

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 235**

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2018** **PCT/KR2018/009896**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2019** **WO19045404**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2018** **E 18850479 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2022** **EP 3546424**

54 Título: **Método para fabricar una estructura hueca**

30 Prioridad:

31.08.2017 KR 20170111311

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2022

73 Titular/es:

LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR

72 Inventor/es:

JUNG, JONGWOOK;
PARK, SE HO;
JANG, MINCHUL;
HWANG, GYO HYUN;
PARK, EUNKYUNG y
PARK, CHANGHUN

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 927 235 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

Método para fabricar una estructura hueca

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de preparación de estructuras huecas capaz de preparar de manera eficiente estructuras huecas que tienen diversas estructuras.

10 **Antecedentes de la técnica**

Recientemente, con el desarrollo de la industria electrónica, se ha hecho posible miniaturizar y aligerar los dispositivos electrónicos y, por tanto, está aumentando el uso de dispositivos electrónicos portátiles. Ha aumentado la necesidad de una batería secundaria que tenga una alta densidad de energía como fuente de energía para tales dispositivos electrónicos portátiles y, por tanto, se han llevado a cabo activamente estudios sobre una batería secundaria de litio. Junto a esto, la batería de iones de litio, que se usa como batería para vehículos eléctricos, se ha adoptado en vehículos de conducción de corta distancia debido a su límite físico (densidad de energía máxima de ~ 250 Wh/kg).

Dado que el metal de litio tiene una capacidad teórica de 3.862 mAh/g y un potencial estándar de electrodo bajo (-3,04 frente a SHE), es un material ideal para el electrodo negativo de la batería secundaria de litio con alta densidad de energía. Sin embargo, el metal de litio no se ha comercializado como material del electrodo negativo para la batería de litio debido al problema de seguridad debido al cortocircuito interno de la batería por el crecimiento de dendrita de litio. Además, el metal de litio puede provocar una reacción secundaria con un electrolito o material activo, lo que puede afectar en gran medida al cortocircuito y a la vida útil de la batería. Por tanto, la tecnología para la estabilización del electrodo de metal de litio y la supresión de la dendrita es una tecnología clave que debe preceder al desarrollo de la batería secundaria de litio de nueva generación.

Se han estudiado diversos tipos de materiales activos de electrodo con el fin de inhibir el crecimiento de dendrita de metal de litio e impedir la reacción del metal de litio y la disolución de electrolito tal como se describió anteriormente, y en los últimos años ha aumentado el interés en las estructuras huecas.

Por ejemplo, se ha desarrollado un material activo de electrodo negativo en forma de una estructura hueca en la que se deposita Au en la superficie interna de la cápsula hueca y se rellena con metal de litio la cápsula hueca usando Au como semilla (Nature Energy 1, número de artículo: 16010 (2016), "Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth"). En el caso del material activo de electrodo negativo en forma de cápsula hueca, es posible garantizar la estabilidad en la disolución de electrolito debido a la forma cerrada, pero existen los problemas de que no es fácil controlar el volumen del metal de litio con el que se rellena la cápsula hueca y puede deteriorarse la conductividad del electrodo debido a la forma esférica.

Por consiguiente, es urgente desarrollar una tecnología capaz de producir de manera eficiente y en serie estructuras huecas que tengan formas variadas y estables.

Bibliografía de la técnica anterior45 **Bibliografía de patentes**

(Documento de patente 1) Patente coreana n.º 1155909, NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY, METHOD OF PREPARING SAME, AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY INCLUDING SAME.

50 **Bibliografía no de patentes**

(Documento no de patente 1) Nature Energy 1, número de artículo: 16010 (2016), "Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth".

Yan *et al.* Nature Energy, vol. 1, n.º 3, 2016, págs. 1-8 se refieren a nanocápsulas para un ánodo de metal de litio, comprendiendo las nanocápsulas una esfera hueca de carbono que encapsula semillas de nanopartículas. Las nanocápsulas se forman a partir de un molde de sílice.

Gorsd *et al.*, Procedia Materials Science, vol. 1, 2012, págs. 432-438 se refieren a la preparación de microesferas de poliestireno y a la preparación de materiales esféricos huecos usando las microesferas de poliestireno como molde.

Wang *et al.*, Colloid & Polymer Science, vol. 280, n.º 2, 2002, págs. 152-159 se refieren al análisis de microesferas de copolímero de estireno-ácido acrílico.

65 **Divulgación**

Problema técnico

Con el fin de resolver los problemas anteriores, los inventores de la presente invención han llevado a cabo diversos estudios, y como resultado, mediante el uso de partículas de poliestireno en las que se introduce un grupo funcional como molde, han preparado estructuras huecas que contienen metal en la superficie interior reemplazando el grupo funcional por el metal, recubriendo con un polímero a base de carbono y luego carbonizando para eliminar el poliestireno, y han confirmado que las estructuras huecas así producidas tienen una variedad de estructuras estables y pueden producirse en serie.

Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un método para preparar estructuras huecas que tengan diversas estructuras estables mediante el uso de partículas de poliestireno que tienen diversos grupos funcionales introducidos en su superficie como molde.

Solución técnica

Con el fin de lograr el objeto anterior, la presente invención proporciona un método de elaboración de una estructura hueca que comprende las etapas de: (S1) preparar poliestireno que tiene uno o más grupos funcionales mediante un método que comprende hacer reaccionar un monómero de estireno, un monómero para introducir el/los grupo(s) funcional(es) y un iniciador; (S2) añadir el poliestireno de la etapa (S1) a una disolución de metal para formar poliestireno en el que se introduce metal; (S3) recubrir el poliestireno en el que se ha introducido metal con un polímero a base de carbono; (S4) realizar un primer tratamiento térmico en el poliestireno en el que se ha introducido metal recubierto con el polímero a base de carbono, para eliminar el poliestireno; y (S5) realizar un segundo tratamiento térmico en el resultado de la etapa (S4) para carbonizar el resultado de la etapa (S4); en el que el monómero para introducir el grupo funcional es más hidrófilo que el monómero de estireno; y en el que el polímero a base de carbono es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en resorcinol, poliácridonitrilo (PAN), polianilina (PANI), polipirrol (PPY), políimida (PI), polibencimidazol (PBI), polipirrolidona (Ppy), poliamida (PA), poliamida-imida (PAI), poliaramida, melamina, melamina-formaldehído y mica de flúor.

El grupo funcional puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo carboxilo (-COOH), un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo amina (-NH₂).

El monómero para introducir el grupo funcional puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, acrilato de 2-hidroxietilo y alilamina.

El iniciador puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y persulfato de potasio.

Es posible realizar la polimerización haciendo reaccionar del 60 al 95% en peso del monómero de estireno; del 1 al 30% en peso de un monómero para introducir el grupo funcional; y del 1 al 10% en peso de iniciador.

La disolución de metal puede prepararse disolviendo un precursor de metal en un disolvente, y el precursor de metal puede tener una concentración de 0,05 a 3 M.

El precursor de metal puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metal que contiene alcóxido, metal que contiene acetato de acetilo, metal que contiene nitrato, metal que contiene oxalato, metal que contiene haluro y metal que contiene cianuro.

El metal puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt, Si y Ca.

El disolvente puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etanol, 1-propanol, iso-propanol, agua DI, NMP (metilpirrolidona), DMF (dimetilformamida), DMAc (dimetilacetamida), DMSO (dimetilsulfóxido) y THF (tetrahidrofurano).

Una temperatura para el primer tratamiento térmico puede ser de 450 a 600°C.

El primer tratamiento térmico puede llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte durante de 30 minutos a 3 horas.

La atmósfera inerte puede estar formada por el gas inerte seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, argón, helio, neón, criptón, xenón y radón.

Una temperatura para el segundo tratamiento térmico puede ser de 900 a 1200°C.

La atmósfera inerte puede incluir un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en argón, helio, neón, criptón, xenón y radón.

Efectos ventajosos

Según el método para preparar la estructura hueca de la presente invención, debido a que la partícula de poliestireno que contiene al menos un grupo funcional hidrófilo, que puede seleccionarse del grupo que consiste en un grupo carboxilo, un grupo amina y un grupo hidroxilo, se usa como molde para preparar la estructura hueca, el polímero a base de carbono que forma la carcasa de la estructura hueca se une químicamente al grupo funcional y, por tanto, la formación de la carcasa que va a prepararse se vuelve densa y, por consiguiente, la estructura hueca puede tener una estructura estable.

Además, el grupo funcional puede reemplazarse por metal mediante un procedimiento sencillo de inmersión de la partícula de poliestireno en la que se ha introducido un grupo funcional en una disolución de metal y, por tanto, es posible una producción en serie.

Además, debido a que la partícula de poliestireno se elimina completamente mediante carbonización, cuando el material activo de electrodo se soporta sobre la estructura hueca, puede reducirse la resistencia del material activo de electrodo.

Descripción de los dibujos

La figura 1 muestra fotografías de SEM (microscopio electrónico de barrido) y diagramas esquemáticos de partículas de poliestireno preparadas en los ejemplos de preparación comparativos 1-1 a 1-3.

La figura 2 muestra fotografías de SEM (microscopio electrónico de barrido) y TEM (microscopio electrónico de transmisión) y diagramas esquemáticos de partículas de poliestireno preparadas en los ejemplos de preparación 1-1 a 1-3.

Las figuras 3a y 3b muestran fotografías de TEM (microscopio electrónico de transmisión) de morfologías que tienen partículas de Au introducidas en el poliestireno preparado en el ejemplo de preparación comparativo 1-1 y el ejemplo de preparación comparativo 1-2, respectivamente.

Las figuras 4a y 4b muestran fotografías de TEM (microscopio electrónico de transmisión) de morfologías recubiertas con resorcinol, que es un polímero a base de carbono, después de introducir Au en el poliestireno preparado en el ejemplo de preparación 1-2 y el ejemplo de preparación comparativo 1-2, respectivamente.

Las figuras 5a a 5c muestran fotografías de TEM (microscopio electrónico de transmisión) del tamaño de partículas de poliestireno preparadas usando diferentes cantidades de monómero para introducir el grupo funcional en los ejemplos de preparación 2-1 a 2-3, respectivamente.

Las figuras 6a a 6c muestran fotografías de TEM (microscopio electrónico de transmisión) de la morfología del resultado de cada etapa del ejemplo 1, respectivamente.

Mejor modo

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá con detalle con el fin de facilitar la comprensión de la presente invención.

Los términos y las palabras usados en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones no deben interpretarse como limitados a los significados habituales o de diccionario, y deben interpretarse en un sentido y concepto coherente con la idea técnica de la presente invención, basándose en el principio de que el inventor puede definir adecuadamente el concepto de un término para describir su invención de la mejor manera.

Método para preparar una estructura hueca

La presente invención se refiere a un método para preparar una estructura hueca, que puede introducir un grupo funcional en la superficie de las partículas de poliestireno para aumentar la reactividad de las partículas de poliestireno, permitiendo de ese modo que el grupo funcional se sustituya con diversos metales, y como resultado, puede producirse una estructura hueca en la que están contenidos de manera estable diversos metales en su superficie interior.

Las estructuras huecas que tienen diversas estructuras estables así preparadas pueden usarse para soportar un material activo de electrodo, mejorando de ese modo la estabilidad de la batería.

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle el método de preparación de una estructura hueca según la presente invención para cada etapa.

Etapa (S1)

En la etapa (S1), se forman uno o dos o más poliestirenos en los que se ha introducido un grupo funcional haciendo reaccionar el monómero de estireno, el monómero para introducir el grupo funcional y el iniciador.

5 Específicamente, después de elevarse la temperatura de la disolución de iniciador, pueden añadirse el monómero de estireno y el monómero para introducir el grupo funcional y hacerse reaccionar para polimerizar los poliestirenos en los que se ha introducido un grupo funcional.

10 En este momento, la disolución de iniciador puede ser una disolución acuosa de iniciador, y la temperatura elevada puede ser de 70 a 90°C, preferiblemente de 73 a 88°C, más preferiblemente de 75 a 85°C. Si la temperatura elevada es menor que el intervalo anterior, no puede producirse la reacción de polimerización. Si la temperatura elevada es mayor que el intervalo anterior, pueden desnaturalizarse las propiedades de los reactantes, es decir, el iniciador, el monómero de estireno y el monómero para introducir el grupo funcional.

15 En la presente invención, el monómero de estireno es un monómero esencial para polimerizar poliestirenos.

En la presente invención, el iniciador es una sustancia requerida para inducir la polimerización de poliestireno a través de la introducción de radicales, y el iniciador usado en la presente invención puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido 4,4'-azobis(4-cianoalélico), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y persulfato de potasio.

20 Además, el iniciador puede introducir un grupo funcional en la superficie de poliestireno, y puede introducirse un grupo funcional seleccionado de grupo carboxilo (-COOH), grupo amina (-NH₂) y grupo sulfato (-SO₄), dependiendo de la clase del iniciador, en la superficie del poliestireno.

25 Tal como se describió anteriormente, las partículas de Au con una alta reactividad pueden cargarse bien mediante un grupo funcional formado en la superficie de partículas de poliestireno con el iniciador, pero la propiedad de recubrimiento del material de carbono puede deteriorarse dependiendo de la reactividad con la superficie de la partícula de poliestireno y, por tanto, puede deteriorarse la estabilidad de la carcasa de la estructura hueca.

30 Por tanto, es necesario modificar la superficie de las partículas de poliestireno para tener buena reactividad con el metal, así como incluso con el material de carbono que forma la carcasa de la estructura hueca y, por tanto, es posible introducir uno o más grupos funcionales en la superficie del poliestireno mediante el uso del monómero para introducir el grupo funcional.

35 En la presente invención, el monómero para introducir el grupo funcional es un monómero para la modificación de la superficie introduciendo un grupo funcional en la superficie de la partícula de poliestireno, y puede desempeñar un papel en el control de propiedades físicas tales como el tamaño de la partícula de poliestireno que va a polimerizarse. Es ventajoso que tenga una propiedad de ser más hidrófilo que el monómero de estireno con el fin de introducir de manera estable un grupo funcional en la superficie de la partícula de poliestireno. Específicamente, el monómero para introducir el grupo funcional es hidrófilo en comparación con el estireno y, por tanto, está presente principalmente en la superficie de la partícula de poliestireno sintetizada en la reacción a base de agua y, por consiguiente, el grupo funcional puede introducirse en la superficie de la partícula de poliestireno.

45 Por ejemplo, el monómero para introducir el grupo funcional puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, acrilato de 2-hidroxietilo y alilamina. Cuando se usan estos monómeros para introducir el grupo funcional, pueden introducirse un grupo carboxilo (-COOH), un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo amina (-NH₂) en la superficie de la partícula de poliestireno, respectivamente. Cuando se usan junto con el iniciador, la superficie de la partícula de poliestireno puede modificarse formando al menos un grupo funcional en la superficie de la partícula de poliestireno de manera que el material de carbono se carga bien con el metal.

50 Cuando se introduce el grupo carboxilo (-COOH) entre los grupos funcionales, puede ser ventajoso en cuanto a la reactividad de la partícula de poliestireno. Por consiguiente, puede ser ventajoso usar ácido acrílico como monómero para introducir el grupo funcional.

55 En la presente invención, el iniciador es una sustancia requerida para inducir la polimerización de poliestireno a través de la introducción de radicales, y el iniciador usado en la presente invención puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido 4,4'-azobis(4-cianoalélico), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y persulfato de potasio.

60 En la presente invención, es posible realizar la polimerización haciendo reaccionar del 60 al 95% en peso del monómero de estireno; del 1 al 30% en peso de un monómero para introducir el grupo funcional; y del 1 al 10% en peso de iniciador.

65 El monómero de estireno puede usarse en una cantidad del 60 al 95% en peso, preferiblemente del 70 al 85% en peso, más preferiblemente del 70 al 80% en peso. Si la cantidad del monómero de estireno es menor que el intervalo anterior, no pueden formarse las partículas de poliestireno en sí mismas. Si la cantidad del monómero de estireno es

mayor que el intervalo anterior, la cantidad del monómero para introducir el grupo funcional y del iniciador disminuye relativamente y, por tanto, puede ser difícil introducir el grupo funcional.

El monómero para introducir el grupo funcional puede ser del 1 al 30% en peso, preferiblemente del 3 al 20% en peso, y más preferiblemente del 3 al 15% en peso. Si la cantidad del monómero para introducir el grupo funcional es menor que el intervalo anterior, puede ser difícil introducir un grupo funcional en la superficie de la partícula de poliestireno. Si la cantidad supera el intervalo anterior, puede no haber un beneficio sustancial mediante la adición del peso para el monómero para introducir el grupo funcional. En la presente invención, el tamaño de las partículas de poliestireno puede controlarse dependiendo de la razón de adición del monómero para introducir el grupo funcional. Por consiguiente, el tamaño de las partículas de poliestireno puede controlarse controlando la cantidad de adición del monómero para introducir el grupo funcional dentro del intervalo anterior, y como resultado, puede controlarse el tamaño del hueco formado en la estructura hueca.

El iniciador puede usarse en una cantidad del 1 al 10% en peso, preferiblemente del 1 al 8% en peso, más preferiblemente del 1 al 5% en peso. Si la cantidad es menor que el intervalo anterior, no puede avanzar la reacción de polimerización de poliestireno. Si la cantidad supera el intervalo anterior, puede verse afectado el poliestireno formado mediante polimerización y, por tanto, puede reducirse la durabilidad del poliestireno.

Una partícula de poliestireno en la que se ha introducido un grupo funcional puede obtenerse mediante el procedimiento de la etapa (S1) tal como se describió anteriormente.

Etapas (S2)

En la etapa (S2), se añade el poliestireno a la disolución de metal o a la disolución de partículas de metal para formar el poliestireno en el que se introdujo metal.

En la presente invención, la disolución de metal puede ser una preparada disolviendo un precursor de metal en un disolvente, y la concentración de la disolución de metal puede ser de 0,05 a 3 M, preferiblemente de 0,08 a 2 M, más preferiblemente de 1 a 1,5 M. Si la concentración de la disolución de metal es menor que el intervalo anterior, puede ser difícil reemplazar suficientemente el grupo funcional en la superficie de las partículas de poliestireno por el metal. Si la concentración supera el intervalo anterior, la reacción de sustitución del grupo funcional con el metal puede avanzar bastante despacio.

El metal puede formarse en la superficie interior de la estructura hueca para servir como metal semilla para el crecimiento del material activo de electrodo. Por ejemplo, el metal es preferiblemente un metal capaz de formar una aleación con el material activo de electrodo y puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt, Si y Ca, y más preferiblemente Au.

El precursor de metal puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alcóxido, acetato de acetilo, nitrato, oxalato, haluro y cianuro del metal, y puede ser ventajoso usar el haluro del metal en cuanto a la reactividad.

Además, el disolvente puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etanol, 1-propanol, isopropanol, agua DI, NMP (metilpirrolidona), DMF (dimetilformamida), DMAc (dimetilacetamida), DMSO (dimetilsulfóxido) y THF (tetrahidrofurano), y puede ser ventajoso usar agua DI en cuanto a la solubilidad del precursor de metal.

Mediante el procedimiento de la etapa (S2) tal como se describió anteriormente, incluso aunque el poliestireno en el que se introdujo el grupo funcional se sumerja en una disolución de metal y una disolución de partículas de metal, las partículas de poliestireno en las que se introdujo el metal pueden obtenerse sin un procedimiento de recubrimiento independiente.

Mientras tanto, el tiempo para la inmersión en la disolución de metal y la reacción puede ser de desde 5 minutos hasta 16 horas dependiendo del tipo del grupo funcional de la partícula de poliestireno en la que se introdujo el grupo funcional. Si el tiempo para la reacción es menor que el intervalo anterior, no hay suficiente tiempo para que el metal se introduzca en la superficie de las partículas de poliestireno. Si el tiempo para la reacción supera el intervalo anterior, puede reducirse la probabilidad de sustitución del grupo funcional con el metal. Preferiblemente, el tiempo para la reacción puede ser de 5 minutos a 10 horas, y más preferiblemente de 5 minutos a 5 horas.

Los grupos funcionales introducidos en la superficie de las partículas de poliestireno pueden diferir en su reactividad con las partículas de metal dependiendo de sus tipos. Por ejemplo, el grupo amina entre los grupos funcionales es muy reactivo con las partículas de Au y, por tanto, la reacción avanza inmediatamente después de mezclar los dos componentes. El grupo carboxilo no es tan reactivo como el grupo amina y, por tanto, la reacción puede avanzar durante la noche.

Etapla (S3)

En la etapa (S3), el poliestireno en el que se ha introducido metal se recubre con un polímero a base de carbono.

El polímero a base de carbono es una materia prima para formar una carcasa de la estructura hueca. Mediante el uso de polímero a base de carbono, puede ser ventajoso en cuanto a la durabilidad, la conductividad eléctrica y la conductividad iónica de litio de la estructura hueca.

Si el material activo de electrodo que va a soportarse en la estructura hueca es litio, el litio se hace crecer en la superficie de la carcasa elaborada de carbono, en la que, dado que el metal tal como el Au se forma en la superficie de la carcasa, el Au actúa como metal semilla que sirve como catalizador para el crecimiento de litio, fomentando de ese modo el crecimiento de litio y evitando así el crecimiento de dendrita de litio debido a las características morfológicas de la estructura hueca.

Específicamente, puede prepararse una disolución de polímero a base de carbono y recubrirse, y la disolución de polímero a base de carbono puede prepararse mezclando del 5 al 25% en peso de un polímero a base de carbono y del 75 al 95% en peso de un disolvente.

Si la cantidad del polímero a base de carbono es menor que el intervalo anterior, puede deteriorarse la durabilidad de la estructura hueca formada. Si la cantidad supera el intervalo anterior, la propiedad de recubrimiento puede no ser buena y pueden formarse partículas de carbono que se forman como subproducto sin recubrimiento. El polímero a base de carbono puede usarse preferiblemente en una cantidad del 5 al 20% en peso, más preferiblemente del 5 al 15% en peso.

Si la cantidad del disolvente es menor que el intervalo anterior, la concentración de la disolución puede ser alta y la propiedad de recubrimiento puede no ser buena. Si la cantidad supera el intervalo anterior, la disolución puede diluirse de manera excesiva y puede reducirse la durabilidad de la estructura hueca producida. Además, el disolvente puede usarse preferiblemente en una cantidad del 80 al 90% en peso, más preferiblemente del 82 al 88% en peso.

El polímero a base de carbono es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en resorcinol, poliacrilonitrilo (PAN), polianilina (PANI), polipirrol (PPY), poliimida (PI), polibencimidazol (PBI), polipirrolidona (Ppy), poliamida (PA), poliamida-imida (PAI), poliaramida, melamina, melamina-formaldehído y mica de flúor. Sin embargo, puede preferirse el resorcinol en cuanto a la durabilidad, la conductividad eléctrica y la conductividad iónica de litio después de la carbonización.

El disolvente puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en etanol, 1-propanol, iso-propanol, agua DI, NMP (metilpirrolidona), DMF (dimetilformamida), DMAc (dimetilacetamida), DMSO (dimetilsulfóxido), THF (tetrahidrofurano) y una combinación de los mismos.

Mediante el procedimiento de la etapa (S3) tal como se describió anteriormente, puede producirse un precursor de estructura hueca obtenido recubriendo el poliestireno en el que se ha introducido metal con un polímero a base de carbono.

Etapla (S4)

En la etapa (S4), el primer tratamiento térmico se realiza en el poliestireno en el que se ha introducido metal que se recubrió con el polímero a base de carbono y, por tanto, el precursor de metal puede reducirse para dar el metal mientras se elimina el poliestireno.

En la presente invención, la temperatura para el primer tratamiento térmico puede ser de 450 a 600°C, preferiblemente de 480 a 600°C, más preferiblemente de 500 a 600°C, y es posible realizar el tratamiento térmico mientras se eleva la temperatura. Si la temperatura para el primer tratamiento térmico es menor que el intervalo anterior, no puede eliminarse el poliestireno y no puede reducirse el precursor de metal. Debido a que tanto la eliminación del poliestireno como la reducción del precursor de metal puede producirse dentro del intervalo anterior, si la temperatura para el primer tratamiento térmico supera el intervalo anterior, existe el problema de que el metal se forma no sólo en la superficie interior de la carcasa, sino también en la superficie exterior de la carcasa.

Además, el primer tratamiento térmico puede llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte durante de 30 minutos a 3 horas, preferiblemente de 1 a 2 horas y más preferiblemente de 1 hora y 30 minutos a 2 horas.

Si el tiempo para el primer tratamiento térmico es menor que el intervalo anterior, el poliestireno no se elimina completamente y, por tanto, la resistencia del material activo de electrodo puede aumentarse cuando se soporta el material activo de electrodo en la estructura hueca que va a prepararse. Si el tiempo para el primer tratamiento térmico supera el intervalo anterior, el poliestireno puede eliminarse completamente, pero pueden deteriorarse las propiedades físicas de la estructura hueca.

En este momento, la atmósfera inerte puede estar formada por el gas inerte seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, argón, helio, neón, criptón, xenón y radón. Preferiblemente, el gas inerte puede ser argón.

Etapas (S5)

En la etapa (S5), el resultado de la etapa (S4) se carboniza mediante el segundo tratamiento térmico.

En la presente invención, la temperatura para el segundo tratamiento térmico puede ser de 900 a 1200°C, preferiblemente de 900 a 1100°C, y más preferiblemente de 900 a 1000°C. Si la temperatura para el segundo tratamiento térmico es menor que el intervalo anterior, la carbonización no puede realizarse completamente. Si la temperatura para el segundo tratamiento térmico supera el intervalo anterior, las propiedades físicas de la estructura hueca formada pueden deteriorarse debido al tratamiento térmico a alta temperatura.

La estructura hueca preparada a través de las etapas (S1) a (S5) tal como se describieron anteriormente puede tener diversos metales formados en la superficie interior de la carcasa y, por tanto, es posible preparar estructuras huecas que tienen diversas estructuras estables.

Además, según el método descrito anteriormente para producir la estructura hueca, las estructuras huecas pueden sintetizarse en grandes cantidades, lo que es ventajoso para la comercialización.

Además, debido a que el molde de poliestireno usado en la preparación de la estructura hueca puede eliminarse completamente mediante el procedimiento de tratamiento térmico, cuando el material activo de electrodo se soporta en la estructura hueca, puede reducirse la resistencia del material activo de electrodo.

Además, cuando se aplica al electrodo mientras se soporta el material activo de electrodo en la estructura hueca, es posible impedir que el material activo de electrodo crezca de manera dendrítica e impedir el contacto entre el material activo de electrodo y la disolución de electrolito para mejorar la seguridad de la batería.

A continuación en el presente documento, se describirán ejemplos preferidos de la presente invención con el fin de facilitar la comprensión de la presente invención.

Ejemplos de preparación comparativos 1-1 a 1-3: Síntesis de partículas de poliestireno dependiendo del tipo iniciador

Ejemplo de preparación comparativo 1-1

Tal como se muestra en la tabla 1 a continuación, se prepararon moldes de poliestireno usando estireno como monómero y un iniciador.

Después de disolver 1 g de ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico) como iniciador en 500 ml de agua DI, se elevó la temperatura hasta 80°C y luego se añadieron gota a gota 30 g de estireno como monómero y se hizo reaccionar durante la noche para preparar moldes de poliestireno (PS) que tienen un grupo carboxilo (-COOH) introducido en los mismos.

Tabla 1:

	Ejemplo de preparación comparativo 1-1	Ejemplo de preparación comparativo 1-2	Ejemplo de preparación comparativo 1-3
Monómero	Estireno	Estireno	Estireno
Iniciador	Ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléxico)	Diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina)	Persulfato de potasio
Grupo funcional	-COOH	-NH ₂	-SO ₄

Ejemplo de preparación comparativo 1-2

Se prepararon moldes de poliestireno (PS) que tienen un grupo amina (-NH₂) introducido en los mismos de la misma manera que en el ejemplo de preparación comparativo 1-1 excepto que se usó diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) como iniciador.

Ejemplo de preparación comparativo 1-3

Se prepararon moldes de poliestireno (PS) que tienen un grupo sulfato (-SO₄) introducido en los mismos de la misma manera que en el ejemplo de preparación comparativo 1-1 excepto que se usó persulfato de potasio como iniciador.

Ejemplos de preparación 1-1 a 1-3: Síntesis de partículas de poliestireno en las que se introduce un grupo funcional dependiendo del tipo de monómero para introducir el grupo funcional

Ejemplo de preparación 1-1

Tal como se muestra en la siguiente tabla 2, se prepararon moldes de poliestireno que tienen un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo carboxilo (-COOH) introducidos en los mismos mediante el uso de estireno como monómero, acrilato de 2-hidroxietilo como monómero que introduce un grupo funcional para introducir el grupo carboxilo y diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) como iniciador.

Después de disolver 1 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) como iniciador en 500 ml de agua DI, se elevó la temperatura hasta 80°C y luego se añadieron gota a gota 30 g de estireno como monómero y 8 g de acrilato de 2-hidroxietilo como monómero para introducir el grupo funcional y se hizo reaccionar durante la noche para preparar un molde de poliestireno (PS) que tiene un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo amina (-NH₂) introducidos en el mismo.

Tabla 2:

	Ejemplo de preparación 1-1	Ejemplo de preparación 1-2	Ejemplo de preparación 1-3
Monómero	Estireno	Estireno	Estireno
Monómero para introducir el grupo funcional	Acilato de 2-hidroxietilo	Ácido acrílico	Alilamina
Iniciador	Diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)	Diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)	Diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)
Grupo funcional	-OH, -NH ₂	-COOH, -NH ₂	-NH ₂

Ejemplo de preparación 1-2

Se prepararon moldes de poliestireno (PS) que tienen un grupo carboxilo (-COOH) y un grupo amina (-NH₂) introducidos en los mismos de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1-1 excepto que se usó ácido acrílico como monómero para introducir el grupo funcional.

Ejemplo de preparación 1-3

Se preparó un molde de poliestireno (PS) que tiene un grupo amina (-NH₂) en el mismo de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1-1 excepto que se usó una alilamina como monómero para introducir el grupo funcional.

Ejemplos de preparación 2-1 a 2-3: Síntesis de partículas de poliestireno en las que se introduce un grupo funcional dependiendo del contenido de monómero para introducir el grupo funcional

Se prepararon moldes de poliestireno (PS) de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1-1 excepto que las cantidades de estireno como monómero, de monómero para introducir el grupo funcional y del iniciador usadas en la polimerización se cambian tal como se muestra en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3:

	Ejemplo de preparación 2-1	Ejemplo de preparación 2-2	Ejemplo de preparación 2-3
Estireno como monómero	87% en peso	94,5% en peso	95% en peso
Monómero para introducir el grupo funcional	10% en peso	2,5% en peso	-
Iniciador	3% en peso	3% en peso	5% en peso

Ejemplo 1: Preparación de una estructura hueca usando un poliestireno en el que se ha introducido un grupo funcional

(1) Partícula de poliestireno

Se usaron partículas de poliestireno con un grupo carboxilo (-COOH) y un grupo amina (-NH₂) preparadas en el ejemplo de preparación 1-2 como moldes.

(2) Sustitución de grupo funcional de poliestireno mediante partícula de metal

Se disolvieron 0,97 g de citrato de sodio en 150 ml de agua DI y se elevó la temperatura hasta 100°C. Después de eso, se añadió 1 ml de una disolución de HAuCl_4 0,1 M preparada disolviendo HAuCl_4 en agua DI, y después de 5 minutos, se terminó la reacción para obtener una disolución de Au que contenía partículas de Au con un tamaño de 10 a 20 nm.

Se añadió la disolución de Au a la disolución de las partículas de poliestireno a lo largo de 1 hora para preparar partículas de poliestireno en las que se ha introducido Au (PS@Au).

(3) Recubrimiento con polímero a base de carbono

Se dispersaron 0,4 g de las partículas de poliestireno en las que se introdujo Au en 300 ml de agua DI. Después de eso, se añadieron 0,04 g de CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) y 1,6 ml de NH_4OH y se agitaron durante 30 minutos. Se añadieron 0,6 g de resorcinol y 0,84 ml de formaldehído y se agitaron durante 16 horas a temperatura ambiente. Se recubrieron las partículas de poliestireno en las que se ha introducido Au con polímero a base de carbono (PS@Au@C).

(4) Eliminación de poliestireno

Se lavaron las partículas de poliestireno recubiertas con el polímero a base de carbono tres veces con agua DI, se secaron a 70°C durante 5 horas, y luego se elevó la temperatura a una velocidad de 1°C/min bajo una atmósfera de Ar y se realizó el tratamiento térmico a una temperatura de tratamiento térmico de 600°C para eliminar las partículas de poliestireno.

(5) Carbonización

Después de eso, se calcinó el resorcinol a una temperatura de calentamiento de 900°C durante 1 hora mientras se calentaba a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para producir una estructura hueca que tenía Au formado en su superficie interior (Au@C).

Ejemplo comparativo 1: Preparación de una estructura hueca usando poliestireno

Se prepararon estructuras huecas que tenían Au formado en su superficie interior de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usaron las partículas de poliestireno preparadas en el ejemplo de preparación comparativo 1-2 en lugar de las partículas de poliestireno que contienen un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) y un grupo amina ($-\text{NH}_2$) preparadas en el ejemplo de preparación 1-2 como moldes.

Ejemplo experimental 1: Observación de partículas de poliestireno dependiendo del tipo del iniciador y del monómero para introducir el grupo funcional

(1) Se observaron las partículas de poliestireno de los ejemplos de preparación comparativos 1-1 a 1-3 preparadas mediante diferentes iniciadores.

La figura 1 muestra fotografías de SEM y un diagrama esquemático de partículas de poliestireno preparadas en los ejemplos de preparación comparativos 1-1 a 1-3.

Haciendo referencia a la figura 1, puede observarse que el tipo de grupo funcional introducido en el poliestireno depende del tipo de iniciador.

(2) Se observaron las partículas de poliestireno preparadas en los ejemplos de preparación 1-1 a 1-3 mientras se variaba el monómero para introducir el grupo funcional.

La figura 2 muestra fotografías de SEM y TEM y un diagrama esquemático de partículas de poliestireno preparadas en los ejemplos de preparación 1-1 a 1-3.

Haciendo referencia a la figura 2, puede observarse que el tamaño de las partículas de poliestireno y el tipo del grupo funcional introducido en el poliestireno dependen del tipo del monómero para introducir el grupo funcional.

Ejemplo experimental 2: Observación de la forma de introducción de partículas de Au en la superficie de partículas de poliestireno dependiendo de la presencia o ausencia de grupo funcional de partículas de poliestireno

Se disolvieron 0,97 g de citrato de sodio en 150 ml de agua DI y se elevó la temperatura hasta 100°C. Después de eso, se añadió 1 ml de disolución de HAuCl_4 0,1 M preparada disolviendo HAuCl_4 en agua DI, y después de 5 minutos, se terminó la reacción para obtener una disolución de Au que contenía partículas de Au con un tamaño de 10 a 20 nm.

Se añadió la disolución de Au obtenida a una disolución de poliestireno (PS) que tiene un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$)

preparado en el ejemplo de preparación comparativo 1-1 y una disolución de poliestireno que tiene un grupo amina ($-NH_2$) preparado en el ejemplo de preparación comparativo 1-2, respectivamente, a lo largo de 1 hora y luego se hicieron reaccionar durante 16 horas y 1 hora, respectivamente, para preparar partículas de poliestireno que contienen Au introducido en las mismas.

5 Las figuras 3a y 3b muestran fotografías de TEM (microscopio electrónico de transmisión) de las morfologías que tienen partículas de Au introducidas en el poliestireno preparadas en el ejemplo de preparación comparativo 1-1 y el ejemplo de preparación comparativo 1-2, respectivamente.

10 La figura 3a muestra una fotografía de TEM (microscopio electrónico de transmisión) de poliestirenos preparados en el ejemplo de preparación comparativo 1-1, que tienen partículas de Au introducidas en los mismos, y puede observarse que se forman muchas partículas de Au en la superficie de partículas de poliestireno.

15 Por el contrario, la figura 3b muestra una fotografía de TEM (microscopio electrónico de transmisión) de poliestirenos preparados en el ejemplo de preparación comparativo 1-2, que tienen partículas de Au introducidas en los mismos, y en el caso de la figura 3b, se formaron partículas de Au después de un tiempo de reacción más largo que en la figura 3a.

20 A partir de esto, puede observarse que el grupo funcional del poliestireno desempeña un importante papel en la introducción de partículas de Au.

Ejemplo experimental 3: Observación de la superficie de partículas de poliestireno que tienen las partículas de Au introducidas, que se recubren con el polímero a base de carbono, dependiendo de la presencia o ausencia de grupos funcionales de partículas de poliestireno

25 Se introdujeron partículas de Au en poliestireno con un grupo carboxilo ($-COOH$) y un grupo amina ($-NH_2$) preparado en el ejemplo de preparación 1-2 y poliestireno preparado en el ejemplo de preparación comparativo 1-2 de la misma manera que en el ejemplo experimental 2.

30 Después de dispersar 0,4 g de las partículas de poliestireno en las que se ha introducido Au anteriores en 300 ml de agua DI, se añadieron 0,04 g de CTAB y 1,6 ml de NH_4OH y se agitaron durante 30 minutos. Se añadieron 0,6 g de resorcinol y 0,84 ml de formaldehído, y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 16 horas y, por tanto, se recubrieron con resorcinol las partículas de poliestireno en las que se ha introducido Au. Se observó la morfología de las partículas de poliestireno recubiertos con resorcinol así obtenidas.

35 Las figuras 4a y 4b muestran fotografías de TEM (microscopio electrónico de transmisión) de las morfologías recubiertas con resorcinol, que es un polímero a base de carbono, después de introducir Au en el poliestireno preparado en el ejemplo de preparación 1-2 y el ejemplo de preparación comparativo 1-2, respectivamente.

40 La figura 4a muestra una fotografía de TEM de la morfología recubierta con resorcinol después de introducir Au en el poliestireno preparado en el ejemplo de preparación 1-2, y a partir de esto, se confirmó que con el resorcinol se recubre de manera uniforme hasta un grosor suficiente para cubrir todas las partículas de Au.

45 Por el contrario, la figura 4b muestra una fotografía de TEM de la morfología recubierta con resorcinol después de introducir Au en el poliestireno preparado en el ejemplo de preparación comparativo 1-2, y a partir de esto, puede observarse que el resorcinol no reacciona con la superficie del poliestireno, dificultando de ese modo el recubrimiento.

Ejemplo experimental 4: Observación del tamaño de las partículas de poliestireno dependiendo de la cantidad de uso del monómero para introducir el grupo funcional

50 Se observó cómo cambió el tamaño de las partículas de poliestireno sintetizadas dependiendo de la cantidad de uso del monómero para introducir el grupo funcional.

55 Las figuras 5a a 5c muestran fotografías de TEM (microscopio electrónico de transmisión) que muestran el tamaño de las partículas de poliestireno preparadas usando diferentes cantidades de monómero para introducir el grupo funcional en los ejemplos de preparación 2-1 a 2-3, respectivamente.

60 Haciendo referencia a las figuras 5a a 5c, se confirmó que el tamaño de las partículas cuando se usa el monómero para introducir el grupo funcional disminuye en comparación con las partículas de poliestireno sintetizadas sin el monómero para introducir el grupo funcional, y puede observarse que a medida que aumenta la cantidad de monómero usado, disminuye el tamaño de las partículas de poliestireno.

Ejemplo experimental 5: Observación de la morfología de la estructura hueca en cada etapa de preparación

65 Se observó la morfología del resultado en cada etapa cuando se prepara la estructura hueca según el ejemplo 1.

Las figuras 6a a 6c muestran fotografías de TEM (microscopio electrónico de transmisión) de la morfología del resultado de cada etapa del ejemplo 1, respectivamente.

5 La figura 6a muestra una fotografía de la morfología de las partículas de poliestireno que tienen un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo amina (-NH₂) introducidos en las mismas, en las que se introdujeron partículas de Au y, a partir de esto, puede observarse que las partículas de Au se introducen bien en la superficie de las partículas de poliestireno.

10 Además, la figura 6b muestra una fotografía de la morfología de la superficie de las partículas de poliestireno recubiertas con resorcinol en las que se introdujeron partículas de Au y, a partir de esto, puede observarse que con el resorcinol se recubre bien de manera uniforme.

15 Además, la figura 6c muestra una fotografía de las partículas de poliestireno recubiertas con resorcinol después de la carbonización y, a partir de esto, puede observarse que se eliminó completamente el poliestireno y, por tanto, se formó un hueco.

REIVINDICACIONES

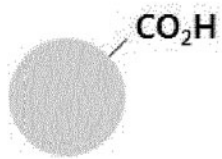
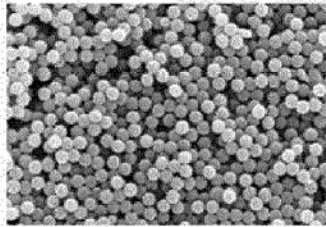
1. Método de elaboración de una estructura hueca que comprende las etapas de:
 - (S1) preparar poliestireno que tiene uno o más grupos funcionales haciendo reaccionar un monómero de estireno, un monómero para introducir el grupo funcional y un iniciador;
 - (S2) añadir el poliestireno de la etapa (S1) a una disolución de metal para formar poliestireno en el que se introduce metal;
 - (S3) recubrir el poliestireno en el que se ha introducido metal con un polímero a base de carbono;
 - (S4) realizar un primer tratamiento térmico en el poliestireno en el que se ha introducido metal recubierto con el polímero a base de carbono, para eliminar el poliestireno; y
 - (S5) realizar un segundo tratamiento térmico en el resultado de la etapa (S4) para carbonizar el resultado de la etapa (S4);

en el que el monómero para introducir el grupo funcional es más hidrófilo que el monómero de estireno; y

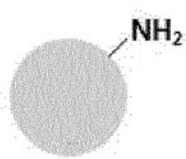
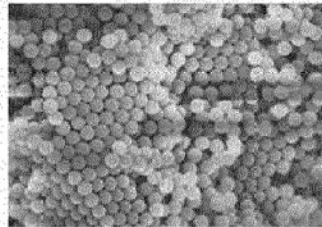
en el que el polímero a base de carbono es al menos uno de resorcinol, poliacrilonitrilo (PAN), polianilina (PANI), polipirrol (PPY), poliimida (PI), polibencimidazol (PBI), polipirrolidona (Ppy), poliamida (PA), poliamida-imida (PAI), poliaramida, melamina, melamina-formaldehído y mica de flúor.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el grupo funcional es al menos uno de un grupo carboxilo (-COOH), un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo amina (-NH₂).
3. Método según la reivindicación 1, en el que el monómero para introducir el grupo funcional es al menos uno de ácido acrílico, acrilato de 2-hidroxietilo y alilamina.
4. Método según la reivindicación 1, en el que el iniciador es al menos uno de ácido 4,4'-azobis(4-cianovalérico), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida) y persulfato de potasio.
5. Método según la reivindicación 1, en el que, en la polimerización de la etapa (S1), se hacen reaccionar del 60 al 95% en peso del monómero de estireno, del 1 al 30% en peso del monómero para introducir el grupo funcional y del 1 al 10% en peso del iniciador.
6. Método según la reivindicación 1, en el que la disolución de metal se prepara disolviendo un precursor de metal en un disolvente, en el que la concentración del precursor de metal es de 0,05 a 3 M.
7. Método según la reivindicación 6, en el que el precursor de metal es al menos uno de metal que contiene alcóxido, metal que contiene acetato de acetilo, metal que contiene nitrato, metal que contiene oxalato, metal que contiene haluro y metal que contiene cianuro.
8. Método según la reivindicación 7, en el que el metal es al menos uno de Au, Zn, Mg, Ag, Al, Pt, Si y Ca.
9. Método según la reivindicación 6, en el que el disolvente es al menos uno de etanol, 1-propanol, iso-propanol, agua DI, NMP (metilpirrolidona), DMF (dimetilformamida), DMAc (dimetilacetamida), DMSO (dimetilsulfóxido) y THF (tetrahidrofurano).
10. Método según la reivindicación 1, en el que la temperatura del primer tratamiento térmico es de 450 a 600°C.
11. Método según la reivindicación 1, en el que el primer tratamiento térmico se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte durante de 30 minutos a 3 horas.
12. Método según la reivindicación 11, en el que la atmósfera inerte comprende un gas inerte seleccionado de nitrógeno, argón, helio, neón, criptón, xenón y radón.
13. Método según la reivindicación 1, en el que la temperatura del segundo tratamiento térmico es de 900 a 1200°C.

[Figura 1]

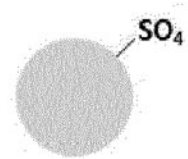
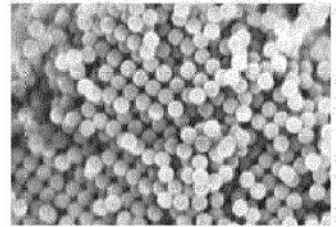
Ejemplo de preparación
comparativo 1-1



Ejemplo de preparación
comparativo 1-2

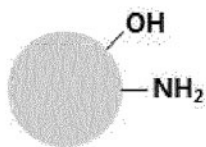
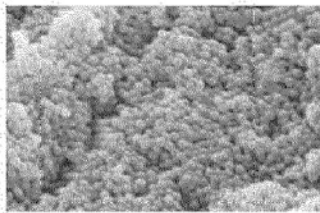


Ejemplo de preparación
comparativo 1-3

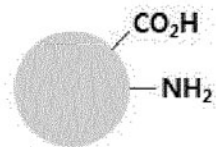
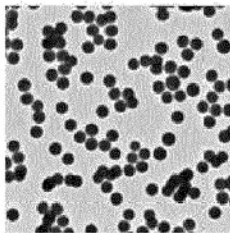


[Figura 2]

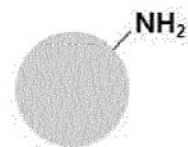
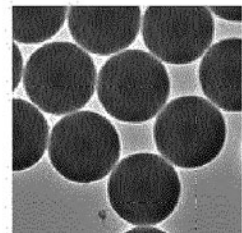
Ejemplo de preparación 1-1



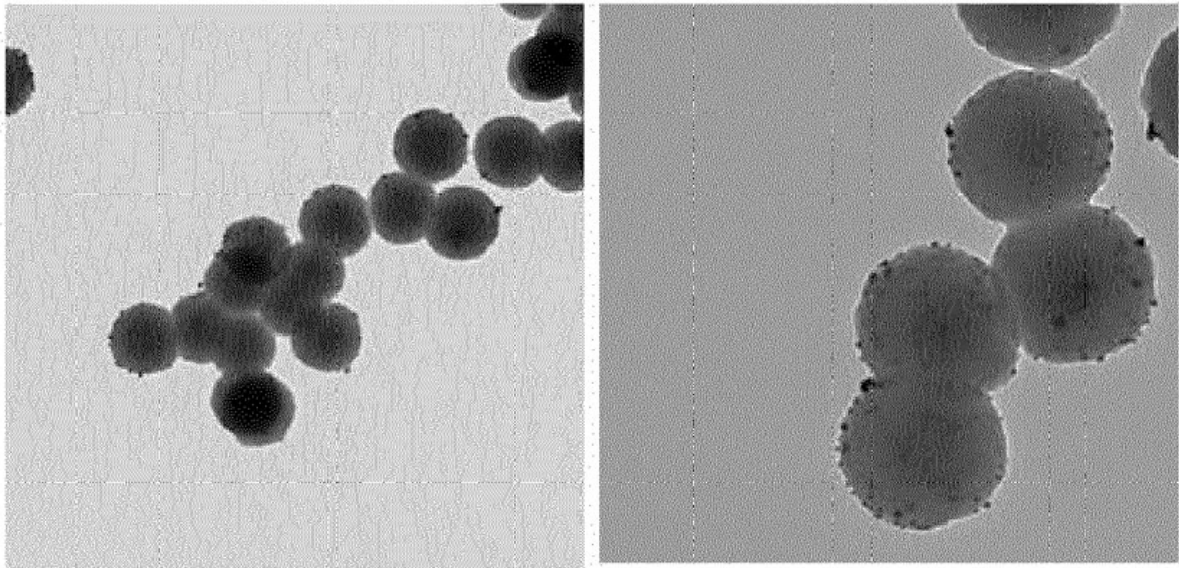
Ejemplo de preparación 1-2



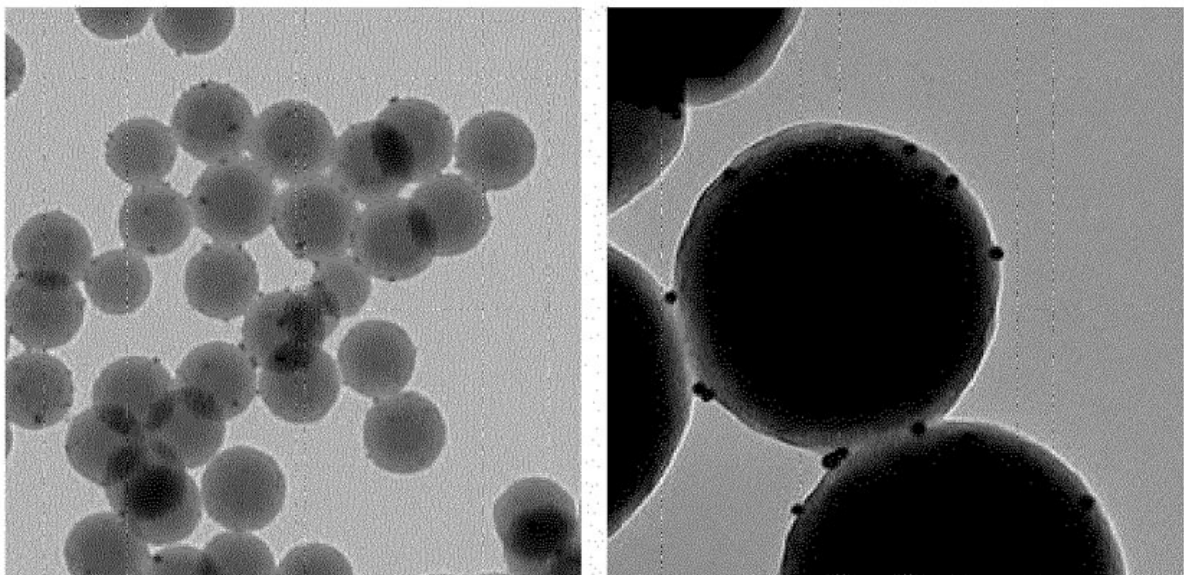
Ejemplo de preparación 1-3



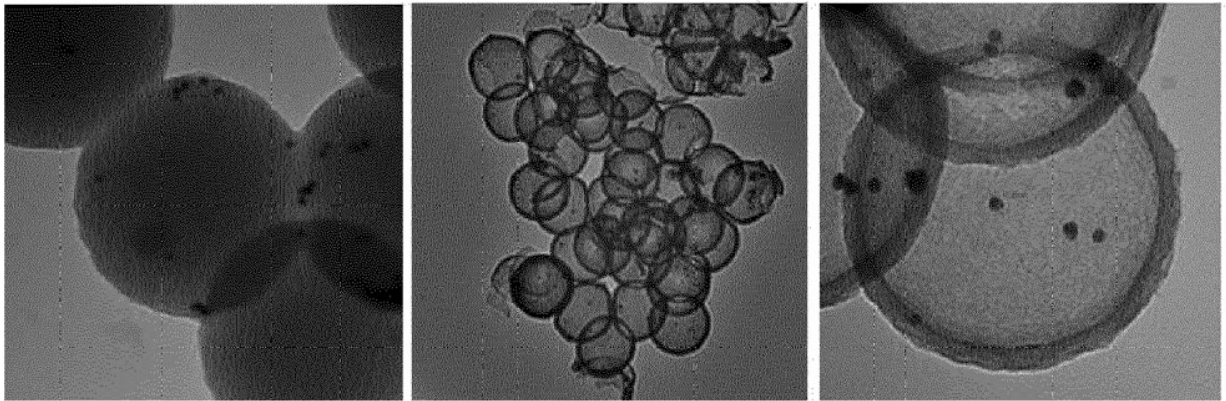
[Figura 3a]



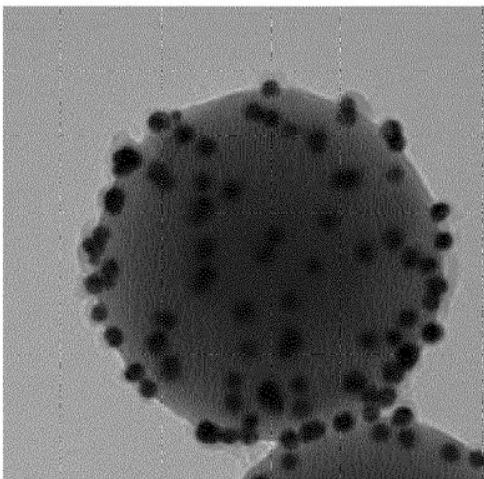
[Figura 3b]



[Figura 4a]



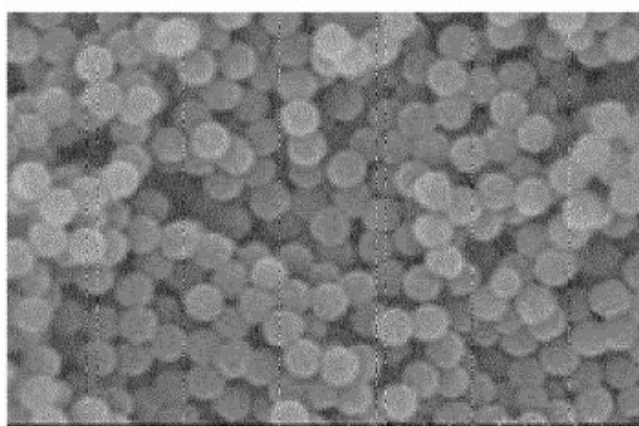
[Figura 4b]



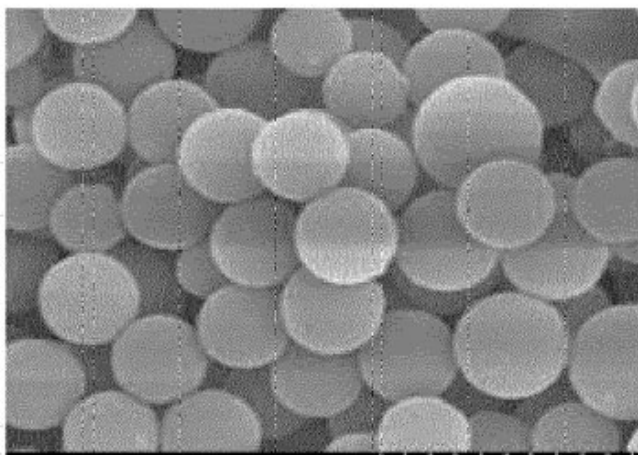
[Figura 5a]



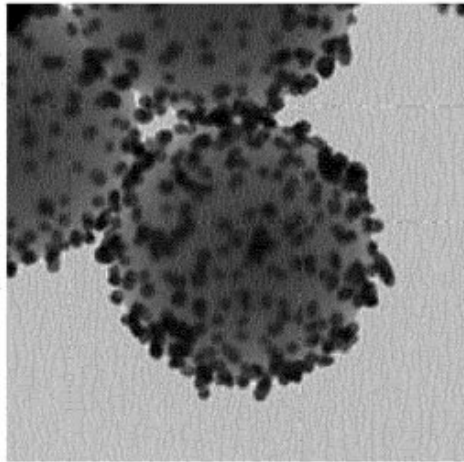
[Figura 5b]



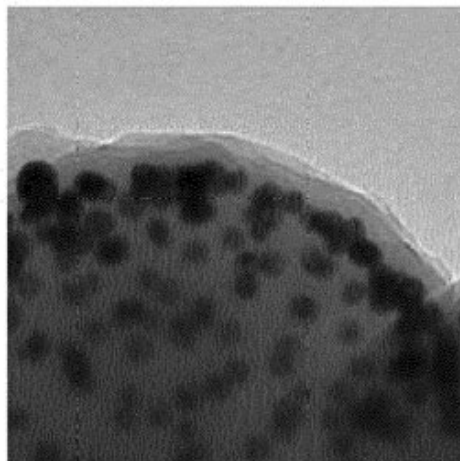
[Figura 5c]



[Figura 6a]



[Figura 6b]



[Figura 6c]

