

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 338**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0525 (2010.01) **H01M 4/62** (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0585 (2010.01)

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0563 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2004** **E 10009874 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019** **EP 2290738**

54 Título: **Celda de batería electroquímica**

30 Prioridad:

23.09.2003 DE 10343862

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

25.03.2020

73 Titular/es:

**INNOLITH ASSETS AG (100.0%)
Hirzbodenweg 95
4052 Basel , CH**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 750 338 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

Celda de batería electroquímica

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una celda de batería electroquímica con un electrodo negativo (cátodo), un electrolito que contiene una sal conductora y un electrodo positivo (ánodo). En particular, la invención se dirige a celdas de metales alcalinos, en las que la masa activa es un metal alcalino que al cargar la celda, es almacenado en y/o junto al electrodo negativo. Sin embargo, la masa activa puede ser también otro metal, en particular un metal alcalinotérreo o un metal del segundo grupo del Sistema Periódico. La sal conductora del electrolito se compone de cationes del metal que forma la masa activa y aniones adecuados. En el caso de celdas de metales alcalinos se utiliza como sal conductora preferiblemente un tetrahalogenoaluminato del metal alcalino, por ejemplo LiAlCl_4 .

10 El electrolito se basa en SO_2 . Por "basado en SO_2 " (SO_2 based) se designan electrolitos que contienen SO_2 no solo como aditivo en pequeña concentración, sino en los que la movilidad de los iones de la sal conductora, que está contenida en el electrolito y que determina el transporte de la carga, se garantizan, al menos en parte, por el SO_2 . Otras informaciones al respecto pueden tomarse del documento WO 00/79631 y de los documentos allí citados. El documento EP 0 767 506 A da a conocer celdas electroquímicas basadas en SO_2 adicionales.

15 En lo que sigue se hace referencia a modo de ejemplo, de manera predominante, a celdas de metales alcalinos, en particular celdas de litio. Esto no debe entenderse, sin embargo, como limitación de la aplicabilidad general de la invención.

20 Típico de celdas de este tipo es una estructura a base de varias capas dispuestas una sobre otra, cuyas dimensiones de superficie son mucho mayores que su grosor. Tienen dimensiones de superficie aproximadamente iguales y están dispuestas una sobre otra a modo de sándwich en la celda. Son habituales celdas prismáticas con una carcasa, por norma general en forma de paralelepípedo, y capas rectas, así como celdas cilíndricas en cuyo interior, las capas están arrolladas en forma de rollo. Celdas habituales tienen al menos tres capas, a saber, el electrodo negativo, el electrodo positivo y un separador que separa eléctrica y mecánicamente ambos electrodos.

25 El electrodo negativo está configurado habitualmente como el denominado "electrodo de inserción". Esta expresión designa, en general, electrodos que contienen en su interior al metal activo de modo que éste está dispuesto para el intercambio con el electrolito durante la carga y descarga de la celda. En el caso de celdas de iones litio y de litio-polímero, el electrodo negativo es un electrodo de inserción a base de grafito, en cuyo interior son recogidos durante la carga de la celda iones de metales de la sal conductora. La celda ha de ser hecha funcionar, en lo posible, de modo que se eviten estados de funcionamiento en los que el metal activo se deposite junto a la superficie del electrodo. Sin embargo, esto se puede alcanzar en la práctica solo con medidas electrónicas complejas, mediante las cuales se evite de manera fiable una sobrecarga de la celda, así como una carga con intensidades de corriente relativamente elevadas (situadas por encima de un valor límite válido para la celda respectiva). La electrónica debe ser extremadamente precisa (voltaje de desconexión, por ejemplo $4,2 \text{ V} \pm 0,01 \text{ V}$) y extremadamente fiable (a lo sumo un error en 100 millones de piezas). Mediante medidas de este tipo, se aumentan esencialmente los costos. A pesar de ello, permanecen determinados riesgos.

35 La invención se ocupa de un problema que resulta por que sobre el electrodo negativo, en particular en el caso de celdas con un electrolito basado en SO_2 , en virtud de particularidades electroquímicas, durante la primera carga de la celda se forma una capa de recubrimiento. En el marco de la invención se comprobó que esta formación de la capa de recubrimiento es el origen de una disminución considerable de la capacidad de descarga de la celda y que una optimización al respecto puede alcanzarse, debido a que el metal activo necesario para la formación de la capa de recubrimiento es transferido desde una reserva adicional a uno de los electrodos, en donde

- la reserva adicional se encuentra en contacto con la solución del electrolito,
- un electrodo auxiliar se encuentra en contacto eléctricamente conductor con la solución del electrolito,
- 45 - se crea una conexión de línea eléctrica entre el electrodo auxiliar y el electrodo al que ha de transferirse el metal activo y
- la transferencia del metal activo se determina debido a que fluye una corriente eléctrica entre el electrodo auxiliar y el electrodo al que es transferido.

50 También esto se explica en lo que sigue – sin limitación del carácter general – con ayuda de celdas, cuyo metal activo es un metal alcalino. En este caso, la capa de recubrimiento se compone de ditonito de metal alcalino ($\text{A}_2\text{S}_2\text{O}_4$), en el caso de una celda de litio, por lo tanto de $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$. La formación de la capa de recubrimiento tiene lugar en virtud de condiciones electroquímicas que se pueden describir de manera simplificada en el sentido de que la reacción, que conduce a la formación de la capa de recubrimiento, tiene lugar ya en el caso de una tensión (en el caso de una celda de Li a partir de 3 voltios frente a Li/Li^+) que es menor que la tensión de funcionamiento normal de

la celda. Por lo tanto, primero se forma preferiblemente el ditionito antes de que se almacene metal alcalino metálico sobre o bien el electrodo negativo y, con ello, se cargue la celda.

5 El litio (aquí se menciona de nuevo a modo de ejemplo también para otros metales alcalinos) para la formación del $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ procede normalmente del electrodo positivo. Esto tiene como consecuencia de que ya durante el primer ciclo de carga se consume una parte del litio realmente requerido para la capacidad de la celda. Este problema es particularmente grave cuando la masa activa del electrodo negativo sea fuertemente porosa y, como consecuencia, tenga una superficie interna grande. Con ello resulta una superficie de la capa de recubrimiento correspondientemente grande y durante el primer proceso de carga para la formación de la capa de recubrimiento se consume una elevada proporción del litio contenido antes del comienzo del proceso de carga en el electrodo positivo (por ejemplo, aproximadamente 25 %). En una medida particular, este problema existe cuando el electrodo negativo es un electrodo de inserción, ante todo a base de grafito.

Formas de realización diferentes de la invención se diferencian, en relación con la fuente del metal activo adicional, del electrodo auxiliar utilizado, así como en relación con el electrodo que es el objetivo de la transferencia del metal activo adicional (en lo que sigue "electrodo objetivo").

15 La reserva adicional del metal activo puede emplearse, en particular, en las siguientes variantes que también pueden ser utilizadas básicamente en combinación entre sí:

- El metal activo puede ponerse en contacto con el electrolito (convenientemente mediante inmersión) en forma de metal puro (es decir, no ligado químicamente).
- 20 - Puede estar preparada una cantidad adicional de electrolito en un recipiente por fuera de la carcasa de la celda o en la celda propiamente dicha. En el caso primeramente mencionado, el electrolito adicional está unido con el electrolito en la celda a través de un puente del electrolito (que posibilita el transporte de iones).
- El metal activo adicional puede emplearse en forma de un compuesto adecuado, en el caso de un metal alcalino A, preferiblemente como su ditionito $\text{A}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

25 El electrodo auxiliar puede ser formado básicamente por un elemento conductor que se sumerge en la solución de electrolito adicionalmente a los elementos constructivos necesarios para el funcionamiento de la celda. Preferiblemente, sin embargo, como electrodo auxiliar se utiliza la carcasa de la celda propiamente dicha, mejor dicho, al menos una parte eléctricamente conductora de su pared interna. Cuando la fuente del metal adicional conduce metales, puede formar también por sí misma el electrodo auxiliar.

30 El electrodo objetivo puede ser tanto el electrodo negativo como el electrodo positivo de la celda.

- La transferencia del metal activo desde la reserva adicional al electrodo negativo debería tener lugar después de la carga del electrolito, pero antes de la primera carga de la celda, y debería prolongarse hasta que con ello se forme sobre la superficie del electrodo una capa de recubrimiento de aproximadamente la misma cantidad que durante la carga normal de la celda (antes de que se almacene metal alcalino metálico sobre o bien en el electrodo negativo).

35 - En el caso del electrodo positivo se trata de reemplazar la pérdida mediante la aportación adicional del metal alcalino que se manifiesta en el electrodo positivo como resultado de la formación de la capa de recubrimiento en el caso de un proceso de carga precedente. En este caso, después del llenado del electrolito, mediante carga de la celda, se forma la capa de recubrimiento sobre el electrodo negativo, en donde este proceso de carga debería prolongarse preferiblemente hasta que se almacene metal alcalino metálico sobre o bien en el electrodo negativo y, con ello, se cargue la celda. Después tiene lugar la aportación del metal activo al electrodo positivo y, con ello, el reemplazo del metal alcalino retirado del mismo durante el proceso de carga.

45 Según los experimentos en los que se fundamenta la invención, cortocircuitos locales y el calentamiento del electrolito ligado a ellos pueden conducir a la formación de compuestos del metal activo con el SO_2 , en el caso de una celda de litio, a la formación de ditionito de litio ($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$). A pesar de que este compuesto es relativamente difícilmente soluble, ninguno de los productos de partida consumidos durante la reacción (Li y SO_2) es retirado de manera permanente de la función de la celda, dado que a la formación del ditionito se opone una reacción de disolución que es lo suficientemente rápida como para llegar a producirse un equilibrio ventajoso para la función de la celda. También con respecto a ello pueden deducirse mayores detalles del documento WO 00/79631.

50 Junto a ello, en la zona de cortocircuitos locales puede tener lugar una reacción con el electrodo positivo. Esto es válido, particularmente, para celdas en las que el electrodo positivo es un óxido de metal, en particular un óxido de un metal de transición de número atómico 22 a 28. El óxido se presenta preferiblemente como compuesto de intercalación a base del metal activo, uno de los metales de transición mencionados y oxígeno. Entre los metales

mencionados se prefieren particularmente cobalto, níquel y hierro. Una importancia práctica la tienen, en particular, también compuestos de intercalación de óxidos de metales binarios y ternarios que contienen dos o tres metales de transición distintos en la estructura de la red. También en relación con estos materiales de electrodos particularmente preferidos en el caso de la presente invención se remite de modo complementario al documento WO 00/79631, así como a la patente de EE.UU. 4.567.031 citada en el mismo. Por ejemplo, en el caso de utilizar un electrodo positivo a base de óxido de cobalto tiene lugar, según los conocimientos de los autores de la invención, como consecuencia de cortocircuitos locales, la siguiente reacción: $\text{CoO}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{LiCoO}_2$.

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

En general, la invención se ha acreditado particularmente en el caso de construcciones de celdas en las que el electrodo negativo está configurado de modo que durante la carga de la celda son recogidos en su interior iones de metales positivos de la sal conductora. En el caso de construcciones de este tipo no se produce, en el caso de la carga normal de la celda, primeramente una deposición de metal activo sobre la superficie del electrodo, sino que la acumulación del metal activo durante el proceso de carga tiene lugar en el interior de una estructura que es componente del electrodo negativo. Tipos de celdas para los que se cumple esta condición, se designan aquí en general como "electrodo de inserción". Como electrodo de inserción en este sentido general se ha de considerar también una construcción con sustrato plano, eléctricamente conductor y una capa de deposición unida con el mismo, en cuyos poros es recogida la masa activa durante la carga. Una construcción de este tipo se conoce del documento WO 02/09213 a la que se hace referencia al respecto.

De acuerdo con otra variante, la recogida de los iones de metales positivos tiene lugar en el interior de una masa de electrodo eléctricamente conductora que es componente del electrodo negativo. Un ejemplo importante de una masa de electrodo eléctricamente conductora de este tipo son electrodos con contenido en carbono, en particular electrodos de grafito tal como se utilizan también para celdas de iones litio. En este caso, la acumulación del litio durante la carga no tiene lugar mediante deposición en cavidades porosas, sino mediante almacenamiento en la estructura de la red de la masa de electrodo eléctricamente conductora. Junto a los electrodos de grafito mencionados pueden citarse como ejemplos de materiales de electrodos de este tipo a electrodos de intercalación de litio a base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ o electrodos de aleación.

Una forma de realización preferida se refiere a un procedimiento de fabricación para una celda de batería electroquímica, en particular una etapa de limpieza que tiene lugar dentro de un procedimiento de este tipo, en el que un electrodo de la celda es optimizado para su función debido a que se retiran iones OH^- unidos en el electrodo, en donde un agente de limpieza, que contiene un primer componente de limpieza que reacciona con iones OH^- , se pone en contacto con el electrodo de modo que iones OH^- unidos a él son desprendidos de la superficie del electrodo mediante reacción con el primer componente de limpieza, y componentes del agente de limpieza o productos de reacción, que pudieran perturbar la función de la celda son retirados del electrodo.

Para la función de celdas de batería anhidras, por lo tanto en particular también celdas que trabajan con un electrolito basado en SO_2 , es muy importante que restos de agua presentes en la estructura del electrodo (tanto agua molecular como iones H^+ y OH^-) sean retirados por completo. Esto representa un grave problema, en particular en el caso de utilizar los electrodos de inserción precedentemente expuestos.

En el marco de la invención se comprobó que la presencia de agua químicamente ligada puede conducir a una pasivación de los electrodos, de modo que los procesos de los electrodos discurren solo de forma inhibida. En el caso de un electrodo de inserción, en particular de un electrodo de intercalación de metal alcalino (p. ej., de los compuestos de intercalación de óxidos de metales del tipo conocido del documento WO 00/79631 mencionados más arriba), esto afecta a la expulsión del metal alcalino durante la carga de la celda o bien a la incorporación durante la descarga. La pasivación conduce a un aumento de la resistencia interna de la celda.

Según las comprobaciones de los autores de la invención, la pasivación se puede atribuir a que una reacción de las moléculas de la superficie del electrodo con agua (p. ej., de la humedad del aire) conduce a la formación de una capa de recubrimiento que contiene un hidróxido del metal activo, en el caso de un metal alcalino A, por lo tanto, un compuesto del tipo AOH . Incluso pequeñas trazas de agua conducen a la formación de una capa de recubrimiento de hidróxido. Según el estado de conocimiento de los autores de la invención, la formación de una capa de recubrimiento apenas puede evitarse ya durante la producción de electrodos cuya masa activa se base en un compuesto de intercalación de óxido metálico, en particular LiCoO_2 . Esto se refiere no solo a la superficie externa del electrodo, sino (en el caso más habitual de un material de electrodo poroso) también a su superficie interna (en los poros). La pasivación del electrodo se puede eliminar mediante reacción con el componente de limpieza que reacciona con iones OH^- y que se designa aquí como primer componente de limpieza. El primer componente de limpieza se designa, sin limitación al carácter general, en lo que sigue también como componente de activación.

Objeto de la invención es también una celda de batería con un electrodo de inserción, en particular un electrodo de intercalación, cuya superficie está esencialmente exenta de iones OH^- . Preferiblemente, el electrodo está también esencialmente libre de iones H^+ . En este caso, "esencialmente libre de iones OH^- o bien iones H^+ " se ha de entender en el sentido de que la pasivación ligada a la presencia de los iones del electrodo o bien de la pérdida de capacidad

5 resultante no está presente en una medida tal que se perjudique la función práctica del electrodo en una celda de batería. Tal como se explica todavía con mayor detalle más adelante, la pasivación conduce a un aumento continuo de la resistencia interna de la celda durante los ciclos de carga y descarga. Las propiedades respectivas del electrodo se pueden observar, por ejemplo, mediante voltamogramas cíclicos tales como se explicará con mayor detalle asimismo más adelante. Preferiblemente, la libertad de la superficie de la masa activa de iones hidróxido se alcanza mediante el procedimiento precedentemente descrito mediante el primer componente de limpieza.

10 En el marco de la invención se comprobó que electrodos de inserción del tipo aquí comentado tienen un contenido en agua químicamente ligada en el orden de magnitud de 10.000 ppm (es decir, 1 % en peso de H₂O, referido a la masa de electrodo electroquímicamente activa, en particular LiCoO₂). Un electrodo optimizado de acuerdo con la invención tiene un contenido en agua de a lo sumo 5000 ppm, preferiblemente de a lo sumo 1000 ppm, de manera particularmente preferida de a lo sumo 100 ppm y de manera muy particularmente preferida de a lo sumo 10 ppm.

15 Como primer componente de limpieza particularmente adecuado se ha manifestado un ácido de Lewis exento de protones. Con esta expresión se designa una sustancia que tiene las propiedades de ácido en el sentido de la definición dada por G. N. Lewis (es decir, es un aceptor de electrones), pero no contiene el ion H⁺. Ejemplos preferidos de ácidos de Lewis son AlF₃, BF₃, CO₂, CS₂ y GaCl₃. En general, la idoneidad de un ácido de Lewis para los fines de la invención se puede probar experimentalmente.

Una elección previa de ácidos de Lewis adecuados puede tener lugar en virtud su poder, el cual puede ser estimado de nuevo por la diferencia de los valores de negatividad de los electrones de los átomos que forman el ácido (por ejemplo Al y F en el caso de AlF₃). Cuanto mayor sea esta diferencia, tanto más potente será el ácido de Lewis.

20 El agente de limpieza es por norma general un líquido que contiene al primer componente en un disolvente adecuado. Como disolventes son adecuados, en particular, líquidos apróticos, por ejemplo tetracloruro de carbono (CCl₄). La ausencia de agua necesaria del disolvente puede alcanzarse, por ejemplo, mediante un tamiz molecular, en particular a base de aluminosilicato de metal con una gran superficie. Básicamente, como disolvente puede utilizarse también un gas o fluido supercrítico, en particular sobre la base de CO₂ supercrítico. El componente de limpieza puede presentarse también por sí mismo como fluido (p. ej., a través de CO₂ crítico) o gas (p. ej., CS₂). En estos casos, el agente de limpieza no debe contener, naturalmente, disolvente adicional alguno.

30 La concentración del componente de activación en el agente de limpieza debería ser lo más elevada posible, resultando en el caso de una solución un límite superior a partir de la solubilidad del componente de activación. Por norma general, se prefiere una solución saturada. Básicamente, un efecto de activación es sin embargo también posible ya en el caso de pequeñas concentraciones. La concentración adecuada debe determinarse experimentalmente en el caso particular en unión con la duración del tratamiento de limpieza y depende, naturalmente, también del ácido de Lewis utilizado.

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

35 - en la medida en que el procedimiento esté diseñado para que al menos una parte del agente de limpieza permanezca durante la fabricación de la celda en el electrodo de inserción, el agente de limpieza debe ser a este respecto inocuo para la función de la celda. Componentes nocivos deben ser eliminados fácilmente y de manera completa.

- El agente de limpieza debe ser compatible con el material del electrodo. En particular, no debe provocar reacción perturbadora alguna de su función.

40 De acuerdo con una forma de realización preferida, para la optimización de electrodos de inserción en el procedimiento de fabricación se utiliza un segundo componente de limpieza que reacciona con iones H⁺ y en un agente de limpieza se pone en contacto con el electrodo de inserción de modo que iones H⁺ ligados en el mismo son desprendidos del interior del electrodo mediante reacción con el segundo componente de limpieza. En el marco de la invención se comprobó que las propiedades de electrodos de inserción, en particular electrodos de intercalación del tipo explicado más arriba, también se ven perjudicadas debido a que iones H⁺ (protones) se unen al material del electrodo. Los protones intercambian con los iones de metales alcalinos del electrodo de inserción, reducen con ello su capacidad de absorción para metal activo (en particular metal alcalino) y, con ello, la capacidad eléctrica de la celda. Mediante el segundo componente de limpieza, los protones se extraen del electrodo de inserción. Con ello se mejora su capacidad de absorción y, con ello, también la capacidad de acumulación eléctrica de la celda.

50 Como segundo componente de limpieza se adecua, en particular, una sal que pasa a formar parte de una reacción de intercambio de iones con los protones ligados en el electrodo de inserción. Ejemplos adecuados son haluros, en particular, fluoruros de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de un metal del tercer grupo principal del Sistema Periódico. Sin limitar el carácter general, se utiliza en lo que sigue para el segundo componente de limpieza también la denominación "sal de limpieza".

- En relación con los dos componentes de limpieza y con su uso en el procedimiento de fabricación, son posibles distintas variantes. Por ejemplo, al menos una cantidad parcial de la sal de limpieza puede incorporarse en ésta ya durante la fabricación de la masa del electrodo y, con ello, en el electrodo. También puede trabajarse con una realización del procedimiento en la que el primer y/o el segundo componente de limpieza no se incorporan directamente en el agente de limpieza. Más bien, existe naturalmente también la posibilidad de que estos componentes se formen in situ mediante reacciones previas adecuadas. A modo de ejemplo, se pueden mencionar sales que pueden formar una sal de limpieza debido a que disocian haluros, preferiblemente fluoruros, en particular sales de los aniones PF_6^- , AsF_6^- , BF_4^- y AlF_4^- . También sales orgánicas pueden ser adecuadas como productos de partida para la formación in situ de una sal de limpieza.
- De acuerdo con una ejecución preferida de este procedimiento de fabricación, la separación de los iones OH^- y H^+ tiene lugar en dos etapas separadas, en las que en cada caso se emplea un disolvente separado (preferiblemente también distinto).
- En particular, en una primera etapa puede ponerse en contacto el electrodo de inserción con un agente de limpieza que contiene un ácido de Lewis exento de protones en un disolvente aprótico ligeramente volátil, por ejemplo CCl_4 . Este agente de limpieza se deja actuar hasta que los iones OH^- hayan pasado del electrodo al agente de limpieza. Después se elimina.
- En una segunda etapa, el electrodo se pone en contacto con un segundo agente de limpieza que contiene al segundo componente de limpieza. Después de transcurrida la reacción necesaria para la transferencia de los protones desde el electrodo al agente de limpieza, puede separarse de nuevo también el segundo agente de limpieza. El electrodo optimizado resultante debe continuar elaborándose naturalmente en una atmósfera anhidra, con el fin de que sus propiedades no se vean empeoradas de nuevo mediante la absorción de agua y sus componentes OH^- y H^+ .
- Básicamente, como disolvente puede utilizarse un líquido de limpieza también del electrolito previsto para la celda respectiva. En particular, puede ser conveniente incorporar en la celda una sal de limpieza adecuada junto con el electrolito. Dado que los compuestos formados mediante intercambio de iones con los protones contenidos en el electrodo de inserción, por ejemplo HF y HCl , son volátiles, se desprenden por sí mismos, pudiendo acelerarse esto mediante la aplicación de una depresión (aplicación de vacío). En uno de estos casos, el líquido de limpieza no debe ser retirado de la celda, sino que permanece en ella como electrolito, teniendo los restos remanentes de la sal de limpieza otros efectos positivos (junto a la extracción de los iones H^+ a partir del electrodo).
- El tratamiento de los electrodos con los agentes de limpieza puede tener lugar básicamente tanto dentro como también fuera de la celda. En el caso del procedimiento en dos etapas, puede ser particularmente conveniente llevar a cabo la primera etapa del procedimiento (separación de los iones OH^-) fuera de la celda, después de incorporar en la celda el electrodo parcialmente optimizado y de llevar a cabo la segunda etapa de purificación (extracción de los iones H^+) en la celda.
- La invención se explica a continuación con mayor detalle con ayuda de las Figuras. Las particularidades representadas y descritas pueden utilizarse individualmente o en combinación, con el fin de crear ejecuciones preferidas de la invención. Muestran:
- La Fig. 1, una sección transversal esquemática a través de una celda de batería de acuerdo con la invención;
- la Fig. 2, un diagrama esquemático en perspectiva para la explicación de la disposición y de las relaciones de tamaño de las masas de electrodos en el caso de una forma de realización a modo de ejemplo de la invención;
- la Fig. 3, un diagrama esquemático en perspectiva para la explicación de un procedimiento para la elección experimental de un material adecuado para una capa de aislador porosa;
- la Fig. 4, una representación gráfica de resultados de medición procedentes de la prueba experimental de la invención;
- la Fig. 5 y la Fig. 6, voltamogramas cíclicos a partir de la prueba experimental de la invención;
- la Fig. 7, una representación recopilatoria de resultados obtenidos en virtud de voltamogramas cíclicos de acuerdo con las Figuras 5 y 6;
- la Fig. 8, una representación gráfica de la capacidad de descarga de celdas en función del número de los ciclos de carga y descarga;
- la Fig. 9, un diagrama esquemático para la explicación de una primera variante de la invención;

la Fig. 10, un diagrama esquemático para la explicación de una segunda variante de la invención;

la Fig. 11, un diagrama esquemático en una representación en corte parcial para la explicación de una tercera variante de la invención.

5 La Figura 1 muestra esquemáticamente una celda de batería 1 electroquímica con una carcasa 2, en cuyo espacio interior se encuentra una disposición a modo de sándwich de capas, a saber, un electrodo negativo 3, una capa de aislamiento 4 porosa y un electrodo positivo 5. Los electrodos 3, 5 están unidos a través de descargadores eléctricos 6, 7 con contactos de conexión 8, 9, a través de los cuales la celda puede ser unida para la carga con un aparato de carga o bien en el caso de utilizar con un consumidor de corriente.

10 La construcción de la celda es ampliamente convencional y no tiene que ser explicada con mayor detalle. Una particularidad consiste en que entre los electrodos 3, 5 no está presente separador alguno, sino una capa de aislador 4 porosa, la cual favorece el entrelazado de metal activo que se deposita durante la carga de la celda en la superficie del electrodo negativo orientada hacia el electrodo positivo 5 a través de la capa de aislador 4. En este caso, se producen contactos locales entre el metal activo y la superficie del electrodo positivo 5 orientada hacia el electrodo negativo 3 y, como consecuencia de ello, tienen lugar cortocircuitos locales.

15 La Figura 1, y todavía de forma más clara la Figura 2, muestran que los electrodos 3, 5 son preferiblemente más gruesos que la capa de aislador 4. La capa de aislador 4 tiene preferiblemente un grosor de cómo máximo 100 µm, mientras que los electrodos tienen un grosor típicamente de aproximadamente 0,1 mm a 2 mm. Estos valores numéricos demuestran que la representación en las Figuras es aproximadamente a escala en relación con las relaciones de grosor, pero no en relación con el grosor absoluto de las capas. Más bien, una batería comercial
20 contiene, por norma general, un paquete a base de una pluralidad de capas delgadas. En este sentido, la invención, exceptuando las particularidades explicadas en esta memoria, no se diferencia de las baterías habituales.

El grosor relativamente grande de los electrodos 3 y 5 está relacionado, con ello, con que en el caso de la forma de realización preferida representada, los dos electrodos presentan una masa de electrodos 11 o bien 12 eléctricamente conductora en la que son incorporados los iones del metal activo durante la carga o bien descarga de
25 la celda. Materiales adecuados ya se mencionaron. De manera particularmente preferida, el electrodo negativo 3 es un electrodo de grafito, en donde su masa de electrodo 11 (preferiblemente porosa) se compone ampliamente de carbono. El electrodo positivo es preferiblemente un electrodo de intercalación, cuya masa de electrodo 12 está formada por óxido de litio y cobalto y tiene preferiblemente, asimismo una estructura porosa. En estado descargado, el litio está almacenado en el interior del electrodo positivo. Durante la carga, los iones litio migran a través de la
30 capa de aislador 4 porosa a la masa de electrodo 11 del electrodo negativo. En el caso de determinados estados de funcionamiento tiene lugar, tal como se ha expuesto más arriba, además de ello una deposición del metal activo en la superficie límite entre la masa de electrodo 11 y la capa de aislamiento 4 porosa. En este caso, el metal activo penetra en los poros de la capa de aislamiento 4 y crece a través de la capa de aislamiento 4 porosa finalmente hasta la superficie límite entre el electrodo positivo 5 y la capa de aislador 4, en donde tienen lugar los cortocircuitos
35 locales expuestos.

En las Figuras 1 y 2 no se representa la conexión eléctrica necesaria entre las masas de electrodo 11, 12 y los deflectores 6, 7. Ésta se garantiza mediante elementos deflectores metálicos que de manera habitual pueden estar conectados con las masas de electrodo 11, 12. Entran en consideración, por ejemplo, delgadas chapas deflectoras sobre la superficie de las masas de electrodo 11 y 12 alejadas del aislador 4 poroso, pero también estructuras metálicas porosas, por ejemplo en forma de espumas de metales, en las que está incorporada parcial o completamente la masa de electrodo. Tampoco a este respecto se requiere de una explicación más detallada, dado que construcciones de este tipo son conocidas del estado de la técnica.

Las características de construcción de la capa de aislador 4 porosa a través de la cual se alcanzan sus propiedades preferidas (permeabilidad para la masa activa depositada en el electrodo negativo, pero garantía de cortocircuitos localmente limitados) pueden indicarse en valores no generalmente vinculantes (por ejemplo, en relación con la porosidad y los componentes estructurales). La idoneidad de un material previsto para la capa de aislador para una determinada celda se puede examinar, sin embargo experimentalmente de forma sencilla. Una estructura experimental adecuada se representa de manera fuertemente esquematizada en la Figura 3. Se compone de la siguiente secuencia de capas:

50 Electrodo negativo 15 a base de metal de Ni; es adecuada tanto una película metálica como un metal esponjado o desplegado de níquel.

Material de ensayo 16: material a examinar en cuanto a su idoneidad para la capa de aislador 4;

Electrodo auxiliar 17 de metal no Ni; debe ser permeable a los líquidos y puede consistir, por ejemplo, en metal desplegado o chapa perforada.

Separador 18: es adecuado un material de separador habitual; en la estructura experimental solo se pretenden sus propiedades eléctricamente aislantes en el caso de una permeabilidad simultánea para el electrolito.

Electrodo positivo 19: LiCoO_2 en espuma de Ni

5 Las capas se apilan una sobre otra y se comprimen mediante un bastidor no representado. Toda la estructura se sumerge en una solución de electrolito basada en SO_2 , cuya composición corresponde a la solución de electrolito de la celda planeada.

10 La celda experimental representada se carga mediante un aparato de carga 20, en donde (tal como se describió precedentemente para la celda de las Figuras 1 y 2) se extrae litio del electrodo positivo 19 y se deposita en el electrodo negativo. Durante el proceso de carga, se vigila la diferencia de potencial entre el electrodo negativo y el electrodo auxiliar mediante un aparato de medición de la tensión 21. Ésta asciende normalmente a 3,3 voltios (tensión de un elemento de Li-Ni). Cuando el litio penetra a través de la capa de aislador 16 hacia el electrodo auxiliar 17, esto conduce a una disminución de la diferencia de potencial. En este momento finaliza la medición y se desmonta la celda experimental. Mediante un examen óptico de la capa de aislador (sobre la cara orientada hacia el electrodo auxiliar 17) se puede establecer el tipo del crecimiento de litio. Los puntos en los que el litio ha crecido a fondo, así como las eventuales acumulaciones de litio se pueden reconocer bien. Por consiguiente, se puede establecer si el litio penetra, como se desea, en la capa 16 a examinar solo en puntos localmente limitados y, como consecuencia, es adecuada como capa de aislador porosa para la invención.

20 La Figura 4 muestra resultados de la prueba experimental de una celda de medición exenta de separador de acuerdo con la invención. En el caso concreto, la celda tenía un electrodo positivo a base de LiCoO_2 y un electrodo negativo con una deposición directa de litio metálico en una estructura porosa a base de carburo de silicio que se encontraba en contacto directo con la masa del electrodo positivo. Como electrolito se utilizó $\text{LiAlCl}_4 \times 1,5 \text{SO}_2$.

25 Se representa la capacidad C de la celda en porcentaje de la capacidad nominal frente al número N de ciclos de carga y descarga. Tras una pérdida inicial de la capacidad mediante heterogeneidades estructurales del electrodo negativo se estabilizó la capacidad en 90 %. Esto muestra la eficiencia funcional de la construcción exenta de separador.

Las Figuras 5 a 8 muestran resultados que se obtuvieron en la prueba experimental de electrodos que fueron optimizados mediante la separación de iones hidróxido e iones H^+ . En este caso, se compararon electrodos positivos que habían sido optimizados, con electrodos no optimizados. La estructura de ensayo tenía las siguientes características:

30 Superficie geométrica del electrodo: 1 cm^2
 Capacidad del electrodo: 40 mAh
 Solución de electrolito: $\text{LiAlCl}_4 \times 1,5 \text{SO}_2$
 Material del electrodo: LiCoO_2

35 En una celda experimental habitual ("celda E" con electrodo de referencia para la medición sin corriente del potencial) se llevaron a cabo ciclos en los que se modificó la tensión entre 3,5 V y 4,5 V con una velocidad de paso de 0,2 mV/s. Las Figuras 5 y 6 muestran voltamogramas cíclicos que en este caso se obtuvieron, por un lado, con un electrodo optimizado no de acuerdo con la invención y, por otra parte, con un electrodo optimizado de acuerdo con la invención. Se representa la intensidad de corriente I medida en mA frente a la tensión v en V aplicada a la celda frente a la semicelda Li/Li^+ . Se representan en cada caso cuatro ciclos, entre ellos el primer ciclo Z_1 y el último ciclo Z_{40} .

45 En el caso de la celda con el electrodo positivo optimizado no de acuerdo con la invención, la Figura 5 muestra una modificación clara del voltamograma cíclico que ante todo se caracteriza por que la posición del pico anódico se desplaza a tensiones mayores. Mientras que durante el primer ciclo se encuentra todavía claramente por debajo de 4 V, en el caso del cuadragésimo ciclo se encuentra próximo a 4,2 V. Esto corresponde a un aumento de la resistencia interna de la celda, el cual, según el conocimiento de los autores de la invención, se ha de atribuir a la pasivación del electrodo positivo.

Los resultados representados en la Figura 6 muestran que la optimización de acuerdo con la invención de los electrodos conduce a que el voltamograma cíclico no se modifique prácticamente durante cuarenta ciclos. Los valores eléctricos de la celda, en particular su resistencia interna, se mantienen constantes.

50 En la Figura 7, estos resultados están representados de nuevo de forma recopilada. Aquí, para celdas con un electrodo optimizado de acuerdo con la invención (curva A) y para celdas con un electrodo no optimizado (curva B) se representa la modificación del máximo del pico (U_{max} en voltios) frente al número de ciclos, en donde en este caso se llevaron a cabo más de 150 ciclos. También esta representación demuestra que sin la optimización del electrodo de acuerdo con la invención se modifica constantemente la posición del pico y, con ello, la resistencia interna de la

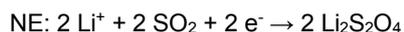
celda, mientras que en el caso de utilizar un electrodo optimizado de acuerdo con la invención ésta permanece casi constante.

5 La Figura 8 muestra para una celda con un electrodo optimizado de acuerdo con la invención (curva A) y una celda con un electrodo no optimizado (curva B) la dependencia de la capacidad de descarga eléctrica (en % de la capacidad teórica del número N de los ciclos de carga y descarga). También esta magnitud es mejorada esencialmente por la invención: por una parte, la capacidad inicial es aproximadamente 7% más alta, por otra parte, la disminución de la capacidad ligada a la carga y descarga repetidas de la celda es esencialmente menor.

10 Las Figuras 9 a 11 explican la invención. La explicación tiene lugar con ayuda de celdas con litio como metal activo, un electrodo de inserción de grafito negativo y un electrodo de intercalación positivo con una masa de electrodo a base de óxido de litio y cobalto. Se pueden trasladar fácilmente al caso general de otros metales activos y materiales de electrodo adecuados.

15 La Figura 9 muestra una celda 2 cargada con electrolito 24. El electrodo positivo no se puede reconocer en el caso de la representación aquí elegida, pero naturalmente está presente. La celda 1 tiene una boca de carga 25 a través de la cual se puede sumergir un trozo de metal de litio 26 en el electrolito 24. El metal de litio 26 está conectado eléctricamente con el polo negativo 8 de la batería, es decir, con el electrodo negativo 3. Sin la aplicación de una tensión externa, esta disposición conduce a que el litio 26 se disuelva paulatinamente, mientras que al mismo tiempo se forme una capa de recubrimiento a base de ditionito de litio en el electrodo negativo. El circuito eléctrico de la batería entre el electrodo positivo y el negativo está abierto en este proceso.

20 En el caso de esta forma de realización, el metal litio 26 forma al mismo tiempo el electrodo auxiliar y la reserva adicional del metal activo. Junto al electrodo negativo NE y al electrodo auxiliar HE discurren las siguientes reacciones:



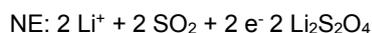
25 Los electrones que se liberan durante la reacción en el electrodo auxiliar fluyen a través de la conexión de línea 27 al electrodo negativo 3, en donde son consumidos en la reacción que allí discurre. En virtud de las particularidades termodinámicas, en el caso de esta forma de realización no se requiere fuente de tensión alguna en la línea 27.

30 En la forma de realización representada en la Figura 9, antes de la primera carga de la celda, se forma la capa de recubrimiento sobre el electrodo negativo, sin que se consuma una parte del litio procedente del electrodo positivo. El contenido en litio del electrodo positivo se encuentra, por lo tanto, en su totalidad a disposición para la carga y la subsiguiente descarga de la celda.

35 Una disposición similar a la Figura 9 también puede utilizarse con el fin de "regenerar" de nuevo después del primer proceso de carga el electrodo positivo, reemplazando la pérdida de metal activo que se ha manifestado en el electrodo positivo como consecuencia de la formación de la capa de cubierta en el caso de un proceso de carga precedente. En este caso, el electrodo positivo es el electrodo objetivo de la transferencia de litio, es decir, después de la primera carga de la celda se crea la conexión de línea 27 entre el metal de litio 26 y el electrodo positivo, mientras que al mismo tiempo el circuito eléctrico de la batería está abierto entre el electrodo positivo y el negativo. Con ello, se incorporan de manera establecida iones litio en el electrodo positivo discurriendo allí la siguiente reacción:



40 La Figura 10 muestra una forma de realización, en la que se dispone una cantidad adicional del electrolito 35 como reserva adicional del litio. La cantidad adicional de electrolito se encuentra en el caso representado en un recipiente 36 que está unido a través de un puente del electrolito 37 con el electrolito 24 en la celda 2. Un electrodo auxiliar 38 está unido a través de una conexión de línea 39 con el contacto de conexión 8 negativo de la celda y, como consecuencia, con el electrodo negativo 3. Mediante una fuente de tensión 40 situada en la conexión de línea 39 se genera una tensión eléctrica (experimentalmente optimizada) entre el electrodo auxiliar 38 y el electrodo negativo 3, que conduce a que en los electrodos discurran las siguientes reacciones:

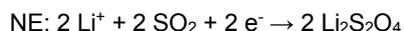


50 La reacción en el electrodo auxiliar proporciona, a través de la conexión de línea 39 los electrodos que son necesarios para la generación de la capa de recubrimiento en el electrodo negativo. Los iones Li^+ necesarios se encuentran a disposición en la cantidad adicional del electrolito (es decir, en la sal conductora contenida en el mismo).

También la disposición representada en la Figura 10 puede utilizarse de una manera modificada, con el fin de regenerar el electrodo positivo después del primer proceso de carga y la pérdida de litio ligada a ello, en donde también en este caso se crea la conexión de línea con el contacto de conexión positivo de la celda y tiene lugar la transferencia del litio después del primer proceso de carga.

- 5 La Figura 11 muestra una forma de realización en la que el electrodo auxiliar está formado por una pared 42 consistente en metal de la carcasa 41 de la celda 2. La conexión de línea 43 se crea, por consiguiente, entre la carcasa 41 y el contacto de conexión 8 negativo. La reserva adicional de litio se dispone en forma de ditionito de litio 44, el cual es introducido (por ejemplo en forma de polvo) en la celda de modo que se encuentra en el espacio intermedio entre la pared interna de la carcasa 41 y el electrodo negativo 3. Con ello, los productos de reacción de las reacciones explicadas en lo que sigue tienen cortos recorridos de difusión tanto hacia el electrodo auxiliar (pared 42 de la carcasa) como al electrodo objetivo (en este caso el electrodo negativo 3).

10 Accionado por la tensión de una fuente de tensión 45 conectada en la conexión de línea 43, en los electrodos discurren las siguientes reacciones:



- 15 $\text{HE: } 2 \text{AlCl}_4^- \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

La reacción en el electrodo auxiliar (pared de la carcasa) tiene como consecuencia las siguientes reacciones adicionales:



- 20 (c): $2 \text{LiCl} + 2 \text{AlCl}_3 \rightarrow 2 \text{Li}^+ + 2 \text{AlCl}_4^-$

- 25 En la reacción (a), el cloro formado en el electrodo auxiliar reacciona con el SO_2 procedente del electrolito para dar cloruro de sulfurilo, el cual continúa reaccionando en la reacción (b) con el ditionito de litio presente como reserva adicional de litio bajo formación de cloruro de litio y dióxido de azufre. La reacción (c) conduce – partiendo de productos de las reacciones previas – a la formación de iones litio que continúan reaccionando en la reacción de formación de la capa de cubierta en el electrodo negativo.

También en este caso el electrodo positivo puede ser el electrodo objetivo, siendo válido análogamente lo mismo que en caso de las formas de realización que anteceden.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una celda de batería electroquímica que presenta un electrodo positivo, un electrodo negativo y una solución de electrolito basada en SO_2 con una sal conductora, en donde una reacción electroquímica conduce a la formación sobre el electrodo negativo de una capa de recubrimiento que contiene el metal activo de la celda, en el que el electrodo positivo contiene un compuesto de intercalación y el metal activo, en estado descargado de la celda, está acumulado en el interior del electrodo positivo, y para la optimización en relación con una disminución de la capacidad de descarga que resulta de la formación de la capa de recubrimiento, un metal activo necesario para la formación de la capa de recubrimiento es transferido desde una reserva adicional a uno de los electrodos, en donde
- 5
- 10 - la reserva adicional se encuentra en contacto con la solución del electrolito,
 - un electrodo auxiliar se encuentra en contacto eléctricamente conductor con la solución del electrolito,
 - se crea una conexión de línea eléctrica entre el electrodo auxiliar y el electrodo al que ha de transferirse el metal activo y
 - 15 - la transferencia del metal activo desde la reserva adicional al electrodo se determina debido a que fluye una corriente eléctrica entre el electrodo auxiliar y el electrodo al que es transferido el metal.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reserva adicional contiene metal activo metálico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reserva adicional contiene el metal activo en un compuesto.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la reserva adicional forma al mismo tiempo el electrodo auxiliar.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la reserva adicional incluye una cantidad adicional del electrolito.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la conexión de línea entre el electrodo al que se ha de transferir el metal activo y la carcasa se crea de modo que una parte eléctricamente conductora de la pared interna de la carcasa forma el electrodo auxiliar.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrodo al que es transferido el metal activo es el electrodo negativo y la transferencia tiene lugar antes de la primera carga de la celda.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrodo al que es transferido el metal activo es el electrodo positivo, la transferencia tiene lugar después de que la celda fuese cargada, al menos en parte, por vez primera bajo la formación de una capa de recubrimiento que contiene el metal activo sobre el electrodo negativo, y mediante la aportación del metal activo al electrodo positivo se compensa, al menos en parte, la disminución, ligada con el proceso de carga precedente, de su contenido en metal activo.
- 30
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que para la optimización de un electrodo se separan iones hidróxido de su superficie, en donde un agente de limpieza, que contiene un primer componente de limpieza que reacciona con iones hidróxido, se pone en contacto con el electrodo de modo que iones hidróxido unidos a él son desprendidos de la superficie del electrodo mediante reacción con el primer componente de limpieza, y componentes del agente de limpieza o productos de reacción, que pudieran perturbar la función de la celda, son retirados del electrodo.
- 35
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el primer componente de limpieza es un ácido de Lewis exento de protones, en particular elegido del grupo consistente en AlF_3 , BF_3 , CO_2 , CS_2 y GaCl_3 .
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrodo es un electrodo de inserción, en particular un electrodo de intercalación.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que un agente de limpieza que contiene un segundo componente de limpieza que reacciona con iones H^+ se pone en contacto con el electrodo de inserción de manera que iones H^+ ligados en él son extraídos del electrodo mediante reacción con el componente, en donde el segundo componente de limpieza es preferiblemente una sal que está ligada con iones H^+ que están unidos en el electrodo de inserción, pasa a formar parte de una reacción de intercambio de iones, en particular un haluro, ante todo un fluoruro de un metal alcalino, de un metal alcalinotérreo o de un elemento del tercer grupo principal del Sistema Periódico, en particular LiCl o LiF .
- 45

- 5 13. Celda de batería electroquímica, con un electrodo negativo, una solución de electrolito basada en SO_2 con contenido en una sal conductora y un electrodo positivo, en donde el electrodo positivo contiene un compuesto de intercalación y el metal activo, en estado descargado de la celda, está acumulado en el interior del electrodo positivo, y uno de los electrodos, en particular el electrodo negativo, según una de las reivindicaciones 1 a 9, está optimizado con relación a una disminución de la capacidad de descarga que resulta de la formación de una capa de recubrimiento sobre el electrodo negativo.
14. Celda de batería electroquímica según la reivindicación 13, en donde la solución de electrolito se basa en SO_2 y al menos uno de los electrodos es un electrodo de inserción, en particular un electrodo de intercalación, cuya superficie está esencialmente exenta de iones hidróxido.
- 10 15. Celda de batería electroquímica según la reivindicación 14, en donde el electrodo de inserción está esencialmente exento de iones H^+ .
16. Celda de batería electroquímica según una de las reivindicaciones 14 o 15, en donde el electrodo de inserción es el electrodo positivo de la celda de batería.
- 15 17. Celda de batería electroquímica según una de las reivindicaciones 14 a 16, en donde el electrodo negativo presenta una masa de electrodo eléctricamente conductora que contiene preferiblemente carbono y en la que los iones de metales de la sal conductora son incorporados durante la carga de la celda, y una capa de aislador porosa discurre entre la masa de electrodo eléctricamente conductora del electrodo negativo y el electrodo positivo.
18. Celda de batería electroquímica según una de las reivindicaciones 14 a 17, en donde el electrodo de inserción contiene a lo sumo 5000 ppm de agua químicamente ligada.
- 20 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 o celda de batería según una de las reivindicaciones 13 a 18, en donde el metal activo se elige del grupo consistente en los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos y los metales del segundo grupo del Sistema Periódico, en particular, litio, sodio, calcio, zinc o aluminio.

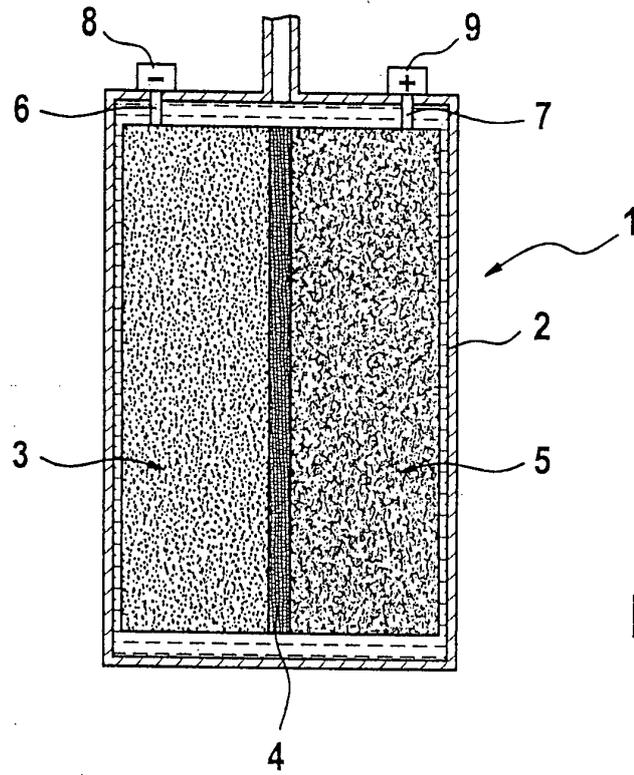


Fig. 1

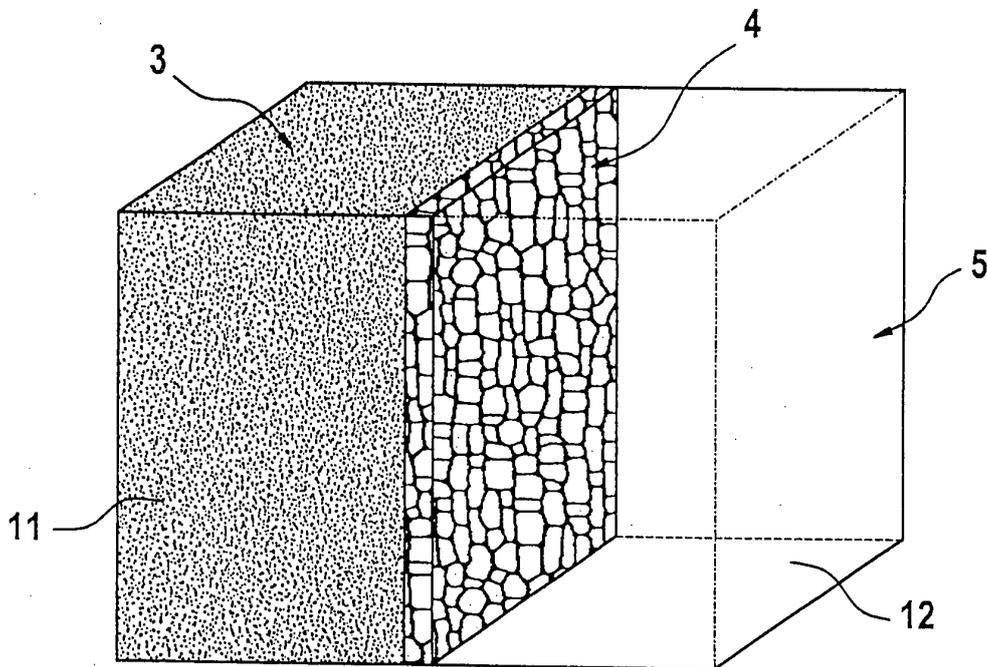


Fig. 2

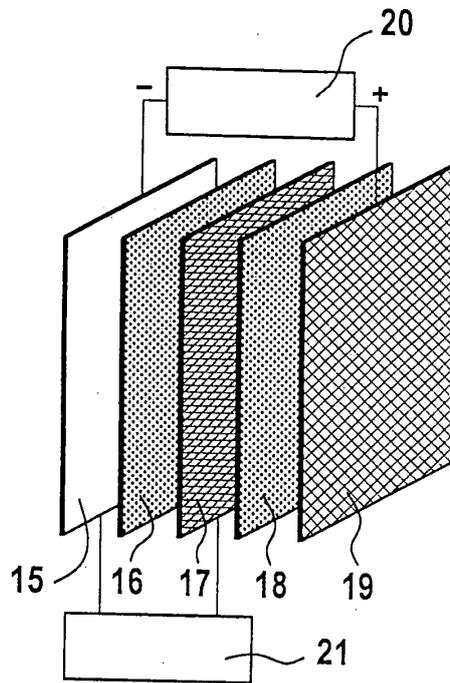


Fig. 3

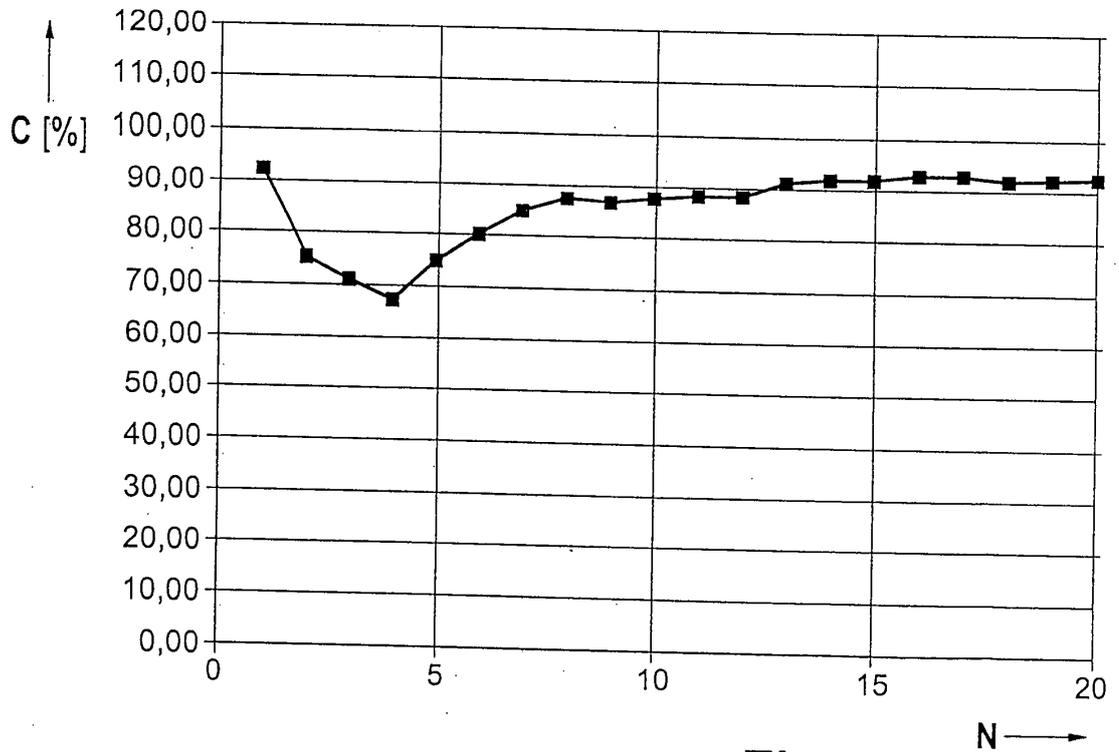


Fig. 4

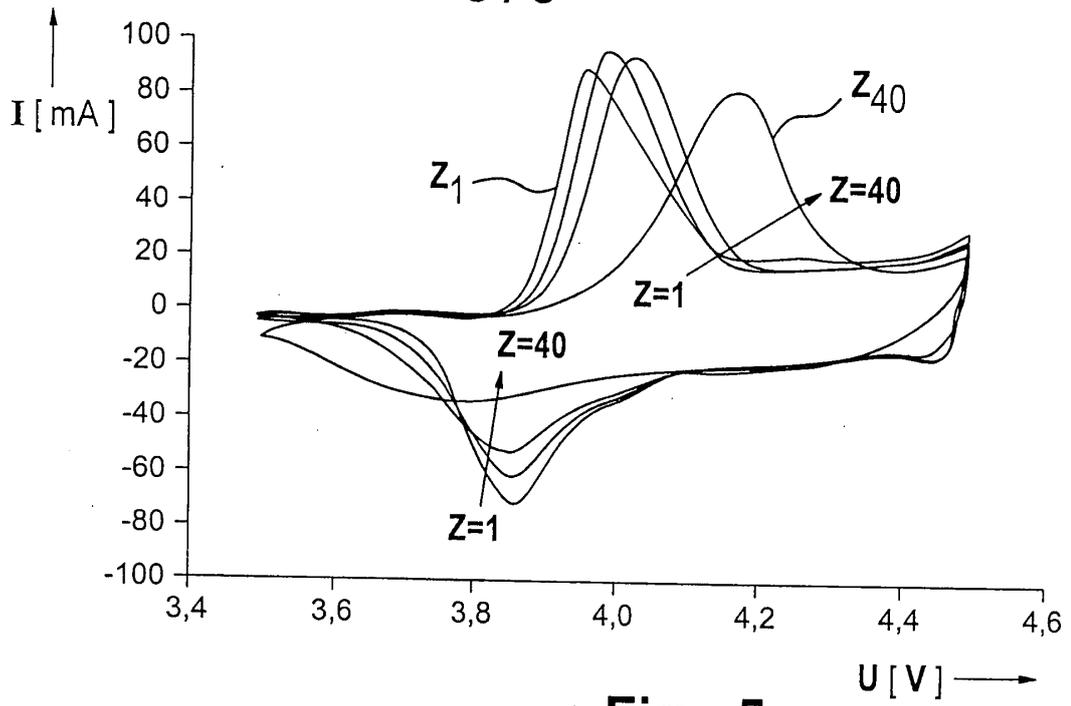


Fig. 5

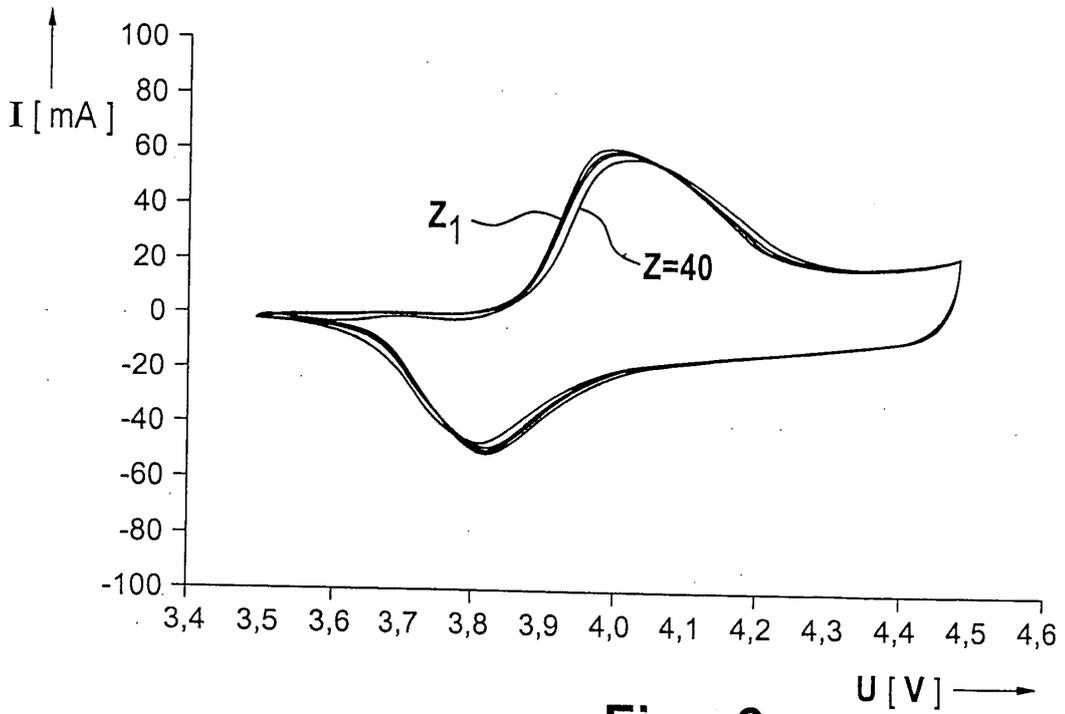


Fig. 6

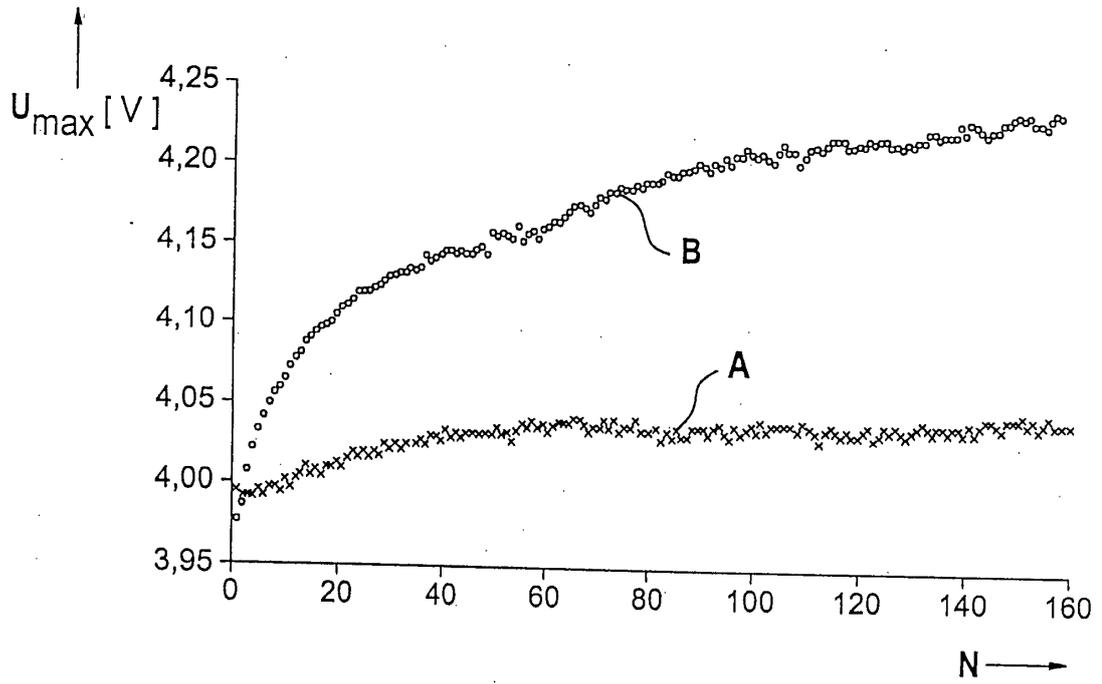


Fig. 7

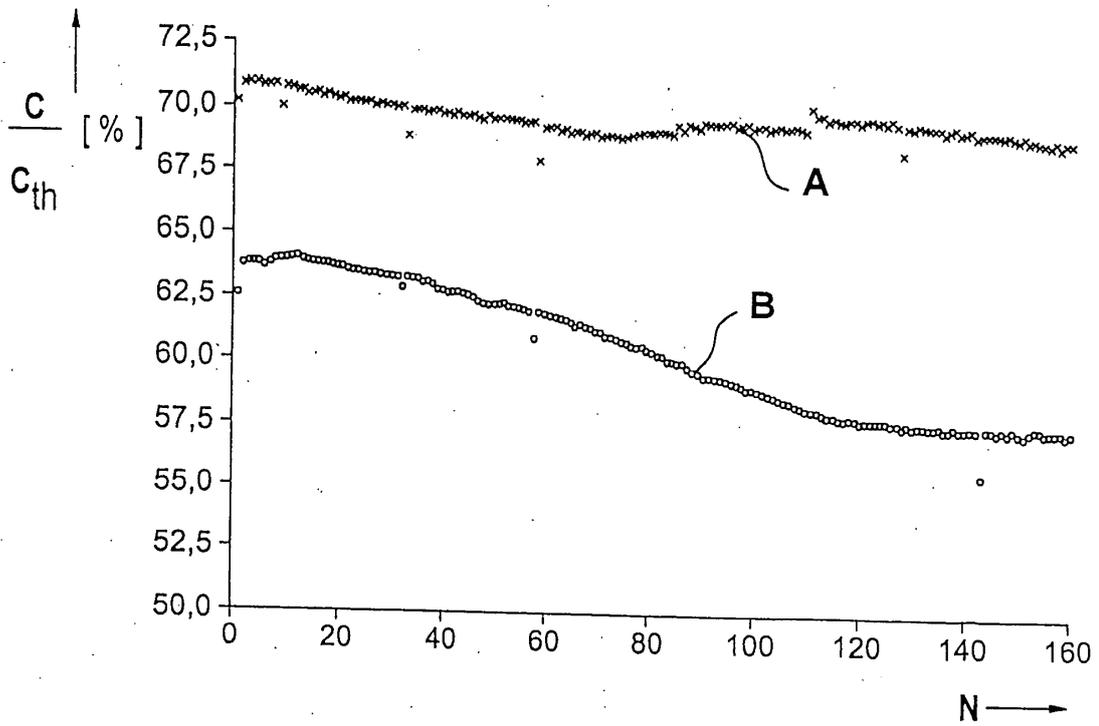


Fig. 8

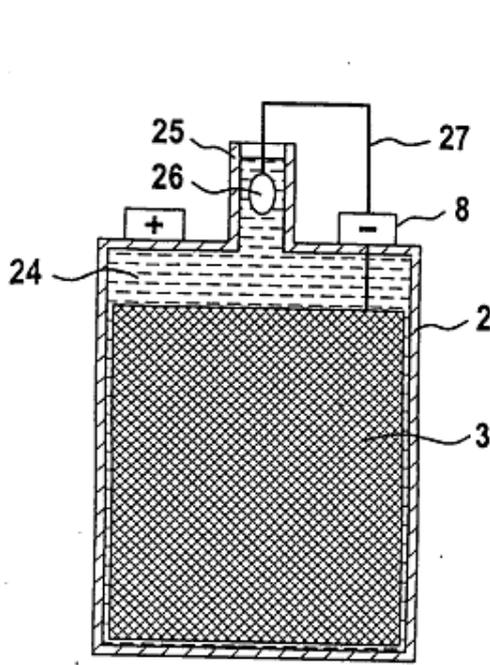


Fig. 9

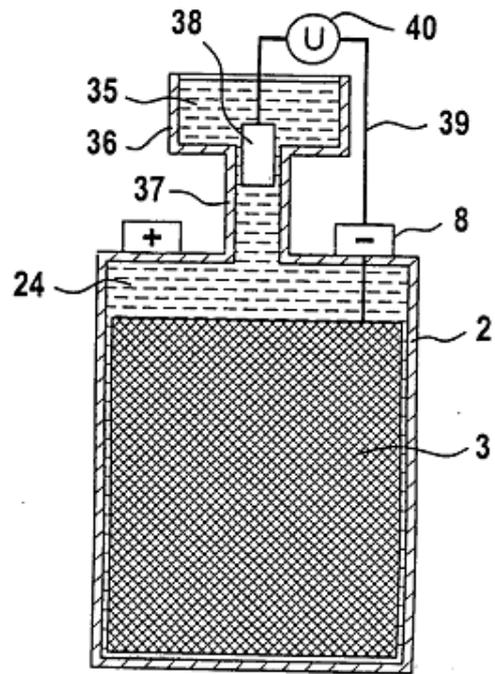


Fig. 10

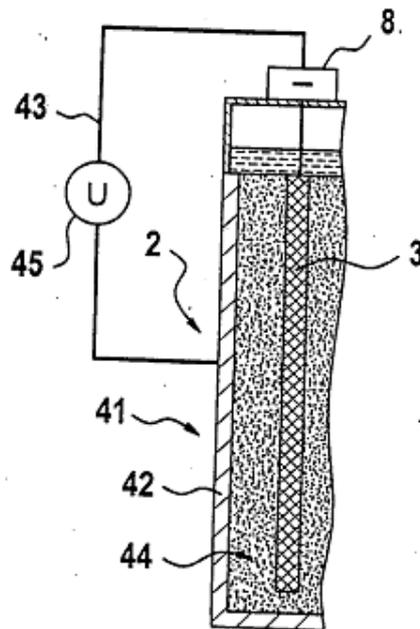


Fig. 11