



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0107433
(43) 공개일자 2017년09월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/34 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 2/348 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7017310
- (22) 출원일자(국제) 2015년11월25일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년06월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/062767
- (87) 국제공개번호 WO 2016/086184
국제공개일자 2016년06월02일
- (30) 우선권주장
62/084,454 2014년11월25일 미국(US)
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인
아메리칸 리튬 에너지 코퍼레이션
미국 92008 캘리포니아주 칼스배드 루더포드 로드 2261
- (72) 발명자
환, 지양
미국 92081 캘리포니아주 비스타 포인세티아 애비뉴 1485 스위트 118
우, 덩귀
미국 92081 캘리포니아주 비스타 포인세티아 애비뉴 1485 스위트 118
- (74) 대리인
양영준, 김연송, 백만기

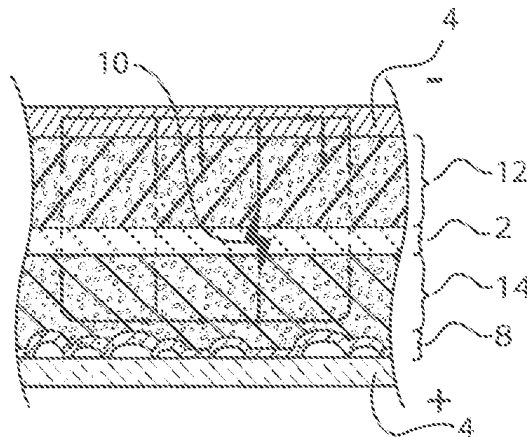
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 내부 전류 제한기 및 차단기를 갖는 재충전가능 배터리

(57) 요약

고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 배터리는 조합된 전류 제한기/전류 차단기를 사용하여 내부 방전 또는 분리기
의 다른 과열시 열 폭주를 방지한다. 조합된 전류 제한기/전류 차단기는 배터리 내부에 있다.

대표도 - 도6d



단락됨

(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 2200/10 (2013.01)

(30) 우선권주장

62/114,001	2015년02월09일	미국(US)
62/114,006	2015년02월09일	미국(US)
62/114,007	2015년02월09일	미국(US)
62/114,508	2015년02월10일	미국(US)
14/714,160	2015년05월15일	미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리(improved high energy density rechargeable battery)로서,

제1 전극;

전자들을 전달하는 제1 집전체(current collector);

상기 제1 전극과 상기 제1 집전체 사이에 삽입되고, 적어도 온도 트리거(temperature trigger)의 활성화 시 가스를 발생하도록 구성되는 열 감지 재료를 포함하는 전류 차단기(current interrupter) - 상기 가스의 발생은 상기 제1 전극과 상기 제1 집전체 사이에 비전도성 갭(nonconductive gap)을 형성하고, 상기 비전도성 갭의 형성은 상기 제1 전극을 상기 제1 집전체로부터 전기적으로 분리시킴 -;

상기 제1 전극과 반대 극성을 갖는 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 삽입된 분리기(separator)

를 포함하는 배터리.

청구항 2

제1항에 있어서, 전류 제한기(current limiter)를 더 포함하는 배터리.

청구항 3

제2항에 있어서, 제2 집전체를 더 포함하는 배터리.

청구항 4

제4항에 있어서, 상기 전류 제한기는 상기 제2 전극과 상기 제2 집전체 사이에 삽입되는 배터리.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 전류 제한기는 상기 제1 전극과 상기 제1 집전체 사이에 삽입되는 배터리.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 전류 제한기와 상기 전류 차단기는 상기 제1 전극과 상기 제1 집전체 사이의 적층(lamination)에 의해 삽입된 단일 보호 층 내로 동시에 통합되는(incorporated) 배터리.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 전류 제한기의 비저항(resistivity)은 표준 동작을 위한 온도 범위 위의 온도들에서 상기 제1 전극의 내부 비저항보다 큰 배터리.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 전류 제한기의 비저항은 표준 동작을 위한 온도 범위 내의 온도들에서 전이(transition)하지 않는 배터리.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 전류 제한기의 비저항은 표준 동작을 위한 온도 범위 내의 온도들에서 상기 제1 전극의 내부 비저항보다 작은 배터리.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 온도 트리거는 온도가 표준 동작을 위한 온도 범위를 초과할 때 활성화되는 배터리.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 열 감지 재료는 전압 트리거의 활성화 시 상기 가스를 발생하도록 더 구성되고, 상기 전압 트리거는 전압이 표준 동작을 위한 전압 범위를 초과할 때 활성화되는 배터리.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 제1 전극과 상기 제1 집전체는 상기 전류 차단기가 분리된 구성(unengaged configuration)에 있을 때 전기적으로 결합되고, 상기 비전도성 겹은 상기 전류 차단기가 결합된 구성(engaged configuration)에 있을 때 상기 제1 전극과 상기 제1 집전체 사이에 형성되는 배터리.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 열 감지 재료는 적어도 상기 온도 트리거의 활성화 시 상기 전류 차단기를 상기 분리된 구성으로부터 상기 결합된 구성으로 전이시키도록 구성되는 배터리.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 제1 전극과 상기 제1 집전체는 상기 전류 차단기가 상기 분리된 구성에 있을 때 상기 전류 차단기에 의해 제공된 적층된 접속(laminated connection)을 통해 전기적으로 결합되고, 상기 비전도성 겹의 형성은 상기 제1 전극과 상기 제1 집전체 사이의 상기 적층된 접속을 층박리(delaminate)하는 배터리.

청구항 15

방법으로서,

배터리 내의 전극과 집전체 사이에 비전도성 겹을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 비전도성 겹은 적어도 온도 트리거의 활성화 시 가스를 발생하도록 구성되는 열 감지 재료에 의해 형성되고, 상기 열 감지 재료는 상기 전극과 집전체 사이에 삽입된 차단 층을 포함하고, 상기 비전도성 겹의 형성은 상기 전극을 상기 집전체로부터 전기적으로 분리시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원들에 대한 상호 참조

[0002] 본원은 다음의 5개의 가출원: 2014년 11월 25일자로 출원된 "Battery Safety Device"라는 명칭의 미국 가출원 번호 제62/084,454호, 2015년 2월 9일자로 출원된 "Rechargeable Battery with Resistive Layer for Enhanced Safety"라는 명칭의 미국 가출원 번호 제62/114,001호, 2015년 2월 9일자로 출원된 "Rechargeable Battery with Temperature Activated Current Interrupter"라는 명칭의 미국 가출원 번호 제62/114,006호, 2015년 2월 9일자로 출원된 "Rechargeable Battery with Voltage Current Interrupter"라는 명칭의 미국 가출원 번호 제62/114,007호, 및 2015년 2월 10일자로 출원된 "Rechargeable Battery with Internal Current Limiter and Interrupter"라는 명칭의 미국 가출원 번호 제62/114,508호뿐만 아니라, 2015년 5월 15일자로 출원된 "Rechargeable Battery With Internal Current Limiter And Interrupter"라는 명칭의 미국 특허 출원 번호 제 14/714,160호를 우선권 주장하며, 이들의 개시내용은 모두 각각 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시내용은 내부 단락 회로 또는 과충전이 열 폭주로 이어지는 경우에 배터리를 보호하기 위해 사용되는 내부 전류 제한기 또는 전류 차단기에 관한 것이다. 특히, 본 개시내용은 개선된 안전성을 갖는 고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 고 에너지 밀도를 가지며 따라서 단위 부피 및/또는 중량 당 다량의 전기 에너지를 저장 및 전달할 수 있는 향상된 안전성을 갖는 재충전가능 배터리 시스템들이 필요하다. 이러한 안전한 고 에너지 배터리 시스템들은 균

용 장비, 통신 장비, 및 로봇을 포함한 다수의 응용 분야에서 상당한 유용성을 갖는다.

[0006] 일반적으로 사용되는 고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 배터리의 예는 리튬-이온 배터리이다.

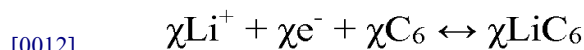
[0007] 리튬-이온 배터리는 방전시 리튬 이온이 음극으로부터 양극으로 이동하고, 충전시 그 반대로 이동하는 재충전가능 배터리이다. 리튬-이온 배터리들은 일부 조건하에서 위험할 수 있으며 안전상 위험할 수 있다. 리튬 코발트-산화물 전지들의 화재 에너지 함량(전기적 + 화학적)은 A-h 당 약 100 내지 150kJ이며, 그 대부분은 화학적이다. 과충전 또는 과열되면, 리튬-이온 배터리들은 열 폭주 및 전지 과열을 겪을 수 있다. 극단적인 경우 이는 연소로 이어질 수 있다. 또한, 배터리가 외부 또는 내부에서 단락-회로되면 배터리가 과열되어 화재가 날 수 있다.

[0008] 과충전:

[0009] 리튬-이온 배터리에서, 전자가 폐쇄된 외부 회로를 통해 흐를 때 유용한 동작이 수행된다. 그러나, 전하 중성을 유지하기 위해, 외부 회로를 통해 흐르는 각각의 전자에 대해, 하나의 전극으로부터 다른 전극으로 이송되는 대응하는 리튬 이온이 있어야 한다. 이러한 이송을 일으키는 전위는 전이 금속을 산화시킴으로써 달성된다. 예를 들어, 코발트(Co)는 충전시 Co^{3+} 에서 Co^{4+} 로 그리고 방전시 Co^{4+} 에서 Co^{3+} 로 환원된다. 통상적으로, $Li_{1-x}CoO_2$ 가 사용될 수 있으며, 여기서 계수 x 는 Li 이온의 몰 분율 및 CoO_2 의 산화 상태, 즉 Co^{3+} 또는 Co^{4+} 의 산화 상태를 나타낸다. 이러한 규칙을 사용하면, 리튬 코발트 배터리의 양극 반쪽 반응은 다음과 같이 표현된다:

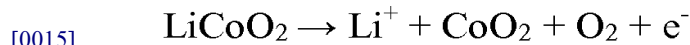


[0011] 음극 반쪽 반응은 다음과 같이 표현된다:



[0013] 코발트 전극 반응은 $x < 0.5$ 로 가역 제한되어, $LiCoO_2$ 의 사이클 수명 고려 및 안정성 때문에 허용 가능한 방전 깊이를 제한한다.

[0014] 과충전은 다음과 같이, 코발트(IV) 산화물의 합성을 유도한다:



[0016] $LiCoO_2$ 는 CoO_2 로 분해되어 다량의 열과 산소를 방출할 것이다. 방출된 산소는 전해질을 산화시켜 열 폭주로 이어진다. 이 과정은 비가역적이다. 그러므로, 양성적인 분해 전후에 분해할 수 있는 어떤 디바이스 또는 설계가 필요하다. 이 디바이스는 열 폭주로부터 전지를 보호할 것이다.

[0017] 열 폭주:

[0018] 리튬 이온 배터리에 의해 발생된 열이 그것의 방열 용량을 초과하면, 배터리는 열 폭주에 쉽게 노출되어 과열되고, 결국 경우에 따라 화재 또는 격렬한 폭발과 같은 파괴적인 결과를 낳을 수 있다. 열 폭주는 온도의 증가가 시스템을 변화시켜 온도의 추가 상승을 야기하는 양성적인 피드백 루프이다. 과도한 열은 배터리 관리 불량, 배터리 결함, 사고 또는 기타 원인으로 인해 발생할 수 있다. 그러나, 과도한 열은 과도한 내부 전류 또는 양극과 음극 사이의 발열 반응으로 인한 주열 열(joule heating) 증가로 인해 종종 발생한다. 과도한 내부 전류는 다양한 원인에 기인할 수 있지만, 분리기를 통해 나오는 전도성 입자와 같은 요인에 의해 야기되는 분리기 단락 회로로 인한 내부 저항의 저하가 하나의 가능한 원인이다. 분리기 단락 회로로 인한 열은 분리기 내에서 추가 파손을 유발할 수 있으며, 이는 음극 및 양극의 시약의 혼합 및 결과적인 발열 반응으로 인한 추가 열의 발생을 초래한다.

[0019] 내부 단락 회로:

[0020] 리튬 이온 배터리는 음극과 양극 사이에 분리기를 사용하여 리튬 이온을 통과시키면서 2개의 전극을 서로 전기적으로 분리시킨다. 배터리가 외부 회로를 통해 전자를 통과시켜 동작을 수행할 때, 리튬 이온에 대한 분리기의 투과성은 배터리가 회로를 폐쇄하게 한다. 분리기를 가로지르는 전도성 경로를 제공함으로써 분리기를 단락 회로시키면 배터리가 빠르게 방전될 수 있다. 분리기를 가로지르는 단락 회로는 부적절한 충전 및 방전 또는 전극 생산 중 금속 불순물 및 금속 조각 형성과 같은 전지 제조 결함으로 인해 발생할 수 있다. 보다 특징적으

로, 부적절한 충전은 음극 표면에 금속 리튬 덴드라이트의 침착을 유도할 수 있고 이러한 덴드라이트는 하나의 전극으로부터 다른 전극으로 전자에 대한 전도성 경로를 제공하도록 나노기공을 통해 분리를 관통하기 위해 성장한다. 또한, 1.5V 이하에서의 부적절한 방전은 구리 용해를 야기하며, 이는 궁극적으로 나노기공을 통해 분리를 관통하여 또한 성장할 수 있는 음극 표면 상에 금속 구리 덴드라이트를 형성할 수 있다. 이러한 전도성 경로의 저항이 낮으면 빠른 방전과 상당한 주열 발생이 일어날 수 있다. 과열 및 열 폭주가 발생할 수 있다.

[0021] 내부 방전의 레이트가 불충분하게 제한되는 경우, 주열 열의 발생을 줄이기 위해 내부 단락 회로에 기인한 내부 방전의 레이트를 먼저 제한할 수 있고, 또한 내부 단락 회로를 차단하여, 온도 상승에 관계없이 내부 방전의 레이트를 더 낮추어 화재 및/또는 폭발을 방지할 수 있는 조합된 내부 전류 제한기 및 전류 차단기가 필요하게 되었다.

발명의 내용

[0022] 제1 양태에서, 본원의 일부 구현예들에서, 각각의 전극이 그것의 비저항에 의해, 그것의 안전한 동작 온도 범위에 의해, 그리고 그것의 안전한 충전 전압에 의해 특징지어지는, 반대 극성의 2개의 전극; 및 상기 2개의 전극을 분리하여 그 사이의 내부 방전을 방지하는 분리를 포함하는 유형의 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 배터리가 제공된다. HEDR 배터리는 전자를 전달하기 위해 집전체를 사용하는 적어도 하나의 전극을 포함하며, 분리는 단락 회로를 형성할 위험이 있으며, 단락 회로는 잠재적으로 2개의 전극 사이의 빠른 내부 방전을 가능하게 하며, 2개의 전극 사이의 빠른 내부 방전은 잠재적으로 그로부터의 주열 열의 빠른 발생을 가능하게 하고, 주열 열의 빠른 발생은 잠재적으로 열 폭주를 가능하게 한다. HEDR 배터리에서, 2개의 전극은 안전한 충전 전압 위에서 과충전되고 그로부터 단락 회로가 형성될 수 있으며 2개의 전극은 안전한 동작 온도 범위 위에서 열 폭주의 위험이 있다. HEDR 배터리는 단락 회로에 기인한 내부 방전의 레이트를 낮추고, 그로부터 주열 열의 발생을 낮추고, 열 폭주의 위험을 줄이기 위한 개선을 포함할 수 있고, 개선은 전극들 중 하나와 그것의 대응하는 집전체 사이에 전기적 결합을 형성하고, 그를 통하는 전류를 저항성으로 방해하는 비저항을 가지며, 분리가 단락 회로를 형성하는 경우에, 전류를 전극으로부터 전극이 결합된 집전체로 전환시키고, 2개의 전극 사이의 내부 방전의 레이트를 감소시키는 전류 제한기; 및 결합된 구성, 분리된 구성, 및 전류 차단기를 결합된 구성으로부터 분리된 구성으로 전이시키기 위한 가스 발생 성분을 갖는 전류 차단기를 포함한다. 가스 발생 성분은 가스를 발생하기 위한 트리거를 가질 수 있으며, 트리거는 온도 트리거 및 전압 트리거로 구성된 군으로부터 선택되며, 온도 트리거는 안전한 동작 온도 범위 위에서 활성화될 수 있다. 전압 트리거는 결합된 구성에서 안전한 충전 전압 위에서 활성화될 수 있으며, 전류 차단기는 전극들 중 하나와 그것의 대응하는 집전체를 적층된 접속으로 전기적으로 결합하고, 분리된 구성에서, 적층된 접속(laminated connection)이 층박리(delaminate)되고 전류 차단기는 전극과 그것의 대응하는 집전체 사이의 전기적 결합을 차단하기 위해 비전도성 겹을 형성한다. 전류 차단기는 트리거에 응답하여 가스 발생 성분을 트리거함으로써 결합된 구성으로부터 분리된 구성으로 전이하며, 발생된 가스는 적층된 접속을 층박리하여 전극과 그것의 대응하는 집전체 사이의 전기적 결합을 차단한다. 전류 제한기와 전류 차단기는 조합하여, 분리기 단락 회로, 전극 과충전, 및 전극 과열로 인한 열 폭주의 위험을 줄인다.

[0023] 다음의 특징들은 임의의 적합한 조합으로 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 배터리에 존재할 수 있다. 전류 제한기와 전류 차단기는 동일한 전극과 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합될 수 있다. HEDR 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 포함할 수 있고, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하고, 제1 전극은 제1 부분 및 제2 부분을 포함하며, 제1 전극의 제2 부분은 제1 전극의 제1 부분과 제1 집전체 사이에 삽입되고, 개선은: 전류 제한기가 제1 전극의 제1 부분과 제1 전극의 제2 부분 사이에 적층되고, 전류 차단기가 제1 전극의 제2 부분과 제1 집전체 사이에 적층되는 것을 더 특징으로 한다. 전류 제한기는 제1 전극의 제2 부분과 제1 집전체 사이에 적층될 수 있고, 전류 차단기는 제1 전극의 제1 부분과 제1 전극의 제2 부분 사이에 적층될 수 있다. HEDR 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 포함할 수 있으며, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하며, 전류 제한기는 제1 전극과 제1 집전체 사이에 적층될 수 있고; 전류 차단기는 제2 전극과 제2 집전체 사이에 적층될 수 있다. HEDR 배터리에서, 각각의 전극은 안전한 동작을 위한 온도 범위 및 그 안의 내부 비저항을 가질 수 있고, 전류 제한기는 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 전류 제한기가 적층되는 전극의 내부 비저항보다 큰 비저항을 가질 수 있다. 전류 제한기는 안전한 동작을 위한 온도 범위 내의 온도에서 비저항 전이 스위치가 없을 수 있다. HEDR 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 온도 범위를 갖고 전류 제한기는 표준 동작을 위한 온도 범위 내에서 전극의 내부 비저항보다 적은 비저항 및 표준 동작을 위한 온도 범위 위에서 전극의 내부 비저항보다 큰 비저항

을 갖는 비저항 전이를 가질 수 있도록 될 수 있다. HEDR 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 온도 범위를 갖고 전류 차단기가 표준 동작을 위한 온도 범위 위의 온도에 의해 활성화될 수 있도록 될 수 있다. 일부 구현예들에서, HEDR 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 온도 범위 및 안전한 동작을 위한 온도 범위를 갖고, 전류 차단기는 표준 동작을 위한 온도 범위 위의 온도에 의해 그리고 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 활성화될 수 있는 유형일 수 있다. 일부 구현예들에서, HEDR 배터리는 각각의 전극이 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 내부 비저항을 갖고, 전류 제한기는 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 전류 제한기가 적층되는 전극의 내부 비저항보다 큰 비저항을 가질 수 있도록 될 수 있다. 전류 제한기와 전류 차단기는 동일한 전극과 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합될 수 있다. HEDR 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 전압 범위를 갖고, 전류 차단기가 표준 동작을 위한 전압 범위 위의 전압에 의해 활성화되는 유형일 수 있다. HEDR 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 전압 범위 및 안전한 동작을 위한 전압 범위를 갖고, 전류 차단기가 표준 동작을 위한 전압 범위 위의 전압에 의해 그리고 안전한 동작을 위한 전압 범위 내에서 활성화되는 유형일 수 있다. 전류 제한기와 전류 차단기는 동일한 전극과 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합될 수 있다.

[0024] 관련된 양태에서, 반대 극성의 2개의 전극, 2개의 전극을 분리하는 분리기, 및 전극들 중 하나에 전기적으로 결합된 적어도 하나의 집전체를 포함하며, 분리기는 2개의 전극 사이의 내부 방전을 방지하고, 분리기의 고장이 잠재적으로 2개의 전극 사이의 내부 방전을 일으키고, 내부 방전이 잠재적 위험의 주울 열을 발생시키고, 열 활성화 가능한 전류 차단기 및 전압 활성화 가능한 전류 차단기를 포함하는 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리가 본원에 제공된다. 열 활성화 가능한 전류 차단기는 집전체들 중 하나와 전극들 중 하나 사이의 적층에 의해 적층될 수 있고, 열 활성화 가능한 전류 차단기는 비활성화될 때, 집전체를 그것이 적층된 전극에 전기적으로 결합시키고, 전류 차단기는 활성화될 때, 집전체를 그것이 적층된 전극으로부터 전기적으로 분리하는 비전도성 겹을 형성하기 위해 집전체로부터 증박리하고, 전기적 분리는 분리기가 고장나는 경우 2개의 전극 사이의 내부 방전의 레이트를 늦춘다. 전압 활성화 가능한 전류 차단기는 집전체들 중 하나와 전극들 중 하나 사이의 적층에 의해 적층될 수 있고, 전압 활성화 가능한 전류 차단기는 비활성화될 때, 집전체를 그것이 적층된 전극에 전기적으로 결합시키고, 전류 차단기는 활성화될 때, 집전체를 그것이 적층된 전극으로부터 전기적으로 분리하는 비전도성 겹을 형성하기 위해 집전체로부터 증박리하고, 전기적 분리는 분리기가 고장나는 경우 2개의 전극 사이의 내부 방전의 레이트를 늦춘다. HEDR 배터리에서, 분리기가 고장나는 경우 열 활성화 전류 차단기 또는 전압 활성화 전류 차단기를 활성화하면, 잠재적인 위험을 줄이기 위해 주울 열의 발생을 늦출 수 있다.

[0025] 추가의 관련된 양태에서, 분리기 고장으로 인해 내부 방전을 겪는 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리 내에서의 열 폭주를 피하기 위한 방법이 본원의 일부 구현예들에서 제공되며, 상기 방법은 전극과 집전체 사이에 삽입된 차단 층 내의 열 감지 가스 발생 재료로부터 가스를 발생함으로써 배터리 내의 전극을 그것의 집전체로부터 증박리하는 단계를 포함하며, 상기 증박리는 전극을 그것의 집전체로부터 전기적으로 분리하여 내부 방전의 레이트를 늦춘다.

[0026] 제1 양태에서, 애노드 에너지 층, 캐소드 에너지 층, 애노드 에너지 층과 캐소드 에너지 층 사이에 있고 그것의 내부 방전을 방지하기 위한 분리기, 애노드 또는 캐소드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 적어도 하나의 집전체 - 애노드 및 캐소드 에너지 층들은 각각 내부 비저항을 갖고, HEDR 배터리는 전류를 방전하기 위한 바람직한 온도 범위 및 온도 안전 상한선을 가짐 -; 및 분리기와 집전체들 중 하나 사이에 삽입된 저항성 층을 포함하고, 저항성 층은 분리기가 고장나는 경우 분리기를 통한 내부 방전의 레이트 및 이로부터 발생하는 주울 열의 발생을 제한하도록 구성되며, 저항성 층은 바람직한 온도 범위와 온도 안전 상한선 사이의 온도에서 고정된 비저항을 가지며, 저항성 층의 고정된 비저항은 어느 한 에너지 층의 내부 비저항보다 크고, 저항성 층은 분리기가 고장나는 경우 온도 안전 상한선을 초과하는 온도를 피하기 위한 것인 고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 배터리가 본원에 제공된다.

[0027] 다음의 특징들이 HEDR 배터리에 임의의 적합한 조합으로 포함될 수 있다. 일부 구현예들에서, HEDR 배터리의 저항성 층은 다공성일 수 있고 간극 공간을 한정하는 세라믹 분말, 세라믹 분말을 결합시키기 위해 간극 공간을 부분적으로 채우는 결합제; 및 저항성 층에 비저항을 부여하기 위해 결합제 내에 분산된 전도성 성분을 포함하며, 간극 공간은 저항성 층에 다공성 및 투과성을 부여하기 위해 부분적으로 채워지지 않은 상태로 남는다. 저항성 층은 채워지지 않은 간극 공간을 감소시키고 결합제에 의한 세라믹 분말의 결합을 증가시키기 위해 압축될 수 있다. 저항성 층은 30 중량% 초과와 50 중량% 이하의 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 저항성 층은 50 중량% 초과와 70 중량% 이하의 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 저항성 층은 70 중량% 초과와 80 중량% 이하의 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 저항성 층은 80 중량% 초과와 90 중량% 이하의 세라믹 분말을 포함할 수 있다. HEDR 배

터리의 저항성 층은 이온 전하 캐리어의 이송에 투과성일 수 있다. 저항성 층은 비다공성일 수 있고 비전도성 충전제, 비전도성 충전제를 결합시키기 위한 결합제, 및 저항성 층에 비저항을 부여하기 위해 결합제 내에 분산된 전도성 성분을 포함하는 조성물을 가질 수 있다. 저항성 층은 이온 전하 캐리어의 이송에 불투과성일 수 있다. HEDR 배터리의 저항성 층의 고정된 비저항은 어느 하나의 에너지 층의 내부 비저항보다 적어도 2배 클 수 있다. 저항성 층의 고정된 비저항은 어느 하나의 에너지 층의 내부 비저항보다 적어도 5배 클 수 있다. 저항성 층의 고정된 비저항은 어느 하나의 에너지 층의 내부 비저항보다 적어도 10배 클 수 있다. 저항성 층은 최대 동작 온도와 온도 안전 상한선 사이의 온도에서 낮은 비저항으로부터 높은 비저항으로 저항성 층의 비저항을 변환시키기 위한 고체 상으로부터 비고체 상으로의 변환이 없을 수 있다. 저항성 층은 온도 안전 상한선 아래의 온도에서 비희생적일 수 있다. 저항성 층은 온도 안전 상한선을 초과하는 온도에서 희생적일 수 있다. 저항성 층은 난연성 가스를 방출하기 위해 온도 안전 상한선 위의 온도에서 화학적으로 분해되는 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 저항성 층은 저항성 층으로부터 집전체를 증박리하기 위한 가스를 방출하기 위해 온도 안전 상한선 위에서 화학적으로 분해되는 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 집전체는 애노드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 애노드 집전체를 포함할 수 있으며, 저항성 층은 분리기와 애노드 집전체 사이에 삽입된다. 저항성 층은 애노드 집전체와 애노드 에너지 층 사이에 삽입될 수 있다. 저항성 층은 애노드 에너지 층과 분리기 사이에 삽입될 수 있다. 일부 구현예들에서, HEDR 배터리의 애노드 에너지 층은 제1 애노드 에너지 층, 및 제1 애노드 에너지와 분리기 사이에 삽입된 제2 애노드 에너지 층을 포함할 수 있으며, 저항성 층은 제1 애노드 에너지 층과 제2 애노드 에너지 층 사이에 삽입된다. 집전체는 캐소드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 캐소드 집전체를 포함할 수 있으며, 저항성 층은 분리기와 캐소드 집전체 사이에 삽입된다. 저항성 층은 캐소드 집전체와 캐소드 에너지 층 사이에 삽입될 수 있다. 저항성 층은 캐소드 에너지 층과 분리기 사이에 삽입될 수 있다. 캐소드 에너지 층은 제1 캐소드 에너지 층, 및 제1 캐소드 에너지와 분리기 사이에 삽입된 제2 캐소드 에너지 층을 포함할 수 있으며, 저항성 층은 제1 캐소드 에너지 층과 제2 캐소드 에너지 층 사이에 삽입된다. 일부 구현예들에서, HEDR 배터리는 애노드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 애노드 집전체, 및 캐소드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 캐소드 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 포함할 수 있고 저항성 층은 애노드 저항성 층 및 캐소드 저항성 층을 포함하고, 애노드 저항성 층은 분리기와 애노드 집전체 사이에 삽입되며, 캐소드 저항성 층은 분리기와 캐소드 집전체 사이에 삽입된다.

[0028] 관련된 양태에서, 고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 배터리 내에서의 분리기 고장으로 인한 에너지 층들의 내부 방전의 레이트를 제한하는 방법이 제공되며, 이 방법은 내부 방전을 저항성 층으로 저항하는 단계를 포함하고, 저항성 층은 HEDR 배터리 내에서 분리기와 집전체 사이에 삽입되며, 저항성 층은 에너지 층들을 방전하는 바람직한 온도 범위와 온도 안전 상한선 사이의 온도에서 고정된 비저항을 가지며, 저항성 층의 고정된 비저항은 에너지 층들의 내부 비저항보다 크다.

[0029] 본원의 일부 실시예들에서, 애노드 에너지 층, 캐소드 에너지 층, 애노드 에너지 층을 캐소드 에너지 층으로부터 분리하는 분리기, 애노드 또는 캐소드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 적어도 하나의 집전체 - 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리는 열 폭주를 피하는 온도 안전 상한선을 가짐 -, 및 온도 안전 상한선 이상의 온도에 노출되면 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리 내의 전류를 차단하기 위해 활성화 가능한 차단 층을 포함하고, 차단 층은 분리기와 집전체들 중 하나 사이에 삽입되고, 차단 층은 비활성화될 때, 그 사이에 전류를 도통시키기 위해 분리기와 집전체들 중 하나 사이에 적층되고, 차단 층은 활성화될 때, 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리를 통하는 전류를 차단하기 위해 증박리되고, 차단 층은 온도 안전 상한선 이상의 온도에 노출시 분해하는 온도 감지 분해 가능한 성분을 포함하고, 온도 감지 분해 가능한 성분은 분해시 가스를 방출하고, 방출된 가스는 고 에너지 밀도 금속-이온 배터리를 통하는 전류를 차단하기 위해 차단 층을 증박리하기 위한 것이고, 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리는 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리 내의 전류를 차단하기 위해 온도 안전 상한선 이상의 온도에 노출시 차단 층의 활성화에 의한 열 폭주를 방지하는 고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 금속-이온 배터리가 제공된다.

[0030] 다음의 특징들이 HEDR 금속 이온 배터리에 임의의 적절한 조합으로 존재할 수 있다. 차단 층은 다공성일 수 있다. 온도 감지 분해 가능한 성분은 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 차단 층은 세라믹 분말, 결합제, 및 전도성 성분을 포함하는 조성물을 가질 수 있다. 세라믹 분말은 간극 공간을 한정할 수 있다. 결합제는 세라믹 분말을 결합하기 위해 간극 공간을 부분적으로 채울 수 있다. 전도성 성분은 차단 층에 전도성을 부여하기 위해 결합제 내에 분산될 수 있다. 간극 공간은 차단 층에 다공성 및 투과성을 부여하기 위해 부분적으로 채워지지 않은 상태로 남을 수 있다. 차단 층은 30 중량% 초과와 50 중량% 이하의 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 차단 층은 50 중량% 초과와 75 중량% 이하의 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 차단 층은 75 중량% 초과와 80 중량% 이하의 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 차단 층은 80 중량% 초과와 95 중량% 이하의 세라믹 분말을 포함할 수 있다.

차단 층은 이온 전하 캐리어의 이송에 투과성일 수 있다. 차단 층은 비다공성일 수 있고 비전도성 충전제, 비전도성 충전제를 결합시키기 위한 결합제, 및 차단 층에 전도성을 부여하기 위해 결합제 내에 분산된 전도성 성분을 포함하는 조성물을 갖는다. 차단 층은 이온 전하 캐리어의 이송에 불투과성일 수 있다. 차단 층은 온도 안전 상한선 위의 온도에서 희생적일 수 있다. 차단 층은 난연성 가스를 방출하기 위해 온도 안전 상한선 위의 온도에서 화학적으로 분해하는 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 집전체는 애노드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 애노드 집전체를 포함할 수 있으며, 차단 층은 분리기와 애노드 집전체 사이에 삽입된다. 차단 층은 애노드 집전체와 애노드 에너지 층 사이에 삽입될 수 있다. 차단 층은 애노드 에너지 층과 분리기 사이에 삽입될 수 있다. HEDR 배터리의 애노드 에너지 층은 제1 애노드 에너지 층, 및 제1 애노드 에너지와 분리기 사이에 삽입된 제2 애노드 에너지 층을 포함할 수 있으며, 차단 층은 제1 애노드 에너지 층과 제2 애노드 에너지 층 사이에 삽입된다. 집전체는 캐소드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 캐소드 집전체를 포함할 수 있으며, 차단 층은 분리기와 캐소드 집전체 사이에 삽입된다. 차단 층은 캐소드 집전체와 캐소드 에너지 층 사이에 삽입될 수 있다. 차단 층은 캐소드 에너지 층과 분리기 사이에 삽입될 수 있다. 캐소드 에너지 층은 제1 캐소드 에너지 층 및 제1 캐소드 에너지와 분리기 사이에 삽입된 제2 캐소드 에너지 층을 포함할 수 있으며, 차단 층은 제1 캐소드 에너지 층과 제2 캐소드 에너지 층 사이에 삽입된다. HEDR 배터리는 애노드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 애노드 집전체 및 캐소드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 캐소드 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 더 포함할 수 있고, 차단 층은 애노드 차단 층 및 캐소드 차단 층을 포함하고, 애노드 차단 층은 분리기와 애노드 집전체 사이에 삽입되며, 캐소드 차단 층은 분리기와 캐소드 집전체 사이에 삽입된다.

[0031] 관련된 양태에서, 열 폭주를 피하기 위해 온도 안전 상한선 이상의 온도에 노출시키고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리 내의 전류를 차단하는 방법이 제시되며, 상기 방법은 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리를 온도 안전 상한선 위로 상승시키고, 고 에너지 밀도 금속-이온 배터리를 통하는 전류를 차단하기 위해 차단 층을 활성화하는 단계를 포함한다. 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리는 애노드 에너지 층; 캐소드 에너지 층, 애노드 에너지 층을 캐소드 에너지 층으로부터 분리하는 분리기; 애노드 또는 캐소드 에너지 층으로 및 그로부터 전자들을 전달하는 집전체; 및 차단 층을 포함할 수 있고, 차단 층은 분리기와 집전체들 중 하나 사이에 삽입되고, 차단 층은 비활성화될 때, 그를 통해 전류를 도통시키기 위해 분리기와 집전체들 중 하나 사이에 적층되고, 차단 층은 활성화될 때, 리튬 이온 배터리를 통하는 전류를 차단하기 위해 증박리되고, 차단 층은 온도 안전 상한선 이상의 온도에 노출시 분해하는 온도 감지 분해 가능한 성분을 포함하고, 온도 감지 분해 가능한 성분은 분해시 가스를 방출하고, 방출된 가스는 고 에너지 밀도 금속-이온 배터리를 통하는 전류를 차단하기 위해 차단 층을 증박리하고; 그에 의해 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리에 의한 열 폭주가 그를 통하는 전류의 차단에 의해 피해진다.

[0032] 본원의 일부 구현예들에서, 애노드 에너지 층, 캐소드 에너지 층, 애노드 에너지 층을 캐소드 에너지 층으로부터 분리하는 분리기, 애노드 에너지 층과의 사이에서 전자들을 전달하는 애노드 집전체를 포함하는 고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 금속-이온 배터리가 제공되고, 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리는 재충전가능하고, 과충전을 피하는 최대 안전 전압; 및 최대 안전 전압을 초과하는 전압에 노출시키고 에너지 밀도 재충전가능 배터리 내의 전류를 차단하기 위해 활성화 가능한 차단 층을 특징으로 하고, 차단 층은 캐소드 에너지 층과 캐소드 집전체 사이에 삽입되고, 차단 층은 비활성화될 때, 그를 통해 전류를 도통시키기 위해 애노드 집전체에 적층되고, 차단 층은 활성화될 때, 그를 통하는 전류를 차단하기 위해 애노드 집전체로부터 증박리되고, 차단 층은 최대 안전 전압을 초과하는 전압에 노출시 분해하는 전압 감지 분해 가능한 성분을 포함하고, 전압 감지 분해 가능한 성분은 분해시 가스를 방출하고, 방출된 가스는 그를 통하는 전류를 차단하기 위해 애노드 집전체로부터 차단 층을 증박리하기 위한 것이고, 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리는 그를 통하는 전류를 차단하기 위해 최대 안전 전압을 초과하는 전압에 노출시 차단 층의 활성화에 의해 방전을 피한다.

[0033] 다음의 특징들은 임의의 적합한 조합으로 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리에 존재할 수 있다. HEDR 배터리의 차단 층은 다공성일 수 있고 간극 공간을 한정하는 세라믹 분말; 세라믹 분말을 결합시키기 위해 간극 공간을 부분적으로 채우는 결합제; 및 차단 층에 전도성을 부여하기 위해 결합제 내에 분산된 전도성 성분을 포함하는 조성물을 가질 수 있고, 간극 공간은 차단 층에 다공성 및 투과성을 부여하기 위해 부분적으로 채워지지 않은 상태로 남는다. 차단 층은 채워지지 않은 간극 공간을 감소시키고 결합제에 의한 세라믹 분말의 결합을 증가시키기 위해 압축될 수 있다. 차단 층은 30 중량% 초과와 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 차단 층은 50 중량% 초과와 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 차단 층은 70 중량% 초과와 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 차단 층은 75 중량% 초과와 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 차단 층은 80 중량% 초과와 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 차단 층은 이온 전하 캐리어의 이송에 투과성일 수 있다. HEDR 배터리의 차단 층은 비다공성

일 수 있고 비전도성 충전제; 비전도성 충전제를 결합시키기 위한 결합제; 및 차단 층에 전도성을 부여하기 위해 결합제 내에 분산된 전도성 성분을 포함하는 조성물을 가질 수 있다. 차단 층은 이온 전하 캐리어의 이송에 불투과성일 수 있다. 차단 층은 재충전을 위한 최대 안전 전압 위의 전압에서 회생적일 수 있다. 차단 층은 가스를 방출하기 위해 최대 안전 전압 위에서 화학적으로 분해되는 세라믹 분말을 포함할 수 있다. 가스는 난연성일 수 있다.

- [0034] 관련된 양태에서, 과충전을 피하기 위해 최대 안전 전압 이상의 전압에 노출시키고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리에 대한 재충전 프로세스를 차단하는 방법이 본원에 제공되며, 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리는 애노드 에너지 층, 캐소드 에너지 층, 애노드 에너지 층과 캐소드 에너지 층 사이의 분리기, 및 애노드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 애노드 집전체를 포함한다. 상기 방법은 재충전을 위한 최대 안전 전압 위로 전압을 증가시키기 위해 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리를 과충전하는 단계; 및 애노드 집전체에 적층된 차단 층 내의 전압 감지 분해 가능한 성분의 분해에 의해 가스를 방출함으로써 과충전을 차단하는 단계를 포함하고, 방출된 가스는 애노드 집전체로부터 차단 층을 증박리함으로써, 고 에너지 밀도 재충전가능 금속-이온 배터리의 과충전이 애노드 집전체로부터 차단 층을 증박리하기 위한 차단 층 내의 가스의 방출에 의해 차단된다.
- [0035] 본 개시내용의 제1 양태는 반대 극성의 2개의 전극(12 및 14)을 포함하는 유형의 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 배터리에 관한 것이다. 각각의 전극은 그것의 비저항, 그것의 안전한 동작 온도 범위, 및 그것의 안전한 충전 전압에 의해 특징지어진다. HEDR은 또한 2개의 전극(12 및 14)을 분리하고 이들 사이의 내부 방전을 방지하는 분리기(2) 및 집전체(4)를 사용하여 전자를 전달하는 적어도 하나의 전극(12 또는 14)을 갖는 유형이다. 분리기(2)는 단락 회로를 형성할 위험이 있다. 단락 회로는 잠재적으로 2개의 전극(12 및 14) 사이에서 빠른 내부 방전을 가능하게 할 수 있으며, 잠재적으로 이로부터의 주울 열의 빠른 발생을 가능하게 하고, 주울 열의 빠른 발생은 잠재적으로 열 폭주를 가능하게 할 수 있다. 2개의 전극(12 및 14)은 안전한 충전 전압 위로 과충전되어 단락 회로가 형성될 위험이 있다. 2개의 전극(12 및 14)은 안전한 동작 온도 범위 위에서 열 폭주의 위험이 있다.
- [0036] 본 개시내용의 제1 양태에 대한 개선은 단락 회로로 인한 내부 방전의 레이트를 낮추고, 이로부터의 주울 열의 발생을 낮추고, 열 폭주의 위험을 줄이기 위해 사용될 수 있다.
- [0037] 개선은 전류 차단기(8)와 조합된 전류 제한기(6)의 HEDR 배터리에의 부가를 포함한다.
- [0038] 전류 제한기(6)는 전극들(12 또는 14) 중 하나와 그것의 대응하는 집전체(4) 사이에 전기적 결합을 형성한다. 전류 제한기(6)는 그를 통하는 전류를 저항성으로 방해하는 비저항을 가지며, 분리기(2)가 단락 회로를 형성하는 경우에, 전극으로부터의 전류를 그것이 결합된 집전체(4)로 전환시키고, 2개의 전극(12 및 14) 사이의 내부 방전의 레이트를 감소시킨다.
- [0039] 전류 차단기(8)는 결합된 구성, 분리된 구성, 및 전류 차단기(8)를 결합된 구성으로부터 분리된 구성으로 전이시키기 위한 가스 발생 성분을 갖는다. 가스 발생 성분은 또한 가스를 발생하기 위한 트리거를 갖는다. 트리거는 온도 트리거 및 전압 트리거로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0040] 온도 트리거는 안전한 동작 온도 범위 위에서 활성화될 수 있다.
- [0041] 전압 트리거는 안전한 충전 전압 위에서 활성화될 수 있다.
- [0042] 그것의 결합된 구성에서, 전류 차단기(8)는 전극들(12 또는 14) 중 하나와 그것의 대응하는 집전체(4)를 적층된 접촉으로 전기적으로 결합시킨다.
- [0043] 분리된 구성에서, 적층된 접촉은 증박리되고, 전류 차단기(8)는 전극(12 또는 14)과 그것의 대응하는 집전체(4) 사이의 전기적 결합을 차단하는 비전도성 겹을 형성한다.
- [0044] 전류 차단기(8)는 트리거에 응답하여 가스 발생 성분을 트리거함으로써 그것의 결합된 구성으로부터 그것의 분리된 구성으로 전이한다. 결과적으로 발생된 가스는 전극(12 또는 14)과 그것의 대응하는 집전체(4) 사이의 전기적 결합을 차단하기 위해 적층된 접촉을 증박리한다.
- [0045] 본 개시내용의 제1 양태에서, 전류 제한기(6) 및 전류 차단기(8)는 조합하여, 분리기 단락 회로, 전극 과충전, 및 전극 과열로 인한 열 폭주의 위험을 감소시킨다.
- [0046] 본 개시내용의 제1 양태의 일 실시예에서, 전류 제한기(6)와 전류 차단기(8)는 동일한 전극(12 또는 14)과 집전

체(4) 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합된다.

- [0047] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 배터리는 제1 집전체(4) 및 제2 집전체(4)를 포함하는 2개의 집전체(4)를 갖는 유형이다. 2개의 전극(12 및 14)은 제1 전극 및 제2 전극을 포함한다. 제1 전극은 제1 부분 및 제2 부분을 포함한다. 제1 전극의 제2 부분은 제1 전극의 제1 부분과 제1 집전체(4) 사이에 삽입된다. 본 개시내용의 본 실시예의 개선은 전류 제한기(6)가 제1 전극의 제1 부분과 제1 전극의 제2 부분 사이에 적층되고, 전류 차단기(8)가 제1 전극의 제2 부분과 제1 집전체(4) 사이에 적층되는 것을 더 특징으로 한다. 본 개시내용의 제1 양태의 부실시예에서, 전류 제한기(6)는 제1 전극의 제2 부분과 제1 집전체(4) 사이에 적층되고, 전류 차단기(8)는 제1 전극의 제1 부분과 제1 전극의 제2 부분 사이에 적층된다.
- [0048] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 배터리는 제1 집전체(4) 및 제2 집전체(4)를 포함하는 2개의 집전체(4)를 갖고, 2개의 전극(12 및 14)이 제1 전극 및 제2 전극을 포함하는 유형으로 되어 있고, 개선은 더 특징으로 한다. 본 실시예에서, 전류 제한기(6)는 제1 전극과 제1 집전체(4) 사이에 적층되고; 전류 차단기(8)는 제2 전극과 제2 집전체(4) 사이에 적층된다.
- [0049] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 배터리는 각각의 전극(12 또는 14)이 안전한 동작을 위한 온도 범위 및 그 안의 내부 비저항을 갖는 유형이다. 본 실시예에서, 전류 제한기(6)는 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 전류 제한기(6)가 적층되는 전극(12 또는 14)의 내부 비저항보다 큰 비저항을 갖는다.
- [0050] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 개선은 전류 제한기(6)가 안전한 동작을 위한 온도 범위 내의 온도에서 비저항 전이 스위치가 없는 것을 더 특징으로 한다.
- [0051] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 배터리는 각각의 전극(12 및 14)이 표준 동작을 위한 온도 범위를 갖는 유형이다. 본 실시예에서, 전류 제한기(6)는 표준 동작을 위한 온도 범위 내에서 전극(12 및/또는 14)의 내부 비저항보다 작은 비저항 및 표준 동작을 위한 온도 범위 위에서 전극(12 및/또는 14)의 내부 비저항보다 큰 비저항을 갖는 비저항 전이를 갖는다.
- [0052] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 배터리는 각각의 전극(12 및 14)이 표준 동작을 위한 온도 범위를 갖는 유형이다. 본 실시예에서, 전류 차단기(8)는 표준 동작을 위한 온도 범위 위의 온도에 의해 활성화된다.
- [0053] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 배터리는 각각의 전극(12 및 14)이 표준 동작을 위한 온도 범위 및 안전한 동작을 위한 온도 범위를 갖는 유형이다. 본 실시예에서, 전류 차단기(8)는 표준 동작을 위한 온도 범위 위의 온도에 의해 그리고 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 활성화된다.
- [0054] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 배터리는 각각의 전극(12 및 14)이 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 내부 비저항을 갖는 유형으로 되어 있다. 본 실시예에서, 전류 제한기(6)는 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 전류 제한기(6)가 적층되는 전극(12 또는 14)의 내부 비저항보다 큰 비저항을 갖는다. 본 실시예에 대한 대안으로, 전류 제한기(6)와 전류 차단기(8)는 동일한 전극(12 또는 14)과 집전체(4) 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합된다.
- [0055] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 배터리는 각각의 전극(12 및 14)이 표준 동작을 위한 전압 범위를 갖는 유형으로 되어 있다. 본 실시예에서, 전류 차단기(8)는 표준 동작을 위한 전압 범위 위의 전압에 의해 활성화된다.
- [0056] 본 개시내용의 제1 양태의 또 다른 실시예에서, 배터리는 각각의 전극(12 및 14)이 표준 동작을 위한 전압 범위 및 안전한 동작을 위한 전압 범위를 갖는 유형으로 되어 있다. 본 실시예에서, 전류 차단기(8)는 표준 동작을 위한 온도 범위 위의 전압에 의해 그리고 안전한 동작을 위한 전압 범위 내에서 활성화된다. 본 실시예에 대한 대안으로, 전류 제한기(6)와 전류 차단기(8)는 동일한 전극(12 또는 14)과 집전체(4) 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합된다.
- [0057] 본 개시내용의 제2 양태는 반대 극성의 2개의 전극(12 및 14), 2개의 전극(12 및 14)을 분리하는 분리기(2), 및 전극들(12 또는 14) 중 하나에 전기적으로 결합된 적어도 하나의 집전체(4)를 포함하는 유형의 또 다른 개선되고 에너지 밀도 재충전가능 배터리에 관한 것이다. 분리기(2)는 2개의 전극(12 및 14) 사이의 내부 방전을 방지한다. 분리기(2)의 고장은 잠재적으로 2개의 전극(12 및 14) 사이의 내부 방전을 일으킨다. 내부 방전은 잠재적 위험의 주를 열을 발생시킨다.
- [0058] 본 개시내용의 제2 양태에 대한 개선은 열 활성화 가능한 전류 차단기(8) 및 전압 활성화 가능한 전류 차단기

(8)를 포함한다.

[0059] 열 활성화 가능한 전류 차단기(8)는 집전체들(4) 중 하나와 전극들(12 또는 14) 중 하나 사이의 적층에 의해 적층된다. 열 활성화 가능한 전류 차단기(8)는 비활성화될 때, 집전체(4)를 그것이 적층된 전극(12 또는 14)에 전기적으로 결합시킨다. 활성화될 때, 열 활성화 가능한 전류 차단기(8)는 집전체(4)를 그것이 적층된 전극(12 또는 14)으로부터 전기적으로 분리시키기 위한 비전도성 갭을 형성하기 위해 집전체(4)로부터 증박리한다. 전기적 분리는 분리가 고장나는 경우 2개의 전극(12 및 14) 사이의 내부 방전의 레이트를 늦추는 역할을 한다.

[0060] 전압 활성화 가능한 전류 차단기(8)는 집전체들(4) 중 하나와 전극들(12 또는 14) 중 하나 사이의 적층에 의해 적층된다. 전압 활성화 가능한 전류 차단기(8)는 비활성화될 때, 집전체(4)를 그것이 적층된 전극(12 또는 14)에 전기적으로 결합시킨다. 전류 차단기(8)는 활성화될 때, 집전체(4)를 그것이 적층된 전극(12 또는 14)으로부터 전기적으로 분리시키기 위한 비전도성 갭을 형성함으로써 집전체(4)로부터 증박리한다. 결과적인 전기적 분리는 분리가 고장나는 경우 2개의 전극(12 및 14) 사이의 내부 방전의 레이트를 늦추는 역할을 한다. 본 개시내용의 제2 양태에서, 분리가 고장나는 경우 열 활성화 전류 차단기(8) 또는 전압 활성화 전류 차단기(8)의 활성화는 잠재적인 위험을 줄이기 위해 주울 열의 발생을 늦춘다.

[0061] 본 개시내용의 제2 양태는 분리가 고장으로 인한 내부 방전을 겪는 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리 내에서 열 폭주를 피하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 전극(12 또는 14)과 집전체(4) 사이에 삽입된 차단 층 내의 열에 민감한 가스 발생 재료로부터 가스를 발생함으로써 배터리 내의 전극(12 또는 14)을 집전체(4)로부터 증박리하는 단계를 포함한다. 증박리는 전극(12 또는 14)을 그것의 집전체(4)로부터 전기적으로 분리하여 내부 방전의 레이트를 늦춘다.

[0062] 본 개시내용의 제3 양태는 전압 과충전으로 인한 분리가 고장을 겪을 위험이 있는 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리 내에서 열 폭주를 피하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 전극(12 또는 14)과 집전체(4) 사이에 삽입된 차단 층 내의 전압 감지 가스 발생 재료로부터 가스를 발생함으로써 배터리 내의 전극(12 또는 14)을 그것의 집전체(4)로부터 증박리하는 단계를 포함한다. 증박리는 전압 과충전을 차단하기 위해 전극(12 또는 14)을 그것의 집전체(4)로부터 전기적으로 분리시킨다.

[0063] 본 개시내용의 제4 양태는 전압 과충전으로 인한 분리가 고장을 겪을 위험이 있는 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리 내에서 열 폭주를 피하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 전해질 및 전극(12 및 14)과 같은 배터리 구성 요소와 반응할 그것의 분해 화합물을 통해 (높은 전압에서) 간접적으로 가스를 형성할 전압 또는 온도 감지 재료로부터 가스를 발생함으로써 배터리 내의 전극(12 또는 14)을 그것의 집전체(4)로부터 증박리하는 단계를 포함한다. 이 전압 또는 온도 감지 재료는 여전히 가스 발생체로 불리우며, 전극(12 또는 14)과 집전체(4) 사이에 삽입된 차단 층 내에 있을 수 있다. 증박리는 전압 과충전을 차단하기 위해 전극(12 또는 14)을 그것의 집전체(4)로부터 전기적으로 분리시킨다.

도면의 간단한 설명

[0064] 본 개시내용은 본 개시내용의 일부 예시적인 실시예가 도시된 첨부된 도면을 참조하여 본원에서 더욱 완전하게 설명된다. 본 기술 분야의 통상의 기술자가 알 수 있는 바와 같이, 설명된 실시예들은 본 개시내용의 사상 또는 범위를 벗어나지 않고 다양한 다른 방식으로 수정될 수 있다. 따라서, 도면 및 설명은 본질적으로 예시적인 것이고 제한적이지 않은 것으로 간주되어야 한다. 도면에서, 층 및 영역의 두께는 명확성을 위해 과장될 수 있다.

도 1a-1g는 배터리가 과열되거나 안전하지 않은 온도에 도달하는 경우 자기 방전 프로세스(self-discharge process)를 비가역적으로 차단하기 위해, 온도의 상승에 의해 열적으로 활성화될 수 있는 전류 차단기들(8)과 조합된, 내부 단락 회로의 경우에 배터리를 과열로부터 보호하기 위해, 전류 제한기들(6)로서 기능하는 하나 이상의 저항성 층을 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 예시적인 구성들을 개략적으로 도시한다.

도 2a 및 도 2b는 배터리가 과충전되어야 하는 경우에 자기 방전 프로세스를 비가역적으로 차단하기 위해, 전압의 증가에 의해 볼타 활성화 가능한(voltaically activable) 전류 차단기들(8)과 조합된, 내부 단락 회로의 경우에 배터리를 과열로부터 보호하기 위해, 조합된 전류 제한기들(6)과 전류 차단기들(8)로서 기능하는 하나 이상의 층을 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 예시적인 구성들을 개략적으로 도시한다.

도 3a 및 도 3b는 배터리가 과열되거나 안전하지 않은 온도에 도달하는 경우 자기 방전 프로세스를 비가역적으로 차단하기 위해, 온도의 상승에 의해 열적으로 활성화될 수 있는 전류 차단기들(8)과 조합되고, 또한 배터리

가 과충전될 경우 자기 방전 프로세스를 비가역적으로 차단하기 위해, 전압의 증가에 의해 활성화될 수 있는 전류 차단기들(8)과 조합된, 내부 단락 회로의 경우에 배터리를 과열로부터 보호하는 전류 제한기들(6)로서 기능하는 하나 이상의 저항성 층을 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 예시적인 구성들을 개략적으로 도시한다.

도 4a-4d는 종래 기술의 필름형 리튬 이온 배터리(도 4a 및 도 4b) 및 본 개시내용의 필름형 리튬 이온 배터리(도 4c 및 도 4d)의 단면도들을 도시한다.

도 5a-5d는 종래 기술의 필름형 리튬 이온 배터리(도 5a 및 도 5b) 및 본 개시내용의 필름형 리튬 이온 배터리(도 5c 및 도 5d)의 단면도들을 도시한다.

도 6a-6d는 종래 기술의 필름형 리튬 이온 배터리(도 6a 및 도 6b) 및 본 개시내용의 필름형 리튬 이온 배터리(도 6c 및 도 6d)의 단면도들을 도시한다.

도 7a-7d는 종래 기술의 필름형 리튬 이온 배터리(도 7a 및 도 7b) 및 본 개시내용의 필름형 리튬 이온 배터리(도 7c 및 도 7d)의 단면도들을 도시한다.

도 8a-8d는 종래 기술의 필름형 리튬 이온 배터리(도 8a 및 도 8b) 및 본 개시내용의 필름형 리튬 이온 배터리(도 8c 및 도 8d)의 단면도들을 도시한다.

도 9a-9d는 종래 기술의 필름형 리튬 이온 배터리(도 9a 및 도 9b) 및 본 개시내용의 필름형 리튬 이온 배터리(도 9c 및 도 9d)의 단면도들을 도시한다.

도 10a-10d는 종래 기술의 필름형 리튬 이온 배터리(도 10a 및 도 10b) 및 본 개시내용의 필름형 리튬 이온 배터리(도 10c 및 도 10d)의 단면도들을 도시한다.

도 11a-11d는 종래 기술의 필름형 리튬 이온 배터리(도 11a 및 도 11b) 및 본 개시내용 필름형 리튬 이온 배터리(도 11c 및 도 11d)의 단면도들을 도시한다.

도 12a-12c는 조합된 전류 제한기(6) 및 전류 차단기(8)의 예시적인 구조들을 도시한다.

도 13a 및 도 13b는 예시된 전지 조성물들을 도시한다.

도 14는 화학적 분해 전압 측정에 사용되는 다양한 양극(14) 공식들을 도시한다.

도 15는 온도 증가와 관련하여 흑연에 대해 3.6V에서의 기준선 전지 #2의 저항을 도시한다. 저항은 온도가 증가함에 따라 약 10배 감소한다.

도 16은 온도 증가와 관련하여 흑연에 대해 각각, 전압 0, 3.646, 및 4.11V에서의 전지 #3(CaCO_3 세라믹 층을 갖는 양극(14))의 저항을 도시한다. 저항은 0 전압에서는 약간 증가하고, 3.646과 4.11V에서 극적으로 증가한다.

도 17은 온도 증가와 관련하여 흑연에 대해 각각, 전압 0V 및 3.655V에서의 전지 #4(Al_2O_3 및 CaCO_3 세라믹 층을 갖는 양극(14))의 저항을 도시한다. 저항은 0 전압에서는 약간 증가하고, 3.655V에서 극적으로 증가한다.

도 18은 1A, 3A, 6A 및 10A에서의 전지 전압에 대한 기준선 전지 #1(저항성 층 없음)의 방전 용량을 도시한다.

도 19는 1A, 3A, 6A 및 10A에서의 전지 전압에 대한 전지 #3(85.2% CaCO_3 기반 저항성 층(6))의 방전 용량을 도시한다. 전지 방전 능력은 이 특정 저항성 층(6)에 의한 전지 방전 전류의 증가에 따라 상당히 감소한다.

도 20은 전지 #1(기준선), #3, #4, #5, 및 #6에 대한 전지 임피던스 및 1A, 3A, 6A 및 10A에서의 방전 용량 및 1A에서의 것에 대한 3A, 6A 또는 10A에서의 용량의 그들의 대응하는 비율들을 요약한 것이다. 1kHz에서의 전지 임피던스는 저항성 및 가스 발생체 층과 함께 올라간다. 저항성 층(6)은 저항성 층(6)을 갖는 모든 전지가 더 높은 임피던스를 얻지만 전지 방전 용량은 개별적인 경우에 의존하기 때문에 전지 임피던스의 증가를 초래하였다.

도 21은 충격 테스트를 도시한다.

도 22는 전지 #1(기준선), #3, #5, 및 #6에 대한 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일들을 도시한다. 강철 로드가 전지에 충격을 가하자마자 모든 테스트된 전지의 전압은 0으로 떨어졌다. 저항성 및 가스 발생체 층이 있는 모든 전지는 테스트를 통과하는 반면, 어떤 저항성 층(6)도 없는 전지는 테스트에 실패했다(불이 났다). 충격 테스트 동안의 최대 전지 온도가 도 23에 요약되어 있다.

도 23은 전지 #1(기준선), #3, #4, #5, 및 #6의 충격 테스트에서 전지 최대 온도를 요약한 것이다.

도 24는 전지 #6에 대한 전지 전압 및 온도 대 충격 테스트 시간을 도시한다. 충격 시작 시간은 2분으로 설정된다. 전지가 충격을 받자마자 전지 전압은 0으로 떨어진다. 전지 온도는 빠르게 증가하는 것으로 나타난다.

도 25는 전지 #1(어떤 보호 층도 없음)에 대한 전지 전압 및 온도 대 과충전 시간을 도시한다. 전지 전압은 40분까지 점진적으로 증가한 다음 약간 감소하고 약 56분에 최대 충전 전압으로 급격히 상승하고 동시에 전지 온도는 600°C 위로 극적으로 상승했다. 전지 전압과 온도는 다음에 전지에 불이 났을 때 접촉이 끊어짐으로 인해 매우 낮은 값으로 떨어졌다. 과충전 전류는 전지에 불이 날 때까지 2A였고 다음에 1-2분 동안 약 0.2A로 떨어졌고 그 다음에 전지가 단락되었기 때문에 2A로 돌아갔다. 전지는 탔다.

도 26은 전지 #3(CaCO_3 층)을 갖는 전지에 대한 전지 전압 및 온도 대 과충전 시간을 도시한다. 전지 전압은 40분까지 점진적으로 증가한 다음 약 55분에 최대 충전 전압 12V로 급격히 증가했다. 전지 온도는 약 40분에서 시작하여 80°C 위로 급격히 증가한 다음 급속히 감소했다. 과충전 전류는 55°C에서 상당히 감소했으며 나머지 테스트 시간 동안 0.2A로 유지되었다. 테스트 후 전지는 상당히 팽창했다.

도 27은 전지 #5($\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 층)에 대한 전지 전압 및 온도 대 과충전 시간을 도시한다. 전지 전압은 40분까지 점진적으로 증가한 다음 약 75분에 최대 충전 전압 12V로 급격히 증가했다. 전지 과충전 전압 프로파일들은 CaCO_3 기반의 저항성 층(6)과 매우 상이하며, CaCO_3 의 것에 비해 $\text{Na}_2\text{O}_7\text{Si}_3$ 의 분해에서 차이를 나타낸다. 전지 온도는 약 40분에서 75°C 위로 크게 상승한 다음 점진적으로 감소했다. 과충전 전류는 75분에서 상당히 감소했으며 나머지 테스트 시간 동안 1A로 유지되었다. 테스트 후 전지는 상당히 팽창했다.

도 28은 전지 #1(기준선), #3, #4, #5, 및 #6에 대한 과충전 테스트(2A/12V)에서 전지 최대 온도를 요약한 것이다.

도 29는 전지 #3(CaCO_3 저항성 층(6))의 사이클 수명을 도시한다. 전지는 어떤 저항성 층도 없는 전지들의 것(평균 ~2.5%, 도시되지 않음)보다 낮은 100 사이클 후에 약 1.8% 손실되었다.

도 30은 전지 #4(CaCO_3 및 Al_2O_3 저항성 층(6))의 사이클 수명을 도시한다. 전지는 어떤 저항성 층도 없는 전지들의 것(평균 ~2.5%, 도시되지 않음)보다 낮은 100 사이클 후에 약 1.3% 손실되었다.

도 31은 상이한 동작 전압을 갖는 재충전가능 배터리에서 잠재적인 사용을 위한 상이한 음이온들을 함유하는 화합물들(가스 발생체들)에 대한 실온에서의 전압 대 전류 프로파일을 도시한다. 피크 전류 및 전압은 도 32에 열거되어 있다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 에 대한 피크 전류가 가장 높았던 반면 CaCO_3 에 대한 피크 전류가 가장 낮았다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 의 피크 전압이 가장 낮았던 반면 CaCO_3 의 피크 전압이 가장 높았다. 그러므로, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 는 리튬 철 인산염 양극(전형적인 최대 충전 전압으로서 3.7V)을 사용하는 리튬 이온 전지와 같이 동작 전압이 비교적 낮은 리튬 이온 배터리에 유용할 수 있다. CaCO_3 는 리튬 코발트 산화물(전형적인 최대 충전 전압으로서 4.2V) 또는 리튬 니켈 코발트 망간 산화물(전형적인 높은 충전 전압으로서 4.3 또는 4.4V)과 같은 고전압 양극을 사용하는 리튬 이온 전지와 같이 높은 동작 전압을 갖는 리튬 이온 배터리에 유용할 수 있다.

도 32는 상이한 음이온들을 함유한 화합물들의 피크 전류 및 전압을 요약한 것이다.

도 33은 상이한 동작 전압을 갖는 재충전가능 배터리에서 잠재적인 사용을 위한 상이한 음이온을 갖거나 갖지 않는 중합체(유기 가스 발생체)에 대한 전류 프로파일 대 전압을 도시한다. PVDF가 참조로 포함된다. 피크 전류 및 전압은 도 34에 열거되어 있다. 피크 전류는 CMC가 가장 낮았던 반면 Carbopol, AI-50 및 PVDF는 유사했다. CMC 피크 전압이 가장 높았던 반면 Carbopol의 피크 전압은 가장 낮았다. 그러므로, CO_3^{2-} 음이온을 함유한 Carbopol은 리튬 철 인산염 양극(전형적인 최대 충전 전압으로서 3.7V)을 사용하는 리튬 이온 전지와 같이 동작 전압이 비교적 낮은 리튬 이온 배터리에 유용할 수 있다. CMC는 리튬 코발트 산화물(전형적인 최대 충전 전압으로서 4.2V) 또는 리튬 니켈 코발트 망간 산화물(전형적인 높은 충전 전압으로서 4.3 또는 4.4V)과 같은 고전압 양극을 사용하는 리튬 이온 전지와 같이 높은 동작 전압을 갖는 리튬 이온 배터리에 유용할 수 있다. 물은 CMC 분해 화합물 중 하나이며 음의 흑연 전극에서 전해질 및 사이에 끼워진 리튬과 반응하여 100°C 위의 증기 또는 가스 외에 불화수소(HF) 및 산소(O_2)와 같은 가스들을 발생한다.

도 34는 상이한 음이온들이 있거나 없는 중합체의 피크 전류 및 전압을 요약한 것이다.

도 35는 실온에서 2A/12V 과충전 테스트 동안의 전지 온도 및 과충전 전압 프로파일을 도시한다.

도 36은 하기 예들 9-12에 기술된 전지들 1, 3, 4, 5, 및 6에 대한 전지 임피던스 및 상이한 전류에서의 용량을 나타낸다.

도 37은 온도 증가와 관련하여 흑연에 대해 3.6V에서의 전지 2(기준선, 저항성 층 없음)의 저항을 도시한다. 저항은 온도가 증가함에 따라 약 10배 감소했다.

도 38은 온도 증가와 관련하여 흑연에 대해 4.09V에서의 전지 3의 저항을 도시한다. 저항은 약간 감소하고 온도가 증가함에 따라 약 3배 증가한 다음 약 3배 감소했다.

도 39는 전지 4의 방전 용량 대 1A, 3A, 6A 및 10A에서의 전지 전압을 도시한다. 전지 방전 능력은 이 특정 저항성 층으로 전지 방전 전류가 증가함에 따라 극적으로 감소한다.

도 40은 예들 9-12에 기술된 바와 같이, 전지들 1, 3, 4, 5, 및 6에 대한 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 저항성 층이 있는 모든 전지는 테스트를 통과하는 반면, 저항성 층이 없는 전지는 테스트에 실패했다(불이 났다). 충격 테스트 동안의 최대 전지 온도가 도 41에 요약되어 있다.

도 41은 예들 9 내지 12에 기술된 바와 같이, 충격 테스트 동안 전지들 1, 3, 4, 5, 및 6에 의해 획득된 최대 온도를 도시한다.

도 42는 전지 3의 사이클 수명을 도시한다. 전지는 100 사이클 후에 약 2% 손실되었는데, 이것은 어떤 저항성 층도 없는 전지의 것(평균 ~2.5%, 도시되지 않음)과 유사하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 리튬 이온 배터리를 포함하는 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리의 안전하고 장기간의 동작은 배터리 제조업체의 목표이다. 안전한 배터리 동작의 한 양태는 재충전가능 배터리에서 발생하는 열을 제어하는 것이다. 전술한 바와 같이, 재충전가능 배터리에 의해 발생된 열이 배터리 결함, 사고 또는 과도한 내부 전류와 같은, 그것의 열 방출 용량을 초과하게 하는 많은 원인이 있을 수 있다. 배터리에서 발생한 열이 그것의 열 방출 능력을 초과하면, 재충전가능 배터리는 열 폭주, 과열, 및 심지어 화재 또는 격렬한 폭발의 위험이 있다. 재충전가능 배터리의 내부 회로를 차단하여, 열 폭주를 방지할 수 있는 열적 활성화 내부 전류 차단기와 관련된 장치 및 방법들을 이하에 설명한다.

[0066] 안전한 배터리 동작의 또 하나의 양태는 배터리 충전 및 방전 모두 동안 이러한 재충전가능 배터리의 전극에서의 반응을 제어하는 것이다. 전술한 바와 같이, 전류는 사용 중에 외부 회로를 통해 배터리 외부로 흐르고, 이온은 배터리 내에서 하나의 전극으로부터 다른 전극으로 이동한다. 일부 경우들에서, 과충전이 발생하여 배터리 내에서 열 폭주가 발생할 수 있다. 내부 단락 회로가 있을 때 재충전가능 배터리의 내부 방전의 레이트를 제한하는 내부 전류 제한기와 관련된 장치 및 방법들을 이하에 설명한다.

[0067] 안전한 배터리 동작의 또 다른 양태는 이들 재충전가능 배터리의 방전을 제어하는 것이다. 전술한 바와 같이, 분리기, 또는 배리어 층은 이온이 배터리를 통해 이동할 수 있지만, 전류는 외부 회로를 통해 전지 외부로 흐르게 되는 재충전가능 배터리에서 음극과 양극을 분리하는 데 사용된다. 많은 요인으로 인해 분리기가 파손될 수 있으며, 재충전가능 배터리 내에서 단락-회로가 발생할 수 있다. 단락-회로는 빠른 방전 및 가능하게는 과열 및 열 폭주를 초래한다. 내부 단락 회로가 있을 때 재충전가능 배터리의 내부 방전의 레이트를 제한하는 내부 전류 제한기와 관련된 장치 및 방법들을 이하에 설명한다.

[0068] 본원에서 사용되는 용어는 단지 일부 특정 예시적인 실시예를 설명하는 것이며, 본 개시내용을 한정하려는 의도는 아니다. 본원에 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥이 다르게 표시하지 않는 한, 복수 형태를 또한 포함하고자 한다. 본원에서 사용되는 "포함한다" 및/또는 "포함하는"이라는 용어는 명시된 특징, 정수, 단계, 동작, 요소, 및/또는 소자의 존재를 나타내지만, 하나 이상의 다른 특징, 정수, 단계, 동작, 요소, 소자 및/또는 이들의 그룹들의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다는 것이 더 이해될 것이다.

[0069] "제1", "제2" 등의 용어들이 본원에서 다양한 부재, 요소, 영역, 층 및/또는 부분을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이들 부재, 요소, 영역, 층 및/또는 부분은 이 용어들에 의해 제한되지 않아야 한다. 이들 용어는 단지 하나의 부재, 요소, 영역, 층 및/또는 부분을 다른 부재, 요소, 영역, 층 및/또는 부분과 구별하기 위해 사용될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 이하에 설명되는 제1 부재, 요소, 영역, 층 및/또는 부분은 본 개시내용의 교시들에서 벗어나지 않고 제2 부재, 요소, 영역, 층 및/또는 부분으로 지칭될 수 있다.

[0070] 도 1a-1g는 배터리가 과열되거나 안전하지 않은 온도에 도달하는 경우 자기 방전 프로세스를 비가역적으로 차단하기 위해, 온도의 상승에 의해 열적으로 활성화될 수 있는 전류 차단기들(8)과 조합된, 내부 단락 회로의 경우에 배터리를 과열로부터 보호하기 위해, 전류 제한기들(도 4a-4d의 6)로서 기능하는 하나 이상의 저항성 층을 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 예시적인 구성들을 개략적으로 도시한다. 도 1a 및 도 1c는 캐소드 집전체(101), 캐소드 에너지 층(102), 분리기(103), 애노드 에너지 층(104), 저항성 제한기 및 열 차단 층(105), 및 애노드 집전체(106)를 갖는 배터리들의 구성들을 도시한다. 도 1b에 도시한 구성은 캐소드 집전체(101), 캐소드 에너지 층(102), 분리기(103), 제1 애노드 에너지 층(107), 저항성 제한기 및 열 차단 층(105), 제2 애노드 에너지 층(108), 및 애노드 집전체(106)를 갖는다. 도 1d는 캐소드 집전체(101), 제1 캐소드 에너지 층(109), 분리기(103), 제2 캐소드 에너지 층(110), 저항성 제한기 및 열 차단 층(105), 애노드 에너지 층(104), 및 애노드 집전체(106)의 구성을 도시한다. 도 1e-1g는 캐소드 집전체(101), 캐소드 에너지 층(102), 분리기(103), 애노드 에너지 층(104), 제1 저항성 제한기 및 열 차단 층(111), 제2 저항성 제한기 및 열 차단 층(112), 애노드 에너지 층(104), 및 애노드 집전체(106)를 갖는 배터리들의 구성들을 도시한다.

[0071] 도 2a 및 도 2b는 배터리가 과충전되어야 하는 경우에 자기 방전 프로세스를 비가역적으로 차단하기 위해, 전압의 증가에 의해 볼타 활성화 가능한 전류 차단기들(8)과 조합된, 내부 단락 회로의 경우에 배터리를 과열로부터 보호하기 위해, 조합된 전류 제한기들(6)과 전류 차단기들(8)로서 기능하는 하나 이상의 층을 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 예시적인 구성을 개략적으로 도시한다. 도 2a는 애노드 집전체(201), 애노드 에너지 층(202), 분리기(203), 캐소드 에너지 층(204), 저항성 제한기 및 열 차단 층(205), 및 캐소드 집전체(206)를 갖는 배터리의 구성을 도시한다. 도 2b에 도시한 구성은 애노드 집전체(201), 애노드 에너지 층(202), 분리기(203), 제1 캐소드 에너지 층(207), 저항 제한기 및 열 차단 층(205), 제2 캐소드 에너지 층(208), 및 캐소드 집전체(206)를 갖는다.

[0072] 도 3a 및 도 3b는 배터리가 과열되거나 안전하지 않은 온도에 도달하는 경우 자기 방전 프로세스를 비가역적으로 차단하기 위해, 온도의 상승에 의해 열적으로 활성화될 수 있는 전류 차단기들(8)과 조합되고, 또한 배터리가 과충전될 경우 자기 방전 프로세스를 비가역적으로 차단하기 위해, 전압의 증가에 의해 활성화될 수 있는 전류 차단기들(8)과 조합된, 내부 단락 회로의 경우에 배터리를 과열로부터 보호하는 전류 제한기들(6)로서 기능하는 하나 이상의 저항성 층을 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 예시적인 구성을 개략적으로 도시한다. 도 3a는 애노드 집전체(301), 애노드 에너지 층(302), 분리기(303), 캐소드 에너지 층(304), 저항성 제한기, 열 차단, 및 볼타 차단 층(resistive limiter, thermal interrupt, and voltaic interrupt layer)(305), 및 캐소드 집전체(306)를 갖는 배터리의 구성을 도시한다. 도 3b에 도시한 구성은 애노드 집전체(301), 애노드 에너지 층(302), 분리기(303), 제1 캐소드 에너지 층(307), 저항성 제한기, 열 차단, 및 볼타 차단 층(305), 제2 캐소드 에너지 층(308), 및 캐소드 집전체(306)를 갖는다.

[0073] 도 4c 및 도 4d는 도 1a, 도 2a, 또는 도 3a의 필름형 리튬 이온 배터리를 도시한다. 특히, 도 4a-4d는 부하(L)에 전력을 공급하기 위해 방전되는 필름형 리튬 이온 배터리를 통한 전류 흐름을 도시한다. 도 4a 및 도 4c는 손상되지 않은 완전히 동작 가능한 분리기(2)(단락되지 않음)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 도 4b 및 도 4d는 전류 제한기(6)로서 기능하는 저항성 층을 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시하며, 여기서 분리기(2)는 그를 통해 관통하는 전도성 텐드라이트(10)에 의해 단락 회로되었다. 도 4b 및 도 4d에서, 전지는 분리기(2)를 관통하는 텐드라이트(10)로 인해 내부 방전을 겪고 있다. 단락되지 않은 분리기(2)를 갖는 디바이스(도 4a 및 도 4c) 및 단락된 분리기(2)를 갖는 종래 기술의 디바이스(도 4b)에서, 하나의 집전체(4)로부터 다른 집전체로 전류가 흐른다는 점에 주목한다. 그러나, 단락된 분리기(2) 및 저항성 층(6)을 갖는 본 개시내용의 예시적인 디바이스(도 4d)에서, 전류 흐름은 집전체(4)로부터 전환되어 훨씬 감소된다. 도 4d에서, 차단기(8)는 트리거되지 않았다.

[0074] 도 5c 및 도 5d는 도 1a, 도 2a, 또는 도 3a의 필름형 리튬 이온 배터리를 도시한다. 특히, 도 5a-5d는 임의의 비정상 충전 전압을 검출할 때 충전을 중단시키는 스마트 전원(PS)에 의해 충전되는 동안 필름형 리튬 이온 배터리를 통하는 전류 흐름을 도시한다. 도 5a 및 도 5c는 손상되지 않은 완전히 동작 가능한 분리기(2)(단락되지 않음)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 도 5b 및 도 5d는 전도성 텐드라이트(10)에 의해 단락된 분리기(2)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 단락되지 않은 분리기(2)를 갖는 디바이스(도 5a 및 도 5c) 및 단락된 분리기(2)를 갖는 종래 기술의 디바이스(도 5b)에서, 하나의 집전체(4)로부터 다른 집전체로 전류가 흐른다는 점에 주목한다. 그러나, 단락된 분리기(2) 및 저항성 층(6)을 갖는 본 개시내용의 예시적인 디바이스(도 5d)에서, 전류 흐름은 집전체(4)로부터 전환되어 훨씬 감소된다. 도 5d에서, 차단기(8)는 트리거되지 않았다.

- [0075] 도 6c 및 도 6d는 차단기(8)가 과도한 온도 또는 전압에 의해 트리거된 후의 도 1a, 도 2a, 또는 도 3a의 필름형 리튬 이온 배터리를 도시한다. 특히, 도 6a-6d는 부하(L)에 전력을 공급하기 위해 방전되는 필름형 리튬 이온 배터리를 통하는 전류 흐름을 도시한다. 도 6a 및 도 6c는 손상되지 않은 완전히 동작 가능한 분리기(2)(단락되지 않음)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 도 6b 및 도 6d는 분리기(2)를 관통하는 전도성 덴드라이트(10)에 의해 발생하는 단락 회로를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 단락되지 않은 분리기(2)를 갖는 디바이스(도 6a 및 도 6c) 및 단락된 분리기(2)를 갖는 종래 기술의 디바이스(도 6b)에서, 전류는 하나의 집전체(4)로부터 다른 집전체로 흐른다는 점에 주목한다. 그러나, 단락된 분리기(2) 및 저항성 층(전류 제한기(6))과 전류 차단기(8) 둘 다를 갖는 본 개시내용의 예시적인 디바이스(도 6d)에서, 전류 흐름은 집전체(4)로부터 전환되어 훨씬 감소된다. 도 6d에서, 차단기(8)는 트리거되었다.
- [0076] 도 7c 및 도 7d는 차단기(8)가 과도한 온도 또는 전압에 의해 트리거된 후의 도 1a, 도 2a, 또는 도 3a의 필름형 리튬 이온 배터리를 도시한다. 특히, 도 7은 임의의 비정상 충전 전압을 검출할 때 충전을 중단시키는 스마트 전원(PS)에 의해 충전되는 동안 필름형 리튬 이온 배터리를 통하는 전류 흐름을 도시한다. 도 7a 및 도 7c는 손상되지 않은 완전히 동작 가능한 분리기(2)(단락되지 않음)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 도 7b 및 도 7d는 덴드라이트(10)에 의해 단락된 분리기(2)에 의해 발생한 단락 회로를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 단락되지 않은 분리기(2)를 갖는 디바이스(도 7a 및 도 7c) 및 단락된 분리기(2)를 갖는 종래 기술의 디바이스(도 7b)에서, 하나의 집전체(4)로부터 다른 집전체로 전류가 흐른다는 점에 주목한다. 그러나, 단락된 분리기(2) 및 저항성 층(6)(전류 제한기(6))을 갖는 본 개시내용의 예시적인 디바이스(도 7d)에서, 전류 흐름은 집전체(4)로부터 전환되어 훨씬 감소된다. 도 7d에서, 차단기(8)는 트리거되었다.
- [0077] 도 8c 및 도 8d는 도 1a, 도 2a, 또는 도 3a의 필름형 리튬 이온 배터리를 도시한다. 특히, 도 8a-8d는 부하(L)에 전력을 공급하기 위해 방전되는 필름형 리튬 이온 배터리를 통하는 전류 흐름을 도시한다. 도 8a 및 도 8c는 손상되지 않은 완전히 동작 가능한 분리기(2)(단락되지 않음)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 도 8b 및 도 8d는 전류 제한기(6)로서 기능하는 저항성 층을 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시하고, 여기서 분리기(2)는 과열(16)에 의해 단락 회로된다. 도 8b 및 도 8d에서, 전지는 분리기(2)를 관통하는 파손(16)으로 인해 내부 방전을 겪고 있다. 단락되지 않은 분리기(2)를 갖는 디바이스(도 8a 및 도 8c) 및 단락된 분리기(2)를 갖는 종래 기술의 디바이스(도 8b)에서, 전류는 하나의 집전체(4)로부터 다른 집전체로 흐른다는 점에 주목한다. 그러나, 단락된 분리기(2) 및 저항성 층(6)(전류 제한기(6))을 갖는 본 개시내용의 예시적인 디바이스(도 8d)에서, 전류 흐름은 집전체(4)로부터 전환되어 훨씬 감소된다. 도 8d에서, 차단기(8)는 트리거되지 않았다.
- [0078] 도 9c 및 도 9d는 도 1a, 도 2a, 또는 도 3a의 필름형 리튬 이온 배터리를 도시한다. 특히, 도 9a-9d는 임의의 비정상 충전 전압을 검출할 때 충전을 중단시키는 스마트 전원(PS)에 의해 충전되는 동안 필름형 리튬 이온 배터리를 통하는 전류 흐름을 도시한다. 도 9a 및 도 9c는 손상되지 않은 완전히 동작 가능한 분리기(2)(단락되지 않음)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 도 9b 및 도 9d는 과열(16)에 의해 단락된 분리기(2)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 단락되지 않은 분리기(2)를 갖는 디바이스(도 9a 및 도 9c) 및 단락된 분리기(2)를 갖는 종래 기술의 디바이스(도 9b)에서, 하나의 집전체(4)로부터 다른 집전체로 전류가 흐른다는 점에 주목한다. 그러나, 단락된 분리기(2) 및 저항성 층(6)을 갖는 본 개시내용의 예시적인 디바이스(도 9d)에서, 전류 흐름은 집전체(4)로부터 전환되어 훨씬 감소된다. 도 9d에서, 차단기(8)는 트리거되지 않았다.
- [0079] 도 10c 및 도 10d는 차단기(8)가 과도한 온도 또는 전압에 의해 트리거된 후의 도 1a, 도 2a, 또는 도 3a의 필름형 리튬 이온 배터리를 도시한다. 특히, 도 10a-10d는 부하(L)에 전력을 공급하기 위해 방전되는 필름형 리튬 이온 배터리를 통하는 전류 흐름을 도시한다. 도 10a 및 도 10c는 손상되지 않은 완전히 동작 가능한 분리기(2)(단락되지 않음)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 도 10b 및 도 10d는 과열(16)에 의해 발생한 단락 회로를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 단락되지 않은 분리기(2)를 갖는 디바이스(도 10a 및 도 10c) 및 단락된 분리기(2)를 갖는 종래 기술의 디바이스(도 10b)에서, 전류는 하나의 집전체(4)로부터 다른 집전체로 흐른다는 점에 주목한다. 그러나, 단락된 분리기(2) 및 저항성 층(전류 제한기(6))과 전류 차단기(8) 둘 다를 갖는 본 개시내용의 예시적인 디바이스(도 6d)에서, 전류 흐름은 집전체(4)로부터 전환되어 훨씬 감소된다. 도 10d에서, 차단기(8)는 트리거되었다.
- [0080] 도 11c 및 도 11d는 차단기(8)가 과도한 온도 또는 전압에 의해 트리거된 후의 도 1a, 도 2a, 또는 도 3a의 필름형 리튬 이온 배터리를 도시한다. 특히, 도 11a-11d는 임의의 비정상 충전 전압을 검출할 때 충전을 중단시

키는 스마트 전원(PS)에 의해 충전되는 동안 필름형 리튬 이온 배터리를 통하는 전류 흐름을 도시한다. 도 11a 및 도 11c는 손상되지 않은 완전히 동작 가능한 분리기(2)(단락되지 않음)를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 도 11b 및 도 11d는 과열(16)에 의해 단락된 분리기(2)에 의해 발생된 단락 회로를 갖는 필름형 리튬 이온 배터리의 전류 흐름을 도시한다. 단락되지 않은 분리기(2)를 갖는 디바이스(도 11a 및 도 11c) 및 단락된 분리기(2)를 갖는 종래 기술의 디바이스(도 11b)에서, 하나의 집전체(4)로부터 다른 집전체로 전류가 흐른다는 점에 주목한다. 그러나, 단락된 분리기(2) 및 저항성 층(6)(전류 제한기(6))을 갖는 본 개시 내용의 예시적인 디바이스(도 11d)에서, 전류 흐름은 집전체(4)로부터 전환되어 훨씬 감소된다. 도 11d에서, 차단기(8)는 트리거되었다.

[0081] 도 12a는 결합제로 코팅된 세라믹 입자의 비율이 높은 저항성 층(6)을 도시한다. 코팅된 세라믹 입자들 사이의 간극은 저항성 층(6)을 다공성으로 만든다. 도 12b는 결합제 입자에 의해 함께 결합된 세라믹 입자의 비율이 높은 저항성 층(6)을 도시한다. 코팅된 세라믹 입자들 사이의 간극은 저항성 층(6)을 다공성으로 만든다. 도 12c는 결합제와 함께 보유된 세라믹 입자의 중간 비율(80% 미만)을 갖는 저항성 층(6)을 도시한다. 저항성 층(6)은 코팅된 세라믹 입자들 사이에 간극이 없으며 비다공성이다.

[0082] 전류 제한기

[0083] 본 개시내용의 제1 양태는 애노드 에너지 층(12), 캐소드 에너지 층(14), 애노드 에너지 층(12)과 캐소드 에너지 층(14) 사이의 그것의 내부 방전을 방지하는 분리기(2), 및 애노드 또는 캐소드 에너지 층과의 사이에서 전자를 전달하는 적어도 하나의 집전체(4)를 포함하는 유형의 개선된 HEDR 배터리에 관한 것이다. 애노드 및 캐소드 에너지 층들 각각은 내부 비저항을 갖는다. HEDR 배터리는 전류를 방전하기 위한 바람직한 온도 범위 및 온도 안전 상한선을 갖는다. 이 개선은 분리기가 고장나는 경우, 고장난 분리기를 통한 내부 방전의 레이트 및 그로부터 야기되는 주울 열의 발생을 제한하기 위해 사용할 수 있다. 보다 특정적으로, 개선은 분리기가 고장나는 경우 고장난 분리기를 통한 내부 방전의 레이트를 제한하기 위해 분리기와 집전체들(4) 중 하나 사이에 삽입된 저항성 층(6)을 포함한다. 저항성 층(6)은 바람직한 온도 범위와 온도 안전 상한선 사이의 온도에서 고정된 비저항을 갖는다. 저항성 층(6)의 고정된 비저항은 어느 하나의 에너지 층의 내부 비저항보다 크다. 저항성 층(6)은 분리기가 고장나는 경우 온도 안전 상한선을 초과하는 온도를 배터리가 피하는 것을 돕는다.

[0084] 본 개시내용의 일부 실시예들은 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리를 포함하며, 다음과 같은 것을 포함하는 유형이다:

[0085] 1. 각각의 전극이 그것의 비저항에 의해, 그것의 안전한 동작 온도 범위에 의해, 그리고 그것의 안전한 충전 전압에 의해 특징지어지는, 반대 극성의 2개의 전극(12 및 14); 상기 2개의 전극은 안전한 충전 전압 위에서 과충전될 위험이 있으며 그로부터 단락 회로가 형성될 수 있으며; 2개의 전극은 안전한 동작 온도 범위 위에서 열 폭주의 위험이 있다.

[0086] 2. 상기 2개의 전극을 분리하여 그 사이의 내부 방전을 방지하는 분리기(2); 상기 분리기는 단락 회로를 형성할 위험이 있으며, 상기 단락 회로는 잠재적으로 2개의 전극 사이의 빠른 내부 방전을 가능하게 하며, 2개의 전극 사이의 빠른 내부 방전은 잠재적으로 그로부터의 주울 열의 빠른 발생을 가능하게 하고, 주울 열의 빠른 발생은 잠재적으로 열 폭주를 가능하게 한다.

[0087] 3. 전자를 전달하기 위해 집전체(4)를 사용하는 적어도 하나의 전극.

[0088] 4. 전극들 중 하나와 그것의 대응하는 집전체 사이에 전기적 결합을 형성하고, 그를 통하는 전류를 저항성으로 방해하는 비저항을 가지며, 분리기가 단락 회로를 형성하는 경우에, 전류를 전극으로부터 전극이 결합된 집전체로 전환시키고, 2개의 전극 사이의 내부 방전의 레이트를 감소시키는 전류 제한기(6).

[0089] 5. 결합된 구성, 분리된 구성, 및 전류 차단기를 결합된 구성으로부터 분리된 구성으로 전이시키기 위한 가스 발생 성분을 갖는 전류 차단기(8), 가스 발생 성분은 가스를 발생하기 위한 트리거를 가질 수 있으며, 트리거는 온도 트리거 및 전압 트리거로 구성된 군으로부터 선택되며, 온도 트리거는 안전한 동작 온도 범위 위에서 활성화될 수 있고; 전압 트리거는 안전한 충전 전압 위에서 활성화될 수 있으며; 결합된 구성에서 전류 차단기는 전극들 중 하나와 그것의 대응하는 집전체를 적층된 접속으로 전기적으로 결합하고, 분리된 구성에서, 적층된 접속이 층박리되고 전류 차단기는 전극과 그것의 대응하는 집전체 사이의 전기적 결합을 차단하기 위한 비전도성 겹을 형성하고, 전류 차단기는 트리거에 응답하여 가스 발생 성분을 트리거함으로써 결합된 구성으로부터 분리된 구성으로 전이하며, 발생된 가스는 적층된 접속을 층박리하여 전극과 그것의 대응하는 집전체 사이의 전기적 결합을 차단함으로써, 전류 제한기와 전류 차단기는 조합하여, 분리기 단락 회로, 전극 과충전, 및 전극 과열로

인한 열 폭주의 위험을 줄인다.

- [0090] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 온도에 의해 트리거된다.
- [0091] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 온도에 의해 트리거되는 단일 가스 발생 성분을 포함하는 층을 포함한다.
- [0092] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 전압에 의해 트리거된다.
- [0093] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 전압에 의해 트리거되는 단일 가스 발생 성분을 포함하는 층을 포함한다.
- [0094] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 온도 및 전압에 의해 트리거된다.
- [0095] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 온도 및 전압에 의해 트리거되는 단일 가스 발생 성분을 포함하는 층을 포함한다.
- [0096] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 온도에 의해 트리거되는 하나 및 전압에 의해 트리거되는 또 하나인, 2개의 가스 발생 성분들을 포함하는 층을 포함한다.
- [0097] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 특정 온도 또는 전압에서 가스를 발생하는 하나 이상의 무기 가스 발생 화합물을 함유하는 층을 포함할 수 있다.
- [0098] 일부 실시예들에서, 도 32에 개시된 바와 같이 무기 가스 발생 화합물은 CaCO_3 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, Na_2SO_3 , $\text{ZnCO}_3\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, 및 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0099] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 특정 온도 또는 전압에서 가스를 발생하는 하나 이상의 유기 가스 발생 화합물을 함유하는 층을 포함할 수 있다.
- [0100] 일부 실시예들에서, 유기 가스 발생 화합물은 도 34에 개시된 바와 같이 Carbopol, Torlon® AI-50, CMC 및 PVDF로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0101] 일부 실시예들에서, 전류 차단기는 특정 온도 또는 전압에서 가스를 발생하는 무기 및 유기 가스 발생 화합물들의 조합을 함유하는 층을 포함할 수 있다.
- [0102] 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리의 일부 실시예들에서, 도 1a, 도 1c, 및 도 2a에 개시된 바와 같이, 전류 제한기와 전류 차단기는 동일한 전극과 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합된다.
- [0103] 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리의 일부 실시예들에서, 도 3a에 개시된 바와 같이, 온도와 전압 둘 다에 의해 트리거되는 전류 제한기와 전류 차단기는 동일한 전극과 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합된다.
- [0104] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극이 제1 전극 및 제2 전극을 포함하는 유형으로 되어 있고, 개선은:
- [0105] 도 1e에 개시된 바와 같이,
- [0106] 전류 제한기와 전류 차단기는 제1 전극과 제1 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 제1 보호 층 내로 동시에 통합되며,
- [0107] 전류 제한기와 전류 차단기는 제2 전극과 제2 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 제2 보호 층 내로 동시에 통합되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0108] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극이 제1 전극 및 제2 전극을 포함하는 유형으로 되어 있고, 개선은:
- [0109] 도 1f에 개시된 바와 같이,
- [0110] 전류 제한기와 전류 차단기는 제1 전극과 제1 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 제1 보호 층 내로 동시에 통합되며,
- [0111] 전류 제한기와 전류 차단기는 제2 전극과 분리기 사이의 적층에 의해 삽입된 제2 보호 층 내로 동시에 통합되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0112] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의

집전체를 가지며, 2개의 전극이 제1 전극 및 제2 전극을 포함하는 유형으로 되어 있고, 개선은:

- [0113] 도 1g에 개시된 바와 같이,
- [0114] 전류 제한기와 전류 차단기는 제1 전극과 분리기 사이의 적층에 의해 삽입된 제1 보호 층 내로 동시에 통합되며,
- [0115] 전류 제한기와 전류 차단기는 제2 전극과 제2 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 제2 보호 층 내로 동시에 통합되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0116] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하고, 제1 전극은 제1 부분 및 제2 부분을 포함하고, 제1 전극의 제2 부분은 제1 전극의 제1 부분과 제1 집전체 사이에 삽입되는 유형으로 되어 있고, 개선은:
- [0117] 1. 전류 제한기는 제1 전극의 제1 부분과 제1 전극의 제2 부분 사이에 적층되고,
- [0118] 2. 전류 차단기는 제1 전극의 제2 부분과 제1 집전체 사이에 적층되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0119] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하고, 제1 전극은 제1 부분 및 제2 부분을 포함하고, 제1 전극의 제2 부분은 제1 전극의 제1 부분과 제1 집전체 사이에 삽입되는 유형으로 되어 있고, 개선은, 도 1b 및 도 2b에 개시된 바와 같이, 전류 제한기와 전류 차단기가 제1 전극의 제1 부분과 제2 부분 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0120] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하고, 제1 전극은 제1 부분 및 제2 부분을 포함하고, 제1 전극의 제2 부분은 제1 전극의 제1 부분과 제1 집전체 사이에 삽입되는 유형으로 되어 있고, 개선은, 도 3b에 개시된 바와 같이, 온도와 전압 둘 다에 의해 트리거되는 전류 제한기와 전류 차단기가 제1 전극의 제1 부분과 제2 부분 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0121] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하고, 제2 전극은 제1 부분 및 제2 부분을 포함하고, 제2 전극의 제1 부분은 제2 전극의 제2 부분과 제2 집전체 사이에 삽입되는 유형으로 되어 있고, 개선은:
- [0122] 1. 전류 제한기는 제2 전극의 제1 부분과 제2 전극의 제2 부분 사이에 적층되고,
- [0123] 2. 전류 차단기는 제2 전극의 제2 부분과 제2 집전체 사이에 적층되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0124] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하고, 제2 전극은 제1 부분 및 제2 부분을 포함하고, 제2 전극의 제1 부분은 제2 전극의 제2 부분과 제2 집전체 사이에 삽입되는 유형으로 되어 있고, 개선은:
- [0125] 1. 전류 차단기는 제2 전극의 제1 부분과 제2 전극의 제2 부분 사이에 적층되고,
- [0126] 2. 전류 제한기는 제2 전극의 제2 부분과 제2 집전체 사이에 적층되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0127] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하고, 제1 전극은 제1 부분 및 제2 부분을 포함하고, 제2 전극의 제1 부분은 제2 전극의 제2 부분과 제2 집전체 사이에 삽입되는 유형으로 되어 있고, 개선은, 도 1d에 개시된 바와 같이, 전류 제한기와 전류 차단기가 제2 전극의 제1 부분과 제2 부분 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0128] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하고, 제1 전극은 제1 부분 및 제2 부분을 포함하고, 제1 전극의 제2 부분은 제1 전극의 제1 부분과 제1 집전체 사이에 삽입되는 유형으로 되어 있고, 개선은:
- [0129] 1. 전류 제한기는 제1 전극의 제2 부분과 제1 집전체 사이에 적층되고;
- [0130] 2. 전류 차단기는 제1 전극의 제1 부분과 제1 전극의 제2 부분 사이에 적층되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0131] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 제1 집전체 및 제2 집전체를 포함하는 2개의 집전체를 가지며, 2개의 전극은 제1 전극 및 제2 전극을 포함하는 유형으로 되어 있고, 개선은:

- [0132] 1. 전류 제한기는 제1 전극과 제1 집전체 사이에 적층되고;
- [0133] 2. 전류 차단기는 제2 전극과 제2 집전체 사이에 적층되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0134] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 각각의 전극이 안전한 동작을 위한 온도 범위 및 그 안의 내부 비저항을 갖는 유형으로 되어 있고, 개선은 전류 제한기가 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 전류 제한기가 적층된 전극의 내부 비저항보다 큰 비저항을 갖는 것을 더 특징으로 한다.
- [0135] 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리의 일부 실시예들에서, 개선은, 전류 제한기가 안전한 동작을 위한 온도 범위 내의 온도에서 비저항 전이 스위치를 갖지 않는 것을 더 특징으로 한다.
- [0136] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 온도 범위를 갖는 유형으로 되어 있고, 개선은, 전류 제한기가 표준 동작을 위한 온도 범위 내에서 전극의 비저항보다 적은 비저항 및 표준 동작을 위한 온도 범위 위에서 전극의 내부 비저항보다 큰 비저항을 갖는 비저항 전이를 갖는 것을 더 특징으로 한다.
- [0137] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 온도 범위를 갖는 유형으로 되어 있고, 개선은, 전류 차단기가 표준 동작을 위한 온도 범위 위의 온도에 의해 활성화되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0138] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 온도 범위 및 안전한 동작을 위한 온도 범위를 갖는 유형으로 되어 있고, 개선은, 전류 차단기가 표준 동작을 위한 온도 범위 위의 온도에 의해 그리고 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 활성화되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0139] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 각각의 전극이 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 내부 비저항을 갖는 유형으로 되어 있고, 개선은, 전류 제한기가 안전한 동작을 위한 온도 범위 내에서 전류 제한기가 적층된 전극의 내부 비저항보다 큰 비저항을 갖는 것을 더 특징으로 한다.
- [0140] 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리의 일부 실시예들에서, 개선은, 전류 제한기와 전류 차단기가 동일한 전극과 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0141] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 전압 범위를 갖는 유형으로 되어 있고, 개선은, 전류 차단기가 표준 동작을 위한 전압 범위 위의 전압에 의해 활성화되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0142] 일부 실시예들에서, 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리는 각각의 전극이 표준 동작을 위한 전압 범위 및 안전한 동작을 위한 전압 범위를 갖는 유형으로 되어 있고, 개선은, 전류 차단기가 표준 동작을 온도 범위 위의 전압에 의해 그리고 안전한 동작을 위한 전압 범위 내에서 활성화되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0143] 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리의 일부 실시예들에서, 개선은, 전류 제한기와 전류 차단기가 동일한 전극과 집전체 사이의 적층에 의해 삽입된 보호 층 내로 동시에 통합되는 것을 더 특징으로 한다.
- [0144] 본 개시내용의 다른 실시예들은 반대 극성의 2개의 전극, 2개의 전극을 분리하는 분리기, 및 전극들 중 하나에 전기적으로 결합된 적어도 하나의 집전체를 포함하는 유형의 개선된 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리를 포함하고, 분리기는 2개의 전극 사이의 내부 방전을 방지하고, 분리기의 고장은 잠재적으로 2개의 전극 사이에서 내부 방전을 일으키고, 내부 방전은 잠재적 위험의 주울 열을 발생시키고(도 6a-6b 및 도 7a-7b에 도시된 바와 같음), 개선은 다음을 포함한다:
- [0145] 1. 열 활성화 가능한 전류 차단기 및 전압 활성화 가능한 전류 차단기, 여기서, 열 활성화 가능한 전류 차단기는 집전체들 중 하나와 전극들 중 하나 사이에 적층되고, 열 활성화 가능한 전류 차단기는 비활성화될 때, 집전체를 그것이 적층된 전극에 전기적으로 결합시키고, 전류 차단기는 활성화될 때, 집전체를 그것이 적층된 전극으로부터 전기적으로 분리하는 비전도성 갭을 형성하기 위해 집전체로부터 증박리하고(도 6c-6d 및 도 7c-7d에 도시된 바와 같음), 전기적 분리는 분리기가 고장나는 경우 2개의 전극 사이의 내부 방전의 레이트를 낮추고;
- [0146] 2. 전압 활성화 가능한 전류 차단기는 집전체들 중 하나와 전극들 중 하나 사이의 적층에 의해 적층되고, 전압 활성화 가능한 전류 차단기는 비활성화될 때, 집전체를 그것이 적층된 전극에 전기적으로 결합시키고, 전류 차단기는 활성화될 때, 집전체를 그것이 적층된 전극으로부터 전기적으로 분리하는 비전도성 갭을 형성하기 위해 집전체로부터 증박리하고, 전기적 분리는 분리기가 고장나는 경우 2개의 전극 사이의 내부 방전의 레이트를 낮

추고(도 6c-6d 및 도 7c-7d에 도시된 바와 같음);

- [0147] 그에 의해, 분리가 고장나는 경우 열 활성화 전류 차단기 또는 전압 활성화 전류 차단기를 활성화하면, 잠재적인 위험을 줄이기 위해 주열의 발생을 늦출 수 있다.
- [0148] 본 개시내용의 일부 실시예들은 분리기 고장으로 인해 내부 방전을 겪는 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리 내에서의 열 폭주를 피하기 위한 방법을 포함하고, 상기 방법은 전극과 집전체 사이에 삽입된 차단 층 내의 열 감지 가스 발생 재료로부터 가스를 발생함으로써 배터리 내의 전극을 그것의 집전체로부터 증박리하는 단계를 포함하며, 상기 증박리는 전극을 그것의 집전체로부터 전기적으로 분리하여 내부 방전의 레이트를 늦춘다.
- [0149] 본 개시내용의 일부 실시예들은 분리기 고장으로 인해 내부 방전을 겪을 위험이 있는 (도 7a-7b에 도시된 바와 같음) 고 에너지 밀도 재충전가능 배터리 내에서의 열 폭주를 피하기 위한 방법을 포함하고, 상기 방법은 전극과 집전체 사이에 삽입된 차단 층 내의 전압 감지 가스 발생 재료로부터 가스를 발생함으로써 배터리 내의 전극을 그것의 집전체로부터 증박리하는 단계를 포함하며, 상기 증박리는 전극을 그것의 집전체로부터 전기적으로 분리하여 전압 과충전을 차단한다(도 7c-7d에 도시된 바와 같음).
- [0150] 다음의 약어는 표시된 의미를 갖는다:
- [0151] Carbopol®-934 = Lubrizol Advanced Materials, Inc.가 공급하는 교차 결합된 폴리아크릴레이트 중합체
- [0152] CMC = 카르복시메틸 셀룰로오스
- [0153] CMC-DN-800H = 카르복시메틸기의 나트륨 염이 암모늄으로 대체된 CMC(Daicel FineChem Ltd에서 공급).
- [0154] MCMB = 메소카본 마이크로비드
- [0155] NMC = 니켈, 망간 및 코발트
- [0156] NMP = N-메틸피롤리돈
- [0157] PTC = 양의 온도 계수
- [0158] PVDF = 폴리비닐리덴 플루오라이드
- [0159] SBR = 스티렌 부타디엔 고무
- [0160] Super P® = Timcal에서 공급하는 전도성 카본 블랙
- [0161] Torlon® AI-50 = Torlon® 4000TF의 수용성 아날로그
- [0162] Torlon® 4000TF = 깔끔한 수지 폴리아미드-이미드(PAI) 미세 분말
- [0163] 저항 층 및 전극 활성화 층의 준비가 배터리 전지 어셈블리와 함께, 이하에 설명된다.
- [0164] 다음은 저항 층(제1 층)을 준비하는 일반화된 절차이다:
- [0165] i. 결합제를 적절한 용매에 용해시킨다.
- [0166] ii. 전도성 첨가제와 세라믹 분말을 결합제 용액에 첨가하여 슬러리를 형성한다.
- [0167] iii. 단계 ii.에서 만든 슬러리를 금속 포일의 표면에 코팅한 후, 건조시켜 포일 표면에 저항 층을 형성한다.
- [0168] 다음은 (제1 층의 상부 위의) 전극 준비를 위한 일반화된 절차이다:
- [0169] i. 결합제를 적절한 용매에 용해시킨다.
- [0170] ii. 전도성 첨가제를 결합제 용액에 첨가하여 슬러리를 형성한다.
- [0171] iii. 단계 v.에서 만든 슬러리에 캐소드 또는 애노드 재료를 넣고 혼합하여 전극 코팅용 슬러리를 형성한다.
- [0172] iv. 단계 vi.에서 만든 전극 슬러리를 단계 iii.로부터의 층의 표면 상에 코팅한다.
- [0173] v. 전극을 설계 두께로 압축한다.
- [0174] 다음은 전지 어셈블리를 위한 일반화된 절차이다:
- [0175] i. 양극을 125°C에서 10시간 동안 그리고 음극을 140°C에서 10시간 동안 건조시킨다.

- [0176] ii. 전극 탭을 사용하여 전극을 조각들로 펀치한다.
- [0177] iii. 분리기를 중간 층으로 하여 양극과 음극을 적층한다.
- [0178] iv. 단계 xi.에서 만든 평평한 젤리-롤을 알루미늄 복합 백(Aluminium composite bag) 안에 넣는다.
- [0179] 이하는 본원에서 설명된 바와 같은 배터리 전지에 대해, 도 21에 도시한 바와 같이, 충격 테스트를 수행하는 일
반화된 단계들이다.
- [0180] i. 2A 및 4.2V로 3시간 동안 전지를 충전한다.
- [0181] ii. 전지를 콘크리트와 같은 단단한 표면 위에 놓는다.
- [0182] iii. 고온 테이프를 전지 표면에 열전대를 부착하고 양극 및 음극 탭들을 전압계에 연결한다.
- [0183] iv. 전지의 중심을 가로지르는 그것의 측면에 강철 로드(직경 15.8mm±0.1mm×길이 약 70mm)를 놓는다.
- [0184] v. 전지 위의 610±25mm의 높이에 9.1±0.46kg 강철 블록(직경 75mm×높이 290mm)을 매단다.
- [0185] vi. 강철 블록을 안내하기 위해 격납 튜브(8cm 내경)를 사용하여, 강철 블록을 튜브를 통해 풀어 놓고 전지 표
면 위에 놓인 강철 막대 위로 떨어지게 하여 온도를 기록하면서 분리기를 파손시킨다.
- [0186] vii. 전지 온도가 실온 근처에서 안정화될 때까지 강철 막대와 강철 블록을 전지 표면 위에 둔다.
- [0187] viii. 테스트를 끝낸다.
- [0188] 이하는 과충전 테스트를 수행하는 일반화된 단계들이다.
- [0189] i. 2A 및 4.2V로 3시간 동안 전지를 충전한다.
- [0190] ii. 충전된 전지를 실온 오븐에 넣는다.
- [0191] iii. 전지를 전원 공급 장치(Hewlett-Packard에서 제조함)에 연결한다.
- [0192] iv. 전원 공급 장치의 전압과 전류를 12V와 2A로 설정한다.
- [0193] v. 온도와 전압을 기록하면서 과충전 테스트를 시작하기 위해 전원 공급 장치를 켜다.
- [0194] vi. 전지 온도가 낮아지고 실온 근처에서 안정화될 때 테스트를 끝낸다.
- [0195] 이하는 저항 측정 테스트를 수행하는 일반화된 단계들이다.
- [0196] i. 금속판(~12×~ 8cm)에 탭이 있는 하나의 사각형 구리 포일(4.2×2.8cm)을 놓는다. 그런 다음 열 감지 테이
프 조각을 잘라 조심스럽게 사각형 구리 포일을 덮는다.
- [0197] ii. 구리 페이퍼보다 약간 큰 전극 조각을 자른다. 전극을 구리 포일 위에 놓는다.
- [0198] iii. 전극 표면 상에 탭이 있는 다른 구리 포일(4.2×2.8cm)을 놓고, 그것으로 단계들 i-ii를 반복한다.
- [0199] iv. 이 시점에서, 그들을 조심스럽게 함께 넣고 고온 테이프를 사용하여 그들을 덮고 공기 방울을 제거한다
- [0200] v. "V"자형 금속 조각을 양쪽 탭에서 잘라낸다.
- [0201] vi. 완성된 스트립을 금속 클램프에 부착하고 나사를 조인다. 나사가 실제로 조여졌는지 확인한다.
- [0202] vii. Battery HiTester(Hioki USA Corp.에서 제조함)의 커넥터에 탭을 부착하여 저항을 측정하여 측정을 위해
좋은 샘플이 만들어졌는지 확인한다.
- [0203] viii. 금속 클램프를 오븐 안에 넣고 "V"자형 탭을 커넥터에 연결한 다음 나사를 조인다. 열전대를 금속 클램
프에 테이프를 고정한다.
- [0204] ix. Battery HiTester를 오븐으로부터의 전선에 부착한다. 양극과 음극 전선들을 섞어서는 안된다.
- [0205] x. 오븐을 닫고 온도를 분당 4℃로 200℃로 설정하고, 테스트를 시작한다. 15초마다 데이터를 기록한다.
- [0206] xi. 금속 클램프와 오븐이 200℃가 약간 넘게 되면 데이터 기록을 중단한다.
- [0207] xii. 오븐과 Battery HiTester를 끈다.

- [0208] xiii. 테스트를 끝낸다.
- [0209] 이하는 사이클 수명 절차를 수행하는 일반화된 단계들이다.
- [0210] i. 5분 동안 놓는다.
- [0211] ii. 1A에서 2.8V까지 방전한다.
- [0212] iii. 20분 동안 놓는다.
- [0213] iv. 270분 동안 0.7A에서 4.2V까지 충전한다.
- [0214] v. 10분 동안 놓는다.
- [0215] vi. 0.7A에서 2.8V까지 방전한다.
- [0216] vii. 10분 동안 놓는다.
- [0217] viii. 단계들 iii 내지 vii를 100번 반복한다.
- [0218] ix. 테스트를 끝낸다.
- [0219] 이하는 1A, 3A, 6A, 및 10A에서의 방전 동안 저항 층을 갖는 배터리 전지를 테스트하는 일반화된 단계들이다. 각 테스트에서, 배터리 전지는 제어된 일정한 온도, 예를 들어 50°C의 챔버에서 테스트된다.
- [0220] i. 5분 동안 놓는다.
- [0221] ii. 1A에서 2.8V로 방전한다.
- [0222] iii. 20분 동안 놓는다.
- [0223] iv. 270분 동안 0.7A로 4.2V까지 충전한다.
- [0224] v. 10분 동안 놓는다.
- [0225] vi. 1A에서 2.8V로 방전한다.
- [0226] vii. 10분 동안 놓는다.
- [0227] viii. 270분 동안 0.7A에서 4.2V까지 충전한다.
- [0228] ix. 10분 동안 놓는다.
- [0229] x. 3A에서 2.8V로 방전한다.
- [0230] xi. 270분 동안 0.7A에서 4.2V까지 충전한다.
- [0231] xii. 10분 동안 놓는다.
- [0232] xiii. 6A에서 2.8V까지 방전한다.
- [0233] xiv. 270분 동안 0.7A에서 4.2V까지 충전한다.
- [0234] xv. 10분 동안 놓는다.
- [0235] xvi. 10A에서 2.8V까지 방전한다.
- [0236] xvii. 10분 동안 놓는다.
- [0237] xviii. 테스트를 끝낸다.
- [0238] 정의들
- [0239] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 개시내용이 속하는 기술 분야의 통상의 기술자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 섹션의 용어에 대한 정의가 여러 개인 경우 별도로 명시하지 않는 한 본 섹션의 것들이 우선한다.
- [0240] 본원에서 사용된 바와 같이, "고 에너지 밀도 재충전가능(HEDR) 배터리"는 단위 중량 당 비교적 큰 양의 전기 에너지를 약 50W-hr/kg 또는 그 이상으로 저장할 수 있고 재사용을 위해 설계되고, 반복 사용 후 재충전이 가능

한 배터리를 의미한다. HEDR 배터리의 비제한적인 예는 금속-이온 배터리 및 금속 배터리를 포함한다.

- [0241] 본원에서 사용된 바와 같이, "금속-이온 배터리"는 방전시 금속 이온이 음극으로부터 양극으로 이동하고, 충전시 그 반대로 이동하는 임의의 재충전가능 배터리 유형을 의미한다. 금속-이온 배터리의 비제한적인 예는 리튬-이온, 알루미늄-이온, 칼륨-이온, 나트륨-이온, 마그네슘-이온 등을 포함한다.
- [0242] 본원에 사용된 바와 같이, "금속 배터리"는 애노드가 금속 또는 금속 합금인 임의의 재충전가능 배터리 유형을 의미한다. 애노드는 고체 또는 액체일 수 있다. 금속 이온은 방전시 음극으로부터 양극으로 이동하고 충전시 그 반대로 이동한다. 금속 배터리의 비제한적인 예는 M-S, M-NiCl₂, M-V₂O₅, M-Ag₂VP₂O₈, M-TiS₂, M-TiO₂, M-MnO₂, M-Mo₃S₄, M-MoS₆Se₂, M-MoS₂, M-MgCoSiO₄, M-Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO₄ 등을 포함하고, 여기서 M = Li, Na, K, Mg, Al, 또는 Zn이다.
- [0243] 본원에 사용된 바와 같이, "리튬-이온 배터리"는 방전시 리튬 이온이 음극으로부터 양극으로 이동하고 충전시 그 반대로 이동하는 임의의 재충전가능 배터리 유형을 의미한다. 리튬-이온 배터리의 비제한적인 예는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 철 인산염(LiFePO₄), 리튬 코발트 인산염(LiCoPO₄), (LiMnO₃)_x(LiMO₂)(M = Ni, Co, Mn)과 같은 리튬 과잉 적층된 산화물, 감람석, LiMSiO₄(M =철, 코발트, 니켈 및 바나듐); 리튬 망간 산화물(LiMn₂O₄), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂), 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(LiNiMnCoO₂), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물(LiNiCoAlO₂), 리튬 티타네이트(Li₄Ti₅O₁₂), 리튬 이산화 티타늄, 리튬/그래핀, 리튬/그래핀 산화물 코팅된 황, 리튬-황, 리튬-퍼퓨린 등을 포함한다. 리튬-이온 배터리에는 또한 실리콘-탄소 나노복합체 애노드 등을 비롯한 다양한 애노드가 포함될 수 있다. 리튬-이온 배터리는 작은 원통형(단자가 없는 솔리드 바디), 큰 원통형(큰 나사식 단자가 있는 솔리드 바디), 프리즘 형(큰 나사식 단자가 있는 반 경질 플라스틱 케이스), 및 파우치(부드럽고 평평한 바디)를 포함하는 다양한 형상일 수 있다. 리튬 중합체 배터리는 부드러운 패키지 또는 파우치에 넣을 수 있다. 이들 배터리의 전해질은 액체 전해질(카보네이트계 또는 이온 등), 고체 전해질, 중합체 기반 전해질 또는 이들 전해질의 혼합물일 수 있다.
- [0244] 본원에 사용된 바와 같이, "알루미늄-이온 배터리"는 방전시 알루미늄 이온이 음극으로부터 양극으로 이동하고 충전시 그 반대로 이동하는 임의의 재충전가능 배터리 유형을 의미한다. 알루미늄-이온 배터리의 비제한적인 예는 Al_nM₂(XO₄)₃, 여기서 X = Si, P, S, Mo, As 등; 및 M = Fe, Ca, Mg, V, Cr 등; Al_x(V₄O₈), Al_xNiS₂, Al_xFeS₂, Al_xVS₂ 및 Al_xWS₂ 등과 같은 알루미늄 전이-금속 산화물(Al_xMO₂, 여기서, M = Fe, Mn, Ni, Mo, Co, Cr, Ti, V 등)을 포함한다.
- [0245] 본원에 사용된 바와 같이, "칼륨-이온 배터리"는 방전시 칼륨 이온이 음극으로부터 양극으로 이동하고 충전시 그 반대로 이동하는 임의의 재충전가능 배터리 유형을 의미한다. 칼륨-이온 배터리의 비제한적인 예는 K_nM₂(XO₄)₃, 여기서 X = Si, P, S, Mo, As 등; 및 M = Fe, Ca, Mg, V, Cr 등; 칼륨 전이-금속 산화물(KMO₂, 여기서 M = Fe, Mn, Ni, Mo, Co, Cr, Ti, V 등) 등을 포함한다.
- [0246] 본원에 사용된 바와 같이, "나트륨-이온 배터리"는 방전시 나트륨 이온이 음극으로부터 양극으로 이동하고 충전시 그 반대로 이동하는 임의의 재충전가능 배터리 유형을 의미한다. 나트륨-이온 배터리의 비제한적인 예는 Na_nM₂(XO₄)₃, 여기서 X = Si, P, S, Mo, As 등; 및 M = Fe, Ca, Mg, V, Cr 등; NaV_{1-x}Cr_xPO₄F, NaVPO₄F, Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇), Na₂FePO₄F, Na₂FeP₂O₇, Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂, Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3})O₂, NaTiS₂, NaFeF₃; Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂, Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3})O₂, Na_xMo₂O₄, NaFeO₂, Na_{0.7}CoO₂, NaCrO₂, NaMnO₂, Na_{0.44}MnO₂, Na_{0.7}MnO₂, Na_{0.7}MnO_{2.25}, Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O₂, Na_{0.61}Ti_{0.48}Mn_{0.52}O₂와 같은 나트륨 전이-금속 산화물(NaMO₂, 여기서, M = Fe, Mn, Ni, Mo, Co, Cr, Ti, V 등); Na_{1+x}V₃O₈, Na_xV₂O₅, 및 Na_xVO₂ (x = 0.7, 1)와 같은 바나듐 산화물 등을 포함한다.
- [0247] 본원에 사용된 바와 같이, "마그네슘-이온 배터리"는 방전시 마그네슘 이온이 음극으로부터 양극으로 이동하고 충전시 그 반대로 이동하는 임의의 재충전가능 배터리 유형을 의미한다. 마그네슘-이온 배터리의 비제한적인 예는 Mg_nM₂(XO₄)₃, 여기서 X = Si, P, S, Mo, As 등; 및 M = Fe, Ca, Mg, V, Cr 등; 마그네슘 전이-금속 산화물(MgMO₂ 여기서 M = Fe, Mn, Ni, Mo, Co, Cr, Ti, V 등) 등을 포함한다.
- [0248] 본원에 사용된 바와 같이, "실리콘-이온 배터리"는 방전시 실리콘 이온이 음극에서 양극으로 이동하고 충전시 그 반대로 이동하는 임의의 재충전가능 배터리 유형을 의미한다. 실리콘-이온 배터리의 비제한적인 예는

$\text{Si}_n\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$, 여기서 X = Si, P, S, Mo, As 등; 및 M = Fe, Ca, Mg, V, Cr 등; 실리콘 전이-금속 산화물(SiMO_2 여기서 M = Fe, Mn, Ni, Mo, Co, Cr, Ti, V 등) 등을 포함한다.

- [0249] 본원에 사용된 바와 같이, "결합제"는 큰 부피 변화의 무한정 내성과 함께 기계적 접착력 및 연성을 제공하는 임의의 재료를 의미한다. 결합제의 비제한적인 예는 스티렌 부타디엔 고무(SBR)계 결합제, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)계 결합제, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)계 결합제, 폴리(아크릴산)(PAA)계 결합제, 폴리비닐산(PVA)계 결합제, 폴리(비닐피롤리돈)(PVP)계 결합제 등을 포함한다.
- [0250] 본원에 사용된 바와 같이, "전도성 첨가제"는 재료의 전도성을 증가시키는 임의의 물질을 의미한다. 전도성 첨가제의 비제한적인 예는 카본 블랙 첨가제, 흑연 비수성 초미세 탄소(UFC) 현탁액, 탄소 나노튜브 복합체(CNT) 첨가제(단일 및 다중 벽), 탄소 나노-오니언(CNO) 첨가제, 그래핀계 첨가제, 환원된 그래핀 산화물(rGO), 전도성 아세틸렌 블랙(AB), 전도성 폴리(3-메틸티오펜)(PMT), 필라멘트 니켈 분말 첨가제, 알루미늄 분말, 리튬 니켈 망간 코발트 산화물 등과 같은 전기 화학적으로 활성인 산화물 등을 포함한다.
- [0251] 본원에 사용된 바와 같이, "금속 포일"은 고전압 하에서 안정한 임의의 금속 포일을 의미한다. 금속 포일의 비제한적인 예는 알루미늄 포일, 구리 포일, 티타늄 포일, 강철 포일, 나노-카본 페이퍼, 그래핀 페이퍼, 탄소 섬유 시트 등을 포함한다.
- [0252] 본원에 사용된 바와 같이, "세라믹 분말"은 소성되지 않은 임의의 전기 절연체 또는 전기 전도체를 의미한다. 세라믹 분말 재료의 비제한적인 예는 바륨 티타네이트(BaTiO_3), 지르코늄 바륨 티타네이트, 스트론튬 티타네이트(SrTiO_3), 칼슘 티타네이트(CaTiO_3), 마그네슘 티타네이트(MgTiO_3), 칼슘 마그네슘 티타네이트, 아연티타네이트(ZnTiO_3), 란탄 티타네이트(LaTiO_3), 및 네오디뮴 티타네이트($\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), 바륨 지르코네이트(BaZrO_3), 칼슘 지르코네이트(CaZrO_3), 납 마그네슘 니오베이트, 납 아연 니오베이트, 리튬 니오베이트(LiNbO_3), 바륨 스타네이트(BaSnO_3), 칼슘 스타네이트(CaSnO_3), 마그네슘 알루미늄 실리케이트, 나트륨 실리케이트(NaSiO_3), 마그네슘 실리케이트(MgSiO_3), 바륨 탄탈레이트(BaTa_2O_6), 니오븀 산화물, 지르코늄 주석 티타네이트, 이산화실리콘(SiO_2), 알루미늄 산화물(Al_2O_3), 이산화티타늄(TiO_2) 등을 포함한다.
- [0253] 본원에서 사용된 바와 같이, "가스 발생체 재료"는 고온 또는 고전압에서 분해하여 가스 발생체 재료로부터 유도되거나 배터리 내에 포함된 다른 재료들(예를 들어, 전해질 및 전극)과 함께 가스 발생체 재료로부터 발생된 분해 발생물의 반응으로부터 간접적으로 가스를 발생하는 임의의 재료를 의미한다. 가스 발생체 재료의 비제한적인 예는 $\text{M}_n(\text{CO}_3)_m$, $\text{M}_n(\text{SO}_3)_m$, $\text{M}_n(\text{NO}_3)_m$, $^1\text{M}_n^2\text{M}_n(\text{CO}_3)_m$, $\text{NaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 등과 같은 무기 카보네이트 및 폴리메타크릴릭[- $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{COOM})\text{-}$]_p 및 폴리아크릴레이트 염들[- $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{COOM})\text{-}$]_p 등과 같은 유기 카보네이트 등을 포함하며, 여기서 M, ^1M , ^2M 은 Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; n은 1-3 및 m은 1-4이다. 일부 실시예들에서, M은 암모늄 이온, 피리디늄 이온 및 4차 암모늄 이온으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 일부 실시예들에서, 가스 발생체 재료는 분해하여 액체(예를 들어, 물)를 발생할 수 있다. 액체는 배터리 내에 함유된 다른 재료들과 반응하여 가스를 형성할 수 있으며 이 가스는 전극을 증박리할 것이다(예를 들어, 전해질[LiFP_6]과 반응하여 음극에 가스성 HF 및 리튬을 형성하여 수소 가스(H_2)를 형성하는 물). 전지의 온도가 액체의 증발 온도를 초과하면, 액체는 또한 상 전이를 거쳐 가스를 형성할 수 있으며 이 가스는 또한 전극을 증박리할 것이다.
- [0254] Thank-Metal Co., Ltd.에서 제조한 자동 코팅기(컴팩트 코터, 모델 번호 3R250W-2D)를 사용하여 층들을 금속 포일들 상에 코팅하였다. 이어서, 층들은 Beijing Sevenstar Huachuang Electronics Co., Ltd에서 제조한 캘린더 기계(모델 번호 X15-300-1-DZ)를 사용하여 원하는 두께로 압축되었다.
- [0255] 예들
- [0256] 이하, 예들을 사용하여 본 개시내용을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시내용은 이하의 예들로 제한되는 것은 아니다.
- [0257] 예 1
- [0258] 저항 측정, 50°C에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 및 사이클 수명 테스트에서의 평가를 위한 기준선

전극, 양극 및 음극, 및 완성된 전지 #1의 준비가 아래에 설명된다.

- [0259] A) 양극 준비의 예로서 POS1A의 준비.
- [0260] i) PVDF(21.6g)를 NMP(250g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(18g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC)(560.4g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조절을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 80°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 130°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μm 알루미늄箔 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 15.55mg/cm²이었다. 이어서, 양극 층을 약 117 μm 의 두께로 압축하였다. 여기서 만들어진 전극은 표준 흑연 전극에 대해 0 전압으로 간주되었고 온도와 관련하여 0V에서의 임피던스 측정, 및 전지 어셈블리를 위한 건조에 사용되었다.
- [0261] B) 음극 준비의 예로서 NEG2A의 준비
- [0262] i) CMC(5.2g)를 탈 이온수(~300g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(8.4g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) 단계 ii로부터의 슬러리에 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation; 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB) 및 합성 흑연(TIMCAL))(총 378.4g)을 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고형분 50%)(16.8g)을 첨가하여 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 70°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 100°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9 μm 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 9.14mg/cm²이었다. 이어서, 만들어진 음극 층을 약 117 μm 의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조에 사용되었다.
- [0263] C) 평가용 전지의 준비
- [0264] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 펀치하였고; ii) 양극을 125°C에서 10시간 동안 그리고 음극을 140°C에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-롤을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고; v) 단계 iv로부터의 백을 70°C 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 유기 카보네이트계 전해질을 함유하는 LiPF_6 로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 5시간 동안 C/20 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰다. 진공 상태에서, 전지를 펀치하여 가스를 방출한 다음 다시 밀봉하였다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 50°C에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 사이클 수명 테스트 등과 같은 다른 테스트들에 사용되었다.
- [0265] 도 15는 3.6V의 전지를 검사하는 것으로부터 수집된 양극에 대한 온도 증가와 관련한 저항을 나타낸다. 저항은 약 10배 감소한다. 도 18은 방전 전류 1, 3, 6, 10A에서의 방전 용량을 도시한다. 도 20은 1kHz에서의 전지 임피던스와 1A, 3A, 6A 및 10A 전류에서의 용량 및 1A에서의 것에 대한 3, 6, 10A에서의 용량의 비율을 열거한다. 도 22는 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 도 23은 충격 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다. 충격 테스트 중에 전지에 불이 났다. 도 25는 12V/2A 과충전 테스트 동안의 전지의 전압 및 온도 프로파일을 도시한다. 과충전 테스트 중에 전지에 불이 났다(도 28).
- [0266] 예 2
- [0267] 저항 측정, 50°C에서의 방전 성능 테스트, 충격 테스트, 과충전, 및 사이클 수명 테스트에서의 평가를 위한 CaCO_3 계 가스 발생체 및 저항성 층, 양극 및 음극, 및 완성된 전지 #3의 준비가 아래에 설명된다.
- [0268] A) 가스 발생체 및 저항성 층(제1 층) 준비의 예로서 양의 POS3B.
- [0269] i) Torlon®4000TF(0.8g)을 NMP(10g)에 용해시켰고, ii) PVDF(4.8g)를 NMP(~70g)에 용해시켰고, iii) 단계 i 및 ii에서 준비된 용액들을 혼합한 후, 카본 블랙(0.32g)을 첨가하여 6500rpm으로 10분 동안 혼합하였고; iv) 단계 iii)으로부터의 용액에 나노 CaCO_3 분말(34.08g)을 첨가하고 6500rpm으로 20분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 135°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 165°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μm 두께의 알루미늄箔 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 1mg/cm²이었다.
- [0270] B) 양극 준비(제2 층)의 예로서 POS3A의 준비.

[0271] i) PVDF(21.6g)를 NMP(250g)에 용해시켰고, ii) 카본 블랙(18g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)(560.4g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조절을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 85°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 135°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 POS3B(예 2A) 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 19.4mg/cm²이었다. 이어서, 양극 층을 약 153μm의 두께로 압축하였다. 여기서 만들어진 전극은 표준 흑연 전극에 대해 0 전압으로 간주되었고 온도와 관련하여 0V에서의 임피던스 측정에 사용되었다.

[0272] C) 음극 준비의 예로서 NEG3A의 준비

[0273] i) CMC(13g)를 탈 이온수(~1000g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(20g)을 첨가하여 약 6500rpm의 레이트로 15분 동안 혼합하였고; iii) 단계 ii로부터의 슬러리에 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation; 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB) 및 합성 흑연(TIMCAL)(총 945.92g)을 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고형분 50%)(42g)을 첨가하여 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 100°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 130°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9μm 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 11.8mg/cm²이었다. 이어서, 음극 층을 약 159μm의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조에 사용되었다.

[0274] D) 평가용 전지의 준비

[0275] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 편치하였고; ii) 양극을 125°C에서 10시간 동안 그리고 음극을 140°C에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-롤을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고, v) 단계 iv로부터의 백을 70°C 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 유기 카보네이트계 전해질을 함유하는 LiPF₆로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 8시간 동안 C/50 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰고; x) 진공 상태에서, 전지를 편치하여 가스를 방출한 다음 다시 밀봉하였다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 50°C에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 사이클 수명 테스트 등과 같은 다른 테스트들에 사용되었다.

[0276] 도 16은 0, 3.6 및 4.09V의 전지를 검사하는 것으로부터 수집된 양극에 대한 온도 증가와 관련한 저항을 나타낸다. 특히 전압들이 3.66 및 4V인 전지로부터 획득된 양극의 경우, 저항은 온도의 증가에 따라 증가한다. 도 19는 1, 3, 및 6A 전류 및 50°C에서의 방전 용량을 도시한다. 전지 용량은 전류가 증가함에 따라 상당히 감소하여, 저항성 층으로부터의 강한 영향을 나타낸다. 도 20은 1kHz에서의 전지 임피던스와 1A, 3A, 6A 및 10A 전류에서의 용량 및 1A에서의 것에 대한 3, 6, 10A에서의 용량의 비율을 열거한다. 도 26은 과충전 테스트 동안의 과충전 프로파일을 나타낸다. 도 28은 과충전 테스트 중 전지 최대 온도와 과충전 테스트가 끝날 때의 잔여 전류를 요약한 것이다. 도 29는 방전 용량 대 사이클 수를 도시한다. 전지는 기준선 전지의 것(2.5%)보다 양호한 거의 100%인 약 1% 용량을 손실했다. 도 22는 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 도 23은 충격 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다.

[0277] 예 3

[0278] 저항 측정, 50°C에서의 방전 테스트, 충격 테스트, 과충전 및 사이클 수명 테스트의 평가를 위한 50% Al₂O₃ 및 50% CaCO₃계 가스 발생체 및 저항성 층, 양극 및 음극, 및 완성된 전지 #4의 준비가 아래에 설명된다.

[0279] A) 가스 발생체 및 저항성 층(제1 층) 준비의 예로서 양의 POS4B.

[0280] i) Torlon®4000TF(0.8g)을 NMP(10g)에 용해시켰고; ii) PVDF(4.8g)를 NMP(~70g)에 용해시켰고; iii) 단계 i 및 ii에서 준비된 용액들을 혼합한 후, 카본 블랙(0.32g)을 첨가하여 6500rpm으로 10분 동안 혼합하였고; iv) 단계 iii으로부터의 용액에 나노 CaCO₃ 분말(17.04g)과 Al₂O₃ 분말(17.04g)을 넣고 6500rpm으로 20분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 135°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 165°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15μm 두께의 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 1mg/cm²이었다.

[0281] B) 양극 준비(제2 층)의 예로서 POS4A의 준비.

- [0282] i) PVDF(21.6g)를 NMP(250g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(18g)을 첨가하여 약 6500rpm의 레이트로 15분 동안 혼합하였고; iii) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)(560.4g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조절을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 85°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 135°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 POS4B(예 3A) 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 19.4mg/cm²이었다. 이어서, 양극 층을 약 153μm의 두께로 압축하였다. 여기서 만들어진 전극은 표준 흑연 전극에 대해 0 전압으로 간주되었고 온도와 관련하여 0V에서의 임피던스 측정에 사용되었다.
- [0283] C) 음극 준비의 예로서 NEG4A의 준비
- [0284] i) CMC(13g)를 탈 이온수(~1000g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(20g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) 단계 ii로부터의 슬러리에 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation, 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB) 및 합성 흑연(TIMCAL)(총 945.92g)을 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고형분 50%)(42g)을 첨가하여 약 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 100°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 130°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9μm 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 11.8mg/cm²이었다. 이어서, 음극 층을 약 159μm의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조에 사용되었다.
- [0285] D) 평가용 전지의 준비
- [0286] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 편치하였고; ii) 양극을 125°C에서 10시간 동안 그리고 음극을 140°C에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-롤을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고; v) 단계 iv로부터의 백을 70°C 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 유기 카보네이트계 전해질을 함유하는 LiPF₆로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 8시간 동안 C/50 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰고; x) 진공 상태에서, 전지를 편치하여 가스를 방출한 다음 다시 밀봉하였다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 50°C에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 사이클 수명 테스트 등과 같은 다른 테스트들에 사용되었다.
- [0287] 도 20은 1kHz에서의 전지 임피던스와 1A, 3A, 6A 및 10A 전류에서의 용량 및 1A에서의 것에 대한 3A, 6A, 및 10A에서의 용량의 비율을 열거한다. 도 22는 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 도 23은 충격 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다. 도 26은 12V/2A 과충전 테스트 동안의 전지 전압 및 온도의 전압 프로파일을 도시한다. 도 28은 과충전 테스트 시의 최대 전지 온도를 요약한 것이다.
- [0288] 예 4
- [0289] 저항 측정, 50°C에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 과충전, 및 사이클 수명 테스트에서의 평가를 위한 Al₂O₃과 나트륨 트리실리케이트(NaSiO₃)가 혼합된 것을 기반으로 하는 가스 발생체 및 저항성 층, 양극 및 음극, 및 완성된 전지 #5의 준비가 아래에 설명된다.
- [0290] A) 가스 발생체 및 저항성 층(제1 층) 준비의 예로서 양의 POS5B.
- [0291] i) Torlon®4000TF(0.8g)을 NMP(~10g)에 용해시켰고; ii) PVDF(4.8g)를 NMP(60g)에 용해시켰고; iii) 단계 i 및 ii에서 준비된 용액들을 혼합한 후, 카본 블랙(0.32g)을 첨가하여 6500rpm으로 10분 동안 혼합하였고; iv) 단계 iii로부터의 용액에 나노 Al₂O₃ 분말(17.04g)과 NaSiO₃(17.04g)을 첨가하고 6500rpm으로 20분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 135°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 165°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15μm 두께의 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 0.7mg/cm²이었다.
- [0292] B) 양극 준비(제2 층)의 예로서 POS5A의 준비.
- [0293] i) PVDF(21.6g)를 NMP(270g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(18g)을 첨가하여 약 6500rpm의 레이트로 15분 동안 혼합하였고; iii) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)(560.4g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 약 6500rpm의 레이트로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조절을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 85°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 135°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코

팅기를 사용하여 POS5B(예 4A) 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 19.4mg/cm²이었다. 이어서, 양극 층을 약 153μm의 두께로 압축하였다. 여기서 만들어진 전극은 표준 흑연 전극에 대해 0 전압으로 간주되었고 온도와 관련하여 0V에서의 임피던스 측정에 사용되었다.

[0294] C) 음극 준비의 예로서 NEG5A의 준비

[0295] i) CMC(13g)를 탈 이온수(~1000g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(20g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) 단계 ii로부터의 슬러리에 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation, 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB) 및 합성 흑연(TIMCAL)(총 945.92g)을 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고휘분 50%)(42g)을 첨가하고 약 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 100℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 130℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9μm 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 11.8mg/cm²이었다. 이어서, 음극 층을 약 159 μm의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조 대기 상태이다.

[0296] D) 평가용 전지의 준비

[0297] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 펀치하였고; ii) 양극을 125℃에서 10시간 동안 그리고 음극을 140℃에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-물을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고; v) 단계 iv로부터의 백을 70℃ 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 유기 카보네이트계 전해질을 함유하는 LiPF₆로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 8시간 동안 C/50 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰고; x) 진공 상태에서, 전지를 펀치하여 가스를 방출한 다음 다시 밀봉하였다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 50℃에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 사이클 수명 테스트 등과 같은 다른 테스트들에 사용되었다.

[0298] 도 18은 1kHz에서의 전지 임피던스와 1A, 3A, 6A 및 10A 전류에서의 용량 및 1A에서의 것에 대한 3A, 6A, 및 10A에서의 용량의 비율을 열거한다. 도 22는 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 도 23은 충격 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다. 도 28은 12V/2A 과충전 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다.

[0299] 예 5

[0300] 저항 측정, 50℃에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 과충전, 및 사이클 수명 테스트에서의 평가를 위한 52% CaCO₃ 및 48% PVDF계 가스 발생체 및 저항성 층, 양극 및 음극, 및 완성된 전지 #6의 준비가 아래에 설명된다.

[0301] A) 가스 발생체 및 저항성 층(제1 층) 준비의 예로서 양의 POS6B.

[0302] i) PVDF(23.25g)를 NMP(~250g)에 용해시켰고; ii) 단계 I에서 준비된 용액을 혼합한 후, 카본 블랙(1.85g)을 첨가하여 약 6500rpm의 레이트로 10분 동안 혼합하였고; iv) 단계 iii으로부터의 용액에 나노 CaCO₃ 분말(24.9g)을 첨가하고 6500rpm으로 20분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 135℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 165℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15μm 두께의 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 1mg/cm²이었다.

[0303] B) 양극 준비(제2 층)의 예로서 POS6A의 준비.

[0304] i) PVDF(24g)를 NMP(300g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(12g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.4}Co_{0.3}O₂(NMC)(558g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조절을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 85℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 135℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 POS6B(예 5A) 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 22mg/cm²이었다. 이어서, 양극 층을 약 167μm의 두께로 압축하였다. 여기서 만들어진 전극은 표준 흑연 전극에 대해 0 전압으로 간주되었고 온도와 관련하여 0V에서의 임피던스 측정에 사용되었다.

[0305] C) 음극 준비의 예로서 NEG6A의 준비.

[0306] i) CMC(9g)를 탈 이온수(~530g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(12g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하

였고; iii) 단계 ii로부터의 슬러리에 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation, 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB)(564g)를 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고형분 50%)(30g)을 첨가하여 약 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하기 위해 일부 물이 첨가되었고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 95℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 125℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9 μ m 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 12mg/cm²이었다. 이어서, 음극 층을 약 170 μ m의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조에 사용되었다.

[0307] D) 평가용 전지의 준비

[0308] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 펀치하였고; ii) 양극을 125℃에서 10시간 동안 그리고 음극을 140℃에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-물을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고; v) 단계 iv로부터의 백을 70℃ 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 유기 카보네이트계 전해질을 함유하는 LiPF₆로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 8시간 동안 C/50 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰고; x) 진공 상태에서, 전지를 펀치하여 가스를 방출한 다음 다시 밀봉하였다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 50℃에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 사이클 수명 테스트 등과 같은 다른 테스트들에 사용되었다.

[0309] 도 20은 1kHz에서의 전지 임피던스와 1A, 3A, 6A 및 10A 전류에서의 용량 및 1A에서의 것에 대한 3, 6, 및 10A에서의 용량의 비율을 열거한다. 도 22는 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 도 23은 충격 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다. 도 28은 과충전 테스트 시의 최대 전지 온도를 요약한 것이다.

[0310] 예 6

[0311] 화학적 분해 전압 측정을 위한 양극의 준비가 이하에 설명된다.

[0312] POS7B를 다음과 같이 준비하였다: (i) 탈 이온수(~300g)를 Carbpol®-934(19.64g)에 혼합하였고; (ii) Super-P®(160mg) 및 LiOH(200mg)를 단계 (i)에서 만들어진 슬러리에 첨가하여 5000rpm으로 30분 동안 혼합하였고; (iii) 적절한 양의 탈 이온수를 첨가하여 슬러리를 조정하여 코팅가능한 슬러리를 형성하였고, (iv) 슬러리를 구역 1에 대해 135℃로 설정되고 구역 2에 대해 165℃로 설정된 건조 온도를 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μ m 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 0.7mg/cm²이었다.

[0313] POS8B를 다음과 같이 준비하였다: (i) 탈 이온수(~100g)를 AI-50(19.85g)에 혼합하였고; (ii) Super-P®(160mg)를 단계 (i)에서 만들어진 슬러리에 첨가하여 5000rpm으로 30분 동안 혼합하였고; (iii) 적절한 양의 탈 이온수를 첨가하여 슬러리를 조정하여 코팅가능한 슬러리를 형성하였고, (iv) 슬러리를 구역 1에 대해 135℃로 설정되고 구역 2에 대해 165℃로 설정된 건조 온도를 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μ m 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 0.7mg/cm²이었다.

[0314] POS9B를 다음과 같이 준비하였다: (i) 탈 이온수(~322g)를 19.85g의 CMC-DN-800H에 혼합하였고; (ii) Super-P®(160mg)를 단계 (i)에서 만들어진 슬러리에 첨가하여 5000rpm으로 30분 동안 혼합하였고; (iii) 적절한 양의 탈 이온수를 첨가하여 슬러리를 조정하여 코팅 가능한 슬러리를 형성하였고, (iv) 슬러리를 구역 1에 대해 135℃로 설정되고 구역 2에 대해 165℃로 설정된 건조 온도를 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μ m 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 0.7mg/cm²이었다.

[0315] POS13B를 다음과 같이 준비하였다: (i) Torlon®4000TF(400mg)를 NMP(4g)에 용해시켰다. (ii) PVDF-A(2.4g)를 NMP(30g)에 용해시켰다. (iii) 두 용액을 혼합하고 Super-P®(160mg)를 첨가한 다음, 5000rpm으로 30분 동안 혼합하였다. (iv) La₂(CO₃)₃(17.04g) 또는 도 8에 열거된 염들을 상기 슬러리에 첨가하였고 5000rpm으로 30분 동안 함께 혼합하였다. (v) NMP를 증발시키기 위해 슬러리를 13℃로 설정된 제1 가열 구역 및 16℃로 설정된 제2 가열 구역에서 자동 코팅기로 15 μ m 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 0.7mg/cm²이었다.

[0316] 예 7

[0317] 가스 발생체 층으로 코팅된 양극에 대한 전기화학적 테스트가 아래에 설명된다.

[0318] 모든 저항성 층의 분해 전압이 실온에서 VMP2 다채널 전위차 기구를 사용하는 선형 주사 전위법(Linear Sweep

Voltammetry) 기술에 의해 3 전극 구성(동작 전극으로서 저항성 층, 및 기준 전극 및 대향 전극 둘 다로서 리튬 금속)으로 측정되었다. 저항성 층의 0.3cm × 2.0cm 조각은 동작 전극이었고, 리튬 금속의 0.3cm × 2.0cm 조각은 기준 전극과 대향 전극이었다. 이들 전극을 LiPF₆ 에틸렌 카보네이트계 전해질(5g)을 함유하는 유리에 넣었다. 스캔 레이트는 0 내지 6V의 전압 범위에서 5mV/초이다. 도 31 및 도 33은 이들 화합물의 분해 전압 프로파일을 도시한다. 도 32 및 34는 테스트된 각각의 화합물에 대한 피크 전류 및 피크 전압을 요약한 것이다.

[0319] 예 8

[0320] 과충전 테스트에서의 평가를 위한 CaCO₃계 가스 발생체 층, 양극 및 음극, 및 전지(#7)의 준비가 아래에 설명된다. 이 가스 발생체 층은 가스 발생체 층의 비저항이 배터리 방전 에너지의 대부분(> 50%)을 제공하는 에너지 층 또는 층의 것보다 (적어도 50% 이상) 저항성이 높도록 전도성 첨가제 함량이 소정 범위 내에 있으면 저항성 층이 될 수 있다. 가스 발생체 함량은 2% 내지 99%일 수 있다.

[0321] A) 가스 발생체 층(제1 층) 준비의 예로서 양의 POS071A.

[0322] i) Torlon®4000TF(0.9g)을 NMP(10g)에 용해시켰고; ii) PVDF(5.25g)를 NMP(~68g)에 용해시켰고; iii) 단계 i 및 ii에서 준비된 용액들을 혼합한 후, 카본 블랙(1.8g)을 첨가하여 약 6500rpm의 레이트로 10분 동안 혼합하였고; iv) 나노 CaCO₃ 분말(7.11g)과 134.94g의 LiNi_{0.33}Al_{0.33}Co_{0.33}O₂를 단계 iii으로부터의 용액에 첨가하고 약 6500rpm의 레이트로 20분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 90°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 140°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μ m 두께의 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 4mg/cm²이었다.

[0323] B) 양극 준비(제2 층)의 예로서 POS071B의 준비.

[0324] i) PVDF(25.2g)를 NMP(327g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(21g)을 첨가하여 약 6500rpm의 레이트로 15분 동안 혼합하였고; iii) LiNi_{0.82}Al_{0.03}Co_{0.15}O₂(NCA)(649g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 약 6500rpm의 레이트로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조절을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 85°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 135°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 POS071A 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 20.4mg/cm²이다. 이어서, 양극 층을 약 155 μ m의 두께로 압축하였다.

[0325] C) 음극 준비의 예로서 NEG015B의 준비

[0326] i) CMC(15g)를 탈 이온수(~951g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(15g)을 첨가하여 약 6500rpm의 레이트로 15분 동안 혼합하였고; iii) 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation; 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB)(945g))을 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 약 6500rpm의 레이트로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고, iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고희분 50%)(50g)을 첨가하고 약 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 100°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 130°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9 μ m 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 11mg/cm²이었다. 이어서, 음극 층을 약 155 μ m의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조 대기 상태이다.

[0327] D) 평가용 전지의 준비

[0328] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 펀치하였고; ii) 양극을 ~125°C에서 10시간 동안 그리고 음극을 ~140°C에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-롤을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고; v) 단계 iv로부터의 백을 70°C 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 카보네이트계 전해질로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 8시간 동안 C/50 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 과충전 테스트와 같은 다른 테스트들에 사용되었다.

[0329] 도 35는 과충전 테스트(2A 및 12V) 동안의 과충전 전압, 전지 온도 및 오븐 챔버 온도를 나타낸다. 과충전 테스트 동안 전지 최대 온도가 약 83°C이므로 전지는 오버 테스트를 훌륭하게 통과했다. 현재의 주제의 구현예들은 본원에서 제공된 설명과 일치하는 제조 물품(예를 들어, 장치, 시스템 등), 제조 방법 또는 사용 방법, 물질의 조성물 등을 포함할 수 있지만, 이들로 제한되지 않는다.

- [0330] 예 9
- [0331] 저항 측정, 50°C에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 및 사이클 수명 테스트에서의 평가를 위한 Al₂O₃계 저항성 층, 양극 및 음극, 및 완성된 전지 3의 준비가 아래에 설명된다.
- [0332] A) 저항 층(제1 층) 준비의 예로서 양의 POS3B.
- [0333] i) Torlon®4000TF(1g)를 NMP(10g)에 용해시키고; ii) PVDF(6g)를 NMP(70g)에 용해시키고; iii) 단계 i 및 ii에서 준비된 용액들을 혼합한 후, 카본 블랙(0.4g)을 첨가하여 6500rpm으로 10분 동안 혼합하고; iv) 단계 iii으로부터의 용액에 나노 Al₂O₃ 분말(42g)을 첨가하고 6500rpm의 레이트로 20분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 130°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 160°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μ m 두께의 구리 포일 상에 코팅한다. 최종 건조된 고체 하중은 약 1mg/cm²이다.
- [0334] B) 양극 준비(제2 층)의 예로서 POS3A의 준비.
- [0335] i) PVDF(21.6g)를 NMP(250g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(18g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NMC)(560.4g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조절을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 85°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 135°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 POS3B 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 19.4mg/cm²이었다. 이어서, 양극 층을 약 153 μ m의 두께로 압축하였다. 여기서 만들어진 전극을 표준 흑연 전극에 대해 0 전압이라고 부르며 온도와 관련하여 0V에서의 임피던스 측정에 사용되었다.
- [0336] C) 음극 준비의 예로서 NEG3A의 준비
- [0337] i) CMC(13g)를 탈 이온수(~1000g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(20g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) 단계 ii로부터의 슬러리에 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation; 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB) 및 합성 흑연(TIMCAL)(총 945.92g))을 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고흡분 50%)(42g)을 첨가하여 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 100°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 130°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9gm 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 11.8mg/cm²이었다. 이어서, 음극 층을 약 159 μ m의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조에 사용되었다.
- [0338] D) 평가용 전지의 준비
- [0339] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 편치하였고; ii) 양극을 125°C에서 10시간 동안 그리고 음극을 140°C에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-롤을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고; v) 단계 iv로부터의 백을 70°C 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 유기 카보네이트계 전해질을 함유하는 LiPF₆로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 8시간 동안 C/50 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰다. 진공 상태에서, 전지를 편치하여 가스를 방출한 다음 다시 밀봉하였다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 50°C에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 사이클 수명 테스트 등과 같은 다른 테스트들에 사용되었다.
- [0340] 도 38은 4.09V의 전지를 검사하는 것으로부터 수집된 양극에 대한 온도 증가와 관련한 저항을 나타낸다. 저항은 기준선 전지의 저항(도 37)과 비교하여 거의 변화하지 않는다. 도 42는 방전 용량 대 사이클 수를 도시한다. 전지는 기준선 전지의 것(2.5%)과 유사한 약 2% 용량을 손실했다. 도 36은 1kHz에서의 전지 임피던스와 1A, 3A, 6A 및 10A 전류에서의 용량 및 1A에서의 것에 대한 3A, 6A, 10A에서의 용량의 비율을 열거한다. 도 40은 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 도 41은 충격 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다.
- [0341] 예 10
- [0342] 저항 측정, 50°C에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 및 사이클 수명 테스트에서의 평가를 위한 50% 폴리아

크릴 라텍스 및 50% 바륨 티타네이트(BaTiO₂)계 저항성 층, 양극 및 음극, 및 완성된 전지 4의 준비가 아래에 설명된다.

- [0343] A) 저항 층(제1 층) 준비의 예로서 양의 POS4B.
- [0344] i) CMC(0.375g)를 탈 이온수(~30g)에 용해시켰고; ii) 단계 i에서 준비된 용액을 혼합한 후, 카본 블랙(1.75g)을 첨가하여 수 분 동안 혼합하였고; iii) 단계 ii로부터의 용액에 나노 BaTiO₂ 분말(25g)을 첨가하고 6500rpm으로 20분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; v) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 90℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 140℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μ m 두께의 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 0.7mg/cm²이었다.
- [0345] B) 양극 준비(제2 층)의 예로서 POS4A의 준비.
- [0346] i) PVDF(14.4g)를 NMP(~160g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(12g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂(NMC)(373.6g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조절을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 80℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 130℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 POS4B(예 2A) 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 15.2mg/cm²이었다. 이어서, 양극 층을 약 113 μ m의 두께로 압축하였다. 여기서 만들어진 전극은 표준 흑연 전극에 대해 0 전압이라고 불렸고 온도와 관련하여 0V에서의 임피던스 측정에 사용되었다.
- [0347] C) 음극 준비의 예로서 NEG3A의 준비
- [0348] i) CMC(7.8g)를 탈 이온수(~800g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(12g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) 단계 ii로부터의 슬러리에 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation; 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB) 및 합성 흑연(TIMCAL))(총 568.6g)을 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고형분 50%)(25.2g)을 첨가하여 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 70℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 100℃로 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9 μ m 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 8.99mg/cm²이었다. 이어서, 음극 층을 약 123 μ m의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조에 사용되었다.
- [0349] D) 평가용 전지의 준비
- [0350] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 편치하였고; ii) 양극을 125℃에서 10시간 동안 그리고 음극을 140℃에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-롤을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고; v) 단계 iv로부터의 백을 70℃ 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 유기 카보네이트계 전해질을 함유하는 LiPF₆로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 8시간 동안 C/50 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰다. 진공 상태에서, 전지를 편치하여 가스를 방출한 다음 다시 밀봉하였다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 50℃에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 사이클 수명 테스트 등과 같은 다른 테스트들에 사용되었다.
- [0351] 도 39는 1A, 3A, 6A 전류 및 50℃에서의 방전 용량을 도시한다. 전지 용량은 전류가 증가함에 따라 매우 빠르게 감소하여, 저항성 층으로부터 영향을 나타낸다. 도 36은 1kHz에서의 전지 임피던스와 1A, 3A, 6A, 및 10A 전류에서의 용량 및 1A에서의 것에 대한 3A, 6A, 10A에서의 용량의 비율을 열거한다. 도 40은 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 도 41은 충격 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다.
- [0352] 예 11
- [0353] 저항 측정, 50℃에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 및 사이클 수명 테스트에서의 평가를 위한 음극 내의 저항성 층, 음극, 양극, 및 완성된 전지 5의 준비가 아래에 설명된다.
- [0354] A) 양극 준비의 예로서 POS5A의 준비.
- [0355] i) PVDF(31.5g)를 NMP(~340g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(13.5g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂(NMC)(855g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하

여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조정을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 80℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 130℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μ m 알루미늄 포일 상에 첨가하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 14.8mg/cm²이었다. 이어서, 양극 층을 약 113 μ m의 두께로 압축하였다. 여기서 만들어진 전극은 표준 흑연 전극에 대해 0 전압으로 지정되었고 온도와 관련하여 0V에서의 임피던스 측정을 위해, 그리고 전지 어셈블리를 위한 건조에 사용되었다.

[0356] B) 음극 준비(제1 층)의 예로서 NEG5B의 준비

[0357] CMC(0.375g)를 탈 이온수(~90g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(1.75g)을 첨가하여 15분 동안 혼합하였고; BaTiO₃(총 25g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고형분 50%)(45.6g)을 첨가하여 약 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 90℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 140℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9 μ m 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다.

[0358] C) 음극 준비(제2 층)의 예로서 NEG5A의 준비

[0359] i) CMC(3.9g)를 탈 이온수(~350g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(6g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) 단계 ii로부터의 슬러리에 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation; 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB) 및 합성 흑연(TIMCAL))(총 283.8g)을 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고형분 50%)(25.2g)을 첨가하여 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 70℃로 설정된 제1 가열 구역 및 약 100℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 NEG5B(예 4B) 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 9.8mg/cm²이었다. 이어서, 음극 층을 약 114 μ m의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조에 사용되었다.

[0360] D) 평가용 전지의 준비

[0361] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 펀치하였고; ii) 양극을 125℃에서 10시간 동안 그리고 음극을 140℃에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-물을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고; v) 단계 iv로부터의 백을 70℃ 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 유기 카보네이트계 전해질을 함유하는 LiPF₆로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 5시간 동안 C/20 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰다. 진공 상태에서, 전지를 펀치하여 가스를 방출한 다음 다시 밀봉하였다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 50℃에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 사이클 수명 테스트 등과 같은 다른 테스트들에 사용되었다.

[0362] 도 36은 1kHz에서의 전지 임피던스와 1A, 3A, 6A 및 10A 전류에서의 용량 및 1A에서의 것에 대한 3A, 6A, 10A에서의 용량의 비율을 열거한다. 도 40은 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 도 41은 충격 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다.

[0363] 예 12

[0364] 저항 측정, 50℃에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트 및 사이클 수명 테스트에서의 평가를 위한 Al₂O₃과 나트륨 트리실리케이트(NaSiO₃)가 혼합된 것을 기반으로 하는 저항성 층, 양극 및 음극, 및 완성된 전지 6의 준비가 아래에 설명된다.

[0365] A) 저항 층(제1 층) 준비의 예로서 양의 POS6B.

[0366] i) Torlon®4000TF(0.8g)을 NMP(~10g)에 용해시켰고; ii) PVDF(4.8g)를 NMP(60g)에 용해시켰고; iii) 단계 i 및 ii에서 준비된 용액들을 혼합한 후, 카본 블랙(0.32g)을 첨가하여 6500rpm으로 10분 동안 혼합하였고; iv) 나노 Al₂O₃ 분말(17.04g)과 NaSiO₃(17.04g)을 단계 iii으로부터의 용액에 첨가하고 6500rpm으로 20분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; v) 이 슬러리를 약 135℃로 설정된 제1 가열 구역 및 NMP를 증발시키기 위해 약 165℃로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 15 μ m 두께의 알루미늄 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 0.7mg/cm²이었다.

- [0367] B) 양극 준비(제2 층)의 예로서 POS6A의 준비.
- [0368] i) PVDF(21.6g)를 NMP(270g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(18g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)(560.4g)를 단계 ii로부터의 슬러리에 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 점도 조절을 위해 일부 NMP가 첨가되었고; v) NMP를 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 85°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 135°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 POS6B(예 1A) 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 19.4mg/cm²이었다. 이어서, 양극 층을 약 153μm의 두께로 압축하였다. 여기서 만들어진 전극은 표준 흑연 전극에 대해 0 전압이라고 불렀고 온도와 관련하여 0V에서의 임피던스 측정에 사용되었다.
- [0369] C) 음극 준비의 예로서 NEG6A의 준비
- [0370] i) CMC(13g)를 탈 이온수(~1000g)에 용해시켰고; ii) 카본 블랙(20g)을 첨가하여 6500rpm으로 15분 동안 혼합하였고; iii) 단계 ii로부터의 슬러리에 음의 활성 흑연(JFE Chemical Corporation; 흑연화 메소페이즈 탄소 마이크로 비드(MCMB) 및 합성 흑연(TIMCAL)(총 945.92g)을 첨가하고 6500rpm으로 30분 동안 혼합하여 유동성 슬러리를 형성하였고; iv) 단계 iii에서 형성된 슬러리에 SBR(물에 현탁된 고희분 50%)(42g)을 첨가하여 6500rpm으로 5분 동안 혼합하였고; v) 매끄러운 코팅을 위해 점도를 조절하였고; vi) 물을 증발시키기 위해 이 슬러리를 약 100°C로 설정된 제1 가열 구역 및 약 130°C로 설정된 제2 가열 구역을 갖는 자동 코팅기를 사용하여 9μm 두께의 구리 포일 상에 코팅하였다. 최종 건조된 고체 하중은 약 11.8mg/cm²이었다. 이어서, 음극 층을 약 159 μm의 두께로 압축하였다. 만들어진 음극 층은 전지 어셈블리를 위한 건조 대기 상태이다.
- [0371] D) 평가용 전지의 준비
- [0372] i) 전극들을 전극 탭으로 조각들로 편치하였고; ii) 양극을 125°C에서 10시간 동안 그리고 음극을 140°C에서 10시간 동안 건조시켰고; iii) 양극과 음극을 분리기를 중간 층으로 하여 적층하였고; iv) 단계 iii에서 만들어진 젤리-롤을 알루미늄 복합 백 안에 평평하게 놓았고; v) 단계 iv로부터의 백을 70°C 진공 오븐에서 건조시켰고; vi) 단계 v로부터의 백을 유기 카보네이트계 전해질을 함유하는 LiPF_6 로 채웠고; vii) 단계 vi로부터의 백을 밀봉하였고; viii) 16시간 동안 놓았고; ix) 전지를 8시간 동안 C/50 레이트로 4.2V까지 다음에 2시간 동안 0.5C 레이트로 4.2V까지 충전한 다음, 20분 동안 놓아둔 다음에, 0.5C 레이트로 2.8V까지 방전시켰다. 진공 상태에서, 전지를 편치하여 가스를 방출한 다음 다시 밀봉하였다. 여기서 만들어진 전지는 등급을 매기는 데 그리고 50°C에서의 방전 능력 테스트, 충격 테스트, 사이클 수명 테스트 등과 같은 다른 테스트들에 사용되었다.
- [0373] 도 36은 1kHz에서의 전지 임피던스와 1A, 3A, 6A 및 10A 전류에서의 용량 및 1A에서의 것에 대한 3A, 6A, 10A에서의 용량의 비율을 열거한다. 도 40은 충격 테스트 동안의 전지 온도 프로파일을 도시한다. 도 41은 충격 테스트 시의 전지 최대 온도를 요약한 것이다.
- [0374] 위의 설명들 및 청구범위에서, "적어도 하나" 또는 "하나 이상"과 같은 문구가 나올 수 있으며, 요소들 또는 특징들의 결합 리스트가 뒤따른다. "및/또는"이라는 용어는 또한 두 개 이상의 요소들 또는 특징들의 목록에서 나올 수 있다. 달리 사용된 문맥에 암시적으로 또는 명시적으로 모순되지 않는 한, 그러한 문구는 열거된 요소들 또는 특징들 중 어느 것을 개별적으로 또는 나열된 요소들 또는 특징들 중 어느 것을 다른 나열된 요소들 또는 특징들 중 어느 것과 조합한 것을 의미하는 것으로 의도된다. 예를 들어, "A 및 B 중 적어도 하나"; "A와 B 중 하나 이상"; 및 "A 및/또는 B"이라는 문구는 각각 "A 단독, B 단독, 또는 A와 B 함께"를 의미하는 것으로 의도된다. 유사한 해석이 또한 세 개 이상의 항목을 포함하는 목록에도 적용된다. 예를 들어 "A, B 및 C 중 적어도 하나"; "A, B 및 C 중 하나 이상"; 및 "A, B 및/또는 C"라는 문구는 각각 "A 단독, B 단독, C 단독, A와 B 함께, A와 C 함께, B와 C 함께, 또는 A와 B와 C 함께"를 의미한다. 상기 또는 청구 범위에서의 "~에 기초한"이라는 용어의 사용은 언급되지 않은 특징들 또는 요소들이 또한 허용될 수 있도록 "적어도 부분적으로 기초하여"를 의미하는 것으로 의도된다.
- [0375] 본원에 설명된 주제는 바람직한 구성에 따라 시스템, 장치, 방법들 및/또는 물품들에서 구체화될 수 있다. 전술한 설명에서 설명된 구현예들은 본원에 설명된 요지와 부합하는 모든 구현예들을 나타내지는 않는다. 대신에, 그들은 설명된 주제와 관련된 양태들과 일치하는 일부 예일 뿐이다. 비록 약간의 변형들이 상술되었지만, 다른 수정들 또는 추가들이 가능하다. 특히, 본원 설명된 것 이외에 추가의 특징들 및/또는 변형들이 제공될 수 있다. 예를 들어, 전술한 구현예들은 개시된 특징들의 다양한 조합들 및 부조합들 및/또는 상기 개시된 몇 가지 추가 특징들의 조합들 및 부조합들에 관한 것일 수 있다. 또한, 첨부된 도면들 및/또는 본원에 설명된 논리 흐름들은 바람직한 결과를 달성하기 위해 도시된 특정 순서, 또는 순차적 순서를 반드시 요구하지는 않는다

다. 다른 구현예들은 다음의 청구범위의 범위 내에 있을 수 있다.

도면

도면1a

캐소드 집전체	101
캐소드 에너지 층	102
분리기	103
애노드 에너지 층	104
저항성 제한기 및 열 차단 층	105
애노드 집전체	106

도면1b

캐소드 집전체	101
캐소드 에너지 층	102
분리기	103
제1 애노드 에너지 층	107
저항성 제한기 및 열 차단 층	105
제2 애노드 에너지 층	108
애노드 집전체	106

도면1c

캐소드 집전체	101
저항성 제한기 및 열 차단 층	105
캐소드 에너지 층	102
분리기	103
애노드 에너지 층	104
애노드 집전체	106

도면1d

캐소드 집전체	101
제1 캐소드 에너지 층	109
저항성 제한기 및 열 차단 층	105
제2 캐소드 에너지 층	110
분리기	103
애노드 에너지 층	104
애노드 집전체	106

도면1e

캐소드 집전체	101
저항성 제한기 및 열 차단 층	111
캐소드 에너지 층	102
분리기	103
애노드 에너지 층	104
저항성 제한기 및 열 차단 층	112
애노드 집전체	106

도면1f

캐소드 집전체	101
저항성 제한기 및 열 차단 층	111
캐소드 에너지 층	102
분리기	103
저항성 제한기 및 열 차단 층	112
애노드 에너지 층	104
애노드 집전체	106

도면1g

캐소드 집전체	101
캐소드 에너지 층	102
저항성 제한기 및 열 차단 층	111
분리기	103
애노드 에너지 층	104
저항성 제한기 및 열 차단 층	112
애노드 집전체	106

도면2a

애노드 집전체	201
애노드 에너지 층	202
분리기	203
캐소드 에너지 층	204
저항성 제한기 및 불타 차단 층	205
캐소드 집전체	206

도면2b

애노드 집전체	201
애노드 에너지 층	202
분리기	203
제1 캐소드 에너지 층	207
저항성 제한기 및 불타 차단 층	205
제2 캐소드 에너지 층	208
캐소드 집전체	206

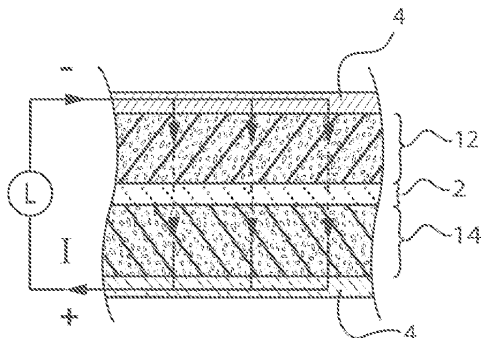
도면3a

애노드 집전체	301
애노드 에너지 층	302
분리기	303
캐소드 에너지 층	304
저항성 제한기; 열 차단; 및 불타 차단 층	305
캐소드 집전체	306

도면3b

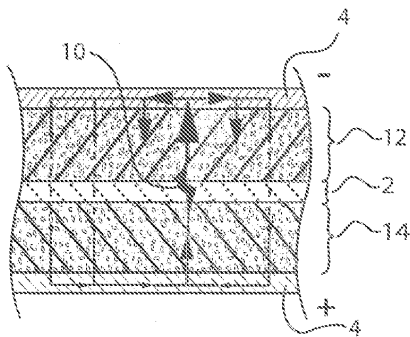
애노드 집전체	301
애노드 에너지 층	302
분리기	303
제1 캐소드 에너지 층	307
저항성 제한기; 열 차단; 및 불타 차단 층	305
제2 캐소드 에너지 층	308
캐소드 집전체	306

도면4a



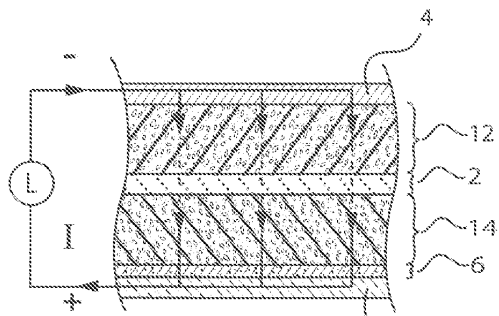
종래 기술 - 단락되지 않음

도면4b



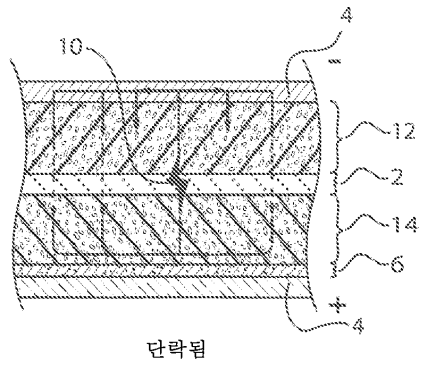
종래 기술 - 단락됨

도면4c

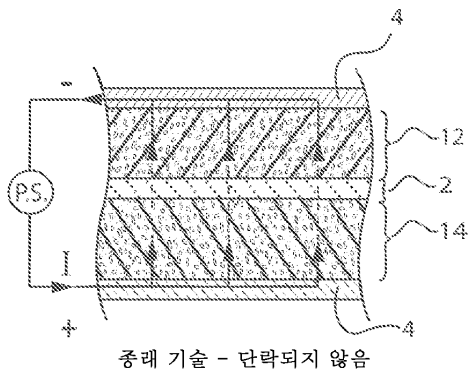


단락되지 않음

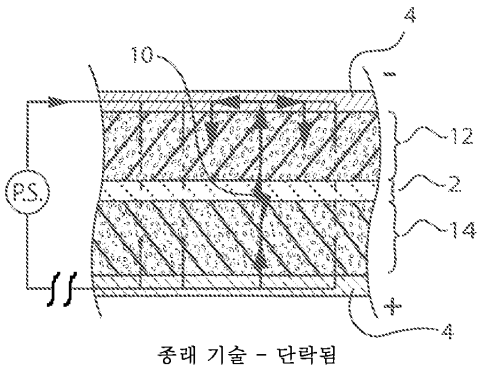
도면4d



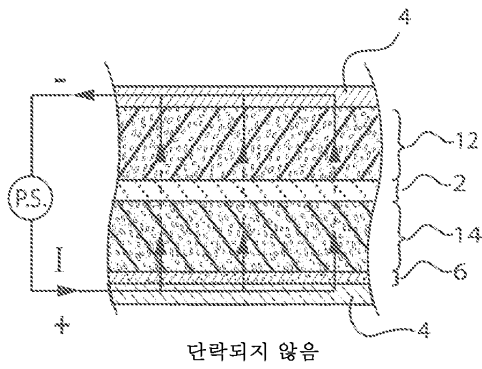
도면5a



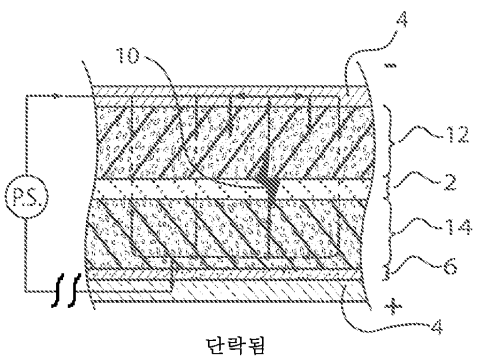
도면5b



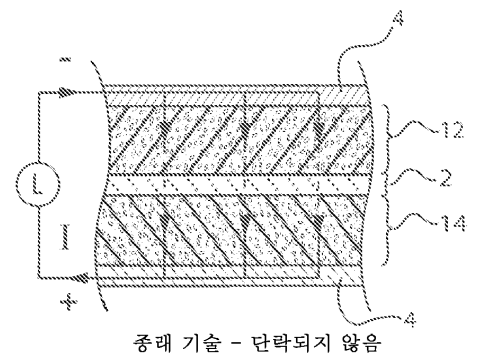
도면5c



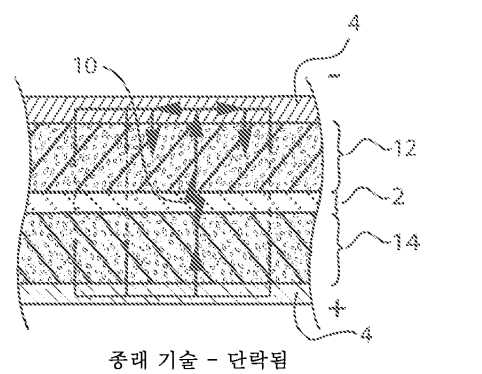
도면5d



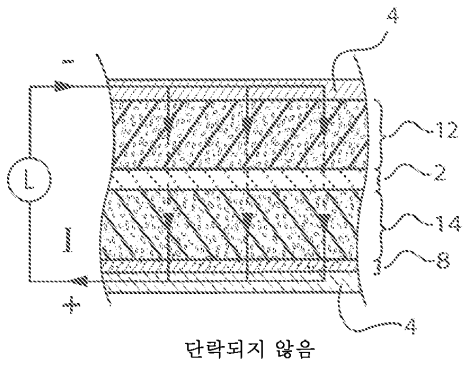
도면6a



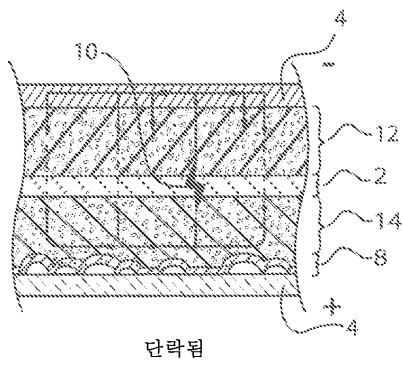
도면6b



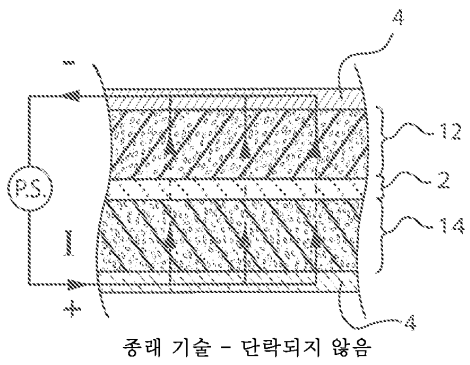
도면6c



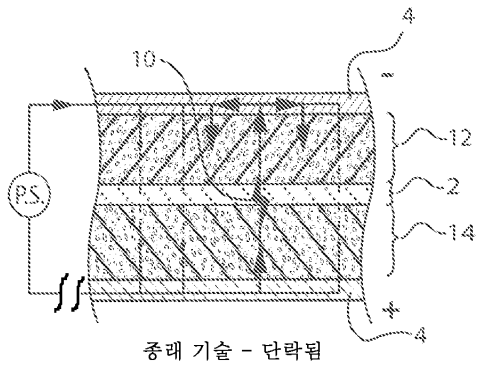
도면6d



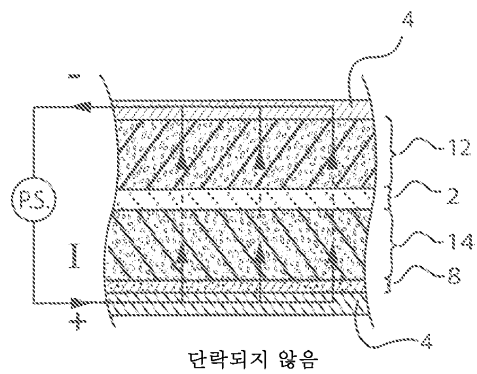
도면7a



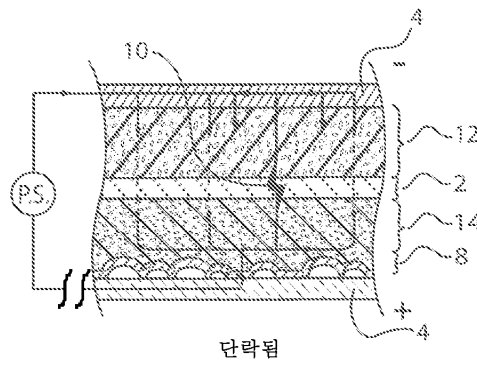
도면7b



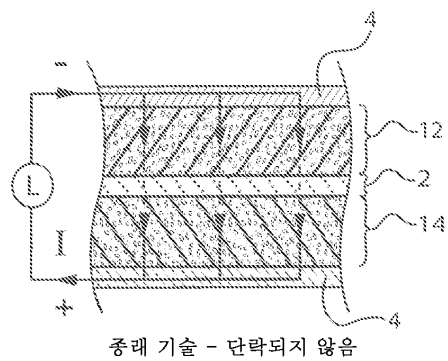
도면7c



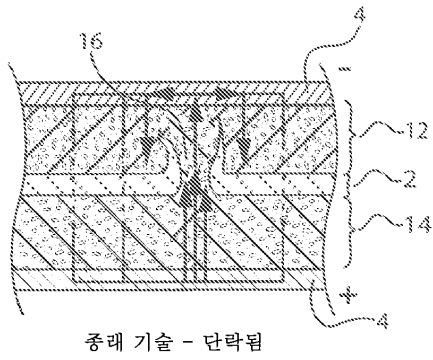
도면7d



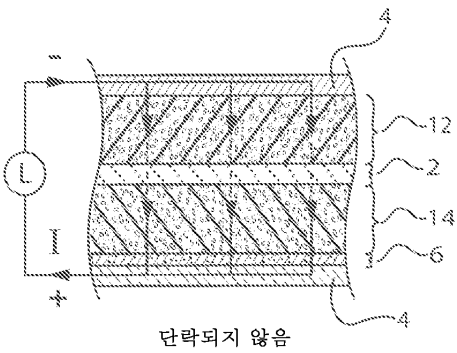
도면8a



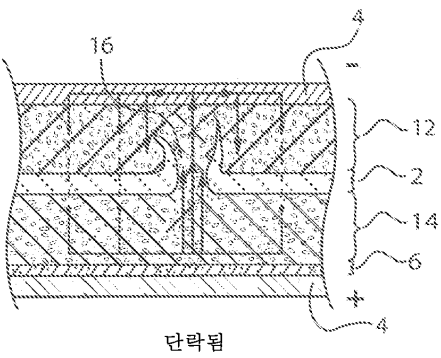
도면8b



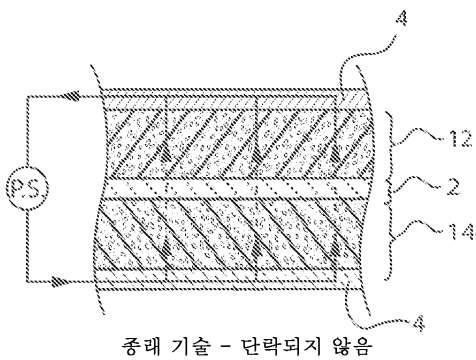
도면8c



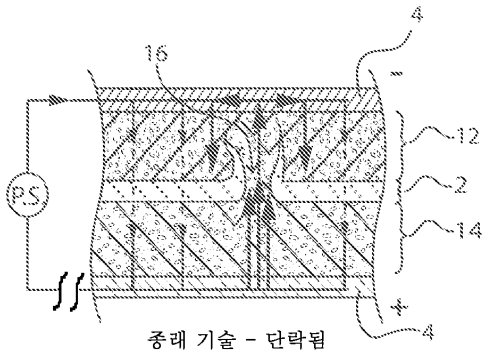
도면8d



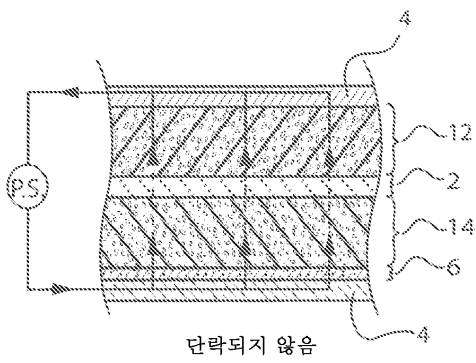
도면9a



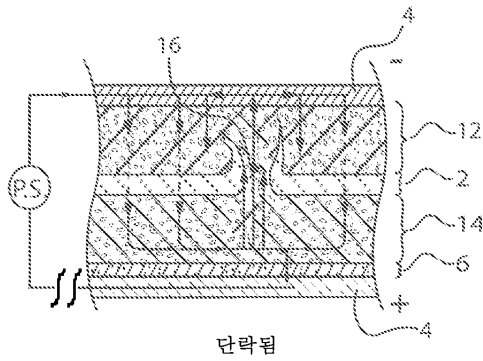
도면9b



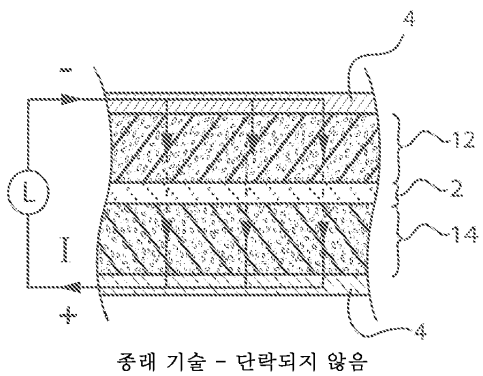
도면9c



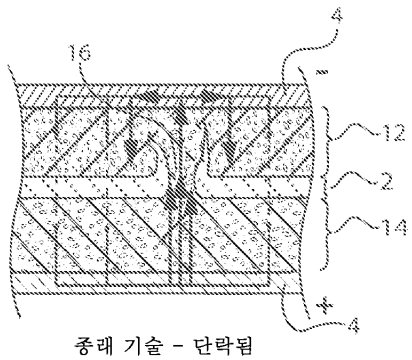
도면9d



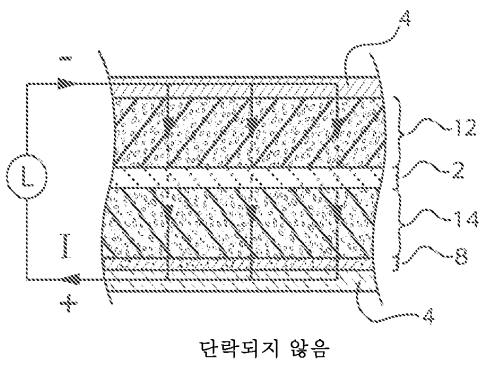
도면10a



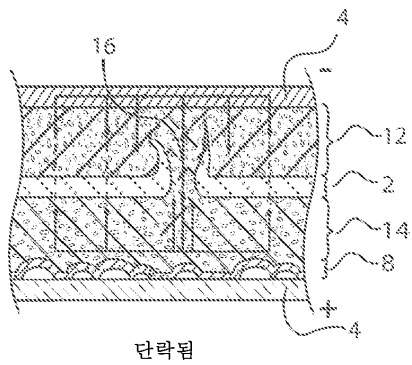
도면10b



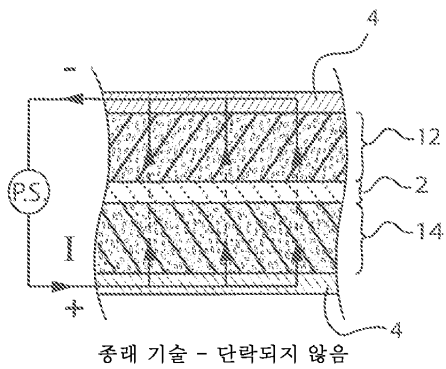
도면10c



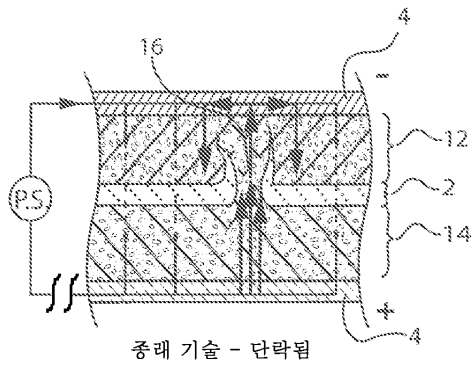
도면10d



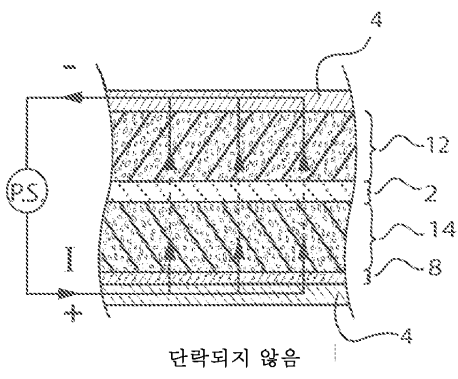
도면11a



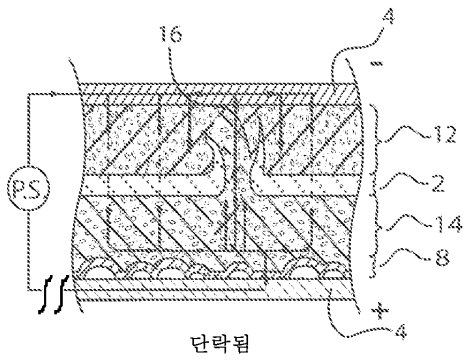
도면11b



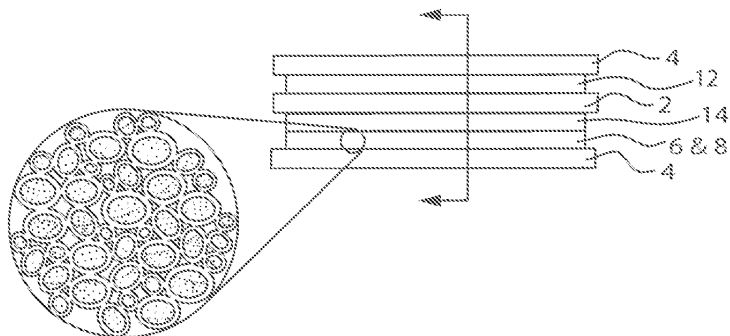
도면11c



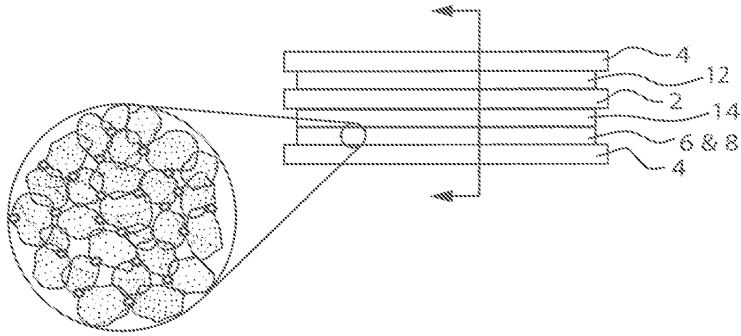
도면11d



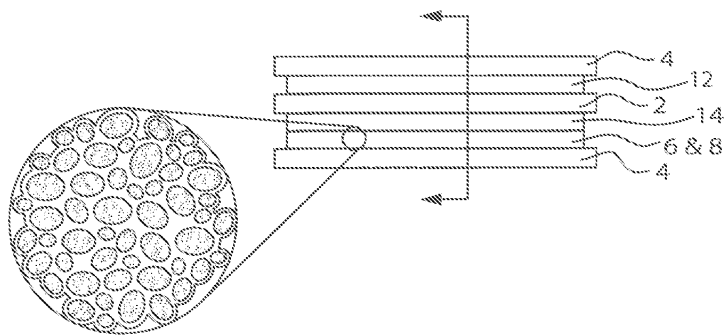
도면12a



도면12b



도면12c



도면13a

전지#	양극	음극	비고
1	<p>POS1A: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: 93.4%; 카본 블랙: 3%; PVDF: 3.6%; 하중: 15.55 mg/cm²; 두께: 117 μm.</p>	<p>NEG1A: SLP 30: 18.272%; MCMB: 75.728%; 카본 블랙: 2%; CMC: 1.5%; SBR: 2.5%; 하중: 9.14 mg/cm²; 두께: 117 μm.</p>	<p>기준선; 보호 층 없음</p>
2	<p>POS2A: $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$: 95.3%; 카본 블랙: 1.5%; PVDF: 3%; 분산제: 0.2%; 하중: 15.92 mg/cm²; 두께: 123 μm.</p>	<p>NEG2A: SLP 30: 18.872%; MCMB: 75.728%; 카본 블랙: 2%; CMC: 1.3%; SBR: 2.1%; 하중: 8.54 mg/cm²; 두께: 118 μm.</p>	<p>기준선; 보호 층 없음; 흑연에 대한 3.6V에서의 양의 POS2A의 저항 측정</p>
3	<p>POS3B: 제1 층 CaCo_3: 85.2%; 카본 블랙: 0.8%; TF-4000: 2%; PVDF: 12%; 제1 층 하중: 1 mg/cm²; 제1 층 두께: ~10 μm. POS3A: 제2 층 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$: 93.4%; 카본 블랙: 3%; PVDF: 3.6%. 전체 전극(2개의 층): 하중: 19.44 mg/cm²; 두께: ~148 μm.</p>	<p>NEG3A: SLP 30: 18.872%; MCMB: 75.728%; 카본 블랙: 2%; CMC: 1.3%; SBR: 2.1%; 하중: 11.8 mg/cm²; 두께: 159 μm.</p>	<p>양극 상에 코팅된 가스 발생 층</p>
4	<p>POS4B: 제1 층 Al_2O_3: 42.6%; CaCo_3: 42.6%; 카본 블랙: 0.8%; TF-4000: 2%; PVDF: 12%; 제1 층 하중: 1 mg/cm²; 제1 층 두께: 10 μm. POS4A: 제2 층 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: 93.4%; 카본 블랙: 3%; PVDF: 3.6%. 전체 전극(2개의 층): 하중: 19.4 mg/cm²; 두께: ~153 μm.</p>	<p>NEG4A: SLP 30: 18.872%; MCMB: 75.728%; 카본 블랙: 2%; CMC: 1.3%; SBR: 2.1%; 하중: 11.8 mg/cm²; 두께: 159 μm.</p>	<p>양극 상에 코팅된 저항 및 가스 발생 층</p>

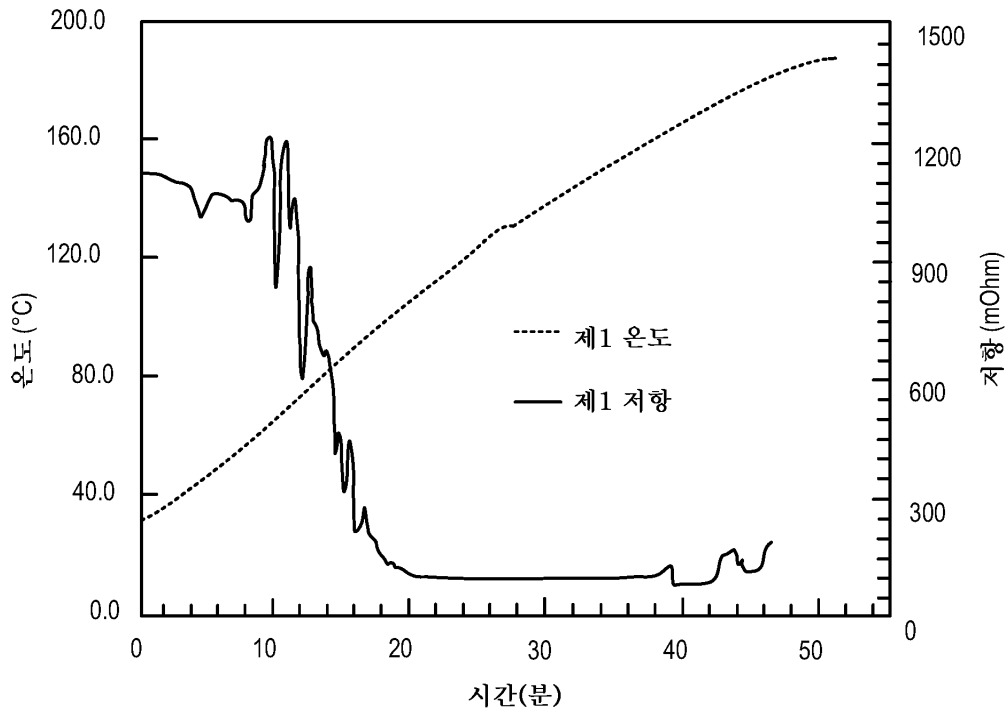
도면13b

5	<p>POS5B: 제1 층 Al_2O_3: 42.6%; $Na_2O_7Si_3$: 42.6%; 카본 블랙: 0.8%; TF-4000: 2%; PVDF: 12%. 제1 층 하중: 0.7 mg/cm²; 제1 층 두께: 10 μm. POS5A: 제2 층 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$: 95.%; 카본 블랙: 1.5%; PVDF: 3.5%. 전체 전극(2개의 층): 하중: 19.5 mg/cm²; 두께: ~150 μm.</p>	<p>NEG5A: SLP 30: 18.872%; MCMB: 75.728%; 카본 블랙: 2%; CMC: 1.3%; SBR: 2.1%; 하중: 11.8 mg/cm²; 두께: 159 μm.</p>	<p>양극 상에 코팅된 저항 및 가스 발생 층. ($Na_2O_7Si_3$은 공기 중에서 처리 동안 물을 흡수하고 석영, 나트륨 디실리케이트, 및 액체로 분해할 것이다)</p>
6	<p>POS6B: 제1 층 $CaCO_3$: 49.8%; 카본 블랙: 3.7%; PVDF: 46.5%; 제1 층 하중: 1 mg/cm²; 제1 층 두께: ~10 μm. POS6A: 제2 층 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$: 93%; 카본 블랙: 3%; PVDF: 4%; 전체 전극(2개의 층): 하중: 22 mg/cm²; 두께: ~167 μm.</p>	<p>NEG6A: MCMB: 94%; 카본 블랙: 2%; CMC: 1.5%; SBR: 2.5%; 하중: 12 mg/cm²; 두께: 170 μm.</p>	<p>양극 상에 코팅된 가스 발생 층</p>
7	<p>POS071A: 제1 층 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$: 89.96% $CaCO_3$: 4.74% 카본 블랙: 1.2%; TF-4000: 0.6% PVDF: 3.5% 제1 층 하중: 4 mg/cm² 제1 층 두께: ~0.04 mm POS071B: 제2 층 $LiNi_{0.82}Al_{0.03}Co_{0.15}O_2$: 92.8% 카본 블랙: 3% PVDF A: 3.6% TF-4000: 0.6% 전체 전극(2개의 층): 하중: 16 mg/cm² 두께: ~0.105 μm.</p>	<p>NEG015B: MCMB: 94.5% 카본 블랙: 1.5% CMC: 1.5% SBR: 2.5% 하중: ~11.8 mg/cm² 두께: ~0.155 mm.</p>	<p>제1 층, 가스 발생체는 가스 발생체 $CaCO_3$ 및 배터리 전지 용량을 최대화시키는 활성 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$를 함유한다</p>

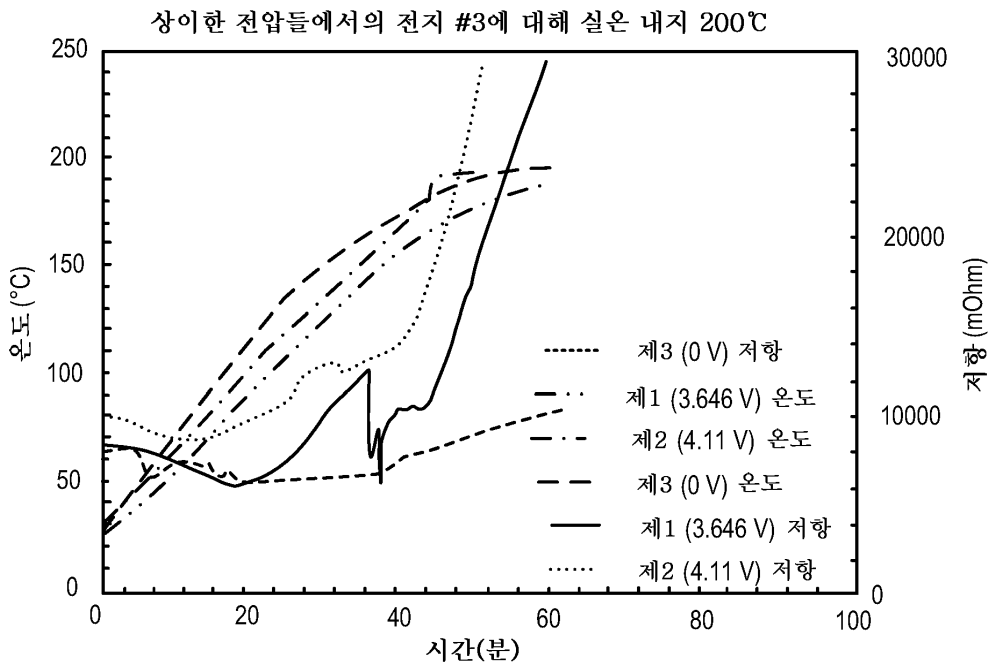
도면14

전극 ID	재료들	(%)	(g)	비고
POS7B	Carbopol®-934	98.2	19.64	CO ₃ ²⁻ 음이온을 갖는 중합체.
	Super-P®	0.8	0.16	
	LiOH	1	0.2	
POS8B	Al-50	99.2	19.84	CO ₂ 로 분해할 수 있는 카르보닐기 및 NH ₂ 기를 함유하는 중합체.
	Super-P®	0.8	0.16	
POS9B	CMC-DN-800H	99.2	19.84	NH ₄ 양이온들을 갖는 카르복실산기들을 함유하는 중합체
	Super-P®	0.8	0.16	
POS10B	ZnCO ₃ .Zn(OH) ₂	85.2	17.04	염
	Super-P®	0.8	0.16	
	Torlon® 4000TF	2	0.4	
	PVDF-A	12	2.4	
POS11B	Na ₂ SO ₃	85.2	17.04	염
	Super-P®	0.8	0.16	
	Torlon®4000TF	2	0.4	
	PVDF-A	12	2.4	
POS12B	CuCO ₃ . Cu(OH) ₂	85.2	17.04	염
	Super-P®	0.8	0.16	
	Torlon® 4000TF	2	0.4	
	PVDF-A	12	2.4	
POS13B	La ₂ (CO ₃) ₃	85.2	17.04	염
	Super-P®	0.8	0.16	
	Torlon®4000TF	2	0.4	
	PVDF-A	12	2.4	
POS14B	Cu(NO ₃) ₂	85.2	17.04	염
	Super-P®	0.8	0.16	
	Torlon®4000TF	12	2.4	
	PVDF-A	0.1	0.02	

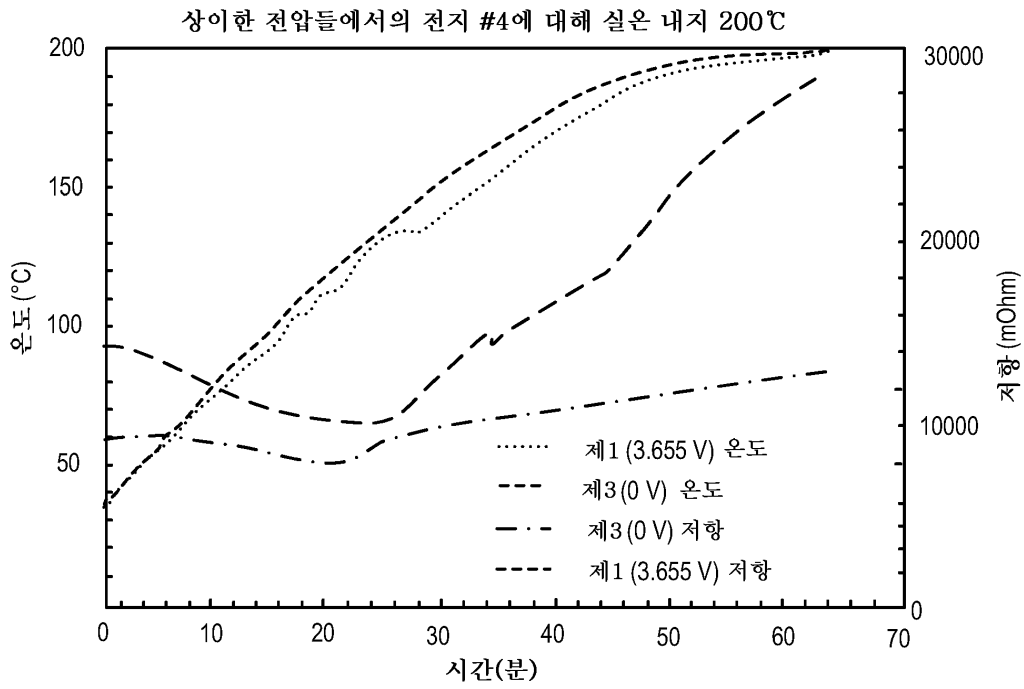
도면15



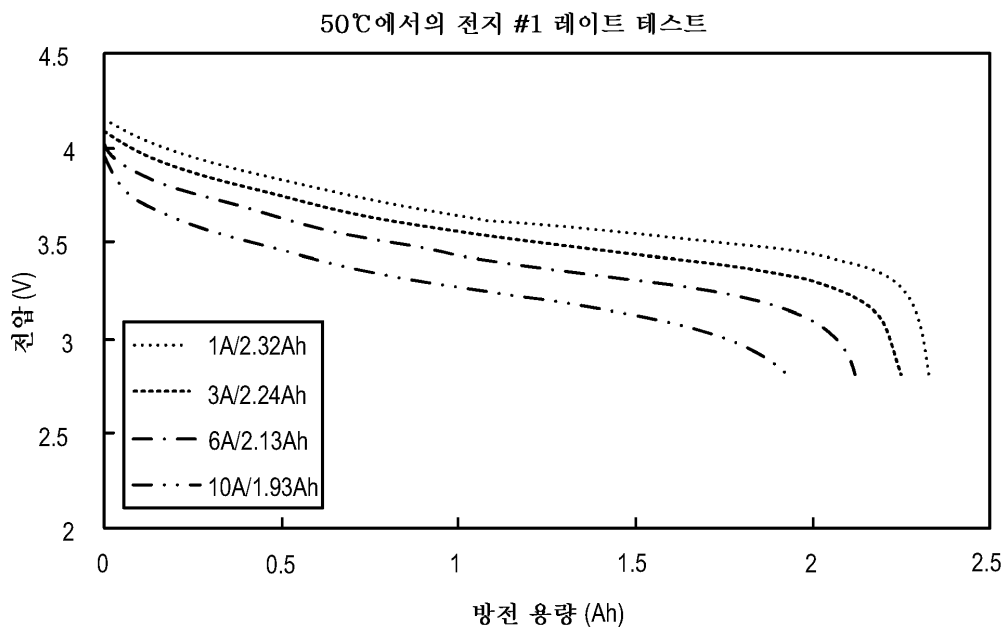
도면16



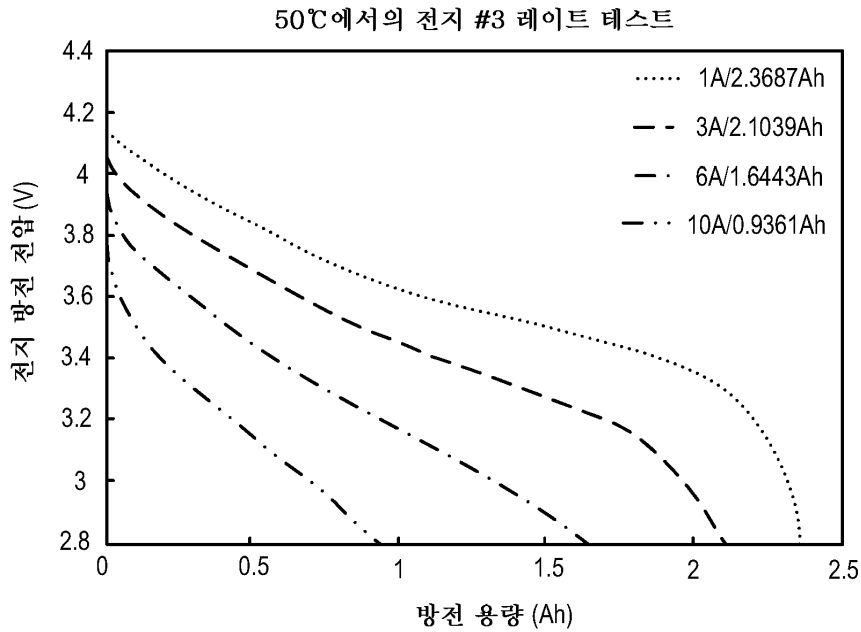
도면17



도면18



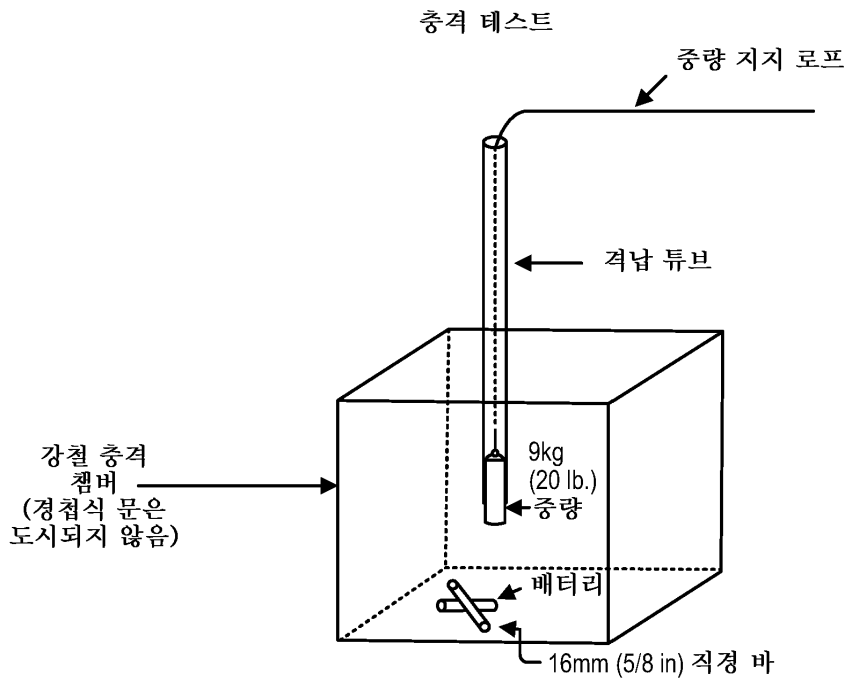
도면19



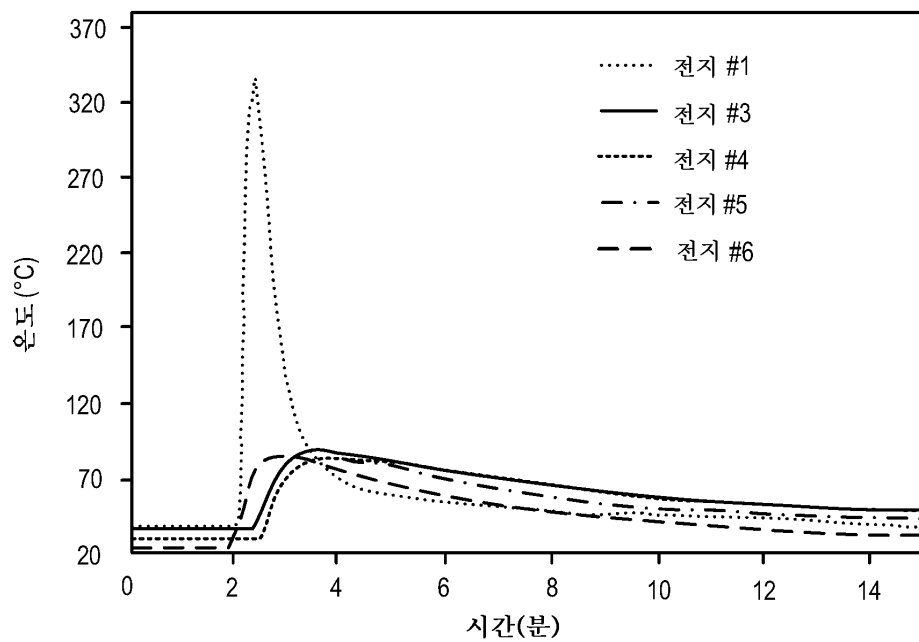
도면20

전지#	임피던스 (mohm)	1A 에서의 용량 (Ah)	3A 에서의 용량 (Ah)	6A 에서의 용량 (Ah)	10A 에서의 용량 (Ah)	비율 (3A에서의 용량/1A 에서의 용량)	비율 (6A에서의 용량/1A 에서의 용량)	비율 (10A에서의 용량/1A 에서의 용량)
1	14	2.32	2.24	2.13	1.93	0.97	0.95	0.91
3	51.6	2.3687	2.104	1.64	0.94	0.89	0.78	0.57
4	46.8	2.3809	2.2607	1.8414	1.0256	0.95	0.81	0.56
5	16.5	2.4168	2.3792	2.3	2.06	0.98	0.97	0.9
6	15.8	2.3383	2.2495	2.1446	1.967	0.96	0.95	0.92

도면21



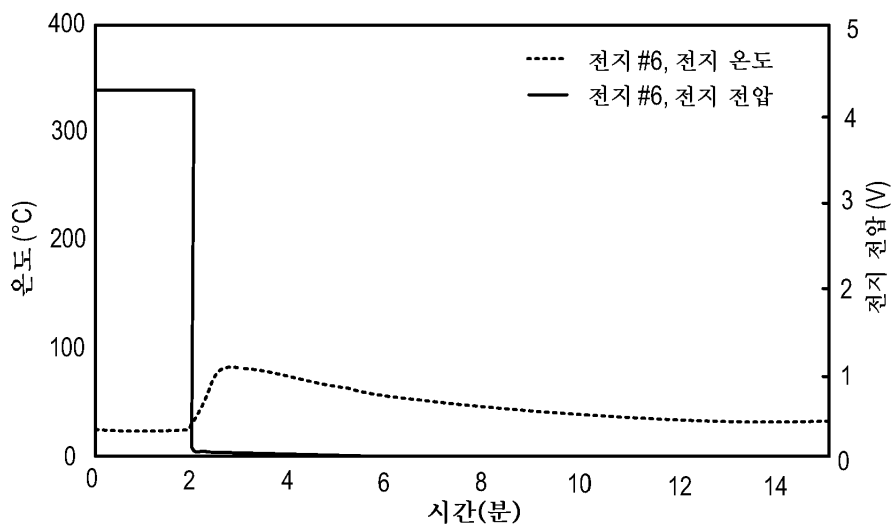
도면22



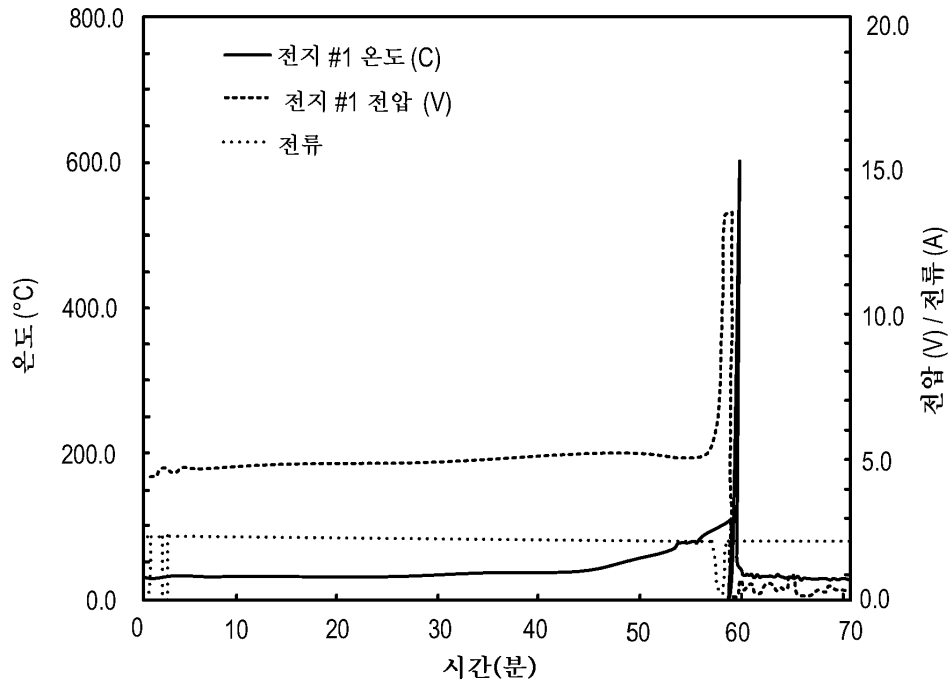
도면23

전지 #	최대 전지 온도 (°C)	비고
1	334	화재 및 폭발
3	80	통과
4	84	통과
5	90	통과
6	84	통과

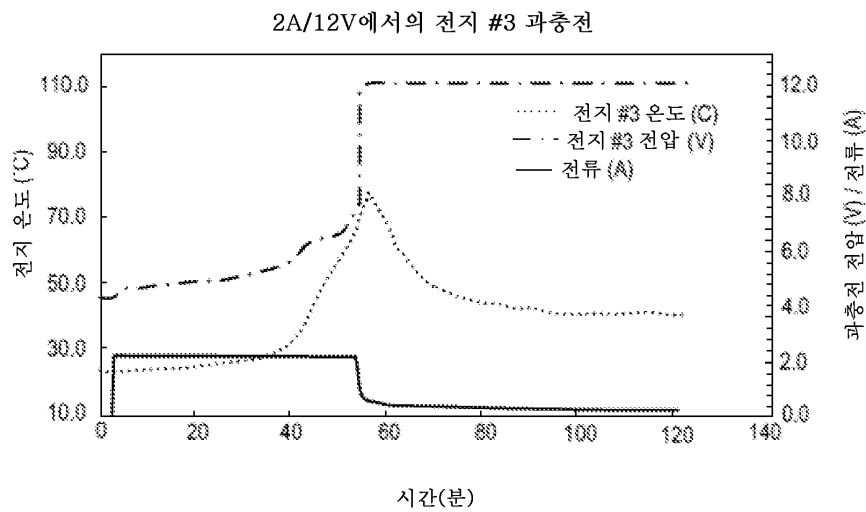
도면24



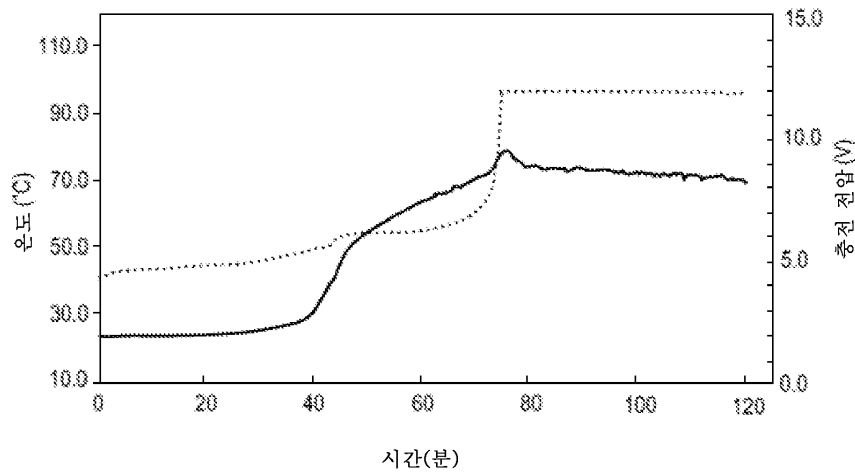
도면25



도면26



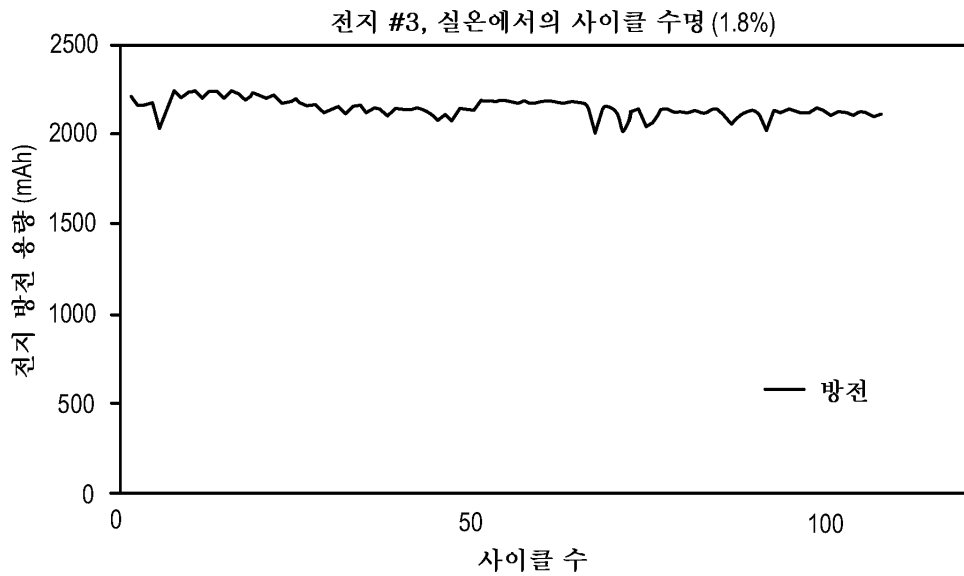
도면27



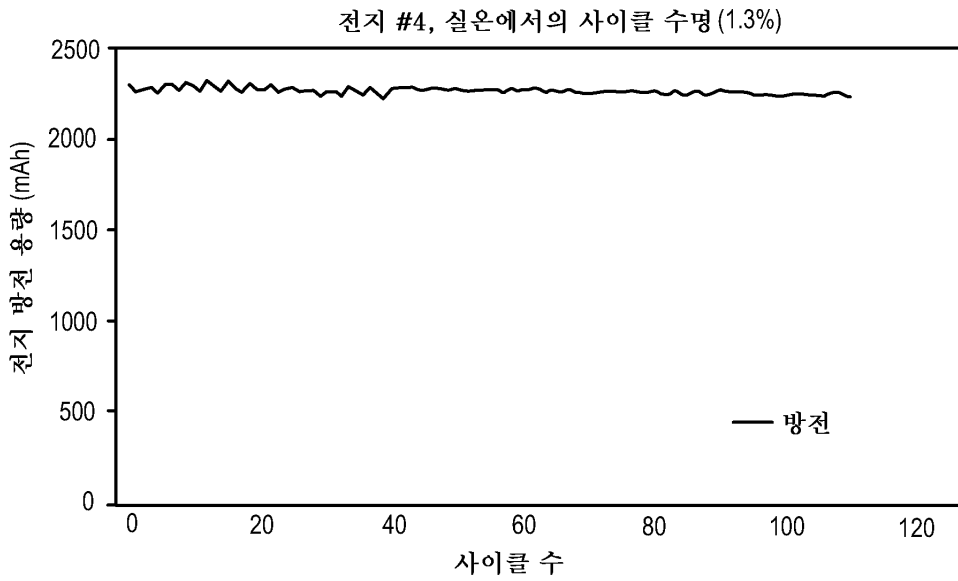
도면28

전지 #	최대 전지 온도 /°C	비고
1	880	화재 및 폭발
3	80	통과
4	80	통과
5	75	통과
6	80	통과

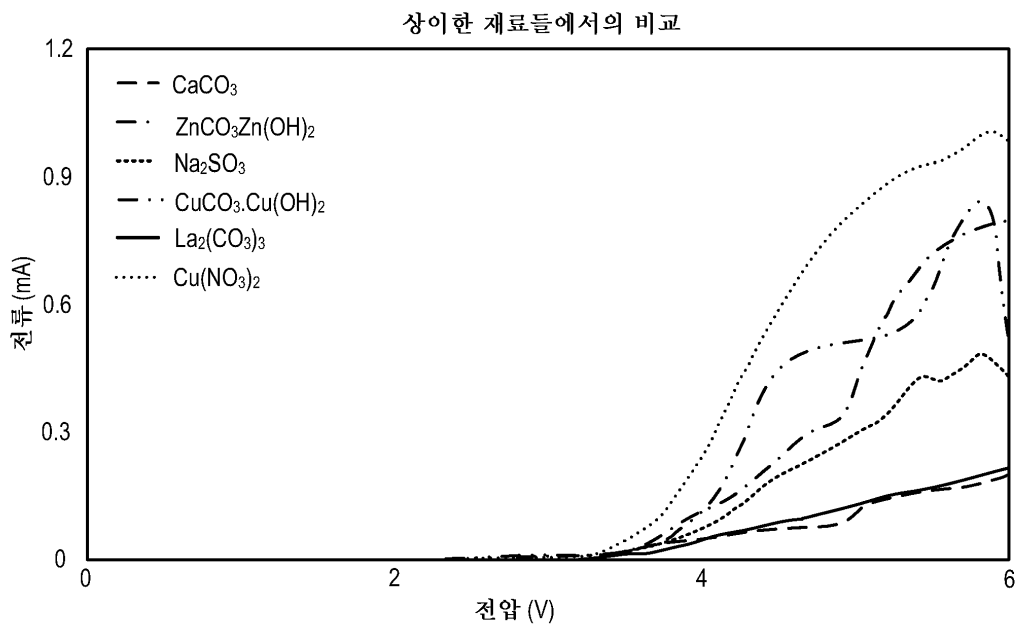
도면29



도면30



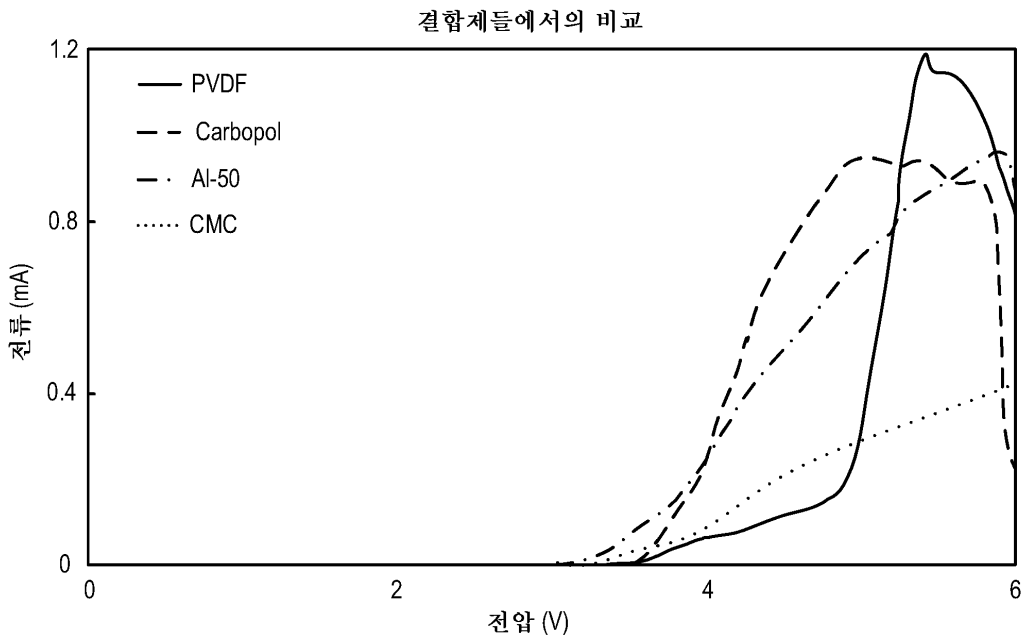
도면31



도면32

화합물들	피크 전류 (mA)	피크 전압 (V)
CaCO ₃	0.2	>6
La ₂ (CO ₃) ₃	0.2	>6
Na ₂ SO ₃	0.48	5.84
ZnCO ₃ Zn(OH) ₂	0.77	5.89
CuCO ₃ Cu(OH) ₂	0.78	5.78
Cu(NO ₃) ₂	1	5.8

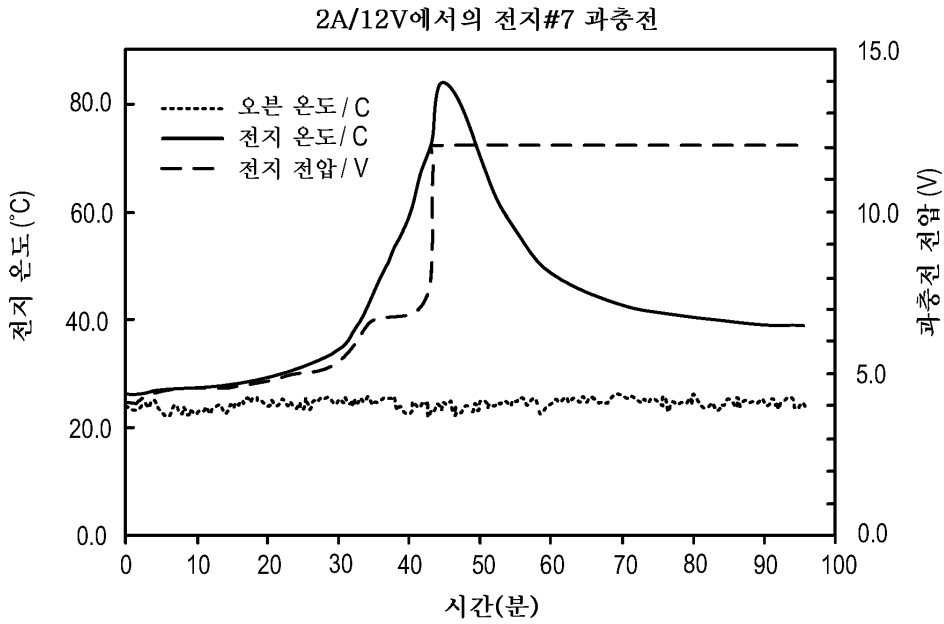
도면33



도면34

중합체들	피크 전류/mA	피크 전압/V
Carbopol	0.94	4.95
Al-50	0.96	5.88
CMC	0.4	>6
PVDF	1.178	5.38

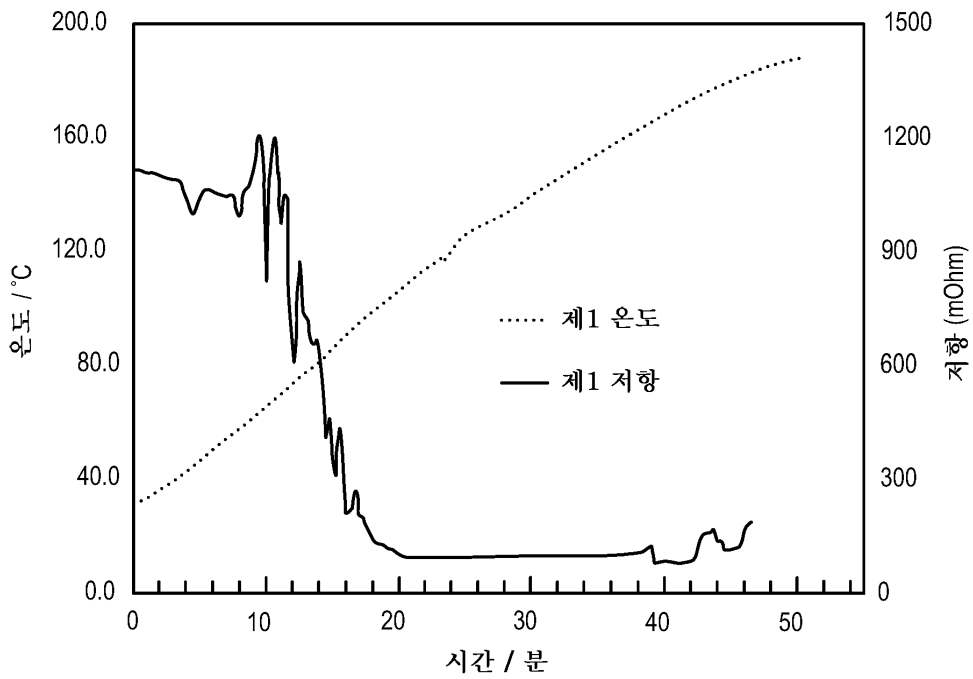
도면35



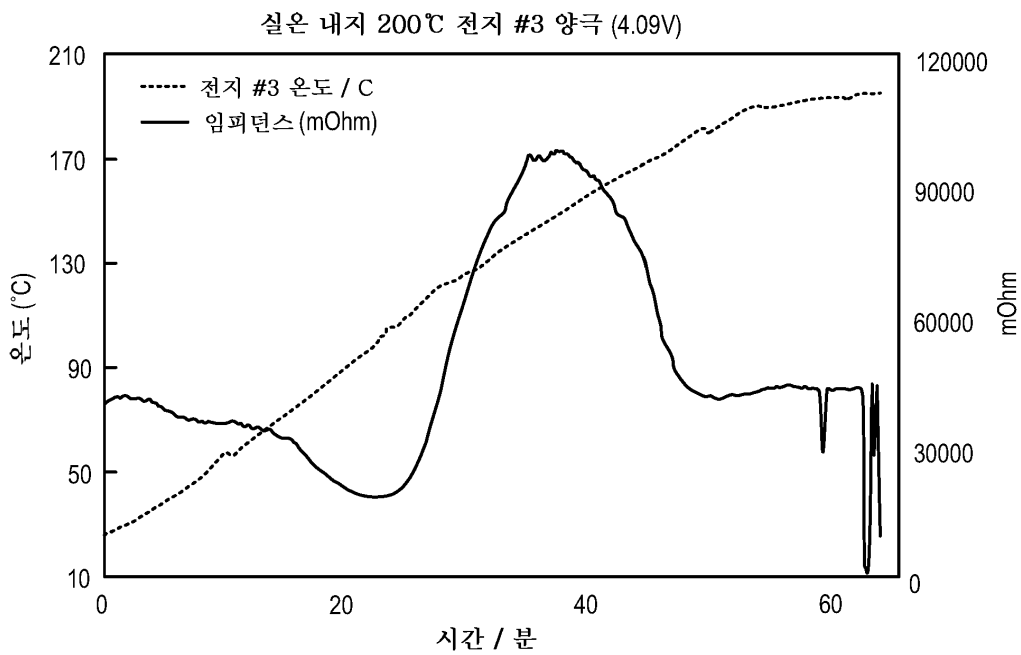
도면36

전지 번호	임피던스 (mohm)	1A에서의 용량 (Ah)	3A에서의 용량 (Ah)	6A에서의 용량 (Ah)	10A에서의 용량 (Ah)	비율 (3A에서의 용량/1A에서의 용량)	비율 (6A에서의 용량/1A에서의 용량)	비율 (10A에서의 용량/1A에서의 용량)
1	14	2.32	2.24	2.13	1.93	0.97	0.95	0.91
3	25.8	2.9117	2.8172	2.6473	2.3289	0.97	0.94	0.88
4	89	1.756	1.096	0.023	0	0.62	0.02	0
5	15.8	2.3383	2.2495	2.1446	1.967	0.96	0.95	0.92
6	16	2.416	2.379	2.3	2.06	0.98	0.97	0.9

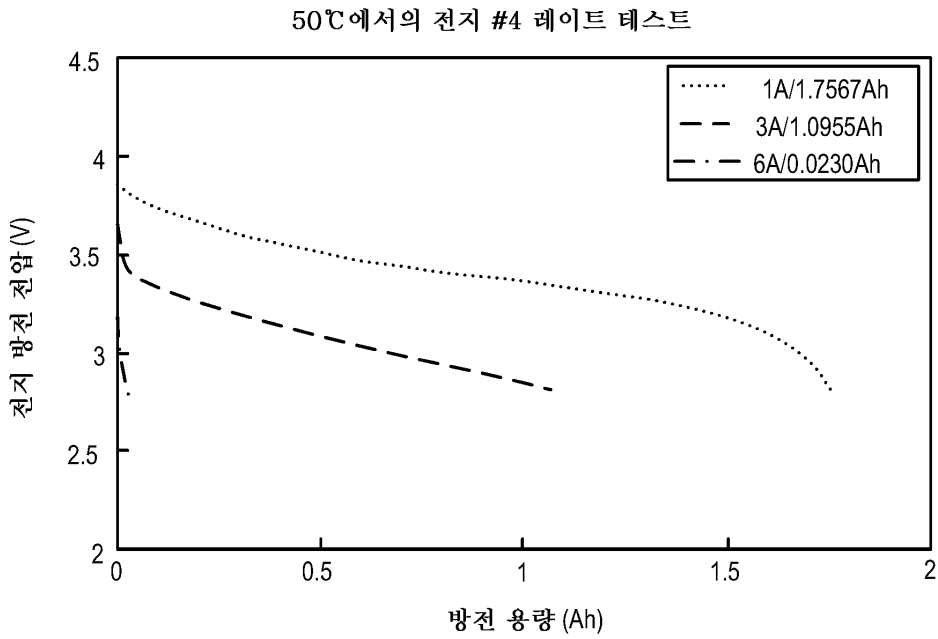
도면37



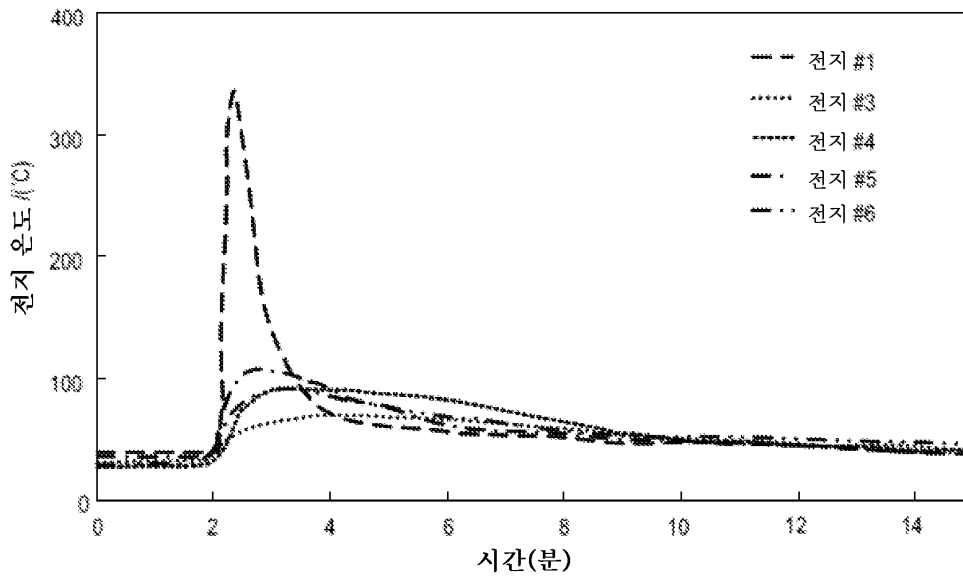
도면38



도면39



도면40



도면41

전지 번호	최대 전지 온도(°C)	비고
1	334	화재 및 폭발
3	70	통과
4	90	통과
5	106	통과
6	90	통과

도면42

