

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 960 197**

51 Int. Cl.:

B32B 7/12	(2006.01) H01M 50/121	(2011.01)
B32B 27/28	(2006.01) H01M 50/124	(2011.01)
B32B 27/30	(2006.01) H01M 50/129	(2011.01)
B32B 27/32	(2006.01) H01M 50/136	(2011.01)
B32B 27/34	(2006.01)	
B32B 27/36	(2006.01)	
B32B 27/38	(2006.01)	
B32B 27/40	(2006.01)	
H01M 50/105	(2011.01)	
H01M 50/119	(2011.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2020** **PCT/KR2020/016534**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2021** **WO21101343**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2020** **E 20889804 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023** **EP 4044328**

54 Título: **Empaquetamiento para batería secundaria flexible, y batería secundaria flexible que comprende el mismo**

30 Prioridad:

22.11.2019 KR 20190151647

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2024

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

UHM, IN-SUNG;
KANG, YONG-HEE;
JUNG, BYOUNG-HYO;
JANG, MIN-CHUL y
CHOI, JUNG-HUN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 960 197 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

Empaquetamiento para batería secundaria flexible, y batería secundaria flexible que comprende el mismo

5 Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un empaquetamiento para una batería secundaria flexible y a una batería secundaria flexible que comprende el mismo, y más particularmente, a un empaquetamiento para una batería secundaria flexible para impedir que se produzcan grietas debido al esfuerzo de tracción y el esfuerzo de compresión en un entorno de doblado repetido y a una batería secundaria flexible que comprende el mismo.

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente coreana n.º 10-2019-0151647 presentada el 22 de noviembre de 2019 en la Oficina Coreana de la Propiedad Intelectual.

15 Antecedentes de la técnica

Con el desarrollo de la tecnología y la creciente demanda de dispositivos móviles, hay un aumento notable en la demanda de baterías secundarias como fuente de energía y, entre las baterías secundarias, las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y tensión de descarga se han estudiado mucho y ahora se usan ampliamente.

Una batería secundaria se clasifica en gran medida en una batería cilíndrica, una batería prismática y una batería de tipo bolsa según la forma de una carcasa de batería en la que se recibe un conjunto de electrodos de electrodo positivo/separador/electrodo negativo, y siguiendo la tendencia de minimizar el tamaño de los dispositivos, hay un aumento significativo en la demanda de baterías prismáticas y baterías de tipo bolsa que sean adecuadas para dispositivos pequeños.

En general, una batería prismática se fabrica introduciendo un electrodo bobinado o un conjunto de electrodos de tipo apilado de electrodo positivo/separador/electrodo negativo en una carcasa metálica de batería prismática, cubriendo una parte superior abierta con una tapa superior, inyectando una disolución de electrolito a través de un puerto de inyección de electrolito en la tapa superior y sellar.

Adicionalmente, la batería de tipo bolsa se fabrica sellando la periferia exterior de una carcasa de tipo bolsa de una hoja laminada, en la que se recibe un conjunto de electrodos, mediante soldadura térmica.

Mientras tanto, con la diversidad de dispositivos que usan baterías, las baterías se fabrican en diversas formas distintas de la forma cuboidal.

Por ejemplo, los teléfonos inteligentes pueden tener lados redondeados para un agarre mejorado, y cuando se aplican pantallas flexibles, pueden doblarse o plegarse y, por consiguiente, se han realizado muchos estudios sobre las baterías redondeadas o las baterías flexibles.

Un empaquetamiento para proteger la batería flexible requiere propiedades tanto de flexibilidad como de barrera contra el agua. Cuando se usa un empaquetamiento de tubo fabricado de un polímero general, se filtra agua o aire a través de los microporos del polímero y contaminan el electrolito en la batería, dando como resultado la degradación del rendimiento de la batería.

Para superar el problema, puede usarse un empaquetamiento fabricado de una lámina metálica, pero debido a la rigidez de la lámina metálica, cuando se dobla la batería, la batería no se dobla completamente, y se pliega o arruga la superficie de la lámina metálica y, eventualmente, puede desgajarse la lámina metálica.

El documento US 2016/329533 A1 describe una batería secundaria flexible, que puede doblarse repetidamente, con una película exterior que comprende una capa de barrera formada por una pila de escamas de grafeno

55 Divulgación

Problema técnico

La presente divulgación se refiere a proporcionar un empaquetamiento para una batería secundaria flexible para proporcionar estabilidad sin ruptura en un entorno de doblado repetido, e impedir que se produzcan grietas debido al esfuerzo de tracción y el esfuerzo de compresión y a una batería secundaria flexible que comprende el mismo.

Solución técnica

Según la presente divulgación, se proporciona un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según la reivindicación independiente. Se describen realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes.

Según una primera realización, se proporciona un empaquetamiento para una batería secundaria flexible que comprende una primera capa de resina polimérica, una capa de barrera formada sobre la primera capa de resina polimérica, en el que la capa de barrera bloquea el agua y el gas, tiene un grosor de 30 a 999 nm, es multicapa, y comprende grafeno, un agente dispersante, y pireno como agente de unión flexible, en el que existe una conjugación (interacción) π - π entre el grafeno y el pireno, y una segunda capa de resina polimérica formada sobre la capa de barrera.

Según una segunda realización, en la primera realización, la primera capa de resina polimérica puede incluir resina a base de poliolefina, resina a base de poliéster, resina a base de poliamida, resina a base de polietilenimina, resina a base de poliéter, resina a base de cianoacrilato, resina a base de organotitanio, resina a base de poliuretano, resina a base de polieteruretano, resina a base de epoxi, resina a base de imida, resina a base de isocianato, resina a base de silicona o al menos dos de las mismas.

Según una tercera realización, en la primera o segunda realización, la cantidad del agente dispersante puede ser de 0,01 a 1 parte en peso, y la cantidad del pireno puede ser de 0,1 a 2 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del grafeno.

Según una cuarta realización, en una cualquiera de las realizaciones primera a tercera, el grafeno puede ser un grafeno libre de defectos.

Según una quinta realización, en una cualquiera de las realizaciones primera a cuarta, el agente dispersante puede ser $C_nH_{2n+1}R$ (donde R es NH_3 , OH o $COOH$, $20 \leq n \leq 30$).

Según una sexta realización, en una cualquiera de las realizaciones primera a quinta, la capa de barrera puede tener un grosor de 30 nm a 900 nm.

Según una séptima realización, en una cualquiera de las realizaciones primera a sexta, la capa de barrera puede ser de triple a quintuple capa.

Según una octava realización, en una cualquiera de las realizaciones primera a séptima, la segunda capa de resina polimérica puede incluir resina a base de poliolefina, resina a base de poliéster, resina a base de poliamida, resina a base de polietilenimina, resina a base de poliéter, resina a base de cianoacrilato, resina a base de organotitanio, resina a base de poliuretano, resina a base de polieteruretano, resina a base de epoxi, resina a base de imida, resina a base de isocianato, resina a base de silicona o al menos dos de las mismas.

Según una novena realización, en una cualquiera de las realizaciones primera a octava, puede formarse adicionalmente una capa de adhesivo sobre al menos una de una superficie de contacto entre la capa de barrera y la primera capa de resina polimérica o una superficie de contacto entre la capa de barrera y la segunda capa de resina polimérica.

Según una décima realización, se proporciona una batería secundaria flexible que comprende un conjunto de electrodos flexible y un empaquetamiento en el que está incorporado un conjunto de electrodos flexible, en la que el empaquetamiento es el empaquetamiento para una batería secundaria flexible según una cualquiera de las realizaciones primera a novena.

Efectos ventajosos

Según una realización de la presente divulgación, el empaquetamiento para una batería secundaria flexible incluye la capa de barrera para bloquear el agua y el gas para impedir la contaminación del electrolito en la batería secundaria flexible, impidiendo de ese modo la degradación del rendimiento de la batería y manteniendo la resistencia mecánica de la batería secundaria flexible.

Adicionalmente, además de grafeno, la capa de barrera del empaquetamiento para una batería secundaria flexible incluye además un agente dispersante y pireno, para aumentar la resistencia mecánica de la capa de barrera y mejorar la dispersión del grafeno en la capa de barrera y la flexibilidad en la capa de recubrimiento, mejorando adicionalmente de ese modo la barrera contra el agua y la flexibilidad de la batería secundaria flexible.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran realizaciones preferidas de la presente divulgación y, junto con la divulgación detallada, sirven para ayudar a entender el aspecto técnico de la presente divulgación y, por tanto, la presente divulgación no debe interpretarse como limitada a los dibujos.

La figura 1 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según una realización de la presente divulgación.

La figura 2 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo 1 de la presente divulgación.

5 La figura 3 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo 2 de la presente divulgación.

La figura 4 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo comparativo 1.

10 La figura 5 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo comparativo 2.

15 La figura 6 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo comparativo 3.

Descripción detallada

20 A continuación, en el presente documento, la presente divulgación se describirá con detalle con referencia a los dibujos adjuntos. Debe entenderse que los términos o expresiones usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas no deben interpretarse como que se limitan a los significados generales y del diccionario, sino que deben interpretarse basándose en los significados y conceptos correspondientes a los aspectos técnicos de la presente divulgación basándose en el principio de que el inventor puede definir los términos de manera adecuada para la mejor explicación. Por tanto, las realizaciones descritas en el presente documento y las ilustraciones en los
25 dibujos son sólo una realización más preferida de la presente divulgación, pero no pretenden describir completamente los aspectos técnicos de la presente divulgación, por lo que debe entenderse que en el momento en que se presentó la solicitud podrían haberse realizado otros equivalentes y variaciones de las mismas.

Un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según un aspecto de la presente divulgación comprende:

30 una primera capa de resina polimérica;

una capa de barrera formada sobre la primera capa de resina polimérica, en la que la capa de barrera bloquea el agua y el gas, tiene un grosor de 30 a 999 nm, es multicapa, y comprende grafeno, un agente dispersante, y pireno
35 como agente de unión flexible, en el que existe una conjugación (interacción) π - π entre el grafeno y el pireno; y

una segunda capa de resina polimérica formada sobre la capa de barrera.

40 La figura 1 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según una realización de la presente divulgación.

Haciendo referencia a la figura 1, el empaquetamiento 10 para una batería secundaria flexible según una realización de la presente divulgación puede incluir una primera capa 11 de resina polimérica; una capa 12 de barrera formada sobre la primera capa 11 de resina polimérica; y una segunda capa 13 de resina polimérica formada sobre la capa
45 12 de barrera.

El empaquetamiento 10 para una batería secundaria flexible incluye la capa 12 de barrera para bloquear el agua y el gas para impedir la contaminación del electrolito en la batería secundaria flexible, impedir la degradación del
50 rendimiento de la batería, y mantener la resistencia mecánica de la batería secundaria flexible.

En particular, además del grafeno, la capa 12 de barrera incluye además el agente dispersante y el pireno, para aumentar la resistencia mecánica de la capa de barrera, y mejorar la dispersión del grafeno en la capa de barrera y la flexibilidad en la capa de recubrimiento, mejorando adicionalmente de ese modo la barrera contra el agua y la flexibilidad de la batería secundaria flexible.
55

De manera convencional, PET o nailon como capa de protección para impedir grietas en la capa de barrera está unido a una superficie de la capa de barrera, pero es difícil impedir las grietas producidas por tensión en situaciones de doblado repetido, dando como resultado un rendimiento degradado de la batería, provocado por la infiltración de
60 agua.

Sin embargo, para resolver el problema, la presente divulgación incluye grafeno y pireno en la capa de barrera.

El grafeno incluido en la capa de barrera se refiere a átomos de carbono unidos a través de enlaces covalentes para formar moléculas aromáticas policíclicas, y los átomos de carbono unidos a través de enlaces covalentes forman
65 anillos de 6 miembros como unidades de repetición básicas, y puede incluir además anillos de 5 miembros y/o anillos de 7 miembros.

Según una realización de la presente divulgación, el grafeno puede ser un grafeno libre de defectos. En este caso, el grafeno libre de defectos presenta menos defectos que el óxido de grafeno al no tener enlaces de oxígeno, y tiene continuidad de conjugación π - π sin rotura (sin enlace SP3). El grafeno tiene orbitales π en la estructura hexagonal, y la conjugación π - π se halla en los orbitales π (con enlace Sp2).

Adicionalmente, el pireno es un hidrocarburo aromático policíclico (PAH) entre los hidrocarburos aromáticos y es un compuesto de fórmula química $C_{16}H_{10}$, que tiene una matriz entrecruzada de anillos de benceno. Por consiguiente, el pireno de la presente divulgación es un compuesto de pireno no sustituido en el que un determinado átomo de hidrógeno no está sustituido por un grupo diferente y, por ejemplo, el pireno de la presente divulgación es completamente diferente de los derivados de pireno en los que al menos uno de los átomos de hidrógeno del pireno está sustituido por un grupo amino, un grupo ácido carboxílico y un grupo ácido butírico. El pireno tiene la conjugación π - π , de modo que la conjugación π - π puede producirse entre el pireno y el grafeno. Por consiguiente, el pireno actúa como puente entre el grafeno. En el caso de los derivados de pireno que tienen sustitución de grupos químicos tal como el grupo amino, el grupo ácido carboxílico y el grupo ácido butírico, se interfiere la conjugación π - π entre el pireno y el grafeno debido al impedimento estérico por el grupo sustituido (sustituyente), y cuando el sustituyente es hidrófilo, las propiedades de barrera contra el agua pueden volverse notablemente deficientes.

La capa de barrera de la presente divulgación tiene una interacción π - π entre el grafeno y el pireno, mejorando de ese modo la capacidad de barrera contra el agua y la flexibilidad.

Adicionalmente, además del grafeno y el pireno, la capa de barrera de la presente divulgación incluye además el agente dispersante. El agente dispersante se añade a una composición para una capa de barrera que incluye grafeno, pireno y un medio de dispersión para formar la capa de barrera, mejorando adicionalmente de ese modo la dispersión de grafeno en la composición para una capa de barrera y, como resultado, la capa de barrera obtenida a través de la composición para una capa de barrera puede tener un grosor uniforme y una flexibilidad mejorada.

Según una realización de la presente divulgación, el agente dispersante puede ser un agente dispersante a base de ácido carboxílico, un agente dispersante a base de amina o un agente dispersante a base de alcohol hidroxílico representado por la fórmula química $C_nH_{2n+1}R$ (R es NH_3 , OH o $COOH$, $20 \leq n \leq 30$). Adicionalmente, otro ejemplo del agente dispersante incluye un agente dispersante a base de sulfonato tal como dodecilmecenosulfonato, alquilbencenosulfonato de cola corta, lignosulfonato, compuestos de sulfo-carboxilo, y un agente dispersante a base de sulfato tal como alquilsulfato, alquil-éster sulfato, alcanolamidasulfato, glicéridosulfato, y otro tensioactivo aniónico tal como tensioactivo a base de ácido fosfórico orgánico, sarcosida o alquilaminoácido.

En este caso, el grosor de la capa de barrera puede ser de 30 a 999 nm, y según una realización de la presente divulgación, el grosor de la capa de barrera puede ser de 30 a 900 nm, o de 100 a 900 nm, o de 600 a 900 nm, o de 100 nm a 600 nm, o de 100 nm a 500 nm, o de 200 nm a 400 nm.

Cuando el grosor de la capa de barrera supera 999 nm, se producen grietas provocadas por estímulos externos, y cuando el grosor de la capa de barrera es de menos de 30 nm, es imposible bloquear el agua como la capa de barrera.

Adicionalmente, la capa de barrera de la presente divulgación puede ser multicapa y, por ejemplo, de doble, triple a quintuple capa.

A diferencia de la capa de barrera monocapa que incluye el grafeno, el pireno y el agente dispersante, la capa de barrera multicapa de la presente divulgación tiene una flexibilidad muy mejorada.

Según una realización de la presente divulgación, la cantidad de agente dispersante puede ser de 0,01 a 1 parte en peso, o de 0,1 a 0,5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del grafeno.

Cuando la cantidad de agente dispersante satisface el intervalo descrito anteriormente, puede mejorarse la dispersión del grafeno, asegurando de ese modo la uniformidad del grosor y, con la cantidad creciente de agente dispersante, pueden producirse defectos y, por tanto, la cantidad de agente dispersante se minimiza para mantener las propiedades de barrera contra el agua.

Adicionalmente, la cantidad de pireno puede ser de 0,1 a 2 partes en peso, o de 0,5 a 1 parte en peso basándose en 100 partes en peso del grafeno.

Cuando la cantidad de pireno satisface el intervalo descrito anteriormente, las propiedades de barrera contra el agua pueden mejorarse mediante los ligadores de conjugación π - π entre las capas de grafeno.

La primera capa de resina polimérica según una realización de la presente divulgación puede estar unida al conjunto de electrodos recibido en el empaquetamiento, y puede incluir resina a base de poliolefina, resina a base de poliéster, resina a base de poliamida, resina a base de polietilenimina, resina a base de poliéter, resina a base de

cianoacrilato, resina a base de organotitanio, resina a base de poliuretano, resina a base de polieteruretano, resina a base de epoxi, resina a base de imida, resina a base de isocianato, resina a base de silicona o al menos dos de las mismas, y preferiblemente, polipropileno fundido (CPP).

En este caso, la primera capa de resina polimérica puede servir como capa de tubo termorretráctil. El tubo termorretráctil es un tubo que cuando se calienta, se retrae para envolver firmemente materiales que tienen diferentes extremos, formas o tamaños, y el tubo termorretráctil está fabricado habitualmente de resina polimérica y sea con el propósito de aislamiento y otros usos. Existen tubos termorretráctiles disponibles comercialmente que tienen diferentes materiales y formas, y puede obtenerse fácilmente uno adecuado y usarse para el propósito de la presente divulgación. En este caso, la termorretracción se realiza a baja temperatura para evitar el daño térmico de la batería secundaria y, en general, es necesario completar la termorretracción a de 70 °C a 200 °C o de 70 °C a 120 °C.

Adicionalmente, el grosor de la primera capa de resina polimérica puede ser de 15 a 500 µm, o de 20 a 60 µm. Cuando el grosor de la primera capa de resina polimérica satisface el intervalo descrito anteriormente, es posible mantener la fuerza adhesiva como material de sellado, e impedir que se reduzca la densidad de energía con el aumento de la capacidad por volumen de la batería.

Mientras tanto, la segunda capa de resina polimérica puede incluir, como material para impedir las grietas en la capa de barrera, resina a base de poliolefina, resina a base de poliéster, resina a base de poliamida, resina a base de polietilenimina, resina a base de poliéter, resina a base de cianoacrilato, resina a base de organotitanio, resina a base de poliuretano, resina a base de polieteruretano, resina a base de epoxi, resina a base de imida, resina a base de isocianato, resina a base de silicona o al menos dos de las mismas, y preferiblemente, resina de nailon o PET.

Adicionalmente, el grosor de la segunda capa de resina polimérica puede ser de 5 a 50 µm, o de 10 a 30 µm. La segunda capa de resina polimérica desempeña un papel en la protección del exterior del material de empaquetamiento o de mantener la forma de la batería mediante recuperación elástica cuando se deforma, y cuando el grosor de la segunda capa de resina polimérica satisface el intervalo descrito anteriormente, es posible mantenerla rígida e impedir la reducción en la capacidad por volumen de la batería.

Mientras tanto, la capa de barrera según una realización de la presente divulgación puede incluir además una capa de adhesivo sobre la superficie de contacto entre la primera capa de resina polimérica y la capa de barrera o entre la segunda capa de resina polimérica y la capa de barrera, para mejorar adicionalmente la adhesión entre la primera y segunda capas de resina polimérica y la capa de barrera.

La capa de adhesivo puede formarse usando un adhesivo usado habitualmente y, por ejemplo, la capa de adhesivo puede formarse recubriendo un adhesivo a base de poliácrlato mediante colada.

Adicionalmente, la capa de barrera de la presente divulgación puede ser multicapa, y según una realización de la presente divulgación, la capa de adhesivo puede interponerse entre las múltiples capas de barrera. Cuando la capa de adhesivo se forma entre las múltiples capas de barrera, puede mejorarse adicionalmente la adhesión entre las capas de barrera y es bueno para mantener las propiedades de barrera contra el agua. Para una realización en la que la capa de adhesivo se forma entre las múltiples capas de barrera, puede hacerse referencia a las figuras 1 y 2 a continuación.

Las excepcionales propiedades de barrera contra el agua del empaquetamiento para una batería secundaria flexible pueden observarse en el cambio de la tasa de transmisión de vapor de agua antes y después de la prueba de doblado 5R realizada repetidamente 100 veces. El cambio en la tasa de transmisión de vapor de agua del empaquetamiento para una batería secundaria flexible antes y después de la prueba de doblado 5R realizada repetidamente 100 veces puede ser del 1 al 15 %, o del 5 al 15 %, o del 5,6 al 14,8 %, o del 5,6 al 9,2 %.

En este caso, la prueba de doblado 5R se realiza doblando y estirando el empaquetamiento para una batería secundaria flexible usando una barra de sección transversal circular que tiene un radio de 5 mm a lo largo de la circunferencia de la barra unas veces predeterminadas, donde un ciclo de doblado y estirado una vez se cuenta como uno.

El cambio en la tasa de transmisión de vapor de agua se calcula como la siguiente ecuación.

Cambio en la tasa de transmisión de vapor de agua (%) = [(tasa de transmisión de vapor de agua después del doblado - tasa de transmisión de vapor de agua antes del doblado)/(tasa de transmisión de vapor de agua antes del doblado)]X100

Mientras tanto, una batería secundaria flexible según otro aspecto de la presente divulgación incluye un conjunto de electrodos flexible y un empaquetamiento en el que se recibe el conjunto de electrodos flexible, en el que el empaquetamiento es el empaquetamiento descrito anteriormente para una batería secundaria flexible según la presente divulgación.

En una realización de la presente divulgación, el conjunto de electrodos flexible puede incluir un electrodo positivo y un electrodo negativo con un separador interpuesto entre los mismos. En este caso, el conjunto de electrodos flexible puede tener una estructura en la que un electrodo positivo y un electrodo negativo se enrollan con el separador interpuesto entre los mismos, o múltiples electrodos positivos y múltiples electrodos negativos se apilan con el separador interpuesto entre los mismos. Adicionalmente, el conjunto de electrodos flexible puede incluir un electrodo interno, un separador y un electrodo externo.

A continuación, en el presente documento, se proporcionan ejemplos para describir la presente divulgación con detalle. Sin embargo, los ejemplos según la presente divulgación pueden modificarse de muchas formas diferentes, y el alcance de la presente divulgación no debe interpretarse como que se limita a los siguientes ejemplos. Los ejemplos de la presente divulgación proporcionan una descripción exhaustiva y completa de la presente divulgación para los expertos en la técnica.

Ejemplo 1

(1) Preparación de grafeno libre de defectos y una composición para una capa de barrera que incluye el mismo

El polvo de grafito experimenta exfoliación en fase líquida.

En este caso, un medio de dispersión puede incluir N-metilpirrolidona (NMP), ortodichlorobenceno y dimetilformamida, y se prefiere NMP disponible comercialmente.

Se somete a sonicación una disolución en dispersión del 1 % en peso de polvo de grafito en N-metilpirrolidona (NMP) a 60 °C con la energía de 120 W durante 5 horas. En este caso, se mantiene de manera uniforme la temperatura a 60 °C usando un controlador térmico y un serpentín de enfriamiento.

Posteriormente, para mantener la disolución en dispersión uniforme, se añaden 0,13 partes en peso de $C_{20}H_{41}COOH$ como agente dispersante basándose en 100 partes en peso de grafeno. Adicionalmente, para mejorar la flexibilidad de la capa de grafeno, se añaden 0,1 partes en peso de pireno como agente de unión basándose en 100 partes en peso de grafeno, y se agita en una centrífuga a 5.000 rpm durante 30 min. Como resultado, se obtiene una composición para una capa de barrera que incluye el grafeno libre de defectos obtenido mediante la exfoliación en fase líquida del polvo de grafito, el pireno, el agente dispersante y el medio de dispersión.

(2) Preparación de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible

La figura 2 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo 1 de la presente divulgación.

Haciendo referencia a la figura 2, se prepara una película 110 de polipropileno fundido (CPP) de 20 μm de grosor como primera capa de resina polimérica, se recubre la película de polipropileno fundido (CPP) con la composición preparada anteriormente para una capa de barrera usando una rasqueta, se seca calentando a 90 °C durante 10 min para formar una primera capa 121 de barrera de 300 nm de grosor. La primera capa de barrera se recubre con un adhesivo a base de poliácrlato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 141 de adhesivo, la composición preparada anteriormente para una capa de barrera se recubre usando una rasqueta y se seca calentando a 90 °C durante 10 min para formar una segunda capa 122 de barrera de 300 nm de grosor, la segunda capa de barrera se recubre con un adhesivo a base de poliácrlato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada de la misma manera para formar una capa 142 de adhesivo, y la composición preparada anteriormente para una capa de barrera se recubre usando una rasqueta y se seca calentando a 90 °C durante 10 min para formar una tercera capa 123 de barrera de 300 nm de grosor.

Posteriormente, se recubre la tercera capa de barrera con un adhesivo a base de poliácrlato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 143 de adhesivo, y una película 130 de nailon de 23 μm de grosor se une como segunda capa 130 de resina polimérica para preparar un empaquetamiento 100 para una batería secundaria flexible que tiene una capa 120 de barrera de triple capa.

Ejemplo 2

La figura 3 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo 2 de la presente divulgación.

Haciendo referencia a la figura 3, se prepara una película 210 de polipropileno fundido (CPP) de 20 μm de grosor como primera capa de resina polimérica, y la película de polipropileno fundido (CPP) se recubre con la composición para una capa de barrera preparada anteriormente en el ejemplo 1 usando una rasqueta y se seca calentando a 90 °C durante 10 min para formar una primera capa 221 de barrera de 300 nm de grosor. Se recubre la primera capa

de barrera con un adhesivo a base de poliacrilato 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 241 de adhesivo, y se recubre la composición preparada anteriormente para una capa de barrera y se seca calentando a 90 °C durante 10 min para formar una segunda capa 222 de barrera de 300 nm de grosor.

- 5 Posteriormente, se recubre la segunda capa de barrera con un adhesivo a base de poliacrilato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 242 de adhesivo, y se une una película 230 de nailon de 23 μm de grosor como segunda capa 230 de resina polimérica para preparar un empaquetamiento 200 para una batería secundaria flexible que tiene una capa 220 de barrera de doble capa.

10 Ejemplo comparativo 1

La figura 4 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo comparativo 1.

- 15 Haciendo referencia a la figura 4, se prepara una película 310 de polipropileno fundido (CPP) de 20 μm de grosor como primera capa de resina polimérica, la película de polipropileno fundido (CPP) se recubre con un adhesivo a base de poliacrilato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 341 de adhesivo, y se recubre la composición preparada anteriormente para una capa de barrera usando una rasqueta y se seca calentando a 90 °C durante 10 min para formar una capa 320 de barrera de 300 nm de grosor.

- 20 Posteriormente, se recubre la capa de barrera con un adhesivo a base de poliacrilato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 342 de adhesivo, y se une una película 330 de nailon de 23 μm de grosor como segunda capa 330 de resina polimérica para preparar un empaquetamiento 300 para una batería secundaria flexible que tiene una capa 320 de barrera monocapa.

25 Ejemplo comparativo 2

La figura 5 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo comparativo 2.

- 30 Haciendo referencia a la figura 5, se prepara una película 410 de polipropileno fundido (CPP) de 20 μm de grosor como primera capa de resina polimérica, se recubre la película de polipropileno fundido (CPP) con un adhesivo a base de poliacrilato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 441 de adhesivo, y se recubre la composición preparada anteriormente para una capa de barrera usando una rasqueta y se seca calentando a 90 °C durante 10 min para formar una capa 420 de barrera de 3 μm de grosor.

- 35 Posteriormente, se recubre la capa de barrera con un adhesivo a base de poliacrilato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 442 de adhesivo, y se une una película 430 de nailon de 23 μm de grosor como segunda capa 430 de resina polimérica para preparar un empaquetamiento 400 para una batería secundaria flexible que tiene una capa 420 de barrera monocapa.

40 Ejemplo comparativo 3

La figura 6 es un diagrama que muestra esquemáticamente una sección transversal de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible según el ejemplo comparativo 3.

- 45 Haciendo referencia a la figura 6, se prepara una película 510 de polipropileno fundido (CPP) de 20 μm de grosor como primera capa de resina polimérica, la película de polipropileno fundido (CPP) se recubre con un adhesivo a base de poliacrilato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 541 de adhesivo, y se une una lámina de aluminio (Al) de 15 μm de grosor a la capa de adhesivo para formar una capa 520 de barrera. Posteriormente, se recubre la capa de barrera con un adhesivo a base de poliacrilato de 3,5 μm de grosor mediante el método de colada para formar una capa 542 de adhesivo, y se une una película de nailon de 23 μm de grosor como segunda capa 530 de resina polimérica para preparar un empaquetamiento 500 para una batería secundaria flexible que tiene una capa 520 de barrera monocapa.

55 Ejemplo comparativo 4

(1) Preparación de una composición para una capa de barrera

- 60 Se somete a sonicación una disolución en dispersión del 1 % en peso de polvo de grafito en N-metilpirrolidona (NMP) a 60 °C con la energía de 120 W durante 5 horas para obtener grafeno. En este caso, se mantiene de manera uniforme la temperatura a 60 °C usando un controlador térmico y un serpentín de enfriamiento.

- 65 Se dispersan 20 mg del grafeno obtenido en 20 ml de piridina, y se somete a sonicación ácido pirenobutírico (PBA) dispersado en 20 ml de piridina durante 1 hora. Posteriormente, se mezclan entre sí las dos disoluciones y se

someten a sonicación a 70 °C durante 12 horas, seguido de reacción durante 24 horas. Después de completarse la reacción, se realiza enfriamiento para reducir hasta temperatura ambiente, seguido de filtración usando un filtro de vacío, y lavando para retirar las sales restantes. Para eliminar completamente el agua, se realiza secado a 100 °C durante 24 horas para obtener un grafeno modificado superficialmente con un grupo carboxilo derivado de ácido pirenobutírico.

Posteriormente, se mezclan 99,8 partes en peso de grafeno modificado superficialmente con un grupo carboxilo y 0,2 partes en peso de $C_{20}H_{41}COOH$ como agente dispersante, y se agita en una centrífuga a 5.000 rpm durante 30 min. Como resultado, se obtiene una composición para una capa de barrera que incluye el grafeno modificado superficialmente con un grupo carboxilo, el agente dispersante y el medio de dispersión.

(2) Preparación de un empaquetamiento para una batería secundaria flexible

Se prepara un empaquetamiento para una batería secundaria flexible mediante el mismo método que en el ejemplo 1, excepto que se usa la composición obtenida para una capa de barrera.

Evaluación de propiedades

Evaluación de la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) antes y después del doblado

(1) Evaluación de la tasa de transmisión de vapor de agua antes del doblado

El empaquetamiento para una batería secundaria flexible de cada uno de los ejemplos 1 a 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se adapta al tamaño de 108 mm × 108 mm, y se monta en un medidor de tasa de transmisión de vapor de agua (fabricante: Sejin Test, nombre del modelo: SJTM-014). Posteriormente, se alimenta gas de nitrógeno seco que no contiene vapor de agua a una superficie del empaquetamiento para una batería secundaria flexible, y se alimenta vapor de agua a la otra superficie. En este caso, para impedir que se mezclen entre sí los gases alimentados a las dos superficies del empaquetamiento para una batería secundaria flexible, se separan entre sí dos espacios en los que se alimentan los gases. Mientras tanto, durante el experimento, se fija la temperatura a 38 °C y la humedad al 100 % de HR y se mantienen. Adicionalmente, durante 24 horas, se mide la cantidad de vapor de agua en la superficie en la que se alimenta gas de nitrógeno seco usando un sensor de humedad. La cantidad de vapor de agua por unidad de superficie que pasa a través de una película para bolsas durante 24 horas se calcula dividiendo la cantidad de vapor de agua entre el área de una superficie, y se evalúa como tasa de transmisión de vapor de agua (WVRT). El resultado se muestra en la tabla 1.

(2) Evaluación de la tasa de transmisión de vapor de agua después del doblado

Para el empaquetamiento para una batería secundaria flexible de cada uno de los ejemplos 1 a 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4, se realiza repetidamente una prueba de doblado 5R 100 veces, y se evalúa la tasa de transmisión de vapor de agua en las condiciones descritas anteriormente. El resultado se muestra en la tabla 1. En este caso, la prueba de doblado 5R se realiza doblando y estirando el empaquetamiento para una batería secundaria flexible usando una barra de sección transversal circular que tiene un radio de 5 mm a lo largo de la circunferencia de la barra unas veces predeterminadas, donde un ciclo de doblado y estirado una vez se cuenta como uno.

(3) Cambio en la tasa de transmisión de vapor de agua

El cambio en la tasa de transmisión de vapor de agua se calcula mediante la siguiente ecuación y se muestra en la tabla 1.

Cambio en la tasa de transmisión de vapor de agua (%) = [(tasa de transmisión de vapor de agua después del doblado - tasa de transmisión de vapor de agua antes del doblado)/(tasa de transmisión de vapor de agua antes del doblado)]X100

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Tasa de transmisión de vapor de agua antes del doblado (g/m ² ·día)	$3,06 \times 10^{-3}$	$8,28 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-2}$	$2,13 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-2}$
Tasa de transmisión de vapor de agua después del doblado	$4,28 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-2}$	$6,28 \times 10^{-1}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^0$

doblado (g/m ² -día)						
Cambio en la tasa de transmisión de vapor de agua (%)	39	93	155	> unos pocos miles de %	384	> unos pocos miles de %

Haciendo referencia a la tabla 1 anterior, puede observarse que en comparación con el empaquetamiento para una batería secundaria flexible de los ejemplos comparativos 1 a 4, el empaquetamiento para una batería secundaria flexible según los ejemplos 1 y 2, que tiene la capa de barrera multicapa que incluye el grafeno, el agente dispersante y el pireno como agente de unión flexible en la que existe la conjugación (interacción) π - π entre el grafeno y el pireno tiene reducciones significativas en el cambio en la tasa de transmisión de vapor de agua después del doblado con respecto a la tasa de transmisión de vapor de agua antes del doblado.

En este caso, en el caso del ejemplo comparativo 4, puesto que la capa de barrera incluye el grafeno modificado superficialmente con un grupo carboxilo derivado de ácido pirenobutírico, la hidrofiliidad del grafeno se eleva debido al ácido butírico, y la conjugación π - π entre el grafeno y el pireno se ve interferida por la forma tridimensional y, por tanto, existe una reducción significativa en el cambio en la tasa de transmisión de vapor de agua después del doblado con respecto a la tasa de transmisión de vapor de agua antes del doblado.

Aunque la presente divulgación se ha descrito anteriormente en el presente documento, esto se proporciona para describir los aspectos técnicos a modo de ilustración, y los expertos en la técnica apreciarán que pueden realizarse una variedad de modificaciones y cambios a los mismos sin apartarse de las características esenciales de la presente divulgación. Por consiguiente, las realizaciones divulgadas en el presente documento se proporcionan para describir los aspectos técnicos de la presente divulgación, pero no pretenden limitar los aspectos técnicos de la presente divulgación, y el alcance de los aspectos técnicos de la presente divulgación no se limita a los mismos. El alcance de la protección de la presente divulgación se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Descripción de números de referencia

10, 100, 200, 300, 400, 500: empaquetamiento

11, 110, 210, 310, 410, 510: primera capa de resina polimérica

12, 120, 220, 320, 420, 520: capa de barrera

121, 221: primera capa de barrera, 122,222: segunda capa de barrera, 123: tercera capa de barrera

13, 130, 230, 330, 430, 530: segunda capa de resina polimérica

141, 142, 143, 241, 242, 341, 342, 441, 442, 541, 542: capa de adhesivo

REIVINDICACIONES

1. Empaquetamiento (10) para una batería secundaria flexible, que comprende
5 una primera capa (11) de resina polimérica;
una capa (12) de barrera formada sobre la primera capa (11) de resina polimérica, en el que la capa (12) de barrera bloquea el agua y el gas, tiene un grosor de 30 a 999 nm, es multicapa, y comprende grafeno, un agente dispersante, y pireno como agente de unión flexible, en el que existe una conjugación π - π entre el grafeno y el pireno; y
10 una segunda capa (13) de resina polimérica formada sobre la capa (12) de barrera.
2. Empaquetamiento (10) para una batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en el que la primera capa (11) de resina polimérica incluye resina a base de poliolefina, resina a base de poliéster, resina a base de poliamida, resina a base de polietilenimina, resina a base de poliéter, resina a base de cianoacrilato, resina a base de organotitanio, resina a base de poliuretano, resina a base de polieteruretano, resina a base de epoxi, resina a base de imida, resina a base de isocianato, resina a base de silicona o al menos dos de las mismas.
15
3. Empaquetamiento (10) para una batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en el que la cantidad del agente dispersante es de 0,01 a 1 parte en peso, y la cantidad del pireno es de 0,1 a 2 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del grafeno.
20
4. Empaquetamiento (10) para una batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en el que el grafeno es un grafeno libre de defectos.
25
5. Empaquetamiento (10) para una batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en el que el agente dispersante es $C_nH_{2n+1}R$ (donde R es NH_3 , OH o $COOH$, $20 \leq n \leq 30$).
30
6. Empaquetamiento (10) para una batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en el que la capa (12) de barrera tiene un grosor de 30 nm a 900 nm.
7. Empaquetamiento (10) para una batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en el que la capa (12) de barrera es de triple a quíntuple capa.
35
8. Empaquetamiento (10) para una batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en el que la segunda capa (13) de resina polimérica incluye resina a base de poliolefina, resina a base de poliéster, resina a base de poliamida, resina a base de polietilenimina, resina a base de poliéter, resina a base de cianoacrilato, resina a base de organotitanio, resina a base de poliuretano, resina a base de polieteruretano, resina a base de epoxi, resina a base de imida, resina a base de isocianato, resina a base de silicona o al menos dos de las mismas.
40
9. Empaquetamiento (100, 300) para una batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en el que una capa (141, 142, 143, 341, 342) de adhesivo se forma además sobre al menos una de una superficie de contacto entre la capa (120, 320) de barrera y la primera capa (110, 310) de resina polimérica o una superficie de contacto entre la capa (120, 320) de barrera y la segunda capa (130, 330) de resina polimérica.
45
10. Batería secundaria flexible que comprende un conjunto de electrodos flexible y un empaquetamiento (10) en el que está incorporado el conjunto de electrodos flexible, en la que el empaquetamiento es el empaquetamiento para una batería secundaria flexible según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
50

FIG. 1

10

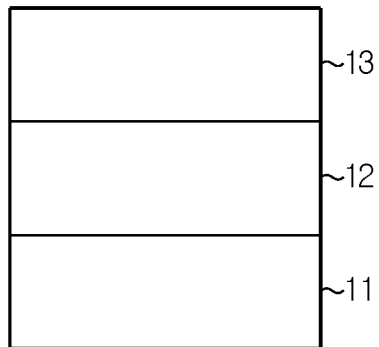


FIG. 2

100

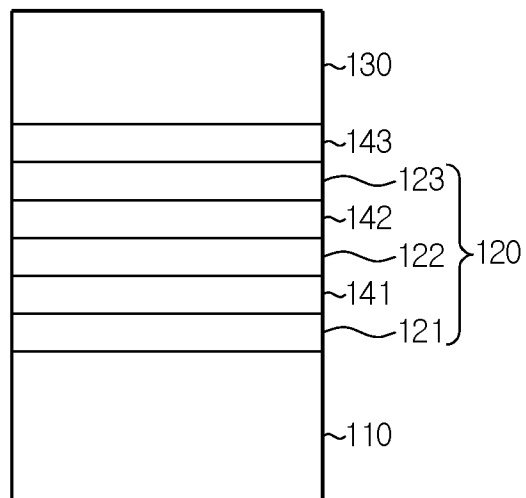


FIG. 3

200

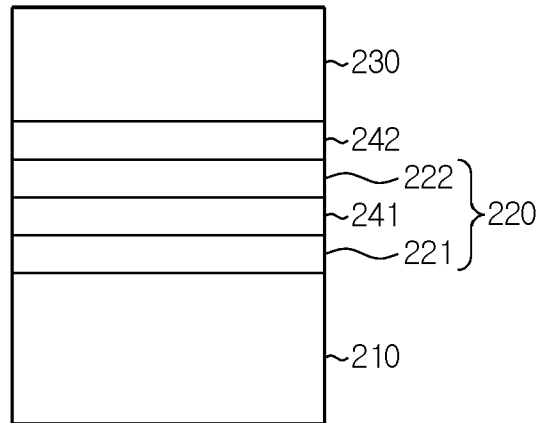


FIG. 4

300

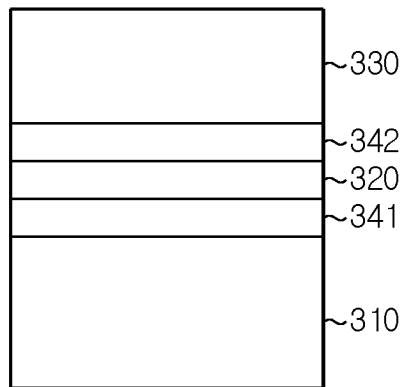


FIG. 5

400

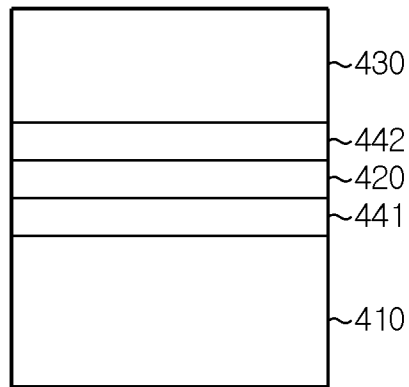


FIG. 6

500

