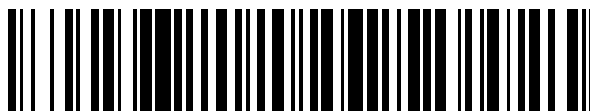


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 134**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M 4/96** (2006.01)

**H01M 4/86** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2015 PCT/JP2015/086043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16104613**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2015 E 15873181 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3240071**

54 Título: **Electrodo para baterías de flujo redox y batería de flujo redox**

30 Prioridad:

**26.12.2014 JP 2014264704**

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

**09.04.2021**

73 Titular/es:

**SHOWA DENKO K.K. (100.0%)  
13-9 Shibadaimon 1-chome, Minato-ku  
Tokyo 105-8518, JP**

72 Inventor/es:

**ISEKI KEIZO;  
ICHIKAWA MASATOSHI;  
ORIJI GAKU y  
HANAWA KENZO**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

ES 2 818 134 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Electrodo para baterías de flujo redox y batería de flujo redox

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un electrodo de batería de flujo redox, y a una batería de flujo redox que presenta el electrodo.

**10 Técnica anterior**

Las baterías de flujo redox, que son conocidas como baterías de almacenamiento de gran capacidad, incluyen baterías de flujo redox que utilizan soluciones acuosas fuertemente ácidas tipificadas por baterías de flujo redox basadas en vanadio.

15 El documento de patente 1 divulga el uso de una fibra de carbono del procedimiento de fase gaseosa para el material de electrodo de una batería de flujo redox. El documento de patente 2 describe un fieltro de fibra de carbono que presenta unos huecos formando dentro del interior del fieltro que pueden utilizarse como un material de electrodo que sufre pequeñas pérdidas de presión cuando un electrolito pasa a través del electrodo, y presenta una buena conductividad en la dirección del espesor. Además, el documento de patente 3 divulga una batería de flujo redox que presenta una estructura en la que se proporciona entre la membrana de intercambio de iones y los electrodos un material de hoja poroso formado de un material que es más blando que el material que constituye los electrodos.

**25 Literatura de la técnica anterior**

Documentos de patente

30 Documento de patente 1: solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación No. 2006-156029.  
Documento de patente 2: solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación No. 2013-144857.  
Documento de patente 3: solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación No. 2013-65530.

35 El documento JP 2014 197476 A divulga una capa porosa conductora de electrodo utilizada como el cátodo basado en carbono de una pila de combustible de polímero sólido o una batería de metal-aire. El electrodo comprende capas laminadas; la primera capa contiene fibras de carbono o nanotubos de carbono con un diámetro de entre 50 nm y 450 nm, la segunda capa contiene fibras de carbono con un diámetro medio de entre 5 y 45  $\mu\text{m}$ . El documento US2008/0241695 describe un material compuesto de electrodo de nanotubos de carbono que se utiliza en un condensador o batería que comprende nanotubos de carbono mezclados con fibras de carbono que presentan un diámetro de fibra de entre 2 y 50  $\mu\text{m}$ .

**40 Divulgación de la invención**

Problemas que deben ser resueltos por la invención

45 Sin embargo, las baterías de flujo redox basadas en las tecnologías anteriormente descritas dejan todavía espacio para mejoras en términos de prestaciones tales como capacidad eléctrica, resistividad de pila y pérdida de presión.

50 Los objetivos de la presente invención son proporcionar una batería de flujo redox que presente una gran capacidad eléctrica, baja resistividad de pila y pequeña pérdida de presión cuando un electrolito pasa a través del electrodo, y proporcionar un electrodo que pueda utilizarse en la batería de flujo redox.

Medios para resolver los problemas

55 Como resultado de investigaciones intensivas destinadas a alcanzar los objetivos anteriores, los inventores de la presente invención descubrieron que utilizando un electrodo de batería de flujo redox dispuesto entre una membrana de intercambio de iones y una placa bipolar, en el que el electrodo se obtiene laminando una hoja conductora que contiene nanotubos de carbono que presentan un diámetro medio de fibra de 1  $\mu\text{m}$  o menos y una hoja porosa formada de fibras que presentan un diámetro medio de fibra mayor que 1  $\mu\text{m}$ , podría obtenerse una batería de flujo redox con unas prestaciones excelentes en términos de capacidad eléctrica, resistividad de pila y pérdida de presión. La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

60 Efectos de la invención

65 Mediante el uso del electrodo de batería de flujo redox según un aspecto de la presente invención, puede obtenerse una batería de flujo redox que presenta una gran capacidad eléctrica, baja resistividad de pila y pequeña pérdida de presión cuando un electrolito pasa a través del electrodo.

**Breve descripción de los dibujos**

5 La figura 1 es un diagrama que ilustra la estructura básica de una batería de flujo redox provista de un electrodo de batería de flujo redox según un aspecto de la presente invención y es una vista en sección transversal a través de una superficie paralela a la dirección de espesor del electrodo.

10 La figura 2 es una vista en planta que ilustra un ejemplo de una placa bipolar que presenta unas ranuras en forma de peine formadas en la superficie.

**Mejor modo de poner en práctica la invención**

Hoja conductora

15 La hoja conductora contiene nanotubos de carbono que presentan un diámetro medio de fibra de 1  $\mu\text{m}$  o menos. El diámetro medio de fibra de los nanotubos de carbono está preferentemente dentro de un rango comprendido entre 1 y 300 nm, más preferentemente entre 10 y 200 nm, e incluso más preferentemente entre 15 y 150 nm.

20 El diámetro medio de fibra se determina utilizando un microscopio electrónico de transmisión para medir el diámetro de por lo menos 100 fibras aleatorias de cada tipo de fibra, y calculando entonces el valor medio aritmético de los valores medidos.

25 Los nanotubos de carbono contenidos en la hoja conductora pueden estar compuestos de una mezcla de una pluralidad de tipos de nanotubos de carbono que presentan diferentes diámetros medios de fibra. Por ejemplo, los nanotubos de carbono en la hoja conductora incluyen unos primeros nanotubos de carbono que presentan un diámetro medio de fibra comprendido entre 100 y 1000 nm, y unos segundos nanotubos de carbono que presentan un diámetro medio de fibra de 30 nm o menos.

30 En el caso de que una pluralidad de tipos de nanotubos de carbono que presenten diferentes diámetros medios de fibra se mezclen en la hoja conductora, cuando la hoja conductora formada se ve bajo un microscopio electrónico de transmisión, se considera que aquellas fibras que presenten un diámetro de fibra de 50 nm o mayor son los primeros nanotubos de carbono, y se considera que aquellas fibras en el mismo campo de visión que presenten un diámetro de fibra de menos de 50 nm son los segundos nanotubos de carbono. Los diámetros medios de fibra se calculan entonces para los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono de la manera anteriormente descrita.

40 Puede hacerse de la manera descrita a continuación una determinación de si los nanotubos de carbono contenidos en la hoja conductora están compuestos o no de una mezcla de una pluralidad de tipos de nanotubos de carbono que presentan diferentes diámetros medios de fibra. En primer lugar, la hoja conductora formada se ve bajo un microscopio electrónico de transmisión, y la distribución del diámetro de fibra se mide dentro de un único campo de visión. Seguidamente, si existen dos o más picos de diámetro de fibra en la distribución, se considera que los nanotubos de carbono están compuestos de una mezcla de una pluralidad de tipos de nanotubos de carbono que presentan diferentes diámetros medios de fibra.

45 El diámetro medio de fibra de los primeros nanotubos de carbono está preferentemente dentro de un rango comprendido entre 100 y 300 nm, más preferentemente entre 100 y 200 nm e incluso más preferentemente entre 100 y 150 nm. La longitud media de fibra de los primeros nanotubos de carbono está preferentemente dentro de un rango comprendido entre 0.1 y 30  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 0.5 y 25  $\mu\text{m}$  e incluso más preferentemente entre 0.5 y 20  $\mu\text{m}$ .

50 El diámetro medio de fibra de los segundos nanotubos de carbono está preferentemente dentro de un rango comprendido entre 1 y 30 nm, más preferentemente entre 5 y 25 nm, e incluso más preferentemente entre 5 y 20 nm. La longitud media de fibra de los segundos nanotubos de carbono está preferentemente de un rango comprendido entre 0.1 y 10  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 0.2 y 8  $\mu\text{m}$  e incluso más preferentemente entre 0.2 y 5  $\mu\text{m}$ .

55 La longitud media de fibra se determina utilizando un microscopio electrónico de transmisión para medir la longitud de por lo menos 100 fibras aleatorias de cada tipo de fibra, y calculando a continuación el valor medio aritmético de los valores medidos.

60 Es preferible que por lo menos una parte de los segundos nanotubos de carbono esté colocada a ambos lados de dos o más de los primeros nanotubos de carbono. En otras palabras, los nanotubos de carbono en la hoja conductora presentan preferentemente una estructura en la que por lo menos una parte de los segundos nanotubos de carbono está colocada a ambos lados de dos o más de los primeros nanotubos de carbono. Este tipo de estructura colocada a ambos lados puede confirmarse, por ejemplo, por inspección utilizando un microscopio electrónico de transmisión. En presencia de estructuras en las que por lo menos una parte de los segundos

65

nanotubos de carbono se interseca con dos o más de los primeros nanotubos de carbono, puede considerarse que la hoja conductora “tiene estructuras colocadas a ambos lados”.

No es necesario que estas “estructuras colocadas a ambos lados” existan en todos los nanotubos de carbono. Por ejemplo, se considera que tiene estructuras colocadas a ambos lados cualquier hoja conductora en la que algunos de los segundos nanotubos de carbono puedan confirmarse como abarcando unos primeros nanotubos de carbono en el momento en que se captura una imagen del electrodo a un aumento de 100.000x utilizando un microscopio electrónico de transmisión. De los segundos nanotubos de carbono dentro de la imagen capturada, la proporción de los segundos nanotubos de carbono que presenta unas estructuras que abarcan dos o más de los primeros nanotubos de carbono es preferentemente de por lo menos 10% y es más preferentemente de 50% o mayor.

Esta proporción se calcula, por ejemplo, con relación a un valor de 100% para el total de todos los segundos nanotubos de carbono visibles en la imagen del electrodo capturado por el microscopio electrónico de transmisión a un aumento de 100.000x. Los segundos nanotubos de carbono para los que un extremo se extiende fuera de la imagen no se utilizan en el cálculo.

Cuando los nanotubos de carbono presentan el tipo de estructuras colocadas a ambos lados descritas anteriormente, es improbable que la hoja conductora se rompa durante el proceso de moldeo, y la forma de la hoja puede mantenerse de forma estable. Además, con esta estructura, los intersticios entre los primeros nanotubos de carbono que son principalmente responsables de la conductividad pueden llenarse con los segundos nanotubos de carbono, lo que significa que la conductividad del electrodo puede mejorarse. Mejorando la conductividad del electrodo, la resistividad de pila de la batería de flujo redox puede reducirse y la capacidad eléctrica puede incrementarse.

Siempre que los diámetros medios de fibra de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono estén dentro de los rangos anteriores, el electrodo adopta una estructura que puede mantener una buena resistencia y una alta conductividad. Esto es debido a que los primeros nanotubos de carbono funcionan como troncos, y los segundos nanotubos de carbono funcionan como estructuras de reticulación similares a ramas que abarcan una pluralidad de los primeros nanotubos de carbono. Por ejemplo, siempre que el diámetro medio de los primeros nanotubos de carbono sea por lo menos 100 nm, los troncos son estables y es improbable que la estructura de electrodo sufra agrietamiento, haciendo que sea más fácil mantener una resistencia satisfactoria. Por otro lado, siempre que el diámetro medio de los segundos nanotubos de carbono sea 30 nm o menos, los segundos nanotubos de carbono pueden entrelazarse satisfactoriamente con los primeros nanotubos de carbono, mejorando así la conductividad. En otras palabras, utilizando un electrodo que presente una hoja conductora que contiene dos tipos de nanotubos de carbono con estos tipos de diferentes diámetros medios de fibra, la resistividad de la pila de la batería de flujo redox puede reducirse y la capacidad eléctrica puede incrementarse.

Los nanotubos de carbono en la hoja conductora adoptan más preferentemente una estructura en la que por lo menos una parte de los segundos nanotubos de carbono están entrelazados con dos o más de los primeros nanotubos de carbono. Las estructuras entrelazadas pueden confirmarse también, por ejemplo, por inspección bajo un microscopio electrónico de transmisión. Cuando puede confirmarse que por lo menos una parte de los segundos nanotubos de carbono presenta una estructura que envuelve por lo menos una vez la periferia de dos o más de los primeros nanotubos de carbono, puede considerarse que los nanotubos de carbono en la hoja conductora “tienen estructuras entrelazadas”.

Puede esperarse que las estructuras entrelazadas presenten efectos similares a estructuras colocadas a ambos lados.

Los segundos nanotubos de carbono están preferentemente incluidos en una cantidad comprendida entre 0.05 y 30 partes en masa por 100 partes en masa del total combinado de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono. El número de partes en masa de los segundos nanotubos de carbono por 100 partes en masa del total combinado de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono está comprendido más preferentemente entre 0.1 y 20 partes en masa, e incluso más preferentemente entre 1 y 15 partes en masa. Siempre que la cantidad de los segundos nanotubos de carbono satisfaga este rango, el electrodo adopta una estructura que puede mantener una buena resistencia y una alta conductividad. Al asegurar que la cantidad de los segundos nanotubos de carbono satisface este rango, los primeros nanotubos de carbono son capaces de funcionar como el componente conductor principal, mientras que los segundos nanotubos de carbono funcionan como estructuras de soporte que vinculan eléctricamente los primeros nanotubos de carbono y soportan eficientemente la conductividad.

La cantidad de los segundos nanotubos de carbono por 100 partes en masa del total combinado de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono se determina calculando la masa de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono a partir del número y los tamaños de cada tipo de nanotubos, con la asunción de que todos los nanotubos presentan la misma densidad. Este cálculo se realiza para un único campo de visión cuando la hoja conductora formada se ve bajo un microscopio electrónico de transmisión. Los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono pueden identificarse utilizando el procedimiento anteriormente descrito.

5 Siempre que las proporciones de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono satisfagan el rango anterior, las “estructuras colocadas a ambos lados” y “estructuras entrelazadas” antes mencionadas se forman más fácilmente. Como se menciona anteriormente, esto permite que se obtengan efectos tales como resistividad de pila reducida y capacidad eléctrica incrementada.

10 La hoja conductora puede incluir también uno o más materiales conductores diferentes además de los nanotubos de carbono. ejemplos específicos de estos materiales diferentes incluyen polímeros conductores, grafito y fibras de carbono conductoras. Desde los puntos de vista de la resistencia a ácidos, resistencia a la oxidación y facilidad de mezclado con los nanotubos de carbono, la hoja conductora contiene preferentemente también fibras de carbono conductoras. La resistividad de volumen de las fibras de carbono es preferentemente de no más de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , y es más preferentemente de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  o menor. La resistividad de volumen de las fibras de carbono puede medirse utilizando el procedimiento prescrito en el estándar industrial de Japón JIS R7609:2007.

15 El diámetro medio de fibra de las fibras de carbono contenidas en la hoja conductora es mayor que  $1 \mu\text{m}$ . Mediante el uso de fibras de carbono que presenten un diámetro medio de fibra mayor que el de los nanotubos de carbono, pueden formarse huecos mayores dentro de la hoja conductora, y puede reducirse la pérdida de presión cuando un electrolito pasa a través del electrodo. Además, pueden esperarse también otros efectos tales como mejoras en la conductividad y la resistencia de la hoja. La estructura formada entre los nanotubos de carbono y las fibras de carbono es preferentemente una estructura en la que los nanotubos de carbono se adhieren a las superficies de las fibras de carbono, montándose los nanotubos de carbono sobre una pluralidad de fibras de carbono. Con este tipo de estructura, la pérdida de presión cuando un electrolito pasa a través del electrodo puede reducirse mientras se logra una buena conductividad. El diámetro medio de fibra de las fibras de carbono está preferentemente dentro de un rango comprendido entre  $2$  y  $10 \mu\text{m}$  y, más preferentemente, entre  $5$  y  $30 \mu\text{m}$ . La longitud media de fibra de las fibras de carbono está preferentemente dentro de un rango comprendido entre  $0.01$  y  $20 \text{mm}$ , más preferentemente entre  $0.05$  y  $8 \text{mm}$  e incluso más preferentemente entre  $0.1$  y  $1 \text{mm}$ .

30 La cantidad de fibra de carbono contenida en la hoja conductora es preferentemente de no más de 95 partes en masa por 100 partes en masa del total combinado de los nanotubos de carbono y la fibra de carbono contenida en la hoja conductora. Al asegurar que la cantidad de fibra de carbono contenida en la hoja conductora satisface este rango, puede obtenerse un electrodo de batería de flujo redox que muestra una pequeña pérdida de presión cuando un electrolito pasa a través del electrodo. La cantidad de fibra de carbono contenida en la hoja conductora por 100 partes en masa del total combinado de los nanotubos de carbono y la fibra de carbono contenida en la hoja conductora es más preferentemente de no más de 90 partes en masa e incluso más preferentemente de 85 partes en masa o menos.

40 La hoja conductora puede contener también un polímero conductor soluble en agua. Los polímeros conductores solubles en agua pueden hidrofilar las superficies de los nanotubos de carbono. Esto da como resultado una reducción favorable en la pérdida de presión cuando un electrolito pasa a través del electrodo. El polímero conductor soluble en agua es preferentemente un polímero conductor que presenta grupos sulfo. Específicamente, puede utilizarse un poli(ácido isotianaftensulfónico).

45 La cantidad añadida del polímero conductor soluble en agua es preferentemente de no más de 5 partes en masa, más preferentemente no más de 4 partes en masa e incluso más preferentemente 1 parte en masa o menos, por 100 partes en masa del total combinado de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono contenidos en la hoja conductora. En aquellos casos en los que se obtenga la hoja conductora filtrando una dispersión que contiene los nanotubos de carbono y las fibras de carbono, el polímero orgánico soluble en agua no se incluye usualmente en una cantidad que exceda 5 partes en masa.

50 El espesor de la hoja conductora en un estado seco está preferentemente dentro de un rango comprendido entre  $0.01$  y  $1 \text{mm}$ , más preferentemente entre  $0.01$  y  $0.8 \text{mm}$  e incluso más preferentemente entre  $0.02$  y  $0.5 \text{mm}$ . Siempre que el espesor sea por lo menos de  $0.01 \text{mm}$ , la conductividad es favorable, y siempre que el espesor sea de no más de  $1 \text{mm}$ , puede obtenerse permeabilidad al líquido favorable.

55 Generalmente, un electrodo de batería de flujo redox tiende a exhibir permeabilidad mejorada al líquido cuando se incrementa el espesor. Sin embargo, en el caso del electrodo de batería de flujo redox según un aspecto de la presente invención, debido a que la hoja conductora y la hoja porosa descritas a continuación se laminan conjuntamente, puede lograrse una buena permeabilidad al líquido incluso sin incrementar el espesor de la hoja conductora. Además, en el electrodo de batería de flujo redox según un aspecto de la presente invención, el líquido fluye en la dirección del espesor a través del interior de la hoja conductora. En consecuencia, la hoja conductora se mantiene preferentemente delgada. Seguidamente, se describe un procedimiento para producir la hoja conductora.

#### Hoja porosa

65 La hoja porosa está formada a partir de unas fibras que presentan un diámetro medio de fibra mayor que  $1 \mu\text{m}$ . La hoja porosa puede incluir también pequeñas cantidades de impurezas y aditivos.

5 El diámetro medio de fibra de las fibras contenidas en la hoja porosa es preferentemente mayor que 1  $\mu\text{m}$ , pero no mayor que 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 2 y 100  $\mu\text{m}$  e incluso más preferentemente entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ . La hoja porosa puede presentar cualquiera de las diversas configuraciones, incluyendo una tela tejida en la que fibras comparativamente largas se tejen entre sí, una tela no tejida (fieltro) en la que las fibras se entrelazan sin tejedura, o un papel en el que fibras comparativamente cortas se han reducido a pulpa y convertido en una forma similar a una hoja. En términos de la longitud media de fibra, se emplea preferentemente una longitud de fibra que es típica para esa configuración particular.

10 En aquellos casos en los que se utilizan fibras formadas a partir de un material que presenta conductividad como las fibras que presentan un diámetro medio de fibra mayor que 1  $\mu\text{m}$ , se utilizan típicamente unas fibras formadas a partir de un metal o aleación que presenta resistencia a ácidos y resistencia a la oxidación, o unas fibras de carbono. ejemplos de las fibras de un metal o aleación incluyen fibras que contienen titanio, circonio o platino. Entre las posibilidades anteriores, se prefiere el uso de fibras de carbono.

15 En aquellos casos en los que se utilizan fibras formadas a partir de material que no presenta ninguna conductividad como las fibras que presentan un diámetro medio de fibra mayor que 1  $\mu\text{m}$ , se prefieren fibras formadas a partir de un polímero o vidrio que presenta resistencia a ácidos. ejemplos de fibras de polímero preferidas incluyen fibras formadas a partir de por lo menos un polímero seleccionado de entre resinas basadas en flúor, elastómeros basados en flúor, poliésteres, resinas acrílicas, polietilenos, polipropilenos, poliarilatos, polieteretercetonas, poliiimidias y sulfuros de polifenileno. Desde el punto de vista de la resistencia a ácidos, se prefieren más resinas basadas en flúor, elastómeros basados en flúor, poliésteres, resinas acrílicas, polietilenos, polipropilenos, polieteretercetonas, poliiimidias y sulfuros de polifenileno y, desde el punto de vista de la resistencia a la oxidación, se prefieren particularmente resinas basadas en flúor, elastómeros basados en flúor, polietilenos, polieteretercetonas y sulfuros de polifenileno. Desde el punto de vista de la resistencia al calor, se prefieren resinas basadas en flúor, elastómeros basados en flúor, poliésteres, polipropilenos, poliarilatos, polieteretercetonas, poliiimidias y sulfuros de polifenileno. De lo anterior, las fibras formadas a partir de sulfuros de polifenileno son particularmente deseables. Dichas tejidas, telas no tejidas o materiales de hoja de estas fibras pueden procesarse en un tamaño apropiado antes de su uso. Pueden usarse también materiales de hoja comercialmente disponibles.

30 El diámetro medio de fibra de fibras de carbono contenidas en la hoja porosa es preferentemente mayor que 1  $\mu\text{m}$ , pero no mayor que 200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente entre 2 y 100  $\mu\text{m}$  e incluso más preferentemente entre 5 y 30  $\mu\text{m}$ .

35 La resistividad de volumen de las fibras de carbono contenidas en la hoja porosa es preferentemente de no más de  $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  y es más preferentemente  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  o menor. Siempre que el diámetro medio de fibra satisfaga este rango, es favorablemente pequeña la pérdida de presión cuando un electrolito pasa a través del electrodo. La resistividad de volumen de las fibras de carbono puede medirse utilizando el procedimiento anteriormente mencionado.

40 El espesor de la hoja porosa en un estado seco está preferentemente dentro de un rango comprendido entre 0.05 y 1 mm, más preferentemente entre 0.07 y 0.5 mm e incluso más preferentemente entre 0.08 y 0.3 mm. Siempre que el espesor sea por lo menos de 0.05 mm, la permeabilidad al líquido es favorable y siempre que el espesor sea de no más de 1 mm, puede obtenerse conductividad favorable.

45 El electrodo de batería de flujo redox según un aspecto de la presente invención está dispuesto entre una membrana de intercambio de iones y una placa bipolar en la batería de flujo redox.

50 Una membrana de intercambio de cationes convencional puede utilizarse como la membrana de intercambio de iones. ejemplos específicos incluyen unos polímeros de perfluorocarbono que presentan grupos de ácido sulfónico, compuestos polímeros basados en hidrocarbono que presentan grupos de ácido sulfónico, compuestos polímeros dopados con un ácido inorgánico tal como ácido fosfórico, polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos que se han sustituido particularmente por grupos funcionales conductores de protones, y conductores de protones obtenidos impregnando una matriz polímera con una solución de ácido fosfórico o solución de ácido sulfúrico. De estos, se prefieren polímeros de perfluorocarbono que presentan grupos de ácido sulfónico y es particularmente deseable Nafion™.

55 Pueden utilizarse materiales convencionales para la placa bipolar y, por ejemplo, puede usarse un material conductor que contiene carbono. ejemplos específicos incluyen plásticos conductores formados de grafito o un compuesto de organocloro o plástico conductor en el que una parte del grafito se ha sustituido por lo menos por uno de entre negro de carbono o carbono similar a diamante, y materiales moldeados obtenidos amasando y moldeando carbono y un plástico. De estos, se prefiere el uso de un material moldeado obtenido amasando y moldeando carbono y un plástico.

Estructura de batería de flujo redox y electrodo

65 En la figura 1, se ilustra un ejemplo de la batería de flujo redox según un aspecto de la presente invención.

Un electrodo de batería de flujo redox 1 según un aspecto de la presente invención (en lo que sigue denominado algunas veces simplemente "el electrodo") está dispuesto entre una membrana de intercambio de iones 4 y una placa bipolar 6. El electrodo 1 está formado de una hoja porosa 3 laminada en una hoja conductora 2. Se prefiere que una empaquetadura 5 esté posicionada alrededor de la periferia del electrodo 1, de modo que el electrodo 1 esté sellado en el espacio entre la membrana de intercambio de iones 4 y la placa bipolar 6.

En el electrodo de batería de flujo redox según un aspecto de la presente invención, la hoja porosa puede localizarse en el lado enfrentado a la membrana de intercambio de iones o el lado enfrentado a la placa bipolar. Pueden preverse también hojas porosas en ambos lados de la hoja conductora para la finalidad de mejorar la permeabilidad al líquido. Sin embargo, es preferible que la estructura del electrodo esté diseñada para impedir cualquier incremento excesivo en la resistencia eléctrica. Cuando una hoja porosa está en el lado enfrentado a la placa bipolar, la hoja porosa tiene preferentemente conductividad.

Es preferible que la membrana de intercambio de iones, la hoja porosa, la hoja conductora y la placa bipolar estén laminadas en ese orden.

En la placa bipolar 6, se forman preferentemente unas ranuras, tales como canales o depresiones sobre la superficie enfrentada al electrodo con el fin de mejorar la permeabilidad al líquido. Puede usarse de manera particularmente favorable una placa bipolar 6 que presenta unas ranuras en forma de peine formadas en la superficie enfrentada al electrodo 1.

La figura 2 es una vista en planta que ilustra un ejemplo de la placa bipolar 6 que presenta unas ranuras en forma de peine formadas sobre la superficie. Las ranuras 7 en el lado de entrada de electrolito y las ranuras 8 en el lado de salida de electrolito están formadas por sustancialmente las mismas ranuras en forma de peine y, por ejemplo, las ranuras del lado de entrada y del lado de salida adyacente pueden formarse en la superficie de placa bipolar en una relación de simetría puntual de 180 grados. Los canales de las ranuras del lado de entrada y del lado de salida están posicionados en una disposición paralela alterna. El electrolito suministrado a las ranuras del lado de entrada pasa a través del interior del electrodo desde posiciones correspondientes a las ranuras y fluye hacia dentro de las ranuras del lado de salida adyacentes. En una forma de realización del electrodo en la que la hoja conductora está dispuesta enfrentada a la placa bipolar y la hoja porosa está dispuesta enfrentada a la membrana de intercambio de iones, debido a que hay no solo un flujo de electrolito que pasa a través de únicamente la hoja conductora, sino también un flujo de electrolito que pasa también a través de la hoja porosa, puede reducirse la pérdida de presión cuando el electrolito pasa a través del electrodo.

Un par de electrodos que funcionan como un electrodo positivo y un electrodo negativo están dispuestos en los dos lados de la membrana de intercambio de iones, y una placa bipolar está dispuesta entonces en el exterior de cada electrodo. Cuando se construye una única pila, un colector de corriente con una patilla de recogida de corriente está dispuesto en el exterior de cada una de las dos placas bipolares. Unas placas de cobre o placas de latón chapadas en oro o similar pueden usarse para los colectores de corriente. Cuando se construye una sola pila, está previsto un bastidor de plástico en las superficies exteriores de los dos colectores de corriente y se asegura con pernos de fijación.

Procedimiento de producción

Hoja conductora

La hoja conductora se produce preparando una dispersión que contiene los nanotubos de carbono, y eliminando entonces el medio de dispersión por filtración o aplicando la dispersión mediante el uso de un procedimiento de revestimiento, colada centrífuga o de pulverización, y retirando a continuación el medio de dispersión, moldeando así los nanotubos de carbono en una forma similar a una hoja.

No hay limitaciones particulares en el procedimiento utilizado para preparar la dispersión que contiene los nanotubos de carbono, y pueden utilizarse un molino de bolas, un agitador de pintura, un homogeneizador ultrasónico o un molino de chorros o similares. En términos de permitir la dispersión uniforme de los nanotubos de carbono sin dañar los nanotubos de carbono, se prefiere un procedimiento que utiliza un molino de chorros en húmedo. Puede realizarse el mezclado preliminar utilizando un dispositivo de dispersión en húmedo o similar antes de la dispersión que utiliza el molino de chorros en húmedo.

En aquellos casos en los que la hoja conductora contiene una pluralidad de tipos de nanotubos de carbono que presentan diferentes diámetros medios de fibra, la hoja conductora puede producirse añadiendo la pluralidad de tipos de nanotubos de carbono que presentan diferentes diámetros medios de fibra al medio de dispersión, y preparando seguidamente el medio de dispersión y realizando el moldeo de la misma manera que se describe anteriormente.

Una hoja conductora que contiene también fibras de carbono o un polímero conductor puede producirse mezclando y dispersando las fibras de carbono o el polímero conductor en la dispersión que contiene los nanotubos de carbono

y moldeando a continuación la dispersión resultante de la misma manera que se describe anteriormente. Cuando se dispersan las fibras de carbono, un tratamiento ultrasónico es simple y, por tanto, se prefiere.

5 Cuando se prepara la dispersión que contiene los nanotubos de carbono, la adición de un dispersante permite que los nanotubos de carbono se mezclen uniformemente y de manera más fácil. Pueden utilizarse materiales convencionales como el dispersante y ejemplos específicos incluyen polímeros conductores solubles en agua.

Hoja porosa

10 Puede obtenerse la hoja porosa, por ejemplo, procesando una hoja comercialmente disponible formada de fibras que presentan un diámetro medio de fibra mayor que 1  $\mu\text{m}$  para obtener una hoja del tamaño prescrito.

Laminación de hoja conductora y hoja porosa

15 El electrodo puede formarse laminando conjuntamente la hoja conductora y la hoja porosa producidas independientemente. La laminación de la hoja conductora y la hoja porosa puede realizarse, por ejemplo, colocando un papel de filtro en un dispositivo de filtración, colocando la hoja porosa encima del papel de filtro, y vertiendo a continuación la dispersión que contiene los nanotubos de carbono sobre la hoja porosa y realizando filtración por succión.

20 Moldeo a presión

25 Un electrodo según un aspecto de la presente invención puede formarse como un electrodo similar a una hoja sometiendo el laminado de la hoja conductora y la hoja porosa obtenido de la manera anteriormente descrita a una operación de moldeo a presión para formar un cuerpo integrado. El moldeo a presión puede realizarse con calor.

30 La presión aplicada y la temperatura de calentamiento pueden determinarse por adelantado por pruebas preliminares. Por ejemplo, el electrodo puede producirse aplicando una presión de 20 MPa y calentando a continuación a una temperatura de entre 50 y 250°C. En aquellos casos en los que el medio de dispersión sea agua, el calentamiento se realiza preferentemente a alrededor de 80°C para asegurar la retirada del medio de dispersión.

35 Una hoja porosa adicional puede laminarse en la hoja conductora del laminado de la hoja conductora y la hoja porosa obtenido de la manera anteriormente descrita y puede realizarse entonces el moldeo a presión.

Puede incorporarse un electrodo producido de esta manera en una batería de flujo redox utilizando procedimientos normales. El funcionamiento de la batería puede realizarse de acuerdo con procedimientos de funcionamiento de batería de flujo redox típicos.

## 40 Ejemplos

La presente invención se describe a continuación con más detalle utilizando una serie de ejemplos de la presente invención.

### 45 Ejemplo 1

#### 1. Preparación de dispersión de nanotubos de carbono

50 Se preparó una solución disolviendo 0.4 g de poli(ácido isotianaftensulfónico) en 500 ml de agua pura. A esta solución se añadieron 36 g de nanotubos de carbono VGCF™-H (diámetro medio de fibra: 150 nm, longitud media de fibra: 15  $\mu\text{m}$ ) fabricados por Showa Denko K.K. como los primeros nanotubos de carbono, y 4 g de nanotubos de carbono VGCF™-X (diámetro medio de fibra: 15 nm, longitud media de fibra: 3  $\mu\text{m}$ ) fabricados por Showa Denko K.K. como los segundos nanotubos de carbono, y la mezcla resultante se mezcló previamente a 26000 rpm durante 30 minutos. Para el mezclado se utilizó un dispositivo de dispersión en húmedo (Magic LAB™ fabricado por IKA Works, Inc.). Durante este proceso de mezclado, se añadió 1 L de agua pura para realizar el lavado, y se recogió la mezcla a fin de obtener una mezcla que contiene los nanotubos de carbono en 1.5 L de agua pura. La relación de mezclado entre los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono proporcionó 90 partes en masa y 10 partes en masa respectivamente por 100 partes en masa del total combinado de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono. La relación de mezclado del polímero conductor soluble en agua (el poli(ácido isotianaftensulfónico)) proporcionó 1 parte en masa del polímero conductor por 100 partes en masa del total combinado de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono incluidas en la hoja conductora.

65 La mezcla obtenida se procesó utilizando un molino de chorros en húmedo (StartBurst HJP-25005, fabricado por Sugino Machine Co., Ltd.). Se procesó dos veces la mezcla utilizando un diámetro de tobera de cámara de 0.15 mm y una presión de inyección de 150 MPa. Durante este proceso, se añadieron 500 ml de agua pura para realizar el



lavado, y la mezcla se recogió a fin de obtener una dispersión que contiene los nanotubos de carbono dispersos en 2 L de agua pura.

2. Producción de hoja conductora

Un papel de filtro (5C (número de modelo) fabricado por Advantec Toyo Kaischa, Ltd, Inc.) con un diámetro de 9 cm se colocó sobre un dispositivo de filtración. Seguidamente, se midieron 30 ml de la dispersión anterior que contiene los nanotubos de carbono y se diluyeron con 250 ml de agua pura, y la dispersión diluida se vertió en el papel de filtro. Después de la filtración por succión, se secó el residuo para obtener una hoja conductora. El espesor de la hoja conductora en un estado seco fue de 0.3 mm.

3. Producción de hoja porosa

Se procesó una tela no tejida de sulfuro de polifenileno (fabricada por Maeda Kosen Co. Ltd., peso: clasificación 60 g/m<sup>2</sup>, diámetro medio de fibra: 25 µm) con un diámetro de 9 cm para formar una hoja porosa. El espesor de la hoja porosa en un estado seco fue de 0.1 mm.

4. Producción de electrodo y pila

La hoja conductora y la hoja porosa obtenidas se cortaron cada una a dimensiones de 5 cm x 5 cm, y se apilaron ambas hojas para producir un electrodo. Se utilizó uno de estos electrodos para cada uno de entre el electrodo positivo y el electrodo negativo, y se ensambló una pila de flujo redox posicionando los lados de hoja porosa de los electrodos en cualquiera de los lados de una membrana de intercambio de iones. Se utilizó Nafion™ 115 (número de modelo) para la membrana de intercambio de iones dispuesta entre los electrodos.

Para las placas bipolares se utilizaron un material moldeado producido por amasado y moldeo de carbono y un plástico. Las ranuras en forma de peine se formaron sobre las superficies de las placas bipolares enfrentadas a los electrodos. La anchura de ranuras de las ranuras del lado de entrada y las ranuras del lado de salida fue de 0.5 mm, los intersticios entre los dos conjuntos de ranuras fueron de 0.5 mm y la profundidad de ranura fue de 1.0 mm para ambos conjuntos de ranuras.

Una hoja PTFE con un espesor de 0.5 mm se utilizó para la empaquetadura. Se establecieron condiciones, de modo que el espesor de la empaquetadura se comprimió a aproximadamente 0.3 mm cuando la pila se ensambló en un estado sellado.

Las placas de latón chapadas en oro se montaron como colectores de corriente en las superficies exteriores de las dos placas bipolares, completando así la construcción de una pila de unidad.

5. Evaluación de características de carga-descarga

Se confirmaron las características de carga-descarga de la pila de flujo redox obtenida. Para el electrolito, se introdujo en el lado de electrodo positivo una solución acuosa que contiene iones vanadio (valencia IV) y ácido sulfúrico, y se introdujo en el lado de electrodo negativo una solución acuosa que contiene iones vanadio (valencia III) y ácido sulfúrico, y 25 ml de cada electrolito se circuló utilizando una bomba de tubo. El caudal del electrolito se estableció a 64 ml/min. La corriente durante la carga y descarga se ajustó en 2 A (80 mA/cm<sup>2</sup>), el voltaje de parada de carga se ajustó a 1.75 V, y el voltaje de parada de descarga se ajustó a 1.00 V.

La capacidad eléctrica se determinó midiendo la capacidad eléctrica de descarga durante el quinto ciclo de carga-descarga.

Se midió la resistividad de la pila determinando el voltaje medio de carga y el voltaje medio de descarga durante el quinto ciclo de carga-descarga, y calculando a continuación la resistividad de la pila sobre la base de la siguiente fórmula.

$$\text{Resistividad de pila } [\Omega \cdot \text{cm}^2] = (\text{voltaje medio de carga } [V] - \text{voltaje medio de descarga } [V]) \times \text{área de superficie de electrodo } [\text{cm}^2] \div (2 \times \text{corriente de carga } [A])$$

La resistividad de pila de la pila de flujo redox ensamblada utilizando los electrodos obtenidos fue 0.99 Ω · cm<sup>2</sup>.

La pérdida de presión se determinó ensamblando la pila de flujo redox, utilizando un manómetro para medir la presión en la entrada de líquido y la presión en la salida de líquido cuando el electrolito se introdujo a un caudal de 20 ml/min, y calculando entonces la pérdida de presión como la diferencia entre los dos valores de presión medidos.

Las tablas 1 a 5 muestran las diversas condiciones, la capacidad eléctrica, la resistividad de pila y la pérdida de presión para ambas y los ejemplos 2 a 22 y los ejemplos comparativos 1 a 4 descritos a continuación.

**Ejemplo 2**

5 Con la excepción de no utilizar el poli(ácido isotianaftensulfónico), se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que el ejemplo 1. Se ensambló a continuación una pila de flujo redox utilizando este electrodo, y se midieron la capacidad eléctrica, la resistividad de pila y la pérdida de presión. Se realizaron también mediciones similares para los ejemplos y los ejemplos comparativos descritos a continuación.

**Ejemplo 3**

10 Con la excepción de alterar la cantidad de poli(ácido isotianaftensulfónico) a 1.6 g (equivalente a 4 partes en masa por 100 partes en masa del total combinado de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono incluidas en la hoja conductora) se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que el ejemplo 1.

**Ejemplos 4 a 7**

15 Con la excepción de alterar la relación de mezclado VGCF-H/VGCF-X como se muestra en la tabla 1, se obtuvieron electrodos de batería de flujo redox de la misma manera que el ejemplo 1. El ejemplo 4 no forma parte de la invención según la reivindicación 1, pero es útil para comprender la invención.

**Ejemplo comparativo 1**

20 Se produjo una hoja conductora de la misma manera que el ejemplo 1, y se utilizó esta hoja como el electrodo, sin utilizar una hoja porosa.

**Ejemplo comparativo 2**

25 Se produjo una hoja conductora de la misma manera que el ejemplo 4, y esta hoja se utilizó como el electrodo sin utilizar una hoja porosa.

**Ejemplo comparativo 3**

30 Con la excepción de utilizar un líquido preparado añadiendo 250 ml de agua pura a 10 ml de dispersión de nanotubos de carbono para la dispersión vertida sobre el papel de filtro en la filtración descrita anteriormente en "2. Producción de hoja conductora", se produjo una hoja conductora de la misma manera que el ejemplo comparativo 1, y esta hoja se utilizó como el electrodo sin utilizar una hoja porosa.

**Ejemplo 8**

40 En "1. Preparación de dispersión de nanotubos de carbono", cuando se realiza el premezclado con el dispositivo de dispersión en húmedo, la cantidad de agua añadida durante el lavado y la recogida de la mezcla se redujo a 200 ml. Además, en "2. Producción de la hoja conductora", la hoja porosa se colocó sobre el papel de filtro, la dispersión que contiene los nanotubos de carbono se vertió sobre la hoja porosa, y se realizó la filtración por succión, produciendo así un electrodo que presenta una hoja porosa integrada y una hoja conductora. Con estas excepciones, se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que el ejemplo 1. El espesor de la hoja conductora en un estado seco fue de 0.5 mm.

**Ejemplo 9**

50 Con la excepción del uso de un líquido preparado añadiendo 250 ml de agua pura a 10 ml de la dispersión de nanotubos de carbono para la dispersión vertida en la hoja porosa en la filtración descrita anteriormente en "2. Producción de hoja conductora", se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que el ejemplo 8. El espesor de la hoja conductora en un estado seco fue de 0.1 mm. En consecuencia, para la empaquetadura se utilizó una hoja PTFE con un espesor de 0.25 mm. Se establecieron condiciones de modo que el espesor de la empaquetadura se comprimió a aproximadamente 0.15 mm cuando la pila se ensambló en un estado sellado. En cualquiera de los siguientes ejemplos en los que el espesor de la hoja conductora fue de 0.1 mm o menos, se utilizó una empaquetadura similar.

**Ejemplo 10**

60 Con la excepción de alterar la cantidad de la dispersión de nanotubos de carbono de 10 ml a 2 ml, se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que el ejemplo 9. El espesor de la hoja conductora en un estado seco fue equivalente a 0.02 mm.

**Ejemplo 11**

65 1. Preparación de dispersión de nanotubos de carbono

Con la excepción de alterar la cantidad de VGCF-H a 32,4 g y la cantidad de VGCF-X a 3.6 g, se preparó una dispersión de nanotubos de carbono de la misma manera que el ejemplo 1.

5 2. Preparación de dispersión que contiene nanotubos de carbono y fibras de carbono

A 50 ml de la dispersión de nanotubos de carbono se añadieron 4 g de fibras de carbono (DONACARBO Chop™ S-232 fabricadas por Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. (diámetro de fibra: 13 µm, longitud media de fibra: 5.5 mm)) y 200 ml de agua pura, y la mezcla resultante se agitó durante 2 horas para obtener una dispersión que contiene nanotubos de carbono y fibras de carbono. Se utilizó un agitador magnético para la operación de agitado.

2. Producción de hoja conductora

15 Con la excepción de recolocar la dispersión de nanotubos de carbono con la dispersión que contiene nanotubos de carbono y fibras de carbono, se obtuvo una hoja conductora de la misma manera que el ejemplo 1. La relación de mezclado de fibras de carbono proporcionó 10 partes en masa de las fibras de carbono por 100 partes en masa del total combinado de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono contenidas en la hoja conductora.

3. Producción de hoja porosa

20 Se obtuvo una hoja porosa de la misma manera que el ejemplo 1.

4. Producción de electrodo y pila

25 Se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que el ejemplo 1.

**Ejemplo 12**

30 Con la excepción de añadir 4 g de fibras de carbono (DONACARBO Milled™ SG-249 fabricadas por Osaka Gas Chemicals Co., Ltd. (diámetro de fibra: 13 µm, longitud media de fibra: 0.11 mm)) como las fibras de carbono en lugar de las DONACARBO Chop S-232, se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que el ejemplo 11.

**Ejemplo 13**

35 Con la excepción de alterar la cantidad de VGCF-H a 18 g, la cantidad de VGCF-X a 2 g, y la cantidad de DONACARBO Milled SG-249 a 20 g, se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que el ejemplo 12. La relación de mezclado de fibras de carbono proporcionó 50 partes en masa de las fibras de carbono por 100 partes en masa del total combinado de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono contenidas en la hoja conductora.

40

**Ejemplo comparativo 4**

45 Con la excepción de alterar la cantidad de VGCF-H a 0 g, la cantidad de VGCF-X a 0. y la cantidad de DONACARBO Milled SG-249 a 40 g, se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que en el ejemplo 12.

Sin embargo, la conductividad fue insuficiente. Y no pudo realizarse la carga y la descarga.

**Ejemplo 14**

50 Con la excepción de utilizar un líquido preparado añadiendo 250 ml de agua pura a 10 ml de la dispersión que contiene nanotubos de carbono y fibras de carbono para la dispersión vertida sobre el papel de filtro en la filtración descrita anteriormente en "2. Producción de hoja conductora", se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que en el ejemplo 12. La relación de mezclado de las fibras de carbono proporcionó 10 partes en masa de las fibras de carbono por 100 partes en masa del total combinado de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono contenidas en la hoja conductora.

55

**Ejemplos 15 a 17**

60 Con la excepción de alterar la relación de mezclado de las DONACARBO Milled SG-249 como se muestra en la tabla 4, se obtuvieron electrodos de batería de flujo redox de la misma manera que en el ejemplo 14.

**Ejemplo 18**

65 Con la excepción de alterar la cantidad de la dispersión que contiene nanotubos de carbono y fibras de carbono de 10 ml a 2 ml, se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que en el ejemplo 14.

**Ejemplo 19**

5 Con la excepción de utilizar un papel de fibra de carbono comercialmente disponible (GDL10AA fabricado por SGL Carbon SE, diámetro medio de fibra: 12  $\mu\text{m}$ ) como la hoja porosa, se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que en el ejemplo 1.

**Ejemplo 20**

10 Con la excepción de alterar la cantidad de VGCF-H a 18 g, la cantidad de VGCF-X a 2 g y la cantidad de DONACARBO Milled SG-249 a 20 g, y utilizar un líquido preparado añadiendo 250 ml de agua pura a 10 ml de la dispersión que contiene nanotubos de carbono y fibras de carbono para la dispersión vertida sobre el papel de filtro en la filtración descrita anteriormente en "2. Producción de hoja conductora", se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que en el ejemplo 19.

15

**Ejemplo 21**

20 Con la excepción de utilizar un fieltro de fibra de carbono comercialmente disponible (diámetro medio de fibra: 10  $\mu\text{m}$ ) como la hoja porosa, se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que en el ejemplo 1.

**Ejemplo 22**

25 Con las excepciones de alterar la cantidad de VGCF-H a 18 g, la cantidad de VGCF-X a 2 g y la cantidad de DONACARBO Milled SG-249 a 20g, y utilizar un líquido preparado añadiendo 250 ml de agua pura a 10 ml de la dispersión que contiene nanotubos de carbono y fibras de carbono para la dispersión vertida sobre el papel de filtro en la filtración anteriormente descrita en "2. Producción de hoja conductora", se obtuvo un electrodo de batería de flujo redox de la misma manera que en el ejemplo 19.

Tabla 1

	Nombre del material	Unidades	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Hoja conductora	Primeros nanotubos carbono	Partes masa/CNT total	en90	90	90	100	95	80	70
	Segundos nanotubos carbono	Partes masa/CNT total	en10	10	10	-	5	20	30
	Fibras de carbono	Fibras largas (S-232, $\varnothing$ 13 $\mu$ m) + CF	en-	-	-	-	-	-	-
		Fibras cortas (SG-249, $\varnothing$ 13 $\mu$ m) + CF	en-	-	-	-	-	-	-
	Polímero conductor soluble en agua	Ácido polisisotianafe sulfónico	en1	0	4	1	1	1	1
	Espesor de hoja conductora	mm	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Hoja porosa	Tipo de material		Sulfuro de polifenileno (PS60. $\varnothing$ 25 $\mu$ m)						
Empaquetadura	Espesor de hoja PTFE	mm	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Pérdida de presión (20 cc/min)		KPa	174	191	169	156	166	198	241
Resistividad de pila		$\Omega \cdot \text{cm}^2$	0.99	10.2	1.09	1.17	1.05	0.95	0.99
Capacidad eléctrica		mAh	872	853	807	904	910	795	707

Tabla 2

	Nombre del material	Unidades	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Hoja conductora	Primeros nanotubos de carbono	Partes en90 masa/ CNT total	en90 CNT	100	90
	VGCF-H (Ø150 nm)				
	Segundos nanotubos de carbono	Partes en10 masa/ CNT total	en10 CNT	-	10
	VGCF-X (Ø15 nm)				
	Fibras de carbono	Partes en- masa/ CNT + CF	en- CNT	-	-
	Fibras largas (S-232, Ø13 µm)				
	Fibras cortas (SG-249, Ø13 µm)	Partes en- masa/ CNT + CF	en- CNT	-	-
	Polímero conductor soluble en agua	Partes en1 masa/ CNT + CF	en1 CNT	1	1
	Ácido polliisotianaftensulfónico)				
	Espesor de hoja conductora	mm	0.3	0.3	0.1
Hoja porosa	Tipo de material		-		
Empaquetadura	Espesor de hoja PTFE	mm	0.5	0.5	0.5
Pérdida de presión (20 cc/min)		KPa	281	259	87
Resistividad de pila		Ω · cm <sup>2</sup>	1.29	1.45	1.12
Capacidad eléctrica		mAh	638	661	621

Tabla 3

Nombre material	del Unidades	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Hoja conductora	Nombre material	VGCF-H (Ø150Partes en90 masa/ CNT total)	90	90	90	90	90	-
Primeros nanotubos de carbono								
Segundos nanotubos de carbono	VGCF-X (Ø15 nm)Partes en10 masa/ CNT total	10	10	10	10	10	10	-
Fibras de carbono	Fibras largas (S-Partes en-232, Ø 13 µm) masa/ CNT + CF	-	-	10	-	-	-	-
Fibras cortas (SG-Partes en-249, Ø13 µm) masa/ CNT + CF		-	-	-	10	50	100	
Polímero conductor soluble en agua	Ácido poliosotianaftensulfónico	1	1	1	1	1	1	1
Espesor de hoja conductora	mm	0.5	0.02	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Hoja porosa	Tipo de material	Sulfuro de polifenileno (PS60. Ø25 µm)						
Empaquetadura	Espesor de hoja PTFE	mm	0.5	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5
Pérdida de presión (20 cc/min)	KPa	225	56	9,9	160	132	110	3.8
Resistividad de pila	Ω·cm <sup>2</sup>	0.95	0.95	1.24	1.10	1.02	1.09	Conductividad insuficiente.
Capacidad eléctrica	mAh	750	871	965	855	891	923	Carga/descarga imposible

Tabla 4

	Nombre del material	Unidades	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18
Hoja conductora	Primeros nanotubos de carbono	Partes en90 masa/CNT total	90	90	90	90	90
	Segundos nanotubos de carbono	Partes en10 masa/CNT total	10	10	10	10	10
	Fibras de carbono	Fibras largas (S-232,Partes en- masa/CNT + CF)13 µm)	-	-	-	-	-
			Fibras cortas (SG-249,Partes en10 masa/CNT + CF)13 µm)	50	80	95	50
	Polímero conductor soluble en agua	Partes en1 masa/CNT + CF	1	1	1	1	1
	Espesor de hoja conductora	mm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.02
Hoja porosa	Tipo de material		Sulfuro de polifenileno (PS60. Ø25 µm)				
Empaquetadura	Espesor de hoja PTFE	mm	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Pérdida de presión (20 cc/min)		KPa	24	11	8,4	4,3	5.4
Resistividad de pila		Ω·cm <sup>2</sup>	0.98	1.05	1.19	1.71	1.39
Capacidad eléctrica		mAh	892	937	930	697	1008



Tabla 5

	Nombre del material	Unidades	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Hoja conductora	Primeros nanotubos de carbono	VGCF-H (Ø150 nm) de partes masa/CNT total	en90	90	90	90
	Segundos nanotubos de carbono	VGCF-X (Ø15 nm) de partes masa/CNT total	en10	10	10	10
	Fibras de carbono	Fibras largas (S-232, Ø13 µm) partes masa/CNT + CF	en-	-	-	-
		Fibras cortas (SG-249, Ø13 µm) partes masa/CNT + CF	en-	50	-	50
	Polímero conductor soluble en agua	Ácido polioisotianato sulfónico	partes masa/CNT + CF	1	1	1
	Espesor de hoja conductora	mm	0.3	0.1	0.3	0.1
Hoja porosa	Tipo de material		Papel CF (Ø12 nm)		Filtro CF (Ø10 µm)	
Empaquetadura	Espesor de hoja PTFE	mm	0.5	0.5	0.5	0.5
Pérdida de presión (20 cc/min)		KPa	210	21	187	15
Resistividad de pila		Ω·cm <sup>2</sup>	0.85	0.89	0.88	0.9
Capacidad eléctrica		mAh	792	893	832	921

Comparando los ejemplos 1 a 7 y los ejemplos comparativos 1 a 3, resultó evidente que, utilizando un electrodo con una estructura en la que una hoja conductora que contiene nanotubos de carbono se había laminado en una hoja porosa, pudo mejorarse completamente la capacidad eléctrica, la resistividad de pila y la pérdida de presión.

5 En los ejemplos 1 a 7, se alteró la relación de mezclado entre los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono. Resultó evidente que cada uno de estos ejemplos tenía características superiores a cualquiera de los ejemplos comparativos 1 a 3. En el ejemplo 5, en el que el número de partes en masa de los segundos nanotubos de carbono fue de 5 partes en masa por 100 partes en masa del total combinado de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono, la capacidad eléctrica fue la más alta. En el ejemplo 4, que no contenía ningún segundo nanotubo de carbono, aunque la resistividad de pila fue comparativamente alta, la capacidad eléctrica y la pérdida de presión fueron excelentes.

15 En el ejemplo 3, que contenía 4 veces la cantidad del polímero conductor soluble en agua en comparación con los otros ejemplos, las características de capacidad eléctrica, resistividad de pila y pérdida de presión exhibieron un balance excelente.

20 En los ejemplos 8 a 10, se produjeron electrodos de batería de flujo redox con diferentes valores de espesor para la hoja conductora. Los electrodos con una hoja conductora más delgada tendieron a presentar unas características superiores de capacidad eléctrica y de pérdida de presión.

Comparando los ejemplos 11 a 13 y el ejemplo comparativo 4, resultó evidente que cuando la hoja conductora contenía nanotubos de carbono con un diámetro medio de fibra de 1  $\mu\text{m}$  o menos, mejoraron completamente la capacidad eléctrica, resistividad de pila y las características de pérdida de presión.

25 En el ejemplo 13, en el que el número de partes en masa de fibras de carbono contenidas en la lámina conductora fue de 50 partes en masa por 100 partes en masa del total combinado de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbonos, la capacidad eléctrica y las características de pérdida de presión tendieron a ser superiores a las del ejemplo 12 que contenían solo 10 partes en masa de las fibras de carbono.

30 En los ejemplos 14 a 18, se produjeron pilas de flujo redox con diferentes relaciones de mezclado para las fibras de carbono contenidas en la hoja conductora y diferentes valores de espesor para la hoja conductora. Cuando la cantidad de fibras de carbono en la hoja conductora fue pequeña, la resistividad de pila tendió a ser superior, mientras que cuando la cantidad de fibras de carbono fue grande, la pérdida de presión tendió a ser superior. Además, una hoja conductora más delgada tendió a presentar una capacidad eléctrica superior.

35 Además, aún en los ejemplos 9, 10 y 14 a 18, en los que el espesor de la hoja conductora fue menor que 0.3 mm, el electrodo fue capaz de producirse sin problemas utilizando una estructura que incluye la hoja porosa laminada. En comparación, en el ejemplo comparativo 3, la resistencia fue insatisfactoria, y no pudo de producirse un electrodo, sugiriendo que los electrodos de los ejemplos son también superiores desde una perspectiva de resistencia.

40 Los ejemplos 19 a 22 son unos ejemplos en los que la hoja porosa tiene conductividad y resultó evidente que esto fue efectivo en la reducción de la resistividad de pila. Además, la adición de fibras de carbono a la hoja conductora tendió a producir unas características superiores de capacidad eléctrica y de pérdida de presión.

45 En los ejemplos 1, 5, 6 y 7, se confirmaron las estructuras de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión para confirmar las estructuras. Los resultados se muestran en la tabla 6.

50

Tabla 6

			Ejemplo 1	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Primeros nanotubos de carbono	VGCF-H ( $\varnothing$ 150 nm)	Partes en masa/CNT total	90	95	80	70
Segundos nanotubos de carbono	VGCF-X ( $\varnothing$ 15 nm)	Partes en masa/CNT total	10	5	20	30
Proporción de estructuras colocadas a ambos lados en imagen de microscopio electrónico de transmisión			50	70	20	10
Pérdida de presión (20 KPa cc/min)			174	166	198	241
Resistividad de pila		$\Omega \cdot \text{cm}^2$	0.99	1.05	0.95	0.99
Capacidad eléctrica		mAh	872	910	795	707

5 Sobre la base de la tabla 6 resultó evidente que valores mayores para la proporción de estructuras colocadas a ambos lados tendieron a producir características superiores de pérdida de presión y de capacidad eléctrica. Además, se encontró también que una proporción menor de los segundos nanotubos de carbono facilitó la formación de estructuras colocadas a ambos lados.

**Descripción de los signos de referencia**

- 10 1: electrodo  
2: hoja conductora  
3: hoja porosa  
4: membrana de intercambio de iones  
5: empaquetadura
- 15 6: placa bipolar  
7: ranura del lado de entrada  
8: ranura del lado de salida

**REIVINDICACIONES**

1. Electrodo de batería de flujo redox que presenta:
- 5 una hoja conductora que comprende unos nanotubos de carbono con un diámetro medio de fibra de 1  $\mu\text{m}$  o menos, y
- una hoja porosa que está laminada en la hoja conductora y está formada a partir de unas fibras con un diámetro medio de fibra mayor que 1  $\mu\text{m}$ ,
- 10 caracterizado por que
- (i) los nanotubos de carbono comprenden unos primeros nanotubos de carbono que presentan un diámetro medio de fibra comprendido entre 100 y 1000 nm, y unos segundos nanotubos de carbono que presentan un diámetro medio de fibra de 30 nm o menos, o
- 15 (ii) la hoja conductora comprende unas fibras de carbono que presentan un diámetro medio de fibra mayor que 1  $\mu\text{m}$ .
- 20 2. Electrodo de batería de flujo redox según la reivindicación 1, en el que los nanotubos de carbono presentan una estructura en la que por lo menos una parte de los segundos nanotubos de carbono están colocados a ambos lados de dos o más de los primeros nanotubos de carbono.
3. Electrodo de batería de flujo redox según la reivindicación 1 o 2, que comprende entre 0.05 y 30 partes en masa de los segundos nanotubos de carbono por 100 partes en masa de un total combinado de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono.
- 25 4. Electrodo de batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la hoja conductora contiene no más de 95 partes en masa de las fibras de carbono por 100 partes en masa de un total combinado de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono.
- 30 5. Electrodo de batería de flujo redox según la reivindicación 4, en el que la hoja conductora comprende un polímero conductor soluble en agua, y contiene no más de 5 partes en masa del polímero conductor soluble en agua por 100 partes en masa de un total combinado de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono.
- 35 6. Electrodo de batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la hoja porosa está formada a partir de unas fibras de carbono que presentan un diámetro medio de fibra mayor que 1  $\mu\text{m}$ .
- 40 7. Electrodo de batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la hoja porosa está formada a partir de unas fibras de sulfuro de polifenileno que presentan un diámetro medio de fibra mayor que 1  $\mu\text{m}$ .
8. Batería de flujo redox que comprende el electrodo de batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 dispuesto entre una membrana de intercambio de iones y una placa bipolar.
- 45 9. Batería de flujo redox según la reivindicación 8, en la que unas ranuras en forma de peine están formadas sobre una superficie de la placa bipolar enfrentada al electrodo.

FIG. 1

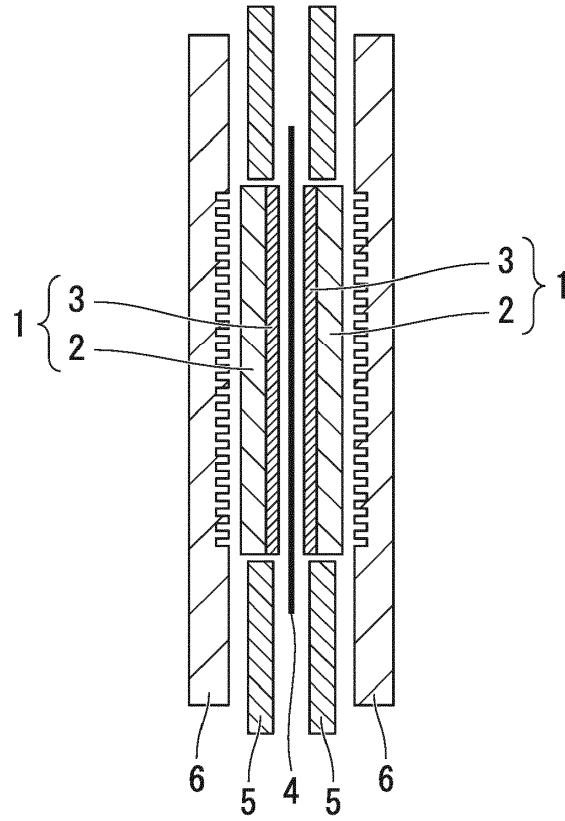


FIG. 2

