

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 604**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/44** (2006.01)

**H01M 10/48** (2006.01)

**H01M 12/08** (2006.01)

**H01M 10/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2012 E 12728689 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2015 EP 2710663**

54 Título: **Batería de metal-aire con un dispositivo de protección del electrodo de aire**

30 Prioridad:

**19.05.2011 FR 1154356**

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

**25.09.2015**

73 Titular/es:

**ELECTRICITÉ DE FRANCE (100.0%)  
22-30 Avenue de Wagram  
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**TOUSSAINT, GWENAËLLE;  
STEVENS, PHILIPPE y  
TOUSSAINT, BERNARD**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

**ES 2 546 604 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

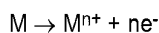
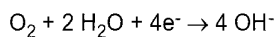
Batería de metal-aire con un dispositivo de protección del electrodo de aire

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a una batería de metal-aire recargable que comprende un electrodo de aire, un electrodo de evolución de oxígeno y un dispositivo automático de protección del electrodo de aire en fase de carga y de descarga de la batería. La invención se refiere a igualmente un procedimiento de almacenamiento y de liberación de la energía eléctrica utilizando dicha batería.

**Estado de la técnica**

Las baterías de metal-aire utilizan un electrodo negativo a base de un metal tal como el zinc, el hierro o el litio, acoplado a un electrodo de aire. Durante la descarga de dicha batería, el oxígeno molecular se reduce en el electrodo positivo y el metal se oxida en el electrodo negativo:



Los dos electrodos normalmente están en contacto con un electrolito acuoso alcalino.

25 Las pilas zinc-aire se comercializan, por ejemplo, para su utilización en prótesis auditivas.

Se han efectuado numerosos trabajos desde hace varias décadas para la puesta a punto y la optimización de electrodos de aire que permiten realizar generadores electroquímicos del tipo metal-aire, conocidos por sus elevadas energías másicas, que pueden alcanzar varios cientos de Wh/kg.

Los electrodos de aire presentan la ventaja de poder utilizar como agente oxidante para la reducción electroquímica del oxígeno del aire, disponible en cantidad ilimitada en cualquier lugar y en todo momento. No obstante es necesaria una gran superficie de reacción ya que la densidad del oxígeno en el aire es baja (0,03 mol/l). La estructura sólida porosa de los electrodos de aire proporciona esta gran superficie de reacción. Un electrodo de aire es una estructura sólida porosa en contacto con el electrolito líquido, generalmente una solución acuosa alcalina. La interfaz entre el electrodo de aire y el electrolito líquido es una interfaz denominada de «triple contacto» donde están presentes simultáneamente la materia activa del electrodo, el oxidante gaseoso y el electrolito líquido.

40 Se puede hacer referencia, por ejemplo, al artículo de V. Neburchilov y al. «A review on air cathodes for zinc-air fuel cells» *Journal of Power Sources* 195 (2010), páginas 1271 - 1291 para una descripción de los diferentes tipos de electrodos de aire utilizables en las baterías zinc-aire.

Los electrodos de aire, no obstante, presentan un inconveniente considerable que es su gran fragilidad cuando se utilizan durante la recarga de la batería. En efecto, el electrodo de aire tiene una estructura porosa y funciona como un electrodo volumétrico en el que la reacción electroquímica se produce en todo el volumen del electrodo, en la interfaz entre el oxidante gaseoso, el electrolito líquido y la materia activa sólida (triple contacto). En fase de carga, el oxígeno molecular gaseoso se forma en el seno de la estructura del electrodo de aire. Este oxígeno gaseoso conduce rápidamente a la destrucción mecánica de la estructura porosa del electrodo de aire rompiendo los enlaces entre las partículas de carbono y el polímero aglutinante utilizado.

Por otro lado, la corrosión del carbono en presencia del oxígeno por oxidación del carbono se acelera igualmente a potenciales elevados (véase el artículo de Kim J., Lee J. Tak Y., «Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a proton-exchange membrane fuel-cell during start/stop operation» (2009), *Journal of Power Sources*, 192 (2), páginas 674 - 678, y el capítulo «Carbon» de Kinoshita, K. (2007), en el *Handbook of Battery Materials* (director de la publicación J.O. Besenhard), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemania.).

Los inventores han observado también que los catalizadores de reducción del oxígeno incorporados en el electrodo de aire, en la superficie de las partículas de carbono, no son estables a potenciales elevados, necesarios para la reacción de oxidación inversa. Ciertos autores han utilizado catalizadores de reducción del oxígeno más resistentes, acoplados a un catalizador de evolución de oxígeno en un electrodo bifuncional compuesto por dos capas eléctricamente acopladas (véase el documento US 5 306 579). Esta configuración, sin embargo, produce electrodos que tienen una vida útil baja y un número de ciclos limitado.

65 Otra solución conocida para ese problema de la degradación del electrodo de aire durante la fase de recarga de la batería es el uso de un electrodo de evolución de oxígeno, es decir, de un segundo electrodo positivo que no

sufra degradación debida a la formación de oxígeno molecular.

La patente US 3 532 548 describe dicha batería recargable que tiene un electrodo negativo, un electrodo de aire y un electrodo de evolución de oxígeno (denominado electrodo auxiliar). Durante la carga de la batería descrita en este documento, sólo el electrodo negativo y el electrodo de evolución de oxígeno (electrodo auxiliar) están conectados. Durante la descarga de la batería se contemplan dos modos de funcionamiento: un primer modo de funcionamiento «normal» en el que sólo el electrodo de aire funciona con el electrodo negativo, y un segundo modo de funcionamiento «de alta potencia» en el que los dos electrodos positivos (el electrodo de aire y el electrodo auxiliar) funcionan conjuntamente.

El presente solicitante ha constatado, sin embargo, que el sistema tal como se describe en el documento US 3 532 548 no permitía una protección eficaz del electrodo de aire. En efecto, cuando, al inicio de la descarga, la tensión entre los dos terminales de la batería es demasiado elevada, el electrodo de aire puede sufrir una degradación electroquímica.

Hasta donde tiene conocimiento el presente solicitante, esta degradación al inicio de la descarga no se había detectado hasta ahora y, en cualquier caso, no se había tenido en consideración en el documento US 3 532 548.

### Objeto de la invención

El propósito de la presente invención es asegurar una protección eficaz del electrodo de aire poroso de una batería de metal-aire no solamente durante la fase de carga de la batería, sino también durante la descarga.

Este fin se consigue en la presente invención gracias a un sistema de protección automático que monitoriza de forma continua y, en particular, al inicio de la descarga, el potencial entre los dos terminales de la batería y sólo conecta el electrodo de aire cuando este potencial es suficientemente bajo como para descartar todo riesgo de degradación mecánica o química del electrodo de aire.

La presente invención por tanto, tiene por objeto una batería recargable que comprende una o más celdas metal-aire, comprendiendo cada celda

- un primer terminal y un segundo terminal,
- un electrodo negativo metálico para la celda metal-aire, conectado al primer terminal,
- un primer electrodo positivo de evolución de oxígeno,
- un segundo electrodo positivo que es un electrodo de aire poroso que contiene al menos un catalizador de reducción del oxígeno, y
- un electrolito,
- medios de control adaptados para comparar de modo continuo la tensión medida ( $V_m$ ) entre el segundo terminal y el primer terminal con un valor de referencia ( $V_r$ ) y para enviar una señal de conmutación a los medios de conmutación cuando la tensión medida ( $V_m$ ) llega a ser más baja que el valor de referencia ( $V_r$ ),
- medios de conmutación adaptados para recibir una señal de conmutación que proviene de los medios de control y para conectar y desconectar el electrodo de aire del segundo terminal.

La batería de la presente invención, por tanto, comprende, en cada una de sus celdas, tres tipos de electrodos:

- un electrodo negativo conectado de forma continua al primer terminal, es decir, durante la fase de carga y la fase de descarga,
- un primer electrodo positivo que, en una realización, está conectado de modo continuo al segundo terminal o que, en otra realización, está conectado al segundo terminal en alternancia con el segundo electrodo positivo, es decir, se desconecta del segundo terminal en el momento de la conexión del segundo electrodo positivo y
- un electrodo de aire (el segundo electrodo positivo) que se trata de proteger frente a toda degradación y que sólo está conectado al segundo terminal durante la segunda fase de descarga cuando el potencial entre los dos terminales es suficientemente bajo.

La presente invención engloba igualmente variantes en las que uno o más de estos electrodos está presente en múltiples ejemplares o en múltiples partes. Se puede citar a modo de ejemplo una celda con un electrodo negativo único en forma de placa, dos electrodos de aire situados a un lado y a otro del electrodo negativo y dos electrodos positivos metálicos (electrodos de evolución de oxígeno) situados entre el electrodo negativo en forma de placa y los dos electrodos de aire.

El electrodo negativo puede ser en principio cualquier electrodo metálico utilizado habitualmente en una celda metal-aire. Puede tratarse, por ejemplo, de un electrodo de hierro, de litio o de zinc, preferentemente de un electrodo de litio (Li/LiOH) o de un electrodo de zinc (el catalizador  $/Zn(OH)_4^{2-}$ ) y, de un modo particularmente preferido, de un electrodo de zinc.

El primer electrodo positivo de evolución de oxígeno puede ser, por ejemplo, un electrodo de plata (Ag/AgO) o un electrodo de níquel (Ni/NiO o NiOH/NiOOH). En la celda electroquímica, este electrodo, preferentemente un electrodo de níquel, tienen típicamente una estructura de tipo rejilla o placa perforada, y está situado generalmente entre el electrodo negativo y el electrodo de aire. La estructura perforada de este electrodo sirve, de modo conocido, para asegurar el paso libre de los constituyentes del electrolito líquido entre el electrodo negativo y el electrodo de aire durante la descarga.

El segundo electrodo positivo es un electrodo de aire poroso diseñado de modo que permita el triple contacto entre el electrolito, el oxidante gaseoso y la materia activa sólida del electrodo. Se puede seleccionar, en principio, entre todos los utilizados habitualmente en la técnica y los descritos especialmente en el artículo de Neburchilov anteriormente mencionado.

Se trata preferentemente de un electrodo obtenido mediante aglomeración de un polvo de carbono constituido por partículas de carbono de elevada área superficial tal como el producto Vulcan® XC72, comercializado por la empresa Cabot. La superficie específica del carbono se puede aumentar mediante reacción con un gas tal como el CO<sub>2</sub>, previamente a su incorporación en el electrodo de aire. La superficie específica elevada de las partículas de carbono es determinante. En efecto, cuanto mayor es, más elevada es la densidad de corriente por unidad de superficie geométrica del electrodo. El electrodo poroso se fabrica mediante aglomeración de las partículas de carbono con la ayuda de un aglutinante que es preferentemente un polímero hidrófobo fluorado tal como el FEP comercializado por la empresa Dupont. Se puede encontrar una descripción detallada de un electrodo de aire para baterías de metal-aire, por ejemplo, en la solicitud WO 2000/036677.

El electrodo de aire, a base de partículas de carbono, contiene además preferentemente al menos un catalizador de reducción del oxígeno. Este catalizador de reducción del oxígeno se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en el óxido de manganeso y el óxido de cobalto. Estos catalizadores, aunque son muy eficaces, no obstante, se desactivan cuando se someten a potenciales demasiado elevados y el dispositivo de protección automático de la presente invención, formado por la combinación de un medio de control y de un medio de conmutación, descritos más detalladamente más adelante en el presente documento, por tanto, es particularmente importante cuando se utilizan estos catalizadores de reducción del oxígeno.

El electrolito utilizado es preferentemente un electrolito acuoso alcalino en contacto con el conjunto de los electrodos de la celda. En determinadas realizaciones, por ejemplo, en el caso de utilizar un electrodo de litio como electrodo negativo, puede ser necesario separar físicamente y de modo conocido el electrolito acuoso del electrodo negativo mediante un electrolito sólido conductor de iones litio.

El medio de control utilizado en la presente invención debe estar adaptado para comparar de modo continuo la tensión medida ( $V_m$ ) entre el segundo terminal y el primer terminal con un valor de referencia ( $V_r$ ). Este valor de referencia es, por ejemplo, el valor de una tensión de referencia proporcionada por una fuente de tensión estabilizada, alimentada por la batería o por una pila exterior. Se ajusta preferentemente a un valor ligeramente inferior a la tensión de la celda a circuito abierto en estado cargado cuando solo el electrodo de aire está conectado, o sea de aproximadamente 1,44V para una batería de zinc-aire y 3V para una batería de litio-aire.

Se utilizará preferentemente como medio de control un relé electromecánico controlado por un amplificador operacional. Dicho amplificador operacional está comercializado, por ejemplo, por la empresa National Semiconductor con la referencia LM324, y será descrito con más detalle en referencia a la Figura 2.

La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de almacenamiento y de liberación de la energía eléctrica utilizando una batería tal como la descrita anteriormente.

Este procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas:

- (a) una fase de carga durante la cual el electrodo negativo está conectado al primer terminal, el primer electrodo positivo está conectado al segundo terminal y el electrodo de aire se desconecta,
- (b) una primera fase de descarga durante la cual el electrodo negativo está conectado al primer terminal, el primer electrodo positivo está conectado al segundo terminal, el electrodo de aire se desconecta, y los medios de control comparan de modo continuo la tensión medida ( $V_m$ ) entre los dos terminales con un valor de referencia ( $V_r$ ),
- (c) una primera etapa de conmutación durante la cual el segundo electrodo positivo, que es el electrodo de aire, está conectado al segundo terminal cuando el valor de la tensión entre los dos terminales llega a ser más baja que el valor de referencia ( $V_r$ ),
- (d) una segunda fase de descarga durante la cual el electrodo negativo está conectado al primer terminal y el electrodo de aire está conectado al segundo terminal, y
- (e) una segunda etapa de conmutación durante la cual el electrodo de aire se desconecta del segundo terminal.

El presente solicitante estima que la sucesión de las etapas (b) y (c), es decir, la no conexión del electrodo de aire

al inicio de la descarga, la monitorización continua de la disminución de la tensión entre los dos terminales mediante un medio de control apropiado, la conexión posterior del electrodo de aire solamente cuando el valor absoluto de la diferencia de potencial entre los terminales llega a ser suficientemente bajo, permite una protección eficaz del electrodo de aire y constituye la contribución de la presente invención al estado de la técnica.

5 En otras palabras, al inicio de la descarga, mientras el valor absoluto de la tensión entre los dos terminales sea mayor que el del valor de referencia (por ejemplo,  $V_r = 1,44$  V), el electrodo de aire sigue desconectado y no corre el riesgo de ser degradado por una diferencia de potencial demasiado elevada.

10 En caso de utilización de un primer electrodo positivo a base de níquel (Ni/NiO) la tensión al inicio de la carga es típicamente igual a 1,7 V.

15 Cuando el valor de la tensión entre los dos terminales, medida de modo continuo mediante el medio de control, llega a ser más bajo que el valor de referencia (1,44 V), el dispositivo de control envía una señal de conmutación al medio de conmutación a fin de conectar finalmente el electrodo de aire al segundo terminal.

20 El electrodo de aire puede permanecer conectado hasta el fin de la etapa de descarga, es decir, hasta el inicio de la siguiente fase de carga. La desconexión (etapa (e)) del electrodo de aire antes de la siguiente carga (etapa (a)) se puede efectuar manualmente o, preferentemente, automáticamente gracias al medio de control asociado al medio de conmutación que efectúa la primera etapa de conmutación (etapa (c)) del procedimiento según la invención.

25 Durante la segunda fase de descarga durante la cual el electrodo de aire está conectado al segundo terminal, el primer electrodo positivo puede estar conectado o desconectado. Esta conexión o desconexión depende, naturalmente, de la estructura del medio de conmutación. En una realización de la presente invención, el medio de conmutación está adaptado para desconectar el primer electrodo positivo del segundo terminal. En otra realización, el medio de conmutación está adaptado para no desconectar el primer electrodo positivo del segundo terminal, que permanece, por tanto, conectado de modo continuo al segundo terminal, tanto en carga como en descarga.

### 30 Descripción de las figuras

La invención se describirá ahora más detalladamente en referencia a las figuras anexas entre las cuales

35 La Figura 1 es una representación esquemática de una realización de una celda de una batería de la presente invención,  
La Figura 2 es una representación esquemática de un medio de control y de un medio de conmutación que forman el dispositivo de protección del electrodo de aire de la presente invención.

### 40 Descripción detallada de la invención

La celda de la batería contiene un primer terminal 1 y un segundo terminal 2. Durante la utilización de la batería en descarga, el primer terminal es un terminal negativo y el segundo terminal es un terminal positivo.

45 El primer terminal 1 está conectado a un primer electrodo metálico 3, denominada electrodo negativo, por ejemplo, de zinc o de litio.

50 El segundo terminal 2 está acoplado, a través de un medio de conmutación 7, a un electrodo de evolución de oxígeno 4 o a un electrodo de aire 5. Durante la utilización de la batería en descarga, estos dos electrodos forman los electrodos positivos.

55 El electrodo de evolución de oxígeno puede ser, por ejemplo, de níquel. El electrodo de aire es un electrodo poroso a base de carbono que tiene en la interfaz sólido/gas un catalizador de reducción del oxígeno. El catalizador puede ser de óxido de manganeso o de óxido de cobalto.

Los tres electrodos 3, 4, 5 están en contacto con al menos un electrolito, preferentemente un electrolito líquido acuoso alcalino.

60 Los dos electrodos positivos 4, 5 están acoplados al segundo terminal 2 a través de los medios de conmutación 7. En la realización representada por la figura 1 los medios de conmutación 7 son excluyentes, es decir, conectan el terminal 2 o al electrodo de evolución de oxígeno 4, o al electrodo de aire 5.

65 La batería según la invención contiene además medios de control 6, adaptados para medir de modo continuo la tensión  $V_m$  entre los dos terminales 1 y 2 y para enviar una señal de conmutación a los medios de conmutación 7 y controlar de este modo la conexión o la desconexión de un electrodo positivo o del otro.

## ES 2 546 604 T3

Los medios de control se representan de forma más detallada en la Figura 2.

- 5 Una tensión de referencia, igual a la tensión de referencia ( $V_r$ ), es proporcionada por una fuente de tensión estabilizada 8 conectada entre el primer terminal 1 y una entrada negativa de un amplificador operacional 9. El segundo terminal 2 está conectado a una entrada positiva del amplificador operacional 9 que mide una diferencia de tensión entre las dos entradas. De este modo, la tensión de referencia se resta de la tensión entre el primer terminal y el segundo terminal. Cuando la tensión medida entre los dos terminales es igual a la tensión de referencia, el amplificador mide una diferencia nula entre las tensiones aplicadas a sus dos entradas.
- 10 Los medios de control 6 contienen además un transistor 10 que realiza la función de interruptor sobre un bucle de corriente entre los dos terminales 11 y 12. Cuando la tensión  $V_m$  entre los dos terminales 1 y 2 de la batería es superior a la tensión de referencia  $V_r$ , el amplificador operacional envía una tensión dada a la base B del transistor 10. El transistor 10 se hace conductor y deja pasar una corriente entre su emisor E y su colector C.
- 15 Los medios de control contienen además una bobina, o un inductor, 13. Cuando la corriente circule en el bucle de corriente, la bobina emite un campo magnético.
- 20 Por ejemplo los medios de conmutación 7 pueden comprender un relé que tiene un elemento conductor 14 desplazable bajo la influencia de un campo magnético.
- 25 Por tanto, cuando la bobina 13 crea un campo magnético, el elemento conductor 14 se desplaza de una primera posición a una segunda posición. En la primera posición, el elemento conductor se aleja del electrodo de aire de modo que se desconecta del segundo terminal de la batería y en la segunda posición el electrodo de aire está conectado al segundo terminal de la batería.

**REIVINDICACIONES**

1. Batería recargable que comprende una o más celdas metal-aire, comprendiendo cada celda

- 5           - un primer terminal (1) y un segundo terminal (2),  
              - un electrodo negativo (3) metálico para la celda metal-aire, conectado al primer terminal (1),  
              - un primer electrodo positivo (4) de evolución de oxígeno,  
              - un segundo electrodo positivo (5) que es un electrodo de aire poroso que contiene al menos un catalizador  
 10           de reducción de oxígeno, y  
              - un electrolito,

**caracterizada por que** comprende además

- 15           - medios de control (6) adaptados para comparar de modo continuo la tensión medida ( $V_m$ ) entre el  
              terminal (2) y el terminal (1) con un valor de referencia ( $V_r$ ) y para enviar una señal de conmutación a los  
              medios de conmutación (7) cuando la tensión medida ( $V_m$ ) llega a ser más baja que el valor de referencia ( $V_r$ ),  
              - medios de conmutación (7) adaptados para recibir una señal de conmutación que proviene de los medios  
              de control (6) y para conectar y desconectar el electrodo de aire (5) del segundo terminal (2).

20   2. Batería según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el electrodo negativo (3) es un electrodo de litio  
 (Li/LiOH) o un electrodo de zinc ( $Zn/Zn(OH)_4^{2-}$ ).

25   3. Batería según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** el primer electrodo positivo (4) de evolución de  
 oxígeno es un electrodo de plata (Ag/AgO) o un electrodo de níquel (Ni/NiO o NiOH/NiOOH).

4. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el electrodo de aire  
 es a base de partículas de carbono y al menos un catalizador de reducción del oxígeno.

30   5. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el catalizador de  
 reducción del oxígeno en el electrodo de aire se selecciona de entre el grupo que consiste en el óxido de  
 manganeso y el óxido de cobalto.

35   6. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el valor de referencia  
 ( $V_r$ ) se ajusta a un valor ligeramente inferior a la tensión de la celda a circuito abierto en estado cargado cuando  
 solo el electrodo de aire está conectado.

7. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el medio de control  
 (6) es un relé electromecánico controlado por un amplificador operacional.

40   8. Batería según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por que** el primer electrodo  
 positivo (4) tiene forma de rejilla o de placa perforada y está situado entre el electrodo negativo y el electrodo de  
 aire.

45   9. Procedimiento de almacenamiento y de liberación de la energía eléctrica utilizando una batería según una  
 cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas  
 sucesivas:

- 50           (a) una fase de carga durante la cual el electrodo negativo (3) está conectado al primer terminal (1), el primer  
              electrodo positivo (4) está conectado al segundo terminal (2) y el electrodo de aire (5) se desconecta,  
              (b) una primera fase de descarga durante la cual el electrodo negativo (3) está conectado al primer terminal  
              (1), el primer electrodo positivo (4) está conectado al segundo terminal (2), el electrodo de aire (5) se  
              desconecta, y los medios de control (6) comparan de modo continuo la tensión medida ( $V_m$ ) entre el terminal  
              (2) y el terminal (1) con un valor de referencia ( $V_r$ ),  
              (c) una primera etapa de conmutación durante la cual el segundo electrodo positivo (5), que es el electrodo de  
 55           aire, está conectado al segundo terminal (2) cuando el valor de la tensión entre el terminal (2) y el terminal (1)  
              llega a ser más baja que el valor de referencia ( $V_r$ ),  
              (d) una segunda fase de descarga durante la cual el electrodo negativo (3) está conectado al primer terminal  
              (1) y el electrodo de aire (5) está conectado al segundo terminal (2), y  
              (e) una segunda etapa de conmutación durante la cual el electrodo de aire (5) se desconecta del segundo  
 60           terminal (2).

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** en la primera etapa de conmutación, los  
 medios de conmutación (7) desconectan el primer electrodo positivo (4) del segundo terminal (2).

65   11. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** en la primera etapa de conmutación, los  
 medios de conmutación (7) no desconectan el primer electrodo positivo (4) del segundo terminal (2).

