



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 603 427

51 Int. Cl.:

H01M 8/20 (2006.01) H01M 8/18 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 07.08.2013 PCT/JP2013/071427

(87) Fecha y número de publicación internacional: 24.12.2014 WO14203410

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 07.08.2013 E 13887572 (9)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 02.11.2016 EP 2876719

54 Título: Batería de flujo redox que incluye un electrolito y uso de un electrolito en una batería de flujo redox

(30) Prioridad:

21.06.2013 JP 2013131101

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 27.02.2017

(73) Titular/es:

SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
5-33 Kitahama 4-chome
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0041, JP

(72) Inventor/es:

DONG, YONGRONG; SEKINE, RYOJUN; KAKU, HIROKAZU Y KUBATA, MICHIRU

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

DESCRIPCIÓN

Batería de flujo redox que incluye un electrolito y uso de un electrolito en una batería de flujo redox

Campo técnico

15

20

25

30

40

45

50

55

60

65

La presente invención se refiere a una batería de flujo redox que incluye un electrolito para una batería de flujo redox y al uso de un electrolito en una batería de flujo redox.

10 Antecedentes en la técnica

Recientemente, con el fin de abordar el calentamiento global, se ha llevado a cabo activamente en el mundo la generación de energía mediante el uso de energía natural (lo que se denomina energía renovable) tal como la generación de energía solar fotovoltaica y la generación de energía eólica. La producción de esta generación de energía se ha visto afectada significativamente por condiciones naturales tales como el tiempo atmosférico. Por lo tanto, se ha predicho que un aumento en la proporción de la energía derivada de energía natural con respecto a la producción total de generación de energía causará problemas durante la operación de sistemas de energía tales como dificultad en el mantenimiento de frecuencias y tensiones. Con el fin de abordar estos problemas, se pueden instalar baterías de almacenamiento de gran capacidad para conseguir, por ejemplo, suavizar las variaciones de producción y nivelar la carga.

Entre las baterías de almacenamiento de gran capacidad, se encuentra la batería de flujo redox. La batería de flujo redox es una batería secundaria que incluye una celda de batería que tiene un electrodo positivo, un electrodo negativo, y una membrana interpuesta entre los mismos y se configura para cargarse y descargarse mientras se suministra un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo a la celda de batería. En general, tales electrolitos de batería de flujo redox usados para las baterías de flujo redox emplean, como material activo, un elemento metálico que experimenta un cambio de valencia por oxidación-reducción. Por ejemplo, existe una batería de flujo redox basada en hierro (Fe²⁺/Fe³⁺)-cromo (Cr³⁺/Cr²⁺) que emplea iones de hierro (Fe) como material activo del electrodo positivo e iones de cromo (Cr) como material activo del electrodo negativo; y una batería de flujo redox basada en vanadio (V²⁺/V³⁺-V⁴⁺/V⁵⁺) que emplea iones de vanadio (V) como materiales activos para los dos electrodos.

Lista de citas

35 Literatura de patente

PTL 1: documento de Publicación de Solicitud de Patente no Examinada Japonesa n.º 2011-233372.

Sumario de la invención

Problema técnico

En general, cuanto mayor es la densidad de energía de las baterías, son más deseables. La densidad de energía se puede aumentar, por ejemplo, aumentando la solubilidad de un material activo en un electrolito o aumentando la utilización de electrolito, es decir, la utilización de material activo. Esta utilización indica la proporción de la capacidad disponible de la batería (capacidad de descarga) con respecto a la capacidad teórica de la batería (Ah) del material activo (capacidad de descarga/capacidad teórica de la batería). La capacidad de descarga indica la diferencia entre la capacidad de la batería en el menor nivel de estado de carga (SOC) y la capacidad de la batería en el mayor nivel de estado de carga.

Sin embargo, en el caso de llevar acabo la carga de un modo tal que se maximice la utilización, en otras palabras, en el caso de aumentar la capacidad de descarga en el mayor nivel de estado de carga, se producen los siguientes problemas. Por lo general, la batería de flujo redox emplea soluciones acuosas como electrolitos. Por lo tanto, durante las reacciones de la batería (en particular, durante la fase final de la operación de carga), en el electrodo negativo, se produce una reacción secundaria de descomposición de agua para generar hidrógeno.

Esta reacción secundaria causa diversos problemas: por ejemplo, (1) la reacción secundaria causa una pérdida de corriente (esta pérdida está causada debido a que la cantidad de electricidad (Ah) que se supone que se usa para la reacción de la batería (cambio de valencia) durante la carga se usa parcialmente para otra reacción tal como la descomposición de agua), que da como resultado una disminución en la cantidad de corriente; (2) la reacción secundaria causa diferentes estados de carga entre los electrodos positivo y negativo, que da como resultado una disminución de la capacidad disponible de la batería; y (3) la reacción secundaria causa el deterioro del electrodo, que da como resultado una disminución de la vida de la batería. Por lo tanto, en las operaciones de batería reales, la tensión de corte de carga (tensión de carga máxima) se ajusta de un modo tal que permita el uso de la batería sin la aparición de la reacción secundaria. De ese modo, es difícil aumentar el estado de carga a un 90% o más.

PTL 1 divulga una batería de flujo redox basada en vanadio en la que al menos un electrolito del electrodo negativo contiene iones metálicos que tienen un potencial inferior que los iones de vanadio. En esta batería de flujo redox, durante la fase final de carga, antes de la aparición de la reacción secundaria, los iones metálicos que tienen un potencial inferior se reducen para suprimir de ese modo la generación de hidrógeno en el electrodo negativo. Como resultado, se puede suprimir la aparición de los problemas (1) a (3) descritos anteriormente y la capacidad de la batería en el mayor nivel de estado de carga se puede aumentar hasta un valor cercano a un 100% de la capacidad teórica. De ese modo, se proporciona una batería de flujo redox que tiene una alta densidad de energía. PTL 1 describe, como ejemplos de iones metálicos que tienen un potencial inferior que los iones de vanadio, iones de cromo (Cr) e iones de cinc (Zn). El documento de Patente WO 2004/099079 A1 se refiere a un método de extracción de compuestos de vanadio de una mezcla que contiene impurezas y formación de una solución electrolítica usando los compuestos de vanadio. El documento de Patente EP 0713257 A1 se refiere a un método para producir una solución electrolítica adecuada para una batería redox, en particular, una solución electrolítica de vanadio trivalente, vanadio tetravalente y/o mezcla de vanadio trivalente y tetravalente de alta pureza. El documento de Patente US4874483 A se refiere generalmente a un método de preparación de un electrolito de batería redox que contiene iones de cromo y/o iones de hierro.

Sin embargo, incluso en el caso de usar la batería de flujo redox de PTL 1, en algunos casos, se genera hidrógeno. En resumen, existe la posibilidad de que los factores que causan la generación de hidrógeno no se hayan identificado completamente.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una batería de flujo redox que incluye un electrolito, permitiendo el electrolito la supresión de la generación de hidrógeno. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar el uso de un electrolito en una batería de flujo redox.

25 Solución al problema

10

15

20

40

45

50

La invención de la presente solicitud proporciona una batería de flujo redox y el uso de un electrolito en una batería de flujo redox como se define en las Reivindicaciones anexas al presente documento.

30 Efectos ventajosos de la invención

El presente electrolito para una batería de flujo redox permite la supresión de la generación de hidrógeno en una batería de flujo redox.

35 Breve descripción de la figura

[Fig. 1] La Figura 1 ilustra el principio de operación de una batería de flujo redox.

Descripción de realizaciones

[Descripción de realizaciones de acuerdo con la invención de la presente solicitud]. Se escribirán en secuencia las características de acuerdo con la invención de la presente solicitud. (A) En el electrolito para la batería de flujo redox (denominado en lo sucesivo en el presente documento electrolito FR), la concentración total de iones de elementos del grupo del platino es 4,5 ppm en masa o menos.

Los inventores de la presente invención han descubierto que la generación de hidrógeno durante la reacción de la batería de una batería de flujo redox (denominada en lo sucesivo en el presente documento batería FR) está influenciada considerablemente por los tipos y las concentraciones de iones de elementos de impureza en el electrolito FR. En particular, los inventores han descubierto que, cuando la concentración total (cantidad total) de iones de elementos del grupo del platino es un cierto valor o más, se estimula la generación de hidrógeno; y, mediante la especificación de esta cantidad total, la generación de hidrógeno se puede suprimir. De ese modo, el electrolito FR de acuerdo con la presente realización también permite la supresión de la generación de hidrógeno, lo que da como resultado un aumento en la densidad de energía de la batería FR.

En el presente documento, la expresión "iones de elemento" incluye colectivamente los iones de cualquier valencia generados a partir del mismo elemento. De forma similar, el término "concentración" indica la concentración total de iones de cualquier valencia generados a partir del mismo elemento. La expresión "iones de elementos de impureza" indica iones de elemento que están contenidos en el electrolito FR y no contribuyen a ninguna reacción de la batería. Por lo tanto, iones de elemento incluye un material activo; sin embargo, el material activo, que contribuye a la reacción de la batería, no está incluido en los iones de elementos de impureza. Los iones de elementos del grupo del platino, que no contribuyen a ninguna reacción de batería, son iones de elementos de impureza. La expresión "elementos del grupo del platino" incluye colectivamente rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), osmio (Os), iridio (Ir), y platino (Pt).

(B) Los iones de elementos del grupo del platino satisfacen al menos uno de los siguientes apartados (1) a (3) en términos de concentración:

- (1) la concentración de iones de rodio (Rh) es 1 ppm en masa o menos,
- (2) la concentración de iones de paladio (Pd) es 1 ppm en masa o menos, y
- (3) la concentración de iones de iridio (Ir) es 1 ppm en masa o menos.
- 5 Además, (4) la concentración de iones de platino (Pt) es preferentemente 1 ppm en masa o menos.

Entre los iones de elementos del grupo de platino, en particular, los iones de elementos del grupo de platino descritos anteriormente tienden a estimular la generación de hidrógeno. Por lo tanto, las concentraciones de estos iones de elementos del grupo del platino en el electrolito FR se ajustan para suprimir de ese modo la generación de hidrógeno durante la reacción de la batería, en particular, durante la fase final de carga. Como resultado, la utilización de material activo se puede aumentar para aumentar de ese modo la densidad de energía de la batería FR.

(C) En el electrolito FR de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones (A) y (B), preferentemente, la concentración de iones de V es 1 mol/l o más y 3 mol/l o menos, la concentración de ácido sulfúrico libre es 1 mol/l o más, y 4 mol/l o menos, la concentración de ácido fosfórico es 1,0 x 10⁻⁴ mol/l o más y 7,1 x 10⁻¹ mol/l o menos, la concentración de amonio es 20 ppm en masa o menos, y la concentración de silicio es 40 ppm en masa o menos.

Un electrolito FR que tiene tal composición puede suprimir la generación de hidrógeno durante la reacción de la batería, en particular, durante la fase final de carga. Como resultado, la utilización de material activo se puede aumentar para aumentar de ese modo la densidad de energía de la batería FR. Además, como se describe posteriormente, el electrolito FR que tiene tal composición puede suprimir la generación de precipitado durante la reacción de la batería y, como resultado, puede suprimir la degradación del rendimiento de la batería a lo largo del tiempo.

(D) La batería FR de acuerdo con la presente invención incluye el electrolito FR descrito anteriormente.

La batería FR de acuerdo con la presente invención incluye el electrolito FR en el que se suprime la generación de hidrógeno. Como resultado, la degradación del rendimiento de la batería a lo largo del tiempo se puede suprimir y la batería FR puede tener una mayor densidad de energía.

[Detalles de realizaciones de acuerdo con la invención de la presente solicitud]

Los electrolitos FR para su uso en la invención de la presente solicitud se describirán a continuación por referencia a la figura. Sin embargo, la presente invención no está limitada a estas realizaciones. El alcance de la presente invención se indica mediante las Reivindicaciones.

Por referencia a la Figura 1, se describirá una batería FR y un electrolito FR de acuerdo con las realizaciones, a modo de ejemplo, con una batería FR 1 que emplea iones de V como material activo del electrodo positivo y material activo del electrodo negativo. En la Figura 1, las flechas con línea continua indican cambios en la valencia durante la carga y las flechas con línea discontinua indican cambios en la valencia durante la descarga. La Figura 1 indica solo valencias representativas de los materiales activos (iones de V) y los materiales activos pueden tener valencias distintas de las indicadas en la Figura 1. Puede estar contenido un material activo distinto de los iones de V.

45 < Configuración global de la batería FR>

10

30

40

50

60

De forma representativa, la batería FR 1 está conectada a través de un convertidor de corriente alterna/corriente continua en una posición intermedia entre la unidad de generación de energía (por ejemplo, un generador de energía solar fotovoltaica, un generador de energía eólica, u otra central de energía habitual) y una carga (por ejemplo, un consumidor). La batería FR 1 se carga con la energía generada por la unidad de generación de energía para almacenar de ese modo la energía, o se descarga para proporcionar la energía almacenada a la carga. Como las baterías FR existentes, la batería FR 1 incluye una celda 100 de batería y un mecanismo de circulación (tanques, conductos, bombas) para suministrar electrolitos a la celda 100 de batería.

55 (Celda de batería y mecanismo de circulación)

La celda 100 de batería de la batería FR 1 incluye una celda 102 de electrodo positivo que tiene un electrodo positivo 104 en la misma, una celda 103 de electrodo negativo que tiene un electrodo negativo 105 en la misma, y una membrana 101 que separa las celdas 102 y 103 entre sí y que es permeable a iones. La celda 102 de electrodo positivo está conectada a un tanque 106 de electrodo positivo que almacena un electrolito de electrodo negativo está conectada a un tanque 107 de electrodo negativo que almacena un electrolito de electrodo negativo, a través de los conductos 108 y 110. La celda 103 de electrodo negativo, a través de los conductos 109 y 111. Los conductos 108 y 109 están equipados con las bombas 112 y 113 para hacer circular los electrolitos por los electrodos, respectivamente. En la celda 100 de batería, el electrolito de electrodo positivo del tanque 106 de electrodo positivo y el electrodo negativo del tanque 107 de electrodo negativo se suministran a la celda 102 de electrodo positivo (electrodo positivo 104) y la celda 103 de electrodo negativo (electrodo negativo 105) por circulación,

respectivamente, a través de los conductos 108 a 111 y con las bombas 111 y 113, para cargar y descargar la batería a través de los cambios en la valencia de los iones metálicos (iones de V en esta realización) que sirven como materiales activos en los electrolitos de los electrodos.

La celda 100 de batería se usa normalmente de una forma denominada pila de celdas en la que se apilan una pluralidad de celdas. Cada celda incluye, como componentes, el electrodo positivo 104 (celda 102 de electrodo positivo), el electrodo negativo 105 (celda 103 de electrodo negativo), y la membrana 101. Para la pila de celdas, se usan armazones de celda: cada armazón de celda incluye una placa bipolar (no se muestra), sobre una superficie de la cual se va a disponer el electrodo negativo 105; y un armazón (no se muestra) que tiene orificios de suministro de líquido para suministrar los electrolitos y suministros de drenaje del líquido para drenar los electrolitos, y formado en la periferia de la placa bipolar. Al apilar una pluralidad de armazones de celda, los orificios de suministro de líquido y los orificios de drenaje de líquido forman rutas de fluido para los electrolitos. Las rutas de fluido están conectadas a los conductos 108 a 111. La pila de celdas se estructura por apilamiento de un armazón de celda, el electrodo positivo 104, la membrana 101, el electrodo negativo 105, un armazón de celda, etc., en este orden. La estructura básica de la batería FR se puede seleccionar de forma apropiada entre estructuras conocidas.

(Electrolito FR)

El electrolito FR de la presente realización es un líquido en el que están contenidos iones de elementos que sirven como material activo en un disolvente; y el líquido contiene, a una concentración muy baja, iones de elementos del grupo del platino. Además, como es obvio partir de los Ejemplos de ensayo descritos posteriormente, si fuera necesario, las concentraciones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado se pueden ajustar a valores predeterminados o menos. En esta realización, se usa como electrolito de electrodo positivo y electrolito FR que contiene iones de V como material activo. En estos electrolito de electrodo positivo y electrolito de electrodo negativo, los iones de V tienen preferentemente una valencia promedio de 3,3 o más y 3,7 o menos y la concentración de iones de V es preferentemente 1 mol/l o más y 3 mol/l o menos. Más preferentemente, la valencia promedio es 3,4 o más y 3,6 o menos y la concentración de iones de V es 1,5 mol/l o más y 1,9 mol/l o menos.

30

40

45

El disolvente del electrolito FR puede ser, por ejemplo, una solución acuosa de al menos uno seleccionado entre H₂SO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄, H₃PO₄, H₄P₂O₇, K₂HPO₄, Na₃PO₄, K₃PO₄, HNO₃, KNO₃, HCI, y NaNO₃. Alternativamente, el disolvente del electrolito FR puede ser un disolvente de ácido orgánico.

35 [lones de elementos del grupo del platino]

Los inventores de la presente invención realizaron estudios y, como resultado, han descubierto los siguientes hallazgos: cuando la concentración total de iones de elementos del grupo del platino en un electrolito FR se ajusta a 4,5 ppm en masa o menos, la generación de hidrógeno se puede suprimir de forma eficaz. Los inventores también han descubierto que los iones de elementos del grupo del platino descritos a continuación estimulan particularmente la generación de hidrógeno; y las concentraciones de estos iones de elementos del grupo del platino también satisfacen preferentemente las concentraciones descritas a continuación.

- (1) iones de Rh: 1 ppm en masa o menos
- (2) iones de Pd: 1 ppm en masa o menos
- (3) iones de Ir: 1 ppm en masa o menos
- (4) iones de Pt: 1 ppm en masa o menos

[Ajuste de la concentración de iones de elementos de impureza]

50

55

60

Con el fin de preparar un electrolito FR en el que se haya ajustado la concentración total de iones de elementos de impureza, es preferente usar una materia prima de material activo y un disolvente (por ejemplo, ácido sulfúrico) que tengan un contenido mínimo de iones de elementos de impureza. Sin embargo, por ejemplo, durante las etapas de producción, pueden entrar iones de elementos de impureza en un electrolito FR. Por lo tanto, si fuera necesario, la concentración total de iones de elementos de impureza se puede disminuir sometiendo al electrolito FR a un proceso conocido tal como sedimentación por coagulación, extracción con disolvente, filtración usando resina de quelato, deposición electrolítica, o separación con membrana. En particular, la filtración usando resina de quelato es preferente debido a que, mediante el ajuste de las propiedades de la resina de quelato o el pH del electrolito FR, se pueden retirar por filtración selectivamente iones de elementos específicos. La filtración se puede llevar a cabo haciendo pasar un electrolito FR, por ejemplo, a través de un filtro de resina de quelato o una columna empaquetada con perlas de resina de quelato.

[Otra clasificación]

Los inventores de la presente invención han descubierto los siguientes hallazgos: cuando los iones de elementos del grupo del platino se clasifican en iones de elementos que pertenecen al grupo 9 (iones de elementos del grupo 9),

iones de elementos que pertenecen al grupo 10 (iones de elementos del grupo 10), e iones de elementos que pertenecen otros grupos (denominados en lo sucesivo en el presente documento iones de elementos de otros grupos), los iones de elementos del grupo 9 y los iones de elementos del grupo 10 satisfacen preferentemente ciertas concentraciones totales.

10

Los iones de elementos del grupo 9 y los iones de elementos del grupo 10 incluyen iones de elementos del grupo del platino que estimulan la generación de hidrógeno. Dado que los elementos del mismo grupo tienen propiedades similares, a menudo se pueden retirar con las mismas condiciones (individuales) durante la retirada de iones de elementos de impureza de un electrolito FR. En el caso en que sea difícil retirar iones de elementos del grupo 9 o iones de elementos del grupo 10, se puede ajustar la concentración total de iones de elementos de un grupo que se retire fácilmente. Por lo tanto, en el caso de esta clasificación, no es necesario cambiar las condiciones con el fin de retirar iones de elementos individuales.

De ese modo, esta clasificación permite la producción eficaz de un electrolito FR. En este caso, en un electrolito FR 15 en el que la concentración total de iones de elementos del grupo del platino es 4,5 ppm en masa o menos, los iones de elementos del grupo del platino satisfacen preferentemente al menos uno de los siguientes apartados (a) y (b):

- (a) la concentración total de iones de elementos del grupo 9 es 2 ppm en masa o menos, y
- (b) la concentración total de iones de elementos del grupo 10 es 2 ppm en masa o menos.

20

25

Esto es debido a que la generación de hidrógeno en las baterías FR se puede suprimir de forma eficaz.

Además, cuando un grupo constituido por iones de elementos del grupo del platino e iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado descrito posteriormente se clasifica en en grupo 9, grupo 10, y otros grupos, satisfaciendo al menos una de la concentración total del apartado (a) anterior que es 4 ppm en masa o menos y la concentración total del apartado (b) anterior que es 7 ppm en masa o menos, se puede suprimir la generación de hidrógeno y además la generación de precipitado.

[Otros]

30

35

En el caso en que un electrolito FR contenga vanadio como material activo y ácido sulfúrico como disolvente, preferentemente, la concentración de iones de V es 1 mol/l o más y 3 mol/l o menos, la concentración de ácido sulfúrico libre es 1 mol/l o más y 4 mol/l o menos, la concentración de ácido fosfórico es 1,0 x 10⁻⁴ mol/l o más y 7,1 x 10⁻¹ mol/l o menos, la concentración de amonio (NH₄) es 20 ppm en masa o menos, y la concentración de silicio (Si) es 40 ppm en masa o menos.

Mediante el ajuste de las concentraciones de jones de V y la concentración de ácido sulfúrico libre de un modo tal que satisfagan los intervalos específicos descritos anteriormente, la valencia promedio en el electrolito FR se hace aproximadamente 3,3 o más y aproximadamente 3,7 o menos. El electrolito FR que satisface tal valencia promedio, 40 como electrolito de electrodo positivo y también como electrolito de electrodo negativo, está altamente equilibrado en 45

términos de concentraciones de iones de V de valencias individuales. Por lo tanto, una batería FR que emplea un electrolito FR que satisface tal valencia promedio puede tener una capacidad muy alta. Además, al establecer la concentración de ácido fosfórico para que esté en el intervalo específico descrito anteriormente y al establecer la concentración de NH₄ en la concentración específica descrita anteriormente o menos, la precipitación de precipitado (por ejemplo, compuesto de amonio-vanadio) durante la reacción de la batería se puede suprimir. Además, dado que el Si puede causar un efecto adverso en la membrana, la concentración de Si se aiusta a la concentración específica

descrita anteriormente o menos, de un modo tal que el efecto adverso se puede suprimir.

(Tanques y conductos)

50

55

60

65

El tanque 106 de electrodo positivo, el tanque 107 de electrodo negativo, y los conductos 108 a 111 son miembros que entran en contacto con el electrolito FR. Por lo tanto, estos miembros (106 a 111) pueden contener o tienen en los mismos iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado durante la reacción de la batería o iones de elementos del grupo del platino. En tal caso, a medida que se operara la batería FR 1, puede haber un aumento en los contenidos de los iones de elementos de impureza y los iones de elementos del grupo del platino en el electrolito FR. Por esa razón, estos miembros (106 a 111) se forman preferentemente con materiales que no contienen iones de elementos de impureza o iones de elementos del grupo del platino. Además, las etapas para producir estos miembros (106 a 111) se lleva a cabo preferentemente con cosas que no contengan iones de elementos de impureza o iones de elementos del grupo del platino (por ejemplo, un agente de liberación para moldes para producir los miembros, no conteniendo el agente de liberación iones de elementos de impureza o iones de elementos del grupo del platino). Algunos ejemplos de materiales que forman los miembros (106 a 111) incluyen un homopolímero de etileno que tiene una densidad (ASTM D 1505) en el intervalo de 0,080 g/cm³ o más y 0,960 g/cm³ o menos y tiene una tasa de flujo en estado fundido (ASTM D 1238, condiciones de medición: 190 °C, carga de 2,16 kg) en un intervalo de 0,01 g/10 min o más y 20 g/10 min o menos; y un copolímero de etileno-α olefina que tiene una densidad y una tasa de flujo en estado fundido que están dentro de los intervalos descritos anteriormente. Estas descripciones de los miembros (106 a 111) se aplican de forma similar a los tanques de transporte para transportar el electrolito FR.

<Ejemplo de ensayo 1>

5 En el Ejemplo de ensayo 1, se llevaron a cabo ensayos de carga y descarga teniendo en cuenta las baterías FR usadas de forma práctica. Se prepararon un electrodo positivo y un electrodo negativo que tenían un área de electrodo de 500 cm² y se formaron con carbono. La masa total de estos electrodos fue aproximadamente 35 g. Con respecto a los electrolitos FR, se prepararon tres electrolitos FR que tenían diferentes concentraciones de iones de elementos de impureza. Estos electrolitos FR se usaron para producir baterías FR de tres tipos que tenían una capacidad de 2 horas. Los electrolitos FR preparados tienen la siguiente composición básica común.

(Composición básica común)

- Concentración de iones de V: 1,7 mol/l
- Valencia promedio de iones de V: 3,5
- Concentración de ácido sulfúrico libre: 2,0 mol/l
- · Concentración de ácido fosfórico: 0,14 mol/l
- Concentración de silicio: 40 ppm en masa o menos
- Concentración de amonio: 20 ppm en masa o menos

20

25

30

15

La Tabla I describe las concentraciones de iones de elementos de impureza de los electrolitos FR usados en este Ejemplo de ensayo. Los valores de la Tabla I son concentraciones (ppm en masa). Las concentraciones de los iones de elementos de impureza se ajustaron, cuando fue necesario, haciendo pasar los electrolitos FR a través de columnas empaquetadas con resina de quelato. Las concentraciones de los iones de elementos de impureza se midieron como sigue a continuación. La concentración de los iones de CI se midió con un sistema de cromatografía de iones (fabricado por NIPPON DIONEX K. K., ICS-1500). Las concentraciones de iones de Na e iones de K se midieron con un espectrofotómetro de absorción atómica Zeeman polarizada (fabricado por Hitachi High-Tech Fielding Corporation, Z-6100). Las concentraciones de los demás iones de elementos de impureza se midieron con un espectrómetro de emisión ICP (fabricado por SHIMADZU CORPORATION, ICPS-8100) o un espectrómetro de masas ICP (fabricado por Agilent Technologies. Inc., Agilent 7700 ICP-MS).

[Tabla I]

	Eje	mplo de ensayo	
	1-1	1-2	1-3
Na	25,1	28,1	31,5
Mg	18,9	17,5	22,4
Al	11,4	14,1	17,5
CI	18,5	19	24,5
К	19	15,5	21,8
Ca	16,5	20,5	34,8
Cr	9,5	8,5	11,4
Mn	0,8	0,8	1,2
Fe	32,5	38	42,5
Со	1,5	1,8	3,5
Ni	1	4,4	6,1
Cu	0,5	0,9	1,5
Zn	0,7	0,7	1,8
As	0,9	0,8	2,1
Мо	19	14,5	22,4
Rh	0,9	0,9	1,2
Pd	0,8	0,5	1,1
Sb	0,9	0,6	1,2
Ir	0,5	0,8	1,2

Pt	0,4	0,7	1,5
Total	179,3	188,6	251,2
Generación de precipitado	No se produjo	No se produjo	Se produjo
Aumento de la resistencia de la celda	No se produjo	No se produjo	Se produjo
Generación de hidrógeno	No se produjo	No se produjo	Se produjo
* Los valores de la Tabla se	dan en unidade	s de ppm en ma	sa

Cada batería FR se sometió a un ensayo de carga y descarga durante 20 ciclos y se determinó si se producía generación de precipitado, aumento de la resistencia de la batería (resistencia de la celda), y generación de hidrógeno. La generación de precipitado se observó mediante inspección visual. La generación de hidrógeno se detectó con un detector de gas combustible (fabricado por New Cosmos Electric Co., Ltd., XP-311A). Con respecto a la resistencia de la celda, se midieron la tensión promedio y la corriente promedio durante la carga y la descarga y se determinó la resistencia de la celda como tensión promedio/corriente promedio. Se comparó la resistencia de la celda en el primer ciclo con la resistencia de la celda en el ciclo final para determinar de ese modo si aumentaba la resistencia de la celda. Las condiciones de carga y descarga fueron las que siguen a continuación.

(Condiciones de carga y descarga)

Modo de carga-descarga: corriente constante

Densidad de corriente: 70 (mA/cm²) Tensión de final de carga: 1,55 (V) Tensión de final de descarga: 1,00 (V)

Temperatura: 25 °C

10

15

20

25

La Tabla I indica que, en los ensayos, en el Ejemplo de ensayo 1-1 y el Ejemplo de ensayo 1-2 en los que la concentración total de los iones de elementos de impureza fue 190 ppm en masa o menos, no se detectó ninguna generación de hidrógeno, y no se observó ninguna generación de precipitado ni ningún aumento de la resistencia de la celda. Por el contrario, con respecto al electrolito FR usado en el Ejemplo de ensayo 1-3 en el que la concentración total de iones de elementos de impureza fue más de 250 ppm en masa, se detectó la generación de hidrógeno en el electrodo negativo y también se observó la generación de precipitado en el electrodo positivo y un aumento de la resistencia de la celda. En resumen, se demostró que la cantidad de iones de elementos de impureza afecta a la generación de hidrógeno y a la generación de precipitado.

<Ejemplo de ensayo 2>

En vista de los resultados del Ejemplo de ensayo 1, con el fin de identificar, entre los iones de elementos de impureza, los que estimulan la generación de hidrógeno, los iones de elementos de impureza se clasificaron en elementos metálicos y elementos no metálicos. Además, los elementos metálicos se clasificaron en elementos metálicos pesados y elementos metálicos ligeros; y los elementos metálicos pesados se clasificaron en elementos del grupo del platino y otros elementos. Se preparó una pluralidad de electrolitos de un modo tal que tuvieran diferentes concentraciones totales en términos de iones de elementos de estas clasificaciones y se estudiaron de un modo tal que la clasificación estimulara la generación de hidrógeno. De la Tabla II a la Tabla IV se describen las concentraciones de iones de elementos de impureza de los electrolitos FR usados en este Ejemplo de ensayo. Los valores de las Tablas son concentraciones (ppm en masa). La forma en la que se ajustaron las concentraciones de los iones de elementos de impureza y las condiciones de descarga fueron las mismas que en el Ejemplo de ensayo
 1.

						1	[Tabla II]						
								Ejemplo de ensayo	e ensayo				
				2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
		Grupo del platino	Total 1	4,5 o menos	4,5 o loss	4,5 o menos	4,5 o menos	o menos 4,5 o menos 4,5 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos
			Ö	ω	6	ω	5	13,4	12,7	12,4	11,7	13,5	11,5
			Mn	8,0	8,0	2'0	0,5	3,7	2,1	1,5	1,2	2,1	2,3
			Ре	35	38	30	36	45,5	40,5	42,1	41,2	22,4	40,5
	M		ပိ	_	1,5	1,2	1,4	4,5	4,2	3,1	2,5	3,1	2,3
	pesado	Distinto del	₹	4	4,2	3,8	4	8,8	5,3	5,5	5,8	5,6	5,4
		grupo der platino	no.	7,0	8,0	9'0	9'0	2,9	e	1,3	1,1	1,3	1,3
			Zn.	0,5	7,0	9'0	9'0	2,4	8,1	1,2	2,1	1,4	1,8
Metal			Mo	16	18	15	16	21,9	23	21,8	20,5	21,5	20,7
			gs	8,0	6'0	2'0	8,0	2,4	1,2	1,5	8,	1,8	2
			Total 2	8'99	73,9	9'09	64,9	105,5	93,8	90,4	6,78	72,7	87,8
			Na	20	27	34,5	31	19,8	26,5	31	30,5	31	28,1
			Me	15	18	21,4	23,5	13,7	16,8	21,2	22	20,5	13,4
	404	Motor 1	А	10	13	15,8	16	12,5	13,2	16,1	16,6	16,7	14,2
	<u> </u>	al ligero	×	15	16	22,7	22,5	12,4	16,6	21,4	21	21,3	11,4
			Ca	26	28	34,6	36,1	24,1	21,7	30,5	31	31,5	31,4
			Total 3	98	102	129	129,1	82,5	94,8	120,2	121,1	121	98,5
	Total 2	al 2 + To	Total 3	152,8	175,9	189,6	194	188	188,6	210,6	209	193,7	186,3
			CI	15	18	23	21	25	22,2	4,8	4	20,5	21,6
	No metal	la!	As	8,0	8,0	1,5	1,8	2	1,5	0,7	9'0	1,3	2,1
			Total 4	15,8	18,8	24,5	22,8	27	23,7	5,5	4,6	21,8	23,7
Γ-	Total 2 + T	Total 2 + Total 3 + Total 4	4	168,6	194,7	214,1	216,8	215	212,3	216,1	213,6	215,5	210
0	Seneración	Generación de precipitado	0	No se produjo	No se produjo	No se produjo	Not Se produjo	No se produjo	No se produjo				

					Ejemplo d	⊑jemplo de ensayo				
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
Aumento de la resistencia de la celda	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo
Generación de hidrógeno	Not Se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo				
* Los valores de la Tabla se dan en unidades de ppm en l	ades de ppm e	n masa								

							[Tabla III]						
								Ejemplo c	Ejemplo de ensayo				
				2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	2-19	2-20
		Grupo del platino	Total 1	4,5 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos	45 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos	4,5 o menos
			ö	13	11,3	6	16	11,3	11,5	32	11,5	14,2	15,1
			Mn	2	3	9'0	4,1	2,4	2,5	2,4	1,2	2,1	2,2
			Fe	41	43	68	42	2'09	44,2	43,4	28,7	45,4	45
	Meta		Co	2,3	3	ı	3,5	3,8	3	2,4	2,4	2,4	2,3
	pesado	Distinto	Ξ	5,5	6,3	4,5	œ	2'6	7	1,1	5,1	6,1	6,2
		del platino	Cu	1,5	2	8'0	1,7	3,2	1,9	1,2	5,6	1,2	4,1
			Zn	6,1	1,5	7,0	2,2	4,6	1,6	2,1	2,4	1,8	1,7
Metal			ě	22	24	18	7	31,2	28,1	22,4	20,5	20,5	21
			dS	1,2	6,1	7,0	1,4	5,4	4,1	1,2	8,1		8,1
			Total 2	8,68	95,4	74,2	85,9	122,1	101,2	114,2	79,2	92'6	296
			Na	31,9	31,5	33,5	37,4	15,7	41,2	31,9	34	10,4	31
			Mg	22,4	22,2	22,5	28,1	10,2	35,5	22,7	21,7	22	21,5
	7	() () () () () ()	AI	18,5	16,5	16,4	16,5	11,8	28,9	16,8	16,8	19,4	19,8
	Ž	Metal ligato	¥	25	21	20,6	22,4	14,6	34,5	25,5	27,9	22,4	22,8
			Ca	34,8	31,5	31,8	31,9	22,2	31,7	31,4	35,4	41,7	42,4
			Total 3	132,6	122,7	124,8	136,3	74,5	171,8	128,3	135,8	115,9	137,5
	Τc	Total 2 + Total 3	3	222,4	218,1	199	222,2	196,6	273	242,5	215	211,5	234,2
			CI	22	20,5	24	24,6	24	21	18,5	24,4	28	27,5
	No metal	<u>a</u>	As	1,3	11	1,4	1,4	2,1	1,1	6,0	4,1	4,1	1,5
			Total 4	23,3	21,6	25,4	26	26,1	22,1	19,4	25,8	29,4	29
ř	otal 2 + Tc	Total 2 + Total 3 + Total 4	4	245,7	239,7	224,4	248,2	222,7	295,1	261,9	240,8	240,9	263,2
ð	eneración	Generación de precipitado	op op	Se produjo	Se produjo	Occured	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo
Aument	o de la re	Aumento de la resistencia de la celda	a celda	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo

					Ejemplo d	:jemplo de ensayo				
	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	2-19	2-20
Aumento de la resistencia de la celda	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo					
* Los valores de la Tabla se dan en unidades de ppm en masa	dades de ppm	en masa								

[Tabla IV]

				Ej	emplo de ens	sayo		
		2-21	2-22	2-23	2-24	2-25	2-26	2-27
	Rh	0,5	0,8	1,2	1,1	1,1	1,5	1,4
	Pd	0,5	0,9	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3
Grupo del platino	lr	0,5	0,9	0,5	1,2	1,3	0,8	0,7
	Pt	0,5	0,9	1,1	0,6	1,2	1,3	1,2
	Total	2	3,5	3,9	4	4,8	4,8	4,6
Total de los	s demás	220 o menos	o menos	220 o menos				
Generac precipit		No se produjo						
Aumento resistenci celd	a de la	No se produjo						
Aumento resistenci celd	a de la	No se produjo	No se produjo	No se produjo	No se produjo	Se produjo	Se produjo	Se produjo
* Los valore	s de la Ta	abla se dan ei	n unidades de	ppm en mas	a	•		1

La Tabla II a la Tabla IV indican que, a partir de los ensayos en los que los iones de elementos de impureza se clasificaron de la manera descrita anteriormente, los iones de elementos del grupo del platino contribuyeron a la generación de hidrógeno y los demás iones de elementos de impureza contribuyeron a la generación de precipitado.

Además, la Tabla II a la Tabla IV indican los siguientes hechos.

10

15

- Cuando la concentración total de iones de elementos del grupo del platino es 4,5 ppm en masa o menos, se puede suprimir la generación de hidrógeno.
- Cuando la concentración total de los iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado es 220 ppm en masa o menos, se puede suprimir la generación de precipitado.
- Entre los iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado, la concentración total de iones de elementos metálicos es preferentemente 195 ppm en masa o menos (por ejemplo, por referencia al Ejemplo de ensayo 2-4).
- Entre los iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado, la concentración total de iones de elementos no metálicos es preferentemente 21 ppm en masa o menos (por ejemplo, por referencia al Eiemplo de ensavo 1-2).
- Entre los iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado, la concentración total 20 de iones de elementos metálicos pesados es preferentemente 85 ppm en masa o menos (por ejemplo, por referencia a y comparando el Ejemplo de ensayo 1-2 y el Ejemplo de ensayo 1-3).
 - Entre los iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado, la concentración total de iones de elementos metálicos ligeros es preferentemente 120 ppm en masa o menos (por ejemplo, por referencia a y comparando el Ejemplo de ensayo 1-2 y el Ejemplo de ensayo 1-3).
- Entre los iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado, la concentración total 25 de iones de elementos metálicos pesados es preferentemente 85 ppm en masa o menos, y la concentración total de iones de elementos metálicos ligeros es preferentemente 120 ppm en masa o menos (por ejemplo, por referencia al Ejemplo de ensayo 2-2).
- 30 Los iones de elementos de impureza satisfacen preferentemente lo que se describe a continuación (por ejemplo, por referencia al Tabla I).
- (1) iones de Rh: 1 ppm en masa o menos, (2) iones de Pd: 1 ppm en masa o menos, (3) iones de Ir: 1 ppm en masa o menos, (4) iones de Pt: 1 ppm en masa o menos, (5) iones de Cr: 10 ppm en masa o menos, (6) iones de Mn: 1 ppm en masa o menos, (7) iones de Fe: 40 ppm en masa o menos, (8) iones de Co: 2 ppm en masa o menos, (9) 35 iones de Ni: 5 ppm en masa o menos, (10) iones de Cu: 1 ppm en masa o menos, (11) iones de Zn: 1 ppm en masa o menos, (12) iones de Mo: 20 ppm en masa o menos, (13) iones de Sb: 1 ppm en masa o menos, (14) iones de Na: 30 ppm en masa o menos, (15) iones de Mg: 20 ppm en masa o menos, (16) iones de Al: 15 ppm en masa o menos, (17) iones de K: 20 ppm en masa o menos, (18) iones de Ca: 30 ppm en masa o menos, (19) iones de CI: 20 ppm en 40 masa o menos, (20) iones de As: 1 ppm en masa o menos

La siguiente Tabla V describe los resultados de casos en que los iones de elementos de un grupo constituido por iones de elementos del grupo del platino e iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado se clasificaron en iones de elementos del grupo 9, iones de elementos del grupo 10, e iones de elementos de otros grupos.

5

10

15

		[Tabla V]		
		Eje	mplo de ensayo	
		1-1	1-2	1-3
	Co	1,5	1,8	3,5
Grupo 9	Rh	0,9	0,9	1,2
Grupo 9	lr	0,5	0,8	1,2
	Total 1	2,9	3,5	5,9
	Ni	1	4,4	6,1
Grupo 10	Pd	0,8	0,5	1,1
Grupo 10	Pt	0,4	0,7	1,5
	Total 2	2,2	5,6	8,7
	Na	25,1	28,1	31,5
	Mg	18,9	17,5	22,4
	Al	11,4	14,1	17,5
	CI	18,5	19	24,5
	K	19	15,5	21,8
	Ca	16,5	20,5	34,8
	Cr	9,5	8,5	11,4
Otros grupos	Mn	0,8	0,8	1,2
	Fe	32,5	38	42,5
	Cu	0,5	0,9	1,5
	Zn	0,7	0,7	1,8
	As	0,9	0,8	2,1
	Мо	19	14,5	22,4
	Sb			1,2
	Total 3	174,2	179,5	236,6
Total 1 + Total 2	+ Total 3	179,3	188,6	251,2
Generación de p	recipitado	No se produjo	No se produjo	Se produjo
Aumento de la re de la celo		No se produjo	No se produjo	Se produjo
Generación de h	nidrógeno	No se produjo	No se produjo	Se produjo
* Los valores de l	a Tabla se	dan en unidade	s de ppm en ma	sa

La Tabla V indica que, cuando la concentración total de iones de elementos del grupo del platino es 4,5 ppm en masa o menos, se puede suprimir la generación de hidrógeno; y, además, cuando el total de los iones de elementos de impureza es 224,5 ppm en masa o menos, se pueden suprimir la generación de hidrógeno y la generación de precipitado. Cuando los iones de elementos del grupo del platino se clasifican en iones de elementos del grupo 9, iones de elementos del grupo 10, e iones de elementos de otros grupos, se puede satisfacer al menos una de las siguientes: la concentración total de iones de elementos del grupo 9 es 2 ppm en masa o menos y la concentración total de iones de elementos del grupo 10 es 2 ppm en masa o menos. Cuando los iones de elementos de impureza se clasifican en iones de elementos del grupo 9, iones de elementos del grupo 10, e iones de elementos de otros grupos, se puede satisfacer al menos una de las siguientes: la concentración total de iones de elementos del grupo 9

es 4 ppm en masa o menos, la concentración total de iones de elementos del grupo 10 es 7 ppm en masa o menos, y la concentración total de iones de elementos de otros grupos es 190 ppm en masa o menos.

Con respecto a las descripciones descritas anteriormente, se divulgan además los siguientes aspectos.

(Apéndice 1)

5

10

Un electrolito para una batería de flujo redox (electrolito FR), donde la concentración total de iones de elementos del grupo del platino es 4,5 ppm en masa o menos, y los iones de elementos del grupo del platino satisfacen al menos uno de los siguientes apartados (a) y (b):

- (a) la concentración total de iones de elementos del grupo 9 es 2 ppm en masa o menos, y
- (b) la concentración total de iones de elementos del grupo 10 es 2 ppm en masa o menos.
- 15 (Apéndice 2)

Un electrolito para una batería de flujo redox, donde la concentración total de iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado durante la reacción de la batería es 220 ppm en masa o menos, la concentración total de iones de elementos del grupo del platino es 4,5 ppm en masa o menos, y

cuando los iones de elementos en un grupo constituido por iones de elementos del grupo del platino e iones de elementos de impureza que contribuyen a la generación de precipitado se clasifican en iones de elementos que pertenecen al grupo 9, iones de elementos que pertenecen al grupo 10, e iones de elementos distintos de los iones de elementos que pertenecen al grupo 9 y los iones de elementos que pertenecen al grupo 10, se satisface al menos una de las siguientes apartados (c) a (e):

25

30

35

20

- (c) la concentración total de los iones de elementos que pertenecen al grupo 9 es 4 ppm en masa o menos,
- (d) la concentración total de los iones de elementos que pertenecen al grupo 10 es 7 ppm en masa o menos, y
- (e) la concentración total de los iones de elementos distintos de los iones de elementos que pertenecen al grupo
- 9 y los iones de elementos que pertenecen al grupo 10 es 190 ppm en masa o menos.

Aplicabilidad industrial

Un electrolito para una batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención se puede usar de forma adecuada como electrolito de una batería de flujo redox, que es una batería secundaria. Una batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención se puede usar de forma adecuada como batería para nivelado de carga o para la prevención de caídas de tensión y cortes de energía.

Lista de símbolos de referencia

40	1	batería de flujo redox (batería FR)
	100	celda de batería
	101	membrana
	102	celda de electrodo positivo
	103	celda de electrodo negativo
45	104	electrodo positivo
	105	electrodo negativo
	106	tanque de electrodo positivo
	107	tanque de electrodo negativo
	108 a 111	conductos
50	112, 113	bombas

ES 2 603 427 T3

REIVINDICACIONES

- 1. Una batería de flujo redox que comprende un electrolito, comprendiendo el electrolito iones de vanadio como material activo, donde la concentración total de iones de elementos del grupo del platino es 4,5 ppm en masa o menos, y donde los iones de elementos del grupo del platino satisfacen al menos uno de los siguientes apartados (1) a (3) en términos de concentración:
 - (1) la concentración de iones de rodio es 1 ppm en masa o menos,
 - (2) la concentración de iones de paladio es 1 ppm en masa o menos, y
 - (3) la concentración de iones de iridio es 1 ppm en masa o menos.
 - 2. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1, donde los iones de elementos del grupo del platino satisfacen el siguiente apartado (4) en términos de concentración:
- 15 (4) la concentración de iones de platino es 1 ppm en masa o menos.
 - 3. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la concentración de los iones de vanadio es 1 mol/l o más y 3 mol/l o menos, la concentración de ácido sulfúrico libre es 1 mol/l o más y 4 mol/l o menos, la concentración de ácido fosfórico es 1,0 x 10⁻⁴ mol/l o más y 7,1 x 10⁻¹ mol/l o menos, la concentración de amonio es 20 ppm en masa o menos, y la concentración de silicio es 40 ppm en masa o menos.
 - 4. Uso de un electrolito en una batería de flujo redox, comprendiendo el electrolito iones de vanadio como material activo, donde la concentración total de iones de elementos del grupo del platino es 4,5 ppm en masa o menos, y donde los iones de elementos del grupo del platino satisfacen al menos uno de los siguientes apartados (1) a (3) en términos de concentración:
 - (1) la concentración de iones de rodio es 1 ppm en masa o menos,
 - (2) la concentración de iones de paladio es 1 ppm en masa o menos, y
 - (3) la concentración de iones de iridio es 1 ppm en masa o menos.
 - 5. El uso de acuerdo con la reivindicación 4, donde los iones de elementos del grupo del platino satisfacen el siguiente apartado (4) en términos de concentración:
 - (4) la concentración de iones de platino es 1 ppm en masa o menos.
 - 6. El uso de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, donde la concentración de los iones de vanadio es 1 mol/l o más y 3 mol/l o menos, la concentración de ácido sulfúrico libre es 1 mol/l o más y 4 mol/l o menos, la concentración de ácido fosfórico es 1,0 x 10⁻⁴ mol/l o más y 7,1 x 10⁻¹ mol/l o menos, la concentración de amonio es 20 ppm en masa o menos, y la concentración de silicio es 40 ppm en masa o menos.

10

20

25

30

35

FIG. 1

