

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 653**

21 Número de solicitud: 201730828

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)

C01B 32/158 (2007.01)

C02F 101/20 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.06.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

26.12.2018

71 Solicitantes:

**FUNDACIÓN IMDEA MATERIALES (50.0%)
Eric Kandel, 2 - Tecnogetafe
28906 Getafe (Madrid) ES y
FUNDACIÓN IMDEA ENERGÍA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**VILATELA, Juan José;
SANTOS SANTOS, Cleis;
GARCÍA-QUISMONDO HERNÁIZ, Enrique y
PALMA DEL VAL, Jesús**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Electrodo para desionización capacitiva**

57 Resumen:

Electrodo para desionización capacitiva.

La presente invención se refiere a un electrodo para desionización capacitiva que comprende un material compuesto, en el que el material compuesto comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de óxido de metal. La invención también se refiere a un método para la preparación de dicho electrodo, a un dispositivo para desionización capacitiva que comprende al menos uno de dichos electrodos y al uso de dicho dispositivo para desionización capacitiva para purificación de agua.

ES 2 694 653 A1

DESCRIPCIÓN

Electrodo para desionización capacitiva

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de la desionización capacitiva y, más particularmente, al campo de los electrodos adecuados para dispositivos de desionización capacitiva.

10

Antecedentes

La disponibilidad de agua limpia asequible es uno de los retos tecnológicos, sociales y económicos clave del siglo XXI. Como consecuencia, hay un gran interés en el desarrollo de tecnologías de desalinización. En los últimos años, ha surgido la desionización capacitiva (CDI, *capacitive deionization*) como una tecnología robusta, energéticamente eficiente y rentable para la desalinización de agua potable. CDI es un procedimiento electroquímico de tratamiento de agua que se basa en el concepto de supercondensador electroquímico, que permite la purificación de agua salina o la recuperación de metales pesados mediante la adsorción de especies iónicas en la superficie de electrodos al tiempo que se almacena energía simultáneamente.

Los sistemas CDI más recientes utilizan normalmente carbono de alta superficie en una variedad de formas como material activo de electrodo. Los primeros materiales empleados en CDI en la década de 1960 por Caudle *et al.* (*Electrochim. Acta.* 1967, 12(12), 1655–1664) y en la década de 1970 por Johnson *et al.* (*J. Electrochem. Soc.* 1971, 118 (3), 510–517) fueron electrodos basados en carbono poroso: carbono activado, grafito o negro de carbono. Durante esos años, Johnson *et al.* publicaron un estudio que describía la teoría de la doble capa electroquímica (EDL, *electrochemical double layer*) y los mecanismos responsables de la adsorción iónica en la desmineralización electroquímica (“The electrosorb processes for desalting water”, 1970, 516, Washington D.C., Dpto. de Interior de los EE.UU.). En 1990, Farmer *et al.* introdujeron un nuevo material basado en carbono para electrodos para CDI: aerogeles de carbono (Low level waste conference, Orlando, 1995). El desarrollo de electrodos de aerogeles de carbono así como la publicación del primer análisis sobre consumo de energía, establecieron un punto de inflexión en la tecnología CDI ya que despertaron el interés sobre esta tecnología.

35

En los últimos 15 años, el número de estudios publicados sobre materiales de electrodo para CDI ha aumentado exponencialmente. La tendencia observada desde 2010 hasta ahora podría asociarse al estudio y el desarrollo de nuevos materiales como grafeno o nanomateriales compuestos particulados, y su aplicación a sistemas CDI. En los últimos 2 años, por ejemplo, han aparecido dos publicaciones de revisión sobre materiales de electrodo para CDI (B. Jia y W. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.* 2016, 11, 64; y Liu *et al.* *RSC Adv.* 2015, 5, 15205-15225). En particular, Liu *et al.* revisaron diferentes resultados publicados sobre materiales carbonosos evaluados como electrodos para CDI, tales como carbonos activados, grafeno, nanotubos de carbono y un polímero conductor (polianilina).

De manera relevante, se ha informado sobre los nanotubos de carbono y otros nanocarbons como materiales atractivos para electrodos para CDI debido a sus notables propiedades mecánicas, eléctricas, químicas, ópticas y térmicas. En comparación con aerogeles o carbonos activados, la principal ventaja es la posibilidad de fabricación de electrodos en los que los poros están conectados formando una red conductora monodimensional. Esto permite la creación de una distribución de carga continua en la superficie del electrodo que permite un mejor rendimiento en cuanto a una menor resistencia y mejor difusión iónica, lo que conduce a una mayor densidad de potencia. Sin embargo, estos ejemplos de electrodos para CDI basados en nanocarbono se fabrican mediante procedimientos discontinuos a escala de laboratorio que no se prestan a la ampliación a escala. Además, requieren el uso de un colector de corriente que soporte el material de carbono y proporcione un contacto eléctrico con el mismo.

La patente estadounidense n.º 9057139 describe un electrodo de tipo intercalado para la recuperación de iones de metal que comprende una lámina de colector de corriente recubierta con una capa de carbono poroso y una capa de adsorbente recubierta encima de la superficie de la capa de carbono poroso. La lámina de colector de corriente puede estar formada por un metal conductor, una placa de grafito o una película de polímero recubierta con carbono conductor. La capa de carbono poroso puede estar formada por carbono activo, aerogel de carbono, o una mezcla de los mismos con una disolución de aglutinante. La capa de adsorbente puede comprender un óxido de litio y manganeso.

La patente estadounidense n.º 9057139 describe un electrodo de tipo intercalado para un dispositivo de desionización capacitiva preparado mediante un método de síntesis de varias etapas, comprendiendo el electrodo una lámina de carbono activo como fase activa y una

capa de aglutinante de poliuretano recubierta sobre la superficie del carbono activo, una lámina de agente conductor y una capa de colector de corriente.

5 La patente estadounidense n.º 8216445 da a conocer un dispositivo de desionización capacitiva que comprende dos electrodos de material compuesto contruidos cada uno a partir de una lámina de material conductor y una lámina de material compuesto poroso que comprende un óxido aislante y un óxido no aislante.

10 En todos los electrodos para dispositivos CDI anteriores, la fase activa y el colector de corriente se forman normalmente por separado, creando una resistencia interfacial entre ellos que reduce la eficiencia de carga y la captación de energía, lo que conduce a un aumento del consumo de energía del sistema CDI.

15 El documento US 8.518.229 describe una lámina integrada de fase activa-colector de corriente para dispositivos CDI. Sin embargo, es necesario el uso de un aglutinante para mantener la cohesión entre la capa de material activo y la capa de colector de corriente. Además, el colector de corriente, que es un elemento fundamental en los dispositivos CDI actuales, habitualmente una lámina metálica o de grafito, disminuye la flexibilidad del electrodo y, por tanto, limita la conformación del electrodo a láminas y los diseños de los
20 dispositivos CDI a planos.

Además, los procedimientos actuales para la fabricación de electrodos para dispositivos CDI basados en materiales novedosos, tales como nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, materiales compuestos basados en óxidos de metal y carbono activado, son
25 procedimientos discontinuos a escala de laboratorio que se no prestan a la ampliación a escala industrial a corto plazo.

Por tanto, resulta deseable desarrollar electrodos para CDI que sean flexibles, autosoportados, con resistencia eléctrica reducida y que minimicen el número de
30 componentes y etapas de fabricación, y un procedimiento continuo para fabricar los mismos.

Breve descripción de la invención

35 Los autores de la presente invención han desarrollado un electrodo para desionización capacitiva en el que la fase activa y el colector de corriente se incluyen en un solo elemento, es decir un material compuesto. Por consiguiente, el electrodo de la presente invención tiene

una resistencia de contacto reducida y una capacitancia de carga mejorada, lo que conduce a sistemas para desionización capacitiva más eficientes.

5 Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un electrodo para desionización capacitiva que comprende un material compuesto, en el que el material compuesto comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de óxido de metal.

10 El electrodo de la presente invención presenta un mejor rendimiento como resultado del efecto sinérgico entre ambos componentes del material compuesto, es decir, las fibras de nanotubos de carbono y el recubrimiento de óxido de metal. Las fibras de nanotubos de carbono constituyen una red que garantiza las propiedades de conductividad eléctrica de modo que no solamente actúan como colector de corriente sino que también establecen la conexión eléctrica entre el recubrimiento de óxidos de metal que no es conductor, pero
15 también tiene propiedades electroquímicas y de textura de interés para desionización capacitiva.

Además, la eliminación de la necesidad de colectores de corriente gráfiticos o metálicos convencionales aumenta la naturaleza flexible del electrodo y permite la fabricación de
20 electrodos con una amplia variedad de arquitecturas, lo que conduce a un aumento de la versatilidad del diseño de los dispositivos CDI.

Además, las fibras de nanotubos de carbono en el material compuesto se recubren de manera homogénea con un recubrimiento de óxidos de metal. Esta clase de recubrimiento
25 preserva la alta conductividad eléctrica de las fibras de nanotubos de carbono, reduce la resistencia eléctrica del material compuesto y aumenta la capacidad de almacenamiento de carga del material compuesto. Además, no se requiere el uso de un aglutinante para mantener la cohesión entre las fibras de nanotubos de carbono y el recubrimiento de óxido de metal puesto que el recubrimiento forma parte de la red de fibras de nanotubos de
30 carbono.

El electrodo de la presente invención puede prepararse recubriendo las fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal durante la producción de las fibras. Este método permite una producción continua que permite la ampliación a escala de dispositivos
35 de desionización capacitiva hasta tamaños industriales.

Por tanto, en un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación del electrodo tal como se definió anteriormente, que comprende las etapas de:

a) proporcionar fibras de nanotubos de carbono; y

5

b) recubrir dichas fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un dispositivo para desionización capacitiva que comprende al menos un electrodo tal como se definió anteriormente.

10

Finalmente, tal como se explicó anteriormente, el electrodo de la presente invención presenta una capacitancia de carga mejorada que permite retirar mayores cantidades de iones de agua, lo que conduce a un sistema para desionización capacitiva más eficiente.

15

Por tanto, un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso del dispositivo para desionización capacitiva tal como se definió anteriormente para purificación de agua.

Figuras

20

Figura 1. Vista esquemática del procedimiento de fabricación del electrodo de la presente invención basándose en la incorporación de una técnica de pulverización (3) para la deposición de un recubrimiento de óxido de metal durante la producción de las fibras de nanotubos de carbono (1). Después de producirse las fibras de nanotubos de carbono recubiertas, se doblan (2).

25

Figura 2. Imágenes de SEM (1) y SEM-BSE (2) de materiales compuestos preparados que comprenden fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el que el contenido de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los materiales compuestos es: (A) el 6% en peso; (B) el 21% en peso; y (C) el 43% en peso.

30

Figura 3. Imágenes de SEM (1) y SEM-BSE (2) de un material compuesto preparado que comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de SiO_2 .

Figura 4. Diagrama de pruebas de voltamperometría cíclica realizadas con un material compuesto preparado que comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un

35

recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y comparación con fibras de nanotubos de carbono vírgenes.

Figura 5. Mediciones de capacitancia de dispositivo específica para un electrodo preparado con un material compuesto que comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y comparación con un electrodo que comprende tinta de carbono activado como fase activa depositada sobre un colector de corriente de titanio plano.

Descripción detallada de la invención

10

A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende habitualmente un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta divulgación.

15

Tal como se definió anteriormente, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un electrodo para desionización capacitiva que comprende un material compuesto, en el que el material compuesto comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de óxido de metal.

20

Electrodos para desionización capacitiva se componen habitualmente de materiales de carbono poroso en forma de láminas como fase activa separadas por una película orgánica (separador) y cada lámina de electrodo se fija sobre una lámina metálica o grafitica, que actúa como colector de corriente.

25

De manera diferente, el electrodo de la presente invención comprende un material compuesto tal como se definió anteriormente, en el que el material compuesto sirve simultáneamente como material activo y colector de corriente. Como consecuencia, se reduce la resistencia de contacto y se mejora la capacitancia de carga.

30

En el contexto de la presente invención, el término "material compuesto" se refiere a un material que se compone al menos de dos materiales constituyentes, en la presente invención, al menos las fibras de nanotubos de carbono y el recubrimiento de óxido de metal. Particularmente en la presente invención, las fibras de nanotubos de carbono no actúan solamente como colector de corriente en cuanto a las propiedades mecánicas y de conductividad, sino que también permiten que se establezca la conexión eléctrica entre el recubrimiento de óxidos de metal que no es conductor pero contribuyen con sus

35

propiedades electroquímicas y de textura al rendimiento final del electrodo de la presente invención.

En el contexto de la presente invención, el término “nanotubo de carbono” se refiere a una estructura producida enrollando una lámina de grafeno para formar un cilindro. Dependiendo del ángulo de enrollado y el modo en que se forma la lámina de grafeno original, pueden formarse nanotubos de carbono de diferente diámetro y geometría interna. Los nanotubos de carbono formados enrollando una única lámina formando el cilindro mencionado anteriormente, se denominan nanotubos de “pared simple”. Los nanotubos de carbono formados enrollando más de una lámina con una estructura que se asemeja a una serie de cilindros concéntricos, lógicamente, de diámetros crecientes desde el centro hasta la periferia como muñecas matrioska se denominan nanotubos de “pared múltiple”.

En una realización preferida, los nanotubos de carbono usados en la presente invención son de pared simple o de pared múltiple, más preferiblemente de pared múltiple, incluso más preferiblemente nanotubos de carbono que tienen entre 2 y 5 capas gráficas.

En otra realización preferida, los nanotubos de carbono usados en la presente invención son nanotubos con alta relación de aspecto, preferiblemente de entre 10 y 10000000, incluso más preferiblemente de entre 100 y 10000000. Los nanotubos de carbono usados en la presente invención preferiblemente también son altamente gráficas.

En el contexto de la presente invención, el término “fibra de nanotubos de carbono” se refiere a una disposición macroscópica de nanotubos de carbono aglomerados tal como se definió anteriormente, en la que la fibra puede usarse como filamento individual o como lámina o película plana o como material textil tejido o no tejido. Al agrupar nanotubos de carbono como fibras, se potencian sus propiedades mecánicas así como su conductividad eléctrica. Además, las fibras de nanotubos de carbono usadas en la presente invención presentan porosidad como resultado de huecos formados entre los nanotubos de carbono debido a un empaquetamiento imperfecto.

Por tanto, en otra realización preferida, las fibras de nanotubos de carbono usadas en la presente invención son fibras que tienen un área de superficie específica de entre 50 y 2000 cm³/g. En el contexto de la presente invención, el término “recubrimiento” se refiere a una estructura en la que el óxido de metal está en forma de partículas o formando una capa alrededor de las fibras de nanotubos de carbono.

En una realización particular, el recubrimiento está en forma de una capa continua o discontinua, en el que dicha capa tiene preferiblemente un grosor de entre 3 y 50 nm. Dicha capa puede ser monocapa o multicapa siempre que el grosor resultante de la misma no supere los 100 nm.

En otra realización particular, el recubrimiento de óxido de metal está en forma de partículas, en el que dichas partículas pueden dispersarse o formar aglomerados. En el contexto de la presente invención, el término "partícula" se refiere a una estructura que tiene preferiblemente un tamaño medio comprendido entre 1 nm y 50 nm. Alternativamente, las partículas podrían estar formando un agregado mediante combinación de distintas partículas de menor tamaño siempre que el tamaño del agregado de dicha combinación esté dentro del intervalo de tamaños descrito anteriormente.

En una realización particular, las partículas de óxido de metal pueden tener morfologías irregulares o regulares tales como esférica, pseudoesférica, cónica, laminar, pseudolaminar, fibrilar, poliédrica y plaquetas.

Además, el óxido de metal que forma el recubrimiento puede tener una estructura cristalina o amorfa.

En el material compuesto, se recubren fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal, no solamente en la superficie externa de las fibras sino también en la superficie interna de las fibras debido a su porosidad, llenando por tanto parcial o totalmente los huecos o poros de dichas fibras. Los autores de la presente invención han observado que esta clase de recubrimiento preserva la alta conductividad eléctrica de las fibras de nanotubos de carbono, reduce la resistencia eléctrica del material compuesto y aumenta la capacidad de almacenamiento de carga del material compuesto. Sin querer restringirse a ninguna teoría en particular, se cree que se fomenta el aumento de la naturaleza hidrófila (humectabilidad) de las fibras de nanotubos de carbono mediante la incorporación del recubrimiento de óxidos de metal.

Los ejemplos no limitativos de óxidos de metal adecuados para el recubrimiento de óxido de metal tal como se definió anteriormente son sílice, alúmina, óxido de titanio, zircona, óxido de hierro, óxido de magnesio, óxido de manganeso, óxido de níquel o combinaciones de los mismos tales como el óxido mixto de hierro y titanio, óxido mixto de magnesio y aluminio u

óxido mixto de titanio y zirconio.

Preferiblemente, el óxido de metal está en forma de partículas, más preferiblemente en forma de nanopartículas.

5

En una realización preferida, se recubren las fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de sílice, un recubrimiento de alúmina o una combinación de los mismos. Más preferiblemente, se recubren las fibras de nanotubos de carbono con nanopartículas de sílice, nanopartículas de alúmina o una combinación de las mismas.

10

En una realización preferida, el material compuesto comprende entre el 6 y el 60% en peso de óxido de metal con respecto al peso total del material compuesto, más preferiblemente entre el 6 y el 36% en peso.

15

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación del electrodo tal como se definió anteriormente, comprendiendo dicho método las etapas de:

a) proporcionar fibras de nanotubos de carbono; y

20

b) recubrir dichas fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal.

25

En la etapa (a) del procedimiento de la invención, las fibras de nanotubos de carbono se preparan preferiblemente mediante hilatura directa a partir de la fase gaseosa. Se describe un método adecuado de patente para la síntesis de las fibras de nanotubos de carbono en los documentos EP2615193B1, EP2631330B1 y EP2631331A1.

30

En una realización particular, dicho método de preparación parte de una disolución de precursor de nanotubo de carbono, en el que dicha disolución contiene una mezcla de reactivos que consiste en etanol o butanol que actúa como precursor de carbono o fuente de carbono para la producción de los nanotubos, un compuesto de azufre que actúa como promotor de la reacción, por ejemplo tiofeno, y un compuesto de hierro que actúa como precursor para la formación de hierro como catalizador, por ejemplo ferroceno (figura 1(1)).

35

Como etapa preliminar, la disolución puede someterse a agitación magnética y ultrasonificación. La disolución con estos tres componentes se inyecta en un precalentador en el que se evapora la mezcla y se transfiere luego a un reactor que funciona a una

temperatura de entre 1000 y 1400°C. Además de la mezcla, se inyecta una corriente de hidrógeno en el reactor. En el interior del reactor, tiene lugar la reacción entre los componentes de la mezcla inicial, de modo que se genera un aerogel de nanotubos de carbono. En la parte inferior del reactor, se introduce una varilla que provoca aglomeración de dicho aerogel de nanotubos de carbono al mismo tiempo que se adhiere dicho aglomerado a la varilla y se extrae del reactor en forma de una fibra. A medida que se extrae la fibra formada, se recoge sobre un sustrato. El método permite obtener una fibra con una larga longitud en un corto periodo de tiempo (figura 1(2)).

Además, el método para la preparación del electrodo tal como se definió anteriormente comprende además la etapa (b) de recubrir dichas fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal.

En la etapa (b) del procedimiento de la invención, pueden recubrirse fibras de nanotubos de carbono usando un precursor de óxido de metal o usando directamente el óxido de metal para formar el recubrimiento.

En una realización particular, se recubren fibras de nanotubos de carbono usando un precursor de óxido de metal. En este caso particular, el precursor de óxido de metal se aplica sobre las fibras de nanotubos de carbono en forma de una disolución que contiene dicho precursor, más preferiblemente, en forma de una disolución de tipo "sol-gel" para formar el óxido de metal a través de un procedimiento de tipo "sol-gel" en el que las partículas sólidas primarias contenidas en el "sol" (es decir, la disolución de precursor) se empaquetan con una geometría dada, dando como resultado la formación de poros entre las partículas que se fusionan en un procedimiento de gelificación para evolucionar a la formación del "gel", y el procedimiento de empaquetamiento de partículas proporciona la formación del óxido de metal y el recubrimiento sobre la fibra de nanotubos de carbono.

Los ejemplos no limitativos de precursores de óxido de metal adecuados en el método de la presente invención son alcóxidos de metal, nitratos de metal, acetatos de metal y cloruros de metal.

En una realización preferida, el precursor de óxido de metal es ortosilicato de tetraetilo (TEOS), tri-sec-butóxido de aluminio (ATSB), isopropóxido de titanio (TTIP), propóxido de zirconio (NPZ), o una combinación de los mismos.

En otra realización particular, se recubren fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal usando directamente el óxido de metal para formar el recubrimiento o bien en forma de un polvo seco o bien en forma de una suspensión de partículas de óxido de metal.

5

En una realización preferida, se recubren fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal usando técnicas de pulverización o usando la técnica de recubrimiento por inmersión.

10 Los ejemplos no limitativos de técnicas de pulverización adecuados en el método de la presente invención son electropulverización, secado por pulverización y secado por nanopulverización.

En una realización particular, se recubren las fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal mediante pulverización del precursor de óxido de metal, preferiblemente en forma de disolución de tipo sol-gel de óxido de metal, incluso más preferiblemente usando 2-propanol como disolvente (figura 1(3)).

Después del recubrimiento por inmersión o pulverización del precursor de óxido de metal, y tras la formación del óxido de metal preferiblemente a través de un procedimiento de tipo "sol-gel", el recubrimiento resultante está en forma de óxido de metal, habitualmente como óxido de metal amorfo. Si se desea un recubrimiento de óxido de metal cristalino, el método de la presente invención puede comprender opcionalmente una etapa adicional (c) de sinterizado de las fibras de nanotubos de carbono recubiertas que resultan de la etapa (b), preferiblemente a una temperatura de entre 200 y 350°C.

En otra realización preferida, pueden llevarse a cabo las etapas (a) y (b) *in situ*, es decir se recubren las fibras de nanotubos de carbono *in situ* con el recubrimiento de óxido de metal durante la producción de las fibras o, dicho de otro modo, durante la aglomeración de los nanotubos de carbono para dar fibras. Por ejemplo, siguiendo el método particular tal como se describió anteriormente para la etapa (a), el recubrimiento de las fibras puede realizarse mediante la pulverización de un precursor de óxido de metal o usando directamente el óxido de metal para formar el recubrimiento mientras que se extrae la fibra del reactor en el que se producen los nanotubos de carbono.

35

El método de la presente invención permite el recubrimiento no solamente de la superficie

externa de las fibras de nanotubos de carbono sino también de la superficie interna de las fibras de nanotubos de carbono (huecos dentro de los nanotubos de carbono que conduce a poros en las fibras). Esta clase de recubrimiento preserva la alta conductividad eléctrica de las fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de óxido de metal al tiempo que se reduce la resistencia de contacto fomentada mediante la incorporación de los óxidos de metal. Además, no se requiere el uso de un aglutinante para mantener la cohesión entre las fibras de nanotubos de carbono y el recubrimiento de óxido de metal puesto que el recubrimiento forma parte de la red de fibras de nanotubos de carbono.

Además, el método de la presente invención permite la producción continua de fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de óxido metálico y por tanto, permitiendo que se fabriquen grandes cantidades de material compuesto y conduciendo al escalado de dispositivos de desionización capacitiva hasta tamaños industriales. Los métodos actuales en el estado de la técnica para la fabricación de electrodos para dispositivos de desionización capacitiva que comprenden materiales de carbono tales como nanotubos de carbono o grafeno, materiales compuestos con óxido de metal y carbonos activados, no se prestan a la producción continua de electrodos ni a su escalado.

En otra realización particular, el método de la presente invención puede comprender opcionalmente una etapa adicional (d) de funcionalizar químicamente las fibras de nanotubos de carbono que resultan de la etapa (b) o (c). Dichas fibras pueden funcionalizarse mediante procedimientos en fase gaseosa, en fase líquida, de sinterizado o irradiación que modifican la química de superficie de las fibras de nanotubos de carbono de modo que se mejore su interacción con el óxido de metal o precursores de óxido de metal, así como con los electrolitos en el procedimiento de desionización capacitiva.

Como ejemplo no limitativo, las fibras de nanotubos de carbono pueden funcionalizarse mediante oxidación parcial de su superficie a través del uso de un plasma de oxígeno. Dicho tratamiento produce una pluralidad de grupos funcionales de superficie, tales como grupos carboxílicos, que aumentan la hidrofiliidad del electrodo final y, por tanto, mejora la infiltración de iones del agua en su estructura de poros. Dichos grupos funcionales también pueden conducir a la formación de enlaces químicos con el óxido de metal, lo que conduce a una baja resistencia eléctrica del dispositivo de desionización capacitiva.

El uso de fibras de nanotubos de carbono y la eliminación de la necesidad de colectores de corriente metálicos o gráficos convencionales tales como grafito, acero inoxidable o titanio,

aumentan la flexibilidad del material compuesto y, por tanto, permiten que se produzca el electrodo de la presente invención en una amplia variedad de conformaciones y, por tanto, aumentar la versatilidad de diseño de los dispositivos de desionización capacitiva.

5 Los ejemplos no limitativos de conformaciones adecuadas para el electrodo de la presente invención son electrodos tejidos y planos con alta curvatura, electrodos con conformaciones adaptadas a estructuras cilíndricas, configuraciones de devanados en espiral, o arquitecturas estructurales poligonales adaptadas para una configuración de flujo directo y flujo continuo.

10

Pueden producirse electrodos de una geometría o configuración específica, por ejemplo, mediante enrollado de filamentos, mediante lo cual las fibras de nanotubos de carbono se recogen sobre una preforma de la conformación deseada al tiempo que se integra simultáneamente el óxido de metal en la estructura de poros de las fibras de nanotubos de

15

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo para desionización capacitiva que comprende al menos un electrodo tal como se definió anteriormente.

20 Los dispositivos de desionización capacitiva son esencialmente condensadores o dispositivos de almacenamiento de carga eléctrica. Estos dispositivos almacenan energía eléctrica en forma de un campo eléctrico generado en el espacio entre dos electrodos de carga opuesta, separados.

25 En una realización preferida, el dispositivo para desionización capacitiva de la presente invención comprende dos electrodos tal como se definieron anteriormente, uno como cátodo o ánodo y el otro enfrentado al ánodo o al cátodo.

En una realización más preferida, el dispositivo para desionización capacitiva de la presente

30

invención comprende:

- un electrodo que comprende un material compuesto que comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de sílice, y

35 - un electrodo que comprende un material compuesto que comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de alúmina.

El uso de un recubrimiento de sílice en un electrodo y un recubrimiento de alúmina en el otro electrodo proporciona una mejora adicional de la eficiencia del dispositivo para desionización capacitiva.

5

Incluso en una realización más preferida, el dispositivo para desionización capacitiva de la presente invención comprende:

- 10 - un cátodo que comprende un material compuesto que comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de sílice, y
- un ánodo que comprende un material compuesto que comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de alúmina.

15 Esta configuración preferida evita que se absorban iones positivos en el cátodo y que se absorban iones negativos en el ánodo, e impidiendo por tanto el efecto perjudicial sobre la eficiencia de carga sin una regulación externa de la tensión.

20 En una realización particular, el dispositivo para desionización capacitiva de la presente invención comprende una pluralidad (más de uno) de pares de electrodos tal como se definieron anteriormente dispuestos en conexión de electrodo monopolar. En esta configuración particular, debido a la naturaleza porosa del electrodo tal como se definió anteriormente, su capacidad para actuar indistintamente como cátodo o ánodo y la ausencia de un colector de corriente metálico o grafitico, el agua puede fluir directamente por la
25 pluralidad de pares de electrodos de tal manera que ambos lados de electrodo contienen la misma carga positiva (o negativa). Esto es particularmente importante si el electrodo está configurado como configuración de flujo directo en el que el agua se dirige de frente a través de los electrodos.

30 En una realización particular, el dispositivo para desionización capacitiva de la presente invención comprende además un espaciador ubicado entre el cátodo y el ánodo. El espaciador puede incluir una malla abierta, material textil no tejido, material textil tejido, tela filtrante o conformación de espuma.

35 Pueden usarse celdas electroquímicas como dispositivos de desionización capacitiva. Las celdas electroquímicas para desionización capacitiva, denominadas a veces condensadores

de flujo directo, son esencialmente condensadores diseñados para proporcionar una trayectoria de flujo para agua que puede comprender los electrodos tal como se definieron anteriormente.

5 Por tanto, en una realización particular, el dispositivo para desionización capacitiva de la presente invención es una celda electroquímica. También puede usarse una pluralidad de celdas electroquímicas como dispositivo de desionización capacitiva que permiten la compartición de tensión.

10 Los ejemplos no limitativos de geometrías de celdas electroquímicas adecuadas en los dispositivos de desionización capacitiva de la presente invención son condensadores de estructura cilíndrica, condensadores de doble capa eléctrica con electrodos enfrentados que pueden incluir devanado en espiral, disco apilado, placa plana o haces de electrodos poligonales. Estos condensadores pueden diferir en cuanto a la trayectoria de fluido a través
15 del dispositivo. Generalmente, sin embargo, se extraen las especies iónicas en perpendicular a la trayectoria de flujo del fluido o se introducen en el electrodo.

Todavía otro objeto de la presente invención proporciona el uso del dispositivo para desionización capacitiva tal como se definió anteriormente para purificación de agua.

20

El término “purificación de agua” se refiere a la retirada de iones de sal de agua salina, la retirada de contaminantes iónicos tales como especies ricas en nitrógeno, fósforo o azufre, u otros materiales tales como metales pesados.

25 En una realización particular, el dispositivo para desionización capacitiva se usa para la retirada de sulfatos de agua.

En otra realización particular, el dispositivo para desionización capacitiva se usa para la retirada de metales pesados, B, Li, Pb, As o mezclas de los mismos de agua.

30

La purificación de agua tiene lugar mediante la aplicación de un potencial eléctrico a los electrodos del dispositivo de desionización capacitiva que puede provocar que los iones hidratados en el agua se atraigan electrostáticamente a los electrodos basándose en el potencial eléctrico de los iones. Por ejemplo, una sal tal como cloruro de sodio (“NaCl”) se
35 hidrata cuando se mezcla con agua para producir la disociación del catión de sodio del anión cloruro. El catión de sodio cargado positivamente se atrae electrostáticamente a la placa

cargada negativamente mientras que el anión cloruro cargado negativamente se atrae al potencial de placa positivo. Esta atracción iónica puede avanzar con el agua fluyendo hasta que todas las ubicaciones de almacenamiento en la superficie del electrodo se cubren con iones. Durante este tiempo, el contenido de iones del agua de salida puede reducirse o purificarse mediante los iones que permanecen en el dispositivo. Después de agotarse las 5 ubicaciones de almacenamiento de iones, puede reducirse el potencial a cero y puede cambiarse el agua de salida a una corriente residual. Cuando se produce esto, los iones de sal se vuelven a hidratar en el agua y se arrastran fuera del dispositivo. Puede repetirse indefinidamente este ciclo de purificación y descarga de un residuo alternativamente.

10

Ejemplos

Ejemplo 1 – Preparación de materiales compuestos que comprenden fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de SiO_2 y materiales compuestos que 15 comprenden fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se prepararon fibras de nanotubos de carbono mediante hilatura directa a partir de la fase gaseosa siguiendo el método descrito en los documentos de patente EP2615193B1, EP2631330B1 y EP2631331A1. En particular, se emplearon ferroceno como catalizador de 20 hierro y tiofeno como promotor del catalizador. Se usó 2-butanol como fuente de carbono (figura 1(1)). Durante el proceso de reacción, se estableció una atmósfera de hidrógeno a 1250°C. La velocidad de alimentación de precursor fue de 2 ml/h y la velocidad de hilatura de fibras de 7 m/min (figura 1(2)).

25 Se pulverizaron disoluciones de tipo sol-gel de óxido de metal (ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como precursor de SiO_2 o tri-sec-butóxido de aluminio (ATSB) como precursor de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sobre las fibras de nanotubos de carbono a medida que se extrajeron del reactor en el que se sintetizaron (figura 1(3)). Se sometieron a sinterizado las fibras de nanotubos de carbono resultantes recubiertas con un recubrimiento de SiO_2 o un recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 30 a 350°C durante 2,5 h (la rampa de temperatura era de 5°C/min). Luego, se evaluaron directamente las fibras de nanotubos de carbono recubiertas obtenidas como electrodos autónomos para determinar el rendimiento en desionización capacitiva, sin usar ningún colector de corriente adicional.

35 Se muestran imágenes de SEM y SME-BSE de los materiales compuestos preparados en la figura 2 (fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y la

figura 3 (fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de SiO_2). Para ambos materiales, se observó que las fibras de nanotubos de carbono se interconectan como una red conductora continua. Además, se observó que el recubrimiento de óxido de metal se dispersa no solamente en la superficie exterior de las fibras de nanotubos de carbono, sino también dentro de la estructura de fibras de nanotubos de carbono llenando los huecos o poros de las fibras.

Se distinguió la incorporación y distribución del recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dentro de las fibras de nanotubos de carbono usando un detector de BSE (*Back Scattered Electrons*, electrones retrodispersados). En la figura 2, las áreas más brillantes corresponden a la fase de recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, las imágenes BSE corroboran el aumento del contenido de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de las diferentes muestras: el 6, el 20 y el 43% en peso y la homogeneidad del procedimiento de pulverización. El recubrimiento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ parece formar una capa unos cuantos nm más gruesa alrededor de las fibras de nanotubos de carbono (véase la vista aumentada del recuadro en la figura 2).

En la figura 3, se confirma la presencia de un recubrimiento de SiO_2 . El recubrimiento de SiO_2 no solo cubrió las fibras de nanotubos de carbono sino que también pareció gelificar. El proceso de gelificación, por ejemplo para una concentración de sílice del 21% en peso, no altera la red de fibras de nanotubos de carbono.

Ejemplo 2 – Rendimiento en CDI.

A los materiales compuestos preparados en el ejemplo 1 se les dio una conformación circular ya fuese mediante corte o perforación usando un elemento de corte de disco de precisión. Se estudió el rendimiento en CDI de estos electrodos en K_2SO_4 0,5 M, como electrolito convencional neutro equivalente a disoluciones de NaCl, usando experimentos de voltamperometría cíclica (figura 4). Los experimentos de voltamperometría cíclica demuestran que la capacitancia electroquímica de los electrodos preparados es significativamente mayor que la de fibras de nanotubos de carbono vírgenes no recubiertas.

La figura 5 muestra una comparación de los electrodos preparados con un electrodo basado en carbono activado depositado sobre un colector de corriente de titanio plano. A partir de la figura 5, puede observarse que las fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de óxido de metal presentan mayor capacitancia de dispositivo específica que electrodos basados en tinta de carbono activado depositada sobre un colector de corriente.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para desionización capacitiva que comprende un material compuesto, en el que el material compuesto comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de óxido de metal.
2. Electrodo para desionización capacitiva según la reivindicación 1, en el que los nanotubos de carbono tienen una relación de aspecto de entre 10 y 10000000.
3. Electrodo para desionización capacitiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que las fibras de nanotubos de carbono tienen un área de superficie específica de entre 50 y 2000 m²/g.
4. Electrodo para desionización capacitiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se recubren las fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal en forma de una capa, teniendo dicha capa un grosor de entre 3 y 50 nm.
5. Electrodo para desionización capacitiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se recubren las fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de sílice, un recubrimiento de alúmina o una combinación de los mismos.
6. Electrodo para desionización capacitiva según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material compuesto comprende entre el 6 y el 60% en peso de óxido de metal con respecto al peso total del material compuesto.
7. Método para la preparación del electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar fibras de nanotubos de carbono; y
- b) recubrir dichas fibras de nanotubos de carbono con un recubrimiento de óxido de metal.
8. Método según la reivindicación 7, en el que las fibras de nanotubos de carbono de la etapa (a) se preparan mediante hilatura directa a partir de la fase gaseosa.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en el que las fibras de nanotubos de carbono en la etapa (b) se recubren con un recubrimiento de óxido de metal usando técnicas de pulverización o la técnica de recubrimiento por inmersión.
- 5
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que las fibras de nanotubos de carbono en la etapa (b) se recubren *in situ* con un recubrimiento de óxido de metal durante la producción de las fibras.
- 10
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que comprende además una etapa (c) de sinterizado de las fibras de nanotubos de carbono recubiertas que resultan de la etapa (b).
- 15
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, que comprende además una etapa (d) de funcionalizar químicamente las fibras de nanotubos de carbono que resultan de la etapa (b) o (c).
- 20
13. Dispositivo para desionización capacitiva que comprende al menos un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 20
14. Dispositivo para desionización capacitiva que comprende dos electrodos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 25
15. Dispositivo para desionización capacitiva según la reivindicación 14, que comprende:
- 25
- un electrodo que comprende un material compuesto, en el que el material compuesto comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de sílice, y
 - 30 - un electrodo que comprende un material compuesto, en el que el material compuesto comprende fibras de nanotubos de carbono recubiertas con un recubrimiento de alúmina.
- 30
16. Dispositivo para desionización capacitiva según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que el dispositivo es una celda electroquímica.
- 35

17. Uso del dispositivo para desionización capacitiva según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, para purificación de agua.
- 5 18. Uso del dispositivo para desionización capacitiva según la reivindicación 17, para la retirada de sulfatos de agua.
19. Uso del dispositivo para desionización capacitiva según la reivindicación 17, para la retirada de metales pesados, B, Li, Pb, As o mezclas de los mismos de agua.

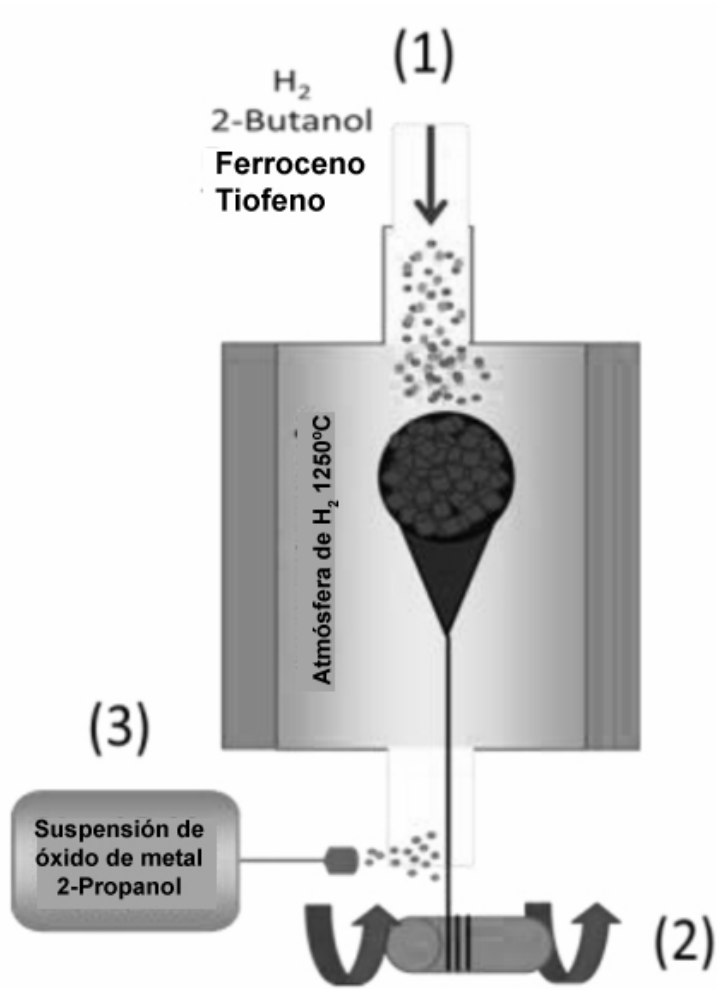


Figura 1

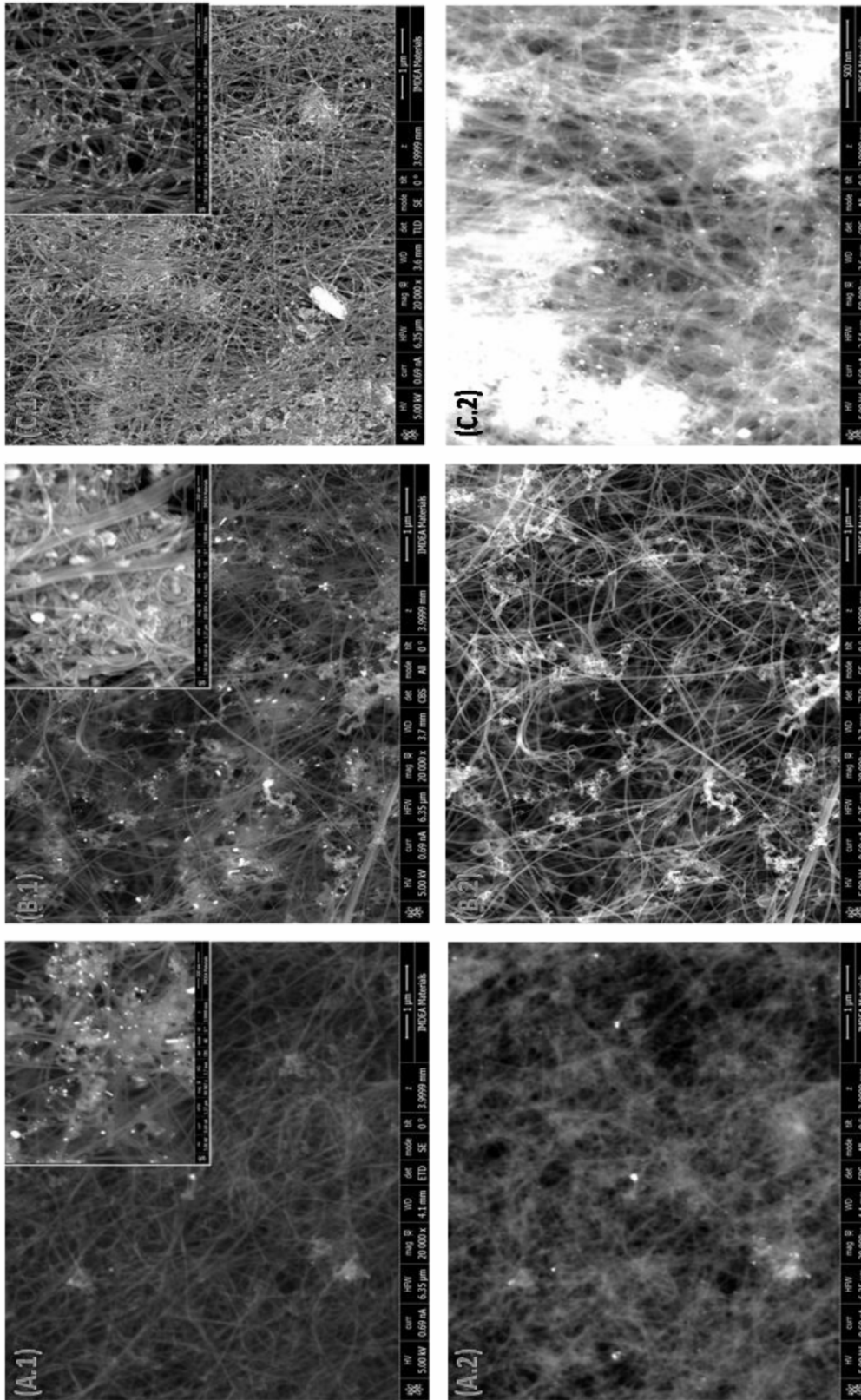


Figura 2

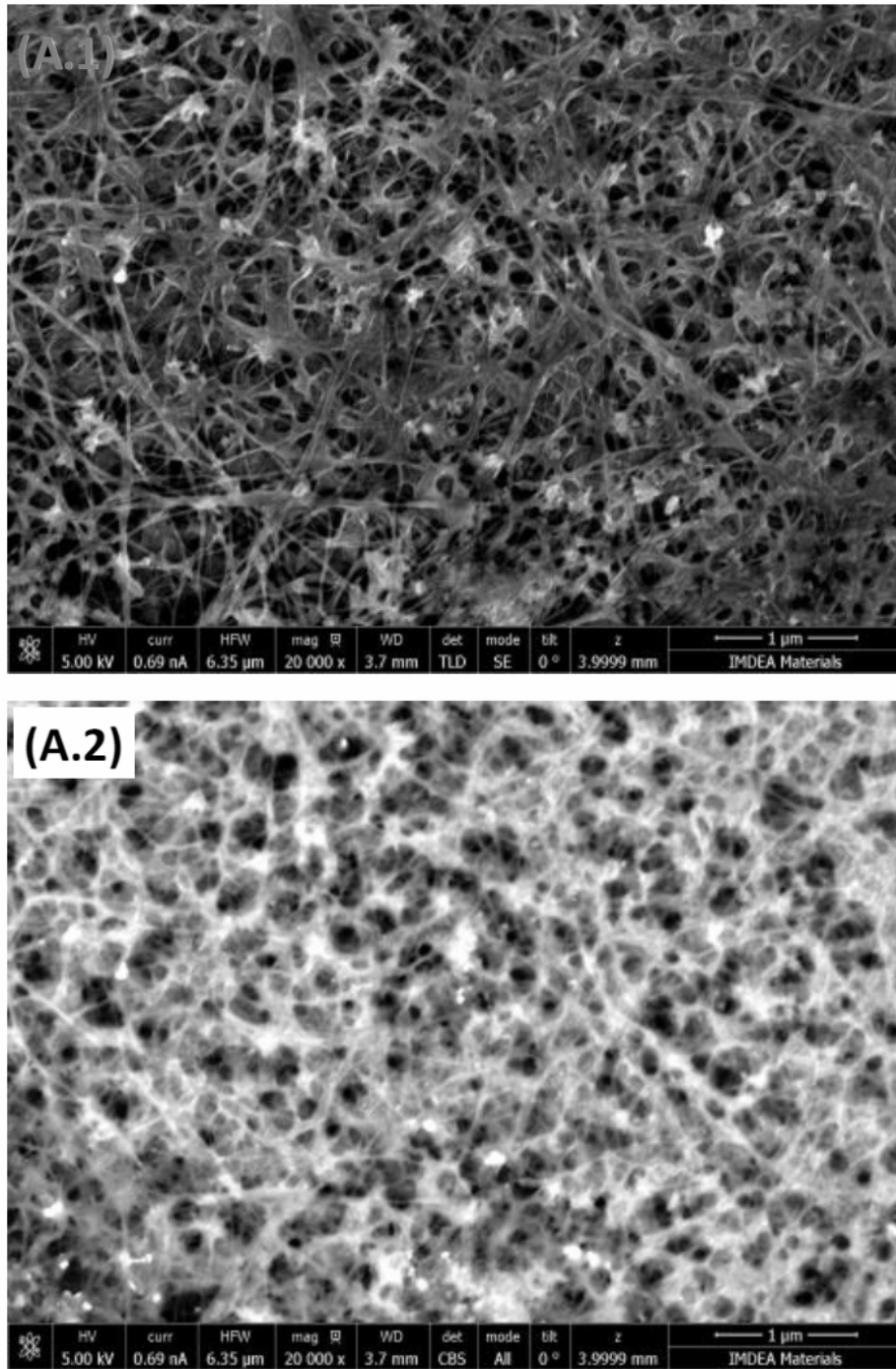


Figura 3

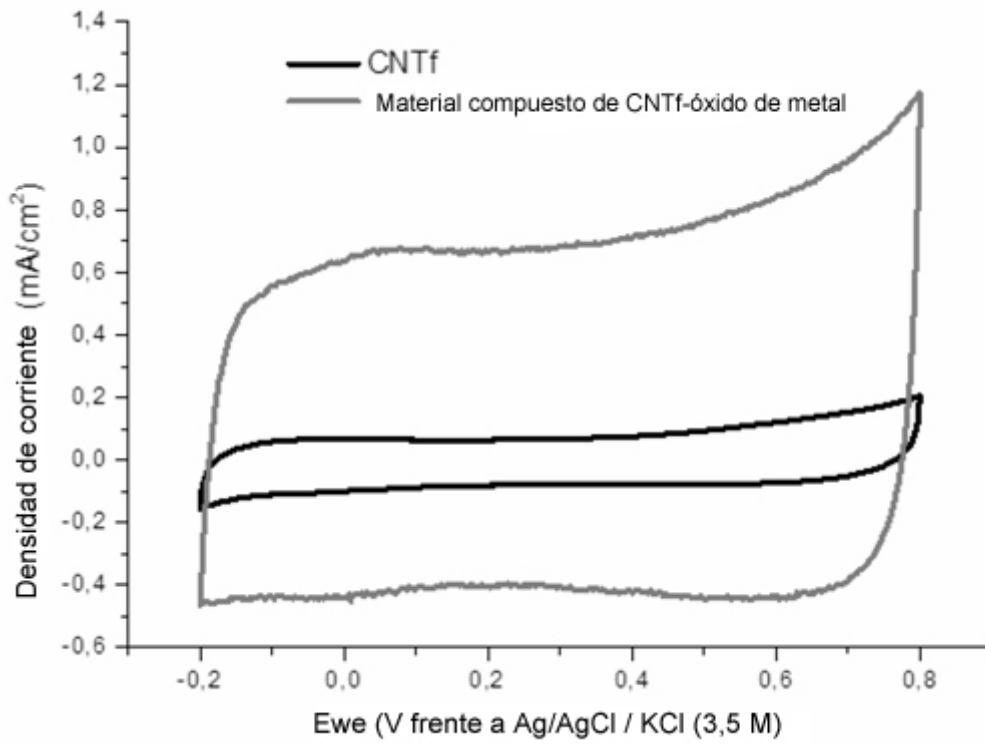


Figura 4

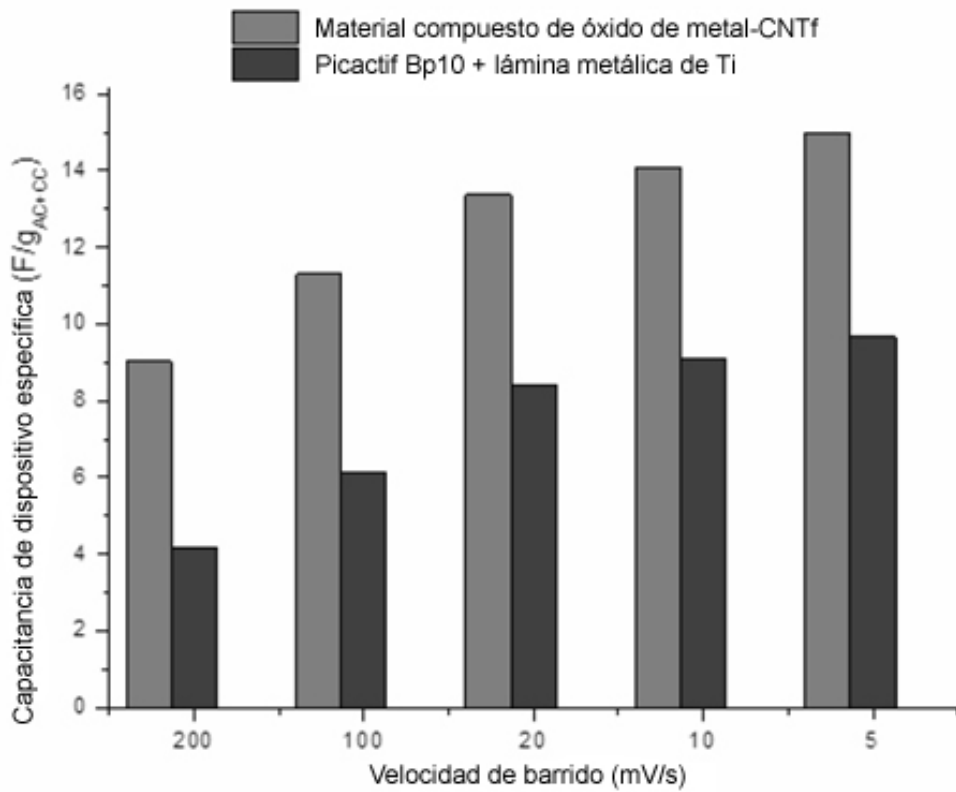


Figura 5



- ②① N.º solicitud: 201730828
②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.06.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2016326026 A1 (SUNDARA RAMAPRABHU et al.) 10/11/2016, resumen; párrafos [0006 - 0010]; párrafos [0016 - 0027]; Ejemplo 1, ejemplo 2, ejemplo 4, figura 2.	1,2,7,13,16-19
X	LI HAIBO et al., Improved capacitive deionization performance by coupling TiO2 nanoparticles with carbon nanotubes. SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, 18/07/2016, Vol. 171, Páginas 93 - 100, ISSN 1383-5866, <DOI: doi:10.1016/j.seppur.2016.07.019>; resumen; apartados 2 y 3.5; figs.1 y 4.	1,2,7,13,16-19
X	LEE; SIVAKKUMAR B J., Carbon nanofibre/hydrous RuO2 nanocomposite electrodes for supercapacitors. JOURNAL OF POWER SOURCES, 12/03/2007, Vol. 168, Páginas 546-552; resumen; apartados 2 y 3; figs.1, 2 y 3.	1,2,4,6-9
X	WOUTERS JESSE J et al., Carbon fiber sheets coated with thin-films of SiO2 and γ -Al2O3 as electrodes in capacitive deionization: Relationship between properties of the oxide films and electrode perform. ELECTROCHIMICA ACTA, 16/09/2013, Vol. 112, Páginas 763 - 773, ISSN 0013-4686, <DOI: doi:10.1016/j.electacta.2013.08.170>; resumen; apartados 2 y 3; figs. 1 y 2.	1-7,9,11,13-17
A	SENOKOS E et al., Macroscopic fibres of CNTs as electrodes for multifunctional electric double layer capacitors: from quantum capacitance to device performance. Nanoscale, 14/02/2016, Vol. 8, Páginas 3620 - 3628, ISSN 2040-3364 (print), <DOI: doi:10.1039/c5nr07697h>; apartado 2; fig.1.	1-19
A	EL-DEEN AHMED G et al., Graphene/SnO2nanocomposite as an effective electrode material for saline water desalination using capacitive deionization. CERAMICS INTERNATIONAL, 14/06/2014, Vol. 40, Páginas 14627 - 14634, ISSN 0272-8842, <DOI: doi:10.1016/j.ceramint.2014.06.049>; resumen.	1-19
A	EL-DEEN AHMED G et al., Graphene wrapped MnO2-nanostructures as effective and stable electrode materials for capacitive deionization desalination technology. DESALINATION ELSEVIER, 25/04/2014, Vol. 344, Páginas 289 - 298, ISSN 0011-9164, <DOI: doi:10.1016/j.desal.2014.03.028>; resumen.	1-19

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
27.09.2017

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C02F1/461 (2006.01)

C01B32/158 (2017.01)

C02F101/20 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, INSPEC, NPL