

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 780**

51 Int. Cl.:

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 10/63 (2014.01)

H01M 2/10 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 10/48 (2006.01)

H01M 10/6571 (2014.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 2/30 (2006.01)

H01M 10/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2014** **PCT/US2014/059726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2015** **WO15102708**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2014** **E 14877290 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** **EP 3055899**

54 Título: **Batería para todo clima y fabricación y uso de la misma**

30 Prioridad:

11.10.2013 US 201361890012 P

17.04.2014 US 201414255780

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

26.04.2019

73 Titular/es:

EC POWER LLC (100.0%)
341 North Science Park Road Suite 206
State College, Pennsylvania 16803, US

72 Inventor/es:

WANG, CHAO-YANG;
GE, SHANHAI;
JI, YAN y
XU, TIANREN

74 Agente/Representante:

CAMPELLO ESTEBARANZ, Reyes

ES 2 710 780 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 para todo clima y fabricación y uso de la misma

- 5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de Estados Unidos número 14/255.780, presentada el 17 de abril de 2014, que reivindica la prioridad de la solicitud provisional de Estados Unidos número 61/890.012, presentada el 11 de octubre de 2013.

CAMPO TÉCNICO

10

La presente invención se refiere generalmente a baterías recargables, y más particularmente, a una batería recargable que proporciona alta potencia y energía a temperaturas bajo cero. Dichas baterías incluyen baterías de iones de litio para vehículos, almacenamiento de energía de la red y sistemas de respaldo de energía para exteriores.

15

ANTECEDENTES

- Las baterías recargables para electrónica, transporte y almacenamiento de energía de la red suelen sufrir problemas de seguridad y bajo rendimiento a temperaturas extremas. A bajas temperaturas, especialmente a temperaturas bajo 20 cero, las baterías recargables, especialmente las baterías de iones de litio, muestran un rendimiento de potencia muy bajo y poca energía debido a la lenta cinética electroquímica y los procesos de transporte que tienen lugar en la celda de la batería. A altas temperaturas, las baterías de iones de litio se convierten en un peligro para la seguridad. Existe una gran necesidad de que todas las baterías para todo clima (ACB) ofrezcan un alto rendimiento de manera eficiente y segura a todas las temperaturas ambientales.

25

- El documento de patente US 2010/173179 A1 describe un paquete de baterías que tiene al menos una batería con dos contactos eléctricos en el que un circuito paralelo que comprende una primera y una segunda resistencia está dispuesto entre un primer contacto y un primer polo. La primera resistencia se apaga a una primera temperatura y la segunda resistencia se apaga a una segunda temperatura, por lo que la primera temperatura es más alta que la 30 segunda temperatura, y la primera resistencia tiene una capacidad de transporte de corriente más alta que la segunda resistencia. El circuito sirve como una protección de fusible para la batería contra el sobrecalentamiento tanto cuando la batería se está cargando como cuando la batería se está descargando.

- El documento de patente JP 2010 205710 A describe un dispositivo para ajustar la temperatura de la batería que 35 incluye una batería secundaria y un medio de control. La batería secundaria comprende terminales de electrodo que tienen una resistencia diferente en al menos uno de entre un electrodo positivo y un electrodo negativo. Los medios de control cambian a través de los terminales de electrodo de conexión eléctrica de acuerdo con la temperatura de la batería secundaria.

- El documento de patente US 2006/275653 A1 describe una batería secundaria y un circuito de protección para la 40 batería secundaria. El circuito de protección puede interrumpir la entrada de corriente eléctrica en la batería secundaria cuando la temperatura de la batería secundaria aumenta debido a una sobrecarga y también puede proteger la batería secundaria en el caso de que la batería secundaria ya cargada esté expuesta a una temperatura alta debido al aumento de una temperatura externa o interna de la batería secundaria. El circuito de protección 45 incluye medios que tienen un extremo conectado a un primer electrodo de la batería secundaria, para restringir la corriente eléctrica; medios de conmutación para conectar un segundo electrodo de la batería secundaria a un primer electrodo externo, o al medio de restricción de corriente en respuesta a la temperatura; y un cable conductor para conectar el primer electrodo de la batería secundaria a un segundo electrodo.

- El documento de patente JP 2012 069280 A describe un dispositivo de calentamiento de batería que comprende un 50 elemento resistivo dispuesto en contacto térmico con una batería de almacenamiento y que genera calor por energización; un sensor de temperatura de batería para detectar la temperatura de la batería de almacenamiento; un convertidor de corriente continua en corriente continua (CC/CC) para transformar una tensión de entrada/salida de la batería de almacenamiento; y un dispositivo de control para controlar el funcionamiento del convertidor CC/CC. El 55 elemento resistivo tiene tales características de resistencia a la temperatura que aumentan la resistencia con la disminución de la temperatura del propio elemento resistivo, y se conecta eléctricamente en serie con la batería de almacenamiento. Cuando un valor detectado por el sensor de temperatura de la batería es inferior a la temperatura de referencia preestablecida, el dispositivo de control opera el convertidor de CC/CC, por lo que la carga y la descarga se repiten entre la batería de almacenamiento y el convertidor de CC/CC.

RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

Una ventaja de la presente divulgación es una batería recargable, tal como una batería de iones de litio, que tiene un nivel de resistencia interna (R_1) en un intervalo de temperatura de la batería entre una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2), y que tiene un segundo nivel de resistencia interna (R_2) fuera del intervalo de $T_1 - T_2$, y un interruptor que activa R_2 cuando la temperatura de la batería está fuera del intervalo de $T_1 - T_2$. Dicha batería recargable puede operarse a un nivel de resistencia interna en un intervalo de temperatura, por ejemplo, la batería puede operarse a un nivel bajo de resistencia interna durante el funcionamiento normal de la batería sobre temperaturas operativas normales, y al otro nivel de resistencia interna sobre otras temperaturas o intervalos. Por ejemplo, la batería recargable puede mostrar ventajosamente una resistencia interna inusualmente alta a temperaturas bajo cero, de modo que el calor interno generado por el funcionamiento de la batería en R_2 se intensifique lo suficiente como para provocar un rápido calentamiento de la batería y que posteriormente permita que la batería produzca una alta potencia y energía a pesar de funcionar a baja temperatura ambiente.

Estas y otras ventajas se satisfacen, al menos en parte, por una batería recargable que comprende: una o más celdas electroquímicas; al menos un terminal negativo y al menos un terminal positivo formando una primera resistencia interna (R_1) sobre un intervalo de temperatura de la batería entre una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2); al menos un terminal de alta resistencia conectado eléctricamente al menos a una hoja de resistencia dentro de una celda de la batería o entre las celdas de la batería formando una segunda resistencia interna (R_2), siendo R_2 mayor que R_1 ; y un interruptor configurado para conectar o desconectar eléctricamente el al menos un terminal de alta resistencia con al menos un terminal positivo o al menos un terminal negativo para activar R_2 cuando la temperatura de la batería está fuera del intervalo de $T_1 - T_2$. Las formas de realización de la presente divulgación incluyen en las que el valor de R_2/R_1 está comprendido entre e incluyendo de 2 a 500, por ejemplo, el valor de R_2/R_1 está comprendido entre e incluyendo de 2 a 100, o de 2 a 50, cuando el valor de R_2 se determina a aproximadamente 2°C por debajo de T_1 y R_1 se determina en T_1 . Las formas de realización adicionales o alternativas incluyen en las que el valor de R_2/R_1 está comprendido entre e incluyendo de 2 a 500, por ejemplo, el valor de R_2/R_1 está comprendido entre e incluyendo de 2 a 100, o de 2 a 50, cuando el valor de R_2 se determina a aproximadamente 2°C por encima de T_2 y R_1 se determina en T_2 .

En ciertos aspectos de la presente divulgación, una batería recargable incluye en la que al menos un terminal de alta resistencia está conectado eléctricamente al menos a una hoja de resistencia dentro de una celda de la batería o en la que al menos una hoja de resistencia es parte integral del colector de corriente de un electrodo de la celda de la batería. Por ejemplo, la batería recargable puede incluir una o más hojas de resistencia incrustadas dentro de pilas o condensadores es espiral de hojas de electrodos-separador de una batería convencional y tres terminales para operar la batería. Los terminales permiten el funcionamiento de la batería en un nivel de baja resistencia R_1 o en un nivel de alta resistencia R_2 . Los tres terminales pueden incluir uno de los terminales positivos y dos negativos o dos terminales positivos y uno negativo. Se prefiere la configuración anterior. Los dos terminales de la misma polaridad se pueden conectar adicionalmente mediante un interruptor que se auto-activa térmicamente o se acciona mediante un controlador de temperatura de tal manera que la batería cambia entre los terminales para operar la batería en R_1 y los terminales para operar la batería en R_2 , dependiendo de la temperatura de la batería.

Las formas de realización de la presente divulgación incluyen en las que la al menos una hoja de resistencia está configurada para tener dos pestañas, con una pestaña conectada eléctricamente a otras pestañas de electrodo en la batería para formar un terminal de baja resistencia, y formando la otra pestaña de la al menos una hoja de resistencia el al menos un terminal de alta resistencia o en donde la al menos una hoja de resistencia es la misma que uno o ambos de los dos colectores de corriente de metal utilizados en una celda de batería, o una porción de los dos colectores de corriente de metal.

Las formas de realización adicionales de la divulgación incluyen una batería recargable que incluye una o más hojas de resistencia o láminas en el exterior y entre las celdas de batería en un módulo, de manera que las hojas de la resistencia no entran en contacto directamente con el electrolito de la batería y las celdas de batería no necesitan modificación. Las hojas de resistencia están conectadas en serie con celdas de batería con un interruptor activado térmicamente en medio. Tal construcción puede actuar para cambiar los niveles de resistencia del módulo de batería en función de la temperatura.

Otro aspecto de la presente divulgación es un método para operar una batería recargable. El método comprende operar una batería que comprende una o más celdas electroquímicas, al menos un terminal negativo y al menos un terminal positivo formando una primera resistencia interna (R_1) sobre un intervalo de temperatura de la batería entre

una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2), al menos un terminal de alta resistencia conectado eléctricamente al menos a una hoja de resistencia dentro de una celda de la batería o entre las celdas de la batería formando una segunda resistencia interna (R_2), siendo R_2 mayor que R_1 , activando un interruptor configurado para conectar o desconectar eléctricamente el al menos un terminal de alta resistencia con al menos un terminal positivo o al menos un terminal negativo que activa R_2 cuando la temperatura de la batería está fuera del intervalo de $T_1 - T_2$.

Otro aspecto de la presente divulgación es un método para activar una batería recargable desde una temperatura ambiente muy baja, por ejemplo, -40°C , para una producción de alta potencia y energía. En tales entornos fríos, la batería se encuentra inicialmente en el nivel de resistencia alto, y el proceso de activación comprende descargar la batería mediante un ciclo de tensión constante y corriente constante (CVCC) donde se establece la tensión constante, por ejemplo, entre 0,2 y 1 V, y el límite de corriente se establece en un intervalo de 1 C a 10 C. Entonces se produce la corriente constante en el límite. Este proceso de activación da como resultado la generación de un calor interno significativo dentro de la batería, elevando la temperatura de la batería mucho más en un periodo de tiempo muy corto, por ejemplo, 30 segundos. A la temperatura más alta de la batería, la batería para todo clima cambia automáticamente al modo de baja resistencia, capaz de generar una alta potencia y energía comparable a la temperatura ambiente.

Las formas de realización de los métodos incluyen cualquier característica o configuración individual la o combinación de las diversas características y configuraciones de la batería recargable de la presente divulgación. En algunas formas de realización, por ejemplo, el valor de R_2/R_1 está entre e incluyendo de 2 a 500, por ejemplo, el valor de R_2/R_1 está entre e incluyendo de 2 a 100, o de 2 a 50, cuando el valor de R_2 se determina en aproximadamente 2°C por debajo de T_1 y R_1 se determina en T_1 . Las formas de realización adicionales o alternativas incluyen en las que el valor de R_2/R_1 está comprendido entre e incluyendo de 2 a 500, por ejemplo, el valor de R_2/R_1 está comprendido entre e incluyendo de 2 a 100, o de 2 a 50, cuando el valor de R_2 se determina a aproximadamente 2°C por encima de T_2 y R_1 se determina en T_2 .

Las ventajas adicionales de la presente invención se harán fácilmente evidentes para los expertos en esta técnica a partir de la siguiente descripción detallada, en la que solo se muestra y se describe la forma de realización preferida de la invención, simplemente a modo de ilustración del mejor modo contemplado para realizar la invención. Como se comprenderá, la invención apta para otras formas de realización diferentes, y sus diversos detalles pueden modificarse en diversos aspectos obvios, todos sin apartarse de la invención. Por consiguiente, los dibujos y la descripción deben considerarse de naturaleza ilustrativa y no restrictiva.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Se hace referencia a los dibujos adjuntos, en los que los elementos que tienen las mismas designaciones de números de referencia representan elementos similares desde el principio hasta el fin y en los que:

La Figura 1 es un esquema que muestra la construcción de una batería para todo clima (ACB) que tiene varias hojas/láminas de resistencia integradas dentro de una pila de conjuntos de electrodo-separador, un terminal negativo de alta resistencia $\text{HiR}(-)$ y un terminal negativo de baja resistencia $\text{LoR}(-)$, un terminal positivo (+), y un interruptor activado térmicamente que conecta los terminales $\text{HiR}(-)$ y $\text{LoR}(-)$, de acuerdo con una forma de realización de la presente divulgación.

La Figura 2 ilustra una construcción de una batería para todo clima compuesta por una hoja/lámina de resistencia integrada en el medio de una pila de conjunto de electrodo-separador de acuerdo con una forma de realización de la presente divulgación.

Las Figuras 3A-3F muestran seis diseños de una hoja/lámina de resistencia con dos pestañas de acuerdo con las formas de realización de la presente divulgación. Una pestaña está conectada eléctricamente o soldada a todas las pestañas de las hojas de electrodos negativos para formar el terminal $\text{LoR}(-)$, y la otra está conectada al terminal $\text{HiR}(-)$. La Figura 3A ilustra dos pestañas ubicadas en el mismo lado de la hoja separadas por un pequeño corte en el centro para controlar la trayectoria de resistencia entre las dos pestañas; la Figura 3B ilustra dos pestañas que están ubicadas en el lado opuesto; la Figura 3C ilustra dos pestañas ubicadas en el mismo lado hacia los bordes exteriores; la Figura 3D ilustra dos pestañas en el lado opuesto hacia los bordes exteriores; la Figura 3E ilustra una hoja de resistencia con patrón; la Figura 3F ilustra una hoja de resistencia con revestimiento selectivo.

La Figura 4 muestra la construcción de un módulo de batería de doble celda con una hoja/lámina de resistencia entre las dos celdas, es decir, fuera de cada alojamiento de celda sin contacto directo con el electrolito de la batería de acuerdo con una forma de realización de la presente divulgación.

La Figura 5 ilustra un par de condensadores en espiral que intercalan una hoja/lámina de resistencia antes

de la inserción en una carcasa rígida o de empaquetarse en una celda de bolsa, de acuerdo con una forma de realización de la presente divulgación.

La Figura 6 es un diagrama esquemático que ilustra un condensador en espiral desplegado contenido en una celda de bolsa en la que la hoja de electrodo positivo tiene varias pestañas estrechamente separadas soldadas entre sí para formar el terminal positivo (+), y la hoja de electrodo negativo tiene algunas pestañas estrechamente separadas soldadas entre sí para formar un terminal de baja resistencia LoR(-), así como una pestaña alejada que forma el terminal de alta resistencia HiR(-), de acuerdo con una forma de realización de la presente divulgación. El terminal LoR(-) está conectado con el terminal HiR(-) mediante un interruptor activado térmicamente.

La Figura 7 ilustra un diseño diferente de un condensador en espiral desplegado con hojas de electrodos positivo y negativo que presentan varias pestañas estrechamente separadas y una pestaña alejada, respectivamente, de acuerdo con una forma de realización de la presente divulgación. Este diseño tiene cuatro terminales fuera de la carcasa de la celda, es decir, dos positivos, LoR(+) y HiR(+), y dos negativos, LoR(-) y HiR(-). Los dos interruptores en ambos lados proporcionan más de dos niveles de resistencia interna de acuerdo con la temperatura de la batería y los algoritmos de conmutación.

Las Figuras 8, 9 y 10 ilustran conjuntos de electrodos de condensador en espiral planos que tienen una o más hojas de resistencia de acuerdo con las formas de realización de la presente divulgación.

Las Figuras 11A-11B muestran una serie de gráficos para ilustrar el comportamiento de descarga 1 C desde -30°C de una batería para todo clima (ACB) de 26 Ah de acuerdo con una forma de realización de la presente divulgación. La Figura 11A compara la curva de descarga 1 C de la ACB con la batería de iones de litio convencional (LiB) a -30°C. La Figura 11B compara la evolución de la temperatura de la batería con el tiempo entre la ACB y la LiB convencional.

Las Figuras 12A y 12B muestran la capacidad de la batería y la energía en función de la temperatura ambiente, tanto para la ACB como para la LiB convencional, respectivamente.

Las Figuras 13A-13C son una serie de gráficos que muestran el rendimiento de potencia de una ACB a -30°C bajo la prueba de caracterización de pulso de potencia híbrida (HPPC). La Figura 13A muestra el perfil de corriente de una prueba de caracterización de pulso de potencia híbrida (HPPC); la Figura 13B muestra una respuesta de tensión de 26 Ah de la ACB en una prueba HPPC; y la Figura 13C muestra la potencia de descarga y carga de la ACB de 26 Ah a -30°C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA DIVULGACIÓN

La presente divulgación se refiere a una batería recargable que puede suministrar potencia y energía mejoradas a temperaturas bajo cero en comparación con las baterías recargables convencionales. Dichas baterías se denominan en el presente documento como una batería para todo clima (ACB). Como se usa en el presente documento, el término batería representa cualquier dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica recargable que contiene una o más celdas electroquímicas. Los elementos básicos de una celda de batería incluyen un electrodo de ánodo revestido en un colector de corriente, un separador, un electrodo de cátodo revestido en otro colector de corriente y un electrolito.

En un aspecto de la presente divulgación, la batería recargable puede amplificar el calentamiento interno dentro de las celdas de la batería a bajas temperaturas ambientales, de modo que los procesos electroquímicos y de transporte que controlan el rendimiento de la batería pueden mejorarse en gran medida. El calentamiento interno de la batería se puede abordar, en parte, mediante la configuración de una batería con una o más hojas de resistencia para calentar una o más celdas de la batería y un interruptor para permitir que la batería funcione a una resistencia alta o una resistencia baja en función de la temperatura de la batería.

La configuración de la batería de la presente divulgación se puede aplicar a una diversidad de baterías tales como, pero sin limitación, baterías de ión litio, polímero de litio, ácido de plomo, hidruro de níquel-metal, níquel-manganeso-cobalto, litio-azufre, litio-aire y todas las baterías de estado sólido. La batería recargable puede estar en forma de, por ejemplo, una bolsa, ser cilíndrica, prismática o de forma angular. Dichas baterías son útiles para aplicaciones de transporte, aeroespaciales, militares y de almacenamiento de energía estacionario.

Una ventaja de la batería para todo clima de la presente divulgación es que la resistencia interna de la batería llega a ser muy alta a temperaturas por debajo de las temperaturas operativas normales, por ejemplo, menos de 5°C o a temperaturas bajo cero (temperaturas inferiores a aproximadamente 0°C, por ejemplo, menos de aproximadamente -10°C, -20°C, -30°C, o -40°C). La alta resistencia interna de la batería crea calor dentro de la batería que puede usarse para calentar la batería. Preferiblemente, la resistencia interna de la batería llega a ser lo suficientemente alta como para calentar rápidamente la batería en decenas de grados Celsius en segundos o en unos pocos minutos.

Una vez que la temperatura de la batería alcanza un intervalo entre 0°C y la temperatura operativa normal de la batería, típicamente a aproximadamente 5°C o más, la alta resistencia interna se desactiva, lo que permite que la ACB funcione con un modo de baja resistencia interna, tan bajo como en baterías convencionales, lo que permite que la batería entregue alta potencia y energía a pesar de estar en un entorno de temperatura ambiente muy baja.

- 5 De manera ventajosa, las baterías recargables de la presente divulgación no requieren dispositivos de refuerzo de tensión para cambiar la resistencia interna de la batería con la temperatura. Por ejemplo, las baterías recargables de la presente divulgación no incluyen un transformador o un convertidor de CC/CC para alimentar una resistencia con el fin de cambiar la resistencia interna de la batería con la temperatura como una forma de realización.
- 10 En un aspecto de la presente divulgación, una batería recargable incluye un nivel de resistencia interna (R_1) sobre un intervalo de temperatura de la batería entre una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2) y un segundo nivel de resistencia interna (R_2) fuera de T_1 o T_2 . En algunas formas de realización, el valor de R_2/R_1 está entre e incluyendo de 2 a 500, por ejemplo, el valor de R_2/R_1 está entre e incluyendo de 2 a 100, o de 2 a 50, cuando el valor de R_2 se determina en aproximadamente 2°C por debajo de T_1 y R_1 se determina en T_1 . Las formas de
- 15 realización adicionales o alternativas incluyen en las que el valor de R_2/R_1 está comprendido entre e incluyendo de 2 a 500, por ejemplo, el valor de R_2/R_1 está comprendido entre e incluyendo de 2 a 100, o de 2 a 50, cuando el valor de R_2 se determina a aproximadamente 2°C por encima de T_2 y R_1 se determina en T_2 . En formas de realización adicionales o alternativas, T_1 es menor de aproximadamente 5°C, por ejemplo, preferiblemente menor de aproximadamente 0°C, -10°C, -20°C, -30°C, o -40°C; y T_2 es una temperatura superior a la temperatura operativa
- 20 normal u óptima de una batería recargable determinada, por ejemplo, superior a aproximadamente 50°C.

Un ejemplo de una batería de este tipo incluye una batería recargable que comprende al menos un terminal negativo y al menos un terminal positivo para operar la batería en R_1 , por ejemplo, a un nivel de resistencia interna baja (LoR), entre T_1 y T_2 , y al menos un terminal de alta resistencia para operar la batería en R_2 , por ejemplo, a un alto

25 nivel de resistencia interna (HiR), cuando la temperatura de la batería está fuera de T_1 o T_2 . El terminal de alta resistencia puede ser un terminal negativo adicional (es decir, un HiR(-)) o un terminal positivo adicional (es decir, un HiR(+)).

Una batería recargable de este tipo puede incluir un interruptor que cambia los niveles de resistencia de la batería.

- 30 Por ejemplo, el interruptor puede activar los terminales de baja resistencia de la batería, por ejemplo, LoR (-) y/o LoR (+), para operar la batería cuando la temperatura de la batería está entre T_1 y T_2 , y puede activar uno o más terminales de alta resistencia, por ejemplo, HiR(-) y/o HiR(+), cuando la temperatura de la batería está fuera de T_1 o T_2 .
- 35 El interruptor de la presente divulgación puede incluir aquellos activados por dispositivos térmicamente sensibles tales como una cápsula líquida de glicol-agua que se expande al congelarse y empuja el interruptor para abrirlo, un material de cambio de fase que experimenta una transición de fase y un cambio de volumen apreciable en T_1 o T_2 , o ambos, o un interruptor bimetálico, o un material sólido cuyo volumen se expande de forma apreciable a la temperatura T_1 o T_2 , o ambas, por ejemplo.
- 40 El interruptor de la presente divulgación puede estar compuesto por un relé electromecánico y un controlador de temperatura, o un relé de estado sólido con un sensor de temperatura, un MOSFET de potencia con un sensor de temperatura, o un interruptor de alta corriente con un sensor de temperatura. Como alternativa, el interruptor que conecta los terminales LoR(-) y HiR(-) se puede realizar mediante un controlador que tiene un circuito eléctrico y un
- 45 sensor de temperatura de celda en un sistema de administración de batería.

En la presente divulgación, la batería recargable incluye al menos una hoja de resistencia que está conectada eléctricamente al terminal de alta resistencia. La al menos una hoja de resistencia se puede ubicar dentro de una celda de batería (expuesta al electrolito), o fuera y entre dos celdas de la batería, o una combinación de algunas

50 hojas de resistencia dentro de las celdas y algunas hojas de resistencia fuera de las celdas. Además, la hoja de resistencia configurada con una celda de la batería puede ser parte integral del colector de corriente de un electrodo de la celda de la batería.

- Como se usa en el presente documento, una hoja de resistencia es un material que tiene una conductividad eléctrica
- 55 similar o inferior en relación con una lámina colectora de corriente no modificada de un electrodo de batería, pero provoca un aumento significativo en la resistencia eléctrica interna de la batería cuando se activa durante el funcionamiento de la batería. La hoja de resistencia tiene preferiblemente una resistencia en unidades de ohmios igual al valor numérico de entre 0,1 y 5 dividido por la capacidad de la batería en amperios-hora (Ah), por ejemplo, entre aproximadamente 0,5 a 2 dividido por la capacidad de la batería en Ah. Por ejemplo, la hoja de resistencia

para una batería de 20 Ah está preferiblemente entre aproximadamente 0,005 Ohm (0,1 dividido por 20) a aproximadamente 0,25 Ohm (5 dividido por 20), por ejemplo, entre aproximadamente 0,025 Ohm (0,5 dividido por 20) hasta aproximadamente 0,1 Ohm (2 dividido por 20).

- 5 Las hojas de resistencia de la presente divulgación pueden ser cualquier material suficientemente conductor que sea estable cuando se expone a electrolitos de batería y dentro de la ventana de tensión electroquímica de una batería para todo clima cuando la hoja de resistencia se expone a un entorno de este tipo. Dichas hojas de resistencia pueden estar hechas de, por ejemplo, grafito, grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), acero inoxidable, níquel, cromo, nicromo, cobre, aluminio, titanio o combinaciones de los mismos. Si se usan fuera de las celdas de la batería
- 10 y entre dos celdas adyacentes en un módulo, las hojas de resistencia no necesitan ser anticorrosivas y, por lo tanto, hay materiales adicionales disponibles para su uso como hojas de resistencia de la presente divulgación. En ciertas formas de realización, la hoja de resistencia de la presente divulgación es preferiblemente plana con una gran área de superficie, de modo que puede tener un buen contacto con los componentes adyacentes de la batería. Las hojas de resistencia de la presente divulgación pueden tener un espesor entre aproximadamente 1 micrómetro y
- 15 aproximadamente 150 micrómetros con un intervalo preferido de aproximadamente 5 a aproximadamente 60 micrómetros. Las láminas de resistencia que tienen una gran resistencia eléctrica, una alta conductividad térmica y una pequeña capacidad de calor son útiles para ciertas formas de realización de la presente divulgación.

La resistencia de la hoja de resistencia puede ajustarse por el patrón de la hoja, es decir, eliminando material de la

20 hoja de resistencia. El patrón permite que una hoja de resistencia tenga un espesor suficiente para la resistencia mecánica y la soldabilidad, pero una resistencia reducida. Los patrones con esquinas redondeadas tienen la ventaja de reducir la acumulación de temperatura en la esquina de un patrón. Se pueden fabricar hojas de resistencia con patrón mediante fotograbado, mecanizado de descarga eléctrica, corte por chorro de agua, corte por láser, estampado, etc.

- 25 En algunas formas de realización, una porción sustancial de la superficie de una hoja de resistencia puede revestirse para evitar reacciones químicas no deseadas o conexión eléctrica con un electrolito. Por ejemplo, las hojas de resistencia pueden revestirse selectivamente, con parte de su superficie no recubierta para la conexión eléctrica a otras pestañas o terminales y con el resto de la superficie recubierta y, por lo tanto, aislada eléctrica y químicamente.
- 30 Se puede aplicar un revestimiento protector para cubrir completamente toda la superficie de las hojas de resistencia al principio, y luego se puede quitar selectivamente el revestimiento en cierta área para permitir la conexión eléctrica necesaria con otras pestañas o terminales. El revestimiento protector debe ser térmicamente conductor, eléctricamente aislante y químicamente estable dentro de una celda de batería. Puede estar hecho de polímeros, óxidos metálicos y otros. Los ejemplos de materiales poliméricos para el revestimiento protector incluyen: polietileno,
- 35 polipropileno, polipropileno clorado, poliéster, poliimida, PVDF, PTFE, nylon o copolímeros de ellos. Los ejemplos de materiales de óxido metálico para el revestimiento protector incluyen óxidos de Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y combinaciones de los mismos. Se prefiere que el revestimiento protector tenga una constante dieléctrica alta. En algunas formas de realización, se puede usar adhesivo entre las hojas de resistencia y el revestimiento protector. El espesor del revestimiento protector puede estar entre 10 nm y 100 um, preferiblemente de 10 nm a 50 um. El
- 40 revestimiento debe ser lo suficientemente delgado para permitir una buena transferencia de calor, pero impermeable para proteger la hoja de resistencia del contacto con el electrolito dentro de una celda de batería. El revestimiento protector se puede aplicar sobre hojas de resistencia mediante métodos tales como encintado, laminado, revestimiento por inmersión, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, deposición química de vapor, deposición de capa atómica, colada de solución, electrodeposición, monocapa autoensamblada,
- 45 estereolitografía, oxidación de la superficie, y otros.

En ciertas configuraciones de la presente divulgación, la batería recargable incluye una o más pestañas o terminales de alta resistencia y una o más pestañas o terminales de baja resistencia. Los terminales de alta resistencia conectan eléctricamente una o más hojas de resistencia y las pestañas o terminales de baja resistencia están

50 configurados para operar la batería en un modo de baja resistencia interna.

Ventajosamente, la batería recargable de la presente divulgación puede configurarse fácilmente con componentes de batería recargable convencionales con una modificación mínima en ciertas formas de realización. En términos generales, una batería convencional, tal como una batería de iones de litio, incluye hojas de uno o más de los

55 electrodos de ánodo, separadores y electrodos de cátodo que pueden estar apilados o enrollados en un condensador en espiral y empaquetados en una funda de bolsa o carcasa rígida. Después, la bolsa o carcasa se llena con un electrolito. Los materiales activos de cátodo pueden incluir, por ejemplo, óxido de litio cobalto, fosfato de litio hierro, óxido de litio manganeso, óxidos de litio-níquel-cobalto-manganeso, óxidos en capas ricos en litio, o sus mezclas, etc. Los materiales activos de ánodo pueden incluir, por ejemplo, grafito, silicio, aleaciones de silicio, metal

de litio, aleaciones de litio tal como titanato de litio, sus mezclas, etc.

Por ejemplo, una batería de iones de litio convencional incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador, un colector de corriente de electrodo positivo, un colector de corriente de electrodo negativo, un electrolito y una tapa o recipiente de batería. El electrodo positivo revestido en una lámina colectora de corriente (por ejemplo, lámina de Al) y el electrodo negativo revestido en otra lámina colectora de corriente (por ejemplo, lámina de Cu) se apilan o enrollan con un separador interpuesto entre los mismos, y una solución de electrolito en la que se encuentra un electrolito disuelto en un solvente se impregna en el separador y los dos electrodos porosos.

10 Tanto los electrodos positivos como los negativos incluyen materiales activos, aglutinantes y agentes conductores descritos anteriormente, si es necesario. Los aglutinantes comunes incluyen PVDF (fluoruro de polivinilideno) y caucho de estireno-butadieno (SBR) y sal sódica de carboximetilcelulosa (CMC). Los agentes conductores suelen estar basados en carbono y mezclados con los materiales activos para aumentar la conductividad del electrodo.

15 Las sales de litio tales como LiPF_6 , LiBF_4 , etc. pueden usarse individualmente o en combinación como electrolito. Se pueden usar carbonato encadenado, carbonato anular, éster anular, compuestos de nitrilo y similares como el disolvente usado para disolver las sales de litio. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen carbonato de etileno (EC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dietilo, dimetoxietano, etc. Además, un electrolito de polímero-gel o un electrolito sólido puede utilizarse como el
20 electrolito.

Una batería recargable de la presente divulgación puede incluir los componentes convencionales de una batería recargable e incluir adicionalmente uno o más terminales de alta resistencia conectados a una o más hojas de resistencia, por ejemplo. La una o más hojas de resistencia se pueden colocar dentro de una celda de la batería o
25 entre las celdas de una batería o alguna combinación de las mismas, para generar calor dentro de la batería. Las siguientes figuras ilustran ciertas formas de realización de la presente divulgación.

Las Figuras 1 y 2 ilustran formas de realización de la presente divulgación. Como se muestra en la Figura 1, la batería recargable 110 tiene varias hojas de resistencia 112 integradas dentro de una pila de conjuntos de electrodo-separador. Los conjuntos de electrodo-separador incluyen electrodos de ánodo 114 que tienen pestañas de ánodo 114a, separadores 116 y electrodos de cátodo 118 que tienen pestañas de cátodo 118a. La batería 110 incluye
30 además un terminal negativo de baja resistencia $\text{LoR}(-)$ 120 y un terminal negativo de alta resistencia $\text{HiR}(-)$ 122, un interruptor 124 y un terminal positivo (+) 126.

35 En esta forma de realización, cada hoja de resistencia tiene dos pestañas (112a, 112b), que se pueden unir mediante soldadura. La pestaña de resistencia 112a y las pestañas de ánodo 114a de los electrodos de ánodo 114 están conectadas eléctricamente al terminal negativo de baja resistencia $\text{LoR}(-)$ 120 para formar un circuito de baja resistencia eléctrica. La pestaña de resistencia 112b está conectada eléctricamente al terminal negativo de alta resistencia $\text{HiR}(-)$ 122 para formar un circuito de alto nivel de resistencia eléctrica que se activa mediante el
40 interruptor 124. Las pestañas de cátodo 118a de los electrodos de cátodo 118 están conectadas eléctricamente entre sí y al terminal positivo 126. En este ejemplo en particular, el interruptor 124 es un interruptor activado térmicamente que puede conectar o desconectar eléctricamente un terminal $\text{LoR}(-)$ 120 y un terminal $\text{HiR}(-)$ 122.

El conjunto de ánodo-separador-cátodo-hoja de resistencia puede colocarse en un envase apropiado, por ejemplo, en una carcasa de una celda de bolsa y rellenarse con electrolito. En esta forma de realización, el conjunto de ánodo-separador-cátodo-hoja de resistencia está contenido en la carcasa 140. Los terminales negativo y positivo
45 pueden conectarse eléctricamente a un circuito externo 128a y 128b.

En resumen, la batería recargable ilustrada en la Figura 1 cuenta con tres terminales en el exterior de la carcasa 140, dos terminales negativos, $\text{LoR}(-)$ y $\text{HiR}(-)$, y un terminal positivo (+). Los dos terminales negativos, $\text{LoR}(-)$ y $\text{HiR}(-)$, se conectan adicionalmente mediante un interruptor sensible a la temperatura que se encuentra inmediatamente fuera de la batería. Durante el funcionamiento, cuando la temperatura de la batería está dentro de un intervalo operativo normal, definido como entre una primera temperatura T_1 y una segunda temperatura T_2 , el interruptor está CERRADO y la corriente de la batería pasa por alto las hojas de resistencia ya que la corriente
50 prefiere fluir a través del circuito de baja resistencia. En este caso, la batería funciona entre los terminales (+) y $\text{LoR}(-)$, mostrando una baja resistencia interna. Cuando la temperatura de la batería está fuera del intervalo normal de T_1 y T_2 , el interruptor está ABIERTO, dejando los terminales (+) y $\text{HiR}(-)$ operativos. Esto obliga a la corriente de la batería a fluir a través de las hojas de resistencia y, por lo tanto, presenta una alta resistencia interna. Por ejemplo, cuando la temperatura de la batería está por debajo de un intervalo normal, tal como por debajo de
55

aproximadamente 5 °C o en entornos bajo cero, la resistencia interna de la batería aumenta varias veces debido a la presencia de hojas de resistencia en la trayectoria de flujo actual. Una vez operado o activado, hay un intenso calentamiento interno (ya que la generación de calor de la batería es proporcional a su resistencia interna), lo que lleva a un rápido aumento de la temperatura de la batería hasta un punto que activa el interruptor sensible a la temperatura a CERRADO. El interruptor CERRADO activa inmediatamente el terminal LoR(-) para que esté operativo y reduce la resistencia interna de la batería. La combinación de baja resistencia interna y alta temperatura interna mejora sustancialmente la producción de potencia y energía de la batería a pesar de operar en entornos bajo cero.

- 10 La Figura 2 muestra otra configuración de una batería recargable que tiene al menos una hoja de resistencia insertada entre una pila de los conjuntos de electrodo-separador para generar calor en la batería. En esta forma de realización, la batería recargable 210 incluye una hoja de resistencia 212 colocada entre dos conjuntos de electrodo-separador 213a y 213b. La hoja de resistencia se coloca preferiblemente en el centro de la pila de electrodos para un calentamiento más uniforme y se puede intercalar por los separadores 217 que pueden ser iguales o diferentes a los separadores 216. Cada conjunto de electrodo-separador incluye electrodos de ánodo 214, separadores 216 y electrodos de cátodo 218. La batería 210 incluye además un terminal negativo de baja resistencia LoR(-) 220, un terminal negativo de alta resistencia HiR(-) 222, un interruptor 224 y un terminal positivo (+) 226.

- En esta forma de realización, la hoja de resistencia 212 tiene dos pestañas (212a, 212b), que se pueden unir por soldadura. La pestaña de resistencia 212a y las pestañas de ánodo 214a de los electrodos de ánodo 214 están conectadas eléctricamente al terminal negativo de baja resistencia LoR(-) 220 para formar un circuito de baja resistencia eléctrica. La pestaña de resistencia 212b está conectada eléctricamente al terminal negativo de alta resistencia HiR(-) 222 para formar un circuito de alto nivel de resistencia eléctrica que se activa mediante el interruptor 224. Las pestañas de cátodo 218a de los electrodos de cátodo 218 están conectadas eléctricamente entre sí y al terminal positivo 226. En este ejemplo en particular, el interruptor 224 es un interruptor activado térmicamente que puede conectar o desconectar eléctricamente un terminal LoR(-) 220 y un terminal HiR(-) 222.

- El conjunto de ánodo-separador-cátodo- hoja de resistencia puede colocarse en un envase apropiado, por ejemplo, en una carcasa de una celda de bolsa y rellenarse con electrolito. En esta forma de realización, el conjunto de ánodo-separador-cátodo- hoja de resistencia está contenido en la carcasa 240. Los terminales negativo y positivo pueden conectarse eléctricamente a un circuito externo 228a y 228b. La batería recargable 210 de la Figura 2 se puede operar de la misma manera que se ha descrito para la Figura 1.

- La Figura 3 ilustra diferentes configuraciones de hojas de resistencias que pueden usarse en las baterías recargables de la presente divulgación, incluidas las configuraciones mostradas en las Figuras 1 y 2. Cada hoja de resistencia, 310, 320, 330, 340, 350, 360 tiene dos pestañas, que se pueden unir mediante soldadura. Las pestañas en las diversas hojas de resistencia se pueden colocar en varias configuraciones, como se muestra en la Figura 3. Estas configuraciones incluyen: (a) 2 pestañas en el mismo lado (311, 312), separadas por el corte 314; (b) 2 pestañas en el lado opuesto de la hoja de resistencia y ubicadas aproximadamente en el centro del borde (321, 322); (c) y (e) 2 pestañas en el mismo lado, pero en los bordes exteriores de la hoja de resistencia (331, 332) y separadas por un corte 334; y (d) y (f) 2 pestañas en el lado opuesto de la hoja de resistencia, pero en los bordes exteriores (341, 342).

- En algunas formas de realización, la resistencia de la hoja de resistencia se puede ajustar a través de un patrón. Dicho patrón permite una hoja de resistencia más gruesa que si la resistencia de la hoja se ajustara haciéndola más delgada, lo que puede afectar adversamente a la resistencia mecánica o la soldabilidad de la hoja de resistencia con otras pestañas. Cuando se aplica un patrón, se prefieren las esquinas redondas sobre las esquinas rectas para minimizar los puntos calientes. Las hojas de resistencia con patrón se pueden fabricar por fotograbado, mecanizado de descarga eléctrica, corte por chorro de agua, corte por láser, estampado, etc. La Figura 3E ilustra una hoja de resistencia con patrón que puede usarse en las baterías recargables de la presente divulgación. La Figura 3E muestra 2 pestañas en el mismo lado, pero en los bordes exteriores de la hoja de resistencia (331, 332) y también el material retirado del interior de la hoja (es decir, el patrón general 352) con esquinas redondeadas (354). En otras formas de realización o en combinación con otras formas de realización, la hoja de resistencia se puede revestir con una capa delgada de polímero u óxido que sea térmicamente conductora, eléctricamente aislante y químicamente estable dentro de una celda de batería. La Figura 3F ilustra una hoja de resistencia que tiene un revestimiento en ambos lados principales de la hoja. En esta forma de realización particular, el revestimiento es un laminado (362) que rodea completamente la hoja de resistencia (364) pero expone las pestañas (341, 342).

En una forma de realización de la presente divulgación, una o más de las hojas de resistencia mostradas en la

Figura 3 se pueden usar en las configuraciones de las Figuras 1 o 2. Por ejemplo, para cualquier hoja de resistencia en la Figura 3, las pestañas etiquetadas como Pestaña 1 se pueden conectar (por ejemplo, soldarse) con todas las pestañas de las hojas de electrodo de ánodo en la batería. Juntas, forman el terminal de baja resistencia LoR(-) en la Figura 1 o la Figura 2. Las Pestañas 2 como se muestra en la Figura 3, se pueden soldar juntas para formar el terminal de alta resistencia HiR(-) en cualquiera de las Figura 1 o Figura 2.

En otras formas de realización de la presente divulgación, una batería recargable puede configurarse colocando una o más hojas de resistencia fuera de una celda de batería. Por ejemplo, con un módulo de batería que incluye múltiples celdas, una o más hojas de resistencia pueden intercalarse entre dos celdas adyacentes dentro del módulo de la batería. La Figura 4 ilustra una forma de realización de este tipo.

Como se muestra en la Figura 4, el módulo de batería 410 incluye una hoja de resistencia 412 colocada entre dos celdas 413a y 413b. La hoja de resistencia está colocada preferiblemente entre las celdas para proporcionar un calentamiento uniforme de las celdas y el módulo de batería, tal como interpuesta firmemente entre las dos celdas. Cada celda incluye electrodos de ánodo 414, separadores 416 y electrodos de cátodo. El módulo de batería 410 incluye además un terminal negativo de baja resistencia LoR(-) 420 que está conectado eléctricamente a cada celda del módulo y un terminal negativo de alta resistencia HiR(-) 422, que está conectado eléctricamente a la hoja de resistencia. El módulo de batería también incluye el interruptor 424 y los terminales positivos (+) 426a y 426b. Los terminales negativo y positivo pueden conectarse eléctricamente a un circuito externo 428a y 428b. El módulo de batería recargable 410 de la Figura 4 se puede operar de la misma manera que se ha descrito para la Figura 1.

Mientras que el módulo de batería 410 en la Figura 4 se ilustra como un módulo de doble celda con una hoja de resistencia entre las dos celdas, los módulos de batería de la presente divulgación pueden tener más de dos celdas y/o más de una hoja de resistencia posicionada en el medio de los módulos de celda. Por ejemplo, el módulo de batería puede tener 4, 5 o 6 celdas con una o más hojas de resistencia colocadas entre las celdas y alrededor de otras posiciones cerca de las celdas.

En una forma de realización de la presente divulgación, una o más de las hojas de resistencia mostradas en la Figura 3 se pueden usar en las configuraciones de la Figura 4. Por ejemplo, para cualquier hoja de resistencia en la Figura 3, las pestañas etiquetadas como Pestaña 1 se pueden conectar a los terminales negativos de las celdas, formando un terminal de baja resistencia para el módulo de batería, LoR(-). La Pestaña 2 de cualquiera de las hojas de resistencia mostradas en la Figura 3 se puede soldar para formar el terminal de alta resistencia del módulo de batería, HiR(-). La activación y el funcionamiento de dicho módulo de batería es el mismo que para una sola celda descrita anteriormente.

En otra forma de realización de la presente divulgación, una o más láminas de resistencia se pueden intercalar entre dos condensadores en espiral de un conjunto de electrodo-separador de una batería recargable. La Figura 5 ilustra una forma de realización de este tipo. Como se muestra en la Figura 5, la hoja de resistencia 512 está intercalada entre dos condensadores en espiral (513a, 513b). El diseño en esta forma de realización se puede usar con cualquier batería recargable convencional que contenga conjuntos de electrodos de condensador en espiral. Como se muestra adicionalmente en la Figura 5, la hoja de resistencia eléctrica 512 tiene dos pestañas (512a, 512b), que se pueden unir mediante soldadura. La pestaña de resistencia 512a está conectada eléctricamente a las pestañas de ánodo 514a de los electrodos de ánodo del condensador en espiral (no mostrado por conveniencia ilustrativa) y a un terminal negativo de baja resistencia LoR(-) (no mostrado) para formar un circuito de baja resistencia eléctrica. La pestaña de resistencia 512b está conectada eléctricamente al terminal negativo de alta resistencia HiR(-) (no mostrado) para formar un circuito de alto nivel de resistencia eléctrica. Las pestañas de cátodo 518a de los electrodos de cátodo del condensador en espiral están conectadas eléctricamente entre sí y a un terminal positivo (no mostrado por conveniencia ilustrativa). La batería recargable en esta forma de realización también incluiría un interruptor fuera de la batería que puede conectar o desconectar eléctricamente el terminal LoR(-) y el terminal HiR(-). La batería recargable 510 de la Figura 5 se puede operar de la misma manera que se ha descrito para la Figura 1.

Mientras que la configuración de la batería en la Figura 5 se ilustra como dos condensadores en espiral con una hoja de resistencia entre los mismos, las baterías recargables de la presente divulgación pueden tener más de dos condensadores en espiral y/o más de una hoja de resistencia posicionada en el medio del condensador en espiral. Además, la una o más hojas de resistencia se pueden revestir con una capa delgada de un polímero u óxido para aislarlas de un electrolito dentro de la batería. Por ejemplo, la batería puede tener tres o más condensadores en espiral con una o más hojas de resistencia colocadas entre un par de condensadores en espiral y/o alrededor de otras posiciones cerca de cada uno o algunos de los condensadores en espiral.

En una forma de realización de la presente divulgación, una o más de las hojas de resistencia mostradas en la Figura 3 se pueden usar en las configuraciones de la Figura 5. Por ejemplo, para cualquier hoja de resistencia en la Figura 3, las pestañas etiquetadas como Pestaña 1 se pueden conectar a los terminales negativos de las celdas, formando un terminal de baja resistencia para la batería, LoR(-). La Pestaña 2 de cualquiera de las hojas de resistencia mostradas en la Figura 3 se puede soldar para formar el terminal de alta resistencia de la batería, HiR(-). La activación y el funcionamiento de tal batería son los mismos que se describen para la batería de la Figura 1.

En una forma de realización de la presente divulgación, una batería recargable puede construirse sin usar una hoja de resistencia separada para producir el alto nivel de resistencia eléctrica interna de la batería. Por ejemplo, un circuito de alta resistencia eléctrica puede configurarse para ser parte integral del colector de corriente de un electrodo de la celda de la batería. En una forma de realización de la presente divulgación, una batería recargable incluye al menos un terminal negativo y al menos un terminal positivo para operar la batería en R_1 sobre T_1 y T_2 ; al menos un terminal de alta resistencia (por ejemplo, un terminal negativo o positivo adicional) para operar la batería en R_2 fuera de T_1 o T_2 ; y un interruptor que activa R_2 cuando la temperatura de la batería está fuera de T_1 o T_2 , en donde el al menos un terminal de alta resistencia está conectado eléctricamente al menos a una hoja de resistencia dentro de una celda de la batería, y en donde la al menos una hoja de resistencia forma parte integral del colector de corriente de un electrodo de la celda de la batería.

La Figura 6 ilustra una forma de realización de este tipo. La Figura 6 muestra un conjunto que incluye un electrodo de ánodo 614, un separador 616 y un electrodo de cátodo 618. Este conjunto es aplicable a una amplia diversidad de configuraciones de batería recargable, tal como un diseño de condensador en espiral en la carcasa de la celda. En esta forma de realización, el electrodo de cátodo (positivo) 618 incluye varias pestañas estrechamente separadas 618a conectadas eléctricamente (por ejemplo, soldadas entre sí) para formar el Terminal (+) 626. Por otra parte, el electrodo de ánodo (negativo) 614 incluye algunas pestañas estrechamente separadas (614a) conectadas eléctricamente entre sí para formar el terminal LoR(-) 620 y la pestaña 614b que se encuentra a una distancia de la pestaña más cercana 614a. La Pestaña 614b puede conectarse eléctricamente a un terminal de alta resistencia eléctrica. En este ejemplo, la Pestaña 614b forma el terminal de alta resistencia eléctrica HiR(-).

En este diseño, la porción de la lámina de electrodo negativo, es decir, la lámina de Cu, entre la pestaña 614b (la pestaña alejada) y la más cercana de la pestaña estrechamente separada (pestaña 614a), actúa como una gran resistencia para ser operativa cuando la temperatura de la batería está por debajo del intervalo normal, es decir, por debajo de T_1 . En otras palabras, el material entre las pestañas 614a y 614b (designado como 630) actúa como la hoja de resistencia para este diseño de batería. En el exterior de la carcasa de la celda, los terminales LoR(-) y HiR(-) se pueden conectar y desconectar eléctricamente a través del interruptor 624, por ejemplo, un interruptor sensible a la temperatura. La activación y el funcionamiento de una batería con la configuración ilustrada en la Figura 6 se pueden realizar de la misma manera que se describe para la batería en la Figura 1.

La resistencia eléctrica de 630 dependerá, entre otras cosas, de la distancia entre la pestaña 614b y la pestaña más cercana 614a, del material utilizado para formar el colector de corriente, por ejemplo, la composición de la lámina, y cualquier material en la lámina entre las dos pestañas y el nivel de resistencia deseado del terminal de alta resistencia. Los electrodos de una batería recargable se forman típicamente al revestir uno o más materiales electroquímicamente activos, con o sin un aglutinante y/o diluyente conductor, sobre un colector de corriente. Dichos materiales también pueden afectar a la resistencia eléctrica de 630.

La Figura 7 ilustra otra forma de realización de una batería recargable de la presente divulgación que incluye una hoja de resistencia que es parte integrante del colector de corriente de un electrodo de la celda de la batería. En esta forma de realización, se muestra un conjunto que incluye el electrodo de ánodo 714, el separador 716 y el electrodo de cátodo 718. Como se aprecia para la configuración de la Figura 6, el conjunto que se muestra en la Figura 7 es aplicable a una amplia diversidad de configuraciones de batería recargable. En este ejemplo, tanto los electrodos de cátodo como los de ánodo tienen una serie de pestañas estrechamente separadas conectadas eléctricamente para formar los Terminales LoR(+) y LoR(-), así como pestañas alejadas para formar HiR(+) y HiR(-). En particular, el electrodo de cátodo (positivo) 718 incluye varias pestañas estrechamente separadas 718a conectadas eléctricamente para formar el Terminal (+) 726 y la pestaña 718b que se encuentran a una distancia de la pestaña más cercana 718a para formar el terminal de alta resistencia eléctrica HiR(+). El electrodo de ánodo (negativo) 714 incluye algunas pestañas estrechamente separadas (714a) conectadas eléctricamente para formar el terminal LoR(-) 720 y la pestaña 714b que está a una distancia de la pestaña más cercana 714a para formar el terminal de alta resistencia eléctrica HiR(-).

En este diseño, las porciones de la lámina del electrodo negativo (es decir, Cu) y la lámina del electrodo positivo (es

decir, Al) entre el grupo de pestañas estrechamente separadas y la pestaña alejada actúan como una gran resistencia para funcionar cuando la temperatura de la batería está por debajo del intervalo normal, es decir, por debajo de T_1 . En otras palabras, el material entre las pestañas 714a y 714b (designado como 730a) y el material entre las pestañas 718a y 718b (designado como 730b) actúa como hojas de resistencia para este diseño de batería.

En el exterior de la carcasa de celda 740, se pueden usar dos interruptores independientes (724a, 724b) para conectar el terminal LoR(+) con HiR(+) y LoR(-) con HiR(-), respectivamente. Los dos interruptores pueden funcionar simultáneamente, o independientemente entre sí, o de acuerdo con un algoritmo en función de la temperatura de la batería. De otro modo, la activación y el funcionamiento de una batería con la configuración ilustrada en la Figura 7 se pueden realizar de la misma manera que se describe para la batería en la Figura 1.

Son posibles muchos más diseños de pestañas para la configuración del condensador en espiral de una batería recargable siempre que un grupo de pestañas proporcione una resistencia baja y el otro grupo de pestañas proporcione una resistencia alta.

En otra forma de realización de la presente divulgación, se pueden incluir una o más hojas de resistencia con un conjunto de electrodo en espiral de una batería recargable. Las Figuras 8, 9 y 10 ilustran formas de realización de un conjunto de electrodo de condensador en espiral que tiene una o más hojas de resistencia. Como se muestra en la Figura 8, la hoja de resistencia 812 se incluye dentro del centro del conjunto de condensador en espiral. En esta forma de realización, la resistencia no entra en contacto directamente con ningún electrodo y no debería afectar negativamente a la capacidad de la celda. La hoja de resistencia se puede insertar después de ensamblar el condensador en espiral o mientras se ensambla el condensador en espiral. La hoja de resistencia también puede actuar ventajosamente como soporte estructural para el conjunto de condensador en espiral. El diseño en esta forma de realización se puede usar con cualquier batería recargable convencional que contenga conjuntos de electrodos de condensador en espiral. Como se muestra en la Figura 8, el conjunto de condensador en espiral 813 incluye además un electrodo de ánodo 814 en el colector de corriente 815, por ejemplo, una lámina de cobre, un primer separador 816a, un electrodo de cátodo 818 en el colector de corriente 819, por ejemplo, una lámina de aluminio, y un segundo separador 816b. Además de tener una hoja de resistencia en más o menos el centro del conjunto de condensador en espiral, se puede incluir una hoja de resistencia en la capa externa del condensador en espiral. El condensador en espiral puede ser de forma plana, como se muestra en la Figura 8, o cilíndrica.

La Figura 9 ilustra otra forma de realización de un conjunto de electrodo de condensador en espiral que tiene una hoja de resistencia. En esta forma de realización, una serie de láminas de resistencia se envuelven alrededor de una serie de conjuntos de condensador en espiral. Como se muestra en la Figura 9, las hojas de resistencia 912a y 912b se envuelven alrededor de los conjuntos de condensador en espiral 913a y 913b. La Figura 9 muestra dos conjuntos de condensador en espiral, teniendo cada uno una hoja de resistencia en la circunferencia exterior de los mismos. Esta configuración puede extenderse a conjuntos de condensador en espiral adicionales, algunos o todos los cuales tienen una hoja de resistencia en su circunferencia exterior para formar un conjunto de condensador en espiral que tiene una serie de láminas de resistencia enrolladas alrededor de una serie de conjuntos de condensador en espiral. Tal conjunto se puede fabricar enrollando un conjunto de condensador en espiral y luego envolviendo la hoja de resistencia en la circunferencia exterior del mismo, seguido de enrollar conjuntos de condensador en espiral adicionales con o sin láminas de resistencia en los mismos.

Cada uno de los conjuntos de condensador en espiral incluye un electrodo de ánodo, un electrodo de cátodo y un separador. Por ejemplo, los conjuntos de condensador en espiral 913a y 913b incluyen un electrodo de ánodo 914 en el colector de corriente 915, por ejemplo, una lámina de cobre, un primer separador 916a, un electrodo de cátodo 918 en el colector de corriente 919, por ejemplo, una lámina de aluminio. Se puede incluir un segundo separador después del colector de corriente 919, que no se muestra en la figura. Además de tener láminas de resistencia enrolladas alrededor de la capa externa del condensador en espiral, se puede incluir una hoja de resistencia en más o menos el centro del conjunto de condensador en espiral interno.

La Figura 10 ilustra otra forma de realización de un conjunto de electrodo de condensador en espiral que tiene una hoja de resistencia. En esta forma de realización, el recipiente que soporta el conjunto o los conjuntos de condensador en espiral puede actuar como la hoja de resistencia, aunque no tenga la forma de una hoja. Como se muestra en la Figura 10, la hoja de resistencia 1012 rodea dos conjuntos de condensador en espiral 1013a y 1013b. La hoja de resistencia 1012 tiene una superficie interior 1012a en contacto con una porción sustancial de la capa externa de los conjuntos de condensador en espiral. La hoja de resistencia puede ser un recipiente que soporta los conjuntos, por ejemplo, un bote de acero. En esta forma de realización, la hoja de resistencia 1012 está conformada

para tener dos compartimientos para soportar los dos conjuntos de condensador en espiral, pero esta forma de realización no está limitada a tal forma siempre que una superficie interior de la hoja de resistencia 1012 haga contacto con una porción sustancial de al menos uno de los conjuntos de condensador en espiral, la hoja de resistencia puede funcionar como se describe en la presente divulgación. Además, la configuración de la Figura 10 puede extenderse a conjuntos de condensador en espiral adicionales, algunos o todos los cuales están colocados en uno o más compartimientos o entran en contacto con la hoja de resistencia.

Cada uno de los conjuntos de condensador en espiral incluye un electrodo de ánodo, un primer separador, un electrodo de cátodo y un segundo separador. Por ejemplo, los conjuntos de condensador en espiral 1013a y 1013b incluyen un electrodo de ánodo 1014 en el colector de corriente 1015, por ejemplo, una lámina de cobre, un primer separador 1016a, un electrodo de cátodo 1018 en el colector de corriente 1019, por ejemplo, una lámina de aluminio. Se puede incluir un segundo separador después del colector de corriente 919, que no se muestra en la figura. Además de la hoja de resistencia 1012, una hoja de resistencia puede incluirse en más o menos el centro de uno o todos los conjuntos de condensador en espiral en esta forma de realización.

Mientras que las configuraciones de batería en las Figuras 8, 9 y 10 se ilustran como condensadores en espiral que tienen una forma asimétrica, los condensadores en espiral y las hojas de resistencia pueden ser simétricos, tales como conjuntos de condensador en espiral cilíndricos con hojas de resistencia cilíndricas correspondientes.

Además de los elementos ilustrados en las Figuras 8, 9, 10, se incluyen elementos adicionales para formar baterías de trabajo con las configuraciones de las Figuras 8, 9 y 10, que no se mostraron por conveniencia ilustrativa. Estos elementos incluyen, por ejemplo, un terminal de alta resistencia conectado eléctricamente a la hoja de resistencia como parte de un circuito de nivel de alta resistencia eléctrica; un terminal de baja resistencia que está conectado eléctricamente a la hoja de resistencia y a uno de los electrodos, por ejemplo, los electrodos de ánodo o de cátodo, para formar un circuito de baja resistencia eléctrica; un interruptor que puede conectar o desconectar eléctricamente los terminales de baja resistencia y alta resistencia. La batería recargable 810, 910 y 1010 de las Figuras 8, 9 y 10, respectivamente, puede operarse de la misma manera que se describe para la Figura 1, por ejemplo.

En otra forma de realización de la presente divulgación, una o más de las hojas de resistencia mostradas en la Figura 3 se pueden usar en las configuraciones de las Figuras 8, 9 y 10. Por ejemplo, para cualquier hoja de resistencia en la Figura 3, las pestañas etiquetadas como Pestaña 1 se pueden conectar a los terminales negativos de las celdas, formando un terminal de baja resistencia para la batería, LoR(-). La Pestaña 2 de cualquiera de las hojas de resistencia mostradas en la Figura 3 se puede soldar para formar el terminal de alta resistencia de la batería, HiR(-). La activación y el funcionamiento de tal batería son los mismos que se describen para la batería de la Figura 1.

Todos los diseños de baterías descritos anteriormente son aplicables a baterías recargables tales como ión Li, hidruro de níquel-metal, plomo-ácido, etc. Ventajosamente, la batería recargable de la presente divulgación puede implementarse para todas las químicas de la batería, tales como baterías recargables de ión litio, hidruro de níquel-metal o de litio avanzadas, tales como baterías de litio-azufre, litio-polímero, litio-aire o todas las baterías de estado sólido, y para todos los factores de forma, ya sean bolsas, cilíndricas, prismáticas o angulares. Los diseños de celda descritos anteriormente para las Figuras 1-10 se pueden utilizar para fabricar una batería para todo clima con una baja resistencia interna (R_1) para un conjunto de terminales y una alta resistencia interna (R_2) para un segundo conjunto de terminales. La estructura de la celda puede acomodar diseños de electrodos en espiral y electrodos apilados, entre otros diseños.

En un aspecto de la presente descripción, una batería recargable funciona con R_1 cuando la temperatura de la batería está entre T_1 y T_2 , y en R_2 fuera de T_1 o T_2 activando un interruptor que activa R_2 cuando la temperatura de la batería está fuera de T_1 o T_2 . El funcionamiento de la batería a un alto nivel de resistencia (R_2) puede incluir la aplicación de un ciclo de tensión constante - corriente constante (CVCC) para aumentar la temperatura interna de la batería. Tal ciclo de activación puede generar una gran cantidad de calor interno al hacer funcionar la batería en el modo de alta resistencia y en una baja tensión de celda. El ciclo de activación puede incluir el funcionamiento de la batería a una tensión constante seguida de un límite de corriente constante. En ciertas formas de realización, la tensión constante se establece en un intervalo de 0,2 a 1 V, y el límite de corriente se establece en un intervalo de 1 C a 10 C (la tasa de C definida aquí es una relación de la corriente en amperios con respecto a la capacidad nominal de la batería; para una batería de 10 Ah, 1 C significa 10 A). Preferiblemente, la tensión constante varía de 0,4 V a 1,0 V y el límite de corriente es de 2 C a 5 C, por ejemplo, 4 C.

EJEMPLO

El siguiente ejemplo pretende ilustrar adicionalmente ciertas formas de realización preferidas de la invención y no es de naturaleza limitante. Los expertos en la materia reconocerán, o podrán determinar, utilizando tan solo la experimentación de rutina, numerosos equivalentes a las sustancias y procedimientos específicos que se describen en el presente documento.

De acuerdo con la construcción descrita en la Figura 1, se desarrolló una batería de producción piloto de 26 Ah, en forma de una celda de bolsa y hecha de cátodo de litio-níquel-manganeso-cobalto (NMC) y ánodo de grafito. La hoja de resistencia es una lámina de acero inoxidable de 25 cm de largo, 6 cm de ancho y 100 μm de espesor. Su resistencia es de aproximadamente 0,05 ohmios y su peso es de -13 gramos, lo que representa aproximadamente el 2,3% del peso total de la batería. El cambio entre los terminales LoR(-) y HiR(-) se realiza mediante un relé electromecánico accionado por un controlador de temperatura. El relé está configurado para conmutar a aproximadamente 0°C. El relé pesa aproximadamente 7 gramos. Antes de la prueba, la batería de prueba está completamente cargada y luego se empapa durante 5-6 horas en una cámara térmica preestablecida a una temperatura de congelación. Durante la prueba de la batería para todo clima de 26 Ah, se montan varios termopares en la batería y se conectan a voltímetros para leer la temperatura promedio de la batería que impulsa el relé. Un estudio comparativo también probó una celda de referencia sin la lámina de resistencia y el interruptor sensible a la temperatura, pero por lo demás, permanecen idénticos.

Los resultados de la prueba de la batería para todo clima (etiquetada como ACB en la Figura 11) y la batería de referencia (etiquetada como LiB conv. en la Figura 11) para una descarga 1 C desde -30°C se muestran en la Figura 11A. En el caso de la ACB, la prueba de la batería comienza con un breve periodo de activación en el que se aplicó una corriente constante equivalente a 2 C (es decir, 52 A) a los terminales de alta resistencia durante unos 142 segundos. Se aprecia que la tensión de la celda se encuentra entre 0,6 y 1,3 V a partir de la Figura 11A. En este periodo de activación, la hoja de resistencia integrada dentro de la celda se calienta rápidamente, lo que calienta rápidamente la celda como lo indica la temperatura promedio de la batería que se muestra en la Figura 11B. Cuando la temperatura de la batería alcanza aproximadamente 0°C, un punto de ajuste en el que la batería cambia a la resistencia interna baja, la activación se completa y la batería se somete a una descarga estándar de 1 C (es decir, 26 A) como se muestra en la Figura 11A. La curva de descarga de la ACB se contrasta con la de la LiB convencional, que muestra una tensión, capacidad y producción de energía sustancialmente mejoradas en el caso de la ACB. Se realizaron experimentos similares de descarga 1 C de la ACB y la LiB convencional a diversas temperaturas ambiente. La capacidad y la energía de descarga se muestran en las Figuras 12A y 12B, respectivamente. Se ve que la ACB entrega >90% de la capacidad a temperatura ambiente y >82% de la energía a temperatura ambiente en el entorno de -30°C. En comparación, la LiB convencional produce solo el 60% y el 50% de la capacidad a temperatura ambiente y la energía a -30°C. La mejora del rendimiento de la ACB a -40°C es aún más sustancial, ya que retiene el 85% y el 70% de la capacidad y la energía a temperatura ambiente, mientras que la LiB convencional tiene una capacidad de casi cero y una producción de energía en las mismas condiciones ambientales. También se han realizado experimentos de descarga 2 C, y la producción de potencia y energía son igualmente impresionantes.

También se realizó una prueba de caracterización de pulso de potencia híbrida (HPPC) para cuantificar la capacidad de potencia de la ACB de 26 Ah. La prueba HPPC comienza a partir de un estado de carga (SOC) determinado y continúa con un pulso de descarga 3 C durante 20 segundos, luego 20 segundos de descanso, seguido de un pulso de carga 1 C durante 20 segundos. La respuesta de tensión a tal carga de HPPC se muestra en la Figura 13B. La potencia de descarga y carga, calculada multiplicando la corriente de descarga/carga con la tensión de la celda al final de cada pulso de 20 segundos, se muestran en la Figura 13C. Esta potencia de descarga y carga a -30°C es aproximadamente 6-7 veces mayor que la de una LiB convencional.

Si bien los resultados de las pruebas se muestran para una batería de iones de Li regular, las baterías para todo clima se basan en baterías avanzadas de iones de Li, hidruro de níquel-metal (Ni-MH), plomo-ácido (Pb-ácido) y se espera que otras químicas de batería tengan las mismas ventajas.

En la presente divulgación solo se muestran y describen la forma de realización preferida de la presente invención y ejemplos de su versatilidad. Debe entenderse que la presente invención es capaz de usarse en diversas combinaciones y entornos diferentes y es apta para cambios o modificaciones. Por lo tanto, por ejemplo, los expertos en la técnica reconocerán, o podrán determinar, utilizando tan solo la experimentación rutinaria, numerosos equivalentes a las sustancias, procedimientos y disposiciones específicos que se describen en el presente documento. Dichos equivalentes se consideran dentro del alcance de esta invención, de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una batería recargable que comprende:
5 una o más celdas electroquímicas;
al menos un terminal negativo y al menos un terminal positivo que forman una primera resistencia interna (R_1) sobre un intervalo de temperatura de la batería entre una primera temperatura (T_1) y una segunda temperatura (T_2);
10 al menos un terminal de alta resistencia conectado eléctricamente al menos a una hoja de resistencia dentro de una celda de la batería o entre celdas de la batería formando una segunda resistencia interna (R_2), siendo R_2 mayor de R_1 ; y
un interruptor configurado para conectar o desconectar eléctricamente el al menos un terminal de alta resistencia con al menos un terminal positivo o al menos un terminal negativo para activar R_2 cuando la temperatura de la batería está fuera del intervalo de $T_1 - T_2$.
15
2. La batería recargable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que un valor de R_2/R_1 está entre e incluyendo de 2 a 100, cuando el valor de R_2 se determina a aproximadamente 2°C por debajo de T_1 y R_1 se determina en T_1 .
- 20 3. La batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la que al menos una hoja de resistencia está hecha de grafito, grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), acero inoxidable, níquel, cromo, nicromo, cobre, aluminio, titanio, o combinaciones de los mismos.
4. La batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que la al menos
25 una hoja de resistencia tiene un espesor de 1-150 micrómetros.
5. La batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la al menos una hoja de resistencia incluye un revestimiento protector sobre una superficie de la misma seleccionado de polietileno, polipropileno, polipropileno clorado, poliéster, poliimida, PVDF, PTFE, nylon o co-polímeros de los
30 mismos.
6. La batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la al menos una hoja de resistencia se coloca dentro de una celda de la batería para generar calor uniformemente dentro de la celda de batería.
35
7. La batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la al menos una hoja de resistencia se coloca entre las celdas dentro de la batería para generar calor uniformemente dentro de la batería.
- 40 8. La batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la al menos una hoja de resistencia está configurada para tener dos pestañas, con una pestaña conectada eléctricamente a otras pestañas de electrodo en la batería para formar un terminal de baja resistencia, y formando la otra pestaña de la al menos una hoja de resistencia el al menos un terminal de alta resistencia.
- 45 9. La batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que al menos una hoja de resistencia tiene una resistencia en unidades de ohmios igual al valor numérico de entre 0,1 a 5 dividido por la capacidad de la batería en amperios-hora (Ah).
10. La batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que el al menos
50 un terminal de alta resistencia es un terminal negativo adicional.
11. La batería recargable de acuerdo con la reivindicación 1-10, en la que el interruptor está compuesto por un relé electromecánico y un controlador de temperatura, o un relé de estado sólido con un sensor de temperatura, un MOSFET de potencia con un sensor de temperatura, o un interruptor de alta corriente con un sensor
55 de temperatura, o un interruptor bimetálico.
12. La batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que la batería es una batería de ión litio.

13. Un sistema de batería que comprende la batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 y un controlador que puede cambiar entre el funcionamiento de la batería en R_1 y el funcionamiento de la batería en R_2 .

5 14. Un método para operar una batería recargable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 mediante la activación de un interruptor que activa R_2 cuando la temperatura de la batería está fuera del intervalo de $T_1 - T_2$.

15. El método de la reivindicación 14, en el que operar la batería en R_2 incluye aplicar un ciclo de tensión
10 constante - corriente constante (CVCC) para aumentar la temperatura interna de la batería.

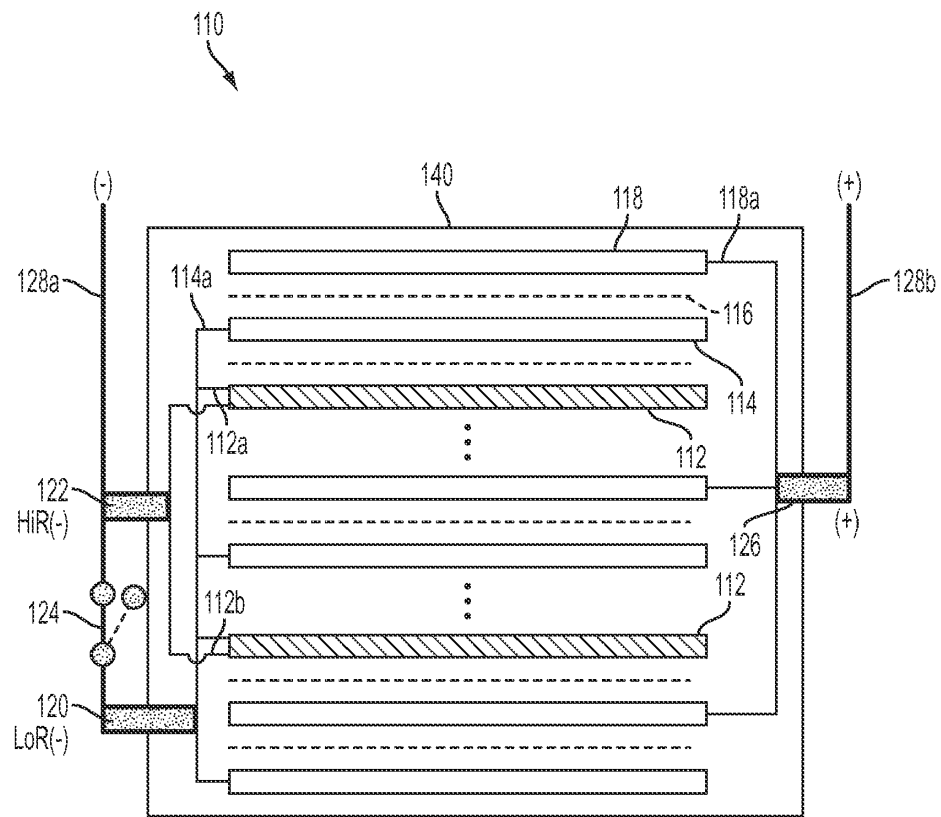


FIG. 1

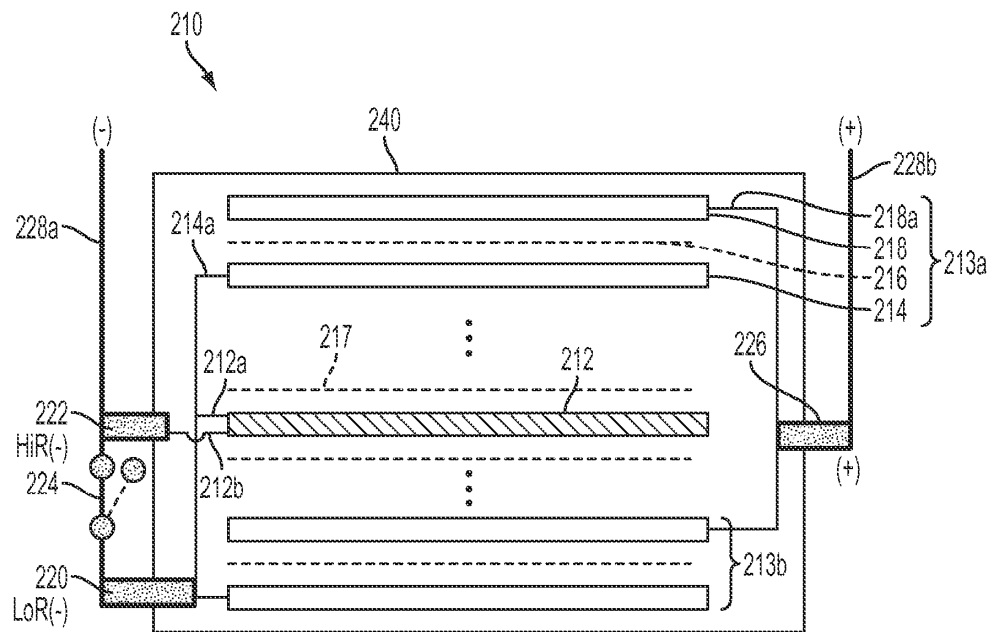


FIG. 2

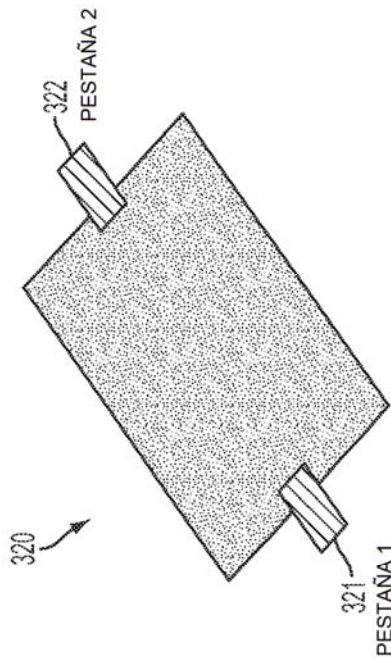


FIG. 3B

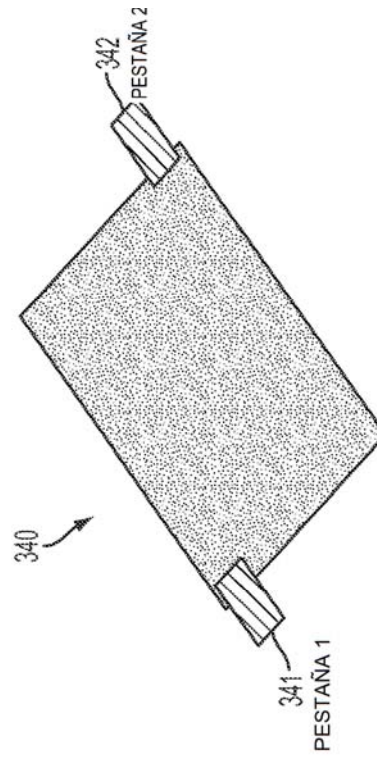


FIG. 3D

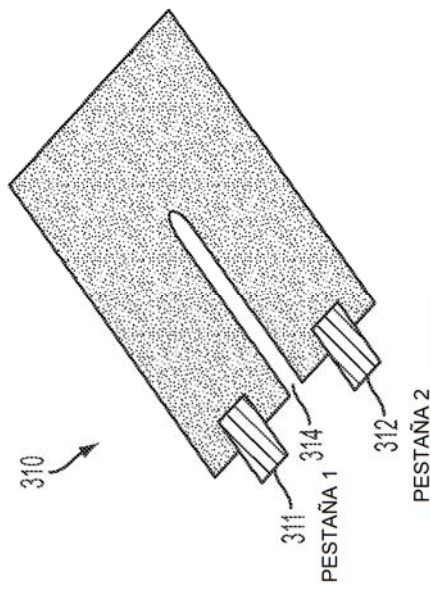


FIG. 3A

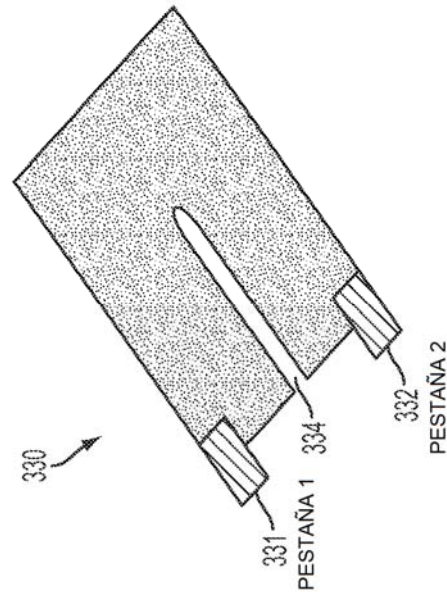


FIG. 3C

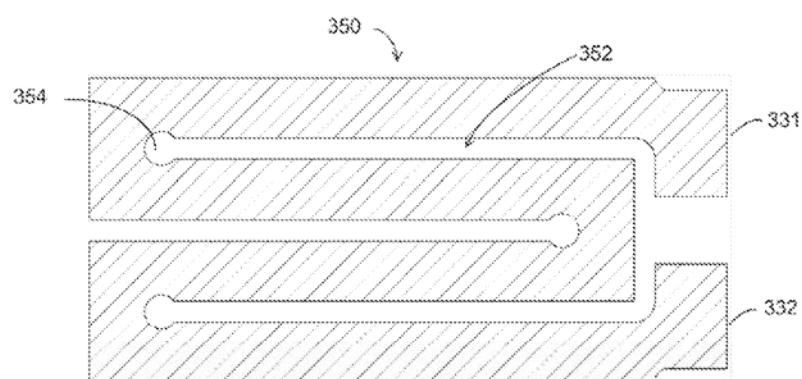


FIG. 3E

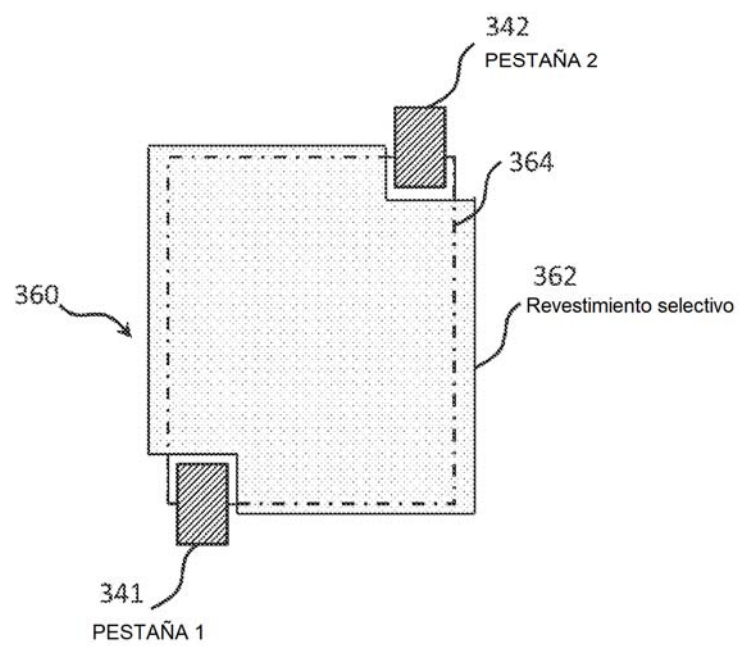


FIG. 3F

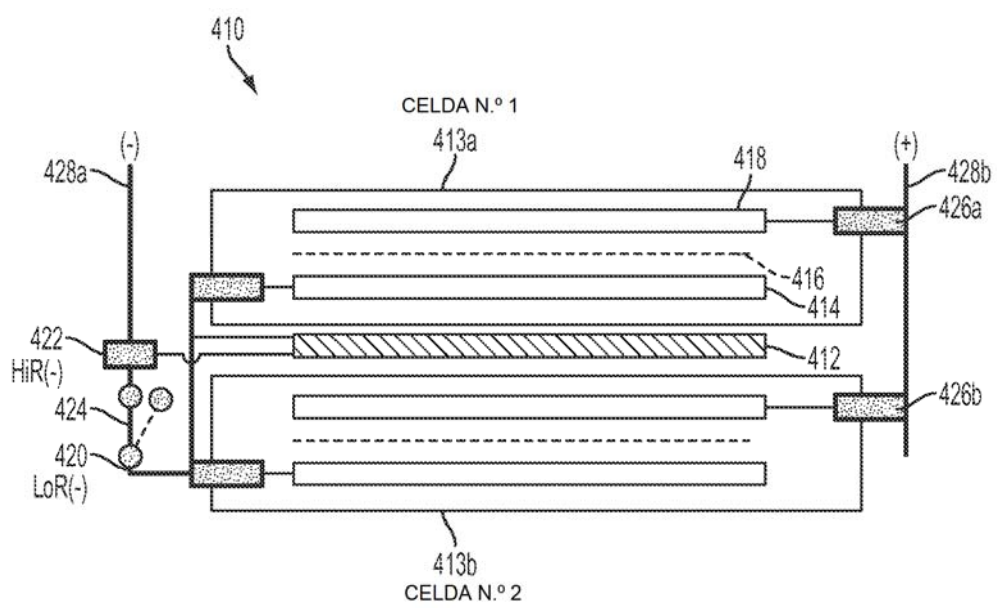


FIG. 4

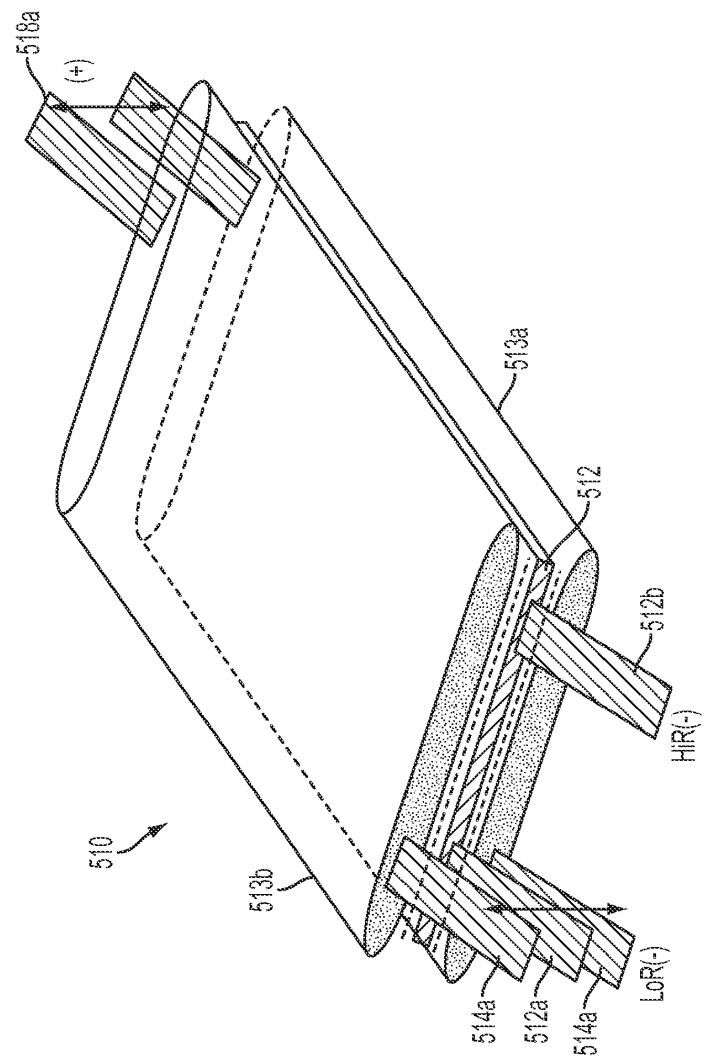


FIG. 5

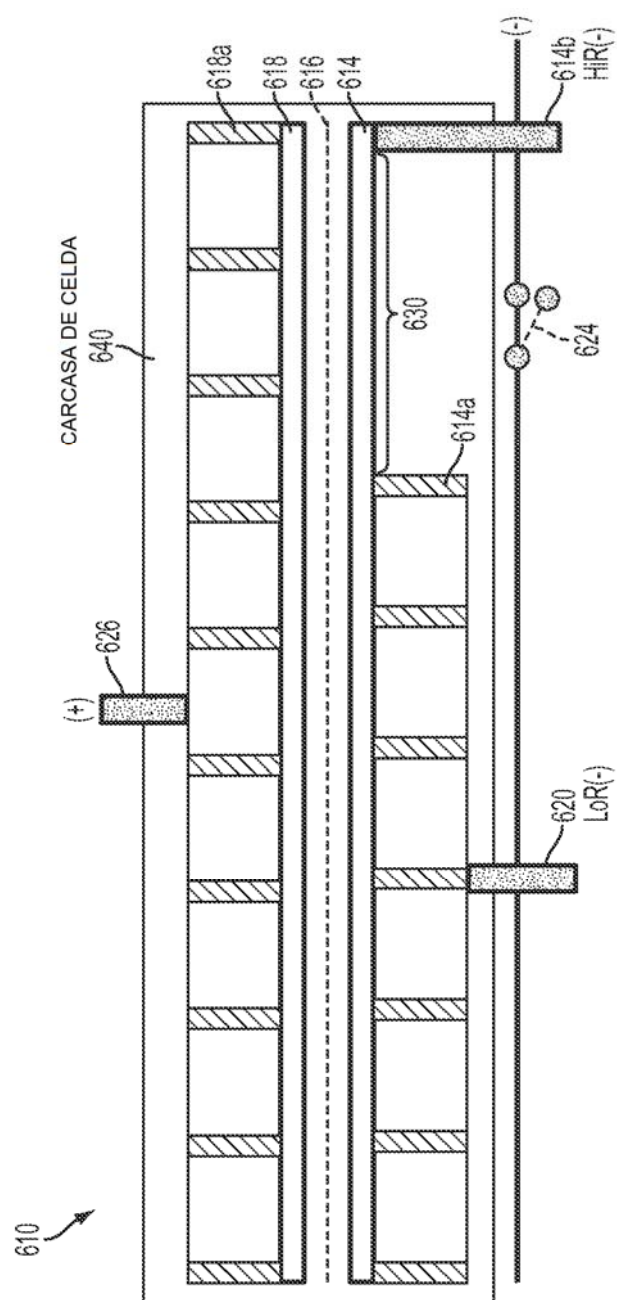


FIG. 6

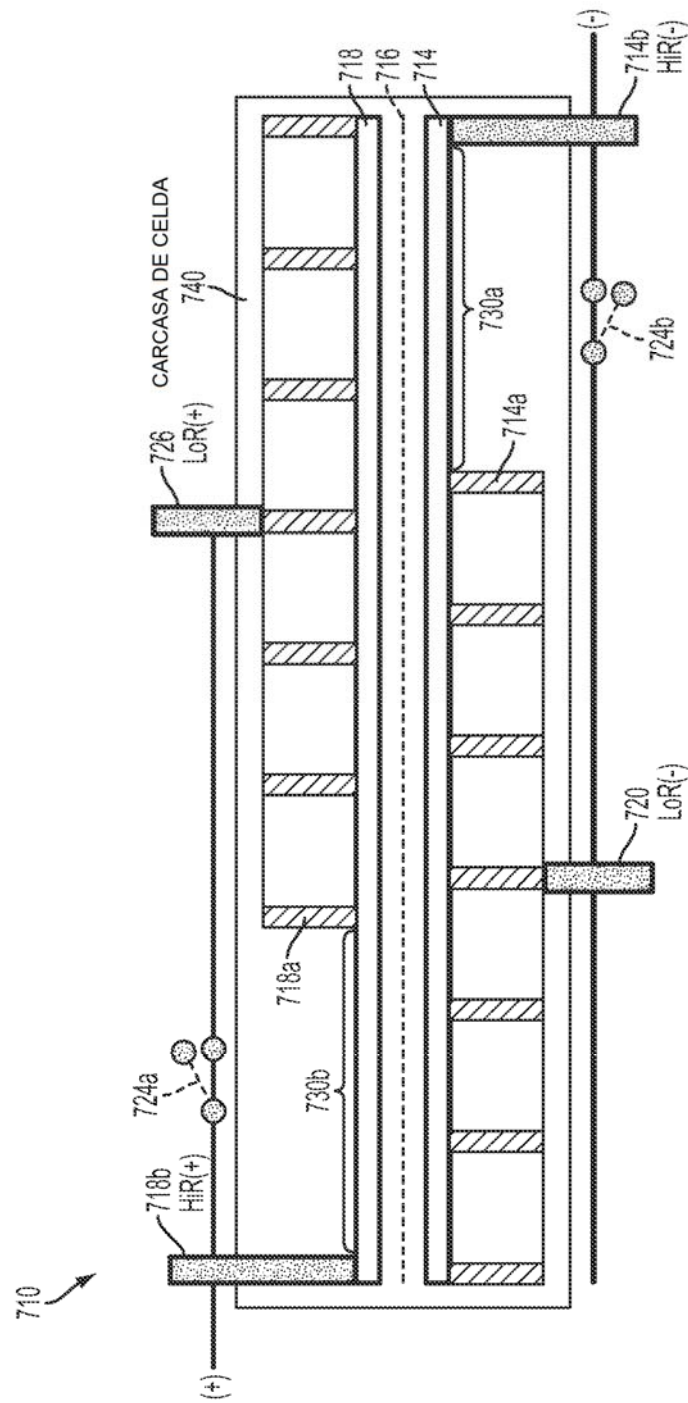


FIG. 7

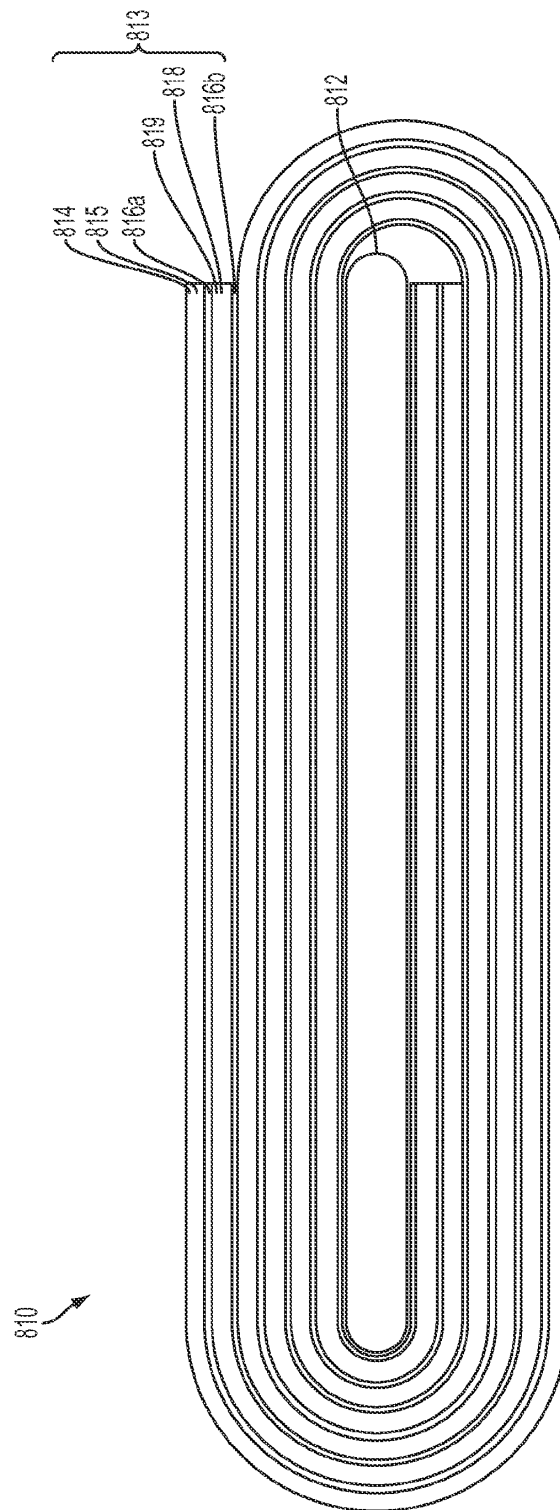
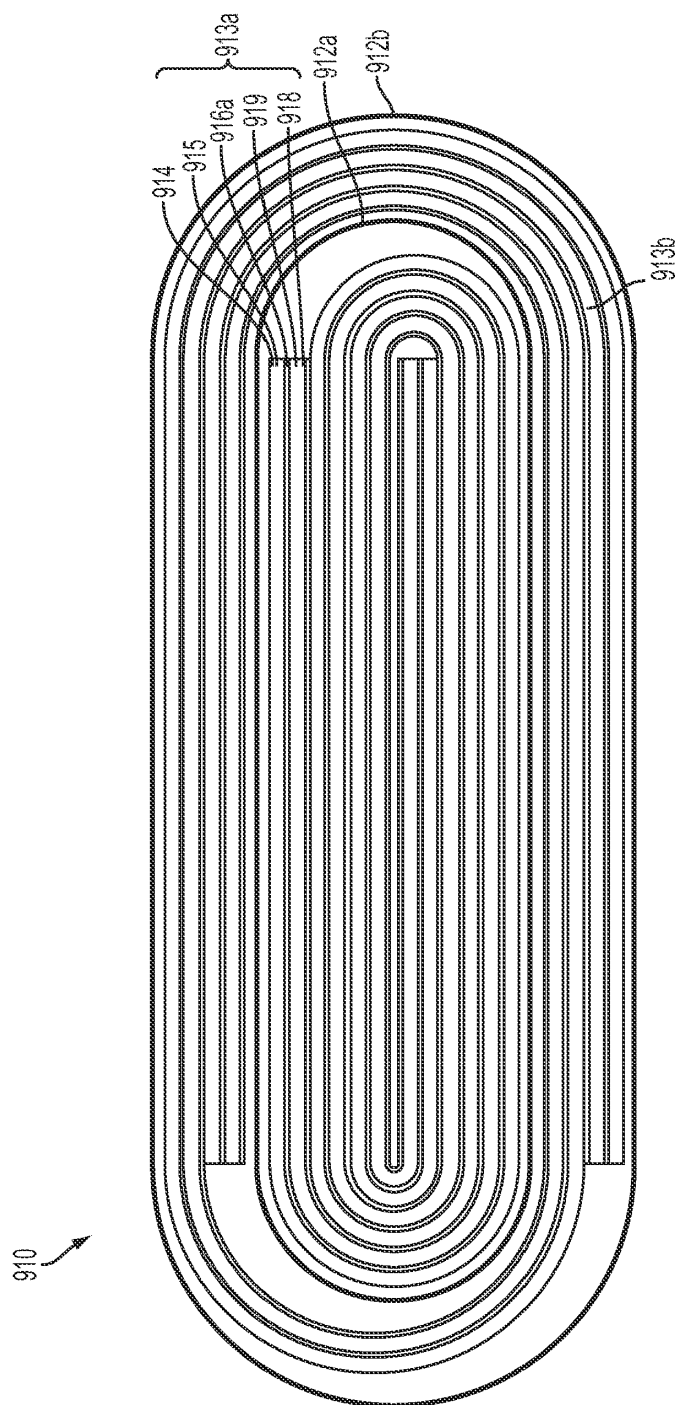


FIG. 8



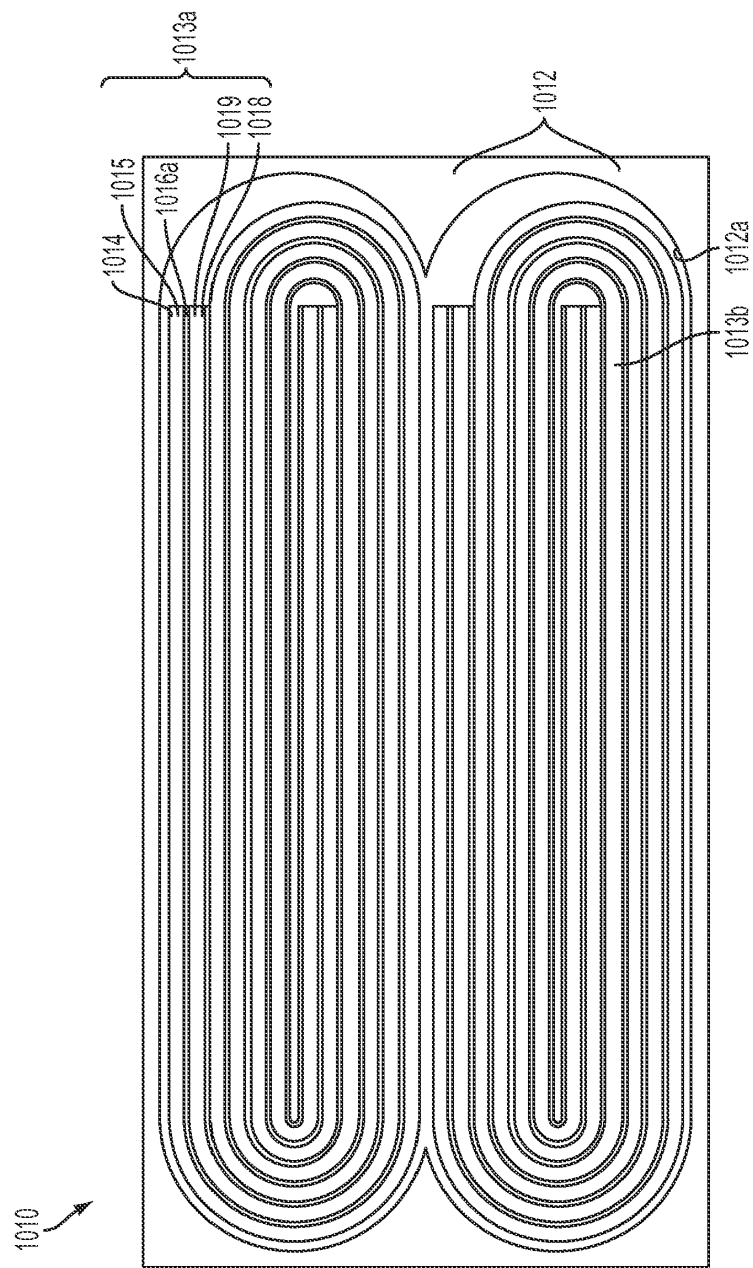


FIG. 10

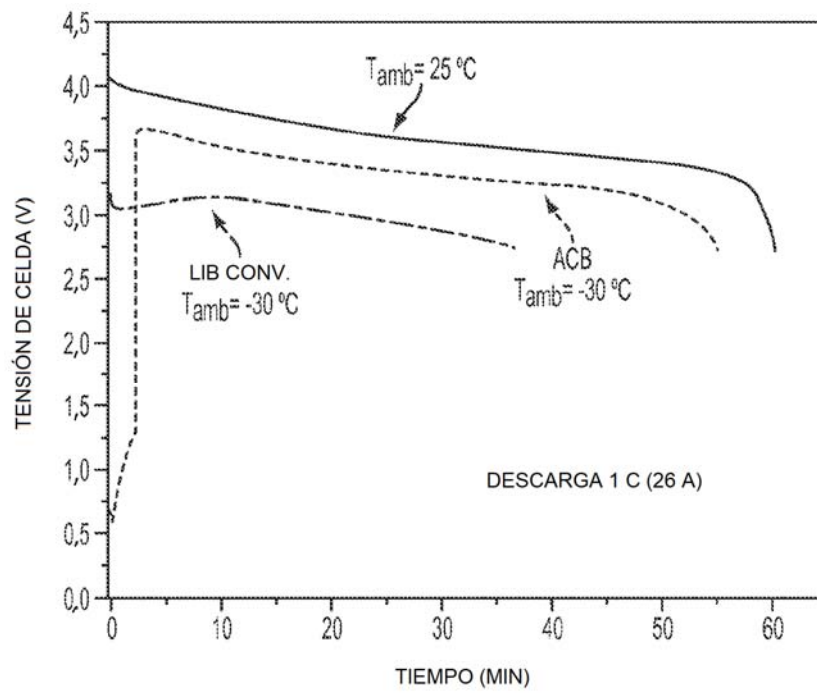


FIG. 11A

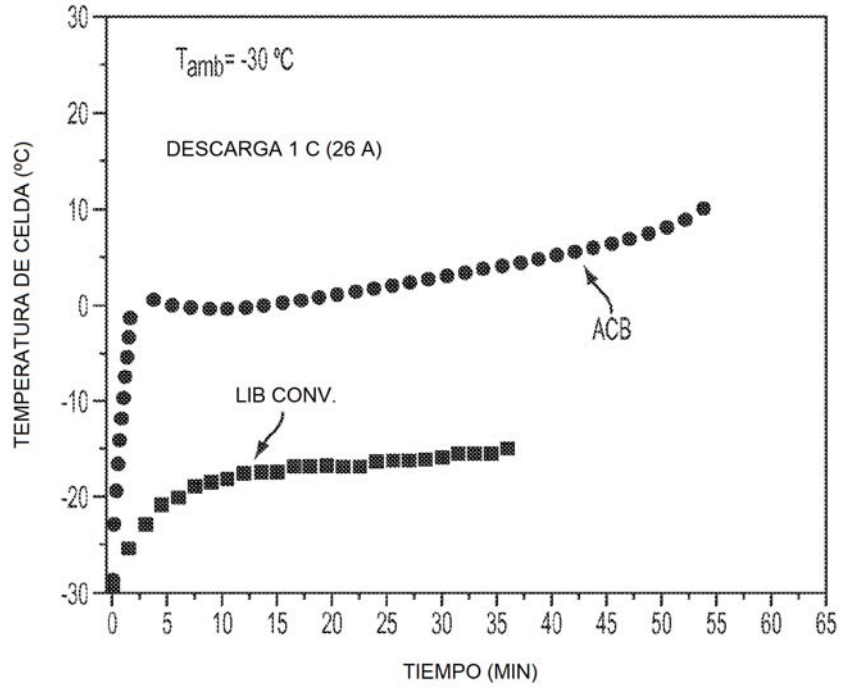


FIG. 11B

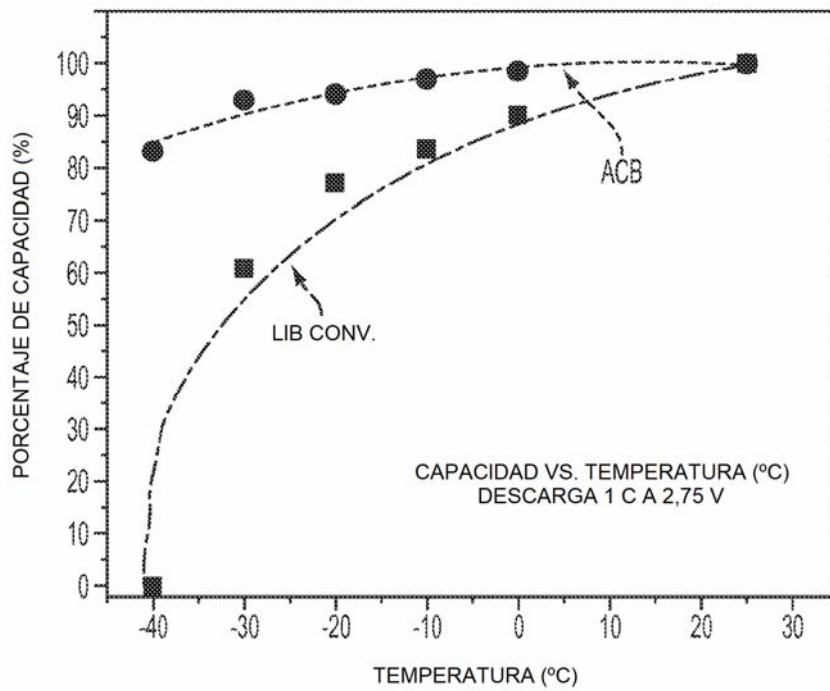


FIG. 12A

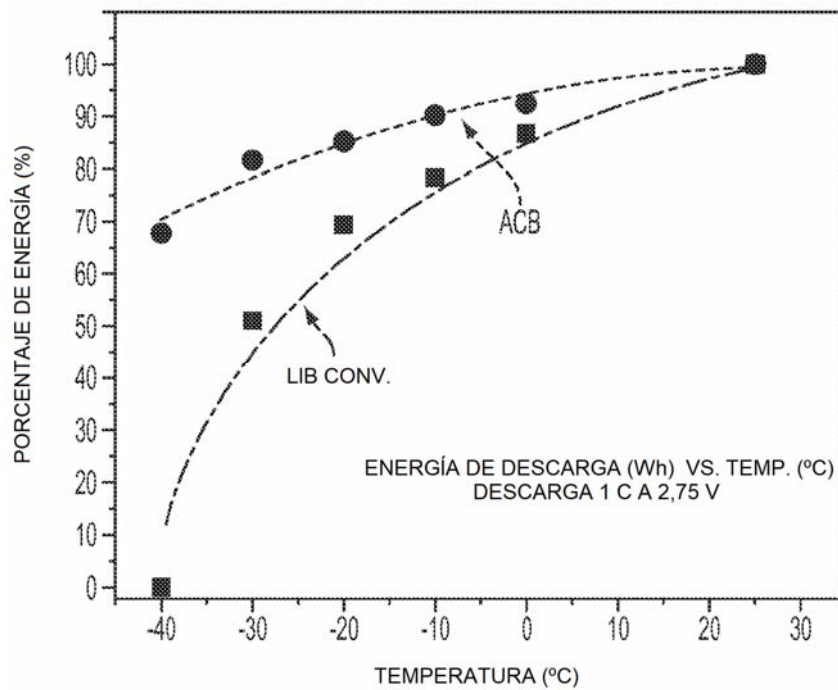


FIG. 12B

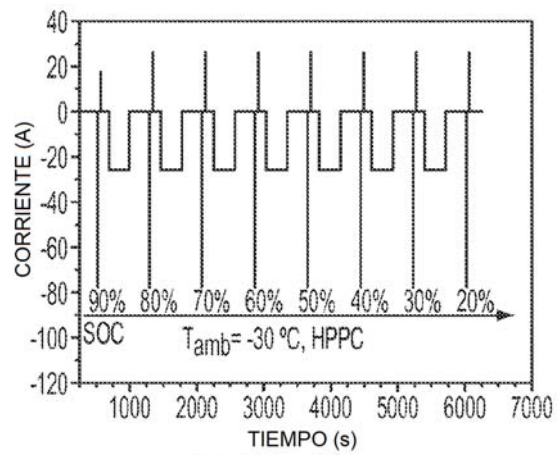


FIG. 13A

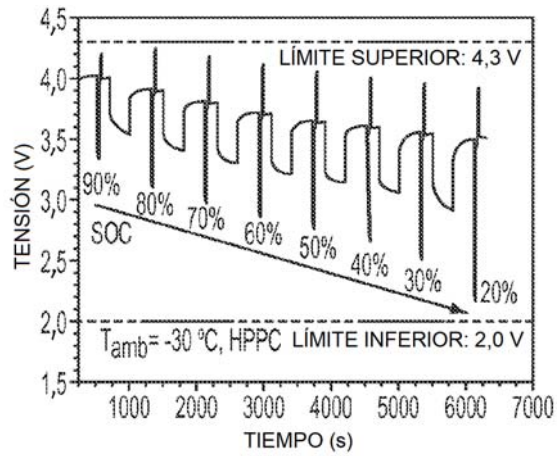


FIG. 13B

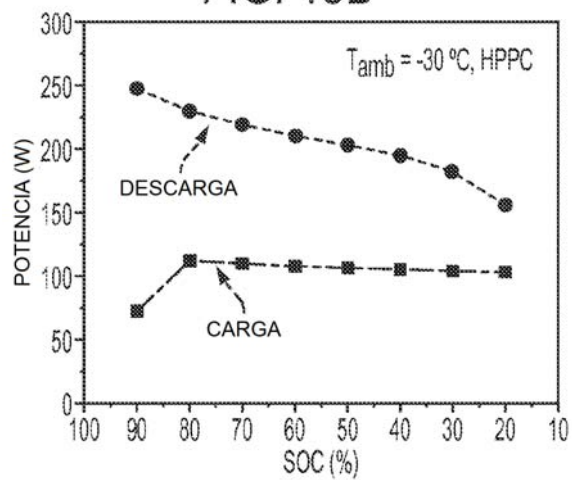


FIG. 13C