하기 위해 개선된 결합제에 대한 필요성이 대두될 것이다.

[0012] 구체적으로, 규소가 최근에 LIB에 대한 유망한 애노드 활성 물질로서 주목받고 있다. 예를 들어, 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 문헌 [On the Binding Mechanism of CMC in Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries, Electrochemistry Communications, vol. 9, 2801 - 2806 (2007), B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roue, D. Guyomard]을 참조한다. 그러나, 규소는 충방전 동안 큰 부피 변화를 겪으며, 이는 전지의 용량 및 전체적 성능에 대한 문제를 일으킬 수 있다고 공지되었다. 그러나, 본원에 개시된 및/또는 청구된 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스를 포함하는 재분산가능한 분말을 기재로 하는 결합제 조성물은, 충전 동안 큰 부피 변화를 일으키는 규소의 경향성에도 불구하고 규소를 포함하는 리튬 이온 전지의 용량을 실제로 개선한다. 이는 부분적으로, CMC를 비롯한, 결합제 조성물에 현재 사용되는 다른 셀룰로스에 비한 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스의 보다 높은 퍼센트 신율 및 가요성에 기인하는 것이다. 또한, 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스를 포함하는 본원에 개시된 재분산가능한 분말 기재의 결합제 조성물은 애노드 및 캐소드 둘 다에 사용될 수 있고, 이는 선행 기술에 비해 개선된 전기화학적 특성을 나타낸다.

### 발명의 내용

[0013] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 리튬 이온 전지 전극의 제조를 위해 슬러리를 형성하는데 필요한 혼합 노고를 감소시킬 수 있는 건조 분말 형태로 존재할 수 있는 결합제 물질을 포함한다. 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 추가로 이온화가능한 수용성 중합체, 및 보호 콜로이드, 케이킹방지제 및 라텍스 중합체를 포함하는 재분산가능한 분말을 포함하는, 리튬 이온 전지의 제조에 사용하기 위한 결합제 전구체 조성물(들)을 포함한다. 한 실시양태에서, 이온화가능한 수용성 중합체는 친수성 개질된 셀룰로스 물질, 예를 들어 비제한적으로 카르복시알킬 셀룰로스 및 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스일 수 있다. 상기 기재된 결합제 전구체 조성물에 물을 첨가함으로써 슬러리가 형성될 수 있다는 것이 고려된다.

[0014] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 또한, (i) (1) 전극 활성 물질, 및 (2) 이온화가능한 수용성 중합체 및 재분산가능한 분말을 포함하는 결합제를 포함하는 필름; 및 (ii) 집전체를 포함하는, 리튬 이온 전지에 사용하기 위한 전극을 포함한다. 한 실시양태에서, 이온화가능한 수용성 중합체는 친수성 개질된 셀룰로스, 예를 들어 비제한적으로 카르복시알킬 셀룰로스 및 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스일 수 있다.

[0015] 추가로, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 또한, (1) 전극 활성 물질, 이온화가능한 수용성 중합체, 재분산가능한 분말, 및 물을 조합하여 슬러리를 형성하는 단계; (2) 슬러리를 집전체에 적용하여, 집전체 상의 슬러리 층을 포함하는 코팅된 집전체를 형성하는 단계; 및 (3) 코팅된 집전체 상의 슬러리 층을 건조시켜 집전체 상의 필름을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 필름 및 집전체는 전극을 구성하는 것인, 리튬 이온 전지용 전극을 제조하는 방법을 포함한다. 한 실시양태에서, 이온화가능한 수용성 중합체는 친수성 개질된 셀룰로스, 예를 들어 비제한적으로 카르복시알킬 셀룰로스 및 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스일 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0016]

도 1은, 전극의 제작에 사용하기 위한 슬러리의 제조 방법에 대한, 한 실시양태에 따른 개략도이다.

도 2는, 전극의 제작에 사용하기 위한 슬러리의 제조 방법에 대한, 또 다른 실시양태에 따른 개략도이다.

도 3은, 전극의 제작에 사용하기 위한 슬러리의 제조 방법에 대한, 추가의 실시양태에 따른 개략도이다.

도 4는, 하기 실시예 1 내지 4에 기재된 바와 같은, 재분산가능한 분말 또는 스티렌 부타디엔 라텍스 에멀젼을 함유하는 슬러리 조성물의 점도를 비교하는 그래프 표시이다.

도 5는, 하기 실시예 7 내지 12에 기재된 바와 같은, 재분산가능한 분말 또는 스티렌 부타디엔 라텍스 에멀젼을 함유하는 슬러리 조성물의 점도를 비교하는 그래프 표시이다.

도 6는, 하기 실시예 13 내지 18에 기재된 바와 같은, 상이한 카르복시메틸 셀룰로스를 함유하는 슬러리 조성물의 점도를 비교하는 그래프 표시이다.

도 7은, 하기 실시예 17 내지 22에 기재된 바와 같은, 상이한 카르복시메틸 셀룰로스를 함유하는 슬러리 조성물의 점도를 비교하는 그래프 표시이다.

도 8은, 하기 기재된 바와 같은, 실시예 17 내지 24에 대한 접착력 데이터의 그래프 표시이다.

도 9는, 하기 기재된 바와 같은, 0.05C 레이트(rate)에서의 전압 프로파일을 나타내는 샘플 A 내지 F ( $35 \mu\text{m}$  애노드 필름 두께)에 대한 전기화학적 성능의 그래프 표시이다.

도 10은, 하기 기재된 바와 같은, 0.05C 레이트에서의 전압 프로파일을 나타내는 샘플 A 내지 F ( $70 \mu\text{m}$  애노드 필름 두께)에 대한 전기화학적 성능의 그래프 표시이다.

도 11은, 하기 기재된 바와 같은, 샘플 A 내지 F ( $35 \mu\text{m}$  애노드 필름 두께)에 대한 100 사이클 후의 용량 유지 및 쿨롱 효율 성능의 그래프 표시이다.

도 12는, 하기 기재된 바와 같은, 샘플 A 내지 F ( $70 \mu\text{m}$  애노드 필름 두께)에 대한 100 사이클 후의 용량 유지 및 쿨롱 효율 성능의 그래프 표시이다.

도 13은, 하기 기재된 바와 같은, 레이트 당 5 사이클 동안 0.05C, 0.2C, 및 0.5C의 레이트에서의 샘플 A 내지 F의 용량 유지에 의해 측정된, 샘플 A 내지 F ( $70 \mu\text{m}$  애노드 필름 두께)에 대한 레이트 성능(rate capability)의 그래프 표시이다.

도 14는, 하기 기재된 바와 같은, 샘플 A 내지 F ( $70 \mu\text{m}$  애노드 필름 두께)의 임피던스의 그래프 표시이다.

도 15는, 아쿠(Aqu) D-5283 및 각종 RDP 결합제를 갖는  $\text{SiO}_x/\text{흑연}$  (92/5) 애노드 ( $100/0.66/1.2$ )의 사이클 데이터의 충전 용량의 그래프 표시이다.

도 16은, 아쿠 D-5283 및 각종 RDP 결합제를 갖는  $\text{SiO}_x/\text{흑연}$  (92/5) 애노드 ( $100/0.66/1.2$ )의 사이클 데이터의 방전 용량의 그래프 표시이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017]

본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 하나 이상의 실시양태를 상세히 설명하기 전에, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은, 그의 적용에 있어 하기 설명에 기재된 또는 도면에 나타낸 구성 및 성분 또는 단계 또는 방법론의 배열의 상세사항으로 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 다른 실시양태도 가능하며 다양한 방식으로 실행 또는 수행될 수 있다. 또한, 본원에 사용된 술어 및 용어는 설명을 위한 것이며, 제한적인 것으로 간주되어선 안된다는 것을 이해하여야 한다.

[0018]

본원에서 달리 정의되지 않는 한, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)과 관련되어 사용되는 기술 용어는 통상의 기술자가 통상적으로 이해하는 의미를 갖는다. 또한, 문맥에서 달리 요구되지 않는 한, 단수형 용어는 복수형을 포함하며, 복수형 용어는 단수형을 포함한다.

[0019]

명세서에서 언급된 모든 특허, 공개 특허 출원, 및 비-특허 출원은, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)이 속하는 통상의 기술자의 기술 수준에 대한 지표이다. 본 출원의 임의의 부분에서 언급된 모든 특허, 공개 특허 출원, 및 비-특허 출원은, 각각의 개별 특허 또는 공개가 구체적으로, 또한 개별적으로 참조로 포함된

다고 기재되는 것과 동일한 정도로 그 전문이 명시적으로 본원에 참조로 포함된다.

[0020] 본원에 개시된 모든 물품 및/또는 방법은 본 개시내용에 비추어 과도한 실험 없이 제조되고 실행될 수 있다. 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 물품 및 방법이 바람직한 실시양태와 관련하여 기재되었지만, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 개념, 사상 및 범위에서 벗어나지 않으면서 본원에 기재된 물품 및/또는 방법에 대하여, 또한 본원에 기재된 방법의 단계에서 또는 단계의 순서에서 변화들이 적용될 수 있음이 관련 분야의 숙련자에게 명백할 것이다. 통상의 기술자에게 명백한 모든 이러한 유사한 대체물 및 변형은 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 사상, 범위 및 개념 내에 있는 것으로 여겨진다.

[0021] 본 개시내용에 따라 사용되는 바와 같이, 하기 용어들은, 달리 지시되지 않는 한, 하기 의미를 갖는 것으로 이해된다.

[0022] 영문에서 단어 "a" 또는 "an"이 용어 "포함하는"과 함께 사용되는 경우, 이는 "하나"를 의미할 수 있지만, 또한 이는 "하나 이상", "적어도 하나", 및 "하나 또는 하나 초과"의 의미와 일치된다. 용어 "또는"의 사용은, 명백하게 대안을 지칭한다고 지시되지 않는 한 (대안이 상호 배타적인 경우에만) "및/또는"을 의미하기 위해 사용되지만, 개시내용은 단지 대안 및 "및/또는"을 지칭하는 정의를 지지한다. 본원 전반에 걸쳐, 용어 "약"은, 값이 정량화 장치, 값의 측정을 위해 사용되는 방법, 또는 연구 대상들간에 존재하는 변화에 있어 본래의 오차의 변동을 포함한다는 것을 지시하기 위해 사용된다. 예를 들어 비제한적으로, 용어 "약"이 사용되는 경우, 지정된 값은 플러스 또는 마이너스 12 퍼센트, 또는 11 퍼센트, 또는 10 퍼센트, 또는 9 퍼센트, 또는 8 퍼센트, 또는 7 퍼센트, 또는 6 퍼센트, 또는 5 퍼센트, 또는 4 퍼센트, 또는 3 퍼센트, 또는 2 퍼센트, 또는 1 퍼센트만큼 변할 수 있다. 용어 "하나 이상"의 사용은 하나 뿐만 아니라 하나 초과의 임의의 양을 포함하는 것으로 이해되며, 이는 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100 등을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 용어 "하나 이상"은 이것에 이어지는 용어에 따라 100 또는 1000 또는 그 이상까지 연장될 수 있다. 추가로, 양 100/1000 은, 하한 또는 상한이 또한 만족스런 결과를 제공할 수 있음에 따라, 제한적으로 고려되어선 안된다. 추가로, 용어 "X, Y, 및 Z 중 적어도 하나"의 사용은 X 단독, Y 단독, 및 Z 단독, 뿐만 아니라 X, Y, 및 Z의 임의의 조합을 포함하는 것으로 이해된다. 서수 용어 (즉, "첫째", "둘째", "셋째", "넷째" 등)의 사용은 단지 둘 이상의 항목들을 구별하기 위한 것이며, 달리 언급되지 않는 한, 임의의 순서 또는 차례 또는 다른 항목에 비해 하나의 항목의 중요성 또는 임의의 첨가 순서를 함축하는 의미는 아니다.

[0023] 본원에 사용된 바와 같이, 단어 "포함하는" (및 "포함하는"의 임의의 형태, 예컨대 "포함하다"), "갖는" (및 "갖는"의 임의의 형태, 예컨대 "갖다"), "비롯하는" (및 "비롯하는"의 임의의 형태, 예컨대 "비롯하다") 또는 "함유하는" (및 "함유하는"의 임의의 형태, 예컨대 "함유하다")은 포괄적인 또는 개방적인 것이며, 추가의 언급되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 본원에 사용된 바와 같이 용어 "또는 그의 조합"은, 이 용어에 선행하는 나열된 항목들의 모든 순열 및 조합을 지칭한다. 예를 들어, "A, B, C 또는 그의 조합"은, A, B, C, AB, AC, BC 또는 ABC, 또한 특정 경우에 순서가 중요하다면, BA, CA, CB, CBA, BCA, ACB, BAC 또는 CAB 중 적어도 하나를 포함하도록 의도된다. 계속해서 이러한 예로, 하나 이상의 항목 또는 용어의 반복을 함유하는 조합, 예컨대 BB, AAA, MB, BBC, AAABCCCC, CBBAAA, CABABB 등이 명시적으로 포함된다. 통상의 기술자는, 문맥으로부터 명백하지 않는 한, 전형적으로 임의의 조합에서 항목 또는 용어의 수에는 제한이 없다는 것을 이해할 것이다.

[0024] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 결합제 전구체 조성물은 일반적으로 이온화가능한 수용성 중합체; 및 보호 콜로이드 (또한 "재분산 조제"로서 언급됨), 케이킹방지제 및 라텍스 중합체를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있는 재분산가능한 분말을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다. 이온화가능한 수용성 중합체는 친수성 개질된 셀룰로스 물질, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 공중합체 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 물질일 수 있다. 결합제 전구체 조성물은 일반적으로 리튬 이온 전지용 전극의 제조에 사용하기 위한 필름의 제작에 사용될 수 있다.

[0025] 한 비제한적 실시양태에서, 친수성 개질된 셀룰로스 물질은 카르복시알킬 셀룰로스일 수 있다. 특히 비제한적으로, 친수성 개질된 셀룰로스 물질은 카르복시메틸 셀룰로스일 수 있다. 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 조성물 및 방법에 사용되는 친수성 개질된 셀룰로스 물질의 치환도는 약 0.6 내지 1.4, 또는 약 0.7 내지 약 1.2, 또는 약 0.8 내지 약 1.1 범위일 수 있다.

[0026] 또 다른 비제한적 실시양태에서, 친수성 개질된 셀룰로스 물질은 친수성 개질된 히드록시알킬 셀룰로스일 수 있다. 친수성 개질된 히드록시알킬 셀룰로스는 친수성 기로 개질된 임의의 히드록시알킬 셀룰로스일 수 있다.

예를 들어 비제한적으로, 히드록시알킬 셀룰로스는 히드록시에틸 셀룰로스, 히드록시프로필 셀룰로스, 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 추가로, 예를 들어 비제한적으로 친수성 기능 카르복시알킬 기일 수 있다. 추가의 비제한적 실시양태에서, 친수성 개질된 히드록시알킬 셀룰로스는 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스, 카르복시메틸 히드록시프로필 셀룰로스, 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0027] 폴리아크릴산 공중합체는 폴리아크릴산, 및 메타크릴산, 아크릴아미드, 술폰산, 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체 중 적어도 하나를 포함하는 중합체일 수 있다. 추가의 비제한적 실시양태에서, 술폰산은 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산 (AMPS<sup>®</sup>, 미국 오하이오주 위클리프 소재의 더 루브리콜 코포레이션(The Lubrizol Corporation)) 및 비닐 술폰산을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0028] 재분산가능한 분말 중의 보호 콜로이드는 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 아세테이트, 히드록시알킬 셀룰로스 중합체 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 추가의 비제한적 실시양태에서, 히드록시알킬 셀룰로스 중합체는 히드록시에틸 셀룰로스일 수 있다.

[0029] 재분산가능한 분말 중의 케이킹방지제는 탄산칼슘, 카울린, 실리카, 탄소, 탄산리튬 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 물질일 수 있다.

[0030] 재분산가능한 분말 중의 라텍스 중합체는 스티렌 부타디엔, 비닐 아세테이트 에틸렌, 스티렌 아크릴, 비닐 아크릴, 에틸렌 비닐베르사테이트 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 물질일 수 있다. 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념에서 라텍스 중합체는, 슬러리에 있어 이것이 타당한 접착 및 전기화학적 특성을 갖는 집전체 상의 필름을 형성할 수 있도록 하는 효과적인 임의의 중합체일 수 있다는 것이 또한 고려된다.

[0031] 한 실시양태에서, 이온화가능한 수용성 중합체는 약 2 중량% 내지 약 75 중량%, 또는 약 20 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 약 35 중량% 내지 약 45 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재할 수 있다. 재분산가능한 분말은 약 25 중량% 내지 약 98 중량%, 또는 약 40 중량% 내지 약 80 중량%, 또는 약 55 중량% 내지 약 65 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재할 수 있다.

[0032] 추가로, 한 실시양태에서, 보호 콜로이드는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 2 중량% 내지 약 8 중량%, 또는 약 4 중량% 내지 약 6 중량% 범위로 재분산가능한 분말 중에 존재할 수 있고; 케이킹방지제는 약 1 중량% 내지 약 35 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 30 중량%, 또는 약 25 중량% 내지 약 35 중량% 범위로 재분산가능한 분말 중에 존재할 수 있고; 라텍스 중합체는 약 30 중량% 내지 약 98.9 중량%, 또는 약 65 중량% 내지 약 90 중량%, 또는 약 70 중량% 내지 약 85 중량% 범위로 재분산가능한 분말 중에 존재할 수 있다.

[0033] 재분산가능한 분말은 입자의 형태로 존재할 수 있고, 여기서 재분산가능한 분말 입자의 평균 직경은 약 500  $\mu\text{m}$  미만, 또는 약 300  $\mu\text{m}$  미만, 또는 약 150  $\mu\text{m}$  미만이다.

[0034] 대안적 실시양태에서, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 결합제 전구체 조성물은 전극 활성 물질, 이온화가능한 수용성 중합체, 및 보호 콜로이드, 케이킹방지제 및 라텍스 중합체를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있는 재분산가능한 분말을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다. 이온화가능한 수용성 중합체는 약 0.25 중량% 내지 약 2.25 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 1.75 중량%, 또는 약 0.75 중량% 내지 약 1.25 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재할 수 있고; 재분산가능한 분말은 약 0.25 중량% 내지 약 3.5 중량%, 또는 약 0.75 중량% 내지 약 2.5 중량%, 또는 약 1.25 중량% 내지 약 1.75 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재할 수 있고; 전극 활성 물질은 약 94.25 중량% 내지 약 99.5 중량%, 또는 약 95 중량% 내지 약 99 중량%, 또는 약 96.5 중량% 내지 약 98.5 중량% 범위로 결합제 전구체 조성물 중에 존재할 수 있다.

[0035] 한 실시양태에서, 전극 활성 물질은 애노드 활성 물질이다. 애노드 활성 물질은 (1) 탄소질 물질, (2) 규소계 합금, (3) i) 탄소질 물질(들) 및 ii) Al, Ag, Bi, In, Ge, Mg, Pb, Si, Sn, Ti 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 복합 컴파운드, (4) 리튬 복합 금속 산화물, (5) 리튬-함유 질화물, 및 (6) 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 임의의 물질일 수 있다. 한 비제한적 실시양태에서, 애노드 활성 물질은, 인공 흑연, 천연 흑연, 표면 개질된 흑연, 코크스, 탄소 섬유, 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 탄소질 물질일 수 있다. 또 다른 비제한적 실시양

태에서, 애노드 활성 물질은 탄소질 물질 및 규소를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 복합 캄파운드일 수 있다. 또 다른 비제한적 실시양태에서, 애노드 활성 물질은, 리튬 티타네이트 옥시드 (LTO)를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0036] 또 다른 실시양태에서, 전극 활성 물질은 캐소드 활성 물질이다. 캐소드 활성 물질은 리튬-함유 전이 금속 산화물을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 임의의 물질일 수 있다. 한 비제한적 실시양태에서, 캐소드 활성 물질은, 리튬 철 포스페이트 ( $\text{LiFePO}_4$ ), 리튬 코발트 옥시드 ( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 니켈 옥시드 ( $\text{LiNiO}_2$ ), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥시드 ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ), 리튬 니켈 망가니즈 코발트 옥시드 ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ), 리튬 티타네이트 ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), 리튬 망가니즈 옥시드 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0037] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명은 또한, 물 중의 상기 기재된 결합체 전구체 조성물을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 슬러리 조성물을 포함하고, 여기서 한 비제한적 실시양태에서, 결합체 전구체 조성물은 이온화가능한 수용성 중합체, 재분산가능한 분말, 및 전극 활성 물질을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어지며, 여기서 이온화가능한 수용성 중합체는 건조 중량 기준으로 약 0.25% 내지 약 2.25%, 또는 약 0.5% 내지 약 1.75%, 또는 약 0.75% 내지 약 1.25% 범위로 결합체 전구체 조성물 중에 존재할 수 있고; 재분산가능한 분말은 건조 중량 기준으로 약 0.25% 내지 약 3.5%, 또는 약 0.75% 내지 약 2.5%, 또는 약 1.25% 내지 약 1.75% 범위로 결합체 전구체 조성물 중에 존재할 수 있고, 전극 활성 물질은 건조 중량 기준으로 약 94.25% 내지 약 99.5%, 또는 약 95% 내지 약 99%, 또는 약 96.5% 내지 약 98.5% 범위로 결합체 전구체 조성물 중에 존재할 수 있다. 또 다른 비제한적 실시양태에서, 슬러리는 물 중의 상기 기재된 결합체 전구체 조성물(들)을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어지며, 여기서 이온화가능한 수용성 중합체는 건조 중량 기준으로 약 0.25% 내지 약 2.25%, 또는 약 0.5% 내지 약 1.75%, 또는 약 0.75% 내지 약 1.25% 범위로 슬러리 중에 존재할 수 있고; 보호 콜로이드는 건조 중량 기준으로 약 0.05% 내지 약 0.2%, 또는 약 0.1% 내지 약 0.19%, 또는 약 0.165% 내지 약 0.185% 범위로 슬러리 중에 존재하고; 케이킹 방지제는 건조 중량 기준으로 약 0.1% 내지 약 0.5%, 또는 약 0.2% 내지 약 0.4%, 또는 약 0.25% 내지 약 0.35% 범위로 슬러리 중에 존재하고; 라텍스 중합체는 건조 중량 기준으로 약 0.5% 내지 약 4%, 또는 약 1% 내지 약 3%, 또는 약 1.5% 내지 약 2.5% 범위로 슬러리 중에 존재하고; 전극 활성 물질은 건조 중량 기준으로 약 94.25% 내지 약 99.5%, 또는 약 95% 내지 약 99%, 또는 약 96.5% 내지 약 98.5% 범위로 슬러리 중에 존재한다.

[0038] 한 실시양태에서, 상기 기재된 슬러리는  $25^\circ\text{C}$ 에서 약  $10 \text{ s}^{-1}$  내지 약  $40 \text{ s}^{-1}$  범위의 전단 속도에서 약 1,000 cps 내지 약 15,000 cps, 또는 약 4000 cps 내지 약 11,000 cps, 또는 약 5500 cps 내지 약 8500 cps 범위의 브룩필드(Brookfield) 점도를 갖는다.

[0039] 추가로, 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은, (i) (1) 상기 기재된 바와 같은 전극 활성 물질, 및 (2) 상기 기재된 바와 같은 결합체 전구체 조성물을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 필름, 및 (ii) 집전체를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 전극을 포함한다. 한 실시양태에서, 이온화가능한 수용성 중합체는 약 0.25 중량% 내지 약 2.25 중량%, 또는 약 0.5 중량% 내지 약 1.75 중량%, 또는 약 0.75 중량% 내지 약 1.25 중량% 범위로 필름 중에 존재하고, 보호 콜로이드는 약 0.05 중량% 내지 약 0.2 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 0.19 중량%, 또는 약 0.165 중량% 내지 약 0.185 중량% 범위로 슬러리 중에 존재하고, 케이킹방지제는 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%, 또는 약 0.2 중량% 내지 약 0.4 중량%, 또는 약 0.25 중량% 내지 약 0.35 중량% 범위로 슬러리 중에 존재하고, 라텍스 중합체는 약 0.5 중량% 내지 약 4 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 3 중량%, 또는 약 1.5 중량% 내지 약 2.5 중량% 범위로 슬러리 중에 존재하고, 전극 활성 물질은 약 94.25% 내지 약 99.5%, 또는 약 95% 내지 약 99%, 또는 약 96.5% 내지 약 98.5% 범위로 슬러리 중에 존재한다.

[0040] 필름은 약  $30 \mu\text{m}$  내지 약  $150 \mu\text{m}$ , 또는 약  $40 \mu\text{m}$  내지 약  $130 \mu\text{m}$ , 또는 약  $50 \mu\text{m}$  내지 약  $100 \mu\text{m}$  범위의 두께를 갖는다.

[0041] 집전체는 애노드 활성 물질 또는 캐소드 활성 물질에 대한 전기 전도체로서 작용하는 임의의 물질일 수 있다. 예를 들어 비제한적으로, 집전체는 알루미늄, 구리, 스테인레스강, 니켈, 아연, 은, 및 그의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 물질의 군으로부터 선택될 수 있다. 한 비제한적 실시양태에서, 애노드에 대한 집전체는 구리 호일이다. 또 다른 비제한적 실시양태에서, 캐소드에 대한 집전체는 알루미늄 호일이다.

- [0042] 상기 기재된 필름은 상기 기재된 집전체의 표면에 결합되어 결합부를 형성할 수 있다. 한 실시양태에서, 결합부의 접착 강도는, 하기에 기재되는 90도 박리 접착 시험(90 Degree Peel Adhesion Test)에 의해 결정시에 약 0.3 gf/mm 이상, 또는 약 0.6 gf/mm 이상, 또는 약 1.0 gf/mm 이상이다.
- [0043] 본원에 개시된 및/또는 청구된 발명은 또한, (i) 상기 기재된 바와 같은 전극 활성 물질, 상기 기재된 바와 같은 이온화가능한 수용성 중합체, 상기 기재된 바와 같은 재분산가능한 분말, 및 물을 조합하여 슬러리를 형성하고; (ii) 상기 기재된 슬러리를 상기 기재된 바와 같은 집전체에 적용하여, 집전체 상의 슬러리 층을 포함하는 코팅된 집전체를 형성하고; (iii) 코팅된 집전체 상의 슬러리 층을 건조시켜 집전체 상의 필름을 형성하는 것을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어지며, 여기서 상기 기재된 필름 및 집전체는 전극을 구성하는 것인, 상기 기재된 전극(들)을 제조하는 방법(들)을 포함한다. 한 비제한적 실시양태에서, 이온화가능한 수용성 중합체는 상기 기재된 바와 같은 친수성 개질된 히드록시알킬 셀룰로스이다.
- [0044] 도 1은, 전극의 제작에 사용하기 위한 슬러리의 제조 방법/시스템(100)에 대한 한 실시양태의 개략도이다. 도 1을 참조로 하면, 이온화가능한 수용성 중합체를 도관(104)을 통해 용기(102)로 전달하고, 재분산가능한 분말을 도관(106)을 통해 용기(102)로 전달하고, 여기서 이온화가능한 수용성 중합체 및 재분산가능한 분말을 건식 혼합하여 건조 결합제 전구체 조성물을 형성한다. 건조 결합제 전구체 조성물을 도관(110)을 통해 용기(108)로 전달하고, 전극 활성 물질을 도관(112)을 통해 용기(108)로 전달하고, 물을 도관(114)을 통해 용기(108)로 전달하고, 여기서 이온화가능한 수용성 중합체, 재분산가능한 분말, 전극 활성 물질, 및 물을 혼합하여 슬러리를 형성한다.
- [0045] 도 2는, 전극의 제작에 사용하기 위한 슬러리의 제조 방법/시스템(200)에 대한 대안적 실시양태의 개략도이다. 도 2를 참조로 하면, 이온화가능한 수용성 중합체를 도관(204)을 통해 용기(202)로 전달하고, 재분산가능한 분말을 도관(206)을 통해 용기(202)로 전달하고, 전극 활성 물질을 도관(208)을 통해 용기(202)로 전달하고, 여기서 이온화가능한 수용성 중합체, 재분산가능한 분말, 및 전극 활성 물질을 건식 혼합하여 건조 결합제 전구체 조성물을 형성한다. 건조 결합제 전구체 조성물을 도관(212)을 통해 용기(210)로 전달하고, 물을 도관(214)을 통해 용기(210)로 전달하고, 여기서 이온화가능한 수용성 중합체, 재분산가능한 분말, 전극 활성 물질, 및 물을 혼합하여 슬러리를 형성한다.
- [0046] 도 3은, 전극의 제작에 사용하기 위한 슬러리의 제조 방법/시스템(300)에 대한 추가의 대안적 실시양태의 개략도이다. 도 3을 참조로 하면, 먼저 이온화가능한 수용성 중합체를 도관(304)을 통해 용기(302)로 전달하고, 그 와 함께 물을 도관(306)을 통해 용기(302)로 전달하여 수용액을 형성한다. 재분산가능한 분말을 도관(310)을 통해 용기(308)로 전달하고, 전극 활성 물질을 도관(312)을 통해 용기(308)에 첨가하고, 여기서 재분산가능한 분말 및 전극 활성 물질을 건식 혼합하고, 그 후 도관(314)을 통해 용기(302)에 첨가하여, 용기(302) 중의 이온화가능한 수용성 중합체 및 물과 혼합하여 슬러리를 형성한다.
- [0047] 추가로, 이온화가능한 수용성 중합체, 전극 활성 물질 및 재분산가능한 분말을 모두 예비-혼합하거나, 또는 다양한 조합으로 예비-혼합하여, 이를 동시에 또는 개별적으로 물에 첨가할 수 있다는 것이 고려된다.
- [0048] 상기에 기재되고 하기에 실험적으로 나타낸 바와 같이, 리튬 이온 전지에 대한 결합제 물질에서의 재분산가능한 분말의 사용은, 리튬 이온 전지의 제조를 위해 슬러리를 형성하는데 필요한 혼합 노고를 감소시킬 수 있고, 이는 실제로 리튬 이온 전지의 보다 우수한 전기화학적 성능을 제공한다. 한 실시양태에서, 상기 기재된 전극은 50 사이클 동안 0.05C의 C-레이트 및 25°C에서 약 80% 초과, 또는 약 90% 초과, 또는 약 96% 초과인 용량 유지율을 갖고, 여기서 필름 두께는 약 30  $\mu\text{m}$  내지 약 100  $\mu\text{m}$ , 또는 약 35  $\mu\text{m}$  내지 약 95  $\mu\text{m}$ , 또는 약 65  $\mu\text{m}$  내지 약 75  $\mu\text{m}$  범위이다. 또 다른 비제한적 실시양태에서, 상기 기재된 전극은 100 사이클 동안 0.05C의 C-레이트 및 25°C에서 약 60% 초과, 또는 약 80% 초과, 또는 약 92% 초과인 용량 유지율을 갖고, 여기서 필름 두께는 약 30  $\mu\text{m}$  내지 약 100  $\mu\text{m}$ , 또는 약 35  $\mu\text{m}$  내지 약 90  $\mu\text{m}$ , 또는 약 65  $\mu\text{m}$  내지 약 75  $\mu\text{m}$  범위이다.
- [0049] 추가의 실시양태에서, 상기 기재된 전극은 약 300  $R_{ct}$  미만, 또는 약 250  $R_{ct}$  미만, 또는 약 200  $R_{ct}$  미만의 임피던스를 갖고, 여기서 필름 두께는 약 70  $\mu\text{m}$  미만, 또는 약 60  $\mu\text{m}$  미만, 또는 약 35  $\mu\text{m}$  미만이다.
- [0050] 실시예
- [0051] 점도 및 접착 시험을 위한 흑연 슬러리 제조
- [0052] 2종의 상이한 배합물 ("습식" 공정 및 "건식" 공정)을 이용하여 흑연 슬러리를 제조한다.
- [0053] 흑연 슬러리의 제조를 위한 "습식" 공정은, 1) 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 또는 히드록시에틸 셀룰로스로

스를 물 중에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합함으로써 용액을 제조하고; 2) 흑연 분말을 물 중에 분산시키고; 3) 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 또는 히드록시에틸 셀룰로스를 흑연 분산액에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합하고; 4) 라텍스 에멀젼 (이하에서는, "라텍스") 또는 재분산가능한 분말을, 흑연 및 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 또는 히드록시에틸 셀룰로스를 포함하는 슬러리에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합하는 것을 포함한다.

[0054] 카르복시메틸 셀룰로스를 함유하는 슬러리의 제조를 위한 "습식" 공정은, 1) 오버헤드 기계적 혼합기를 사용하여 25°C에서 물 중의 카르복시메틸 셀룰로스 용액을 제조하고; 2) 흑연 분말을 150 mL 컨테이너 중의 물 중에 분산시키고; 3) 카르복시메틸 셀룰로스 용액을 흑연 분산액에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 1시간 동안 혼합하고; 4) 라텍스 에멀젼 또는 재분산가능한 분말을 흑연/카르복시메틸 셀룰로스 슬러리에 첨가하고, 그 후 이를 오버헤드 혼합기를 사용하여 10분 동안 혼합하는 것을 포함하였다.

[0055] 흑연 슬러리의 제조를 위한 "건식" 공정은, 1) 흑연 분말 및 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 분말 또는 히드록시에틸 셀룰로스 분말의 블렌드 일정량을 물 중에 분산시키고, 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합하고, 2) 라텍스 또는 재분산가능한 분말을 흑연/셀룰로스 슬러리에 첨가하고, 그 후 일정량의 시간 동안 오버헤드 혼합기를 사용하여 혼합하는 것을 포함한다.

[0056] 카르복시메틸 셀룰로스를 함유하는 슬러리의 제조를 위한 "건식" 공정은, 1) 카르복시메틸 셀룰로스 분말 및 흑연 분말 블렌드를 150 mL 컨테이너 중의 물 중에 분산시키고, 오버헤드 혼합기를 사용하여 1시간 동안 혼합하고, 2) 라텍스 에멀젼 (이하에서는, "라텍스") 또는 재분산가능한 분말을 흑연/카르복시메틸 셀룰로스 슬러리에 첨가하고, 그 후 오버헤드 혼합기를 사용하여 10분 동안 혼합하는 것을 포함하였다.

[0057] 여러 상이한 배합물을 사용하여 슬러리를 제조하였다. 각각의 배합물에서, 고체 (즉, 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스, 및 라텍스 또는 재분산가능한 분말)의 총량은 대략 47 중량%이고, 나머지 53 중량%는 물을 포함하였다. 하기 표에 나타낸 바와 같이, 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스, 및 라텍스 또는 재분산가능한 분말의 양, 비율, 및 유형은 실시예 전반에 걸쳐 달랐지만; 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 포함하는 실시예에서, 재분산가능한 분말은 75 중량%의 라텍스 입자, 20 중량%의 케이킹방지제, 및 5 중량%의 보호 콜로이드를 포함하였고, 여기서 케이킹방지제는 탄산칼슘 ( $\text{CaCO}_3$ ) 및 탄산리튬이었고, 보호 콜로이드 (또는 "재분산 조제")는 폴리비닐 알콜 (PVOH)이었고, 라텍스 입자는 하기 표에 제시된 바와 같이 재분산가능한 분말에 따라 달랐다.

[0058] 표 1에, 대략 47 중량%의 전체 고체 (즉, 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스, 및 라텍스 또는 재분산가능한 분말)량을 갖는 "습식" 공정에 의해 제조된 슬러리 조성물에 대한 상세한 설명을 나타내었고, 여기서 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스 (CMC), 및 재분산가능한 분말 (RDP) 또는 라텍스의 정규화된 비율은 100/1/1.5이다. 표 1에 나타내지는 않았지만, "건식" 공정에 의해 제조된 슬러리 조성물은, CMC가 흑연과 혼합된 후 물을 첨가하여 수용액을 형성하였다는 것을 고려하여, 흑연, CMC, 및 RDP 또는 라텍스의 정규화된 비율로부터 계산될 수 있다.

[0059] <표 1>

성분	중량 (g)	전체 슬러리 조성물 중 중량%	고체의 정규화된 비율
흑연	90	45.852	100
물	46.2857	23.6	—
하기를 함유하는 용액: 카르복시메틸 셀룰로스 (CMC) (용액 중 1.5 중량%) 및 RDP 또는 라텍스 (용액 중 2.25 중량%)	물: 57.75 CMC: 0.90 RDP 또는 라텍스: 1.35	29.4 0.459 0.688	— 1 1.5

[0060]

[0061] 표 1에 나타내지는 않았지만, 하기 여러 실시예는, RDP 또는 라텍스 (또는 CMC)의 양을 증가시켜, 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스, 및 RDP 또는 라텍스의 정규화된 비율이 증가를 반영하도록 조정될 수 있다는 것을 보여준다. 예를 들어, 하기에서 비율 100/1/2, 100/1/2.5 및 100/1/3이 나타난다. 따라서, 각각의 성분, 즉 흑연, 물, CMC, 및 RDP 또는 라텍스의 중량 퍼센트는 표 1에 비추어 고체의 정규화된 비율로부터 바로 구할 수 있다. 이와 같이, 각각의 비율에 대한 성분들의 구체적 양은 명시적으로 기재되지 않으며, 이는 상기에서 이미 기재하였다. 그러나, 하기 실시예는 명백하게, 각각의 비율이 조성물 중 흑연의 양에 대하여 정규화된다는 것을 유념하

여 CMC 대 RDP (또는 라텍스)의 비율을 규명한다.

[0062] 점도 및 접착 시험을 위한 규소 슬러리 제조

[0063] "습식" 공정 및 "건식" 공정을 이용하여 규소 슬러리를 제조한다.

[0064] 규소 슬러리의 제조를 위한 "습식" 공정은, 1) 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스 또는 히드록시에틸 셀룰로스를 물 중에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합함으로써 용액을 제조하고; 2) 규소 함유 화합물의 분말을 물 중에 분산시키고; 3) 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스 또는 히드록시에틸 셀룰로스를 규소 함유 화합물의 분산액에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합하고; 4) 라텍스 또는 재분산가능한 분말을, 규소 함유 화합물 및 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스, 카르복시메틸셀룰로스 또는 히드록시에틸 셀룰로스를 포함하는 슬러리에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합하는 것을 포함한다.

[0065] 규소 슬러리의 제조를 위한 "건식" 공정은, 1) 규소 함유 화합물을 포함하는 분말, 및 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 분말, 카르복시메틸셀룰로스 분말 또는 히드록시에틸 셀룰로스 분말의 블랜드 일정량을 물 중에 분산시키고, 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합하고, 2) 라텍스 또는 재분산가능한 분말을 규소 함유 화합물/셀룰로스 슬러리에 첨가하고, 그 후 일정량의 시간 동안 오버헤드 혼합기를 사용하여 혼합하는 것을 포함한다.

[0066] 점도 및 접착 시험을 위한 흑연/규소 슬러리 제조

[0067] 2종의 상이한 배합물 ("습식" 공정 및 "건식" 공정)을 이용하여 흑연/규소 슬러리를 제조한다.

[0068] 흑연/규소 슬러리의 제조를 위한 "습식" 공정은, 1) 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 또는 히드록시에틸 셀룰로스를 물 중에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합함으로써 용액을 제조하고; 2) 흑연 분말 및 규소 함유 화합물의 분말을 물 중에 분산시키고; 3) 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 또는 히드록시에틸 셀룰로스를 흑연/규소 분산액에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합하고; 4) 라텍스 에멀젼 (이하에서는, "라텍스") 또는 재분산가능한 분말을, 흑연, 규소 함유 화합물, 및 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 또는 히드록시에틸 셀룰로스를 포함하는 슬러리에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합하는 것을 포함한다.

[0069] 카르복시메틸 셀룰로스를 함유하는 흑연/규소 슬러리의 제조를 위한 "습식" 공정은, 1) 오버헤드 기계적 혼합기를 사용하여 25°C에서 물 중의 카르복시메틸 셀룰로스 용액을 제조하고; 2) 흑연 분말 및 SiO<sub>x</sub> 분말을 150 mL 컨테이너 중의 물 중에 분산시키고; 3) 카르복시메틸 셀룰로스 용액을 흑연 및 SiO<sub>x</sub> 분산액에 첨가하고, 이어서 오버헤드 혼합기를 사용하여 1시간 동안 혼합하고; 4) 라텍스 에멀젼 또는 재분산가능한 분말을 흑연/SiO<sub>x</sub>/카르복시메틸 셀룰로스 슬러리에 첨가하고, 그 후 이를 오버헤드 혼합기를 사용하여 10분 동안 혼합하는 것을 포함하였다.

[0070] 흑연/규소 슬러리의 제조를 위한 "건식" 공정은, 1) 흑연 분말, 규소 함유 화합물의 분말, 및 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 분말 또는 히드록시에틸 셀룰로스 분말의 블랜드 일정량을 물 중에 분산시키고, 오버헤드 혼합기를 사용하여 일정량의 시간 동안 혼합하고, 2) 라텍스 또는 재분산가능한 분말을 흑연/규소/셀룰로스 슬러리에 첨가하고, 그 후 일정량의 시간 동안 오버헤드 혼합기를 사용하여 혼합하는 것을 포함한다.

[0071] 카르복시메틸 셀룰로스를 함유하는 슬러리의 제조를 위한 "건식" 공정은, 1) 카르복시메틸 셀룰로스 분말 및 흑연 분말/SiO<sub>x</sub> 블랜드를 150 mL 컨테이너 중의 물 중에 분산시키고, 오버헤드 혼합기를 사용하여 1시간 동안 혼합하고, 2) 라텍스 에멀젼 (이하에서는, "라텍스") 또는 재분산가능한 분말을 흑연/SiO<sub>x</sub>/카르복시메틸 셀룰로스 슬러리에 첨가하고, 그 후 오버헤드 혼합기를 사용하여 10분 동안 혼합하는 것을 포함하였다.

[0072] 선택된 재분산가능한 분말의 제조

[0073] 하기 실시예에 대하여 특정적으로 2종의 재분산가능한 분말을 제조하였고, 이는 RDP-1 및 RDP-2로서 구분된다. 하기에 2종의 재분산가능한 분말에 대한 성분 및 제조 방법을 기재한다.

[0074] 1) +10°C의 Tg를 갖는 비닐아세테이트 에틸렌 (VAE) 공중합체 라텍스 (미국 텍사스주 휴스턴 소재의 셀라네즈 캠파니(Celanese Co.)로부터의 셀볼릿(Celvolit)<sup>®</sup> 1328) 일정량을, 20 중량%의 재분산제 (미국 텍사스주 휴스

톤 소재의 셀라네즈 캄파니로부터의 셀볼(Celvol)<sup>®</sup> 504)를 포함하는 수용액에 첨가하여 액체 공급 원료 (여기서, 공급 원료의 45 중량%는 VAE 라텍스 및 재분산제로 구성됨)를 형성하고; 2) 별도로, 작은 입자 크기 (예를 들어 < 2  $\mu\text{m}$ )를 갖는 탄산칼슘 ( $\text{CaCO}_3$ )을 < 1  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 갖는 점토와 3:1의 중량비로 블렌딩하여 케이킹방지제를 형성하고; 3) 액체 공급 원료 및 블렌딩된 케이킹방지제를 제아 니로(GEA Niro) (덴마크 코펜하겐 소재)로부터의 SD-200-R-AB 분무 건조기에 동시-공급 (여기서, 액체 공급 원료는 50 내지 55°C의 온도에서 공급하였고, 분무기 유출구 온도는 110 내지 120°C였음)함으로써, RDP-1을 제조하였다. 공정에 의해 제조된 재분산가능한 분말인 RDP-1은 0.4 내지 0.5 g/cm<sup>3</sup>의 벌크 밀도, 80 내지 120  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기, <1 중량%의 수분 함량, 및 5 내지 20 중량%의 회분 함량을 가졌다.

[0075] 1) -10°C의  $T_g$ 를 갖는 비닐아세테이트 에틸렌 (VAE) 공중합체 라텍스 (미국 텍사스주 휴斯顿 소재의 셀라네즈 캄파니로부터의 셀볼릿<sup>®</sup> 1388) 일정량을, 20 중량%의 재분산제 (미국 텍사스주 휴斯顿 소재의 셀라네즈 캄파니로부터의 셀볼<sup>®</sup> 504)를 포함하는 수용액에 첨가하여 액체 공급 원료 (여기서, 공급 원료의 45 중량%는 VAE 라텍스 및 재분산제로 구성됨)를 형성하고; 2) 별도로, 작은 입자 크기 (예를 들어 < 2  $\mu\text{m}$ )를 갖는 탄산칼슘 ( $\text{CaCO}_3$ )을 < 1  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 갖는 점토와 3:1의 중량비로 블렌딩하여 케이킹방지제를 형성하고; 3) 액체 공급 원료 및 블렌딩된 케이킹방지제를 제아 니로 (덴마크 코펜하겐 소재)로부터의 SD-200-R-AB 분무 건조기에 동시-공급 (여기서, 액체 공급 원료는 50 내지 55°C의 온도에서 공급하였고, 분무기 유출구 온도는 110 내지 120 °C였음)함으로써, RDP-2를 제조하였다. 공정에 의해 제조된 재분산가능한 분말인 RDP-2는 0.4 내지 0.5 g/cm<sup>3</sup>의 벌크 밀도, 80 내지 120  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기, <1 중량%의 수분 함량, 및 5 내지 20 중량%의 회분 함량을 가졌다.

#### [0076] 시험 방법

##### [0077] 슬러리 안정성 측정

[0078] 슬러리를 캡핑된 실린더형 유리 병에 배치하고, 이어서 이를 실온에서 1주일 동안 저장함으로써, 선택된 규소 슬러리 샘플의 안정성을 측정한다. 구체적으로, 선택된 슬러리 샘플을 대략 7일 동안 대략 50 mL의 유리 병에 배치하고, 그 동안 매일 상 분리 현상에 대해 샘플을 모니터링하였다. 불안정한 슬러리 샘플은 분리되어 물 또는 저점도 용액이 상부 층에 형성되고, 흑연 또는 규소 용액은 유리 병에서 저부 층을 형성할 것이라고 예상된다. 슬러리는 약 5일 이상 동안 용액 중에서 유지되는 경우에 안정한 것으로 결정된다.

[0079] 슬러리를 캡핑된 실린더형 유리 병에 배치하고, 이어서 이를 실온에서 1주일 동안 저장함으로써, 선택된 슬러리 샘플에 대하여 흑연 슬러리 또는 흑연/규소 슬러리 안정성을 측정하였다. 구체적으로, 30 g의 흑연 슬러리 또는 흑연/규소 슬러리 샘플을 7일 동안 50 mL의 유리 병에 배치하고, 그 동안 매일 상 분리 현상에 대해 샘플을 모니터링하였다. 불안정한 슬러리 샘플은 분리되어 물 또는 저점도 용액이 상부 층에 형성되고, 흑연 또는 흑연/규소 용액은 유리 병에서 저부 층을 형성하였다. 흑연 또는 흑연/규소 슬러리는 5일 이상 동안 용액 중에서 유지되는 경우에 안정한 것으로 결정되었다.

##### [0080] 레올로지 측정

[0081] TA 인스트루먼츠(TA Instruments)<sup>®</sup> (미국 텔라웨어주 뉴 캐슬 소재)로부터의 TA 레오미터(TA Rheometer)로 실험 슬러리 조성물의 점도를 원뿔 및 평판 기하구조를 이용하여 25°C에서 전단 속도의 함수로서 측정하였다.

[0082] 추가로, 하기에서 확인된 바와 같이, 여러 슬러리 조성물의 점도를 또한, 브룩필드 엔지니어링 래보러토리즈, 인크.(Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) (미국 매사추세츠주 미들보로 소재)로부터의 브룩필드<sup>®</sup> 점도계로 3 rpm 및 30 rpm에서 스픬들 4로 하기에 기재된 슬러리 조성물의 50 mL 샘플에서 측정하였다.

##### [0083] 접착력 측정

[0084] 구리 집전체 상에, 상기 기재된 바와 같이, 슬러리 조성물을 코팅하고 건조시킴으로써 형성된 전극 상에서 90도 박리 시험을 수행함으로써 접착력 측정을 수행하였다.

[0085] 대략 20  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 구리 집전체 상에 슬러리 조성물을 코팅함으로써 전극을 형성하고, 이어서 테이프 캐스터 (닥터 블레이드)를 사용하여 슬러리 층을 대략 230  $\mu\text{m}$ 의 습윤 두께로 감소시켰다. 슬러리 조성물로 코팅된 구리 집전체를, 코팅된 집전체로부터 대부분의 물이 증발될 때까지 실온에서 수 시간 동안 건조시키고, 이어서 이를 대략 110°C에서 진공 오븐 내에 대략 30분 동안 배치하여 슬러리 조성물로부터 모든 물을 증발시켜, 대

략 120  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 구리 집전체 상의 필름을 형성하였고, 이는 애노드 전극을 형성하였다. 이어서, 건조 필름으로 코팅된 집전체를, 필름이 대략 70  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 때까지 대략 1분 동안 를 프레스 내에 배치하였다. 대안적으로, 대략 35  $\mu\text{m}$ 의 필름 두께로 전극을 제조하였다.

[0086] 이어서, 전극을, 미국 매사추세츠주 노르우드 소재의 인스트론(Instron)<sup>®</sup>으로부터의 박리 시험 기구를 사용하여 90도 박리 시험에 적용하였다. 개개의 전극 샘플을, 3M 코포레이션(3M Corporation) (미국 미네소타주 세인트 폴 소재)으로부터의 3M<sup>®</sup> 양면 스카치 테이프로 스테인레스강 플레이트 상에 장착하고, 그 후 또한 스카치 테이프에 접착된 필름을 인스트론<sup>®</sup> 기기에 의해 1 피트/min의 속도로 박리하고, 그 동안 인스트론<sup>®</sup> 기기로 집전체로부터 필름을 박리하는데 필요한 힘을 측정하였다.

[0087] 0.3 gf/mm 초과의 접착력은 일반적으로 허용가능한 것으로 고려되고, 0.5 gf/mm 초과의 접착력 값은 우수한 것으로 고려된다.

[0088] 하기 표는, 재분산가능한 분말을 함유하는 슬러리로부터 형성된 필름의 접착력이, 스티렌 부타디엔 라텍스와 같은 전형적인 라텍스를 함유하는 슬러리로부터 형성된 필름의 접착력보다 더 우수하지는 않더라도 그만큼 우수하다는 것을 입증한다. 0.3 gf/mm 초과의 접착력은 일반적으로 허용가능한 것으로 고려되고, 0.5 gf/mm 초과의 접착력 값은 우수한 것으로 고려된다.

[0089] 실시예 1 내지 5

[0090] 표 2에, 슬러리 조성물에 사용된 라텍스 또는 재분산가능한 분말의 유형이 다른 (성분의 비율에 대해서는 표 1 참조), 그러나 여기에 사용된 흑연 및 카르복시메틸 셀룰로스의 유형은 일정하게 유지된 실시예 1 내지 5의 배합물이 기재되어 있다. "습식" 공정에 의해 실시예 1 내지 5를 제조하였고, 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스 및 재분산가능한 분말 (또는 라텍스)의 정규화된 비율은 각각 100/1/1.5로 일정하게 유지하였다.

[0091] <표 2>

실시예 #	흑연	CMC	라텍스	RDP
1	FSNC-1	아쿠알론(Aqualon) <sup>®</sup> 아쿠 D-5139	JSR <sup>®</sup> TR2001	
2	FSNC-1	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139		RDP-1
3	FSNC-1	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139		데히드로(Dehydro) <sup>®</sup> 6480
4	FSNC-1	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139		데히드로 <sup>®</sup> 7552
5	FSNC-1	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139	없음	없음

[0092]

[0093] 표 2에 나열된 성분:

[0094] (1) FSNC-1: 중국 상하이 소재의 산샨 테크 캄파니(Shanshan Tech Co.)로부터의 천연 흑연; 15  $\mu\text{m}$  입자 크기;  
탭 밀도(Tap Density): 1.13 g/cc; 용량: 343 mAh/g; BET 표면적: 1.42  $\text{m}^2/\text{g}$ .

[0095] (2) 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5139: 0.82 내지 0.95의 치환도 및 30 rpm에서 스픈들 4로 1% 용액에 대하여 5,700 내지 9,000 cps의 브룩필드<sup>®</sup> 점도를 갖는, 애쉬랜드, 인크.(Ashland, Inc.) (미국 텔라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0096] (3) JSR<sup>®</sup> TR2001: 일본 도쿄 소재의 JSR 코포레이션(JSR Corporation)으로부터 상업적으로 입수가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.

[0097] (4) 데히드로<sup>®</sup> 6480: 비닐 아크릴 라텍스를 포함하는, 아쿠오스 프타이 리미티드(Acquos Pty Ltd.) (오스트레일리아 캠프 베테필드 소재)로부터의 재분산가능한 분말.

[0098] (5) 테히드로<sup>®</sup> 7552: 스티렌 아크릴 라텍스를 포함하는, 아쿠오스 프타이 리미티드 (오스트레일리아 캠프 베테필드 소재)로부터의 재분산가능한 분말.

[0099] 실시예 1 내지 5를 상기 기재된 시험에 적용하여 레올로지 측정 및 접착력 측정을 수행하였다. 표 3에 결과를 나타내었다. 표 3으로부터 명백한 바와 같이, 슬러리를, 원뿔 및 평판 기하구조를 이용하여 25°C에서 TA 레오미터에, 또한 30 rpm에서 스핀들 4로 브룩필드<sup>®</sup> 점도계에 적용하였다.

[0100] <표 3>

실시예 #	TA 레오미터 데이터 (cps)				브룩필드 <sup>®</sup> 점도 (cps)	슬러리 안정성	접착력 (gf/mm)
	1.13 s <sup>-1</sup>	5.2 s <sup>-1</sup>	11.34 s <sup>-1</sup>	113.4 s <sup>-1</sup>			
1	15210	7916	5268	1226	10798	5 일	0.79
2	14380	7979	5606	1462	10498	5 일	0.62
3	12340	7743	5587	1498	10578	5 일	0.47
4	10440	6369	4566	1223	9038	5 일	0.55
5	6581	4359	3302	1053	7478	3 일	0.28

[0101]

[0102] 표 3에 나타낸 바와 같이, 단지 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 함유하는 조성물 (실시예 2 내지 4)의 점도는 라텍스를 함유하는 실시예 1과 유사하다. 추가로, 다양한 재분산가능한 분말을 함유하는 슬러리 샘플 (실시예 2 내지 4)은 5일의 저장 동안 안정하였다 (즉, 흑연 및 결합제가 분리되지 않음). 추가로, 표 3은, 구리 호일에 결합되고 재분산가능한 분말 및 CMC를 포함하는 필름 (실시예 2 내지 4)의 접착력 값은 라텍스 및 CMC를 포함하는 필름 (실시예 1)과 허용가능한 양으로 (즉, 0.5 gf/mm에 가깝거나 이를 초과함) 동등하다는 것을 시사한다. 실시예 2 내지 4는 또한 단지 CMC 및 흑연을 갖는 필름 (실시예 5)에 비해 훨씬 더 우수한 접착력 및 더 높은 가요성을 갖는다. 도 4는, TA 레오미터에 의해 얻어진, 실시예 1 내지 4의 점도의 그래프 표시이다.

[0103] 실시예 6 내지 12

[0104] 표 4에, 슬러리 조성물에 사용된 라텍스 또는 재분산가능한 분말의 유형 및 양이 다른 (성분의 비율에 대해서는 표 1 참조), 그러나 여기에 사용된 흑연 및 카르복시메틸 셀룰로스의 유형은 일정하게 유지된 실시예 6 내지 12의 배합물을 나타내었다. "습식" 공정에 의해 실시예 6 내지 12를 제조하였고, 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스 및 재분산가능한 분말 (또는 라텍스)의 정규화된 비율은, 실시예의 일부 경우에 RDP 또는 라텍스의 증가된 수준으로 인해 100/1/1.5 내지 100/1/3 범위였다.

[0105]

&lt;표 4&gt;

실시예 #	흑연	CMC	라텍스	RDP	정규화된 비율 (흑연/CMC/라텍스) 또는 (흑연/CMC/RDP)
6	FSNC-1	아쿠알론® 아쿠 D-5284	JSR® TR2001		100/1/1.5
7	FSNC-1	아쿠알론® 아쿠 D-5284		RDP-1	100/1/1.5
8	FSNC-1	아쿠알론® 아쿠 D-5284		RDP-1	100/1/2
9	FSNC-1	아쿠알론® 아쿠 D-5284		RDP-1	100/1/2.5
10	FSNC-1	아쿠알론® 아쿠 D-5284		RDP-1	100/1/3
11	FSNC-1	아쿠알론® 아쿠 D-5284	셀볼릿(C elvolit)® 1388		100/1/1.5
12	FSNC-1	아쿠알론® 아쿠 D-5284	로베네(R ovene)® 4002		100/1/1.5

[0106]

표 4에 나열된 성분:

[0107]

(1) FSNC-1: 중국 상하이 소재의 산산 테크 캄파니로부터의 흑연

[0108]

(2) 아쿠알론® 아쿠 D-5284: 0.8 내지 0.95의 치환도 및 30 rpm에서 스피드 4로 1% 용액에 대하여 2,500 내지 4,500 cps의 브룩필드® 점도를 갖는, 애쉬랜드, 인크. (미국 텔라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가 가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0109]

(3) JSR® TR2001: 일본 도쿄 소재의 JSR 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가 가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.

[0110]

(4) 셀볼릿® 1388: 미국 텍사스주 휴스頓 소재의 셀라네즈 캄파니로부터의 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체 라텍스.  $T_g = -10^\circ\text{C}$ .

[0111]

(5) 로베네® 4002: 미국 노스 캐롤라이나주 샬럿데 소재의 말라드 크릭 폴리머즈(Mallard Creek Polymers)로부터 상업적으로 입수가 가능한 카르복실화된 스티렌 부타디엔 라텍스 애밀전.

[0112]

실시예 6 내지 12를 상기 기재된 시험에 적용하여 레올로지 측정, 슬러리 안정성 시험, 및 접착력 측정을 수행하였다. 표 5에 결과를 나타내었다. 표 5로부터 명백한 바와 같이, 실시예 6 내지 12의 슬러리를 또한, 원뿔 및 평판 기하구조를 이용하여 25°C에서 TA 레오미터에, 또한 30 rpm에서 스피드 4로 브룩필드® 점도계에 적용하였다.

[0114]

&lt;표 5&gt;

실시 예 #	TA 레오미터 데이터 (전단 속도, cps)				브룩필드® 점도 (cps)	슬러리 안정성	접착력 (gf/mm)
	1.13 s <sup>-1</sup>	5.2 s <sup>-1</sup>	11.34 s <sup>-1</sup>	113.4 s <sup>-1</sup>			
6	8998	4940	3371	847	7178	5 일	0.96
7	11800	6669	4631	1171	9098	5 일	0.48
8	10120	5967	4220	1110	8398	5 일	0.80
9	9368	5711	4083	1108	8298	5 일	1.04
10	9513	5734	4094	1101	8278	5 일	1.30
11	10710	4699	3269	978	7678	5 일	0.47
12	3892	2494	1954	729	4219	3 일	0.75

[0115]

표 5에 나타낸 바와 같이, 단지 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 함유하는 조성물 (실시예 7 내지 10)의 점도는 라텍스만을 함유하는 실시예 6, 11, 및 12와 유사하다. 표 5는 또한, 단지 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 포함하는 필름 (실시예 7 내지 10)의 접착력 측정치는 라텍스만을 함유하는 실시예 6 및 11과 허용가능한 양으로 (즉, 0.5 gf/mm에 가깝거나 이를 초과함) 동등하다는 것을 시사한다. 추가로, 표 5는, 아쿠알론® 아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스가, 아쿠알론® 아쿠 D-5139를 함유하는 조성물에 대한 접착력 데이터가 기재된 표 3과 비교할 때, 특히 증가된 양의 재분산가능한 분말에 첨가되는 경우, 구리 접전체에 대한 결합제 조성물의 접착력을 향상시킬 수 있다는 것을 시사한다. 도 5는, TA 레오미터에 의해 얻어진, 실시예 7 내지 12의 점도의 그래프 표시이다.

[0117]

실시예 13 내지 24

[0118]

표 6에, 슬러리 조성물에 사용된 라텍스 또는 재분산가능한 분말의 유형 및 양이 다르고, 카르복시메틸 셀룰로스의 유형이 다른, 그러나 여기에 사용된 MAG 흑연의 유형은 일정하게 유지된 실시예 13 내지 24를 나타내었다. "습식" 공정에 의해 (물 중 40%의 총 고체) 실시예 13 내지 24를 제조하였고, 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스 및 재분산가능한 분말 (또는 라텍스)의 정규화된 비율은, 실시예의 일부 경우에 RDP 또는 라텍스의 증가된 수준으로 인해 100/1/1.5 내지 100/1/3 범위였다.

[0119]

&lt;표 6&gt;

실시예 #	흑연	CMC	라텍스	RDP	정규화된 비율 (흑연/CMC/라텍스) 또는 (흑연/CMC/RDP)
13	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5139		RDP-2	100/1/1.5
14	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5283		RDP-2	100/1/1.5
15	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5139		RDP-2	100/1/3
16	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5283		RDP-2	100/1/3
17	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5139	없음	없음	
18	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5283	없음	없음	
19	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5139		RDP-1	100/1/1.5
20	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5283		RDP-1	100/1/1.5
21	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5139		RDP-1	100/1/3
22	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5283		RDP-1	100/1/3
23	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5139	제온(Zeon)® BM-480B		100/1/1.5
24	MAG	아쿠알론® 아쿠 D- 5283	제온® BM-480B		100/1/1.5

[0120]

표 6에 나열된 성분:

[0121]

(1) MAG: 일본 도쿄 소재의 히타치 케미칼 컴파니(Hitachi Chemical Co.)로부터의 합성 흑연. 평균 입자 크기: 22.4 마이크로미터. 텁 밀도:  $0.78 \text{ g/cm}^3$ . BET 표면적:  $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

[0122]

(2) 아쿠알론® 아쿠 D-5139: 0.82 내지 0.95의 치환도 및 30 rpm에서 스플들 4로 1% 용액에 대하여 5,700 내지 9,000 cps의 브룩필드® 점도를 갖는, 애쉬랜드, 잉크. (미국 델라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0123]

(3) 아쿠알론® 아쿠 D-5283: 0.65 내지 0.9의 치환도 및 30 rpm에서 스플들 4로 1% 용액에 대하여 4,000 내지 9,000 cps의 브룩필드® 점도를 갖는, 애쉬랜드, 잉크. (미국 델라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0125] (4) 제온<sup>®</sup> BM-480B: 일본 도쿄 소재의 제온 코포레이션(Zeon Corporation)으로부터 상업적으로 입수 가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.

[0126] 실시예 13 내지 24를 상기 기재된 시험에 적용하여 레올로지 측정 및 접착력 측정을 수행하였다. 도 6에 실시예 13 내지 18의 점도 데이터를 나타내었고, 도 7에 실시예 17 내지 22의 점도 데이터를 나타내었고, 도 8에 실시예 13 내지 24의 접착력 데이터를 나타내었다. 도 6 및 7은 실시예 13 내지 22의 전단 속도에 대한 점도를 나타내며, 이는 카르복시메틸 셀룰로스의 유형이 조성물의 레올로지에 크게 영향을 주지 않음을 보여준다. 도 8은 또한, 단지 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 포함하는 필름 (실시예 13 내지 16 및 19 내지 22)의 접착력 측정치는, 라텍스만을 함유하는 실시예 (실시예 17 내지 18 및 23 내지 24)보다 더 우수하지는 않더라도 그와 허용가능한 양으로 (즉, 0.5 gf/mm에 가깝거나 이를 초과함) 동등하다는 것을 시사한다. 추가로, 도 8은, 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5139를 함유하는 (실시예 13, 15, 17, 19, 21, 및 23) 대신에 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5283 카르복시메틸 셀룰로스를 함유하는 조성물 (실시예 14, 16, 18, 20, 22, 및 24)이, 특히 증가된 양으로 첨가되는 경우, 구리 접전체에 대한 결합제 조성물의 접착을 향상시킬 수 있다는 것을 시사한다 (실시예 16 및 22와 실시예 15 및 21을 비교하여 참조).

[0127] 실시예 25 내지 32

표 7에, 슬러리 조성물 (40% 총 고체 배합물)에 사용된 카르복시메틸 셀룰로스 및 라텍스 또는 재분산가능한 분말의 유형이 다른, 그러나 여기에 사용된 흑연의 유형은 일정하게 유지된 실시예 25 내지 32를 나타내었다. 추가로, 실시예 25 내지 32는 샘플 제조에 이용된 제조 공정에 있어 다르고, 즉, 실시예 25, 27, 29, 및 31은 "건식" 공정에 의해, 또한 실시예 26, 28, 및 30은 "습식" 공정에 의해 제조하였고, 여기서 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스 및 재분산가능한 분말 (또는 라텍스)의 정규화된 비율은 습식 또는 건식 공정 둘 다에 의해 제조된 조성물에 대하여 각각 100/1/1.5로 일정하게 유지하였다. 실시예 25 내지 32를 또한, 상기 기재된 바와 같은 접착시험에 적용하였고, 그 결과를 표 7에 나타내었다.

[0129] <표 7>

실시예 #	흑연	CMC	라텍스	RDP	제조 공정	접착력 (gf/mm)
25	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139	제온 <sup>®</sup> BM-400		건식	0.61
26	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139	제온 <sup>®</sup> BM-400		습식	0.53
27	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139		RDP-2	건식	0.49
28	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139		RDP-2	습식	0.65
29	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5283		RDP-2	건식	0.65
30	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5283		RDP-2	습식	0.77
31	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139		수용액 중 40 중량% RDP-2	건식	0.69
32	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5283		수용액 중 40 중량% RDP-2	건식	0.72

[0130]

[0131]

표 7에 나열된 성분:

[0132] (1) MAG: 일본 도쿄 소재의 히타치 케미칼 캄파니로부터의 합성 흑연. 평균 입자 크기: 22.4 마이크로미터. 탐 밀도:  $0.78 \text{ g/cm}^3$ . BET 표면적:  $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

[0133] (2) 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5139: 0.82 내지 0.95의 치환도 및 30 rpm에서 스플.EventQueue 4로 1% 용액에 대하여 5,700 내지 9,000 cps의 브룩필드<sup>®</sup> 점도를 갖는, 애쉬랜드, 인크. (미국 텔라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0134] (3) 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5283: 0.65 내지 0.9의 치환도 및 30 rpm에서 스플.EventQueue 4로 1% 용액에 대하여 4,000 내지 9,000 cps의 브룩필드<sup>®</sup> 점도를 갖는, 애쉬랜드, 인크. (미국 텔라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0135] (4) 제온<sup>®</sup> BM-400: 일본 도쿄 소재의 제온 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.

[0136] 표 7에 나타낸 바와 같이, 단지 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 함유하는 조성물을 포함하는 필름 (실시예 27 내지 32)의 접착력 측정치는 허용가능하고 (즉, 0.5 gf/mm에 가깝거나 이를 초과함), 이는 사실상 단지 라텍스를 함유하는 실시예 25 및 26과 동일하거나 그보다 우수하다. 추가로, 표 7은, 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5283 카르복시메틸 셀룰로스 (실시예 29, 30 및 32)가, 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5139 (25 내지 28 및 31) 및 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스와 비교할 때, 구리 접전체에 대한 결합제 조성물의 접착을 향상시킬 수 있다는 것을 시사한다 (표 5의 실시예 6 내지 12 참조). 추가로, 표 7은, 습식 및 건식 공정 둘 다 매우 우수한 접착력 (즉, 대략 0.5 gf/mm 이상)을 제공할 수 있다는 것을 시사한다.

[0137] 실시예 33 내지 38

[0138] 표 8에, 슬러리 조성물에 사용된 흑연 및 라텍스 또는 재분산가능한 분말의 유형이 다른, 그러나 여기에 사용된 카르복시메틸 셀룰로스의 유형은 일정하게 유지된 실시예 33 내지 38을 나타내었다. "건식" 공정에 의해 실시예 33 내지 38을 제조하였고, 여기서 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스 및 재분산가능한 분말 (또는 라텍스)의 정규화된 비율은 각각 100/1/1.5로 일정하게 유지하였다. 실시예 33 내지 38을 또한 상기 기재된 접착 시험에 적용하였고, 그 결과를 또한 표 8에 나타내었다.

[0139] <표 8>

실시예 #	흑연	CMC	라텍스	RDP	접착력 (gf/mm)
33	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139	로베네 <sup>®</sup> 4002		0.87
34	FSNC-1	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139	로베네 <sup>®</sup> 4002		1.06
35	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139	셀볼릿 <sup>®</sup> 1388		0.72
36	FSNC-1	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139	셀볼릿 <sup>®</sup> 1388		1.02
37	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139		RDP-2	0.79
38	FSNC-1	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139		RDP-2	0.82

[0140]

[0141] 표 8에 나열된 성분:

[0142] (1) MAG: 일본 도쿄 소재의 히타치 케미칼 캄파니로부터의 합성 흑연. 평균 입자 크기: 22.4 마이크로미터. 탐 밀도:  $0.78 \text{ g/cm}^3$ . BET 표면적:  $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

[0143] (2) FSNC-1: 중국 상하이 소재의 샤샨 테크 캄파니로부터의 흑연

[0144] (3) 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5139: 0.82 내지 0.95의 치환도 및 30 rpm에서 스픈들 4로 1% 용액에 대하여 5,700 내지 9,000 cps의 브룩필드<sup>®</sup> 점도를 갖는, 애쉬랜드, 인크. (미국 텔라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0145] (4) 로베네<sup>®</sup> 4002: 미국 노스 캐롤라이나주 샬롯테 소재의 말라드 크릭 폴리머즈로부터 상업적으로 입수가능한 카르복실화된 스티렌 부타디엔 라텍스 에멀젼.

[0146] (5) 셀볼릿<sup>®</sup> 1388: 미국 텍사스주 휴斯顿 소재의 셀라네즈 컴파니로부터의 에틸렌 비닐아세테이트 공종합체 라텍스. Tg = -10°C.

[0147] 표 8에 나타낸 바와 같이, 단지 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 포함하는 필름 (실시예 37 내지 38)의 접착력 측정치는 허용가능하다 (즉, 0.5 gf/mm에 가깝거나 이를 초과함). 추가로, 실시예 33 내지 38은, FSNC-1 흑연을 포함하는 조성물의 접착력이 MAG 흑연을 포함하는 조성물보다 더 우수한 것으로 나타났음을 보여준다.

[0148] 물 중의 단지 1.5 종량%의 카르복시메틸 셀룰로스 및 2.25 종량%의 재분산가능한 분말 또는 라텍스를 함유하는 4종의 조성물 (실시예 39 내지 42)에 대하여 슬러리 안정성을 또한 측정하였다. 이를 안정성 시험에서, 흑연은 슬러리에 첨가하지 않았다. 결합제, 즉, CMC 및 RDP (또는 라텍스)는, CMC 및 RDP 또는 라텍스가 5일 이상 동안 용액 중에서 유지되는 경우에 우수한 안정성을 갖는 것으로 고려된다. 표 9는, 재분산가능한 분말 및 CMC를 포함하는 슬러리의 안정성이 스티렌 부타디엔 라텍스를 함유하는 슬러리와 같은 우수한 안정성을 가짐을 보여준다.

[0149] <표 9>

실시예 #	CMC	라텍스	RDP	슬러리 점도 (cps) (3/30 RPM)	슬러리 안정성	접착력 (gf/mm)
39	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5284	JSR <sup>®</sup> TR2001		16600/5760	적어도 7 일 동안 안정	0.68
40	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5284		RDP-1	40400/9780	적어도 7 일 동안 안정	0.58
41	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5284		데히드로 <sup>®</sup> 6480	14800/6800	적어도 7 일 동안 안정	0.46
42	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5284		데히드로 <sup>®</sup> 7552	27994/10320	적어도 7 일 동안 안정	0.46

[0150]

[0151] 표 9에 나열된 성분:

[0152] (1) 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5284: 0.8 내지 0.95의 치환도 및 30 rpm에서 스픈들 4로 1% 용액에 대하여 2,500 내지 4,500 cps의 브룩필드<sup>®</sup> 점도를 갖는, 애쉬랜드, 인크. (미국 텔라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0153] (2) JSR<sup>®</sup> TR2001: 일본 도쿄 소재의 JSR 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.

[0154] (3) 데히드로<sup>®</sup> 6480: 비닐 아크릴 라텍스를 포함하는, 아쿠オス 프타이 리미티드 (오스트레일리아 캠프 베테필드 소재)로부터의 재분산가능한 분말.

[0155] (4) 데히드로<sup>®</sup> 7552: 스티렌 아크릴 라텍스를 포함하는, 아쿠オス 프타이 리미티드 (오스트레일리아 캠프 베테필드 소재)로부터의 재분산가능한 분말.

[0156] 전기화학적 시험을 위한 전극 제조

[0157] 상기 기재된 방법을 이용하여, 전극-활성 물질을 함유하는 슬러리 조성물로 구리 집전체를 코팅하여, 집전체 상에 미리 정해진 두께의 필름을 형성함으로써, 전극, 구체적으로 애노드를 제조하였다. 제조된 전극은 35  $\mu\text{m}$  또는 70  $\mu\text{m}$ 의 필름 두께를 가졌다.

[0158] 상기 기재된 "습식" 공정을 이용하여 구리 집전체 상에 코팅된 슬러리를 제조하였다. 공정은, (1) 22.9 g의 0.7 중량% 카르복시메틸 셀룰로스 (CMC) 용액을 15.6 g의 흑연에 첨가하고, CMC/흑연 혼합물을 오버헤드 혼합기를 사용하여 20분 동안 혼합하고, (2) 0.6 g의 (i) 재분산가능한 분말 (RDP) 용액 또는 (ii) 40 중량% 라텍스 용액을 CMC/흑연 혼합물에 첨가하고, CMC/흑연/RDP 또는 라텍스 용액을 오버헤드 혼합기를 사용하여 20분 동안 혼합하고, (3) 0.9 g의 탈이온수를 CMC/흑연/RDP 또는 라텍스 용액에 첨가하고, 오버헤드 혼합기를 사용하여 20분 동안 혼합하는 것을 포함하였다.

[0159] 여러 상이한 배합물을 사용하여 슬러리를 제조하였다. 각각의 배합물에서, 고체 (즉, 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스, 및 라텍스 또는 재분산가능한 분말)의 총량은 대략 47 중량%였고, 나머지 53 중량%는 물을 포함하였다. 하기 표에 나타낸 바와 같이, 카르복시메틸 셀룰로스 및 라텍스 또는 재분산가능한 분말의 유형은 실시예 전반에 걸쳐 달랐지만; 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 포함하는 실시예의 경우, 재분산가능한 분말은 75 중량%의 라텍스 입자, 20 중량%의 케이킹방지제 및 5 중량%의 보호 콜로이드를 포함하였고, 여기서 케이킹방지제는 탄산칼슘 ( $\text{CaCO}_3$ )이었고, 보호 콜로이드 (또는 "재분산 조제")는 폴리비닐 알콜 (PVOH)이었고, 라텍스 입자는 하기 표에 나타낸 바와 같이 재분산가능한 분말에 따라 달랐다.

[0160] 표 10에, 제조된 상이한 슬러리 조성물에 대한 상세한 설명을 기재하였다. 재분산가능한 분말을 함유하는 각각의 슬러리 조성물에서, 건조 성분, 즉 단지 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스 및 재분산가능한 분말의 비율은 각각 97.5/1/1.5였다. 추가로, 라텍스를 함유하는 각각의 슬러리 조성물에서, 라텍스는 제온<sup>®</sup> BM-400 및 제온<sup>®</sup> BM-480B 라텍스의 동일 비율의 혼합물을 포함하였고, 따라서 건조 성분, 즉 단지 흑연, 카르복시메틸 셀룰로스, 제온<sup>®</sup> BM-400 및 제온<sup>®</sup> BM-480의 비율은 각각 97.5/1/0.75/0.75였다. 슬러리 A 내지 F의 안정성 및 구리 집전체 상의 슬러리 A 내지 F로부터 형성된 필름의 접착력을 상기 정의된 절차를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 또한 표 10에 나타내었다.

[0161] <표 10>

샘플 #	흑연	CMC	라텍스	RDP	슬러리 안정성	접착력 (gf/mm)
A	MAG	선로즈(Sunrose) <sup>®</sup> MAC 350 HC	제온 <sup>®</sup> BM-400 및 제온 <sup>®</sup> BM-480B		5 일	0.83
B	MAG	선로즈 <sup>®</sup> MAC 350 HC		RDP-2	5 일	0.59
C	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139	제온 <sup>®</sup> BM-400 및 제온 <sup>®</sup> BM-480B		5 일	0.68
D	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5139		RDP-2	5 일	0.53
E	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5283	제온 <sup>®</sup> BM-400 및 제온 <sup>®</sup> BM-480B		5 일	0.89
F	MAG	아쿠알론 <sup>®</sup> 아쿠 D-5283		RDP-2	5 일	0.69

[0162]

[0163] 표 10에 나열된 성분:

[0164] (1) MAG: 일본 도쿄 소재의 히타치 케미칼 캄파니로부터의 합성 흑연.

[0165] (2) 선로즈<sup>®</sup> MAC 350 HC: 일본 도쿄 소재의 니폰 페이퍼 인더스트리즈 캄파니 리미티드(Nippon Paper

Industries Co. LTD)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0166] (3) 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5139: 0.82 내지 0.95의 치환도 및 30 rpm에서 스피드 4로 1% 용액에 대하여 5,700 내지 9,000 cps의 브룩필드<sup>®</sup> 점도를 갖는, 애쉬랜드, 인크. (미국 텔라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0167] (4) 아쿠알론<sup>®</sup> 아쿠 D-5283: 0.65 내지 0.9의 치환도 및 30 rpm에서 스피드 4로 1% 용액에 대하여 4,000 내지 9,000 cps의 브룩필드<sup>®</sup> 점도를 갖는, 애쉬랜드, 인크. (미국 텔라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0168] (5) 제온<sup>®</sup> BM-480B: 일본 도쿄 소재의 제온 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.

[0169] (6) 제온<sup>®</sup> BM-400: 일본 도쿄 소재의 제온 코포레이션으로부터 상업적으로 입수가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.

[0170] 상기 기재된 애노드를, 리튬 금속 디스크 캐소드, 셀가드 엘엘씨(Celgard LLC) (미국 노스 캐롤라이나주 샬럿테 소재)로부터의 셀가드(Celgard)<sup>®</sup> 폴리올레핀 세퍼레이터, 및 30/55/5/10 비율의 에틸렌 카르보네이트(EC), 에틸메틸 카르보네이트(EMC), 프로필렌 카르보네이트(PC) 및 플루오로벤젠(FB)의 유기 용매 혼합물 및 리튬 염으로서의 1.1 몰의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>)를 포함하는 전해질과 조합하여 사용하여 20 mm 직경 및 3.2 mm 높이를 갖는 반쪽 코인 셀(즉, "CR-2032" 반쪽 코인 셀)을 제조하였다. 35 μm 두께의 필름을 갖는 애노드에 대한 고체 로딩은 5 mg/cm<sup>2</sup>였고, 70 μm 두께의 필름을 갖는 애노드에 대한 고체 로딩은 10 mg/cm<sup>2</sup>였다. 반쪽 코인 셀을 사이클 및 레이트 성능 시험(다양한 레이트에서), 뿐만 아니라 반쪽 코인 셀의 임피던스 측정 시험에 적용하였다. 각각의 시험 방법에 대하여, 샘플 A의 결과는, 그의 전형적인 상업적 애노드와의 유사성으로 인해 샘플 B 내지 F와의 비교를 위한 참조점으로서 고려되었다.

#### [0171] 방전 용량 시험

[0172] 상기 기재된 반쪽 코인 셀에 대한 방전 용량을 0.05 쿨롱(C)의 전류 레이트(current rate)를 이용하여 실온, 25°C에서 평가하였고, 여기서 애노드는 35 μm 및 70 μm의 필름 두께를 가졌다. 전극을 Li/Li<sup>+</sup>에 대하여 0.01 내지 1.4 V의 전압 범위에서 평가하였고, 여기서 충전과 방전 사이에는 10분의 휴지 시간이 존재하였다. 각각 충전 상태(즉, 흑연 내로의 Li 삽입) 및 방전 상태(즉, 흑연으로부터의 Li 추출)의 경우에 정전압("CV") 모드 및 정전류("CC") 모드를 이용하였다. 결과를 표 11A 및 11B 및 도 9 및 10에 나타내었다.

#### [0173] 레이트 성능 시험 - 수명주기 특성

[0174] 또한, 상기 기재된 반쪽 코인 셀의 레이트 성능을, 반쪽 코인 셀을 100 사이클 동안 0.5 쿨롱(C)의 레이트로 충방전시키며 실온, 25°C에서 평가하였고, 여기서 애노드는 35 μm 및 70 μm의 필름을 가졌다. 결과를 표 12 및 도 11 및 12에 나타내었다.

[0175] 또한, 상기 기재된 반쪽 코인 셀의 레이트 성능을, 레이트 당 대략 5 사이클 동안 0.05C, 0.2C 및 0.5C의 레이트로 셀을 충방전시킴으로써 일정 범위에 대해 평가하였다. 결과를 표 13 및 도 13에 나타내었다.

#### [0176] 임피던스

[0177] 상기 기재된 2032 반쪽 코인 셀의 임피던스를, 70 μm의 필름 두께를 갖는 애노드에 대하여 평가하였다. 솔라트론 어널리티컬(Solartron Analytical) (영국 레이세스터 소재)로부터의 솔라트론(Solartron)<sup>®</sup> 1260을 사용하여 전자 임피던스 데이터를 측정하였다. 결과를 표 14 및 도 14에 나타내었다.

#### [0178] 실시예 43 내지 54

[0179] 표 11A 및 11B에 나타낸 바와 같이, 샘플 A 내지 F를 상기 정의된 방전 용량 시험에 적용하였고, 그 결과는 실시예 43 내지 54에 상응하였다. 실시예 43 내지 48 (표 11A)은 35 μm의 필름 두께를 갖는 애노드에 상응하고, 실시예 49 내지 54 (표 11B)는 70 μm의 필름 두께를 갖는 애노드에 상응한다.

[0180]

&lt;표 11A&gt;

실시예 #	샘플 #	필름 두께 ( $\mu\text{m}$ )	총전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	쿨롱 효율 (%)
43	A	35	356	336	94.4
44	B	35	357	338	94.7
45	C	35	353	335	94.9
46	D	35	349	331	94.8
47	E	35	351	330	94.0
48	F	35	353	334	94.6

[0181]

[0182]

&lt;표 11B&gt;

실시예 #	샘플 #	필름 두께 ( $\mu\text{m}$ )	총전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	쿨롱 효율 (%)
49	A	70	358	341	95.3
50	B	70	353	337	95.5
51	C	70	355	337	94.9
52	D	70	347	324	93.4
53	E	70	361	344	95.3
54	F	70	358	340	95.0

[0183]

[0184]

표 11A 및 11B에 나타낸 결과는, 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 사용하여 제조된 애노드 (실시예 44, 46, 48, 50, 52 및 54)는 또한, 재분산가능한 분말 대신에 라텍스를 사용하여 제조된 애노드 (실시예 43, 45, 47, 49, 51 및 53)보다 더 우수하지는 않더라도 그만큼 우수하게 기능한다는 것을 시사한다. 도 9 및 10은 전압 범위에 걸친 충방전 용량을 그래프로 도시한 것이다.

[0185]

실시예 55 내지 66

[0186]

표 12에 나타낸 바와 같이, 반쪽 코인 셀을 100 사이클 동안 0.5 쿨롱 (C)의 레이트로 충방전시킴으로써, 샘플 A 내지 F를 상기 기재된 레이트 성능 시험에 적용하였고, 여기서 애노드는 35  $\mu\text{m}$  및 70  $\mu\text{m}$ 의 필름 두께를 가졌다. 표 12는 50 사이클 및 100 사이클에서 얻어진 측정치를 강조한 것이지만, 도 11 및 12는 전체 100 사이클 동안 얻어진 데이터를 그래프로 나타낸 것이다.

[0187]

&lt;표 12&gt;

실시예 #	샘플 #	필름 두께 ( $\mu\text{m}$ )	용량 유지율 (%)		쿨롱 효율 (%)	
			50 사이클	100 사이클	50 사이클	100 사이클
55	A	35	95.4	91.2	99.9	99.9
56	B	35	96.2	91.0	99.9	99.9
57	C	35	95.8	93.1	100	100
58	D	35	95.9	91.9	99.8	99.8
59	E	35	96.1	92.4	99.7	99.7
60	F	35	96.4	91.9	100	100
61	A	70	72	54.7	97.6	98.1
62	B	70	83	64.5	100	100
63	C	70	68	66.1	98.7	98.1
64	D	70	72	58.2	99.5	100
65	E	70	72	38.8	99.7	100
66	F	70	89	79.5	100	100

[0188]

표 12에 나타낸 결과는, 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 사용하여 제조된 애노드 (실시예 56, 58, 60, 62, 64, 66)의 대부분이, 재분산가능한 분말 대신에 라텍스를 사용하여 제조된 애노드 (실시예 55, 57, 59, 61, 63

및 65)보다 더 우수하지는 않더라도 그만큼 우수하게 기능한다는 것을 시사한다. 도 11 및 12는 전압 범위에 걸친 충방전 용량을 그래프로 도시한 것이다.

[0190] 실시예 67 내지 72

표 13에 나타낸 바와 같이, 각 레이트에서 5 사이클 동안 0.05, 0.2 및 0.5 쿨롱 (C)의 레이트로 반쪽 코인 셀을 충방전시킴으로써, 샘플 A 내지 F를 상기 정의된 레이트 성능 시험에 적용하였고, 여기서 애노드는 70  $\mu\text{m}$ 의 필름 두께를 가졌다. 도 13은 각각의 레이트에 대하여 얻어진 데이터를 그래프로 나타낸 것이다.

[0192]

<표 13>

실시예 #	샘플 #	0.05C 에서 5 사이클 동안의 용량 유지율 (%)	0.2C 에서 5 사이클 동안의 용량 유지율 (%)	0.5C 에서 5 사이클 동안의 용량 유지율 (%)
67	A	100	96	78
68	B	100	99	84
69	C	99	98	79
70	D	100	98	87
71	E	100	98	85
72	F	100	97	83

[0193]

표 13에 나타낸 결과는, 라텍스 대신에 재분산가능한 분말을 사용하여 제조된 애노드의 대부분이, 재분산가능한 분말 대신에 라텍스를 사용하여 제조된 애노드보다 더 우수하지는 않더라도 대략 그만큼 우수하게 기능한다는 것을 시사한다.

[0195] 실시예 73 내지 78

표 14에 나타낸 바와 같이, 샘플 A 내지 F를 임피던스에 대한 상기 정의된 시험에 적용하였고, 여기서 반쪽 코인 셀에서 시험된 애노드는 70  $\mu\text{m}$ 의 필름 두께를 가졌다. 도 14는 각각의 샘플에 대하여 얻어진 데이터를 그래프로 나타낸 것이다.

[0197]

<표 14>

실시예 #	샘플 #	임피던스 ( $R_{ct}$ )
73	A	227.7
74	B	82.9
75	C	118.8
76	D	66.0
77	E	75.1
78	F	96.0

[0198]

현재의 산업 표준물은 임피던스가 대략 228  $R_{ct}$  미만인 것이며, 이는 샘플 A로 나타내었다. 표 14 및 도 14에 의해 입증되는 바와 같이, 샘플 B, D 및 F (실험 번호 74, 76 및 78에 상응함)는, 보다 낮은 임피던스가 바람직하다는 것을 고려하여, 모두 산업 표준물보다 우수하게 기능한다.

[0200] 실시예 79 내지 89

표 15 및 16에, 제조된 상이한 슬러리 조성물에 대한 상세한 설명을 기재하였다. 각각의 슬러리 조성물은 물 중의 흑연 (MAG)/ Si 옥시드 ( $\text{SiO}_x$ ) 애노드 (92/5), 카르복시메틸 셀룰로스 (아쿠 D-5283) 및 재분산가능한 분말 (RDP) 결합제 (건조 비율은 100/0.67/1.19였음)를 함유하였다. 슬러리 중의 고형분은 40 내지 50%였다. 추가로, 참조용 슬러리로서, 라텍스를 함유하는 조성물에서, 라텍스는 제온<sup>®</sup> BM-400 및 제온<sup>®</sup> BM-480B 라텍스의 동일 비율 혼합물을 포함하였고, 따라서 건조 성분, 즉, 단지 흑연/ $\text{SiO}_x$ , 카르복시메틸 셀룰로스, 제온<sup>®</sup> BM-400 및 제온<sup>®</sup> BM-480B의 비율은 97.5/1/0.75/0.75였다. 슬러리를 구리 호일 상에 코팅하여 반쪽 코인 셀을 제조하고, 그의 전기 화학 및 사이클 성능을 평가하였다. 데이터를 표 15에 나타내었고, 도 15 및 도 16에 도시하였다.

[0202]

&lt;표 15&gt;

성분	중량 (g)	전체 슬러리 조성물 중 중량%	고체의 정규화된 비율
SiO <sub>x</sub> 애노드 분말	0.979	2.37	100
MAG 흑연 애노드 분말	18.02	43.76	
아쿠알론® 아쿠 D-5283(CMC)	0.127	0.31	0.67
RDP, 다양한 테히드로 또는 SB 라텍스	0.228	0.55	1.19
물	21.825	53.0	
합계	41.179	100	

[0203]

[0204]

&lt;표 16&gt;

실시예	결합제 배합물 조성	전극 질량 (mg)	방전 용량 mAh/g	충전 용량 mAh/g	ICE%
79	아쿠 D- 5283/데히드로 6880 건조 (0.667/1.2)	4.9	436.1	374.9	0.86
80		4.7	452.1	388.8	0.86
81	아쿠 D- 5283/데히드로 7660 건조 (0.667/1.2)	4.6	460.1	404.1	0.88
82		3.9	478.2	414.5	0.87
83	아쿠 D- 5283/데히드로 6150 건조 (0.667/1.2)	5	468.3	401.8	0.86
84		4.8	467.5	400.9	0.86
85	아쿠 D-5283/RDP-2 건조 (0.667/1.2)	7.9	353.2	273.4	0.77
86		7.7	400.7	334.6	0.83
87	아쿠 D-5283 SB400B + 480B (1/1) (0.667/1.2)	2.9	505.3	433.6	0.86
88		3.1	506.5	417.5	0.82
89		3.9	461.9	392.1	0.85

[0205]

표 15에 나열된 성분:

[0206]

(1) MAG: 일본 도쿄 소재의 히타치 케미칼 캄파니로부터 상업적으로 입수 가능한 합성 흑연.

[0207]

(2) SiO<sub>x</sub> 애노드는 일본 오사카 소재의 오토피씨(OTC)로부터 구입하였다.

[0208]

(3) 아쿠알론® 아쿠 D-5283: 0.65 내지 0.9의 치환도 및 30 rpm에서 스플.EventQueue 4로 1% 용액에 대하여 4,000 내지 9,000 cps의 브룩필드® 점도를 갖는, 애쉬랜드, 인크. (미국 엘라웨어주 월밍تون 소재)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.

[0209]

(4) 데히드로 6880, 7660 및 6150은 오스트레일리아 소재의 아쿠오스 프타이 리미티드로부터 구입한 재분산가능한 분말이다. 이들은 분무 건조기를 사용하여 스티렌-아크릴 또는 비닐 아크릴 에멀젼 라텍스, 케이킹방지제 및 보호 콜로이드로 제조된다.

[0210]

(5) 제온® BM-480B: 일본 도쿄 소재의 제온 코포레이션으로부터 상업적으로 입수 가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.

[0211]

(6) 제온® BM-400: 일본 도쿄 소재의 제온 코포레이션으로부터 상업적으로 입수 가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.

[0212]

(7) ICE: 초기 쿨롱 효율

[0213]

실시예 A - CHMEC의 제조

[0214]

2/4 교반 오토클레이브 유리 사발에 64.8 g (0.4 몰)의 목화 런터 (건조 중량) 및 1000 ml의 t-부틸 알콜 (99.5%)을 충전시켰다. 이어서, 사발을 반응기에 대하여 밀봉하고, 산소를 퍼징하여, 26 인치 게이지 진공으로 배기시킨 후 질소로 20 psig로 가압하였다. 이 진공-가압 사이클을 5회 반복하고, 그 후 가성 용액 (61.7 g

50% NaOH/73 ml H<sub>2</sub>O)을 시린지를 통해 진공 하에 교반된 셀룰로스 슬러리에 첨가하였다. 반응기에 상기와 같은 추가의 5회의 탈기 사이클을 적용하였다. 알칼리 셀룰로스를 10 psig 질소 하에 15 내지 20°C에서 60분 동안 교반하였다. 이어서, 모노클로로아세트산 용액 (10.4 g MCA/25 ml의 tert-부틸 알콜)을 진공 하에 시린지를 통해 슬러리로 도입하였다. 10 psig N<sub>2</sub>로의 가압 후, 이어서 반응물을 70°C로 가열하고 (대략 30분의 가열 기간), 30분 동안 유지시켰다. 40°C로의 냉각 및 대략 20 인치 진공으로의 배기에 따라, 피셔-포터(Fischer-Porter) 튜브 내에서 응축된 79.0 g의 에틸렌 옥시드를 첨가하였다. 10 psig N<sub>2</sub>로의 가압 후, 반응물을 45°C에서 60분, 이어서 80°C에서 120분 동안 유지시켰다. 30°C 미만으로의 냉각에 따라, 반응 혼합물을 31 ml의 HNO<sub>3</sub> (70%) 및 5 ml의 빙초산으로 중화시켰다. 여과 후, 습윤 케이크를 아세톤 중에서 배치식 세척하고, 이어서 99.5% 아세톤으로 탈수시키고, 건조시켰다. 최종 생성물은 HEMS: 1.9 내지 2.5, CMDS: 0.3 내지 0.5, 및 1% 점도: 3000 cps를 가졌다.

[0216]

실시예 90 내지 93

[0217]

표 17 및 18에, 제조된 상이한 슬러리 조성물에 대한 상세한 설명을 기재하였다. 각각의 슬러리 조성물은 물 중의 흑연 (MAG)/ Si 옥시드 (SiO<sub>x</sub>) 애노드 (92/5), 카르복시메틸 셀룰로스 (CMHEC, 실시예 A에서 제조됨) 및 재분산가능한 분말 (RDP) 결합제 (건조 비율은 100/1/1.5였음)를 함유하였다. 슬러리의 고형분은 40 내지 50% 였다. 추가로, 참조용 슬러리로서, 라텍스를 함유하는 조성물에서, 라텍스는 제온<sup>®</sup> BM-480B 라텍스를 포함하였다. 슬러리를 구리 호일 상에 코팅하여 애노드 전극을 제조하였다. 슬러리 점도 및 접착력을 측정하였다. 데이터를 표 18에 나타내었다. 배합물 93으로부터의 전극은 우수한 접착력, 가요성 및 우수한 코팅 외관을 가졌다.

[0218]

&lt;표 17&gt;

성분	중량 (g)	전체 슬러리 중 중량%	고체의 정규화된 비율
SiO <sub>x</sub> 애노드 분말	2.06	2.4	100
MAG 흑연 애노드 분말	37.94	43.4	
CHMEC (실시 예 A)	0.4	0.5	1
RDP	0.6	0.7	1.5
물	46.5	53.1	
합계	87.5	100	

[0219]

[0220]

&lt;표 18&gt;

실시 예	결합제 배합물 조성	점도 (3 RPM), cps	점도 (30 RPM), cps	접착력, gf/mm
90	CMHEC-A* /RDP-1(1/1.5)	32593	8578	0.244
91	CMHEC-B/RDP-1(1/1.5)	21595	6079	0.266
92	CMHEC-A/제온 BM-480B (1/1.5)	13597	4979	0.656
93	CMHEC-A/데히드로 7930** (1/1.5)	26398	13077	0.723

[0221]

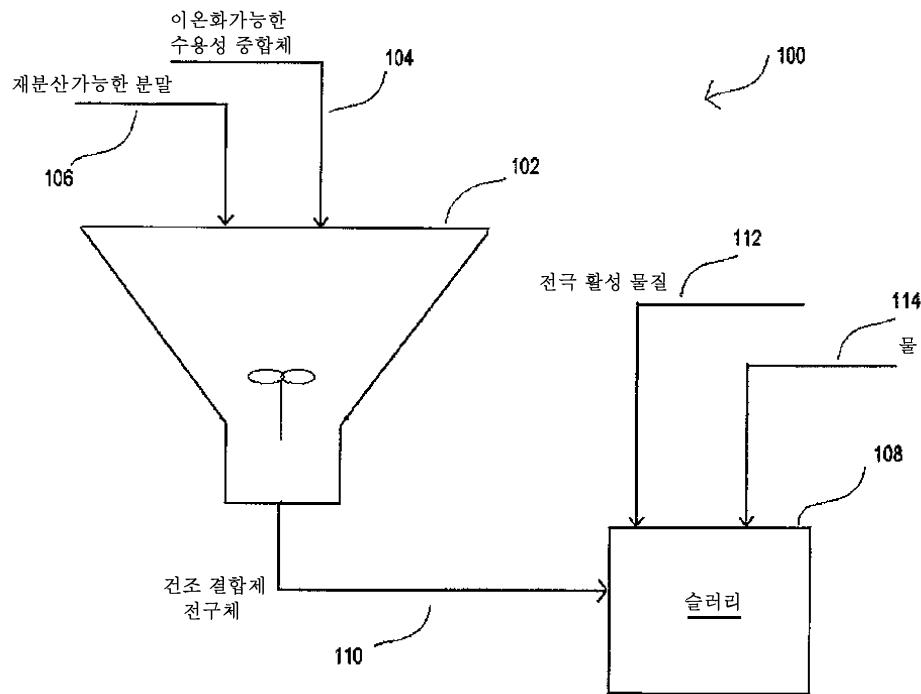
\* CMHEC-A 및 CMHEC-B는 상이한 MW를 갖는 카르복시메틸 히드록시 셀룰로스, 아쿠 D-5278이다; 1% 점도 A: 3500 cps, B: 2200 cps.

[0223]

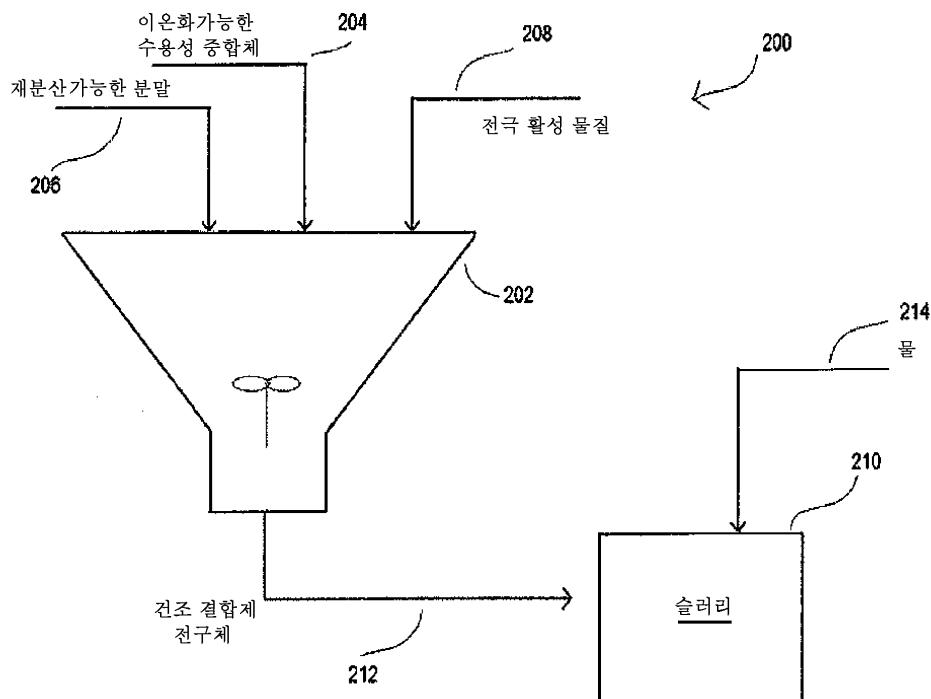
\*\* 데히드로 7930은 오스트레일리아 소재의 아쿠오스 프타이 리미티드로부터 구입한 재분산가능한 분말이다. 이들은 분무 건조기를 사용하여 스티렌-아크릴 에멀젼 라텍스, 케이킹방지제 및 보호 콜로이드로 제조된다.

## 도면

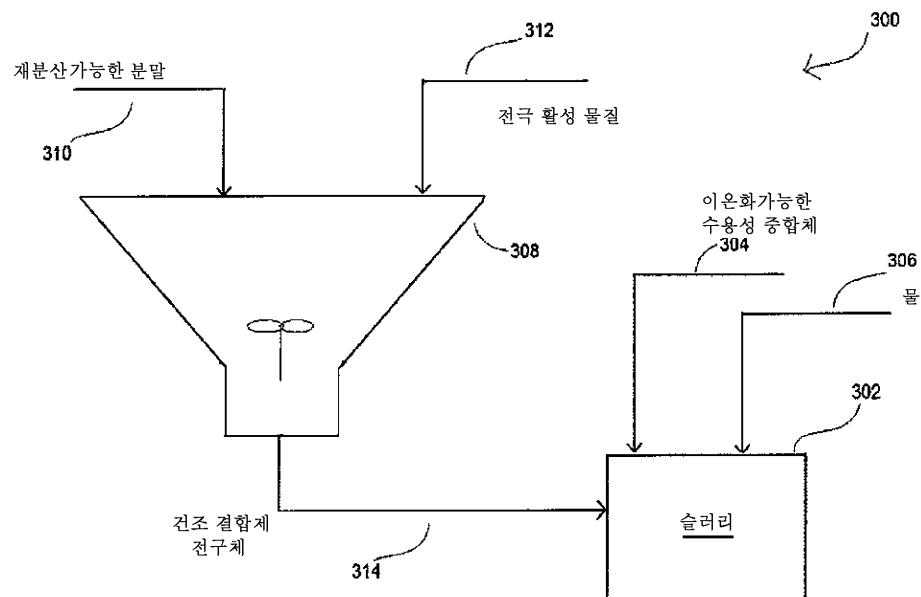
## 도면1



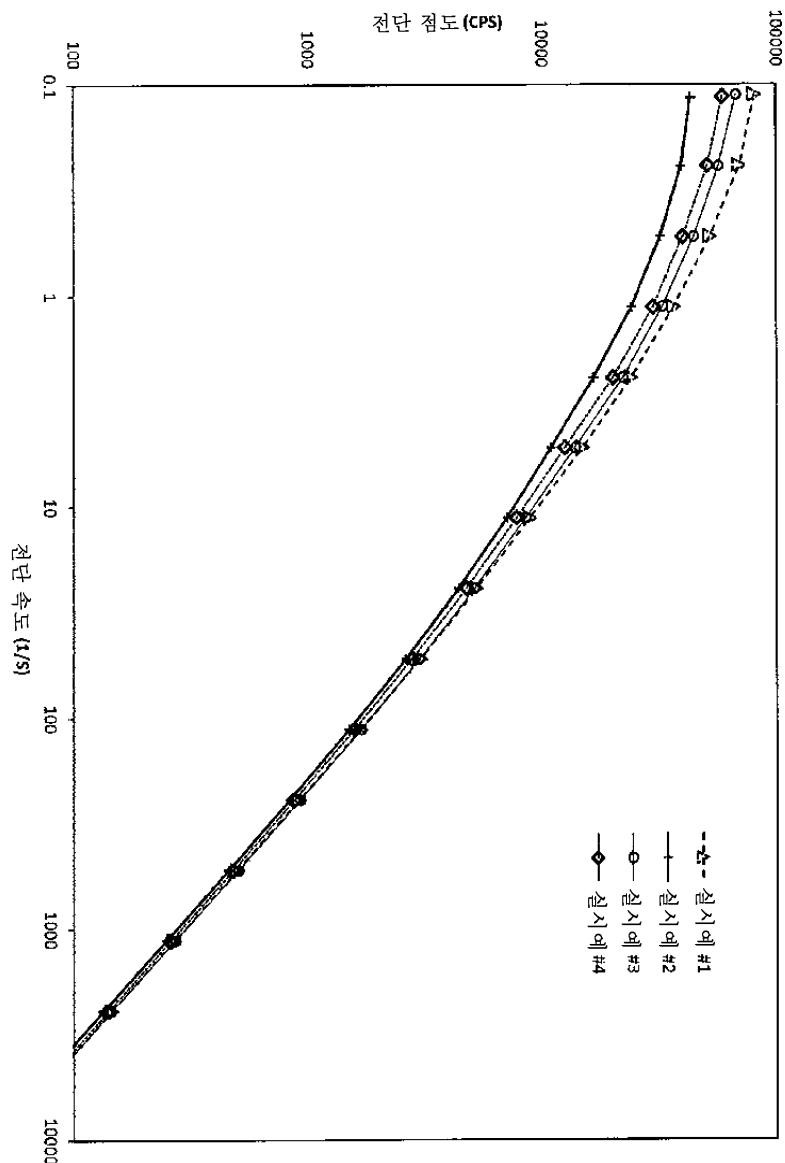
## 도면2



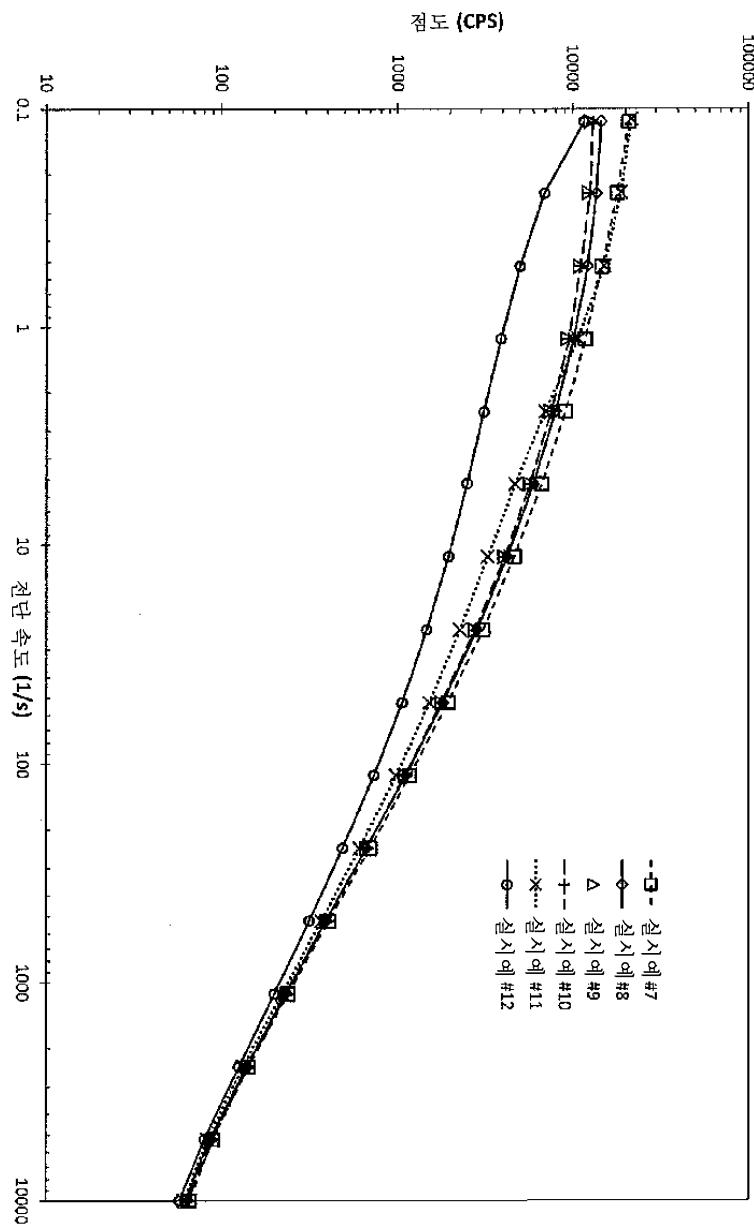
## 도면3



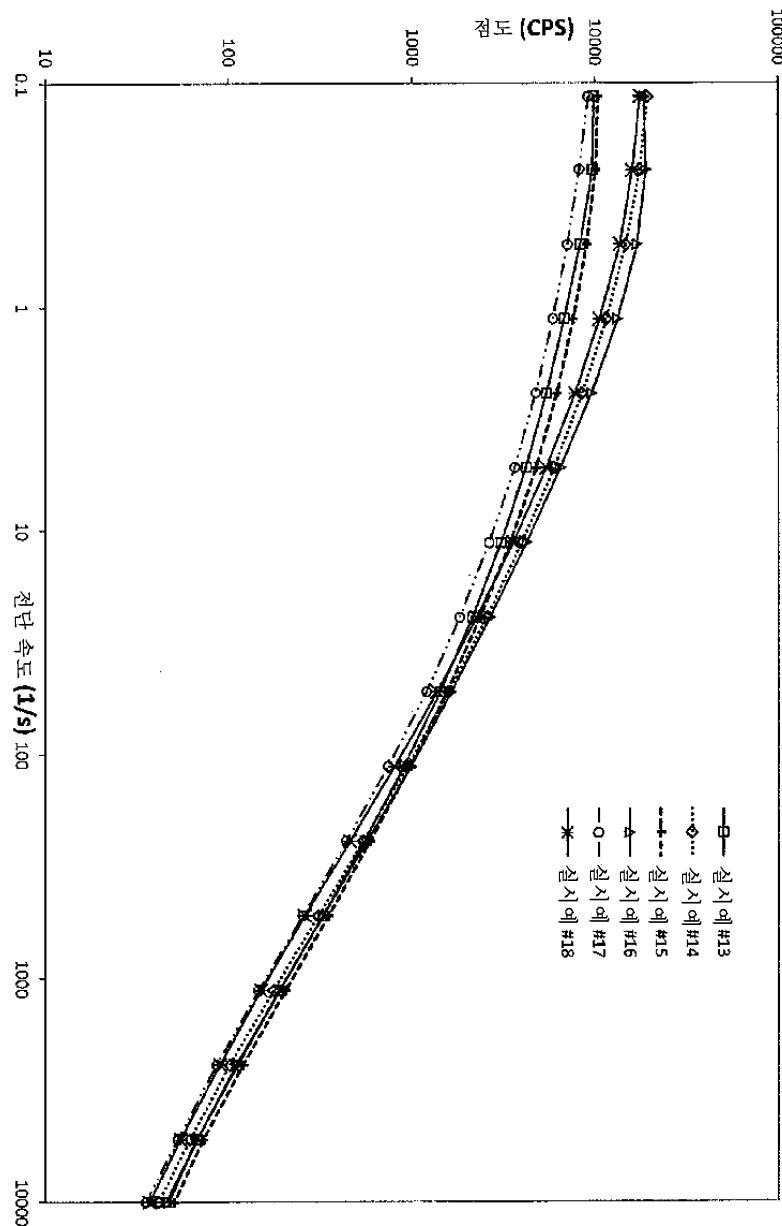
도면4



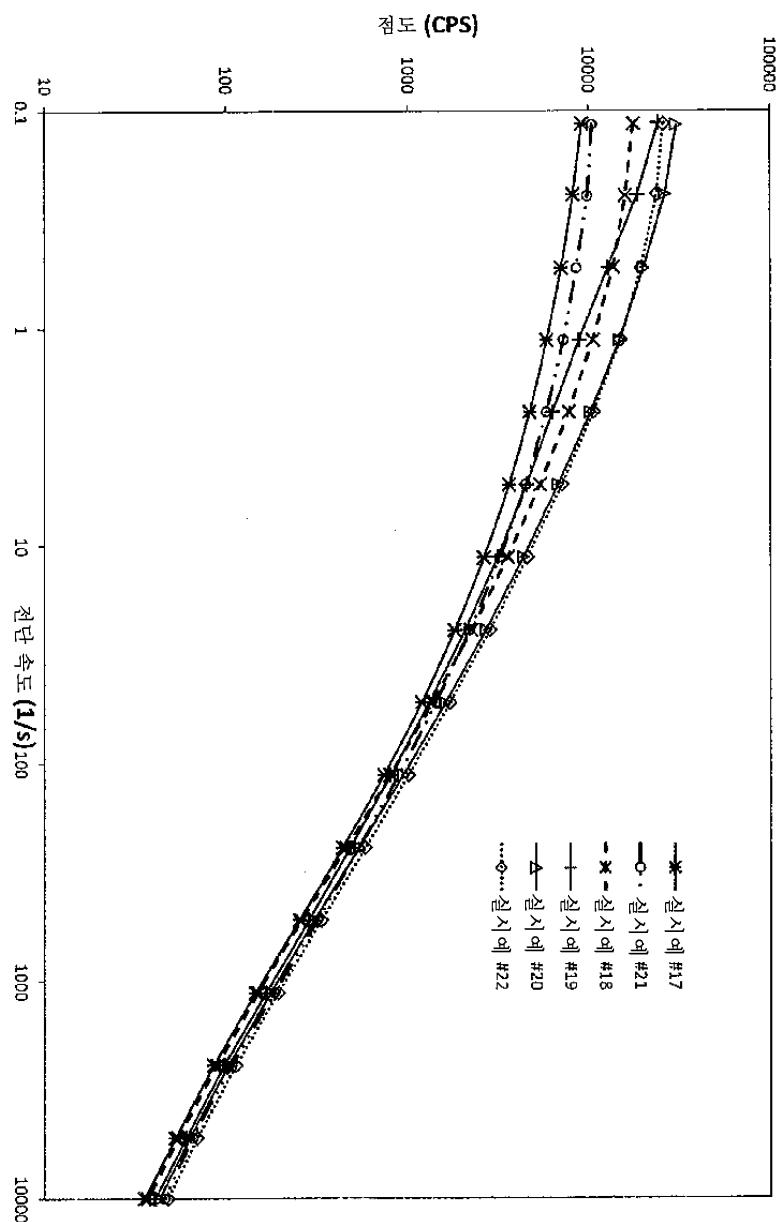
도면5



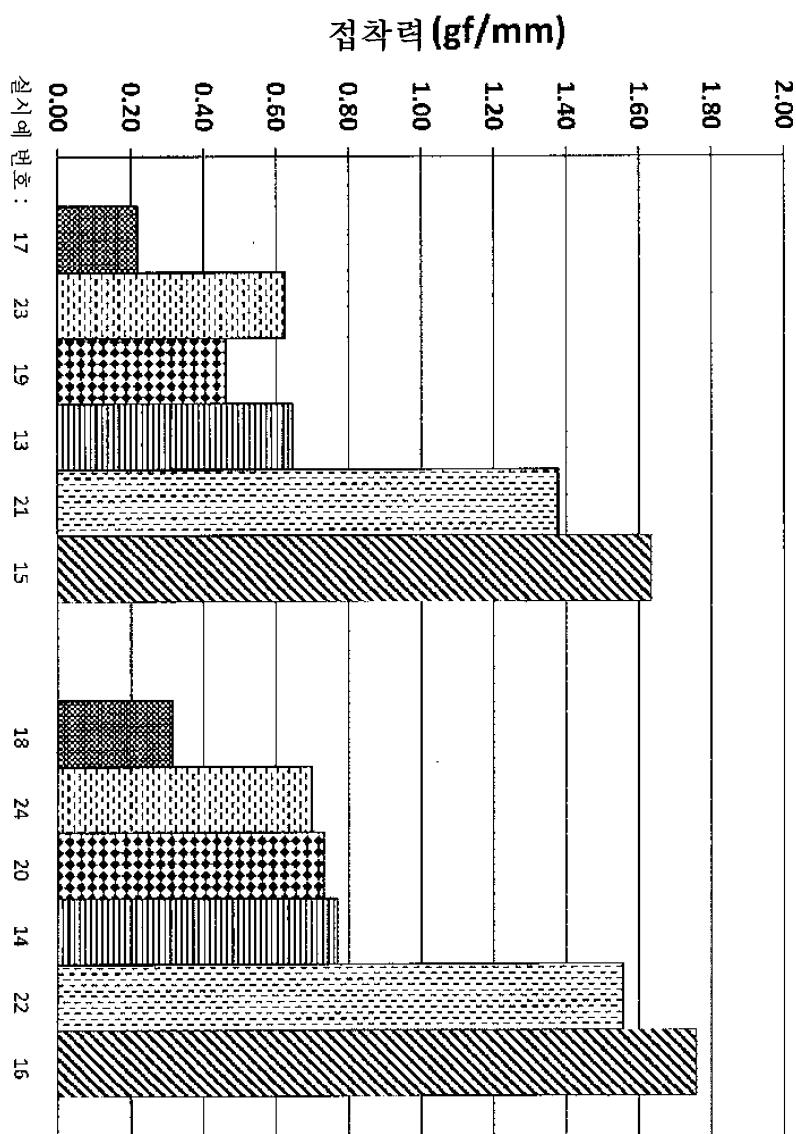
도면6



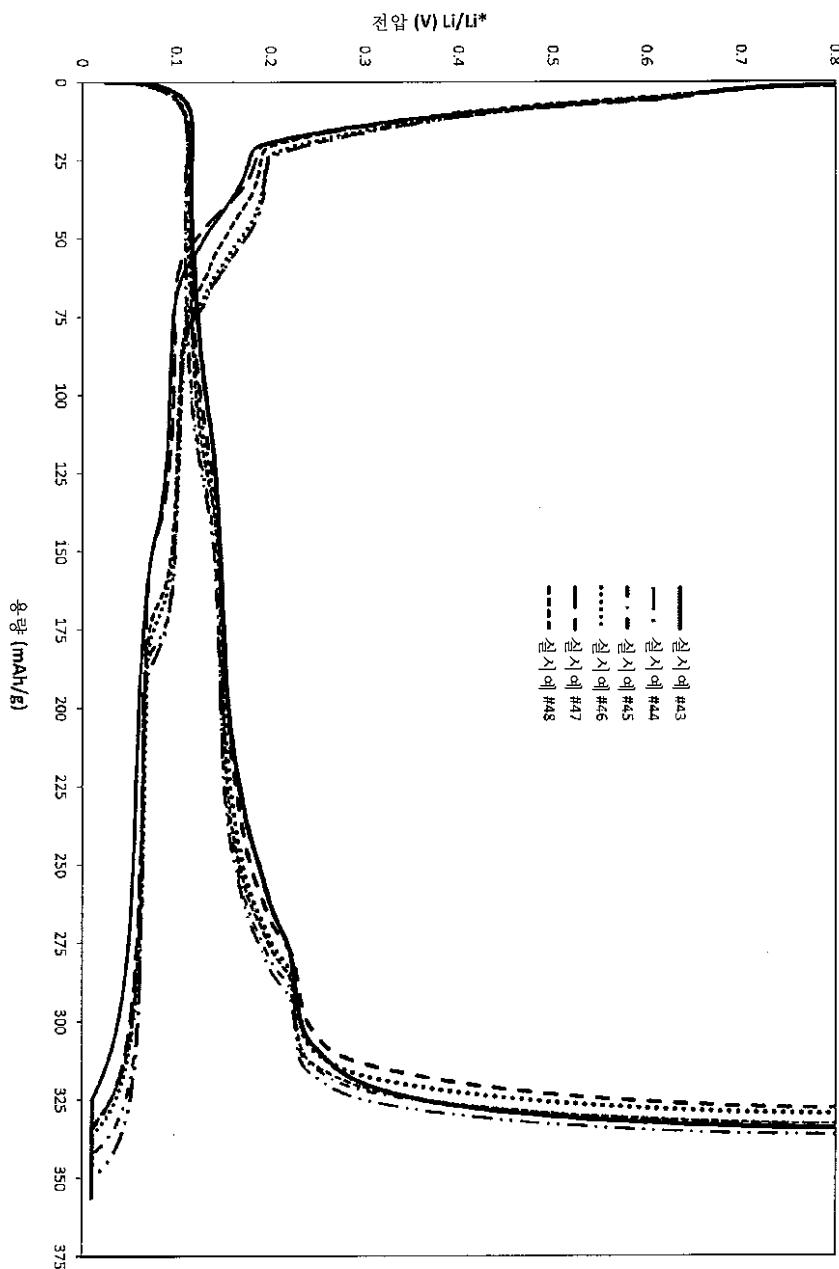
도면7



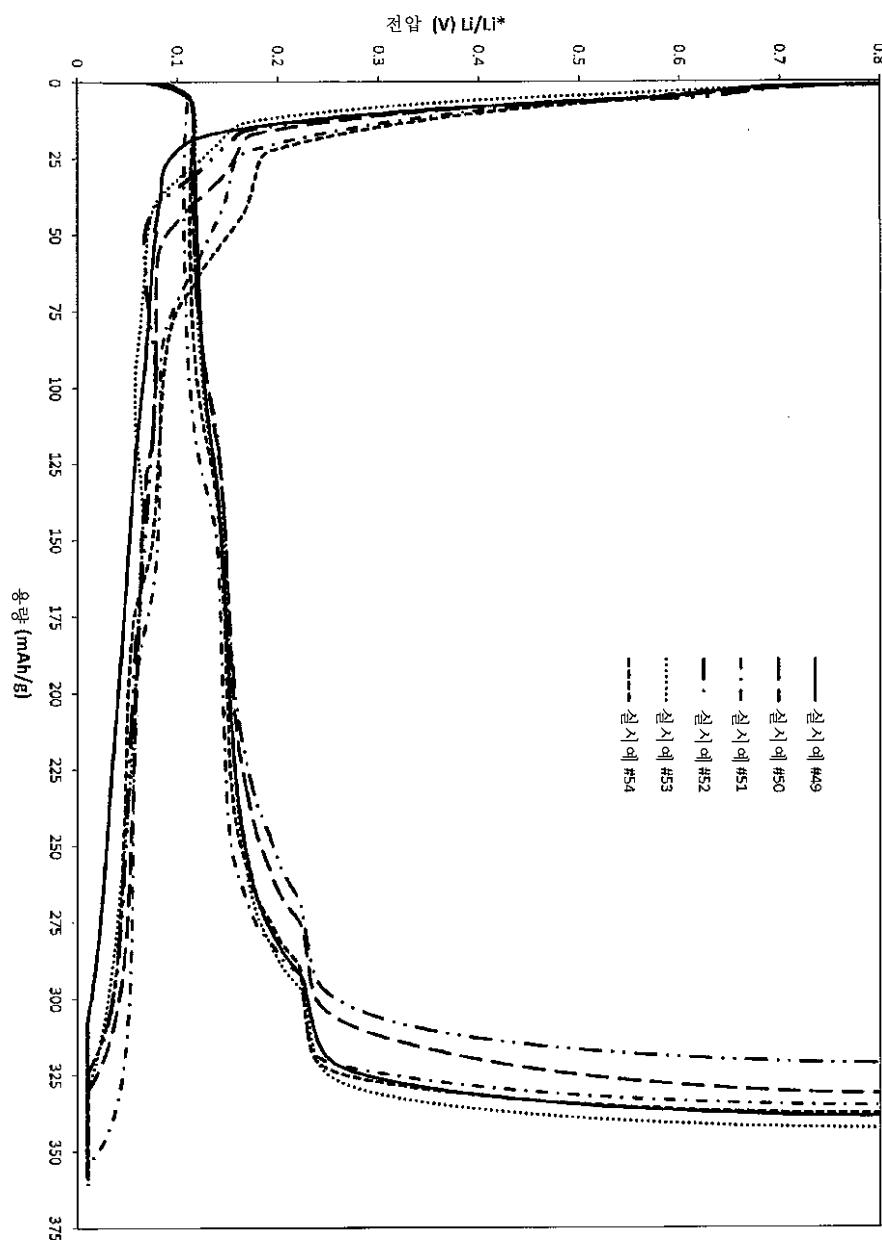
도면8



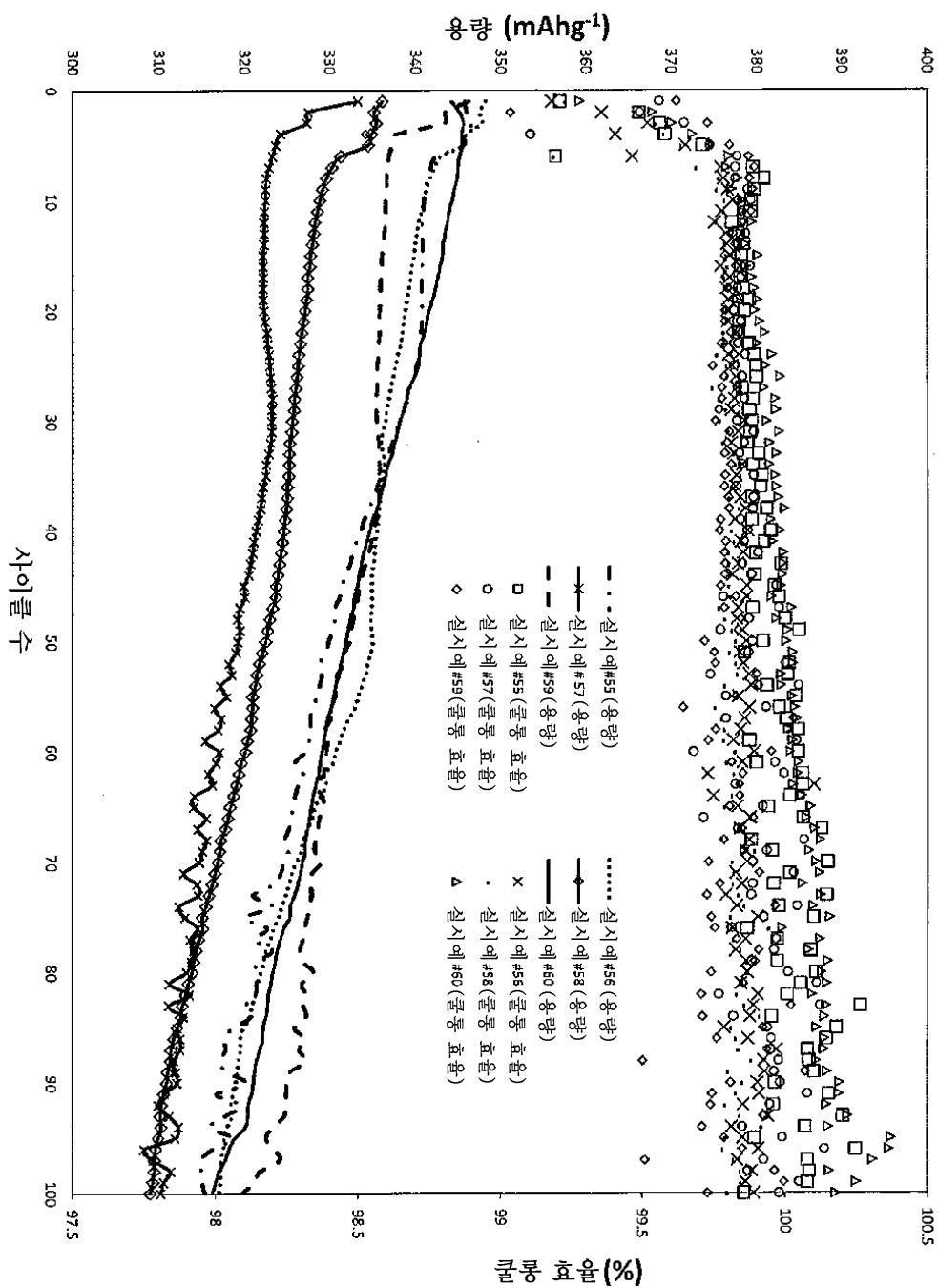
도면9



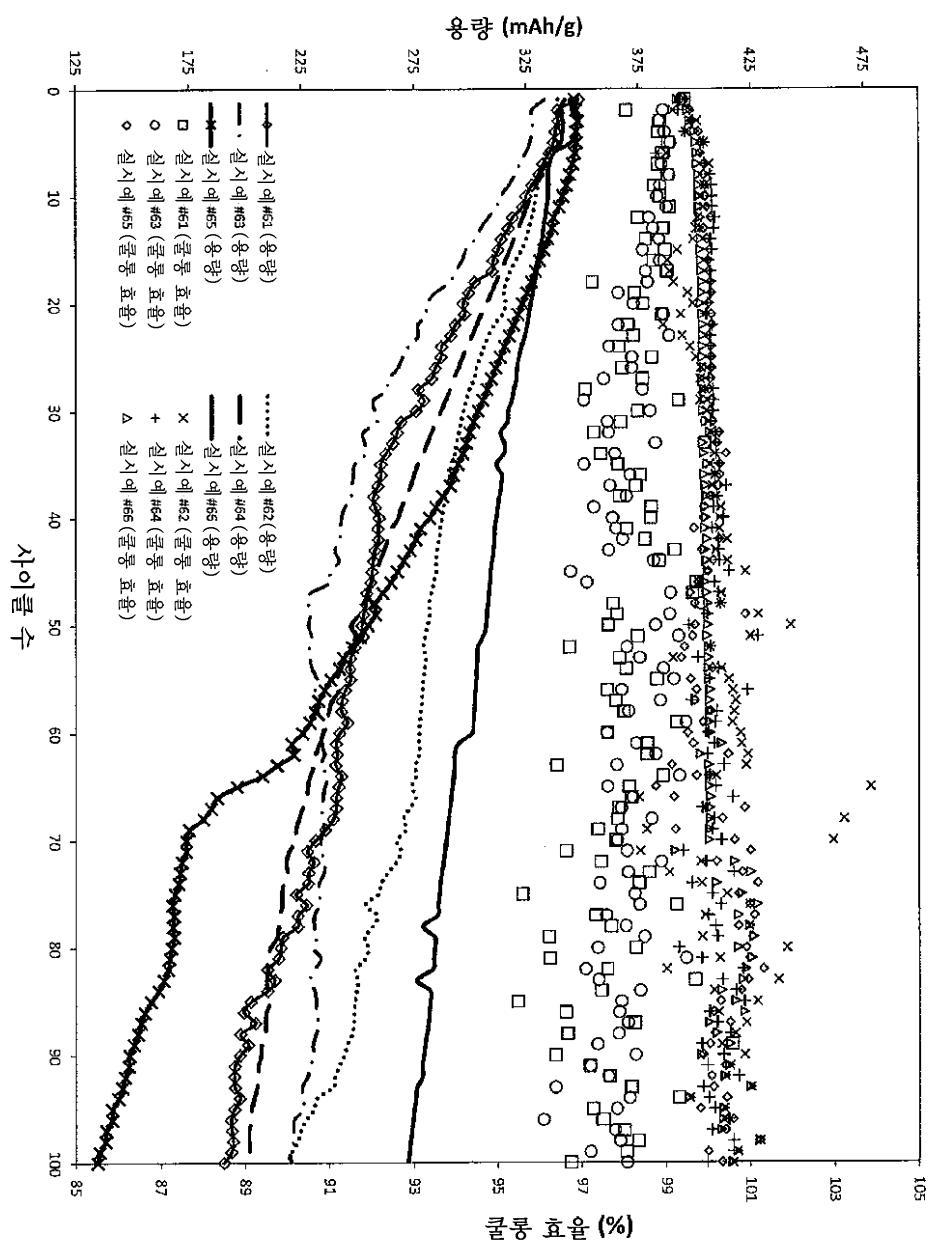
도면 10



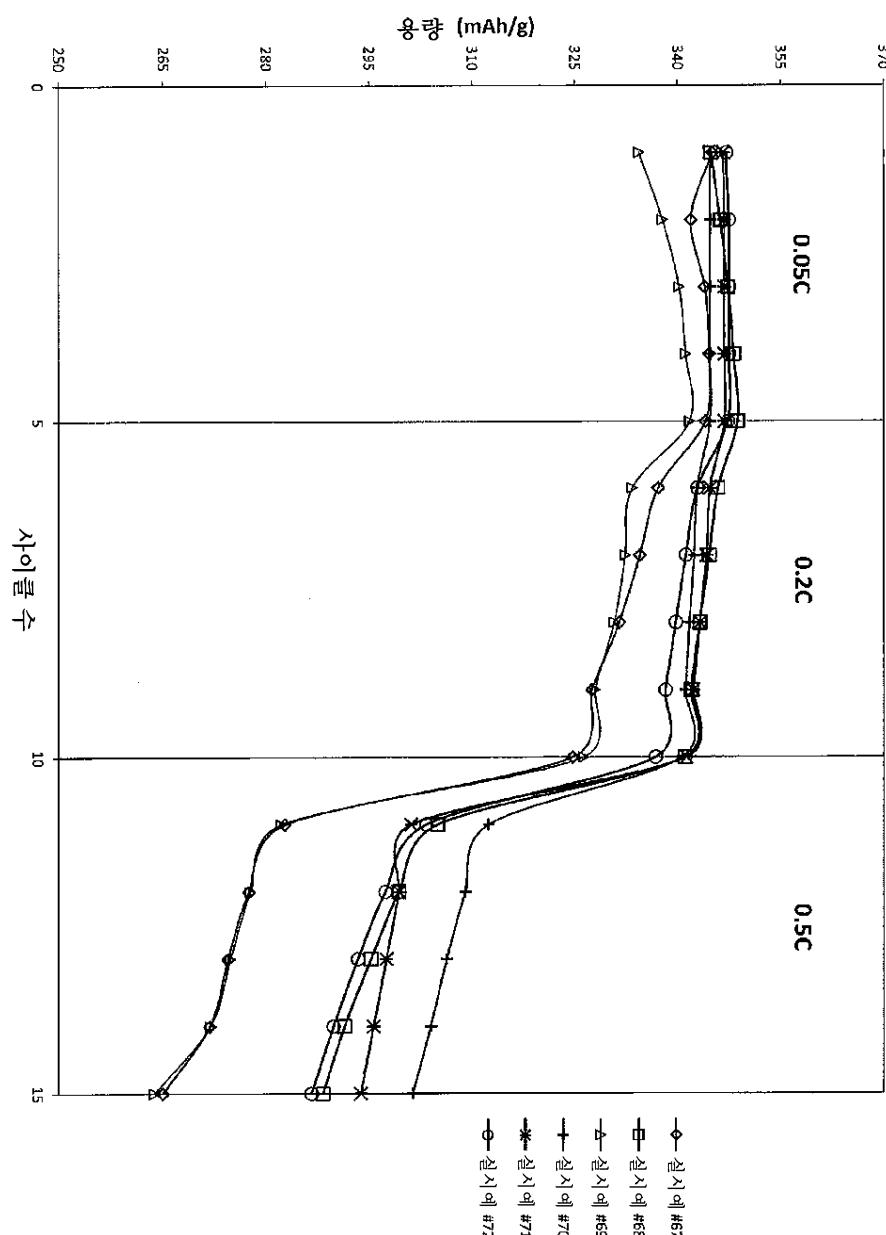
도면11



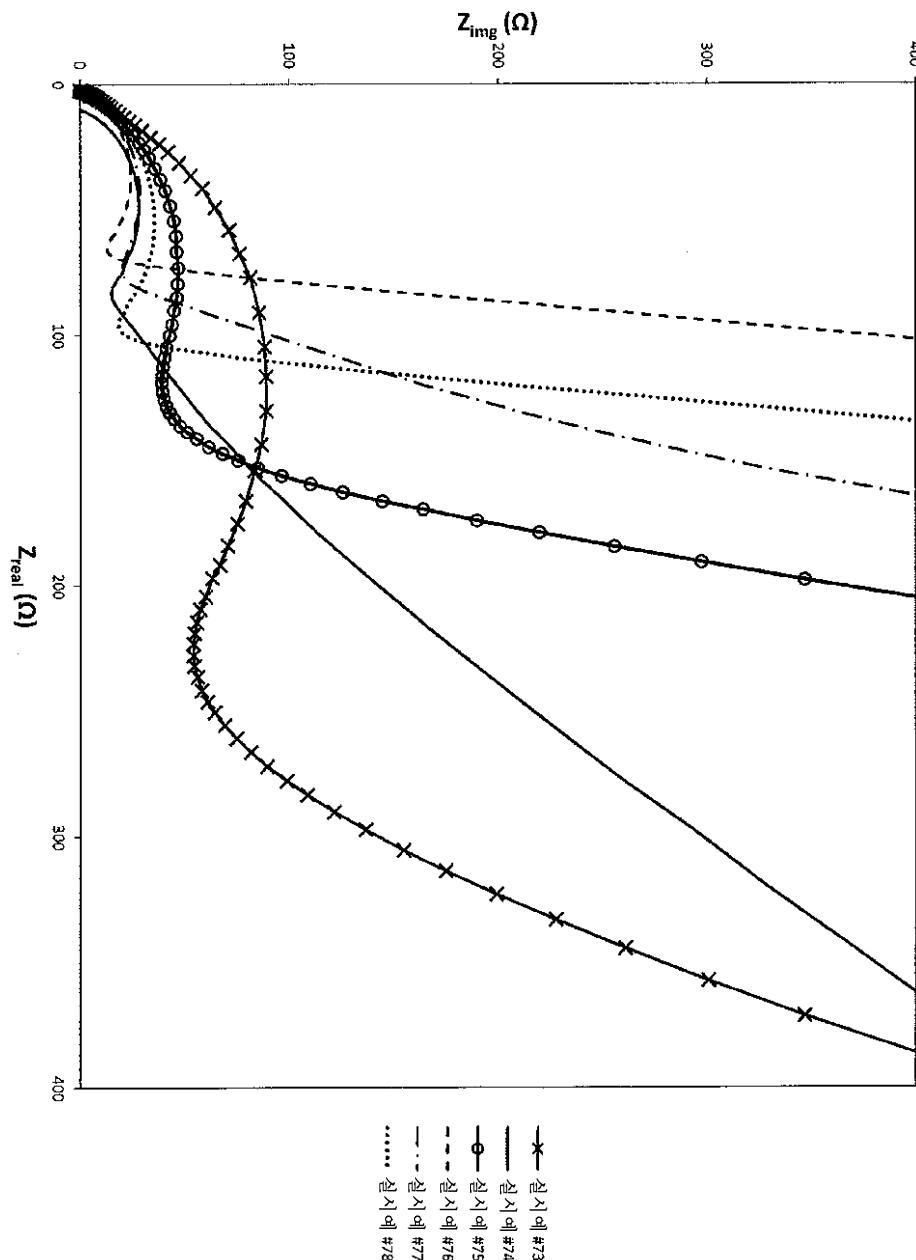
도면 12



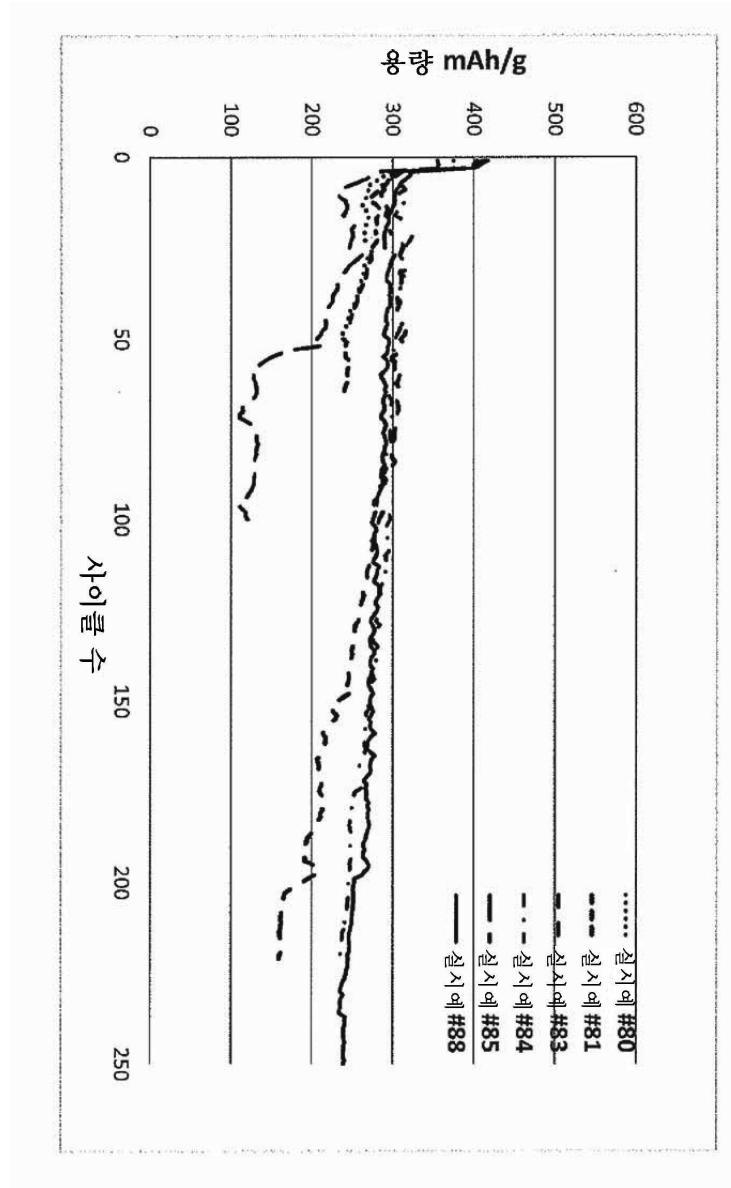
도면13



도면 14



도면 15



도면16

