



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월16일
(11) 등록번호 10-2363583
(24) 등록일자 2022년02월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7025449
(22) 출원일자(국제) 2015년02월20일
심사청구일자 2020년02월20일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월13일
(65) 공개번호 10-2016-0142823
(43) 공개일자 2016년12월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/016832
(87) 국제공개번호 WO 2015/127212
국제공개일자 2015년08월27일
- (30) 우선권주장
61/943,124 2014년02월21일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US08652688 B2*
W02013153916 A1
JP2007234277 A
Shu-Lei Chou et al. Electrochemistry
Communications. 2010, Vol. 12, pp. 303-306
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
허큘레스 엘엘씨
미국 19808 텔라웨어주 윌밍톤 허큘레스 로드 500
- (72) 발명자
추, 성 건
미국 19707 텔라웨어주 호케신 사우스 우드 라인
오크 8
가오, 평
미국 19707 텔라웨어주 호케신 웨스트우드 블러바
드 48
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리를 위한 개질된 구아란 결합제

(57) 요약

본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 일반적으로, 리튬 이온 배터리 제조에 사용되는 슬러리 조성물에 관한 것이다. 상기 슬러리는 배터리 전극 및 그의 제조 방법에 사용되는 개질된 구아란을 포함하는 결합제 조성물을 포함한다. 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 또한, 개질된 구아란을 포함하는 결합제 조성물을 사용한, 전극 (애노드 및/또는 캐소드)의 제조 방법 및 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
Y02P 70/50 (2020.08)

(72) 발명자

콜리아스제프스키, 알란, 에드워드

미국 19707 델라웨어주 호케신 오리올 플레이스
607

평, 슈푸

미국 19707 델라웨어주 호케신 스프링 밸리 레인 7

명세서

청구범위

청구항 1

애노드 활성 물질 및 캐소드 활성 물질 중 적어도 하나인 전극 활성 물질;

카르복시알킬 구아란, 카르복시알킬 히드록시알킬 구아란 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 개질된 구아란 및

적어도 2개의 에폭시드 기를 포함하는 에폭시 수지 및

제2 중합체 또는 카르복실산, 여기서 제2 중합체는 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 공중합체, 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체, 개질된 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체, 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 크산탄 검, 알기네이트, 아라비아 검 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 카르복실산은 포름산, 아세트산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 옥살산, 벤조산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임

을 포함하는 결합제 조성물; 및

물

을 포함하는, 리튬 이온 배터리 제조에 사용되는 슬러리.

청구항 2

제1항에 있어서, 캐소드 활성 물질이 리튬 철 포스페이트 (LiFePO_4), 리튬 코발트 옥사이드 (LiCoO_2), 리튬 니켈 옥사이드 (LiNiO_2), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥사이드 (LiNiCoAlO_2), 리튬 니켈 망가니즈 코발트 옥사이드 (LiNiMnCoO_2), 리튬 망가니즈 옥사이드 (LiMn_2O_4) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬-함유 전이 금속 옥사이드를 포함하는 것인 슬러리.

청구항 3

제1항에 있어서, 애노드 활성 물질이 인공 흑연, 천연 흑연, 표면 개질된 흑연, 코크스, 경질 탄소, 연질 탄소, 탄소 섬유 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 슬러리.

청구항 4

제3항에 있어서, 애노드 활성 물질이 규소 및 산화규소 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 것인 슬러리.

청구항 5

제1항에 있어서, 애노드 활성 물질이 규소-그래핀을 포함하는 것인 슬러리.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 개질된 구아란이 리튬화된 것인 슬러리.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제 조성물이 카르복시알킬 셀룰로스, 카르복시알킬 히드록시알킬 셀룰로스 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 것인 슬러리.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 카르복실산이 염기성 용액이거나, 또는 카르복실산의 리튬 염을 형성하도록 리튬화된 것인 슬러리.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제 조성물이 3급 아민, 4급 아민, 이미다졸, 포스포늄 화합물, 킬레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 예폭시 가교 촉매를 추가로 포함하는 것인 슬러리.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 슬리리를 건조시킴으로써 형성된, 리튬 이온 배터리 제조에 사용되는 필름.

청구항 11

제10항의 필름; 및

집전체

를 포함하는, 리튬 이온 배터리에 사용되는 전극.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

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

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 공정(들), 절차(들), 방법(들), 생성물(들), 결과(들) 및/또는 개념(들) (이하 총칭적으로 "본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)"이라 지칭됨)은 일반적으로 배터리 전극에 사용되는 슬러리 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 그러나 비제한적으로, 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 개질된 구아란을 포함하는 결합제 조성물을 포함하는 슬러리에 관한 것이다. 추가로, 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 개질된 구아란을 포함하는 결합제 조성물을 사용한, 전극 (애노드 및/또는 캐소드)의 제조 방법 및 전극 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 배터리는 의료용 장치, 전기 자동차, 비행기, 및 가장 특히 소비 제품, 예컨대 랩탑 컴퓨터, 휴대폰 및 카메라를 비롯한 많은 제품에 사용된다. 리튬 이온 배터리는 그의 높은 에너지 밀도, 높은 작동 전압 및 낮은 자가 방전으로 인해, 이차 배터리 시장을 주일하였고, 계속해서 개발 산업 및 제품에서 새로이 사용되고 있다.

[0003] 일반적으로, 리튬 이온 배터리 (LIB)는 애노드, 캐소드 및 전해질 물질, 예컨대 리튬 염을 함유하는 유기 용매를 포함한다. 보다 구체적으로, 애노드 및 캐소드 (총칭적으로, "전극")는, 애노드 활성 물질 또는 캐소드 활성 물질을 결합제 및 용매와 혼합하여 페이스트 또는 슬러리를 형성한 후 이를 예컨대 알루미늄 또는 구리로 제조된 집전체 상에 코팅하고 건조시켜 집전체 상의 필름을 형성함으로써 형성된다. 이어서, 애노드 및 캐소드를 적층 또는 코일화한 후, 전해질 물질을 함유하는 가압 케이싱 내에 하우징하며, 이들은 모두 함께 리튬 이온 배터리를 형성한다.

[0004] 전극 제조 시에, 집전체 상에 코팅된 필름이 가압 배터리 케이싱 내로 장착되도록 조작되는 경우에도 집전체와의 접촉을 유지하도록, 충분한 접착 및 화학적 특성을 갖는 결합제를 선택하는 것이 중요하다. 필름은 전극 활성 물질을 함유하기 때문에, 필름이 집전체와의 충분한 접촉을 유지하지 않는 경우에는 배터리의 전기화학적 특성을 상당히 방해할 우려가 있다. 추가로, 배터리의 충전 및 방전 동안 전극 활성 물질(들)의 팽창 및 수축 정도를 견딜 수 있도록 전극 활성 물질(들)과 기계적으로 상용성인 결합제를 선택하는 것이 중요하다. 전극 활성 물질은 계속해서 진화하기 때문에, 결합제를 진화하는 전극 활성 물질과 기계적으로 상용성을 유지하기 위해 계속해서 적합화할 필요가 있을 것이다. 그렇지 않으면, 새로운 전극 활성 물질, 예를 들어 규소-함유 물질과 현존하는 결합제 조성물의 사용으로 인해 사이클링 동안 큰 용량 감퇴가 초래될 수 있다. 이와 같이, 결합제는 리튬 이온 배터리의 성능에 있어 중요한 역할을 한다.

[0005] 현재, 리튬 이온 배터리 기술은 일반적으로 카르복시메틸셀룰로스, 카르복시에틸셀룰로스, 아미노에틸셀룰로스

및/또는 옥시에틸셀룰로스로부터 선택된 셀룰로스 물질을 포함하는 결합제 조성물을 교시하고 있다. 보다 구체적으로, 카르복시메틸셀룰로스(CMC)는 애노드 활성 물질로서 흑연을 포함하는 LIB 결합제 중에 포함되는 셀룰로스 물질의 바람직한 선택이 되었다. 예를 들어, 여기서 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 최영민(Young-Min Choi) 등에 의해 출원된 US 2004/0258991을 참조하기 바란다. 그러나, 이와 같은 단독의 셀룰로스 유도체를 포함하는 결합제 조성물은 현재 관심 전극 활성 물질의 일부에 의해 발생하는 큰 부피 변화를 지지하는데 필요한 기계적 특성을 갖지 못할 수 있다.

[0006] 구체적으로, 규소-함유 물질은 최근에 LIB에 대한 유망한 애노드 활성 물질로서 주목받고 있다. 예를 들어, 여기서 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 문헌[B. Lestriez et al., On the Binding Mechanism of CMC in Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries, *Electrochemistry Communications*, vol. 9, 2801-2806 (2007)]을 참조하기 바란다. 규소-함유 물질이 유망한 애노드 활성 물질로서 주목받는 이유 중 일부는 다음과 같다: $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 에 대해 4200 mAhg^{-1} 의 높은 이론적 비용량(specific capacity), Li/Li^+ 에 대한 0 내지 0.4 V의 낮은 전위, 및 다른 금속- 또는 합금-기반 애노드 물질과 비교하여 작은 초기 비가역적 용량. 여기서 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 문헌[B. Koo et al., A Highly Cross-linked Polymeric Binder for High-Performance Silicon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 8762-8767]을 참조하기 바란다. 본원에서 약 600 mAhg^{-1} 의 비용량은 흑연을 산화규소(SiO_x) 및 전도성 탄소와 약 0.795/0.163/0.042의 중량비로 혼합함으로써 달성될 수 있고, 대안적으로, 약 450 mAhg^{-1} 의 비용량은 흑연을 산화규소와 약 92 대 5의 중량비로 혼합함으로써 달성될 수 있으며, 양쪽 모두 애노드 물질의 비용량을 임의의 다른 전극 활성 물질과 독립적으로 흑연과 관련된 340 mAhg^{-1} 초과로 증가시킨다는 것이 밝혀졌다. 그러나, 규소-함유 물질은 충전 및 방전 동안 큰 부피 변화를 일으키는 것으로 공지되어 있고, 이는 배터리의 용량 및 전체 성능에 대해 문제를 야기할 수 있다.

[0007] 그러나, 본원에 개시 및/또는 청구된 구아란 및/또는 개질된 구아란을 포함하는 결합제 조성물은, 규소-함유 전극 활성 물질을 포함하는 리튬 이온 배터리의 용량을 실제로 개선시킨다. 이는 부분적으로, 규소-함유 전극 활성 물질과 일반적으로 관련된 큰 부피 변화를 견딜 수 있는 구아란의 원인인 높은 분자량 및 강한 접착 특성을 갖는 구아란에 기인한 것이다.

발명의 내용

[0008] 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들) 중 적어도 한 실시양태를 상세히 설명하기 전에, 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은, 그의 적용에 있어 하기 설명에 기술되거나 또는 도면에 예시된 구성요소 또는 단계 또는 방법의 배열 및 구성의 세부사항으로 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 다른 실시양태도 가능하며 다양한 방식으로 실시 또는 수행될 수 있다. 또한, 본원에 사용된 술어 및 용어는 설명을 위한 것이며, 제한적인 것으로 간주되어선 안됨을 이해하여야 한다.

[0009] 본원에서 달리 정의되지 않는 한, 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)과 관련되어 사용되는 기술 용어는 관련 기술분야의 통상의 기술자가 통상적으로 이해하는 의미를 가질 것이다. 또한, 문맥에서 달리 요구되지 않는 한, 단수형 용어는 복수형을 포함하며, 복수형 용어는 단수형을 포함할 것이다.

[0010] 명세서에서 언급된 모든 특허, 공개 특허 출원 및 비-특허 공개물은, 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)이 속하는 관련 기술분야의 통상의 기술자의 기술 수준에 대한 지표이다. 본 출원의 임의의 부분에서 언급된 모든 특허, 공개 특허 출원 및 비-특허 공개물은, 각각의 개별 특허 또는 공개물이 구체적으로 및 개별적으로 참조로 포함된다고 나타내는 것과 동일한 정도로 그 전문이 명백히 본원에 참조로 포함된다.

[0011] 본원에 개시된 모든 물품 및/또는 방법은 본 개시내용에 비추어 과도한 실험 없이 제조 및 실행될 수 있다. 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 물품 및 방법이 바람직한 실시양태에 대해 기재되었지만, 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 개념, 취지 및 범위에서 벗어나지 않으면서 본원에 기재된 물품 및/또는 방법에 대하여, 그리고 본원에 기재된 방법의 단계에서 또는 단계의 순서에서 변형이 적용될 수 있음이 관련 분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백한 모든 이러한 유사한 대체물 및 변경은 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)의 취지, 범위 및 개념 내에 있는 것으로 여겨진다.

[0012] 본 개시내용에 따라 사용되는 바와 같이, 하기 용어들은, 달리 나타내지 않는 한, 하기 의미를 갖는 것으로 이

해될 것이다.

- [0013] 단어 단수표현의 사용은 용어 "포함하는"과 함께 사용되는 경우, "하나"를 의미할 수 있지만, 이는 또한 "하나 이상", "적어도 하나", 및 "하나 또는 하나 초과"의 의미와 일치된다. 용어 "또는"의 사용은, 명백하게 대안을 지칭한다고 나타내지 않는 한 단지 대안이 상호 배타적인 경우에만 "및/또는"을 의미하기 위해 사용되지만, 개시내용은 단지 대안 및 "및/또는"을 지칭하는 정의를 지지한다. 본 출원 전반에 걸쳐, 용어 "약"은, 값이 정량화 장치, 값을 결정하는데 사용되는 방법, 또는 연구 대상들 간에 존재하는 변형에 있어 고유한 오차의 편차를 포함함을 나타내기 위해 사용된다. 예를 들어, 그러나 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 "적어도 하나"의 사용은 하나뿐만 아니라 하나 초과와 임의의 양, 예컨대 이에 제한되지는 않으나 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 100 등을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 용어 "적어도 하나"는 이것에 이어지는 용어에 따라 100 또는 1000 또는 그 이상까지 연장될 수 있다. 추가로, 양 100/1000은, 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 단독뿐만 아니라 X, Y 및 Z의 임의의 조합을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 서수 용어 (즉, "제1", "제2", "제3", "제4" 등)의 사용은 단지 둘 이상의 항목을 구별하기 위한 것이며, 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 임의의 순서 또는 차례 또는 다른 항목에 비해 어느 한 항목의 중요성 또는 임의의 첨가 순서를 함축하는 것으로 여겨지지 않는다.
- [0014] 본원에 사용되는 단어 "포함하는" (및 포함하는의 임의의 형태, 예컨대 "포함하다"), "갖는" (및 갖는의 임의의 형태, 예컨대 "갖다"), "비롯한" (및 비롯한의 임의의 형태, 예컨대 "비롯하다") 또는 "함유하는" (및 함유하는의 임의의 형태, 예컨대 "함유하다")은 총괄적 또는 개방적이며, 추가의 언급되지 않은 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 본원에 사용되는 용어 "또는 이들의 조합"은, 이 용어에 선행하는 나열된 항목들의 모든 순열 및 조합을 지칭한다. 예를 들어, "A, B, C 또는 이들의 조합"은, A, B, C, AB, AC, BC 또는 ABC, 및 특정 문맥에서 순서가 중요한 경우 또한 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, AAB, BBC, AAABCCCC, CBBAAA, CABABB 등이 명백히 포함된다. 통상의 기술자는, 문맥으로부터 달리 명백하지 않는 한, 전형적으로 임의의 조합에서 항목 또는 용어의 수에는 제한이 없다는 것을 이해할 것이다.
- [0015] 본원에 사용되는 "한 실시양태" 또는 "실시양태"에 대한 임의의 기재는, 실시양태와 관련되어 기재된 특정 요소, 특징, 구조 또는 성질이 적어도 하나의 실시양태에 포함됨을 의미한다. 명세서 내 다양한 곳에서의 어구 "한 실시양태에서"의 출현은 반드시 모두 동일한 실시양태를 지칭하는 것은 아니다.
- [0016] 본원에 사용되는 용어 "공중합체"는 2종 이상의 상이한 단량체를 중합시켜 제조된 중합체(들)로서 정의될 것이고, 단지 2종의 상이한 단량체를 중합시켜 제조된 중합체를 의미하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0017] 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 (i) 전극 활성 물질, (ii) 구아란/개질된 구아란을 포함하는 결합제 조성물 및 (iii) 물을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 리튬 이온 배터리 전극 제조에 사용되는 슬러리를 포괄한다.
- [0018] 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은 또한, 구아란/개질된 구아란을 포함하는 결합제 조성물 및 전극 활성 물질을 포함하는, 리튬 이온 배터리 제조에 사용되는 필름을 포괄한다.
- [0019] 전극 활성 물질은 애노드 활성 물질일 수 있다. 애노드 활성 물질은, (1) 인공 흑연, 천연 흑연, 표면 개질된 흑연, 코크스, 경질 탄소, 연질 탄소, 탄소 섬유, 전도성 탄소 및 이들의 조합 중 적어도 하나, (2) 규소-기반 합금, (3) i) 인공 흑연, 천연 흑연, 표면 개질된 흑연, 코크스, 경질 탄소, 연질 탄소, 탄소 섬유, 전도성 탄소 및 이들의 조합 중 적어도 하나 및 ii) Al, Ag, Bi, In, Ge, Mg, Pb, Si, Sn, Ti 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 착화합물, (4) 리튬 착물 금속 옥사이드, (5) 리튬-함유 질화물, (6) 규소-그래핀, (7) 규소-탄소 나노튜브, (8) 산화규소 및 (9) 이들의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 임의의 물질일 수 있다.
- [0020] 한 비제한적 실시양태에서, 애노드 활성 물질은 인공 흑연, 천연 흑연, 표면 개질된 흑연, 코크스, 경질 탄소, 연질 탄소, 탄소 섬유, 전도성 탄소 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 다른 비제한적 실시양태에서, 애노드 활성 물질은, (i) 인공 흑연, 천연 흑연, 표면 개질된 흑연, 코크스, 경질 탄소, 연질 탄소, 탄소 섬유, 전도성 탄소 및 이들의 조합 중 적어도 하나 및 (ii) 규소 및/또는 산화규소를 포함하거나, 그

로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 착화합물을 포함한다. 또 다른 비제한적 실시양태에서, 애노드 활성 물질은 리튬 티타네이트 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다.

[0021] 애노드 활성 물질은 또한 산화규소 및/또는 탄소 코팅된 산화규소를 포함할 수 있다. 한 비제한적 실시양태에서, 애노드 활성 물질은 흑연과 산화규소의 혼합물일 수 있으며, 여기서 산화규소는 예를 들어 그러나 제한 없이, 화학식 SiO_x (여기서, $1 \leq x < 2$)로 나타낼 수 있고, 추가로 흑연 대 산화규소의 중량비는 적어도 50:50이거나, 또는 약 70:30 내지 약 99:1, 또는 약 80:10 내지 약 95:5, 또는 약 90:10 내지 약 95:5의 범위일 수 있다. 흑연 및 산화규소를 포함하는 상기한 애노드 활성 물질은 약 0.1 내지 약 10 wt%, 또는 약 1 내지 약 8 wt%, 또는 약 2 내지 약 5 wt% 범위의 전도성 탄소를 추가로 포함할 수 있다.

[0022] 한 비제한적 실시양태에서, 애노드 활성 물질은 규소-그래핀 조성물 및/또는 규소-그래핀 조성물과 그래핀의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어 그러나 제한 없이, 엑스지 사이언시즈, 인크.(XG Sciences, Inc., 미국 미시간주 랜싱)로부터 입수가능한 XG-SIG™ 규소-그래핀 나노복합체 물질을 참조하기 바란다. 다른 비제한적 실시양태에서, 애노드 활성 물질은 규소 합금, 예를 들어 그러나 제한 없이 규소 티타늄 니켈 합금 (STN), 및/또는 규소 합금과 흑연의 혼합물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 전극 활성 물질은 규소 합금 및 흑연 혼합물을 포함할 수 있으며, 여기서 규소 합금은 약 30 내지 50 wt%, 또는 약 35 내지 약 45 wt%, 또는 약 37.5 내지 약 42.5 wt%의 범위로 존재하고, 흑연은 약 50 내지 약 70 wt%, 또는 약 55 내지 약 65 wt%, 또는 약 57.5 내지 약 62.5 wt%의 범위로 존재한다.

[0023] 상기한 애노드 활성 물질은 전도성 탄소를 추가로 포함하는, 규소-그래핀 조성물 및/또는 규소 그래핀 조성물과 흑연의 조합을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 애노드 활성 물질은 규소-그래핀 및 흑연 및/또는 전도성 탄소를 포함할 수 있고, 여기서 규소-그래핀은 약 20 내지 95 wt%, 또는 약 70 내지 95 wt%, 또는 약 75 내지 95 wt%, 또는 약 80 내지 약 95 wt%의 범위로 존재하고, 흑연은 약 5 내지 약 30 wt%, 또는 약 10 내지 약 25 wt%, 또는 약 10 내지 약 20 wt%의 범위로 존재하고, 전도성 탄소는 약 1 내지 약 10 wt%, 또는 약 1 내지 약 8 wt%, 또는 약 1 내지 약 5 wt%의 범위로 존재한다.

[0024] 애노드 활성 물질은 그 표면 상에 적어도 1개의 히드록실 기를 가질 수 있다. 한 실시양태에서, 애노드 활성 물질은 규소-함유 물질을 포함하며, 여기서 규소-함유 물질은 히드록실 기를 약 1 내지 약 4 wt%, 또는 약 1 내지 약 3 wt%, 또는 약 1 내지 약 2 wt% 범위로 포함한다. 규소-함유 애노드 활성 물질 표면 상의 히드록실 모이어티는 축합 반응을 통해 상기한 구성요소 및/또는 상기한 이온화가능한 수용성 중합체의 카르복실 기와 반응할 수 있다.

[0025] 전극 활성 물질은 캐소드 활성 물질일 수 있다. 캐소드 활성 물질은 리튬-함유 전이 금속 옥시드를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 임의의 물질일 수 있다. 한 비제한적 실시양태에서, 캐소드 활성 물질은 리튬 철 포스페이트 (LiFePO_4), 리튬 코발트 옥시드 (LiCoO_2), 리튬 니켈 옥시드 (LiNiO_2), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 옥시드 (LiNiCoAlO_2), 리튬 니켈 망가니즈 코발트 옥시드 (LiNiMnCoO_2), 리튬 망가니즈 옥시드 (LiMn_2O_4) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0026] 다른 비제한적 실시양태에서, 활성 캐소드 물질은 원소로 도핑될 수 있으며, 이는 붕소, 마그네슘, 알루미늄, 티타늄, 크로뮴, 철, 지르코늄, 구리, 아연, 갈륨, 이트륨, 플루오라이드 및 이들의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다. 또한, 얇은 코팅 물질이 캐소드 활성 물질 표면 상에 적용될 수도 있으며, 이는 ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Li_2TiO_3 , CaTiO_3 , BaTiO_3 , SrO , 탄소 및 이들의 조합을 포함할 수 있으나 이에 제한되지는 않는다.

[0027] 개질된 구아란은 예를 들어 그러나 제한 없이, 카르복시알킬 구아란, 카르복시알킬 히드록시프로필 구아란 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 개질된 구아란은 카르복시메틸 구아란, 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 카르복시메틸 구아란은 약 0.1 내지 약 1.0, 또는 약 0.1 내지 0.5, 또는 약 0.2 내지 약 0.4 범위의 카르복시메틸 치환도를 갖고, 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란은 약 0.1 내지 약 1.0, 또는 약 0.1 내지 0.5, 또는 약 0.2 내지 약 0.4 범위의 카르복시메틸 치환도 및 약 0.1 내지 약 1.0, 또는 약 0.2 내지 약 0.7, 또는 약 0.2 내지 약 0.4 범위의 히드록시프로필 물치환도를 갖는다.

[0028] 구아란 및/또는 개질된 구아란은 슬러리 중에 고형분의 약 1 내지 약 5 wt%, 또는 고형분의 약 1.5 내지 약 4

wt%, 또는 고휘형분의 약 2 내지 약 3 wt%의 범위로 존재할 수 있고; 전극 활성 물질은 고휘형분의 약 15 내지 약 65 wt%, 또는 고휘형분의 약 20 내지 약 40 wt%, 또는 고휘형분의 약 24 내지 약 36 wt%의 범위로 존재할 수 있고; 물은 슬러리의 약 30 내지 약 90 wt%, 또는 슬러리의 약 35 내지 약 85 wt%, 또는 슬러리의 약 40 내지 약 75 wt%의 범위로 존재할 수 있다.

[0029] 대안적 실시양태에서, 구아란 및/또는 개질된 구아란은 슬러리 중에 고휘형분의 약 2.5 wt%로 존재할 수 있다. 추가의 실시양태에서, 구아란, 개질된 구아란, 및/또는 제2 중합체 (하기 기재됨)는 슬러리 중에 고휘형분의 약 1 내지 약 5 wt%, 또는 고휘형분의 약 1.5 내지 약 4 wt%, 또는 고휘형분의 약 2 내지 약 3 wt%의 범위로 존재할 수 있고; 전극 활성 물질은 슬러리 중에 고휘형분의 약 15 내지 약 65 wt%, 또는 고휘형분의 약 20 내지 약 40 wt%, 또는 고휘형분의 약 24 내지 약 36 wt%의 범위로 존재할 수 있고; 물은 슬러리의 약 30 내지 약 90 wt%, 또는 슬러리의 약 35 내지 약 85 wt%, 또는 슬러리의 약 40 내지 약 75 wt%의 범위로 존재할 수 있다.

[0030] 한 비제한적 실시양태에서, 개질된 구아란은 약 0.18의 카르복시메틸 치환도를 갖는 카르복시메틸 구아란을 포함한다. 다른 비제한적 실시양태에서, 개질된 구아란은 약 0.16의 카르복시메틸 치환도 및 약 0.4의 히드록시프로필 물치환도를 갖는 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란을 포함한다.

[0031] 대안적 실시양태에서, 구아란 및/또는 개질된 구아란은 리튬화 구아란 및/또는 리튬화 개질된 구아란일 수 있다. 리튬화 개질된 구아란은 리튬화 카르복시메틸 구아란, 리튬화 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0032] 한 비제한적 실시양태에서, 리튬 이온 배터리 전극 제조에 사용되는 상기한 슬러리 중의 결합제 조성물은 제2 중합체, 폴리카르복실산, 셀룰로스 에테르 및 이들의 조합을 비롯한 다른 구성요소를 추가로 포함한다.

[0033] 제2 중합체는 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 공중합체, 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체, 개질된 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체, 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 크산탄 검, 알기네이트, 아라비아 검, 스티렌 부타디엔 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 아크릴 아크릴아미드 공중합체, 아크릴산 아크릴아미드 아크릴레이트 공중합체, 비닐 아세테이트 에틸렌 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0034] 스티렌 부타디엔 공중합체, 아크릴-아크릴아미드 공중합체, 아크릴산 아크릴아미드 아크릴레이트 공중합체, 및 비닐 아세테이트 에틸렌 공중합체는 0°C 미만의 유리 전이 온도 (T_g)를 갖는다.

[0035] 셀룰로스 에테르는 카르복시알킬 셀룰로스, 카르복시알킬 히드록시알킬 셀룰로스 및 이들의 조합 중 적어도 하나를 포함한다. 한 실시양태에서, 카르복시알킬 셀룰로스는 카르복시메틸 셀룰로스이고, 카르복시알킬 히드록시알킬 셀룰로스는 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스이다.

[0036] 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체 (본원에서 "MVE/MA 공중합체(들)"라고도 지칭됨)는 약 100,000 내지 약 3,000,000 달톤(Dalton) 범위의 분자량을 가지며, 앳슈랜드 인크.(Ashland Inc., 미국 켄터키주 커빙턴)로부터 간트레즈(Gantrez)TM 중합체로서 입수가 가능하다.

[0037] 한 실시양태에서, 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체는, 공중합체가 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체의 나트륨 염, 및 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체의 리튬 염 중 적어도 하나일 수 있도록, 염기성 용액 또는 리튬 염의 형태이다.

[0038] 개질된 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체 (이하 "개질된 MVE/MA 공중합체(들)"라고도 지칭됨)는 메틸 비닐 에테르, 말레산 무수물, 및 옥틸아민, 폴리에테르아민, 아크릴로니트릴, 플루오린화 비닐 에테르, 이소부틸렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성요소를 중합시켜 제조될 수 있다.

[0039] 개질된 MVE/MA 공중합체는 옥틸아민, 메틸 비닐 에테르, 및 말레산 무수물을 중합시켜 제조된 공중합체일 수 있으며, 여기서 옥틸아민은 약 5 내지 약 40 mol%, 또는 약 10 내지 약 35 mol%, 또는 약 15 내지 약 30 mol%의 범위로 존재하고; 메틸 비닐 에테르는 약 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지 약 55 mol%의 범위로 존재하고; 말레산 무수물은 약 30 내지 약 70 mol%, 또는 약 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지 약 55 mol%의 범위로 존재한다.

[0040] 개질된 MVE/MA 공중합체는 또한 폴리에테르아민, 메틸 비닐 에테르, 및 말레산 무수물을 중합시켜 제조된 공중합체일 수 있으며, 여기서 폴리에테르아민은 약 10 내지 약 40 mol%, 또는 약 15 내지 약 35 mol%, 또는 약 20 내지 약 30 mol%의 범위로 존재하고; 메틸 비닐 에테르는 약 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지 약 55 mol%의 범위로 존재하고; 말레산 무수물은 약 30 내지 약 70 mol%, 또는 약 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지

약 55 mol%의 범위로 존재한다.

- [0041] 개질된 MVE/MA 공중합체는 이소부틸렌, 메틸 비닐 에테르, 및 말레산 무수물을 중합시켜 제조된 공중합체일 수 있으며, 여기서 이소부틸렌은 10 내지 약 40 mol%, 또는 약 15 내지 약 35 mol%, 또는 약 20 내지 약 30 mol%의 범위로 존재하고; 메틸 비닐 에테르는 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지 약 55 mol%의 범위로 존재하고; 말레산 무수물은 약 30 내지 약 70 mol%, 또는 약 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지 약 55 mol%의 범위로 존재한다.
- [0042] 개질된 MVE/MA 공중합체는 또한 옥틸아민, 이소부틸렌, 메틸 비닐 에테르, 및 말레산 무수물을 중합시켜 제조된 공중합체일 수 있으며, 여기서 옥틸아민은 약 5 내지 약 40 mol%, 또는 약 10 내지 약 35 mol%, 또는 약 15 내지 약 30 mol%의 범위로 존재하고; 이소부틸렌은 약 10 내지 약 40 mol%, 또는 약 15 내지 약 35 mol%, 또는 약 20 내지 약 30 mol%의 범위로 존재하고; 메틸 비닐 에테르는 약 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지 약 55 mol%의 범위로 존재하고; 말레산 무수물은 약 30 내지 약 70 mol%, 또는 약 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지 약 55 mol%의 범위로 존재한다.
- [0043] 개질된 MVE/MA 공중합체는 플루오린화 비닐 에테르, 메틸 비닐 에테르, 및 말레산 무수물을 중합시켜 제조된 공중합체일 수 있으며, 여기서 플루오린화 비닐 에테르는 약 5 내지 약 40 mol%, 또는 약 5 내지 약 35 mol%, 또는 약 5 내지 약 30 mol%의 범위로 존재하고; 메틸 비닐 에테르는 약 35 내지 약 65 mol%, 또는 약 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지 약 55 mol%의 범위로 존재하고; 말레산 무수물은 약 10 내지 약 60 mol%, 또는 약 15 내지 약 55 mol%, 또는 약 20 내지 약 45 mol%의 범위로 존재한다.
- [0044] 개질된 MVE/MA 공중합체는 아크릴로니트릴, 메틸 비닐 에테르, 및 말레산 무수물을 중합시켜 제조된 공중합체일 수 있으며, 여기서 아크릴로니트릴은 약 10 내지 약 50 mol%, 또는 약 15 내지 약 40 mol%, 또는 약 20 내지 약 35 mol%의 범위로 존재하고; 메틸 비닐 에테르는 약 35 내지 약 65 mol%, 또는 약 40 내지 약 60 mol%, 또는 약 45 내지 약 55 mol%의 범위로 존재하고; 말레산 무수물은 약 5 내지 약 40 mol%, 또는 약 10 내지 약 35 mol%, 또는 약 15 내지 약 30 mol%의 범위로 존재한다.
- [0045] 스티렌 말레산 무수물 공중합체는 비개질된 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 및/또는 에스테르-개질된 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 알콜-개질된 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 아민-개질된 스티렌 말레산 무수물 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 개질된 스티렌 말레산 무수물 공중합체일 수 있다.
- [0046] 폴리아크릴산 공중합체는 아크릴산과 메타크릴산의 공중합체, 알킬아크릴레이트와 아크릴산의 공중합체, 알킬아크릴레이트와 메타크릴산의 공중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0047] 대안적인 비제한적 실시양태에서, 상기한 결합체 조성물 중의 제2 중합체는 리튬화된 것일 수 있다. 예를 들어, 그러나 제한 없이, 리튬화 제2 중합체는 리튬화 폴리아크릴산, 리튬화 폴리아크릴산 공중합체, 리튬화 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체, 리튬화 개질된 메틸 비닐 에테르 및 말레산 무수물 공중합체, 리튬화 스티렌 말레산 무수물 공중합체, 리튬화 크산탄 검, 리튬화 알기네이트, 리튬화 아라비아 검 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0048] 폴리카르복실산은 (i) 염기성 용액, 및 (ii) 리튬화된 것 중 적어도 하나이며, 여기서 리튬화 폴리카르복실산은 폴리카르복실산을 수산화리튬 용액에 첨가함으로써 형성된다. 한 실시양태에서, 폴리카르복실산은 (i) 폴리카르복실산의 나트륨 염, 및 (ii) 폴리카르복실산의 리튬 염 중 적어도 하나를 포함한다. 폴리카르복실산은 포름산, 아세트산, 클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 옥살산, 벤조산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 여기서 폴리카르복실산은 (i) 염기성 용액, 및 (ii) 리튬화된 것 중 적어도 하나이다.
- [0049] 상기 기재된 바와 같은 셀룰로스 에테르는 리튬화된 것일 수 있다. 리튬화 셀룰로스 에테르는 리튬화 카르복시알킬 셀룰로스, 리튬화 카르복시알킬 히드록시알킬 셀룰로스 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 리튬화 카르복시메틸 셀룰로스는 예를 들어 그러나 제한 없이, 나트륨 카르복시메틸 셀룰로스를 염화수소와 반응시켜 카르복시메틸 셀룰로스를 형성한 후, 이를 pH 약 7에서 아세트산 존재 하에 수산화리튬과 반응시켜 리튬화 카르복시메틸 셀룰로스를 형성시킴으로써 형성될 수 있다.
- [0050] 상기한 슬러리는 약 500 내지 약 10,000 mPa.s, 또는 약 2,000 내지 약 10,000 mPa.s, 또는 약 3,000 내지 약 10,000 mPa.s, 또는 약 4,500 내지 약 9,000 mPa.s, 또는 약 5,000 내지 약 8,000 mPa.s 범위의 브룩필드

(Brookfield)® 점도 (주위 조건에서 스피들 4호를 사용하여 30 RPM에서 측정됨)를 갖는다.

- [0051] 슬러리는 우수한 안정성을 가지며, 여기서 슬러리는 적어도 24시간 동안, 또는 적어도 3일 동안, 또는 적어도 5일 동안 가시적으로 용액인 채로 있다.
- [0052] 상기한 슬러리 중의 결합제 조성물은 (a) 에테르화 촉매 및 (b) 적어도 2개의 에폭시드 기를 포함하는 에폭시 수지 중 적어도 하나를 추가로 포함할 수 있다.
- [0053] 한 비제한적 실시양태에서, 결합제 조성물은 에스테르화 촉매 존재 하의, 상기한 제2 중합체 또는 폴리카르복실산의 적어도 1개의 카르복실 기와 구아란 및/또는 개질된 구아란의 적어도 1개의 히드록실 기 간의 에스테르화 반응에 의해 형성된 구아란 및/또는 개질된 구아란 시스템을 포함한다.
- [0054] 다른 비제한적 실시양태에서, 결합제 조성물은 에스테르화 촉매 존재 하의, 상기한 제2 중합체 또는 폴리카르복실산의 적어도 1개의 카르복실 기와 구아란 및/또는 개질된 구아란 및 규소-함유 전극 활성 물질의 적어도 1개의 히드록실 기 간의 에스테르화 반응에 의해 형성된 구아란 및/또는 개질된 구아란 시스템을 포함한다.
- [0055] 에스테르화 촉매는 차아인산나트륨, 술폰산, 메탄 술폰산, 트리플루오로메탄 술폰산, 티타네이트 에스테르, 디알킬 주석 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 티타네이트 에스테르는 예를 들어 그러나 제한 없이, 테트라부틸 티타네이트일 수 있다. 한 실시양태에서, 에스테르화 촉매는 차아인산나트륨이다.
- [0056] 에스테르화 반응은 상기한 구아란 및/또는 개질된 구아란, 상기한 제2 중합체 또는 폴리카르복실산, 상기한 에스테르화 촉매, 및 임의로 상기한 전극 활성 물질을 포함하는 수용액으로부터 물을 제거함으로써 유도된다.
- [0057] 다른 비제한적 실시양태에서, 결합제 조성물은 에폭시 수지를 적어도 구아란 및/또는 개질된 구아란, 제2 중합체 또는 폴리카르복실산, 및 전극 활성 물질과 반응시켜 형성된 구아란 및/또는 개질된 구아란 시스템을 포함하며, 여기서 (i) 에폭시 수지의 적어도 1개의 에폭시드 기는 구아란 및/또는 개질된 구아란의 적어도 1개의 히드록실 기와 반응하고, (ii) (a) 에폭시 수지의 적어도 1개의 에폭시드 기는 제2 중합체 또는 폴리카르복실산의 적어도 1개의 카르복실 기와 반응하고/거나 (b) 에폭시 수지의 적어도 1개의 에폭시드 기는 전극 활성 물질 표면 상의 적어도 1개의 히드록실 기와 반응하고/거나 (c) 에폭시 수지의 적어도 1개의 에폭시드 기는 개질된 구아란의 적어도 1개의 카르복실 기와 반응한다. 추가로, 에폭시 가교 촉매는 구아란 및/또는 개질된 구아란 시스템의 형성 동안 첨가되어 에폭시 수지의 적어도 1개의 에폭시드 기와 구아란 및/또는 개질된 구아란의 적어도 1개의 히드록실 기 및/또는 전극 활성 물질 표면 상의 적어도 1개의 히드록실 기 간의 반응을 촉매화할 수 있다.
- [0058] 에폭시 가교 촉매는 3급 아민, 4급 아민, 이미다졸, 포스포늄 화합물, 킬레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 킬레이트는 예를 들어 그러나 제한 없이, 킹 인드스트리얼스(King Industries, 미국 코네티컷주 노워크)로부터 나쿠르(NACUR)® XC-9206으로서 입수가능한 아연 킬레이트일 수 있다. 한 실시양태에서, 에폭시 가교 촉매는 이미다졸을 포함한다. 다른 실시양태에서, 에폭시 가교 촉매는 2-메틸이미다졸 또는 2-에틸이미다졸을 포함한다. 에폭시 가교 촉매는 또한, 여기서 그 전문이 본원에 참조로 포함되는 공개물인 문헌[W. Blank et al., "Catalyst if the Epoxy-Carboxly Reaction", presented at the International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, Feb. 21-23, 2001, New Orleans, LA USA]에 개시된 것들로부터 선택될 수 있다.
- [0059] 에폭시 수지는 적어도 2개의 에폭시드 기를 가지며, 여기서 에폭시 수지는 적어도 하나의 디-에폭시, 트리-에폭시, 테트라-에폭시 및 이들의 조합을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다. 에폭시 수지는 비스페놀 A 디에폭시일 수 있다.
- [0060] 에폭시 수지는 적어도 하나의 계면활성제를 추가로 포함하는 수분산액 중에 존재하며, 여기서 계면활성제는 본원에서 분산제 또는 유화제로 지칭될 수도 있다. 계면활성제는 포스페이트 에스테르, 알콜 및 에틸렌 옥시드 부가물의 오르토포스페이트 또는 폴리포스페이트 에스테르의 나트륨 또는 칼륨 염을 포함하는 착물 코에스테르, 이미다졸린, 아미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 포스페이트 에스테르는 착물 유기 오르토포스페이트 또는 폴리포스페이트 에스테르 산 및 그의 염을 비롯한 유기 포스페이트 에스테르일 수 있다. 계면활성제는 또한, 미국 특허 제5,623,046호, 미국 특허 제3,301,804호 (붕산과 알킬렌 글리콜 및 베타-디알킬-치환된 아미노알칸올 둘 모두의 반응 생성물을 유화제로서 사용함), 미국 특허 제3,634,348호 (포스페이트 에스테르를 유화제로서 사용함), 미국 특허 제3,249,412호 (이미다졸린 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 양이온성 유화제 및 비이온성 유화제를 조합하여 사용함), 및 텍사코 케미칼 캄파니(Texaco Chemical Company, 미국 텍사스주 벨레어)로부터 입수가능한 문헌[Specialty Chemicals Bulletin SC-201 entitled

"Water-Reducible Coatings via Epoxy Resin Modification with Jeffamine (Reg. TM) ED-2001 and Jeffamine (Reg. TM) M-1000"]에 개시된 것들로부터 선택될 수 있으며, 여기서 이들 모두 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. 한 실시양태에서, 에폭시 수지 수분산액은 모멘티브 스페셜티 케미칼스(Momentive Specialty Chemicals, 미국 오하이오주 콜럼버스)로부터 EPI-REZ® 6520-WH-53으로서 입수가 가능한 비스페놀 A 디에폭시의 비이온성 수분산액이다.

[0061] 필름은 개질된 구아란 또는 구아란 시스템 및 전극 활성 물질을 물 중에서 배합하여 슬러리를 형성한 후, 이를 건조시킴으로써 제조될 수 있다. 필름은 약 10 내지 약 60 μm , 또는 약 15 내지 약 50 μm , 또는 약 15 μm 내지 약 30 μm 범위의 두께를 갖는다.

[0062] 상기한 필름은 집전체 표면에 결합되어 결합부를 형성할 수 있다. 집전체는 애노드 또는 캐소드 활성 물질에 대한 전기 전도체로서 작용하는 임의의 물질을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 집전체는 알루미늄, 탄소, 구리, 스테인레스강, 니켈, 아연, 은 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 물질로 제조될 수 있다. 한 비제한적 실시양태에서, 애노드에 대한 집전체는 구리 호일을 포함한다. 다른 비제한적 실시양태에서, 캐소드에 대한 집전체는 알루미늄 호일을 포함한다.

[0063] 한 비제한적 실시양태에서, 결합부의 접착 강도는 적어도 약 0.3 gf/mm, 또는 적어도 약 0.4 gf/mm, 또는 적어도 약 0.5 gf/mm이다.

[0064] 추가로, 본원에 개시 및/또는 청구된 발명의 개념(들)은, (i) (1) 전극 활성 물질 (상기 기재됨) 및 (2) 개질된 구아란 또는 구아란 시스템 (상기 기재됨)을 포함하는 결합제 조성물을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 필름, 및 (ii) 집전체 (상기 기재됨)를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 전극을 포괄한다. 한 실시양태에서, 전극 활성 물질은 필름 중에 약 65 내지 약 99 wt%, 또는 약 70 내지 약 98.5 wt%, 또는 약 75 내지 약 98 wt%의 범위로 존재하고, 결합제 조성물은 필름 중에 약 1 내지 약 35 wt%, 또는 약 1.5 내지 약 30 wt%, 또는 약 2 내지 약 25 wt%의 범위로 존재한다.

[0065] 대안적 실시양태에서, 전극은 (i) (1) 전극 활성 물질 (상기 기재됨) 및 (2) 개질된 구아란 또는 구아란 시스템 (상기 기재됨) 및 제2 중합체, 폴리카르복실산 및 셀룰로스 에테르를 포함한 기타 구성요소 (상기 기재됨)를 포함하는 결합제 조성물을 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진 필름, 및 (ii) 집전체 (상기 기재됨)를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어진다. 한 실시양태에서, 전극 활성 물질은 필름 중에 약 65 내지 약 98.5 wt%, 또는 약 70 내지 약 98 wt%, 또는 약 75 내지 약 98 wt%의 범위로 존재하고, 결합제 조성물은 필름 중에 약 1 내지 약 35 wt%, 또는 약 1.5 내지 약 30 wt%, 또는 약 2 내지 약 25 wt%의 범위로 존재한다.

[0066] 본원에 개시 및/또는 청구된 발명은 또한, (i) 전극 활성 물질 (상기 기재됨), 구아란 및/또는 개질된 구아란 및/또는 구아란 및/또는 개질된 구아란 시스템 (상기 기재된 바와 같은), 및 임의로 제2 중합체, 폴리카르복실산 및 셀룰로스 에테르를 포함한 기타 구성요소 (상기 기재됨)를 포함하는 결합제, 및 물을 배합하여 슬러리 (상기 기재됨)를 형성하는 단계; (ii) 상기한 슬러리를 집전체에 적용하여 집전체 상의 슬러리 층을 포함하는 코팅된 집전체를 형성하는 단계, 및 (iii) 코팅된 집전체 상의 슬러리 층을 건조시켜 집전체 상의 필름을 형성하는 단계를 포함하거나, 그로 이루어지거나, 또는 그로 본질적으로 이루어지며, 여기서 전극은 필름 및 집전체를 포함하는 것인, 전극(들)의 제조 방법(들)을 포괄한다.

[0067] 한 실시양태에서, 집전체 상의 슬러리 층을 건조시키는 단계는 코팅된 집전체를 약 80 내지 약 175°C, 또는 100 내지 약 150°C 범위의 온도에서 약 0.5시간 내지 약 3시간, 또는 약 1시간 내지 약 2시간 범위의 시간 동안 가열하는 것을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] <실시예>

[0069] 점도 및 접착력 시험을 위한 슬러리 제조 - 애노드 활성 물질

[0070] 개질된 구아란 샘플

[0071] 표 1에 제시된 바와 같은, 결합제 조성물을 위한 복수개의 상이한 제형을 사용하여 슬러리를 제조하였다. 표 1의 각각의 샘플의 경우, 애노드 활성 물질은 흑연 대 산화규소 중량비 92:5의 흑연과 산화규소의 분말 혼합물을 포함하였고, 여기서, 애노드 활성 물질은 약 435 mAh/g의 초기 용량을 가졌다. 흑연은 비티알 에너지 머티리얼

스 캄파니 리미티드(BTR Energy Materials Co., LTD, 중국 선전시)로부터 입수가 가능한 천연 흑연을 포함하였고, 산화규소(SiO_x)는 오사카 티타늄 테크놀로지스 캄파니 리미티드(Osaka Titanium Technologies Co., Ltd., 일본 효고현 아마가사키시)로부터 입수가 가능하다. 추가로, 표 1에 예시된 바와 같이, 물 함량은 각각의 샘플에 대해 다양하였고, 결합제 조성물 용액으로서 첨가되었는지의 여부에 관계 없이 슬러리 조성물 중의 물의 총 중량 퍼센트로서 계산되었다. 결합제 조성물 및 애노드 활성 물질의 함량은 슬러리의 총 중량을 기준으로 제시되었다. 결합제 조성물의 구성요소는 표 1에 나타낸 바와 같이 다양하였고, 여기서 구아란이 아닌 구성요소를 전적으로 포함한 실시예는 비교예이며, 구아란-함유 결합제 조성물의 특성을 다른 결합제 조성물과 비교하기 위해 사용된다.

[0072] 하기 표 1의 샘플들은 (1) 흑연과 산화규소의 분말 혼합물을 선택된 결합제 조성물의 수용액에 첨가하고, (2) 추가의 물을 첨가하고, 조성물이 페이스트를 형성할 때까지 수동으로 교반하고, (3) 조성물을 텅키(Thinky)® 혼합기 (텅키 코포레이션(Thinky Corporation, 일본 도쿄도)으로부터 입수가 가능함)를 사용하여 3분 동안 혼합하고, (4) 추가의 물을 첨가하고, 텅키® 혼합기로 3분 동안 혼합하고, (5) 조성물에 추가량의 물을 첨가하고, 텅키® 혼합기로 3분 동안 혼합하고, (6) 슬러리 품질을 체크하고, 필요한 경우 텅키® 혼합기로 잠시 더 혼합함으로써 형성하였다. 각각의 샘플을 형성하기 위해 첨가된 물의 양은 하기 표 1에 제공된 중량 퍼센트로부터 결정되었다.

[0073] <표 1>

샘플 #	결합제 조성물 제형 (중량비, 다수인 경우)	결합제 조성물의 Wt%	애노드 활성 물질 Wt%	물의 Wt%
1	GW-45 카르복시메틸 구아란	0.69	27.64	71.67
2 (비교예)	아쿠(Aqu) D-5284 카르복시메틸 셀룰로스/ 엠버검(Ambergum)™ 카르복시메틸 셀룰로스 (2/1)	0.93	37.38	61.68
3	아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스/ 엠버검™ 카르복시메틸 셀룰로스/ GW-45 카르복시메틸 구아란 (0.67/0.33/1.5)	0.82	32.79	66.39
4 (비교예)	아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스/ 엠버검™ 카르복시메틸 셀룰로스/ 아쿠 D-5592 폴리아크릴산 (0.67/0.33/1.5)	1.02	40.82	58.16
5	WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란	0.73	29.26	70
6	아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스/ 엠버검™ 카르복시메틸 셀룰로스/ WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 (0.67/0.33/1.5)	0.83	33.33	65.83
7 (비교예)	켈셋(Kelset)®NF 알기네이트	0.64	25.53	73.83
8 (비교예)	아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스/ 엠버검™ 카르복시메틸 셀룰로스/ 켈셋® 알기네이트 (0.67/0.33/1.5)	0.77	30.77	68.46
9 (비교예)	크산탄 검	0.73	29.26	70
10 (비교예)	아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스/ 엠버검™ 카르복시메틸 셀룰로스/ 크산탄 검 (0.67/0.33/1.5)	0.83	33.33	65.83
11 (비교예)	켈코솔(Kelcosol)® 알기네이트	0.83	33.14	66.03
12 (비교예)	마노솔(Manosol)® 알기네이트	0.83	33.14	66.03
13 (비교예)	리튬화 알기네이트 F120 NM	1.28	42.55	56.17
14 (비교예)	아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스/ 엠버검™ 카르복시메틸 셀룰로스/ 리튬화 알기네이트 F120NM (0.67/0.33/1.5)	1.22	48.78	50
15 (비교예)	켈코솔® 알기네이트/리튬화 알기네이트 (1/1.5)	1.04	41.24	57.73
16 (비교예)	GW-3 구아란	0.69	27.64	71.67
16A (비교예)	아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스/ 스티렌 부타디엔 라텍스 (1/1.5)	1.02	41.41	57.55

[0074]

- [0075] 표 1에 나열된 성분:
- [0076] (1) 카르복시메틸 구아란: 약 0.18의 카르복시메틸 치환도를 갖는 비제이 서비스즈(BJ Services, 미국 텍사스주 휴스턴)로부터 GW-45LF로서 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 치환된 구아란.
- [0077] (2) 아쿠 D-5284 카르복시메틸 셀룰로스: 아쿠알론(Aqualon)TM 아쿠 D-5284, 0.8 내지 0.95의 치환도 및 2,500 내지 4,500 mPa.s의 브룩필드® 점도 (스핀들 4호를 사용하여 30 rpm에서 1% 용액에 대한 것)를 갖는 앳슈랜드, 인크.(Ashland, Inc., 미국 델라웨어주 윌밍톤)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.
- [0078] (3) 앰버검TM: 0.8 내지 0.95의 치환도 및 300 내지 400 mPa.s의 브룩필드® 점도 (스핀들 4호를 사용하여 30 rpm에서 1% 용액에 대한 것)를 갖는 앳슈랜드, 인크.(미국 델라웨어주 윌밍톤)로부터 상업적으로 입수가능한 카르복시메틸 셀룰로스.
- [0079] (4) 아쿠 D-5592: 앳슈랜드, 인크. (미국 델라웨어주 윌밍톤)로부터 상업적으로 입수가능한 폴리아크릴산.
- [0080] (5) WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란: 약 0.14의 카르복시메틸 치환도 및 약 0.3의 히드록시프로필 치환도를 갖는 할리버튼 에너지 서비스즈(Halliburton Energy Services)로부터 WG-18로서 상업적으로 입수가능한 CMHP 구아란.
- [0081] (6) 켈셋® NF 알기네이트는 에프엠씨 바이오폴리머(FMC Biopolymer, 미국 펜실베이니아주 필라델피아)로부터 입수가능함.
- [0082] (7) 크산탄 검: 로도폴(Rhodopol)® 23, 솔베이, 로디아(Solvay, Rhodia, 프랑스 라 데팡쓰)로부터 상업적으로 입수가능한 크산탄 검 제품.
- [0083] (8) 켈코졸® 알기네이트는 에프엠씨 바이오폴리머 (미국 펜실베이니아주 필라델피아)로부터 입수가능함.
- [0084] (9) 만나졸® HV 알기네이트는 에프엠씨 바이오폴리머 (미국 펜실베이니아주 필라델피아)로부터 입수가능함.
- [0085] (10) 리튬화 알기네이트는 에프엠씨 바이오폴리머 (미국 펜실베이니아주 필라델피아)로부터 입수가능한 프로탁시드(Protacid)® F120NM입.
- [0086] (11) 구아란: 베이커 휴지스 인크.(Baker Hughes Inc., 미국 텍사스주 휴스턴)로부터 GW-3LDF로서 상업적으로 입수가능한 비치환된 구아란.
- [0087] (12) 스티렌 부타디엔 라텍스: JSR® TR2001, 제이에스알 코퍼레이션(JSR Corporation, 일본 도쿄도)으로부터 상업적으로 입수가능한 스티렌 부타디엔 라텍스.
- [0088] 가교된 구아란 샘플
- [0089] 표 2에 제시된 바와 같은, 결합제 조성물을 위한 상이한 제형을 사용하여 가교된 구아란/개질된 구아란 (구아란/개질된 구아란 시스템)을 함유하는 슬러리를 제조하였다. 표 2의 각각의 샘플의 경우, 애노드 활성 물질은 (i) 약 350 mAh/g의 초기 용량을 갖는 흑연, (ii) 흑연 대 산화규소 중량비 92:5의 흑연과 산화규소의 분말 혼합물 (여기서, 애노드 활성 물질은 약 430 내지 약 450 mAh/g 범위의 초기 용량을 가졌음), (iii) 약 600 mAh/g의 초기 용량을 갖는 전도성 탄소와 산화규소 (SiO_x)와 천연 흑연과의 분말 혼합물, 또는 (iv) 약 600 mAh/g의 초기 용량을 갖는 전도성 탄소와 규소-그래핀과의 분말 혼합물을 포함하였다. 흑연은 비티알 에너지 머티리얼스 캄파니 리미티드(중국 선전시)로부터 입수가능한 천연 흑연을 포함하였고, 산화규소(SiO_x)는 오사카 티타늄 테크놀로지스 캄파니 리미티드(일본 효고현 아마가사키시)로부터 입수가능하였고, 규소-그래핀은 엑스지 사이언시즈, 인크. (미국 미시간주 랜싱)로부터 입수가능하였고, 전도성 탄소는 팀칼 그래파이트 앤드 카본(Timcal Graphite & Carbon, 스위스 보디오)으로부터 입수가능한 C-네르기(ENERGY)TM 슈퍼(Super) C65였다. 추가로, 표 2에 예시된 바와 같이, 물 함량은 각각의 샘플에 대해 다양하였고, 결합제 조성물 용액으로서 첨가되었는지의 여부에 관계 없이 슬러리 조성물 중의 물의 총 중량 퍼센트로서 계산되었다. 구성요소의 함량은 슬러리의 총 중량을 기준으로 제시되었다. 결합제 조성물의 구성요소는 표 2에 나타난 바와 같이 다양하였고, 여기서 에스테르화 촉매 및/또는 적어도 2개의 에폭시드 기를 포함하는 에폭시 수지를 포함하지 않는 실시예는 비교 목적을 위한 것이었고, 이에 따라 "참고" 샘플로서 표기된다.
- [0090] 표 2의 샘플들은 (1) 애노드 활성 물질을 선택된 결합제 조성물의 구성요소의 수용액에 첨가하고, (2) 추가의 물을 첨가하고, 조성물이 페이스트를 형성할 때까지 수동으로 교반하고, (3) 조성물을 텅키® 혼합기 (텅키 코포레이션 (일본 도쿄도)으로부터 입수가능함)를 사용하여 3분 동안 혼합하고, (4) 추가의 물을 첨가하고, 텅키

㉔ 혼합기로 3분 동안 혼합하고, (5) 조성물에 추가량의 물을 첨가하고, 텅키㉔ 혼합기로 3분 동안 혼합하고, (6) 슬러리 품질을 체크하고, 필요한 경우 텅키㉔ 혼합기로 잠시 더 혼합함으로써 형성하였다. 각각의 샘플을 형성하기 위해 첨가된 물의 양은 하기 표 2에 제공된 중량 퍼센트로부터 결정되었다.

<표 2>

샘플 #	구아란/개질된 구아란 (wt%)	제 2 중합체 (wt%)	에스테르화 촉매 (wt%)	에폭시 수지 (wt%)	애노드 활성 물질 (wt%)	물 (wt%)
17	GW-3 구아란 (0.45)	아쿠 D-5592 폴리아크릴산 (0.15)	차아인산 나트륨 (0.05)	-	450 mAh/g 흑연/SiO _x (24.8)	74.6
18	GW-3 구아란 (0.33)	리튬화 폴리아크릴산 (MW = 1.25 MM) (0.625)	차아인산 나트륨 (0.05)	-	450 mAh/g 흑연/SiO _x (18)	81.6
19	GW-3 구아란 (0.56)	Li-C8/IB/MaH/MVE (0.62)	차아인산 나트륨 (0.05)	-	450 mAh/g 흑연/SiO _x (18)	68.7
23	WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 (0.62)	리튬화 아쿠 D-5592 폴리아크릴산 (0.21)	차아인산 나트륨 (0.21)	-	450 mAh/g 흑연/SiO _x (33)	66.0
24	WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 (0.62)	리튬화 간트레즈™ 139 (0.17)	차아인산 나트륨 (0.19)	-	450 mAh/g 흑연/SiO _x (27.3)	72.0
25	WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 (0.68)	리튬화 아쿠 D-5592 폴리아크릴산 (0.226)	차아인산 나트륨 (0.19)	-	450 mAh/g 흑연/SiO _x (36.2)	62.9
53	WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 (1.2)	-	차아인산 나트륨 (0.03)	-	600 mAh/g 흑연/SiO _x /전도성 탄소 (18.82)	80.0
54	WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 (1.09)	아쿠 D-5592 폴리아크릴산 (1.09)	-	비스페놀 A 디에폭시 (0.22)	600 mAh/g 흑연/SiO _x /전도성 탄소 (34.06)	63.6
63	WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 (0.73)	-	-	-	450 mAh/g 흑연/SiO _x (29.3)	70
66	카르복시메틸 히드록시프로필 구아란 (0.722)	-	2-메틸이미다졸 (0.014)	비스페놀 A 디에폭시 (0.041)	450 mAh/g 흑연/SiO _x (41.2)	58.0

(1) Li-C8/IB/MaH/MVE는 30 mol% 옥틸아민 개질된 이소부틸렌과 말레산 무수물과 메틸 비닐 에테르의 공중합체의 리튬 염임.

(2) 리튬화 간트레즈™ 139는 말레산 무수물과 메틸 비닐 에테르의 공중합체의 리튬 염임. 간트레즈™ AN 139는 앳슈랜드, 인크. (미국 델라웨어주 윌밍톤)로부터 상업적으로 입수가능함.

(3) 표에 명시된 바와 같은 450,000, 1,250,000 및 4,000,000 달톤의 분자량을 갖는 폴리아크릴산은 시그마 알드리치(Sigma Aldrich, 미국 미주리주 세인트루이스)로부터 상업적으로 입수가능한 폴리아크릴산임.

슬러리 안정성 측정 - 애노드 활성 물질

슬러리를 캡핑된 실린더형 유리 병에 배치한 후, 이를 실온에서 저장하고 주기적으로 관찰함으로써, 표 1의 샘플 1 내지 16A 및 표 2의 샘플 17 내지 19, 23 내지 25, 53, 54, 63 및 66에 대한 슬러리 안정성을 측정하였다. 구체적으로, 각각의 슬러리 샘플을 50 mL 유리 병에 대략 7일 동안 배치하고, 그 동안 샘플을 상 분리 현상에 대해 매일 모니터링하였다. 불안정한 슬러리 샘플은 분리되어, 물 또는 저점도 용액이 상단 층을 형성하고, 흑연 및 산화구소 용액이 유리 병에서 바닥 층을 형성하였다. 슬러리는 24시간 초과, 바람직하게는 5일 초과 동안 용액인 채로 있는 경우 안정한 것으로 결정하였다.

추가로, 하기 표 3에 나타난 바와 같은 샘플 중 일부는 초기 혼합 2일 이상 후 점도를 측정하였고, 그에 의한

슬러리 점도의 큰 증가 또는 감소는 조성물의 불안정성의 가능성을 나타낸다.

[0099] **레올로지 측정 - 애노드 물질**

[0100] 스핀들 4호를 사용하여 3 rpm 및 30 rpm에서 브룩필드 엔지니어링 레보라토리즈, 인크.(Brookfield Engineering Laboratories, Inc., 미국 매사추세츠주 미들보로)로부터의 브룩필드® 점도계로 실험 슬러리 조성물의 점도를 측정하였다. 표 3에 나타난 바와 같이, 일부 샘플에 대한 레올로지 값은 (1) 17 mL 바이알에서 슬러리 혼합 직후, 및 (2) 초기 슬러리 형성 24시간 이상 후에 재차 측정하였다.

[0101] <표 3>

샘플 #	17 mL 바이알에서 점도 (3RPM/30RPM) (mPa.s)	시험 후 점도 (3RPM/30RPM) (mPa.s)	안정성 (일)
1	24595/7158	48 시간 후: 27994/7458	> 5
2 (비교예)	14597/7538	48 시간 후: 22195/8358	> 5
3	22395/5779	24 시간 후: 25595/6679	> 1
4 (비교예)	17996/8018	24 시간 후: 20396/7478	> 1
5	34193/8478	5 일 후: 31393/8058	> 5
6	21795/6259	5 일 후: 20996/6299	> 5
7 (비교예)	69385/10938	5 일 후: 98279/14957	> 3
8 (비교예)	11997/5679	5 일 후: 35392/8378	> 3
9 (비교예)	23195/4439	5 일 후: 28994/4579	> 5
10 (비교예)	17996/4679	5 일 후: 16197/4319	> 5
11 (비교예)	19396/7658	5 일 후: 44790/12217	< 3
12 (비교예)	15997/7158	5 일 후: 9998/5059	> 3
13 (비교예)	12797/2659	밤새 분리됨	불안정
14 (비교예)	5599/5659	5 일 후: 5700/6100	> 5
15 (비교예)	25595/6619	밤새 분리됨	불안정
16 (비교예)	39392/8038	5 일 후: 36792/9318	> 3
16A (비교예)	11000/63000	5 일 후: 12000/6420	> 5
17	39392/8038	-	-
18	30593/6339	-	-
19	28394/7638	-	-
23	25195/4499	20396/3879	2
24	37392/8878	35192/8578	2
25	8798/6879	분리됨	1
53	70985/7356	2 일 후: 60187/5857	5
54	68985/11198	1 일 후: 63386/11458	5
63 (비교예)	34193/8478	5 일 후: 31393/8058	> 5
66	6039/2230	-	1

[0102]

[0103] 상기 예시된 바와 같이, 카르복시메틸 구아란 또는 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란을 포함하는 샘플 1, 3, 5 및 6은 모두 우수한 안정성 및 사용가능한 점도를 갖는다. 이와 달리, 리튬화 알기네이트를 포함하는 조성물은 불충분한 용해도를 가졌고, 카르복시메틸 셀룰로스와 독립적으로 알기네이트를 포함하는 조성물은 또한 이상적이지 못한 안정성을 가졌다. 추가로, 표 3은 카르복시메틸 개질된 및 카르복시메틸 히드록시프로필 개질된 구아란을 포함하는 조성물이 널리 공지된 카르복시메틸 셀룰로스 및 스티렌 부타디엔 라텍스의 조성물을 포함하는 슬러리 범위의 점도를 가짐을 예시한다.

[0104] **접착력 측정 - 전극 (애노드)**

[0105] 구리 집전체 상에 슬러리 조성물을 코팅하고 건조시킴으로써 형성된 전극 상에서 90도 박리 시험을 수행함으로써 접착력 측정을 수행하였다.

[0106] 대략 12.45 내지 15 μm 의 두께를 갖는 구리 집전체 상에 슬러리 조성물을 코팅함으로써 전극을 형성하고, 이어서 테이프 캐스터 (닥터 블레이드)를 사용하여 슬러리 층을 대략 30 μm 의 습윤 두께로 감소시켰다. 이어서, 개개의 슬러리 조성물로 코팅된 구리 집전체를 100°C에서 1시간 동안 건조시켜 슬러리 조성물로부터 물을 증발시킴으로써 구리 집전체 상의 필름을 형성시켰다. 그런 다음, 건조 필름으로 코팅된 집전체를, 필름이 약 17 μm 내지 약 55 μm 범위의 두께를 가질 때까지 대략 1분 동안 롤 프레스 내에 배치하여 애노드 전극을 형성하였다.

[0107] 샘플 1 내지 16A로부터 제조된 전극을, 인스트론(Instron)® (미국 매사추세츠주 노르우드)으로부터의 박리 시

험 고정물을 사용하여 90도 박리 시험을 수행하였고, 여기서 전극은 표 4에 나타난 바와 같이, 100℃에서의 1시간 가열 후 시험하였다. 개개의 전극 샘플을, 쓰리엠 코포레이션(3M Corporation, 미국 미네소타주 세인트폴)으로부터의 3M® 양면 스카치 테이프로 스테인레스강 플레이트 상에 탑재하고, 그 후 또한 스카치 테이프에 점착된 필름을 인스트론® 기구에 의해 1 피트/min.의 속도로 박리하고, 그 동안 인스트론® 기구로 집전체로부터 필름을 박리하는데 필요한 힘을 측정하였다.

[0108] 하기 표 4는, 카르복시메틸-개질된 및 카르복시메틸 히드록시프로필-개질된 구아란을 포함하는 슬러리로부터 형성된 필름의 접착력이 전형적인 결합제, 예를 들어 카르복시메틸 셀룰로스 및 스티렌 부타디엔 라텍스, 및/또는 대안 구성요소를 함유하는 슬러리로부터 형성된 필름의 접착력에 뒤지지 않고 그만큼 우수함을 입증한다. 0.3 gf/mm 초과와 접착력은 일반적으로 허용되는 것으로 간주되고, 0.5 gf/mm 초과와 접착력 값은 우수한 것으로 간주된다.

[0109] <표 4>

샘플 #	평균 코팅 두께 (μm)	접착력 (gf/mm) 100℃에서 건조
1	19	3.55
2 (비교예)	19.7	1.65
3	20	1.87
4 (비교예)	20.7	0.30
5	19.1	3.58
6	-	2.22
7 (비교예)	-	3.75
8 (비교예)	-	3.00
9 (비교예)	19	2.68
10 (비교예)	19.1	1.61
11 (비교예)	19.1	2.94
12 (비교예)	19	2.59
13 (비교예)	-	-
14 (비교예)	-	0.27
15 (비교예)	-	0.23
16 (비교예)	18.4	1.26
16A (비교예)	39	0.41

[0110] 표 2에 나열된 샘플로부터의 전극을, 인스트론® (미국 매사추세츠주 노르우드)으로부터의 박리 시험 고정물을 사용하여 90도 박리 시험을 수행하였고, 여기서 전극은 표 5에 나타난 바와 같이, 100℃에서의 초기 가열 시간 후, 및 적용가능한 샘플의 경우 150℃에서의 제2 가열 시간 후 모두에서 시험하였다. 개개의 전극 샘플을, 쓰리엠 코포레이션(미국 미네소타주 세인트폴)으로부터의 3M® 양면 스카치 테이프로 스테인레스강 플레이트 상에 탑재하고, 그 후 또한 스카치 테이프에 점착된 필름을 인스트론® 기구에 의해 1 피트/min.의 속도로 박리하고, 그 동안 인스트론® 기구로 집전체로부터 필름을 박리하는데 필요한 힘을 측정하였다.

[0112] 하기 표 5는, 카르복시메틸-개질된 및 카르복시메틸 히드록시프로필-개질된 구아란 시스템을 포함하는 슬러리로부터 형성된 필름의 접착력이 전형적인 결합제, 예를 들어 카르복시메틸 셀룰로스 및 스티렌 부타디엔 라텍스, 및/또는 대안 구성요소를 함유하는 슬러리로부터 형성된 필름의 접착력에 뒤지지 않고 그만큼 우수함을 입증한다. 0.3 gf/mm 초과와 접착력은 일반적으로 허용되는 것으로 간주되고, 0.5 gf/mm 초과와 접착력 값은 우수한 것으로 간주된다.

[0113] <표 5>

샘플 #	접착력 (gf/mm)	
	100°C 에서 건조	150°C 에서 건조
17	-	1.38
18	-	1.96
19	-	1.07
23	-	-
24	-	-
25	-	-
53	-	1.07
54	-	2.32
63	3.8	-
66		0.88

[0114]

[0115] 전기화학적 시험 - 애노드

[0116] 상기 얻어진 애노드를 리튬 금속 디스크 캐소드, 폴리에틸렌 세퍼레이터, 리튬 염으로서의 1M 리튬 헥사플루오로포스페이트 (LiPF₆)를 사용하고 유기 용매 혼합물 (EC/DMC/DEC = 1:1:1, EC - 에틸 카르보네이트, DMC - 디메틸 카르보네이트 및 DEC - 디에틸 카르보네이트)을 포함하는 전해질과 조합하여 사용하여 20 mm 직경 및 3.2 mm 높이를 갖는 반쪽 코인 전지 (즉, "CR-2023" 반쪽 코인 전지)를 제조하였다. 반쪽 코인 전지에 대해 사이클 및 레이트 성능(rate capability) 시험 (다양한 레이트에서)뿐만 아니라, 반쪽 코인 전지의 임피던스를 결정하기 위한 시험을 수행하였다.

[0117] 임피던스

[0118] 상기한 2032 반쪽 코인 전지의 임피던스를 솔라트론 애널리티컬 (영국 레스터)로부터의 솔라트론(Solartron)® 1260을 사용하여 측정하였다.

[0119] 쿨롱(Coulombic) 효율, 용량 및 용량 유지율

[0120] 맥코르 모델(Maccor Model) 4000 BCT 시스템을 사용하여 전기화학적 측정을 수행하였다. 초기 쿨롱 효율 (%)은 전류 0.05C의 제1 사이클 후 측정하였다. 제2 쿨롱 효율 (%)은 또한 전류 0.05C의 제2 사이클에서 측정하였다. 추가로 용량은 100 사이클에서 측정하였고, 용량 유지율은 0.33C의 100 사이클에서 측정하였다.

[0121] 450 mAh/g의 초기 용량을 갖는 반쪽 코인 전지의 경우에는, (1) 0.005 내지 1.5 V의 컷오프(cutoff) 전압으로 c/20의 3 사이클 동안 코인 전지를 컨디셔닝하고; (2) 0.005 내지 1.0 V의 컷오프 전압으로 c/3의 일정한 충전 및 방전에 의해 사이클링 라이프(life)를 측정하고; (3) c/20의 CV 컷오프 전류로, c/20 - CC의 5 사이클, c/10 - CCCV의 5 사이클, c/5 - CCCV의 5 사이클, c/2 - CCCV의 5 사이클, 1c - CCCV의 5 사이클 동안 c-레이트를 변화시킴으로써 전기화학적 특성을 측정하였다.

[0122] 600 mAh/g의 초기 용량을 갖는 반쪽 코인 전지의 경우에는, (1) 0.005 내지 1.5 V의 컷오프 전압으로 c/20의 4 사이클 동안 코인 전지를 컨디셔닝하고; (2) 0.005 내지 1.0 V의 컷오프 전압으로 c/3의 일정한 충전 및 방전에 의해 사이클링 라이프를 측정하고; (3) C/20의 CV 컷오프 전류로, c/20 - CC의 5 사이클, c/10 - CCCV의 5 사이클, c/5 - CCCV의 5 사이클, c/2 - CCCV의 5 사이클, 1c - CCCV의 5 사이클 동안 c-레이트를 변화시킴으로써 전기화학적 특성을 측정하였다.

[0123] 하기 표 6은 표 1 및 2의 조성물로부터 제조된 반쪽 코인 전지에 대한 전기화학적 데이터를 제시한다.

[0124] <표 6>

샘플 #	평균 코팅 두께 (μm)	임피던스 Rct (옴)	초기 쿨롱 효율 (%)	제 2 쿨롱 효율 (%)	충전 용량 100 사이클 (mAh/g)	용량 유지율 100 사이클 (%)
1	19	119	84.9	94.8	318	71
2 (비교예)	19.7	114	87.5	96.3	300	67
3	20	135	87.9	93.7	308	68
4 (비교예)	20.7	131	89.2	97.5	292	65
5	19.1	132	84.6	95.0	306	68
6	-	141	85.1	95.7	313	70
7 (비교예)	-	-	-	-	-	-
8 (비교예)	-	-	-	-	-	-
9 (비교예)	19	128	83.5	95.4	306	92
10 (비교예)	19.1	143	85.3	95.3	280	89
11 (비교예)	19.1	186	82.5	95.9	220	49
12 (비교예)	19	178	85.8	95.7	309	69
13 (비교예)	-	-	-	-	-	-
14 (비교예)	-	-	-	-	-	-
15 (비교예)	-	-	-	-	-	-
16 (비교예)	18.4	97	78.9	93.9	270	82
16A (비교예)	39	70	84.8	96.9	304	86
17	-	92	82.7	94.8	286	64
18	-	93	80.5	94.6	233	52
19	-	99	81.0	94.3	266	59
23	0.9	133	80.8	95.0	309	76.4
24	1.2	215	82.0	94.1	315	76.3
25	1.9	112	82.7	94.6	-	-
53	1.6	132	77.2	90.2	-	-
63	-	132	84.6	94.6	-	96.2
66	4.1	94	87.5	95.9	321.1	89.9

[0125]

[0126]

슬러리 제조 및 점도 시험 - 캐소드 활성 물질

[0127]

캐소드 활성 물질을 함유하는 슬러리를 제조하고 시험하였다. 샘플 1 및 2 및 비교예 샘플을 제조하는데 사용된 모든 물질 및 그의 양은 하기 표 7에 나열되어 있다. 스피들 4호를 사용하여 3 rpm 및 30 rpm에서 3분 회전 시간으로 브룩필드 DV-II+ 프로(Pro) LV 점도계로 실온에서 샘플의 점도를 측정하였고, 그 결과를 또한 표 7에 나타낸다.

[0128]

샘플 1은 다음과 같이 제조하였다:

[0129]

(a) 10 wt% 폴리비닐피롤리돈 (PVP, 플라스돈(Plasdone)TM K-12, 앳슈랜드 인크. (미국 켄터키주 커빙턴)로부터 상업적으로 입수가가능) 및 1 wt% 카르복시메틸히드록시프로필 구아르 (CMHPG, WGTM-18, 앳슈랜드 인크. (미국 켄터키주 커빙턴)로부터 상업적으로 입수가가능)의 중합체 수용액을 제조하고, 텅키 혼합기 ARE-310 (텅키 코포레이션 (일본 도쿄도)으로부터 상업적으로 입수가가능)의 100 mL 컵에 칭량 투입하였다.

[0130]

(b) Li(NiMnCo)₂ (리튬 니켈 망가니즈 코발트 옥사이드 (NMC라고도 불리움), 바스프(BASF, 미국 뉴저지주 플로림 파크)로부터 상업적으로 입수가가능) 총량의 약 1/3 및 물 총량의 약 1/2을 컵에 첨가하였다. 컵 내부의 구성요소들을 고형분이 습윤될 때까지 스패툴라(spatula)를 사용하여 수동으로 혼합하였다. 이어서, 컵을 파라필름 (Parafilm) M®으로 덮고, 구성요소들을 텅키 혼합기로 2000 rpm에서 2분 동안 혼합하였다.

[0131]

(c) NMC 총량의 약 1/3을 컵에 첨가하고, 수동 및 텅키 혼합기로 단계 (b)에 기재된 바와 동일한 혼합 절차를 사용하였다.

[0132]

(d) NMC 총량의 약 1/3 및 물 총량의 약 1/2을 컵에 첨가하였다. C-에너지(Energy)TM 슈퍼 C65 카본 블랙 (팀칼 아메리카 인크.(Timcal America Inc., 미국 오하이오주 웨스트레이크)로부터 상업적으로 입수가가능)을 또한 칭량하고, 컵에 첨가하였다. 구성요소들을 수동 및 텅키 혼합기로 5분 동안 2000 rpm에서 단계 (b)에 기재된 바와 동일한 절차에 의해 혼합하여 슬러리를 형성하였다.

[0133] (e) 이어서, 슬러리를 기록된 용기 중량을 갖는 2 온스 유리 자(jar) 내로 부었다. 그런 다음, 2 온스 유리 자를 약 18℃ 수조에 담갔다. 슬러리를 20 mm 직경 x 105 mm 톱니 바텀 제너레이터 프로브(Saw Tooth Bottom Generator Probe)를 갖는 프로사이언티픽 프로(ProScientific Pro) 250 균질화기 (프로 사이언티픽 인크.(Pro Scientific Inc., 미국 옥스포드 코트)로부터 상업적으로 입수가능함)를 사용하여 약 14,000 rpm에서 약 1분 및 약 10,000 rpm에서 20초 동안 균질화시켰다.

[0134] (f) 그런 다음, 50 wt%의 스티렌 부타디엔 라텍스를 칭량하고, 자에 첨가하고, 슬러리와 혼합하였다.

[0135] 샘플 2는 단계 (b)에서 컵에 물 전부를 첨가하는 것을 제외하고는, 샘플 1과 동일한 단계를 사용하여 제조하였다.

[0136] 비교예 샘플 - N-메틸 피롤리돈 (NMP) 중의 10 wt%의 PVP 및 10 wt%의 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF, 키나르(Kynar)® HSV 800, 아르케마 인크.(Arkema Inc., 미국 펜실베이니아주 킹 오브 프리시아로부터 상업적으로 입수가능함)의 중합체 용액을 제조하고, 텅키 혼합기 ARE-310의 100 ml 컵에 칭량 투입하였다. NMC 총량의 약 1/3 및 NMP 총량의 1/3을 컵에 첨가하였다. 구성요소들을 고형분이 습윤될 때까지 스패툴라를 사용하여 수동으로 혼합하였다. 컵을 파라필름 M®으로 덮고, 텅키 혼합기로 2000 rpm에서 2분 동안 혼합하였다. NMC 및 NMP 총량의 약 1/3을 컵에 첨가하였다. 구성요소들을 수동 및 텅키 혼합기로 2분 동안 2000 rpm에서 상기 기재된 바와 동일한 절차를 사용하여 혼합하였다. NMC 및 NMP 총량의 약 1/3을 컵에 첨가하였다. 이어서, C-에너지™ 슈퍼 C65 카본 블랙을 칭량하고, 컵에 첨가하였다. 구성요소들을 수동 및 텅키 혼합기로 5분 동안 2000 rpm에서 상기 기재된 바와 동일한 절차에 의해 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 그런 다음, 슬러리를 2 온스 유리 자에 부었다. 2 온스 유리 자를 약 18℃ 수조에 담근 후, 약 10,000 rpm에서 약 1분 동안 균질화시켰다.

[0137] <표 7>

샘플	결합제 조성물 제형 (중량비, 다수인 경우)	결합제 조성물의 Wt%	NMC의 Wt %	카본 블랙의 Wt %	물*의 Wt %	슬러리 점도 (mPa.s, @3RPM/30RPM)
샘플 1	WG-18 카르복시메틸 히드록시프로필 구아란/스티렌 부타디엔 라텍스/PVP (1.395/1.500/0.105)	1.15	35.72	1.14	62.00	14,997/4,879
샘플 2	GW-45/SBR/PVP (1.395/1.500/0.105)	1.21	37.61	1.20	59.98	14,597/4,839
비교예 샘플	PVDF/PVP (92.7/2.3)	1.96	51.75	2.87	43.42 (NMP)	--/6,219

[0138]

[0139] * 비교예 샘플에서는 물 대신에 NMP를 사용하였음.

[0140] **전극 (캐소드) 제조**

[0141] **샘플 1 및 2**

[0142] 알루미늄 호일 단편 (17 마이크로미터)을 12"W x 24"L 유리 층 및 250 mm 조절가능 닥터 블레이드 (MSK-AFA-I, 엠티아이 코퍼레이션(MTI Cooperation, 미국 버지니아주 리치먼드)으로부터 상업적으로 입수가능함)를 갖는 자동 후막 코팅기(Automatic Thick Film Coater) 상에 로딩하고, 호일을 진공에 의해 적소에 고정하였다. 슬러리를 스패툴라를 사용하여 자에서 교반한 다음, 블레이드 근처의 호일 상에 침착시키고, 약 2 cm/s의 코팅 속도로 드로우다운(drawdown)하였다. 필름을 후드에서 적어도 15시간 동안 주위 조건에서 건조시켰다. 이어서, 필름을 강제식 공기 대류 오븐에서 60℃에서 30분 및 80℃에서 30분 동안 건조시킨 후, 진공 오븐에서 100℃에서 30분 동안 건조시켰다. 7/16인치 원 직경 펀치를 사용하여 코팅된 알루미늄 호일을 펀칭하여 전극을 형성하였다.

[0143] 전극을 유리 바이알 내로 배치하였다. 이어서, 바이알을 진공 하 100℃ 오븐에 15시간 동안 배치한 후, 그것을 아르곤-충전된 글로브 박스 내로 옮겼다. 캐소드 활성 물질을 기준으로 샘플 1의 경우 9.9 mg/cm² 및 샘플 2의 경우 10.1 mg/cm²의 코팅 중량이 얻어졌다.

[0144] 비교예 샘플

[0145] 알루미늄 호일 단편을 진공에 의해 자동 후막 코팅기 상에 로딩하였다. 슬러리를 블레이드 근처의 호일 상에 침착시키고, 약 2 cm/s의 속도로 드로우다운하였다. 필름을 후드에서 2일 동안 주위 조건에서 건조시켰다. 이어서, 필름을 강제식 공기 대류 오븐에서 60℃에서 30분 및 80℃에서 30분 동안 건조시킨 후, 진공 하에 100℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 7/16인치 원 직경 펀치를 사용하여 코팅된 알루미늄 호일을 펀칭하여 전극을 형성하였다. 절단된 전극을 유리 바이알 내에 배치하였다. 유리 바이알을 진공 하 100℃ 오븐에 15시간 동안 배치한 후, 그것을 아르곤 분위기 글로브 박스 내로 옮겼다. 캐소드 활성 물질을 기준으로 9.8 mg/cm²의 코팅 중량이 얻어졌다.

[0146] 전기화학적 시험 - 전극 (캐소드)

[0147] 상기 얻어진 캐소드를 리튬 금속 디스크 애노드, 폴리올레핀 세퍼레이터, 및 리튬 염으로서의 1M 리튬 헥사플루오로포스페이트 (LiPF₆)를 사용하고 유기 용매 혼합물 (EC/DMC/DEC = 1:1:1)을 포함하는 전해질과 조합하여 사용하여 20 mm 직경 및 3.2 mm 높이를 갖는 반쪽 코인 전지 (즉, "CR-2023" 반쪽 코인 전지)를 제조하였다. 반쪽 코인 전지에 대해 컨디셔닝 사이클 (4 사이클을 사용하였음), 사이클링 시험 및 레이트 성능 시험 (다양한 방전 레이트에서)뿐만 아니라, 컨디셔닝 사이클 후의 반쪽 코인 전지의 임피던스를 결정하기 위한 시험을 수행하였다. 전지 임피던스를 솔라트론® SI 1260 임피던스 분석기/SI 1287 인터페이스(Interface) 기구를 사용하여 측정하였다.

[0148] 막코르 모델 4000 BCT 시스템을 사용하여 전기화학적 시험을 수행하였다. 초기 쿨롱 효율 (%)은 전류가 c/200에 도달할 때까지 일정한 전류에 이어 일정한 압력 (CCCV) 하에 전류 c/20의 제1 사이클 후에 측정하였다. 제2 쿨롱 효율 (%)은 전류 컷 오프 및 CCCV로 동일한 c/20 하의 제2 사이클에서 측정하였다. 초기 컨디셔닝 사이클 후, 전류가 c/20에 도달할 때까지 CCCV 하에 c/2 사이클링 레이트로 100 사이클에서 용량 및 용량 유지율을 측정하였다. 추가로, c/20의 2 사이클, c/10의 2 사이클, c/5의 2 사이클, c/2의 2 사이클, 및 1C의 2 사이클, 및 2C의 4 사이클, 5C의 4 사이클, 10C의 4 사이클 및 20C의 4 사이클 동안 C-레이트를 변화시킴으로써 방전 레이트 성능을 측정하였다. 시험 결과를 하기 표 8에 나열한다.

[0149] <표 8>

샘플	면적 코팅 중량 (활성, mg/cm ²)	임피던스 R _{ct} (옴)	초기 쿨롱 효율 (%)	제 2 쿨롱 효율 (%)	방전 용량 @ 100 사이클 (mAh/g)	용량 유지율 @ 100 사이클 (%)	방전 용량 @ 5C 레이트 (mAh/g)	용량 유지율 @ 5C 레이트 (%)
샘플 1	9.9	114	90.5	99.3	124	79	52	32
샘플 2	10.1	81	87.2	98.8	151	93	85	52
비교예 샘플	9.8	143	91.3	97.7	146	88	0	0

[0150]