

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 757**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/0587** (2010.01)

**H01M 4/78** (2006.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

**H01M 4/02** (2006.01)

**H01M 4/13** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2017 PCT/KR2017/014489**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2018 WO18106093**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2017 E 17877575 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024 EP 3512029**

54 Título: **Batería secundaria flexible**

30 Prioridad:

**09.12.2016 KR 20160167907**

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

**29.08.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEE, JAE-HYUN;  
UHM, IN-SUNG;  
KANG, SUNG-JOONG y  
LEE, DONG-CHAN**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 977 757 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

Batería secundaria flexible

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a una batería secundaria flexible. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a una batería secundaria flexible que es libremente deformable y tiene flexibilidad mejorada.

10 **Antecedentes de la técnica**

Recientemente, el desarrollo de la tecnología de comunicación inalámbrica conduce a la popularización de los dispositivos móviles. En respuesta a tal desarrollo de la tecnología inalámbrica, existe una fuerte tendencia a usar baterías secundarias esencialmente como fuentes de alimentación para dispositivos. Mientras tanto, con vistas a prevenir la contaminación ambiental, se han desarrollado vehículos eléctricos y vehículos híbridos y se han usado baterías secundarias como fuentes de alimentación para tales vehículos.

Por tanto, las baterías secundarias se han usado cada vez más en diversos campos industriales. Dependiendo de las características de las aplicaciones, las baterías secundarias se han diversificado en cuanto a salida, capacidad y estructura.

En general, una batería secundaria incluye un conjunto de electrodos obtenido aplicando un material activo a la superficie de un colector de corriente de tipo placa para formar un cátodo y un ánodo e interponer un separador entre el cátodo y el ánodo. El conjunto de electrodos está alojado generalmente en una carcasa de tipo de tipo bolsa o lata metálica cilíndrica o prismática que incluye una lámina de aluminio junto con un electrolito líquido o un electrolito sólido. Además, el conjunto de electrodos puede tener una forma de tipo enrollado en espiral en el que están enrollados cátodos/separadores/ánodos de tipo lámina, o una estructura en la que se apila sucesivamente una pluralidad de electrodos unitarios que tienen forma de placa delgada. Por tanto, la estructura de un electrodo (cátodo y ánodo) en el conjunto de electrodos tiene esencialmente forma similar a una placa.

Una estructura de electrodo similar a una placa de este tipo es ventajosa porque puede obtenerse un alto grado de integración al enrollar o apilar un conjunto de electrodos. Sin embargo, tiene una limitación en la deformación estructural dependiendo de las necesidades en los campos industriales. Además, una estructura de electrodo similar a una placa de este tipo tiene algunos problemas, puesto que es sensible a un cambio en el volumen de un electrodo durante la carga/descarga, no permite la fácil emisión de gases generados en una celda hacia el exterior, y puede provocar una gran diferencia en el potencial de un electrodo con respecto a otro electrodo.

Particularmente, en respuesta a diversas demandas de los consumidores, los dispositivos que usan una batería secundaria se han diversificado y los diseños de tales dispositivos se han vuelto importantes. Por el contrario, se requiere proporcionar un sitio o espacio independiente donde se instala una batería secundaria que tiene una estructura y/o forma clásica (forma cilíndrica, prismática o de tipo bolsa) para dispositivos que tienen una forma específica. Esto puede ser una desventaja significativa en cuanto a extensión de la tecnología inalámbrica o limitación en los diseños. Por ejemplo, cuando un espacio configurado para instalar una batería secundaria es estrecho y alargado en un dispositivo recién desarrollado, no es posible o eficiente instalar una batería secundaria que incluya un conjunto de electrodos convencional de este tipo basado en un electrodo similar a una placa después de que se deforme estructuralmente. Dicho de otro modo, puesto que una batería cilíndrica, una batería de tipo botón o una batería prismática tiene una forma específica, no es libremente deformable, tiene una limitación en su uso y no es susceptible de deformación libre, tal como distorsión o doblado, en respuesta al propósito de usar una batería.

El documento WO 2018/111016 A1 se refiere a una batería secundaria de tipo cable que comprende: una parte de núcleo de tipo cable; un alambre de cátodo y un alambre de ánodo enrollados alrededor de la superficie exterior de la parte de núcleo de tipo cable.

El documento KR 10-2016-0055755 se refiere a una batería que comprende un conjunto de electrodos que comprende un primer electrodo que incluye una o dos primeras estructuras fibrosas; y un segundo electrodo que incluye una o dos segundas estructuras fibrosas que rodean en espiral la primera estructura.

El documento KR 10-2007-0009231 proporciona una batería de tipo hilo preparada mediante las etapas de: conformar un electrodo positivo y un electrodo negativo de tipo hilo para dar un hilo y someter el hilo preparado a un recubrimiento protector.

65

## Divulgación

### Problema técnico

La presente divulgación está diseñada para resolver los problemas de la técnica relacionada y, por tanto, la presente divulgación se refiere a proporcionar una batería secundaria flexible que sea fácilmente deformable y tenga una estructura mejorada para mantener la estabilidad y un alto rendimiento de una segunda batería.

### 5 Solución técnica

En un aspecto de la presente divulgación, se proporcionan las baterías flexibles según las siguientes realizaciones.

10 Según una primera realización de la presente divulgación, se proporciona una batería secundaria flexible que incluye:

un primer electrodo que incluye un primer colector de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una primera capa de material activo de electrodo formada en el exterior del primer colector de corriente de electrodo, y una primera capa de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la primera capa de material activo de electrodo; y

15 un segundo electrodo que incluye un segundo colector de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una segunda capa de material activo de electrodo formada en el exterior del segundo colector de corriente de electrodo, y una segunda capa de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la segunda capa de material activo de electrodo,

20 en la que cada uno de la primera y segunda capa de recubrimiento de aislamiento funciona como capa de aislamiento eléctrico que impide un cortocircuito entre el primer electrodo y el segundo electrodo y funciona para formar un canal a través del cual pueden transportarse iones de litio entre ambos electrodos;

25 en la que el primer electrodo y el segundo electrodo están enrollados helicoidalmente en contacto entre sí de modo que están dispuestos de manera alterna en paralelo entre sí en la misma circunferencia;

30 en la que la batería secundaria flexible incluye además una tercera capa de recubrimiento de aislamiento que rodea tanto el primer electrodo y el segundo electrodo; y

en la que la tercera capa de recubrimiento de aislamiento es una estructura helicoidalmente enrollada en contacto con el primer electrodo y el segundo electrodo.

35 Según una segunda realización de la presente divulgación, se proporciona la batería secundaria flexible de la primera realización, en la que cada uno del primer colector de corriente de electrodo y el segundo colector de corriente de electrodo incluye independientemente: acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbón cocido; cobre; acero inoxidable tratada superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata; aleación de aluminio-cadmio; polímero no conductor tratado superficialmente con un material conductor; polímero conductor; pasta de metal que contiene polvo de metal de Ni, Al, Au, Ag, Al, Pd/Ag, Cr, Ta, Cu, Ba o ITO; o pasta de carbono que contiene polvo de carbono de grafito, negro de carbono o nanotubos de carbono.

40 Según una tercera realización de la presente divulgación, se proporciona la batería secundaria flexible de la primera o la segunda realización, en la que el primer electrodo es un cátodo o ánodo y el segundo electrodo es un ánodo o cátodo correspondiente al primer electrodo.

45 Según una cuarta realización de la presente divulgación, se proporciona la batería secundaria flexible de una cualquiera de la primera a la tercera realizaciones, en la que cuando el primer electrodo es un ánodo y el segundo electrodo es un cátodo, el primer material activo de electrodo incluye una partícula de un material activo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial o materiales carbonosos; metales (Me) de óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; aleaciones que incluyen el metal (Me); óxidos (MeO<sub>x</sub>) de los metales (Me); y materiales compuestos de los metales (Me) con carbono, o una combinación de dos o más de los mismos, y

50 el segundo material activo de electrodo incluye una partícula de un material activo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, LiNiMnCoO<sub>2</sub> y LiNi<sub>1-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (donde cada uno de M1 y M2 representa independientemente uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg y Mo, cada uno de x, y y z representa independientemente la fracción atómica de un elemento que forma el óxido y  $0 \leq x < 0,5$ ,  $0 \leq y < 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$  y  $0 < x + y + z \leq 1$ ), o una combinación de dos o más de los mismos.

55 Alternativamente, cuando el primer electrodo es un cátodo y el segundo electrodo es un ánodo, el primer material activo de electrodo de la batería secundaria flexible de una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones puede incluir una partícula de un material activo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, LiNiMnCoO<sub>2</sub> y LiNi<sub>1-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (donde cada uno de M1 y M2 representa independientemente uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg

y Mo, cada uno de x, y y z representa independientemente la fracción atómica de un elemento que formar el óxido y  $0 \leq x < 0,5$ ,  $0 \leq y < 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$  y  $0 < x + y + z \leq 1$ ), o una combinación de dos o más de los mismos, y

5 el segundo material activo de electrodo de la batería secundaria flexible de una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones puede incluir una partícula de un material activo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial o materiales carbonosos; metales (Me) de óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; aleaciones que incluyen el metal (Me); óxidos (MeOx) de los metales (Me); y materiales compuestos de los metales (Me) con carbono, o una combinación de dos o más de los mismos.

10 Según una quinta realización de la presente divulgación, se proporciona la batería secundaria flexible de una cualquiera de la primera a la cuarta realizaciones, en la que cada una de la primera capa de recubrimiento de aislamiento y la segunda capa de recubrimiento de aislamiento incluye independientemente una capa de recubrimiento polimérica porosa; una capa de recubrimiento de electrolito en estado sólido inorgánica; una capa de recubrimiento en estado sólido orgánica; o un separador de espuma de poliolefina.

15 Según una sexta realización de la presente divulgación, se proporciona la batería secundaria flexible de una cualquiera de la primera a la quinta realizaciones, en la que la tercera capa de recubrimiento de aislamiento incluye una capa de recubrimiento polimérica porosa; una capa de recubrimiento de electrolito en estado sólido inorgánica; una capa de recubrimiento en estado sólido orgánica; o un separador de espuma de poliolefina.

### 20 **Efectos ventajosos**

La batería secundaria flexible según la presente divulgación incluye el primer electrodo y el segundo electrodo, que tienen una forma longitudinalmente extendida y están dispuestos de manera alterna en contacto entre sí y, por tanto, puede mejorar la flexibilidad de la batería. Por tanto, es posible reducir el riesgo de un cortocircuito provocado por una deformación, a diferencia de un electrodo de tipo hoja que puede formar una porción puntiaguda por deformación para provocar un cortocircuito.

30 Además, puesto que los electrodos enrollados en la batería secundaria flexible según la presente divulgación son fácilmente deformables, puede dispersarse la fuerza aplicada a las capas de material activo de electrodo, contribuyendo de ese modo a la prevención de la separación de una capa de material activo de un colector de corriente.

### 35 **Descripción de los dibujos**

Los dibujos adjuntos ilustran la presente divulgación y junto con la divulgación anterior, sirve para proporcionar un entendimiento adicional de las características técnicas de la presente divulgación y, por tanto, la presente divulgación no debe considerarse que se limita a los dibujos.

40 La figura 1 es una vista esquemática que ilustra el electrodo según la presente divulgación.

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra dos electrodos de la batería secundaria flexible según la presente divulgación, antes de fabricarse la batería.

45 La figura 3 es una vista esquemática que ilustra el primer electrodo y el segundo electrodo de la batería secundaria flexible según la presente divulgación.

La figura 4 es una vista esquemática que ilustra un ejemplo de referencia de una batería secundaria flexible.

50 La figura 5 es una vista esquemática que ilustra la batería secundaria flexible según la presente divulgación.

La figura 6 es una vista esquemática que ilustra la batería secundaria flexible según la presente divulgación.

55 La figura 7 es una vista esquemática que ilustra la batería secundaria flexible según la presente divulgación.

La figura 8 es una vista esquemática que ilustra la batería secundaria flexible según la presente invención.

La figura 9 es una vista esquemática que ilustra la batería secundaria flexible según la presente invención.

60 La figura 10 es una vista esquemática que ilustra una extrusora.

La figura 11 muestra un recubrimiento por extrusión de una forma de alambre usando una hilera en forma de O.

### 65 **Mejor modo**

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle la presente divulgación con referencia a los

dibujos adjuntos. Debe entenderse que la constitución mostrada en los dibujos es sólo un ejemplo preferible únicamente el propósito de ilustraciones, no pretende limitar el alcance de la divulgación, de modo que debe entenderse que pueden realizarse otros equivalentes y modificaciones a la misma sin apartarse del alcance de la divulgación.

5 La batería secundaria flexible según la presente divulgación incluye: un primer electrodo que incluye un primer colector de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una primera capa de material activo de electrodo formada en el exterior del primer colector de corriente de electrodo, y una primera capa de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la primera capa de material activo de electrodo; y un segundo electrodo que  
10 incluye un segundo colector de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una segunda capa de material activo de electrodo formada en el exterior del segundo colector de corriente de electrodo, y una segunda capa de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la segunda capa de material activo de electrodo, en la que el primer electrodo y el segundo electrodo están enrollados helicoidalmente en contacto entre sí de modo que están dispuestos de manera alterna en paralelo entre sí en la misma circunferencia.

15 Haciendo referencia a la figura 1, cada uno de los electrodos (el primer electrodo y el segundo electrodo) en la batería secundaria flexible según la presente divulgación está dotado de un colector 21 de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una capa 22 de material activo de electrodo formada en el exterior del colector 21 de corriente de electrodo, y una capa 23 de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la primera capa 22  
20 de material activo de electrodo.

Haciendo referencia a la figura 2 y la figura 3, se preparan un primer electrodo 30 que incluye un primer colector 31 de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una primera capa 32 de material activo de electrodo formada en el exterior del primer colector 31 de corriente de electrodo, y una primera capa 33 de recubrimiento de  
25 aislamiento formada en el exterior de la primera capa 32 de material activo de electrodo; y un segundo electrodo 40 que incluye un segundo colector 41 de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una segunda capa 42 de material activo de electrodo formada en el exterior del segundo colector 41 de corriente de electrodo, y una segunda capa 43 de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la segunda capa 42 de material activo de electrodo, y luego se enrollan el primer electrodo 30, 110 y el segundo electrodo 40, 120 de modo que se disponen  
30 de manera alterna en contacto entre sí. De esta manera, es posible formar la batería 100 secundaria flexible según la presente divulgación.

En la batería secundaria flexible según la presente divulgación, el primer electrodo y el segundo electrodo están extendidos longitudinalmente, y tienen una estructura en la que están enrollados en espiral de modo que están dispuestos de manera alterna en contacto entre sí. En el presente documento, el término "espiral" puede  
35 intercambiarse con "hélice", significa una forma que se enrolla diagonalmente en un determinado intervalo, y generalmente se refiere a una forma similar a la forma de un resorte general.

En la batería secundaria flexible según la presente divulgación, no tiene una forma circular concéntrica en la que uno del primer electrodo y el segundo electrodo esté dispuesto en el interior y el otro esté dispuesto en el exterior de modo que un electrodo está rodeado por el otro electrodo presente en el exterior, sino que tiene una forma en la que el primer electrodo y el segundo electrodo están alineadas de manera alterna en paralelo entre sí en la misma circunferencia.

45 En la estructura de batería que incluye un electrodo interno y un electrodo externo que rodea el mismo según la técnica relacionada, una capa de separador (separador, capa de electrolito, etc.) está dispuesta entre el electrodo interno y el electrodo externo para conferir una propiedad de aislamiento entre ambos electrodos. Sin embargo, está presente un espacio aunque el electrodo externo rodea el electrodo interno. Particularmente, cuando se repite el doblado en la aplicación de fuerza externa a la batería, el electrodo interno y el electrodo externo muestra un  
50 intervalo diferente de extensión/contracción debido a sus radios de doblado diferentes, la fricción se produce aunque están separados entre sí para liberar la tensión, y puede dañarse el separador o puede separarse el material activo de electrodo, dando como resultado la generación de un cortocircuito de manera no deseable entre los electrodos en una porción separada de este tipo.

55 Además, en el caso de una batería que incluye una estructura de primer electrodo que tiene una forma lineal o espiral y una estructura de segundo electrodo que rodea el exterior de la estructura de primer electrodo según la técnica relacionada, se degrada la flexibilidad debido a la porción donde la estructura de primer electrodo y la estructura de segundo electrodo están en contacto entre sí mientras que la primera está rodeada por la segunda. Además, aunque el doblado se produce de manera repetida, la porción afecta al separador debido a la fricción de la porción o daña las estructuras de electrodo debido a la separación del material activo de electrodo.  
60

Por el contrario, en la batería secundaria flexible según la presente divulgación, las superficies (superficies de enrollado) sobre las que están enrollados el primer electrodo y el segundo electrodo están dispuestas sobre la misma superficie circunferencial y, por tanto, los electrodos se mueven dentro del mismo radio de doblado al doblar la batería, impidiendo de ese modo la estimulación en la dirección vertical. Además, puesto que el primer electrodo y el segundo electrodo de la batería secundaria flexible según la presente divulgación están dispuestos en contacto  
65

entre sí, se mejora significativamente la flexibilidad, impidiendo de ese modo que las capas de recubrimiento de aislamiento se dañen por la fricción de la primera capa de aislamiento y la segunda capa de aislamiento, incluso cuando la batería se somete a doblado de manera repetida. Por tanto, es posible impedir un cortocircuito entre los electrodos, que se produce en las estructuras de batería según la técnica relacionada mencionadas anteriormente.

5 La sección transversal del primer colector de corriente de electrodo y la del segundo colector de corriente de electrodo no están particularmente limitadas, pero pueden tener una forma circular, elipsoidal o poligonal, y ejemplos particulares de la forma poligonal pueden incluir una forma triangular, cuadrangular o hexagonal.

10 Cada uno del primer colector de corriente de electrodo y el segundo colector de corriente de electrodo puede prepararse preferiblemente usando acero inoxidable, aluminio, níquel, titanio, carbón cocido, cobre, acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata, aleación de aluminio-cadmio, un polímero no conductor tratado superficialmente con un material conductor o un polímero conductor.

15 El colector de corriente funciona para recoger los electrones generados por la reacción electroquímica de un material activo de electrodo o para suministrar los electrones requeridos para la reacción electroquímica. En general, se usa un metal, tal como cobre o aluminio como colector de corriente. Particularmente, cuando se usa un polímero conductor que incluye un polímero conductor o un polímero no conductor tratado superficialmente con un material conductor, es posible obtener una flexibilidad relativamente mayor en comparación con un metal tal como cobre o aluminio. Además, es posible lograr el aligeramiento del peso de una batería usando un colector de corriente de polímero en lugar de un colector de corriente de metal.

20 Los materiales conductores que pueden usarse incluyen poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno, poli(nitrato de azufre), óxido de indio-estaño (ITO), cobre, plata, paladio y níquel. Los polímeros conductores que pueden usarse incluyen poliacetileno, polianilina, polipirrol, politiofeno y poli(nitrato de azufre). Sin embargo, el polímero no conductor usado para un colector de corriente no está particularmente limitado.

25 El primer electrodo puede ser un cátodo y el segundo electrodo puede ser un ánodo. De otro modo, el primer electrodo puede ser un ánodo y el segundo electrodo puede ser un cátodo. Por tanto, es posible seleccionar un material para la primera capa de material activo de electrodo o la segunda capa de material activo de electrodo dependiendo de manera adecuada del tipo particular de cada electrodo.

30 Cuando el primer electrodo es un ánodo y el segundo electrodo es un cátodo, la primera capa de material activo de electrodo se convierte en una capa de material activo de ánodo, y los ejemplos no limitativos de la misma incluyen grafito natural, grafito artificial o materiales carbonosos; metales (Me) tal como óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; aleaciones que incluyen el metal (Me); óxidos (MeOx) de los metales (Me); materiales compuestos de los metales (Me) con carbono; o similares. Además, la segunda capa de material activo de electrodo se convierte en capa de material activo de cátodo, y los ejemplos no limitativos de la misma incluyen  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNiMnCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$  (donde cada uno de M1 y M2 representa independientemente uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg y Mo, cada uno de x, y y z representa independientemente la fracción atómica de un elemento que forma el óxido y  $0 \leq x < 0,5$ ,  $0 \leq y < 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$  y  $0 < x + y + z \leq 1$ ), o similares.

35 Además, cuando el primer electrodo es un cátodo y el segundo electrodo es un ánodo, la primera capa de material activo de electrodo se convierte en una capa de material activo de cátodo y la segunda capa de material activo de electrodo se convierte en una capa de material activo de ánodo.

40 La capa de material activo de electrodo incluye además un aglutinante y un material conductor, además de los materiales activos de electrodo, y puede unirse con el colector de corriente para formar un electrodo. Un aglutinante de este tipo permite la unión del material activo de electrodo al colector de corriente para impedir la separación, cuando el electrodo se deforma mediante plegado o doblado severo debido a una fuerza externa.

45 El material conductor puede incluir uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en negro de carbono, negro de acetileno, negro de Ketjen, fibra de carbono, nanotubos de carbono y grafeno, o una combinación de dos o más de los mismos, pero no se limita a los mismos.

50 El aglutinante puede ser uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, poli(acrilato de butilo), poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), polietileno-co-acetato de vinilo, poli(óxido de etileno), poliarilato, acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, cianoetilpululano, cianoetilpoli(alcohol vinílico), cianoetilcelulosa, cianoetilsacarosa, pululano, carboximetilcelulosa, caucho de estireno-butadieno, copolímero de acrilonitrilo-estireno-butadieno y poliimida, o una combinación de los mismos, pero no se limita a los mismos.

65 Además, la capa de recubrimiento de aislamiento funciona como capa de recubrimiento protectora que impide la separación del material activo de la capa de material activo confiriendo flexibilidad al electrodo, incluso cuando el

electrodo se dobla de manera severa.

Como resultado, en la batería secundaria flexible según la presente divulgación, es posible eliminar una capa de separador (separador o electrolito), que, de otro modo, debe estar interpuesto entre un electrodo interno y un electrodo externo en la batería convencional que tiene una estructura de un electrodo interno y un electrodo externo que rodea al mismo.

Además, la batería secundaria flexible según la presente divulgación es libremente deformable y tiene un determinado grado de elasticidad en virtud de la presencia de tales capas de recubrimiento de aislamiento y, por tanto, tiene excelente flexibilidad. Además, mientras que un electrodo de tipo hoja usado actualmente forma una porción puntiaguda por deformación y la porción puede infiltrarse en una capa de electrolito para provocar un cortocircuito, la batería secundaria flexible según la presente divulgación no se pliega o dobla fácilmente y no es susceptible de la formación de una porción puntiaguda tras la deformación para impedir el problema de un cortocircuito.

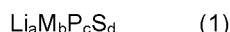
Según una realización preferida de la presente divulgación, cada una de la primera capa de recubrimiento de aislamiento y la segunda capa de recubrimiento de aislamiento pueden incluir independientemente una capa de recubrimiento polimérica porosa; una capa de recubrimiento de electrolito en estado sólido inorgánica; una capa de recubrimiento en estado sólido orgánica; o un separador de espuma de poliolefina.

La capa de recubrimiento polimérica porosa es una película polimérica que tiene poros formados por una separación de fases de un polímero, y los ejemplos particulares del polímero incluyen poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, poli(fluoruro de vinilideno)-co-tricloroetileno, o similares.

La capa de recubrimiento en estado sólido inorgánica es una capa de recubrimiento formada aplicando una composición de electrolito sólido que incluye un electrolito sólido inorgánico y un aglutinante polimérico. El electrolito sólido inorgánico incluye un metal que pertenece al grupo 1 o al grupo 2 de la tabla periódica, y generalmente tiene conductividad de iones de metal (preferiblemente, ion de litio), pero no tiene conductividad electrónica.

Según una realización preferida de la presente divulgación, el electrolito sólido inorgánico puede seleccionarse de los materiales de electrolito sólido aplicados a baterías secundarias en estado sólido, y los ejemplos particulares de los materiales de electrolito sólido incluyen un electrolito sólido inorgánico a base de sulfuro, un electrolito sólido inorgánico a base de óxido, o similares.

El electrolito sólido inorgánico a base de sulfuro contiene preferiblemente azufre (S), incluye un metal que pertenece al grupo 1 o al grupo 2 de la tabla periódica, y tiene conductividad iónica y una propiedad de aislamiento electrónico. Por ejemplo, puede usarse un electrolito sólido inorgánico conductor de iones de litio que satisface la composición representada por la siguiente fórmula química 1.



en la que M representa un elemento seleccionado de B, Zn, Si, Cu, Ga y Ge. Cada uno de a-d representa la razón de composición de cada elemento, donde a:b:c:d satisface 1-12:0-0,2:1:2-9.

En la fórmula química 1, la razón de composición de Li, M, P y S satisface preferiblemente  $b = 0$ . Más preferiblemente,  $b = 0$  y la razón de composición de a, c y d satisface  $a:c:d = 1-9:1:3-7$ . Incluso más preferiblemente,  $b = 0$  y  $a:c:d = 1,5-4:1:3,25-4,5$ . Tal como se describe a continuación en el presente documento, la razón de composición de cada elemento puede controlarse ajustando la cantidad de mezclado de un compuesto de partida cuando se prepara el electrolito sólido a base de sulfuro.

El electrolito sólido inorgánico a base de sulfuro puede ser amorfo (vítreo), puede estar en forma cristalizada (material cerámico vítreo), o puede estar en una forma parcialmente cristalizada. En el vidrio de tipo LiP-S y el material cerámico vítreo de tipo Li-P-S, la razón de  $\text{Li}_2\text{S}$  con respecto a  $\text{P}_2\text{S}_5$  es la razón molar de  $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{O}_5$  y puede ser preferiblemente de 65:35-85:15, más preferiblemente 68:32-75:25. Cuando la razón de  $\text{Li}_2\text{S}$  con respecto a  $\text{P}_2\text{S}_5$  está dentro del intervalo definido anteriormente, es posible obtener una mayor conductividad de iones de litio. La conductividad de iones de litio puede ser preferiblemente  $1 \times 10^{-4}$  S/cm o más, más preferiblemente  $1 \times 10^{-3}$  S/cm o más. Los ejemplos particulares de tales compuestos incluyen uno obtenido usando una composición que contiene un sulfuro de un elemento del grupo 13-grupo 15.

Los ejemplos particulares del electrolito sólido inorgánico a base de sulfuro incluyen  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{ZnS}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , o similares. Particularmente, se prefiere una composición cristalina y/o amorfa que incluya  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_4\text{SiO}_4$  o  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ , puesto que tiene alta conductividad de iones de litio.

Los ejemplos particulares del método para preparar un material de electrolito sólido a base de sulfuro usando las composiciones mencionadas anteriormente incluyen amorfización. Por ejemplo, tal amorfización puede incluir un procedimiento de molienda mecánica y un procedimiento de detección de la fusión. Entre ellos, se prefiere un procedimiento de molienda mecánica, puesto que permite un tratamiento a temperatura ambiente y, por tanto, simplifica el procedimiento de preparación.

El electrolito sólido inorgánico a base de óxido contiene un átomo de oxígeno (O), incluye un metal que pertenece al grupo 1 o grupo 2 de la tabla periódica, y tiene preferiblemente conductividad iónica y una propiedad de aislamiento electrónico.

Los ejemplos particulares del electrolito sólido inorgánico a base de óxido incluyen  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$  [ $x_a = 0,3-0,7$ ,  $y_a = 0,3-0,7$ ] (LLT),  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ),  $\text{Li}_{3,5}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$  que tiene una estructura cristalina de tipo LISICON (conductor superiónico de litio),  $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$  que tiene una estructura cristalina de tipo NASICON (conductor superiónico de sodio),  $\text{Li}_{1+x_b+y_b}(\text{Al},\text{Ga})_{x_b}(\text{Ti},\text{Ge})_{2-x_b}\text{Si}_{y_b}\text{P}_{3-y_b}\text{O}_{12}$  (donde  $0 \leq x_b \leq 1$ ,  $0 \leq y_b \leq 1$ ),  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  que tiene una estructura cristalina de tipo granate.

Además, se prefiere un compuesto a base de fósforo que contiene Li, P y O y los ejemplos particulares del mismo incluyen LiPON, LiPOD (donde D es al menos uno seleccionado de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt, Au, etc.). Además, puede usarse preferiblemente LiAON (donde A es Si, B, Ge, Al, C, Ga, etc.).

Particularmente, se prefiere  $\text{Li}_{1+x_b+y_b}(\text{Al},\text{Ga})_{x_b}(\text{Ti},\text{Ge})_{2-x_b}\text{Si}_{y_b}\text{P}_{3-y_b}\text{O}_{12}$  (donde  $0 \leq x_b \leq 1$ ,  $0 \leq y_b \leq 1$ ), puesto que tiene alta conductividad de iones de litio, es químicamente estable y puede manipularse con facilidad. Tales compuestos pueden usarse solos o en combinación.

El electrolito sólido a base de óxido tiene preferiblemente una conductividad de iones de litio de  $1 \times 10^{-6}$  S/cm o más, más preferiblemente  $1 \times 10^{-5}$  S/cm o más, y lo más preferiblemente  $5 \times 10^{-5}$  S/cm o más.

Los polímeros aglutinantes que puede usarse en la capa de recubrimiento de electrolito en estado sólido inorgánica incluyen polímeros que contienen enlaces amida, tales como poliamida y poliacrilamida; polímeros que contienen enlaces imida tales como poliimida; polímeros que contienen enlaces uretano tales como poliuretano; caucho tal como caucho de nitrilo-butadieno (NBR), caucho de butadieno y caucho de butileno; poliacrilatos; poli(estireno-butadieno-estireno); o similares.

Además, la capa de recubrimiento en estado sólido orgánica puede incluir un polímero polar no reticulado, polímero no reticulado a base de óxido, una estructura reticulada polimérica, o una combinación de dos o más de los mismos.

Los ejemplos particulares de los polímeros polares no reticulados pueden incluir, pero no se limitan a: poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno)-co-hexafluoropropileno, polietilenimina, polimetacrilato, poli(acrilato de butilo), poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), etileno-co-acetato de vinilo, polímeros de fosfato, lisina de poliagitación, polímeros que contienen un grupo iónicamente dissociable grupo, o una combinación de dos o más de los mismos.

Los polímeros no reticulados a base de óxido incluyen poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), polioximetileno, polidimetilsiloxano, poli(sulfuro de etileno), derivados de los mismos, o una combinación de dos o más de los mismos, pero no se limita a los mismos.

Las estructuras reticuladas poliméricas incluyen polímeros de un monómero que tiene dos o más grupos funcionales o copolímeros de un monómero que tiene dos o más grupos funcionales con un monómero polimérico que tiene un grupo funcional.

Los ejemplos particulares del monómero que tiene dos o más grupos funcionales incluyen, pero no se limitan a: etoxilato-triacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, divinilbenceno, dimetacrilato de poliéster, divinil éter, trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, o una combinación de dos o más de los mismos.

Los ejemplos particulares del monómero que tiene un grupo funcional incluyen, pero no se limitan a: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de metil éter de etilenglicol, metacrilato de metil éter de etilenglicol, acrilonitrilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, o una combinación de dos o más de los mismos.

El separador de espuma de poliolefina puede formarse aplicando una disolución de recubrimiento que contiene un agente espumante en una fase líquida de poliolefina en el exterior de una capa de material activo de electrodo, seguido de secado y espumado, para obtener una capa de separador de espuma. La poliolefina puede incluir polietileno, polipropileno, o similares. El agente espumante puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuestos azoicos (-N=N-), compuestos de carbonato, compuestos de hidrazida, compuestos de nitrilo, compuestos de amina, compuestos de amida y compuestos de carbazida.

Según la presente divulgación, la capa de recubrimiento de aislamiento puede incluir además una sal de litio. Una sal de litio de este tipo puede mejorar la conductividad iónica y la velocidad de reacción, y los ejemplos particulares de la misma incluyen LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, cloroborato de litio, carboxilato de litio alifático inferior y tetrafenilborato de litio.

Haciendo referencia a la figura 4, en el ejemplo de referencia de una batería secundaria flexible, un primer electrodo 200 que incluye un primer colector 210 de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una primera capa 220 de material activo de electrodo formada en el exterior del primer colector de corriente de electrodo, y una primera capa 230 de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la primera capa de material activo de electrodo; y un segundo electrodo 300 que incluye un segundo colector 310 de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una segunda capa 320 de material activo de electrodo formada en el exterior del segundo colector de corriente de electrodo, y una segunda capa 330 de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la segunda capa de material activo de electrodo, en la que el primer electrodo y el segundo electrodo están enrollados de tal manera que están dispuestos de manera alterna en contacto entre sí. La batería secundaria flexible puede estar dotada de un elemento 400 de cubierta que rodea el exterior del primer electrodo y el segundo electrodo.

El elemento de cubierta es un aislante y se forma para rodear el conjunto de electrodos para proteger los electrodos de la humedad en el aire y el impacto externo. El elemento de cubierta puede incluir una resina polimérica convencional y los ejemplos particulares de la misma incluyen PVC, HDPE o una resina epoxídica.

Según la presente invención, la batería secundaria flexible está dotada además de una tercera capa de recubrimiento de aislamiento que rodea tanto el primer electrodo como el segundo electrodo. De la misma manera que la primera capa de recubrimiento de aislamiento y la segunda capa de recubrimiento de aislamiento, la tercera capa de recubrimiento de aislamiento puede incluir la capa de recubrimiento polimérica porosa, la capa de recubrimiento de electrolito en estado sólido inorgánica, la capa de recubrimiento en estado sólido orgánica o el separador de espuma de poliolefina tal como se describieron anteriormente.

En la batería secundaria flexible dotada de la tercera capa de recubrimiento de aislamiento, el primer electrodo y el segundo electrodo no están separados entre sí incluso bajo un doblado continuo de la batería secundaria, y se mantienen como un par en la posición originalmente alineada, en comparación con una batería secundaria flexible que incluye un primer electrodo y un segundo electrodo adyacente al mismo y que no tiene capa de recubrimiento de aislamiento que rodea los electrodos. Como resultado, es posible inhibir que el primer electrodo y el segundo electrodo estén separados entre sí debido al doblado, para impedir que las capas de recubrimiento de aislamiento se dañen por la fricción entre la primera capa de recubrimiento de aislamiento y la segunda capa de recubrimiento de aislamiento proporcionadas en el exterior del primer electrodo y el segundo electrodo, y para impedir un cortocircuito entre el primer electrodo y el segundo electrodo.

Haciendo referencia a la figura 5-figura 8, se preparan un primer electrodo 30 que incluye un primer colector 31 de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una primera capa 32 de material activo de electrodo formada en el exterior del primer colector 31 de corriente de electrodo, y una primera capa 33 de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la primera capa 32 de material activo de electrodo; y un segundo electrodo 40 que incluye un segundo colector 41 de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una segunda capa 42 de material activo de electrodo formada en el exterior del segundo colector 41 de corriente de electrodo, y una segunda capa 43 de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la segunda capa 42 de material activo de electrodo, el primer electrodo 30, 110 y el segundo electrodo 40, 120 están dispuestos con un intervalo predeterminado, y luego se forma una tercera capa 50, 130 de recubrimiento de aislamiento que rodea ambos electrodos. Luego, el primer electrodo 30, 110 y el segundo electrodo 40, 120 se enrollan en espiral para formar la batería 100 secundaria flexible mostrada en la figura 8, en la que el primer electrodo 30, 110 y el segundo electrodo 40, 120 están dispuestos de manera alterna según la presente invención.

Particularmente, haciendo referencia a la figura 5-figura 7, la sección transversal de la tercera capa 50, 130 de recubrimiento de aislamiento puede tener una forma elíptica (figura 5), rectangular (figura 6) o similar a un cacahuete (figura 7) y pueden usarse otras formas, tales como una forma circular, una forma cuadrada o diversas formas poligonales incluyendo una forma triangular.

Haciendo referencia a la figura 9, la batería secundaria flexible según la presente invención puede dotarse además de un elemento 400 de cubierta que rodea el exterior de la tercera capa 50, 130 de recubrimiento de aislamiento.

A continuación en el presente documento, se explicará el método para fabricar la batería secundaria flexible tal como se describió anteriormente.

En primer lugar, se forma una capa de material activo sobre la superficie de un primer colector de corriente de electrodo que tiene una forma de alambre alargada cuya sección transversal perpendicular a la dirección longitudinal

tiene una forma circular, elíptica o poligonal.

Puede usarse cualquier procedimiento de recubrimiento convencional para formar la primera capa de material activo de electrodo. Particularmente, se prefiere formar la primera capa de material activo de electrodo usando un procedimiento de recubrimiento por extrusión continuo o discontinuo en el que la suspensión de electrodo que contiene un material activo se hace pasar a través de una extrusora. En el presente documento, la capa de material activo puede recubrirse de manera intermitente para mantener un intervalo predeterminado.

A continuación, se forma una primera capa de recubrimiento de aislamiento para rodear la primera capa de material activo de electrodo.

No existe ninguna limitación particular en los métodos para formar la primera capa de recubrimiento de aislamiento. La primera capa de recubrimiento de aislamiento puede aplicarse a través de diversos procedimientos aplicables en la técnica usando una composición de capa de recubrimiento de aislamiento (disolución de recubrimiento) que contiene materiales para formar la capa de recubrimiento de aislamiento. Por ejemplo, es posible usar un procedimiento de recubrimiento por inmersión o de recubrimiento por extrusión. Teniendo en cuenta las características de una batería secundaria flexible lineal, un procedimiento de recubrimiento por extrusión facilita la fabricación de la batería.

Por ejemplo, en el caso del procedimiento de recubrimiento por extrusión, se realiza el recubrimiento de manera continua extruyendo una disolución de recubrimiento sobre la superficie exterior de un sustrato a través de una extrusora y, por tanto, tiene una pequeña limitación en la longitud del sustrato que va a recubrirse y permite el recubrimiento de manera continua sobre un sustrato que tiene una forma uniforme. Haciendo referencia a la figura 10, la extrusora generalmente incluye una tolva 1, cilindro 2 y una hilera 5. Un procedimiento de recubrimiento por extrusión general incluye introducir un material de recubrimiento en la tolva de la extrusora, permitir que el cilindro mantenga una temperatura predeterminada, y hacer rotar el husillo 3 en el cilindro 2, mientras que se funde el material de recubrimiento, para expulsar la disolución de recubrimiento y permitir que la disolución de recubrimiento pase a través de la hilera 5 montada delante del cilindro de modo que pueda recubrirse sobre el sustrato. La batería secundaria flexible tiene una forma característica que es alargada en la dirección longitudinal en comparación con su sección horizontal y tiene una sección horizontal deseada. Por tanto, es adecuado aplicar un procedimiento de recubrimiento de manera continua basado en recubrimiento por extrusión.

La suspensión de electrodo se introduce en la tolva 1 de la extrusora y se hace rotar el husillo 3 en el cilindro para realizar el mezclado y expulsar la suspensión de electrodo de modo que la suspensión de electrodo pueda pasar a través de la hilera 5 montada delante del cilindro 2 y puede extruirse y recubrirse sobre el colector de corriente suministrado a la extrusora, proporcionando de ese modo un electrodo que es el primer electrodo (ánodo o cátodo) y el segundo electrodo (cátodo o ánodo) extendido longitudinalmente. El colector de corriente para formar el electrodo puede tener una forma similar a un alambre. El tipo de la hilera que depende de la forma del colector de corriente no está particularmente limitado. Sin embargo, cuando el colector de corriente tiene una forma similar a un alambre, puede hacerse pasar a través de una hilera en forma de O similar a una tubería (véase la figura 11) de modo que la superficie exterior del colector de corriente puede recubrirse con la suspensión de electrodo. La suspensión de electrodo inyectada en la extrusora se suministra a través de una unidad 11 de suministro de material de recubrimiento y se descarga a través de la hilera 10 en forma de O. La suspensión de electrodo descargada se recubre por extrusión sobre el colector 12 de corriente similar a un alambre insertada a través de la superficie lateral de la hilera en forma de O. En el presente documento, es posible controlar el grosor de la capa de recubrimiento con facilidad ajustando la concentración de suspensión de electrodo, la velocidad de extrusión o la velocidad de la línea (velocidad de alimentación a la extrusora) del colector de corriente.

Luego, se prepara el segundo electrodo dotado de la segunda capa de recubrimiento de aislamiento de la misma manera que el método para fabricar el primer electrodo, excepto porque se usa un material activo para el electrodo opuesto al electrodo que incluye la capa de material activo mencionado anteriormente. Por ejemplo, cada una de la primera capa de recubrimiento de aislamiento y la segunda capa de recubrimiento de aislamiento puede tener un grosor de 5-150  $\mu\text{m}$ .

Después de eso, el primer electrodo y el segundo electrodo se enrollan en espiral en la dirección longitudinal mientras que están en contacto entre sí para formar un conjunto de electrodos en el que el primer electrodo y el segundo electrodo están dispuestos de manera alterna sobre la misma superficie circunferencial.

Luego, el conjunto de electrodos obtenido se rodea con un elemento de cubierta para obtener una batería secundaria flexible. El elemento de cubierta es un aislante y se forma sobre la superficie más exterior para proteger la batería de la humedad del aire y de un impacto externo. El elemento de cubierta puede incluir una resina polimérica convencional y los ejemplos particulares de la misma incluyen poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietileno de alta densidad (HDPE) o resina epoxídica.

La batería secundaria flexible según la presente divulgación se dota además de una tercera capa de recubrimiento de aislamiento que rodea tanto el primer electrodo como el segundo electrodo. En el presente documento, la tercera

capa de recubrimiento de aislamiento puede formarse formando dos orificios en la extrusora tal como se muestra en la figura 11 de modo que pueden introducirse dos sustratos de recubrimiento en la extrusora, introduciendo el primer electrodo y el segundo electrodo en cada uno de los orificios e introduciendo el material de la tercera capa de recubrimiento de aislamiento como material de recubrimiento.

### Modo para la divulgación

A continuación en el presente documento, se explicará con detalle la presente divulgación con referencia a los ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos pueden implementarse de muchas formas diferentes y no deben considerarse como limitados a las realizaciones a modo de ejemplo expuestas en el presente documento. Más bien, estas realizaciones a modo de ejemplo se proporcionan de modo que la presente divulgación resultará exhaustiva y completa, y transmitirá totalmente el alcance de la presente divulgación a los expertos en la técnica.

#### Ejemplo de referencia 1

Se mezcló una mezcla de grafito natural/negro de acetileno/PVDF = 70/5/25 con N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente para obtener una suspensión para un material activo de ánodo, que, a su vez, se recubrió sobre un colector de corriente similar a un alambre fabricado de cobre y que tenía un diámetro de 125  $\mu\text{m}$ , formando de ese modo una capa de material activo de ánodo.

Se mezcló una mezcla de  $\text{LiCoO}_2$ /negro de acetileno/PVDF= 70/5/25 con N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente para obtener una suspensión para un material activo de cátodo, que, a su vez, se recubrió sobre un colector de corriente similar a un alambre fabricado de aluminio y que tenía un diámetro de 125  $\mu\text{m}$ , formando de ese modo una capa de material activo de cátodo.

Se disolvió poli(óxido de etileno) (PEO) (peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) = 4.000.000 g/mol) en acetonitrilo (AN) como disolvente para preparar una disolución de PEO al 4 % en peso, y se añadió a la misma bis(fluorosulfonil)imida de litio ( $\text{LiFSI}$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ ) como sal de litio en una razón molar de  $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20/1$ . Luego, se agitó la mezcla resultante durante la noche a 70 °C de modo que pudieron disolverse suficientemente el PEO y la sal de en la disolución de PEO.

Además, para obtener una estructura reticulada polimérica, se introdujeron diacrilato de polietilenglicol (PEGDA) que tiene dos grupos funcionales (peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) = 575) y peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador a la disolución de sal de litio y se agitaron suficientemente para preparar una composición para una capa de recubrimiento de aislamiento. En el presente documento, se usó PEGDA en una cantidad de 20 partes en peso basado en 100 partes en peso de PEO y se usó BPO en una cantidad de 1 parte en peso basado en 100 partes en peso de PEGDA.

Luego, se recubrió la composición preparada para formar una capa de recubrimiento de aislamiento sobre cada una de la capa de material activo de ánodo y la capa de material activo de cátodo. El recubrimiento se llevó a cabo a través de recubrimiento por extrusión.

Particularmente, se introdujo la composición para formar una capa de recubrimiento de aislamiento a la tolva de una extrusora. Se mantuvo el cilindro de la extrusora a una temperatura de 50 °C y se mantuvo la velocidad de rotación del husillo a 60-70 rpm. Se suministró el colector de corriente que tenía la capa de material activo de ánodo a la hilera en forma de O (véase la figura 11) de la extrusora a una velocidad de 3 m/minuto de modo que pudo recubrirse por extrusión la superficie exterior de la capa de material activo de ánodo con la composición para formar una capa de recubrimiento de aislamiento. Después de eso, se secó la composición de recubrimiento en la cámara de una secadora a 100 °C y se sometió a secado a vacío a la misma temperatura durante 12 horas para obtener un ánodo (primer electrodo) dotado de una primera capa de recubrimiento de aislamiento. En el presente documento, la primera capa de recubrimiento de aislamiento tenía un grosor de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .

El mismo método para fabricar un ánodo tal como se describió anteriormente se usó para obtener un cátodo (segundo electrodo) que tenía una segunda capa de recubrimiento de aislamiento formada sobre la superficie exterior del mismo, excepto porque se usó el colector de corriente que tenía la capa de material activo de cátodo.

Luego, mientras que se permitió que el ánodo y el cátodo preparados estuvieran en contacto entre sí, se enrollaron en espiral en la dirección longitudinal para formar un conjunto de electrodos en forma de resorte que incluía el ánodo y el cátodo dispuestos de manera alterna sobre la misma superficie circunferencial. Se rodeó el conjunto de electrodos obtenido con un elemento de cubierta fabricado de resina de poli(cloruro de vinilo) (PVC) para obtener una batería secundaria flexible.

#### Ejemplo 2

Se mezcló una mezcla de grafito natural/negro de acetileno/PVDF = 70/5/25 con N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente para obtener una suspensión para un material activo de ánodo, que, a su vez, se recubrió sobre un

colector de corriente similar a un alambre fabricado de cobre y que tenía un diámetro de 125  $\mu\text{m}$ , formando de ese modo una capa de material activo de ánodo.

5 Se mezcló una mezcla de  $\text{LiCoO}_2$ /negro de acetileno/PVDF= 70/5/25 con N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente para obtener una suspensión para un material activo de cátodo, que, a su vez, se recubrió sobre un colector de corriente similar a un alambre fabricado de aluminio y que tenía un diámetro de 125  $\mu\text{m}$ , formando de ese modo una capa de material activo de cátodo.

10 Se disolvió poli(óxido de etileno) (PEO) (peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) = 4.000.000 g/mol) en acetonitrilo (AN) como disolvente para preparar una disolución de PEO al 4 % en peso, y se añadió a la misma bis(fluorosulfonil)imida de litio ( $\text{LiFSI}$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ ) como sal de litio en una razón molar de  $[\text{EO}]/[\text{Li}^+] = 20/1$ . Luego, se agitó la mezcla resultante durante la noche a 70  $^\circ\text{C}$  de modo que pudieron disolverse suficientemente el PEO y la sal de litio en la disolución de PEO.

15 Además, para obtener una estructura reticulada polimérica, se introdujeron diacrilato de polietilenglicol (PEGDA) que tenía dos grupos funcionales (peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) = 575) y peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador a la disolución de sal de litio y se agitaron suficientemente para preparar una composición para una capa de recubrimiento de aislamiento. En el presente documento, se usó PEGDA en una cantidad de 20 partes en peso basado en 100 partes en peso de PEO y se usó BPO en una cantidad de 1 parte en peso basado en 100 partes en peso de PEGDA.

Luego, se recubrió la composición preparada para formar una capa de recubrimiento de aislamiento sobre cada una de la capa de material activo de ánodo y la capa de material activo de cátodo. El recubrimiento se llevó a cabo a través de recubrimiento por extrusión.

25 Particularmente, se introdujo la composición para formar una capa de recubrimiento de aislamiento a la tolva de una extrusora. Se mantuvo el cilindro de la extrusora a una temperatura de 50  $^\circ\text{C}$  y se mantuvo la velocidad de rotación del husillo a 60-70 rpm. Se suministró el colector de corriente que tenía la capa de material activo de ánodo a la hilera en forma de  $\text{O}$  (véase la figura 11) de la extrusora a una velocidad de 3 m/minuto de modo que pudo recubrirse por extrusión la superficie exterior de la capa de material activo de ánodo con la composición para formar una capa de recubrimiento de aislamiento. Después de eso, se secó la composición de recubrimiento en la cámara de una secadora a 100  $^\circ\text{C}$  y se sometió a secado a vacío a la misma temperatura durante 12 horas para obtener un ánodo (primer electrodo) dotado de una primera capa de recubrimiento de aislamiento. En el presente documento, la primera capa de recubrimiento de aislamiento tenía un grosor de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .

35 El mismo método para fabricar un ánodo tal como se describió anteriormente se usó para obtener un cátodo (segundo electrodo) que tenía una segunda capa de recubrimiento de aislamiento formada sobre la superficie exterior del mismos, excepto porque se usó el colector de corriente que tenía la capa de material activo de cátodo.

40 Luego, mientras se dispusieron el ánodo y el cátodo preparados con un intervalo predeterminado, se formó una tercera capa de recubrimiento de aislamiento que rodeaba tanto el ánodo como el cátodo a través de recubrimiento por extrusión.

45 Particularmente, se introdujo la composición para formar una capa de recubrimiento de aislamiento a la tolva de la extrusora, Se mantuvo el cilindro de la extrusora a una temperatura de 50  $^\circ\text{C}$  y se mantuvo la velocidad de rotación del husillo a 60-70 rpm. Se suministró el ánodo y el cátodo a la hilera en forma de  $\text{O}$  (véase la figura 11) de la extrusora que tenía dos orificios (entradas) separados por una distancia predeterminada a una velocidad de 3 m/minuto de modo que las superficies exteriores del ánodo y el cátodo pudieron recubrirse por extrusión totalmente con la composición para formar una capa de recubrimiento de aislamiento. Después de eso, se secó la composición de recubrimiento en la cámara de una secadora a 100  $^\circ\text{C}$  y se sometió a secado a vacío a la misma temperatura durante 12 horas para formar la tercera capa de recubrimiento de aislamiento que rodeaba tanto el ánodo como el cátodo.

55 Luego, el ánodo y el cátodo que tenían la tercera capa de recubrimiento de aislamiento se enrollan juntos en espiral en la dirección longitudinal para formar un conjunto de electrodos en forma de resorte que incluía el ánodo y el cátodo dispuestos de manera alterna sobre la misma superficie circunferencial. Se rodeó el conjunto de electrodos obtenido con un elemento de cubierta fabricado de resina de poli(cloruro de vinilo) (PVC) para obtener una batería secundaria flexible.

60

REIVINDICACIONES

1. Batería secundaria flexible que comprende:
  - 5 un primer electrodo que comprende un primer colector de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una primera capa de material activo de electrodo formada en el exterior del primer colector de corriente de electrodo, y una primera capa de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la primera capa de material activo de electrodo; y
  - 10 un segundo electrodo que comprende un segundo colector de corriente de electrodo extendido longitudinalmente, una segunda capa de material activo de electrodo formada en el exterior del segundo colector de corriente de electrodo, y una segunda capa de recubrimiento de aislamiento formada en el exterior de la segunda capa de material activo de electrodo,
  - 15 en la que cada una de la primera y segunda capa de recubrimiento de aislamiento funciona como capa de aislamiento eléctrico que impide un cortocircuito entre el primer electrodo y el segundo electrodo y funciona para formar un canal a través del cual pueden transportarse iones de litio entre ambos electrodos;
  - 20 en la que el primer electrodo y el segundo electrodo están enrollados helicoidalmente en contacto entre sí de modo que están dispuestos de manera alterna en paralelo entre sí en la misma circunferencia;
  - en la que la batería secundaria flexible comprende además una tercera capa de recubrimiento de aislamiento que rodea tanto el primer electrodo como el segundo electrodo; y
  - 25 en la que la tercera capa de recubrimiento de aislamiento es una estructura helicoidalmente enrollada en contacto con el primer electrodo y el segundo electrodo.
2. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en la que cada uno del primer colector de corriente de electrodo y el segundo colector de corriente de electrodo comprende independientemente: acero inoxidable; aluminio; níquel; titanio; carbón cocido; cobre; acero inoxidable tratado superficialmente con carbono, níquel, titanio o plata; aleación de aluminio-cadmio; polímero no conductor tratado superficialmente con un material conductor; polímero conductor; pasta de metal que contiene polvo de metal de Ni, Al, Au, Ag, Al, Pd/Ag, Cr, Ta, Cu, Ba o ITO; una pasta de carbono que contiene polvo de carbono de grafito, negro de carbono o nanotubos de carbono.
3. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en la que el primer electrodo es un cátodo o ánodo y el segundo electrodo es un ánodo o cátodo correspondiente al primer electrodo.
4. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en la que cuando el primer electrodo es un ánodo y el segundo electrodo es un cátodo, el primer material activo de electrodo comprende una partícula de un material activo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en grafito natural, grafito artificial o materiales carbonosos; metales (Me) de óxido compuesto de titanio que contiene litio (LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni o Fe; aleaciones que incluyen el metal (Me); óxidos (MeOx) de los metales (Me); y materiales compuestos de los metales (Me) con carbono, o una combinación de dos o más de los mismos,
  - 45 y
  - el segundo material activo de electrodo comprende una partícula de un material activo cualquiera seleccionado del grupo que consiste en  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNiMnCoO}_2$  y  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$  (donde cada uno de M1 y M2 representa independientemente uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg y Mo, cada uno de x, y y z representa independientemente la fracción atómica de un elemento que forma el óxido y  $0 \leq x < 0,5$ ,  $0 \leq y < 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$  y  $0 < x + y + z \leq 1$ ), o una combinación de dos o más de los mismos.
5. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en la que cada una de la primera capa de recubrimiento de aislamiento y la segunda capa de recubrimiento de aislamiento comprende independientemente una capa de recubrimiento polimérica porosa; una capa de recubrimiento de electrolito en estado sólido inorgánica; una capa de recubrimiento en estado sólido orgánica; o un separador de espuma de poliolefina.
6. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en la que la tercera capa de recubrimiento de aislamiento comprende una capa de recubrimiento polimérica porosa; una capa de recubrimiento de electrolito en estado sólido inorgánica; una capa de recubrimiento en estado sólido orgánica; o un separador de espuma de poliolefina.
7. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en la que una sección transversal de la tercera capa de recubrimiento de aislamiento es una forma elíptica, una forma rectangular o una forma similar a un

cacahuete.

- 5
8. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en la que cuando se dobla la batería, el primer electrodo y el segundo electrodo se mueven dentro del mismo radio de doblado.
9. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1, en la que la batería no incluye un separador o una capa de electrolito entre el primer electrodo y el segundo electrodo.
- 10
10. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1, que comprende además un elemento de cubierta que rodea el exterior de la tercera capa de recubrimiento de aislamiento.
11. Batería secundaria flexible según la reivindicación 1,
- 15
- en la que el primer electrodo y el segundo electrodo están enrollados en formas de resorte paralelas de la misma circunferencia que están en contacto entre sí.

FIG. 1

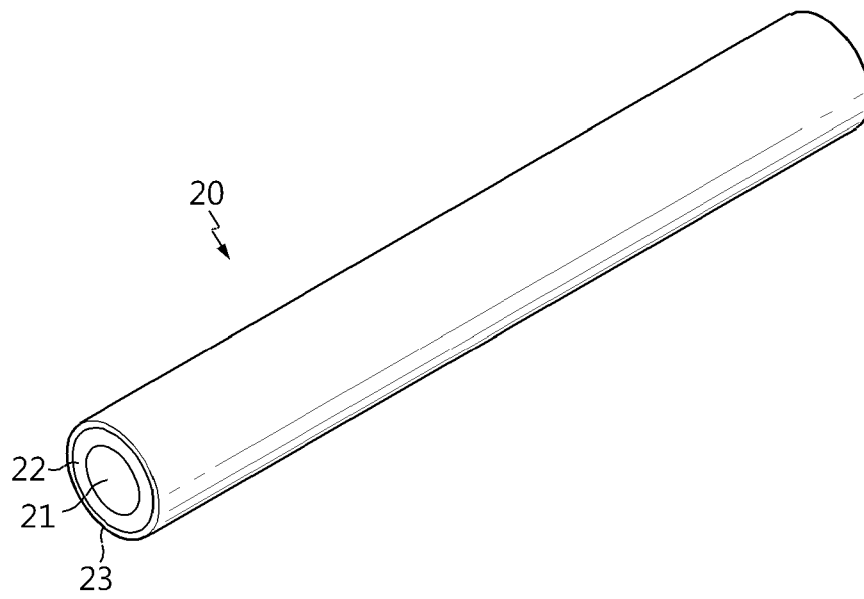


FIG. 2

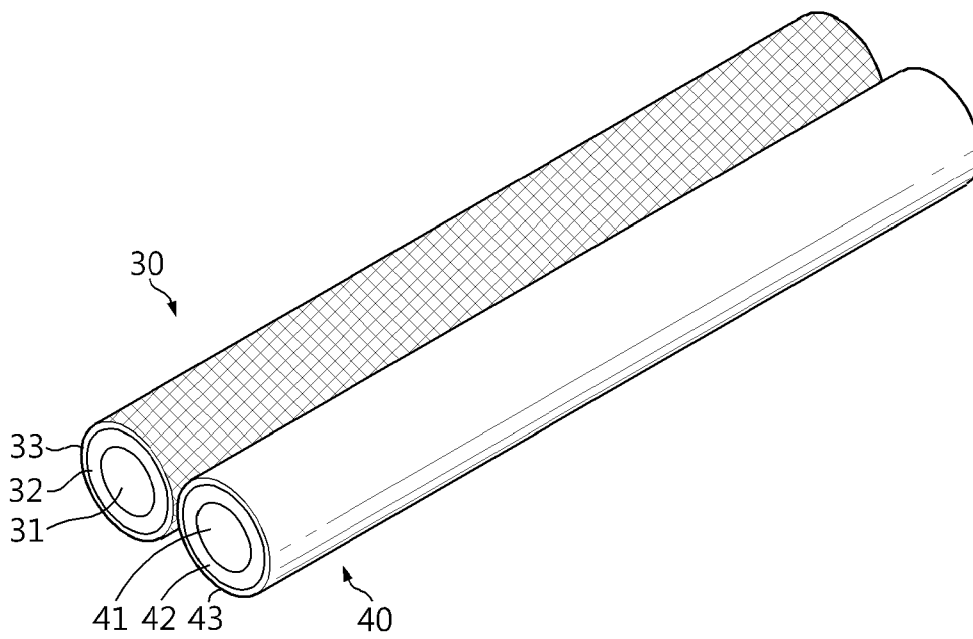


FIG. 3

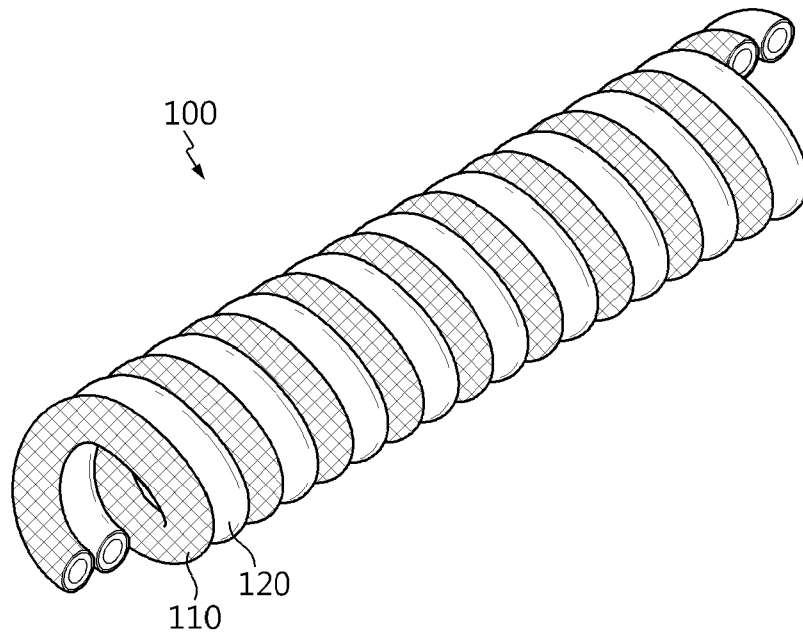


FIG. 4

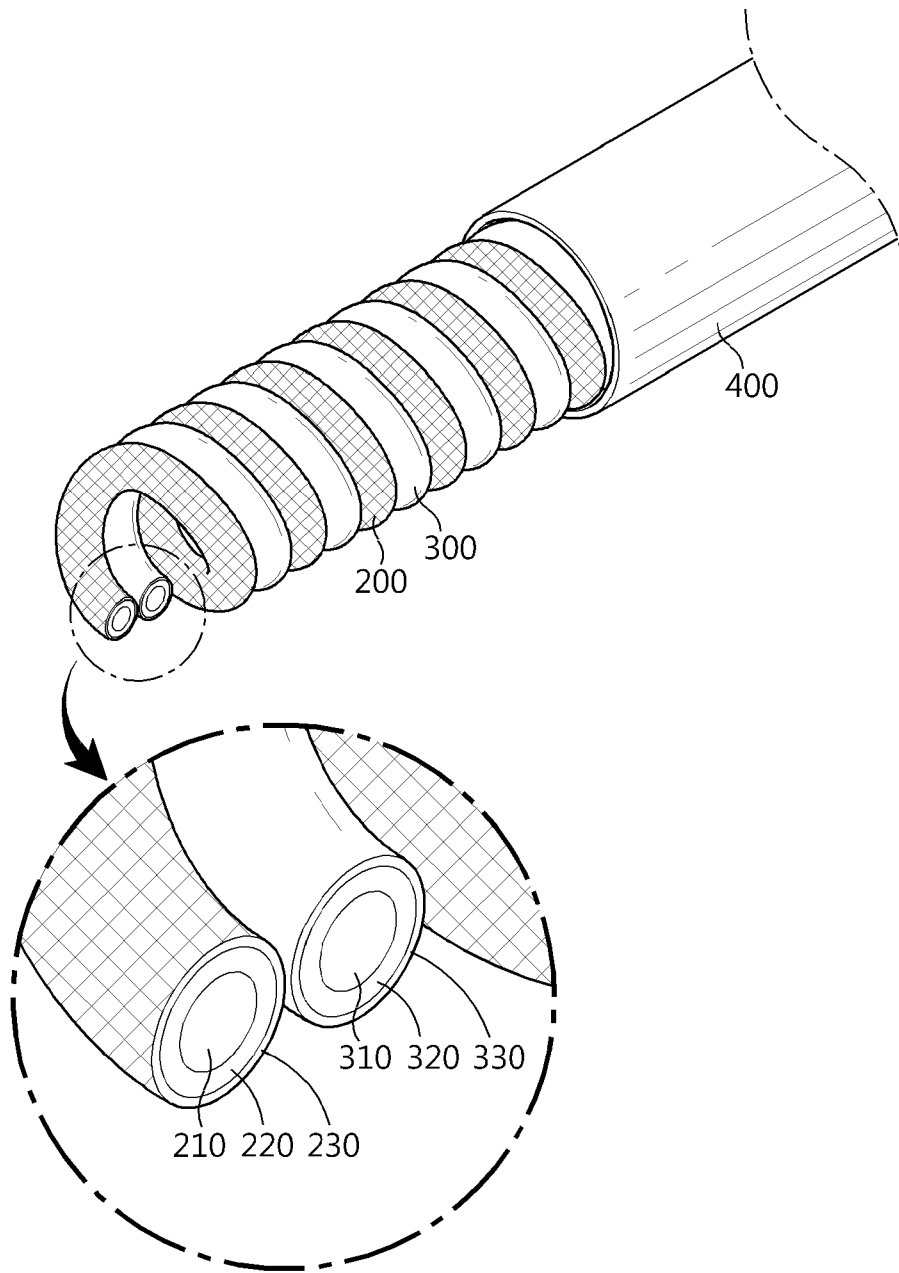


FIG. 5

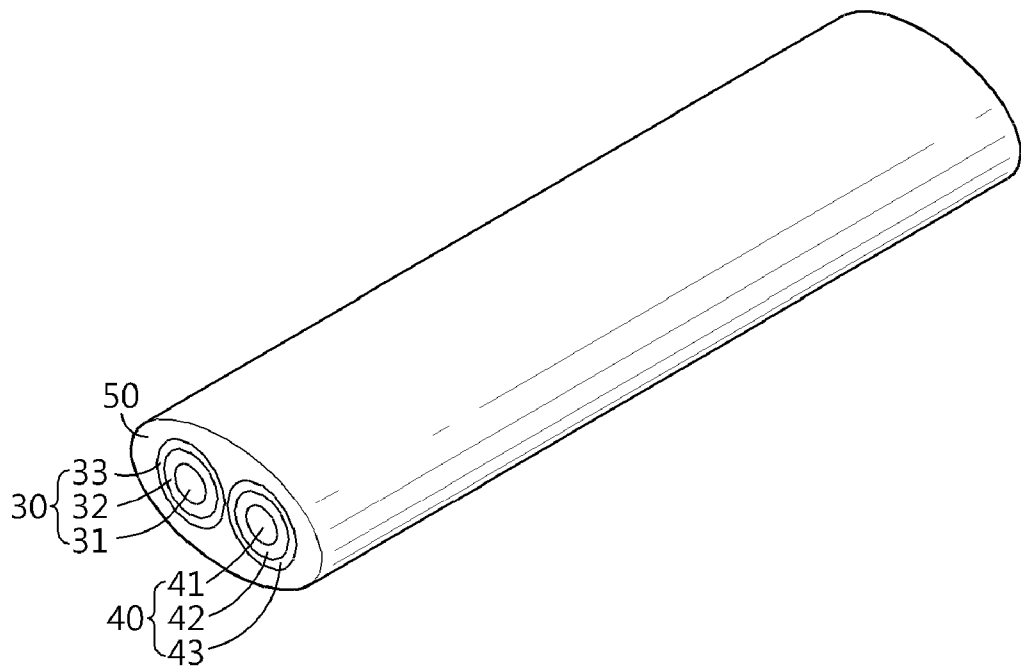


FIG. 6

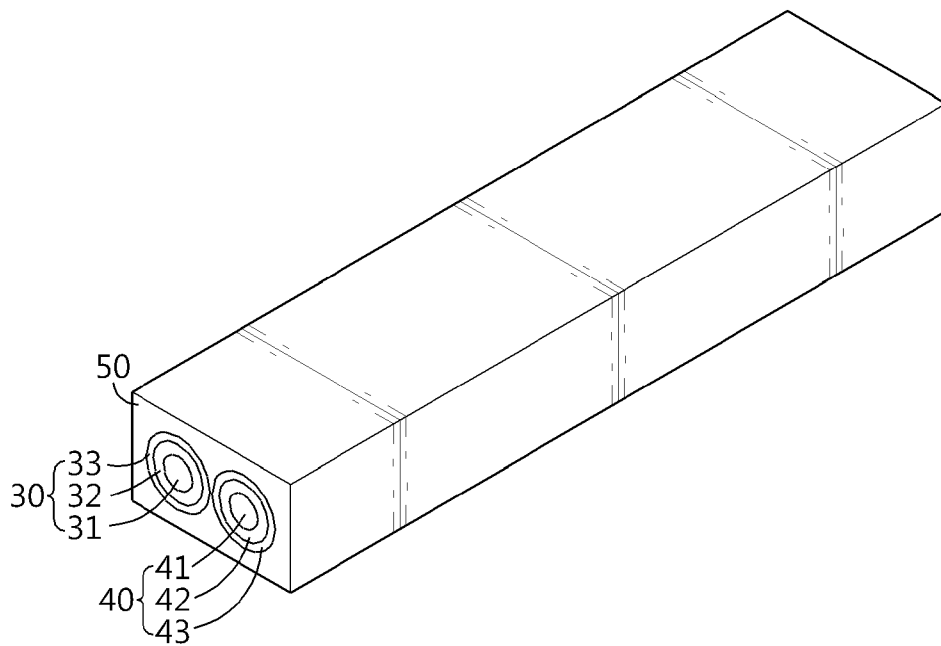


FIG. 7

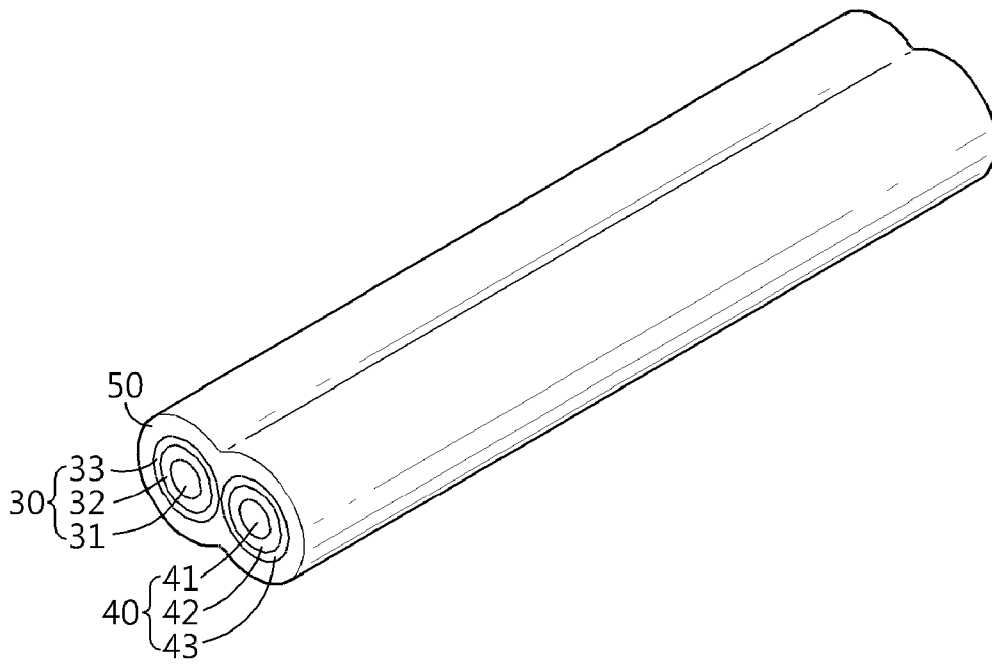


FIG. 8

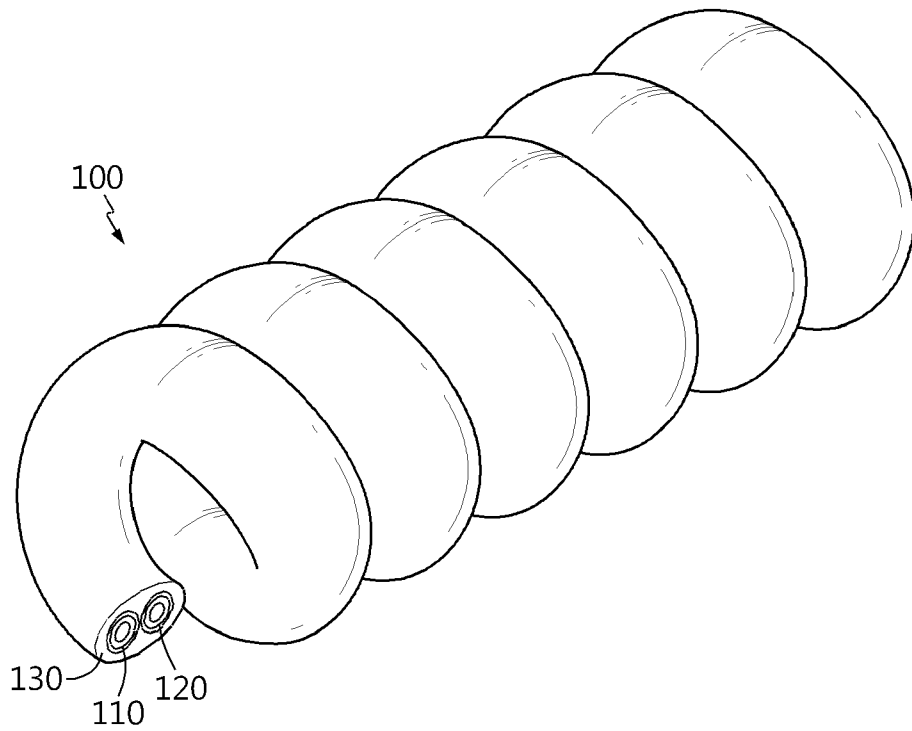


FIG. 9

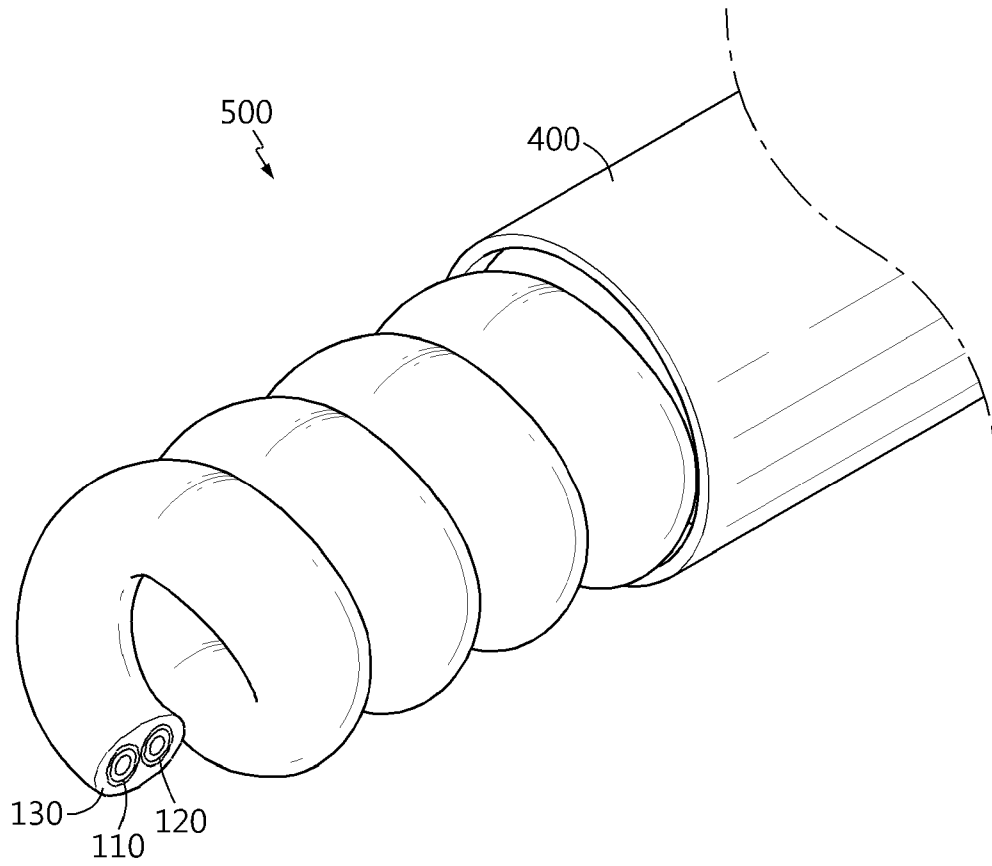


FIG. 10

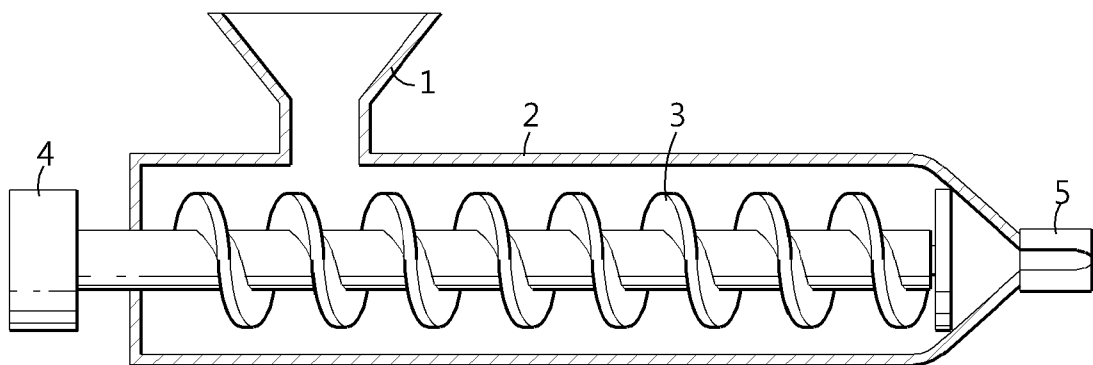


FIG. 11

