(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 897**

(51) Int. CI.:

H01M 2/14	(2006.01)	*H01M 4/62*	(2006.01)
H01M 2/16	(2006.01)	*H01M 10/054*	(2010.01)
H01M 4/13	(2010.01)		
H01M 4/139	(2010.01)		
H01M 4/587	(2010.01)		
H01M 10/0525	(2010.01)		
H01M 10/0563	(2010.01)		
H01M 10/058	(2010.01)		
H01M 10/0585	(2010.01)		
H01M 4/525	(2010.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2004 PCT/DE2004/002105**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2005 WO05031908**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2004 E 04786822 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 1665447**

(54) Título: **Elemento electroquímico de batería**

(30) Prioridad:

23.09.2003 DE 10343862

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

(73) Titular/es:

ALEVO INTERNATIONAL S.A. (100.0%)
Rue des Finettes 110
1920 Martigny, CH

(72) Inventor/es:

HAMBITZER, GÜNTHER;
ZINCK, LAURENT;
BIOLLAZ, HEIDE;
BORCK, MARKUS y
RIPP, CHRISTIANE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

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

Elemento electroquímico de batería

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un elemento electroquímico de batería con un electrodo negativo (cátodo), un electrolito que contiene una sal conductora y un electrodo positivo (ánodo). En particular, la invención se refiere a elementos de metal alcalino, en los que la masa activa es un metal alcalino que en la carga del elemento se almacena dentro y/o en el electrodo negativo. Sin embargo, la masa activa puede ser también otro metal, en particular un metal alcalinotérreo o un metal del grupo II del sistema periódico. La sal conductora del electrolito se compone de cationes del metal que forma la masa activa y aniones idóneos. En el caso de elementos de metales alcalinos, como sal conductora se emplea preferiblemente un tetrahaloaluminato del metal alcalino, por ejemplo, $LiAlCl_4$.

A continuación se hace referencia a modo de ejemplo principalmente a elementos de metal alcalino, en particular elementos de litio. Sin embargo, esto no debe entenderse como limitación de la aplicabilidad general de la invención.

Es típica de elementos de este tipo una construcción de varias capas dispuestas las unas encima de las otras, cuyas dimensiones de área son mucho mayores que su grosor. Tienen dimensiones de área aproximadamente de la misma magnitud y en el elemento están dispuestas las unas encima de las otras a modo de sándwich. Son habituales elementos prismáticos con carcasa por lo general ortoédrica y capas rectas, así como elementos cilíndricos en cuyo interior las capas están bobinadas en forma de rollo.

Los elementos habituales tienen al menos tres capas, concretamente el electrodo negativo, el electrodo positivo y un separador, que separa ambos electrodos eléctrica y mecánicamente. Ha de desempeñar tareas complicadas:

- debe asegurar la separación eléctrica de electrodo positivo y negativo sin la cual no es posible el funcionamiento de un elemento de batería.

- debe contribuir a garantizar una distribución uniforme del electrolito líquido entre los electrodos.

- debe garantizar una separación mecánica del espacio de ánodo y de cátodo, por otro lado garantizar no obstante tanto el transporte de electrolito necesario como un transporte de gas entre ambos espacios parciales del elemento.

- debe impedir cortocircuitos entre los electrodos de manera fiable. Un problema especial se produce en este caso cuando, en la carga del elemento, el metal activo se deposita en su superficie.

El problema mencionado en último lugar es especialmente crítico cuando la masa activa se deposita en particular tras varios ciclos de carga y descarga no como capa lisa con una superficie llana, sino como un producto filamentoso por secciones. Especialmente en el caso de elementos de metal alcalino, en particular elementos de litio, en la carga del elemento se forman hilos no ramificados con (para un elemento determinado con un electrolito determinado) el mismo diámetro esencialmente, que se entremezclan formando ovillos y se denominan *whisker* (triquitas). La formación de las *whisker* se atribuye a que, en la superficie del metal activo reactivo, a consecuencia de una reacción de autodescarga se forma una capa de cubierta delgada que no es completamente uniforme. Por eso el metal activo depositado electrolíticamente crece preferiblemente en los lugares más delgados a través de la capa de cubierta y después en cada caso siguiendo en el extremo del hilo.

Mediante la formación de tales productos filamentosos, el separador se somete intensamente a una carga mecánica. Por otro lado, la selección de materiales idóneos se ve limitada por otras exigencias:

- el material de separador debe estar inerte en el elemento;

- ha de ser lo más delgado posible con el fin de posibilitar una elevada densidad de energía;

- los datos de rendimiento del elemento y su vida útil se determinan conjuntamente entre otras cosas por la permeabilidad del separador para los iones de electrolito;

- los costes del separador deben poder justificarse.

Especialmente importante es un separador de funcionamiento perfecto en elementos de iones de litio y elementos de polímero de litio. Cuando se deposita allí litio metálicamente sobre la superficie del electrodo negativo, el metal altamente reactivo no debe entrar de ninguna manera en contacto con el electrodo positivo porque el cortocircuito que se produce de un contacto semejante llevaría inmediatamente a una secuencia de reacciones no controlada que se denomina "embalamiento térmico" (*termal runaway*). La solución electrolítica orgánica de tales elementos se quemaría de manera no controlada o incluso explotaría. Debido a estos riesgos, los tipos de elemento mencionados se producen por regla general solamente en formas de construcción relativamente pequeñas. Además se toman medidas adicionales de seguridad, sobre todo electrónicas.

En los tipos de elemento mencionados, el electrodo negativo está configurado habitualmente como el llamado "electrodo de inserción". Este término denota en general electrodos que contienen el metal activo en su interior de tal manera que está preparado para el intercambio con el electrolito en la carga y descarga del elemento. En el caso de elementos de iones de litio y polímero de litio, el electrodo negativo es un electrodo de inserción a base de grafito, en cuyo interior en la carga del elemento se alojan iones metálicos de la sal conductora. El elemento a ser posible debe hacerse funcionar de manera que se eviten estados operativos en los que se deposita metal activo en la superficie del electrodo. Sin embargo, esto en la práctica solo puede alcanzarse con medidas electrónicas complicadas a través de las cuales se evita de manera fiable una sobrecarga del elemento así como una carga con amperajes relativamente altos (situados por encima de un valor límite válido para el elemento respectivo). La electrónica ha de ser extremadamente exacta (tensión de desconexión por ejemplo 4,2 V ± 0,01 V) y extremadamente fiable (como máximo un fallo en 100 millones de piezas). Mediante las medidas de este tipo se aumentan esencialmente los costes. A pesar de todo quedan ciertos riesgos.

Sobre este principio, la presente invención se basa en el objetivo de poner a disposición un elemento electroquímico de batería recargable, en particular un elemento de metal alcalino y sobre todo un elemento de litio con propiedades eléctricas mejoradas.

La solución de acuerdo con la invención se refiere a un procedimiento de producción para un elemento electroquímico de batería, en particular un paso de limpieza que tiene lugar dentro de un procedimiento semejante, en el que un electrodo del elemento se optimiza para su función al eliminarse los iones OH^- enlazados al electrodo. En este caso, un agente de limpieza que contiene un primer componente de limpieza que reacciona con iones OH^- se pone en contacto con el electrodo, de tal manera que los iones OH^- enlazados a él se desprenden de la superficie de electrodo mediante reacción con el primer componente de limpieza y se eliminan del electrodo constituyentes del agente de limpieza o productos de reacción que podrían interferir en la función del elemento.

Para el funcionamiento de elementos de batería libres de agua, es decir en particular también elementos que trabajan con un electrolito a base de SO_2, es muy importante que se eliminen completamente restos de agua existentes en la estructura de electrodo (tanto agua molecular como iones H^+ y OH^-). Esto representa en particular un grave problema en el empleo de los electrodos de inserción anteriormente explicados.

Se denominan "a base de SO_2" (*SO_2 based*) los electrolitos que contienen SO_2 no sólo como aditivo a baja concentración, sino en los que se garantiza, al menos parcialmente mediante el SO_2, la movilidad de los iones de la sal conductora que está contenida en el electrolito y provoca el transporte de carga. Del documento WO 00/79631 y los documentos citados en el mismo se pueden obtener informaciones adicionales.

En el marco de la invención se constató que la presencia de agua enlazada químicamente puede llevar a una pasivación de los electrodos, de modo que los procesos de electrodo se desarrollan solo de manera inhibida. En el caso de un electrodo de inserción, en particular un electrodo de intercalación de metal alcalino (por ejemplo del tipo de compuestos de intercalación de óxido de metal, que se menciona más arriba, conocido por el documento WO 00/79631) esto se refiere al desalmacenamiento del metal alcalino en la carga del elemento o al almacenamiento en la descarga. La pasivación lleva a un aumento de la resistencia interna del elemento.

Según las constataciones de los inventores, la pasivación puede deberse a que una reacción de las moléculas de superficie del electrodo con agua (por ejemplo de la humedad de aire) lleva a la formación de una capa de cubierta que contiene un hidróxido del metal activo, en el caso de un metal alcalino A, por tanto, un compuesto del tipo AOH. Incluso pequeños rastros de agua llevan a la configuración de una capa de cubierta de hidróxido. Según el estado de conocimiento de los inventores, la formación de una capa de cubierta ya en la producción de electrodos cuya masa activa se basa en un compuesto de intercalación de óxido de metal, en particular $LiCoO_2$, apenas puede evitarse. Esto se refiere no sólo a la superficie externa del electrodo, sino (en el caso convencional de un material de electrodo poroso) también a su superficie interna (en los poros). La pasivación del electrodo puede erradicarse mediante reacción con el componente de limpieza que reacciona con iones OH^-, y en este caso se denomina primer componente de limpieza. El primer componente de limpieza se denomina en lo sucesivo también componente de activación sin limitar la generalidad.

Es objeto de la invención también un elemento electroquímico de batería de acuerdo con la reivindicación 8 con un electrolito a base de SO_2 y un electrodo de inserción, en particular un electrodo de intercalación, cuya superficie está esencialmente libre de iones OH^-. Preferiblemente, el electrodo también está esencialmente libre de iones H^+. En este caso, "está esencialmente libre de iones OH^- o iones H^+" ha de entenderse en el sentido de que la pasivación del electrodo asociada a la presencia de iones o la pérdida de capacidad resultante no existe en una dimensión tal que se perjudique la función práctica del electrodo en un elemento de batería. Tal como se expondrá aún más adelante con más detalle, la pasivación lleva a un aumento continuo de la resistencia interna del elemento durante los ciclos de carga y descarga. Las propiedades del electrodo a este respecto pueden observarse por ejemplo por medio de voltamogramas cíclicos, como igualmente se explicará más adelante con detalle. Preferiblemente, la libertad de la superficie de la masa activa de iones de hidróxido se consigue mediante el procedimiento descrito con anterioridad por medio del primer componente de limpieza.

Para el caso especial de un cátodo que contiene litio con un alto porcentaje de níquel en el documento EP 0488942 A2 se describe un procedimiento de producción con el que se pretende crear un material de electrodo que esté esencialmente libre de LiOH y Li_2CO_3. Para conseguir esto, una mezcla de sustancias de partida se somete entre otras cosas a un tratamiento de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 600 °C en una atmósfera de gas especial, y el LiOH y Li_2CO_3 que queda se reduce adicionalmente mediante extracción con agua y secado posterior o mediante liofilización. En este documento se aspira a la sustancial libertad de LiOH y Li_2CO_3 sobre todo en cuanto a un peligro de explosión que puede producirse porque LiOH y Li_2CO_3 pueden descomponerse electroquímicamente durante el funcionamiento del elemento, originándose productos gaseosos y llevando la presión que se produce por ello a un peligro de explosión.

En el marco de la invención se constató que electrodos de inserción del tipo que se discute en este documento tienen un contenido en agua enlazada químicamente en el orden de magnitud de 10000 ppm (es decir 1 % en peso de H_2O con respecto a la masa de electrodo activa electroquímicamente, en particular $LiCoO_2$). Un electrodo optimizado de acuerdo con la invención tiene un contenido de agua de como máximo 5000 ppm, preferiblemente como máximo 1000 ppm, especialmente preferible como máximo 100 ppm y muy especialmente preferible como máximo 10 ppm.

Como primer componente de limpieza especialmente idóneo se ha acreditado un ácido de Lewis libre de protones. Con este término se denomina una sustancia que tiene propiedades de ácido en el sentido de la definición dada por G. N. Lewis (es decir, que es un aceptor de electrones), sin embargo no contiene ningún ion H^+. Ejemplos de ácidos de Lewis preferidos son AlF_3, BF_3, CO_2, CS_2 y $GaCl_3$. En general, la idoneidad de un ácido de Lewis puede probarse experimentalmente para los propósitos de la invención.

Una selección previa de ácidos de Lewis idóneos puede realizarse en función de su fuerza, que a su vez puede calcularse de la diferencia de los valores de electronegatividad de los átomos que forman el ácido (por ejemplo Al y F en el caso de AlF_3). Cuanto mayor sea esta diferencia, más fuerte será el ácido de Lewis.

El agente de limpieza es por regla general un líquido, que contiene el primer componente en un disolvente idóneo. Como disolventes son idóneos en particular líquidos apróticos, por ejemplo tetracloruro de carbono (CCl_4). La libertad de agua necesaria del disolvente puede conseguirse por ejemplo por medio de un tamiz molecular, en particular a base de aluminosilicato metálico con gran superficie. Fundamentalmente puede emplearse como disolvente también un gas o fluido supercrítico, en particular sobre la base de CO_2 supercrítico. El componente de limpieza puede también presentarse incluso como fluido (por ejemplo CO_2 supercrítico) o gas (por ejemplo CS_2). En tales casos, el agente de limpieza naturalmente no debe contener ningún disolvente adicional.

La concentración del componente de activación en el agente de limpieza debería ser lo más alta posible, resultando en el caso de una solución un límite superior a partir de la solubilidad del componente de activación. Por regla general se prefiere una solución saturada. Sin embargo, fundamentalmente es posible un efecto de activación también ya con concentraciones más reducidas. La concentración idónea debe determinarse experimentalmente en el caso concreto en relación con la duración del tratamiento de limpieza y depende naturalmente también del ácido de Lewis empleado.

El agente de limpieza en la práctica debe cumplir las siguientes condiciones:

- siempre y cuando el procedimiento esté fundado de tal manera que al menos una parte del agente de limpieza en la producción del elemento permanezca en el electrodo de inserción, el agente de limpieza debe ser a este respecto inofensivo para la función del elemento. Los constituyentes nocivos deben poder eliminarse de manera sencilla y completa.

- el agente de limpieza debe ser compatible con el material de electrodo. En particular no debe ocasionar ninguna reacción que interfiera con su función.

Según una forma de realización preferente, para optimizar electrodos de inserción en el procedimiento de producción se emplea un segundo componente de limpieza que reacciona con iones H^+ y en un agente de limpieza se pone en contacto con el electrodo de inserción de tal manera que del interior del electrodo se desprenden iones H^+ enlazados a él mediante reacción con el segundo componente de limpieza. En el marco de la invención se constató que las propiedades de electrodos de inserción, en particular electrodos de intercalación del tipo que se ha explicado más arriba, también se ven perjudicadas por que los iones H^+ (protones) se enlazan al material de electrodo. Los protones se intercambian con los iones de metal alcalino del electrodo de inserción, reducen por ello su capacidad de alojamiento para metal activo (en particular metal alcalino) y, con ello, la capacidad eléctrica del elemento. Por medio del segundo componente de limpieza, los protones se extraen del electrodo de inserción. Por ello se mejora su capacidad de alojamiento y, con ello, también la capacidad de almacenamiento eléctrico del elemento.

Como segundo componente de limpieza es idónea en particular una sal que con los protones enlazados al electrodo de inserción se somete a una reacción de intercambio iónico. Ejemplos idóneos son halogenuros, en particular

fluoruros de un metal alcalino, metal alcalinotérreo o de un metal del grupo IIIa del sistema periódico. Sin limitar la generalidad, en lo sucesivo para el segundo componente de limpieza se emplea también la denominación "sal de limpieza".

En cuanto a ambos componentes de limpieza y su uso en el procedimiento de producción son posibles diferentes variantes. Por ejemplo, al menos una cantidad parcial de la sal de limpieza ya en la producción de la masa de electrodos puede introducirse en esta y, con ello, en el electrodo. Puede trabajarse también con una guía de procedimiento en la que el primer y/o el segundo componente de limpieza no se introduzca directamente en el agente de limpieza. Más bien existe naturalmente también la posibilidad de que estos componentes se formen *in situ* por medio de reacciones previas idóneas. A modo de ejemplo pueden mencionarse sales que pueden formar una sal de limpieza al escindir halogenuros, preferentemente fluoruros, en particular sales de los aniones PF_6-, AsF_6-, BF_4- y AlF_4-. También sales orgánicas pueden ser idóneas como productos de partida para la formación *in situ* de una sal de limpieza.

Según una configuración preferentemente de este procedimiento de producción, la eliminación de los iones OH^- y H^+ se realiza en dos etapas en dos pasos separados en los que se emplea en cada caso un disolvente independiente (preferentemente también diferente).

En particular, en una primera etapa el electrodo de inserción puede contactarse con el agente de limpieza que contiene un ácido de Lewis libre de protones en un disolvente aprótico ligeramente volátil, por ejemplo CCl_4. Este agente de limpieza se deja actuar hasta que los iones OH^- hayan pasado del electrodo al agente de limpieza. Después se elimina.

En una segunda etapa, el electrodo se pone en contacto con un segundo agente de limpieza que contiene el segundo componente de limpieza. Tras el desarrollo de la reacción necesaria para la transición de los protones desde el electrodo al agente de limpieza, el segundo agente de limpieza también puede eliminarse de nuevo. El electrodo resultante optimizado debe seguir procesándose naturalmente en atmósfera libre de agua para que no empeoren de nuevo sus propiedades debido a la absorción de agua y sus constituyentes OH^- y H^+.

Fundamentalmente, como disolvente de un líquido de limpieza puede emplearse también el electrolito previsto para el elemento respectivo. En particular puede ser conveniente introducir en el elemento una sal de limpieza idónea junto con el electrolito. Dado que los compuestos formados mediante intercambio iónico con los protones contenidos en el electrodo de inserción, por ejemplo HF y HCl, son volátiles, escapan automáticamente, pudiendo acelerarse esto mediante la aplicación de presión negativa (exposición a vacío). En un caso semejante, el líquido de limpieza no debe eliminarse del elemento, sino que permanece en el mismo como electrolito, teniendo los restos que quedan de la sal de limpieza otros efectos positivos (además de la extracción de los iones H^+ del electrodo).

El tratamiento de los electrodos con los agentes de limpieza puede realizarse fundamentalmente tanto dentro como fuera del elemento. En el caso del procedimiento de dos etapas puede ser conveniente en particular llevar a cabo la primera etapa de procedimiento (eliminación de los iones OH^-) fuera del elemento, después incorporar en el elemento el electrodo parcialmente optimizado y llevar a cabo la segunda etapa de limpieza (extracción de los iones H^+) en el elemento.

El procedimiento de acuerdo con la invención y el electrodo de acuerdo con la invención son idóneos en particular para un elemento electroquímico de batería con un electrodo negativo, un electrolito que contiene una sal conductora y un electrodo positivo en el cual el electrolito se basa en SO_2 y el espacio intermedio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo está configurado de manera que durante la carga del elemento la masa activa depositada en el electrodo negativo puede entrar en contacto con el electrodo positivo, de tal manera que en su superficie tienen lugar reacciones de cortocircuito limitadas localmente.

En el marco de la invención se constató experimentalmente que en elementos de batería cuyo electrolito se basa en SO_2 puede observarse un comportamiento de cortocircuito completamente inesperado cuando el metal activo que se deposita en la superficie del electrodo negativo entra en contacto con el electrodo positivo. Cuando mediante medidas idóneas se procura que los cortocircuitos de este tipo estén limitados localmente, las reacciones que aparecen en este caso no llevan ni a un "embalamiento térmico" ni se desarrollan reacciones irreversibles mediante las cuales se pasiviza una parte del metal activo y por ello la capacidad de carga del elemento se reduce. Más bien se constató experimentalmente que los cortocircuitos de este tipo limitados localmente y las reacciones asociadas a los mismos no influyen de ninguna manera negativamente en las propiedades del elemento. El elemento de acuerdo con la invención trabaja por consiguiente sin separador. En su lugar está configurado de manera que se permiten de manera encauzada contactos locales con el electrodo positivo de masa activa depositada en la carga del elemento sobre el electrodo negativo. Esto representa un alejamiento fundamental de construcciones de elementos habituales hasta ahora.

Según los experimentos en los que se basa la invención, los cortocircuitos locales y el calentamiento del electrolito asociado al mismo llevan a la formación de compuestos del metal activo con el SO_2, en el caso de un elemento de litio a la formación de ditionito de litio ($Li_2S_2O_4$). Aunque este compuesto es relativamente difícil de disolver, a

ninguno de los productos de partida (Li y SO_2) utilizados en la reacción le sustrae de la función de elemento de manera duradera, porque frente a la formación del ditionito se encuentra a una reacción de disolución que es lo suficientemente rápida para llegar a un equilibrio ventajoso para la función de elemento. También del documento WO 00/79631 pueden extraerse detalles sobre esto.

Además, en la zona de los cortocircuitos locales puede tener lugar una reacción con el electrodo positivo. Esto se aplica en particular para elementos en los que el electrodo positivo contiene un óxido de metal, en particular un óxido de un metal de transición del número atómico 22 a 28. El óxido se presenta preferentemente como compuesto de intercalación a partir del metal activo, uno de los metales de transición mencionados y oxígeno. Entre los metales mencionados, cobalto, níquel y hierro son especialmente preferidos. Tienen un significado práctico en particular también compuestos de intercalación de óxido de metal binarios y terciarios que contienen dos o tres metales de transición diferentes en la estructura reticular. También en cuanto a estos materiales de electrodo especialmente preferidos en la presente invención puede remitirse de manera complementaria al documento WO 00/79631 así como al documento de patente estadounidense 4.567.031 citado en el mismo. Por ejemplo, en el empleo de un electrodo positivo a base de óxido de cobalto, según los conocimientos de los inventores, a consecuencia de los cortocircuitos locales tiene lugar la siguiente reacción:

$$CoO_2+Li \rightarrow LiCoO_2$$

Esta reacción corresponde al almacenamiento del metal activo durante la descarga del elemento.

El litio metálico se deposita sobre todo en el caso de dos estados operativos en el electrodo negativo de tal manera que, cuando no está presente ningún separador, puede contactar el electrodo positivo, concretamente en la carga con amperajes especialmente altos o en la sobrecarga, es decir cuando la cantidad de carga eléctrica alimentada en la carga sobrepasa la capacidad del electrodo negativo. En estos estados operativos, una reacción de cortocircuito, que se corresponde con la descarga del elemento, no sólo no es desventajosa, sino incluso ventajosa. Los cortocircuitos locales repercuten por consiguiente incluso de manera ventajosa y pueden denominarse "cortocircuitos beneficiosos".

En conjunto, en el marco del ensayo experimental de la invención se constató que con el elemento sin separador pueden conseguirse muy buenos resultados tanto en cuanto a la seguridad como en cuanto a los datos de elemento (estabilidad de ciclo, capacidad, etc.).

Entre otras cosas se consiguen las siguientes ventajas:

- la resistencia interna del elemento se reduce, porque se omite el separador de poros muy finos y que tiende al atascamiento de los poros.
- la seguridad se aumenta esencialmente, porque se omiten los riesgos asociados a un daño del separador en elementos convencionales.
- los costes se reducen porque los materiales de separador convencionales representan un factor de costes considerable.
- el peso y volumen del elemento se reducen, de modo que puede conseguirse una densidad de energía y de potencia aumentada.
- el elemento puede cargarse con elevados amperajes y rápidamente, porque los riesgos asociados con la deposición de metal activo en la superficie de elemento están erradicados.
- pueden utilizarse instalaciones de producción habituales, tal como existen por ejemplo para elementos de iones de litio.

Es necesario que mediante medidas idóneas se garantice que los cortocircuitos y las reacciones que están asociadas con el calentamiento que se produce con los cortocircuitos estén limitados localmente.

Para conseguir esto está prevista preferiblemente una capa aislante porosa que está dispuesta y configurada de manera que durante la carga del elemento la masa activa depositada en el electrodo negativo puede crecer a través de los poros de la capa aislante hasta la superficie del electrodo positivo. La capa aislante porosa preferiblemente está en contacto directo con el electrodo positivo, tocándose sus superficies por toda su área.

Los poros de la capa aislante deben ser lo suficientemente grandes para que permitan el crecimiento deseado de la masa activa hasta la superficie del electrodo positivo. Al mismo tiempo, la estructura y la disposición relativas al electrodo positivo deben estar configuradas de manera que el contacto entre masa activa y electrodo positivo esté limitado a zonas parciales locales de la superficie de electrodo, de modo que solamente tienen lugar cortocircuitos locales que no traen consigo una reacción de litio adicional (que se encuentra en la capa aislante porosa o en otras

partes de su superficie límite con respecto al electrodo negativo). Si un cortocircuito local iniciara otros cortocircuitos, entonces cabría esperar mediante el intenso aumento de temperatura una reacción no controlada del litio, es decir un "embalamiento térmico".

La estructura idónea en el caso concreto de la capa aislante porosa para la construcción de elemento respectiva debe fijarse individualmente. En este caso ha de tenerse en cuenta que el diámetro de las *whisker* formadas en la deposición del litio es diferente de elemento a elemento. Esto se muestra de manera especialmente clara en la comparación de elementos que trabajan con diferentes electrolitos. En el empleo de un electrolito orgánico, las *whisker* tienen en general un diámetro considerablemente mayor que en el caso de un electrolito a base de SO_2. Puede ocurrir perfectamente que una capa con una determinada porosidad, en el caso de una primera construcción de elemento, impida el crecimiento de *whisker* y por eso actúe como separador, mientras que en el caso de otro elemento la misma capa sea atravesada por la masa activa depositada.

Ya por esta razón es prácticamente imposible establecer valores numéricos u otros datos cuantitativos sobre el tamaño de poro de capas aislantes idóneas. A ello se añade que los datos habituales de fabricantes de materiales de capa porosos, como por ejemplo "tamaño de poro medio" y "tamaño de poro máximo" en el presente caso no son útiles para la caracterización de materiales de capa idóneos, porque la distribución de tamaño de poro es de gran importancia. Por ejemplo, puede ser idónea una capa que tenga un elevado porcentaje de poros extremadamente finos, que sin embargo presente un número suficiente de poros más gruesos a través de los cuales pueda crecer la masa activa. La idoneidad de un material de capa para el cumplimiento de la función descrita en este documento puede comprobarse sin embargo experimentalmente sin problemas, tal como se describe con detalle más adelante.

La capa aislante porosa puede estar configurada por ejemplo como lámina autoportante, estructura compuesta porosa a partir de partículas, fibras o micropiezas de tubo con un aglutinante o también como material a granel. En cualquier caso es ventajoso cuando la capa se humedece en conjunto de manera idónea, de modo que la solución de electrolito penetra fácilmente en la capa. De manera preferente, la capa aislante porosa contiene un material de estructura de poro en forma de partícula, de fibra o de tubo que puede estar formado en particular de óxidos, carburos o silicatos químicamente estables. Como aglutinante es idóneo en particular un terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno.

La capa aislante porosa no tiene que ser necesariamente una capa separada que pueda diferenciarse de otras capas funcionales del elemento. Esto se aplica en particular para una forma de realización preferida de la invención en la que el electrodo negativo presenta un sustrato plano, electrónicamente conductor, por ejemplo en forma de una chapa, espuma o tejido de metal y una capa de deposición no conductora unida con el sustrato que está configurada y dispuesta de tal manera que la masa activa depositada en la superficie del sustrato penetra en sus poros y allí se deposita de manera adicional. Una construcción semejante se conoce por el documento WO 02/09213 al que se hace referencia a este respecto. En oposición a la construcción de elemento descrita allí, sin embargo de acuerdo con la invención entre la capa de deposición y el electrodo positivo no existe ninguna capa de barrera impermeable para la masa activa. La capa aislante porosa ventajosa para la localización de los cortocircuitos que aparecen inevitablemente a consecuencia de la ausencia de la capa de barrera puede ser constituyente integral (no diferenciable) de la capa de deposición o formarse a través de una capa separada que discurre entre la capa de deposición y el electrodo positivo y debería estar unida con la capa de deposición sin huecos y por toda su superficie.

En general, la invención se ha acreditado en particular en construcciones de elementos en los que el electrodo negativo está configurado de manera que en la carga del elemento se alojen iones metálicos positivos de la sal conductora en su interior. En el caso de construcciones de este tipo, en la carga normal del elemento no se produce inicialmente una deposición de metal activo sobre la superficie de electrodo, sino que la acumulación del metal activo durante la operación de carga tiene lugar en el interior de una estructura que es constituyente del electrodo negativo. Los tipos de elemento para los que se aplica esta condición se denominan en general en este documento "electrodo de inserción". Como electrodo de inserción en este sentido general ha de considerarse también la construcción que se ha explicado anteriormente con un sustrato plano, electrónicamente conductor y una capa de deposición unida al mismo en cuyos poros se aloja la masa activa en la carga.

Según una variante adicional, el alojamiento de los iones metálicos positivos se realiza en el interior de una masa de electrodo eléctricamente conductora que es constituyente del electrodo negativo. Un ejemplo importante de una masa de electrodo eléctricamente conductora de este tipo son electrodos que contienen carbono, en particular electrodos de grafito, tal como se emplean también para elementos de iones de litio. En este caso, la acumulación de litio durante la carga no se realiza mediante el depósito en cavidades porosas, sino mediante el almacenamiento en la estructura reticular de la masa de electrodo eléctricamente conductora. Además de los electrodos de grafito mencionados pueden nombrarse como ejemplos de materiales de electrodo semejantes electrodos de intercalación de litio a base de $Li_4Ti_5O_{12}$ o electrodos de aleación.

En el caso de construcciones de elemento de este tipo debe existir forzosamente una capa aislante porosa separada con el fin de impedir un contacto eléctrico directo y, con ello, cortocircuito entre el electrodo negativo y el positivo (es decir, sus masas de electrodo conductoras en cada caso). Una configuración de este tipo se explica a continuación

con más detalle mediante las figuras.

La invención se explica con más detalle a continuación mediante las figuras. Las peculiaridades representadas y descritas pueden emplearse individualmente o en combinación para crear configuraciones preferidas de la invención. Muestran:

figura 1 un corte transversal esquemático a través de un elemento de batería de acuerdo con la invención;

figura 2 una representación esquemática en perspectiva para explicar la disposición y las relaciones de tamaño de las masas de electrodo en el caso de una forma de realización de la invención a modo de ejemplo;

figura 3 una representación esquemática en perspectiva para explicar un procedimiento para la selección experimental de un material idóneo para una capa aislante porosa;

figura 4 una representación gráfica de resultados de medición a partir del ensayo experimental de una forma de realización de la invención;

figura 5 y la figura 6 voltamogramas cíclicos a partir del ensayo experimental de la invención;

figura 7 una representación a modo de resumen de resultados obtenidos gracias a voltamogramas cíclicos según las figuras 5 y 6;

figura 8 una representación gráfica de la capacidad de descarga de elementos en función del número de los ciclos de carga y de descarga;

La figura 1 muestra esquemáticamente un elemento electroquímico de batería 1 con una carcasa 2 en cuyo espacio interior se encuentra una disposición en sándwich de capas, concretamente un electrodo negativo 3, una capa aislante 4 porosa y un electrodo positivo 5. Los electrodos 3, 5 están unidos mediante conductores eléctricos 6, 7 con contactos de conexión 8, 9 a través de los cuales el elemento puede conectarse para la carga con un aparato de carga o en el empleo con un consumidor de corriente.

La construcción del elemento es convencional en gran medida y no necesita explicarse con detalle. Una particularidad importante consiste en que entre los electrodos 3, 5 no existe ningún separador, sino una capa aislante 4 porosa que favorece el crecimiento de metal activo, que se deposita durante la carga del elemento en la superficie del electrodo negativo dirigida al electrodo positivo 5, a través de la capa aislante 4. En este caso se producen contactos locales entre el metal activo y la superficie del electrodo positivo 5 dirigida al electrodo negativo 3 y por consiguiente tienen lugar cortocircuitos locales.

La figura 1 y aún más claramente la figura 2 muestran que los electrodos 3, 5 son preferiblemente mucho más gruesos que la capa aislante 4. La capa aislante 4 tiene preferiblemente un grosor de como máximo 100 µm, mientras que los electrodos tienen un grosor de normalmente 0,1 mm a 2 mm aproximadamente. Estos valores numéricos muestran que si bien la representación en las figuras en cuanto a las relaciones de grosor es a escala aproximadamente, sin embargo no lo es en cuanto al grosor absoluto de las capas. Más bien una batería comercial contiene por regla general un paquete de una pluralidad de capas delgadas. A este respecto, la invención, aparte de las peculiaridades explicadas en este documento, no se diferencia de las baterías habituales.

El grosor relativamente grande de los electrodos 3 y 5 está relacionado con que, en la forma de realización preferida representada, ambos electrodos presentan una masa de electrodo 11 o 12 eléctricamente conductora en la que se alojan los iones del metal activo en la carga o descarga del elemento. Ya se mencionaron materiales idóneos. De manera especialmente preferida, el electrodo negativo 3 es un electrodo de grafito, estando compuesta su masa de electrodo 11 (preferiblemente porosa) en gran medida de carbono. El electrodo positivo es preferiblemente un electrodo de intercalación, cuya masa de electrodo 12 está formada de óxido de cobalto y litio y preferiblemente tiene igualmente una estructura porosa. En el estado descargado, el litio está almacenado en el interior del electrodo positivo. En la carga, los iones de litio se desplazan a través de la capa aislante 4 porosa al interior de la masa de electrodo 11 del electrodo negativo. En determinados estados operativos, tal como se explicó más arriba, tiene lugar además una deposición del metal activo en la superficie límite entre la masa de electrodo 11 y la capa aislante 4 porosa. En este caso, el metal activo penetra en los poros de la capa aislante 4 y crece a través de la capa aislante 4 porosa finalmente hasta la superficie límite entre el electrodo positivo 5 y la capa aislante 4, donde tienen lugar los cortocircuitos locales que se han explicado.

En las figuras 1 y 2 no está representada la conexión eléctrica necesaria entre las masas de electrodo 11, 12 y los conductores 6, 7. Esta se garantiza mediante elementos conductores metálicos que pueden estar conectados de manera habitual con las masas de electrodo 11, 12. Se consideran por ejemplo chapas conductoras delgadas sobre la superficie de las masas de electrodo 11 y 12 opuesta al aislante 4 poroso, pero también estructuras metálicas porosas, por ejemplo en forma de espumas metálicas en la que está introducida la masa de electrodo parcial o

completamente. También en este sentido no es necesaria ninguna explicación más detallada, porque las construcciones de este tipo son conocidas por el estado de la técnica.

Tal como se explicó anteriormente, las características de construcción de la capa aislante 4 porosa a través de las cuales se consiguen las propiedades necesarias en el marco de la invención (permeabilidad para la masa activa depositada en el electrodo negativo, pero garantía de cortocircuitos limitados localmente), no se pueden indicar en valores vinculantes en general (por ejemplo en cuanto a la porosidad y los constituyentes estructurales). La idoneidad de un material previsto para la capa aislante para un elemento determinado puede comprobarse sin embargo fácilmente de manera experimental. En la figura 3 está representada de manera muy esquematizada una estructura experimental idónea. Se compone de la siguiente sucesión de capas:

Electrodo negativo 15 de metal Ni; es idónea tanto una lámina de metal como un metal esponjoso o expandido de níquel.

Material de prueba 16: material que va a examinarse en cuanto a su idoneidad para la capa aislante 4
Electrodo auxiliar 17 de metal Ni; debe ser permeable a los líquidos y puede componerse por ejemplo de metal expandido o chapa perforada.

Separador 18: es idóneo un material de separador habitual; en la construcción experimental depende solamente de sus propiedades eléctricamente aislantes con una permeabilidad simultánea para el electrolito.

Electrodo positivo 19: $LiCoO_2$ en espuma de Ni

Las capas se apilan unas sobre las otras y se comprimen por medio de un bastidor no representado. La construcción en conjunto se sumerge en una solución de electrolito basada en SO_2, cuya composición se corresponde con la solución de electrolito del elemento que se proyecta.

El elemento experimental representado se carga por medio de un aparato de carga 20, desalmacenándose (tal como se describió previamente para el elemento de las figuras 1 y 2) litio del electrodo positivo 19 y depositándose en el electrodo negativo. Durante la operación de carga, la diferencia de potencial entre el electrodo negativo y el electrodo auxiliar se vigila por medio de un aparato de medición de tensión 21. Asciende normalmente a 3,3 voltios (tensión de un elemento de Li-N). Cuando el litio crece a través de la capa aislante 16 hacia el electrodo auxiliar 17, esto lleva a una disminución de la diferencia de potencial. En este momento finaliza la medición y el elemento experimental se desmonta. Mediante un examen óptico de la capa aislante (en el lado dirigido al electrodo auxiliar 17) puede constatarse el tipo de crecimiento de litio. Los puntos a través de los cuales ha crecido el litio, así como las posibles acumulaciones de litio pueden distinguirse bien. Por tanto, puede constatarse si el litio, tal como se desea, atraviesa la capa 16 que va a examinarse solamente en puntos localmente limitados y por consiguiente es idóneo como capa aislante porosa para la invención.

La figura 4 muestra resultados del ensayo experimental de un elemento de medición sin separador de acuerdo con la invención. En el caso concreto, el elemento tenía un electrodo positivo de $LiCoO_2$ y un electrodo negativo con deposición directa de litio metálico en una estructura porosa de carburo de silicio que estaba en contacto directo con la masa de electrodo del electrodo positivo. Como electrolito se empleó $LiAlCl_4$ x 1,5 SO_2.

La capacidad C del elemento está aplicada en porcentaje de la capacidad nominal con respecto al número N de los ciclos de carga y descarga. Tras una pérdida inicial de capacidad debido a heterogeneidades estructurales del electrodo negativo, la capacidad se estabilizó al 90 %. Esto muestra la capacidad de funcionamiento de la construcción sin separador.

Las figuras 5 a 8 muestran resultados que se obtuvieron del ensayo experimental de la invención. En este caso se compararon electrodos positivos que se habían optimizado según la invención con electrodos no optimizados. La estructura de prueba tenía las siguientes características:

Superficie geométrica de electrodo: 1 cm^2
Capacidad de electrodo: 40 mAh
Solución de electrolito: $LiAlCl_4$ x 1,5 SO_2
Material de electrodo: $LiCoO_2$

En un elemento experimental convencional ("elemento E " con electrodo de referencia para la medición sin corriente del potencial) se llevaron a cabo ciclos en los cuales la tensión entre 3,5 V y 4,5 V se modificó con una velocidad de paso de 0,2 mV/s. Las figuras 5 y 6 muestran voltamogramas cíclicos, que se obtuvieron en este caso por un lado con un electrodo no optimizado según la invención y por otro lado con un electrodo optimizado según la invención. Está aplicado el amperaje I medido en mA frente a la tensión u en V aplicada el elemento frente al semielemento de Li/Li^+. En cada caso están representados cuatro ciclos, entre ellos el primer ciclo Z_1 y el último ciclo Z_{40}.

En el caso del elemento con el electrodo positivo no optimizado según la invención, la figura 5 muestra una clara variación del voltamograma cíclico, que está caracterizado sobre todo por que la posición del pico anódico se desplaza hacia tensiones mayores. Mientras que en el primer ciclo se sitúa todavía claramente por debajo de 4 V, en el cuadragésimo ciclo se sitúa cerca de 4,2 V. Esto se corresponde con una subida de la resistencia interna del elemento, que según el conocimiento de los inventores ha de atribuirse a la pasivación del electrodo positivo.

Los resultados representados en la figura 6 muestran que la optimización de acuerdo con la invención del electrodo lleva a que el voltamograma cíclico prácticamente no varíe durante cuarenta ciclos: los valores eléctricos del elemento, en particular su resistencia interna, permanecen constantes.

En la figura 7 estos resultados están representados otra vez a modo de resumen. En este caso, para elementos con electrodo optimizado de acuerdo con la invención (curva A) y para elementos con electrodo no optimizado (curva B) está representada la variación del máximo del pico (U_{max} en voltios) frente al número de los ciclos, llevándose a cabo en este caso más de 150 ciclos. También esta representación muestra que sin la optimización de electrodo de acuerdo con la invención la posición de pico y, con ello, la resistencia interna del elemento varía continuamente, mientras que en el empleo de un electrodo optimizado según la invención permanece casi constante.

La figura 8 muestra para un elemento con electrodo optimizado según la invención (curva A) y un elemento con electrodo no optimizado (curva B) la dependencia de la capacidad de descarga eléctrica (en % de la capacidad teórica del número N de los ciclos de carga y descarga). También este parámetro se mejora esencialmente mediante la invención: por un lado, la capacidad inicial es aproximadamente 7 % más alta, por otro lado la disminución de capacidad asociada con la carga y descarga repetidas del elemento es esencialmente menor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un elemento electroquímico de batería, que en una carcasa presenta un electrodo positivo y un electrodo negativo, en el que para optimizar un electrodo se eliminan iones de hidróxido de su superficie, poniéndose en contacto con el electrodo un agente de limpieza, que contiene un primer componente de limpieza que reacciona con iones de hidróxido, de tal manera que los iones de hidróxido enlazados a él se desprenden de la superficie de electrodo mediante reacción con el primer componente de limpieza, y constituyentes del agente de limpieza o productos de reacción, que podrían interferir en la función del elemento, se eliminan del electrodo.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer componente de limpieza es un ácido de Lewis libre de protones.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el ácido de Lewis libre de protones está seleccionado del grupo que se compone de AlF_3, BF_3, CO_2, CS_2 y $GaCl_3$.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrodo es un electrodo de inserción, en particular un electrodo de intercalación.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que un agente de limpieza que contiene un segundo componente de limpieza que reacciona con iones H^+ se pone en contacto con el electrodo de inserción de tal manera que los iones H^+ enlazados a él se extraen del electrodo mediante reacción con el componente.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el segundo componente de limpieza es una sal que se somete a una reacción de intercambio iónico con iones H^+ que están enlazados al electrodo de inserción.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la sal es un halogenuro, en particular un fluoruro de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de un elemento del grupo IIIa del sistema periódico, en particular LiCl o LiF.

8. Elemento electroquímico de batería con un electrodo negativo, un electrolito que contiene una sal conductora y un electrodo positivo, estando el electrolito a base de SO_2, que contiene un electrodo de inserción, en particular un electrodo de intercalación, cuya superficie está esencialmente libre de iones de hidróxido y que contiene como máximo 5000 ppm de agua enlazada químicamente.

9. Elemento de batería de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el electrodo de inserción está esencialmente libre de iones H^+.

10. Elemento de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9, siendo la sal conductora del electrolito un tetrahaloaluminato de un metal alcalino.

11. Elemento de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el electrodo de inserción es el electrodo positivo del elemento de batería.

12. Elemento de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el electrodo negativo presenta una masa de electrodo eléctricamente conductora en la que se alojan los iones metálicos de la sal conductora al cargar el elemento y una capa aislante porosa discurre entre la masa de electrodo eléctricamente conductora del electrodo negativo y el electrodo positivo.

13. Elemento de batería de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la masa de electrodo eléctricamente conductora del electrodo negativo contiene carbono.

14. Elemento de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 13, en el que el espacio intermedio entre el electrodo positivo y el electrodo negativo está configurado de manera que la masa activa depositada en el electrodo negativo durante la carga del elemento puede entrar en contacto con el electrodo positivo, de tal manera que en su superficie tienen lugar reacciones de cortocircuito limitadas localmente.

15. Elemento de batería de acuerdo con la reivindicación 14, en el que de manera adyacente y paralela al electrodo positivo discurre una capa aislante porosa, que está dispuesta y configurada de manera que durante la carga del elemento puede crecer masa activa depositada en el electrodo negativo a través de los poros de la capa aislante hasta la superficie del electrodo positivo.

16. Elemento de batería de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el electrodo negativo presenta un sustrato plano electrónicamente conductor y una capa de deposición no conductora unida al sustrato, que está configurada y dispuesta de tal manera que la masa activa depositada en la superficie del sustrato penetra en sus poros y allí se deposita adicionalmente y entre la capa de deposición y el electrodo positivo no existe ninguna capa de barrera

impermeable para la masa activa, siendo formada la capa aislante porosa por la capa de deposición o siendo una capa independiente.

17. Elemento de batería de acuerdo con la reivindicación 16, conteniendo la capa aislante porosa un material de estructura porosa en forma de partícula, de fibra o de tubo.

18. Elemento de batería de acuerdo con la reivindicación 17, conteniendo el material de estructura porosa un óxido, un carburo o un silicato químicamente estable.

19. Elemento de batería de acuerdo con la reivindicación 18, conteniendo la capa aislante porosa un aglutinante a base de un terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno.

20. Elemento de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 19, con un electrodo que puede obtenerse con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.

21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 o elemento de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 20, en el que el metal activo está seleccionado del grupo que se compone de los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos y los metales del grupo IIb del sistema periódico.

22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 o elemento de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 20, en el que el metal activo es litio, sodio, calcio, cinc o aluminio.

23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 o elemento de batería de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 20, en el que el electrodo positivo contiene un óxido de metal.

24. Procedimiento o elemento de batería de acuerdo con la reivindicación 23, en el que el electrodo positivo contiene un compuesto de intercalación.

25. Procedimiento o elemento de batería de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el electrodo positivo contiene un compuesto de intercalación con CoO_2.

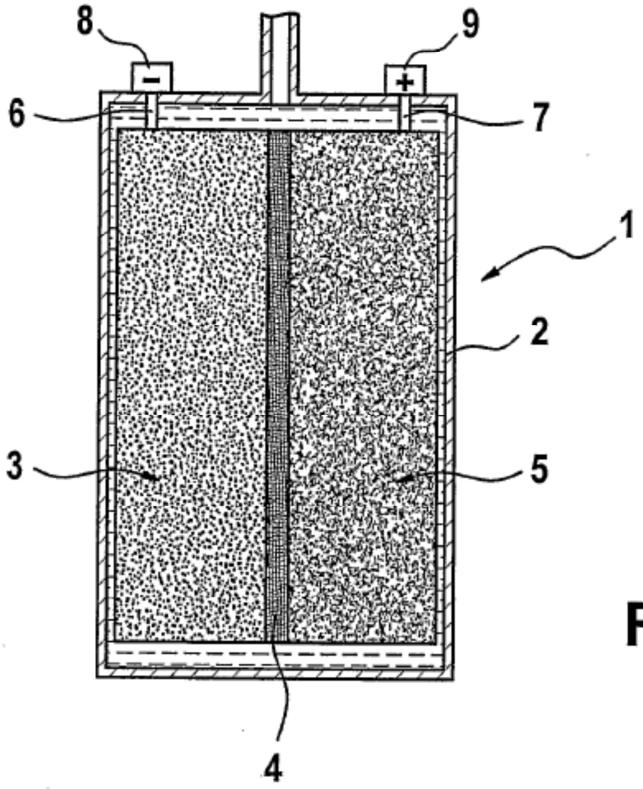

Fig. 1

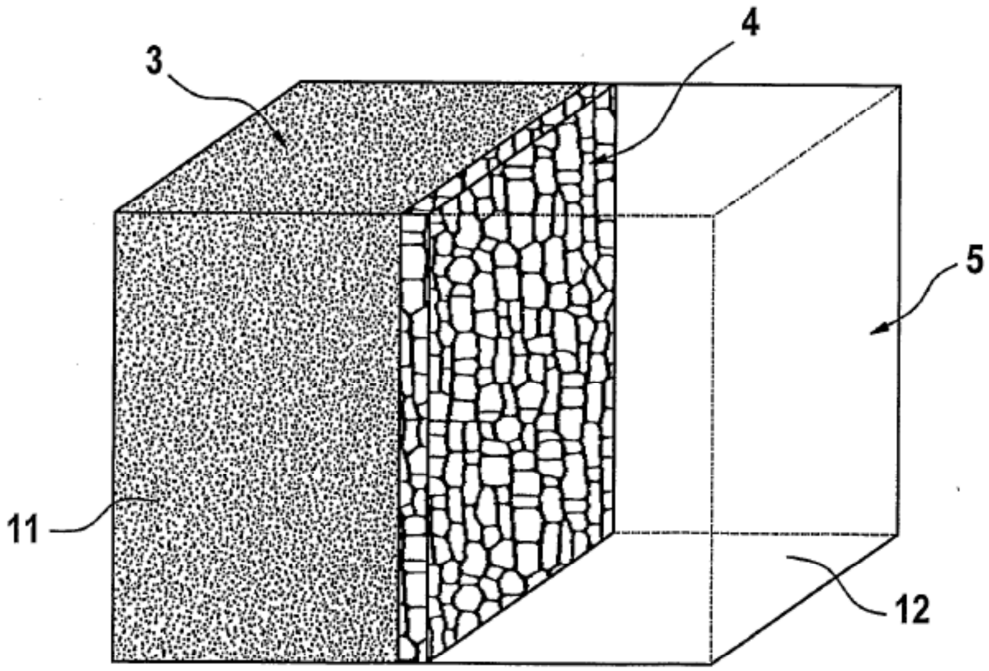

Fig. 2

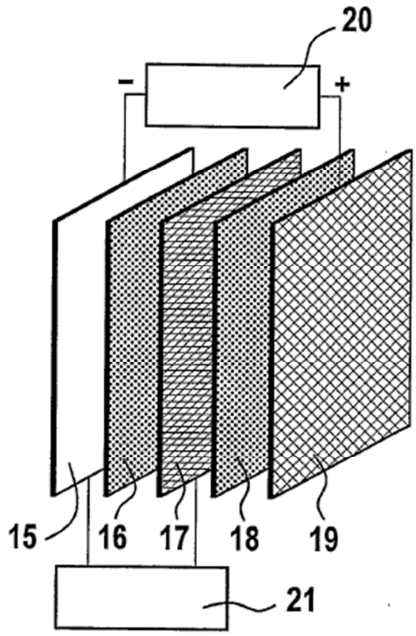
20
–
+
15
16
17
18
19
21

Fig. 3

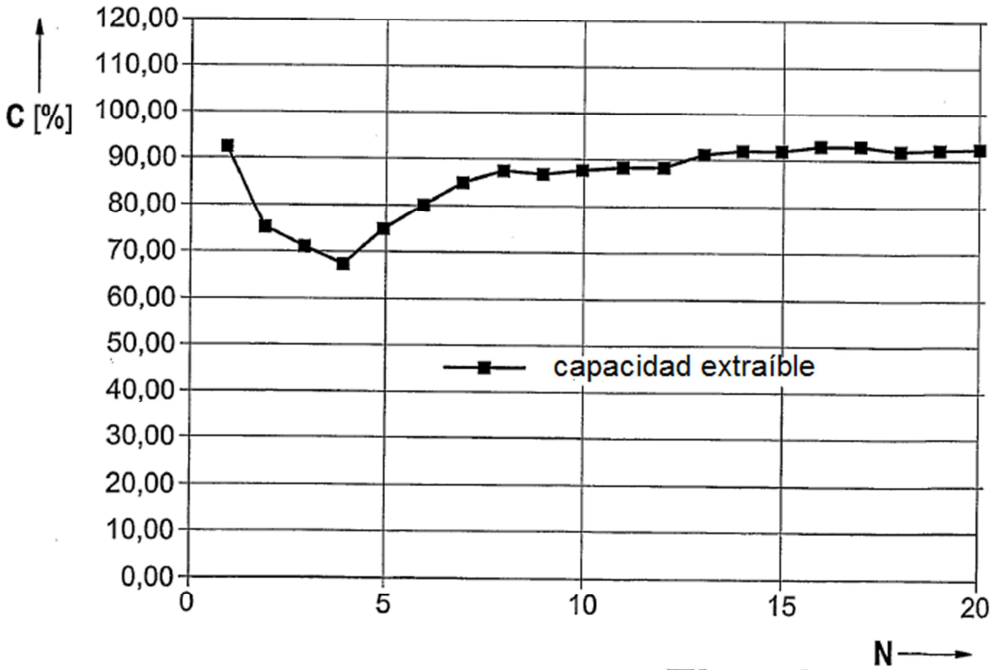
C [%]
120,00
110,00
100,00
90,00
80,00
70,00
60,00
50,00
40,00
30,00
20,00
10,00
0,00
0
5
10
15
20
N
capacidad extraíble

Fig. 4

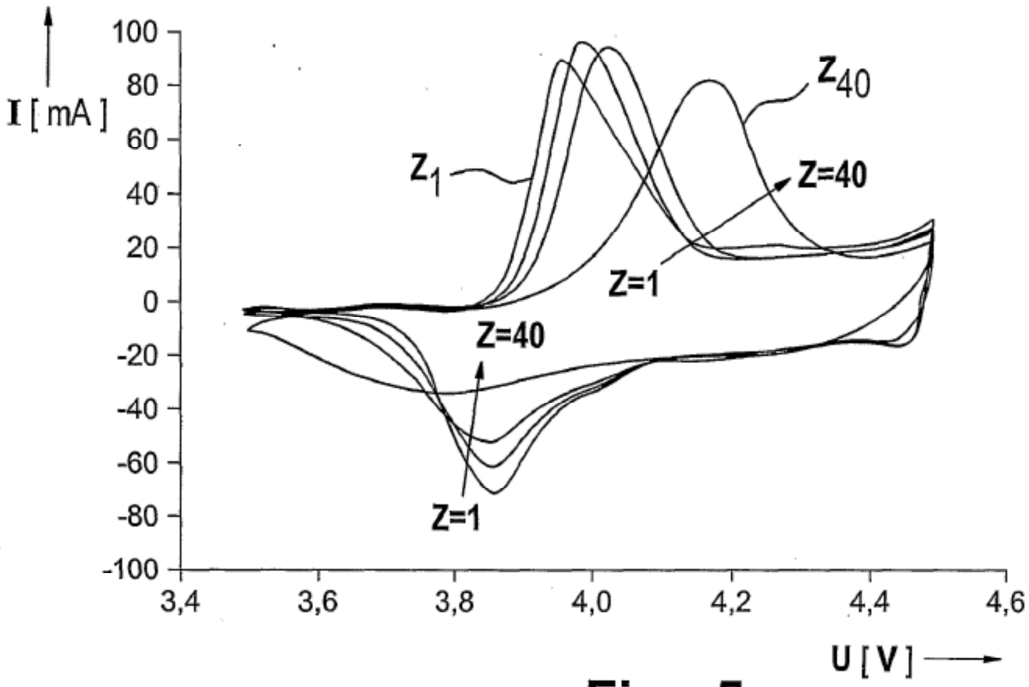
I [mA]
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
3,4
3,6
3,8
4,0
4,2
4,4
4,6
U [V]
Z1
Z40
Z=40
Z=1
Z=40
Z=1

Fig. 5

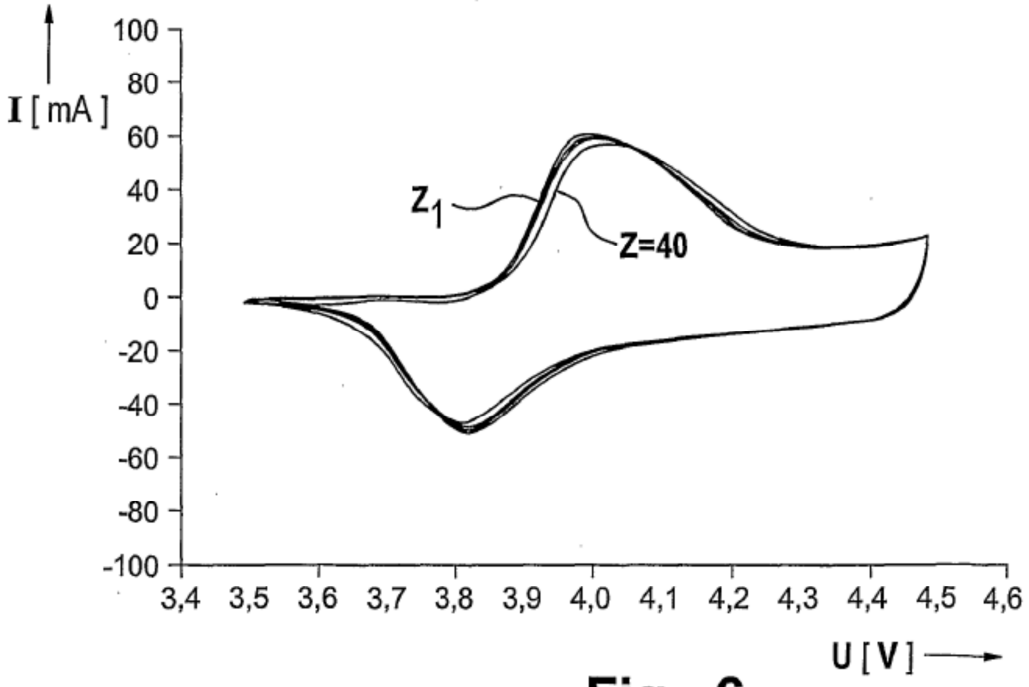
I [mA]
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
3,4
3,5
3,6
3,7
3,8
3,9
4,0
4,1
4,2
4,3
4,4
4,5
4,6
U [V]
Z1
Z=40

Fig. 6

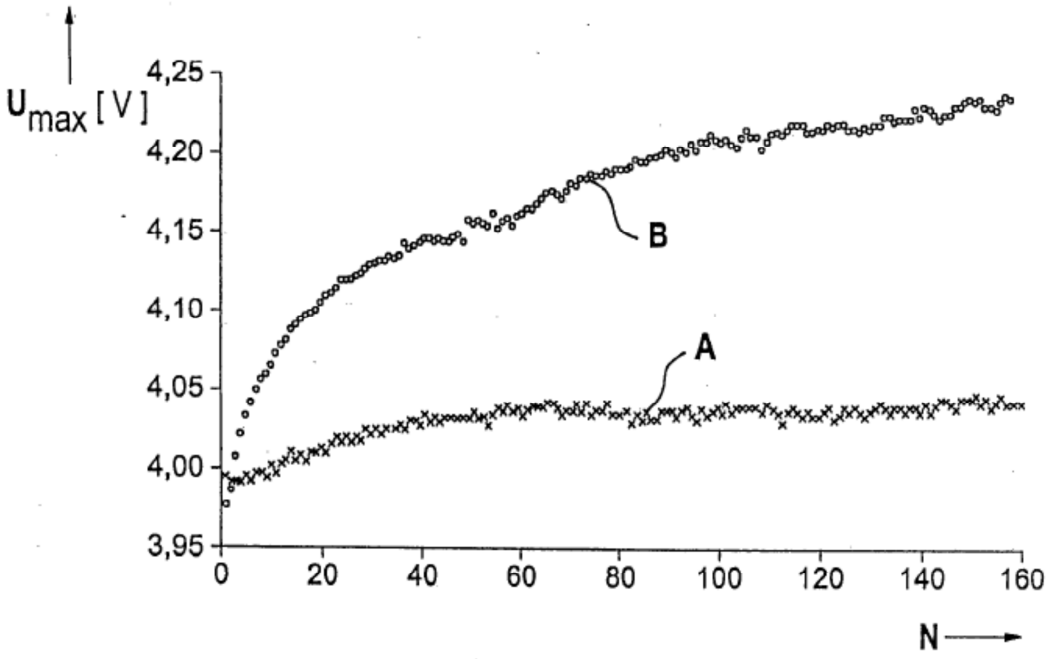
U_{max} [V]
4,25
4,20
4,15
4,10
4,05
4,00
3,95
0
20
40
60
80
100
120
140
160
N
B
A

Fig. 7

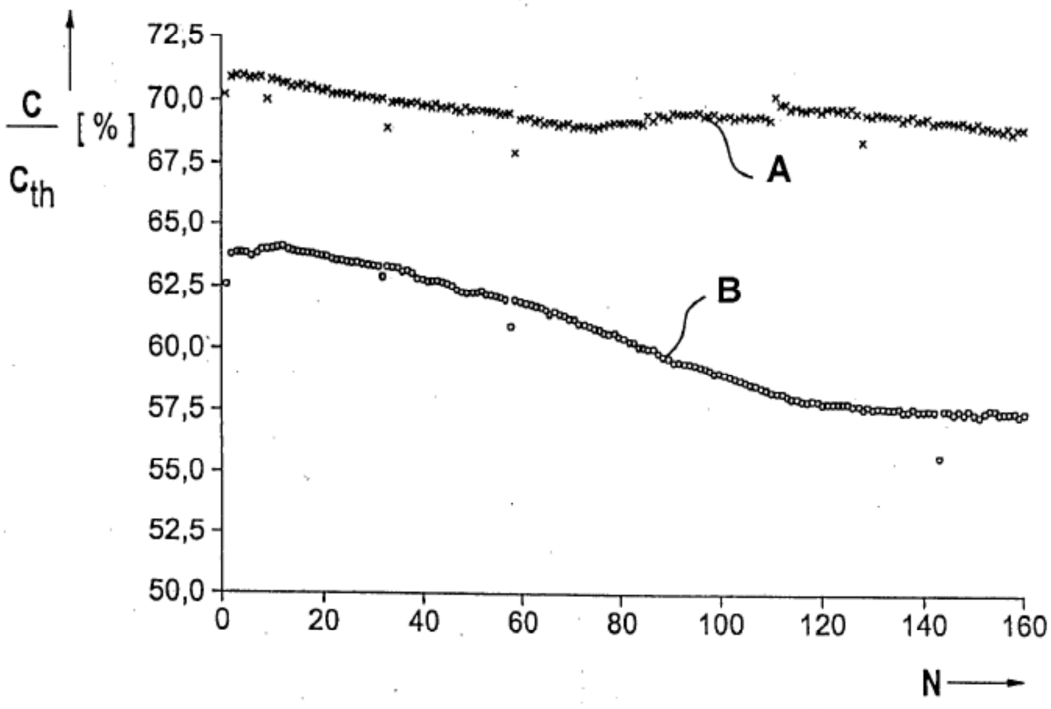
$\frac{C}{C_{th}}$ [%]
72,5
70,0
67,5
65,0
62,5
60,0
57,5
55,0
52,5
50,0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
N
A
B

Fig. 8