

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 508**

21 Número de solicitud: 201530693

51 Int. Cl.:

C09K 5/10 (2006.01)

C09K 5/12 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

20.05.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.12.2016

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070371

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (90.0%)**

C/ Serrano, 117

28006 Madrid ES y

**FUNDACIÓ INSTITUT CATALÀ DE NANOCIÈNCIA
I NANOTECNOLOGÍA (10.0%)**

72 Inventor/es:

GÓMEZ ROMERO, Pedro;

DUBAI, Deepak y

GÓMEZ CASAÑ, Daniel

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **NANOFLUIDOS ELECTROACTIVOS BASADOS EN GRAFENO COMO ELECTRODOS
LIQUIDOS EN CELDAS DE FLUJO**

57 Resumen:

Nanofluidos electroactivos basados en grafeno como electrodos líquidos en celdas de flujo.

La invención se refiere a nanofluidos electroactivos muy estables que comprenden compuestos basados en grafeno y sus procesos de obtención. Además, la presente invención se refiere al uso de dichos nanofluidos electroactivos como electrodos líquidos para almacenamiento de energía en celdas de flujo.

ES 2 594 508 A1

NANOFLUIDOS ELECTROACTIVOS BASADOS EN GRAFENO COMO ELECTRODOS LÍQUIDOS EN CELDAS DE FLUJO

DESCRIPCIÓN

La invención se refiere a nanofluidos electroactivos muy estables que comprenden
5 compuestos basados en grafeno. Además, la presente invención se refiere al uso de dichos
nanofluidos electroactivos como electrodos líquidos para almacenamiento de energía en
celdas de flujo.

ESTADO DE LA TÉCNICA

El almacenamiento de energía se encuentra en medio de un cambio revolucionario que lo
10 convertirá en un factor clave dentro del emergente modelo energético sostenible. De hecho,
el almacenamiento electroquímico de energía (ECES por sus siglas en inglés) ha
evolucionado profundamente desde las baterías de plomo ácido, pesadas y contaminantes,
introducidas por Planté en 1859, hasta la última generación de baterías recargables de ion
15 litio que dominan hoy el reino de la electrónica de consumo, y la nueva generación de
supercondensadores. Pero cuando se trata de aplicaciones de alta potencia, el bombeo
hidroeléctrico, y en menor medida el aire comprimido, son actualmente las únicas
tecnologías con capacidad suficiente para responder a nuestras sobredimensionadas
necesidades colectivas de potencia.

Entre los sistemas de ECES, las baterías de flujo redox se consideran la tecnología más
20 adaptada para abordar aplicaciones de alta potencia a bajo coste. Esto no quiere decir que
puedan competir ya al nivel de GW pero su diseño en el rango kW - MW las podría convertir
en buenas candidatas para aplicaciones de almacenamiento distribuido y de redes
inteligentes. [Dunn B. Kamath, H. Tarascon, J. M. Electrical Energy Storage for the Grid: A
Battery of Choices. Science, **334**, 928-935 (2011)]. En las celdas electroquímicas de flujo la
25 energía y la potencia están desvinculadas gracias al almacenamiento de los compuestos
electroactivos fuera de la celda electroquímica. Sin embargo, la limitada solubilidad de las
especies electroactivas usadas en soluciones de baterías de flujo convencionales, por
ejemplo sales de vanadio 1 – 2 M en baterías de flujo de vanadio, limita a su vez su
densidad de energía. Además, el aumento de la densidad de energía manteniendo bajos
30 costes podría hacer de las celdas de flujo sistemas prácticos no sólo para almacenar
energías renovables intermitentes sino también para alimentar vehículos eléctricos (EV por

sus siglas en inglés). [Leung P. y col. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Adv.*, **2**, 10125-10156 (2012)].

5 Cabe destacar que existen unas pocas publicaciones relevantes en la bibliografía que describen el uso de lodos consistentes o suspensiones espesas como electrodos para almacenamiento de energía. Por ejemplo, Gogotsi y col. [Presser, V. y col. The electrochemical flow capacitor: A new concept for rapid energy storage and recovery. *Adv. Energy Mater.* **2**, 895-902 (2012)] describieron un condensador electroquímico de flujo que empleaba un lodo consistente de carbono que fluía a que mejoraba el concepto introducido
10 por Kastening y col. [Kastening B. Boinowitz, T. Heins, M. Design of a slurry electrode reactor system. *J. Appl. Electrochem.* **27**, 147-152 (1997)]. Sin embargo, los electrodos en suspensión consistente o espesa no son prácticos para su aplicación en celdas de flujo debido precisamente a sus malas propiedades de flujo. Efectivamente, varias suspensiones de micropartículas se han probado en diversas aplicaciones (incluyendo térmicas) pero no
15 dan la talla cuando se trata de un diseño de ingeniería eficaz debido a procesos de precipitación y/u obstrucción del sistema. SaidurR., y col. (2011). "A review on applications and challenges of nanofluids." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15(3): 1646-1668

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

20 La presente invención desvela nanofluidos electroactivos (ENF por sus siglas en inglés), concretamente nanofluidos electroactivos basados en grafeno de alta estabilidad, que pueden ser usados como electrodos líquidos para almacenamiento de energía en celdas de flujo.

En la presente invención, el término "nanofluido" describe una dispersión homogénea de al
25 menos un nanomaterial con al menos una dimensión en una escala que va de 10^0 a 10^2 nm en un fluido de base convencional. En la presente invención, dicho nanomaterial se refiere a compuestos o materiales compuestos basados en grafeno (GC por sus siglas en inglés).

Un material electroactivo es un material, en forma de partículas o líquido, sólido o molecular, capaz de aceptar electrones y almacenar así energía eléctrica a través de mecanismos
30 faradaicos de tipo redox y/o a través de mecanismos capacitivos de doble capa y/o a través de mecanismos pseudo-capacitivos. Así, el término "nanofluido electroactivo (ENF)" tal como se usa en el presente documento se refiere a un nanofluido que comprende cualquier tipo de material electroactivo. En el ENF de la presente invención, los compuestos o

materiales compuestos basados en grafeno son los nanomateriales y actúan además como materiales electroactivos.

Los ENF de la presente invención se pueden usar como “electrodos fluidos” en celdas de flujo, puesto que se comportan como verdaderos electrodos líquidos. Efectivamente, estos
5 ENF basados en grafeno se comportan como auténticos electrodos líquidos con un mecanismo de almacenamiento muy rápido y anuncian la aplicación de ENF en general para almacenamiento de energía en una nueva generación de celdas de flujo.

El uso de los ENF de la invención como electrodos en celdas de flujo constituye un concepto innovador dentro de los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica que
10 atraerá mucha atención para aplicaciones a nivel de red debido a una muy atractiva combinación de propiedades electroquímicas tales como altas capacidades combinadas con buenas prestaciones a corrientes altas y larga vida útil.

Los electrodos de nanofluidos electroactivos basados en grafeno de la presente invención han alcanzado valores de capacitancia específica alrededor de 170 F/g(C) con una alta
15 energía específica de 13,1 Wh/Kg(C) a una potencia específica de 450 W/Kg(C) y eficiencia coulombica excelente del 97,6% después de 1500 ciclos.

Los inventores de la presente invención fueron capaces de a realizar voltamperogramas cíclicos con barridos de potencial sobre electrodos que comprendían los ENF mencionados anteriormente a velocidades de barrido de hasta 10 – 20 V/s.

20 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un nanofluido electroactivo (en el presente documento “nanofluido de la invención”) caracterizado porque comprende

- a) Un medio líquido seleccionado entre un disolvente orgánico o una disolución acuosa de compuestos ácidos, neutros o básicos y dicho medio líquido comprendiendo opcionalmente un surfactante, y
- 25 b) Un compuesto o material compuesto basado en grafeno dispersado de forma homogénea en el medio líquido y dicho compuesto o material compuesto basado en grafeno comprendiendo opcionalmente un material electroactivo asociado a los compuestos basados en grafeno.

La expresión “medio líquido” o “fluido de base” se refiere en el presente documento a un
30 medio líquido dieléctrico usado como medio líquido convencional para formar un nanofluido electroactivo. Ejemplos de medio líquido en la presente invención son disolventes orgánicos

como el acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilacetamida o soluciones acuosas de compuestos ácidos, es decir H_2SO_4 , neutros, es decir Na_2SO_4 o básicos, es decir KOH.

5 En caso necesario, dicho medio líquido, comprende además un surfactante. El término “surfactante” se refiere en el presente documento a cualquier compuesto conocido por un experto en la materia que puede disminuir la tensión superficial (o tensión interfacial) entre dos líquidos o entre un líquido y un sólido. Ejemplos de surfactante en la presente invención son bien surfactantes iónicos tales como dodecilsulfonato de sodio y MORWET D42™, o surfactantes no iónicos tales como triton X-100™. Preferentemente, el surfactante está en un porcentaje en peso, entre el 0,01 y el 5% en base al peso total del medio líquido.

10 La expresión “compuesto o material compuesto basado en grafeno” se refiere en el presente documento a grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido o una combinación de los mismos que forma compuestos o materiales compuestos con cualquier otra molécula, polímero o fase sólida, en forma extendida o de nanopartículas.

15 En otra realización preferida de la presente invención, el compuesto basado en grafeno del nanofluido de la invención está en un porcentaje en peso entre el 0,01% y el 10% en base al peso total del nanofluido electroactivo.

Los nanofluidos electroactivos se prepararon por mezcla directa de compuesto o material compuesto basado en grafeno y el medio líquido.

20 El compuesto o material compuesto basado en grafeno comprende opcionalmente sustancias electroactivas enlazadas al compuesto de grafeno o que forman una mezcla por dispersión en el fluido de base. Sustancias electroactivas son aquellas conocidas por un experto en la materia.

25 Por ejemplo, los clústeres de polioxometalatos se pueden anclar en la superficie de los compuestos basados en grafeno. Por lo tanto, una realización adicional de la presente invención se refiere a los compuestos basados en grafeno que comprenden clústeres de polioxometalatos que están en un porcentaje en peso entre el 0,01% y el 10% en base al peso total del nanofluido electroactivo. En otra realización preferida de la presente invención, los clústeres de polioxometalatos del nanofluido de la invención se seleccionaron entre la lista que consiste en fosfotungstato y fosfomolibdato.

30 Ejemplos de compuestos orgánicos electroactivos son quinonas tales como benzoquinona, naftoquinona, antraquinona y sus derivados.

Ejemplos de fases sólidas electroactivas son hexacianoferratos, es decir $\text{KCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, óxidos, es decir MnO_2 , Na_xMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$, TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y fosfatos, es decir LiFePO_4 , LiMnPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

5 Ejemplos de polímeros electroactivos son polipirrol, polianilina, PEDOT, polivinilcarbazol y sus derivados.

Otra realización preferida de la presente invención se refiere al nanofluido electroactivo de la invención que comprende además materiales de carbono tales como Carbones Activados (AC por sus siglas en inglés) o Nanotubos de Carbono (CNT por sus siglas en inglés) aparte del grafeno. Cada uno de estos presenta ventajas específicas tales como bajo coste (AC) o anisotropía (CNT) que expanden las posibles aplicaciones de los nanofluidos de la invención.

10

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del nanofluido de la invención como electrodo de una celda electroquímica de flujo. Por ejemplo, una celda electroquímica de flujo que comprende dos compartimentos (positivo y negativo) con colectores de corriente conductores en contacto con los nanofluidos electroactivos líquidos, ambos compartimentos separados por una membrana (catiónica o aniónica) o un separador.

15

A no ser que se definan de otra forma, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que los entendidos habitualmente por un experto en la materia al que pertenece esta invención. Métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento se pueden usar en la práctica de la presente invención. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra “comprenden” y sus variaciones no implican la exclusión de otros aspectos técnicos, aditivos, componentes o etapas. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras el examen de la descripción o se pueden aprender mediante la puesta en práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se presentan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes de la presente invención.

20

25

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG 1. Espectros de GO y rGO respectivamente

FIG 2. (a) Difractogramas de grafito, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO), (b) espectro XPS de rGO, el cuadro insertado muestra el espectro de los niveles internos del C1S

5 FIG 3. (a, b) Microfotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y (c, d) microfotografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) a dos aumentos diferentes.

FIG. 4. (a, b) Isotermas de absorción/desorción de nitrógeno para una muestra de rGO con el correspondiente gráfico de distribución de tamaño de poro BJH.

10 FIG. 5. Diagrama esquemático de la disposición de la celda de flujo usada en el ejemplo 3 en la que los ENF cargados y descargados se almacenan en recipientes separados. Se emplearon dos bombas peristálticas con control automático de la dirección de flujo y de la velocidad de flujo. 1 Depósitos 2 Bomba 3 Separador 4 Celda

15 FIG. 6 Curvas de Voltamperometrías cíclicas (CV por sus siglas en inglés) de nanofluidos electroactivos de rGO de diferentes concentraciones a velocidad de barrido de 20 mV/s en condiciones estáticas.

FIG. 7 (a, b) Curvas CV de un nanofluido electroactivo de rGO de concentración 0,025% en peso a diferentes velocidades de barrido empezando por la velocidad más lenta de 1 mV/s a la más rápida de 10000 mV/s respectivamente.

20 FIG. 8 Curvas de voltamperometría cíclica (CV) de (a, b) nanofluido electroactivo de rGO al 0,1% en peso y (c, d) nanofluido electroactivo de rGO al 0,4% en peso a diferentes velocidades de barrido empezando por la más lenta de 1mV/s (0,001 V/s) a 10000 mV/s (10V/s). Es muy destacable que los electrodos de flujo basados en estos nanofluidos electroactivos de rGO mostraron una CV con forma rectangular (típica de comportamiento capacitivo) a la muy alta velocidad de barrido de 10 V/s lo cual confirma una excelente
25 densidad de potencia para los condensadores electroquímicos de flujo basados en nanofluidos electroactivos de rGO. Ésta es la velocidad de barrido más alta usada para medir curvas CV en celdas de flujo.

FIG. 9 Variación de la capacitancia específica con la velocidad de barrido para ENF de rGO de diferentes concentraciones

30 FIG. 10 (a) Diagramas de Nyquist para los ENF de rGO de diferentes concentraciones en el intervalo de frecuencia entre 10 mHz y 10 kHz.

FIG. 11 Curvas de carga descarga galvanostáticas para nanofluidos electroactivos de rGO al 0,025% en peso a diferentes densidades de corriente en condiciones estáticas.

FIG. 12 Densidad de potencia frente a densidad de energía para los nanofluidos electroactivos de rGO en un diagrama de Ragone.

5 FIG. 13 Variación de la eficiencia coulombica de ENF de rGO a lo largo de 1500 ciclos de carga y descarga.

FIG. 14 Cronoamperometría para un nanofluido electroactivo de rGO (0,025% en peso) a diferentes voltajes aplicados tales como 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 V, que muestra una alta eficiencia coulombica del 98,2% cuando se carga a un potencial de 0,8 V y se descarga posteriormente a 0 V.
10

FIG. 15 Autodescarga, es decir muestra la pérdida dependiente del tiempo del potencial de la celda a circuito abierto para ENF de rGO (0,025% en peso).

FIG. 16 Voltamperogramas cíclicos (20 mV/s) de ENF de rGO al 0,025% en peso para diferentes velocidades de flujo.

15 FIG. 17 Variación de la capacitancia específica de ENFs de rGO con la velocidad de flujo.

FIG. 18 Diagramas de Nyquist para el nanofluido electroactivo de rGO al 0,025% en peso para diferentes velocidades de flujo (intervalo de frecuencia de 10 mHz a 10 kHz).

FIG. 19 Cronoamperometría para un nanofluido electroactivo de rGO (0,025% en peso) durante condiciones de flujo a 10 ml/min que muestra una alta eficiencia coulombica del 96,8% cuando se carga a un potencial de celda de 0,9 V y se descarga posteriormente a 0 V.
20

FIG. 20 (a, b, c) Microfotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y (d, e, f) Microfotografías de microscopía electrónica de barrido en transmisión (TEM por sus siglas en inglés) para rGO, rGO-PMo12, rGO-PW12, respectivamente.

25 FIG. 21 Curvas CV del electrodo de los nanofluidos electroactivos (0,025% en peso) **a)** rGO-PW12 y **b)** rGO-PMo12 a diferentes velocidades de barrido (de 5 mV/s a la velocidad de barrido más alta de 200 mV/s)

FIG. 22 Variación de la capacitancia específica del electrodo de los nanofluidos electroactivos (0,025% en peso) rGO-PW12 y rGO-PMo12 con la velocidad de barrido.

FIG. 23 Curvas de carga descarga galvanostáticas para el 0,025% en peso de los nanofluidos electroactivos (a) rGO-PW12 y (b) rGO-PMo12 a diferentes densidades de corriente en condiciones estáticas.

5 FIG. 24 Densidad de potencia frente a densidad de energía de los nanofluidos electroactivos rGO-PW12 y rGO-PMo12 (0,025% en peso) en un diagrama de Ragone.

FIG. 25 Cronoamperometrías para nanofluidos electroactivos (a) rGO-PW12 y (b) rGO-PMo12 a diferentes voltajes aplicados, tales como 0,4, 0,6, 0,8, y 1,0 V que muestra una alta eficiencia coulombica del 95,2% cuando se carga a un potencial de celda de 1,0 V y se descarga posteriormente a 0 V

10 FIG. 26 Ensayo de ciclos de carga y descarga galvanostáticos para nanofluidos electroactivos rGO-POM (rGO-PW12 y rGO-PMo12) a diferentes densidades de corriente, de 4 A/g a 16 A/g durante 200 ciclos.

15 FIG. 27 Curvas CV (a velocidad de barrido de 100 mV/s) de nanofluido electroactivo rGO-POM al 0,025% en peso, (a) rGO-PW12 y b) rGO-PMo12) para diferentes velocidades de flujo.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO).

El óxido de grafeno (GO) se sintetizó a partir de grafito natural usando el método de Hummers modificado. En resumen, 5 g de NaNO_3 y 225 ml de H_2SO_4 se añadieron a 5 g de grafito y se agitaron durante 30 min en un baño de hielo. 25 g de KMnO_4 se añadieron a la disolución resultante y a continuación la disolución se agito durante 2 h a 50°C . 500 ml de agua desionizada y 30 ml de H_2O_2 (35%) se añadieron lentamente a la disolución, y la disolución se lavó con HCl diluido. además, el producto de GO se lavó de nuevo con 500 ml de HCl concentrado (37%). El óxido de grafeno reducido (rGO) se preparó mediante un tratamiento a alta temperatura de la muestra de GO a 800°C en atmosfera de nitrógeno.

Los resultados del análisis por espectroscopia Raman se muestran en la figura 1. La relación de intensidades de la banda D (a 1348 cm^{-1}) y la banda G (a 1591 cm^{-1}) de Raman fue de $D/G = 1,02$, confirmando de este modo la formación del óxido de grafeno reducido.

30 Se llevó a cabo el estudio cristalográfico usando un instrumento Panalytical X'pert Pro-MRD (radiación $\text{CuK}\alpha$ y detector PIXel). Los análisis de rayos-X se llevaron a cabo mediante

de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS, SPECS Germany, PHOIBOS 150). Las figuras 2a) y b) se refieren a (a) difractogramas de grafito, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO), (b) espectro XPS de rGO, el recuadro insertado muestra el espectro de C1s a nivel del núcleo. El contenido de oxígeno en este rGO, determinado por XPS fue del 5,8%.

El análisis morfológico de la superficie de una muestra de rGO se llevó a cabo mediante microscopia electrónica de barrido (FEI Quanta 650F Environmental SEM). Las imágenes de TEM se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo (Tecnai G2 F20 S-TWIN HR(S) TEM, FEI). Véase figura 3 a) – d). HRTEM reveló que las láminas de rGO son cercanas a una monocapa con un aspecto muy transparente, mientras que las imágenes de FESEM y TEM de una muestra del grueso del material mostró capas perfectamente extendidas para formar una estructura laminar altamente porosa.

La adsorción/desorción de N₂ se determinó mediante mediciones de Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un instrumento Micromeritics (Data Master V4.00Q, N^o de serie: 2000/2400). Los resultados se muestran en la figura 4. Se observa un claro ciclo de histéresis que se asocia a la presencia de una estructura mesoporosa relacionada con las nanoláminas intercaladas. Además, las nanoláminas de rGO exhiben poros tanto en la región de los mesoporos como en la de macroporos.

Ejemplo 2: síntesis del nanofluido electroactivo de rGO.

Los nanofluidos electroactivos de rGO se prepararon por mezcla directa del rGO con el medio líquido también llamado fluido de base. En este análisis, el fluido de base fue H₂SO₄ 1 M en agua desionizada. Se prepararon nanofluidos electroactivos con diferentes concentraciones mezclando el 0,025, 0,1 y 0,4% en peso de rGO en disolución acuosa de H₂SO₄ 1 M. Para obtener suspensiones estables se añadió un 0,5% en peso de surfactante (triton X-100) y la mezcla se mantuvo en un baño de ultrasonidos durante 2 h. Los soles resultantes se usaron directamente como electrodos de flujo en una celda de flujo fabricada en nuestro laboratorio y que se describe en el texto.

Los nanofluidos electroactivos de rGO se prepararon con diferentes concentraciones (0,025, 0,05, 0,1, 0,2 y 0,4% en peso) después de diferentes intervalos de tiempo. El nanofluido electroactivo de rGO preparado de este modo tiene un aspecto negro oscuro lo que indica una dispersión estable y uniforme del rGO en disolución acuosa de H₂SO₄ 1 M. Las dispersiones de rGO empezaron a precipitar después de reposar casi 10 h. y solo después

de 40 h. la precipitación fue completa. Además, es interesante resaltar que los nanofluidos electroactivos de rGO con concentraciones bajas (0,025 y 0,05% en peso) permanecen estables durante más tiempo incluso. Finalmente todos los nanofluidos electroactivos de rGO se podían redispersar muy fácilmente mediante una suave agitación, teniendo de nuevo un aspecto similar a los productos preparados de este modo y permaneciendo estables durante más de 5 h, lo cual sugiere una alta estabilidad de los nanofluidos electroactivos de rGO.

Ejemplo 3: diseño de la celda de flujo

La caracterización electroquímica de estos nanofluidos electroactivos de rGO del ejemplo 2 se llevó a cabo tanto en condiciones estáticas como en condiciones de flujo continuo usando una celda de flujo diseñada especialmente. Véase la figura 5. El cuerpo de la celda (7 cm x 6 cm x 1 cm) se fabricó con dos placas de acero inoxidable que actúan como colectores de corriente, con un canal de flujo con forma serpentina de 5 mm de ancho y 5 mm de profundidad. Los dos compartimentos de la celda se separaron mediante una membrana de fluoruro de polivinilideno (PVDF, por sus siglas en inglés) (Durapore®; Merck Millipore, Alemania) y se empleó papel aceitado como junta que proporciona un sellado estanco. El área de contacto entre la membrana permeable a los iones y el electrodo de flujo fue de 12,7 cm². Finalmente, la celda se diseñó con el nivel de control de flujo requerido para ensayos de un prototipo para cumplir las expectativas para un dispositivo de funcionamiento a mayor escala (Effective Function Code (EFC)). De este modo, se implementaron bombas peristálticas para cada uno de los compartimentos positivo y negativo, con control automático de flujo dual (flujo directo e inverso).

Ejemplo 4: caracterización de electrodos de nanofluido electroactivo de rGO.

El rendimiento electroquímico de electrodos de nanofluidos electroactivos de rGO de diferentes concentraciones se investigó en condiciones estáticas mediante Voltamperometrías cíclica (CV) usando el diseño de celda de flujo del ejemplo 3.

La **FIG 6.** Muestra las curvas CV de celdas simétricas con nanofluido electroactivo de rGO con diferentes concentraciones (desde el 0,025% en peso hasta el 0,4% en peso de rGO) a una velocidad de barrido de 20 mV/s. las intensidades de corriente bajo las curvas aumentan y las capacitancias específicas disminuyen a medida que la concentración de los nanofluidos electroactivos aumenta, mostrando así un comportamiento similar al de los supercondensadores convencionales con electrodos sólidos. La forma de las curvas CV es

cuasi-rectangular lo que indica un mecanismo dominante de tipo capacitivo de almacenamiento de energía.

La **FIG 7 (a, b)** muestra las curvas CV de nanofluido electroactivo de rGO (0,025 % en peso) a diferentes velocidades de barrido (desde 1 mV/s a la máxima velocidad de 10 V/s).

5 La forma rectangular de CV se mantiene incluso a la muy alta velocidad de 10.000 mV/s; lo que indica que los nanofluidos electroactivos de rGO poseen excelentes prestaciones a alta velocidad, tal y como se requiere para supercondensadores de alta potencia.

Resultados similares se observaron incluso para nanofluidos electroactivos de alta concentración. La **FIG 8** muestra curvas de Voltamperometrías cíclicas (CV) de **(a, b)**

10 nanofluido electroactivo de rGO al 0,1% en peso y **(c, d)** nanofluido electroactivo de rGO al 0,4 % en peso a diferentes velocidades de barrido desde la velocidad de barrido más baja de 1 mV/s (0,001 V/s) hasta 10.000 mV/s (10 V/s). Extraordinariamente, el electrodo de flujo basado en nanofluido electroactivo de rGO mostró una CV de forma rectangular, típicas de comportamiento capacitivo a la muy alta velocidad de barrido de 10 V/s confirmando una
15 excelente densidad de potencia del condensador de flujo electroquímico (EFC) basado en nanofluido electroactivo de rGO. Debe observarse que la forma de las curvas CV se vuelve más y más rectangular a medida que aumenta la velocidad de barrido. Esto indica una contribución relativa cada vez más importante de almacenamiento capacitivo (doble capa) frente al pseudo-capacitivo (faradaico) a altas velocidades.

20 El comportamiento observado para los nanofluidos electroactivos implica que todo el volumen del líquido se puede polarizar, lo cual a su vez implica una conducción electrónica percolativa a través del nanofluido electroactivo que, de ese modo, podría considerarse como un verdadero electrodo líquido.

Los valores de capacitancia específica de la celda para fluidos electroactivos de rGO se
25 calcularon a partir de las curvas CV y se muestran en la **FIG. 9** para las diferentes concentraciones y velocidades de barrido ensayadas.

Como cabría esperar, las capacitancias específicas disminuyen gradualmente a medida que
aumenta la velocidad de barrido. Para el nanofluido electroactivo de rGO al 0,025% en peso se obtuvo un valor de capacitancia específica de 169 F/g (rGO) a una velocidad de barrido
30 de 1 mV/s. Nótese que, para almacenar esa cantidad de carga en el rGO de la celda de flujo, las láminas de rGO deben estar conectadas eléctricamente a la carga externa a través de una trayectoria conductora. A diferencia de los supercondensadores convencionales en

los que los electrodos de película sólida se benefician de trayectorias de conducción fijas y bien definidas, esta celda utiliza un “electrodo líquido” en el que la carga debe percolar a través de una red dinámica de partículas conductoras.

Los valores de capacitancias específicas representados en la **FIG. 9** son comparables o incluso superiores a los valores notificados para lodos consistentes o suspensión espesa de carbono.

Por ejemplo, Presser y col. [The electrochemical flow capacitor: A new concept for rapid energy storage and recovery. *Adv. Energy Mater.* **2**, 895-902 (2012)] prepararon un lodo consistente de carbono derivado de polvo de carburo obtenido de carburo de titanio (TiC: CDC) y Na₂SO₄ 1 M con nanofluidos electroactivos 3:1 y 4:1 (electrolito:carbono en masa). La capacitancia específica más elevada notificada para un lodo consistente de TiC: CDC con textura de pasta de dientes (3:1 electrolito:carbono) fue de 109 F/g a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

Por otra parte, Zhang y col. [Zhang, C. y col. Highly porous carbon spheres for electrochemical capacitors and capacitive flowable suspension electrodes. *Carbon*, **77**, 155-164 (2014)] describieron una capacitancia específica de 154 F/g a 2 mV/s en H₂SO₄ 1 M para un lodo consistente de esferas de carbono poroso con concentraciones que variaban entre el 16% y el 23% en peso.

Finalmente, los datos de espectroscopía de impedancia electroquímica mostraron una resistencia óhmica baja, en el intervalo de ~0,23-0,28 Ω que sugiere un transporte iónico rápido y una red altamente conductora que facilita la percolación de carga e iones, Véase la **FIG 10**. Estos valores son incluso más bajos que los descritos para electrodos de suspensiones de partículas de carbono esféricas en los documentos:

- Hatzell, K. B. y col. A high performance pseudocapacitive suspension electrode for the electrochemical flow capacitor. *Electrochim. Acta*, **111**, 888-897 (2013).
- Hatzell, K. B. y col. Composite manganese oxide percolating networks as a suspension electrode for an asymmetric flow capacitor. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 8886-8893 (2014).
- Hatzell, K. B. y col. Capacitive deionization concept based on suspension electrodes without ion exchange membranes. *Electrochem. Commun.* **43**, 18-21 (2014).

Además, las curvas de impedancia muestran un semicírculo distorsionado en la región de altas frecuencias debido a la porosidad de rGO y un aumento lineal casi vertical en la región de bajas frecuencias. La intersección a alta frecuencia del semicírculo sobre el eje real da la resistencia de la disolución (electrolito) (R_{sol}), y el diámetro da la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) en la interfaz del electrodo de rGO y el electrolito.

El rendimiento electroquímico de los nanofluidos electroactivos de rGO de los ejemplos 2 se estudió adicionalmente mediante ciclos galvanostáticos de carga/descarga en condiciones estáticas, tal como se muestra en la **FIG 11**. Las formas de las curvas de carga y descarga son simétricas, triangulares y lineales para los nanofluidos electroactivos de rGO a todas las diferentes densidades de corriente usadas. Para el nanofluido electroactivo de rGO al 0,025% en peso, los valores de capacitancia específica fueron 117 y 50 F/g (rGO) a densidades de corriente de 1 A/g y 2,5 A/g respectivamente. Esto corresponde a valores de energía específica de 5,7-13,1 Wh/kg(rGO) y potencia específica de 0,45-1,13 kW/kg(rGO), tal como se muestra en la **FIG 12**.

Los valores de energía específica son significativamente mayores que los descritos previamente para lodos consistentes, por ejemplo 5,6-8,2 Wh/kg para un lodo consistente de perlas de carbono [Campos, J. W. y col. Investigation of carbon materials for use as a flowable electrode in electrochemical flow capacitors. *Electrochim. Acta* **98**, 123-130 (2013)]. Además, los ciclos galvanostáticos fueron estables, con eficiencias del ciclo mayores del 97,6% después de 1500 ciclos de carga/descarga (**FIG 13**).

La **FIG 14** muestra una serie de experimentos de cronoamperometría llevados a cabo para nanofluidos electroactivos de rGO en condiciones estáticas. Inicialmente, la celda se descargó completamente durante un periodo de 15 min y después se cargó a diferentes potenciales tales como 0,2, 0,4, 0,6 y 0,8 V. las capacitancias específicas para los nanofluidos electroactivos de rGO se calcularon a diferentes potenciales y se encuentran en el intervalo de 36-156 F/g(rGO), que son comparables a los valores derivados de las CV. La eficiencia coulombica de la celda del nanofluido electroactivo de rGO fue del 98,2% (**FIG 14**), un valor elevado teniendo en cuenta que se incluyó la corriente de fuga, un valor que concuerda muy bien con la eficiencia coulombica derivada de los experimentos galvanostáticos de carga/descarga (98,9%).

La **FIG 15** muestra la pérdida dependiente del tiempo del potencial de la celda a circuito abierto (autodescarga) para los nanofluidos electroactivos de rGO. Después de 30 min de

carga al potencial máximo de la celda de 0,9 V el voltaje a circuito abierto cayó al 34% del voltaje inicial (0,9 V) después de 24 h.

5 Esto sigue siendo comparable o incluso mejor que las celdas de supercondensadores comerciales con electrodos sólidos [Kaus, M. Kowal, J. Sauer, D. U. Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors. *Electrochim. Acta* **55**, 7516-7523 (2010)].

Para profundizar en el potencial de los nanofluidos electroactivos que se describen en el ejemplo 2 para su aplicación en celdas de flujo, se investigaron también las propiedades electroquímicas de nanofluidos electroactivos de rGO en condiciones de flujo continuo. La **FIG 16** muestra curvas CV de un nanofluido electroactivo de rGO al 0,025 % en peso (a velocidad de barrido de 20 mV/s) para diferentes velocidades de flujo. Es interesante apreciar que la forma de las curvas CV permanece idéntica para las diferentes velocidades de flujo usadas, lo cual confirma la naturaleza uniforme y estable del nanofluido electroactivo. Sin embargo, la corriente bajo las curvas aumenta a medida que aumenta la velocidad de flujo entre 0 y 10 ml/min, pero después empieza a decrecer para velocidades de flujo > 10 ml/min.

La variación de los valores de capacitancia específica con la velocidad de flujo se presenta en la **FIG 17**. Se puede apreciar como esos valores aumentan de 31 a 48 F/g(rGO) a medida que la velocidad de flujo se aumenta de 0 a 10 ml/min, pero a continuación disminuyen para velocidades de flujo superiores. Este aumento inicial de la capacitancia específica se puede atribuir al flujo de nuevas nanopartículas de rGO que toman parte en el almacenamiento de carga. Sin embargo a velocidades de flujo altas y en las condiciones experimentales usadas, el tiempo de residencia de las nanopartículas de rGO en los canales de flujo será eventualmente insuficiente para permitir la carga completa de todo el material dispersado, causando en consecuencia una disminución de la capacitancia específica. Debe observarse, no obstante, que este efecto de derivación (“bypassing”) podría tener lugar a velocidades de flujo mucho mayores, a través de un diseño optimizado de la celda electroquímica, por ejemplo con colectores de corriente con mayor área superficial.

30 Además de esto, velocidades de flujo elevadas pueden también causar un aumento perjudicial de la resistencia (resistencia de contacto, resistencias de fricción, y entre partículas). Esto se confirma mediante mediciones de impedancia electroquímica potenciodinámica (PEIS) que se muestran en la **FIG 18**. Se descubrió que la resistencia

interfacial asociada con la interfaz del colector de corriente y el nanofluido electroactivo de rGO constituye una gran parte de la resistencia total de la celda.

Además, cuando se comparan con experimentos de carga-descarga estática, existe una ligera disminución de la eficiencia coulombica en ciclos en condiciones de flujo (96,8%) (**FIG 19**). Esto se puede atribuir también al aumento de la resistencia interfacial en condiciones de flujo. Sin embargo, estos experimentos preliminares con flujo confirmaron que las celdas EFC basadas en nanofluidos electroactivos de rGO funcionan de manera muy prometedora durante las condiciones de flujo.

Ejemplo 5: síntesis de nanofluidos electroactivos de rGO con polioxometalato (POM).

Se prepararon dos materiales híbridos diferentes basados en rGO y polioxometalatos (POM) i) rGO-fosfotungstato ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) (abreviado, rGO-PW12) y ii) rGO-fosfomolibdato ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) (abreviado, rGO-PMo12). Resumiendo, dos muestras de 0,25 g cada una de rGO se dispersaron en 100 ml de agua desionizada en dos vasos de precipitados diferentes con sonda sonicadora de ultrasonidos (1500 W de potencia) durante 2 h. Después, se añadieron 10 mM de cada uno de ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (PW12)) y ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (PMo12)) a los vasos de precipitados de las disoluciones de rGO presonicadas. Estas suspensiones se sonicaron adicionalmente durante 5 h más y se mantuvieron a temperatura ambiente durante las siguientes 24 h. Posteriormente, estos productos se retiraron por filtración por separado y se secaron en un horno de vacío a 80°C durante una noche. Los productos resultantes se etiquetaron como rGO-PW12 y rGO-PMo12, para la síntesis a partir de ácidos fosfotúngstico y fosfomolibdico, respectivamente.

Los nanofluidos electroactivos híbridos de rGO-POM se prepararon por dispersión directa de los sólidos rGO-PW12 y rGO-PMo12 en agua. En particular, para su aplicación como electrodo de flujo, los sólidos se dispersaron en un electrolito de H_2SO_4 acuoso. Así, los nanofluidos electroactivos híbridos se prepararon mezclando por separado el 0,025% en peso de rGO-PW12 y rGO-PMo12 en una disolución acuosa de 1 M de H_2SO_4 . Con el fin de obtener una suspensión estable, se añadió un 0,5% en peso de surfactante (triton X-100) y la mezcla se mantuvo en baño de ultrasonidos hasta 2 h.

La **FIG 20 (a, b y c)** muestra imágenes de SEM de muestras de rGO, rGO-PMo12 y rGO-PW12 respectivamente, mientras que la **FIG 20 d), e) y f)** muestran imágenes de alta resolución de TEM de barrido (STEM), que muestran la cobertura completa y homogénea

de los clústeres de POM sobre rGO (**FIG 20 e) y f)**) que se perciben como pepitas minúsculas brillantes (1 nm de tamaño) sobre las láminas de grafeno.

Ejemplo 6: caracterización de los electrodos de nanofluidos electroactivos de POM-rGO.

- 5 La caracterización electroquímica de los nanofluidos electroactivos de POM-rGO del ejemplo 5 se llevó a cabo tanto en condiciones estáticas como de flujo continuo usando la celda de flujo descrita en el ejemplo 4.

La **FIG 21** muestra las curvas CV de un electrodo basado en nanofluido electroactivo de **a)** rGO-PW12 y **b)** rGO-PMo12 (0,025% en peso) a diferentes velocidades de barrido (entre 5 mV/s y 200 mV/s). Cabe resaltar que las formas de estas CV no son rectangulares, lo cual confirma la contribución de las actividades redox de los clústeres de POMs. Además, la forma de las curvas CV permanece inalterada incluso a la alta velocidad de barrido de 200 mV/s, lo cual indica que los nanofluidos electroactivos de rGO-POM poseen un excelente comportamiento a altas velocidades, tal y como se necesitan para supercondensadores de alta potencia.

Los valores de capacitancia específica de la celda para nanofluidos electroactivos basados en rGO-POM (ejemplo 5) se calcularon a partir de las curvas CV y se muestran en la **FIG 22** para nanofluido de rGO-PW12 y rGO-PMo12 de concentración constante (0,025% en peso) a diferentes velocidades de barrido.

- 20 Las capacitancias específicas decrecen gradualmente a medida que aumenta la velocidad de barrido. Curiosamente, se obtuvieron valores de capacitancia específica de 273 F/g(rGO-PW12) y 305 F/g(rGO-PMo12) para nanofluidos electroactivos de rGO-POM al 0,025% en peso a velocidades de barrido de 5 mV/s. Los valores de capacitancias específicas que se representan en la **FIG 22** son comparables o incluso considerablemente superiores a los valores descritos para electrodos solidos nanocompuestos de carbono-POM en supercondensadores convencionales.

Por ejemplo, en la reciente investigación por P. Gomez-Romero y col. [Hybrid energy storage: high voltage aqueous supercapacitors based on activated carbon-phosphotungstate hybrid materials, Mater. Chem. A, 2014, 2, 1014] se describió una capacitancia específica de 254 F/g para electrodos compuestos sólidos de carbón activado-PW12, mientras que en otra publicación [Hybrid electrodes based on polyoxometalates-

carbon for electrochemical supercapacitors] el valor de capacitancia específica obtenida para un electrodo sólido de carbón activado-PMo12 fue de 183 F/g.

El rendimiento electroquímico de los nanofluidos electroactivos de rGO-POM descritos en el ejemplo 5 se estudió adicionalmente mediante ciclos de carga/descarga en condiciones estáticas tal como se muestra en la **FIG 23 a) rGO-PW12 y b) rGO-PMo12**. Las formas de las curvas de carga-descarga no tienen el aspecto ideal triangular y lineal para los nanofluidos electroactivos de rGO-POM en todas las diferentes densidades de corriente utilizadas. Para el nanofluido electroactivo de rGO-POM al 0,025% en peso, los valores de energía específica obtenidos están en el intervalo de 7-28,8 Wh/kg(rGO-PW12) y 9,3-30,9 Wh/kg(rGO-PMo12), mientras que la potencia específica para ambos nanofluidos electroactivos es de 2-8 kW/kg(rGO-POM), tal como se muestra en la **FIG 24**.

La **FIG 25** muestra una serie de experimentos de cronoamperometría llevados a cabo para nanofluidos electroactivos de **a) rGO-PW12 y b) rGO-PMo12** en condiciones estáticas. Inicialmente, la celda se descargó completamente durante un periodo de 15 min y a continuación se cargó a diferentes potenciales tales como 0,4, 0,6, 0,8 y 1,0 V. Las capacitancias específicas se calcularon para ambos nanofluidos electroactivos de rGO-POM a diferentes potenciales y están en el intervalo de 124-242 F/g(rGO-PW12 y 143-293 F/g(rGO-PMo12), que son comparables a los valores derivados de las CV. Se descubrió que la eficiencia coulombica de la celda de nanofluido electroactivo de rGO-POM estaba entre el 98,3 y el 98,7% (**FIG 25**), un valor elevado puesto que se incluyó la corriente de fuga.

En los supercondensadores, la vida cíclica es un parámetro muy importante. La **FIG 26** muestra la estabilidad cíclica de nanofluidos electroactivos de rGO-POM que se investigó mediante ensayos de carga/descarga galvanostáticos a diferentes densidades de corriente, desde 4 A/g a 16 A/g durante 200 ciclos. Es interesante observar que ambos electrodos líquidos basados en rGO-POM presentan una estabilidad en el intervalo del 92-94% después de 2000 ciclos.

Además, los nanofluidos electroactivos descritos en el ejemplo 5 a aplicar en celdas de flujo, para investigar las propiedades electroquímicas de nanofluidos electroactivos de rGO-POM en condiciones de flujo continuo. La **FIG 27 a) rGO-PW12, b) rGO-PMo12** muestra curvas CV (a velocidades de barrido de 100 mV/s) de nanofluido electroactivo de rGO-POM al 0,025% en peso para diferentes velocidades de flujo. Es interesante observar que la forma de las curvas CV se mantiene idéntica para las diferentes velocidades de flujo utilizadas, lo

cual confirma la naturaleza estable y uniforme del nanofluido electroactivo de rGO-POM. Sin embargo, la corriente bajo la curva aumenta ligeramente con el aumento en velocidad de flujo de 0 a 10 ml/min y luego decrece ligeramente para velocidades de flujo > 10 ml/min.

5 La ligera variación de la densidad de corriente se puede atribuir al flujo de nuevas nanopartículas de rGO-POM que toman parte en el almacenamiento de carga. Sin embargo, a velocidades de flujo superiores y en las condiciones experimentales usadas, el tiempo de residencia para las partículas de rGO-POM en los canales de flujo será eventualmente insuficiente para permitir una carga completa de todo el material dispersado, causando en consecuencia una disminución de la capacitancia específica. Además de esto, durante el
10 proceso a alta velocidad de flujo las especies redox en rGO-POM (ejemplo 5) podrían no tener tiempo para completar su oxidación o reducción lo que reduciría en consecuencia la corriente bajo las curvas.

REIVINDICACIONES

1. Un nanofluido electroactivo caracterizados porque comprende
 - a) un medio líquido seleccionado entre un disolvente orgánico o una disolución acuosa de compuestos ácidos, neutros o básicos y dicho medio líquido comprendiendo opcionalmente un surfactante, y b) un compuesto o material compuesto basado en grafeno, dispersado de forma homogénea en el medio líquido, y dicho compuesto o material compuesto basado en grafeno comprendiendo opcionalmente una sustancia electroactiva asociada al compuesto o material compuesto basado en grafeno.
2. El nanofluido electroactivo de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el medio líquido es un disolvente orgánico seleccionado entre la lista que consiste en acetonitrilo, dimetilformamida y dimetilacetamida.
3. El nanofluido electroactivo de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el surfactante está en un porcentaje en peso entre el 0,01% y el 5% en base al peso total del medio líquido.
4. El nanofluido electroactivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que el compuesto basado en grafeno está en un porcentaje en peso entre el 0,01% y el 10% en base al peso total del nanofluido electroactivo.
5. El nanofluido electroactivo de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el compuesto basado en grafeno está en un porcentaje en peso entre el 0,025% y el 0,4% en base al peso total del nanofluido electroactivo.
6. El nanofluido electroactivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto basado en grafeno comprende además clústeres polioxometalatos como material electroactivo.
7. El nanofluido electroactivo de acuerdo con la reivindicación anterior en el que el clústeres polioxometalatos están en un porcentaje en peso entre el 0,01% y el 10% en base al peso total del nanofluido electroactivo.
8. El nanofluido electroactivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, en el que los clústeres polioxometalatos se seleccionan entre la lista que consiste en fosfotungstato y fosfomolibdato.
9. El nanofluido electroactivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende carbones activados o nanotubos de carbono.
10. El uso del nanofluido electroactivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como electrodo de una celda electroquímica de flujo.

FIG. 1

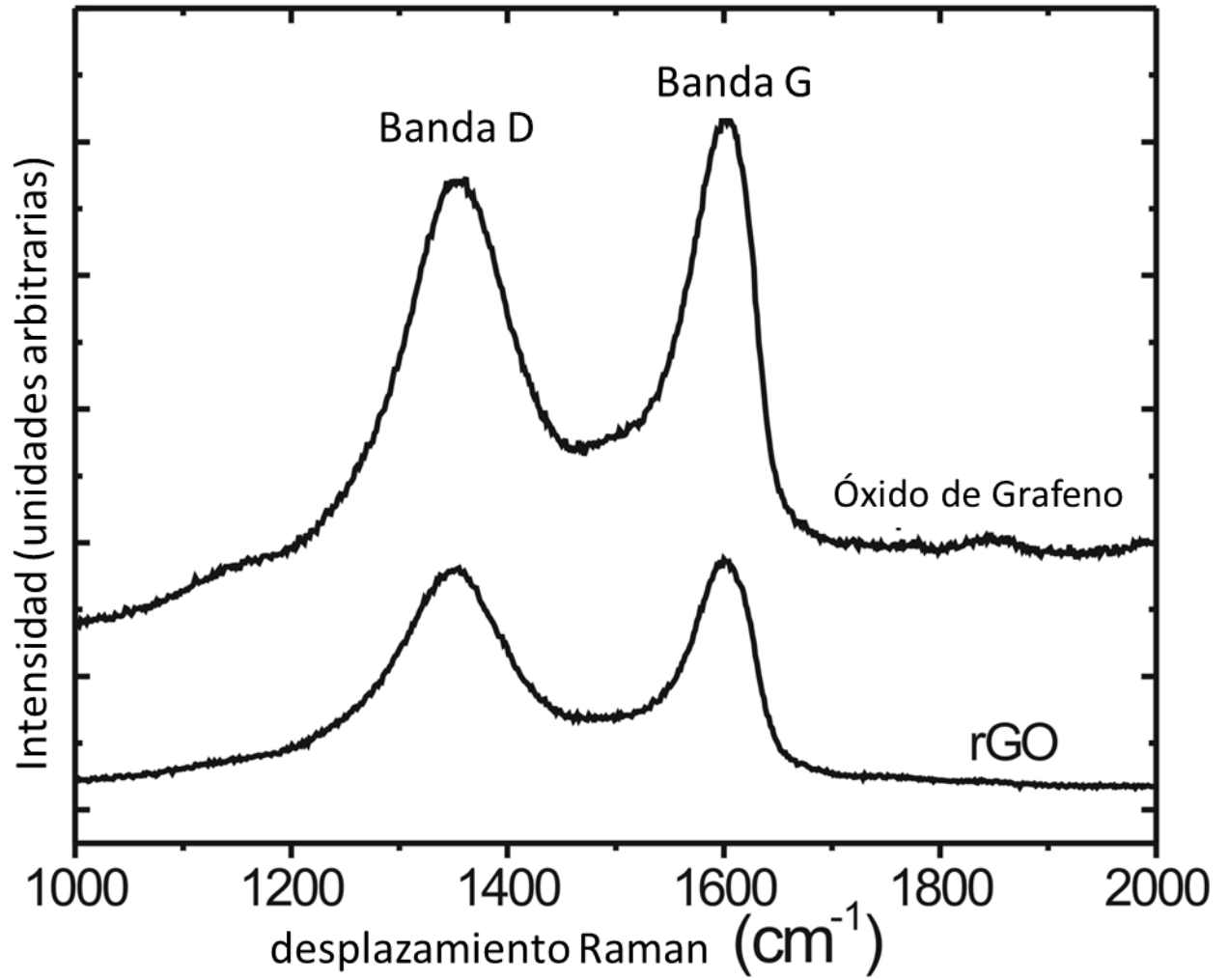


FIG. 2

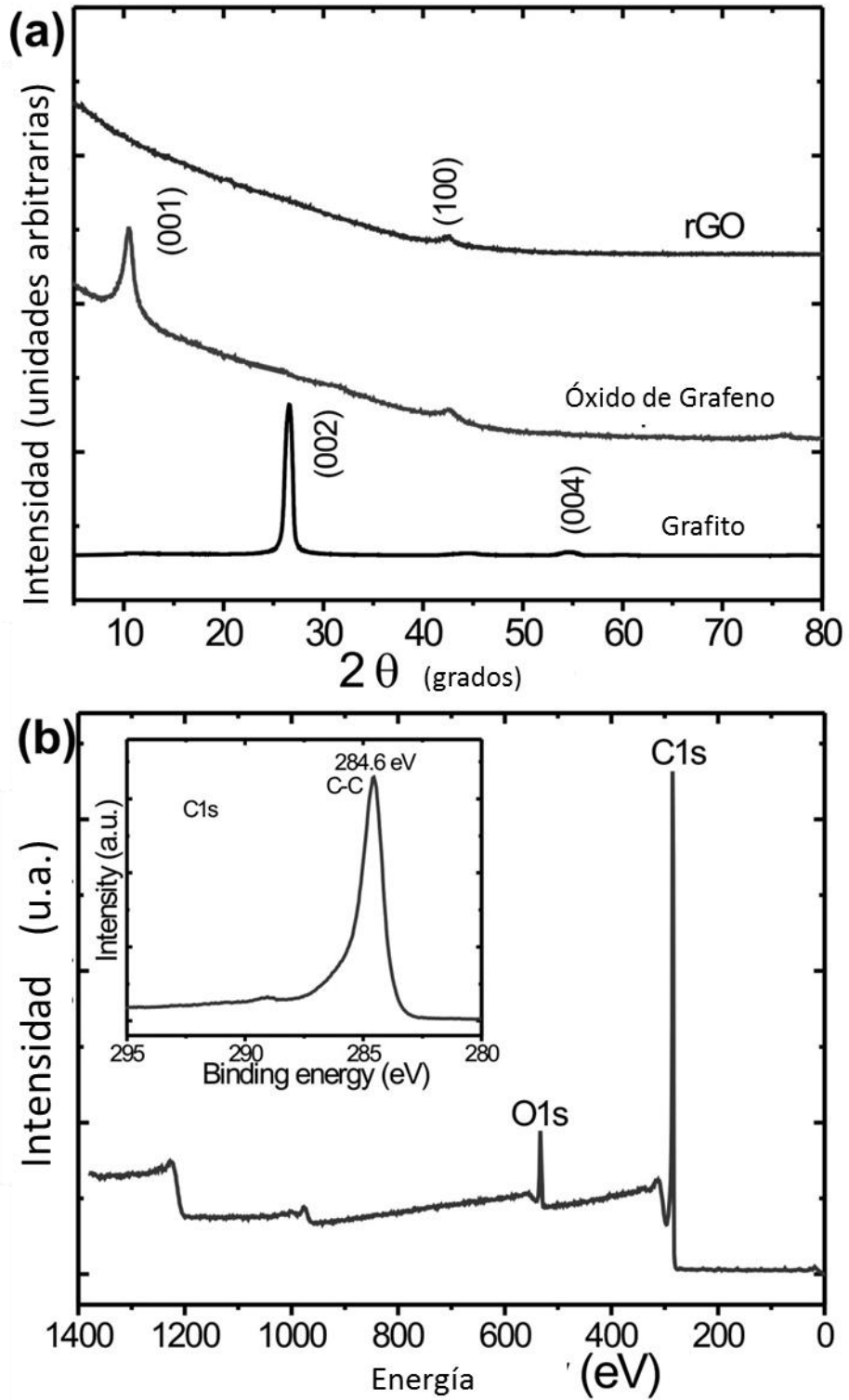


FIG. 3

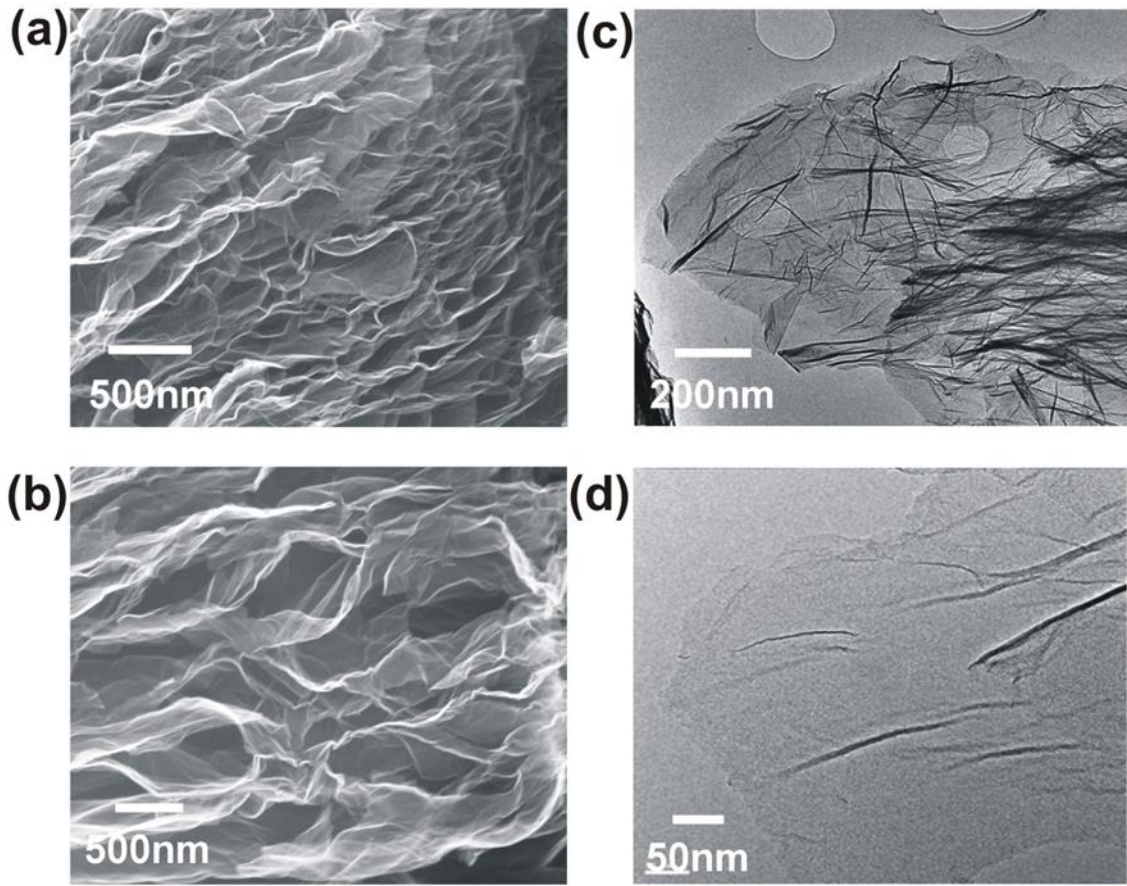


FIG. 4

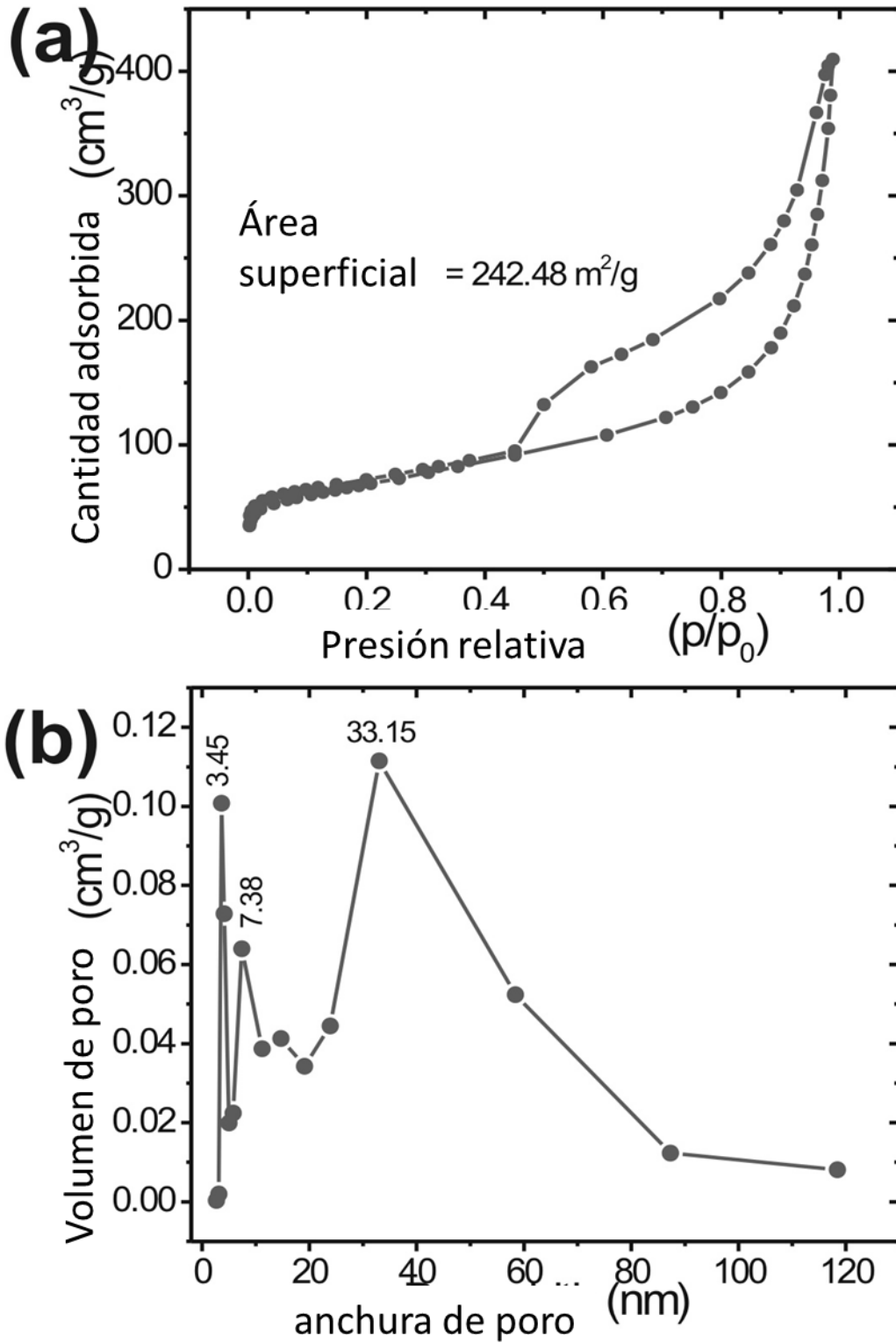


FIG. 5

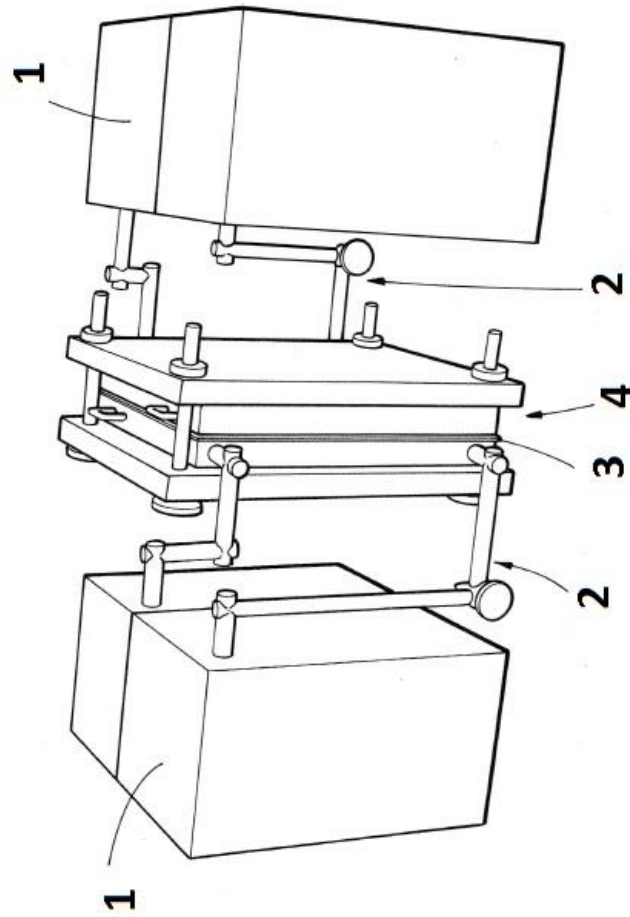


FIG. 6

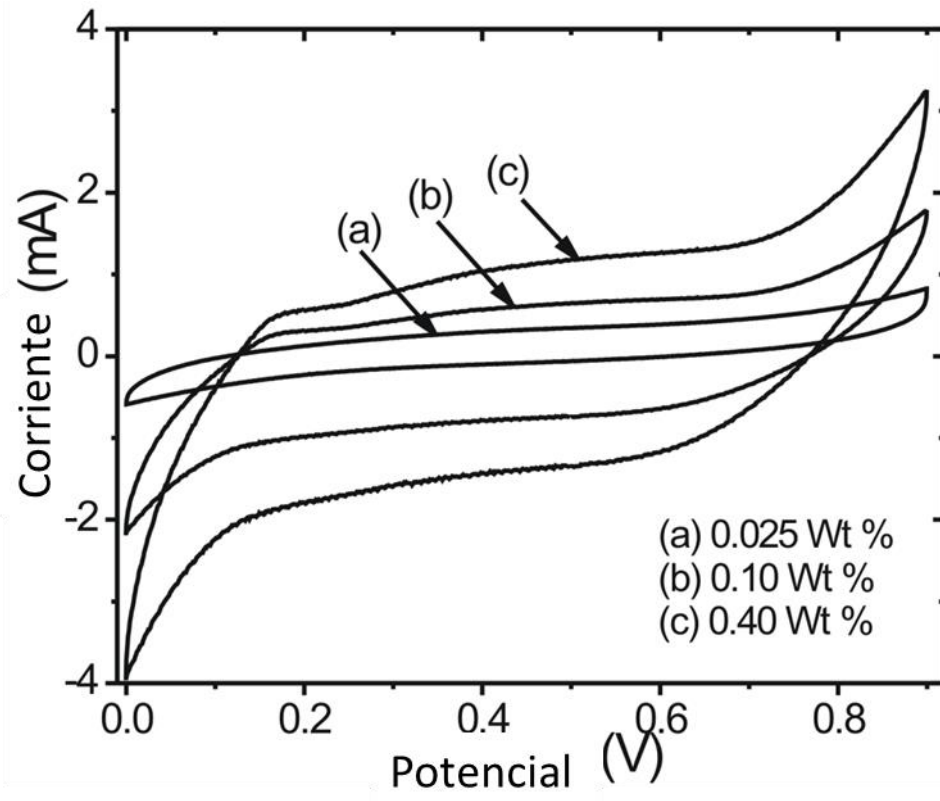


FIG. 7

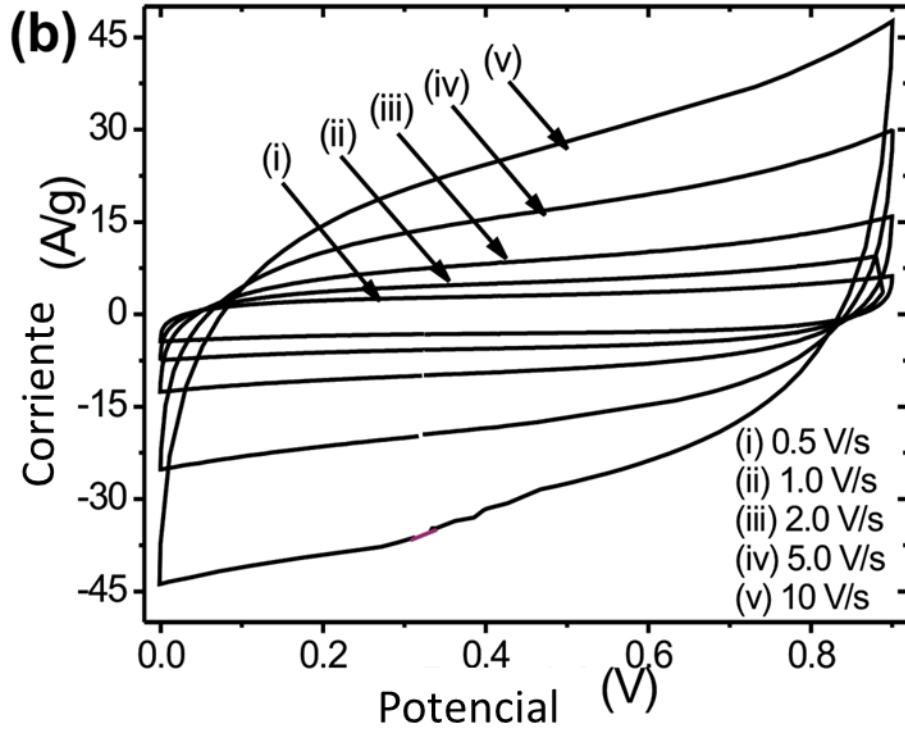
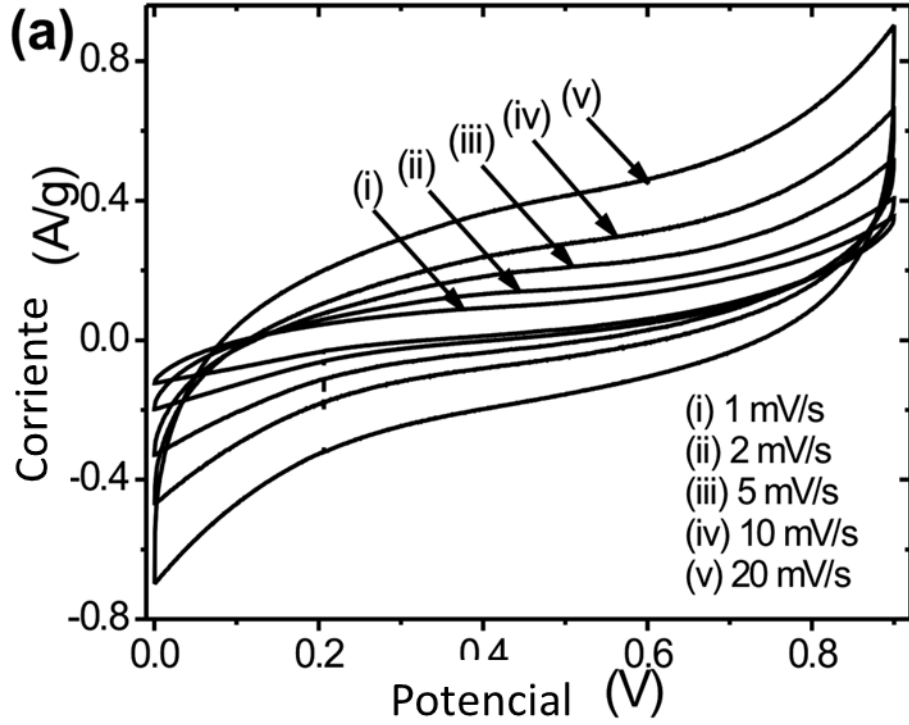


FIG. 8

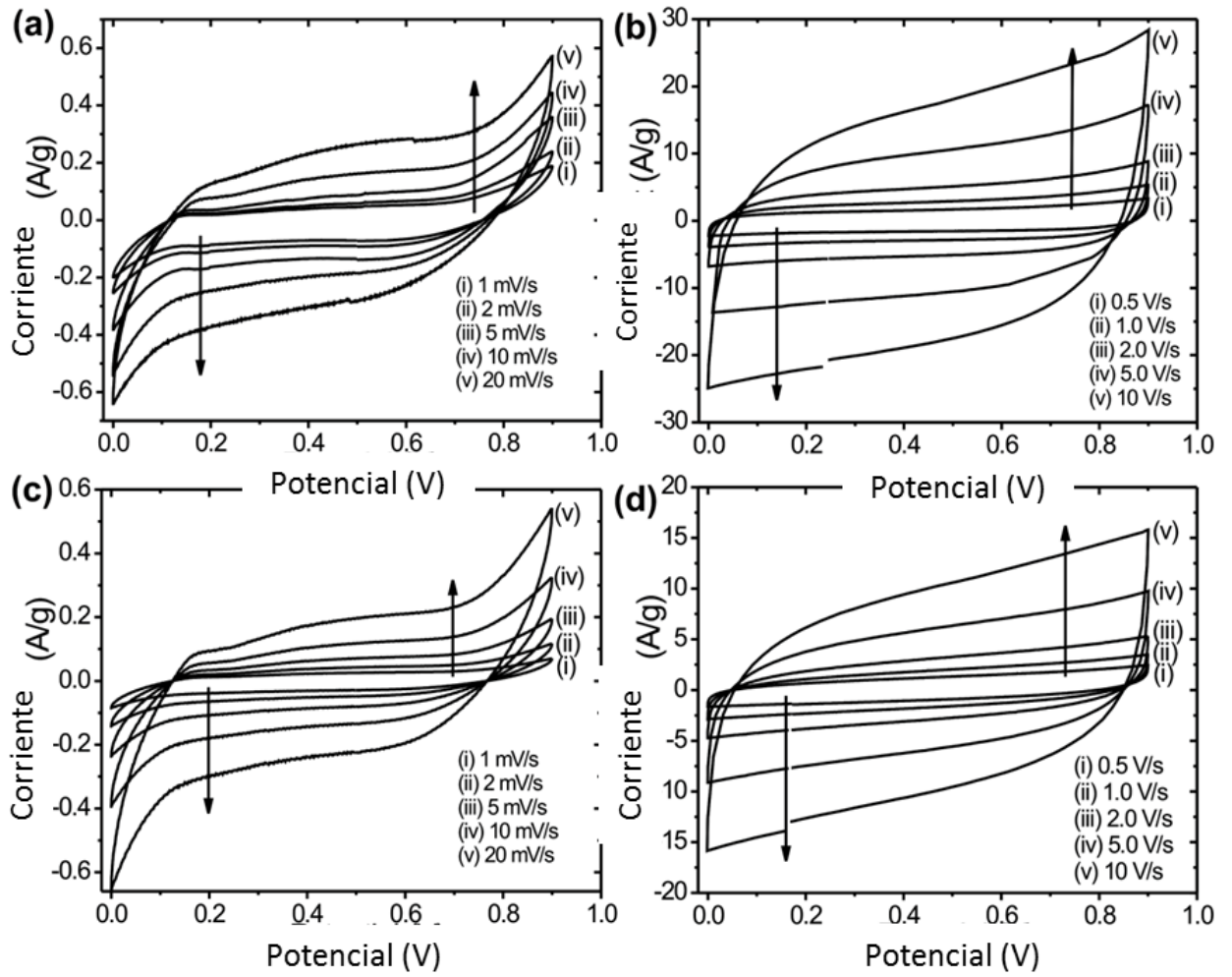


FIG. 9

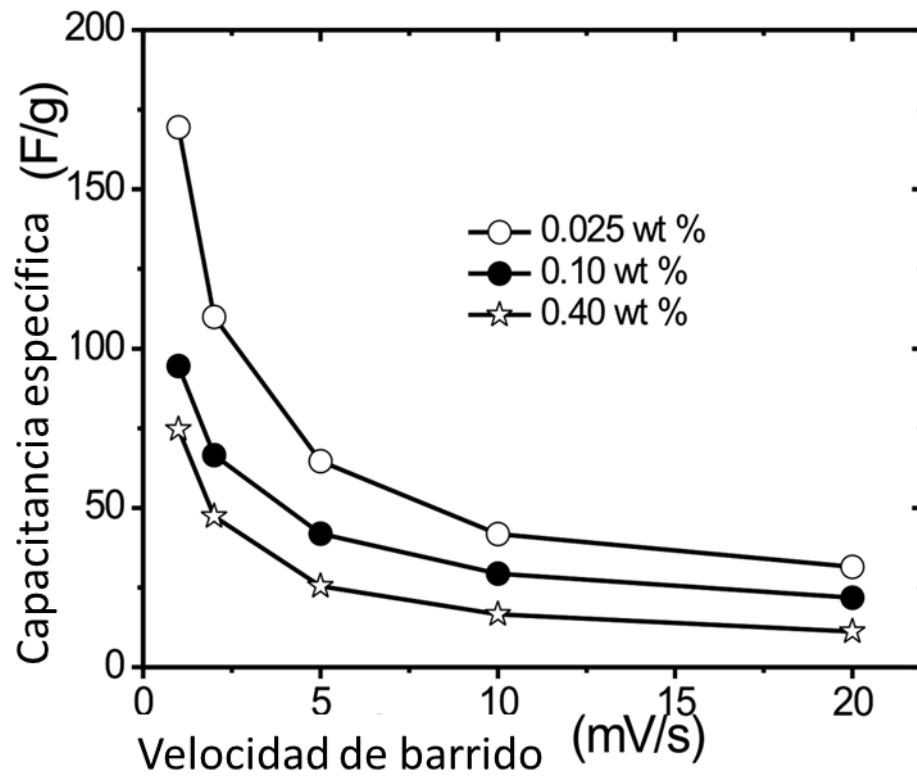


FIG. 10

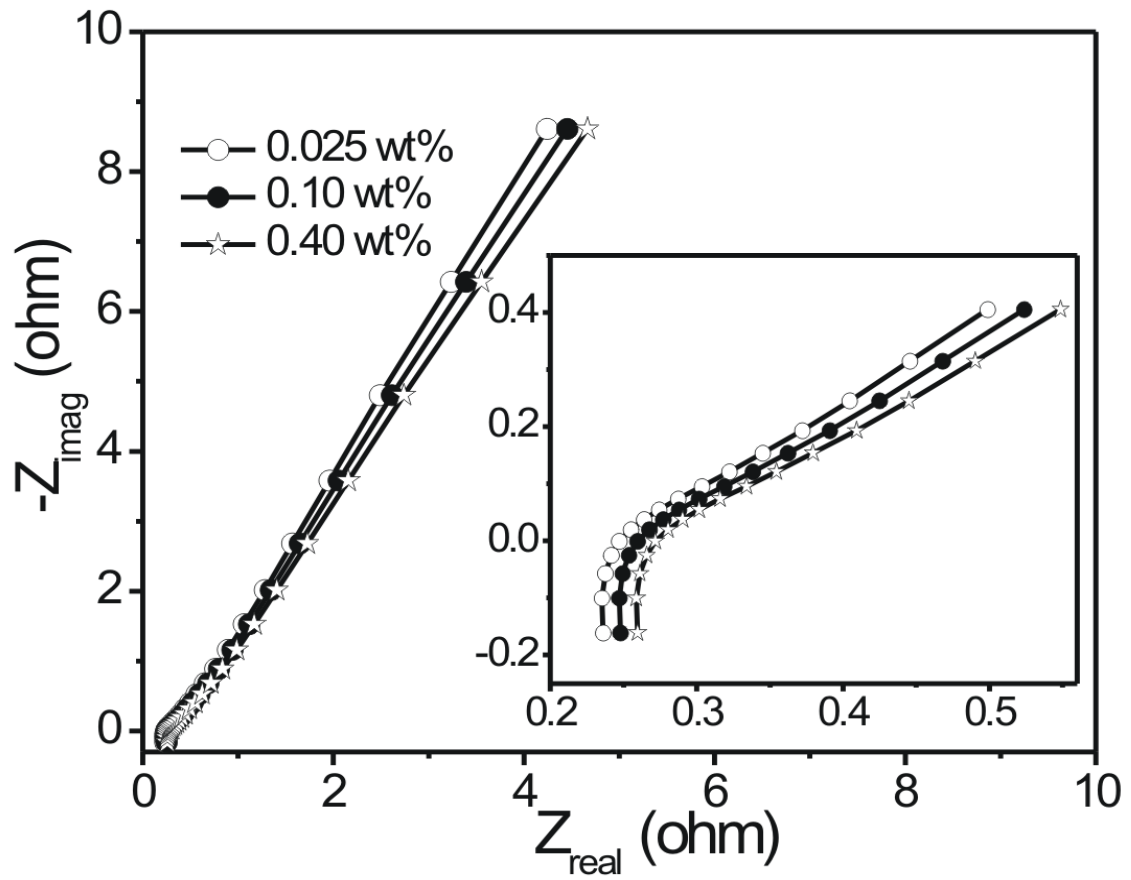


FIG. 11

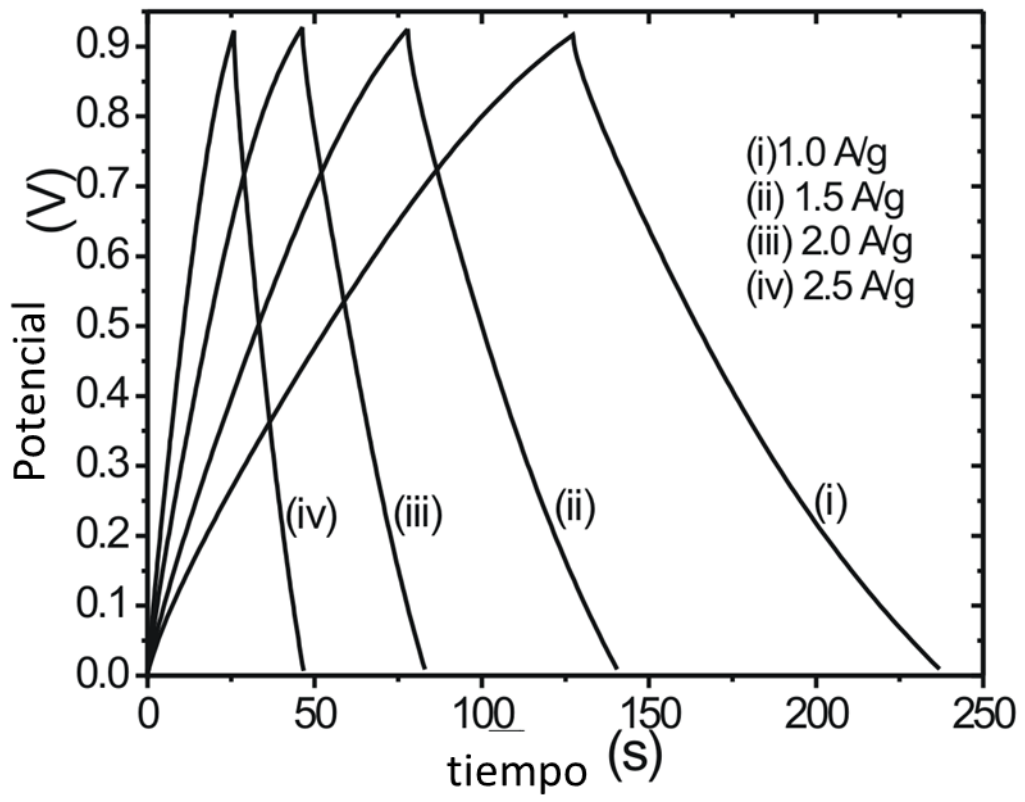


FIG. 12

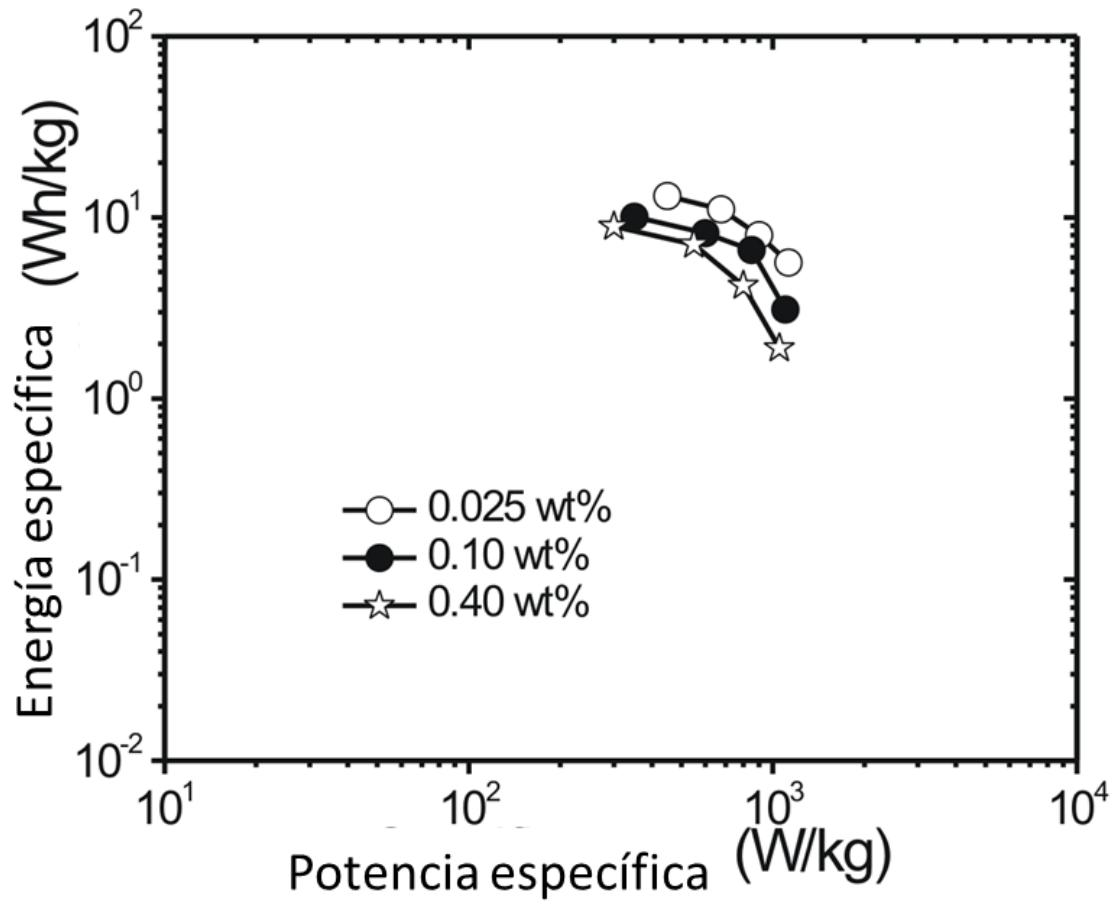


FIG. 13

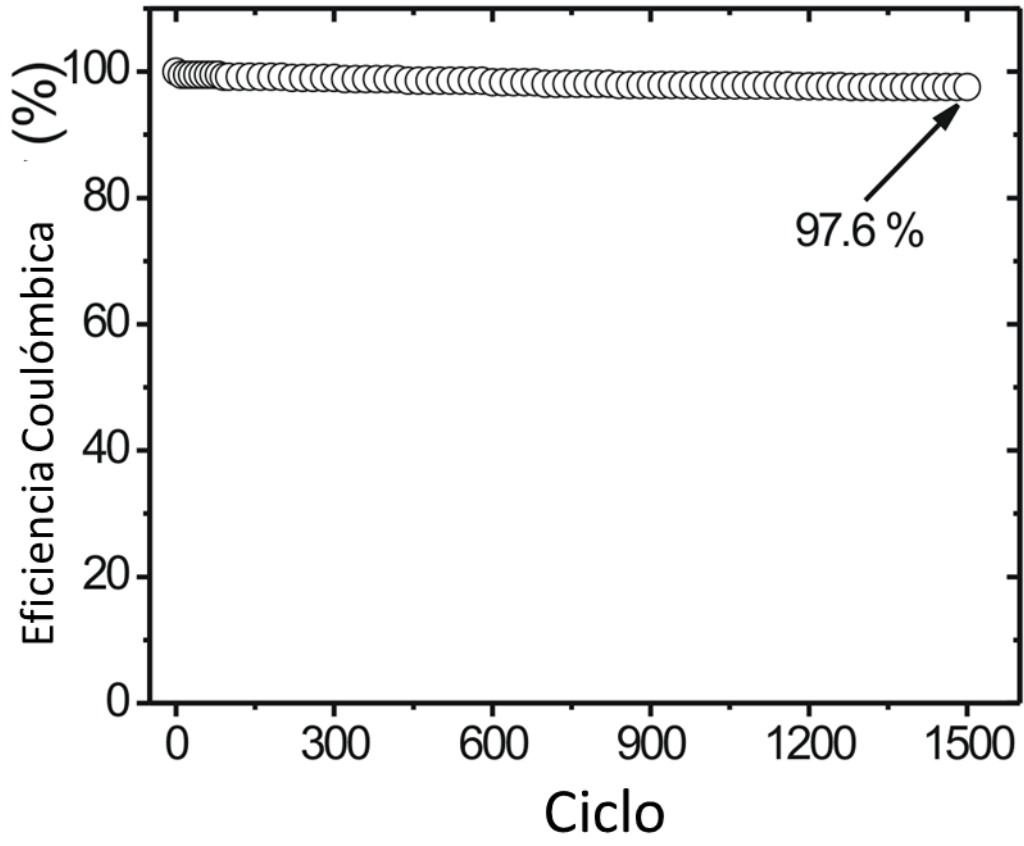


FIG. 14

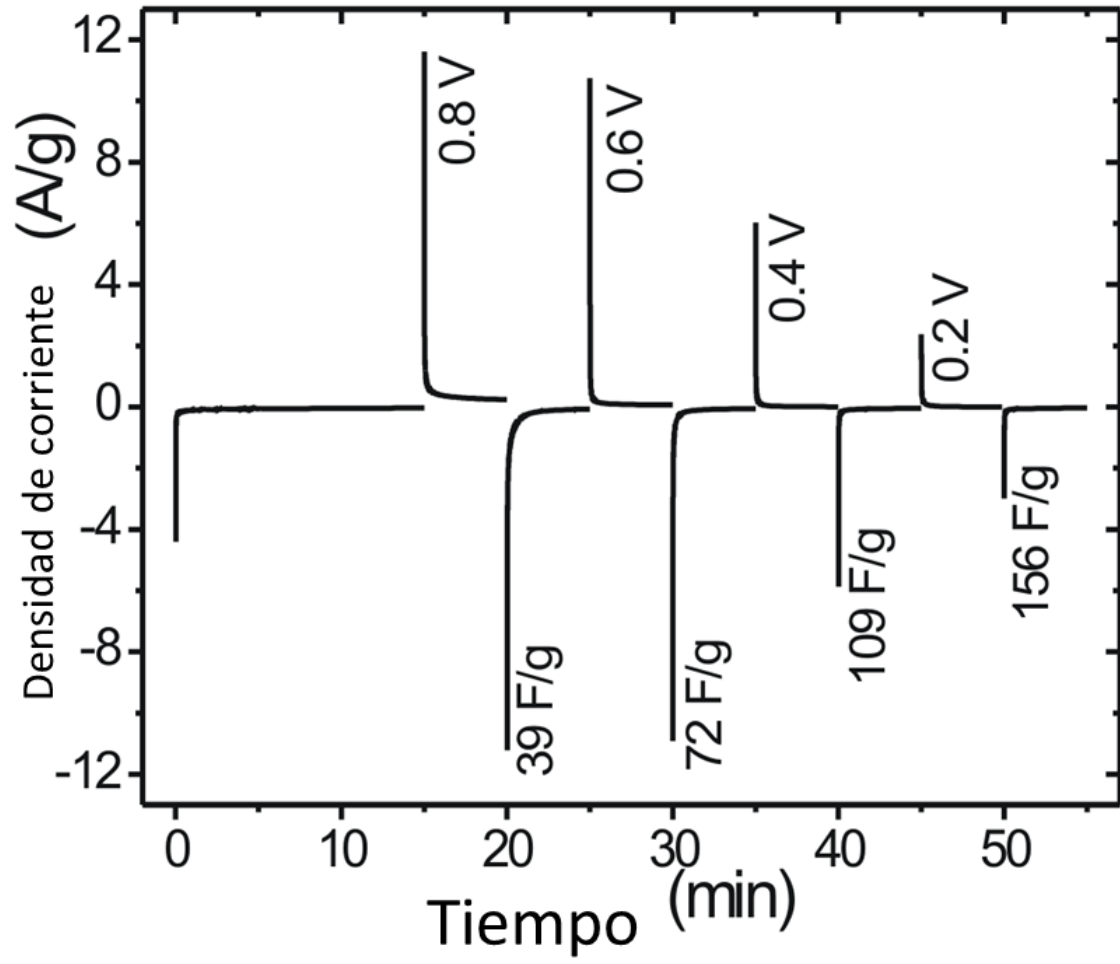


FIG. 15

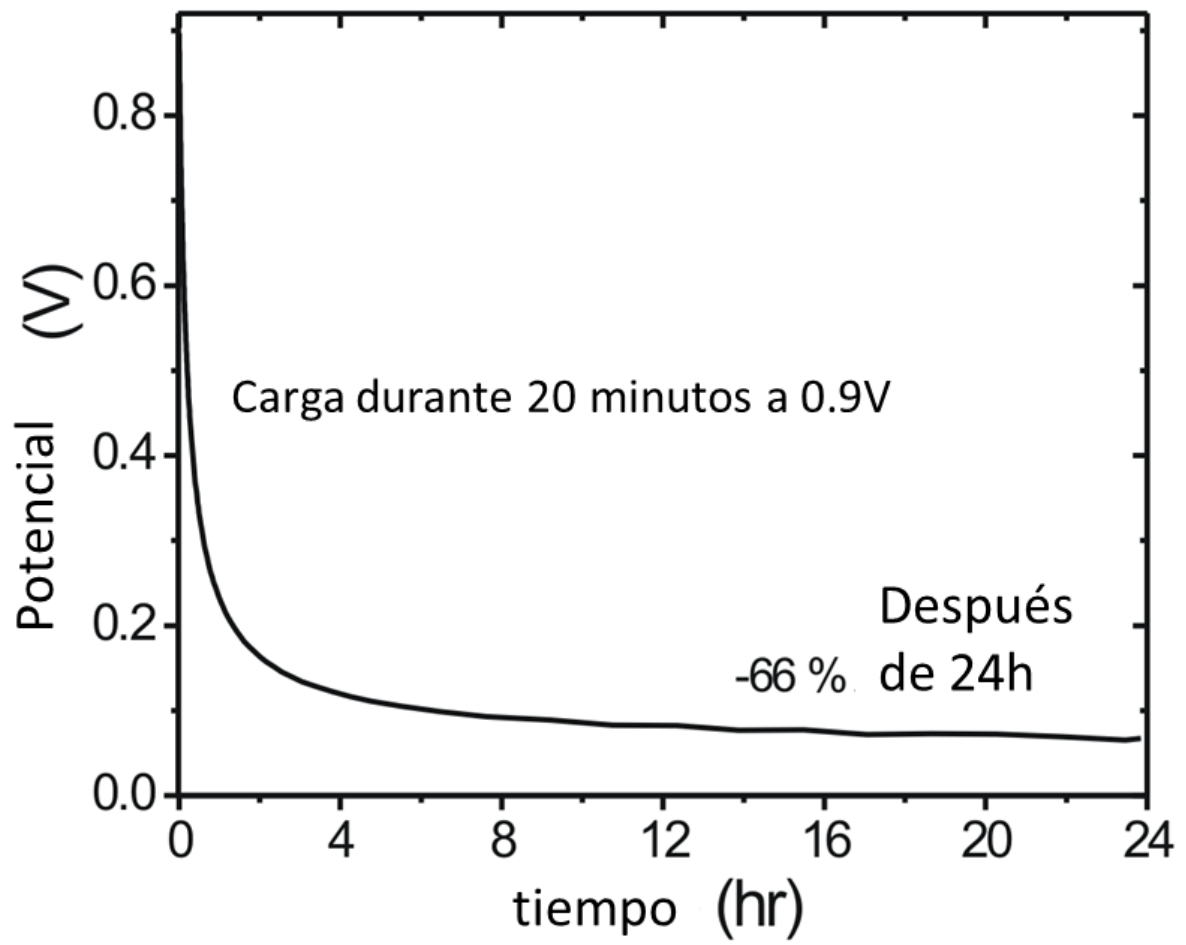


FIG. 16

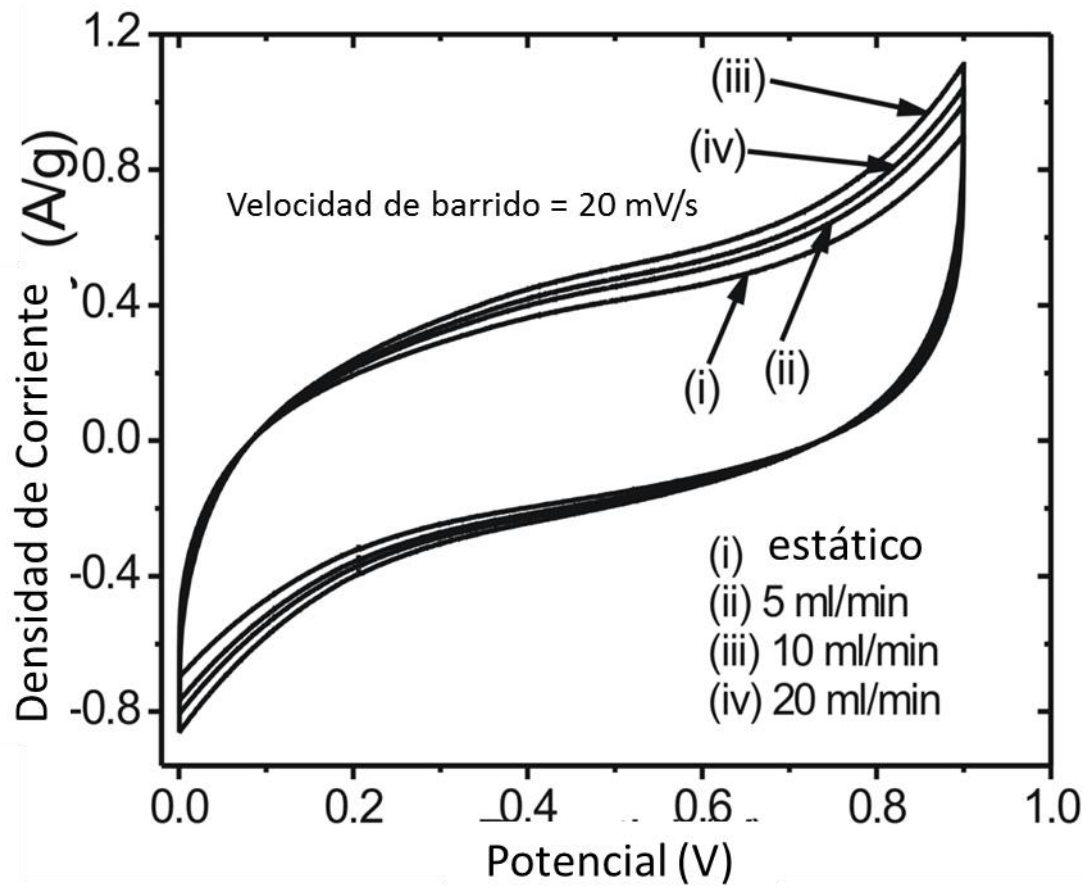


FIG. 17

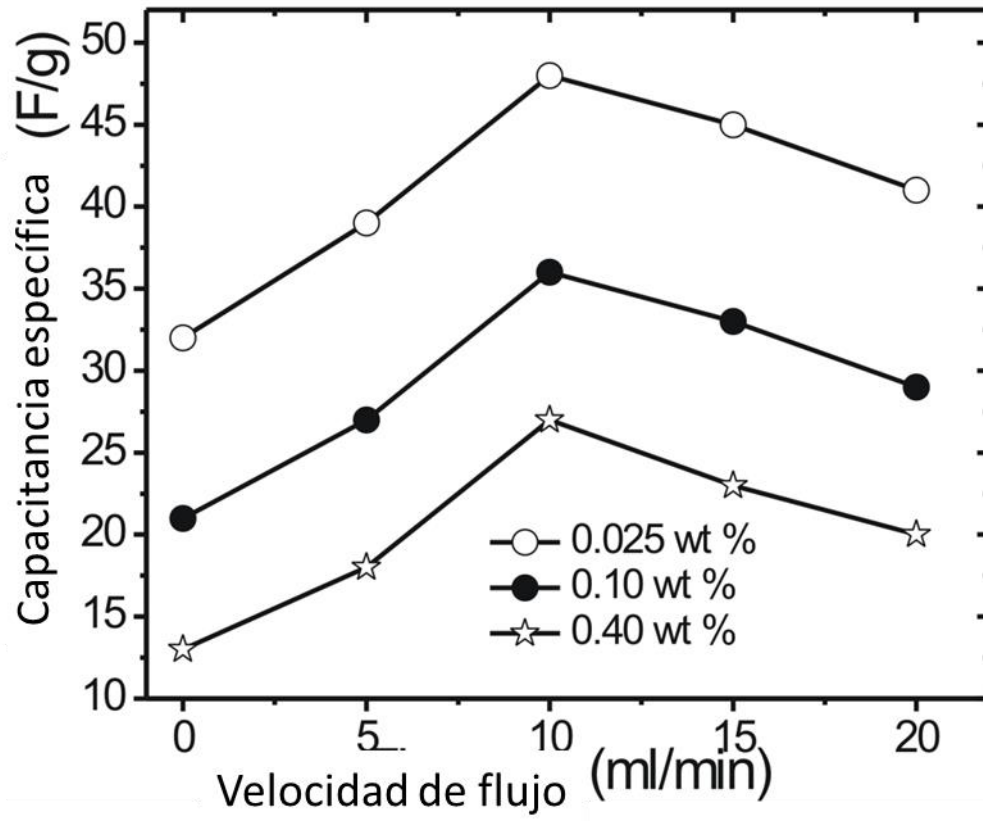


FIG. 18

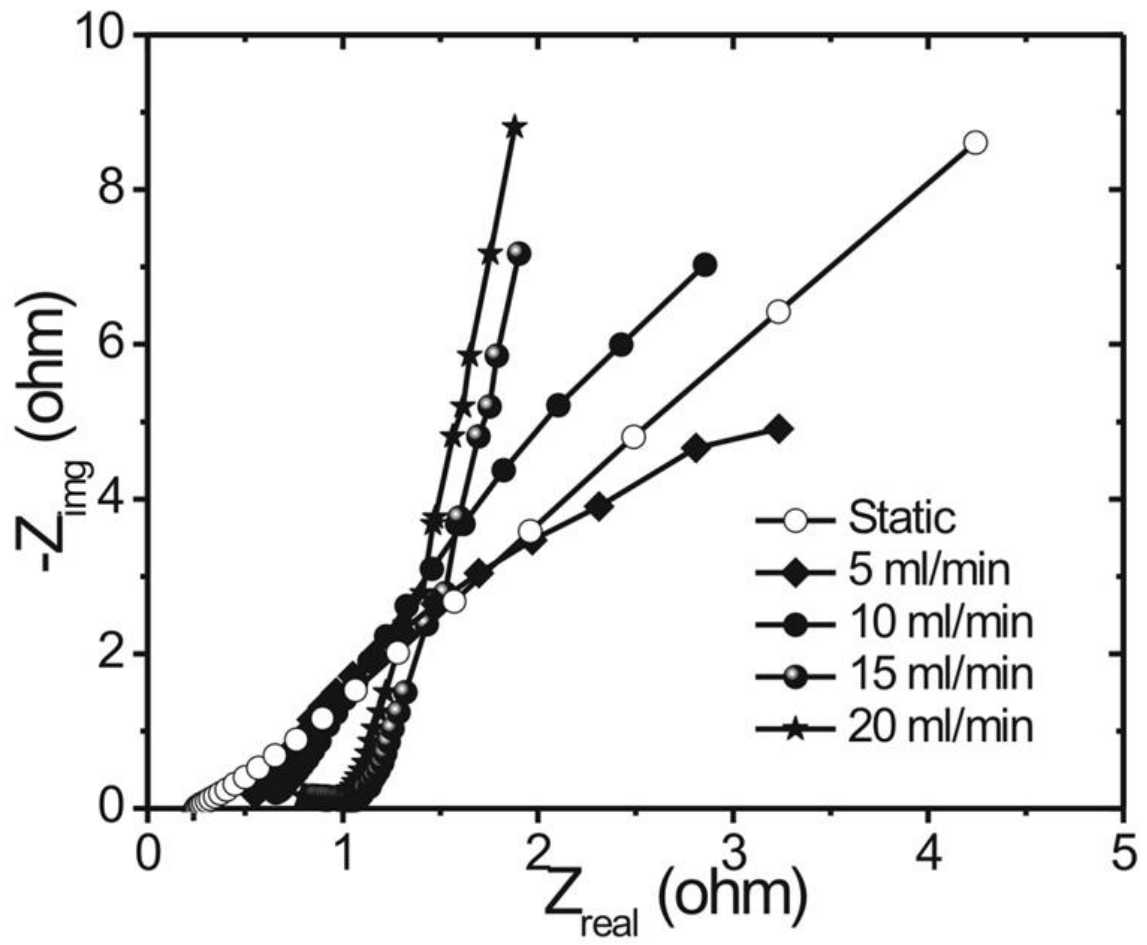


FIG. 19

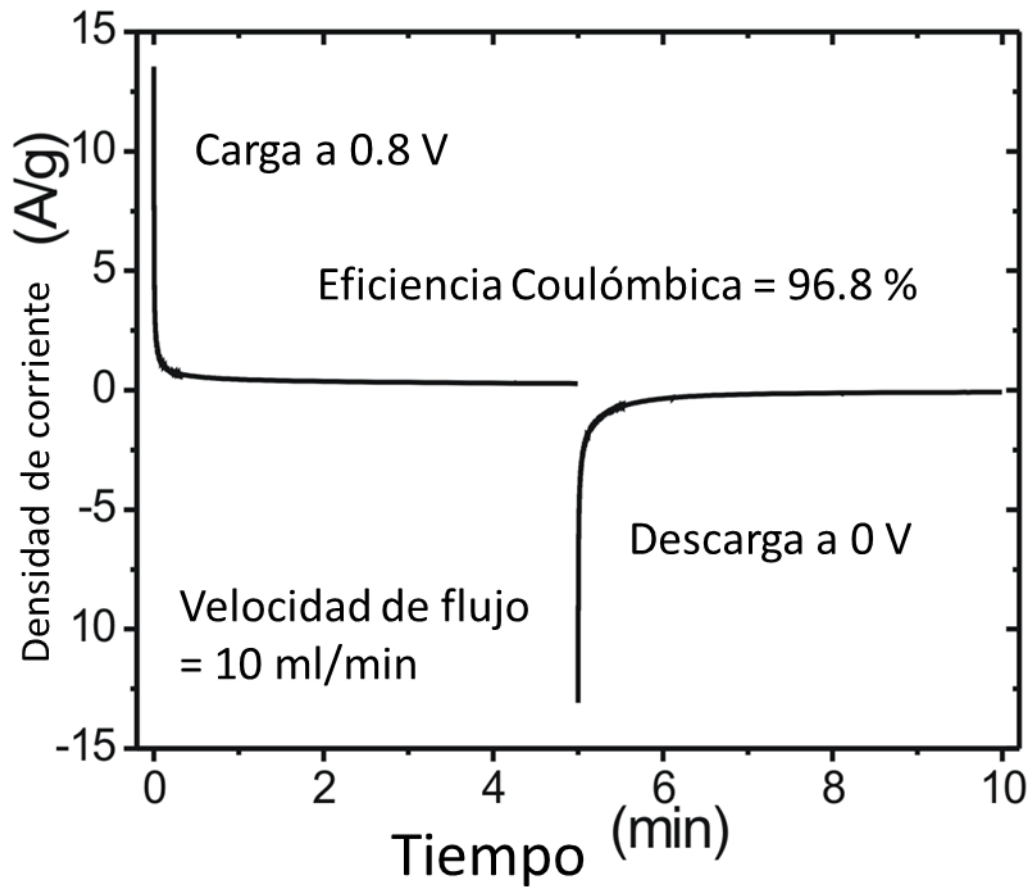


FIG. 20

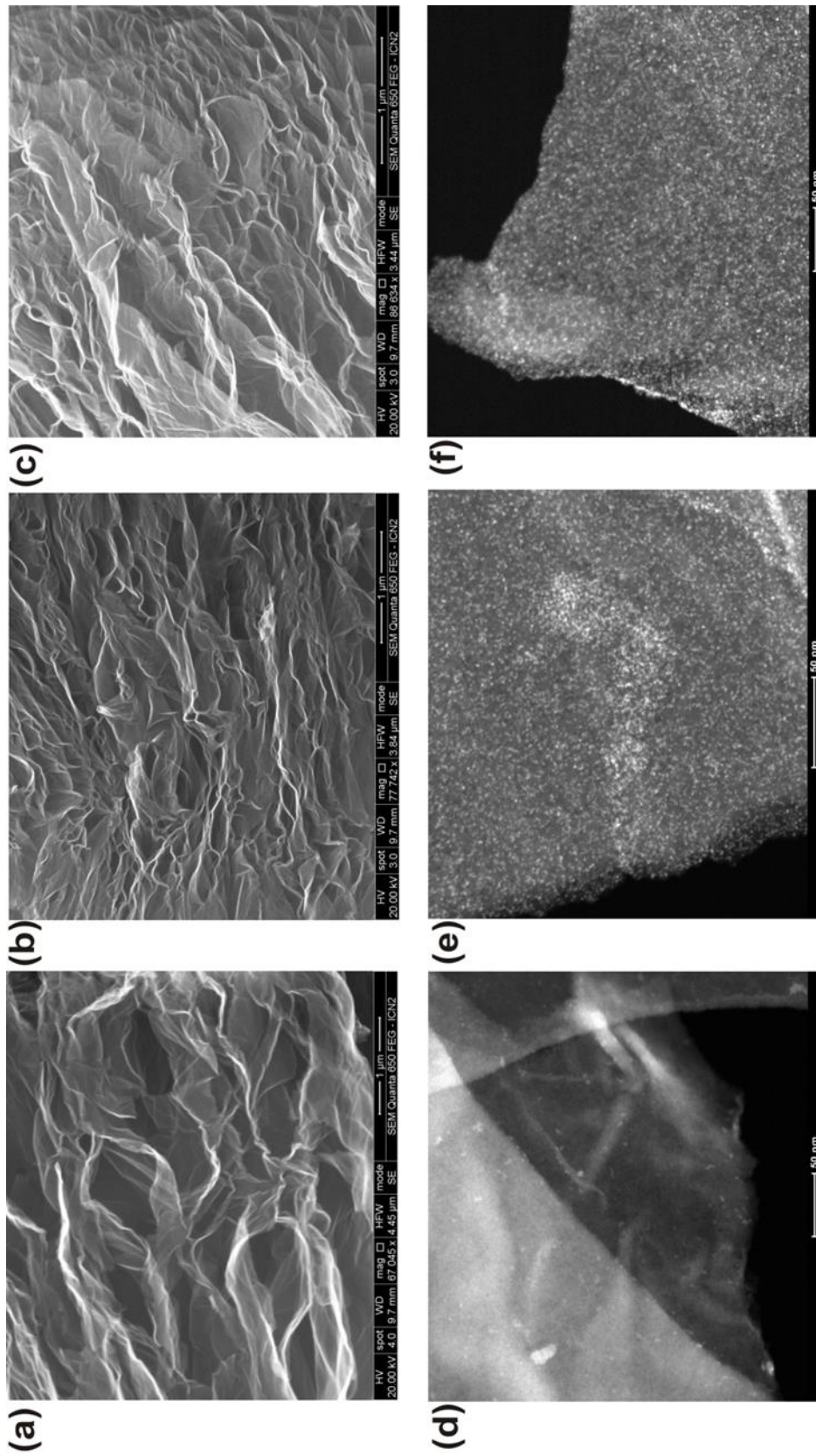


FIG. 21

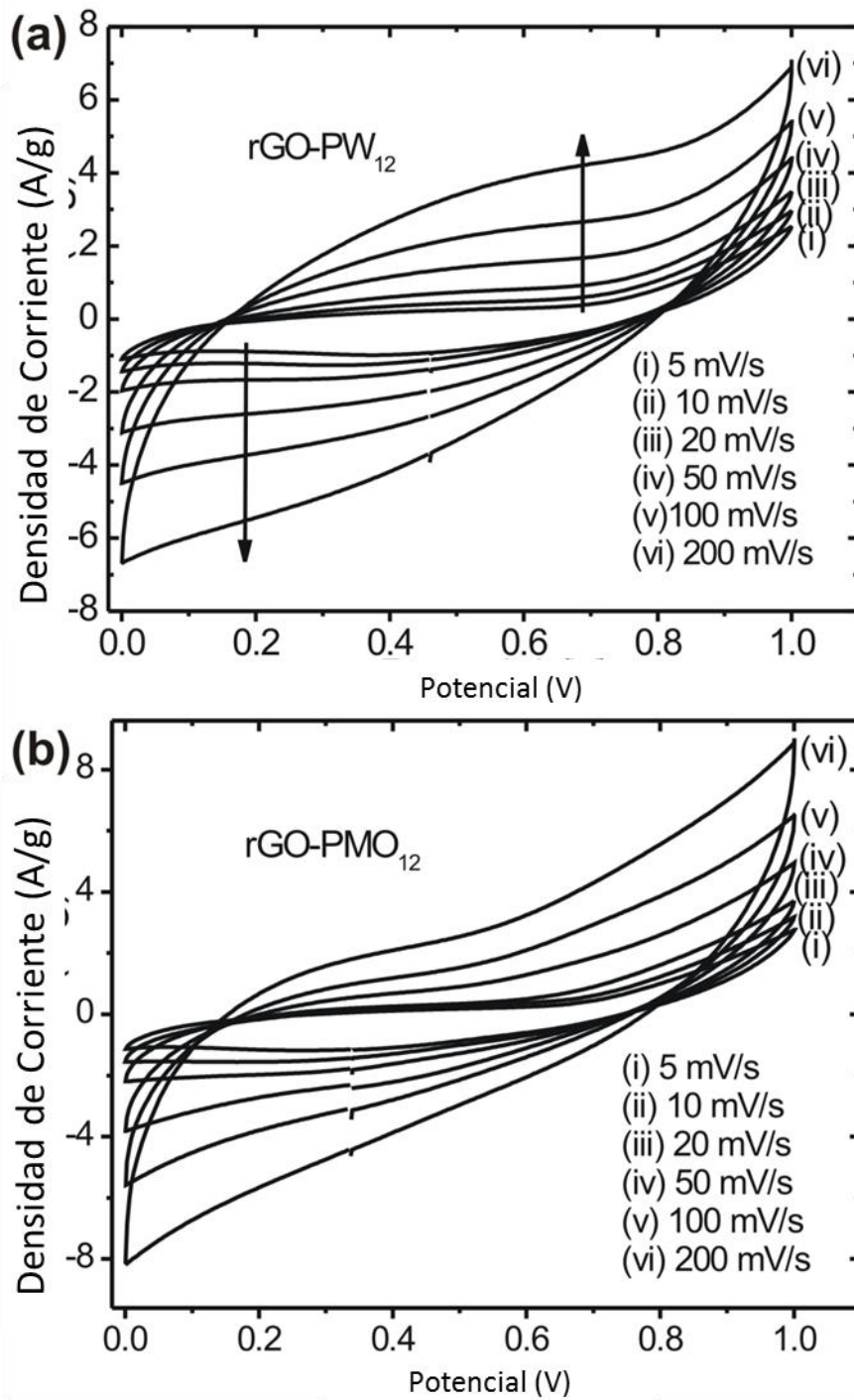


FIG. 22

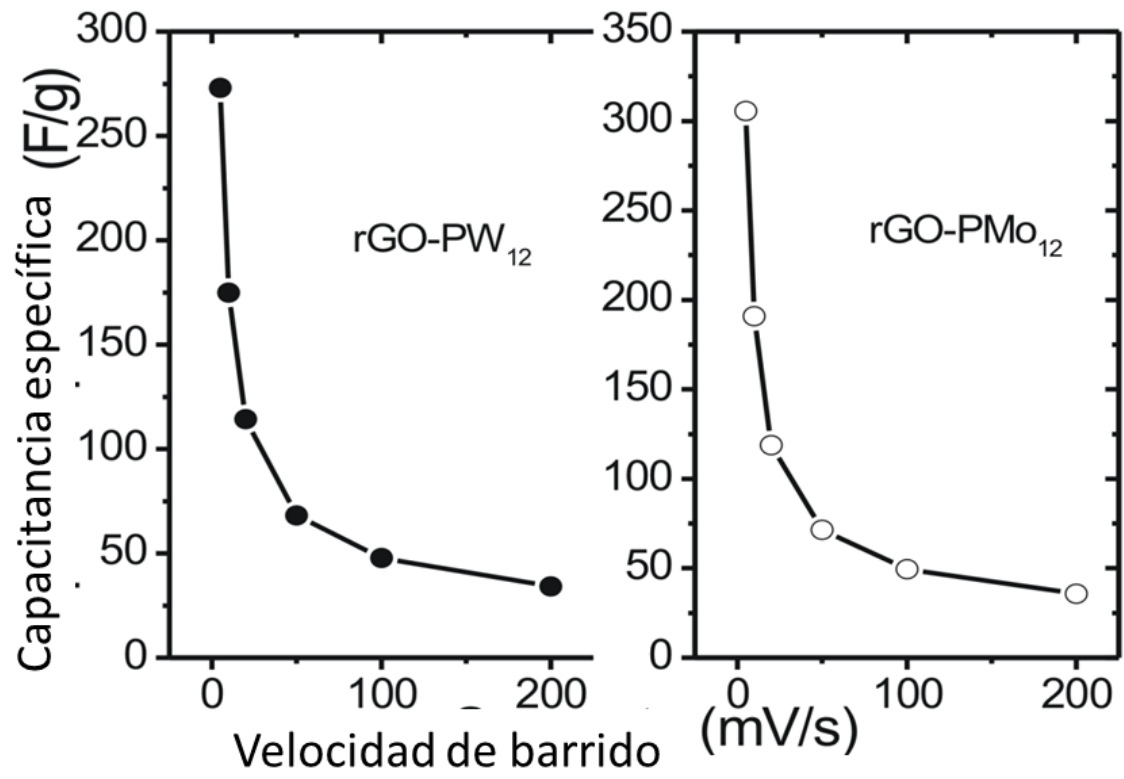


FIG. 23

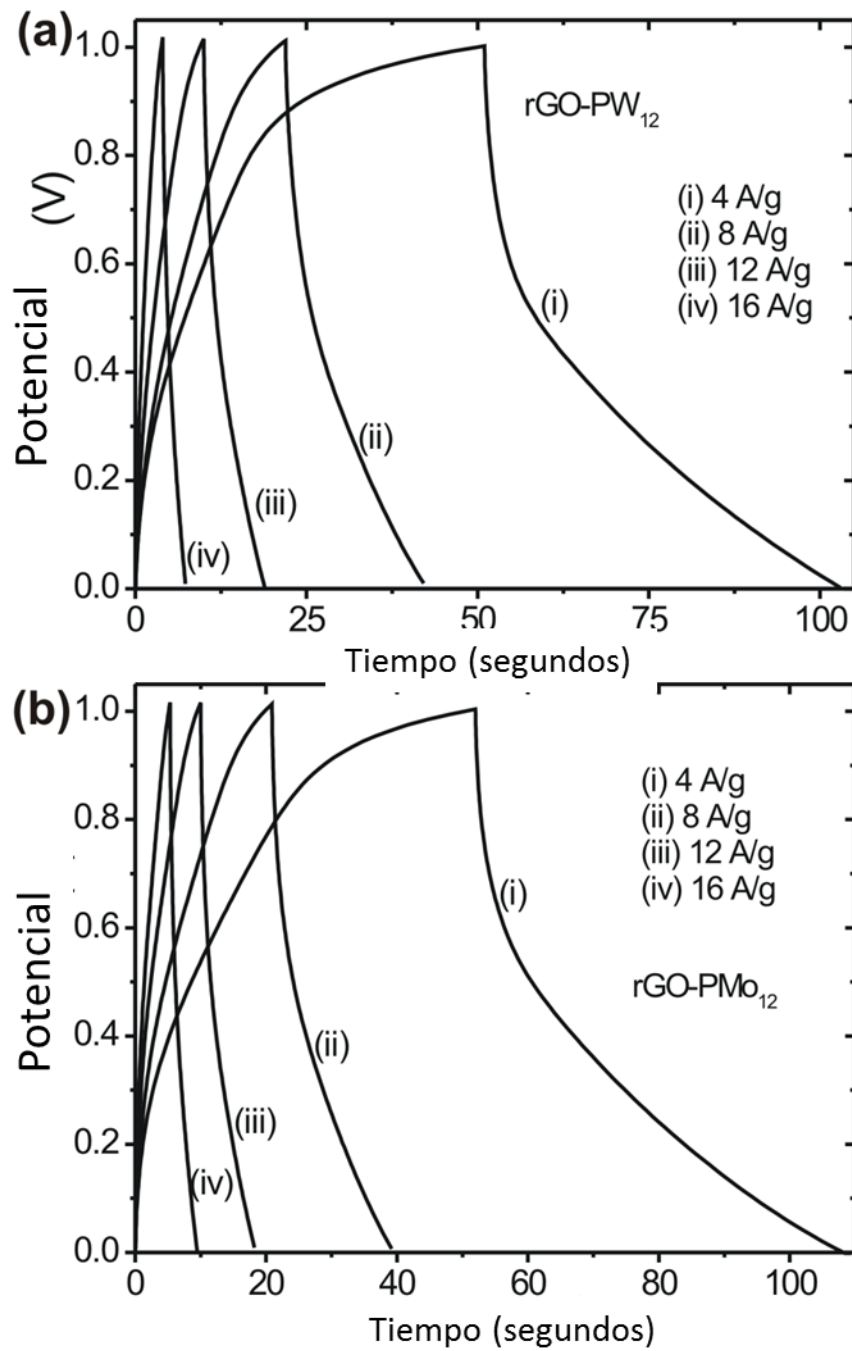


FIG. 24

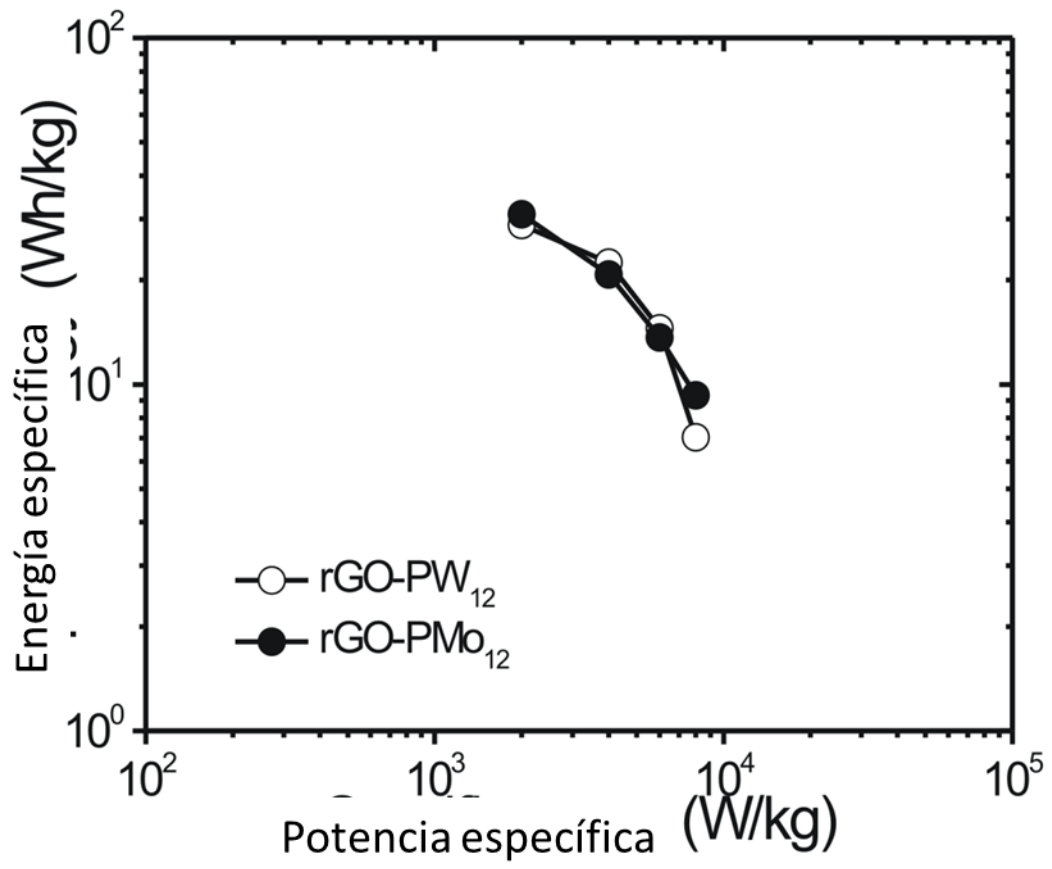


FIG. 25

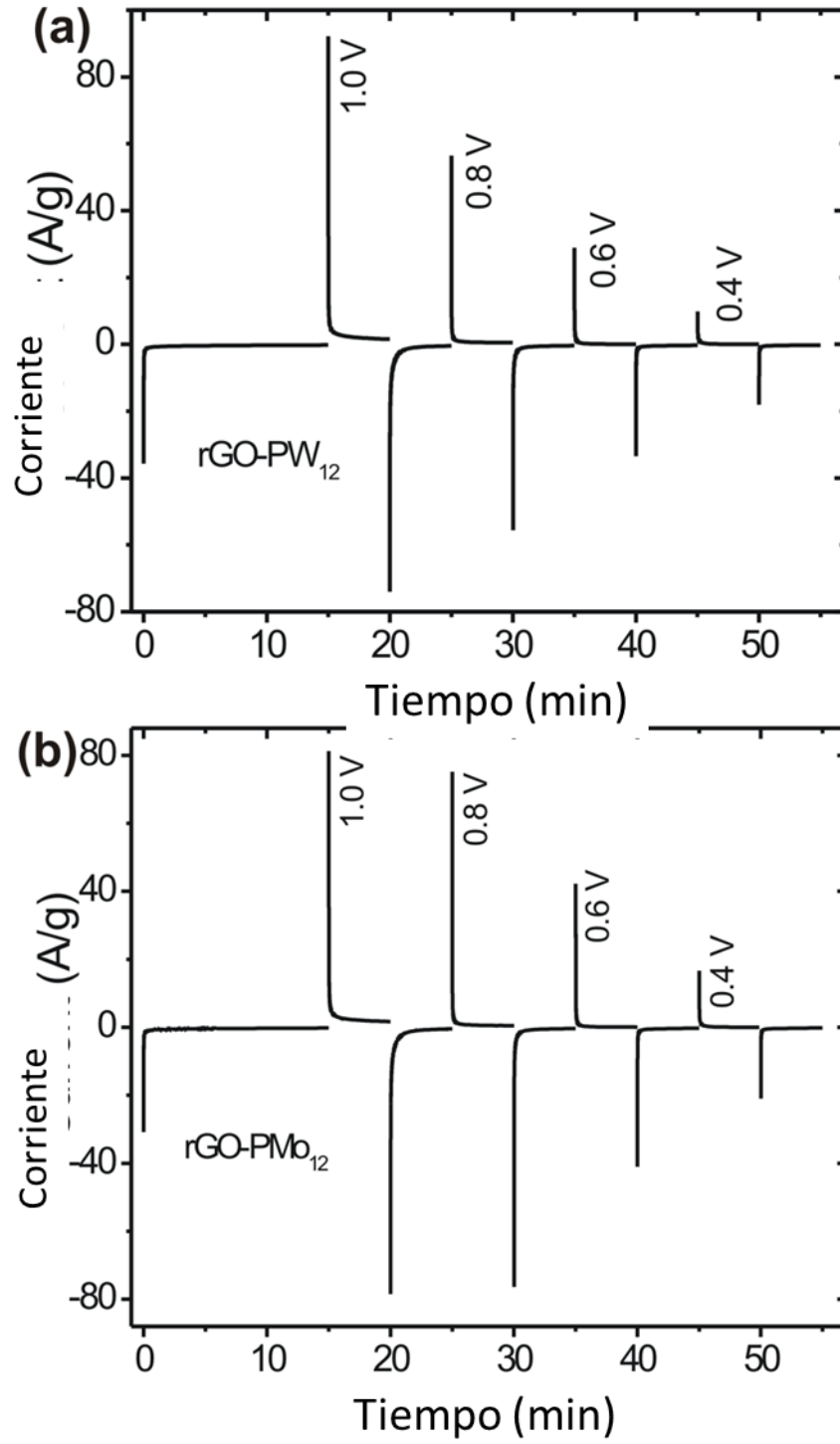


FIG. 26

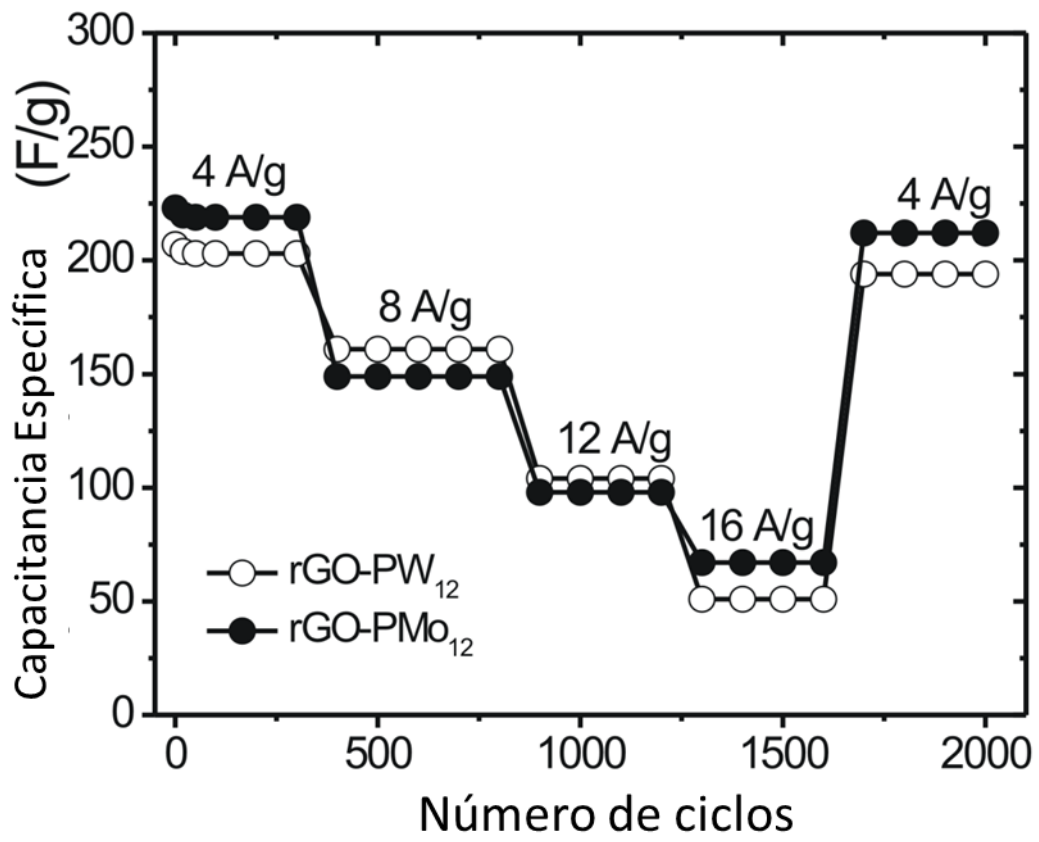


FIG. 27

