

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 528**

51 Int. Cl.:

H01M 4/74	(2006.01) H01M 4/139	(2010.01)
H01M 10/0585	(2010.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/04	(2006.01) H01M 4/1391	(2010.01)
H01M 2/16	(2006.01) H01M 4/1393	(2010.01)
H01M 10/0525	(2010.01) H01M 4/1397	(2010.01)
H01M 10/04	(2006.01)	
H01M 4/62	(2006.01)	
H01M 4/75	(2006.01)	
H01M 4/13	(2010.01)	
H01M 4/134	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2012** **PCT/IB2012/053231**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013** **WO13005135**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2012** **E 12741096 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018** **EP 2727171**

54 Título: **Acumulador de litio**

30 Prioridad:

01.07.2011 CZ 20110405

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

11.02.2019

73 Titular/es:

HE3DA S.R.O. (100.0%)
Beranovych 130
199 00 Prague - Letnany, CZ

72 Inventor/es:

PROCHAZKA, JAN, JR.;
POLIVKA, JAROSLAV y
POSTLER, JIRI

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 699 528 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).

ACUMULADOR DE LITIO**DESCRIPCIÓN****5 Campo técnico**

La invención se refiere a un acumulador de litio con un alojamiento que comprende al menos una célula con dos electrodos dotados de colectores de corriente y separados mediante un separador.

10 Antecedentes de la técnica

Las células de litio han estado sujetas a esfuerzos de desarrollo exhaustivos durante las dos últimas décadas, y han permitido la existencia de muchos dispositivos portátiles. La creciente demanda de mayor capacidad y seguridad de los acumuladores de litio es ahora un factor limitante en desarrollo de muchas aplicaciones que incluyen el reemplazo de acumuladores de plomo-ácido por acumuladores de litio con mayor tensión en automóviles, o acumuladores grandes para automóviles eléctricos.

Una parte principal de los acumuladores de litio recargables producidos actualmente se basan en electrodos de película fina en los que se pulveriza o lamina una mezcla de materiales activos, carbono conductor y aglutinantes orgánicos en una capa fina sobre una lámina de material conductor, habitualmente aluminio o cobre, que funciona como colector de corriente. El espesor de tales electrodos planos oscila habitualmente entre varios micrómetros y cien micrómetros. Los electrodos positivo y negativo se apilan y separan uno de otro mediante una capa intermedia fina que consiste en un material no conductor de la electricidad, normalmente una lámina perforada de un polímero orgánico - separador. Posteriormente se presionan hacia abajo los electrodos apilados separados mediante separadores, se encierran en una carcasa y se rellena el espacio libre con un electrolito. Frecuentemente se usa una disolución no acuosa de sales de litio para el electrolito.

El objeto del documento EP1777761A2 ofrece una solución, que es aumentar la seguridad de acumuladores planos de película fina a temperaturas superiores por medio de dos capas de separador, mediante lo cual una capa está constituida por sal de electrolito, aglutinante y un polvo orgánico (1-40 m m) y la segunda capa comprende un polvo de cerámica (5-30 m m). El espesor de los electrodos es de tan sólo varios micrómetros y la solución del mismo no permite una reducción adicional de la cantidad de separadores, aumentando por tanto el volumen y la capacidad de las células de acumulador.

Los documentos US2008038638A1 y JP2000090922 dan a conocer la formación de una matriz de material compuesto que tiene una porosidad definida y que puede intercalar litio, mediante lo cual tal matriz está compuesta por partículas que pueden formar aleaciones de litio y un material inactivo (compuestos inorgánicos covalentes).

La solicitud PCT WO2010031363 presenta un acumulador de litio que consiste o bien en un casquillo en el que se presionan los electrodos mutuamente aislados, o bien en una pila de marcos de metal dispuestos unos sobre otros, en la que cada marco comprende un orificio, en el que se coloca un electrodo con paredes gruesas denominado electrodo tridimensional (3D). Los electrodos de polaridad opuesta están separados mediante separadores y los marcos de polaridad opuesta están aislados unos de otros. Los electrodos tienen un componente conductor de electrones distribuido espacialmente con un material activo mezclado de manera homogénea que puede absorber y liberar litio en presencia del electrolito. El acumulador de litio se prepara mediante compresión sucesiva de una primera capa de electrodo, separador y el segundo electrodo, después de lo cual se rellena el alojamiento con electrolito, se cierra y se interconectan los polos de electrodos idénticos. Los acumuladores de mayor capacidad comprenden colectores de corriente adicionales entre los electrodos intercalados. La composición, disposición y preparación de electrodo descritas del mismo son adecuadas para electrodos 3D, lo que permite al acumulador alcanzar una alta capacidad volumétrica. Sin embargo, esta ventaja está acompañada por un mayor periodo de carga y también por un aumento del volumen y del peso del acumulador y una disminución del área activa debido a marcos.

Divulgación de la invención

55

Problema técnico

El objetivo principal de la invención es proporcionar un acumulador de litio que incorpore las ventajas de los electrodos 3D presionados hacia abajo anteriormente mencionados que comprenda un componente conductor de electrones y material activo con las ventajas de electrodos con periodos de carga y descarga reducidos, al tiempo que conserve una alta capacidad de la célula de acumulador. Otro objetivo de la invención es proporcionar una estructura de los electrodos que pueda permitir una producción eficaz de los mismos mediante compactación por presión o laminación.

65 Solución al problema

Solución técnica

El objetivo de esta invención puede alcanzarse y las deficiencias descritas superarse mediante un acumulador de litio con un alojamiento que comprende al menos una célula con dos electrodos dotados de colectores de corriente y separados mediante un separador, mediante lo cual se presiona hacia abajo cada electrodo, libre de aglutinantes orgánicos, a ambos lados del colector de corriente hecho de una banda metálica perforada en forma de red de metal, metal expandido o lámina metálica perforada. A diferencia de las técnicas conocidas, los electrodos o células individuales no se aplican en las láminas con aglutinantes. Los electrodos se presionan directamente, y libres de aglutinantes orgánicos, en las aberturas de la banda metálica perforada del colector de corriente sin usar un sistema de marcos.

A continuación en el presente documento, se describen otras realizaciones ventajosas del acumulador según la invención que desarrollan adicionalmente o especifican en más detalle sus características esenciales, pero sin limitar el alcance de la invención.

Las células están apretadas entre dos cubiertas marginales conectadas mutuamente por pernos.

El espesor mínimo de los electrodos es tres veces el espesor de la banda metálica perforada. Ventajosamente, la banda metálica perforada tiene 30 - 500 μm de espesor y está dotada de un contacto de saliente en uno de sus bordes.

Al menos un electrodo está formado por un componente conductor de electrones distribuido espacialmente mezclado y comprimido con un material activo, libre de aglutinantes orgánicos, y que tiene una morfología de esferas huecas con un espesor de pared de un máximo de 10 micrómetros, o morfología de agregados o aglomerados de un máximo de 30 micrómetros en tamaño y una porosidad de desde el 25 hasta el 95%. Ventajosamente, el componente conductor de electrones está presente en forma de carbono comprimible conductor. Tal modificación de carbono puede comprimirse para formar comprimidos sólidos y también una capa compacta a ambos lados del colector de corriente - metal expandido, y puede mantener la forma de electrodo deseada cuando se ensamblan las células.

El material activo se selecciona del grupo de compuestos que pueden intercalar litio de manera rápida, ventajosamente de un grupo que consiste en óxidos mixtos o fosfatos de litio, manganeso, cromo, vanadio, titanio, cobalto, aluminio, níquel, hierro, lantano, niobio, boro, cerio, tántalo, estaño, magnesio, itrio y circonio. Tales materiales están presentes preferiblemente en partículas de tamaño nanométrico que pueden reducir a pocos segundos el tiempo del proceso de intercalación de litio.

El segundo electrodo negativo puede estar compuesto por grafito y carbono conductor de electrones y presionarse hacia abajo para formar la capa de electrodo.

Alternativamente, el segundo electrodo puede estar compuesto por óxido de litio y titanio u otro material con un potencial eléctrico frente a litio menor que el primer electrodo y carbono conductor de electrones. Por consiguiente, puede reemplazarse el grafito por otro compuesto activo con un potencial eléctrico frente a litio menor que el cátodo, normalmente por debajo de 2 V. Cuando es conductor de la electricidad, se usa un material activo puro.

El separador puede tener preferiblemente una morfología no direccional de un producto pirolizado o fibras cerámicas o de vidrio no tejidas con un tipo abierto de porosidad, y puede fabricarse comprimiendo el polvo de un producto pirolizado o fibras cerámicas no tejidas para dar una capa voluminosa. El espesor del separador oscila entre 0,1 mm y 10 mm y el separador puede crearse comprimiendo el polvo directamente sobre el electrodo, o puede presionarse por separado para dar una placa, frecuentemente un comprimido, opcionalmente tratarse térmicamente, y después colocarse sobre el electrodo.

Efectos ventajosos de la invención**Efectos ventajosos**

La ventaja del separador según la invención es su seguridad basándose en su estabilidad térmica total y el hecho de que el material de electrodo, libre de aglutinantes orgánicos, tiene significativamente menos resistencia eléctrica y menos volumen de calor liberado en el proceso de carga y descarga del acumulador. La ausencia de aglutinantes orgánicos junto con la morfología interna del electrodo proporciona una alta movilidad de iones de litio dentro del electrodo. La estructura de electrodos y composición de sus materiales descritas permite alcanzar periodos de carga y descarga reducidos y alta capacidad de volumen de acumuladores aunque se usen tipos convencionales de separadores.

Otra ventaja del acumulador según la invención reside en la posibilidad de producir electrodos mediante compactación por presión o laminación. Esta tecnología sustituye a un proceso bastante más complicado de laminado de electrodos sobre el colector de corriente o incluso un simple presionado hacia abajo del material del

electrodo en los marcos metálicos. La fijación de células de acumulador individuales entre las cubiertas marginales multifuncionales proporciona al acumulador resistencia mecánica y frente a vibraciones, intercambio de calor eficaz a través de las cubiertas, captación de corriente óptima a partir los electrodos individuales y formación de un polo del acumulador.

5 **Breve descripción de los dibujos**

Descripción de los dibujos

10 Algunas de las posibles realizaciones de la invención se describen adicionalmente a modo de ejemplos con referencia a los dibujos esquemáticos relacionados. En los dibujos:

la figura 1 es una vista en sección frontal de un acumulador;

15 la figura 2 muestra el sistema de cableado del electrodo del acumulador en la figura 1;

la figura 3 es una vista en planta de colectores de corriente con un electrodo;

20 la figura 3.1 es una vista detallada de un colector de corriente;

la figura 4 es un gráfico que muestra las características de carga y descarga con cambios de tensión en etapas;

la figura 5 es un gráfico que muestra las características de descarga de un acumulador;

25 la figura 6 es un gráfico que muestra las características de carga de un acumulador con tensión constante;

la figura 7 es un gráfico que muestra la estabilidad cíclica de un acumulador.

30 **Modo para la invención**

Modo para la invención

Ejemplo 1

35 El acumulador ilustrado a modo de vista en sección esquemática en la figura 1 comprende un alojamiento 10 en el que células de acumulador individuales están dispuestas unas sobre otras en la pila entre cubiertas 1a, 1b marginales. Las células de acumulador están apretadas entre sí por pernos 11. Cada célula consiste en un electrodo 2a positivo, un electrodo 2b negativo y un separador 4 ubicado entre los electrodos. Se presiona cada electrodo 2a positivo en un colector 3a de corriente y cada electrodo 2b negativo en el colector 3b de corriente. El material de cada electrodo, libre de aglutinantes orgánicos, se presiona en el colector de corriente sin ningún marco pero con cierto exceso para dejar una extensión de electrodo por encima y por debajo de la superficie del colector de tal forma que la distancia mínima entre las superficies de electrodo externas y opuestas es igual a al menos tres veces el espesor de los colectores 3a, 3b de corriente.

45 El espacio interno del alojamiento 10 de acumulador y los poros de electrodos y separadores se rellenan con electrolito 5. Los colectores 3a, 3b de corriente están hechos de una banda de red de metal, metal expandido o lámina metálica perforada. La conexión mutua de los colectores 3a 3b de corriente y sus respectivos polos de acumulador '+' y '-' aparecen en la figura 2.

50 La figura 3 muestra un ejemplo de un colector 3a de corriente con un electrodo 2a empaquetado. El colector 3a de corriente está hecho de una banda de metal de aluminio expandido que está dotada de una cinta estrecha no perforada en un lado que tiene un saliente 31 para conexión con los respectivos polos de acumulador. La banda de metal expandido del colector 3b de corriente, hecha de cobre, tiene el mismo tamaño y forma, teniendo un saliente 32 para conexión con el respectivo polo de acumulador. El tamaño máximo de la abertura de metal expandido caracterizada por la diagonal principal 'a' tal como se ilustra en detalle en la figura 3a es de 1,3 mm. Las diferentes composiciones y parámetros de electrodos y separadores de células de acumulador según el ejemplo 1 se describen en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 2

60 El acumulador de litio está compuesto por 13 electrodos 2b negativos y 14 electrodos 2a positivos separados mediante separadores 4 unos de otros. Cada electrodo tiene un área de 2 x 25 mm y un espesor de 0,3 a 0,35 mm. Los electrodos positivos están compuestos por una mezcla del 80% en peso de LiFePO₄ (Life Power® - P2 (LFP)) que tiene una morfología de pequeños agregados de tamaño habitual por debajo de 2 µm con partículas de LFP de aproximadamente 200 nm y además del 10% en peso de carbono conductor de electrones y el 10% en peso de carbono comprimible conductor con propiedades aglutinantes cuando se comprime. Este tipo de carbono, distribuido

con el nombre comercial Ketjen Black EC-300J, tiene un área de superficie específica de 800 m²/g, volumen de poro específico de 310-345 ml / 100 g, tamaño de aglomerado principalmente por encima de 150 nm y una densidad de 125-145 kg/m³. Alternativamente, pueden usarse carbonos distribuidos con los nombres comerciales EC-600JD y EC-330JMA. El carbono se presiona hacia abajo bajo una presión de aproximadamente 25 kN/cm² sobre un colector de corriente de metal de aluminio expandido, de 0,04 mm de espesor, con un tamaño de abertura máximo 'a' de 1,3 mm. Alternativamente, se usó un carbono distribuido con el nombre comercial EC-600JD y EC-330JMA.

La red de banda metálica está dotada de un saliente 31 en un lado para la conexión mutua de electrodos y que forman juntos un polo positivo integrado. La cantidad total de la mezcla comprimida es de 2,8 g e incluye 2,24 g de material de LFP activo.

Los segundos electrodos negativos están formados por una mezcla de 2,6 g compuesta por el 15% en peso de carbono conductor de electrones, Super P-Li, distribuido por la empresa Timcal, y el 85% en peso de grafito que tiene una morfología de agregados redondeados (grafito Potatoe, también de Timcal). La mezcla se presionó hacia abajo sobre el colector de corriente hecho de metal de cobre expandido de 0,05 mm de espesor que tenía un tamaño de abertura máximo 'a' de 2 mm. La red también estaba dotada de un saliente 31 para la interconexión de electrodos y que formaba un polo negativo integrado. El grafito se añadió en un exceso del 50%.

Los electrodos están separados mediante separadores hechos de láminas porosas de poliolefina que tienen un espesor de 30 µm. Los electrodos con los separadores interpuestos se aprietan entre dos cubiertas 1a, 1b de aluminio, cubiertas que forman el polo de los electrodos positivos marginales y simultáneamente el polo positivo de la célula en su totalidad.

La célula de acumulador con una tensión formal de 3,3 V se rellenó con electrolito LiPF₆ 1 M + EC/DME (1 mol de LiPF₆ en carbonato de etileno - carbonato de dimetilo) y se sometió a ciclos electroquímicos en etapas de potencial controladas. El gráfico en la figura 4 muestra el periodo de carga a tensión constante y el periodo de descarga en varias (cuatro) etapas de potencial en las siguientes secuencias: carga de 3,6 V - 3,8 V - 4,1 V y descarga de 3,5 V - 3 V - 2,5 V - 2 V.

La capacidad específica del módulo del acumulador en su totalidad era de 280 Wh/litro. Después de varias decenas de ciclos, cuando se formó una capa de transición (SEI) en la superficie de grafito, el módulo se cargaba completamente y posteriormente se descargaba mediante un circuito de baja resistencia. El 52 por ciento de la capacidad de acumulador se descargó en el transcurso de 10 minutos, mientras que su temperatura no aumentó más de 0,5°C. Mediante repetición de la carga y descarga de circuito de baja resistencia, el 38 por ciento de la capacidad de acumulador se descargó en el transcurso de 5 minutos, tal como se muestra en la figura 5.

Ejemplo 3

El acumulador de litio está compuesto por 12 electrodos 2b negativos y 13 electrodos 2a positivos separados mediante separadores 4 unos de otros. Los separadores se prepararon a partir de una mezcla de polvo de cerámica Al₂O₃ y fibras de vidrio que tenían un espesor de 80 µm. El material activo del electrodo positivo era LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O₂ (NMC) y el material activo del electrodo negativo era Li₄Ti₅O₁₂ (LTS) en forma de nanopartículas. El área de cada electrodo era de 2 x 25 mm y su espesor de 0,3 - 0,35 mm. El volumen del módulo de acumulador era de 3,25 cm³ y su capacidad específica de 162 Wh/litro.

Los electrodos positivos estaban compuestos por una mezcla del 80% en peso de NMC con la morfología de esferas huecas, con un tamaño por debajo de 40 µm, que tenían un espesor de pared habitual por debajo de 5 µm y un tamaño medio de partícula NMC de 250 nm, y además del 20% en peso de carbono conductor de electrones. La mezcla se presionó hacia abajo como en el ejemplo 2 en un colector de corriente de 0,05 mm de espesor, metal de aluminio expandido que tenía un tamaño de abertura máximo 'a' de 2 mm. El exceso del 60% de material NMC del electrodo positivo se usó en combinación con LTS, que, cuando está presente en una cantidad menor que la estequiométrica, puede controlar fácilmente el proceso de carga y descarga de tal manera que no puede producirse una sobrecarga del acumulador. La cantidad total de la mezcla presionada hacia abajo era de 2,6 g y comprendía 2,08 g del material NMC activo.

Los electrodos negativos estaban compuestos por 2,04 g de mezcla del 21% en peso de carbono conductor de electrones, el 20% en peso de carbono comprimible (Ketjen Black 300J) y el 59% en peso de nanopartículas de Li₄Ti₅O₁₂. La mezcla se presionó sobre un colector de corriente hecho de un metal de cobre expandido de 0,05 mm de espesor que tenía un tamaño de abertura máximo 'a' de 2 mm. Los colectores de corriente también estaban dotados de salientes 31 para la interconexión de electrodos. La cantidad de LTS era igual al 60% de la capacidad de NMC, lo que dio como resultado una capacidad menor de 210 mAh en comparación con la capacidad estequiométrica de 333 mAh. La tensión formal de acumulador era de 2,5 V.

Los electrodos separados mediante separadores estaban apretados entre dos cubiertas 1a, 1b de aluminio mediante lo cual las cubiertas formaban el polo positivo de la célula completa y simultáneamente el polo de los electrodos positivos marginales. Tras poner en remojo durante la noche la célula de acumulador con el electrolito de LiPF₆ 1 M

EC-DMC, la célula de acumulador se cargó completamente a una tensión constante de 2,9 V. Tal como aparece en la figura 6, la célula se cargó hasta el 77% de su capacidad total después de 900 segundos, y hasta más del 96% de su capacidad total después de 1800 segundos.

- 5 Además, se sometió el acumulador a ciclos en intervalos de 1800 segundos a 2,7 V para carga y a 2,4 V para descarga. En la figura 7 se muestra el historial de las características de corriente y demuestra una estabilidad frente a ciclos excelente del acumulador.

Aplicabilidad industrial

- 10 El acumulador según la invención puede usarse en la producción de acumuladores de litio que pueden trabajar a altas temperaturas por encima de 100°C. El acumulador es apropiado para reemplazar los acumuladores de plomo-ácido actuales por sistemas de mayor tensión, concretamente en la industria del automóvil, para herramientas eléctricas manuales y aparatos y dispositivos eléctricos y electrónicos portátiles.

15

REIVINDICACIONES

1. Acumulador de litio sin marco que comprende un alojamiento con al menos una célula de acumulador, comprendiendo la al menos una célula de acumulador:
 - un primer colector de corriente y un segundo colector de corriente (3a, 3b), teniendo cada colector de corriente un primer lado y un segundo lado opuesto,
 - un primer electrodo positivo y un segundo electrodo negativo (2a, 2b), estando cada electrodo libre de aglutinantes orgánicos,
 - un separador ubicado entre el electrodo positivo y el electrodo negativo,
 - y
 - un electrolito líquido compuesto por una disolución de sal de litio en un disolvente orgánico, caracterizado por que
 - cada colector (3a, 3b) de corriente está hecho de una banda metálica perforada en forma de red de metal, metal expandido o lámina metálica perforada y tiene un espesor de 30 μm a 500 μm ; por que cada electrodo, compuesto por una mezcla de componente conductor de electrones distribuido espacialmente y un material activo, libre de aglutinantes orgánicos, se presiona hacia abajo directamente en aberturas de la banda metálica perforada en el primer lado y en el segundo lado de los colectores de corriente primero y segundo sin usar un sistema de marcos, y por que el espesor mínimo de los electrodos es tres veces el espesor del colector de corriente hecho de la banda metálica perforada.
2. Acumulador de litio sin marco según la reivindicación 1, en el que las células están apretadas entre dos cubiertas (1a, 1b) marginales conectadas mutuamente por pernos (11).
3. Acumulador de litio sin marco según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la banda metálica perforada de los colectores de corriente está dotada de un saliente (31, 32) en uno de sus bordes.
4. Acumulador de litio sin marco según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos un electrodo (2a, 2b) está compuesto por un componente conductor de electrones distribuido espacialmente, mezclado con el material activo, libre de aglutinantes orgánicos y que tiene la morfología de esferas huecas con un espesor de pared de un máximo de 10 micrómetros, o la morfología de agregados o aglomerados de tamaño máximo de 30 micrómetros y porosidad de desde el 25 hasta el 95%, y comprimidos entre sí.
5. Acumulador de litio sin marco según la reivindicación 4, en el que el componente conductor de electrones se selecciona del grupo que consiste en carbono comprimible conductor y sus modificaciones, metales conductores, óxidos conductores de la electricidad, carburos metálicos y nitruros.
6. Acumulador de litio sin marco según la reivindicación 4, en el que el material activo se selecciona del grupo de compuestos de óxidos mixtos o fosfatos de litio, manganeso, cromo, vanadio, titanio, cobalto, aluminio, níquel, hierro, lantano, niobio, boro, cerio, tántalo, estaño, magnesio, itrio y circonio.
7. Acumulador de litio sin marco según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el segundo electrodo negativo está compuesto por grafito y carbono conductor de electrones y se presiona hacia abajo para formar la capa de electrodo.
8. Acumulador de litio sin marco según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el segundo electrodo negativo está compuesto por óxido de litio y titanio o un material que tiene un potencial eléctrico frente a litio menor que el primer electrodo y carbono conductor de electrones.
9. Acumulador de litio sin marco según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el separador se selecciona del grupo de materiales que consiste en materiales cerámicos inorgánicos comprimidos Al_2O_3 , SiO_2 , vidrio, ZrO_2 en forma de nano-fibras, fibras o lámina porosa orgánica.

Fig. 1

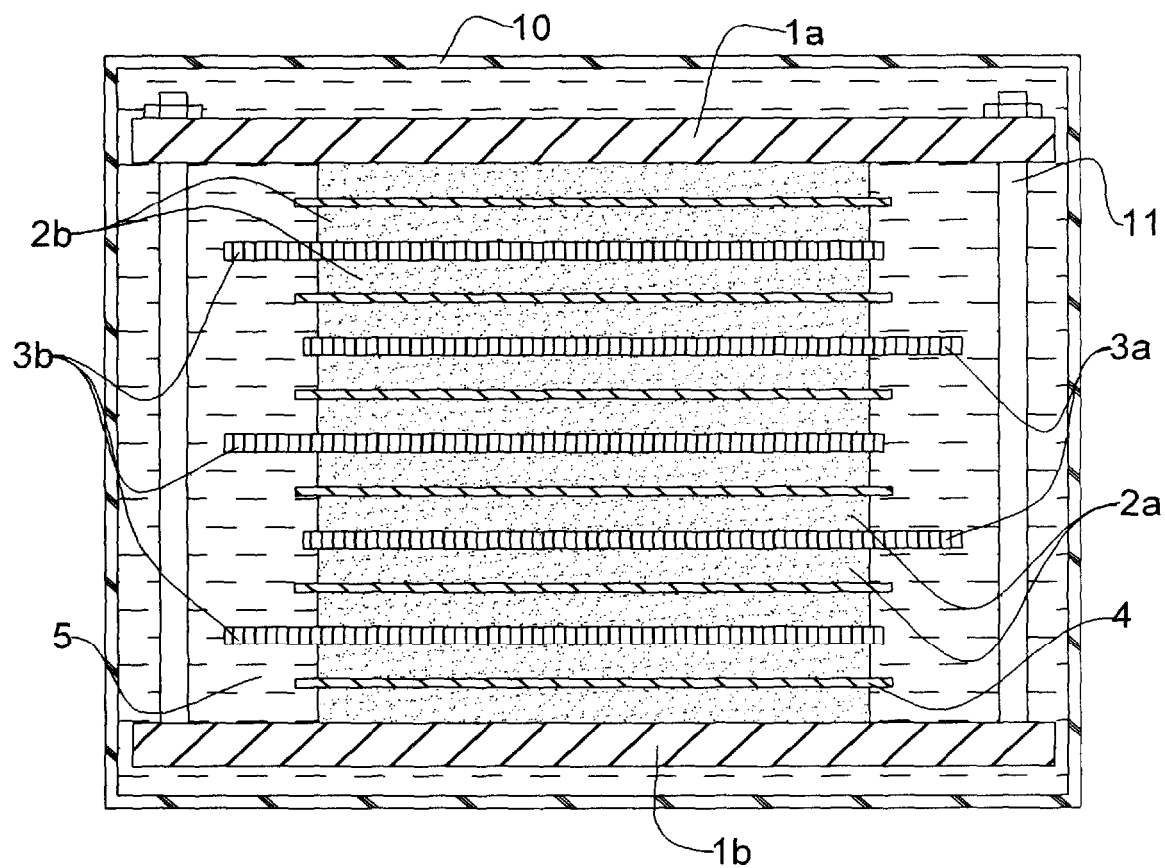


Fig. 2

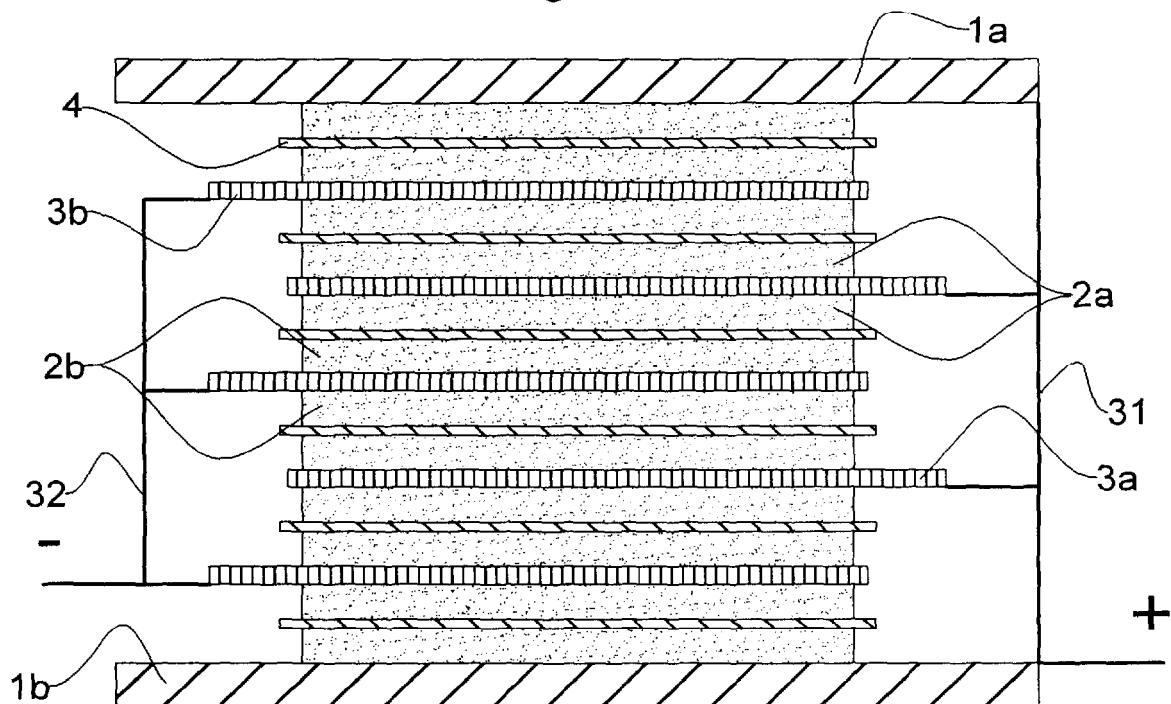


Fig. 3

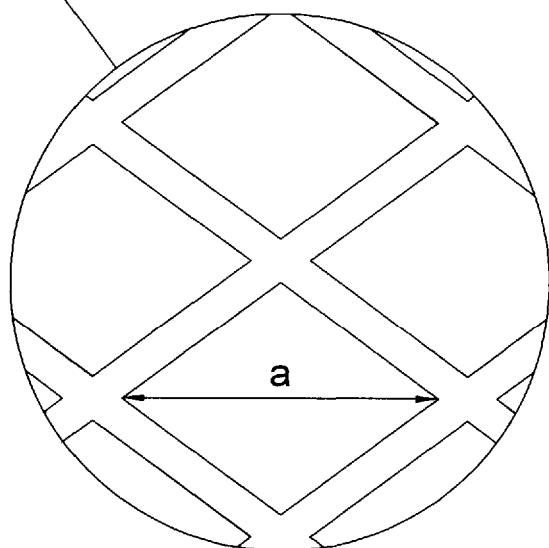
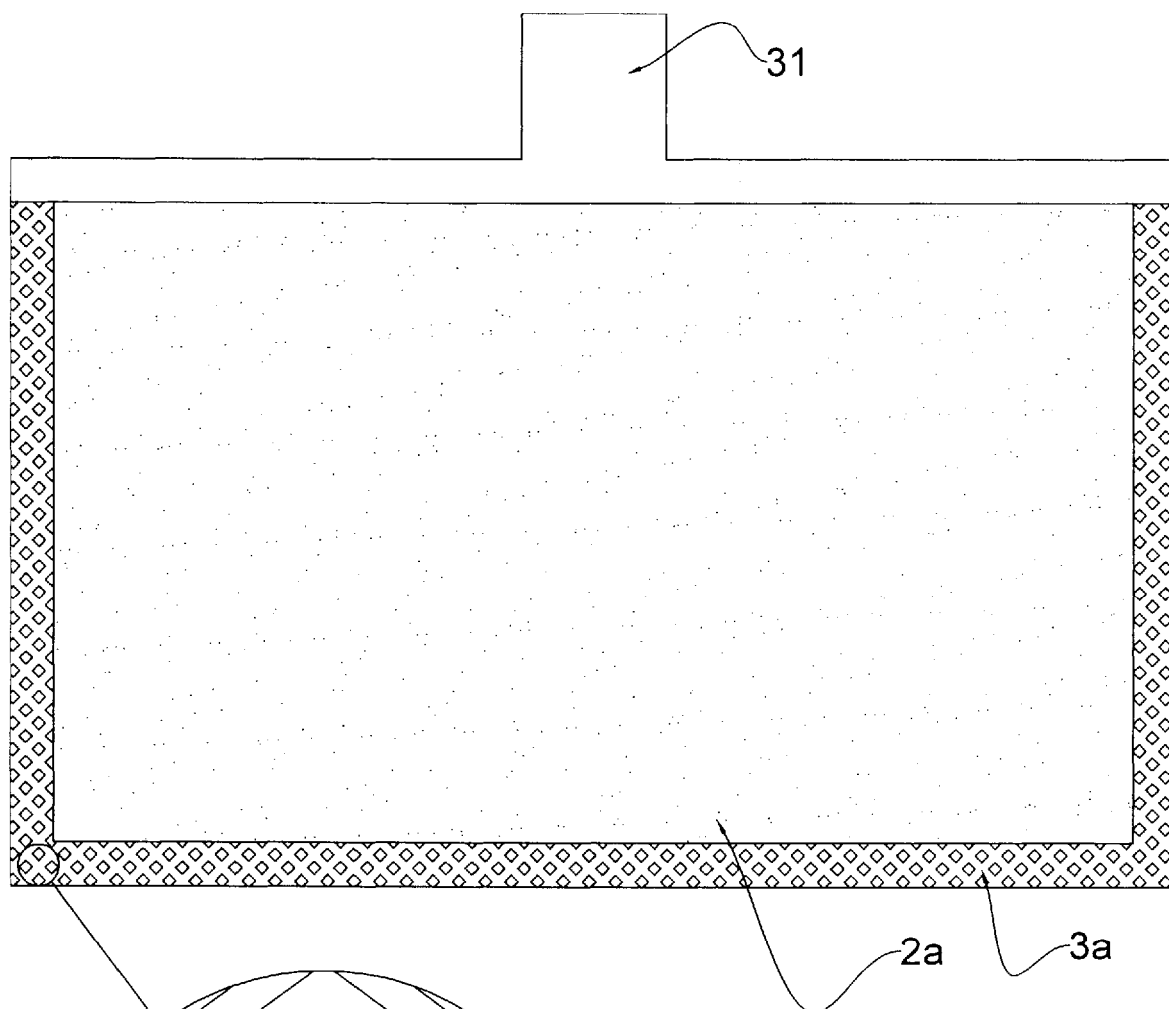


Fig. 3a

Fig. 4

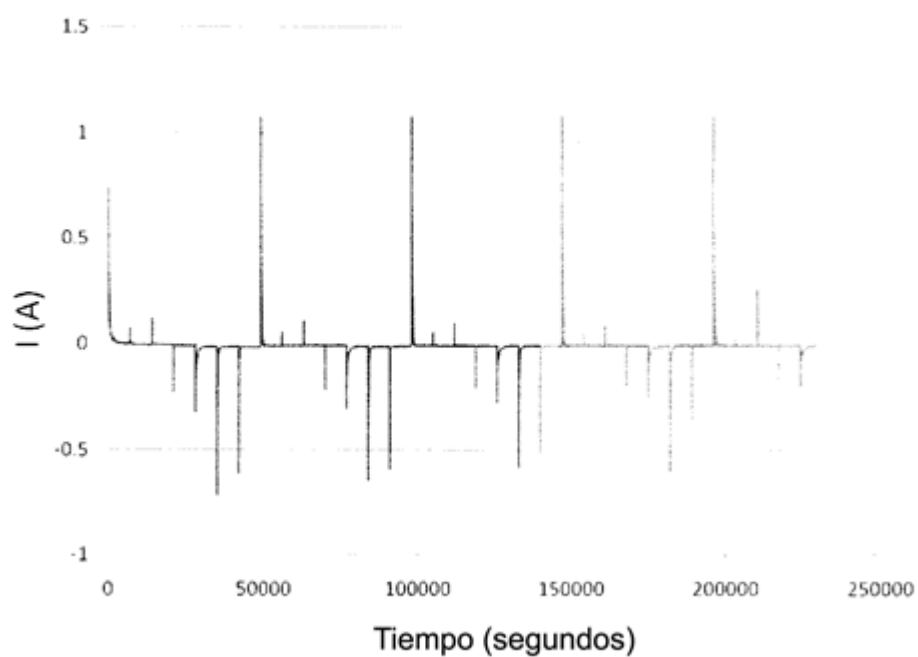


Fig. 5

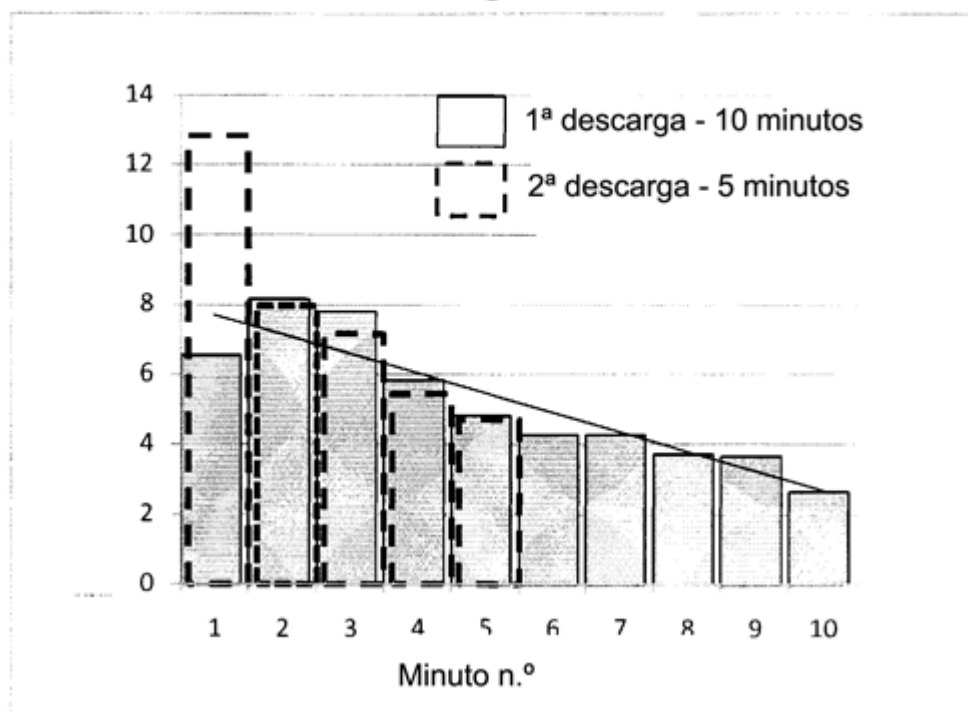


Fig. 6

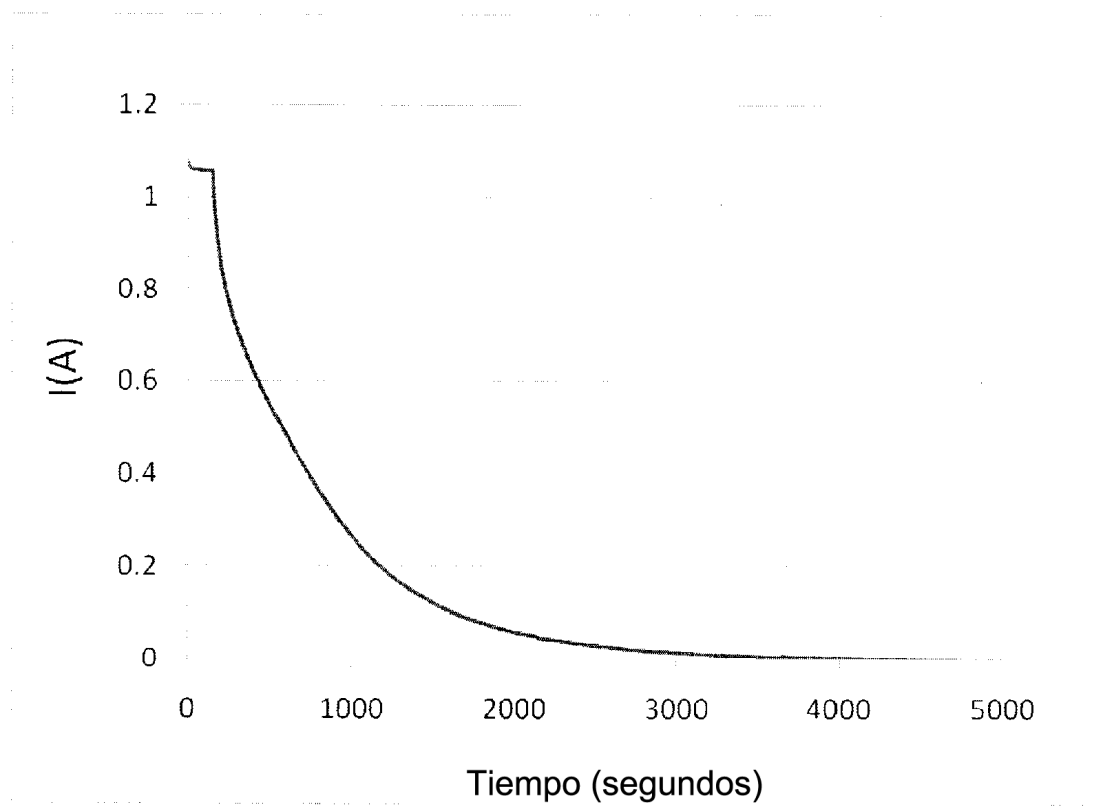


Fig. 7

