

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 534**

51 Int. Cl.:

H01M 12/00 (2006.01)
H01M 14/00 (2006.01)
H01M 16/00 (2006.01)
H01M 2/28 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01G 11/30 (2013.01)
H01M 10/12 (2006.01)
H01G 11/58 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2004 E 10012505 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015 EP 2290737**

54 Título: **Dispositivos de almacenamiento de energía de alto rendimiento**

30 Prioridad:

18.09.2003 AU 2003905086

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

09.06.2015

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANISATION (100.0%)
Limestone Avenue
Campbell, Australian Capital Territory 2612, AU**

72 Inventor/es:

**LAM, LAN TRIEU;
HAIGH, NIGEL PETER;
PHYLAND, CHRISTOPHER G. y
RAND, DAVID ANTHONY JAMES**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 537 534 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

Dispositivos de almacenamiento de energía de alto rendimiento

5 Antecedentes de la Invención

La presente invención se refiere a baterías de ácido-plomo de alto rendimiento.

10 Hay una demanda creciente para el desarrollo y la introducción de vehículos que no dependan casi exclusivamente de los combustibles fósiles, para combatir la contaminación del aire en ambientes perturbadores y reducir el consumo global de suministros limitados de combustibles fósiles. Estos vehículos se dividen en tres clases principales: vehículos eléctricos (EVs), vehículos eléctricos híbridos (HEVs) y vehículos eléctricos híbridos parciales (también conocido como vehículos de red de potencia de 42 voltios).

15 Los vehículos eléctricos y vehículos eléctricos híbridos pueden usar una variedad de diferentes tipos de baterías, incluyendo baterías de plomo. Los vehículos eléctricos híbridos parciales pueden utilizar principalmente baterías de plomo, debido al reparto reducido. Los vehículos eléctricos híbridos e híbridos parciales se basan en una combinación de un motor de combustión de intervalo y una batería de alimentación. Debido a las crecientes necesidades de energía a bordo en los presentes automóviles de lujo (automóviles de motor de combustión interna), la capacidad de los actuales alternadores de 14 voltios está cerca o más allá de su imitación. Así, vehículos eléctricos híbridos parciales han sido desarrollados. Estos vehículos eléctricos híbridos parciales emplean una batería de 36 voltios y un alternador de 4,2 voltios. Los vehículos eléctricos híbridos parciales ofrecen algunas ventajas sobre los vehículos de motor de combustión de intervalo existentes, incluyendo un mayor uso de la energía eléctrica generada, lo que resulta en la reducción de las emisiones.

25 Aunque ha habido muchos avances significativos en el desarrollo de nuevas baterías y redes de energía para los vehículos que dependen al menos en parte en la energía eléctrica, las baterías utilizadas en estos vehículos todavía adolecen de una serie de problemas.

30 En todas estas baterías, diferentes demandas se colocan sobre la batería en términos de la corriente consumida desde y recarga de la batería en varias etapas durante el funcionamiento del vehículo. Por ejemplo, una alta velocidad de descarga se necesita desde la batería para permitir el arranque o la aceleración del motor en los vehículos eléctricos y eléctricos híbridos, respectivamente. Una alta velocidad de recarga de la batería está asociada con el frenado regenerativo.

35 En la situación en la que se utilizan baterías de plomo, en particular en vehículos híbridos e híbridos eléctricos parciales, la elevada velocidad de descarga de la batería y de recarga resulta en la formación de una capa de sulfato de plomo sobre la superficie de la placa negativa, y la generación de hidrógeno/oxígeno en las placas positivas y negativas. Esto en gran medida surge como resultado de las altas exigencias actuales de la batería. Las condiciones parciales del estado de carga (PSoC) bajo las que estas baterías generalmente operan es del 20-100% para los vehículos eléctricos, 40-60% para los vehículos eléctricos híbridos, y 70-90% para los vehículos eléctricos híbridos parciales. Se trata de una alta velocidad parcial del estado de carga (HRPSoC). Bajo un trabajo HRPSoC simulado, tales como operaciones de vehículos eléctricos híbridos e híbridos parciales, las baterías de plomo fallan prematuramente debido principalmente a la acumulación progresiva de sulfato de plomo en las superficies de las placas negativas. Esto se produce porque el sulfato de plomo no se puede convertir eficientemente de nuevo en plomo de esponja durante la carga a partir del frenado regenerativo o desde el motor. Eventualmente, esta capa de sulfato de plomo desarrolla hasta tal punto que la superficie efectiva de la placa se reduce notablemente, y la placa no puede suministrar la superior corriente exigida del automóvil. Esto reduce significativamente el tiempo de vida potencial de la batería.

50 En otros campos de la tecnología, incluyendo la tecnología móvil o celular, sería ventajoso proporcionar tipos alternativos de baterías que ofrecen una mejora general de la vida útil y del rendimiento, mientras se atiende a las demandas de potencia diferentes en el dispositivo.

55 En consecuencia, existe una necesidad de baterías modificadas, incluyendo baterías de plomo, que tienen una vida útil mejorada y/o un rendimiento global mejorado en comparación con las baterías actuales.

Sumario de la Invención

60 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una batería de plomo que comprende:

- al menos un electrodo negativo basado en dióxido de plomo;
 - al menos un electrodo positivo basado en dióxido de plomo;
 - al menos un elemento condensador; y
- 65 - un electrólito en contacto con los electrodos,

en el que una parte de batería está formada por el electrodo negativo basado en plomo y el electrodo positivo basado en dióxido de plomo; y una parte de condensador asimétrico está formada por el electrodo condensador y electrodo seleccionado entre el electrodo negativo basado en plomo y el electrodo positivo basado en dióxido de plomo; y en el que todos los electrodos negativos están conectados a una barra colectora negativa, y todos los electrodos positivos están conectados a una barra colectora positiva.

Según este aspecto, cada uno de los electrodos de condensador pueden ser individualmente electrodos positivo o negativo.

En una realización, el electrodo condensador es un electrodo negativo de condensador. En esta realización la parte de batería de dióxido de plomo y la parte del condensador asimétrica de la batería de plomo están conectadas en paralelo en la unidad común. Por lo tanto, la parte del condensador asimétrica preferentemente toma o libera carga durante la carga o descarga de alta corriente. Esto ocurre porque la parte del condensador asimétrica tiene una baja resistencia interna respecto a la parte de la batería, y en primer lugar absorberá y liberará la carga durante la carga a alta velocidad (por ejemplo durante el frenado regenerativo) o durante la descarga de alta velocidad (por ejemplo, durante la aceleración del vehículo y el arranque del motor). En consecuencia, la parte del condensador compartirá la operación de alta velocidad con la parte de la batería de plomo, y proporcionará a la batería de plomo una vida significativamente más larga. Todo esto se logra sin ningún tipo de control electrónico o de conmutación entre la batería y las partes de condensador.

De acuerdo con una realización, el electrodo positivo es compartido por las dos partes está dispuesto entre el electrodo negativo a base de plomo y el electrodo negativo de condensador.

Se apreciará que una disposición inversa puede utilizarse, en la que el electrodo compartido es el electrodo negativo a base de plomo. El electrodo negativo a base de plomo definirá la parte del condensador asimétrica con un electrodo positivo del condensador.

Preferiblemente, la batería de plomo comprende una serie alterna de electrodos positivos y negativos. De los electrodos alternos, cada una de ellos puede ser un electrodo de batería, un electrodo condensador, o un electrodo combinado de batería/condensador. Estos tipos de electrodos se describirán en detalle más adelante.

En otra característica de la invención, se ha encontrado que si hay una diferencia en la ventana potencial o rango operativo potencial de uno de los electrodos, gases de hidrógeno se pueden producir. Esto se aplica particularmente cuando la tensión de la celda es mayor que el rango potencial de un electrodo. La gasificación de hidrógeno es indeseable, ya que conduce a un fallo prematuro de la batería en el electrodo donde se produce la gasificación.

Para evitar un desajuste, de acuerdo con realizaciones adicionales, por lo menos uno de los electrodos negativos de condensadores comprende un área de alta superficie del material condensador, y uno o más aditivos seleccionados entre óxidos, hidróxidos o sulfatos de plomo, zinc, cadmio, plata y bismuto. Los aditivos se añaden preferiblemente es forma de óxido. Los aditivos son preferiblemente plomo y/o aditivos de zinc, más preferiblemente plomo y/o óxido de zinc.

El desajuste también puede producirse en el electrodo positivo del condensador. Así, según una realización en las que la batería comprende un electrodo positivo del condensador, el electrodo positivo condensador comprende:

- un material de condensador de área de alta superficie,
- Pb_2O_3 ,
- un óxido, hidróxido o sulfato de antimonio, y
- opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados entre óxidos, hidróxidos y sulfatos de hierro y plomo.

Según otra característica de la invención, también se divulga nuevos electrodos del condensador basado en el concepto anterior. El nuevo electrodo negativo del condensador comprende un colector de corriente y un revestimiento de pasta, comprendiendo el revestimiento de pasta materiales de condensador en el área de alta superficie, un aglutinante y entre el 5-40% en peso, basado en el peso del revestimiento de pasta, de un aditivo o mezcla de aditivo seleccionado entre óxidos, hidróxidos o sulfatos de plomo, zinc, cadmio, plata y bismuto, con la salvedad de que el aditivo incluye al menos un óxido, hidróxido o sulfato de plomo o zinc.

El nuevo electrodo positivo de condensador comprende un colector de corriente y un revestimiento de pasta, comprendiendo la pasta de revestimiento un material de condensador de alta superficie, un aglutinante y entre un 10-40% en peso, basado en el peso del revestimiento de pasta, de una mezcla de aditivos que comprende:

- Pb_2O_3 ,
- un óxido, hidróxidos o sulfato de antimonio, y
- opcionalmente uno o más óxido, hidróxidos o sulfatos de hierro y plomo.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista lateral esquemática de una batería de plomo de acuerdo con una realización de la invención;

La figura 2 es una vista en planta esquemática de la batería de plomo de la figura 1;

La figura 3 es un gráfico que representa un perfil de corriente de un solo ciclo de la prueba realizada en la batería de la realización de las figuras 1 y 2;

La figura 4 es un gráfico que representa el rendimiento sobre la batería de las figuras 1 y 2 contra una batería de comparación;

La figura 5 es una vista lateral esquemática de una batería de plomo de acuerdo con una segunda realización de la invención;

La figura 6 es una vista lateral esquemática de uno de los electrodos negativos de la batería de plomo de la figura 5;

La figura 7 es un gráfico que representa la velocidad de evolución de hidrógeno de un electrodo negativo de condensador de una cuarta realización de la invención, en comparación con un electrodo de carbono estándar y un electrodo negativo estándar a base de plomo;

La figura 8 es una vista lateral esquemática que representa la disposición de los electrodos de una batería de una tercera realización de la invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora con más detalle con referencia a realizaciones preferidas de la invención.

Para evitar cualquier duda, salvo que el contexto requiera otra cosa debido a expresar el lenguaje o la implicación necesaria, la palabra "comprende" o variaciones como "comprenden" o "que comprende" se utiliza en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características indicadas, pero no para impedir la presencia o la adición de características adicionales en diversas realizaciones de la invención.

Características generales

El término "batería de plomo" se utiliza en su sentido más amplio para abarcar cualquier unidad que contiene uno o más celdas de batería de plomo.

Las baterías de plomo que se describen contienen al menos un electrodo negativo basado en plomo o región, por lo menos un electrodo positivo basado en dióxido de plomo o región y por lo menos un electrodo condensador negativo o región.

A continuación, se describen cada uno de estos tipos de electrodos, seguido por el concepto de la región del electrodo.

Estructura de los electrodos

Los electrodos comprenden generalmente un colector de corriente (también conocido como una rejilla o placa), con el material del electrodo activo aplicado a los mismos. El material del electrodo activo se aplica comúnmente en una forma de pasta al colector de corriente, y en la presente memoria el término pasta se aplica a todos estos materiales activos que contienen composiciones aplicadas de cualquier modo al colector de corriente. El término "base" que se utiliza en el contexto de los electrodos se pretende que haga referencia al material del electrodo activo. Este término se utiliza para evitar sugerir que el electrodo está formado por completo del material activo, ya que este no es el caso. El término también pretende indicar que el material activo del electrodo dado puede contener aditivos u otros materiales diferentes del material activo indicado específicamente.

Electrodos basados en plomo y dióxido de plomo

Los electrodos de plomo y de dióxido de plomo pueden ser de cualquier disposición o tipo adecuado para su uso en una batería de plomo. Generalmente, dichos electrodos se encuentran en forma de una rejilla metálica (generalmente hecha de plomo o aleación de plomo) que soporta el material electroquímicamente activo (plomo o dióxido de plomo), que se empasta en la rejilla. La operación de empastado es bien conocida en la técnica. Aunque cualquier plomo o dióxido de plomo adecuados conocidos en la técnica pueden ser utilizados, sería ventajoso utilizar las composiciones de plomo descritas en la solicitud presentada al mismo tiempo PCT/AU2003/001404 (que reivindica la prioridad de la solicitud de patente australiana AU 2002952234) publicada como WO 2004/038051. Debe indicarse que, antes de la formación de la batería, el material activo puede no estar en la forma activa (es decir, puede no estar en forma del metal, o en forma de dióxido). Así, los términos abarcan otras formas que se convierten en metal de plomo o dióxido de plomo cuando la batería se forma.

Electrodos condensadores

Los electrodos condensadores comprenden de manera similar un colector de corriente y un revestimiento de un

material activo. Esto se aplica comúnmente como una pasta.

El término "condensador" se utiliza en el contexto de electrodos para referirse a los electrodos que acumulan energía a través de la capacitancia de doble capa de una interfaz de partículas/solución entre materiales de alta área superficial y una solución electrolítica.

Hay dos clases principales de condensadores. Una clase es el "condensador de doble capa" (conocido de otro modo como "condensador asimétrico") que contiene dos electrodos de este tipo, uno como el positivo y el otro como el negativo. La segunda clase es los condensadores asimétricos, que también se conocen como condensadores híbridos, "ultracondensadores" y "supercondensadores".

Los condensadores asimétricos comprenden un electrodo que almacena energía a través de la capacitancia de doble capa a través de una interfaz de partícula/solución, y un segundo electrodo que es un electrodo faradaico o de tipo de batería que almacena energía de manera pseudocapacitiva. Los prefijos "ultra" y "super" se utilizan a veces para referirse genéricamente a los condensadores asimétricos y, a veces, para referirse a estos condensadores que tienen una gran capacidad de almacenamiento. En la presente solicitud, el prefijo "ultra" es el más generalmente usado en este primer sentido, pero en ocasiones se utiliza en el segundo sentido, tal como la capacitancia de las partes de condensador de las baterías de la presente invención tienen preferiblemente una alta capacitancia. Las partes del condensador asimétricas preferiblemente tienen capacitancia de ultracondensador, más preferiblemente capacitancia de supercondensador.

En general, como con los electrodos de plomo y de óxido de plomo, el electrodo condensador comprende una rejilla metálica (usualmente hecha de una aleación de plomo) y un revestimiento empastado que contiene el material de electrodo condensador, generalmente con un aglutinante. Ejemplos de aglutinantes adecuados para las composiciones de pasta son carboximetilcelulosa y neopreno.

El electrodo condensador comprende adecuadamente unos materiales de alta área superficial (o de alta velocidad) adecuados para su uso en los condensadores. Estos materiales son bien conocidos en la técnica. Estos materiales de condensadores de alta velocidad incluyen carbono de alta área superficial, óxido de rutenio, óxido de plata, óxido de cobalto y polímeros conductores. Preferiblemente, el electrodo condensador negativo comprende un material de carbono de alta área superficial. Ejemplos de materiales de alta área superficial de carbono son carbono activado, negro de carbono, carbono amorfo, nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono y sus mezclas.

A menudo se utilizan mezclas de materiales para obtener un equilibrio adecuado entre el área superficial (y por tanto la capacitancia) y la conductividad. Actualmente, por razones de coste, el carbón activado es la fuente más apropiada. Un material de carbono activado adecuado es uno con un área superficial de entre 1000 y 2500 m²/g, preferiblemente 1000-2000 m²/g. Este material se utiliza adecuadamente en combinación con un material más conductor, tal como negro de carbono. Un material de negro de carbono adecuado tiene un área superficial de entre 60-1000 m²/g. Una mezcla adecuada de estos materiales comprende entre 5-20% de negro de carbono, 40-80% de carbón activado, 0-10% de fibras de carbono, y el aglutinante de equilibrio en un nivel de entre 5-25%. Todas las medidas son en peso a menos que se especifique lo contrario.

Contenido de aditivo de los electrodos condensadores

Tal como se ha descrito anteriormente, se ha encontrado que si hay un desajuste en la ventana potencial o el rango operativo potencial de uno de los electrodos, se puede producir la gasificación de hidrógeno y/o oxígeno. De acuerdo con una realización, para suprimir la gasificación de hidrógeno, los electrodos negativos condensadores comprenden un aditivo o mezcla de aditivos que comprenden un óxido, hidróxido o sulfato de plomo, zinc, cadmio, plata y bismuto, o una mezcla de los mismos. Generalmente, se prefiere que el aditivo incluya al menos un óxido, hidróxido o sulfato de plomo o zinc. Por conveniencia, el aditivo es adecuadamente uno o más óxidos seleccionados de óxido de plomo, óxido de zinc, óxido de cadmio, óxido de plata y óxido de bismuto. Preferiblemente, cada uno de los electrodos negativos condensadores comprende el aditivo además del material condensador de alta área superficial. Debido a razones de toxicidad, los compuestos de cadmio no son los preferidos, y por lo tanto, la composición comprende preferiblemente un compuesto de plomo y/o compuesto de zinc y, opcionalmente, un compuesto de plata. Por razones de coste, óxido de plata y óxido de bismuto generalmente se evitan.

Independientemente de la forma en que se añade el aditivo, cuando el conductor entra en contacto con el electrolito de ácido sulfúrico, el aditivo puede reaccionar con el electrolito y, por lo tanto, se convierte en otro compuesto de metal derivado del óxido de metal, sulfato o hidróxido original. Las referencias a los óxidos, sulfatos e hidróxidos de los aditivos deben ser leídas como que abarcan los productos de las reacciones entre los aditivos y el electrolito. Del mismo modo, si durante el estado de carga o descarga de la batería el aditivo se convierte en otra forma a través de reacciones redox, las referencias a los óxidos, sulfatos e hidróxidos deben leerse como que abarcan los productos de las reacciones redox en estos aditivos.

Para suprimir la gasificación de oxígeno, los electrodos positivos de condensadores comprenden preferiblemente:

- un material condensador de alta área superficial (tal como se describe anteriormente),
- Pb_2O_3 ("plomo rojo"),
- un óxido, hidróxido o sulfato de antimonio, y
- 5 - opcionalmente, uno o más aditivos seleccionados entre óxidos, hidróxidos y sulfatos de hierro y plomo.

10 El compuesto de antimonio es beneficioso para suprimir (oxígeno) la gasificación en el electrodo condensador positivo. Sin embargo, si migra hacia el electrodo condensador negativo, produce un efecto adverso sobre la gasificación de hidrógeno en ese electrodo. En ausencia de un agente para fijar el compuesto de antimonio en el electrodo positivo del condensador, cuando el compuesto de antimonio entra en contacto con el electrolito, puede disolverse en el electrolito, y se deposita sobre el electrodo negativo cuando se aplica una corriente. El plomo rojo se utiliza para fijar o evitar la transferencia del antimonio al electrodo negativo. Los compuestos (es decir, óxidos, sulfatos o hidróxidos) de plomo y hierro también son ventajosos en este electrodo, y también pueden ser utilizados en la mezcla de aditivos.

15 En cada caso, el aditivo se utiliza en una cantidad para evitar la gasificación del hidrógeno y del oxígeno. Esto es generalmente una cantidad que aumenta la ventana potencial del electrodo condensador negativo y positivo del típico 60,9 V o 61,0 V a al menos 61,2 V, y preferiblemente al menos $\pm 1,3$ V. En términos generales, el contenido de óxido total puede ser entre 5-40% en peso, basado en la composición del material activo total (incluyendo el material de alta superficie activa, aglutinante, y cualquier otro componente en la composición de la pasta seca).

20 Preferiblemente, el aditivo del electrodo condensador negativo comprende entre 1- 40% en peso de compuesto de Pb (más preferiblemente 1-20%), 1-20% en peso de Zn compuesto (más preferiblemente 1-10%), 0-5% en peso de compuesto de Cd y 0-5% en peso de compuesto de Ag. Preferiblemente, el total está dentro del rango de 5-40% en peso mencionado anteriormente. El uso de aditivo de ZnO solo proporciona buenos resultados, como lo hace PbO solo, o una mezcla de PbO y ZnO.

30 Preferiblemente, el aditivo del electrodo condensador positivo comprende entre 0-30% en peso de Pb (preferentemente 1-30% en peso) en forma de óxido (cualquier óxido), sulfato o hidróxido, 1-10% en peso de Pb_2O_3 , 0-2% en peso de Fe (preferentemente 1-2% en peso) en óxido, sulfato o forma de hidróxido y de 0,05 a 1% en peso de Sb en forma de óxido, sulfato o hidróxido. Preferiblemente, Sb se añade como un óxido. Preferiblemente, el total está dentro del intervalo 5-40% en peso mencionado anteriormente.

35 *Otros electrodos*

Tal como se describe en detalle más adelante, la batería puede incluir otros tipos de electrodos, además de o como una sustitución de los electrodos descritos anteriormente. En particular, la batería puede comprender uno o más electrodos mixtos de condensador y batería, tales como un electrodo positivo de batería y condensador.

40 En la situación donde el electrodo positivo del condensador (tal como se describió anteriormente) comprende óxido de plomo, este se convierte en dióxido de plomo durante la carga de la batería. Así, el electrodo condensador que comprende una fuente de plomo que se convierte en dióxido de plomo en la operación de la batería puede considerarse como un electrodo condensador de batería que tiene algunas cualidades de unos electrodos condensadores y un electrodo de la batería.

45 La incorporación de material de alta área superficial, tal como carbono en algunos electrodos positivos puede llevarse a cabo para hacer frente a la necesidad de equilibrar la relación del área superficial de los electrodos positivos a negativos. En ausencia de cualquier electrodo positivo condensador, los electrodos negativos condensadores de alta área superficial se sumarán a una mayor área superficial total para los electrodos negativos en comparación con electrodos positivos. Cuando hay un desequilibrio en el área superficial, fallan los electrodos en la zona inferior de la superficie. Al hacer la superficie del electrodo positivo mayor, mediante la incorporación de carbono de alta área superficial en algunos electrodos positivos, se dirige el equilibrio.

50 Como consecuencia de lo anterior, se apreciará por las personas expertas que la batería puede comprender una serie alterna de electrodos positivos y negativos, con un electrolito en contacto con los electrodos, y un primer conductor para la conexión directa de los electrodos positivos y un segundo conductor para la conexión directa de los electrodos negativos, en los que al menos un par de las regiones de electrodos positivos y negativos adyacentes forman un condensador (mediante el almacenamiento de energía capacitiva), y al menos un par de regiones adyacentes de los electrodos positivos y negativos forman una batería (para almacenar energía como potencial electroquímico entre los dos pares de electrodos).

60 *Regiones*

65 Los electrodos de la presente invención pueden ser electrodos compuestos (es decir, pueden ser compuestos de materiales de electrodos de baterías y materiales de los electrodos condensadores). Las referencias a electrodos "basados en plomo", "basados en dióxido de plomo" y "condensadores" abarcan las regiones de un electrodo que

tienen la función especificada, independientemente de si el único electrodo tiene o no otras regiones de un tipo diferente.

5 De acuerdo con una realización de la invención, los electrodos que tienen regiones de diferentes tipos se utilizan deliberadamente. De acuerdo con esta realización, una o más de los electrodos negativos tienen al menos dos regiones, incluyendo una región de materiales del electrodo de batería y una región de material de electrodo condensador. Como un ejemplo, el electrodo que tiene dos regiones comprende un colector de corriente del electrodo, que puede ser del tipo descrito anteriormente, que tiene una cara empastada con material del electrodo de la batería (tal como plomo) y la cara opuesta empastada con material condensador del electrodo negativo.
10 Alternativamente, un material del electrodo de tipo de batería que contiene la batería de electrodo a ambos lados puede estar recubierto por una cara o cualquier otra región de la misma mediante un material de electrodo condensador.

15 *Configuración física*

Los electrodos pueden ser de cualquier forma adecuada, y por lo tanto, pueden ser en forma de placa plana o en forma de una placa enrollada en espiral para la formación de las celdas, ya sean prismáticas o enrolladas en espiral. Por simplicidad de diseño, las placas planas son las preferidas.

20 *Electrolito*

En el caso de baterías de plomo, se utiliza electrolito de ácido sulfúrico. Por ejemplo, el electrolito puede ser en forma de un líquido o un gel.

25 *Barras colectoras o conductores*

La barra colectoras de la batería de plomo puede ser de cualquier construcción adecuada, y puede estar hecha de cualquier material conductor adecuado conocido en la técnica. El término "conectado a" que se utiliza en el contexto de las barras colectoras se refiere a recogida eléctrica, aunque el contacto físico directo es preferido. En el caso de que la batería no sea de una configuración típica de la batería de plomo con barras colectoras, cualquier conductor puede ser utilizado que no implique un circuito externo a la batería.
30

Otras características de la batería

35 Generalmente, los componentes de la batería estarán contenidos dentro de una carcasa de la batería con las características adicionales apropiadas al tipo de batería empleado. Por ejemplo, la batería de plomo puede ser cualquiera de un diseño de electrolito inundado o de un diseño de válvula regulada. Cuando la batería de plomo es una batería de válvula regulada de plomo, la batería puede ser de cualquier diseño adecuado, y puede contener, por ejemplo, gel de electrolito. Características específicas de la unidad de batería adecuadas para tales diseños son bien conocidas en la técnica de la invención.
40

La presión que se puede aplicar a la batería de plomo puede estar en el intervalo de 5-20 kPa para el diseño de electrolitos inundados, y 20 a 80 kPa para el diseño de la válvula de la batería de plomo regulada.

45 *Separadores*

Generalmente, cada uno de los electrodos positivo y negativo se separa de los electrodos adyacentes mediante separadores porosos.

50 Los separadores mantienen una distancia de separación apropiada entre los electrodos adyacentes. Los separadores situados entre electrodos negativos a base de plomo y positivos electrodos de plomo en dióxido de base inmediatamente adyacentes pueden estar hechos de cualquier material adecuado poroso comúnmente utilizado en la técnica, tales como materiales poliméricos porosos o microfibras de vidrio de absorción ("MGA"). La distancia de separación (que corresponde al espesor del separador) es generalmente de 1-2,5 milímetros para estos separadores. Los materiales adecuados de polímeros útiles para formar los separadores entre los electrodos positivos y negativos que forman la parte de la batería son polietileno y AGM. Los separadores de polietileno tienen convenientemente entre 1 y 1,5 milímetros de espesor, mientras que los separadores de AGM son adecuadamente entre 1,2 y 2,5 milímetros de espesor.
55

60 En el caso de separadores situados entre el electrodo positivo y el electrodo negativo condensador, éstos son convenientemente mucho más delgados que los separadores de la parte de la batería de plomo. Ventajosamente, los separadores son entre 0,01 y 0,1 milímetros de espesor, y más preferiblemente entre 0,03 y 0,07 milímetros de espesor. Estos separadores están convenientemente hechos de material de polímero microporoso tal como polipropileno microporoso. Otros separadores son de AGM y el espesor de este tipo de separadores es entre 0,1 y 1 mm, y preferiblemente entre 0,1 y 0,5 milímetros.
65

Formación de baterías de plomo

Después de montar los componentes adecuados juntos en una carcasa de la batería, la batería de plomo en general tiene que formarse. La operación de formación es bien conocida en el campo. Debe entenderse que las referencias a materiales "a base de plomo" y "a base de dióxido de plomo" se utilizan para referirse al plomo o dióxido de plomo en sí, los materiales que contienen metal/dióxido de metal o a materiales que se convierten en plomo o dióxido de carbono, como sea el caso, en el electrodo dado.

Tal como se indica mediante el lenguaje utilizado anteriormente, la batería de plomo contiene al menos uno de cada tipo de electrodo. El número de celdas individuales (formadas por una placa negativa y positiva) en la batería depende de la tensión deseada de cada batería. Para una batería de 36 voltios (que puede cargarse hasta 42 voltios), esto implicaría el uso de 18 celdas.

Disposición del electrodo

Para un mejor funcionamiento de acuerdo con una realización, los electrodos positivo y negativo se intercalan, de manera que cada electrodo positivo tiene un electrodo negativo a base de plomo en un lado del mismo, y un electrodo negativo del condensador en el lado opuesto. En consecuencia, la disposición de una realización tiene electrodos positivos y negativos alternos, con los electrodos negativos siendo alternativamente un electrodo a base de plomo y un electrodo negativo condensador. Todos los electrodos negativos (plomo y carbono) están conectados a la barra colectora negativa, y los electrodos positivos están conectados a la barra colectora positiva, de modo que cada celda de la batería y celda ultracondensadora está conectada en paralelo a la batería de plomo común.

Funcionamiento

Tal como se explicó anteriormente, la celda ultracondensadora en la disposición de la batería de plomo descrita tiene una resistencia interna inferior que la celda de batería de plomo, y por lo tanto, primero va a absorber una carga de liberación durante una carga a alta velocidad (mediante frenado generativo) o durante una descarga a alta velocidad (aceleración del vehículo y arranque del motor). En consecuencia, la celda condensadora asimétrica compartirá el funcionamiento a alta velocidad de la celda de batería de plomo y proporcionará a la batería de plomo una vida significativamente más larga. Más específicamente, la formación de sulfato de plomo en los electrodos de la celda de la batería que generalmente se produce durante la carga y la descarga de alta corriente de la batería se reduce al mínimo debido a la carga y descarga de alta corriente se realiza generalmente mediante el condensador asimétrico.

Cada celda de la batería de una realización de la invención proporciona una tensión de 2 voltios. Una batería de plomo de una realización adecuada para su uso en la amplia gama de aplicaciones en vehículos eléctricos de batería contendrá 8 electrodos negativos y 9 electrodos positivos, con 4 de los electrodos negativos que son electrodos negativos a base de plomo, y los otros 4 siendo electrodos condensadores, en una disposición alterna. Variaciones en esta disposición y números relativos de electrodos son también adecuados, siempre que exista un mínimo de uno de cada electrodo.

Ejemplos**Ejemplo 1**

Una batería de plomo de una realización de la invención adecuada para fines de ensayo se hizo en la disposición tal como se ilustra esquemáticamente en las figuras 1 y 2.

Dos electrodos (1) de esponja de plomo (placa negativa), dos electrodos de placa de dióxido de plomo positivos (2) y una placa del electrodo de carbono negativo de alta área superficial (3) se colocan en una disposición alterna, tal como se ilustra en la figura 1 en una carcasa de la batería (4). Los electrodos de dióxido de plomo positivos (2) y los electrodos negativos de plomo (1) fueron de 40 milímetros de ancho por 68 milímetros de alto por 3,3 milímetros de espesor. El electrodo de carbono (3) era de 40 milímetros de ancho por 68 milímetros de alto por 1,4 milímetros de espesor. Los electrodos de la batería eran de una configuración estándar y la composición para las baterías de plomo, y se hicieron mediante los métodos descritos en la descripción detallada anteriormente. Las técnicas de formación del electrodo de plomo utilizadas en este ejemplo se describen más completamente en nuestra solicitud presentada al mismo tiempo PCT/AU2003/001404, publicada como WO 2004/038051. En resumen, la composición de la pasta para el electrodo negativo de plomo comprendía óxido de plomo (1 kg), 0,6 g de fibra, 4,93 g de BaSO₄, 0,26 g de negro de carbono, 57 cm³ de H₂SO₄ (1.400 dens. rel.), 110 cm³ de agua, proporción de ácido y óxido del 4% y la densidad de la pasta de 4,7 g/cm³. La composición de la pasta para el electrodo positivo de dióxido de plomo comprendía 1 kg de óxido de plomo, 0,3 g de fibra, 57 cm³ H₂SO₄ (1.400 dens. rel.), 130 cm³ de agua, proporción de ácido y óxido del 4% y densidad de la pasta de 4,5 g/cm³. El óxido de plomo se convirtió en dióxido de plomo y mediante técnicas de formación descritas en nuestra solicitud presentada al mismo tiempo.

El electrodo condensador (3) se hizo a partir de un 20% en peso de negro de carbono con una superficie específica

de 60 m²/g (Denki Kagaku, Japón), un 7,5% en peso de celulosa de carboximetilo, 7,5% en peso de neopreno, y 65% en peso de carbono activado con una superficie específica de 2000 m²g⁻¹ (Kurarekemikaru Co. Ltd. Japón).

5 Los separadores (5, 6) se encuentra entre los electrodos adyacentes. Separadores (5) absorbentes de microfibras de vidrio (AGM) de 2 milímetros de espesor se sitúan entre los electrodos de dióxido de plomo (2) y plomo (1) y separadores microporosos de polipropileno (6) de 0,05 milímetros de espesor se intercalan entre los electrodos positivos (2) y el electrodo de carbono (3).

10 La carcasa de la batería (4) se llenó con solución de ácido sulfúrico (7). Los electrodos positivos fueron conectados a una barra colectora positiva (8), y los electrodos negativos conectados a una barra colectora negativa (9). Tal como se señala más adelante, a efectos de comparación, para la simulación de una batería que no contiene componentes de celdas ultracondensadoras, la placa negativa del condensador puede desconectarse de la barra colectora negativa.

15 Para propósitos de prueba, un perfil de carga y descarga se ha desarrollado para simular la carga típica y las demandas de descarga de una batería HEV de 42 voltios mixta que normalmente se utiliza en aplicaciones HEV mixtas. El perfil tiene una duración corta (2,35 minutos) y se compone de varias etapas actuales que simulan los requerimientos de energía de la batería durante el funcionamiento del vehículo. Estos son, en orden:

- 20 (a) una sección de tope de ralentí que implica una descarga de 2A durante un período de 60 segundos;
 (b) una descarga de alta corriente de 17,5 A y que dura 0,5 segundos, simulando el arranque;
 (c) una descarga de asistencia de energía de 8,5 A de 0,5 segundos;
 (d) un máximo de 14 voltios/2A, de 70 segundos con la sección de carga del motor que simula la carga de la
 25 batería durante condiciones de conducción estándar;
 (e) un período de descanso de 5 segundos, y
 (f) un periodo máximo de 14 voltios/2A en correlación con la carga regenerativa (frenado regenerativo) con una duración de 5 segundos.

30 La etapa crítica es el período de arranque sobre el que la celda debe entregar una corriente de 17,5 A durante 0,5 segundos.

Pruebas

35 Para probar la vida útil de la batería del ejemplo, se hicieron dos baterías idénticas, y una fue modificada después de desconectar el electrodo negativo condensador de carbono de la barra colectora negativa, para corresponder a una batería equivalente sin la característica de ultracondensador integral, en lo sucesivo como la "batería de comparación".

40 Cada batería se sometió a ciclos repetidos del perfil ilustrado en la figura 3 y que se ha descrito anteriormente. Una tensión de corte de 1,6 voltios, que es un valor de corte de tensión común para baterías en el campo de la invención, se ha establecido, y las baterías se sometieron a ciclos repetitivos a través del ciclo de carga hasta la tensión más baja durante la descarga alcanzó el valor de corte.

45 Los resultados del ensayo se ilustran en la figura 4. En esta figura, la línea 10 es el perfil de la resistencia interna de la batería de comparación, la línea 11 es el perfil resistencia interna de la batería del ejemplo 1, la línea 12 es el perfil de tensión mínimo de descarga de la batería de comparación y la línea 13 es el perfil de tensión mínimo descarga de la batería del ejemplo 1.

Durante el ciclo, las siguientes observaciones se realizaron:

- 50 (i) las tensiones de carga máxima de la batería de comparación y de la batería del Ejemplo 1 se mantuvieron a 2,35 voltios, tal como se representa mediante la línea 14.
 (ii) las resistencias internas de ambas baterías aumentan con el ciclo. No obstante, la resistencia interna de la batería de comparación aumentó más rápido que la de la batería del Ejemplo 1, por ejemplo, 19 a 25 mW para la batería de comparación y 18 a 25 mW para la batería del Ejemplo 1.
 55 (iii) Las tensiones mínimas de descarga de la batería de comparación y de la batería del Ejemplo 1 disminuyeron con el ciclo, pero la tasa de disminución era más rápida para la batería de comparación.

60 La batería de comparación realiza aproximadamente 2150 ciclos, mientras que la batería del Ejemplo 1 realiza 8940 ciclos antes de que las tensiones de descarga mínimas de cada batería alcancen el valor de corte de 1,6 voltios (representado mediante la línea 15). Así, el rendimiento sobre los ciclos de la batería del Ejemplo 1 es al menos cuatro veces mejor que el de la batería de comparación.

Ejemplo 2

65 Una variación de la batería del Ejemplo 1 se ilustra en las figuras 5 y 6. Para facilitar la comparación, los mismos números se utilizan para referirse a las características comunes de las dos baterías.

La realización de este Ejemplo comprende tres electrodos de placa de dióxido de plomo positivos (2) y dos electrodos compuestos negativos (16). Los electrodos negativos compuestos comprenden un colector de corriente o rejilla (17) con la composición de la pasta que contiene plomo que se ha descrito anteriormente aplicada a una
 5 región (la cara) del mismo (18) y el electrodo condensador de carbono de alta área superficial que contiene pasta aplicada a la cara opuesta (19). La formación del electrodo se lleva a cabo de la manera conocida en la técnica. En una variante de esta realización que es más sencilla de fabricar, un electrodo negativo basado en plomo se prepara con plomo empastado mediante técnicas convencionales de inmersión para la sección del cuerpo principal en material de pasta de plomo, seguido por la formación y, a continuación, el material condensador se empasta en una
 10 región o regiones de este electrodo negativo a base de plomo, tal como una de sus caras. Los electrodos compuestos positivo (2) y negativo (16) están posicionados en una disposición alterna tal como se ilustra en la figura 5 en una carcasa de la batería (4).

Los electrodos de dióxido de plomo positivos (2) y los electrodos compuestos negativos (16) de la realización ilustrada en la figura 5 son de 40 milímetros de ancho por 68 milímetros de alto por 3,3 milímetros de espesor. La región de los electrodos de carbono (19) del electrodo negativo ocupa hasta 1,4 milímetros de espesor del electrodo negativo.

Los separadores (5, 6) están situados entre los electrodos adyacentes. Separadores (5) absorbentes de microfibras de vidrio (AGM) de 2 milímetros de espesor están posicionados entre el dióxido de plomo (2) y la cara de plomo (18) del electrodo negativo, y separadores microporosos de polipropileno (6) de 0,05 milímetros de espesor se intercalan entre los electrodos positivos (2) y la cara de carbono del electrodo negativo (19).

La carcasa de la batería (4) se llena con solución de ácido sulfúrico (7). Los electrodos positivos están conectados a una barra colectora positiva (8), y los electrodos negativos están conectados a una barra colectora negativa (9).

Ejemplo 3

Pruebas adicionales de la batería del Ejemplo 1 mostraron que las mejoras en electrolito seco podrían lograrse mediante la coincidencia de la velocidad de evolución de hidrógeno del electrodo de carbono (3) durante la carga de la batería para ser similar a la del electrodo negativo de plomo (1). Esto se logró mediante la sustitución del electrodo de carbono del Ejemplo 1 por un electrodo de carbono modificado (103) con 2,5% en peso de PbO y 2,5% en peso de ZnO, 65% en peso de carbono activado, 20% en peso de negro de carbono y aglomerante (10% en peso) en la composición de la pasta.

Las velocidades de evolución de hidrógeno para este electrodo se ensayaron y se compararon con el electrodo utilizado en el Ejemplo 1, así como las velocidades de evolución del hidrógeno del electrodo negativo de plomo del ejemplo 1. Los resultados se muestran en la figura 7, en la que la curva 20 representa la velocidad de evolución del electrodo de carbono hidrógeno, la curva 21 representa la velocidad de evolución de la placa de plomo de hidrógeno negativo, y la curva 22 representa la velocidad de evolución de hidrógeno del electrodo de carbono más los aditivos. Los niveles más altos de densidad de corriente registrados para el electrodo de carbono sin aditivo de óxido aumentaron considerablemente a potenciales que caen por debajo de -1,2 V, y más aún de -1,3 V. Por más estrechamente que coincida con la velocidad de evolución del hidrógeno de los dos electrodos, la batería puede operarse a potenciales mayores que los anteriores sin fallos debidos al electrolito seco.

La inclusión de CdO óxido tendría un efecto similar al del ZnO y PbO, pero por razones de toxicidad no se utilizó en la prueba. AgO tiene un efecto similar, pero es un aditivo caro y no es tan eficaz por sí solo. En otras pruebas, los niveles de ZnO y PbO se variaron dentro del rango de 1-10% y 1-20% respectivamente, y el AgO entre 1-5%. Los otros óxidos mencionados en la descripción detallada anteriormente tienen un impacto similar al AgO.

Ejemplo 4

Una variación adicional de la batería del Ejemplo 1 se ilustra en la figura 8. Para facilitar la comparación, los mismos números se utilizan para referirse a las características comunes de las dos baterías. Además, para simplificar, solamente se ilustran los electrodos de la batería. Se comprenderá que la batería también incluye los separadores, carcasa, electrolitos, barras colectoras, terminales y otras características de las baterías comunes en la técnica.

La batería de este ejemplo comprende una serie alterna de electrodos positivos y negativos. Los electrodos son, en orden de la izquierda a la derecha, un electrodo positivo de la batería de dióxido de plomo (2), un electrodo negativo de la batería a base de plomo (3), una segundo electrodo positivo de la batería de dióxido de plomo (2), un electrodo condensador de carbono y negativo aditivo del tipo descrito en el Ejemplo 3 (103), un electrodo positivo de la batería condensador tal como se describe más adelante (23), un segundo condensador de carbono y el electrodo negativo aditivo del tipo descrito en el Ejemplo 3 (103), un segundo electrodo negativo de batería a base de plomo (3) y un tercer electrodo positivo de la batería de dióxido de plomo (2). Cada uno de los electrodos positivos y negativos, respectivamente, están conectados a un conductor positivo y a un conductor negativo, y a los terminales positivo y negativo de la batería.

- El electrodo condensador de batería (23) comprende un colector de corriente de metal, con una mezcla de carbono activado (60% en peso), negro de carbono (20% en peso) y 10% en peso de óxido de plomo empastado sobre el mismo. La composición de la pasta está formada con 10% en peso [5% en peso de celulosa carboximetil y 5% en peso de neopreno] de aglutinante y se sinteriza en el colector de corriente. El electrodo es de aproximadamente 0,8 mm de espesor. En las pruebas de gasificación se demostró que la inclusión de SbO y plomo rojo en este electrodo positivo condensador tiene un efecto ventajoso sobre la gasificación, y por lo tanto, estos aditivos pueden además estar contenidos en el electrodo positivo del condensador.
- 5
- 10 La batería de este ejemplo puede contener además electrodos positivos y negativos alternos de cualquier tipo. Generalmente, es deseable asegurar que existe un cierto nivel de coincidencia de las áreas superficiales y las velocidades de gasificación de hidrógeno de la suma de los electrodos positivos y negativos, e incluir el número requerido de electrodos positivos y negativos para proporcionar una batería de la tensión deseada.

REIVINDICACIONES

1. Batería de plomo que comprende una serie alterna de electrodos positivos y negativos y un electrolito en contacto con los electrodos, **caracterizada por que:**
- 5
- al menos un par de electrodos positivos y negativos o regiones de electrodo almacenan energía capacitivamente y uno de dichos electrodos o regiones comprende material de electrodo condensador, al menos un par de electrodos de batería positivos de dióxido de plomo y negativos de plomo o regiones de electrodo almacenan energía de manera electroquímica, y el electrolito es ácido sulfúrico, y los electrodos
 - 10 positivos están directamente conectados mediante un primer conductor y los electros negativos están directamente conectados mediante un segundo conductor.
2. Batería de plomo según la reivindicación 1, **caracterizada por que:**
- 15
- al menos un electrodo negativo es un electrodo negativo a base de plomo;
 - al menos un electrodo positivo es un electrodo positivo de dióxido de plomo;
 - al menos uno de los electrodos positivos o negativos es un electrodo condensador; y
 - las regiones que almacenan energía electroquímicamente están formadas por el electrodo negativo basado en plomo y el electrodo positivo basado dióxido de plomo; y
 - 20 - las regiones que almacenan energía capacitivamente son el electrodo condensador y un electrodo seleccionado del electrodo negativo a base de plomo y electrodo positivo a base de dióxido de plomo.
3. Batería de plomo según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el material del electrodo condensador comprende un material de alta área superficial seleccionado de carbono, óxido de rutenio, óxido de plata, óxido de cobalto y polímeros conductores.
- 25
4. Batería de plomo según la reivindicación 3, en la que el material de alta área superficial es un material de carbono de alta área superficial.
- 30
5. Batería de plomo según la reivindicación 4, en la que el material de carbono de alta área superficial se selecciona de carbón activado, negro de carbono, carbono amorfo, nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono y fibras de carbono.
- 35
6. Batería de plomo según la reivindicación 4, en la que el negro de carbono tiene un área superficial comprendida entre 60-1000m²/g, y el carbón activado tiene un área de superficie entre 1000-2500m²/g.
- 40
7. Batería de plomo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la batería de plomo comprende al menos un electrodo negativo o región que comprende un material de electrodo condensador que es un material condensador de alta área superficial, y un aditivo que es un aditivo condensador de electrodo negativo que comprende un óxido, hidróxido o sulfato de plomo, zinc, cadmio, plata o bismuto, o una mezcla de los mismos.
- 45
8. Batería de plomo según la reivindicación 7, en la que el contenido de aditivo del electrodo negativo condensador es de entre el 5-40% en peso basado en el material total del electrodo de condensador.
- 50
9. Batería de plomo según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en la que el aditivo del electrodo condensador negativo comprende los compuestos de los siguientes metales en forma de óxido, sulfato o hidróxido: entre 1-40% en peso de Pb; 1-20% en peso de Zn; 0-5% en peso de Cd y 0-5% en peso de Ag.
- 55
10. Batería de plomo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la batería de plomo comprende al menos un electrodo positivo o región que comprende un material de electrodo condensador que es un material condensador de alta área superficial, y un aditivo que es un aditivo condensador de electrodo positivo que comprende:
- Pb₂O₃,
 - un óxido, hidróxido o sulfato de antimonio, y
 - opcionalmente uno o más aditivos seleccionados entre óxidos, hidróxidos y sulfatos de hierro y plomo.
- 60
11. Batería de plomo según la reivindicación 10, en la que el aditivo de electrodo positivo condensador es de entre el 5-40% en peso basado en el material total del electrodo condensador.
- 65
12. Batería de plomo según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en la que el aditivo del electrodo positivo condensador comprende entre 0-30% en peso de Pb en forma de óxido, sulfato o hidróxido, 1-10% en peso de Pb₂O₃, 0-2% en peso de Fe en forma de óxido, sulfato o hidróxido y de 0,05 a 1% en peso de Sb en forma de óxido, sulfato o hidróxido.
13. Batería de plomo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la batería de plomo comprende un

electrodo negativo con al menos dos regiones, incluyendo una región material del electrodo de la batería y una región de material del electrodo condensador.

- 5 14. Batería de plomo según la reivindicación 13, en la que el electrodo negativo comprende una región de material de electrodo de batería a base de plomo sobre una cara, y una región de material de electrodo negativo condensador en la cara opuesta.

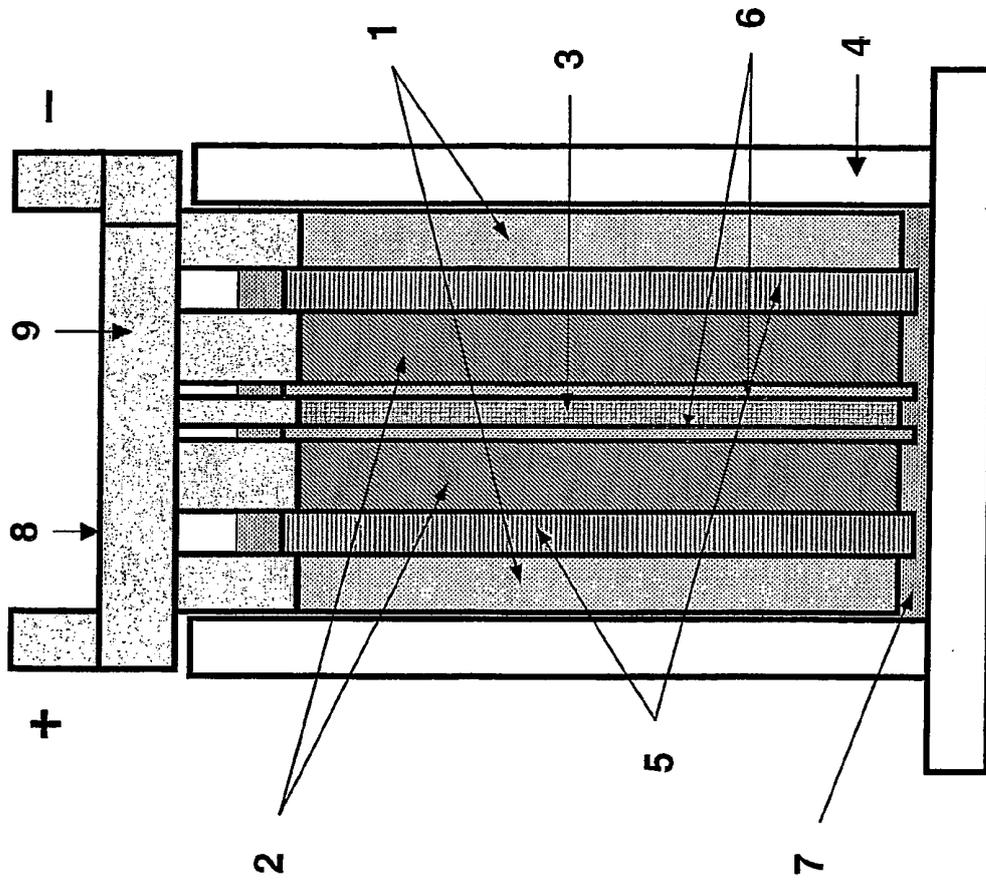


Figura 1

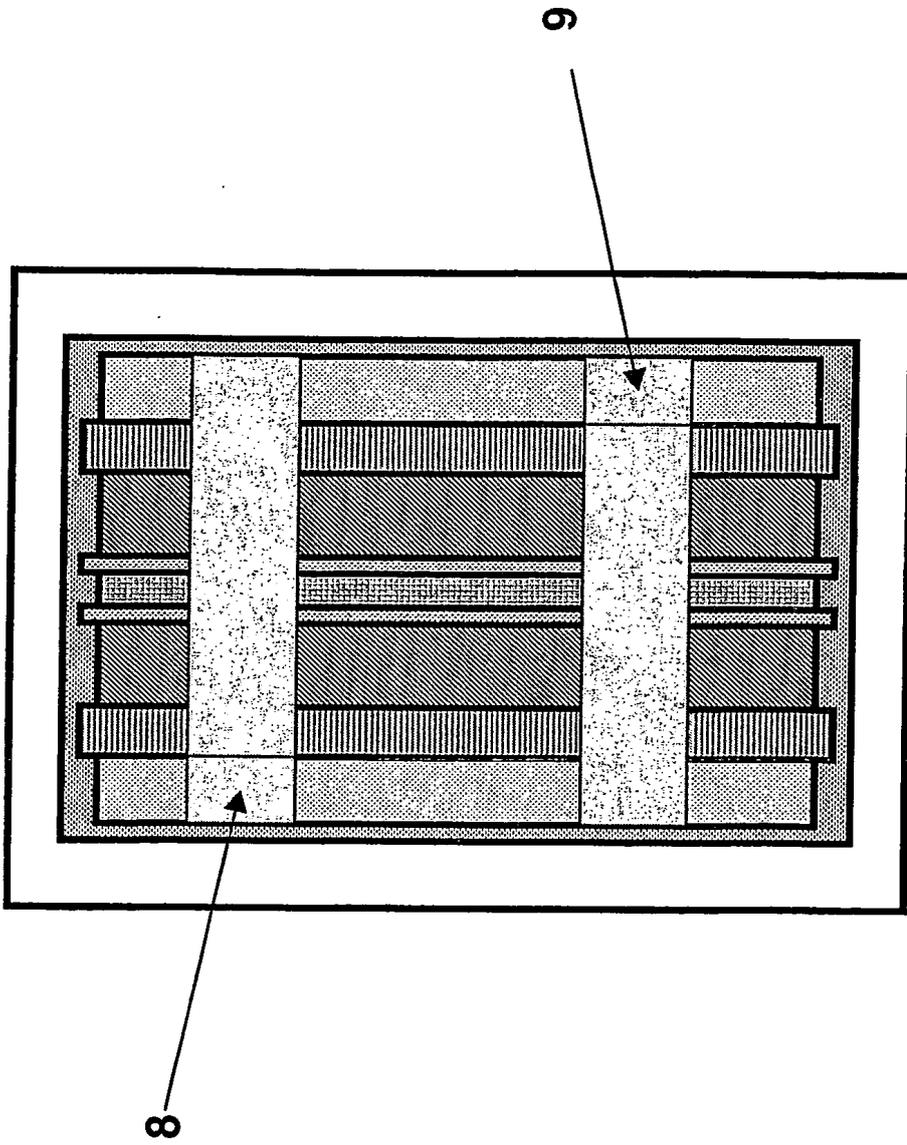
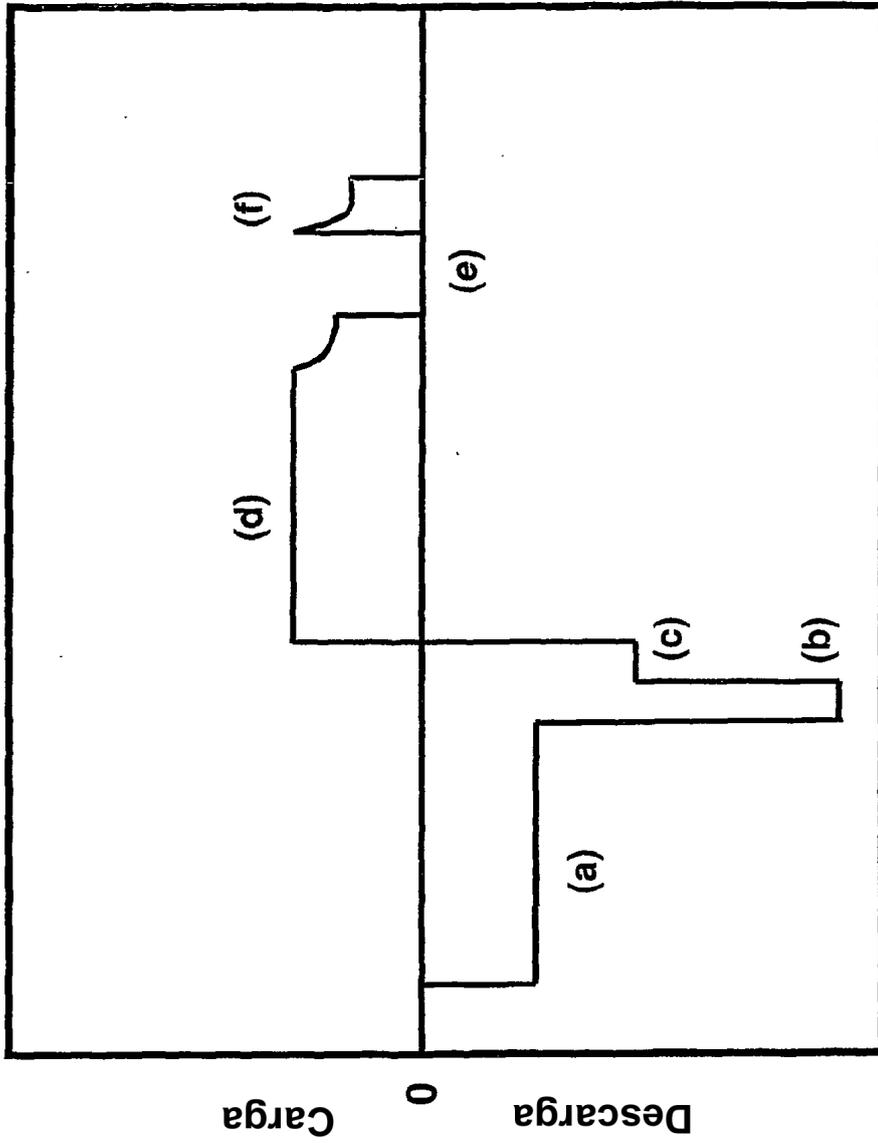


Figura 2



Tiempo

Figura 3

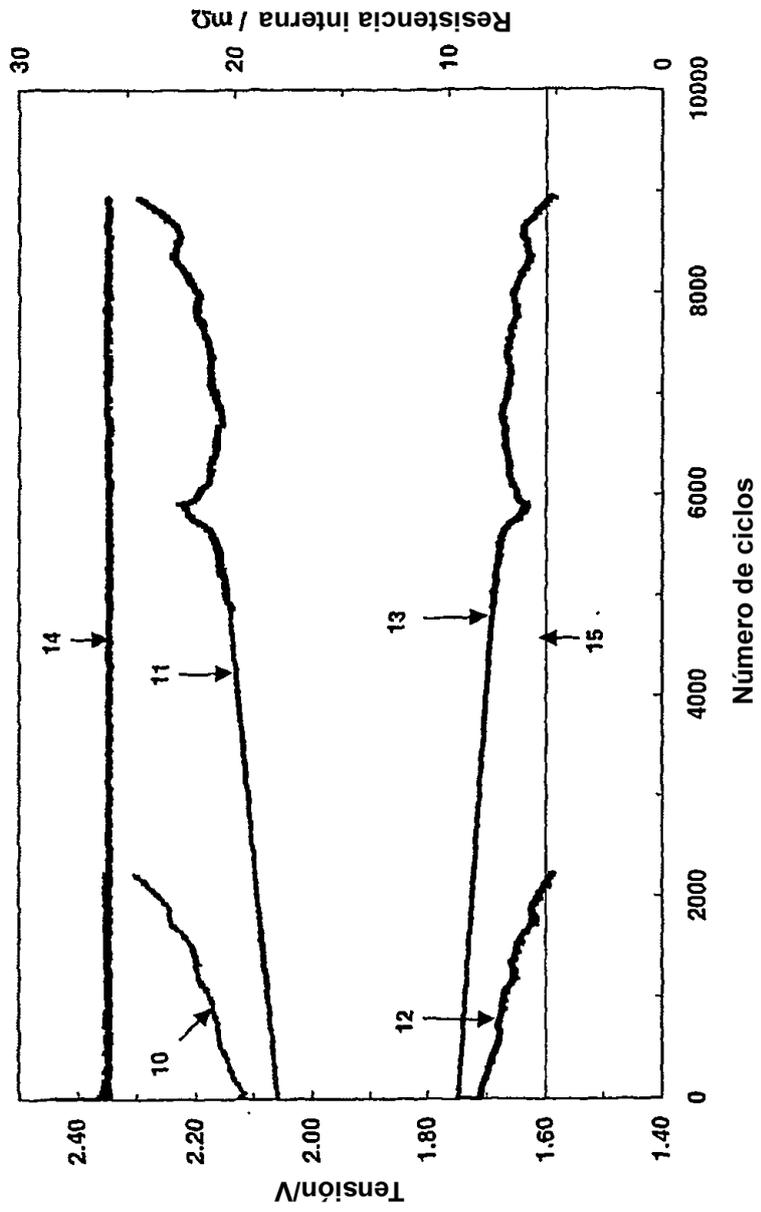


Figura 4

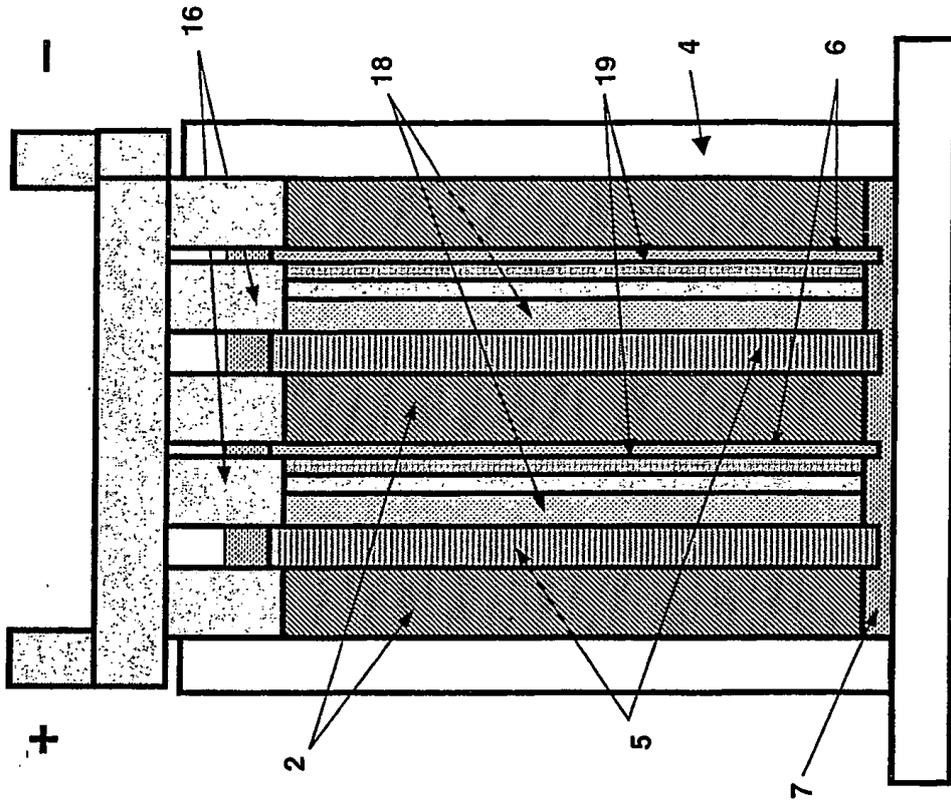


Figura 5

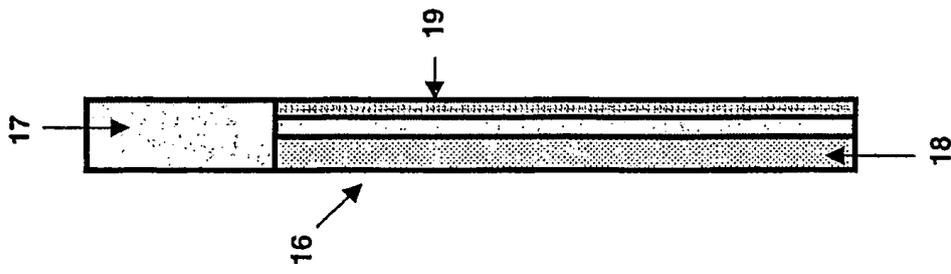


Figura 6

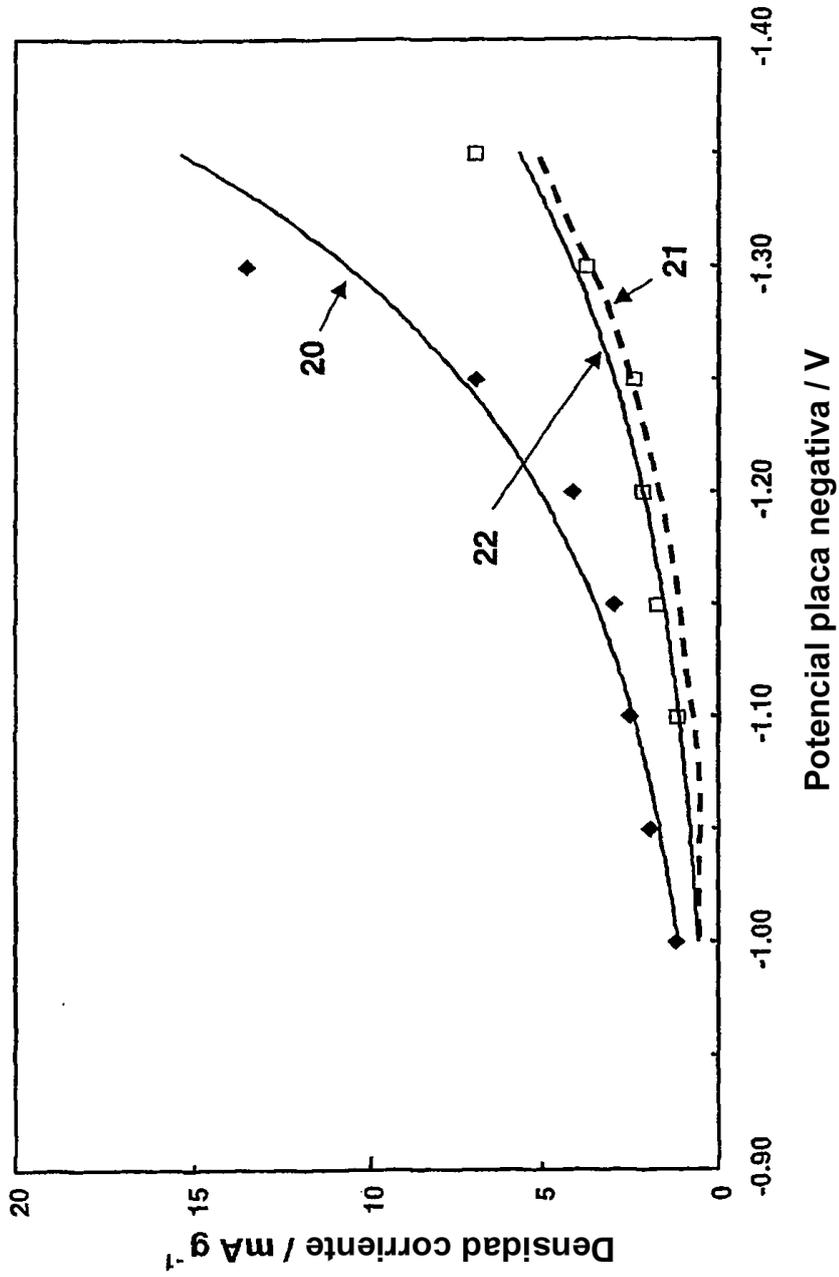


Figura 7

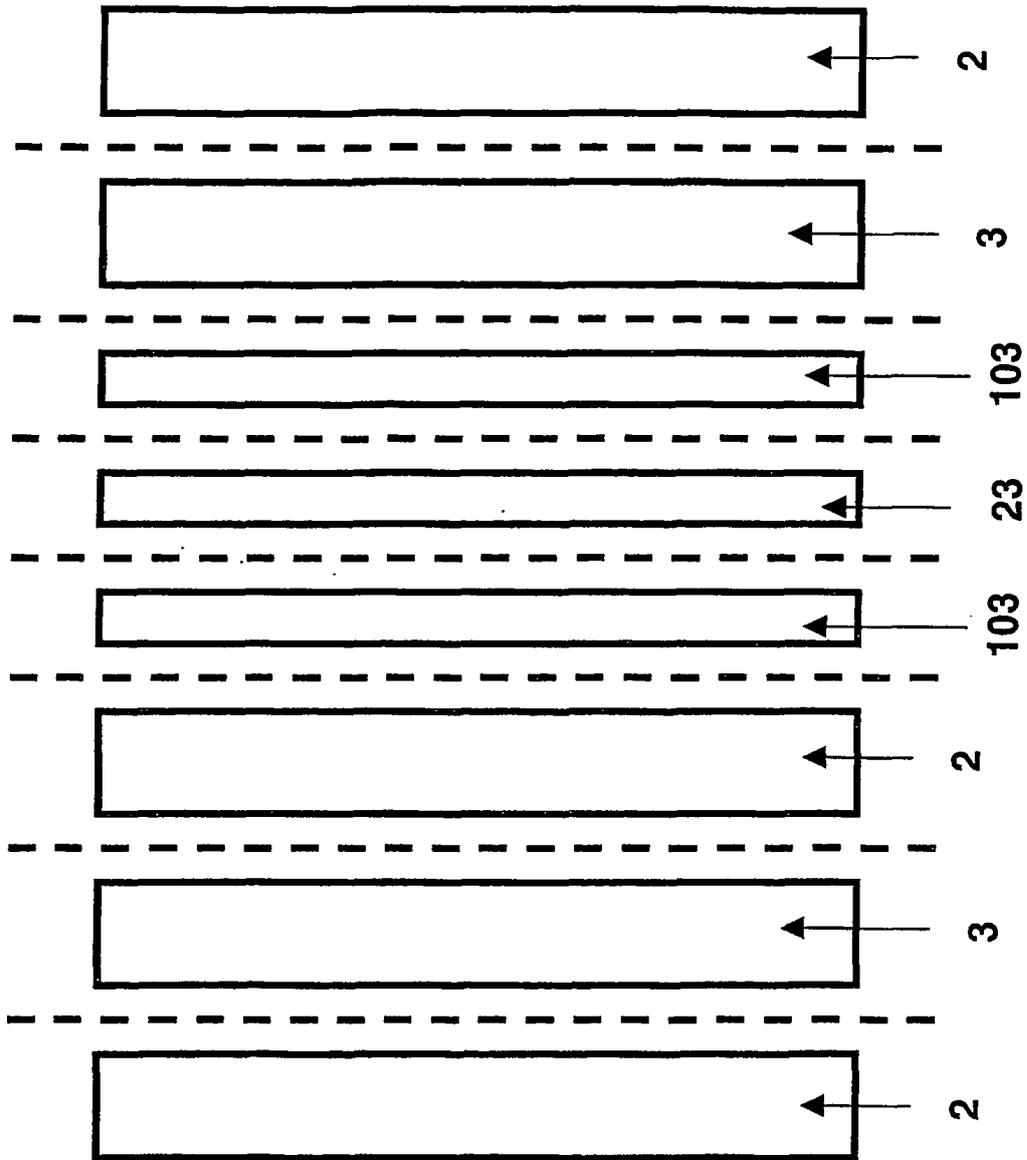


Figura 8