

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 116**

51 Int. Cl.:

H01M 10/44 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01)
H02J 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2015** **PCT/CA2015/050306**
87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015** **WO15157859**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2015** **E 15779476 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** **EP 3132490**

54 Título: **Procedimiento de carga/descarga electroquímica de una batería de litio-azufre (Li-S) y dispositivo para implementar dicho procedimiento**

30 Prioridad:

15.04.2014 US 201461979823 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2023

73 Titular/es:

HYDRO-QUÉBEC (100.0%)
75 René-Lévesque Blvd. West
Montréal, QC H2Z 1A4, CA

72 Inventor/es:

ZAGHIB, KARIM;
KIM, CHISU;
GUERFI, ABDELBAST y
CHO, MYUNGHUN

74 Agente/Representante:

DE ROOIJ, Mathieu Julien

ES 2 954 116 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

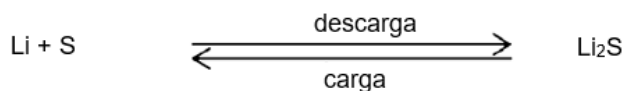
Procedimiento de carga/descarga electroquímica de una batería de litio-azufre (Li-S) y dispositivo para implementar dicho procedimiento

Campo técnico

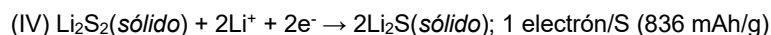
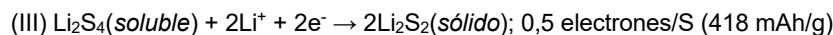
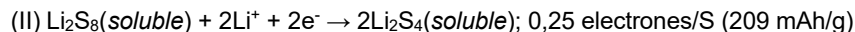
[0001] La presente invención se refiere, en general, a celdas electroquímicas y baterías en las que el cátodo comprende un material que contiene azufre y el ánodo comprende un material que contiene litio (batería Li-S). Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento de carga/descarga de una batería de Li-S definida de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas. Además, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una batería de Li-S que incorpora el procedimiento de carga/descarga de acuerdo con la invención.

Estado de la técnica

[0002] Las baterías con alta densidad de energía, como las baterías Li-S, tienen una demanda cada vez mayor, dado el creciente desarrollo de dispositivos electrónicos portátiles. Las reacciones electroquímicas que se producen en las baterías de Li-S se basan en reacciones de conversión asociadas a los cambios de fase entre las fases sólidas e intermedias solubles. A diferencia de las baterías convencionales, que se basan en reacciones de intercalación dentro de medios sólidos bien definidos, los electrodos de cátodo en las baterías de Li-S están sujetos a cambios morfológicos y volumétricos significativos. Esta es una de las dificultades fundamentales para conseguir una larga vida útil de una batería de Li-S. El mecanismo de reacción simplificado en una batería de Li-S es el siguiente:



[0003] Las reacciones en cada etapa de una batería de Li-S son las siguientes:



[0004] Los productos sólidos en las reacciones anteriores muestran una alta resistividad tanto en términos de conductividad de electrones como de conductividad de iones de litio. Por lo tanto, controlar la morfología de estos productos sólidos es un factor crucial para determinar la reversibilidad de una batería de Li-S (Jianming Zheng *et al.*, Controlled Nucleation and Growth Process of $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ in Lithium-Sulphur Batteries, Journal of Electrochemical Society 2013, 160(11), A1992-A1996). Se han desarrollado varias estrategias de control.

[0005] Una de las estrategias desarrolladas para controlar la morfología de los productos sólidos en una batería de Li-S es confinar el azufre activo dentro de una matriz conductora (en general, un material que contiene carbono) tal como el carbono mesoporoso (X. Ji, L.F. Nazar, J. Mat. Chem. 20 (2010) 9821-9826), carbono en forma de esfera hueca (N. Jayaprakash, J. Shen, S.S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, Angew. Chem. 123 (2011) 6026-6030), carbono en forma de nanotubos (CNT) (G. Zheng, Q. Zhang, J.J. Cha, Y. Yang, W. Li, Z.W. Seh, Y. Cui, Nano Lett. (2013) 13, 1265-1270) o capas de grafeno (L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E.J. Cairns, Y. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 18522-18525).

[0006] Los diferentes enfoques bajo esta estrategia de confinamiento del azufre activo dentro de una matriz conductora demostraron ser bastante efectivos, lo que confirma el gran potencial de las baterías de Li-S de alta energía. Sin embargo, sigue habiendo varios problemas. En primer lugar, la contención de azufre no siempre es perfecta o permanente. Después de un determinado número de ciclos, los sulfuros solubles se difunden fuera de la matriz y terminan en el electrolito. En segundo lugar, dado que la densidad del compuesto de carbono es muy baja, la densidad de energía volumétrica de la celda se sacrifica y no es mejor que la de una batería de iones de litio convencional. En tercer lugar, el procedimiento de síntesis no es económicamente viable a medida que aumenta la producción, lo que dificulta la comercialización.

[0007] Otras estrategias para controlar la morfología de los productos sólidos en una batería de Li-S se basan en la naturaleza del electrolito usado en la celda. Dichos enfoques se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 7.019.494, US 7.646.171, US 2006-0208701 y US 2005-0156575.

[0008] Además, se han realizado intentos de controlar la morfología de los productos sólidos en una batería de Li-S en función del procedimiento de carga y/o descarga de la batería. Dichos procedimientos se divulgan, por ejemplo, en los documentos de Yu-Sheng Su *et al.*, A Strategic Approach to Recharging Lithium-Sulphur Batteries for Long Cycle Life, Nature Communications, publicado el 18 de diciembre de 2013; US 8.647.769.

El documento US 2006/0238203 describe un dispositivo y un procedimiento que permiten evaluar con precisión el estado de carga y la edad relativa de una batería de Li-S. El procedimiento usa pulsos obtenidos por variaciones de voltaje. El documento US 6.376.123 describe un procedimiento de fabricación de baterías de Li-S que tienen un electrolito sólido. El procedimiento comprende una etapa de formación. El documento US 2013/0193904 describe un dispositivo y un procedimiento que permiten la gestión de la transformación, que incluye la carga de un gran número de baterías, incluidas baterías de Li-S. El procedimiento usa pulsos.

[0009] Sigue siendo deseable desarrollar estrategias que permitan mejorar el rendimiento y las propiedades de las baterías de Li-S.

Sumario de la invención

[0010] Los autores de la presente invención han desarrollado un procedimiento de carga/descarga que permite el control de la morfología del material activo en una batería de Li-S; por lo tanto, se mejora la capacidad y la duración de la vida útil de la batería. El procedimiento de acuerdo con la invención se usa como herramienta en este control.

[0011] Más específicamente, los autores de la invención han descubierto que determinadas variaciones en el perfil de la corriente usada durante los procesos de carga/descarga permiten mejorar la capacidad y la duración de la vida útil de la batería.

[0012] El procedimiento de acuerdo con la invención se puede implementar en un dispositivo de carga usado para la carga/descarga de una batería de LiS. La presente invención se refiere a un dispositivo de este tipo.

[0013] Además, el procedimiento de acuerdo con la invención puede incorporarse a un procedimiento de fabricación de una batería de Li-S, en particular en la etapa de formación y/o envejecimiento de la batería. La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de este tipo.

[0014] Por lo tanto, la invención se refiere a un procedimiento de carga/descarga de una batería o celda de Li-S, definido de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas. (8)

[0015] Otras ventajas pueden resultar evidentes para los expertos en la técnica a partir de los ejemplos mostrados en las figuras adjuntas, que se proporcionan a título ilustrativo y no limitativo.

Breve descripción de las figuras

[0016]

La figura 1 ilustra la descarga de una batería del ejemplo 2 frente a una batería del ejemplo comparativo 1.

La figura 2 ilustra la descarga de una batería del ejemplo 3 frente a una batería del ejemplo comparativo 1.

La figura 3 ilustra la descarga de una batería del ejemplo 4 frente a una batería del ejemplo comparativo 1.

La figura 4 ilustra la descarga de una batería del ejemplo 5 frente a una batería del ejemplo comparativo 1.

La figura 5 ilustra la descarga de una batería del ejemplo 6 frente a una batería del ejemplo comparativo 1.

La figura 6a ilustra la descarga de una batería del ejemplo 8 (ejemplo comparativo 2).

La figura 6b ilustra la descarga de una batería del ejemplo 9 frente a una batería del ejemplo comparativo 2.

Descripción de modos de realización de la invención

[0017] Como se usa en la presente solicitud, el término "corriente pulsada" se refiere a una aplicación de corriente durante un período de tiempo limitado, seguida de una inversión de corriente durante un período de tiempo limitado o un período de pausa limitado.

[0018] Como se usa en la presente solicitud, el término "corriente constante" se refiere a una aplicación de corriente controlada por un voltaje limitado o acumulación de energía, sin límite en el tiempo de solapamiento.

[0019] Como se usa en la presente solicitud, el término "corriente híbrida" se refiere al uso de una combinación de corriente pulsada y corriente constante durante la misma etapa de carga o descarga.

[0020] Como se usa en la presente solicitud, el término "carga" se refiere a reacciones electroquímicas en las que el electrodo positivo se oxida y el electrodo negativo se reduce, generándose un flujo de corriente desde el electrodo positivo al electrodo negativo (corriente positiva).

[0021] Como se usa en la presente solicitud, el término "descarga" se refiere a reacciones electroquímicas en las que el electrodo positivo se reduce y el electrodo negativo se oxida, generándose un flujo de corriente desde el electrodo negativo al electrodo positivo (corriente negativa).

[0022] Como se usa en la presente solicitud, el término "carga/descarga" se refiere a la carga y/o descarga de una batería.

[0023] Como se usa en la presente solicitud, el término "dispositivo de carga" se refiere a un dispositivo electrónico que genera corriente para la carga de una batería.

[0024] Los autores de la invención han descubierto un procedimiento de carga/descarga que permite controlar la morfología del material activo en una batería de Li-S. El procedimiento de acuerdo con la invención permite mejorar la capacidad y la duración de la vida útil de la batería. El procedimiento se usa como instrumento para controlar la morfología del material activo en una batería de Li-S. Más específicamente, los autores de la invención han descubierto que las variaciones en el perfil de corriente durante los procesos de carga/descarga de una batería de Li-S permiten mejorar la capacidad y la duración de la vida útil de la batería.

[0025] De hecho, dado que la corriente representa la velocidad de reacción (oxidación o reducción) en las celdas electroquímicas, la cinética de las reacciones se puede controlar directamente programando el perfil de corriente.

[0026] En las baterías de litio recargables convencionales, se suele aplicar una corriente constante para cargar la batería, por lo que las reacciones se producen a un ritmo constante. La presente invención propone un procedimiento que usa una corriente pulsada. Este procedimiento facilita el uso de azufre activo en una batería de Li-S. La corriente pulsada proporciona relajación y reequilibrio a medida que se producen las reacciones en la batería de Li-S, y la morfología de los productos sólidos formados (S_8 , Li_2S_2 , Li_2S) es menos resistiva. En efecto, la relajación o el reequilibrio permiten aumentar el tiempo de interacción entre los productos sólidos y las especies solubles en el electrolito.

[0027] Otra ventaja de la presente invención es que el tiempo de carga puede reducirse combinando diferentes amplitudes de pulso en función de las regiones del estado de carga (SOC). En general, es necesario limitar la velocidad de carga para evitar reacciones irreversibles indeseables que se producen bajo condiciones de alta corriente. La aplicación de una corriente pulsada permite un límite de corriente de carga más tolerable.

[0028] De acuerdo con un modo de realización ventajoso de la invención, el procedimiento puede aplicarse a cualquier tipo de batería que use un material catódico que contenga azufre. De acuerdo con otro modo de realización ventajoso de la invención, el azufre puede ser azufre elemental, un compuesto de organoazufre, composiciones de carbono-azufre o cualquier otra composición de naturaleza similar.

[0029] De acuerdo con un modo de realización ventajoso de la invención, el procedimiento también se puede aplicar a celdas que tienen cátodos de alta carga ($> 1 \text{ mg_azufre/cm}^2$) y/o un electrolito viscoso ($> 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).

[0030] El procedimiento de acuerdo con la invención se puede implementar en un dispositivo de carga usado para la carga/descarga de una batería de LiS. La invención se refiere a dichos dispositivos.

[0031] Además, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede incorporar a un procedimiento de fabricación de baterías de Li-S. En particular, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede incorporar en la etapa de formación y/o envejecimiento.

Ejemplos

[0032] Los procedimientos de carga/descarga se ilustran con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: (Ejemplo comparativo 1)

a) Preparación de una película de electrodo positivo

[0033] Homopolímero de poli(óxido de etileno)(PEO) (MM: 5.000.000) se disuelve en una mezcla de acetonitrilo y tolueno (relación en volumen: 8:2), a una concentración en peso molecular de un 10 %. Se mezclan polvo de azufre (3 g), negro de Ketjen (1 g), la disolución de PEO (4,49 g) usando un mezclador centrífugo planetario (Thinky

Mixer ARE-250) para obtener una suspensión. Se añade un disolvente adicional (acetonitrilo+tolueno, relación en volumen 8:2) a la suspensión para alcanzar una viscosidad adecuada para el recubrimiento, es decir, aproximadamente 10.000 cP. La suspensión así obtenida se usa para formar un revestimiento sobre una lámina de aluminio revestida de carbono. La formación del revestimiento se lleva a cabo usando una cuchilla rascadora que tiene un grosor de 200 μm . Después de la evaporación del disolvente, el peso de la carga de azufre es de alrededor de 2 mg/cm².

b) Ensamblaje de la celda

[0034] Celdas CR2032 del tamaño de una moneda se ensamblan dentro de una cámara llena de gas helio usando un separador Celgard 3501 y una lámina de litio (Hoshen, 200 μm) como ánodo. A continuación, en la celda se inyectan 0,12 ml de una disolución 1M de bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) en una mezcla de éter dimetilico de etilenglicol (DME) y 1,3-dioxolano (DOX) (relación en volumen: 1:1), formándose un electrolito líquido.

c) Formación

[0035] La celda así constituida se almacena a 25 °C durante 12 horas y se somete a procesos de carga/descarga usando una corriente constante de 0,1 C, 3 veces, entre 1,6 V y 2,8 V a 25 °C. La capacidad de descarga de la batería del ejemplo comparativo 1 se muestra en las figuras 1-5. La capacidad obtenida para el ejemplo comparativo 1 es de 909 mAh.

Ejemplo 2

[0036] Durante la etapa de formación (es decir, para la carga y descarga), en lugar de una corriente continua se aplica una corriente pulsada que consiste en: la corriente de 0,1 C se aplica durante 60 segundos seguida de una inversión del sentido de la corriente durante 20 segundos, como se ilustra en la figura 1. La aplicación de esta corriente pulsada se repite hasta alcanzar las tensiones de corte. Las demás condiciones son las mismas que las del ejemplo 1. La capacidad de descarga de la batería en el ejemplo 2 se ilustra en la figura 1 en comparación con el ejemplo comparativo 1. La capacidad conseguida en el ejemplo 2 es de 1034 mAh, que es un 14 % superior a la capacidad obtenida en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 3

[0037] Durante la etapa de formación (es decir, para la carga y descarga), en lugar de una corriente continua se aplica una corriente pulsada que consiste en: la corriente de 0,1 C se aplica durante 60 segundos seguida de una corriente de 0,5 C en sentido contrario durante 4 segundos, como se ilustra en la figura 2. La aplicación de esta corriente pulsada se repite hasta alcanzar las tensiones de corte. Las demás condiciones son las mismas que las del ejemplo 1. La capacidad de descarga de la batería en el ejemplo 3 se ilustra en la figura 2 en comparación con el ejemplo comparativo 1. La capacidad conseguida en el ejemplo 3 es de 1036 mAh, que es un 14 % superior a la capacidad obtenida en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 4

[0038] Se aplica una corriente pulsada, es decir, la corriente de 0,1 C durante 60 segundos seguida de la corriente de 0,5 C en sentido contrario durante 4 segundos, sólo para las etapas de descarga; y se aplica una corriente constante a las etapas de carga. Las demás condiciones son las mismas que las del ejemplo 1. La capacidad de descarga de la batería en el ejemplo 4 se ilustra en la figura 3 en comparación con el ejemplo comparativo 1. La capacidad conseguida en el ejemplo 4 es de 1048 mAh, que es un 15 % superior a la capacidad obtenida en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 5

[0039] Se aplica una corriente pulsada, es decir, la corriente de 0,1 C durante 60 segundos seguida de la corriente de 0,1 C en sentido contrario durante 20 segundos, sólo en las etapas de carga; y se aplica una corriente constante a las etapas de descarga. Las demás condiciones son las mismas que las del ejemplo 1. La capacidad de descarga de la batería en el ejemplo 5 se ilustra en la figura 4 en comparación con el ejemplo comparativo 1. La capacidad conseguida en el ejemplo 5 es de 1008 mAh, que es un 11 % superior a la capacidad obtenida en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 6

[0040] Se aplica una corriente pulsada durante solo un 30 % de las etapas de descarga. Por tanto, en este ejemplo, se aplica una combinación de corriente pulsada y corriente constante, es decir, una "corriente híbrida". Las demás condiciones son las mismas que las del ejemplo 4. La capacidad de descarga de la batería en el

ejemplo 6 se ilustra en la figura 5 en comparación con el ejemplo comparativo 1. La capacidad conseguida en el ejemplo 6 es de 951 mAh, que es un 5 % superior a la capacidad obtenida en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 7 (ejemplo comparativo 2)

[0041] En la celda se inyecta bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) 0,5 M en una mezcla de bis(trifluorometanosulfonil)imida de N-propil-N-metilpirrolidinio (PY13TFSI), DME y DOX (relación en volumen: 2:1:1), formándose un electrolito líquido. Las demás condiciones son las mismas que las del ejemplo 1. La capacidad lograda en el ejemplo 7 (ejemplo comparativo 2) se ilustra en la figura 6a. La capacidad obtenida en el ejemplo comparativo 2 es de 288 mAh.

Ejemplo 8

[0042] Durante la etapa de formación, en lugar de una corriente continua se aplica una corriente pulsada que consiste en: la corriente de 0,1 C se aplica durante 1 hora seguida de una pausa de 2 horas. La aplicación de esta corriente pulsada y seguida de una pausa se repite hasta alcanzar las tensiones de corte. Las demás condiciones son las mismas que las del ejemplo 7. La capacidad de descarga de la batería en el ejemplo 8 se ilustra en la figura 6b en comparación con el ejemplo 7 (ejemplo comparativo 2). La capacidad conseguida en el ejemplo 8 es de 458 mAh, por lo que la capacidad es un 59 % superior a la capacidad obtenida en el ejemplo comparativo 2.

Ejemplo 9

[0043] Durante la etapa de formación, en lugar de una corriente continua se aplica una corriente pulsada que consiste en: la corriente de 0,1 C se aplica durante 6 horas seguida de una pausa de 6 horas. La aplicación de esta corriente pulsada y seguida de una pausa se repite hasta alcanzar las tensiones de corte. Las demás condiciones son las mismas que las del ejemplo 7. La capacidad de descarga de la batería en el ejemplo 9 se ilustra en la figura 6c en comparación con el ejemplo 7 (ejemplo comparativo 2). La capacidad conseguida en el ejemplo 9 es de 816 mAh, por lo que la capacidad es un 183 % superior a la capacidad obtenida en el ejemplo comparativo 2.

La tabla 1 siguiente proporciona un resumen de las condiciones de los ejemplos 1-9.

	Electrolito	Descarga	Carga	Capacidad
Ejemplo 1 (ejemplo comparativo 1)	líquido	corriente constante	corriente constante	909 mAh
Ejemplo 2	líquido	corriente pulsada (-0,1C*60s, +0,1C*20s)	corriente pulsada (+0,1C*60s, -0,1C*20s)	1034 mAh
Ejemplo 3	líquido	corriente pulsada (-0,1C*60s, +0,5C*4s)	corriente pulsada (+0,1C*60s, -0,5C*4s)	1036 mAh
Ejemplo 4	líquido	corriente pulsada (-0,1C*60s, +0,1C*20s)	corriente constante	1048 mAh
Ejemplo 5	líquido	corriente constante	corriente pulsada (+0,1C*60s, -0,1C*20s)	1008 mAh
Ejemplo 6	líquido	corriente híbrida	corriente constante	951 mAh
Ejemplo 7 (ejemplo comparativo 2)	líquido iónico	corriente constante	corriente constante	288 mAh
Ejemplo 8	líquido iónico	pausa 2 horas	pausa 2 horas	458 mAh
Ejemplo 9	líquido iónico	pausa 6 horas	pausa 6 horas	816 mAh

[0044] De acuerdo con un modo de realización ventajoso de la invención, el electrolito de la celda está en forma líquida como se describe en los ejemplos anteriores. El electrolito también puede estar en forma de líquido iónico, como en los ejemplos 7-9. El experto en la técnica apreciará que también se pueden usar otros tipos de electrolito.

[0045] De acuerdo con un modo de realización ventajoso de la invención, no hay límite para la amplitud de la corriente.

[0046] El alcance de las reivindicaciones no debe limitarse a los modos de realización preferentes ilustrados en los ejemplos, sino que se le debe conceder la interpretación más amplia coherente con la descripción en su conjunto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de carga/descarga una batería o celda de Li-S que permite mejorar la capacidad y la duración de la vida útil de la batería o celda, comprendiendo el procedimiento el uso de una corriente pulsada en la etapa de carga,

caracterizado por que la corriente pulsada se obtiene mediante una aplicación de la corriente durante un período de tiempo limitado, seguida de una inversión de la corriente durante un período de tiempo limitado o un período de pausa limitado, y **por que** el uso de una corriente pulsada se combina con el uso de una corriente constante,

y **caracterizado por que** la batería o celda comprende un material activo de cátodo a base de azufre y un electrolito líquido no acuoso o líquido iónico.
2. Procedimiento de fabricación de una batería de Li-S que permite mejorar la capacidad y la duración de la vida útil de la batería o celda, comprendiendo el procedimiento una etapa de formación y/o envejecimiento usando una corriente pulsada, de acuerdo con el procedimiento de carga/descarga de la reivindicación 1,

caracterizado por que la corriente pulsada se obtiene mediante una aplicación de la corriente durante un período de tiempo limitado, seguida de una inversión de la corriente durante un período de tiempo limitado o un período de pausa limitado, y **por que** el uso de una corriente pulsada se combina con el uso de una corriente constante,

y **caracterizado por que** la batería o celda comprende un material activo de cátodo a base de azufre y un electrolito líquido no acuoso o líquido iónico.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la corriente pulsada se obtiene mediante una aplicación de la corriente constante durante un primer período que dura entre 0,1 segundos y 10 horas, seguido de una inversión de la corriente durante un segundo período que dura entre 0,1 segundos y 10 horas.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la corriente pulsada se obtiene mediante una aplicación de una corriente constante durante un primer período que dura entre 0,1 segundos y 10 horas, seguido de período de pausa que dura entre 0,1 segundos y 10 horas.

Figura 1

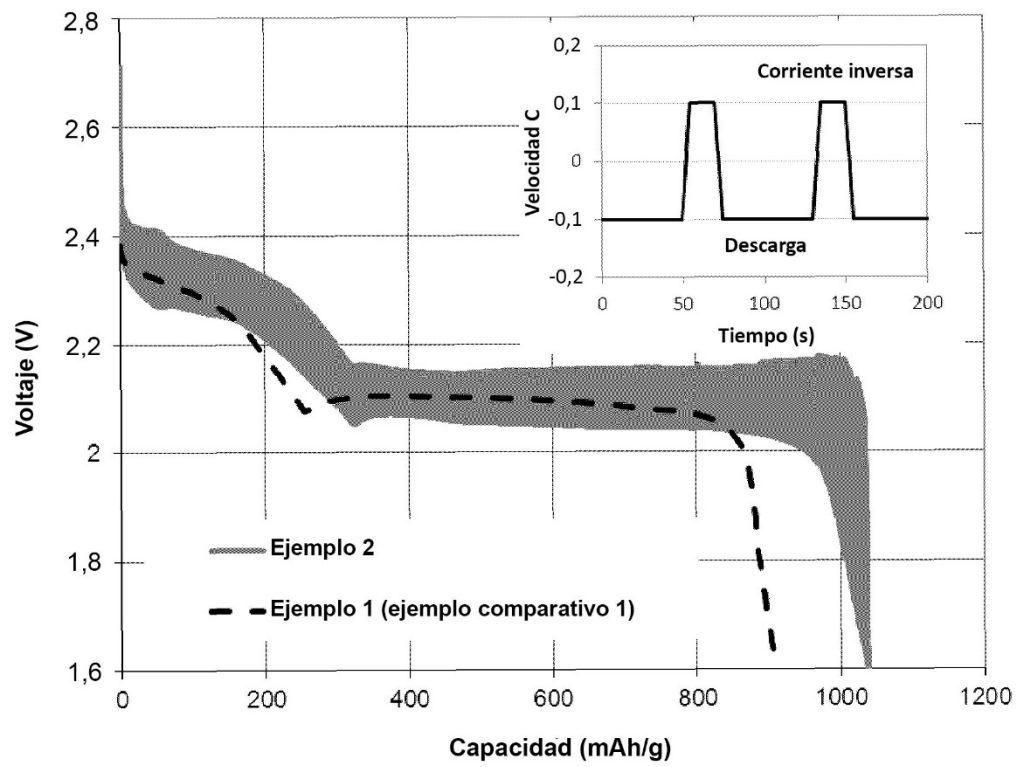


Figura 2

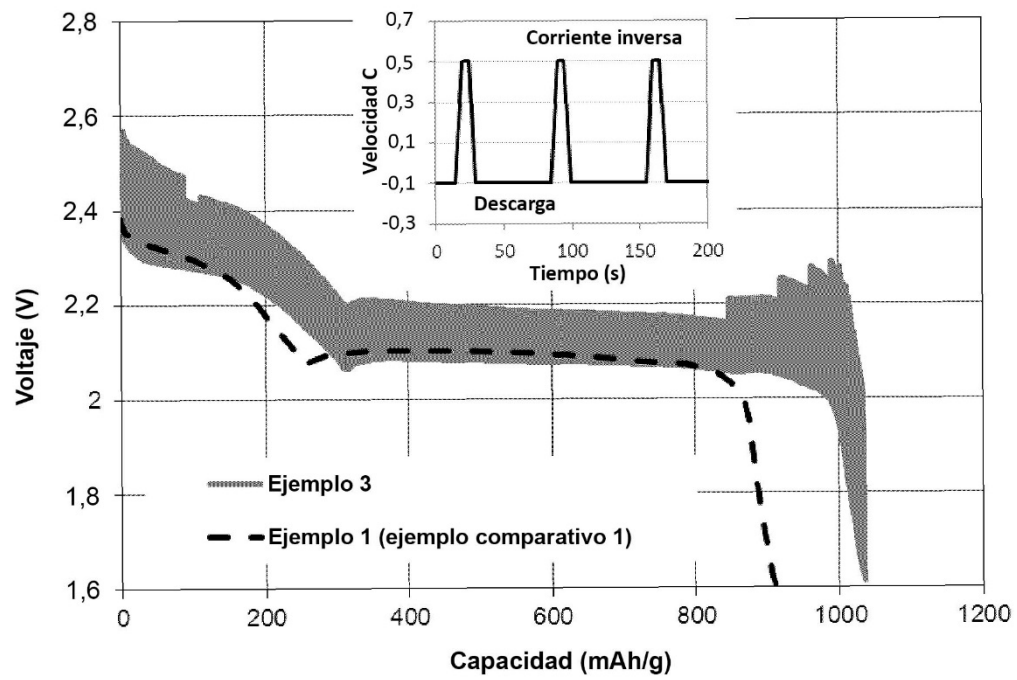


Figura 3

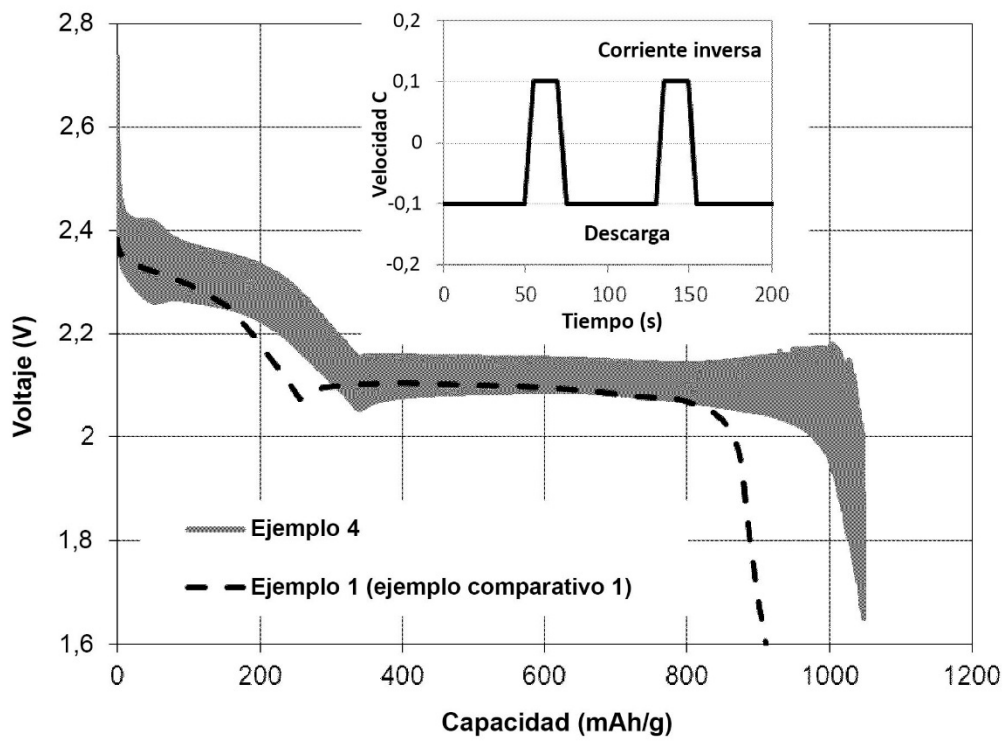


Figura 4

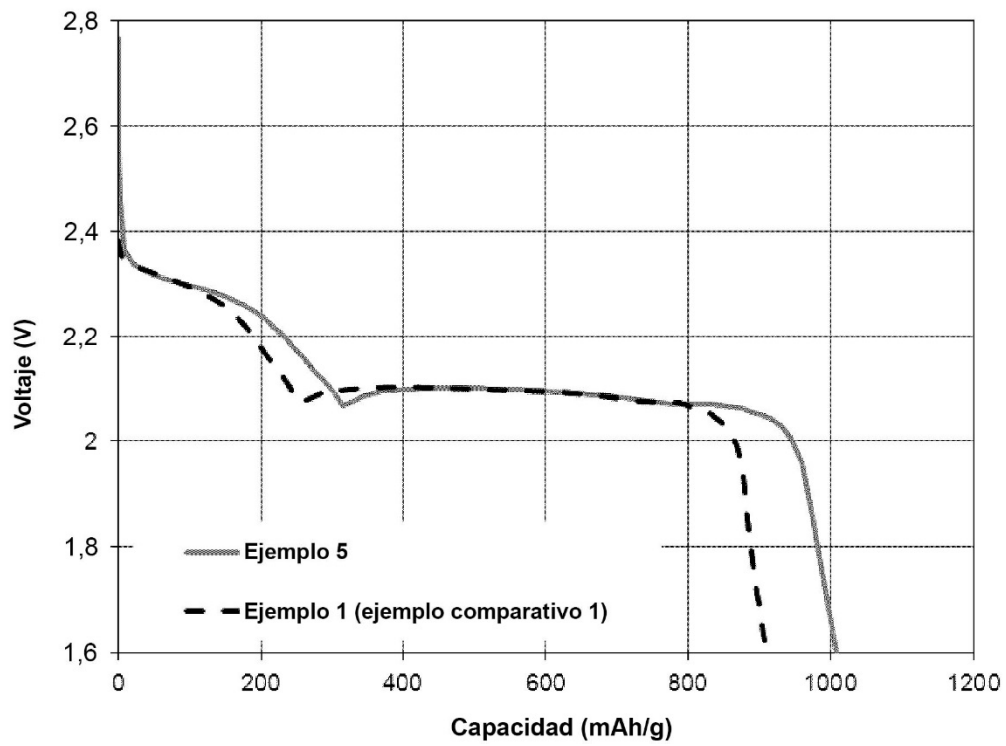


Figura 5

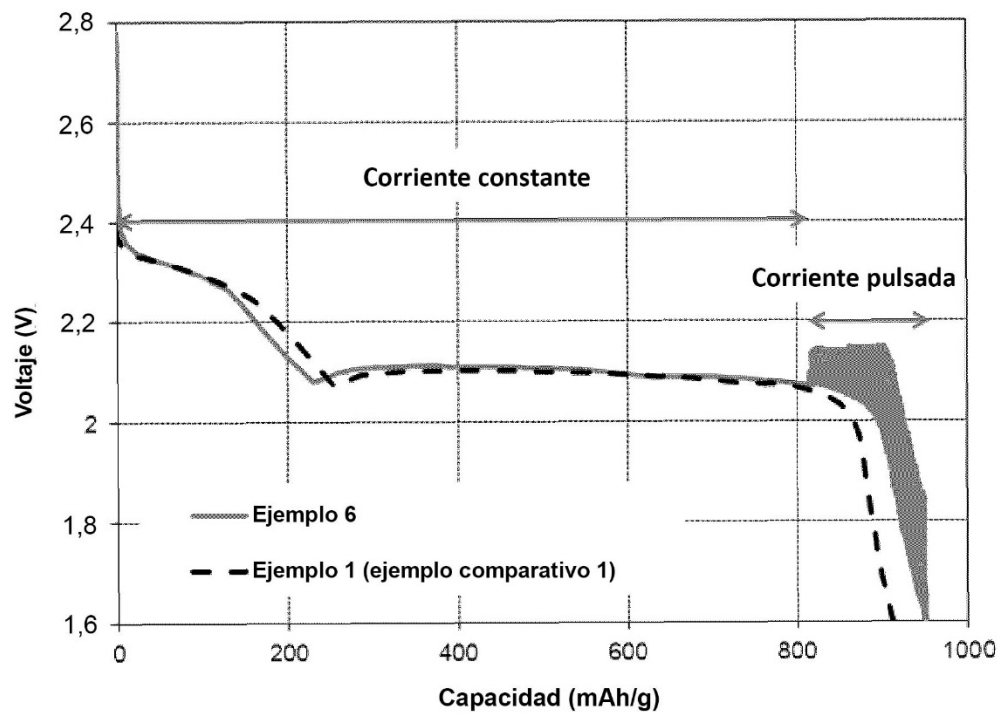


Figura 6

