

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 008**

51 Int. Cl.:

H01M 50/10 (2011.01)

H01M 50/141 (2011.01)

H01M 50/105 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2019** **PCT/KR2019/013790**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2020** **WO20080905**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2019** **E 19874350 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2025** **EP 3785911**

54 Título: **Película para empaquetamiento de batería secundaria y batería secundaria que comprende la misma**

30 Prioridad:

19.10.2018 KR 20180125541

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.06.2025

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.00%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

KWON, YO-HAN;
LIM, JOONWON;
UHM, IN-SUNG y
LEE, JAE-HYUN

74 Agente/Representante:

QUIRÓS MARÍN, María

ES 3 027 008 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película para empaquetamiento de batería secundaria y batería secundaria que comprende la misma

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a una película para empaquetamiento de una batería secundaria y a una batería secundaria que comprende la misma.

10 **Antecedentes de la técnica**

Las baterías secundarias están diseñadas para convertir energía eléctrica externa en forma de energía química y almacenarla, y cuando sea necesario, producir electricidad. Dado que pueden cargarse muchas veces, también se conocen como "baterías recargables". Las baterías secundarias usadas habitualmente incluyen baterías de plomo-ácido, baterías de NiCd, baterías de NiMH, baterías de iones de Li y baterías de polímero de iones de Li. Las baterías secundarias proporcionan ventajas tanto económicas como ambientales, en comparación con las baterías primarias desechables.

Las baterías secundarias se usan actualmente en aplicaciones de baja potencia. Por ejemplo, la gama de aplicaciones puede incluir dispositivos que ayudan a arrancar un coche, dispositivos móviles, herramientas y sistemas de energía ininterrumpida. Recientemente, el desarrollo de la tecnología de comunicación inalámbrica conduce al uso generalizado de dispositivos móviles, y con una tendencia a convertir en inalámbricos muchos tipos de dispositivos existentes, la demanda de baterías secundarias está aumentando drásticamente. Adicionalmente, en consonancia con la prevención de la contaminación ambiental, el uso de vehículos híbridos eléctricos y vehículos eléctricos está extendido, y estos vehículos de próxima generación adoptan tecnología que usa baterías secundarias para reducir el precio y el peso y aumentar la vida útil.

Los tipos conocidos de baterías secundarias son baterías secundarias cilíndricas, prismáticas y de tipo bolsa, y recientemente, se han sugerido baterías secundarias de tipo cable que tienen una razón muy alta de longitud con respecto a diámetro de sección transversal, así como baterías secundarias flexibles que presentan flexibilidad. El documento WO 2016/178117 A1 divulga un ejemplo de una batería secundaria de tipo bolsa.

Las figuras 1 a 3 muestran una realización de una batería secundaria de tipo bolsa general. La figura 1 es una vista en perspectiva en despiece ordenado que muestra la configuración de una realización de la batería secundaria de tipo bolsa general, y la figura 2 es un diagrama ensamblado de la batería secundaria de tipo bolsa de la figura 1. Tal como se muestra en la figura 1, la batería secundaria de tipo bolsa incluye generalmente un conjunto 20 de electrodos que incluye una lengüeta 21 de electrodo positivo y una lengüeta 22 de electrodo negativo y un empaquetamiento 10 de bolsa en el que se recibe el conjunto 20 de electrodos.

Haciendo referencia a las figuras 1 y 2, el empaquetamiento 10 de bolsa puede incluir una bolsa 11 superior y una bolsa 12 inferior, y el conjunto 20 de electrodos y una disolución de electrolito se reciben en un espacio interno formado por la bolsa 11 superior y la bolsa 12 inferior. Adicionalmente, la bolsa 11 superior y la bolsa 12 inferior tienen partes de sellado en las periferias exteriores para sellar el espacio interno, y las partes de sellado se adhieren (sellan) entre sí.

La figura 3 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea A-A' de la figura 2. Haciendo referencia a la figura 3, cada una de la bolsa 11 superior y la bolsa 12 inferior están formadas por una película laminada que incluye una capa aislante exterior, una capa metálica y una capa aislante interior. Adicionalmente, para sellar el espacio interno entre la bolsa 11 superior y la bolsa 12 inferior, la parte sellante B de la bolsa 11 superior y la parte sellante B de la bolsa 12 inferior se adhieren entre sí mediante soldadura en caliente. Como tal, la bolsa incluye la capa metálica, y puesto que el peso es un factor importante en una batería para automóvil, cuando se usa en una aplicación de batería para automóvil, la capa metálica es un factor que aumenta el peso, y este problema es el mismo para una lámina de aluminio que es un metal de peso ligero.

La figura 4 es un diagrama que muestra la estructura de una realización de una batería secundaria flexible general. Tal como se muestra en la figura 4, la batería 150 secundaria flexible puede estar formada en forma de cable para que pueda doblarse, y puede incluir un electrodo 110 negativo enrollado en forma de bobina, un separador 120 formado en forma cilíndrica alrededor de la superficie exterior del electrodo 110 negativo en el que el electrodo 110 negativo está dispuesto sobre el lado interior del separador 120, un electrodo 130 positivo proporcionado sobre la superficie exterior del separador 120, y un empaquetamiento 140 formado en una forma cilíndrica en el que el electrodo 130 positivo se proporciona en el lado interior del empaquetamiento 140.

Cuando una hoja laminada usada habitualmente en baterías de tipo bolsa se usa para empaquetar la batería secundaria flexible, debido a las deficientes propiedades mecánicas de una capa metálica, en particular, una lámina de aluminio, se predice que se producirá la rotura del empaquetamiento cuando la batería secundaria flexible se doble o se pliegue mientras está en uso. Para resolver este problema, se han realizado sugerencias para reemplazar

la lámina de aluminio con una película polimérica que tiene una alta propiedad de barrera frente al vapor, pero en el campo de las baterías en el que se requiere una tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de menos de 10^{-3} g/m²/día, es difícil satisfacer el requisito anterior mediante la película polimérica.

5 Divulgación

Problema técnico

10 La presente divulgación se refiere a proporcionar una película para empaquetamiento de una batería secundaria con rendimiento mejorado de barrera frente a vapor y/o gas minimizando pasos a través de los cuales entra vapor y/o gas, por ejemplo, capilares.

La presente divulgación se refiere además a proporcionar una batería secundaria que comprende la película de empaquetamiento.

15 Solución técnica

El objeto se logra mediante el contenido de las reivindicaciones independientes 1, 9 y 14. Otros desarrollos ventajosos son el contenido de las reivindicaciones dependientes.

20 Efectos ventajosos

La película para empaquetamiento de una batería secundaria según la presente divulgación comprende una capa de óxido de grafeno reducido, y la capa de óxido de grafeno reducido bloquea el paso a través del cual entra de manera muy eficaz vapor y/o gas debido a la interacción electrostática entre hojas de óxido de grafeno reducido de la capa de óxido de grafeno reducido.

Particularmente, el efecto de bloqueo del paso a través del cual entra de manera muy eficaz vapor y gas tal como se describió anteriormente no puede esperarse de una capa de óxido de grafeno reducido formada apilando simplemente hojas de óxido de grafeno reducido de la capa de óxido de grafeno reducido sin uniones físicas o químicas con hojas de óxido de grafeno reducido adyacentes. El motivo es que cuando el propio óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido se usa en una película de empaquetamiento, hay unas pocas monocapas de agua en una capa intermedia entre las hojas de óxido de grafeno, y debido a la presencia de las monocapas de agua, es imposible impedir el ingreso de vapor y gas.

Adicionalmente, puesto que la película para empaquetamiento de una batería secundaria impide el ingreso de vapor y/o gas, una batería secundaria que comprende la película para empaquetamiento de una batería secundaria según la presente divulgación puede evitar la contaminación de un electrolito, mejorar las características de vida útil de la batería, e impedir la degradación del rendimiento de la batería.

Adicionalmente, cuando la batería secundaria según la presente divulgación es una batería secundaria flexible, no se produce la rotura del empaquetamiento cuando la batería secundaria flexible se dobla o se pliega mientras está en uso.

Adicionalmente, cuando la batería secundaria según la presente divulgación es una batería secundaria de tipo bolsa, la película de empaquetamiento no incluye una capa metálica, dando como resultado un peso reducido de la batería secundaria. La reducción de peso es muy significativa para vehículos en los cuales el rendimiento depende en gran medida del peso del vehículo.

50 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva en despiece ordenado que muestra una configuración de una realización de una batería secundaria de tipo bolsa general.

55 La figura 2 es un diagrama ensamblado de la batería secundaria de tipo bolsa de la figura 1.

La figura 3 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la línea A-A' de la figura 2.

La figura 4 es un diagrama que muestra la estructura de una realización de una batería secundaria flexible general.

60 La figura 5 es una vista en sección transversal interna esquemática de una capa de óxido de grafeno reducido según una realización de la presente divulgación.

La figura 6 es una vista en sección transversal esquemática de una película para empaquetamiento de una batería secundaria según una realización de la presente divulgación.

65

La figura 7 es una vista en sección transversal esquemática de una película para empaquetamiento de una batería secundaria según una realización de la presente divulgación.

La figura 8 es un diagrama que muestra una realización de una batería secundaria flexible empaquetada según una realización de la presente divulgación.

La figura 9 es un gráfico que muestra el rendimiento de ciclo de baterías secundarias fabricadas en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 4.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente divulgación. Debe entenderse que los términos o las expresiones usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como limitados a los significados generales y de diccionario, sino interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio de que se permite al inventor definir términos de manera apropiada para la mejor explicación. Por tanto, las realizaciones descritas en el presente documento y la ilustración en los dibujos son sólo una realización más preferida de la presente divulgación, y no pretenden describir completamente los aspectos técnicos de la presente divulgación, de modo que debe entenderse que pueden realizarse otros equivalentes y modificaciones a los mismos dentro del alcance de las reivindicaciones.

Se entenderá que cuando un elemento se dice que está "conectado a" otro elemento, puede estar "conectado directamente" al elemento y puede estar "conectado eléctricamente" al otro elemento con elementos intermedios interpuestos entre los mismos.

Se entenderá que cuando un elemento se dice que está dispuesto "sobre un lado exterior de" otro elemento, puede colocarse en contacto con una superficie del otro elemento y pueden estar presentes elementos intermedios.

Cuando se usa en esta memoria descriptiva, "comprende" especifica la presencia de elementos mencionados, pero no excluye la presencia o adición de uno o más de otros elementos, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Se entenderá que "aproximadamente" se usan en el presente documento en el sentido de, o casi en, cuando se proporcionan las tolerancias de fabricación y de materiales en las circunstancias mencionadas y se usan para impedir que el infractor sin escrúpulos se aproveche de la divulgación donde se indican figuras exactas o absolutas como una ayuda para entender la presente divulgación.

Cuando se usa en esta memoria descriptiva, "A y/o B" especifica "o bien A o bien B, o ambos".

Cuando se usa en esta memoria descriptiva, "grafeno" se refiere a la forma de una pluralidad de átomos de carbono unidos entre sí mediante enlaces covalentes para formar una molécula aromática policíclica. Los átomos de carbono unidos entre sí mediante enlaces covalentes pueden formar anillos de seis miembros como unidades de repetición, pero pueden incluir además anillos de cinco miembros y/o anillos de siete miembros. Por consiguiente, una lámina de grafeno puede estar en forma de una única capa de átomos de carbono unidos covalentemente, pero no se limita a la misma. La lámina de grafeno puede tener diversas estructuras, y estas estructuras pueden diferir dependiendo del número de anillos de cinco miembros y/o anillos de siete miembros que pueden incluirse en el grafeno. Adicionalmente, cuando la lámina de grafeno es una única capa, pueden apilarse láminas de grafeno para formar múltiples capas, y la lámina de grafeno puede estar saturada con átomos de hidrógeno en el borde en el lado, pero no se limita a la misma.

Cuando se usa en esta memoria descriptiva, "óxido de grafeno" puede abreviarse como "GO". El óxido de grafeno puede incluir una estructura en la que un grupo funcional que contiene oxígeno tal como un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo o un grupo epoxi está unido en una única capa de grafeno, pero no se limita a lo mismo.

Cuando se usa en esta memoria descriptiva, "óxido de grafeno reducido" se refiere a óxido de grafeno que tiene un contenido de oxígeno reducido mediante reducción, y puede abreviarse como "rGO". En un ejemplo no limitativo, el contenido de oxígeno en el óxido de grafeno reducido puede ser del 0,01 al 30 % at. basado en el 100 % at. de carbono, pero no se limita a lo mismo.

En esta memoria descriptiva, un espaciado entre capas entre hojas de óxido de grafeno reducido puede medirse usando XRD y calcularse usando la ecuación de Bragg. La XRD usada puede ser un dispositivo Bruker D4 Endeavor.

En esta memoria descriptiva, el grosor de una capa de óxido de grafeno reducido puede determinarse observando una sección transversal de una capa de óxido de grafeno reducido sintetizada usando un microscopio electrónico de barrido (SEM), y el SEM usado puede ser un dispositivo Hitachi 4800.

En esta memoria descriptiva, el grosor de una hoja de óxido de grafeno reducido puede medirse usando un microscopio de fuerza atómica (AFM) después de someterse a colada-centrifugación la hoja de óxido de grafeno

reducido en un sustrato de SiO_2 , y el AFM usado puede ser un dispositivo Park Systems NX10.

Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona una película para empaquetamiento de una batería secundaria para cubrir la totalidad de la superficie exterior de un conjunto de electrodos de batería secundaria. La película para empaquetamiento de una batería secundaria comprende una capa de soporte mecánico; una capa de óxido de grafeno reducido dispuesta sobre el lado exterior de la capa de soporte mecánico y que incluye una pluralidad de hojas de óxido de grafeno reducido; y una capa de sellante dispuesta sobre el lado exterior de la capa de óxido de grafeno reducido, en la que la pluralidad de hojas de óxido de grafeno reducido en la capa de óxido de grafeno reducido forman una interacción electrostática entre hojas de óxido de grafeno reducido adyacentes.

Debe entenderse que "interacción electrostática" tal como se usa en el presente documento incluye unión iónica.

Según otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para fabricar una película para empaquetamiento de una batería secundaria que comprende las etapas de preparar una capa de soporte mecánico; recubrir, en el lado exterior de la capa de soporte mecánico, una composición en dispersión en la que se dispersan partículas de óxido de grafeno (GO) y una sal metálica y secar para formar una capa de óxido de grafeno, y reducir la capa de óxido de grafeno formada para formar una capa de óxido de grafeno reducido (rGO); y formar una capa de sellante en el lado exterior de la capa de óxido de grafeno reducido.

La capa de óxido de grafeno reducido es un componente que confiere un efecto de impedir el ingreso de vapor y/o gas a la película para empaquetamiento de una batería secundaria según la presente divulgación. El efecto de barrera puede depender de factores tales como el grosor de la capa de óxido de grafeno y el grado de alineación de óxido de grafeno, y puede determinarse mediante condiciones de procedimiento para producir óxido de grafeno reducido. Las condiciones de procedimiento pueden incluir, pero no se limitan a, la pureza del óxido de grafeno, la concentración de la composición en dispersión de óxido de grafeno, el tiempo de recubrimiento, el número de recubrimientos, la velocidad de evaporación de un disolvente después del recubrimiento y la presencia o ausencia de una fuerza de cizalladura.

Al describir un método de formación de la capa de óxido de grafeno reducido, la capa de óxido de grafeno reducido puede obtenerse recubriendo óxido de grafeno sobre una superficie de la capa de soporte mecánico directamente o con una capa adhesiva interpuesta entre las mismas, y llevando a cabo reducción.

Al observar una vista en sección transversal esquemática de la capa 230 de óxido de grafeno reducido según la presente divulgación con referencia a la figura 5, se apilan partículas 2310 de óxido de grafeno reducido para formar una lámina 2320 de óxido de grafeno reducido, y una pluralidad de láminas 2320 de óxido de grafeno reducido forman una capa de óxido de grafeno reducido, y en este caso, las láminas 2320 de óxido de grafeno reducido forman una interacción 2330 electrostática entre hojas de óxido de grafeno reducido adyacentes mediante el medio de un catión metálico.

Con más detalle, hay interacciones electrostáticas entre el catión metálico y grupos funcionales con oxígeno en el borde de las partículas de óxido de grafeno reducido. Puesto que el grupo funcional con oxígeno tiene carga (-) y el catión metálico tiene carga (+), para una fuerza de atracción suficiente mediante interacción electrostática entre dos o más partículas de óxido de grafeno reducido, el catión tiene preferiblemente el número de oxidación de 2+ o más. Adicionalmente, una fuerza de atracción entre el catión metálico y las partículas de óxido de grafeno reducido es una interacción que se produce en el borde de las partículas de óxido de grafeno reducido y, por tanto, se mantiene un espaciado entre las hojas de óxido de grafeno reducido en el plano basal.

Según una realización particular de la presente divulgación, la hoja de óxido de grafeno reducido puede tener una estructura de una a tres capas de partículas de óxido de grafeno reducido, por ejemplo, partículas en placas de óxido de grafeno reducido. El número de la capa de óxido de grafeno reducidos se establece antes de que la reacción de reducción de óxido de grafeno. En general, el óxido de grafeno se sintetiza mediante oxidación de grafito y luego dispersión ultrasónica, y el número de capas de partículas de óxido de grafeno puede ajustarse ajustando el nivel de oxidación de grafito en la etapa de oxidación de grafito. Cuando el número de capas de partículas de óxido de grafeno reducido es igual al intervalo descrito anteriormente, es posible reducir significativamente la probabilidad de los defectos puedan producirse durante el recubrimiento de la capa de óxido de grafeno reducido, y mejorar las propiedades mecánicas de la capa de óxido de grafeno reducido formada.

Según una realización particular de la presente divulgación, la hoja de óxido de grafeno reducido puede tener el grosor que oscila desde 0,002 hasta 10 μm , o desde 0,005 hasta 1 μm , o desde 0,01 hasta 0,1 μm . Cuando la hoja de óxido de grafeno reducido tiene el intervalo descrito anteriormente de grosor, es posible lograr unas propiedades mecánicas flexibles y una barrera frente al vapor eficaz.

En la presente divulgación, para obtener un espaciado entre capas muy pequeño, es deseable usar el óxido de grafeno que tiene un nivel predeterminado de pureza o por encima. Por ejemplo, puede usarse el óxido de grafeno de pureza del 93 % o mayor, o del 97,5 % o mayor, o del 99,5 % o mayor. En relación con esto, en la memoria descriptiva, "pureza" se refiere a una razón del peso de óxido de grafeno con respecto al peso total de óxido de

grafeno y residuo metálico.

Para el recubrimiento del óxido de grafeno, la sal metálica y el óxido de grafeno pueden dispersarse en un medio de dispersión, por ejemplo, agua o agua desionizada para obtener una composición en dispersión.

Según una realización particular de la presente divulgación, un catión metálico de la sal metálica puede ser al menos uno de Li^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} . Entre los cationes metálicos a modo de ejemplo, el catión metálico Al^{3+} , Cr^{3+} o Fe^{3+} es especialmente deseable puesto que puede ejercer de manera eficaz una fuerza de atracción electrostática debido a un alto número de oxidación. Un anión que compone la sal metálica con el catión metálico puede incluir, sin limitación, cualquier tipo que sirva para el propósito de la presente divulgación, y los ejemplos no limitativos pueden incluir Cl^- , NO_3^- o SO_4^{2-} .

Según una realización particular de la presente divulgación, la sal metálica puede añadirse al medio de dispersión en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso o del 0,01 al 1 % en peso basado en el peso de las partículas de óxido de grafeno. Cuando la sal metálica está presente en el intervalo descrito anteriormente de cantidades, es posible impedir que se formen partículas metálicas y que se cree un hueco de escala nanométrica entre las láminas de grafeno reducido debido al exceso de cationes metálicos, y para proporcionar un fenómeno electrostático adecuado.

Según una realización particular de la presente divulgación, la composición en dispersión puede incluir óxido de grafeno en una cantidad de aproximadamente 0,0001 partes en peso a aproximadamente 0,01 partes en peso basado en 100 partes en peso del medio de dispersión. Dentro del intervalo descrito anteriormente, cuando el óxido de grafeno está presente en una cantidad de 0,0001 partes en peso o más, es posible inducir la alineación de óxido de grafeno cuando se forma la capa de óxido de grafeno, y cuando el óxido de grafeno está presente en una cantidad de 0,01 partes en peso o menos, es posible para lograr una buena dispersión. Por ejemplo, la composición en dispersión de óxido de grafeno puede incluir óxido de grafeno en una cantidad de aproximadamente 0,0001 partes en peso a aproximadamente 0,01 partes en peso, de aproximadamente 0,0004 partes en peso a aproximadamente 0,01 partes en peso, de aproximadamente 0,0006 partes en peso a aproximadamente 0,01 partes en peso, de aproximadamente 0,0001 partes en peso a aproximadamente 0,008 partes en peso, de aproximadamente 0,0004 partes en peso a aproximadamente 0,008 partes en peso, de aproximadamente 0,0008 partes en peso a aproximadamente 0,008 partes en peso, de aproximadamente 0,0001 partes en peso a aproximadamente 0,006 partes en peso, de aproximadamente 0,0004 partes en peso a aproximadamente 0,006 partes en peso, o de aproximadamente 0,0008 partes en peso a aproximadamente 0,006 partes en peso basado en 100 partes en peso del medio de dispersión, pero no se limita a lo mismo.

La dispersión puede usar un generador ultrasónico tal como un dispositivo de dispersión ultrasónica, pero no se limita al mismo.

Según una realización particular de la presente divulgación, la composición en dispersión de óxido de grafeno puede incluir además un disolvente orgánico para permitir la dispersión del óxido de grafeno. Los ejemplos no limitativos del disolvente orgánico pueden incluir, pero no se limitan a, alcohol, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metilpirrolidona, metilfenol, cresol, o una combinación de los mismos. La composición en dispersión de óxido de grafeno puede incluir además aproximadamente el 100 % en volumen o menos del disolvente orgánico para permitir la dispersión del óxido de grafeno basado en el 100 % en volumen del medio de dispersión. Por ejemplo, la composición en dispersión de óxido de grafeno puede incluir además el disolvente orgánico para permitir la dispersión del óxido de grafeno, en una cantidad de aproximadamente el 1 % en volumen a aproximadamente el 100 % en volumen, de aproximadamente el 20 % en volumen a aproximadamente el 100 % en volumen, de aproximadamente el 1 % en volumen a aproximadamente el 80 % en volumen, de aproximadamente el 20 % en volumen a aproximadamente el 80 % en volumen, de aproximadamente el 1 % en volumen a aproximadamente el 60 % en volumen, de aproximadamente el 20 % en volumen a aproximadamente el 60 % en volumen, de aproximadamente el 40 % en volumen a aproximadamente el 60 % en volumen, de aproximadamente el 1 % en volumen a aproximadamente el 40 % en volumen, de aproximadamente el 20 % en volumen a aproximadamente el 40 % en volumen, o de aproximadamente el 1 % en volumen a aproximadamente el 20 % en volumen basado en el 100 % en volumen del medio de dispersión, pero no se limita a lo mismo.

Posteriormente, la composición en dispersión de óxido de grafeno puede recubrirse sobre la capa de soporte mecánico.

Los ejemplos no limitativos del método de recubrimiento pueden incluir recubrimiento con barra (recubrimiento de varillas), centrifugación-colada, colada por goteo, filtración a vacío, recubrimiento por inmersión o recubrimiento electroforético.

Para obtener un recubrimiento denso mediante la alineación inducida del óxido de grafeno desde el tiempo de recubrimiento de 1 s o mayor y esperar un efecto para obtener un recubrimiento uniforme desde el tiempo de recubrimiento en el plazo de 30 min, el recubrimiento puede realizarse durante de 1 s a 30 min, o de 3 s a 10 min, o de 5 s a 5 min.

Adicionalmente, para formar de manera densa una capa de óxido de grafeno adecuada recubriendo una o más veces y esperar un efecto para evitar la formación de una capa innecesariamente gruesa recubriendo 30 veces o menos, el recubrimiento puede realizarse de 1 a 30 veces, o de 1 a 10 veces, o de 1 a 5 veces. En este caso, la cantidad de la composición en dispersión de óxido de grafeno usada en cada recubrimiento puede ser de 1 ml a 1000 ml, o de 3 ml a 200 ml, o de 10 ml a 100 ml.

Según una realización particular de la presente divulgación, cuando la capa de óxido de grafeno secada tiene el grosor de 20 nm o más, es posible garantizar el rendimiento de la barrera frente al vapor, y cuando la capa de óxido de grafeno secada tiene el grosor de 30 μm o menos, es posible garantizar las propiedades mecánicas. Para estos efectos, la capa de óxido de grafeno secada puede tener un grosor que oscila desde 20 nm hasta 30 μm , o desde 100 nm hasta 10 μm , o desde 500 nm hasta 5 μm .

La capa de óxido de grafeno obtenida se somete a reducción para maximizar la propiedad de barrera frente al vapor de la película para empaquetamiento de una batería secundaria, para formar una capa de óxido de grafeno reducido.

Para la reducción de la capa de óxido de grafeno, puede usarse un método de reducción usando ácido yodhídrico (HI) o un método de reducción usando vitamina C.

En el caso del método de reducción usando ácido yodhídrico, la capa de óxido de grafeno reducido puede obtenerse mediante las etapas de poner juntos un recipiente que contiene una disolución de ácido yodhídrico y la capa de óxido de grafeno formada en un espacio que se sella, por ejemplo, una placa de Petri de vidrio, realizar tratamiento térmico a la temperatura de entre 10 °C y 100 °C durante de 1 min a 1 hora para evaporar el ácido yodhídrico, y mantener el ácido yodhídrico evaporado y la capa de óxido de grafeno durante de 2 min a 3 horas para convertir el óxido de grafeno en óxido de grafeno reducido. Alternativamente, la capa de óxido de grafeno reducido puede obtenerse mediante las etapas de sumergir la capa de óxido de grafeno formada en una disolución de ácido yodhídrico de 10 a 100 °C, por ejemplo, 90 °C, por ejemplo, durante 12 horas o más para convertir la capa de óxido de grafeno en una capa de óxido de grafeno reducido, y lavar la capa de óxido de grafeno reducido con agua destilada y secar. La capa de óxido de grafeno reducido obtenida puede lavarse con etanol. El secado puede realizarse a temperatura ambiente, por ejemplo, desde 23 hasta 25 °C, y en un ejemplo no limitativo, 25 °C.

En el caso del método de reducción usando vitamina C, la capa de óxido de grafeno reducido puede formarse mediante las etapas de disolver, por ejemplo, ácido ascórbico en agua destilada para preparar una disolución de ácido ascórbico a la concentración de 0,01 mg/ml a 5 mg/ml, o de 0,05 mg/ml a 0,3 mg/ml; y ajustar la disolución de ácido ascórbico a la temperatura que oscila desde 25 hasta 90 °C, y sumergir la capa de óxido de grafeno en la disolución de ácido ascórbico para reducir la capa de óxido de grafeno.

La capa de óxido de grafeno reducido obtenida puede tener una estructura que puede bloquear el ingreso de vapor y/o gas, y puede tener un espaciado entre capas entre las hojas de óxido de grafeno reducido, por ejemplo, que oscila desde 0,3 nm hasta 5,0 nm, o desde 0,3 nm hasta 0,7 nm.

El "espaciado entre capas" tal como se usa en el presente documento se refiere a un espaciado entre las hojas de óxido de grafeno reducido de la hoja de óxido de grafeno reducido, es decir, una distancia entre las hojas de óxido de grafeno reducido.

A diferencia de la presente divulgación, en el caso de que no haya interacción electrostática entre las hojas de óxido de grafeno reducido de la capa de óxido de grafeno reducido, no hay conector químico y/o físico entre las hojas de óxido de grafeno reducido, y puede desarrollarse un defecto en la barrera frente al vapor. Como consecuencia, las partículas de agua pasan a través de las hojas de óxido de grafeno reducido, provocando la degradación del rendimiento de la batería empaquetada con la película para empaquetamiento de una batería secundaria que incluye la capa de óxido de grafeno reducido.

Al describir la película para empaquetamiento de una batería secundaria de la presente divulgación con referencia a la figura 6, la película 200 para empaquetamiento de una batería secundaria según una realización de la presente divulgación incluye una capa 210 de soporte mecánico; una capa 230 de óxido de grafeno reducido dispuesta sobre el lado exterior de la capa 210 de soporte mecánico y que incluye una pluralidad de hojas de óxido de grafeno reducido; y una capa 250 de sellante dispuestas sobre el lado exterior de la capa 230 de óxido de grafeno reducido, en la que las hojas de óxido de grafeno reducido de la capa de óxido de grafeno reducido forman una interacción electrostática entre hojas de óxido de grafeno reducido adyacentes.

Adicionalmente, tal como se muestra en la figura 7, la película 200 para empaquetamiento de una batería secundaria de la presente divulgación puede incluir una capa 210 de soporte mecánico; una capa 230 de óxido de grafeno reducido dispuesta sobre el lado exterior de la capa 210 de soporte mecánico; y una capa 250 de sellante dispuesta sobre el lado exterior de la capa 230 de óxido de grafeno reducido, y puede incluir además una primera capa adhesiva 220 entre la capa 210 de soporte mecánico y la capa 230 de óxido de grafeno reducido, y una segunda capa adhesiva 240 entre la capa 230 de óxido de grafeno reducido y la capa 250 de sellante.

La capa de soporte mecánico sirve para impedir que la película para empaquetamiento de una batería secundaria se desgarre o se dañe por tensiones o impactos externos, y puede incluir, sin limitación, cualquier tipo que tenga suficientes propiedades mecánicas para impedir que la película para empaquetamiento de una batería secundaria se desgarre o se dañe por tensiones o impactos externos.

Según una realización particular de la presente divulgación, los ejemplos no limitativos del material del cual está fabricada la capa de soporte mecánico, pueden incluir, pero no se limitan a, poliolefina tal como polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, polietileno y polipropileno de peso molecular ultraalto; poliéster tal como poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno); poliacetal; poliamida; policarbonato; polimida; poliéter éter cetona; poliéter sulfona; poli(óxido de fenileno); poli(sulfuro de fenileno); poli(naftalato de etileno); o una combinación de los mismos.

La capa de soporte mecánico puede modificarse opcionalmente mediante tratamiento con plasma de oxígeno o nitrógeno. Cuando la capa de soporte mecánico tiene una superficie hidrófoba, se genera energía superficial debido a una diferencia entre la hidrofobicidad de la superficie de la capa de soporte mecánico y la hidrofiliidad del óxido de grafeno, y como resultado, puede ser difícil lograr un recubrimiento uniforme de la capa de óxido de grafeno sobre una superficie de la capa de soporte mecánico. Para controlar esto, puede realizarse modificación de la superficie para modificar la superficie de la capa de soporte mecánico que tiene la superficie hidrófoba para que sea hidrófila. La modificación de la superficie puede realizarse mediante tratamiento con UV-ozono, tratamiento de la superficie con plasma usando oxígeno o nitrógeno, tratamiento químico usando un agente de acoplamiento de silano tal como aminosilano, o recubrimiento de la superficie usando un polímero o un compuesto orgánico, pero no se limita a los mismos.

La capa de óxido de grafeno reducido puede formarse sobre una superficie de la capa de soporte mecánico directamente o con una capa adhesiva interpuesta entre las mismas.

La capa de sellante puede formarse en el lado exterior de la capa de óxido de grafeno reducido directamente o con una capa adhesiva interpuesta entre las mismas. Cuando la capa de sellante se forma alrededor de la superficie exterior del conjunto de electrodos y en contacto con el conjunto de electrodos, la capa de sellante puede aislar el conjunto de electrodos del exterior.

La capa de sellante tiene una propiedad termoadhesiva o una propiedad de fusión en caliente que hace que se adhiera por calor, y puede incluir, pero no se limita a, copolímero de polipropileno-ácido acrílico, copolímero de polietileno-ácido acrílico, poli(cloruro de propileno), terpolímero de polipropileno-butileno-etileno, polipropileno, polietileno, copolímero de etileno-propileno o una combinación de los mismos.

Según otro aspecto de la presente divulgación, la película para empaquetamiento de una batería secundaria puede incluir además una capa adhesiva en al menos una de entre la capa de óxido de grafeno reducido y la capa de sellante, y entre la capa de soporte mecánico y la capa de óxido de grafeno reducido.

Cuando la fuerza adhesiva entre la capa de soporte mecánico y la capa de óxido de grafeno reducido y entre la capa de óxido de grafeno reducido y la capa de sellante es insuficiente, la película para empaquetamiento de una batería secundaria puede incluir además la capa adhesiva entre las capas opuestas entre la capa de soporte mecánico, la capa de óxido de grafeno reducido y la capa de sellante. A través de esto, puede mejorarse adicionalmente la propiedad adhesiva y la propiedad de barrera frente al vapor. El material de la capa adhesiva puede incluir, pero no se limita a, por ejemplo, un material a base de uretano, un material acrílico y una composición que contiene elastómero termoplástico.

Según una realización particular de la presente divulgación, la película para empaquetamiento de una batería secundaria que tiene la estructura descrita anteriormente puede tener un grosor que oscila desde 1 μm hasta 1.000 μm , o desde 10 μm hasta 500 μm , o desde 20 μm hasta 200 μm . En este caso, la película para empaquetamiento de una batería secundaria puede tener una tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) que oscila desde 10^{-6} g/m²/día hasta 10^{-3} g/m²/día, o desde 10^{-6} g/m²/día hasta 10^{-4} g/m²/día, o desde 10^{-6} g/m²/día hasta 10^{-5} g/m²/día. Por consiguiente, puede satisfacerse el requisito de propiedad de barrera frente al vapor requerido para empaquetar una batería secundaria.

En la memoria descriptiva, como la "WVTR" o "tasa de transmisión de vapor de agua" es menor, el rendimiento de la barrera frente al vapor o la humedad es mejor, y la "WVTR" se mide a 37,8 °C, el 100 % de humedad según la norma ASTM F-1249.

Cuando se fabrica una carcasa de tipo bolsa usando la película para empaquetamiento de una batería secundaria pueden prepararse, por ejemplo, dos películas para empaquetamiento de una batería secundaria. Cada una de las películas para empaquetamiento de una batería secundaria pueden estar dispuestas sobre las superficies superior e inferior del conjunto de electrodos, estando orientadas cada una de las capas de sellante hacia las superficies superior e inferior del conjunto de electrodos, y las periferias exteriores de las películas para empaquetamiento de

una batería secundaria dispuestas sobre las superficies superior e inferior pueden colocarse en contacto entre sí y unirse entre sí. Alternativamente, una película para empaquetamiento de una batería secundaria puede plegarse por la mitad de modo que se superponen dos mitades, estando orientadas las capas de sellante una hacia la otra, el conjunto de electrodos puede colocarse dentro la película plegada para empaquetamiento de una batería secundaria, y las periferias exteriores de la película para empaquetamiento de una batería secundaria pueden estar en contacto entre sí y unirse entre sí.

Cuando un empaquetamiento de una batería flexible se forma usando la película para empaquetamiento de una batería secundaria, la película para empaquetamiento de una batería secundaria puede envolver la totalidad de la superficie exterior del conjunto de electrodos de modo que la capa de soporte mecánico de la película para empaquetamiento de una batería secundaria está orientada hacia el exterior y la capa de sellante está orientada hacia el conjunto de electrodos. Un extremo de la capa de sellante puede ponerse en contacto con parte del otro extremo de la película para empaquetamiento de una batería secundaria. Por ejemplo, un extremo de la capa de sellante puede ponerse en contacto con el otro extremo de la capa de soporte mecánico de la película para empaquetamiento de una batería secundaria, o un extremo de la capa de sellante puede ponerse en contacto con el otro extremo de la capa de sellante de la película para empaquetamiento de una batería secundaria. Cuando se aplica calor, la capa de sellante cuyas partes se superponen puede fundirse y sellarse para formar un tubular, es decir, un tubo con forma de "O". A través del sellado de la capa de sellante, la película para empaquetamiento de una batería secundaria puede envolverse completamente alrededor de la superficie exterior del conjunto de electrodos y, por consiguiente, puede impedirse de manera eficaz el ingreso de vapor en la batería.

En la presente divulgación, cuando la película para empaquetamiento de una batería secundaria se envuelve alrededor de la superficie exterior del conjunto de electrodos, la longitud de la película para empaquetamiento de una batería secundaria puede ser mayor que la periferia del conjunto de electrodos, de modo que pueden superponerse partes de la capa de sellante de la película para empaquetamiento de una batería secundaria. Por ejemplo, la longitud de la película para empaquetamiento de una batería secundaria puede ser del 1 al 99 % o del 1 al 70 % de la periferia exterior del conjunto de electrodos, o la longitud de la película para empaquetamiento de una batería secundaria puede ser mayor que la periferia exterior del conjunto de electrodos en del 3 al 50 %, o del 5 al 30 %.

La película para empaquetamiento de una batería secundaria puede usarse por sí sola, o puede incluirse adicionalmente una capa exterior de diversos tipos de polímeros, por ejemplo, una capa de resina polimérica.

Cuando la película para empaquetamiento de una batería secundaria según la presente divulgación se usa preferiblemente para empaquetar una batería flexible, el empaquetamiento de la batería flexible puede incluir la película para empaquetamiento de una batería secundaria y un tubo termorretráctil que envuelve la totalidad de la superficie exterior de la película para empaquetamiento de una batería secundaria. El tubo termorretráctil es un tubo que se retrae cuando se calienta, y se refiere a un material que envuelve de manera hermética un terminal u otro material de una forma o tamaño diferentes. En la presente divulgación, la película para empaquetamiento de una batería secundaria puede envolverse alrededor de la superficie exterior del conjunto de electrodos de modo que se superponen partes de la película para empaquetamiento de una batería secundaria, y se insertan en el tubo termorretráctil. Cuando posteriormente se aplica calor, el polímero sellante de la película para empaquetamiento de una batería secundaria se funde mediante el calor transferido a través del tubo termorretráctil, iniciando el sellado de la película para empaquetamiento de una batería secundaria. Al mismo tiempo, cuando se calienta, se retrae el tubo termorretráctil, proporcionando de ese modo un empaquetamiento hermético entre la película para empaquetamiento de una batería secundaria envuelta alrededor de la superficie exterior del conjunto de electrodos y el tubo termorretráctil. A través del empaquetamiento hermético, puede mejorarse mucho el rendimiento de la barrera frente al vapor del empaquetamiento, y al mismo tiempo, puede obtenerse el efecto de aislamiento a través del tubo termorretráctil. Adicionalmente, cuando se usa sólo el tubo termorretráctil, puede entrar vapor en la batería a través de los poros debido a la estructura del tubo termorretráctil, pero cuando se incluyen tanto la película para empaquetamiento de una batería secundaria como el tubo termorretráctil, además del efecto de barrera frente al vapor, puede mejorarse el efecto de protección de la batería flexible.

Hay tubos termorretráctiles disponibles comercialmente de diversos materiales y formas, y puede adquirirse fácilmente cualquier tubo termorretráctil adecuado y usarse para el propósito de la presente divulgación. Preferiblemente, la temperatura para el procesamiento mediante termorretracción es bajo para impedir el daño térmico a la batería secundaria y, generalmente, es necesario completar la termorretracción a la temperatura de 70 a 200 °C, o de 70 a 150 °C, de 100 a 150 °C, o de 70 a 120 °C. La capa de tubo termorretráctil puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en poliolefina tal como polietileno y polipropileno, poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno), resina fluorada tal como poli(fluoruro de vinilideno) y politetrafluoroetileno, y poli(cloruro de vinilo).

Según la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria flexible empaquetada usando la película para empaquetamiento de una batería secundaria.

La batería secundaria flexible empaquetada según la presente divulgación comprende un conjunto de electrodos que

tiene una sección transversal horizontal de una forma predeterminada y que se extiende en la dirección longitudinal, en la que el conjunto de electrodos comprende un electrodo interior, una capa de separación formada alrededor del electrodo interior para impedir un cortocircuito del electrodo, y un electrodo exterior formado alrededor de la superficie exterior de la capa de separación; y la película para empaquetamiento de una batería secundaria flexible según la presente divulgación que se envuelve fuertemente alrededor de la totalidad de la superficie exterior del conjunto de electrodos.

En la presente divulgación, la forma predeterminada no está limitada a una forma particular, y puede incluir cualquier forma sin apartarse de la naturaleza de la presente divulgación.

En este caso, la forma predeterminada no está limitada a una forma particular, y puede incluir cualquier forma sin apartarse de la naturaleza de la presente divulgación. La sección transversal horizontal de la forma predeterminada puede ser circular o poligonal, y la estructura circular puede ser una estructura circular de simetría geométricamente perfecta y una estructura ovalada de asimetría. La estructura poligonal no está limitada a una forma particular, y los ejemplos no limitativos de la estructura poligonal pueden incluir una forma triangular, una forma de cuadrilátero, una forma pentagonal o una forma hexagonal.

La batería secundaria flexible de la presente divulgación tiene la sección transversal horizontal de la forma predeterminada y una estructura lineal que se alarga en la dirección longitudinal de la sección transversal horizontal, y es tan flexible que puede cambiar la forma libremente.

Haciendo referencia a la figura 8, la batería secundaria flexible comprende un conjunto 700 de electrodos que comprende un electrodo interior que incluye un colector 720 de corriente de electrodo interior y una capa 730 de material activo de electrodo interior formada sobre la superficie del colector 720 de corriente de electrodo interior; una capa 740 de separación formada alrededor de la superficie exterior del electrodo interior para impedir un cortocircuito del electrodo, y un electrodo exterior que incluye una capa 750 de material activo de electrodo exterior formada alrededor de la superficie exterior de la capa de separación y un colector 760 de corriente de electrodo exterior formado alrededor de la superficie exterior de la capa de material activo de electrodo exterior; y un empaquetamiento 770 se envuelve de manera hermética alrededor de la totalidad de la superficie exterior del conjunto 700 de electrodos, en la que el empaquetamiento 770 está formado por la película descrita anteriormente para empaquetamiento de una batería secundaria según la presente divulgación.

En una realización de la presente divulgación, el electrodo interior del conjunto de electrodos puede incluir un núcleo que suministra iones de litio que incluye un electrolito, un colector de corriente interior de estructura abierta formada alrededor de la superficie exterior del núcleo que suministra iones de litio y una capa de material activo de electrodo interior formada sobre la superficie del colector de corriente interior.

La estructura abierta se refiere a una estructura que tiene una superficie límite abierta a través de la cual una sustancia puede transferirse libremente desde el interior de la estructura hasta el exterior de la misma.

El núcleo que suministra iones de litio puede incluir un electrolito, y el electrolito no está limitado a un tipo particular, y puede incluir un electrolito no acuoso usando carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de butileno (BC), carbonato de vinileno (VC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etilo y metilo (EMC), formiato de metilo (MF), γ -butirolactona (γ -BL), sulfolano, acetato de metilo (MA) o propionato de metilo (MP); un electrolito de polímero en gel usando PEO, PVdF, PMMA, PAN o PVAC; o un electrolito sólido usando PEO, poli(óxido de propileno) (PPO), polietilenimina (PEI), poli(sulfuro de etileno) (PES) o poli(acetato de vinilo) (PVAc). Adicionalmente, el electrolito puede incluir además una sal de litio, y preferiblemente, la sal de litio puede incluir LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio y tetrafenilborato de litio. Adicionalmente, el núcleo que suministra iones de litio puede incluir el electrolito solo, y en el caso de un electrolito líquido, el núcleo que suministra iones de litio puede incluir un portador poroso.

El colector 720 de corriente interior de la presente divulgación puede tener una estructura abierta que permite la penetración del electrolito del núcleo que suministra iones de litio, y la estructura abierta puede incluir cualquier tipo de estructura que permita la penetración del electrolito.

Preferiblemente, el colector 720 de corriente interior puede fabricarse usando acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre, o acero inoxidable tratado con carbono, níquel, titanio o plata sobre la superficie, aleación de aluminio-cadmio, polímero no conductor tratado en superficie con un material conductor, o polímero conductor.

El colector de corriente sirve para recoger electrones producidos por una reacción electroquímica del material activo o suministrar electrones necesarios para la reacción electroquímica, y generalmente, se usa un metal tal como cobre o aluminio. Particularmente, cuando se usa un polímero conductor fabricado de polímero no conductor tratado en superficie con un material conductor o polímero conductor, la flexibilidad es relativamente mayor que cuando se usa un metal tal como cobre o aluminio. Adicionalmente, es posible lograr una reducción de peso de la batería

reemplazando el colector de corriente de metal con un colector de corriente de polímero.

El material conductor puede incluir poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno y poli(nitrato de azufre), óxido de indio-estaño (ITO), plata, paladio y níquel. El polímero conductor puede incluir poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno y poli(nitrato de azufre). El polímero no conductor usado en el colector de corriente no está limitado a un tipo particular.

La capa 730 de material activo de electrodo interior puede formarse sobre la superficie del colector 720 de corriente interior. En este caso, la capa 730 de material activo de electrodo interior puede formarse alrededor de la superficie exterior del colector 720 de corriente interior de modo que la estructura abierta del colector 720 de corriente interior no se expone a la superficie exterior de la capa 730 de material activo de electrodo interior, y la capa 730 de material activo de electrodo interior puede formarse sobre la superficie de la estructura abierta del colector 720 de corriente interior de modo que la estructura abierta del colector 720 de corriente interior se expone a la superficie exterior de la capa 730 de material activo de electrodo interior. Por ejemplo, una capa de material activo puede formarse sobre la superficie de un colector de corriente de tipo hilo enrollado, y puede enrollarse un colector de corriente de tipo hilo que tiene una capa de material activo de electrodo.

El colector de corriente exterior no está limitado a un tipo particular, pero puede incluir un colector de corriente de tipo tubería, un colector de corriente de tipo hilo enrollado o un colector de corriente de tipo malla. Adicionalmente, el colector de corriente exterior puede estar fabricado de acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre; acero inoxidable tratado con carbono, níquel, titanio o plata sobre la superficie; aleación de aluminio-cadmio; polímero no conductor tratado en superficie con un material conductor; polímero conductor; una pasta metálica que incluye partículas metálicas de Ni, Al, Au, Ag, Al, Pd/Ag, Cr, Ta, Cu, Ba o ITO; o una pasta de carbono que incluye partículas de carbono de grafito, negro de carbono o nanotubos de carbono.

El electrodo interior puede ser un electrodo negativo o positivo, y el electrodo exterior puede ser un electrodo positivo o negativo opuesto al electrodo interior.

La capa de material activo de electrodo tal como la capa de material activo de electrodo interior y la capa de material activo de electrodo exterior permite que los iones se muevan a través del colector de corriente, y el movimiento de los iones se realiza por interacción a través de intercalación y desintercalación de iones hasta/desde una capa de electrolito. La capa de material activo de electrodo puede incluir grafito natural, grafito artificial, un material carbonoso; óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), metales (Me) incluyendo Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; aleaciones de los metales (Me); óxidos (MeO_x) de los metales (Me); y materiales compuestos de los metales (Me) y carbono. La capa de material activo de electrodo positivo puede incluir LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 y $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (M1 y M2 son, independientemente, uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg y Mo, y x, y y z son independientemente fracciones atómicas de elementos que forman el óxido, en el que $0 \leq x < 0,5$, $0 \leq y < 0,5$, $0 \leq z < 0,5$, $x+y+z \leq 1$).

Según una realización particular de la presente divulgación, el electrodo interior y el electrodo exterior pueden ser electrodos positivo y negativo, y pueden ser electrodos negativo y positivo y, por consiguiente, la capa de material activo de electrodo interior y la capa de material activo de electrodo exterior pueden ser capas de material activo de electrodo positivo y negativo, o capas de material activo de electrodo negativo y positivo.

La capa de separación de la presente divulgación puede usar una capa de electrolito o un separador.

La capa de electrolito que sirve como canal de iones puede usar un electrolito de polímero en gel usando PEO, PVdF, PMMA, PAN o PVAc, o un electrolito sólido usando PEO, poli(óxido de propileno) (PPO), polietilenimina (PEI), poli(sulfuro de etileno) (PES) o poli(acetato de vinilo) (PVAc). Preferiblemente, la matriz de electrolito sólido puede tener un almacén de polímero o vidrio cerámico. En el caso de un electrolito de polímero general, incluso aunque se satisfaga la conductividad iónica, los iones pueden moverse muy lentamente debido a la velocidad de reacción y, por tanto, es preferible usar el electrolito de polímero en gel que tiene un movimiento más sencillo de los iones que un sólido. El electrolito de polímero en gel tiene deficientes propiedades mecánicas, y para mejorar las propiedades mecánicas, el electrolito de polímero en gel puede incluir un soporte de estructura con poros o un polímero reticulado. La capa de electrolito de la presente divulgación puede actuar como separador, eliminando de ese modo la necesidad de usar un separador independiente.

La capa de electrolito de la presente divulgación puede incluir además una sal de litio. La sal de litio puede mejorar la conductividad iónica y la velocidad de reacción, y los ejemplos no limitativos pueden incluir LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, cloroborano de litio, ácido carboxílico alifático inferior de litio y tetrafenilborato de litio.

El separador no está limitado a un tipo particular, y puede incluir un sustrato poroso fabricado de polímero a base de poliolefina seleccionado del grupo que consiste en homopolímero de etileno, homopolímero de propileno, copolímero de etileno-buteno, copolímero de etileno-hexeno y copolímero de etileno-metacrilato; un sustrato poroso fabricado de polímero seleccionado del grupo que consiste en poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter

- éter cetona, poliéter sulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) y polietilenonaftaleno; o un sustrato poroso fabricado de una mezcla de partículas inorgánicas y polímero aglutinante. Adicionalmente, el separador puede incluir además una capa de recubrimiento porosa que incluye una mezcla de partículas inorgánicas y polímero aglutinante sobre al menos una superficie del sustrato poroso fabricado del polímero descrito anteriormente. Particularmente, para transportar fácilmente los iones de litio del núcleo que suministra iones de litio al electrodo exterior, es deseable usar el separador de un material textil no tejido correspondiente al sustrato poroso fabricado de polímero seleccionado del grupo que consiste en poliéster, poliacetal, poliamida, policarbonato, poliimida, poliéter éter cetona, poliéter sulfona, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno) y polietilenonaftaleno.
- Adicionalmente, un método para fabricar una batería secundaria flexible empaquetada según un aspecto de la presente divulgación comprende:
- (S1) preparar un conjunto de electrodos que tiene una sección transversal horizontal de una forma predeterminada y se extiende en la dirección longitudinal, en la que el conjunto de electrodos comprende un electrodo interior, una capa de separación formada alrededor del electrodo interior para impedir un cortocircuito del electrodo, y un electrodo exterior formado alrededor de la superficie exterior de la capa de separación;
- (S2) preparar la película descrita anteriormente para empaquetamiento de una batería secundaria según la presente divulgación, en la que la longitud de la película es mayor que la periferia exterior del conjunto de electrodos;
- (S3) envolver la película para empaquetamiento de una batería secundaria alrededor de la totalidad de la superficie exterior del conjunto de electrodos de modo que un extremo de la capa de sellante de la película para empaquetamiento de una batería secundaria se superpone con el otro extremo de la película; y
- (S4) sellar las partes que se superponen de la capa de sellante de la película para empaquetamiento de una batería secundaria calentando el conjunto de electrodos rodeado por la película para empaquetamiento de una batería secundaria.
- Según una realización particular de la presente divulgación, en la etapa (S4), puede aplicarse un tubo termorretráctil a través de las etapas de insertar el conjunto de electrodos rodeado por la película para empaquetamiento de una batería secundaria en el tubo termorretráctil, sellar las partes que se superponen de la capa de sellante de la película para empaquetamiento de una batería secundaria calentando, y unir el tubo termorretráctil y el conjunto de electrodos rodeado por la película para empaquetamiento de una batería secundaria retrayendo el tubo termorretráctil.
- La batería secundaria flexible según una realización de la presente divulgación aplica un empaquetamiento muy ajustado al conjunto de electrodos, y no hay ninguna arruga tal como se muestra en la figura 8. Como resultado, puede mejorarse la flexibilidad de la batería. Adicionalmente, cuando el empaquetamiento incluye además el tubo termorretráctil, puede mejorarse adicionalmente la flexibilidad de la batería.
- Según una realización de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria de tipo bolsa empaquetada usando la película para empaquetamiento de una batería secundaria.
- Un conjunto de electrodos incluido en la batería secundaria de tipo bolsa puede ser un conjunto de electrodos para una batería secundaria de litio. Por consiguiente, la batería secundaria de tipo bolsa de la presente divulgación puede ser una batería secundaria de litio de tipo bolsa.
- La batería secundaria de litio puede incluir un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador interpuesto entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y la batería secundaria de litio puede ser una batería secundaria de litio de tipo apilamiento o de tipo apilamiento y plegado.
- La batería secundaria de litio de tipo apilamiento puede ser una batería secundaria de litio que incluye un conjunto de electrodos fabricado apilando verticalmente un electrodo negativo, un separador y un electrodo positivo. La batería secundaria de litio de tipo apilamiento y plegado puede ser una batería secundaria de litio que incluye un conjunto de electrodos fabricados enrollando o plegando una celda completa de estructura de electrodo positivo/separador/electrodo negativo o una bicelda de estructura de electrodo positivo (electrodo negativo)/separador/electrodo negativo (electrodo positivo)/separador/electrodo positivo (electrodo negativo) en un tamaño unitario predeterminado usando una película de separación continua larga.
- El electrodo positivo puede fabricarse mediante un método habitual bien conocido en la técnica. Por ejemplo, el electrodo positivo puede fabricarse mezclando un material activo de electrodo positivo con un disolvente, y si es necesario, un aglutinante, un material conductor y un dispersante y agitando para preparar una suspensión, y aplicando (recubriendo) la suspensión sobre un colector de corriente de metal, seguido de prensado con rodillo y secado.
- El colector de corriente de metal puede estar fabricado de un metal altamente conductor que sea fácil para que se

- adhiera la suspensión del material activo de electrodo positivo. El colector de corriente de metal puede incluir, sin limitación, cualquier metal que tenga alta conductividad mientras que no provoque una reacción química en la batería correspondiente dentro del intervalo de tensión de la batería, por ejemplo, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, o aluminio o acero inoxidable tratado con carbono, níquel, titanio o plata sobre la superficie. Adicionalmente, el colector de corriente puede tener la superficie de textura fina para aumentar la adhesión del material activo de electrodo positivo. El colector de corriente puede ser de diversos tipos incluyendo una película, una hoja, una lámina, una red, un material poroso, una espuma y un material no tejido, y puede tener de 3 a 500 μm de grosor.
- En el método para fabricar una batería secundaria de litio de la presente divulgación, cada uno del material activo de electrodo positivo y el material activo de electrodo negativo puede incluir, independientemente, el mismo material activo de electrodo positivo y material activo de electrodo negativo como los descritos anteriormente en relación con la batería secundaria flexible, y para detalles sobre un tipo, se hace referencia a la descripción anterior.
- El disolvente para formar el electrodo positivo puede incluir un disolvente orgánico tal como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), acetona y dimetilacetamida, o agua, y estos disolventes pueden usarse solos o en combinación. El disolvente puede estar presente en una cantidad suficiente para disolver y dispersar el material activo de electrodo positivo, el aglutinante y el material conductor teniendo en cuenta el grosor de recubrimiento de la suspensión y el rendimiento de producción.
- El aglutinante puede incluir diversos tipos de polímeros aglutinantes, por ejemplo, poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-co-HFP), poli(fluoruro de vinilideno), poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona, tetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, poli(ácido acrílico), monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho fluorado, poli(ácido acrílico), y polímero, o diversos copolímeros con sustitución de Li, Na o Ca por hidrógeno de todos ellos.
- El material conductor puede incluir, sin limitación, cualquier tipo que tenga conductividad mientras que no provoque un cambio químico a la batería correspondiente y, por ejemplo, puede incluir grafito tal como grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico; una fibra conductora tal como una fibra de carbono o una fibra de metal; tubos conductores tales como nanotubos de carbono; partículas metálicas tales como fluorocarbono, aluminio, partículas de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc, titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; y un material conductor tal como un derivado de polifenileno. El material conductor puede estar presente en una cantidad del 1 % en peso al 20 % en peso basado en el peso total de la suspensión de electrodo positivo.
- El medio de dispersión puede incluir un dispersante acuoso o un medio de dispersión orgánico, por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona.
- El electrodo negativo puede fabricarse mediante el método habitual bien conocido en la técnica y, por ejemplo, el electrodo negativo puede fabricarse mezclando el material activo de electrodo negativo con aditivos tales como un aglutinante y un material conductor y agitando para preparar una suspensión de material activo de electrodo negativo, y recubriendo la suspensión sobre un colector de corriente de electrodo negativo y secando, seguido de prensado con rodillo.
- El aglutinante puede usarse para unir las partículas de material activo de electrodo negativo entre sí para mantener los agregados. El aglutinante puede incluir, sin limitación, cualquier tipo de aglutinante usado habitualmente en la preparación de la suspensión para el material activo de electrodo negativo, por ejemplo, un aglutinante no acuoso de poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, diacetilencelulosa, poli(cloruro de vinilo), polivinilpirrolidona, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), polietileno o polipropileno, y un aglutinante acuoso de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de estireno-butadieno y caucho acrílico. El aglutinante acuoso tiene una mayor eficiencia económica y es más ecológico y menos dañino para la salud que el aglutinante no acuoso. Adicionalmente, en comparación con el aglutinante no acuoso, el aglutinante acuoso tiene un alto efecto de unión, conduciendo a una mayor cantidad de materiales activos en las mismas condiciones de volumen, logrando de ese modo una alta capacidad. Preferiblemente, el aglutinante acuoso puede incluir caucho de estireno-butadieno.
- El aglutinante puede estar presente en una cantidad del 10 % en peso o menos, específicamente, del 0,1 % en peso al 10 % en peso basado en el peso total de la suspensión para el material activo de electrodo negativo. Cuando el contenido de aglutinante es menor del 0,1 % en peso, el efecto de uso del aglutinante es insignificante, y cuando el contenido de aglutinante es mayor del 10 % en peso, la cantidad del material activo se reduce relativamente debido a un aumento del contenido de aglutinante y es probable que se reduzca la capacidad por volumen.
- El material conductor puede incluir, sin limitación, cualquier tipo que tenga conductividad mientras que no provoque un cambio químico a la batería correspondiente, y los ejemplos del material conductor pueden incluir grafito tal como

grafito natural o grafito artificial; negro de carbono tal como negro de acetileno, negro de Ketjen, negro de canal, negro de horno, negro de lámpara, negro térmico; una fibra conductora tal como una fibra de carbono o una fibra de metal; partículas metálicas tales como fluorocarbono, aluminio, partículas de níquel; fibras cortas monocristalinas conductoras tales como óxido de zinc y titanato de potasio; óxido metálico conductor tal como óxido de titanio; o un material conductor tal como un derivado de polifenileno. El material conductor puede estar presente en una cantidad del 1 % en peso al 9 % en peso basado en el peso total de la suspensión para el material activo de electrodo negativo.

El colector de corriente de electrodo negativo usado en el electrodo negativo según una realización de la presente divulgación puede tener de 3 μm a 500 μm de grosor. El colector de corriente de electrodo negativo puede incluir, sin limitación, cualquier tipo que tenga conductividad mientras que no provoque un cambio químico a la batería correspondiente, por ejemplo, cobre, oro, acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbono sinterizado, cobre o acero inoxidable tratado con carbono, níquel, titanio o plata sobre la superficie, aleación de aluminio-cadmio. Adicionalmente, la superficie puede ser de textura fina para aumentar la adhesión del material activo de electrodo negativo, y puede estar en diversos tipos incluyendo una película, una hoja, una lámina, una red, un material poroso, una espuma y un material no tejido.

Para el separador, se hace referencia a la descripción anterior.

Para un electrolito para la batería secundaria de litio, puede usarse sin limitación cualquier tipo de sal de litio usada habitualmente y, por ejemplo, un anión de la sal de litio puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_6)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- y $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

El electrolito usado en la presente divulgación puede incluir, pero no se limita a, un electrolito líquido orgánico, un electrolito líquido inorgánico, un electrolito de polímero sólido, un electrolito de polímero en gel, un electrolito inorgánico sólido y un electrolito inorgánico fusible que puede usarse para fabricar la batería secundaria de litio.

Modo para la divulgación

A continuación en el presente documento, se describirán con detalle ejemplos para describir particularmente la presente divulgación. Sin embargo, los ejemplos de la presente divulgación pueden modificarse de otras formas diferentes, y el alcance de la presente divulgación no debe considerarse como limitado a los siguientes ejemplos. Los ejemplos de la presente divulgación se proporcionan para explicar completamente la presente divulgación a los expertos habituales en la técnica a la que pertenece la presente divulgación.

Ejemplo 1

Formación de capa de óxido de grafeno reducido sobre capa de soporte mecánico

Se preparó una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) (LAMI-ACE, una película de laminación) como capa de soporte mecánico.

Para formar una capa de óxido de grafeno reducido, se colocaron partículas de óxido de grafeno (polvo de óxido de grafeno, Standard Graphene) en agua desionizada, y se aplicó energía usando un dispositivo de dispersión ultrasónica para preparar una composición en dispersión de óxido de grafeno a la concentración de 1 mg/ml. Posteriormente, se añadió CuCl_2 (Sigma Aldrich, CuCl_2) a la composición en dispersión en una cantidad del 1 % en peso basado en el peso de óxido de grafeno. Se vertió la composición en dispersión en la película de poli(tereftalato de etileno) (PET), seguido de recubrimiento mediante recubrimiento con barra y secado para formar una capa de óxido de grafeno. Se sumergió la capa de óxido de grafeno formada en una disolución de ácido yodhídrico (TCl, ácido yodhídrico al 57 %) de 90 °C y se mantuvo durante 12 horas o más. Posteriormente, se extrajo la capa de óxido de grafeno de la disolución de ácido yodhídrico, se lavó con agua destilada y se secó a temperatura ambiente para obtener una capa de óxido de grafeno reducido. Se halló que la capa de óxido de grafeno reducido obtenida tenía aproximadamente 100 nm de grosor, una hoja de óxido de grafeno de la capa de óxido de grafeno reducido tenía de 1 a 4 nm de grosor, y el espaciado entre capas entre hojas de óxido de grafeno era aproximadamente de 0,3 a 0,4 nm.

Se midió el espaciado entre capas entre las hojas de óxido de grafeno reducido usando XRD y se calculó usando la ecuación de Bragg. La XRD usada era un dispositivo Bruker D4 Endeavor.

Se determinó el grosor de la capa de óxido de grafeno reducido observando la sección transversal de la capa de óxido de grafeno reducido sintetizada usando SEM, y el SEM usado fue un dispositivo Hitachi 4800.

Adicionalmente, se midió el grosor de la hoja de óxido de grafeno reducido usando un microscopio de fuerza atómica (AFM) después de someterse a centrifugación-colada la hoja de óxido de grafeno reducido en un sustrato de SiO_2 , y

el AFM usado fue un dispositivo Park Systems NX10.

Formación de capa de sellante sobre capa de óxido de grafeno reducido sobre capa de soporte mecánico

Para formar adicionalmente una capa de sellante sobre el lado exterior de la capa de óxido de grafeno reducido formada, se aplicó una película de polipropileno (YoulChon Chemical) al lado exterior de la capa de óxido de grafeno reducido mediante un método de recubrimiento con barra. Por consiguiente, se obtuvo una película para empaquetamiento de una batería secundaria que incluía la película de poli(tereftalato de etileno) como capa de soporte mecánico, la capa de óxido de grafeno reducido, y la película de polipropileno como capa de sellante

Ejemplo comparativo 1

Se fabrica una película para empaquetamiento de una batería secundaria mediante el mismo método que en el ejemplo 1 excepto porque no se añadió CuCl_2 a la composición en dispersión. Se halló que la capa de óxido de grafeno reducido formada tenía aproximadamente 100 nm de grosor, la hoja de óxido de grafeno de la capa tenía de 1 a 4 nm de grosor, y el espaciado entre capas entre las hojas de óxido de grafeno tenía de aproximadamente 0,3 a 0,4 nm.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) (LAMI-ACE, una película de laminación) y se usó como película para empaquetamiento de una batería secundaria.

Ejemplo comparativo 3

Se aplicó una película de polipropileno como capa de sellante a una superficie de una película de poli(tereftalato de etileno) (PET) (LAMI-ACE, una película de laminación) mediante un método de recubrimiento con barra y se usó como película para empaquetamiento de una batería secundaria.

Ejemplo 2

Se mezclaron grafito artificial como material activo de electrodo negativo, negro de carbono como material conductor, caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinante y carboximetilcelulosa (CMC) como agente espesante en una razón en peso de 96:1:2:1, y se añadió agua para preparar una suspensión de electrodo negativo.

Se recubrió la suspensión de electrodo negativo sobre una superficie de una lámina de cobre (colector de corriente) en una cantidad de carga de $3,6 \text{ mAh/cm}^2$. Posteriormente, se prensó con rodillo el colector de corriente recubierto con la suspensión, y se secó a vacío a aproximadamente 130°C durante 8 horas para fabricar un electrodo negativo que tenía una capa de material activo de electrodo negativo sobre el colector de corriente.

<Fabricación de electrodo positivo>

Se añadieron LiCoO_2 como material activo de electrodo positivo, negro de carbono como material conductor y poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF) como aglutinante en una razón en peso de 96:2:2 a N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente para preparar una suspensión de material activo de electrodo positivo. Se recubrió la suspensión sobre una superficie de un colector de corriente de aluminio de $15 \mu\text{m}$ de grosor, se secó, y se prensó con rodillo en las mismas condiciones que el electrodo negativo para fabricar un electrodo positivo. En este caso, se diseñó el electrodo positivo fabricado con una razón N/P del 108 % (razón de capacidad de descarga de electrodos negativo a positivo) (la cantidad de carga final del electrodo positivo: $3,3 \text{ mAh/cm}^2$).

<Fabricación de batería secundaria de tipo bolsa>

Se añadió LiPF_6 a la concentración de 1 M a un disolvente de electrolito no acuoso de una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de etilo y metilo en una razón en volumen de 3:7 para preparar una disolución de electrolito no acuoso.

Se fabricó un conjunto de electrodos colocando un separador de poliolefina entre el electrodo positivo fabricado y un electrodo negativo.

Se fabricó una carcasa de tipo bolsa para una batería secundaria tal como se muestra en la figura 1 usando la película para empaquetamiento de una batería secundaria del ejemplo 1.

Se recibió el conjunto de electrodos en la carcasa de tipo bolsa para una batería secundaria, y se añadió la disolución de electrolito preparada para fabricar una batería secundaria.

Ejemplo comparativo 4

Se fabricó una batería secundaria mediante el mismo método que en el ejemplo 2 excepto porque se usó la película para empaquetamiento de una batería secundaria de ejemplo comparativo 3.

Evaluación 1: Medición de la propiedad de barrera frente al vapor

Para medir la propiedad de barrera frente al vapor, se preparó cada película fabricada en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 con un tamaño de 10 x 10 cm, se adaptó y se montó en un medidor de tasa de transmisión de vapor de agua (Sejin Test, modelo: SJTM-014). Posteriormente, se introdujo gas de nitrógeno seco que no contenía vapor de agua en una superficie de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible, y se introdujo vapor de agua en la otra superficie. En este caso, para impedir que se mezclaran entre sí los gases introducidos en las dos superficies del empaquetamiento para una batería secundaria flexible, se aislaron entre sí dos espacios en los que fluían los gases. Mientras tanto, durante la prueba, se estableció la temperatura a 38 °C, y se estableció la humedad al 100 % de HR, y se mantuvieron estas condiciones. Adicionalmente, se midió la cantidad de vapor de agua sobre la superficie en la que fluye gas de nitrógeno seco durante 24 horas usando un sensor de humedad. Se obtuvo la cantidad de vapor de agua por área unitaria que penetra la película de la bolsa durante 24 horas dividiendo la cantidad de vapor de agua entre el área de la superficie, y esto se evaluó como la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR). Los resultados se muestran en la tabla 1.

Como resultado, tal como se presenta en la siguiente tabla 1, se halló que la película para empaquetamiento de una batería secundaria del ejemplo 1 tenía una tasa de transmisión de vapor de agua muy mejorada en comparación con cada una de las películas para empaquetamiento de una batería secundaria de los ejemplos comparativos 1 y 2. A través de esto, puede observarse que la película para empaquetamiento de una batería secundaria con interacción electrostática de las hojas de óxido de grafeno reducido de la capa de óxido de grafeno reducido muestra una barrera frente al vapor más eficaz que la película para empaquetamiento de una batería secundaria sin interacción electrostática.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
WVTR (g/m ² /día)	$9,2 \times 10^{-3}$	$1,38 \times 10^{-1}$	3,0

Evaluación 2: Medición del rendimiento de la batería

Para cada batería secundaria fabricada en el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 4, se realizó una prueba de carga/descarga a la densidad de corriente de 0,5 C en las condiciones de tensión de entre 2,5 V y 4,2 V, y los resultados se muestran en la figura 9. Tal como puede observarse a partir de figura 9, se halló que la batería secundaria fabricada en el ejemplo comparativo 4 tenía una reducción significativa de capacidad antes del 10º ciclo, mientras que la batería secundaria fabricada en el ejemplo 2 mostró de manera continua alta capacidad.

REIVINDICACIONES

1. Película (200) para empaquetamiento de una batería secundaria cubriendo toda la superficie exterior de un conjunto de electrodos de batería secundaria, comprendiendo la película:
una capa (210) de soporte mecánico;
una capa (230) de óxido de grafeno reducido dispuesta sobre un lado exterior de la capa (210) de soporte mecánico, y que incluye una pluralidad de hojas (2320) de óxido de grafeno reducido; y
una capa (250) de sellante dispuesta sobre un lado exterior de la capa (230) de óxido de grafeno reducido;
caracterizada porque
la pluralidad de hojas (2320) de óxido de grafeno reducido en la capa (230) de óxido de grafeno reducido forman una interacción (2330) electrostática entre hojas (2320) de óxido de grafeno reducido adyacentes a través de un ion metálico.
2. Película (200) según la reivindicación 1, en la que las hojas (2320) de óxido de grafeno reducido tienen una estructura de una a tres capas de partículas (2310) de óxido de grafeno reducido.
3. Película (200) según la reivindicación 1, en la que las hojas (2320) de óxido de grafeno reducido tienen un grosor en el intervalo de 0,002 μm a 10 μm .
4. Película (200) según la reivindicación 1, en la que el ion metálico es al menos uno de Li^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} .
5. Película (200) según la reivindicación 1, que comprende además una capa (220, 240) adhesiva entre la capa (230) de óxido de grafeno reducido y la capa (250) de sellante, y/o entre la capa (210) de soporte mecánico y la capa (230) de óxido de grafeno reducido.
6. Película (200) según la reivindicación 1, en la que la capa (230) de óxido de grafeno reducido tiene un grosor en el intervalo de 20 nm a 30 μm .
7. Película (200) según la reivindicación 1, en la que las hojas (2320) de óxido de grafeno reducido tienen un espaciado entre capas en el intervalo de 0,3 nm a 5,0 nm.
8. Película (200) según la reivindicación 1, que tiene una tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) en el intervalo de 10^{-6} g/m²/día a 10^{-3} g/m²/día.
9. Método para fabricar una película (200) según la reivindicación 1, que comprende:
preparar una capa (210) de soporte mecánico;
recubrir una composición en dispersión que comprende partículas de óxido de grafeno (GO) disperso y una sal metálica dispersa en un lado exterior de la capa (210) de soporte mecánico y secar para formar una capa de óxido de grafeno;
reducir la capa de óxido de grafeno para formar una capa (230) de óxido de grafeno reducido (rGO); y
formar una capa (250) de sellante en un lado exterior de la capa (230) de óxido de grafeno reducido.
10. Método según la reivindicación 9, en el que un ion metálico de la sal metálica es al menos uno de Li^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} .
11. Método según la reivindicación 9, en el que la sal metálica está presente en una cantidad del 0,01 al 10 % en peso basado en el peso de las partículas de óxido de grafeno.
12. Método según la reivindicación 9, en el que la capa de óxido de grafeno se reduce mediante ácido yodhídrico o vitamina C.
13. Método según la reivindicación 9, que comprende además formar una capa (220, 240) adhesiva entre la capa (230) de óxido de grafeno reducido y la capa (250) de sellante, y/o entre la capa (210) de soporte mecánico y la capa (230) de óxido de grafeno reducido.
14. Batería secundaria que comprende:

un conjunto (700) de electrodos; y

5 la película (770) según la reivindicación 1 envuelta alrededor de una superficie exterior del conjunto de electrodos.

15. Batería secundaria según la reivindicación 14, que es una batería secundaria de tipo bolsa o una batería secundaria flexible.

FIG. 1

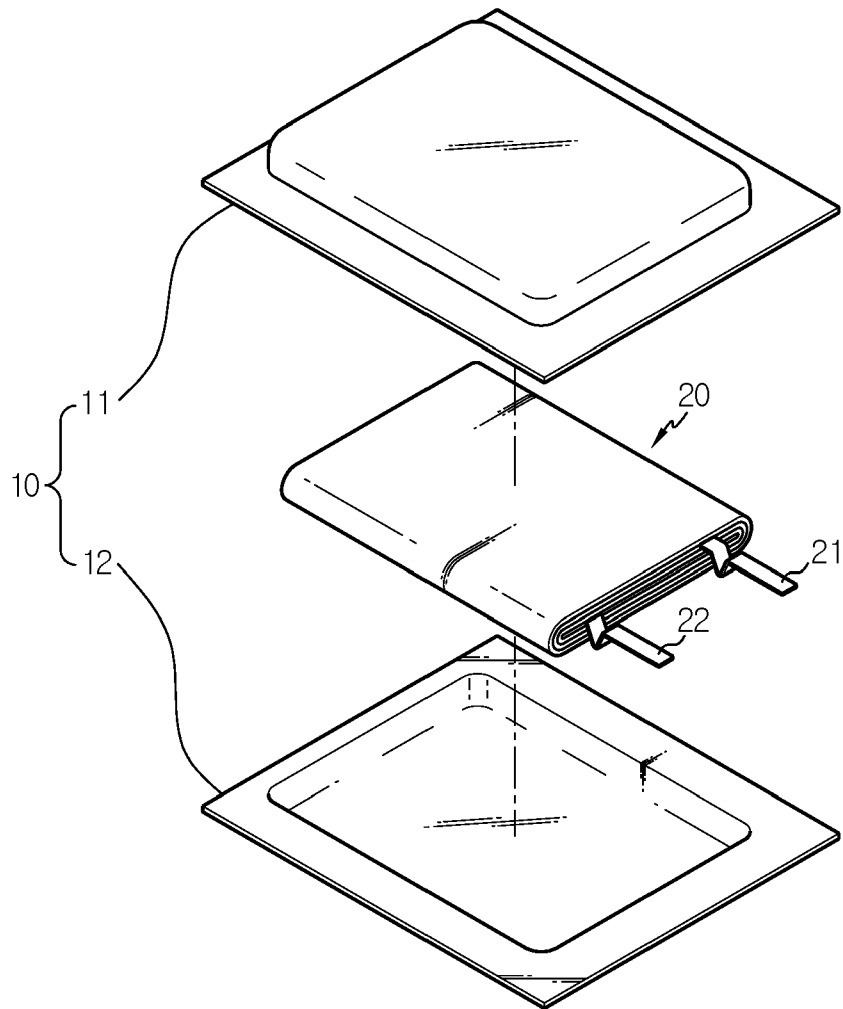


FIG. 2

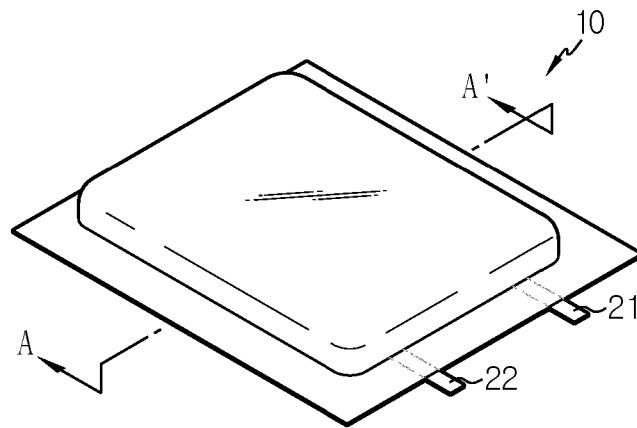


FIG. 3

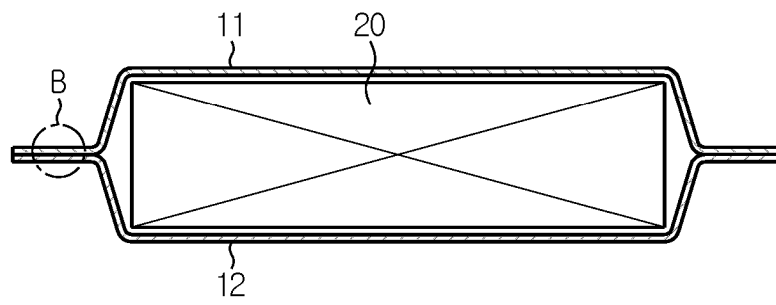


FIG. 4

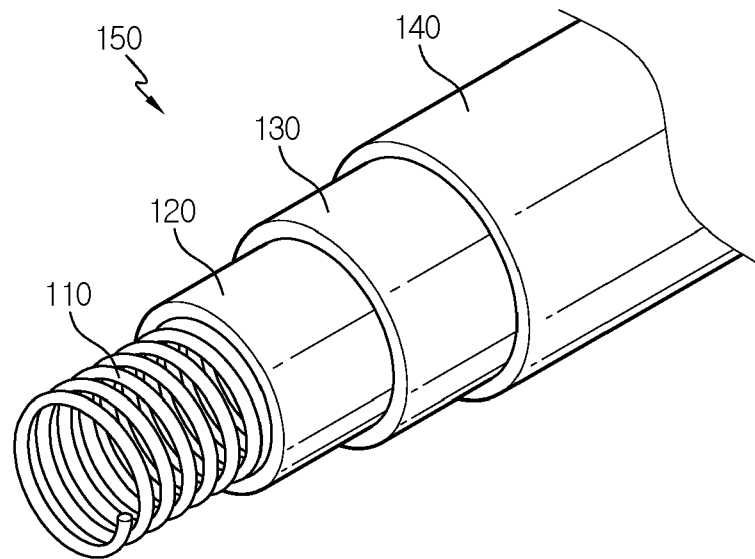


FIG. 5

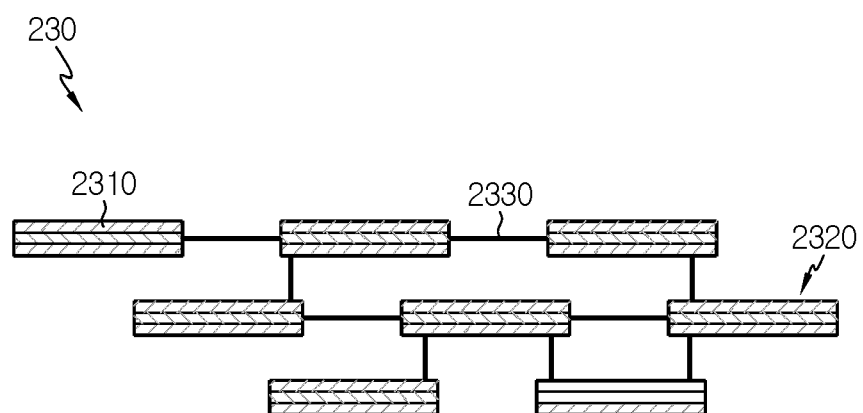


FIG. 6

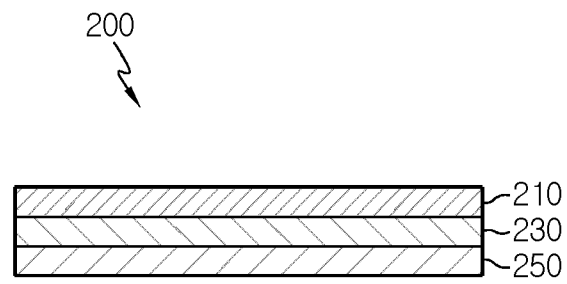


FIG. 7

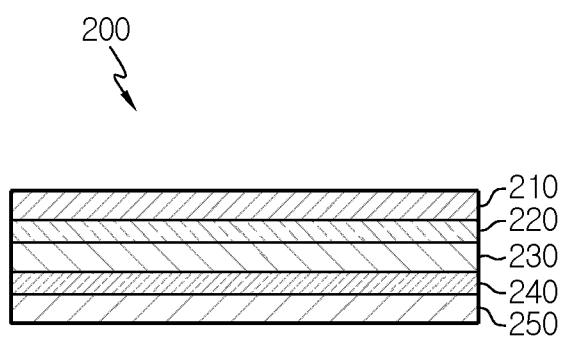


FIG. 8

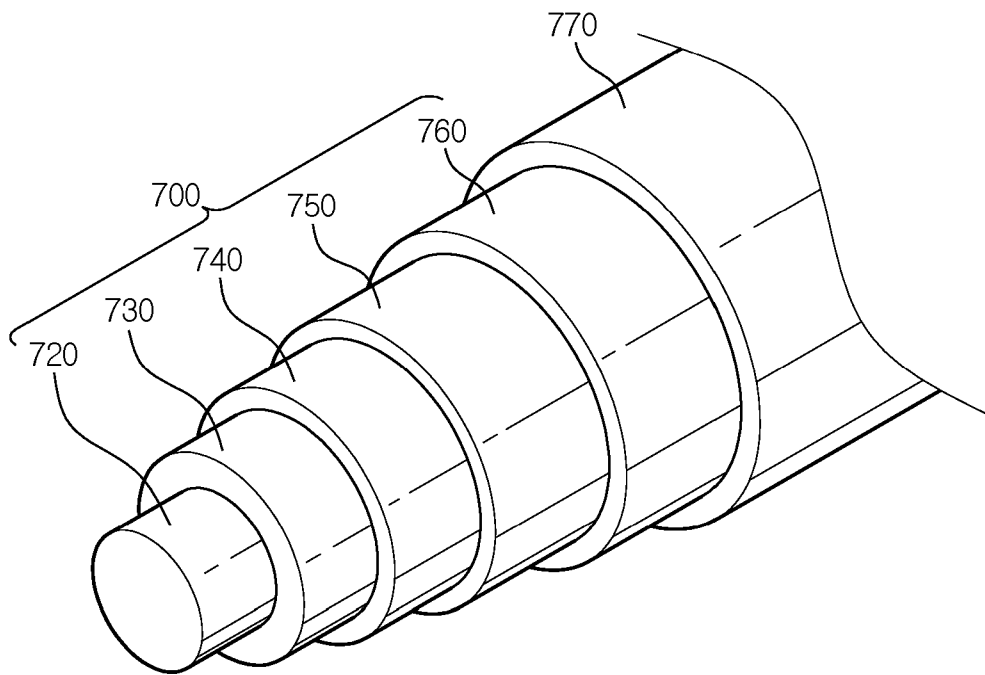


FIG. 9