

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-527902

(P2004-527902A)

(43) 公表日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 9/00	HO 1 G 9/00	5HO 1 7
HO 1 G 9/038	HO 1 M 4/60	5HO 2 9
HO 1 G 9/058	HO 1 M 4/66 A	5HO 5 0
HO 1 M 4/60	HO 1 M 10/36 A	
HO 1 M 4/66	HO 1 G 9/00 3O 1 D	
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 90 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2002-562803 (P2002-562803)
 (86) (22) 出願日 平成13年12月21日 (2001.12.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年6月23日 (2003.6.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/050321
 (87) 国際公開番号 W02002/063073
 (87) 国際公開日 平成14年8月15日 (2002.8.15)
 (31) 優先権主張番号 60/258,381
 (32) 優先日 平成12年12月23日 (2000.12.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 304004649
 ルー, ウエン
 アメリカ合衆国 ニューメキシコ 875
 O1, サンタ フェ, アpartment 1
 O4, プラザ デル シュアー 1800
 (71) 出願人 304004661
 マテス, ベンヂヤミン, アール
 アメリカ合衆国 ニューメキシコ 875
 O1, サンタ フェ, コール エンカント
 ー 15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン性液体を内蔵する長寿命共役ポリマー電気化学デバイス

(57) 【要約】

本発明は、イオン性液体 (18) 中での共役ポリマー (10、14) の電気化学に関し、またイオン性液体 (18) を電解質として使用することによる長寿命、高安定性共役ポリマー電気化学デバイスの開発及び製作に関する。さらに詳しくは、本発明は、共役ポリマー (10、14) を活性電極として有する長寿命、高安定性の電気化学アクチュエーター、電気化学コンデンサー及び電気化学電池を製作するため並びに着色材料としてポリアニリン及びポリチオフェンを有する長寿命、高安定性エレクトロクロミックデバイスを製作するための電解質としてのイオン性液体 (18) の使用に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法であって、共役ポリマー作用電極及び対極を、アニオンとカチオンとを有するイオン性液体と接触させ；次いで前記作用電極と前記対極の間に電圧を印加し、それによって応答を長寿命電気化学デバイスにおいて誘導する工程からなる長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項 2】

イオン性液体が水の存在下で安定であるものであり且つ共役ポリマーが該イオン性液体の存在下で安定であるものである請求項 1 に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

10

【請求項 3】

イオン性液体が共役ポリマー電極と二次電極との間に標準水素電極と対比して $-3\text{ V} \sim +3\text{ V}$ の範囲内で印加される電圧に対して安定であるものである請求項 1 に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項 4】

イオン性液体が複数のイオン性液体の混合物からなるものである請求項 1 に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項 5】

イオン性液体が非水性溶媒に溶解された少なくとも 1 種のイオン性固体を含有してなるものであり、得られる溶液が別のイオン性液体と混合されるものである請求項 1 に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

20

【請求項 6】

アニオンが弱配位性アニオンからなるものである請求項 1 に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項 7】

アニオンが F^- ； Br^- ； I^- ； NO_3^- ； $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ； RSO_3^- （式中、R はアルキル基、置換アルキル基、又はフェニル基である）； $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $(\text{CF}_2\text{SO}_3^-)_2$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-)_2$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $[\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O}]_2\text{PO}^-$ 及び $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ からなる群の中から選択されるものである請求項 6 に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

30

【請求項 8】

アニオンが小さな弱配位性アニオンからなるものである請求項 6 に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項 9】

アニオンが F^- ； Br^- ； I^- ； NO_3^- ； BF_4^- ； ClO_4^- ； PF_6^- ； RSO_3^- ；及び RCOO^- （式中、R はアルキル基、置換アルキル基、又はフェニル基である）からなる群の中から選択されるものである請求項 8 に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項 10】

カチオンがピリジニウムイオン、ピリダジニウムイオン、ピリミジニウムイオン、ピラジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピラゾリウムイオン、チアゾリウムイオン、オキサゾリウムイオン、トリアゾリウムイオン、アンモニウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピロリニウムイオン、ピロリウムイオン及びピペリジニウムイオンからなる群の中から選択されるものである請求項 1 に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

40

【請求項 11】

共役ポリマーがポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフルオレン、ポリ(p-ピリジン)、ポリ(p-ピリダルビニレン)、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリチオフエンビニレン、ポリフラン、ポリアセチレン及び

50

これらの誘導体からなる群の中から選択されるものである請求項1に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項12】

共役ポリマーが フェニレン、フェニレンビニレン、フェニレンスルフィド、フルオレン、p-ピリジン、p-ピリダルビニレン、ピロール、アニリン、チオフェン、チオフェンビニレン、フラン、アセチレン及びこれらの誘導体からなる群の中から選択されるコポリマーからなるものである請求項1に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項13】

共役ポリマーが フェニレン、フェニレンビニレン、フェニレンスルフィド、フルオレン、p-ピリジン、p-ピリダルビニレン、ピロール、アニリン、チオフェン、チオフェンビニレン、フラン、アセチレン及びこれらの誘導体からなる群の中から選択されるオリゴマーからなるものである請求項1に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。 10

【請求項14】

イオン性液体がさらに有機補助溶媒を含有してなるものである請求項1に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項15】

有機補助溶媒が環状エーテル類、エステル類、カーボネート類、ラクトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン類及びスルホラン類からなる群の中から選択されるものである請求項14に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。 20

【請求項16】

電気化学デバイスがアクチュエーターからなるものであり、前記応答がアクチュエーターの応力及び歪の変化からなるものであり且つ対極が金属電極からなるものである請求項1に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項17】

対極が共役ポリマー電極からなるものである請求項16に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項18】

電気化学デバイスがコンデンサーからなるものであり、前記応答がコンデンサー上に電荷を貯蔵するからなるものであり且つ対極が共役ポリマー電極からなるものである請求項1に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。 30

【請求項19】

共役ポリマー電極が多孔質共役ポリマーフィルムからなるものであり、該多孔質共役ポリマーフィルムはイオン性液体とは別の方向を向いている面の表面に導電性金属被膜を有するものである請求項18に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項20】

共役ポリマー電極が共役ポリマーフィルムからなるものであり、該共役ポリマーフィルムはイオン性液体を使用して電気化学的に合成され且つイオン性液体とは別の方向を向いている面の表面に導電性金属被膜を有するものである請求項18に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。 40

【請求項21】

前記デバイスが再充電式電池からなるものであり、前記応答が前記電池に電気エネルギーを貯蔵し且つ前記電池から電気エネルギーを供給することからなるものであり且つ前記作用電極が共役ポリマーの電極の酸化還元電位よりも低い酸化還元電位を有する金属電極からなるものである請求項1に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項22】

前記の金属電極がリチウムからなるものである請求項21に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項 23】

共役ポリマー電極が多孔質共役ポリマーフィルムからなるものであり、該多孔質共役ポリマーフィルムはイオン性液体とは別の方向を向いている面の表面に導電性金属被膜を有するものである請求項21に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項 24】

共役ポリマー電極が共役ポリマーフィルムからなるものであり、該共役ポリマーフィルムはイオン性液体を使用して電気化学的に合成され且つイオン性液体とは別の方向を向いている面の表面に導電性金属被膜を有するものである請求項21に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

【請求項 25】

長寿命電気化学デバイスであって、

(a) 共役ポリマー作用電極；

(b) 対極；

(c) アニオンとカチオンを有し、前記作用電極及び前記対極の両方と接触しているイオン性液体；及び

(d) 前記作用電極と前記対極の間に電圧を印加し、それによって前記応答を前記の電気化学デバイスにおいて誘導するための電源

を組み合わせる長寿命電気化学デバイス

【請求項 26】

前記のイオン性液体が水の存在下で安定であるものであり且つ前記の共役ポリマーが前記のイオン性液体の存在下で安定であるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 27】

前記のイオン性液体が前記作用電極と前記対極との間に標準水素電極と対比して $-3\text{ V} \sim +3\text{ V}$ の範囲内で印加される電圧に対して安定であるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 28】

前記のイオン性液体が複数のイオン性液体の混合物からなるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 29】

前記のイオン性液体が非水性溶媒に溶解された少なくとも1種のイオン性固体を含有してなるものであり、得られる溶液が別のイオン性液体と混合されるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 30】

アニオンが弱配位性アニオンからなるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 31】

アニオンが F^- ； Br^- ； I^- ； NO_3^- ； $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ； RSO_3^- （式中、Rはアルキル基、置換アルキル基、又はフェニル基である）； $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $(\text{CF}_2\text{SO}_3^-)_2$ 、 $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-)_2$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $[\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O}]_2\text{PO}^-$ 及び $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ からなる群の中から選択されるものである請求項30に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 32】

アニオンが小さな弱配位性アニオンからなるものである請求項30に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 33】

アニオンが F^- ； Br^- ； I^- ； NO_3^- ； BF_4^- ； ClO_4^- ； PF_6^- ； RSO_3^- ；及び RCOO^- （式中、Rはアルキル基、置換アルキル基、又はフェニル基である）からなる群の中から選択されるものである請求項8に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。

10

20

30

40

50

【請求項 34】

カチオンがピリジニウムイオン、ピリダジニウムイオン、ピリミジニウムイオン、ピラジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピラゾリウムイオン、チアゾリウムイオン、オキサゾリウムイオン、トリアゾリウムイオン、アンモニウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピロリニウムイオン、ピロリウム及びピペリジニウムイオンからなる群の中から選択されるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 35】

前記の共役ポリマーが ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフルオレン、ポリ(p-ピリジン)、ポリ(p-ピリダルビニレン)、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリチオフエンビニレン、ポリフラン、ポリアセチレン及びこれらの誘導体からなる群の中から選択されるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。 10

【請求項 36】

前記の共役ポリマーがフェニレン、フェニレンビニレン、フェニレンスルフィド、フルオレン、p-ピリジン、p-ピリダルビニレン、ピロール、アニリン、チオフエン、チオフエンビニレン、フラン、アセチレン及びこれらの誘導体からなる群の中から選択されるコポリマーからなるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 37】

前記の共役ポリマーがフェニレン、フェニレンビニレン、フェニレンスルフィド、フルオレン、p-ピリジン、p-ピリダルビニレン、ピロール、アニリン、チオフエン、チオフエンビニレン、フラン、アセチレン及びこれらの誘導体からなる群の中から選択されるオリゴマーからなるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。 20

【請求項 38】

前記のイオン性液体がさらに有機補助溶媒を含有してなるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法。
請求項30に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 39】

前記の有機補助溶媒が環状エーテル類、エステル類、カーボネート類、ラクトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン類及びスルホラン類からなる群の中から選択されるものである請求項38に記載の長寿命電気化学デバイス。 30

【請求項 40】

前記の電気化学デバイスがアクチュエーターからなるものであり、前記の誘導される応答がアクチュエーターの応力及び歪の変化からなるものであり且つ前記の対極が金属電極からなるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 41】

前記の対極が共役ポリマー電極からなるものである請求項40に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 42】

前記の電気化学デバイスがコンデンサーからなるものであり、前記の誘導される応答が前記コンデンサーに電荷を貯蔵することからなるものであり且つ対極が共役ポリマー電極からなるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。 40

【請求項 43】

前記の共役ポリマー電極が多孔質共役ポリマーフィルムからなるものであり、該多孔質共役ポリマーフィルムはイオン性液体とは別の方向を向いている面の表面に導電性金属被膜を有するものである請求項42に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 44】

前記の共役ポリマー電極が共役ポリマーフィルムからなるものであり、該共役ポリマーフィルムはイオン性液体を使用して電気化学的に合成され且つイオン性液体とは別の方向を向いている面の表面に導電性金属被膜を有するものである請求項42に記載の長寿命電気化 50

学デバイス。

【請求項 45】

前記の前記デバイスが再充電式電池からなるものであり、前記応答が前記電池に電気エネルギーを貯蔵し且つ前記電池から電気エネルギーを供給することからなるものであり且つ前記作用電極が共役ポリマー電極の酸化還元電位よりも低い酸化還元電位を有する金属電極からなるものである請求項25に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 46】

前記の金属電極がリチウムからなるものである請求項45に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 47】

前記の共役ポリマー電極が多孔質共役ポリマーフィルムからなるものであり、該多孔質共役ポリマーフィルムはイオン性液体とは別の方向を向いている面の表面に導電性金属被膜を有するものである請求項45に記載の長寿命電気化学デバイス。

【請求項 48】

前記の共役ポリマー電極が多孔質共役ポリマーフィルムからなるものであり、該多孔質共役ポリマーフィルムは前記イオン性液体を使用して電気化学的に合成された且つ該イオン性液体かとは別の方向を向いている面の表面に導電性金属被膜を有するものである請求項45に記載の長寿命電気化学デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連事件

この特許出願は、2000年12月23日に出願された“イオン性液体を内蔵する安定な共役ポリマー電気化学デバイス”に関する米国仮出願第60/258,381号の優先権を主張するものである。

【0002】

連邦の権利に関する陳述

本発明は、Santa Fe、New Mexico 87505所在のSanta Fe Science and Technology, Inc., に対して米国国防高等研究企画局により認められた契約No.MDA972-99-C-0004の下で政府支援によってなされたものである。米国政府は本発明にある一定の権利を有する。

【0003】

発明の分野

本発明は、一般的に、共役ポリマー及び共役オリゴマーにおいて電気活性を生じさせるするための、 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ の温度で液体であるイオン性液体〔一般構造式 NR_4^+X^- 、 PR_4^+X^- 、 SR_4^+X^- （式中、 NR_4^+ 、 PR_4^+ 、 SR_4^+ はそれぞれアンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン及びスルホニウムカチオンである）をもつ溶融塩〕；複数のイオン性液体を含有する混合物（但し、該混合物は少なくとも1種のイオン性液体及び1種又はそれ以上のイオン性固体を含有する）；及び分子状（非イオン性）液体に溶解したイオン性液体の溶液；又はこれらの組み合わせに関し、さらに詳しくは、イオン性液体を内蔵する安定な共役ポリマー電気化学デバイス、例えば電気化学アクチュエーター、エレクトロクロミックデバイス、電池（バッテリー）、電気化学コンデンサー、発光電気化学電池、燃料電池、センサー及び光電気化学的太陽電池の開発に関する。

【背景技術】

【0004】

発明の背景

電気化学デバイスの開発において、電解質は重要な役割を果たす。良好な電解質は、高い導電性、大きな電気化学窓、優れた熱及び化学安定性、低い粘度及び無視し得る蒸気圧を有する。電気化学デバイスの製作について水性電解質よりも優れた有機電解質の利点が認められている。しかし、得られる電気化学デバイスの動作電圧および寿命は、使用される有機溶媒と水との混和性に起因する電解液の含水量によって影響を受ける。さらに、有機

10

20

30

40

50

溶媒の蒸発は、前記デバイスの長期運転を制約する。従って、揮発性がないこと及び水との混和性がないことは、耐久性があり且つ安定性のある電気化学デバイス、特にアクチュエーターなどの開放形状構造をもつ電気化学デバイスの製作用の電解質の重要な性質である。

【0005】

共役ポリマー系の電気化学デバイスの高性能を保障するためには、電解質はまた共役ポリマーの電気活性を高めることができるイオンを含有すべきである。

【0006】

イオン性液体は、新しいものではなく；例えば、12℃の融点をもつ硝酸エチルアンモニウム ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) が1914年に報告された〔例えば、P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, p.1800 (1914)；及び S. Sugden and H. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, p. 1291 (1929)参照〕。典型的には、イオン性液体は窒素含有有機カチオン及び無機アニオンからなる。イオン性液体は不揮発性及び不燃性であり、高い熱安定性を有し且つ製造が比較的安価であることから、イオン性液体は化学合成、特に触媒反応に及び分離技術に用途が認められる。

【0007】

イオン性液体は、本質的にイオン伝導性である；すなわち、イオン性液体は高い導電性及び大きな電気化学窓；すなわち、電解質が電極で還元又は酸化されない電気化学的な電位範囲を有する。これらの特徴はイオン性液体を良好な電解質にする。また、これらの低い揮発性及び不燃性は、安定な電気化学デバイスの製作に重要である。電解質と比較すると、イオン性液体は、長期の運転にわたって湿気を取り除かなければならない電気化学装置における用途に特に適したものにすると極めて乾燥した状態でイオン性液体を得ることができるという利点を有する。さらにまたイオン性液体の熱安定性及び低揮発性は、高温及び高真空下で電気化学デバイスの運転を可能にする。イオン性液体を調製するために種々のカチオン及びアニオンを組み合わせる多数の方法が存在する。従って、高性能、共役ポリマー電気化学デバイスをもたらす共役ポリマーに関する電気活性は、共役ポリマーと一緒に使用されるイオン性液体の組成を最適化することによって生じさせることができる。

【0008】

イオン性液体は、種々の電気化学デバイスにおいて電解質として相当に注目されている〔例えば、A.B. McEwen et al., *Electrochemical Capacitors II*, F.M. Delnick et al., Ed itors, PV 96-25, p.313； V.R. Koch et al., *J. Electrochem. Soc.*, 142, L116(1995)； V.R. Koch et al., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 788 (1996)； J.S. Wilkes and M.J. Zaw orotko, *J. Chem. Soc. Commun.*, p.965(1992)； R.T. Carlin et al., *J. Electrochem. S oc.*, 141, L73 (1994)； P. Bonhote et al., *Inorg. Chem.*, 35, 1168 (1996)；及び N. Pap ageorgiou et al., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3099 (1996)参照〕。しかし、共役ポリマー電気化学デバイスを製作及び開発するための電解質としてのイオン性液体の使用は、これまでに取り扱われていない。それにもかかわらず、共役ポリマー電気化学における電解質としてのイオン性液体の研究は、極めて限定される。Osteryoungらは、多数の電気活性ポリマー(ポリピロール、ポリチオフェン及びポリアニリン)をイオン性液体中で製造でき、得られたポリマーフィルムがこれらのイオン性液体中で電気活性を示したことを明らかにしている〔例えば、P.G. Pickup and R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2294(1984)； P.G. Pickup and R.A. Osteryoung, *J. Electroanal. Soc.*, 195, 271(1985)； L. Janiszewska and R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2787 (1987)； L. Janis zewska and R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 116 (1988)；及び J. Tang et al., *J. Phys. Chem.*, 96, 3531 (1992)参照〕。これらの論文に記載された研究は、 AlCl_3 - 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド系を使用して行われた。これらのイオン性液体の不都合及び AlCl_3 などの強ルイス酸を含有するイオン性液体に伴う問題は、これらのイオン性液体が湿気にさらされた際の毒性ガスの放出であることが述べられている(V.R. Koch et al., に発行された米国特許第5,827,602号明細書)。また、Jinsong Tang and Robert A. Osteryoung, *Synth. Met.*, 44(1991) p.307-319による“周囲温度熔融塩中におけ

10

20

30

40

50

るポリアニリンの電気化学 (Electrochemistry of polyaniline in ambient-temperature molten salts) ”において、著者らは前記PANIがイオン性液体中で劣化することを述べている。従って、室温溶融物を形成するのに使用されるルイス酸の高い反応性は、これらの媒体中で安定である有機及び無機化合物の種類を限定し、またかかる塩は典型的には150以下で分解する。

【0009】

Jinsong Tang and Robert A. Osteryoung, Synth. Met., 45 (1991) p.1-13による“ 周囲温度溶融塩なかにおけるポリアニリンの形成及び電気化学 (Formation and electrochemistry of polyaniline in ambient temperature molten salts) ”において、著者らは、塩化アルミニウムと、1-エチル-3-メチル-イミダゾリウムクロリド ([EMIM][Cl])又はN-ブチルピリジニウムクロリド ([BPy][Cl])との混合物からなる周囲温度溶融塩は、二次電池電解質用の有望な材料であるとみなされることを述べている。しかし、種々の組成の溶融塩系における電気活性(PANI)の調製が報告され、また電気活性デバイスを形成するための共役ポリマーとイオン性塩との連携は報告されていない。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、共役ポリマーデバイスにおいて電気活性を可能にする電解質としてイオン性液体及びイオン性液体含有溶液を使用することにある。

【0011】

本発明の別の目的は、共役ポリマーと共にイオン性液体を使用する安定な共役ポリマー電気化学デバイス、例えば電気化学アクチュエーター、エレクトロクロミックデバイス、電池（バッテリー）、電気化学コンデンサー、発光電気化学電池、燃料電池、センサー及び光化学太陽電池を提供することにある。

20

【0012】

本発明のさらに別の目的は、イオン性液体中でポリアニリンにおいて電気活性を生じさせること及びイオン性液体を使用するポリアニリン系の耐久性性及び安定性電気化学アクチュエーター、電池及び電気化学コンデンサーを提供することにある。

【0013】

本発明のさらに別の目的は、イオン性液体中でポリアニリン及びポリチオフェンにおいて電気活性を生じさせること及びポリアニリン及びポリチオフェン系の耐久性性及び安定性エレクトロクロミックデバイスを作成することにある。

30

【0014】

本発明のさらに別の目的は、共役ポリマーの独特な性質(例えば、軽量、低コスト、酸化還元可逆性及び高充電容量)と、イオン性液体の独特な性質(例えば、高導電性、広い電気化学窓、無視し得る蒸発並びに化学及び熱安定性)とを組み合わせることで高性能及び長寿命をもつ二次電池を製作することにある。

【0015】

本発明の別の目的は、薄膜共役ポリマーの合成法を提供することにある。

【0016】

本発明のさらに別の目的、利点及び新規な特徴は、一部は以下の記載に示され且つ一部は下記の試験(examination)により当業者には明らかになるであろうし、又は本発明の実施によって知り得る。本発明の目的及び利点は、特に添付の特許請求の範囲に指摘される手段及び組み合わせによって理解され且つ得られる成し遂げ得る。

40

【課題を解決するための手段】

【0017】

発明の要約

本明細書に具体化し且つ広く記載したような前記の目的及びその他の目的を達成するために並びに本発明の目的に従って、本発明の長寿命電気化学デバイスにおいて応答を誘導する方法は、共役ポリマー作用電極及び対極と、アニオン及びカチオンを有するイオン性液

50

体とを接触させ；次いで前記作用電極と前記対極との間に電圧を印加し、それによって前記の応答を長寿命電気化学デバイスにおいて誘導する工程を含む。

【0018】

前記のイオン性液体は水の存在下で安定であること且つ前記の共役ポリマーは該イオン性液体の存在下で安定であることが好ましい。

【0019】

本発明の別の要旨において、その目的及び用途に従って、本発明の長寿命電気化学デバイスは、共役ポリマー作用電極；対極；前記の作用電極及び対極の両方と接触しているアニオン及びカチオンを有するイオン性液体；及び前記作用電極と前記対極の間に電圧を印加し、それによって前記の電気化学デバイスにおいて応答を誘導するための電源；の組み合わせを含む。 10

【0020】

前記のイオン性液体は水の存在下で安定であること且つ前記の共役ポリマーは該イオン性液体の存在下で安定であることが好ましい。

【0021】

本発明の利点及び長所としては、種々の性質を有するカチオン及びアニオンを組み合わせることにより得られるイオン性液体の構造の可撓性及び機能が挙げられる。イオン性液体の組成は、イオン性液体のカチオン及びより効果的にはアニオンを交換することによって、すなわちイオン交換によって導電性ポリマーの電気活性及び作動に対して著しい影響を及ぼすので、このようにして共役ポリマーデバイスの挙動を変化させ得る。また、イオン性液体は、高い化学安定性、水混和性、無視し得る蒸気圧、及び幅広い電気化学窓を有する。従って、イオン性液体を電解質として使用する共役ポリマーデバイスは、卓越した安定性及び長寿命を有することが認められた。また、共役ポリマー電極とイオン性液体とを使用するエレクトロクロミックデバイスも電力消費が極めて小さいことが認められた。 20

【0022】

図面の簡単な説明

本明細書に組み込まれ且つその一部を形成する添付図面は、本発明の幾つかの態様を例証し且つ明細書の記載と一緒に発明の原理を説明するのに役立つ。添付の図面において：

図1a及び1bは、本発明の電気活性デバイスに使用するのに適した数種の共役ポリマー、例えばポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフルオレン、ポリ(p-ピリジン)、ポリ(p-ピリダルビニレン)、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリチオフエンビニレン、ポリフラン、ポリアセチレン及びこれらの置換誘導体を表し、図1cは種々のモノカチオンに基づいたイオン性液体の例を表し、また図1dはポリカチオンに基づいたイオン性液体の具体例を表す。 30

【0023】

図2a及び図2bは、 $\text{PANI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ についての等張(アイソトニック)条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、図2c及び図2dは、 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 中の $\text{PANI}(\text{AMPS})$ 固体繊維についてのサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、グラフは全て5mV/sの走査速度であり且つ該繊維の初期長さは1cmであり、力の負荷は1gであった。 40

【0024】

図3a及び図3bは、 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 中での $\text{PANI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 固体繊維についての等張(アイソトニック)条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し；図3c及び図3dは、 $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 中での $\text{PANI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 固体繊維についてのサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し；且つ図3e及び図3fは $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 中での $\text{PANI}(\text{AMPS})$ 固体繊維についてのサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、グラフは全て、5mV/sの走査速度であり且つ該繊維の初期長さは1cmであり、力の負荷は1gであった。

【0025】

図 4 a及び図 4 bは、[BMIM][BF₄]に30%炭酸プロピレンを添加した後に得られた[BMIM][BF₄]中でのPANI(CF₃SO₃)固体繊維についての等張(アイソトニック)条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、その他の条件は全て図 3 a及び 3 bの条件と同じである。

【0026】

図 5 a及び図 5 bは、120秒のパルス間隔で-0.2V~0.5Vの間の電位ステッピング(stepping)の際の30%炭酸プロピレン含有[BMIM][BF₄]中でのPANI(CF₃SO₃)固体繊維についての種々のサイクルで得られた等張(アイソトニック)条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、他の条件は全て図 4 a及び 4 bについての条件と同じである。図中、曲線 A は第 5 番目のサイクルを表し；曲線 B は第 600 番目のサイクルを表し；曲線 C は第 1000 番目のサイクルを表し；且つ曲線 D は第 1950 番目のサイクルを表す。

10

【0027】

図 6 a及び図 6 bは、120秒のパルス間隔で-0.4V~0.5Vの間の電位ステッピングの際の30%炭酸プロピレン含有[BMIM][BF₄]中でのPANI(CF₃SO₃)固体繊維についての種々のサイクル回数で得られた等張(アイソトニック)条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、その他の条件は全て図 4 a及び 4 bについての条件と同じである。図中、曲線 A は第 5 番目のサイクルを表し；曲線 B は第 300 番目のサイクルを表し；曲線 C は第 700 番のサイクルを表し；且つ曲線 D は第 1000 番目のサイクルを表す。

【0028】

図 7 aは炭酸プロピレン(PC)とイオン性液体との間の蒸発速度の比較を表し、図 7 bは[BMI][BF₄]を含有する種々の補助溶媒(20%)の混合物についての上記と同じ蒸発速度の比較を表し、図 7 aの曲線 A は[BMIM][PF₆]を含有し；曲線 B は[OMIM][PF₆]を含有し；曲線 C は[EMIM][CF₃SO₃]を含有し；曲線 D は[EMIM][BF₄]を含有し；曲線 E は[BMIM][BF₄]を含有し；且つ曲線 F はPCを含有し、且つ図 7 bの曲線 G は [BMIM][BF₄]+20% DADEEを含有し；曲線 H は[BMIM][BF₄]+20% DADMEを含有し；曲線 I は純[BMIM][BF₄]を含有し；曲線 J は[BMIM][BF₄]+20% ECを含有し；曲線 K は[BMIM][BF₄]+20% PCを含有し；且つ曲線 L はPCを含有する。

20

【0029】

図 8 はエレクトロクロミックデバイスの横断面の概略図であり、図においてITOガラス電極上に被覆された負極着色性(anodically coloring)共役ポリマーと、ITOガラス電極上に被覆された正極着色性(cathodically coloring)共役ポリマーとは、その間にイオン性液体を電解質を挟む。

30

【0030】

図 9 は、[BMIM][BF₄]中で得られたポリアニリン被覆ITOガラス電極のサイクリックボルタモグラムを表し、Ag線参照電極、50mV/sの走査速度及びITO被覆ガラス電極の表面積0.7cm×4.2cmを有する。

【0031】

図 10 は、図 9 で使用したポリアニリン被覆ITOガラス電極について[BMIM][BF₄]中での種々のサイクルで得られたクロノアンペログラムを表し、電位切り替えは-0.6V~+1.1Vの間で0.5秒のパルス間隔で1×10⁶サイクルで行い且つ曲線 A は第 3 番目のサイクルを表し；曲線 B は第 330,000 番目のサイクルを表し；曲線 C は第 630,000 番目のサイクルを表し；且つ曲線 D は第 1,000,000 番目のサイクルを表す。

40

【0032】

図 11 は、[BMIM][BF₄]中で得られたPEDOT及びPANI被覆ITOガラス電極のボルタモグラムを表し、Ag線参照電極、50 mV/sの走査速度及びITO被覆ガラス電極の表面積0.7cm×4.2cmを用いた。

【0033】

図 12 は、2 秒のパルス間隔を用いて-1.0V~+2.6Vで電圧を切り替えた際の、PANI被覆ITOガラス電極、PEDOT被覆ITOガラス電極及び[BMIM][BF₄]から作成したエレクトロクロミックデバイスITO/PANI/[BMIM][BF₄]/PEDOT/ITOについて得られたクロノアンペログラムを

50

表す。

【0034】

図13は、図8に例示したような[BMIM][BF₄]及び2つの同じ多孔質ポリアニリンから作成した電気化学コンデンサーについて得られた0.7 mA/cm²の電流密度での定電流充電及び放電を表す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

発明の詳細な説明

手短に言えば、本発明は、長寿命で安定な電気化学デバイス、例えば アクチュエーター、電気化学コンデンサー、電池、燃料電池及びエレクトロクロミックデバイスとして使用される共役ポリマーにおける電気化学的応答の発生のためのイオン性液体、イオン性液体含有混合物、並びに分子状(非イオン性)液体中のイオン性液体及び／又は過冷却イオン性液体の溶液を包含する。イオン性液体を内蔵するポリアニリン電気化学アクチュエーター及び電気化学コンデンサー並びにポリアニリン及びポリチオフェンエレクトロクロミックデバイスが、本発明の具体的な態様として例示されている。本発明の例示に使用されるイオン性液体は、幅広い液体範囲を有し且つ高安定性電気化学デバイスの製作に究めて重要な高い熱化学的及び電気化学的安定性という利点を提供する。

10

【0036】

本発明の好ましい態様を詳細に参照し、その実施例を添付図面で例証する。類似の又は同一の構造が同じコールアウトを使用して説明される。

20

【0037】

図1a及び1bは、本発明の電気化学デバイスに使用するのに適した数種の共役ポリマー、例えば ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフルオレン、ポリ(p-ピリジン)、ポリ(p-ピリダリビニレン)、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリチオフェンビニレン、ポリフラン、ポリアセチレン及びこれらの置換誘導体を表す。

【0038】

ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン及びポリフェニレンスルフィドに関して並びにこれらのポリマーのモノマー及びモノマーのオリゴマーに関して、誘導体が定義され、式中のR₁、R₂、R₃及びR₄は独立して水素原子又は非共役置換基、例えば、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基及びポリ(オキシアルキレン)基からなる群の中から選択される。これらの基は直鎖であってもよいが、より典型的には分岐鎖である。“ヒドロカルビル基”という用語は、主として炭素及び水素から構成される有機基であって、脂肪族基、脂環式基、芳香族基又はこれらの組み合わせであってもよい有機基をいう。ヒドロカルビル基は、“アルキル基”、“アルケニル基”並びに“アリール基”及び“シクロアルキル基”を限定せずに包含する。“置換ヒドロカルビル基”という用語は、ヒドロキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アミノアシル基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、シアノ基、シクロアルキル基、グアニジノ基、ハロ基、ヘテロアリール基、複素環式基、ニトロ基、チオール基、チオアリールオキシ基、チオヘテロアリールオキシ基などからなる群の中から選択される置換基を1～3個有するヒドロカルビル基をいう。好ましい置換基としては、ヒドロキシ基及びシアノ基が挙げられる。“ヒドロカルビルオキシ基”とは、主として炭素、酸素及び水素からなる有機基であって、脂肪族基、脂環式基、芳香族基又はこれらの組み合わせであってもよい有機基をいう。ヒドロカルビルオキシ基は、“アルコキシ基”、“アルコキシアルキル基”及び“アリールオキシ基”を限定することなく包含する。

30

40

【0039】

“ポリ(オキシアルキレン)”という用語は、アルキレン部分が最も典型的には2又は3個の炭素アルキレン、すなわちエチレン又はプロピレンである平均して約2～約100個のオキシアルキレン単位を有するポリエーテルをいう。“アルコキシ基”という用語は、基ア

50

ルキル-0-をいう。かかるアルコキシ基としては、例としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、*n*-ヘキサオキシ基、1,2-ジメチルブトキシ基などが挙げられる。“アルコキシアルキル基”という用語は、基 -アルキレン-0-アルキルをいい、例として、メトキシメチル基(CH_3OCH_2-)、メトキシエチル基($\text{CH}_3-0-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)などが挙げられる。“アルケニル”とは、アルケニル基、好ましくは炭素原子を2～8個、さらに好ましくは炭素原子を2～6個を有し且つアルケニル不飽和基を少なくとも1つの部位で、好ましくは1～2の部位を有するアルケニル基をいう。かかるアルケニル基としては、エテニル基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、*n*-プロペニル基(すなわち、アリル基)($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)、イソ-プロペニル基($[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$)などが挙げられる。。“アルキル”という用語は、一価アルキル基、好ましくは炭素原子を1～8個、さらに好ましくは炭素原子を1～6個有するアルキル基をいう。この用語は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*n*-ヘキシル基などの基によって例示される。“アリール”という用語は、単一の環(例えば、フェニル環)又は多重縮合環(例えば、ナフチル環又はアントリル環)を有する炭素原子6～14個の不飽和芳香族炭素環式基をいう。好ましいアリールとしてはフェニル、ナフチルなどが挙げられる。“アリールオキシ”という用語は、基アリール-0-であってそのアリール基が本明細書に記載のもの、例えば本明細書に記載の置換されていてもよいアリール基をいう。

10

【0040】

“シクロアルキル”という用語は、単一の環又は多重縮合環をもつ炭素原子3～8の環状アルキル基又は環状アルキル環をいい、これらは1～3個のアルキル基で置換されていてもよいものであり得る。かかるシクロアルキルとしては、例として、単環構造、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロオクチル、1-メチルシクロプロピル、2-メチルシクロペンチル、2-メチルシクロオクチルなど又は多重環構造例えばアダマンチルなどが挙げられる。適当なシクロアルキル環の例としては、単環構造、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクリオクタンなど又は多重環構造が挙げられる。好ましいシクロアルキル環としては、シクロペンタン、シクロヘキサン及びシクロヘプタンが挙げられる。

20

【0041】

ポリフルオレン及びこのポリマーのモノマー及びオリゴマーについては、誘導体が定義され、その式中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は独立して水素原子又は置換基例えば、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルカノイル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アミノアシル基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、シアノ基、シクロアルキル基、グアニジノ基、ハロ基、ヘテロアリール基、複素環式基、ニトロ基、チオール基、チオアリールオキシ基、チオヘテロアリールオキシ基及びシクロアルキル基からなる群の中から選択される。

30

【0042】

ポリ(p-ピリジン)及びポリ(p-ピリダリビニレン)について並びにこれらのポリマーのモノマー及び該モノマーのオリゴマーについては、誘導体が定義され、その式中の R_1 、 R_2 及び R_3 は独立して水素原子又は置換基例えば、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルカノイル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アミノアシル基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシ基、カルボキシアルキル基、シアノ基、シクロアルキル基、グアニジノ基、ハロ基、ヘテロアリール基、複素環式基、ニトロ基、チオール基、チオアリールオキシ基、チオヘテロアリールオキシ基及びシクロアルキル基からなる群の中から選択される。

40

【0043】

50

ポリアニリンについて並びにこのポリマーのモノマー及び該モノマーのオリゴマーについては、誘導体が定義され、その式中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は独立して水素原子又は置換基例えば、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルカノイル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルキルチオアルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキル基、アルキルスルホニル基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールスルホニル基、カルボン酸基、ハロゲン原子、シアノ基、あるいは置換アルキル基であってスルホン酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、あるいはエポキシ部分の1種又はそれ以上で置換されたアルキル基からなる群の中から選択される。あるいは、任意の2個の置換基Rは一緒になってアルキレン基であるか又は3、4、5、6又は7員芳香族又は脂環式炭素環を形成するアルキレン基であり、これらの環は窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニル又は酸素からなる2価の異種原子を1個又はそれ以上含有していてもよい。

10

【0044】

ポリピロールについて並びにこのポリマーのモノマー及びオリゴマーについては、誘導体が定義され、その式中の R_1 、 R_2 及び R_3 は独立して水素原子又は置換基、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルカノイル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルキルチオアルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキル基、アルキルスルホニル基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールスルホニル基、カルボン酸基、ハロゲン原子、シアノ基、あるいは置換アルキル基であってスルホン酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基又はエポキシ部分の1種又はそれ以上で置換されたアルキル基からなる群の中から選択される。あるいは、任意の2個の置換基Rは一緒になってアルキレン基であるか又は3、4、5、6又は7員芳香族又は脂環式炭素環を形成するアルキレン基であり、これらの環は窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニル又は酸素からなる2価の異種原子を1個又はそれ以上含有していてもよい。

20

【0045】

ポリチオフエン、ポリチオフエンビニレン及びポリフランについて並びにこれらのポリマーのモノマー及び該モノマーのオリゴマーについては、誘導体が定義され、その式中の R_1 及び R_2 は独立して水素原子又は置換基、例えばアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルカノイル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルキルチオアルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキル基、アルキルスルホニル基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールスルホニル基、カルボン酸基、ハロゲン原子、シアノ基、あるいは置換アルキル基であってスルホン酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基又はエポキシ部分の1種又はそれ以上で置換されたアルキル基からなる群の中から選択される。あるいは、任意の2個の置換基Rは一緒になってアルキレン基であるか又は3、4、5、6又は7員芳香族又は脂環式炭素環を形成するアルキレン基であり、これらの環は窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニル又は酸素からなる2価の異種原子を1個又はそれ以上含有していてもよい。

30

40

【0046】

ポリアセチレンについて並びにこのポリマーのモノマー及び該モノマーのオリゴマーについては、誘導体が定義され、その式中 R_1 及び R_2 は独立して水素原子又は置換基、例えばアルキル基、アリール基、脂肪族基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基又はアルキルチオアルキル基からなる群の中から選択される。

【0047】

図1cは種々のモノカチオンに基づくイオン性液体の例を表し、図1dはポリカチオンに基づくイオン性液体の例を表す。図1cの式中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 としては、H；F；別々のアルキル基であって炭素原子を1～10個有するアルキル基又は一緒に結

50

合して炭素原子を2～4個有する単位アルキレン基を構成しそれにより環構造を形成するアルキル基；別々のフェニル基；及び置換されたアルキル基、アルキレン基又はフェニル基が挙げられる。図1dの式中の A_1 及び A_2 としては、アルキレン基及び置換アルキレン基が挙げられる。アニオン X^- としては、 F^- ； Cl^- ； Br^- ； I^- ； BF_4^- ； NO_3^- ； ClO_4^- ； PF_6^- ； $N(CN)_2^-$ ； RSO_3^- ；及び $RCOO^-$ （式中、Rはアルキル基；置換アルキル基；フェニル基である）； $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ ； $(CF_3)_4PF_2^-$ ； $(CF_3)_5PF^-$ ； $(CF_3)_6P^-$ ； $(CF_2SO_3^-)_2$ ； $(CF_2CF_2SO_3^-)_2$ ； $(CF_3SO_2)_2N^-$ ； $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ； $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ； $(SF_5)_3C^-$ ； $(CF_3SO_2)_3C^-$ ； $[O(CF_3)_2C_2(CF_3)_2O]_2P^{O-}$ ；又は $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【実施例】

10

【0048】

本発明は一般的に記載されているので、下記の実施例はさらにその詳細を提供するであろう。

【0049】

実施例1

イオン性液体中のポリアニリン固体繊維の電気活性及び作動：

A. イオン性液体の合成：

1-メチル-3-アルキルイミダゾールクロリドの合成に関して引用されている大部分の方法は、クロロアルカンを使用するN-メチルイミダゾールのN-置換である。しかしながら、この反応は進行が遅く、しかも得られる物質が極めて純度が低い。従って、最も普及している1-メチルイミダゾールとクロロブタンとの反応が70℃で3時間行われる〔例えば、“Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid-liquid extraction” by J.G. Huddleston et al., Chem. Commun., (1998) 1765 参照〕。反応混合物の混合は、反応の生成物が使用した反応剤よりも濃く、よりいっそう粘稠であり且つ層分離する傾向があるという理由から、問題を生じる。生成物の相分離は、加熱マントルを使用すると、不十分な熱伝達と反応混合物の過熱を招く。1-メチルイミダゾールが高められた温度で、特に空気(酸素)の存在下で酸化される結果、この反応は黄色味を帯びた生成物を生じる場合が多い。

20

【0050】

1-メチル-3-ブチルイミダゾール及び1-メチル-3-エチルイミダゾールブロミドをイオン性液体の先駆物質として選択した。ブロモブタン及びブロモエタンは、これらのクロロ類縁体よりも高い沸点を有し、これは反応を液相中で行うことを可能にする。またブロモアルカンもN-メチルイミダゾールとよりいっそう迅速に反応し、より低い温度で無色生成物を最小量のN-メチルイミダゾール酸化生成物と共に生じる。

30

【0051】

N-メチルイミダゾールの反応は、ロータリーエバポレーターを使用して行った。ロータリーエバポレーターは、流動性液体及び粘稠液体の両方についての良好な混合、凝縮による効果的な温度制御及び蒸発した反応剤の再循環を確実にし、且つ真空下で使用した場合には空気を含有しない環境を提供する。

【0052】

40

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド([BMIM][Br])及び1-エチル-3-メチルイミダゾールブロミド([EMIM][Br])は、丸底フラスコ中で1-メチルイミダゾールと対応するブロモアルカンとを当モル量で混合することによって調製した。この反応は、ブロモアルカンの沸点よりも低い5～7℃の温度で行った。反応は数時間で完結し、透明な無色粘稠生成物を生じた。

【0053】

この反応の生成物を酢酸エチルで洗浄した(等しい容量基準で)。次いで、得られた酢酸エチルを同じ容量の脱イオン水に加え、振盪した。相分離を行った後に、水相をUV-Vis 分光分析法を使用して分析した。291 nmのピークを、生成物の酢酸エチルによる洗浄液について、このピークの強度が小さくなることによって示されるように、未反応N-メチルイミ

50

ダゾールの存在とみなした。7～10回洗浄液は、このピークを完全に除去するのに十分であった。

【0054】

テトラフルオロホウ酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム([BMIM][BF₄])は、対応するN,N-アルキルイミダゾリウムブロミドからフルオロホウ酸カリウムを使用して水性相中で複分解反応によって調製した。この反応は室温で24時間行った。反応が完結した後に、得られた水性溶液から[BMIM][BF₄]を、ジクロロメタンを用いて抽出した。ジクロロメタンをロータリーエバポレーターを使用して除去し、次いで得られた[BMIM][BF₄]を動的真空下に70℃で乾燥した。

【0055】

テトラフルオロホウ酸1-エチル-3-メチルイミダゾリウム([EMIM][BF₄])は、[EMIM][Br]とテトラフルオロホウ酸とを使用して複分解反応により調製した。[EMIM][BF₄]は低い水/ジクロロメタン分配係数をもつので、[EMIM][BF₄]については非水性合成法を選択した。[EMIM][Br]を最初にアセトニトリルに溶解し、得られた溶液に当モル量の結晶性NH₄BF₄を加えた。得られた2相混合物を室温で24時間攪拌した。生成した固体NH₄Brを濾過して除き、アセトニトリルを減圧蒸留により除去して、透明無色粘稠生成物を得た。

【0056】

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフレート([BMIM][CF₃SO₃])及び1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフレート([EMIM][CF₃SO₃])は、[BMIM][Br]又は[EMIM][Br]それぞれと、アンモニウムトリフレートとを使用して合成した。この方法は[EMIM][BF₄]について上記に記載した方法と同様であった。これらの反応は、アセトニトリル中で室温で24時間行った。生成した臭化アンモニウムを濾過して除き、アセトニトリルを減圧蒸留により除去して、透明液状生成物を得た。

【0057】

B. ポリアニリンドーパントの効果：

導電性ポリマーの組成は、その電気化学的挙動、すなわち作動挙動に影響を及ぼす。種々のドーパントにより、導電性ポリマーとイオン性液体の間のイオン交換が変化する。アニオン交換は、小さいサイズのドーパントを用いて高めることができ、これに対してカチオン交換は大きなサイズのドーパントを用いて促進することができる。カチオン交換は標準的にアニオン交換を行う電位よりもより大きな陽電位をもつ領域で生じる。

【0058】

高導電性PANI(AMPS)(AMPS：2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸塩)繊維を使用した。しかし、その大きなサイズにより(従って、イオン性液体カチオンとの結合が不十分である)、AMPSはポリマーマトリックスから電解質中にかろうじて放出され、弱い電気活性と非作動とをもたらす。電気活性及び作動を向上させるためには、AMPSドーパントPANI(AMPS)を、より小さいサイズをもつ別のアニオン(例えば、BF₄⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻又はCF₃SO₃⁻)と交換することができる。ドーパント交換は、対応する酸の水溶液中で行った。3種類の方法：すなわち、(1) 直接再ドーピング；(2) 脱ドーピング-再ドーピング；及び(3) 電気化学的再ドーピングを使用することができる。電気化学的手段が最も効果的であることが認められた。

【0059】

An Aurora Scientific Inc.(カナダ国オンタリオ所在)製の Dual-Mode Lever Arm System (Model 300B)をEcoChemie PGSTAT30 Potentiostatに連結して、共役ポリマー繊維における電気化学的機械的作動を測定した。電気化学的に誘導された応力及び歪応答の測定は、それぞれアイソメトリック(isometric)(一定の長さ)又はアイソトニック(isotonic)(一定の負荷)で行った。前記のAurora製の装置は、筋肉組織の過渡的(transient)機械特性を研究するために設計されている。

【0060】

これらの実験において、完全な電気化学電池は、ポリマー繊維(作用電極)、白金線(対極)、イオン性液体電解質及び参照電極からなる。代表的な実験において、共役ポリマー繊維

10

20

30

40

50

の末端を電気化学電池の底部に取り付け、それによって電位回路を形成した白金プレート
を対極と接触させ、また共役ポリマー繊維の他方の末端を電気化学電池の上端に配置され
た片持アーム(エポキシ樹脂を使用する)に取り付けた。前記繊維は、イオン性液体中に浸
す場合には常に正確に1 cmの長さに調整した。前記のAurora製の装置は、一定の荷重の下
でのアームの位置(アイソトニックモード)と一定の位置を維持するために必要とされる力
(アイソメトリックモード)の両方を測定した。アイソトニック測定において、一定の力を
繊維に加え、次いで片持アーム位置交換を電気化学刺激により記録した。それに対して、
アイソメトリック測定においては、一定の長さが繊維上で片持アームによって維持され且
つ該繊維から生じた電気化学的に誘導された力が測定された。

【0061】

ドーパント交換を用いて及びそれを用いずに、種々の固体繊維についてサイクリックボル
タモグラム及び長さの変化の比較を図2に示す。これらの測定は、共役ポリマー作用電極
、金属対極及び参照電極を使用して全部をイオン性液体と接触させて行った。ドーパント
交換による繊維；すなわちPANI(CF₃SO₃) (図2a及び2b)は、最初の正極走査中に、最初
に調製された(made) PANI(AMPS)繊維 (図2c及び2d) よりも強い電気活性及び作動を示
す。これは、イオン性液体中のAMPS⁻よりもCF₃SO₃⁻について高い溶解度を示す。それにも
かかわらず、最初の正極走査後に、PANI(CF₃SO₃) 繊維について観察された電気活性及び
作動の低下は、おそらくはイオン性液体[BMIM][PF₆]⁻からポリマーマトリックス中へのア
ニオン PF₆⁻の挿入の困難性を示していると思われる〔PF₆⁻の困難な挿入はまた、炭酸ブ
ロピレン(PC)、電解質含有リチウム塩において、BF₄⁻及びClO₄⁻との比較により確認さ
れている〕。これは、イオン性液体の組成が共役ポリマーの電気活性及び性能の測定にお
いて重要な役割を果たすことを示唆している。

【0062】

それに対して、還元時のポリマーPANI(AMPS)のAMDS-ドーパントの排除が困難なことによ
り、電荷補償を得るためにイオン性液体からポリマー中へのカチオン挿入に対する要求が
存在する。このカチオン交換挙動は、アニオン交換よりもより大きな正電位領域で生ずる
。最初に調製されたポリマーPANI(AMPS)又は小さなアニオン(例えば、BF₄⁻ClO₄⁻又はCl⁻)
よりもむしろ比較的大きなその他の数種のアニオン〔例えば、CF₃SO₃⁻又は(CF₃SO₂)₂N⁻〕
〕を用いたドーパント交換を受けているポリマーは、カチオン交換のプロセスに好ましい
。このカチオン交換挙動は、以下に述べるようなイオン性液体の組成によっても影響され
る。

【0063】

C. イオン性液体の組成の効果：

共役ポリマーの電気化学についてイオン性液体を使用する利点は、種々の性質(例えば、
サイズ、電荷密度及び疎水性／親水性)をもつカチオン及びアニオンを組み合わせること
により得られるイオン性液体の構造及び機能の柔軟性である。前述のように、イオン性液
体の組成は、共役ポリマーの電気活性及び作動に対して顕著な影響を及ぼす。イオン性液
体カチオン、さらに効果的にはアニオンを変化させることによって、イオン交換、従って
ポリアニリン固体繊維の作動挙動を変化させ得る。

【0064】

小さいアニオン(例えば、BF₄⁻)を含有するイオン性液体については、ポリマーの中に／外
へのアニオンの挿入／脱挿入が主要な効果であり且つ酸化／還元の際に繊維の膨張／収縮
をもたらす。それに対して、大きいアニオン(例えば、CF₃SO₃⁻)を含有するイオン性液体
については、アニオンの挿入／脱挿入が困難になるので、電荷補償が還元／酸化の際に繊
維の膨張／収縮をもたらすカチオンの挿入／脱挿入を必要とする。大きいアニオン(例え
ば、[EMIM][CF₃SO₃])を含有するイオン性液体については、アニオンの拡散よりも大きい
カチオンの拡散が、ポリマーカチオン交換挙動を向上させる有用な因子である〔例えば、
H. Every et al., *Electrochim. Acta.*, 45, 1279 (2000)参照〕。

【0065】

BF₄⁻含有イオン性液体中でのPANI(CF₃SO₃)固体繊維並びにCF₃SO₃⁻含有イオン性液体中で

10

20

30

40

50

のPANI(CF₃SO₃)及びPANI(AMPS) 固体繊維についてサイクリックボルタモグラム及び長さの変化を図3に示す。図3a及び図3bは、[BMIM][BF₄]中でのPANI(CF₃SO₃)固体繊維に関するサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを示し；図3c及び図3dは[EMIM][CF₃SO₃]でのPANI(CF₃SO₃) 固体繊維に関するサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを示し；且つ図3e及び図3fは[EMIM][CF₃SO₃]でのPANI(AMPS) 固体繊維に関するサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを示し、グラフは全て走査速度が5 mV/s であり、繊維の初期長さが1 cmであり且つ力の荷重が1 gであった。

【0066】

認め得るように、前者の系の挙動はアニオン交換が優先することを示し、これに対して後者の2つの系はカチオン交換が優先することを示す。

10

【0067】

実施例2

イオン性液体への補助溶媒の添加の効果：

補助溶媒として少量の極性有機液体のイオン性液体への添加は、溶液の粘度を下げ且つイオン解離を高め、従って得られる電解質の導電性を高めることができる。これは、導電性ポリマーの電気活性を改善する。導電性ポリマーの作動も、おそらくはポリマー中への溶媒分子及びアニオンの同時挿入の結果として、又はおそらくはアニオンが挿入前に溶媒和される結果として改善される。補助溶媒は、線状エーテル類、環状エーテル類、エステル類、カーボネート類、ラクトン類、ニトリル類、アミド類、スルホン類及びスルホラン類からなる群の中から選択される。

20

【0068】

PANI(CF₃SO₃)繊維を1.0M LiBF₄/PC及び[BMIM][BF₄]中で研究した場合に、より低い作動が[BMIM][BF₄] 中で認められたが、両方の電解質において同様の程度の電気活性が認められた。電荷補償の結果としてポリマーマトリックス中へのアニオンの挿入が両方の場合に生じ、これに対してPC 電解質中で認められたより大きい作動は同様に溶媒分子の挿入に起因し得るらしい。

【0069】

[BMIM][BF₄]へのPCの添加により、電気活性がわずかに改善されたが、作動(長さの変化)は6の因子によって高められた。PCの添加(30%の濃度まで)の前後の[BMIM][BF₄] 中のPANI(CF₃SO₃)繊維に関するサイクリックボルタモグラム及び長さの変化を図3及び図4それぞれに示す。図4a及び図4bは、[BMIM][BF₄]に30%炭酸プロピレンを添加した後に得られた[BMIM][BF₄]中のPANI(CF₃SO₃) 固体繊維に関するサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表す。その他の条件は全て図3a及び3bの条件と同じであった。

30

【0070】

実施例3

A デバイスの安定な性能：

寿命

試験は、30%PC含有[BMIM][BF₄]中でPANI(CF₃SO₃) 繊維に関して印加した電位をステップングにより行った。アイソトニック(図5)及びアイソメトリック(図6)測定は、2000サイクル及び1000サイクルそれぞれについて行った。

40

【0071】

図5a及び図5bは、120秒のパルス間隔で-0.2V～0.5Vの間の電位ステップングの際の30%PC含有[BMIM][BF₄]中のPANI(CF₃SO₃) 固体繊維に関して種々のサイクルで取ったクロノアンペログラム及び長さの変化それぞれを表す。その他の条件は全て図4a及び4bの条件と同じであり、曲線Aは第5番目のサイクルを表し；曲線Bは第600番目のサイクルを表し；曲線Cは第1000回目のサイクルを表し；且つ曲線Dは第1950目のサイクルを表す。

【0072】

図6a及び図6bは、120秒のパルス間隔で-0.4V～0.5Vの間の電位ステップングの際

50

の30%PC含有[BMIM][BF₄]中のPANI(CF₃SO₃)固体繊維に関して種々のサイクルで取ったクロノアンペログラム及び長さの変化それぞれを表す。その他の条件は全て図4a及び4bの条件と同じであり、曲線Aは第5番目のサイクルを表し；曲線Bは第300番目のサイクルを表し；曲線Cは第700回目のサイクルを表し；且つ曲線Dは第1000回目のサイクルを表す。

【0073】

アイソトニック測定中(134時間)、電流は最初のサイクルにおいてわずかに低下し、次いで安定になった。連続電位ステッピング中の長さの変化も安定であった。表1参照。

【0074】

表1 図5から得られた歪データ

サイクル数	歪 (%)
5	0.30
50	0.30
100	0.30
200	0.28
400	0.29
600	0.30
800	0.30
1000	0.28
1200	0.28
1400	0.28
1600	0.28

【0075】

アイソトニック測定後に、別の寿命試験を1000サイクルについて力の変化を測定することにより行った(図6)。最初の僅かな低下後に、電流が安定になった。連続電位ステッピング中に発生した応力が安定であることが認められた。表2参照。

【0076】

表2 図6から得られた応力データ

サイクル数	応力(Mpa)
5	0.51
50	0.50
100	0.47
200	0.51
300	0.50
400	0.48
500	0.50
600	0.48
700	0.48
800	0.47
900	0.50
1000	0.50

10

20

【0077】

B. イオン性液体の安定性

電解質を調製するのに使用した溶媒の蒸発挙動は、電気化学デバイスの寿命の測定において重要な役割を果たす。理想的には、不揮発性溶媒が耐久性及び安定性デバイスの製作に、特に非密封ソリッドステートアクチュエーターに必須である(その理由は、作動が低下 30
 するからである)。イオン性液体の優れた安定性は、炭酸プロピレン(PC)、すなわちソリッドステート電気化学デバイスの製作に繁用される有機溶媒と比較することによって認めることができる。イオン性液体[BMIM][BF₄]と、補助溶媒、PC、炭酸エチレン(EC)、2,5-ジオキサヘキサン二酸ジメチルエステル、DADME及び2,5-ジオキサヘキサン二酸ジエチルエステル(DADEE)との20%混合物の挙動も調査した。

【0078】

図7は、空气中、室温で行った蒸発試験の結果を表す。イオン性液体の安定性は、アニオン及びカチオンの大きさによって影響される。カチオンの効果が、より明白であった。安定なイオン性液体は、大きなカチオン、例えば [OMIM][PF₆]及び[BMIM][PF₆]を使用して 40
 得ることができる。さらに小さいカチオン例えば [EMIM][BF₄]及び[EMIM][CF₃SO₃]を含有するイオン性液体は、環境因子、例えば水分、温度及び湿度により感受性であることが認められた。しかし、PCと比較すると、試験したイオン性液体は全て優れた安定性を示した；イオン性液体を研究した200時間の間蒸発は存在しなかったが、これに対して純粋なPCの連続した重量損失がこの材料を観察した全時間の間に認められた(図7a)。

【0079】

20% PC又は20% EC含有[BMIM][BF₄]の重量損失は、200時間後に約2.5%であることが認められた。これは、純PCについて認められた26.2%損失と比較されるべきである(図7b)。20% DADME又は20% DADEE含有[BMIM][BF₄]については認められる損失はみとめられなかった。

【0080】

50

実施例 4

共役ポリマー及びイオン性液体を内蔵するエレクトロクロミックデバイス：

A. 一般的な組み立て：

エレクトロクロミック デバイスの製作において、無機材料(例えば、 WO_3 、 MoO_3 及び V_2O_5) よりも共役ポリマーについて、低コスト、大面積用途についての良好な加工性及び着色の領域を変化させるための色調製などの利点が認められた。

【0081】

本発明の記載に従って、典型的なイオン性液体を基材とする共役ポリマーエレクトロクロミックデバイスの横断面の概略図を図8に示す。負極着色性共役ポリマー10が、導電性の光学的に透明なガラス電極12の上に塗布され且つ正極着色性共役ポリマー14がIT0ガラス電極16上に塗布された、これらは一緒になってその間にイオン性液体電解質18を挟み込んでいる。このデバイスは導線22a及び22bを介して電源20により運転される。

10

【0082】

負極着色性ポリマーは、酸化の際に漂白状態から着色状態に色を変え、これに対して、正極着色性ポリマーは還元の際に漂白状態から着色された状態に色を変える。前記の共役ポリマーは、例として、インジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス電極などの導電性の透明ガラス電極上に塗布される。化学的方法及び電気化学的方法が、2つの主なポリマー被覆方法である、化学的方法では、共役ポリマーが化学的に合成され、適当な有機溶媒に溶解され、得られた溶液は回転塗布、浸漬塗り又は吹き付け塗りによりポリマーをIT0ガラス電極上に塗布するのに使用される。電気化学的方法では、共役ポリマーは、対応するモノマー含有イオン性液体からIT0ガラス電極上に電気化学的に塗布される。

20

【0083】

電解質として使用されるイオン性液体は、負極着色性ポリマー被覆IT0ガラス電極と、正極着色性ポリマー被覆IT0ガラス電極との間に挟み込まれる。2つの電極の間のイオン性液体層の厚みは約100 μm である。水性又は非水性電解質の粘度よりもイオン性液体の粘度が高い結果として、イオン性液体は、ゲル又はポリマー系を導入することなく直接に使用できる。ゲル/ポリマーが電解質中に存在しないと、イオン性液体電解質のより高い導電性と、より早いイオン移動を確実にする。この効果は運転電圧を低下させ且つ着色速度を増大する。

【0084】

30

B. フィルムの安定な性能

ポリアニリンは、最も頻繁に研究されたエレクトロクロミック材料の一つである。そのエレクトロクロミズムは、すでに水性電解質中で広く研究されている(例えば、T. Kobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 161, 419 及び T. Kobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 177, 281参照)。しかし、二次酸化還元プロセス(エメラルジン $\leftrightarrow$ pernigraniline)に対する電位走査の際のポリアニリンの分解により、電位窓は一次酸化還元プロセス(ロイコエメラルジン $\leftrightarrow$ エメラルジン)に限定されて低い着色コントラスト(coloration contrast)(透明な黄色から紺青色への代わりに、透明な黄色から緑色に)を生じなければならない。また、1万サイクルほどの高い寿命がこの限定された電位範囲について報告されているが、用いられる水性電解質の蒸発が、これらのソリッドステートデバイスの実用を制約する。

40

【0085】

また、水性電解質において遭遇する問題を克服するために、ポリアニリンエレクトロクロミズム(electrochromism)が、トヨタ中央研究所においてPC- $LiClO_4$ などの有機液体電解質中で研究されている[T. Asaoka et al., (1989) 40th ISE Meeting (京都), Ext. Abs., I, 245-6]。この著者らは、スイッチ切り替え電位範囲は透明無色から紺青色までの色の変化を用いて前記の二次プロセスまで拡張できることを述べた。有機液体媒体中でのより高い色のコントラストが、実用における利点である。しかし、このデバイスについては100サイクルが報告されているのみであった。

【0086】

50

本発明の教示に従って、アニリンを含有するイオン性液体[BMIM][BF₄]からポリアニリンがITOガラス電極上に電気化学的に沈着される。電位を循環させると、得られるフィルムは[BMIM][BF₄]において2つの典型的なピークの対を示した(図9)、ポリアニリンの全酸化還元プロセスを例証する。サイクルの回数を増やすと、ポリマーの分解を生じなかった。水性電解質中でのポリアニリンの分解の一般的指標である元の2つのピークの対の間の別のピークの出現は、生じなかった。

【0087】

図9に示される曲線を作成するのに使用したフィルムについて、[BMIM][BF₄]中の0.5Mアニリン及び2M CF₃COOHにおいて50 mV/sで15サイクルの間、 $-0.2\text{V} \sim +1.2\text{V}$ (vs. Ag/Ag⁺)の間で電位を循環することによってITOガラス電極上にポリアニリンを塗布した。ITOガラス電極上の得られたポリアニリンフィルムの厚みは約0.5 μm であった。この電極を[BMIM][BF₄]中で3回洗浄した後に試験した。ポリアニリン被覆ITOガラス電極のサイクリックボルタモグラムの、作用電極としてポリアニリン被覆ITOガラス電極、対極として直径1.5 mmの白金線及び参照電極として直径1.0mmの銀からなる電気化学電池において記録した。使用した電解質は[BMIM][BF₄]であった。寿命試験を、空気に対して開放された同じイオン性液体中で $-0.6\text{V} \sim +1.1\text{V}$ (これはポリアニリンについて全酸化還元プロセスを包含する)の間で電位を切り替えることによって行った。これらの2つの電位それぞれの間で切り替えることによって、透明な黄色と紺青色の間での色の変化が観察された。寿命試験中の種々のサイクルにおいて電流応答を記録し、図10に示す。ポリアニリン被覆ITOガラス電極の完全に還元された状態と、完全に酸化された状態との間の1,000,000サイクルについて連続スイッチ切り替え後には、電気活性又は着色における顕著な遅延は、認められなかった。

【0088】

C. イオン性液体を内蔵したソリッドステート共役ポリマーエレクトロクロミックデバイスの製作

本発明の一例として、ポリアニリン(PANI)及びポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)を負極着色性ポリマー及び正極着色性ポリマーそれぞれとして使用した。それぞれのポリマーを対応するモノマー含有イオン性液体から種々のITO被覆ガラス電極上に電気化学的に沈着させた。図11は、[BMIM][BF₄]中で得られたポリマー電極のサイクリックボルタモグラムを表し、そこではポリマーの典型的な電気活性が認められる。

【0089】

ポリアニリンを、[BMIM][BF₄]中の0.5Mアニリンと2M CF₃COOHとの重合溶液からITO被覆ガラス電極(0.7cm×4.2cm)上に電気化学的に塗布した。この電気化学的重合は、作用電極としてITO被覆ガラス電極、対極として直径1.5mmの白金線及び参照電極として直径1.0mmの銀からなる電気化学電池中で行った。ポリアニリンを被覆するために、ITO被覆ガラス電極を $-0.2\text{V} \sim +1.2\text{V}$ に50m V/sで15サイクルの電位サイクルに供した。ITO被覆ガラス電極上の得られたポリアニリンフィルムの厚みは約0.5 μm であった。同様に、[BMIM][BF₄]に溶解した0.1M 3,4-エチレンジオキシチオフェンの重合溶液からポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)を、ITO被覆ガラス電極(0.7cm×4.2cm)上に電気化学的に塗布した。この電気化学重合は、作用電極としてITO被覆ガラス電極、対極として直径1.5mmの白金線及び参照電極として直径1.0mmの銀からなる電気化学電池中で行った。PEDOTを被覆するために、ITO被覆ガラス電極を $-0.5\text{V} \sim +0.9\text{V}$ に50m V/sで30サイクル電位サイクルに供した。ITO被覆ガラス電極上の得られたPEDOTフィルムの厚みは約0.2 μm であった。

【0090】

PANI被覆及びPEDOT被覆ITOガラス電極sを[BMIM][BF₄]を用いて3回洗浄し、その後に試験し、デバイスを製作した。PANI被覆及びPEDOT被覆ITOガラス電極のサイクリックボルタモグラム(図11)を、作用電極として上記ポリマー被覆ガラス電極、対極として直径1.5mmの白金線及び参照電極として直径1.0mmの銀からなる電気化学電池中で50 mV/sで行った。

【0091】

調製されたポリマー電極を、水性電解質中で合成されたポリマーについて必要とされるよ

10

20

30

40

50

うな中間体乾燥プロセスを必要とすることなくデバイスの製作に直接使用した。

図8のイオン性液体内蔵した複合ポリマーエレクトロクロミックデバイスを、ITO/PANI/[EMIM][BF₄]/ITO/PEDOTポリマー被覆ITOガラス電極と、電解質として[BMIM][BF₄]とを使用して製作した。イオン性液体[BMIM][BF₄]を、ポリマーフィルムフィルムを内側に有する2つのポリマー被覆電極の間に、一方のポリマー被覆ガラス上にイオン性液体を展開し、該イオン性液体の上に他方のポリマー被覆ガラス電極を配置することにより挟み込んだ。デバイスの端部は、エポキシ樹脂で密封し、金属線を銀塗料(paint)を用いて取り付けることによってそれぞれのITフィルムに電気接触を行った。

【0092】

正電圧(+2.6V)をPANI被覆ITOガラス電極とPEDOT被覆ITOガラス電極(負極としてPANI及び正極としてPEDOT)の間に印加すると、PANIフィルムが透明な黄色から青色に変化することが認められ、これに対してPEDOTフィルムは空色がかかった色から紺青色に変化し、デバイスが漂白された状態から黒色状態に色を変化させた。負電圧(-1.0V)の印加は、色を可逆的に元の漂白された状態に変化させた。漂白された状態と着色された状態の間の完全な色の変化は、1秒以内に達成でき、これは図12のクロノアンペログラムにおいて認められる。色の変化はさらに0.5秒ほどの短いサイクル時間で認めることができる。

【0093】

漂白された状態(-1.0V)と着色された状態(+2.6V)の間の十分な色の切り替えを達成するのに必要とされる電圧は、同じイオン性液体中で2つの個々の半電池(ポリマー電極)の電位の差であり(図11)、デバイスの2つの電極の間の極めて小さいIR低下と、イオン性液体の高導電性を示す。これは、現在使用されているゲル/ポリマー系に代えて、電解質としてのイオン性液体の使用の一つの利点である。

【0094】

実施例5

A. 共役ポリマー及びイオン性液体を内蔵する電気化学コンデンサー：

電解コンデンサーは2つの広いカテゴリー：すなわち、電気二重層コンデンサー(EDLC)及び電気化学コンデンサーに分類される。電気二重層コンデンサーにおいては、エネルギー貯蔵は、電解質とブロッキング導電性電極(例えば、炭素又はその他の類似物質)との間の界面で形成される電気二重層を充電する(charging)ことによって達成される〔例えば、E. Frackowiak and F. Beguin, *Carbon*, **39**, 937 (2001)；及び E. Frackowiak et al., *Applied Physics Letters*, **77**, 2421 (2000)参照〕。電気化学コンデンサーに関して、エネルギー貯蔵は電気活性材料を電極として利用することによって高められ、貯蔵された電荷は、電気二重層からの帯電と電気活性材料からの電子移動との組み合わせである〔例えば、C. Abrizzini et al., *Adv. Mater.*, **8**, 331 (1996)；及び R. Huggins, *Solid State Ionics*, **134**, 179 (2000)参照〕。

【0095】

電気化学コンデンサーを製作するために電気活性材料としての共役ポリマーの使用は、近年、相当な注目を集めている〔例えば、A. Rudge et al., *J. Power Sources*, **47**, 89 (1994)；D. Belanger et al., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2923 (2000)；及び C. Hu and C. Chu, *J. Electroanal. Chem.*, **503**, 105 (2001)参照〕。他の無機材料(例えば、貴金属酸化物、例えば酸化ルテニウム及び混成酸化物)と比べて、共役ポリマーは、幾つかの利点、例えば低コスト、高い比静電容量及び迅速ドーピング／ドーピング中の充電－放電を有する。

【0096】

電気化学コンデンサーの性能を決定する一つの重要な因子は、用いられる電解質の性質である。短い寿命時間をもたらす迅速な電解質の蒸発、及びデバイスの低いエネルギー密度をもたらす狭い電気化学窓などの幾つかの問題が、水性電解質を使用した場合に認められている。これらの問題は、非水性電解質〔例えば、F. Fusalba et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1 (2001)参照〕、ポリマーゲル電解質〔例えば、M. Ingram et al., *Electrochim. Acta*, **43**, 1601 (1998)参照〕及びイオン性液体〔例えば、A.B. McEwen et al., *Elect*

10

20

30

40

50

rochemical Capacitors II, F.M. Delnick et al., Editors, PV 96-25, p.313参照] を使用することによって部分的に解消し得る。

【0097】

しかし、共役ポリマー電気化学コンデンサーの製作及び開発に電解質としてイオン性液体を使用することは、これまで扱われていなかった。従って、本発明の一つの目的は、共役ポリマーの特有の性質（例えば、導電性及び電気活性）と、イオン性液体の特有の性質（例えば、高導電性、幅広い電気化学窓、無視し得る蒸発、化学及び熱安定性、並びに水混和性）を組み合わせ、高性能及び長寿命の電気化学コンデンサーを製作することにある。

【0098】

イオン性液体を内蔵した共役ポリマー電気化学コンデンサーは、3種類の必須部分：すなわち、ポリマー負極、ポリマー正極及びイオン性液体からなる。電気化学コンデンサーの基本構造は図8に示すエレクトロクロミックデバイスの基本構造に類似している。イオン性液体は、2つの共役ポリマー電極活性材料の間に挟み込まれる電解質として使用される。前記デバイスの高い比静電容量を確実にするために、大きな表面をもつ電極活性材料が好ましい。従って、多孔質共役ポリマー電極が本発明で使用される。さらに、ポリマー多孔質構造内へのイオン性液体の迅速な拡散、従ってデバイスの充電／放電が認められ、これはエネルギーを手取り早く、高電流パルスを提供するのに重要である。p-ドーピングできる(電子を失う際に導電性の)共役ポリマーと、n-ドーピングできる(電子を獲得する際に導電性の)共役ポリマーとの種々の組み合わせを使用すると、3種類のイオン性液体内蔵共役ポリマー電気化学コンデンサーを製作できる。タイプIの電気化学コンデンサーでは、負極と正極の両方が、同じp-ドーピングできる共役ポリマーを含有する。タイプIIの電気化学コンデンサーでは、異なる酸化還元電位を有する2種類のp-ドーピングできる共役ポリマーが使用される。高い酸化還元電位を有する共役ポリマーが正極として使用され、これに対して低い酸化還元電位を有する共役ポリマーが負極として使用される。タイプIIIの電気化学コンデンサーでは、p-ドーピングできる共役ポリマーが正極として使用され、n-ドーピングできる共役ポリマーが負極として使用される。p-ドーピングできる共役ポリマーとn-ドーピングできる共役ポリマーとの間の電位の大きな差により、タイプIIIの電気化学コンデンサーは、3種類の可能なデバイスデザインの中で最も大きなデバイス電圧を有し、従って最も高いエネルギー密度を有する。従って、これらの幅広い電気化学窓のゆえに、イオン性液体は、高エネルギー密度共役ポリマー電気化学コンデンサーを製作するための良好な候補である。

【0099】

本発明では、電気化学コンデンサーは、2つの同じ多孔質ポリアニリン膜とイオン性液体[BMIM][BF₄]とから製作された。

【0100】

B. 多孔質ポリアニリン膜の調製

エメラルジン塩基6.38g ($M_w = 120,000$ 、多分散性指数=6.3...) を、ヘプタメチレンイミン(HPMI)2.27gを含有するN-メチル-2-ピロリジノン(NMP)20.8g (HPMI/EBモル比=1.1) に溶解して、~135000cPの粘度をもつ溶液を得た。この溶液を脱気し、ガラスの表面に流延した。この流延溶液を水中に16時間浸漬することによってポリマーフィルムが形成された。得られた75mmフィルムの見積もられた比表面積は約13 m²/gであった。前記EB溶液から数個の湿潤フィルムをガラススライド(75×50 mm)上に流延した。得られた湿潤フィルムを脱イオン水に室温で~16時間浸した。次いで、得られた支えなしで立っている(free-standing)膜を風乾した。得られた膜厚みは~75 μmであった。この膜の比表面積は約13 m²/gであった。

【0101】

C. 多孔質ポリアニリン膜の金メッキ：

次いで、得られたポリアニリン膜を、金箔を付着させることによって金メッキした。付着させた金の層は、ポリマーの長さに沿って均一な電位分布を保障し得且つデバイス製作用

10

20

30

40

50

のポリマー膜の集電装置となる。ポリアニリン(PANI)粉末を N-メチル-2-ピロリジノン(NMP)に溶解して、導電性接着剤(glue)として使用すべき2重量%溶液を調製した。得られた2% PANI/NMP溶液を、前記ポリアニリン膜の片側に塗布し且つ金箔(厚み: $\sim 5 \mu\text{m}$)の小さなシートをその上に貼りつけた。この組み立て品を、熱盤上で50°Cで ~ 1.5 時間乾燥した。

【0102】

D. 金メッキ多孔質ポリアニリン膜のドーピング

使用前に、ポリアニリン材料に酸をドーピングして、ポリアニリン材料が導電体であることを確実にした。上記の金メッキ多孔質ポリアニリン膜から切り取った2つの小片($0.5\text{cm} \times 1.5\text{cm} \times 75 \mu\text{m}$)を1M $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 中で24時間ドーピングし、次いで動的真空下で24時間乾燥した。

10

【0103】

E. 電気化学コンデンサーの製作:

次いで、前記の2つのドーピングした金メッキポリアニリン膜を使用して外側に金の層を有する金メッキ膜を組み立てることによって、図14のタイプIの電気化学コンデンサーを作成した。イオン性液体[BMIM][BF₄]を電解質として使用し且つ上記の2つの膜の間に挟みこんだ。

【0104】

F. 電気化学コンデンサーの性能:

上記のイオン性液体内臓ポリアニリン電気化学コンデンサーについて1.2Vの電池電圧(CELL voltage)が得られた。この電池電圧は、電極活性材料としてポリアニリンから作成したが水性電解質を使用した同様のタイプIの電気化学コンデンサーの電池電圧(0.75V)〔例えば、D. Belanger et al., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2923 (2000) 参照〕よりも高く、また非水性電解質を使用する別のタイプIのポリアニリン電気化学コンデンサーの電池電圧(1V)〔例えば、F. Fusalba et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1 (2001) 参照〕よりも若干高い。これは、イオン性液体中のポリアニリンの安定性によるものであろう、これは一次酸化還元プロセス(lucoemeridine $\leftrightarrow$ エメラルジン)を越えて二次酸化還元プロセス(エメラルジン $\leftrightarrow$ pernigraniline)までの電位でのポリアニリンの使用を可能にし、得られた電気化学コンデンサーの高い電池電圧を保証する。

20

【0105】

水性電解質中でのポリアニリンの電気化学において、負極電位限界がポリアニリンの分解を招き且つ回避するための重要な役割である。水性電解質中で高電位でのポリアニリンの分解が、長年注目されてきている〔例えば、T. Kobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 281 (1984); R.L. Hand and R.F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 850 (1974); R.L. Hand and R.F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1058 (1978); T. Kobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419 (1984); E.M. Genies et al., *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **121**, (181) 1985; E.M. Genies and C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 127 (1986); E.M. Genies et al., *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 97 (1988) 参照〕。従って、ポリアニリンの分解を防止するために、負極電位は、一次酸化還元プロセス(lucoemeridine $\leftrightarrow$ エメラルジン)のみが行われる小さな範囲に限定されねばならない。これは、得られる水性電解質内臓ポリアニリン電気化学コンデンサーについて低い電池電圧をもたらすであろう。

30

40

【0106】

本発明のイオン性液体内臓ポリアニリン電気化学コンデンサーについて0 $\sim$ 1.2Vの典型的な定電流充電-放電サイクル(電池電圧対時間)を図13に示す。

【0107】

充電段階中は、コンデンサーについて予測されるように〔例えば、B.E. Conway, in *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Application*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999) 参照〕、電池電圧のほぼ直線状の変化が認められた。放電の際には、電池電圧は ~ 65 秒以内に1.2V $\sim$ 0Vまで低下し、これはアセトニトリルに溶解した1Mトリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアン

50

モニウムを電解質として用いたポリピロール/炭素紙の2つの電極に基づいたタイプIの電気化学コンデンサー〔例えば、A. Rudge et al., J. Power Sources, 47, 89(1994) 参照〕の時間よりもはるかに短い。このコンデンサーは、 1 mA/cm^2 で1 Vから0 Vまでの放電について1200秒を要した。ポリマー多孔質構造内のイオン性液体の迅速な拡散、従ってデバイスの迅速な充電/放電がこの研究で認められ、これはエネルギー 要するに、高電流パルスを提供するのに重要である。

【0108】

実施例6

A. 二次電池の組み立てにおける共役ポリマー及びイオン性液体の使用： 軽量、低コスト、酸化還元可逆性及び高充電容量などの独特な性質により、共役ポリマー〔例えば、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン及びポリ(p-フェニレン)〕は二次電池の開発用の電極活性材料として使用されている。 10

【0109】

電解質は、共役ポリマー二次電池の性能の決定において重要な役割を果たす。電解質の相違に基づいて、これらの電池は3つの主なカテゴリーに分類できる。第一の群の電池は水性電解質を使用する〔例えば、A.G. MacDiarmid et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 121, 187 (1985); A. Kitani et al., J. Electrochem. Soc., 133, 1069 (1986); A.G. MacDiarmid et al., 米国特許第5,023,149号明細書(1991年) 参照〕。第二の群の電池は非水性電解質を使用する〔例えば、Ricoth Co. 米国特許第5,037,713明細書(1991年); F. Goto et al., Synth. Met., 18, 631 (1987); A. Kitani et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 57, 2 20 254 (1984); E.M. Genies et al., Synth. Met., 18, 631 (1987) 参照〕。第三の群の電池は固体ポリマー電解質を使用する〔例えば、C. Arrbizzani et al., Synth. Met., 28, C 663 (1989); C. Li et al., J. Power Sources, 39, 255 (1992); Hydro-Quebec, 米国特許第4,758,483g号明細書; T. Ohsawa et al., Synth. Met., 41, 302 1 (1991) 参照〕。

【0110】

水性電解質を使用した場合には、低エネルギー密度及び電池の短い寿命時間をもたらす狭い電気化学窓などのような問題が、認められている。水性電解質内臓電池においては、負極材料より低い酸化電位をもつ金属(例えば、Zn、Al)であるべきである。これは、開路電圧(1.0V)及びエネルギー密度(100 Whr/kg)を非水性電池の開路電圧及びエネルギー密度よりも低くする。これに対して、非水性又は固体ポリマー電解質内臓電池においては、電解質の幅広い電気化学窓がポリマー電池において負極としてLiの使用を可能にする〔例えば、P. Novak et al., Chem. Rev., 97, 207 (1997) 参照〕。Liの高い酸化電位により、得られる電池について高いエネルギー密度が保証され得る。一方、ポリマー電池における最も頻繁に研究された共役ポリマー、すなわちポリアニリンに関して、高い電位でのポリマーの分解〔例えば、T. Kobayashi et al., J. Electroanal. Chem., 177, 281(1984); T. Kobayashi et al., J. Electroanal. Chem., 161, 419 (1984); E.M. Genies and C. Tsintavis, J. Electroanal. Chem., 200, 127 (1986); E.M. Genies et al., J. Electroanal. Chem., 249, 97 (1988) 参照〕は、電池電圧を限定し、従って得られる電池のエネルギー密度を限定するであろう。従って、非水性電解質を有する二次電池はより実用上価値がある(例えば、S.A. Chen and L.C. Lin、米国特許第5,863,454号明細書)。しかし、共役ポリマー二次電池の製作に電解質としてイオン性液体を使用することは、他の電極活性材料を有する二次電池に利用されているにもかかわらず従来は扱われていなかった(例えば、V.R. Koch et al., 米国特許第5,827,602号明細書; C.A. Angell et al., 米国特許第5,855,809号明細書; R.L. Vaughn、米国特許第5,171,649号明細書参照)。 40

【0111】

イオン性液体内臓共役ポリマー電池の組み立て：

イオン性液体内臓共役ポリマー二次電池の基本構造は、図8に示すエレクトロクロミックデバイスの構造と類似している。前記電池の3つの必須要素は正極、負極及びイオン性液体である。イオン性液体は、正極と負極の間に挟み込まれる電解質として使用される。共 50

役ポリマーは電池において正極及び／又は負極として利用できる。しかし、共役ポリマーの比電荷(specific charge)の理論値は金属酸化物電極の比電荷の理論値と比較できるが電池で標準的に使用される金属電極の大部分の値ほど高くはないという事実に基づいて、イオン性液体は、共役ポリマー(陽極として)を金属(負極として)例えばLi、Na、Mg、Zn、 MeH_x 、などと組み合わせることによって電池を製作するのに都合がよい。さらに詳しくは、リチウムはポリマーバッテリーにおいてバッテリー負極として好ましいものである〔例えば、P. Novak et al., *Chem. Rev.*, **97**, 207 (1997) 参照〕。なぜならば、Liは高い酸化電位、高い理論比電荷、軽量及び拡張容易性をもつからである。

【0112】

共役ポリマーは、電気化学方法によって及び化学的方法によって調製することができる。10
電気化学的方法が好ましい場合が多い。その理由は、電気化学的方法が得られるポリマーの電位及び電荷の状態の正確な制御という利点を提供するからである。3種類の電気化学的方法：すなわち、potentiostatic法、potentiodynamic法及びgalvanostatic法を使用できる。さらに詳しくは、本発明では、共役ポリマーはモノマー含有イオン性液体から電気重合された。得られたポリマーは、乾燥操作することなく電池の製作に使用できる。

【0113】

共役ポリマーを負極及び正極として使用する電池の場合には、純粋なイオン性液体が電解質として使用した。しかし、共役ポリマーを正極として使用し且つ金属を負極として使用する電池については、イオン性液体に金属塩MX (M=電極金属、X=本発明で使用するイオン性液体のアニオン)を添加することが、金属電極で生じる酸化還元反応を確実にする20
のに必要である。

【0114】

充電－放電サイクル中に、正極として共役ポリマー、負極としてリチウム及び Li^+ 塩(LiX)含有イオン性液体を組み合わせたリチウム二次電池に関する電極反応は下記のように表すことができる：

充電

正極(ポリマー)： $\text{P} - \text{e}^- + \text{X}^- \leftrightarrow \text{PX}$ (充電は右方向に進行し、放電は左方向に進行する)

負極(リチウム)： $\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$ (充電は右方向に進行し、放電は左方向に進行する)

本発明の前記の記載は例示及び説明を目的として示されたものであり、本発明を開示された寸分違わない形に網羅する又は限定することを意図するものではなく且つ前記の記載に照らして多数の部分改変及び改変が可能であることは明らかである。種々の態様は、本発明の原理及びその実用的な適用を最も良く説明することを目的として選ばれ且つ記載されたものであり、それによって当業者は本発明を熟考される特定の用途に適合するように種々の態様で及び種々の部分改変を用いて最もよく利用できるものである。本発明の範囲は添付の特許請求の範囲によって定義される。

【図面の簡単な説明】

【0115】

【図1】図1a及び1bは、本発明の電気活性デバイスに使用するのに適した数種の共役ポリマー、例えばポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフルオレン、ポリ(p-ピリジン)、ポリ(p-ピリダリビニレン)、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフエン、ポリチオフエンビニレン、ポリフラン、ポリアセチレン及びこれらの置換誘導体を表し、図1cは種々のモノカチオンに基づいたイオン性液体の例を表し、また図1dはポリカチオンに基づいたイオン性液体の具体例を表す。40

【図2】図2a及び図2bは、 $\text{PANI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ についての等張(アイソトニック)条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、図2c及び図2dは、 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 中の $\text{PANI}(\text{AMPS})$ 固体繊維についてのサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、グラフは全て5mV/sの走査速度であり且つ該繊維の初期長さは1cmであり、力の負荷は1gであった。

【図 3】図 3 a 及び図 3 b は、[BMIM][BF₄]₂ 中での PANI(CF₃SO₃) 固体繊維についての等張 (アイソトニック) 条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し；図 3 c 及び図 3 d は、[EMIM][CF₃SO₃]₂ 中での PANI(CF₃SO₃) 固体繊維についてのサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し；且つ図 3 e 及び図 3 f は [EMIM][CF₃SO₃]₂ 中での PANI(AMPS) 固体繊維についてのサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、グラフは全て、5 mV/s の走査速度であり且つ該繊維の初期長さは 1 cm であり、力の負荷は 1 g であった。

【図 4】図 4 a 及び図 4 b は、[BMIM][BF₄]₂ に 30% 炭酸プロピレンを添加した後に得られた [BMIM][BF₄]₂ 中での PANI(CF₃SO₃) 固体繊維についての等張 (アイソトニック) 条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、その他の条件は全て図 3 a 及び 3 b の条件と同じである。 10

【図 5】図 5 a 及び図 5 b は、120 秒のパルス間隔で -0.2 V ~ 0.5 V の間の電位ステッピング (stepping) の際の 30% 炭酸プロピレン含有 [BMIM][BF₄]₂ 中での PANI(CF₃SO₃) 固体繊維についての種々のサイクルで得られた等張 (アイソトニック) 条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、他の条件は全て図 4 a 及び 4 b についての条件と同じである。図中、曲線 A は第 5 番目のサイクルを表し；曲線 B は第 600 番目のサイクルを表し；曲線 C は第 1000 番目のサイクルを表し；且つ曲線 D は第 1950 番目のサイクルを表す。

【図 6】図 6 a 及び図 6 b は、120 秒のパルス間隔で -0.4 V ~ 0.5 V の間の電位ステッピングの際の 30% 炭酸プロピレン含有 [BMIM][BF₄]₂ 中での PANI(CF₃SO₃) 固体繊維についての種々のサイクル回数で得られた等張 (アイソトニック) 条件下のサイクリックボルタモグラム及び長さの変化それぞれを表し、その他の条件は全て図 4 a 及び 4 b についての条件と同じである。図中、曲線 A は第 5 番目のサイクルを表し；曲線 B は第 300 番目のサイクルを表し；曲線 C は第 700 番目のサイクルを表し；且つ曲線 D は第 1000 番目のサイクルを表す。 20

【図 7】図 7 a は炭酸プロピレン (PC) とイオン性液体との間の蒸発速度の比較を表し、図 7 b は [BMIM][BF₄]₂ を含有する種々の補助溶媒 (20%) の混合物についての上記と同じ蒸発速度の比較を表し、図 7 a の曲線 A は [BMIM][PF₆]₂ を含有し；曲線 B は [OMIM][PF₆]₂ を含有し；曲線 C は [EMIM][CF₃SO₃]₂ を含有し；曲線 D は [EMIM][BF₄]₂ を含有し；曲線 E は [BMIM][BF₄]₂ を含有し；且つ曲線 F は PC を含有し、且つ図 7 b の曲線 G は [BMIM][BF₄]₂ + 20% DADEE を含有し；曲線 H は [BMIM][BF₄]₂ + 20% DADME を含有し；曲線 I は純 [BMIM][BF₄]₂ を含有し；曲線 J は [BMIM][BF₄]₂ + 20% EC を含有し；曲線 K は [BMIM][BF₄]₂ + 20% PC を含有し；且つ曲線 L は PC を含有する。 30

【図 8】図 8 はエレクトロクロミックデバイスの横断面の概略図であり、図において ITO ガラス電極上に被覆された負極着色性 (anodically coloring) 共役ポリマーと、ITO ガラス電極上に被覆された正極着色性 (cathodically coloring) 共役ポリマーとは、その間にイオン性液体を電解質を挟む。

【図 9】図 9 は、[BMIM][BF₄]₂ 中で得られたポリアニリン被覆 ITO ガラス電極のサイクリックボルタモグラムを表し、Ag 線参照電極、50 mV/s の走査速度及び ITO 被覆ガラス電極の表面積 0.7 cm × 4.2 cm を有する。

【図 10】図 10 は、図 9 で使用したポリアニリン被覆 ITO ガラス電極について [BMIM][BF₄]₂ 中での種々のサイクルで得られたクロノアンペログラムを表し、電位切り替えは -0.6 V ~ +1.1 V の間で 0.5 秒のパルス間隔で 1 × 10⁶ サイクルで行い且つ曲線 A は第 3 番目のサイクルを表し；曲線 B は第 330,000 番目のサイクルを表し；曲線 C は第 630,000 番目のサイクルを表し；且つ曲線 D は第 1,000,000 番目のサイクルを表す。 40

【図 11】図 11 は、[BMIM][BF₄]₂ 中で得られた PEDOT 及び PANI 被覆 ITO ガラス電極のボルタモグラムを表し、Ag 線参照電極、50 mV/s の走査速度及び ITO 被覆ガラス電極の表面積 0.7 cm × 4.2 cm を用いた。

【図 12】図 12 は、2 秒のパルス間隔を用いて -1.0 V ~ +2.6 V で電圧を切り替えた際の、PANI 被覆 ITO ガラス電極、PEDOT 被覆 ITO ガラス電極及び [BMIM][BF₄]₂ から作成したエレクトロクロミックデバイス ITO/PANI/[BMIM][BF₄]₂/PEDOT/ITO について得られたクロノアンペ 50

ログラムを表す。

【図 1 3】図13は、図 8 に例示したような[BMIM][BF₄]及び 2 つの同じ多孔質ポリアニリンから作成した電気化学コンデンサーについて得られた0.7 mA/cm²の電流密度での定電流充電及び放電を表す。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

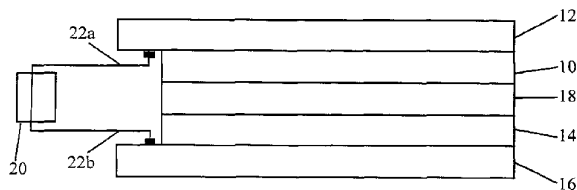
(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/063073 A1

- (51) International Patent Classification: C25F 1/00, 5/00, 7/00 (81) Designated States (national): AF, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CI, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US01/50321 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) International Filing Date: 21 December 2001 (21.12.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/258,381 23 December 2000 (23.12.2000) US
- (71) Applicants and (72) Inventors: LU, Wen [CN/US]; 1800 Plaza Del Sur, Apt. 104, Santa Fe, NM 87501 (US). MATTES, Benjamin, R. [US/US]; 15 Calle Encanto, Santa Fe, NM 87501 (US). FADEEV, Andrei, G. [RU/US]; 4129 S. Meadows Road, Apt. 1326, Santa Fe, NM 87507 (US).
- Published: with international search report — before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.
- (74) Agent: FREUND, Samuel, M.; 1820 Corona, Los Alamos, NM 87544 (US).

(54) Title: LONG-LIVED CONJUGATED POLYMER ELECTROCHEMICAL DEVICES INCORPORATING IONIC LIQUIDS



(57) Abstract: The present invention relates to the electrochemistry of conjugated polymers (10, 14) in ionic liquids (18) and the development and fabrication of long-lived, highly stable conjugated polymer electrochemical devices by using ionic liquids (18) as electrolytes. More specifically, the invention relates to the use of ionic liquids (18) as electrolytes for the fabrication of long-lived, highly stable electrochemical actuators, electrochemical capacitors and electrochemical batteries having conjugated polymers (10, 14) as active electrodes as well as for the fabrication of long-lived, highly stable electrochromic devices with polyaniline and polythiophene as coloration materials.

WO 02/063073

1

PCT/US01/50321

**Long-Lived Conjugated Polymer Electrochemical Devices
Incorporating Ionic Liquids**

RELATED CASES

5 This nonprovisional patent application claims priority from provisional application 60/258,381 for "Stable Conjugated Polymer Electrochemical Devices Incorporating Ionic Liquids" which was filed on December 23, 2000.

STATEMENT REGARDING FEDERAL RIGHTS

This invention was made with government support under Contract No. MDA972-
10 99-C-0004 awarded by the U. S. Defense Advance Research Projects Agency to Santa Fe Science and Technology, Inc., Santa Fe, New Mexico 87505. The government has certain rights in the invention.

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates generally to ionic liquids (molten salts with generic
15 structures NR_4^+X^- , PR_4^+X^- , SR_4^+X^- , where NR_4^+ , PR_4^+ , SR_4^+ are ammonium, phosphonium and sulfonium cations, respectively) that are liquid at temperatures ≤ 150 °C; mixtures containing ionic liquids, or where the mixture contains at least one ionic

WO 02/063073

2

PCT/US01/50321

liquid and one or more ionic solids; and solutions of ionic liquids in molecular (non-ionic) liquids; or combinations thereof, for the generation of electroactivity in conjugated polymers and conjugated oligomers and, more particularly, to the development of stable conjugated polymer electrochemical devices incorporating ionic liquids, such as electrochemical actuators, electrochromic devices, batteries, electrochemical capacitors, light emitting electrochemical cells, fuel cells, sensors, and photoelectrochemical solar cells.

BACKGROUND OF THE INVENTION

In the development of electrochemical devices, electrolyte plays an important role. Good electrolytes have high conductivity, large electrochemical windows, excellent thermal and chemical stability, low viscosity and negligible vapor pressure. The advantages of organic electrolytes over aqueous ones for the fabrication of electrochemical devices have been appreciated. However, the operating voltage and lifetime of the resulting electrochemical devices are affected by the water content of the electrolyte due to the miscibility of water with the organic solvents employed. Additionally, the evaporation of the organic solvents limits the long-term operation of the devices. Thus, lack of volatility and lack of miscibility with water are critical properties of electrolytes for the fabrication of durable and stable electrochemical devices, especially those devices with open configuration structures such as actuators.

To ensure the high performance of conjugated polymer based electrochemical devices, the electrolyte should also contain ions capable of enhancing the electroactivity of conjugated polymers.

Ionic liquids are not new; for example, ethylammonium nitrate ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$), which has a melting point of 12°C , was first described in 1914 (see, e.g., P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, p. 1800 (1914); and S. Sugden and H. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, p. 1291 (1929)). Typically, ionic liquids consist of nitrogen-containing organic cations and inorganic anions. Since they are nonvolatile and nonflammable, have high thermal stability, and are relatively inexpensive to manufacture, ionic liquids have found use in chemical syntheses, particularly catalysis, and in separation technology.

- Ionic liquids are inherently ionically conductive; that is, they have high conductivity and large electrochemical windows; that is, the electrochemical potential range over which the electrolyte is not reduced or oxidized at an electrode. These features make ionic liquids good electrolytes. Moreover, their low volatility and nonflammable properties are important for the fabrication of stable electrochemical devices. When compared with other electrolytes, ionic liquids have the advantage that they can be obtained in a very dry state which makes them especially suitable for applications in electrochemical systems from which moisture must be excluded over long periods of operation. Moreover, the thermal stability and low volatility of ionic liquids permit the operation of electrochemical devices under high temperature and high vacuum. There are many ways of combining different cations and anions to make ionic liquids. Therefore, high electroactivity for conjugated polymers which results in high performance, conjugated polymer electrochemical devices, can be generated by optimizing the composition of ionic liquids used therewith.
- Ionic liquids have received considerable attention as electrolytes in various electrochemical devices (see, e.g., A.B. McEwen et al., *Electrochemical Capacitors II*, F.M. Delnick et al., Editors, PV 96-25, p. 313; V.R. Koch et al., *J. Electrochem. Soc.* **142**, L116 (1995); V.R. Koch et al., *J. Electrochem. Soc.* **143**, 788 (1996); J.S. Wilkes and M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Commun.*, p. 965 (1992); R.T. Carlin et al., *J. Electrochem. Soc.* **141**, L73 (1994); P. Bonhôte et al., *Inorg. Chem.* **35**, 1168 (1996); and N. Papageorgiou et al., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3099 (1996)). However, the use of ionic liquids as electrolytes for the fabrication and development of conjugated polymer electrochemical devices has not been previously addressed. Nevertheless, the study of ionic liquids as electrolytes in conjugated polymer electrochemistry is very limited. Osteryoung et al. have shown that a number of electroactive polymers (polypyrrole, polythiophene and polyaniline) can be prepared in ionic liquids and the obtained polymer films showed electroactivity in these ionic liquids (see, e.g., P.G. Pickup and R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2294 (1984); P.G. Pickup and R.A. Osteryoung, *J. Electroanal. Soc.* **195**, 271 (1985); L. Janiszewska and R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2787 (1987); L. Janiszewska and R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 116 (1988); and J. Tang et al., *J. Phys. Chem.*

96, 3531 (1992)). The research described in these papers was performed using AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride systems. It has been stated (US Patent No. 5,827,602 which issued to V.R. Koch et al.) that a disadvantage of these ionic liquids, and a problem with any ionic liquid containing a strong Lewis acid such as AlCl_3 , is the
5 liberation of toxic gases when they are exposed to moisture. Moreover, in "Electrochemistry of polyaniline in ambient-temperature molten salts" by Jinsong Tang and Robert A. Osteryoung, Synth. Met. 44 (1991) p. 307-319, the authors state that the PANI deteriorates in the ionic liquid. Thus, the highly reactive nature of Lewis acids used to form room-temperature melts limits the kinds of organic and inorganic
10 compounds which are stable in these media, and such salts typically decompose below 150 °C.

In "Formation and electrochemistry of polyaniline in ambient temperature molten salts", by Jinsong Tang and Robert A. Osteryoung, Synth. Met. 45 (1991) p. 1-13, the authors state that ambient-temperature molten salts consisting of a mixture of aluminum
15 chloride with 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ([EMIM][Cl]) or N-butylpyridinium chloride ([BPY][Cl]) are viewed as promising materials for secondary battery electrolytes. However, the preparation of electroactive (PANI) in molten salt systems of different compositions is described, and the cooperation of conjugated polymers with ionic salts to form electroactive devices is not discussed.

20 Accordingly, it is an object of the present invention to use ionic liquids and solutions containing ionic liquids as electrolytes to enable electroactivity in conjugated polymer devices.

Another object of the invention is to provide stable conjugated polymer electrochemical devices such as electrochemical actuators, electrochromic devices,
25 batteries, electrochemical capacitors, light emitting electrochemical cells, fuel cells, sensors, and photoelectrochemical solar cells using ionic liquids in conjunction with conjugated polymers.

Yet another object of the invention is to produce electroactivity in polyaniline in ionic liquids and to provide polyaniline-based durable and stable electrochemical
30 actuators, batteries and electrochemical capacitors using ionic liquids.

WO 02/063073

PCT/US01/50321

5

Yet another object of the invention is to produce electroactivity in polyaniline and polythiophene in ionic liquids and to generate polyaniline and polythiophene-based durable and stable electrochromic devices.

5 Still another object of the present invention is to combine the unique properties of conjugated polymers (for example, light weight, low cost, redox reversibility, and high charge capacity) and ionic liquids (for example, high conductivity, wide electrochemical window, negligible evaporation, and chemical and thermal stability) to fabricate secondary batteries with high performance and long lifetime.

10 Another object of the invention is to provide a synthesis for thin film conjugated polymers.

Additional objects, advantages and novel features of the invention will be set forth in part in the description which follows, and in part will become apparent to those skilled in the art upon examination of the following or may be learned by practice of the invention. The objects and advantages of the invention may be realized and attained by means of the instrumentalities and combinations particularly pointed out in the appended claims.

SUMMARY OF THE INVENTION

To achieve the foregoing and other objects, and in accordance with the purposes of the present invention, as embodied and broadly described herein, the method for inducing a response in a long-lived electrochemical device hereof includes the steps of: contacting a conjugated polymer working electrode and a counter electrode with an ionic liquid having an anion and a cation; and applying a voltage between the working electrode and the counter electrode, whereby the response is induced in the long-lived electrochemical device.

25 Preferably, the ionic liquid is stable in the presence of water and the conjugated polymer is stable in the presence of the ionic liquid.

In another aspect of the invention in accordance with its objects and purposes, the long-lived electrochemical device hereof includes in combination: a conjugated polymer working electrode; a counter electrode; an ionic liquid having an anion and a cation in contact with both the working electrode and the counter electrode; and an electronic

WO 02/063073

6

PCT/US01/50321

power supply for applying a voltage between the working electrode and the counter electrode, whereby a response is induced in the electrochemical device.

Preferably, the ionic liquid is stable in the presence of water and the conjugated polymer is stable in the presence of the ionic liquid.

- 5 Benefits and advantages of the present invention include the flexibility of structure and function of ionic liquids which result from combining cations and anions having different properties. Since the composition of ionic liquids has a significant influence on the electroactivity and actuation of conducting polymers, by changing the ionic liquid cation and more effectively, the anion, ion exchange and thus the behavior of
10 conjugated-polymer devices may be varied. Moreover, ionic liquids have high chemical stability, water immiscibility, negligible vapor pressure, and wide electrochemical windows. Therefore, conjugated polymer devices using ionic liquids as electrolytes have been found to have great stability and long life. Electrochromic devices using conjugated polymer electrodes and ionic liquids have also been found to consume very
15 low electrical power.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The accompanying drawings, which are incorporated in and form a part of the specification, illustrate several embodiments of the present invention and, together with the description, serve to explain the principles of the invention. In the drawings:

- 20 FIGURES 1a and 1b show several conjugated polymers suitable for use in the electroactive devices of the present invention, including polyphenylene, polyphenylenevinylene, polyphenylenesulfide, polyfluorene, poly(p-pyridine), poly(p-pyridalvinylene), polypyrrole, polyaniline, polythiophene, polythiophenevinylene, polyfuran, polyacetylene, and substituted versions thereof, FIG. 1c shows examples of
25 ionic liquids based on various monocations, while FIG. 1d shows examples of ionic liquids based on polycations.

- FIGURE 2a and FIG. 2b show cyclic voltammograms and length changes, respectively, under isotonic conditions for PANI(CF₃SO₃), while FIG. 2c and FIG. 2d show cyclic voltammograms and length changes, respectively, for PANI(AMPS) solid
30 fibers in [BMIM][PF₆], with a scan rate of 5 mV/s for all graphs, and where the initial length of the fibers was 1 cm and force load was 1g.

WO 02/063073

PCT/US01/50321

7

FIGURE 3a and FIG. 3b show cyclic voltammograms and length changes, respectively, under isotonic conditions for PANI(CF₃SO₃) solid fibers in [BMIM][BF₄]; FIG. 3c and FIG. 3d show cyclic voltammograms and length changes, respectively, for PANI(CF₃SO₃) solid fibers in [EMIM][CF₃SO₃]; and FIG. 3e and FIG. 3f show cyclic voltammograms and length changes, respectively, for PANI(AMPS) solid fibers in [EMIM][CF₃SO₃], with a scan rate of 5 mV/s for all graphs, and where the initial length of the fibers was 1 cm and the force load was 1 g.

FIGURE 4a and FIG. 4b show cyclic voltammograms and length changes, respectively, under isotonic conditions for PANI(CF₃SO₃) solid fibers in [BMIM][BF₄] obtained after the addition of 30% propylene carbonate to the [BMIM][BF₄], all other conditions being the same as for FIGS. 3a and 3b hereof.

FIGURE 5a and FIG. 5b show chronoamperograms and length changes, respectively, under isotonic conditions taken at different cycles for PANI(CF₃SO₃) solid fibers in 30% propylene carbonate containing [BMIM][BF₄] upon potential stepping between -0.2 V and 0.5 V with a pulse width of 120 s, all other conditions being the same as for FIGS. 4a and 4b hereof, where curve A represents the 5th cycle; curve B, the 600th cycle; curve C, the 1000th cycle; and curve D, the 1950th cycle.

FIGURE 6a and FIG. 6b show chronoamperograms and force changes, respectively, under isometric conditions taken at different cycle numbers for PANI(CF₃SO₃) solid fibers in 30% propylene carbonate containing [BMIM][BF₄] upon potential stepping between -0.4 V and 0.5 V with a pulse width of 120 s, all other conditions being the same as for FIGS. 4a and 4b hereof, where curve A represents the 5th cycle; curve B, the 300th cycle; curve C, 700th cycle; and curve D, the 1000th cycle.

FIGURE 7a shows a comparison of evaporation rates between propylene carbonate (PC) and ionic liquids, while FIG. 7b shows the same comparison for mixtures of different cosolvents (at 20%) containing [BMIM][BF₄], where curve A in FIG. 7a contains [BMIM][PF₆]; curve B, [OMIM][PF₆]; curve C, [EMIM][CF₃SO₃]; Curve D, [EMIM][BF₄]; curve E; [BMIM][BF₄]; and curve F, PC, and where curve G in FIG. 7b contains [BMIM][BF₄] + 20% DADEE; curve H, [BMIM][BF₄] + 20% DADME; curve I,

WO 02/063073

8

PCT/US01/50321

pure [BMIM][BF₄]; curve J, [BMIM][BF₄] + 20% EC; curve K, [BMIM][BF₄] + 20% PC; and curve L, PC.

FIGURE 8 is a schematic representation of a cross-sectional view of an electrochromic device where an anodically coloring conjugated polymer coated on an ITO glass electrode and a cathodically coloring conjugated polymer coated on an ITO glass electrode sandwich an ionic liquid as the electrolyte.

FIGURE 9 shows cyclic voltammogram of a polyaniline coated ITO glass electrode obtained in [BMIM][BF₄], with an Ag wire reference electrode, a scan rate of 50 mV/s and a 0.7cm × 4.2 cm surface area of ITO coated glass electrode.

FIGURE 10 shows chronoamperograms taken at different cycles in [BMIM][BF₄] for the polyaniline coated ITO glass electrode used in FIG. 9, where the potential switching was performed between -0.6 V and +1.1 V with the pulse width of 0.5 s for 1 × 10⁶ cycles, and curve A represents the 3rd cycle; curve B, the 330,000th cycle; curve C, the 630,000th cycle; and curve D, the 1,000,000th cycle.

FIGURE 11 shows cyclic voltammograms of a PEDOT and a PANI coated ITO glass electrodes obtained in [BMIM][BF₄], with an Ag wire reference electrode, a scan rate of 50 mV/s and a 0.7cm × 4.2 cm surface area of ITO coated glass electrode.

FIGURE 12 shows a chronoamperogram obtained for the electrochromic device ITO/PANI/[BMIM][BF₄]/PEDOT/ITO fabricated from a PANI-coated ITO glass electrode, a PEDOT-coated ITO glass electrode and [BMIM][BF₄] upon voltage switching between -1.0 V and +2.6 V with the pulse width of 2 s.

FIGURE 13 shows galvanostatic charging and discharging at a current density of 0.7 mA/cm² obtained for an electrochemical capacitor fabricated from [BMIM][BF₄] and two identical porous polyaniline membranes as illustrated in FIG. 8 hereof.

DETAILED DESCRIPTION

Briefly, the present invention includes ionic liquids, mixtures containing ionic liquids, and solutions of ionic liquids and/or super-cooled ionic liquids in molecular (non-ionic) liquids, for the generation of electrochemical response in conjugated polymers for use as long-lived, stable electrochemical devices such as actuators, electrochemical capacitors, batteries, fuel cells, and electrochromic devices. Polyaniline electrochemical actuators and electrochemical capacitors and polyaniline and polythiophene

WO 02/063073

9

PCT/US01/50321

electrochromic devices incorporating ionic liquids have been demonstrated as specific embodiments of the invention. The ionic liquids used for the demonstration of the present invention have a wide liquid range and offer the advantages of high thermochemical and electrochemical stability which are critically important for the fabrication of highly stable electrochemical devices.

Reference will now be made in detail to the present preferred embodiments of the invention, examples of which are illustrated in the accompanying drawings. Similar or identical structure are described using identical callouts.

FIGURES 1a and 1b show several conjugated polymers suitable for use in the electrochemical devices of the present invention, including polyphenylene, polyphenylenevinylene, polyphenylenesulfide, polyfluorene, poly(p-pyridine), poly(p-pyridalvinylene), polypyrrole, polyaniline, polythiophene, polythiophenevinylene, polyfuran, polyacetylene, and substituted versions thereof.

For polyphenylene, polyphenylenevinylene, and polyphenylenesulfide and for the monomers and oligomers of the monomers of these polymers, derivatives are defined where R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are independently selected from the group consisting of a hydrogen atom or a nonconjugated substituent, such as, for example, hydrocarbyls, substituted hydrocarbyls, hydrocarbyloxys and poly(oxyalkylene)s. They may be straight chain but more typically are branched. The term "hydrocarbyl" refers to an organic radical primarily composed of carbon and hydrogen which may be aliphatic, alicyclic, aromatic or combinations thereof. It includes, without limitation "alkyls", "alkenyls", and "aryls" and "cycloalkyls". The term "substituted hydrocarbyl" refers to a hydrocarbyl group having from 1 to 3 substituents selected from the group consisting of hydroxy, acyl, acylamino, acyloxy, alkoxy, alkenyl, alkynyl, amino, aminoacyl, aryl, aryloxy, carboxy, carboxyalkyl, cyano, cycloalkyl, guanidino, halo, heteroaryl, heterocyclic, nitro, thiol, thioaryloxy, thioheteroaryloxy, and the like. Preferred substituents include hydroxy and cyano. The term "hydrocarbyloxy" refers to an organic radical primarily composed of carbon, oxygen and hydrogen which may be aliphatic, alicyclic, aromatic or combinations thereof. It includes, without limitation "alkoxys", "alkoxyalkyls" and "aryloxys".

WO 02/063073

10

PCT/US01/50321

The term "poly(oxyalkylene)" refers to a polyether having on average from about 2 to about 100 oxyalkylene units where the alkylene portion is most typically a 2 or 3 carbon alkylene, that is ethylene or propylene. The term "alkoxy" refers to the group alkyl-O-. Such alkoxy groups include, by way of example, methoxy, ethoxy, n-propoxy, iso-propoxy, n-butoxy, tert-butoxy, sec-butoxy, n-pentoxy, n-hexoxy, 1,2-dimethylbutoxy, and the like. The term "alkoxyalkyl" refers to the group -alkylene-O-alkyl, which includes by way of example, methoxymethyl (CH_3OCH_2-), methoxyethyl ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$) and the like. The term "alkenyl" refers to alkenyl groups preferably having from 2 to 8 carbon atoms and more preferably 2 to 6 carbon atoms and having at least 1 and preferably from 1-2 sites of alkenyl unsaturation. Such alkenyl groups include ethenyl ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), n-propenyl (i.e., allyl) ($-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$), iso-propenyl ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), and the like. The term "alkyl" refers to monovalent alkyl groups preferably having from 1 to 8 carbon atoms and more preferably 1 to 6 carbon atoms. This term is exemplified by groups such as methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, n-hexyl, and the like. The term "aryl" refers to an unsaturated aromatic carbocyclic group of from 6 to 14 carbon atoms having a single ring (e.g., phenyl) or multiple condensed rings (e.g., naphthyl or anthryl). Preferred aryls include phenyl, naphthyl and the like. The term "aryloxy" refers to the group aryl-O--where the aryl group is as defined herein including optionally substituted aryl groups as also defined herein.

The term "cycloalkyl" refers to cyclic alkyl groups or cyclic alkyl rings of from 3 to 8 carbon atoms having a single cyclic ring or multiple condensed rings which can be optionally substituted with from 1 to 3 alkyl groups. Such cycloalkyl groups include, by way of example, single ring structures such as cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclooctyl, 1-methylcyclopropyl, 2-methylcyclopentyl, 2-methylcyclooctyl, and the like, or multiple ring structures such as adamantanyl, and the like. Examples of suitable cycloalkyl rings include single ring structures such as cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, and the like, or multiple ring structures. Preferred cycloalkyl rings include cyclopentane, cyclohexane, and cycloheptane.

For polyfluorene and for the monomer and oligomers of the monomer of this polymer, derivatives are defined where R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 and R_7 are independently

WO 02/063073

11

PCT/US01/50321

selected from the group consisting of a hydrogen atom or a or a substituent, such as, for example, alkyl, alkenyl, alkoxy, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkanoyl, alkylthio, aryloxy, hydroxy, acyl, acylamino, acyloxy, alkoxy, alkenyl, alkynyl, amino, aminoacyl, aryl, aryloxy, carboxy, carboxyalkyl, cyano, cycloalkyl, guanidino, halo, heteroaryl, heterocyclic, nitro, thiol, thioaryloxy, thioheteroaryloxy and cycloalkyl.

For poly(p-pyridine) and poly(p-pyridalvinylene) and for monomers and oligomers of the monomers of these polymers, derivatives are defined where R₁, R₂ and R₃ are independently selected from the group consisting of a hydrogen atom or a substituent, such as, for example, alkyl, alkenyl, alkoxy, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkanoyl, alkylthio, aryloxy, hydroxy, acyl, acylamino, acyloxy, alkoxy, alkenyl, alkynyl, amino, aminoacyl, aryl, aryloxy, carboxy, carboxyalkyl, cyano, cycloalkyl, guanidino, halo, heteroaryl, heterocyclic, nitro, thiol, thioaryloxy, thioheteroaryloxy and cycloalkyl.

For polyaniline and for the monomer and oligomers of the monomer of this polymer, derivatives are defined where R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ and R₆ are independently selected from the group consisting of a hydrogen atom or a substituent, such as, for example, alkyl, alkenyl, alkoxy, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkanoyl, alkylthio, aryloxy, alkylthioalkyl, alkylaryl, arylalkyl, alkylsulfinyl, alkoxyalkyl, alkylsulfonyl, aryl, arylthio, arylsulfinyl, alkoxyalkyl, alkylsulfonyl, carboxylic acid, halogen, cyano, or alkyl substituted with one or more sulfonic acid, carboxylic acid, halogen, nitro, cyano or epoxy moieties; or any two R substituents taken together are an alkylene or alkenylene group completing a 3, 4, 5, 6 or 7 membered aromatic or alicyclic carbon ring, which ring may include one or more divalent heteroatoms of nitrogen, sulfur, sulfinyl, sulfonyl or oxygen.

For polypyrrole and for the monomer and oligomers of the monomer of this polymer, derivatives are defined where R₁, R₂ and R₃ are independently selected from the group consisting of a hydrogen atom or a substituent, such as, for example, alkyl, alkenyl, alkoxy, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkanoyl, alkylthio, aryloxy, alkylthioalkyl, alkylaryl, arylalkyl, alkylsulfinyl, alkoxyalkyl, alkylsulfonyl, aryl, arylthio, arylsulfinyl, alkoxyalkyl, alkylsulfonyl, carboxylic acid, halogen, cyano, or alkyl substituted with one or more sulfonic acid, carboxylic acid, halogen, nitro, cyano or epoxy moieties; or any two R substituents taken together are an alkylene or alkenylene group completing a

WO 02/063073

12

PCT/US01/50321

3, 4, 5, 6 or 7 membered aromatic or alicyclic carbon ring, which ring may include one or more divalent heteroatoms of nitrogen, sulfur, sulfinyl, sulfonyl or oxygen.

For polythiophene, polythiophenevinylene and polyfuran and for monomers and oligomers of the monomers of these polymers, derivatives are defined where R_1 and R_2 are independently selected from the group consisting of a hydrogen atom or a substituent, such as, for example, alkyl, alkenyl, alkoxy, cycloalkyl, cycloalkenyl, alkanoyl, alkylthio, aryloxy, alkylthioalkyl, alkylaryl, arylalkyl, alkylsulfinyl, alkoxyalkyl, alkylsulfonyl, aryl, arylthio, arylsulfinyl, alkoxycarbonyl, arylsulfonyl, carboxylic acid, halogen, cyano, or alkyl substituted with one or more sulfonic acid, carboxylic acid, halogen, nitro, cyano or epoxy moieties; or any two R substituents taken together are an alkylene or alkenylene group completing a 3, 4, 5, 6 or 7 membered aromatic or alicyclic carbon ring, which ring may include one or more divalent heteroatoms of nitrogen, sulfur, sulfinyl, sulfonyl or oxygen.

For polyacetylene and for the monomer and oligomers of the monomer of this polymer, derivatives are defined where R_1 and R_2 are independently selected from the group consisting of a hydrogen atom or a substituent, such as, for example, alkyl, aryl, aliphatic, alkoxy, alkylthio, aryloxy or alkylthioalkyl.

FIGURE 1c shows examples of ionic liquids based on various monocations, while FIG. 1d shows examples of ionic liquids based on polycations. The R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , and R_6 include H; F; separate alkyl groups having from 1 to 10 carbon atoms or joined together to constitute unitary alkylene radicals having from 2 to 4 carbon atoms thereby forming a ring structure; separate phenyl groups; and substituted alkyl groups, alkylene radicals or phenyl groups. A_1 and A_2 include alkylene groups and substituted alkylene groups. The anion X^- includes, but is not limited to, F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- ; BF_4^- ; NO_3^- ; ClO_4^- ; PF_6^- ; $N(CN)_2^-$; RSO_3^- ; and $RCOO^-$ where R is an alkyl group; substituted alkyl group; phenyl group; $(CF_3)_2PF_4^-$; $(CF_3)_3PF_3^-$; $(CF_3)_4PF_2^-$; $(CF_3)_5PF^-$; $(CF_3)_6P^-$; $(CF_2SO_3)_2^-$; $(CF_2CF_2SO_3)_2^-$; $(CF_3SO_2)_2N^-$; $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$; $(CF_3SO_2)_2CH^-$; $(SF_6)_3C^-$; $(CF_3SO_2)_3C^-$; $[O(CF_3)_2C_2(CF_3)_2O]_2PO^-$; or $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$.

Having generally described the invention, the following EXAMPLES will provide additional details thereof.

EXAMPLE 1

Electroactivity and Actuation of Polyaniline Solid Fibers in Ionic Liquids:**A. Synthesis of Ionic Liquids:**

The most cited method for synthesis of 1-methyl-3-alkylimidazole chloride is N-substitution of N-methylimidazole using 1-chloroalkane; however, this reaction proceeds slowly and the resulting material is not very pure. Thus, the most popular reaction of 1-methylimidazole and chlorobutane is carried out for 3 d at 70 °C (See, e.g., "Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction" by J.G. Huddleston et al., Chem. Commun., (1998) 1765). Mixing of the reaction mixture presents a problem, as the product of the reaction is denser and more viscous than the reagents and it tends to phase separate. The phase separation of the product results in poor heat transfer and overheating of the reaction mixture when using a heating mantle. As a result of 1-methylimidazole oxidation at elevated temperature, especially in the presence of air (oxygen), this reaction often results in a yellowish product.

1-methyl-3-butylimidazole and 1-methyl-3-ethylimidazole bromides were chosen as precursors for ionic liquids. Bromobutane and bromoethane have higher boiling points than their chloro analogs and this allows for the reaction to be carried out in a liquid phase. Bromoalkanes also react with N-methylimidazole faster and at lower temperature resulting in colorless product with minimal amount of N-methylimidazole oxidation products.

The reactions of N-methylimidazole were carried out using rotary evaporation. A rotary evaporator ensures good mixing for both fluid and viscous liquids, effective temperature control through condensing and recycling of the evaporated reagents, and provides air free environment when used under vacuum.

1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIM][Br]) and 1-ethyl-3-methylimidazole bromide ([EMIM][Br]) were prepared by mixing equimolar amounts of 1-methylimidazole and corresponding bromoalkane in round bottomed flask. The reaction was carried out at a temperature between 5 and 7 °C below the boiling temperature of bromoalkane. The reaction was completed within a few hours resulting in clear colorless viscous product.

The product of the reaction was washed with ethyl acetate (on an equal volume basis). The ethyl acetate was then added to the same volume of deionized water and shaken. After phase separation, the water phase was analyzed using UV-Vis spectroscopy. The peak at 291 nm was ascribed to the presence of unreacted N-methylimidazole, as indicated by the decreasing intensity of this peak for the consequent washes of the product with ethyl acetate. Between seven and ten washes were sufficient to eliminate this peak completely.

1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM][BF₄]) was prepared by a metathesis reaction in aqueous phase from corresponding N,N-alkylimidazolium bromide using potassium tetrafluoroborate. The reaction was carried out at room temperature for 24 h. After the reaction was complete, the [BMIM][BF₄] was extracted from the aqueous solution with dichloromethane. The dichloromethane was removed using the rotary evaporator and the [BMIM][BF₄] was then dried at 70 °C under dynamic vacuum.

1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIM][BF₄]) was prepared by a metathesis reaction using [EMIM][Br] and ammonium tetrafluoroborate. [EMIM][BF₄] has low water/dichloromethane partition coefficient; therefore, a non-aqueous synthesis for [EMIM][BF₄] was chosen. [EMIM][Br] was first dissolved in acetonitrile, and an equimolar amount of crystalline NH₄BF₄ was added to the solution. The two-phase mixture was stirred at room temperature for 24 h. The solid NH₄Br was filtered off and acetonitrile was removed by distillation at reduced pressure yielding a clear colorless viscous product.

1-butyl-3-methylimidazolium triflate ([BMIM][CF₃SO₃]) and 1-ethyl-3-methylimidazolium triflate ([EMIM][CF₃SO₃]) were synthesized using [BMIM][Br] or [EMIM][Br], respectively, and ammonium triflate. The procedure was similar to that described hereinabove for the synthesis of [EMIM][BF₄]. The reactions were carried out in acetonitrile at room temperatures for 24 h. The ammonium bromide was filtered off and acetonitrile was removed by distillation at reduced pressure yielding a clear colorless liquid products.

B. Effect of Polyaniline Dopants:

The composition of the conducting polymers affects their electrochemical and thus actuation behavior. With different dopants, the ion exchange between the polymer and the ionic liquid changes. Anion exchange can be enhanced with dopants having small size, while cation exchange can be facilitated with dopants having large size. Cation exchange normally occurs in regions having more positive potential than does anion exchange.

Highly conductive PANI(AMPS) (AMPS: 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate) fibers were used. However, due to its large size (and thus poor binding with ionic liquid cations), AMPS is expelled with difficulty from polymer matrices into the electrolyte resulting in weak electroactivity and no actuation. In order to improve the electroactivity and actuation, AMPS-doped PANI(AMPS) can be exchanged with other anions having smaller size (for example, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , or CF_3SO_3^-). Dopant exchange was performed in the aqueous solutions of corresponding acids. Three procedures can be used: (1) direct redoping; (2) dedoping-redoping; and (3) electrochemical redoping. Electrochemical means was found to be most effective.

An Aurora Scientific Inc. (Ontario, Canada) Dual-Mode Lever Arm System (Model 300B) was coupled to an EcoChemie PGSTAT30 Potentiostat to measure electrochemical mechanical actuation in conjugated polymer fibers. Measurements of the electrochemically induced stress and strain responses were respectively performed in either the isometric (constant length) or isotonic (constant load). The Aurora instrument has been designed to study the transient mechanical characteristics of muscle tissue.

In these experiments, the entire electrochemical cell consists of the polymer fiber (working electrode), a platinum wire (counter electrode), the ionic liquid electrolyte, and the reference electrode. In a typical experiment, the end of a conjugated polymer fiber was attached to the bottom of the electrochemical cell thereby contacting a platinum plate which formed the potential circuit with the counter electrode, while the other end of the fiber was attached to the cantilever arm (using an epoxy resin) which was situated

WO 02/063073

16

PCT/US01/50321

at the top end of the electrochemical cell. The fiber was always adjusted to exactly 1 cm in length when immersed in the ionic liquid. The Aurora instrument measured both the position of the arm (isotonic mode) under constant load, and the force required to maintain a constant position (isometric mode). In isotonic measurements, a fixed force was applied to the fiber, and then the cantilever arm position displacement was recorded upon electrochemical stimulation. By contrast, in isometric measurements, a fixed length was maintained on the fiber by the cantilever arm, and the electrochemically induced force generated from the fiber was measured.

A comparison of cyclic voltammograms and length changes for different solid fibers, with and without dopant exchange, is shown in FIG. 2 hereof. These measurements were performed using a conjugated polymer working electrode, a metal counter electrode and a reference electrode, all in contact with the ionic liquid. The fibers with dopant exchange; that is, PANI(CF₃SO₃) (FIGS 2a and 2b), show stronger electroactivity and actuation than originally made PANI(AMPS) fibers (FIGS. 2c and 2d) during the first cathodic scan. This indicates the higher solubility of CF₃SO₃⁻ than AMPS⁻ in the ionic liquid. Nevertheless, after the first cathodic scan, the observed decrease in electroactivity and actuation for PANI(CF₃SO₃) fiber, presumably indicate the difficulty of insertion of anion PF₆⁻ into the polymer matrix from ionic liquid [BMIM][PF₆] (the difficult insertion of PF₆⁻ has also been confirmed in lithium salts containing propylene carbonate, PC, electrolytes by comparison with BF₄⁻ and ClO₄⁻). This suggests that the composition of ionic liquids plays an important role in determining the electroactivity and performance of conjugated polymers.

By contrast, due to the difficult expulsion of the AMPS-dopant of the polymer PANI(AMPS) upon reduction, there is a need for cation insertion from the ionic liquid into the polymer to achieve charge compensation. This cation exchange behavior occurs in a more positive potential region than does anion exchange. Originally made polymer PANI(AMPS) or polymers having undergone dopant exchange with some other relatively large anions (for example, CF₃SO₃⁻, or (CF₃SO₂)₂N⁻) rather than small anions (for example, BF₄⁻, ClO₄⁻ or Cl⁻) are preferable for the process of cation exchange. This cation exchange behavior is also affected by the composition of ionic liquids as will be discussed hereinbelow.

C. Effect of the Composition of Ionic Liquids:

An advantage of using ionic liquids for the electrochemistry of conjugated polymers is the flexibility of structure and function of ionic liquids which results from combining cations and anions having different properties (such as size, charge density and hydrophobicity/hydrophilicity). As stated hereinabove, the composition of ionic liquids has a significant influence on the electroactivity and actuation of conjugated polymers. By changing the ionic liquid cation and more effectively, the anion, ion exchange and thus the actuation behavior of polyaniline solid fibers may be varied.

For ionic liquids containing small anions (for example, BF_4^-), the insertion/de-insertion of the anion into/out of the polymer is dominant effect and results in the expansion/contraction of the fiber upon oxidation/reduction. By contrast, for ionic liquids containing large anions (for example, CF_3SO_3^-), the insertion/deinsertion of the anion becomes difficult so that the charge compensation requires the insertion/desertion of a cation which results in the expansion/contraction of the fiber upon reduction/oxidation. For ionic liquids containing large anions (for example, $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$), the greater diffusion of cations than for anions is a useful factor improving the polymer cation exchange behavior (see, e.g., H. Every et al., *Electrochim. Acta.* **45**, 1279 (2000)).

Cyclic voltammograms and length changes for $\text{PANI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ solid fibers in BF_4^- containing ionic liquids as well as $\text{PANI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ and $\text{PANI}(\text{AMPS})$ solid fibers in CF_3SO_3^- -containing ionic liquid are shown in FIG. 3. FIGURE 3a and FIG. 3b show cyclic voltammograms and length changes, respectively, for $\text{PANI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ solid fibers in $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$; FIG. 3c and FIG. 3d show cyclic voltammograms and length changes, respectively, for $\text{PANI}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ solid fibers in $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$; and FIG. 3e and FIG. 3f show cyclic voltammograms and length changes, respectively, for $\text{PANI}(\text{AMPS})$ solid fibers in $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, with a scan rate of 5 mV/s for all graphs, and where the initial length of the fibers was 1 cm and the force load was 1 g.

As may be observed, the former system behavior indicates that anion exchange dominates, while the latter two systems indicate that cation exchange dominates.

EXAMPLE 2

Effect of the Addition of Cosolvents into Ionic Liquids:

Addition of small amounts of polar organic liquids as cosolvents into ionic liquids can lower the viscosity of the solution and increase the ion disassociation and thus enhance the conductivity of the resulting electrolyte. This improves the electroactivity of conducting polymers. The actuation of the conducting polymer is also improved, perhaps as a result of the simultaneous insertion of solvent molecules and anions into polymer, or perhaps the anions are solvated before insertion. Cosolvents can be selected from the group consisting of linear ethers, cyclic ethers, esters, carbonates, lactones, nitriles, amides, sulfones and sulfolanes.

When PANI(CF₃SO₃) fibers were studied in 1.0 M LiBF₄/PC and [BMIM][BF₄], lower actuation was observed in the [BMIM][BF₄] although a similar magnitude of electroactivity was observed in both electrolytes. It is likely that the insertion of anions into the polymer matrix as a result of charge compensation occurred in both cases, while the larger actuation observed in PC electrolyte might be attributed to the insertion of solvent molecules as well.

With the addition of PC into [BMIM][BF₄], the electroactivity was improved slightly but the actuation (length change) was enhanced by a factor of 6. Cyclic voltammograms and length changes for PANI(CF₃SO₃) fibers in [BMIM][BF₄] before and after the addition of PC (to a concentration of 30%) are shown in FIG. 3 and FIG. 4, respectively. FIGURE 4a and FIG. 4b show cyclic voltammograms and length changes, respectively, for PANI(CF₃SO₃) solid fibers in [BMIM][BF₄] obtained after the addition of 30% propylene carbonate to the [BMIM][BF₄], all other conditions being the same as for FIGS. 3a and 3b hereof.

EXAMPLE 3

A. Stable Performance of the Devices:

Lifetime tests were performed by stepping the applied potential for PANI(CF₃SO₃) fibers in 30% PC containing [BMIM][BF₄]. Isotonic (FIG. 5) and isometric (FIG. 6) measurements were performed for 2000 and 1000 cycles, respectively.

WO 02/063073

19

PCT/US01/50321

FIGURE 5a and FIG. 5b show chronoamperograms and length changes, respectively, taken at different cycles for PANI(CF₃SO₃) solid fibers in 30% PC-containing [BMIM][BF₄] upon potential stepping between -0.2 V and 0.5 V with a pulse width of 120 s, all other conditions being the same as for FIGS. 4a and 4b hereof, where
5 curve A represents the 5th cycle; curve B, the 600th cycle; curve C, the 1000th cycle; and curve D, the 1950th cycle.

FIGURE 6a and FIG. 6b show chronoamperograms and force changes, respectively, taken at different cycle numbers for PANI(CF₃SO₃) solid fibers in 30% PC-containing [BMIM][BF₄] upon potential stepping between -0.4 V and 0.5 V with a pulse
10 width of 120 s, all other conditions being the same as for FIGS. 4a and 4b hereof, where curve A represents the 5th cycle; curve B, the 300th cycle; curve C, 700th cycle; and curve D, the 1000th cycle.

During the isotonic measurements (134 h), currents decreased slightly in the initial cycles and then became stable. The length change during continuous potential
15 stepping was also stable. See TABLE 1.

TABLE 1. Strain data from FIG. 5.

Cycle Number	Strain (%)
5	0.30
50	0.30
100	0.30
200	0.28
400	0.29
600	0.30
800	0.30
1000	0.28
1200	0.28
1400	0.28
1600	0.28

After the isotonic measurements, another lifetime test was carried out by measuring force change for 1000 cycles (FIG. 6). After an initial slight decrease, currents became
5 stable. The stress generated during continuous potential stepping was found to be stable. See TABLE 2.

TABLE 2. Stress data from FIG 6.

Cycle Number	Stress (Mpa)
5	0.51
50	0.50
100	0.47
200	0.51
300	0.50
400	0.48
500	0.50
600	0.48
700	0.48
800	0.47
900	0.50
1000	0.50

B. Stability of the Ionic Liquids

Evaporation behavior of solvents used to make electrolytes plays an important role in determining the lifetime of electrochemical devices. Ideally, a nonvolatile solvent is essential for the fabrication of durable and stable devices, especially for unsealed, solid-state actuators (since actuation will be decreased). The excellent stability of ionic liquids can be observed by comparison with propylene carbonate, PC, an organic solvent frequently used for the fabrication of solid-state electrochemical devices. The behavior of 20% mixtures of the ionic liquid [BMIM][BF₄] with the cosolvents, PC, ethylene carbonate, EC, 2,5-dioxahexanedioic acid dimethyl ester, DADME, and 2,5-dioxahexanedioic acid diethyl ester (DADEE), was also investigated.

WO 02/063073

22

PCT/US01/50321

FIGURE 7 shows the results of evaporation tests carried out in air at room temperature. The stability of ionic liquids is affected by the sizes of anion and cation. The effect of cation is more pronounced. Stable ionic liquids can be obtained using larger cations, for example, [OMIM][PF₆] and [BMIM][PF₆]. Ionic liquids containing smaller cations, for example, [EMIM][BF₄] and [EMIM][CF₃SO₃], were found to be more sensitive to environmental factors such as moisture, temperature and humidity. However, compared to PC, all ionic liquids tested showed excellent stability; there was no evaporation observed during the 200 h the ionic liquids were studied, while a continuous weight loss of pure PC was observed during the entire time this material was observed (FIG. 7a).

The weight loss for 20% PC- or 20% EC- containing [BMIM][BF₄] was observed to be about 2.5% after 200 h which is to be compared with the 26.2% loss observed for pure PC (FIG. 7b). There were no observed losses for 20% DADME- or 20% DADEE- containing [BMIM][BF₄].

EXAMPLE 4

Electrochromic Devices Incorporating Conjugated Polymers and Ionic Liquids:

A. General Construction:

In the fabrication of electrochromic devices, advantages have been found for conjugated polymers over inorganic materials (for example, WO₃, MoO₃ and V₂O₅), such as low-cost, good processibility for large area applications, and color tailorability for varying regions of coloration.

In accordance with the teachings of the present invention, a schematic representation of a cross-sectional view of a typical ionic-liquid based, conjugated-polymer electrochromic device is shown in FIG. 8. An anodically coloring conjugated polymer, **10**, is coated on a conductive, optically transparent glass electrode, **12**, and a cathodically coloring conjugated polymer, **14**, coated on an ITO glass electrode, **16**, which together sandwich an ionic liquid electrolyte, **18**, therebetween. The device is operated by power supply, **20**, through electrical leads, **22a** and **22b**.

The anodically coloring polymer changes color from a bleached state to a colored state upon oxidation, while the cathodically coloring polymer changes color from a bleached state to a colored state upon reduction. The conjugated polymers are coated

on conductive, transparent glass electrodes such as an indium tin oxide (ITO) coated glass electrode, as an example. Chemical and electrochemical procedures are the two principal methods for polymer coating. In the chemical method, conjugated polymers are synthesized chemically, dissolved in a suitable organic solvent and the resulting solution used for polymer coating onto the ITO glass electrodes by spin-coating, dip-coating, or spray-coating. In the electrochemical method, conjugated polymers are coated onto ITO glass electrodes electrochemically from the corresponding monomer-containing ionic liquids.

An ionic liquid, used as electrolyte, is sandwiched between the anodically coloring polymer and a cathodically coloring polymer-coated ITO glass electrodes. The thickness of the ionic liquid layer between the two electrodes is approximately 100 μm . As a result of the higher viscosity of ionic liquids than that for aqueous or non-aqueous electrolytes, ionic liquids can be used directly without the introduction of a gel or polymer system. The absence of gel/polymer in the electrolyte ensures the higher conductivity of ionic liquid electrolytes and faster ion movement. This effect lowers the operating voltage and increases coloration speed.

B. Stable Performance of Films:

Polyaniline is one of the most frequently studied electrochromic materials. Its electrochromism has been extensively investigated previously in aqueous electrolyte (see, e.g., T. Kobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **161**, 419 and T. Kobayashi et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **177**, 281). However, due to the degradation of polyaniline upon potential scanning to the second redox process (emeraldine $\leftrightarrow$ pernigraniline), the potential window has to be restricted to the first redox process (leucoemeraldine $\leftrightarrow$ emeraldine), resulting in low coloration contrast (from transparent yellow to green, instead of from transparent yellow to dark blue). Moreover, although lifetimes of as high as 1 million cycles has been reported for this restricted potential range, the evaporation of the aqueous electrolytes employed limits the practical applications of these solid-state devices.

Alternatively, in order to overcome problems encountered in aqueous electrolytes, polyaniline electrochromism has been investigated in organic liquid electrolytes such as PC-LiClO₄ at the Toyota Central R&D Labs (T. Asaoka et al. (1989)

40th ISE Meeting (Kyoto), Ext. Abs., I, 245-6). The authors stated that the switching potential range could be extended to the second process with color change from transparent-colorless to dark blue. Higher color contrast in organic liquid media is an advantage in practical applications. However, only 100 cycles was reported for this device.

In accordance with the teachings of the present invention, polyaniline is electrochemically deposited onto an ITO glass electrode from the ionic liquid [BMIM][BF₄] containing aniline. Upon cycling the electrical potential, the resulting film showed two typical pairs of peaks in [BMIM][BF₄] (FIG. 9), illustrating the entire redox processes of polyaniline. Increasing the number of cycles did not cause polymer degradation. The appearance of an additional peak between the original two pairs of peaks, which is a common indicator of the degradation of polyaniline in aqueous electrolytes, did not occur.

For the film which was used to generate the curve shown in FIG. 9, polyaniline was coated onto ITO glass electrode by potential cycling between -0.2 V and +1.2 V (vs. Ag/Ag⁺) in 0.5 M aniline and 2 M CF₃COOH in [BMIM][BF₄] at 50 mV/s for 15 cycles. Thickness of the resulting polyaniline film on the ITO glass electrode was approximately 0.5 μ m. This electrode was rinsed three times in [BMIM][BF₄] prior to testing. The cyclic voltammograms of the polyaniline-coated ITO glass electrode were recorded in an electrochemical cell consisting of the polyaniline-coated ITO glass electrode as the working electrode, a 1.5 mm diameter platinum wire as counter electrode, and a 1.0 mm diameter silver as the reference electrode. The electrolyte used was [BMIM][BF₄]. Lifetime testing was performed in the same ionic liquid open to the air by potential switching between -0.6 V and +1.1 V (which includes the entire redox process for polyaniline). Color changes between transparent yellow and dark blue were observed upon switching between these two potentials, respectively. Current responses at different cycles during the lifetime test were recorded and shown in FIG. 10. No significant decay in electroactivity or coloration was observed after the continuous switching for 1,000,000 cycles between the fully reduced and fully oxidized states of the polyaniline-coated ITO glass electrode.

C. Fabrication of Ionic Liquid Incorporated Solid-state Conjugated Polymer Electrochromic Devices

As an example of the present invention, polyaniline (PANI) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) were employed as anodically and cathodically coloring polymers, respectively. Each polymer was electrochemically deposited onto a different ITO-coated glass electrode from the corresponding monomer-containing ionic liquid. FIGURE 11 shows cyclic voltammograms of the resulting polymer electrodes obtained in [BMIM][BF₄] where typical electroactivity of the polymers is observed.

Polyaniline was electrochemically coated onto the ITO coated glass electrode (0.7 cm × 4.2 cm) from a polymerization solution of 0.5 M aniline and 2 M CF₃COOH in [BMIM][BF₄]. The electrochemical polymerization was carried out in an electrochemical cell consisting of the ITO coated glass electrode as working electrode, a 1.5 mm diameter platinum wire as counter electrode, and a 1.0 mm diameter silver as the reference electrode. To coat polyaniline, the ITO coated glass electrode was subjected to potential cycling between -0.2 V and +1.2 V at 50 mV/s for 15 cycles. Thickness of the resulting polyaniline film on ITO coated glass electrode was approximately 0.5 μm. Similarly, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) was electrochemically coated onto an ITO coated glass electrode (0.7 cm × 4.2 cm) from a polymerization solution of 0.1 M 3,4-ethylenedioxythiophene in [BMIM][BF₄]. The electrochemical polymerization was carried out in an electrochemical cell consisting of the ITO coated glass electrode as working electrode, a 1.5 mm diameter platinum wire as counter electrode, and a 1.0 mm diameter silver as the reference electrode. To coat PEDOT, the ITO coated glass electrode was subjected to potential cycling between -0.5 V and +0.9 V at 50 mV/s for 30 cycles. Thickness of the resulting PEDOT film on ITO coated glass electrode was approximately 0.2 μm.

The PANI- and PEDOT-coated ITO glass electrodes were rinsed three times with [BMIM][BF₄] prior to the subsequent testing and device fabrication. Cyclic voltammograms (FIG. 11) of PANI- and PEDOT-coated ITO glass electrodes were recorded in an electrochemical cell consisting of the polymer-coated ITO glass electrode as the working electrode, a 1.5 mm diameter platinum wire as counter electrode, and a 1.0 mm diameter silver wire as the reference electrode at 50 mV/s.

The as-made polymer electrodes were directly used for device fabrication without the necessity of an intermediate drying process as is required for polymers synthesized in aqueous electrolytes. An ionic liquid-incorporated, conjugated-polymer electrochromic device in accordance with FIG. 8 hereof, was fabricated using ITO/PANI/[EMIM][BF₄]/ITO/PEDOT polymer-coated ITO glass electrodes and [BMIM][BF₄] as the electrolyte. The ionic liquid [BMIM][BF₄] was sandwiched between the two polymer coated electrodes with the polymer films on the inside, by spreading the ionic liquid onto one polymer coated glass and placing the other polymer coated glass electrode onto the ionic liquid. The edge of device was sealed with epoxy resin and an electrical contact was made to each ITO film by attaching a metal wire with silver paint.

When a positive voltage (+2.6 V) was applied between the PANI- and PEDOT-coated ITO glass electrodes (PANI as anode and PEDOT as cathode), the PANI film was observed to changed color from transparent yellow to blue, while the PEDOT film changed color from sky blue tint to dark blue, making the device change color from a bleached state to a black state. The application of a negative voltage (-1.0 V) changed the color reversibly to the original bleached state. Complete color change between bleached and colored states can be achieved within 1 s, which is observed in the chronoamperogram of FIG. 12. The color change still can be observed with a cycle time as short as 0.5 s.

The voltages needed to achieve full color switching between bleached state (-1.0V) and colored state (+2.6V) are the difference of the potentials of two individual half cell (polymer electrodes) in the same ionic liquid (FIG. 11 hereof), indicating the very small IR drop between two electrodes in the device, and the highly conductive nature of ionic liquids. This is one advantage of the use of ionic liquids as electrolytes in place of the gel/polymer systems currently in use.

EXAMPLE 5

A. Electrochemical Capacitors Incorporating Conjugated Polymers and Ionic Liquids:

Electrolytic capacitors fall under two broad categories: electrical double-layer capacitors (EDLC), and electrochemical capacitors. In an electrical double-layer

capacitor, energy storage is achieved by charging an electrical double layer formed at the interface between an electrolyte and a blocking conductive electrode (e.g. carbon or other similar materials) (see, e.g., E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon*, **39**, 937 (2001); and E. Frackowiak et al., *Applied Physics Letters*, **77**, 2421 (2000)). For a
5 electrochemical capacitor, energy storage is enhanced by utilizing electroactive materials as electrodes, where the charge stored is the combination of the charging from electrical double layer and the electron transfer from the electroactive material (see, e.g., C. Abrizzini et al., *Adv. Mater.*, **8**, 331 (1996); and R. Huggins, *Solid State Ionics*, **134**, 179 (2000)).

10 Use of conjugated polymers as electroactive materials for the fabrication of electrochemical capacitors has attracted considerable attention in the recent years (see, e.g., A. Rudge et al., *J. Power Sources*, **47**, 89 (1994); D. Belanger et al., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2923 (2000); and C. Hu and C. Chu, *J. Electroanal. Chem.*, **503**, 105 (2001)). Compared to other inorganic materials (e.g. noble metal oxides such
15 as ruthenium oxide and mixed oxides), conjugated polymers possess some advantages such as low cost, high specific capacitance, and fast doping/dedoping during charge-discharge.

One important factor in determining electrochemical capacitor performance is the properties of electrolytes employed. Some problems such as fast electrolyte
20 evaporation, resulting in short life time, and narrow electrochemical window, resulting in low energy density of the device, have been found when aqueous electrolytes are used. These can be partially eliminated by using non-aqueous electrolytes (see, e.g., F. Fusalba et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1 (2001)), polymer gel electrolytes (see, e.g., M. Ingram et al., *Electrochim. Acta*, **43**, 1601 (1998)) and ionic liquids (see, e.g.,
25 A.B. McEwen et al., *Electrochemical Capacitors II*, F.M. Delnick et al., Editors, PV 96-25, p. 313).

However, the use of ionic liquids as electrolytes for the fabrication and development of conjugated polymer electrochemical capacitors has not been previously
addressed. Accordingly, one object of the present invention is to combine the unique
30 properties of conjugated polymers (e.g. conductive and electroactive) and ionic liquids (e.g. high conductivity, wide electrochemical window, negligible evaporation, chemical

WO 02/063073

28

PCT/US01/50321

and thermal stability, and water immiscibility) to fabricate electrochemical capacitors with high performance and long lifetime.

An ionic liquid incorporated conjugated polymer electrochemical capacitor consists three essential parts: a polymer anode, a polymer cathode, and an ionic liquid.

- 5 The basic structure of the electrochemical capacitor is similar to that of the electrochromic device shown in FIG. 8. The ionic liquid is used as electrolyte that is sandwiched between two conjugated polymer electrode active materials. To ensure high specific capacitance of the device, electrode active materials with high surface are preferred. Therefore, porous conjugated polymer electrodes are used in the present
- 10 invention. In addition, fast diffusion of ionic liquids within the polymer porous structures and thus fast charging/discharging of the device are appreciated, which is important in providing energy in short, high-current pulses. Using different combination of *p*-dopable (conductive upon losing electrons) and *n*-dopable (conductive upon gaining electrons) conjugated polymers, three types of ionic liquid incorporated conjugated polymer
- 15 electrochemical capacitors can be fabricated. In a type I electrochemical capacitor, both anode and cathode contain the same *p*-dopable conjugated polymer. In a type II electrochemical capacitor, two different *p*-dopable conjugated polymers with different redox potentials are used. The one with high redox potential is used as cathode, while the other with low redox potential as anode. In a type III electrochemical capacitor, a *p*-
- 20 dopable conjugated polymer is used as cathode, and a *n*-dopable conjugated polymer as anode. Due to the large difference in potentials between a *p*-dopable and a *n*-dopable conjugated polymers, a type III electrochemical capacitor has the largest device voltage and thus highest energy density among the three types of possible device design. Therefore, with their wide electrochemical windows, ionic liquids are
- 25 good candidate to fabricate high energy density conjugated polymer electrochemical capacitors.

In the present invention, an electrochemical capacitor was fabricated from two identical porous polyaniline membranes and ionic liquid [BMIM][BF₄].

B. Preparation of porous polyaniline membranes:

- 30 Emeraldine base in the amount of 6.38g ($M_w = 120,000$, polydispersity index = 6.3...) was dissolved in 20.8 g of N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) containing 2.27 g of

heptamethyleneimine (HPMI) (HPMI/EB molar ratio = 1.1) resulting in a solution with a viscosity of ~135000 cP. The solution was degassed and cast on the glass surface. Polymer film was formed by immersion of the cast solution into water for 16 h. The estimated specific surface area of the 75 mm film was approximately 13 m²/g. Several
5 wet films were cast on glass slides (75 x 50 mm) from the EB solution. The wet films were immersed into deionized water at room temperature for ~16 h. The obtained free-standing membranes were then air-dried. Thickness of the membranes was ~ 75 μm. The specific surface area of the membrane was approximately 13 m²/g.

C. Gilding of the porous polyaniline membrane:

10 The obtained polyaniline membrane was then gilded by attaching a gold leaf. The attached gold layer can ensure the uniform potential distribution along the length of the polymer and serve as a current collector of the polymer membrane for device fabrication. Polyaniline (PANI) powder was dissolved in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) to make a 2 wt% solution to be used as a conducting glue. The 2% PANI/NMP
15 solution was applied to one side of the polyaniline membrane, and a small sheet of gold leaf (thickness: ~5μm) was applied over that. The assembly was dried on a hot plate at 50 degrees C for ~1.5 h.

D. Doping of the gilded porous polyaniline membrane:

Prior to use, polyaniline materials are doped with an acid to ensure that they are
20 in their conductive form. Two pieces (0.5 cm x 1.5 cm x 75μm) cut from the above gilded porous polyaniline membrane were doped in 1M CF₃SO₃H for 24 hours and then dried under dynamic vacuum for 24 h.

E. Fabrication of the electrochemical capacitor:

The above two doped gilded polyaniline membranes were then used to fabricate
25 a type I electrochemical capacitor according to FIG. 14 by assembling the gilded membranes with the gold layers on the outside. Ionic liquid [BMIM][BF₄] was used as electrolyte and was sandwiched between the two membranes.

F. Performance of the electrochemical capacitor:

A cell voltage of 1.2V was obtained for the above ionic liquid incorporated
30 polyaniline electrochemical capacitor, which is higher than that (0.75V) of a similar type I electrochemical capacitor fabricated from polyaniline as electrode active materials but

using aqueous electrolytes (see e.g., D. Bélanger et al., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2923 (2000)), and also slightly higher than that (1 V) of another type I polyaniline electrochemical capacitor using non-aqueous electrolytes (see e.g., F. Fusalba et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1 (2001)). This should be due to the stability of polyaniline in ionic liquids, which allows the use of polyaniline at potentials beyond the first redox process (leucoemeraldine $\leftrightarrow$ emeraldine) and up to the second redox process (emeraldine $\leftrightarrow$ pernigraniline), ensuring the high cell voltage of the resulting electrochemical capacitors.

In the electrochemistry of polyaniline in aqueous electrolytes, anodic potential limit is an important role to trigger or avoid its degradation. Degradation of polyaniline at high potentials in aqueous electrolytes has been noticed for years (see e.g., T. Kobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 281 (1984); R.L. Hand and R.F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 850 (1974); R.L. Hand and R.F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1058 (1978); T. Kobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419 (1984); E.M. Genies et al., *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, **121**, (181) 1985; E.M. Genies and C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **200**, 127 (1986); E.M. Genies et al., *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 97 (1988)). Therefore, in order to prevent polyaniline degradation, the anodic potential has to be limited to a small range where only the first redox process (leucoemeraldine $\leftrightarrow$ emeraldine) takes place. This would lead to low cell voltages for the resulting aqueous electrolyte incorporated polyaniline electrochemical capacitors.

A typical galvanostatic charging-discharging cycle (cell voltage vs. time) between 0 and 1.2V for the present ionic liquid incorporated polyaniline electrochemical capacitor is shown in FIG. 13.

During the charging step, an almost linear variation of the cell voltage was observed, as expected for a capacitor (see, e.g., B.E. Conway, in *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999)). Upon discharging, the cell voltage decreased from 1.2 V to 0 V within ~65 s, which is much shorter than that of a type I electrochemical capacitor based on two electrodes of polypyrrole/carbon paper with 1 M tetramethylammonium trifluoromethanesulfonate in acetonitrile as electrolyte (see e.g., A. Rudge et al., *J. Power Sources*, **47**, 89 (1994)). This capacitor needed 1200 s for

discharging at 1mA/cm² from 1 V to 0 V. Fast diffusion of ionic liquids within the polymer porous structures and thus fast charging/discharging of the device are appreciated in the present work, which is important in providing energy in short, high-current pulses.

5

EXAMPLE 6

A. The Use of Conjugated Polymers and Ionic Liquids in the Construction of Secondary Batteries:

Due to their unique properties such as light weight, low cost, redox reversibility, and high charge capacity, conjugated polymers (e.g. polyacetylene, polyaniline, polypyrrole, polythiophene, and poly(*p*-phenylene)) have been used as electrode active materials for the development of secondary batteries.

Electrolytes play an important role in determining the performance of the conjugated polymer secondary batteries. Based on the difference of electrolytes, these batteries can be classified into three major categories. The first group used aqueous electrolytes (see e.g., A.G. MacDiarmid et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 187 (1985); A. Kitani et al., *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1069 (1986); A.G. MacDiarmid et al., U.S. Pat. No. 5,023,149 (1991)). The second group used non-aqueous electrolytes (see e.g., Ricoth Co. U.S. Pat. No. 5,037,713 (1991); F. Goto et al., *Synth. Met.*, 18, 631 (1987); A. Kitani et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 57, 2254 (1984); E.M. Genies et al., *Synth. Met.*, 18, 631 (1987)). The third group used solid polymeric electrolytes (see e.g., C. Arrbizzani et al., *Synth. Met.*, 28, C663 (1989); C. Li et al., *J. Power Sources*, 39, 255 (1992); Hydro-Quebec, U.S. Pat. No. 4,758,483; T. Ohsawa et al., *Synth. Met.*, 41, 3021 (1991)).

Problems such as narrow electrochemical windows, resulting in low energy density and short life time of the batteries, have been found when aqueous electrolytes are used. In aqueous electrolyte incorporated batteries, the negative electrode material should be a metal with a lower oxidation potential (such as Zn, Al). This makes the open circuit voltage (1.0 V) and the energy density (100 Whr/kg) lower than those of the non-aqueous batteries. On the contrast, in non-aqueous or solid polymeric electrolytes electrolyte incorporated batteries, the wide electrochemical window of the electrolytes allow the use of Li as the negative electrode in polymer batteries (see e.g., P. Novák et

- al., *Chem. Rev.*, 97, 207 (1997)). Due to the high oxidation potential of Li, high energy density for the resulting batteries can be insured. On the other hand, for a most frequently studied conjugated polymer in polymer batteries, polyaniline, degradation of polymer at high potentials (see e.g., T. Kobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, 177, 281 (1984); T. Kobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.*, 161, 419 (1984); E.M. Genies and C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, 200, 127 (1986); E.M. Genies et al., *J. Electroanal. Chem.*, 249, 97 (1988)) would limit the cell voltage and thus energy density of the resulting batteries. Therefore, secondary batteries with non-aqueous electrolytes are of more practical value (see e.g., S.A. Chen and L.C. Lin, U.S. Pat. No. 5,863,454).
- 10 However, the use of ionic liquids as electrolytes for the fabrication of conjugated polymer secondary batteries has not been previously addressed in spite of the fact that they have been utilized in secondary batteries with other electrode active materials (see e.g., V.R. Koch et al., U.S. Pat. No. 5,827,602; C.A. Angell et al., U.S. Pat. No. 5,855,809; R.L. Vaughn, U.S. Pat. No. 5,171,649).
- 15 Construction of ionic liquid incorporated conjugated polymer batteries:
- The basic structure of an ionic liquid incorporated conjugated polymer secondary battery is similar to that of an electrochromic device as shown in FIG. 8. Three essential elements of the battery are: a positive electrode, a negative electrode, and an ionic liquid. The ionic liquid is used as electrolyte that is sandwiched between the
- 20 positive and negative electrodes. Conjugated polymers can be utilized as positive and/or negative electrodes in the battery. However, it is advantageous to fabricate the battery by combining a conjugated polymer (as positive electrode) with a metal (as negative electrode) such as Li, Na, Mg, Zn, MeH_x, etc due to the fact that the theoretical values of specific charge of the conjugated polymers are comparable to those of metal
- 25 oxide electrodes, but are not as high as those of most of the metal electrodes normally used in batteries. More specially, lithium has been preferred as the negative battery electrode in polymer batteries (see e.g., P. Novák et al., *Chem. Rev.*, 97, 207 (1997)), since it has high oxidation potential, high theoretical specific charge, light weight, and ease for extension.
- 30 Conjugated polymers can be prepared, both by electrochemical and by chemical methods. Electrochemical methods are often preferred, because they offer the

WO 02/063073

33

PCT/US01/50321

advantage of a precise control of potential and state of charge of the resulting polymer. Three typical electrochemical methods: potentiostatic, potentiodynamic, and galvanostatic, can be used. More specially, in the present invention, conjugated polymers were electropolymerized from monomer containing ionic liquids. The obtained
 5 polymers could be used for the fabrication of batteries without drying procedures.

In the case of batteries using conjugated polymers as both negative and positive electrodes, pure ionic liquids were used as electrolytes. However, for batteries using a conjugated polymer as positive electrode and a metal as negative electrode, the addition of a metal salt MX (M = electrode metal, X = any anion of the ionic liquids used
 10 in the invention) into the ionic liquids is necessary to ensure the redox reaction occurs at the metal electrode.

During charge-discharge cycle, the electrode reactions for a lithium secondary battery combining a conjugated polymer as positive electrode, lithium as negative electrode, and a Li⁺ salt (LiX) containing ionic liquid can be expressed as:

15 charge

Positive electrode (polymer): $P - e^- + X^- \leftrightarrow PX$ (charging is to the right, while discharging is to the left)

Negative electrode (lithium): $Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$ (Charging is to the right, while discharging is to the left)

20 The foregoing description of the invention has been presented for purposes of illustration and description and is not intended to be exhaustive or to limit the invention to the precise form disclosed, and obviously many modifications and variations are possible in light of the above teaching. The embodiments were chosen and described in order to best explain the principles of the invention and its practical application to
 25 thereby enable others skilled in the art to best utilize the invention in various embodiments and with various modifications as are suited to the particular use contemplated. It is intended that the scope of the invention be defined by the claims appended hereto.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method for inducing a response in a long-lived electrochemical device which comprises the steps of: contacting a conjugated polymer working electrode and a counter electrode with an ionic liquid having an anion and a cation; and applying a voltage between the working electrode and the counter electrode, whereby the response is induced in the long-lived electrochemical device.
2. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the ionic liquid is stable in the presence of water and wherein the conjugated polymer is stable in the presence of the ionic liquid.
3. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the ionic liquid is stable for voltages applied between the conjugated polymer electrode and the second electrode in the range from -3 V to $+3\text{ V}$ relative to a standard hydrogen electrode.
4. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the ionic liquid comprises a mixture of ionic liquids.
5. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the ionic liquid comprises at least one ionic solid dissolved in a nonaqueous solvent where the resulting solution being mixed with another ionic liquid.
6. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the anion comprises a weakly coordinating anion.
7. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 6, wherein the anion is selected from the group consisting of F^- ; Br^- ; I^- ; NO_3^- ; $\text{N}(\text{CN})_2^-$; RSO_3^- where R is an alkyl group, substituted alkyl group, or phenyl group; $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $(\text{CF}_2\text{SO}_3^-)_2$.

WO 02/063073

35

PCT/US01/50321

$(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-)_2$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^+$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_6)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $[\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\text{O}]_2\text{PO}^-$, and $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$.

8. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 6, wherein the anion comprises a small, weakly coordinating anion.

9. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 8, wherein the anion is selected from the group consisting of F^- ; Cl^- ; I^- ; Br^- ; NO_3^- ; BF_4^- ; ClO_4^- ; PF_6^- ; RSO_3^- ; and RCOO^- , where R is an alkyl group, substituted alkyl group, or phenyl group.

10. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the cation is selected from the group consisting of pyridinium ions, pyridazinium ions, pyrimidinium ions, pyrazinium ions, imidazolium ions, pyrazolium ions, thiazolium ions, oxazolium ions, triazolium ions, ammonium ions, pyrrolidinium ions, pyrrolinium ions, pyrrolium ions, and piperidinium ions.

11. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the conjugated polymer is selected from the group consisting of polyphenylene, polyphenylenevinylene, polyphenylenesulfide, polyfluorene, poly(p-pyridine), poly(p-pyridalvinylene), polypyrrole, polyaniline, polythiophene, polythiophenevinylene, polyfuran, polyacetylene, and derivatives thereof.

12. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the conjugated polymer comprises a copolymer selected from the group consisting of phenylene, phenylenevinylene, phenylenesulfide, fluorene, p-pyridine, p-pyridalvinylene, pyrrole, aniline, thiophene, thiophenevinylene, furan, acetylene, and derivatives thereof.

13. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the conjugated polymer comprises an oligomer selected from the group consisting of phenylene, phenylenevinylene, phenylenesulfide, fluorene, p-pyridine, p-pyridalvinylene, pyrrole, aniline, thiophene, thiophenevinylene, furan, acetylene, and derivatives thereof.

14. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the ionic liquid further comprises an organic cosolvent.

15. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 14, wherein the organic cosolvent is selected from the group consisting of cyclic ethers, esters, carbonates, lactones, nitriles, amides, sulfones, and sulfolanes.
16. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the electrochemical device comprises an actuator, the response comprises a change in stress and strain of the actuator, and the counter electrode comprises a metal electrode.
17. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 16, wherein the counter electrode comprises a conjugated polymer electrode.
18. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the electrochemical device comprises a capacitor, the response comprises storing a charge on the capacitor and the counter electrode comprises a conjugated polymer electrode.
19. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 18, wherein the conjugated polymer electrodes comprise porous conjugated polymer films having a conducting metal coating on the side thereof facing away from the ionic liquid.
20. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 18, wherein the conjugated polymer electrodes comprise conjugated polymer films electrochemically synthesized using the ionic liquid and having a conducting metal coating on the side thereof facing away from the ionic liquid.
21. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 1, wherein the device comprises a rechargeable battery, the response comprises storing and deriving electrical energy from the battery and the working electrode comprises a metal electrode having a redox potential lower than the redox potential for the conjugated polymer electrode.
22. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 21, wherein said metal electrode comprises lithium.

23. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 21, wherein the conjugated polymer electrode comprises a porous conjugated polymer film having a conducting metal coating on the side thereof facing away from the ionic liquid.

24. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 21, wherein the conjugated polymer electrode comprises a porous conjugated polymer film electrochemically synthesized using the ionic liquid and having a conducting metal coating on the side thereof facing away from the ionic liquid.

25. A long-lived electrochemical device comprising in combination:

- (a) a conjugated polymer working electrode;
- (b) a counter electrode;
- (c) an ionic liquid having an anion and a cation in contact with both said working electrode and said counter electrode; and
- (d) an electronic power supply for applying a voltage between said working electrode and said counter electrode, whereby a response is induced in said electrochemical device.

26. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said ionic liquid is stable in the presence of water and wherein said conjugated polymer is stable in the presence of said ionic liquid.

27. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said ionic liquid is stable for voltages applied between said working electrode and said counter electrode in the range from -3 V to $+3\text{ V}$ relative to a standard hydrogen electrode.

28. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said ionic liquid comprises a mixture of ionic liquids.

29. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein the ionic liquid comprises at least one ionic solid dissolved in a nonaqueous solvent, where the resulting solution is mixed with another ionic liquid.

30. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein the anion comprises a weakly coordinating anion.

31. The long-lived electrochemical device as described in claim 30, wherein the anion is selected from the group consisting of F^- ; Br^- ; I^- ; NO_3^- ; $N(CN)_2^-$; RSO_3^- where R is an alkyl group, substituted alkyl group, or phenyl group; $(CF_3)_2PF_4^-$; $(CF_3)_3PF_3^-$; $(CF_3)_4PF_2^-$; $(CF_3)_5PF^-$; $(CF_3)_6P^-$; $(CF_2SO_3)_2^-$; $(CF_2CF_2SO_3)_2^-$; $(CF_3SO_2)_2N^-$; $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$; $(CF_3SO_2)_2CH^-$; $(SF_6)_3C^-$; $(CF_3SO_2)_3C^-$; $[O(CF_3)_2C_2(CF_3)_2O]_2PO^-$; and $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$.
32. The long-lived electrochemical device as described in claim 30, wherein the anion comprises a small, weakly coordinating anion.
33. The method for inducing a response in a long-lived electrochemical device as described in claim 8, wherein the anion is selected from the group consisting of F^- ; Cl^- ; I^- ; Br^- ; NO_3^- ; BF_4^- ; ClO_4^- ; PF_6^- ; RSO_3^- ; and $RCOO^-$, where R is an alkyl group, substituted alkyl group, or phenyl group.
34. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein the cation is selected from the group consisting of pyridinium ions, pyridazinium ions, pyrimidinium ions, pyrazinium ions, imidazolium ions, pyrazolium ions, thiazolium ions, oxazolium ions, triazolium ions, ammonium ions, pyrrolidinium ions, pyrrolinium ions, pyrrololium ions, and piperidinium ions.
35. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said conjugated polymer is selected from the group consisting of polyphenylene, polyphenylenevinylene, polyphenylenesulfide, polyfluorene, poly(p-pyridine), poly(p-pyridalvinylene), polypyrrole, polyaniline, polythiophene, polythiophenevinylene, polyfuran, polyacetylene, and derivatives thereof.
36. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said conjugated polymer comprises a copolymer selected from the group consisting of phenylene, phenylenevinylene, phenylenesulfide, fluorene, p-pyridine, p-pyridalvinylene, pyrrole, aniline, thiophene, thiophenevinylene, furan, acetylene, and derivatives thereof.
37. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said conjugated polymer comprises an oligomer selected from the group consisting of phenylene, phenylenevinylene, phenylenesulfide, fluorene, p-pyridine, p-pyridalvinylene, pyrrole, aniline, thiophene, thiophenevinylene, furan, acetylene, and derivatives thereof.
38. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said ionic liquid further comprises an organic cosolvent.

39. The long-lived electrochemical device as described in claim 38, wherein said organic cosolvent is selected from the group consisting of cyclic ethers, esters, carbonates, lactones, nitriles, amides, sulfones, and sulfolanes.

40. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said electrochemical device comprises an actuator, the induced response comprises a change in stress and strain of the actuator and said counter electrode comprises a metal electrode.

41. The long-lived electrochemical device as described in claim 40, wherein said counter electrode comprises a conjugated polymer electrode.

42. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said device comprises a capacitor, said induced response comprises storing an electric charge on said capacitor and said counter electrode comprises a conjugated polymer electrode.

43. The long-lived electrochemical device as described in claim 42, wherein said conjugated polymer electrodes comprise porous conjugated polymer films having a conducting metal coating on the side thereof facing away from said ionic liquid.

44. The long-lived electrochemical device as described in claim 42, wherein said conjugated polymer electrodes comprise porous conjugated polymer films electrochemically synthesized using the ionic liquid and having a conducting metal coating on the side thereof facing away from the ionic liquid.

45. The long-lived electrochemical device as described in claim 25, wherein said device comprises a rechargeable battery, said induced response comprises storing and deriving electrical energy from said battery and said counter electrode comprises a metal electrode having a redox potential lower than the redox potential for the conjugated polymer electrode.

46. The long-lived electrochemical device as described in claim 45, wherein said metal electrode comprises lithium.

47. The long-lived electrochemical device as described in claim 45, wherein said conjugated polymer electrode comprises a porous conjugated polymer film having a conducting metal coating on the side thereof facing away from said ionic liquid.

WO 02/063073

40

PCT/US01/50321

48. The long-lived electrochemical device as described in claim 45, wherein said conjugated polymer electrode comprises a porous conjugated polymer film electrochemically synthesized using the ionic liquid and having a conducting metal coating on the side thereof facing away from the ionic liquid.

WO 02/063073

1/19

PCT/US01/50321

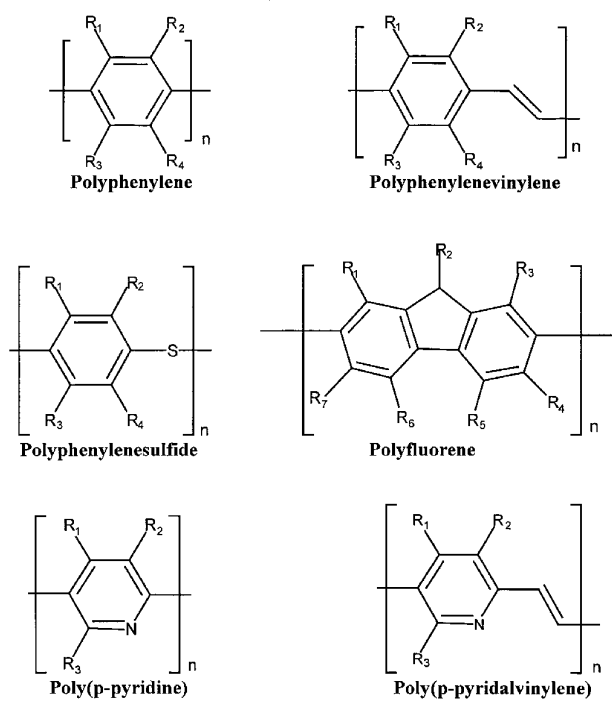
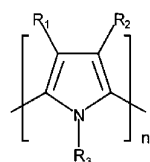
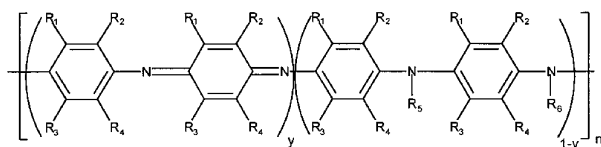
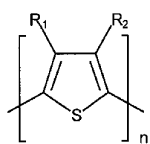
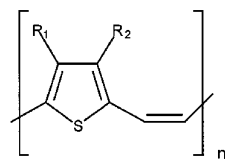
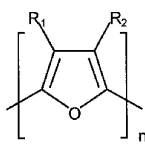
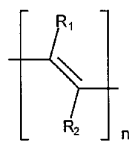


Fig. 1a

WO 02/063073

2/19

PCT/US01/50321

**Polypyrrole****Polyaniline****Polythiophene****Polythiophenevinylene****Polyfuran****Polyacetylene****Fig. 1b**

WO 02/063073

3/19

PCT/US01/50321

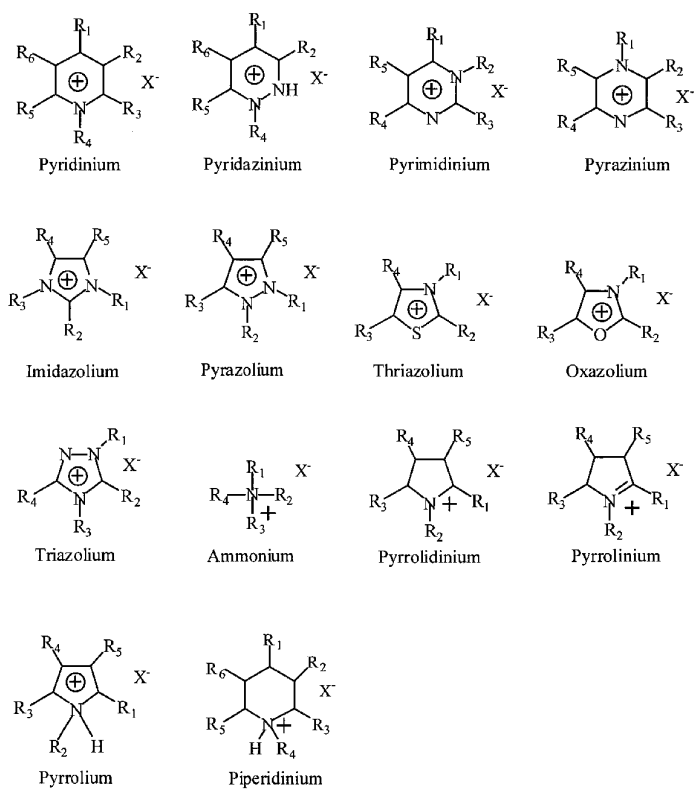


Fig. 1c

WO 02/063073

4/19

PCT/US01/50321

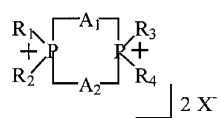
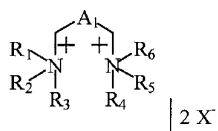
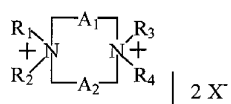
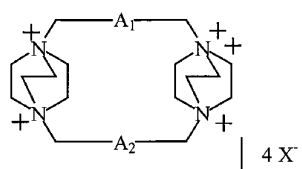
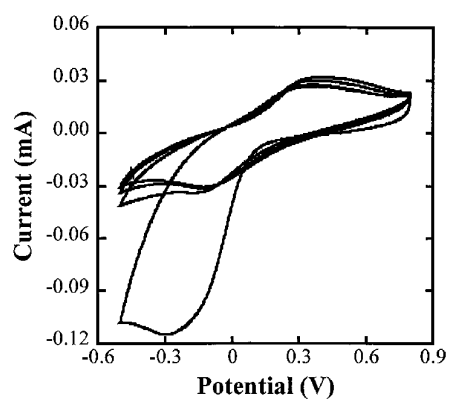
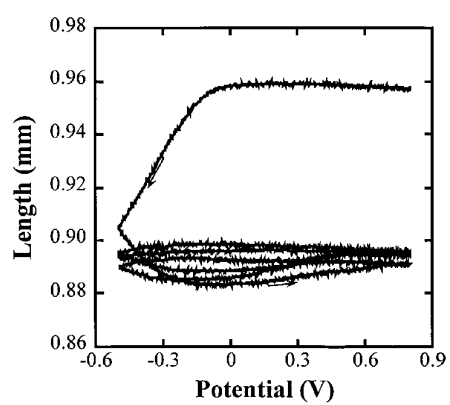


Fig. 1d

WO 02/063073

5/19

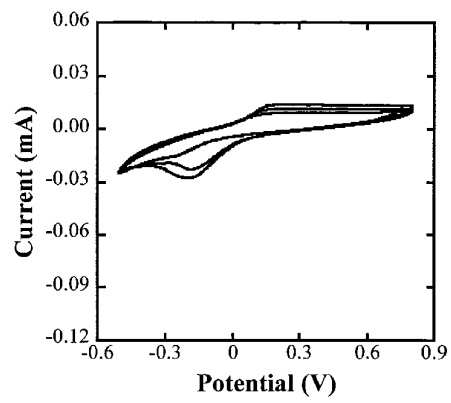
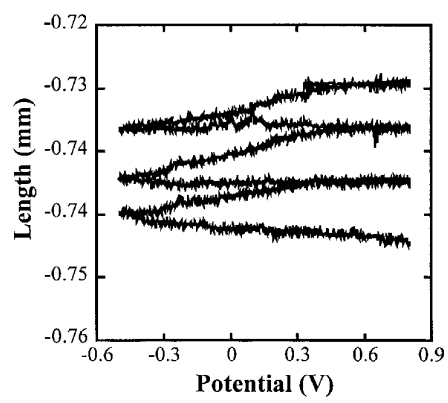
PCT/US01/50321

**Fig. 2a****Fig. 2b**

WO 02/063073

6/19

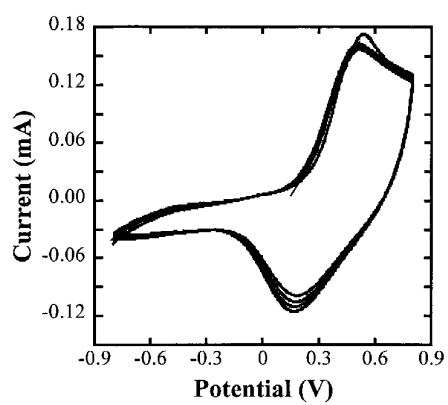
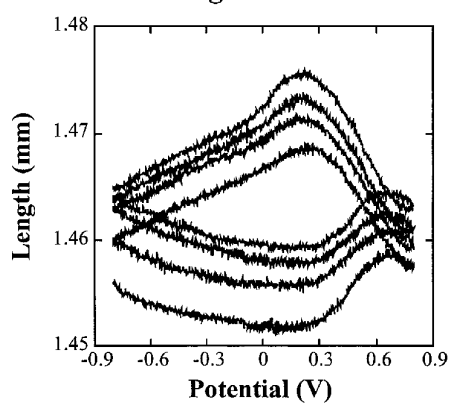
PCT/US01/50321

**Fig. 2c****Fig. 2d**

WO 02/063073

7/19

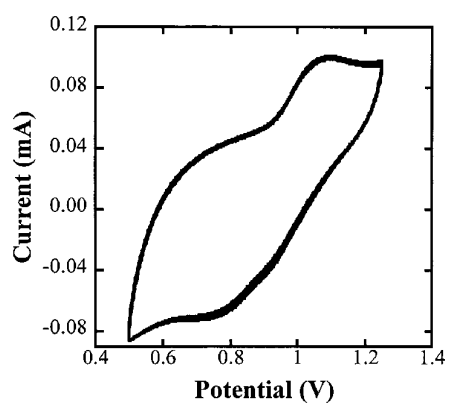
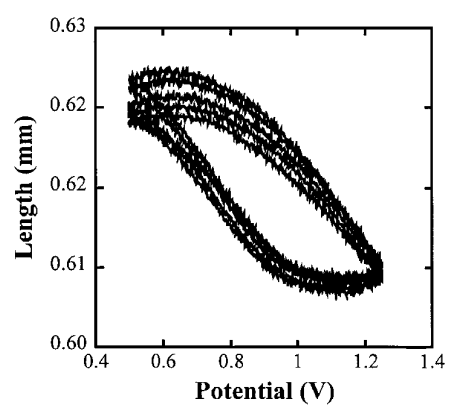
PCT/US01/50321

**Fig. 3a****Fig. 3b**

WO 02/063073

8/19

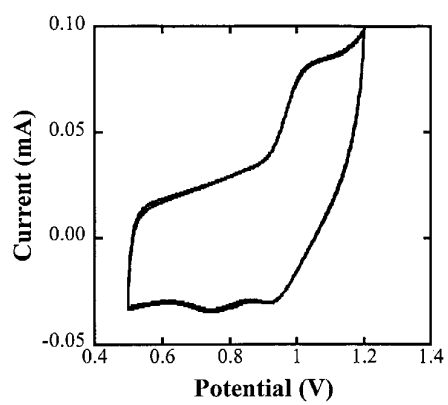
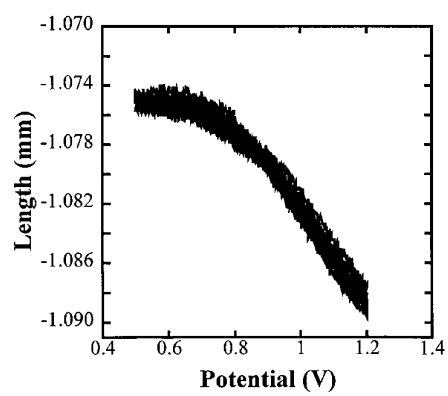
PCT/US01/50321

**Fig. 3c****Fig. 3d**

WO 02/063073

9/19

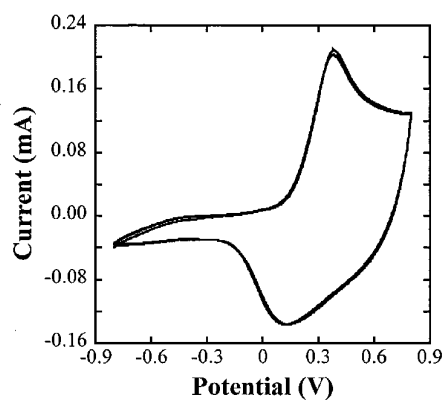
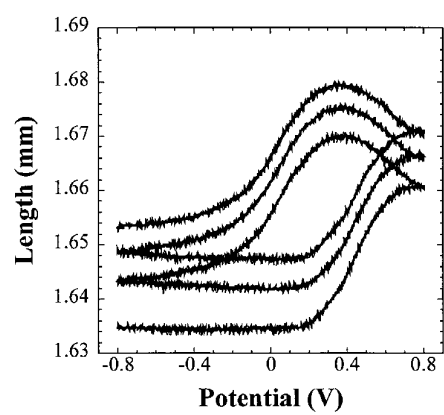
PCT/US01/50321

**Fig. 3e****Fig. 3f**

WO 02/063073

10/19

PCT/US01/50321

**Fig. 4a****Fig. 4b**

WO 02/063073

11/19

PCT/US01/50321

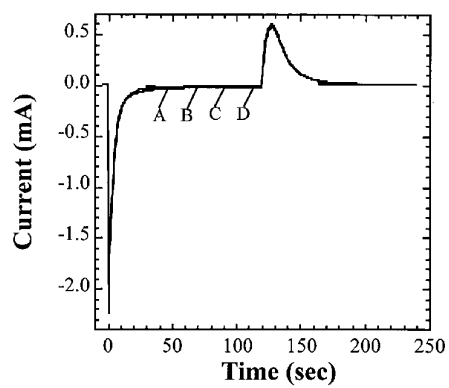


Fig. 5a

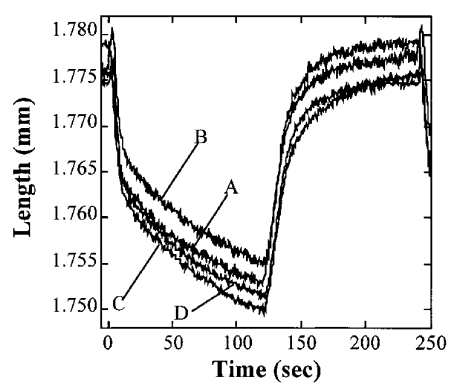
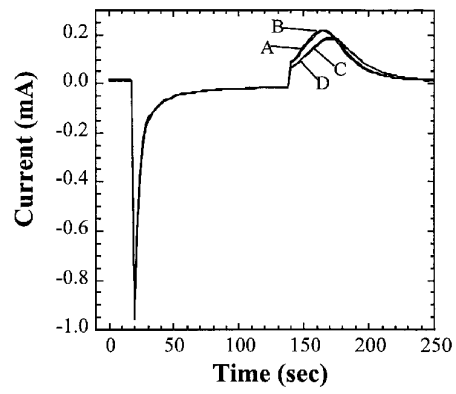
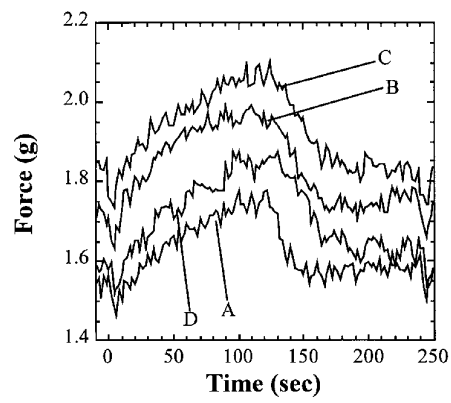


Fig. 5b

WO 02/063073

12/19

PCT/US01/50321

**Fig. 6a****Fig. 6b**

WO 02/063073

13/19

PCT/US01/50321

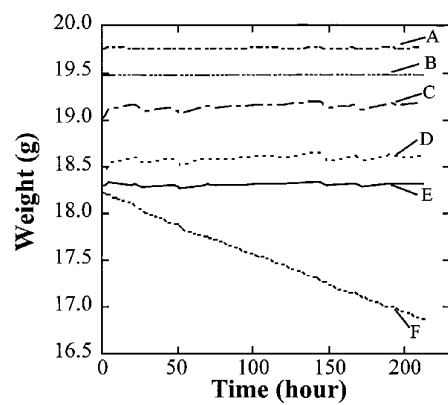


Fig. 7a

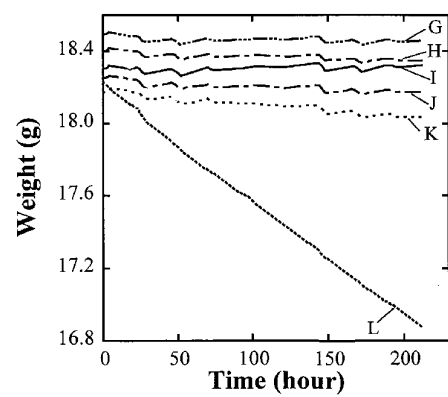
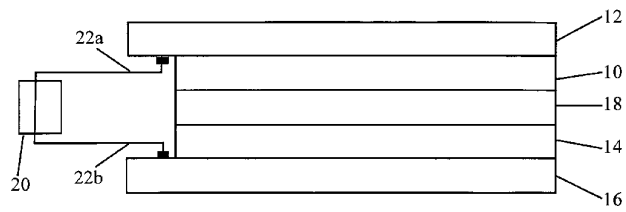
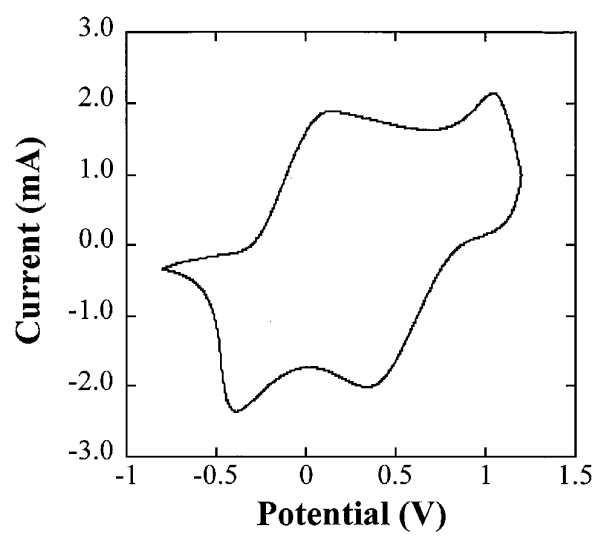


Fig. 7b

**Fig. 8**

**Fig. 9**

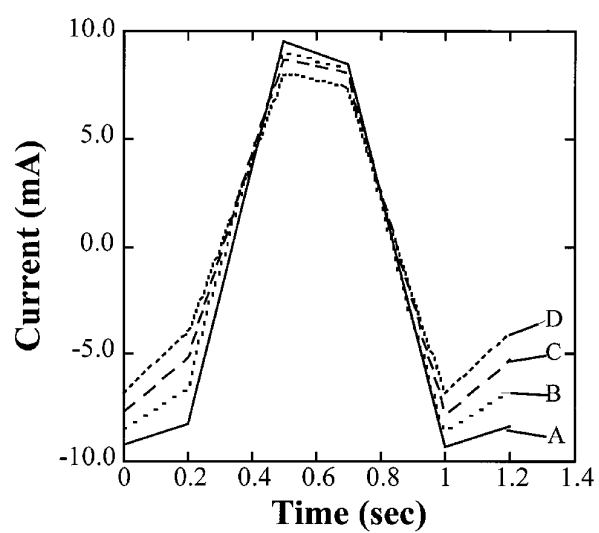
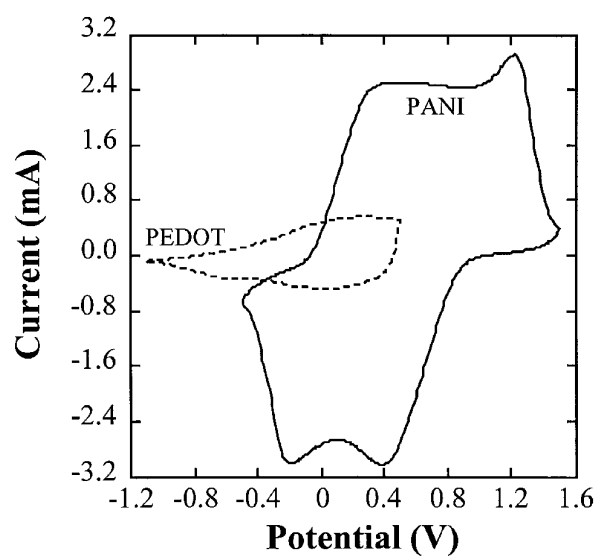
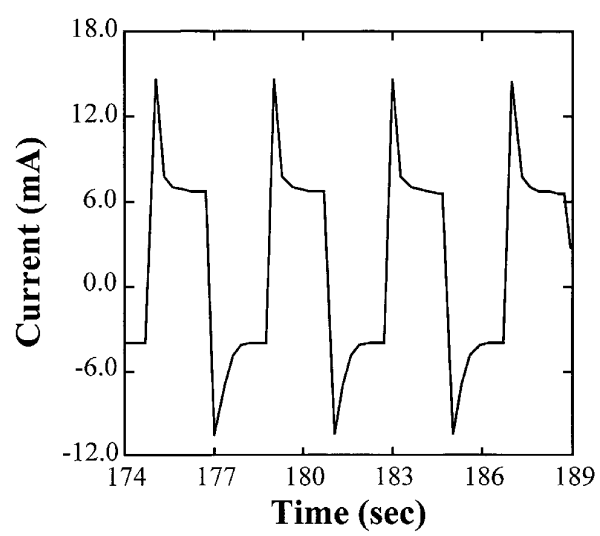


Fig. 10

**Fig. 11**

**Fig. 12**

WO 02/063073

19/19

PCT/US01/50321

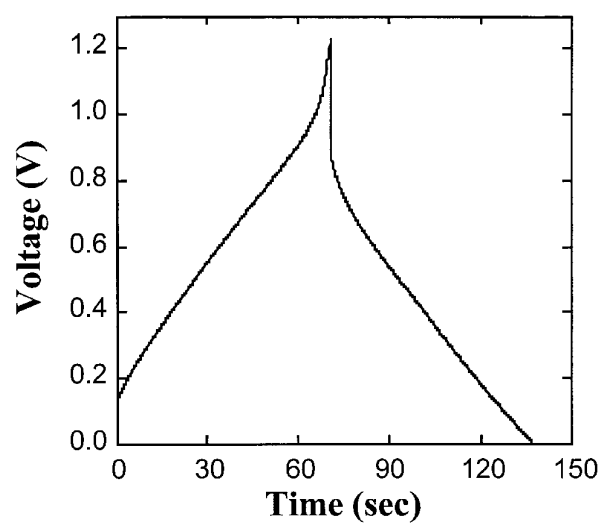


Fig. 13

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/50321
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7) : C25F 1/00, 5/00, 7/00 US CL : 205/688, 766, 769, 204/242 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 205/688, 766, 769, 204/242 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST, SEARCH TERMS: LIST OF POLYMERS AND ELECTROLYTES		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4,585,652 A (MILLER et al) 29 April 1986, see columns 4-6.	1-4, 6-13, 25-28, 30-37
-----		-----
A		5, 14-24, 29, 38-48
A	US 5,080,764 A (KESTER et al) 14 January 1992, see claims 1-19.	1-48
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier document published on or after the international filing date "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 JUNE 2002		Date of mailing of the international search report 03 JUL 2002
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20251 Facsimile No. (703) 305-9280		Authorized officer ARUN S. PHASGE Telephone No. (703) 308-0601

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
H O 1 M 10/36 H O 1 G 9/00 3 0 1 A

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID, IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,S K,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(71)出願人 304004672
ファディープ, アンドレイ, ジイ.
アメリカ合衆国 ニューメキシコ 8 7 5 0 7, サンタ フェ, アpartment 1 3 2 6, エス
. メドウズ ロード 4 1 2 9

(74)代理人 100066452
弁理士 八木田 茂

(74)代理人 100064388
弁理士 浜野 孝雄

(74)代理人 100067965
弁理士 森田 哲二

(72)発明者 ルー, ウエン
アメリカ合衆国 ニューメキシコ 8 7 5 0 1, サンタ フェ, アpartment 1 0 4, プラザ
デル シュアー 1 8 0 0

(72)発明者 マテス, ベンヂヤミン, アール.
アメリカ合衆国 ニューメキシコ 8 7 5 0 1 サンタ フェ, コール エンカントー 1 5

(72)発明者 ファディープ, アンドレイ, ジイ.
アメリカ合衆国 ニューメキシコ 8 7 5 0 7, サンタ フェ, アpartment 1 3 2 6, エス
. メドウズ ロード 4 1 2 9

F ターム(参考) 5H017 AA03 CC01 DD03 EE01
5H029 AJ05 AJ14 AK16 AL11 AL12 AL16 AM01 AM03 AM04 AM05
AM07 AM16 CJ14 CJ15 CJ22 DJ07 DJ13 EJ01 HJ02 HJ18
5H050 AA07 AA19 BA15 CA20 CB11 CB12 CB20 DA04 FA13 GA15
GA16 GA22 HA18