

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 800**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/66	(2006.01)
H01M 4/70	(2006.01)
H01M 8/18	(2006.01)
H01M 4/86	(2006.01)
H01M 4/96	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2016 PCT/JP2016/060919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16159348**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2016 E 16773228 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3279985**

54 Título: **Material de electrodo, electrodo de batería de flujo redox y batería de flujo redox**

30 Prioridad:

01.04.2015 JP 2015075358

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

03.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 776 800 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

Material de electrodo, electrodo de batería de flujo redox y batería de flujo redox.

5 [Campo técnico]

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

10 Se reivindica la prioridad respecto a la solicitud de patente japonesa n.º 2015-075358, presentada el 1 de abril de 2015.

[Técnica anterior]

15 Se conocen baterías de flujo redox como un tipo de batería de almacenamiento de alta capacidad. Una batería de flujo redox generalmente presenta una membrana de intercambio iónico que separa una solución electrolítica, y materiales de electrodo previstos en ambos lados de la membrana de intercambio iónico. La batería puede cargarse y descargarse realizando un desarrollo de reacción de oxidación y reacción de reducción simultáneamente en los materiales de electrodo. Adicionalmente, se utilizan ampliamente elementos carbonosos como tales materiales de electrodo.

20 El suministro de la solución electrolítica a los elementos carbonosos se realiza generalmente utilizando una bomba o similar. Si hay una caída de presión cuando pasa líquido dentro de una batería de flujo redox, disminuye la eficiencia energética global de la batería. Por este motivo, en el documento de patente 1, se describe que puede reducirse la caída de presión mediante la formación de ranuras en los materiales de electrodo. Adicionalmente, el documento de patente 2 describe que puede reducirse la caída de presión mediante el control de la dirección de flujo de la solución electrolítica con respecto a los elementos carbonosos en una batería de flujo redox.

25 También se han realizado diversos estudios sobre elementos carbonosos con el fin de mejorar el rendimiento de la batería. Por ejemplo, en el documento de patente 1 y el documento de patente 2, se utilizan vellón y fieltro de carbono (materiales textiles no tejidos) que contienen fibras de carbono utilizadas de manera amplia y habitual (fibras de carbono a base de PAN) como elementos carbonosos. El documento de patente 3 describe la utilización de fibras de carbono crecidas en fase de vapor en los materiales de electrodo de baterías de flujo redox con el fin de mejorar las propiedades de la batería.

[Bibliografía relacionada][Documentos de patente]

40 [Documento de patente 1] JP 3560181 B
[Documento de patente 2] WO 2014/033238 A1
[Documento de patente 3] JP 2006-156029 A

45 [Sumario de la invención][Problema técnico]

50 Sin embargo, las baterías de flujo redox basadas en las tecnologías descritas anteriormente presentan margen de mejora en lo que se refiere a su rendimiento, tal como la reactividad de la batería, la capacidad eléctrica, la resistividad de célula y la caída de presión.

55 Por ejemplo, el documento de patente 1 y el documento de patente 2 describen que puede reducirse la caída de presión mediante el control del flujo de la solución electrolítica. Sin embargo, los elementos carbonosos que se utilizan están compuestos por fieltro que contiene fibras de carbono utilizadas habitualmente que presentan un diámetro de fibra promedio de aproximadamente 7 a 16 μm . Por este motivo, se buscan mejores propiedades de las baterías.

60 Por otra parte, el documento de patente 3 describe la utilización de fibras de carbono crecidas en fase de vapor (nanotubos de carbono) que presentan un diámetro de fibra promedio de aproximadamente 0.05 a 0.3 μm como los materiales de electrodo de baterías de flujo redox. Tales nanotubos de carbono presentan un diámetro de fibra promedio que es aproximadamente una centésima o menos con respecto al de una fibra de carbono normal, y cuando se moldea para dar lugar a láminas, los tamaños de vacíos en las láminas son asimismo aproximadamente una centésima del tamaño normal o menos. Los materiales de electrodo que utilizan tales nanotubos de carbono presentan una estructura extremadamente fina, y por tanto presentan propiedades de paso de solución electrolítica extremadamente deficientes. Por este motivo, las baterías de flujo redox que

utilizan láminas que utilizan nanotubos de carbono como elementos carbonosos presentan altas caídas de presión. Con el fin de mejorar la caída de presión, podrían contemplarse configuraciones que suprimen la caída de presión tales como las descritas en el documento de patente 1 y el documento de patente 2. Sin embargo, en los elementos carbonosos que simplemente combinan fieltro que contiene fibras de carbono con láminas que utilizan nanotubos de carbono, hay una diferencia significativa en las propiedades de paso de líquido entre ellas, de modo que no es posible obtener efectos de supresión de caída de presión adecuados, y hay una distribución considerablemente desigual en el flujo de la solución electrolítica dentro de los elementos carbonosos. Por este motivo, se reduce la eficiencia de sustitución de especies reactivas durante el proceso de carga/descarga, y no pueden obtenerse propiedades de batería adecuadas.

La presente invención se realizó considerando los problemas descritos anteriormente, y un objetivo de la invención es obtener un material de electrodo, un electrodo de una batería de flujo redox, y una batería de flujo redox que presente una baja caída de presión y que pueda obtener excelentes propiedades de batería aun cuando se utilicen láminas conductoras que presenten propiedades deficientes de paso de solución electrolítica.

[Solución al problema]

Como resultado de un diligente estudio, los presentes inventores descubrieron que puede disminuirse la caída de presión y pueden obtenerse excelentes propiedades de batería proporcionando, para tener una relación predeterminada, un elemento de entrada de líquido, una lámina conductora que contiene nanotubos de carbono, y un elemento de salida de líquido, completando de ese modo la presente invención.

Dicho de otro modo, la presente invención proporciona los siguientes medios para resolver los problemas mencionados anteriormente.

- (1) Un material de electrodo según una forma de realización de la presente invención comprende una lámina conductora que contiene nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de $1\ \mu\text{m}$ o menos; un elemento de entrada de líquido que está formado sobre una primera superficie de la lámina conductora de manera que una solución electrolítica que se hace pasar a su través fluya hacia la lámina conductora; y un elemento de salida de líquido que está formado sobre una segunda superficie de la lámina conductora y fuera del cual fluye la solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora; en el que, cuando se utiliza una superficie de lámina de la lámina conductora como un plano de referencia, la permeabilidad de Darcy, en una dirección en el plano, dentro del elemento de salida de líquido, es por lo menos 50 veces la permeabilidad de Darcy, en una dirección normal, a través de la lámina conductora.
- (2) En el material de electrodo según (1) anterior, la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de salida de líquido, y la permeabilidad de Darcy, en la dirección normal, a través de la lámina conductora, pueden ser permeabilidades que se determinan haciendo pasar agua a un flujo de transmisión de $0.5\ \text{cm/s}$.
- (3) En el material de electrodo según (1) o (2) anterior, la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de entrada de líquido, puede ser por lo menos 100 veces la permeabilidad de Darcy, en la dirección normal, a través de la lámina conductora.
- (4) Un material de electrodo según una forma de realización de la presente invención comprende una lámina conductora que contiene nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de $1\ \mu\text{m}$ o menos; un elemento de entrada de líquido que está formado sobre una primera superficie de la lámina conductora de manera que una solución electrolítica que se hace pasar a su través fluya hacia la lámina conductora; y un elemento de salida de líquido que está formado sobre una segunda superficie de la lámina conductora y fuera del cual fluye la solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora; en el que, cuando se utiliza una superficie de lámina de la lámina conductora como un plano de referencia, la permeabilidad de Darcy, en una dirección en el plano, dentro del elemento de entrada de líquido, es por lo menos 100 veces la permeabilidad de Darcy, en una dirección normal, a través de la lámina conductora.
- (5) En el material de electrodo según (4) anterior, la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de entrada de líquido, puede ser una permeabilidad que se determina haciendo pasar agua a un flujo de transmisión de $2.0\ \text{cm/s}$, y la permeabilidad de Darcy, en la dirección normal, a través de la lámina conductora, puede ser una permeabilidad que se determina haciendo pasar agua a un flujo de transmisión de $0.5\ \text{cm/s}$.
- (6) En el material de electrodo según (4) o (5) anterior, la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de salida de líquido, puede ser por lo menos 50 veces la permeabilidad de Darcy, en la dirección normal, a través de la lámina conductora.

- (7) En el material de electrodo según (6) anterior, la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de salida de líquido, puede ser una permeabilidad que se determina haciendo pasar agua a un flujo de transmisión de 0.5 cm/s.
- 5 (8) En el material de electrodo según (3) anterior, la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de entrada de líquido, puede ser una permeabilidad que se determina haciendo pasar agua a un flujo de transmisión de 2.0 cm/s.
- 10 (9) En el material de electrodo según uno cualquiera de (1) a (8) anterior, el elemento de salida de líquido puede ser una primera lámina porosa.
- (10) En el material de electrodo según (9) anterior, la primera lámina porosa puede ser conductora.
- 15 (11) En el material de electrodo según cualquiera de (9) o (10) anterior, la primera lámina porosa puede ser no susceptible de corrosión por la solución electrolítica.
- (12) En el material de electrodo según uno cualquiera de (1) a (11) anterior, el elemento de entrada de líquido puede comprender un elemento de soporte que soporta la lámina conductora.
- 20 (13) En el material de electrodo según (12) anterior, el elemento de soporte puede disponerse para formar un primer paso de flujo a través del cual la solución electrolítica pasa desde un orificio de entrada de líquido formado sobre un extremo del elemento de entrada de líquido hasta otro extremo del mismo; y un segundo paso de flujo, conectado al primer paso de flujo, a través del cual la solución electrolítica fluye en una dirección que interseca con el primer paso de flujo.
- 25 (14) En el material de electrodo según uno cualquiera de (1) a (13) anterior, dos o más elementos de entrada de líquido pueden conectarse a la lámina conductora.
- (15) En el material de electrodo según uno cualquiera de (1) a (14) anterior, puede proporcionarse una segunda lámina porosa puede entre el elemento de entrada de líquido y la lámina conductora.
- 30 (16) En el material de electrodo según uno cualquiera de (1) a (15) anterior, puede proporcionarse una tercera lámina porosa dentro del elemento de entrada de líquido.
- 35 (17) Un electrodo de batería de flujo redox según una forma de realización de la presente invención utiliza un material de electrodo según uno cualquiera de (1) a (16) anterior.
- (18) En el electrodo de batería de flujo redox según (17) anterior, el elemento de entrada de líquido del material de electrodo puede proporcionarse en un lado hacia una placa bipolar, y el elemento de salida de líquido puede proporcionarse en un lado hacia una membrana de intercambio iónico.
- 40 (19) En el electrodo de batería de flujo redox según (17) anterior, el elemento de entrada de líquido del material de electrodo puede encajarse en una parte de rebaje formada sobre la superficie en un lado de la placa bipolar hacia la membrana de intercambio iónico.
- 45 (20) Un electrodo de batería de flujo redox según una forma de realización de la presente invención es un electrodo de batería de flujo redox que se utiliza en una batería de flujo redox, que comprende una lámina conductora que contiene nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de 1 μm o menos; una placa bipolar que está dispuesta en paralelo con la lámina conductora y que comprende una parte de entrada de líquido de manera que una solución electrolítica que se hace pasar a su través fluya hacia la lámina conductora; y un elemento de salida de líquido que está dispuesto en el lado de la lámina conductora opuesto a la placa bipolar y fuera del cual fluye la solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora; en el que, cuando se utiliza una superficie de lámina de la lámina conductora como un plano de referencia, la permeabilidad de Darcy, en una dirección en el plano, dentro del elemento de salida de líquido, es por lo menos 50 veces la permeabilidad de Darcy, en una dirección normal, a través de la lámina conductora.
- 50 (21) Un electrodo de batería de flujo redox según una forma de realización de la presente invención es un electrodo de batería de flujo redox que se utiliza en una batería de flujo redox, que comprende una lámina conductora que contiene nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de 1 μm o menos; una placa bipolar que está dispuesta en paralelo con la lámina conductora y que comprende una parte de entrada de líquido de manera que una solución electrolítica que se hace pasar a su través fluya hacia la lámina conductora; y un elemento de salida de líquido que está dispuesto en el lado de la lámina conductora opuesto a la placa bipolar y fuera del cual fluye la solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora; en el que, cuando se utiliza una superficie de lámina de la lámina conductora como un plano de referencia, la permeabilidad de Darcy, en una dirección en el
- 55
- 60
- 65

plano, dentro del elemento de entrada de líquido, es por lo menos 100 veces la permeabilidad de Darcy, en una dirección normal, a través de la lámina conductora.

5 (22) Una batería de flujo redox según una forma de realización de la presente invención comprende un electrodo de batería de flujo redox según uno cualquiera de (17) a (21) anterior.

[Efectos ventajosos de la invención]

10 Mediante la utilización de un material de electrodo, un electrodo de una batería de flujo redox, y una batería de flujo redox según una forma de realización de la presente invención, es posible suprimir caídas de presión aun cuando se utilice una lámina conductora que presente propiedades deficientes de paso de solución electrolítica. Adicionalmente, pueden mejorarse las propiedades del material de electrodo, el electrodo de una batería de flujo redox, y la batería de flujo redox.

15 [Breve descripción de los dibujos]

La figura 1 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una sección transversal de una batería de flujo redox que comprende un material de electrodo según una primera forma de realización de la presente invención.

20 La figura 2 es una vista en perspectiva esquemática de un caso en el que un elemento de salida de líquido comprende un armazón exterior.

25 La figura 3 es una vista en perspectiva que ilustra esquemáticamente una forma de realización de un elemento de entrada de líquido.

La figura 4 es una vista en perspectiva que ilustra esquemáticamente el flujo de una solución electrolítica dentro de un material de electrodo según una forma de realización de la presente invención.

30 La figura 5 es una vista en planta que ilustra esquemáticamente una forma de realización de un elemento de entrada de líquido provisto de elementos de soporte.

35 La figura 6 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una sección transversal de una batería de flujo redox que comprende un material de electrodo según una segunda forma de realización de la presente invención.

La figura 7 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una sección transversal de una batería de flujo redox que comprende múltiples células, en la que tres células unitarias están dispuestas en serie.

40 [Descripción de formas de realización]

A continuación, en la presente memoria, se explicarán en detalle un material de electrodo, un electrodo de una batería de flujo redox, y una batería de flujo redox aplicando la presente invención, con referencia a los dibujos según sea apropiado.

45 En los dibujos utilizados en la siguiente descripción, hay casos en los que las partes caracterizadoras se muestran ampliadas por motivos de conveniencia, con el fin de hacer que las características de la presente invención sean más fáciles de entender, y las proporciones dimensionales de los elementos constituyentes respectivos pueden diferir de las proporciones dimensionales reales. Adicionalmente, los materiales, las dimensiones y similares indicados en la siguiente descripción son meramente a modo de ejemplo, y la presente invención no se limita a ellos y puede llevarse a cabo realizando modificaciones apropiadas dentro de un intervalo sin cambiar la esencia de la misma.

55 (Primera forma de realización)

La figura 1 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una sección transversal de una batería de flujo redox que comprende un material de electrodo según una primera forma de realización de la presente invención. La batería de flujo redox 100 comprende placas 20 bipolares, una membrana de intercambio iónico 30 y materiales de electrodo 10 previstos entre las placas 20 bipolares y la membrana de intercambio iónico 30. Los materiales de electrodo 10 y las placas 20 bipolares funcionan juntos como electrodos de la batería de flujo redox 50. El material de electrodo de la presente invención puede utilizarse en una batería en la que un electrolito fluye como un líquido. Por ejemplo, puede utilizarse de manera favorable en una batería de flujo redox, una pila de combustible, una batería primaria, una batería secundaria o similares. A continuación, en la presente memoria, la invención se describirá utilizando el ejemplo de una batería de flujo redox.

65 En la configuración mostrada en la figura 1, la batería de flujo redox de la presente invención está provista de

materiales de electrodo 10 según una forma de realización de la presente invención, como un electrodo positivo y un electrodo negativo, en ambos lados del elemento de intercambio iónico 30. Adicionalmente, la figura 1 ilustra una célula unitaria que comprende dos placas 20 bipolares, un elemento de intercambio iónico 30 y materiales de electrodo 10 previstos entre ellos, pero la batería de flujo redox puede comprender múltiples células de este tipo dispuestas en serie. La figura 7 es un diagrama que ilustra esquemáticamente una sección transversal de una batería de flujo redox que comprende múltiples células, en la que tres células unitarias están dispuestas en serie.

En primer lugar, se explicará el material de electrodo 10. El material de electrodo 10 según una forma de realización de la presente invención está previsto entre una placa bipolar 20 y un elemento de intercambio iónico 30 en una batería de flujo redox 100. El material de electrodo 10 comprende una lámina conductora 2 que contiene nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de 1 μm o menos, un elemento de entrada de líquido 1 que hace que la solución electrolítica suministrada fluya hacia la lámina conductora 2, y un elemento de salida de líquido 3 que hace que la solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora 2 fluya hacia fuera.

Es preferible que el elemento de entrada de líquido 1 se forme en el lado de la lámina conductora 2 hacia la placa bipolar 20, y que el elemento de salida de líquido 3 se forme en el lado de la lámina conductora 2 hacia la membrana de intercambio iónico. Dependiendo del modo de utilización, el elemento de entrada de líquido 1 puede formarse en el lado de la lámina conductora 2 hacia la membrana de intercambio iónico y el elemento de salida de líquido 3 puede formarse en el lado de la lámina conductora 2 hacia la placa bipolar 20, siempre que se logren los efectos de la presente invención. Dicho de otro modo, la disposición puede ser de manera que se intercambian las posiciones del elemento de entrada de líquido 1 y el elemento de salida de líquido 3 con respecto a la lámina conductora 2.

Adicionalmente, aunque se prefiere una forma de realización en la que la solución electrolítica se introduce a través del elemento de entrada de líquido 1 y la solución electrolítica se descarga a través del elemento de salida de líquido 3, es posible una forma de realización en la que se mantienen las posiciones del elemento de entrada de líquido 1 y el elemento de salida de líquido 3 con respecto a la lámina conductora 2 mientras que se invierte el flujo de líquido, siempre que se logren los efectos de la presente invención. Dicho de otro modo, es posible introducir la solución electrolítica a través del elemento de salida de líquido 3 y descargar la solución electrolítica a través del elemento de entrada de líquido 1. Adicionalmente, tal como se menciona a continuación, puede proporcionarse una segunda lámina porosa entre el elemento de entrada de líquido 1 y la lámina conductora 2.

Adicionalmente, el material de electrodo de la presente invención puede estar provisto de otra lámina o elemento. Por ejemplo, puede proporcionarse una lámina que presenta una permeabilidad menor que el elemento de entrada de líquido y el elemento de salida de líquido entre el elemento de salida de líquido y la lámina conductora. Esta lámina que presenta baja permeabilidad debe ser preferentemente conductora.

Adicionalmente, la lámina conductora 2 en el material de electrodo puede reemplazarse por una lámina conductora que contiene solo nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio mayor de 1 μm , o una lámina conductora que no contiene nanotubos de carbono, sino que contiene fibras de carbono.

[Material de electrodo]

[Lámina conductora]

La lámina conductora 2 presenta la propiedad de hacer pasar líquidos. Adicionalmente, la lámina conductora 2 contiene nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de 1 μm o menos. El diámetro de fibra promedio de los nanotubos de carbono es preferentemente de 1 a 300 nm, más preferentemente de 10 a 200 nm, e incluso más preferentemente de 15 a 150 nm. Por este motivo, la lámina conductora 2 presenta propiedades de paso de líquido muy deficientes para la solución electrolítica en comparación con las del fieltro de fibra de carbono que comprende fibras de carbono o similar, que se utiliza habitualmente. Por tanto, el elemento de entrada de líquido 1 y el elemento de salida de líquido 3 mencionados a continuación deben establecerse con condiciones predeterminadas.

Se determinó el diámetro de fibra promedio de los nanotubos de carbono, para cada tipo de fibra, midiendo los diámetros de 100 fibras elegidas aleatoriamente utilizando un microscopio electrónico de transmisión, y tomando los valores promedio computacionales respectivos de las mismas. Los diámetros de fibra promedio mencionados a continuación también se determinaron mediante el mismo método. En la presente forma de realización, el diámetro de fibra promedio para cada tipo de fibra entre los nanotubos de carbono es de 1 μm o menos en todos los casos.

Como los nanotubos de carbono contenidos en la lámina conductora 2, es posible utilizar una configuración en la que se mezclan una pluralidad de tipos de nanotubos de carbono que presentan diferentes diámetros de fibra promedio. En este caso, por ejemplo, es preferible incluir primeros nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de 100 a 1000 nm y segundos nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de 30 nm o menos.

- 5 Cuando se mezcla una pluralidad de tipos de nanotubos de carbono que presentan diferentes diámetros de fibra promedio, se observa la lámina conductora moldeada 2 a través de un microscopio electrónico de transmisión, y en el mismo campo de observación, se supone que los nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra que supera 50 nm son los primeros nanotubos de carbono y se supone que los que presentan un diámetro de fibra menor de 50 nm son los segundos nanotubos de carbono, y los diámetros de fibra promedio de los tipos respectivos se calculan del modo descrito anteriormente.
- 10 De manera adicional, si hay o no de una mezcla de nanotubos de carbono de una pluralidad de tipos que presentan diferentes diámetros de fibra promedio puede determinarse observando una lámina conductora moldeada 2 a través de un microscopio electrónico de transmisión, midiendo la distribución del diámetro de fibra en el mismo campo de observación, y encontrando si hay dos o más picos de diámetro de fibra en dicha distribución.
- 15 El diámetro de fibra promedio de los primeros nanotubos de carbono es preferentemente de 100 a 300 nm, más preferentemente de 100 a 200 nm, e incluso más preferentemente de 100 a 150 nm. La longitud de fibra promedio es preferentemente de 0.1 a 30 μm , más preferentemente de 0.5 a 25 μm , e incluso más preferentemente de 0.5 a 20 μm .
- 20 El diámetro de fibra promedio de los segundos nanotubos de carbono es preferentemente de 1 a 30 nm, más preferentemente de 5 a 25 nm, e incluso más preferentemente de 5 a 20 nm. La longitud de fibra promedio es preferentemente de 0.1 a 10 μm , más preferentemente de 0.2 a 8 μm , e incluso más preferentemente de 0.2 a 5 μm .
- 25 La longitud de fibra promedio puede determinarse, para cada tipo de fibra, midiendo los diámetros de 100 o más fibras elegidas aleatoriamente utilizando un microscopio electrónico de transmisión, y tomando los valores promedio computacionales respectivos de las mismas.
- 30 Los segundos nanotubos de carbono deben presentar preferentemente, por lo menos en parte, una estructura que abarque dos o más primeros nanotubos de carbono. Una estructura que abarca puede confirmarse, por ejemplo, mediante observación a través de un microscopio electrónico de transmisión. Si se confirma que por lo menos una parte de un segundo nanotubo de carbono presenta una estructura que interseca con dos o más primeros nanotubos de carbono, entonces se considera que el nanotubo de carbono "presenta una estructura que abarca".
- 35 No todos los nanotubos de carbono necesitan disponerse en una "estructura que abarque". Por ejemplo, basta con poder observar un segundo nanotubo de carbono que abarca primeros nanotubos de carbono cuando se fotografía un electrodo a una ampliación de 100000 veces utilizando un microscopio electrónico de transmisión. La proporción de segundos nanotubos de carbono que presentan estructuras que abarcan dos o más primeros nanotubos de carbono es preferentemente de por lo menos el 10%, más preferentemente de por lo menos el 50%.
- 40 Esta proporción puede calcularse, por ejemplo, fotografiando un electrodo a una ampliación de 100000 veces utilizando un microscopio electrónico de transmisión, y estableciendo el número de segundos nanotubos de carbono que están contenidos en su totalidad en la fotografía como el 100%. Los segundos nanotubos de carbono para los que no aparece un extremo en la fotografía no se utilizan para el cálculo.
- 45 Al presentar una estructura que abarca, la lámina conductora 2 no se desarmará durante el procedimiento de moldeo y la forma de la lámina puede mantenerse de manera estable. Adicionalmente, debido a esta estructura, los espacios entre los primeros nanotubos de carbono, que son la principal fuente de conductividad, pueden llenarse por los segundos nanotubos de carbono, elevando de ese modo la conductividad de los electrodos. Al elevar la conductividad de los electrodos, es posible reducir la resistividad de célula de la batería de flujo redox, y aumentar la capacidad eléctrica.
- 50
- 55 Adicionalmente, si los diámetros de fibra promedio de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono están en los intervalos mencionados anteriormente, entonces la lámina conductora 2 presenta una estructura que puede mantener alta resistencia y conductividad. Esto se debe a que los primeros nanotubos de carbono forman troncos y los segundos nanotubos de carbono están suspendidos en forma de ramas entre múltiples primeros nanotubos de carbono. Por ejemplo, si el diámetro promedio de los primeros nanotubos de carbono es de por lo menos 100 nm, entonces los troncos se hacen estables, no tienden a producirse grietas en la estructura del electrodo y puede mantenerse fácilmente una resistencia suficiente. Por otra parte, si el diámetro promedio de los segundos nanotubos de carbono es de 30 nm o menos, entonces los segundos nanotubos de carbono pueden enmarañarse con los primeros nanotubos de carbono, mejorando de ese modo la conductividad. Dicho de otro modo, mediante la utilización de electrodos que presentan tales láminas conductoras 2 que contienen dos tipos de nanotubos de carbono con diferentes diámetros de fibra promedio, puede reducirse la resistividad de célula de la batería de flujo redox y puede aumentarse la capacidad eléctrica.
- 60
- 65

Los segundos nanotubos de carbono presentan preferentemente, por lo menos en parte, una estructura enmarañada con dos o más primeros nanotubos de carbono. La estructura enmarañada también puede confirmarse, por ejemplo, mediante observación a través de un microscopio electrónico de transmisión. Si se confirma que por lo menos una parte de un segundo nanotubo de carbono presenta una estructura envuelta por al menos una vuelta completa alrededor de dos o más primeros nanotubos de carbono, entonces se considera que el nanotubo de carbono “tiene una estructura enmarañada”.

Puede esperarse que la estructura enmarañada dé como resultado efectos similares al caso en que hay una estructura que abarca.

Preferentemente hay de 0.05 a 30 partes en masa de los segundos nanotubos de carbono con respecto a un total de 100 partes en masa de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono. Más preferentemente, hay de 0.1 a 20 partes en masa, e incluso más preferentemente, hay de 1 a 15 partes en masa. Si los segundos nanotubos de carbono están contenidos dentro de estos intervalos, los electrodos presentarán una estructura que permite que se mantenga alta resistencia y alta conductividad. Se cree que esto se debe al hecho de que, si los segundos nanotubos de carbono están contenidos dentro de estos intervalos, los primeros nanotubos de carbono funcionan como los materiales principales para conducir electricidad, y, además, los segundos nanotubos de carbono conectan eléctricamente los primeros nanotubos de carbono, soportando eficazmente de ese modo la conducción eléctrica.

La proporción de los segundos nanotubos de carbono con respecto a 100 partes en masa en total para los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono puede obtenerse observando una lámina conductora moldeada 2 a través de un microscopio electrónico de transmisión, suponiendo que los nanotubos de carbono, en el mismo campo visual, que presentan un diámetro de fibra que supera 50 nm son los primeros nanotubos de carbono y que los que presentan un diámetro de fibra menor de 50 nm son los segundos nanotubos de carbono, y convirtiendo los números y los tamaños en masa suponiendo que los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono presentan la misma densidad.

Adicionalmente, cuando las proporciones de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono están en los intervalos mencionados anteriormente, tienden a formar la “estructura que abarca” y la “estructura enmarañada” mencionadas anteriormente. Por este motivo, tal como se mencionó anteriormente, pueden esperarse efectos tales como resistividad de célula reducida y capacidad eléctrica aumentada.

La lámina conductora 2 puede incluir materiales conductores distintos de nanotubos de carbono. Los ejemplos específicos incluyen polímeros conductores, grafito y fibras de carbono conductoras. La inclusión de fibras de carbono conductoras es preferible en vista de su resistencia al ácido, resistencia a la oxidación y facilidad de mezcla con nanotubos de carbono. La resistividad de volumen de las fibras de carbono es preferentemente de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ o menos, y más preferentemente de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ o menos. La resistividad de volumen de las fibras de carbono puede medirse mediante el método descrito en la norma industrial japonesa JIS R 7609:2007. La cantidad combinada de los nanotubos de carbono y otros materiales conductores contenidos en la lámina conductora 2 debe ser preferentemente del 80% en masa o más, puesto que esto permite que la conductividad de los electrodos se eleve adicionalmente.

El diámetro de fibra promedio de las fibras de carbono contenidas en la lámina conductora 2 debe ser preferentemente mayor de $1 \mu\text{m}$. Mediante la utilización de fibras de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio que es más grueso que el de los nanotubos de carbono, pueden formarse espacios más grandes dentro de la lámina conductora 2, y puede reducirse la caída de presión cuando se hace pasar la solución electrolítica a través de los electrodos. Adicionalmente, pueden esperarse efectos tales como mejora de la conductividad y la resistencia de la lámina. Las estructuras de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono deben ser preferentemente estructuras en las que los nanotubos de carbono se adhieren a las superficies de las fibras de carbono y los nanotubos de carbonos abarcan múltiples fibras de carbono. Esto es preferible porque permite que se reduzca la caída de presión cuando se hace pasar la solución electrolítica a través del electrodo y proporciona buena conductividad. El diámetro de fibra promedio de las fibras de carbono debe ser preferentemente de 2 a $100 \mu\text{m}$, y más preferentemente de 5 a $30 \mu\text{m}$. La longitud de fibra promedio debe ser preferentemente de 0.01 a 20 mm, más preferentemente de 0.05 a 8 mm, e incluso más preferentemente de 0.1 a 1 mm.

La cantidad de fibras de carbono contenidas en la lámina conductora 2 debe ser preferentemente de 95 partes en masa o menos con respecto a un total de 100 partes en masa de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono contenidas en la lámina conductora 2. Esto es preferible porque permite que se obtengan electrodos para una batería de flujo redox que presenta una baja caída de presión cuando se hace pasar una solución electrolítica a través de los electrodos. La cantidad de fibras de carbono contenidas en la lámina conductora 2 debe ser preferentemente de 90 partes en masa o menos, y más preferentemente de 85 partes en masa o menos con respecto a un total de 100 partes en masa de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono contenidas en la lámina conductora.

La lámina conductora 2 puede contener un polímero conductor soluble en agua. Los polímeros conductores solubles en agua son preferibles porque pueden hidrofilar las superficies de los nanotubos de carbono, reduciendo de ese modo la caída de presión cuando se hace pasar la solución electrolítica a través de los electrodos. Como polímeros conductores solubles en agua, son preferibles polímeros conductores que presentan grupos sulfo, de los cuales un ejemplo específico es el ácido poliisotianaftalenosulfónico.

La cantidad del polímero conductor soluble en agua que se añade debe ser preferentemente de 5 partes en masa o menos con respecto a un total de 100 partes en masa de los nanotubos de carbono y las fibras de carbono contenidas en la lámina conductora 2. La cantidad es más preferentemente de 4 partes en masa o menos, e incluso más preferentemente de 1 parte en masa o menos. Cuando la lámina conductora 2 se obtiene filtrando una disolución de dispersión que contiene los nanotubos de carbono y las fibras de carbono, normalmente deben contenerse en ella no más de 5 partes en masa de un polímero conductor soluble en agua.

El grosor de la lámina conductora 2 antes de montarse para dar una batería debe ser preferentemente de 0.01 a 1 mm, más preferentemente de 0.01 a 0.8 mm, e incluso más preferentemente de 0.02 a 0.5 mm. Se prefieren estos grosores porque, a 0.01 o más, se obtiene buena conductividad, y a 1 mm o menos, se obtienen buenas propiedades de paso de líquido.

[Elemento de salida de líquido]

El elemento de salida de líquido 3 es un elemento que se proporciona con el fin de permitir que la solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora 2 fluya hacia el exterior del material de electrodo 10. El elemento de salida de líquido 3 está configurado para permitir que la solución electrolítica fluya fácilmente en comparación con la lámina conductora 2. La facilidad de flujo de la solución electrolítica puede evaluarse mediante la permeabilidad según la ley de Darcy. Aunque la ley de Darcy se utiliza para representar la permeabilidad de un medio poroso, se aplicará a materiales distintos de materiales porosos por motivos de conveniencia en la presente invención. Al hacerlo, para materiales que son no homogéneos y anisotrópicos, se empleará la permeabilidad en la dirección en la que la permeabilidad es la menor.

La permeabilidad de Darcy (a continuación, en la presente memoria denominada algunas veces simplemente "permeabilidad") a través del elemento de salida de líquido 3 es preferentemente, por ejemplo, por lo menos 50 veces, y más preferentemente por lo menos 100 veces, la permeabilidad de la lámina conductora 2. En este caso, la permeabilidad de Darcy k (m^2) se calcula utilizando el área de sección transversal S (m^2) del material a través del cual va a hacerse pasar líquido que presenta la viscosidad μ (Pa·s), la longitud L (m) del material y el diferencial de presión ΔP (Pa) entre el lado de entrada de líquido y el lado de salida de líquido del material cuando se hace pasar el líquido a una velocidad de flujo Q (m^3/s), basándose en la expresión facilitada a continuación para el flujo de transmisión de líquido (m/s). Cuando el elemento de entrada de líquido y el elemento de salida de líquido consisten en espacio, el área de sección transversal perpendicular a la dirección de paso del líquido a través del espacio formado sobre el elemento de entrada de líquido cuando se monta en el material de electrodo 10 se define como el "área de sección transversal S del material a través del cual se hace pasar líquido".

[Expresión 1]

$$\frac{Q}{S} = \frac{k}{\mu} \times \frac{\Delta P}{L} \dots (1)$$

La permeabilidad dentro del elemento de salida de líquido 3 se refiere a la permeabilidad en la dirección en el plano (dirección paralela a la superficie de lámina) cuando se utiliza la superficie de lámina de la lámina conductora 2 como el plano de referencia, y la permeabilidad de la lámina conductora 2 es la permeabilidad en la dirección normal (dirección ortogonal a la superficie de lámina) cuando se utiliza la superficie de lámina de la lámina conductora 2 como el plano de referencia.

Cuando la permeabilidad dentro del elemento de salida de líquido 3 es suficientemente mayor que la permeabilidad de la lámina conductora 2, la solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora 2 se descarga rápidamente hacia el exterior del material de electrodo 10 sin acumularse en el lado de salida. El hecho de que la solución electrolítica no se acumule en el elemento de salida de líquido 3 significa que la presión necesaria para hacer pasar la solución electrolítica a través del elemento de salida de líquido 3 es mucho menor que la presión necesaria para hacer pasar la solución electrolítica a través de la lámina conductora 2. Dicho de otro modo, si las permeabilidades de la lámina conductora 2 y el elemento de salida de líquido 3 presentan la relación indicada anteriormente, entonces cuando el flujo de la solución electrolítica que pasa a través de la lámina conductora 2 está en una dirección perpendicular a la superficie de la lámina conductora 2, puede hacerse que la solución electrolítica pase a través del interior del elemento de salida de líquido 3 y que se descargue al exterior del material de electrodo 10 sin alterar el flujo, en la dirección perpendicular, dentro de la lámina conductora 2.

Adicionalmente, al aumentar el grosor después del montaje del elemento de salida de líquido 3, puede reducirse adicionalmente la presión necesaria para hacer pasar la solución electrolítica a través del elemento de salida de líquido 3. El grosor del elemento de salida de líquido 3 después del montaje es preferentemente de por lo menos 0.08 mm, más preferentemente de 0.1 a 0.7 mm, e incluso más preferentemente de 0.15 a 0.5 mm. El grosor es preferentemente de por lo menos 0.08 mm porque esto permite que se reduzca la presión necesaria para hacer pasar la solución electrolítica. Adicionalmente, el grosor es preferentemente de 0.7 mm o menos porque este límite aumenta la resistividad de célula.

Tras pasar a través de la lámina conductora 2, una alta proporción de la solución electrolítica consiste en solución electrolítica en la que se ha producido una reacción de oxidación o una reacción de reducción. Al hacer que la solución electrolítica fluya rápidamente hacia fuera de este modo, los iones que han experimentado cambio de valencia pueden retirarse eficazmente de las proximidades de la lámina conductora 2, elevando de ese modo la reactividad.

Por ejemplo, cuando se utiliza una solución electrolítica que contiene vanadio, durante el proceso de carga, V^{4+} se convierte en V^{5+} en el electrodo positivo y V^{3+} se convierte en V^{2+} en el electrodo negativo. Por este motivo, debido a la eliminación eficaz de iones posteriores a la reacción (V^{5+} y V^{2+}), pueden suministrarse rápidamente iones anteriores a la reacción (V^{4+} y V^{3+}) a la lámina conductora, por lo que pueden intercambiarse eficazmente los iones que han experimentado y que no han experimentado una reacción, aumentando de ese modo la eficacia de la reacción. Durante el proceso de descarga, se invierten los cambios en la valencia de los iones, pero al igual que con el proceso de carga, pueden intercambiarse eficazmente los iones que han experimentado y que no han experimentado la reacción, aumentando de ese modo la eficacia de la reacción.

La forma específica del elemento de salida de líquido 3 no está limitada particularmente siempre que la permeabilidad del elemento de salida de líquido 3 y la permeabilidad de la lámina conductora 2 tengan la relación mencionada anteriormente. Por ejemplo, tal como se ilustra en la figura 2, el elemento de salida de líquido 3 puede ser un armazón exterior 3A que está dispuesto entre la lámina conductora 2 y la membrana de intercambio iónico 30, y puede estar provisto de orificios de salida de líquido 3B que descargan la solución electrolítica al exterior del material de electrodo 10. En la figura 2, los elementos se ilustran por separado con el fin de ayudar en la comprensión, pero en la forma en que se utilizan realmente, los elementos están en contacto entre sí. Cuando el elemento de salida de líquido 3 comprende un armazón exterior de este tipo, la solución electrolítica fluye en un espacio delimitado por la lámina conductora 2, la membrana de intercambio iónico 30 y el armazón exterior. En este caso, la "permeabilidad dentro del elemento de salida de líquido 3" no se refiere a la permeabilidad de los materiales que constituyen el armazón exterior por sí mismos, sino más bien a la permeabilidad, en la dirección en el plano, de la parte constituida por el espacio formado por el armazón exterior y los orificios de salida de líquido 3B formados en el armazón exterior. El armazón exterior no se refiere al armazón que está formado más exterior. Adicionalmente, puede haber un recinto (tal como una carcasa) formado por elementos independientes en el exterior del armazón exterior.

El elemento de salida de líquido 3 preferentemente comprende una lámina porosa (primera lámina porosa). En este caso, los orificios de salida de líquido 3B ilustrados en la figura 2 corresponden a múltiples agujeros que están presentes en las superficies laterales de la primera lámina porosa. Puesto que el elemento de salida de líquido 3 comprende una primera lámina porosa, el elemento de salida de líquido 3 funciona como un elemento de amortiguación entre la lámina conductora 2 y la membrana de intercambio iónico 30. Debido a esto, es posible suprimir la aparición de daño o similar en la membrana de intercambio iónico 30 y soportar de manera estable la lámina conductora 2. En este caso, la "permeabilidad dentro del elemento de salida de líquido 3" se refiere a la permeabilidad, en la dirección en el plano, de la primera lámina porosa global.

La primera lámina porosa puede ser un material esponjoso que presenta vacíos o puede ser un elemento formado mediante enmarañamiento de fibras. Por ejemplo, es posible utilizar un material textil que esté tejido a partir de fibras relativamente largas, fieltro formado enmarañando fibras sin tejerlas, papel que se conforma dando lugar a una lámina disponiendo fibras relativamente cortas, o similares. Cuando la primera lámina porosa comprende fibras, preferentemente comprende fibras que presentan un diámetro de fibra promedio mayor de $1\ \mu\text{m}$. Si el diámetro de fibra promedio de la primera lámina porosa es de $1\ \mu\text{m}$ o más, pueden garantizarse propiedades de paso de líquido suficientes para la solución electrolítica dentro de la primera lámina porosa.

La primera lámina porosa preferentemente no debe corroerse por la solución electrolítica. Específicamente, en baterías de flujo redox, a menudo se utiliza una disolución ácida. Por este motivo, es preferible que la primera lámina porosa sea resistente al ácido. Puesto que también es posible la oxidación debido a una reacción, es preferible que la primera lámina porosa sea resistente a la oxidación. Ser resistente al ácido o resistente a la oxidación se refiere a la propiedad en que la lámina porosa retiene su forma tras la utilización.

Por ejemplo, son preferibles fibras que consisten en un vidrio o polímero resistente al ácido. Como polímero, se utilizan preferentemente fibras que comprenden por lo menos un polímero elegido de entre fluororresinas y fluoroelastómeros, poliésteres, resinas acrílicas, polietilenos, polipropilenos, poliariatos, poliéter éter cetonas, poliimidas y sulfuros de polifenileno. Para los fines de resistencia al ácido, son más preferibles fluororresinas,

fluoroelastómeros, poliésteres, resinas acrílicas, polietilenos, polipropilenos, poliéter éter cetonas, poliimididas y sulfuros de polifenileno. Para los fines de resistencia a la oxidación, son más preferibles fluororresinas, fluoroelastómeros, polietilenos, poliéter éter cetonas y sulfuros de polifenileno. Para los fines de resistencia al calor, son más preferibles fluororresinas, fluoroelastómeros, poliésteres, polipropilenos, poliarilatos, poliéter éter cetonas, poliimididas y sulfuros de polifenileno.

Adicionalmente, esta primera lámina porosa preferentemente presenta conductividad. En este caso, conductividad se refiere a conductividad de un nivel de manera que la resistividad de volumen sea preferentemente de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ o menos, y más preferentemente $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ o menos. Si la primera lámina porosa presenta conductividad, entonces puede elevarse la conductividad eléctrica dentro del elemento de salida de líquido 3. Por ejemplo, cuando va a formarse una primera lámina porosa utilizando fibras que comprenden un material que presenta conductividad, es posible utilizar fibras que comprenden metales o aleaciones resistentes al ácido y resistentes a la oxidación, o fibras de carbono. Los ejemplos de fibras de metal o aleación incluyen los que contienen titanio, zirconio y platino. Entre estas fibras, es preferible utilizar fibras de carbono.

[Elemento de entrada de líquido]

El elemento de entrada de líquido 1 es un elemento que se proporciona con el fin de permitir que la solución electrolítica que ha pasado a través del elemento de entrada de líquido 1 fluya hacia la lámina conductora 2. El elemento de entrada de líquido 1 también presenta el papel de transmitir, a la placa bipolar 20, los cambios en la carga eléctrica que surgen en la lámina conductora 2 durante los procesos de carga y descarga, y por tanto preferentemente presenta conductividad.

El elemento de entrada de líquido 1 preferentemente presenta una estructura que permite que la solución electrolítica fluya más fácilmente en comparación con la lámina conductora 2. Por este motivo, cuando se evalúa la facilidad de flujo de la solución electrolítica mediante la permeabilidad como en el caso del elemento de salida de líquido 3 mencionado anteriormente, la permeabilidad dentro del elemento de entrada de líquido 1 es preferentemente por lo menos 100 veces, más preferentemente por lo menos 300 veces, e incluso más preferentemente por lo menos 1000 veces la permeabilidad de la lámina conductora 2. La permeabilidad se calcula utilizando los mismos métodos que se utilizaron para el elemento de salida de líquido 3. La permeabilidad dentro del elemento de entrada de líquido 1 se refiere a la permeabilidad en la dirección en el plano (dirección paralela a la superficie de lámina) cuando se utiliza la superficie de lámina de la lámina conductora 2 como el plano de referencia, y la permeabilidad de la lámina conductora 2 es la permeabilidad en la dirección normal (dirección ortogonal a la superficie de lámina) cuando se utiliza la superficie de lámina de la lámina conductora 2 como el plano de referencia.

Cuando la permeabilidad dentro del elemento de entrada de líquido 1 es suficientemente mayor que la permeabilidad de la lámina conductora 2, es difícil que el líquido que ha fluido hacia el elemento de entrada de líquido 1 fluya hacia la lámina conductora 2, que presenta menor permeabilidad, y por tanto, el líquido se extiende por la totalidad del elemento de entrada de líquido 1, y la distribución de presión dentro del elemento de entrada de líquido 1, en la dirección en el plano, es limitada y se hace uniforme dentro del elemento de entrada de líquido 1. Por tanto, el flujo de la solución electrolítica que pasa a través de la lámina conductora 2 y fluye hacia el elemento de salida de líquido se convierte naturalmente en un flujo que es uniforme dentro del plano de la superficie de lámina, en una dirección que es más perpendicular al plano de la lámina conductora 2. Adicionalmente, puede minimizarse la distancia que recorre la solución electrolítica a través de la lámina conductora 2, que es la parte del material de electrodo 10, compuesto por el elemento de entrada de líquido, la lámina conductora y el elemento de salida de líquido, a través del cual la solución electrolítica presenta la mayor dificultad para fluir, para que sea la misma distancia que el grosor de la lámina conductora 2, por lo que puede reducirse la caída de presión. Además, el flujo de la solución electrolítica que pasa a través de la lámina conductora 2 puede hacerse uniforme dentro del plano de la superficie de lámina, permitiendo de ese modo que las especies reactivas se sustituyan colectiva y eficazmente durante los procesos de carga y descarga, reduciendo la resistencia de la célula mejorando la capacidad de carga/descarga eléctrica.

La forma específica del elemento de entrada de líquido 1 no está limitada particularmente siempre que la permeabilidad del elemento de entrada de líquido y la permeabilidad de la lámina conductora 2 presenten la relación mencionada anteriormente. Además, el elemento de entrada de líquido 1 es preferentemente conductor con el fin de permitir que pase electricidad entre la placa bipolar 20 y la lámina conductora 2.

El elemento de entrada de líquido 1 puede ser un armazón exterior que está dispuesto entre la lámina conductora 2 y la placa bipolar 20, y está provisto de un orificio de entrada de líquido. Cuando el elemento de entrada de líquido 1 comprende un armazón exterior de este tipo, la solución electrolítica fluye en un espacio delimitado por la lámina conductora 2, la placa bipolar 20 y el armazón exterior. En este caso, la "permeabilidad dentro del elemento de entrada de líquido 1" no se refiere a la permeabilidad de los materiales que constituyen el armazón exterior por sí mismos, sino más bien a la permeabilidad, en la dirección en el plano, del espacio formado por el armazón exterior. El armazón exterior no se refiere al armazón que está formado más exterior. Adicionalmente, puede haber un recinto (tal como una carcasa) formado por elementos independientes en el exterior del armazón exterior.

La figura 3 es una vista en perspectiva que ilustra esquemáticamente una forma de realización del elemento de entrada de líquido 1. Tal como se ilustra en la figura 3, el elemento de entrada de líquido 1 preferentemente comprende elementos de soporte 1A que soportan la lámina conductora 2. Al soportar la lámina conductora 2 con los elementos de soporte 1A, es posible impedir que la lámina conductora 2 vibre o se dañe por el flujo de la solución electrolítica. Adicionalmente, los elementos de soporte 1A se adhieren a la lámina conductora 2 de modo que se obtiene buena conducción.

El área de contacto de los elementos de soporte 1A con la lámina conductora 2 es preferentemente del 10% al 80%, más preferentemente del 30% al 60%, del área del elemento de entrada. Esto se debe a que, siempre que el área sea del 10% o más, puede garantizarse la conducción, y siempre que el área sea del 80% o menos, el líquido fluye bien desde el elemento de entrada hacia la lámina conductora.

No es necesario que la altura de los elementos de soporte 1A sea igual que el grosor del elemento de entrada de líquido 1. Por ejemplo, pueden proporcionarse elementos de soporte 1A que presenten una altura que sea menor que el grosor del elemento de entrada de líquido 1.

Los elementos de soporte 1A se disponen preferentemente como en la figura 3. Específicamente, los elementos de soporte 1A deben disponerse preferentemente para formar un primer paso de flujo 1C a través del cual la solución electrolítica fluye desde un orificio de entrada de líquido 1B, formado sobre una parte central en un extremo del elemento de entrada de líquido 1 en la dirección de flujo de la solución electrolítica, hasta una parte central en el otro extremo, y segundos pasos de flujo 1D, conectados al primer paso de flujo 1C, a través de los cuales la solución electrolítica fluye desde el primer paso de flujo 1C, en una dirección que interseca con el mismo, hasta las superficies laterales 1F, 1F del elemento de entrada de líquido 1. Adicionalmente, es más preferible que los segundos pasos de flujo 1D se formen en una dirección perpendicular al primer paso de flujo 1C. Es preferible que el orificio de entrada de líquido 1B se forme en una parte central en un extremo del elemento de entrada de líquido 1 en la dirección de flujo de la solución electrolítica, como en la estructura ilustrada en la figura 3. Sin embargo, esto no excluye una estructura en la que el orificio de entrada de líquido 1B está formado, no en una parte central, sino desviado hacia una superficie lateral.

Al disponer los elementos de soporte 1A de este modo, puede controlarse el flujo de la solución electrolítica que ha fluido hacia el elemento de entrada de líquido 1 para extenderse desde el primer paso de flujo 1C hasta los segundos pasos de flujo 1D. Debido a esta estructura, puede acortarse la longitud de los segundos pasos de flujo 1D. Como resultado de esto, cuando la solución electrolítica se extiende dentro del elemento de entrada de líquido 1, se acorta la distancia por la que fluye la solución electrolítica (puede ser la mitad de la anchura w del elemento de entrada de líquido 1 o menos). Dicho de otro modo, se facilita que la solución electrolítica se extienda por la totalidad del elemento de entrada de líquido 1. Por tanto, la dirección de flujo de la solución electrolítica que pasa a través de la lámina conductora 2 puede hacerse perpendicular a la lámina conductora 2. En el caso de una estructura, a diferencia de la estructura ilustrada en la figura 3, en la que el primer paso de flujo se forma a lo largo una superficie lateral 1F y los segundos pasos de flujo se extienden desde el primer paso de flujo hacia la otra superficie lateral 1F, la distancia por la que fluye la solución electrolítica se convierte aproximadamente en la anchura w del elemento de entrada de líquido 1.

[Flujo de solución electrolítica en el material de electrodo]

Al presentar la estructura mencionada anteriormente, el material de electrodo 10 puede controlar el flujo de la solución electrolítica. La figura 4 ilustra esquemáticamente un ejemplo del flujo de la solución electrolítica dentro del material de electrodo 10 según una forma de realización de la presente invención. En la figura 4, se explicará el flujo de la solución electrolítica suponiendo que, en el elemento de entrada de líquido 1, el primer paso de flujo 1C y los segundos pasos de flujo 1D están formados por los elementos de soporte 1A. En la figura 4, la dirección de izquierda-derecha en los dibujos es la dirección x , la dirección desde la parte frontal de la superficie del papel ilustrada hacia la parte posterior es la dirección y , y la dirección de arriba abajo en los dibujos es la dirección z .

Aunque no se ilustra, normalmente se proporciona un elemento aislante (armazón) que soporta el material de electrodo 10 alrededor del material de electrodo 10. El armazón soporta estructuralmente el material de electrodo 10 y también presenta un paso de alimentación de líquido que alimenta la solución electrolítica al material de electrodo 10 y un paso de descarga de líquido que descarga la solución electrolítica que fluye fuera del material de electrodo 10. En el dibujo, el flujo de la solución electrolítica que fluye desde el paso de alimentación de líquido hacia el elemento de entrada de líquido 1 se ilustra como la dirección de alimentación 1E y el flujo de la solución electrolítica que fluye fuera del elemento de salida de líquido 3 hasta el paso de descarga de líquido se ilustra como la dirección de descarga 3E.

La solución electrolítica que se suministra desde el paso de entrada de líquido a lo largo de la dirección de alimentación 1E hasta el material de electrodo 10 fluye a través del orificio de entrada de líquido 1B del elemento de entrada de líquido 1, luego fluye a lo largo del primer paso de flujo 1C y se ramifica en los segundos pasos de flujo 1D. En esta estructura, la distancia (distancia en la dirección x) por la que fluye la solución electrolítica a lo

largo del segundo paso de flujo 1D no es más de la mitad de un lado (anchura w) del elemento de entrada de líquido 1. Cuanto mayor es la distancia que se necesita para que la solución electrolítica fluya hasta una posición prevista en el elemento de entrada de líquido 1, más difícil se hace extender la solución electrolítica por la totalidad del elemento de entrada de líquido 1 antes de que la solución electrolítica fluya desde el elemento de entrada de líquido 1 hacia la lámina conductora 2 (o mientras que la cantidad de la solución electrolítica que fluye hacia la lámina conductora 2 es pequeña). Por tanto, la distancia (o el tiempo) requerida hasta que la solución electrolítica se extiende por todo el elemento de entrada de líquido 1 puede acortarse al hacer que la solución electrolítica fluya entre ambas superficies laterales 1F, 1F (preferentemente en el centro de las mismas) del elemento de entrada de líquido 1, de modo que la solución electrolítica se extiende hacia las superficies laterales 1F, 1F. Dicho de otro modo, la solución electrolítica puede extenderse de manera uniforme y eficaz por la totalidad del elemento de entrada de líquido 1.

A continuación, la solución electrolítica que ha fluido por la totalidad del elemento de entrada de líquido 1 fluye hacia la lámina conductora 2. Tal como se mencionó anteriormente, la solución electrolítica se extiende rápidamente, dentro del elemento de entrada de líquido, por la totalidad del elemento de entrada de líquido 1. Después, la solución electrolítica fluye irregularmente hacia la dirección z ilustrada dentro de la lámina conductora 2. Dicho de otro modo, la solución electrolítica pasa en una dirección perpendicular a la superficie de la lámina conductora 2.

La solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora 2 fluye hacia el elemento de salida de líquido 3. La solución electrolítica que ha fluido fuera de los orificios de salida de líquido 3B fluye hacia fuera, desde el paso de descarga de líquido del armazón, en la dirección de descarga 3E. En la figura 4, los orificios de salida de líquido 3B solo están formados en las superficies laterales 3F, 3F que son paralelas a la dirección de descarga 3E del elemento de salida de líquido 3, pero la estructura no se limita a ello, y es posible presentar estructuras en las que están formados en otras superficies laterales, o estructuras en las que están formados en todas las superficies laterales, y no hay limitación particular. También es posible presentar muchos orificios de salida de líquido que cubren las superficies laterales en su totalidad. Puede utilizarse un material sellante o similar para proporcionar una estructura en la que la solución electrolítica que entra a través del orificio de entrada de líquido no se mezcla con la solución electrolítica que sale de los orificios de salida de líquido. En el ejemplo en la figura 4, están previstos pasos de descarga de líquido en ambas superficies laterales del material de electrodo 10, por lo que la dirección de descarga 3E también podría ilustrarse realmente como una flecha a lo largo de la dirección del eje y en las superficies laterales del elemento de entrada de líquido 1 y la lámina conductora 2. En la figura 4, solo se muestra en las superficies laterales (las superficies paralelas a la dirección y) del elemento de salida de líquido 3 con el fin de evitar confusiones debido a un dibujo complicado.

Aunque anteriormente se ha explicado el flujo de solución electrolítica de electrodo positivo o solución electrolítica de electrodo negativo dentro del material de electrodo haciendo referencia a la figura 4, a continuación, se explicará brevemente el flujo hasta que la solución electrolítica se suministra hacia el material de electrodo y el flujo una vez que la solución electrolítica se descarga del material de electrodo.

Una batería de flujo redox comprende una célula que está separada, mediante una membrana de intercambio iónico que transmite iones hidrógeno, en una cámara de electrodo positivo y una cámara de electrodo negativo. La cámara de electrodo positivo (cámara de electrodo negativo) contiene un electrodo positivo (electrodo negativo) y un depósito que almacena una solución electrolítica de electrodo positivo (solución electrolítica de electrodo negativo) está conectado a la misma mediante un conducto. La solución electrolítica almacenada en el depósito para almacenar la solución electrolítica de electrodo positivo (solución electrolítica de electrodo negativo) se hace circular en la cámara de electrodo positivo (cámara de electrodo negativo) por medio de una bomba cuando se carga y se descarga electricidad. Una vez que la solución electrolítica almacenada en el depósito se suministra a la cámara de electrodo positivo (cámara de electrodo negativo) por la bomba y fluye a través del paso de alimentación de líquido dentro de la cámara de electrodo positivo (cámara de electrodo negativo), fluye secuencialmente a través del elemento de entrada de líquido 1, la lámina conductora 2 y el elemento de salida de líquido 3, tal como se explicó anteriormente con referencia a la figura 4, y vuelve desde el elemento de salida de líquido 3 hasta el depósito a través de un paso de descarga de líquido en la cámara de electrodo positivo (cámara de electrodo negativo).

Al controlar la permeabilidad y el grosor del elemento de salida de líquido 3 tal como se mencionó anteriormente, la solución electrolítica que ha fluido hacia el elemento de salida de líquido 3 puede fluir rápidamente hacia fuera. Al hacer que la salida de la solución electrolítica desde el elemento de salida de líquido 3 sea más rápida de este modo, se reduce la cantidad de solución electrolítica dentro del elemento de salida de líquido 3, de modo que la solución electrolítica puede fluir más fácilmente desde la lámina conductora 2 hacia el elemento de salida de líquido 3, y se hace más fácil continuar con el flujo de la solución electrolítica en la dirección perpendicular a la superficie de la lámina conductora 2.

La figura 5 es una vista en planta esquemática del elemento de entrada de líquido 1. Aunque la dirección de descarga 3E se ilustra alrededor del elemento de entrada de líquido 1, esto se debe a que se supone que están formados pasos de descarga de líquido en la totalidad de ambas superficies laterales, en la dirección x , en la

figura 4. La figura 5(a) es una vista en planta esquemática de la figura 3. La dirección de disposición de los elementos de soporte 1A es la dirección ortogonal a la dirección de descarga 3E. El material que forma los elementos de soporte 1A no está limitado particularmente, siempre que el material sea resistente a la solución electrolítica.

5

Cuando el área total del material de electrodo va a ser grande, es posible disponer de manera múltiple dos o más elementos de entrada de líquido 1 dentro del material de electrodo como un todo, tal como se ilustra en la figura 5(b). Cuando se disponen múltiples partes de entrada de líquido 1 en paralelo, es preferible proporcionar pasos de descarga de líquido para descargar el líquido que ha fluido fuera del elemento de salida de líquido 3 en ambas superficies laterales del elemento de entrada de líquido 1. En este caso, no es necesario que el paso de descarga de líquido proporcionado entre los dos elementos de entrada de líquido 1 esté formado por un armazón, y puede ser un hueco proporcionado entre los elementos de entrada de líquido 1 adyacentes. Cuando se disponen múltiples partes de entrada de líquido 1 en paralelo tal como se ilustra en la figura 5(b), es preferible alinear las múltiples partes de entrada de líquido de modo que la dirección del primer paso de flujo 1C en cada parte de entrada de líquido 1 sea la misma que la dirección de la solución electrolítica que fluye hacia el elemento de entrada de líquido 1. Mediante la utilización de una estructura de este tipo, es posible acortar la distancia (longitudes de los segundos pasos de flujo 1D) a lo largo de la cual debe fluir la solución electrolítica que fluye hacia el orificio de entrada de líquido 1B dentro del elemento de entrada de líquido 1 en su flujo hacia la dirección de descarga final 3E. Como resultado de esto, es posible hacer que la distancia por la que fluye la solución electrolítica cuando la solución electrolítica se extiende dentro de las partes de entrada de líquido 1 sea incluso más corta. Dicho de otro modo, puede hacerse que la solución electrolítica se extienda más fácilmente por la totalidad del elemento de entrada de líquido 1. Adicionalmente, dentro de la parte de salida de líquido 3 correspondiente también es posible acortar la distancia hasta que la solución electrolítica que ha fluido al pasar a través de la lámina conductora 2 en la dirección perpendicular llega a los pasos de descarga de líquido, reduciendo de ese modo el gradiente de presión dentro de las partes de salida de líquido 3, y haciendo que el flujo de la solución electrolítica que pase a través de la lámina conductora 2 en la dirección perpendicular sea más uniforme.

El orificio de entrada de líquido 1B también puede proporcionarse en una parte distinta a un extremo del elemento de entrada de líquido 1. Por ejemplo, tal como se ilustra en la figura 5(c), puede proporcionarse un orificio de entrada de líquido 1B en el centro del elemento de entrada de líquido 1. En este caso, el paso de alimentación de líquido (no mostrado) conectado al orificio de entrada de líquido 1B no está formado por un armazón, sino que se proporciona en la placa bipolar 20. Dicho de otro modo, la dirección de alimentación 1E es desde el lado posterior de la superficie del papel hasta el lado frontal de la superficie del papel. Adicionalmente, el paso de descarga de líquido correspondiente está previsto para rodear la periferia exterior del elemento de entrada de líquido 1. Con una estructura de este tipo, los elementos de soporte 1A se disponen preferentemente para extenderse desde el centro hacia la periferia exterior del elemento de entrada de líquido 1, por ejemplo, tal como se muestra en la figura 5(c). Debido a esta disposición, se acorta la distancia que debe recorrer la solución electrolítica que ha fluido a través del orificio de entrada de líquido 1B con el fin de extenderse por todo el elemento de entrada de líquido 1, y la disolución electrolítica puede extenderse eficazmente por la totalidad del elemento de entrada de líquido 1. En la parte de salida de líquido 3 correspondiente también es posible acortar la distancia que debe recorrer la solución electrolítica que ha fluido al pasar a través de la lámina conductora 2 en la dirección perpendicular hasta llegar al paso de descarga de líquido, reduciendo de ese modo el gradiente de presión dentro de la parte de salida de líquido 3 y haciendo que el flujo de la solución electrolítica que pasa a través de la lámina conductora 2 en la dirección perpendicular sea más uniforme.

Puede proporcionarse adicionalmente una lámina porosa (segunda lámina porosa) entre el elemento de entrada de líquido 1 y la lámina conductora 2. La segunda lámina porosa puede laminarse o bien sobre el elemento de entrada de líquido 1 o bien sobre la lámina conductora 2. Dicho de otro modo, pueden tratarse respectivamente como un elemento formado laminando el elemento de entrada de líquido 1 con una segunda lámina porosa, y un elemento formado laminando la lámina conductora 2 con una segunda lámina porosa.

Al proporcionar una segunda lámina porosa, es posible controlar la variación en el plano en la cantidad de solución electrolítica que fluye hacia la lámina conductora 2. En particular, cuando se proporcionan elementos de soporte 1A, el efecto de suprimir mejor la variación en el plano en la cantidad de solución electrolítica que fluye hacia la lámina conductora 2 se hace incluso más pronunciado. Esto se debe a que puede considerarse que hay una variación en el plano en la cantidad de la solución electrolítica que fluye hacia la lámina conductora 2 entre las partes en las que se proporcionan los elementos de soporte 1A y las partes en que están formados los pasos de flujo. La segunda lámina porosa puede estar compuesta por el mismo material que la primera lámina porosa, y puede tener la misma permeabilidad que la primera lámina porosa. Adicionalmente, la primera y la segunda pueden presentar además cada una el mismo grosor que la primera lámina porosa.

Específicamente, la segunda lámina porosa, como la primera lámina porosa, puede ser un elemento esponjoso que presenta vacíos o puede ser un elemento formado mediante enmarañamiento de fibras. Por ejemplo, es

posible utilizar un material textil que esté tejido a partir de fibras relativamente largas, fieltro formado enmarañando fibras sin tejerlas, papel que se conforma dando lugar a una lámina disponiendo fibras relativamente cortas, o similares. Cuando la segunda lámina porosa comprende fibras, preferentemente comprende fibras que presentan un diámetro de fibra promedio mayor de $1\ \mu\text{m}$. Si el diámetro de fibra promedio de la segunda lámina porosa es de $1\ \mu\text{m}$ o más, pueden garantizarse propiedades de paso de líquido suficientes para la solución electrolítica dentro de la segunda lámina porosa.

Puede proporcionarse una lámina porosa (tercera lámina porosa) 4 dentro del elemento de entrada de líquido 1, tal como se muestra en la figura 5(d). En la figura 5(d), los poros en la tercera lámina porosa 4 se ilustran esquemáticamente mediante la utilización de múltiples círculos, pero la estructura no se limita a ello. Por ejemplo, incluso en el caso de un elemento esponjoso que presenta vacíos, el elemento puede formarse mediante enmarañamiento de fibras. Más específicamente, en la tercera lámina porosa, es posible utilizar el mismo material que en la primera lámina porosa. Puesto que la solución electrolítica puede suministrarse por todo el interior del elemento de entrada de líquido 1 a través de la tercera lámina porosa, es posible utilizar la tercera lámina porosa 4 sin proporcionar elementos de soporte 1A. En este caso, el paso de alimentación de líquido y el paso de descarga de líquido se disponen de la misma manera que en la figura 5(a) y (c), y, por tanto, la dirección de alimentación 1E y la dirección de descarga 3E también serán iguales.

La tercera lámina porosa puede ser del mismo material que la primera lámina porosa o la segunda lámina porosa, y puede tener la misma permeabilidad que la primera lámina porosa o la segunda lámina porosa. Adicionalmente, la primera y la segunda pueden presentar además cada una el mismo grosor que la primera lámina porosa o la segunda lámina porosa.

En particular, cuando una lámina porosa o similar se utiliza en el elemento de entrada de líquido 1 y el elemento de salida de líquido 3, el grosor durante la fase de preparación antes del montaje para dar un material de electrodo difiere del grosor después del montaje. Esto se debe a que los elementos se empaquetan comprimiéndolos en áreas confinadas. En la presente memoria descriptiva, "grosor promedio" se refiere al grosor después del montaje de una lámina porosa para dar un material de electrodo. El grosor después del montaje puede calcularse a partir de la elasticidad de cada elemento y del grosor de cada elemento antes del montaje. Por tanto, el grosor promedio se obtiene midiendo el grosor de cada elemento antes del montaje para dar el material de electrodo 10, determinando el valor promedio del mismo y calculando el grosor después del montaje a partir del valor promedio de la elasticidad o similar. El número de puntos de medición del grosor de cada elemento puede establecerse, por ejemplo, en aproximadamente 10, y la precisión puede elevarse aumentando el número de puntos de medición. Adicionalmente, cuando el interior del elemento de entrada de líquido 1 y el elemento de salida de líquido 3 están compuestos por espacios, las elasticidades de estos espacios interiores son cero. En este caso, el grosor de cada elemento puede determinarse calculando cuánto se introduce un elemento adyacente en el espacio cuando el elemento se deforma mediante curvado o similar. Alternativamente, el grosor puede medirse realmente cortando un material de electrodo tras empaquetarse, y midiendo la sección transversal del mismo.

[Placa bipolar y membrana de intercambio iónico]

La placa bipolar 20, junto con el material de electrodo 10, forma el electrodo de la batería de flujo redox 50.

La placa bipolar 20 puede ser de un tipo que generalmente se conoce. Por ejemplo, puede utilizarse un material conductor que contiene carbono. Los ejemplos específicos incluyen un plástico conductor que comprende grafito y un compuesto orgánico clorado, un plástico conductor en el que el grafito se ha reemplazado parcialmente por al menos uno de negro de carbono y carbono de tipo diamante, y materiales moldeados formados mediante moldeo por amasado de carbono y plástico. De ellos, es preferible utilizar un material moldeado formado mediante moldeo por amasado de carbono y plástico.

Adicionalmente, puede formarse una parte de rebaje en la placa bipolar 20. El elemento de entrada de líquido 1 del material de electrodo 10 puede ajustarse dentro de esta parte de rebaje. Adicionalmente, una parte de la placa bipolar 20 puede formarse como un elemento de entrada de líquido 1 del material de electrodo 10, y la parte de entrada de líquido 1 puede integrarse en la placa bipolar 20. Debido a estas estructuras, es posible hacer que el grosor de una célula unitaria de la batería de flujo redox sea más fino.

La membrana de intercambio iónico 30 puede ser una membrana de intercambio catiónico conocida generalmente. Los ejemplos específicos incluyen polímeros de perfluorocarbono que presentan grupos de ácido sulfónico, compuestos macromoleculares a base de hidrocarburos que presentan grupos de ácido sulfónico, compuestos macromoleculares dopados con ácidos inorgánicos tales como ácido fosfórico, polímeros híbridos orgánicos/inorgánicos que están sustituidos parcialmente con grupos funcionales conductores de protones, y conductores de protones formados por la impregnación de una matriz macromolecular con una disolución de ácido fosfórico o una disolución de ácido sulfúrico. Entre ellos, se prefieren los polímeros de perfluorocarbono que presentan grupos de ácido sulfónico, y es más preferido Nafion (marca comercial registrada).

[Método de producción de batería de flujo redox]

La lámina conductora 2 puede moldearse para dar una forma de lámina mediante la preparación de antemano de una disolución de dispersión que contiene nanotubos de carbono, retirando luego el medio de dispersión mediante filtración, o recubriendo, moldeando por centrifugación o pulverizando la disolución de dispersión y después evaporando el medio de dispersión.

El método para preparar la disolución de dispersión que contiene los nanotubos de carbono no está limitado particularmente. Por ejemplo, puede utilizarse un molino de bolas, un agitador de pintura, un homogeneizador ultrasónico o un molino de chorro. Se prefiere un molino de chorro de tipo en húmedo para poder dispersar uniformemente los nanotubos de carbono mientras se suprime el daño a los nanotubos de carbono. La dispersión por un molino de chorro en húmedo puede ir precedida por mezclado preliminar mediante la utilización de un dispersador en húmedo o similar.

Si van a contenerse múltiples tipos de nanotubos de carbono que presentan diferentes diámetros de fibra promedio, entonces los múltiples tipos de nanotubos de carbono que presentan diferentes diámetros de fibra promedio pueden añadirse al medio de dispersión, y la disolución de dispersión puede prepararse y moldearse de la manera mencionada anteriormente.

Una lámina conductora que contiene fibras de carbono o polímeros conductores puede producirse obteniendo una disolución de dispersión mezclando y dispersando adicionalmente fibras de carbono o polímeros conductores en una disolución de dispersión que contiene nanotubos de carbono, moldeando entonces por medio del método mencionado anteriormente. Cuando se dispersan las fibras de carbono, es preferible utilizar un tratamiento ultrasónico debido a la conveniencia del mismo.

Cuando se prepara la disolución de dispersión que contiene nanotubos de carbono, los nanotubos de carbono pueden mezclarse más fácilmente añadiendo un dispersante de manera uniforme. El dispersante puede ser uno que generalmente se conoce tal como, por ejemplo, un polímero conductor soluble en agua.

El elemento de salida de líquido 3 y el elemento de entrada de líquido 1 pueden producirse mecanizando elementos arbitrarios para que se ajusten a la lámina conductora 2, si el elemento de salida de líquido 3 y el elemento de entrada de líquido 1 van a formarse a partir de armazones exteriores. Adicionalmente, cuando uno o ambos del elemento de salida de líquido 3 y el elemento de entrada de líquido 1 va a ser una primera lámina porosa, puede obtenerse mecanizando una lámina porosa disponible comercialmente para dar un tamaño predeterminado.

Adicionalmente, cuando se proporcionan elementos de soporte 1A en el elemento de entrada de líquido 1, pueden mecanizarse para abandonar los elementos de soporte 1A en el momento del mecanizado, o pueden formarse mediante moldeo por inyección o moldeo por compresión. También es posible instalar de manera apropiada elementos independientes disponibles comercialmente.

El elemento de entrada de líquido 1, la lámina conductora 2 y el elemento de salida de líquido 3 que se han producido por separado de este modo se laminan para formar un material de electrodo 10. Adicionalmente, cuando el elemento de entrada de líquido 1 y/o el elemento de salida de líquido 3 comprenden láminas porosas, pueden formarse, por ejemplo, disponiendo papel de filtro en una máquina de filtrado, disponiendo una lámina porosa sobre el mismo, vertiendo una disolución de dispersión que contiene nanotubos de carbono sobre la lámina porosa, y realizando filtración por succión.

Un material laminado obtenido de este modo se integra mediante conformado por presión. El conformado por presión puede realizarse mientras se calienta.

La presión de la prensa y la temperatura de calentamiento pueden determinarse mediante pruebas preliminares. Por ejemplo, el material laminado puede producirse aplicando presión a una presión de prensa de 20 MPa, y calentando a una temperatura de 50 a 250°C. Si el medio de dispersión es agua, entonces debe calentarse hasta aproximadamente 80°C con el fin de retirar el medio de dispersión.

Un electrodo producido de este modo puede montarse en una batería de flujo redox mediante un método convencional. El método de funcionamiento de la batería puede ser según los métodos de funcionamiento normales de la batería de flujo redox.

(Segunda forma de realización)

La figura 6 ilustra esquemáticamente una batería de flujo redox 200 según una segunda forma de realización. En la figura 6, se proporcionan electrodos de batería de flujo redox 60, que comprenden cada uno una placa bipolar 20, una lámina conductora 2 y un elemento de salida de líquido 3, y una membrana de intercambio iónico 30. Partes de entrada de líquido 21 están formadas en las placas 20 bipolares. Las partes de entrada de líquido 21

son partes de rebaje 20a formadas en las placas 20 bipolares, y pueden estar provistas de una estructura similar a los elementos de entrada de líquido 1 en la primera forma de realización.

5 Adicionalmente, las partes de entrada de líquido 21 pueden presentar elementos de soporte 21A dispuestos en ellas. La disposición de estos elementos de soporte 21A puede ser una estructura similar a los elementos de soporte 1A en la primera forma de realización. Adicionalmente, mediante la formación de ranuras en la placa bipolar 20, las partes en las que no se forman ranuras pueden servir como los elementos de soporte 21A.

10 Adicionalmente, en el material de electrodo de la segunda forma de realización, pueden proporcionarse otras láminas o elementos. Por ejemplo, puede proporcionarse una lámina que presenta menor permeabilidad que el elemento de salida de líquido entre el elemento de salida de líquido y la lámina conductora. Esta lámina que presenta baja permeabilidad es preferentemente conductora.

15 Adicionalmente, una batería de flujo redox puede formarse mediante la utilización, en lugar de la lámina conductora 2 en el material de electrodo, de una lámina conductora que contiene solo nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio que supera 1 μm , o una lámina conductora que no contiene nanotubos de carbono, sino que contiene fibras de carbono. Sin embargo, si la lámina conductora 2 contiene nanotubos de carbono, presenta la ventaja de que la permeabilidad de Darcy puede hacerse fácilmente menor que las del elemento de entrada de líquido 1 y el elemento de salida de líquido 3.

20 Según esta estructura, las partes de entrada de líquido 21 se forman en las placas 20 bipolares. Por este motivo, una placa bipolar 20 en la que se forma una parte de entrada de líquido 21 puede tratarse como un elemento independiente.

25 Adicionalmente, puesto que la placa bipolar 20 presenta una parte de entrada de líquido 21, la solución electrolítica puede extenderse de manera uniforme y eficaz por la totalidad de la parte de entrada de líquido. Por este motivo, puede controlarse el flujo de la solución electrolítica en la lámina conductora 2 en la dirección perpendicular a la dirección en el plano de la lámina conductora 2, reduciendo de ese modo la caída de presión.

30 La lámina conductora 2, el elemento de salida de líquido 3 y la membrana de intercambio iónico 30 pueden obtenerse utilizando las mismas estructuras y materiales que los de la primera forma de realización. Adicionalmente, el método de producción de la batería de flujo redox también puede utilizar el mismo procedimiento, con la única excepción de que el elemento de entrada de líquido 1 se cambia por el elemento de entrada de líquido 21. El elemento de entrada de líquido 21 puede producirse mediante el mecanizado de la placa bipolar 20.

35 Aunque anteriormente se han explicado en detalle formas de realización preferidas de la presente invención, la presente invención no se limita a formas de realización específicas, y son posibles diversas modificaciones y cambios dentro de la esencia de la presente invención tal como se menciona en las reivindicaciones.

40

[Ejemplos]

A continuación, en la presente memoria, se explicarán ejemplos de la presente invención. La presente invención no debe considerarse limitada solo a los siguientes ejemplos.

45

(Ejemplo 1)

[Producción de muestras y medición de la permeabilidad]

50 En primer lugar, se mezclaron primeros nanotubos de carbono que presentaban un diámetro de fibra promedio de 150 nm y una longitud de fibra promedio de 15 μm y segundos nanotubos de carbono que presentaban un diámetro de fibra promedio de 15 nm y una longitud de fibra promedio de 3 μm con agua purificada en proporciones de respectivamente 90 partes en masa y 10 partes en masa con respecto a un total de 100 partes en masa de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono. Además, se añadió 1 parte en masa de ácido poliisotianaftalenosulfónico, que es un compuesto macromolecular conductor soluble en agua, con respecto al total de 100 partes en masa de los primeros nanotubos de carbono y los segundos nanotubos de carbono para producir una disolución mixta. La disolución mixta resultante se procesó en un molino de chorro en húmedo para obtener una disolución de dispersión de nanotubos de carbono. Se añadieron adicionalmente a esta disolución de dispersión fibras de carbono que presentaban un diámetro de fibra promedio de 7 μm y una longitud de fibra promedio de 0.13 mm, en una cantidad de 50 partes en masa con respecto a un total de 100 partes en masa de los nanotubos de carbono primeros y segundos y las fibras de carbono, entonces se agitaron con un agitador magnético para su dispersión. Se filtró la disolución de dispersión sobre papel de filtro, se deshidrató junto con el papel de filtro, entonces se comprimió mediante una prensa y se secó para producir una lámina conductora que contenía nanotubos de carbono. El grosor promedio de la lámina conductora antes del montaje fue de 0.4 mm.

65

Se evaluó la permeabilidad de la lámina conductora producida con una longitud L diferente a la de la batería en el ejemplo 1 porque el diferencial de presión ΔP es proporcional a la longitud L . Se apilaron treinta láminas conductoras preparadas, entonces se comprimieron hasta un grosor global de 1 cm proporcionando láminas de malla de Ni de 60 de malla que comprendían hilos de Ni de 0.10 mm de ϕ en ambas superficies, y se midieron cargándose dentro de celdas de medición de la permeabilidad que presentaban un área de sección transversal de 1.35 cm² (anchura 50 mm, altura 2.7 mm) y una longitud de 1 cm. Se hizo pasar agua (20°C, viscosidad = 1.002 mPa·s) a través de las celdas de medición de la permeabilidad a un flujo de transmisión de 0.5 cm/s, y se calculó la permeabilidad midiendo el diferencial de presión (presión de salida - presión de entrada) en las láminas conductoras apiladas. La permeabilidad de la lámina conductora utilizada en el ejemplo 1 fue de 2.7×10^{-13} m².

A continuación, tal como se muestra en la figura 6, se formaron ranuras en una placa bipolar que comprendía un cuerpo moldeado de plástico al carbono, y se produjeron partes de entrada de líquido que presentaban elementos de soporte en la placa bipolar. La forma y la disposición de la parte de entrada de líquido formada global fue tal como se muestra en la figura 5(b). El tamaño de la parte de entrada de líquido global se fijó a 50 mm x 50 mm, disponiéndose en paralelo dos partes de entrada de líquido que presentaban un tamaño de 24.5 mm x 50 mm, dejando un hueco que presenta una anchura de 1 mm entre ellas. En ese momento, las dos partes de entrada de líquido presentaban la misma forma, la anchura del armazón exterior era de 1.5 mm, la anchura de los elementos de soporte era de 1 mm, la anchura del primer paso de flujo 1C era de 1 mm, y la anchura de los segundos pasos de flujo 1D era de 3 mm. El grosor de la parte de entrada de líquido (altura del armazón exterior) se fijó a 1 mm, la altura del elemento de soporte se fijó a 1 mm, y las superficies superiores del armazón exterior y los elementos de soporte se fijaron para que fueran coplanares.

La profundidad del primer paso de flujo y el segundo paso de flujo fue de 1 mm. El orificio de entrada de líquido 1B se proporcionó en la posición mostrada en la figura 5(b) mediante la formación de un orificio de 0.8 mm de ϕ en el armazón exterior. Se conectó un paso de alimentación de líquido al orificio de entrada de líquido, y se proporcionaron pasos de descarga de líquido entre ambas superficies laterales de la parte de entrada de líquido global y entre las dos partes de entrada de líquido, para orientarse en la dirección de descarga ilustrada en la figura 5(b). El hueco mencionado anteriormente que presenta una anchura de 1 mm se utilizó para formar el paso de descarga de líquido entre las dos partes de entrada de líquido.

La permeabilidad de la parte de entrada de líquido formada en la placa bipolar se midió dotando a la celda de medición de la permeabilidad de la misma estructura interna que la de esta parte de entrada de líquido. Se hizo pasar agua (20°C) dentro de la parte de entrada de líquido, en la dirección en el plano, a un flujo de transmisión de 2.0 cm/s, tras lo cual se calculó la permeabilidad midiendo el diferencial de presión (presión de salida - presión de entrada) debido a la misma estructura interna que la parte de entrada de líquido. La permeabilidad en la dirección del primer paso de flujo fue de 4.7×10^{-10} m². En la dirección del segundo paso de flujo, el diferencial de presión a un flujo de transmisión de 2.0 cm/s fue menor de 1 kPa, que es menor que el diferencial de presión en la dirección del primer paso de flujo, y la permeabilidad fue mayor de 1×10^{-9} m². La razón entre las permeabilidades del elemento de entrada de líquido y la lámina conductora se calculó mediante la utilización del valor en la dirección del primer paso de flujo en la que la razón fue la más pequeña.

Además, se preparó un primer papel de fibra de carbono (CF) (GDL10AA, fabricado por SGL) que presentaba porosidad como el elemento de salida de líquido. El grosor promedio antes del montaje del primer papel de CF (CFP1) fue de 0.35 mm.

La permeabilidad del primer papel de CF se midió apilando once láminas de 50 mm x 50 mm del primer papel de CF, y cargando el papel, a la vez que se comprimía en la dirección de apilamiento, en celdas de medición de la permeabilidad que presentaban un área de sección transversal de 1.35 cm² (anchura 50 mm, altura 2.7 mm) y una longitud de 5 cm. Se hizo pasar agua (20°C) a través de las celdas de medición de la permeabilidad a un flujo de transmisión de 0.5 cm/s, y se calculó la permeabilidad midiendo el diferencial de presión (presión de salida - presión de entrada) debido al primer papel de CF apilado. La permeabilidad del elemento de entrada de líquido utilizado en el ejemplo 1 fue de 4.1×10^{-11} m².

[Montaje de batería]

Se montó una batería utilizando la lámina conductora mencionada anteriormente, una placa bipolar sobre la que se formó una parte de entrada de líquido que presentaba elementos de soporte, y primer papel de CF como el elemento de salida de líquido. Se dispusieron en paralelo dos láminas conductoras de 24.5 mm x 50 mm, dejando un hueco de 1 mm entre ellas, sobre dos partes de entrada de líquido formadas en la placa bipolar.

Se apilaron adicionalmente dos láminas de primer papel de CF sobre cada lámina conductora. Los tamaños de las láminas de primer papel de CF fueron de 24.5 mm x 50 mm como las partes de entrada de líquido, y dos de estas se dispusieron en paralelo mientras se dejaba un hueco de 1 mm entre ellas, como con las láminas conductoras.

Por tanto, se apilaron secuencialmente una placa bipolar que presentaba partes de entrada de líquido, una lámina conductora y primer papel de CF para producir un electrodo de batería de flujo redox.

Además, se utilizó Nafion N115 (marca comercial registrada, fabricado por DuPont) como membrana de intercambio iónico, y se utilizaron respectivamente dos electrodos que comprendían las estructuras anteriores como electrodo positivo y electrodo negativo para montar una batería de flujo redox por medio de un armazón, una junta de estanqueidad, una placa colectora de corriente y una placa de presión, no mostrada. Los grosores tras el montaje de la lámina conductora y el primer papel de CF fueron respectivamente de 0.31 mm y 0.24 mm.

(Ejemplos 2 y 3)

En los ejemplos 2 y 3, las razones de mezclado entre los primeros nanotubos de carbono, los segundos nanotubos de carbono y las fibras de carbono contenidas en la lámina conductora son diferentes de las de en el ejemplo 1. Las permeabilidades de las láminas conductoras se midieron utilizando el mismo método que el de en el ejemplo 1. Las razones de mezclado se cambiaron tal como se indica en la tabla 1.

(Ejemplos 4 y 5)

Los ejemplos 4 y 5 difieren del ejemplo 1 en que se proporcionó una segunda lámina porosa entre las partes de entrada de líquido y la lámina conductora. En el ejemplo 2, se utilizó un segundo papel de CF (GDL25AA, fabricado por SGL) que presentaba un grosor antes del montaje de 0.21 mm como la segunda lámina porosa. Los grosores tras el montaje de la lámina conductora, el primer papel de CF y el segundo papel de CF (CFP2) fueron respectivamente de 0.31 mm, 0.24 mm y 0.15 mm.

En el ejemplo 5, se utilizó una malla de PPS (diámetro de fibra promedio de 50 μm , 80 de malla) que comprendía una resina de PPS (sulfuro de polifenileno) que presentaba un grosor antes del montaje de 0.10 mm como la segunda lámina porosa. La malla de PPS se colocó sobre papel de filtro durante la etapa de filtración para producir la lámina conductora, y la lámina conductora se formó sobre la malla de PPS y se integró con ella. Las nanofibras de carbono y las fibras de carbono contenidas en la lámina conductora también se formaron dentro de los agujeros en la malla de PPS, y la conducción fue posible incluso en la superficie lateral de la malla de PPS. Los grosores tras el montaje de la lámina conductora integrada en la malla de PPS y el primer papel de CF fueron respectivamente de 0.34 mm y 0.24 mm.

(Ejemplos 6-9)

En los ejemplos 6-9, las estructuras de las partes de entrada de líquido difieren de las de en el ejemplo 4. El ejemplo 6 presentaba la estructura en la figura 5(a). En el ejemplo 6, los tamaños de la parte de entrada de líquido, la lámina conductora y el elemento de salida de líquido fueron todos de 50 mm x 50 mm. La anchura del armazón exterior de la parte de entrada de líquido fue de 1.5 mm, la anchura de los elementos de soporte fue de 1 mm, la anchura del primer paso de flujo fue de 1 mm y la anchura de los segundos pasos de flujo fue de 3 mm. En los ejemplos 7-9, la parte de entrada de líquido presentaba la estructura en la figura 5(b), pero en el ejemplo 7, la anchura de los segundos pasos de flujo fue de 1 mm. En el ejemplo 8, la anchura de los segundos pasos de flujo fue de 5 mm. En el ejemplo 9, la anchura de los segundos pasos de flujo fue de 7 mm.

La medición de la permeabilidad de la parte de entrada de líquido se realizó mediante el mismo método que en el ejemplo 1. En la dirección del primer paso de flujo, las permeabilidades de los ejemplos 6, 7, 8 y 9 fueron respectivamente de $2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2$, $3,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$, $5,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ y $6,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2$. Los diferenciales de presión en la dirección del segundo paso de flujo fueron todos menores de 1 kPa, que es menor que el diferencial de presión en la dirección del primer paso de flujo, y las permeabilidades fueron mayores de $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2$. Como en el ejemplo 1, la razón entre las permeabilidades del elemento de entrada de líquido y la lámina conductora se calculó utilizando la dirección del primer paso de flujo en que la razón fue la más pequeña.

Adicionalmente, los grosores tras el montaje de la lámina conductora, el primer papel de CF y el segundo papel de CF en los ejemplos 6-9 fueron todos iguales que los de en el ejemplo 4.

(Ejemplo 10)

El ejemplo 10 difiere del ejemplo 1 en que la parte de entrada de líquido se llena con un tercer papel de CF (TGP-H120, fabricado por Toray). La anchura del armazón exterior de la parte de entrada de líquido fue de 1.5 mm, que es igual que en el ejemplo 1, pero todo el interior del armazón exterior se llenó con el tercer papel de CF (CFP3), sin proporcionar elementos de soporte. El orificio de entrada de líquido fue igual que en el ejemplo 1. El grosor antes del montaje del tercer papel de CF fue de 0.38 mm, y se apilaron tres láminas y se cargaron en la parte de entrada de líquido.

La permeabilidad del tercer papel de CF se midió apilando ocho láminas de 50 mm x 50 mm del tercer papel de CF, y cargando el papel, a la vez que se comprime en la dirección de apilamiento, en celdas de medición de la permeabilidad que presentaban un área de sección transversal de 1.35 cm^2 (anchura 50 mm, altura 2.7 mm) y una longitud de 5 cm. Se hizo pasar agua (20°C) a través de las celdas de medición de la permeabilidad a un

flujo de transmisión de 0.5 cm/s, y se calculó la permeabilidad midiendo el diferencial de presión (presión de salida - presión de entrada) debido al tercer papel de CF apilado. La permeabilidad fue de $7.1 \times 10^{-11} \text{ m}^2$.

(Ejemplos 11-14)

En los ejemplos 11-14, los materiales que constituyen el elemento de salida de líquido y el grosor de los mismos difieren de los de en el ejemplo 4. En el ejemplo 11, se utilizó el segundo papel de CF (GDL25AA, fabricado por SGL) como el elemento de salida de líquido. El grosor promedio antes del montaje de este segundo papel de CF fue de 0.21 mm.

La permeabilidad del segundo papel de CF se midió apilando dieciocho láminas de 50 mm x 50 mm del segundo papel de CF, y cargando el papel, a la vez que se comprimía en la dirección de apilamiento, en celdas de medición de la permeabilidad que presentaban un área de sección transversal de 1.35 cm^2 (anchura 50 mm, altura 2.7 mm) y una longitud de 5 cm. Se hizo pasar agua (20°C) a través de las celdas de medición de la permeabilidad a un flujo de transmisión de 0.5 cm/s, y se calculó la permeabilidad midiendo el diferencial de presión (presión de salida - presión de entrada) debido al segundo papel de CF apilado. La permeabilidad fue de $4.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2$.

En el ejemplo 12, se apiló una lámina de cada uno del primer papel de CF y el segundo papel de CF para formar el elemento de salida de líquido. El grosor promedio antes del montaje fue de 0.56 mm. La permeabilidad de esta lámina apilada, como resultado del cálculo de las permeabilidades respectivas y la razón entre los grosores del primer papel de CF y el segundo papel de CF, fue de $4.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2$.

En el ejemplo 13, se apilaron dos láminas del primer papel de CF para formar el elemento de salida de líquido. El grosor promedio antes del montaje fue de 0.70 mm.

En el ejemplo 14, se utilizó un material textil no tejido de PPS (diámetro de fibra promedio $20 \mu\text{m}$) que comprendía resina de PPS como el elemento de salida de líquido. El grosor promedio antes del montaje fue de 0.12 mm.

La permeabilidad del material textil no tejido de PPS se midió apilando treinta y dos láminas de 50 mm x 50 mm del material textil no tejido de PPS, y cargando el papel, a la vez que se comprimía en la dirección de apilamiento, en celdas de medición de la permeabilidad que presentaban un área de sección transversal de 1.35 cm^2 (anchura 50 mm, altura 2.7 mm) y longitud de 5 cm. Se hizo pasar agua (20°C) a través de las celdas de medición de la permeabilidad a un flujo de transmisión de 0.5 cm/s, y se calculó la permeabilidad midiendo el diferencial de presión (presión de salida - presión de entrada) debido al material textil no tejido de PPS. La permeabilidad fue de $1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2$.

Los grosores tras el montaje de las láminas conductoras en los ejemplos 11-14 fueron todos iguales que los de en el ejemplo 4, y los grosores de los elementos de salida de líquidos fueron de 0.15 mm para el ejemplo 11, 0.39 mm para el ejemplo 12, 0.48 mm para el ejemplo 13 y 0.09 mm para el ejemplo 14.

(Ejemplo comparativo 1)

El ejemplo comparativo 1 difiere del ejemplo 1 en que, al igual que con los materiales de electrodo convencionales, no se proporcionó un elemento de salida de líquido.

(Ejemplo comparativo 2)

El ejemplo comparativo 2 difiere del ejemplo 1 en que no se proporcionaron el elemento de salida de líquido y las partes de entrada de líquido del ejemplo 1, la lámina conductora de Ejemplo 1 se fijó a un grosor antes del montaje de 3 mm a un tamaño de 50 mm x 50 mm, y la batería se montó con una configuración tal como hacer que la solución electrolítica fluya hacia la lámina conductora desde la totalidad de una superficie lateral y para hacer que la solución electrolítica fluya hacia fuera desde la totalidad de la superficie opuesta en el otro lado. El grosor tras el montaje de la lámina conductora fue de 2.7 mm.

(Ejemplo comparativo 3)

El ejemplo comparativo 3 difiere del ejemplo 1 en que la lámina conductora fue el primer papel de CF (GDL10AA, fabricado por SGL).

Las estructuras de los ejemplos 1-14 y los ejemplos comparativos 1-3 descritos anteriormente, y las caídas de presión y las propiedades de la batería cuando se utiliza cada batería de flujo redox, se muestran juntos en la tabla 1 y la tabla 2. Como soluciones electrolíticas, las baterías de flujo redox se alimentaron con una disolución acuosa que contenía iones de vanadio (valencia 4) y ácido sulfúrico en el lado del electrodo positivo, y una disolución acuosa que contenía iones de vanadio (valencia 3) y ácido sulfúrico en el lado del electrodo negativo.

ES 2 776 800 T3

Se hicieron circular 25 ml de cada solución electrolítica mediante una bomba de tubo. La velocidad de flujo de la solución electrolítica se fijó a 28 ml/min. La corriente durante la carga y la descarga fue de 2 A (80 mA/cm), la tensión de detención de carga se fijó a 1.75 V, y la tensión de detención de descarga se fijó a 1.00 V. Como propiedades de la batería, se midieron y se compararon las resistividades de célula y las capacidades de descarga eléctrica.

5

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Parte de entrada de líquido	Estructura	Rebaje de placa bipolar Figura 5(b)	Rebaje de placa bipolar Figura 5(a)	Rebaje de placa bipolar Figura 5(b)	Rebaje de placa bipolar Figura 5(b)	Rebaje de placa bipolar Figura 5(b)	Rebaje de placa bipolar + CFP3				
	Anchura (mm) de segundos pasos de flujo	3 mm	1 mm	5 mm	7 mm	-					
	Anchura (mm) de elementos de soporte	1 mm	-								
	Permeabilidad (m ²)	4.7 x 10 ⁻¹⁰	2.5 x 10 ⁻¹⁰	3.2 x 10 ⁻¹⁰	5.1 x 10 ⁻¹⁰	6.8 x 10 ⁻¹⁰					
Segunda lámina porosa	Tipo	-	-	-	CFP2	Malla de PPS	CFP2	CFP2	CFP2	CFP2	-
	Grosor antes del montaje (mm)	-	-	-	0.21	0.10	0.21	0.21	0.21	0.21	-
	Contenido de primeros nanotubos de carbono	90 partes en masa	90 partes en masa								
Lámina conductora	Contenido de segundos nanotubos de carbono	10 partes en masa	10 partes en masa								
	Contenido de fibras de carbono	50 partes en masa	10 partes en masa	85 partes en masa	50 partes en masa						
	Permeabilidad (m ²)	2.7 x 10 ⁻¹³	1.5 x 10 ⁻¹³	4.1 x 10 ⁻¹³	2.7 x 10 ⁻¹³						
	Grosor antes del montaje (mm)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.43	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
Elemento de salida de líquido	Tipo	CFP1	CFP1								
	Permeabilidad (m ²)	4.1 x 10 ⁻¹¹	4.1 x 10 ⁻¹¹								
	Grosor antes del montaje (mm)	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Grosor después del montaje (mm)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
Razón de permeabilidad	152	273	100	152	152	152	152	152	152	152
Parte de salida líquido/lámina conductora	1741	3133	1093	1741	1741	926	1185	1889	2519	263
Parte de entrada líquido/lámina conductora	16	24	8	13	15	42	18	12	11	16
Propiedades de la batería	1.05	1.12	1.15	0.94	1.19	1.06	1.02	0.98	1.14	1.06
Caída de presión (kPa)										
Resistividad de célula ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)										
Capacidad de descarga eléctrica (AH)	0.993	0.921	0.939	1.009	0.955	0.922	0.977	1.054	1.030	1.019

[Tabla 2]

		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Parte de entrada de líquido	Estructura	Rebaje de placa bipolar Figura 5(b)	-	Rebaje de placa bipolar Figura 5(b)				
	Anchura (mm) de segundos pasos de flujo	3 mm	-	3 mm				
	Anchura (mm) de elementos de soporte	1 mm	-	1 mm				
Segunda lámina porosa	Permeabilidad (m ²)	4.7 x 10 ⁻¹⁰	-	4.7 x 10 ⁻¹⁰				
	Tipo	CFP2	CFP2	CFP2	CFP2	-	-	-
Lámina conductora	Grosor antes del montaje (mm)	0.21	0.21	0.21	0.21	-	-	-
	Contenido de primeros nanotubos de carbono	90 partes en masa	90 partes en masa	90 partes en masa				
	Contenido de segundos nanotubos de carbono	10 partes en masa	10 partes en masa	10 partes en masa				
	Contenido de fibras de carbono	50 partes en masa	50 partes en masa	50 partes en masa				
	Permeabilidad (m ²)	2.7 x 10 ⁻¹³	2.7 x 10 ⁻¹³	2.7 x 10 ⁻¹³				
Grosor antes del montaje (mm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	3.0	0.35
Elemento de salida de líquido	Tipo	CFP2	CFP1 + 2	CFP1 x 2 láminas	Material textil no tejido de PPS	-	-	CFP1
	Permeabilidad (m ²)	4.5 x 10 ⁻¹¹	4.2 x 10 ⁻¹¹	4.1 x 10 ⁻¹¹	1.2 x 10 ⁻¹¹	-	-	4.1 x 10 ⁻¹¹
	Grosor antes del montaje (mm)	0.21	0.56	0.70	0.12	-	-	0.35
	Grosor después del montaje (mm)	0.15	0.39	0.48	0.09	-	-	0.24
Razón de permeabilidad	Parte de salida de líquido/lámina conductora	167	156	152	444	-	-	1
	Parte de entrada de líquido/lámina conductora	1741	1741	1741	1741	1741	-	11
Propiedades de la batería	Caída de presión (kPa)	38	10	7	28	> 200	>> 200	10
	Resistividad de célula (Ω·cm ²)	1.01	1.05	1.23	1.61	-	-	1.96
	Capacidad de descarga eléctrica (AH)	0.966	1.023	0.923	0.985	-	-	0.723

En todos los ejemplos 1-14, la caída de presión fue de 50 kPa o menos. Aunque una caída de presión de más de 50 kPa hace que una batería no sea adecuada para la utilización práctica, puede observarse que todos los ejemplos presentaban caídas de presión que estaban completamente dentro del intervalo practicable. En el ejemplo comparativo 1, no se alcanzó una velocidad de flujo de 28 ml/min ni siquiera cuando se aplicó una presión de alimentación de líquido de 200 Pa mediante una bomba. En el ejemplo comparativo 2, la solución electrolítica no pudo fluir ni siquiera cuando se aplicó una presión de alimentación de líquido de 200 Pa. Por este motivo, los ejemplos comparativos 1 y 2 no pudieron funcionar como baterías, y no pudieron medirse sus resistividades de célula y capacidades de descarga eléctrica. En el ejemplo comparativo 3, la lámina conductora fue papel de CF que no contiene nanotubos de carbono, y se mostraron buenos valores como valores de caída de presión. Sin embargo, las propiedades de la batería no fueron suficientes. Por este motivo, aun cuando las partes de entrada de líquido y el elemento de salida de líquido presentaban la misma estructura que la de en el ejemplo 1, en el ejemplo comparativo 3, la resistividad de célula fue alta y la capacidad de descarga eléctrica fue baja. En contraposición con esto, los ejemplos 1-14 mostraron todos ellos buenos valores para la caída de presión, tal como se mencionó anteriormente. Además, en comparación con el ejemplo comparativo 3, puede observarse que los ejemplos presentaban excelentes propiedades de batería, con bajas resistividades de célula y altas capacidades de descarga eléctrica.

[Lista de signos de referencia]

20	1	Elemento de entrada de líquido
	1A	Elemento de soporte
	1B	Orificio de entrada de líquido
	1C	Primer paso de flujo
	1D	Segundo paso de flujo
25	1E	Dirección de alimentación
	2	Lámina conductora
	3	Elemento de salida de líquido
	3A	Armazón exterior
	3B	Orificio de salida de líquido
30	3E	Dirección de descarga
	4	Tercera lámina porosa
	10	Material de electrodo
	20	Placa bipolar
	20A	Parte de rebaje
35	21	Parte de entrada de líquido
	21A	Elemento de soporte
	30	Membrana de intercambio iónico
	50, 60	Electrodo de batería de flujo redox
40	100, 200	Batería de flujo redox

REIVINDICACIONES

1. Material de electrodo (10) que comprende:
 - 5 una lámina conductora (2) que contiene unos nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de 1 μm o menos;
 - 10 un elemento de entrada de líquido (1) que está formado sobre una primera superficie de la lámina conductora (2) de manera que una solución electrolítica que se hace pasar a su través fluya hacia la lámina conductora (2); y
 - un elemento de salida de líquido (3) que está formado sobre una segunda superficie de la lámina conductora (2) y fuera del cual fluye la solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora (2);
 - 15 en el que, cuando se utiliza una superficie de lámina de la lámina conductora (2) como un plano de referencia, la permeabilidad de Darcy, en una dirección en el plano, dentro del elemento de entrada de líquido (1), es por lo menos 100 veces la permeabilidad de Darcy, en una dirección normal, a través de la lámina conductora (2).
- 20 2. Material de electrodo (10) según la reivindicación 1, en el que la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de entrada de líquido (1), es una permeabilidad que se determina haciendo pasar agua a un flujo de transmisión de 2.0 cm/s, y la permeabilidad de Darcy, en la dirección normal, a través de la lámina conductora (2), es una permeabilidad que se determina haciendo pasar agua a un flujo de transmisión de 0.5 cm/s.
- 25 3. Material de electrodo (10) según la reivindicación 1 o 2, en el que la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de salida de líquido (3), es por lo menos 50 veces la permeabilidad de Darcy, en la dirección normal, a través de la lámina conductora (2).
- 30 4. Material de electrodo (10) según la reivindicación 3, en el que la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de salida de líquido (3), es una permeabilidad que se determina haciendo pasar agua a un flujo de transmisión de 0.5 cm/s.
- 35 5. Material de electrodo (10) según la reivindicación 1, en el que la permeabilidad de Darcy, en la dirección en el plano, dentro del elemento de entrada de líquido (1), es una permeabilidad que se determina haciendo pasar agua a un flujo de transmisión de 2.0 cm/s.
- 40 6. Material de electrodo (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el elemento de salida de líquido (3) es una primera lámina porosa.
7. Material de electrodo (10) según la reivindicación 6, en el que la primera lámina porosa es conductora.
- 45 8. Material de electrodo (10) según la reivindicación 6 o 7, en el que la primera lámina porosa no es susceptible de corrosión por la solución electrolítica.
9. Material de electrodo (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el elemento de entrada de líquido (1) comprende un elemento de soporte (1A) que soporta la lámina conductora (2).
- 50 10. Material de electrodo (10) según la reivindicación 9, en el que el elemento de soporte (1A) está dispuesto de manera que forme:
 - un primer paso de flujo (1C) a través del cual pasa la solución electrolítica desde un orificio de entrada de líquido (1B) formado sobre un extremo del elemento de entrada de líquido (1) hasta otro extremo del mismo; y
 - 55 un segundo paso de flujo (1D), conectado al primer paso de flujo (1C), a través del cual la solución electrolítica fluye en una dirección que interseca con el primer paso de flujo (1C).
- 60 11. Material de electrodo (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dos o más elementos de entrada de líquido (1) están conectados a la lámina conductora (2).
12. Material de electrodo (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende una segunda lámina porosa entre el elemento de entrada de líquido (1) y la lámina conductora (2).
- 65 13. Material de electrodo (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende una tercera lámina porosa (4) dentro del elemento de entrada de líquido (1).

14. Electrodo de batería de flujo redox que utiliza un material de electrodo (10) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 5 15. Electrodo de batería de flujo redox según la reivindicación 14, en el que el elemento de entrada de líquido (1) del material de electrodo (10) está previsto sobre un lado hacia una placa bipolar (20), y el elemento de salida de líquido (3) está previsto sobre un lado hacia una membrana de intercambio iónico (30).
- 10 16. Electrodo de batería de flujo redox según la reivindicación 14, en el que el elemento de entrada de líquido (1) del material de electrodo (10) está ajustado dentro de una parte de rebaje (20a) formada sobre la superficie en un lado de la placa bipolar (20) hacia la membrana de intercambio iónico (30).
17. Electrodo de batería de flujo redox que se utiliza en una batería de flujo redox (100, 200), que comprende:
- 15 una lámina conductora (2) que contiene unos nanotubos de carbono que presentan un diámetro de fibra promedio de 1 μm o menos;
- 20 una placa bipolar (20) que está dispuesta en paralelo con la lámina conductora (2) y que comprende una parte de entrada de líquido, de manera que una solución electrolítica que se hace pasar a su través fluya hacia la lámina conductora (2); y
- 25 un elemento de salida de líquido (3) que está dispuesto sobre el lado de la lámina conductora (2) opuesto a la placa bipolar (20) y fuera del cual fluye la solución electrolítica que ha pasado a través de la lámina conductora (2);
- 30 en el que, cuando se utiliza una superficie de lámina de la lámina conductora (2) como un plano de referencia, la permeabilidad de Darcy, en una dirección en el plano, dentro del elemento de entrada de líquido (1), es por lo menos 100 veces la permeabilidad de Darcy, en una dirección normal, a través de la lámina conductora (2).
18. Batería de flujo redox (100, 200) que comprende un electrodo de batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17.

FIG. 1

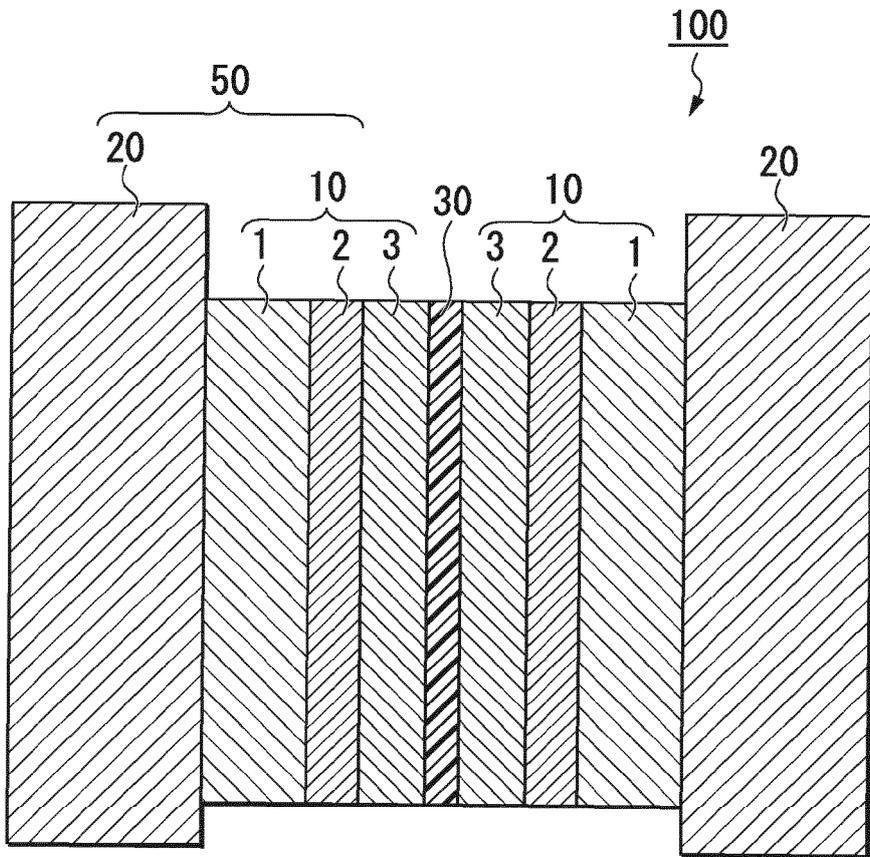


FIG. 2

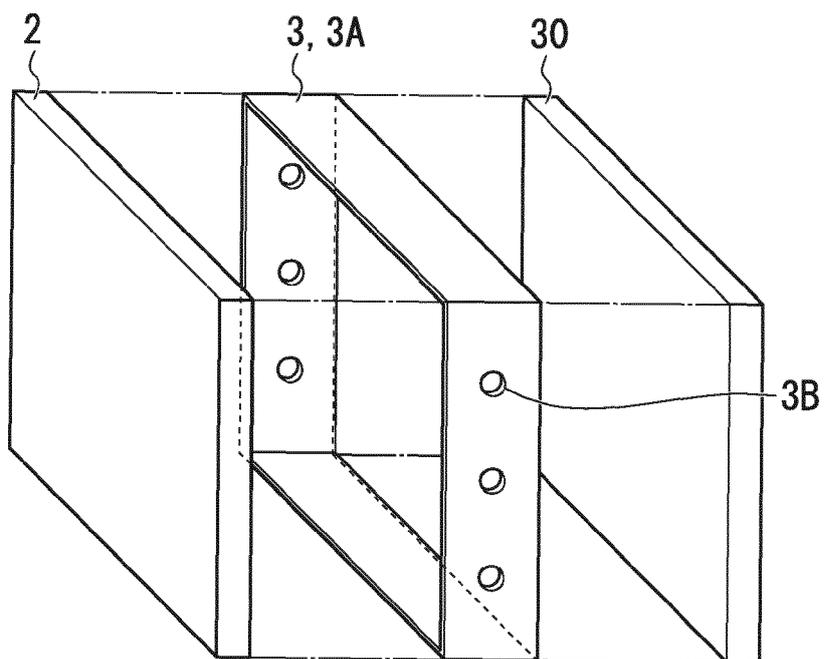


FIG. 3

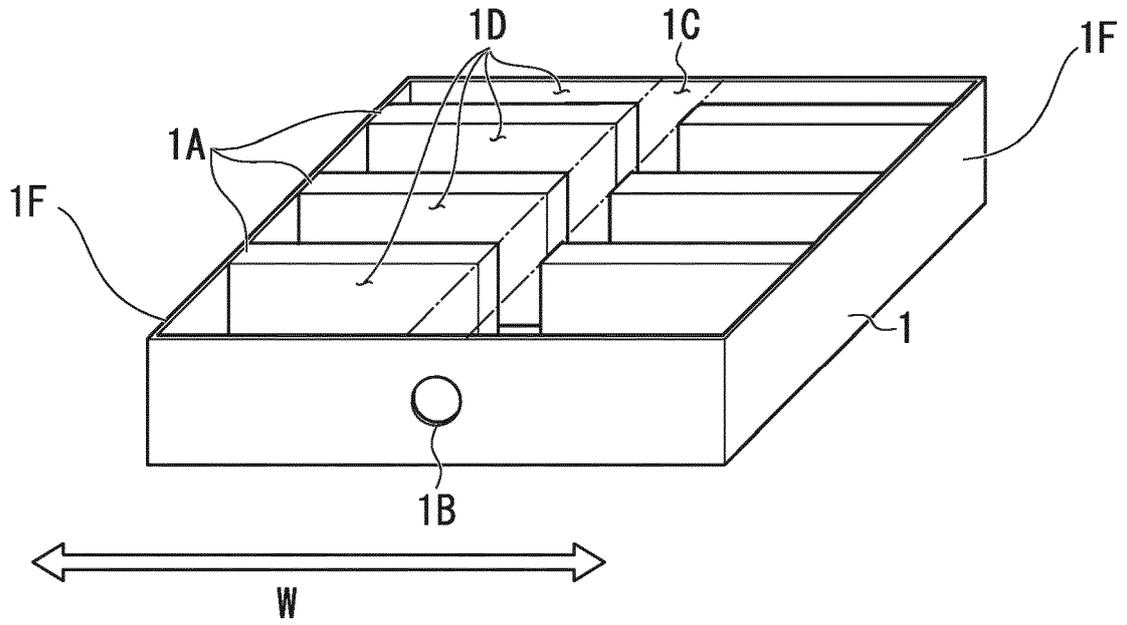


FIG. 4

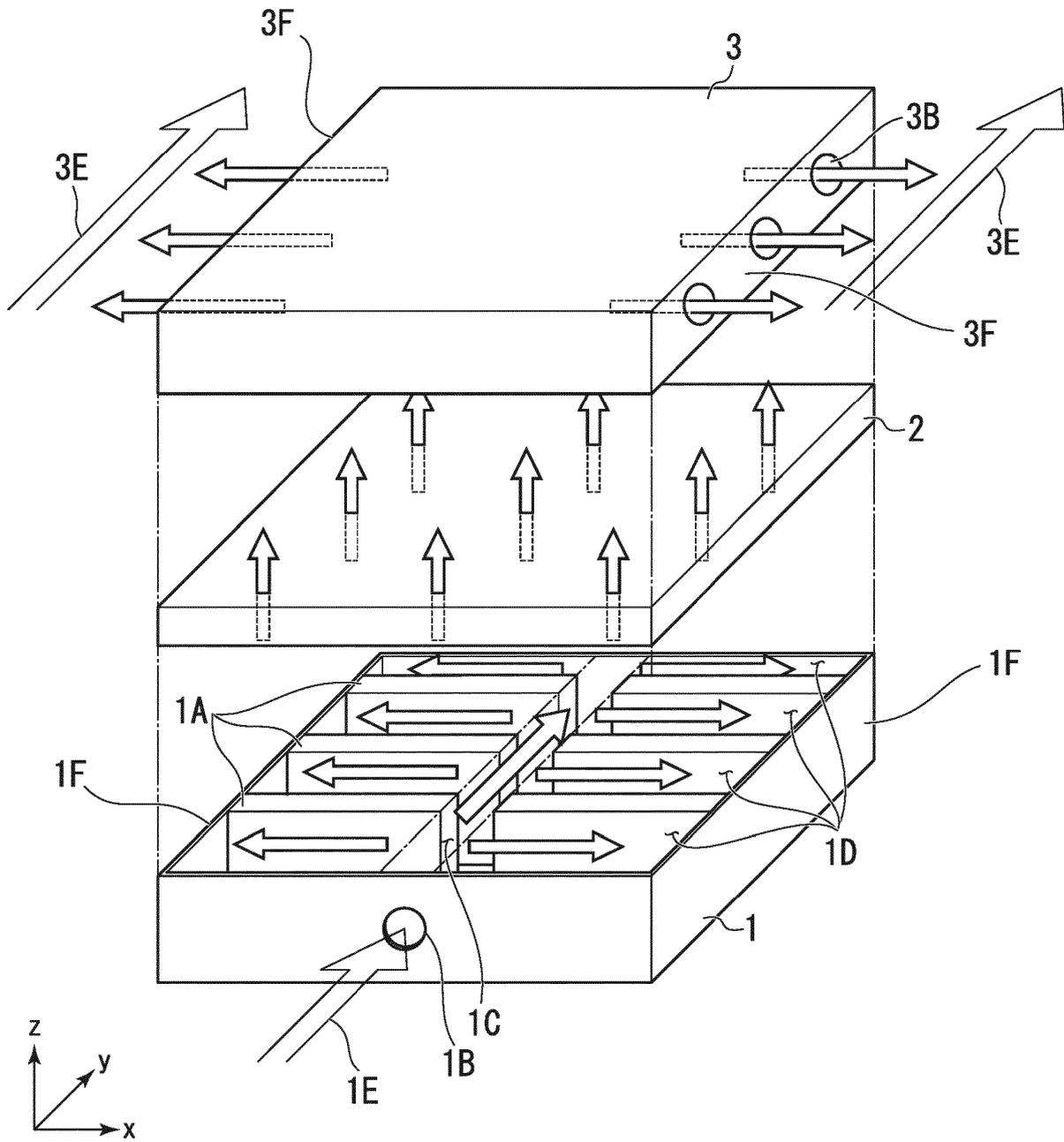


FIG. 5

