

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6431094号
(P6431094)

(45) 発行日 平成30年12月5日(2018.12.5)

(24) 登録日 平成30年11月9日(2018.11.9)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08	H
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565	
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/04	A
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66	A
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	

請求項の数 20 (全 48 頁)

(21) 出願番号	特願2016-568086 (P2016-568086)
(86) (22) 出願日	平成27年2月6日(2015.2.6)
(65) 公表番号	特表2017-510961 (P2017-510961A)
(43) 公表日	平成29年4月13日(2017.4.13)
(86) 国際出願番号	PCT/AU2015/000062
(87) 国際公開番号	W02015/117189
(87) 国際公開日	平成27年8月13日(2015.8.13)
審査請求日	平成30年2月1日(2018.2.1)
(31) 優先権主張番号	2014900359
(32) 優先日	平成26年2月6日(2014.2.6)
(33) 優先権主張国	オーストラリア(AU)
(31) 優先権主張番号	2014905263
(32) 優先日	平成26年12月24日(2014.12.24)
(33) 優先権主張国	オーストラリア(AU)

(73) 特許権者	516237237
	ゲリオン テクノロジーズ プロプライエタリー リミティド
	オーストラリア国, ニュー サウス ウェールズ 2000, シドニー, ジョージ ストリート 264, オーストラリア スクエア, レベル 22, シー/オー オムニウェルス サービスズ プロプライエタリー リミティド
(74) 代理人	100099759
	弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517
	弁理士 石田 敬
(74) 代理人	100087413
	弁理士 古賀 哲次

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル化イオン液体フィルムコート表面およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の導電性表面と接触している第1のゲル化イオン液体フィルムであって、前記第1のゲル化イオン液体フィルムが、第1のゲルマトリックス中に封入された第1のイオン液体を含む第1のゲル化イオン液体フィルムと、

第2の導電性表面と接触している第2のゲル化イオン液体フィルムであって、前記第2のゲル化イオン液体フィルムが、第2のゲルマトリックス中に封入された第2のイオン液体を含む第2のゲル化イオン液体フィルムと、を含み、

前記第1と第2のゲル化イオン液体フィルムが相互に接触しており、かつ前記第1のゲル化イオン液体フィルムが、追加の溶解レドックス種をさらに含み、前記溶解レドックス種がハロゲンである、電気化学セル。

【請求項2】

下記(i)と(ii)のいずれか又は両方である：

(i) 前記第1および第2のイオン液体の一方又は両方が、ハロゲン、スルホニルイミド、カルボキシレート、およびフッ化リン酸アニオンからなる群から選択される1種または複数種のアニオンを含む；並びに

(ii) 前記第1および第2のイオン液体の一方又は両方が、アルキルピリジニウム、ジアルキルイミダゾリウム、ジアルキルピロリジニウム、テトラアルキルホスホニウム、およびテトラアルキルアンモニウムカチオンからなる群から選択される1種または複数種のカチオンを含む；

請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 3】

前記第 1 と第 2 の導電性表面が不活性電極である、請求項 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

各不活性電極は、黒鉛（炭素）、ドーブカーボンナノチューブ、非ドーブカーボンナノチューブ、ドーブグラフェン、非ドーブグラフェン、グラフェン複合材料、カーボン紙、白金、金、またはチタンの内の 1 種または複数種を独立に含む、請求項 3 に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

前記第 1 の導電性表面が負極であり、かつ前記第 2 の導電性表面が正極である、請求項 3 に記載の電気化学セル。

10

【請求項 6】

前記第 1 と第 2 のゲル化イオン液体フィルムが、相互に接触している場合に不混和性である、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

前記第 1 および／または第 2 のゲル化イオン液体フィルムが、約 50 μm ～約 10 mm の間の厚さを有する、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

前記第 1 および／または第 2 の封入されたイオン液体が、以下の：

(i) ブロミド、クロリド、ヨージド、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホニル）イミド、アセテート、プロピオネート、ペンタノエート、ヘキサノエート、ヘキサフルオロホスフェート、およびトリス（ペンタフルオロ）トリフルオロホスフェートからなる群から選択される 1 種または複数種のアニオン；並びに

20

(i i) 1-ブチルピリジニウム、1-オクチルピリジニウム、1-（2-ヒドロキシエチル）ピリジニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-（2-メトキシエチル）-3-メチルイミダゾリウム、1-（1-メトキシメチル）-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、1-メチル-1-エチルピロリジニウム、1-メチル-1-ブチルピロリジニウム、1-メチル-1-ヘキシルピロリジニウム、1-（2-メトキシエチル）-1-メチルピロリジニウム、1-（1-メトキシメチル）-1-メチルピロリジニウム、テトラブチルホスホニウム、トリブチルオクチルホスホニウム、トリブチル（2-メトキシエチル）ホスホニウム、トリブチル-tert-ブチルホスホニウム、トリブチル（1-メトキシメチル）ホスホニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリブチルオクチルアンモニウム、トリブチル（2-メトキシエチル）アンモニウム、トリブチル（1-メトキシメチル）アンモニウム、およびトリブチル-tert-ブチルアンモニウムからなる群から選択される 1 種または複数種のカチオン；

30

の少なくとも一方を含む、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 9】

前記第 1 および第 2 のゲルマトリックスが、ヒドロキシ置換有機化合物、多糖、ジペプチド、プロテイン、ポリマー、ポリ（フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン）ポリマー、カーボンナノチューブ、非ドーブまたはドーブグラフェン、官能化シリカナノスフェア、およびシリカゾルゲルのいずれか 1 種または複数種から選択されるゲル化剤から形成される、請求項 1 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 10】

前記第 2 のゲル化イオン液体フィルムが、

(a) Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 $\text{Cu}^{+ / 2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+ / 3+}$ 、 $\text{Co}^{2+ / 3+}$ 、 Mn^{2+} 、または Cr^{3+} のアセテート、ナイトレート、スルフェート、またはトリフレート塩；

(b) 酸素、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過塩素酸塩、または Li^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、

50

$2+$ 、 $\text{Na}+$ 、または Mg^{2+} のハライド塩；および

(d) 前記 (a) と (b) の混合物；

からなる群から選択される第 2 の溶解レドックス種をさらに含む、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 1】

下記 (i) ～ (i i i) の 1 つ以上である；

(i) 前記第 1 および第 2 のゲル化イオン液体フィルム of のいずれか又は両方が、2 種以上の異なるイオン液体を含む；

(i i) 前記第 1 および第 2 のゲル化イオン液体フィルム of のいずれか又は両方が、一緒に共融混合物を形成する 2 種以上のカチオンおよび 2 種以上のアニオンを含む；並びに

(i i i) 前記第 1 および第 2 のゲル化イオン液体フィルム of のいずれか又は両方が、電解質塩をさらに含む；

請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 2】

前記第 1 および第 2 のゲル化イオン液体フィルム of のいずれか又は両方が、電解質塩をさらに含む、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 3】

前記電解質塩が、前記第 1 のイオン液体と前記第 2 のイオン液体の少なくとも一方に可溶性である、請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 4】

第 3 の導電性表面と接触している第 3 のゲル化イオン液体フィルムであって、前記第 3 のゲル化イオン液体フィルムが、第 3 のゲルマトリックス中に封入された第 3 のイオン液体を含む第 3 のゲル化イオン液体フィルムをさらに含み、かつ

前記第 2 と第 3 のゲル化イオン液体フィルムが少なくとも部分的に接触している、請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 5】

以下の少なくとも 1 つである；

・ 前記第 2 と第 3 のゲル化イオン液体フィルムが相互に不混和性である；および

・ 前記第 1 と第 3 の導電性表面が負極であり、かつ前記第 2 の導電性表面が正極である；

請求項 1 4 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 6】

請求項 1 に記載の電気化学セルを製造する方法であって、

第 1 の導電性表面と接触している第 1 の封入されたイオン液体を含む第 1 のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；

第 2 の導電性表面と接触している第 2 の封入されたイオン液体を含む第 2 のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；および

前記第 1 と第 2 のゲル化イオン液体フィルムを接触させること；を含む方法。

【請求項 1 7】

前記提供することの少なくとも 1 つが；

適切な温度でゲル化剤をイオン液体と組み合わせて混合物を生成し、前記ゲル化剤を固めさせ、それにより前記イオン液体が封入されたゲル化イオン液体フィルムを形成させること；および

前記混合物または前記ゲル化イオン液体フィルムを導電性表面と接触させること；を含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記ゲル化剤を固めさせる前に前記混合物が前記導電性表面と接触される、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

10

20

30

40

50

第3の導電性表面と接触している第3の封入されたイオン液体を含む第3のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；および

前記第2と第3のゲル化イオン液体フィルムを接触させること；
をさらに含む、請求項16に記載の方法。

【請求項20】

前記ハロゲンが、臭素である、請求項1に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可逆的電気化学的エネルギー貯蔵および変換の分野に関する。より具体的には、本発明はフィルムコート導電性表面、例えば電極、およびその電極を含む電池アセンブリに関する。

【0002】

優先権

本出願は、オーストラリア特許仮出願第AU2014900359号および同第AU2014905263号からの優先権を主張する。これらの特許仮出願の全内容は相互参照により本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0003】

オーストラリアの電力供給はほとんどが遠くの集中型の化石燃料を使った発電所に依存している。このプラットフォームを1箇所または複数箇所に分散された、潜在的に間欠的な発電へと変化させられる幾つかの要因が新たに出現しつつある。これらには、政府や消費者からの炭酸ガス放出削減要望、従来の化石燃料ベースエネルギーの増加するコストの削減要望、ならびにいくつかの辺境の閉ざされた地域における電力網の品質および信頼性の改善に対する必要性が含まれる。この分散された間欠的システムに対する高まりつつある動きは、供給の信頼性および品質が維持されるべきならばエネルギー貯蔵技術を並行して開発することを必要とする。実際に、電力系統に接続されたエネルギー貯蔵は、今日では、将来の電力供給インフラの重要な要素であると認識されている。種々の技術が電力網および輸送貯蔵用途に検討されており、これらには、リチウムイオン電池、ナトリウム-硫黄電池（NGK Japan）、フロー電池、圧縮空気、フライホイール、スーパーキャパシタなどが含まれる。フロー電池は、それらの潜在的長寿命、深放電特性および潜在的に低い製造コストが理由で、長い間、実用的用途に最適の貯蔵技術であると見なされてきた。フロー電池は、電極のまわりに電解質を圧送する点でその他の電池技術とは異なる。これにより、電解質は電気化学的不活性を維持し、酸化状態の変化により（例えば、バナジウムレドックス）または亜鉛-臭素電池などの電気的沈着により、電荷を貯蔵する。これらの中で、亜鉛-臭素電池が、フロー電池システムが直面する問題の大部分に対し解を与え、大いに期待が持てる技術であると考えられている。

【0004】

亜鉛-臭素電池は透過性膜で分離される2つのセルから構成され、この膜を通して、臭化亜鉛/臭素電解質が循環する（例えば、図1を参照）。充電ステップの間、亜鉛は炭素負極上に電着し、 Br_2 が炭素正極で放出される。電解質中の錯化剤、N-エチル-N-メチルピロリジニウムブロミド（MEPBr）を使用して、大部分の Br_2 をMEPBrと錯体形成させて、所謂ポリブロミド錯体（MEPBr_n）を形成することにより、元素状 Br_2 の反応性および蒸気圧を低減させる。これにより、電池の自己放電が最小化され、システムの安全性が著しく改善される。この錯体は流動している電解質を介してスタックから取り除かれ、外部リザーバー中に貯蔵される。放電時には、錯体はバルブまたは第3のポンプの操作により電池スタックに戻される。亜鉛は負極上で亜鉛イオンへと酸化され、 Br_2 は錯体から放出された後、 Br^- イオンへと還元される。

【0005】

いくつかの用途では、操作上および経済的な観点から、既存の亜鉛-臭素電池技術は現

10

20

30

40

50

状では、準最適な電極設計、不十分な流体力学および Br_2 の非効率的な 2 相流体の重力分離による錯体形成が原因で、理論的に到達可能な比エネルギーの 15% (ZnBr_2 の溶解度を基準にして) でしか運転されていない。このために、この電池の用途が、非輸送で低比エネルギーおよび低エネルギー密度用途に限定される。現在の亜鉛-臭素電池技術の欠点の多くは、電解質溶液における Zn^{2+} および Br_2/Br^- の効率的貯蔵および/または輸送に係る問題に関連している。例えば、現在の電池システムは、電解質中の臭素封鎖剤 (BSA) の錯体形成能力により、それらの比エネルギー出力が制限されており、また、現在の電池システムは亜鉛電極と臭素との直接反応を防ぐためのイオン選択性膜を必要とし、この膜がなければ電池のショートに繋がる。

【発明の概要】

10

【0006】

本明細書に記載される発明は、高表面積のフレキシブルな電極、例えば、炭素電極のスタック上にコートされる、ゲル化イオン液体フィルムシステム (GILFS) を含む電解質をベースにした電池設計のプラットフォームを含む。このプラットフォームは、低コストで高性能の電池、例えば、亜鉛-臭素電池を製造する基盤を提供する。本発明は、電池を特徴付ける 1 つまたは複数の次の基本的な科学パラメータを扱う：

1. 電子を貯蔵または放出する化学反応の速度 (充電/放電速度) ；
2. 電子流を補うために、電池内でイオンが動く速度；
3. 自己放電を最小化するための、電気活性種の移動および反応性の選択；
4. 複数のおよび深いサイクルでの分解を最小化するための、電解質、電気活性種および電極表面の化学的安定性；
5. 充電/放電の間の体積変化に適応するための、機械的安定性。

20

【0007】

このような状況で、本発明は、限られた効率の電解質/臭素封鎖溶液を置換しかつイオン選択性膜を取り除くことにより既存のフロー電池システムに対する改善された手法を提供し、同時に、酸化剤 (例えば、臭素) が還元剤 (例えば、亜鉛) と反応するのを防ぐことにより電池を充電および放電する能力を維持する。この新しく発見された手法は、電池電極上に支持されるイオン液体を含むフィルム、より具体的には、ゲル化イオン液体フィルム (GILF) (「イオノゲル」) を利用する。本発明による電気化学セルの非限定的例を図 2 に示す。

30

【0008】

本発明の電池システムは、既存のシステムに対する次の 1 つまたは複数の技術革新を含み得る：

1. 能動的から受動的へー現在の亜鉛-臭素電池の設計における主要な欠点は、安価なレドックス対の使用が、臭素を水性媒体中で扱うという不利益を受け入れることによってのみ可能になるという点にあるのは明らかである。これはシステムを複雑で、嵩高く、遅くする。本発明では、ポリプロミド形成ゲル化液体塩を使って、溶液を圧送することを必要とせず臭素を扱うことにより、プロミド濃度を高め、複雑さ (可動部がない) および嵩高さの両方を減らすことを可能にする。水性媒体中の能動的流動から非攪拌の非水性イオノゲルへの変化により、好ましい臭化亜鉛の電気化学を維持しながら価格を抑えることもできる。外来性湿気は電池アセンブリまたは運転と過度に干渉せず、コストをさらに下げ、頑丈さを高めることができる。

40

2. 内部応力破損モードの解消ー従来の電池における破損の主な理由は、充電と放電より生ずる内部応力、すなわち体積変化と温度変動である。本明細書で開示のイオノゲルと組み合わせたフレキシブル電極、例えば、炭素電極の使用により、これらの応力を許容する電池を得ることができる。このような応力耐性は、体積が膨張および収縮する粘弾性ゲルの固有の能力により可能となり、イオン液体それ自体中での拡散を大きく低下させない。

3. レドックス種のポジショニングー反応性イオノゲル電解質は、電気活性種の流動を特異的に方向付けし、例えば、充電時には臭素を捕捉し、放電時には Zn^{2+} を錯体形成さ

50

せる。各電極用にカスタマイズされた薄いゲルがこれらの種をそれぞれの電極表面の近傍に保持し、動力学を改善して好ましい充電／放電速度を達成するため、この電解質の積極的な役割は大きな利点である。本明細書で提示の実験結果は、この考えに一致する（実施例のセクションを参照されたい）。

4. 膜の排除—優れた結合能力を有するイオノゲルにより、例えば、 Br_2 を亜鉛電極から離しておくための膜の必要性がなくなる。理由は、 Br_2 がそれ自体のイオノゲル層の内部に捕捉されるためである。この技術革新は動力学の改善にも繋がる。

5. 3D印刷イオノゲル—イオノゲルは、少なくとも50ミクロンの厚さで表面活性化電極上に印刷可能であり、インクジェット印刷で1ミクロンの厚さの改善が達成可能である。重要なことに、本発明は、異なる特性を有するゲル層の印刷を意図し、フィルム全体中の機能の段階的な変化をもたらし、電池の調整能をさらに改善する。これにより、電池を3Dで成形する能力を可能にし、自動車やビルのスペースおよび設計に制約のある位置へのそれらの組み込みを可能にする。

【0009】

本発明によるゲル化イオン液体フィルム（GILF）は、選択されたイオン液体をゲル化剤（例えば、1,2-ヒドロキシステアリン酸）と混合することにより合成できる。その後、ゲル化剤は3D骨格に自己集積でき、イオン液体（IL）イオンを封入する。薄層のこのようなゲルは、表面にフィルム形態で適用でき、したがって、フィルムは固体様のゲルを含むが、ILイオンの骨格内の移動性に起因して、液体としての流体特性を保持している。このようにして形成されたフィルムは、「液体フィルム」または「ゲル化イオン液体フィルム」（GILF）と呼ぶことができる。

【0010】

ゲル中のILカチオンおよびアニオンの選択を変えることにより、自然には混合されないGILF（すなわち、不混和性のゲル化ILフィルム）を作製できる。ILを設計することもでき、さらに、臭素などのハライドを固定化でき、および／またはカチオン、例えば、 Zn^{2+} を受け入れる点で極めて非効率な、ILを含むゲルを設計できる。単独で、または組み合わせで、このようなフィルムが電極表面上で支持されまたは電極表面上に適用され、その場合、例えば、 Zn^{2+} イオンを1つのフィルムに、 Br_2 を別のフィルムに閉じ込めることが可能となろう。

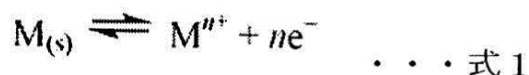
【0011】

本発明による電池は、1つまたは複数の電気化学セルを含んでよく、セルは少なくとも負極、正極、および1種または複数種の電解質を含む。電池放電中、元素状金属を含む場合が多い負極は酸化されて金属カチオンを生成する。正極での還元反応は還元される化学種に依存する。

【0012】

例えば、電池放電中の負極での酸化反応は式1の順方向により表すことができる：

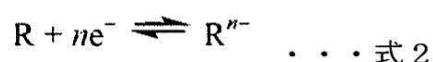
【化1】



【0013】

電池放電中の正極での還元反応は、式2の順方向により表すことができる：

【化2】



【0014】

上で概略を述べたように、特定のイオン液体を封入するゲルを、表面、例えば、電極表面に適用できる。負極または正極の表面に適用される場合、ゲルは電極上に固体様のコーティングを形成できるが、ゲル内の I L イオンの可動性に起因して液体としての流体特性を維持できる。

【0015】

特定のイオン液体を封入するゲルを含むフィルムを電極表面上に直接適用することの 1 つの利点は、I L を、フィルムが適用される電極（例えば、負極または正極）に応じて、さらに、その電極での酸化または還元化学種の性質に応じて、特定の封鎖特性を有するように特に選択できるという点である。例えば、正極をコートするフィルム中の I L を、酸化剤、R を正極の表面の近傍に、例えば、フィルム中の R-封鎖 I L を使って、固定化可能 10 ないように選択できる。さらに、正極をコートするフィルム中の I L は、負極で生成される M^{n+} カチオンを貯蔵する点に関し特に非効率的であってよい。一方、負極をコートするフィルム中の I L は、酸化剤、R を貯蔵する点では特に非効率的であってよく、その代わりに、負極で生成される M^{n+} カチオンを封鎖する。このように、正極および負極フィルムは、それぞれの電極表面で起こる化学反応に対し特異的に調整され得る。

【0016】

特定の I L を封入するゲルを含むフィルムを電極表面に直接適用することの別の利点は、正極（単一または複数）上のフィルムを負極（単一または複数）上のフィルムと不混和性となるように設計できるという点である。相互に不混和性のフィルムの 1 つの利点は、フィルムでコートされた負極（単一または複数）および正極（単一または複数）を交互に 20 積層して調節可能な電圧の電池を形成できるという点である。しかし、正極および負極ゲルフィルムが部分的にまたは完全に相互に接触すると、それらの相互の不混和性によりそれらの間の相互混合が防止される。したがって、たとえフィルムが接触状態であっても、全ての封鎖されたレドックス反応生成物を、1 つのゲルフィルム内に効果的に閉じ込めることができる。さらに、ゲルは液体様の可動性を有する I L イオン（および任意選択で添加された電解質種）を含むので、第 2 の利点は、フィルムがまた電解質としても効果的に機能し、電極間でのイオン移動を可能にし、したがって電気的中性の維持を可能にするという点である。これは、大量の液体電解質の必要性をなくし、すべての随伴する輸送および貯蔵の問題を解消する。

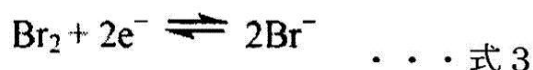
【0017】

レドックス能動的種および対応する I L フィルムの任意の好適な組み合わせを使って、このような電池を組み立てることが可能であると想定される。例えば、負極は、任意のレドックス活性金属、例えば、Li、Mg、Zn、Cu、Fe、Co、Mn、Cr、などを含んでよく、酸化剤は、任意の好適な酸化剤、例えば、ハロゲン（例えば、Cl、Br、I）、酸素、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過塩素酸塩、などであってよい。I L フィルムが使用可能であると思われる 1 つの好適な電池システムは、電池充電中に形成される Br_2 の腐食性および高密度の性質ならびに電解質中の臭素の貯蔵および輸送に付随する 40 上述の欠点の観点から特に、亜鉛-臭素電池である。亜鉛-臭素電池のためのレドックスプロセスおよび関連する I L フィルムの例を以下に提供する。

【0018】

亜鉛-臭素電池放電中の正極での還元反応は、式 3 の順方向により表される：

【化 3】



【0019】

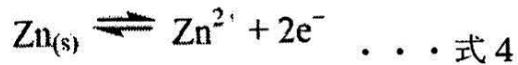
したがって、正極をコートする液体フィルムは正極表面近傍の Br_2 を固定化（例えば、フィルム中の臭素封鎖 I L を使って）できる必要があり、また、液体フィルムは Br^- 50

イオンを移動可能にさせ得る。同時に、正極をコートする液体フィルムは、負極をコートするフィルムと不混和性であってよく、追加の任意の予防策として、カチオン、例えば、 Zn^{2+} の貯蔵において非効率的であってよい。

【0020】

亜鉛－臭素電池放電中の負極での酸化反応は、式4の順方向により表される：

【化4】



10

【0021】

したがって、負極をコートするフィルムは Zn^{2+} イオン移動を可能にさせ、正極をコートするフィルムと不混和性であってよく、追加の予防策として、ハライド、例えば、 Br_2 を固定化することに関し非効率的であってよい。

【0022】

上で概略を述べたように、本発明の液体フィルムコート電極は、液体電解質またはイオン選択性膜を必要とせず、亜鉛－臭素電池に使用可能であろう。充電および放電中に、 Br^- イオンは、電解質平衡および電荷平衡のために、1つのフィルムからその他のフィルム中に移動でき、一方、 Br_2 は正極フィルム中の Zn 金属から離れたままである。その他の代用イオン（上記で考察したような）も電荷平衡の役割を果たすことが可能であろう。 Zn^{2+} はまた、それ自体のフィルム中に残って充電を加速するのを助けるように設計できる。このように、液体フィルムコート電極を使って、外部電力を加えて亜鉛の可逆的電着、および同時にブロミドからの臭素の生成（電池の充電）を行うことができ、また、同じシステムを使って、亜鉛金属を Zn^{2+} に酸化し、臭素をブロミドに還元することにより貯蔵した電力を放出できる。

20

【0023】

本発明のILフィルムは、その下にある電極へおよび電極からの電子移動のためのフィルタとしての役割を果たす。したがって、イベントがフィルム内の電荷（分布または正味の電荷）の変化とリンクされ得る場合はいつでも、電位が変化するか電流が流れ、これを検出できる。イオン選択的イベントの場合には、それは、種々のセンサーへの用途が可能となることを意味する。

30

【0024】

本発明の第1の態様では、第1の導電性表面と接触している第1のゲル化イオン液体フィルムを含むアセンブリが提供され、第1のゲル化イオン液体フィルムはゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を含む。

【0025】

上記第1の態様によるアセンブリは、第2の導電性表面と接触している第2のゲル化イオン液体フィルムを含んでよく、第2のゲル化イオン液体フィルムはゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を含み、第1と第2の液体フィルムは相互に接触している。

40

【0026】

本発明の第2の態様では、第1の導電性表面と接触している第1のゲル化イオン液体フィルムであって、ゲルマトリックス中に封入された第1のイオン液体を含む第1のゲル化イオン液体フィルム、および第2の導電性表面に接触している第2のゲル化イオン液体フィルムであって、ゲルマトリックス中に封入された第2のイオン液体を含む第2のゲル化イオン液体フィルムを含むアセンブリが提供され、第1と第2のゲル化イオン液体フィルムは相互に接触している。

【0027】

第1のまたは第2の態様の単独、または任意の好適な組み合わせと共に、次の選択項目を用いることができる。

50

【0028】

イオン液体、例えば、第1および／または第2のイオン液体は、ハロゲン、スルホニルイミド、カルボキシレート、およびフッ化リン酸アニオンからなる群から選択される1種または複数種のアニオンを含んでよい。イオン液体、例えば、第1および／または第2のイオン液体は、アルキルピリジニウム、ジアルキルイミダゾリウム、ジアルキルピロリジニウム、テトラアルキルホスホニウム、およびテトラアルキルアンモニウムカチオンからなる群から選択される1種または複数種のカチオンを含んでよい。第1および／または第2のゲル化イオン液体フィルムは、電解質塩をさらに含んでもよい。電解質塩はイオン液体に可溶性であってよい。相互に接触する場合、第1と第2のゲル化イオン液体フィルムは不混和性であってよい。

10

【0029】

第1の導電性表面は電極であってよい。第2の導電性表面は電極であってよい。各電極は、独立に、黒鉛（炭素）、カーボンナノチューブ（ドーブまたは非ドーブの）、グラフェン（ドーブまたは非ドーブの）、グラフェン複合材料、カーボン紙、白金、金、またはチタンの内のいずれか1種または複数種を含んでよい。例えば、第1の導電性表面は負極であってよく、かつ第2の導電性表面は正極であってよい。負極および／または正極は、黒鉛（炭素）、カーボンナノチューブ（ドーブまたは非ドーブの）、グラフェン（ドーブまたは非ドーブの）、グラフェン複合材料、カーボン紙、白金、金、またはチタンの内のいずれか1種または複数種を含んでよい。第1のゲル化イオン液体フィルムは、約50 μm～約10 mmの間の厚さであってよい。第2のゲル化イオン液体フィルムは、約50 μm～約10 mmの間の厚さであってよい。

20

【0030】

封入されたイオン液体、例えば、封入された第1および／または第2のイオン液体は、ブロミド、クロリド、ヨージド、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（NTf₂）、ビス（フルオロスルホニル）イミド、アセテート、プロピオネート、ペンタノエート、ヘキサノエート、ヘキサフルオロホスフェート、およびトリス（ペンタフルオロ）トリフルオロホスフェートからなる群から選択される1種または複数種のアニオンを含んでよい。封入されたイオン液体、例えば、封入された第1および／または第2のイオン液体は、1-ブチルピリジニウム、1-オクチルピリジニウム、1-（2-ヒドロキシエチル）ピリジニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、1-（2-メトキシエチル）-3-メチルイミダゾリウム、1-（1-メトキシメチル）-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-1-エチルピロリジニウム、1-メチル-1-ブチルピロリジニウム、1-メチル-1-ヘキシルピロリジニウム、1-（2-メトキシエチル）-1-メチルピロリジニウム、1-（1-メトキシメチル）-1-メチルピロリジニウム、テトラブチルホスホニウム、トリブチルオクチルホスホニウム、トリブチル（2-メトキシエチル）ホスホニウム、トリブチル-tert-ブチルホスホニウム、トリブチル（1-メトキシメチル）ホスホニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリブチルオクチルアンモニウム、トリブチル（2-メトキシエチル）アンモニウム、トリブチル（1-メトキシメチル）アンモニウム、およびトリブチル-tert-ブチルアンモニウムからなる群から選択される1種または複数種のカチオンを含んでよい。

30

40

【0031】

第1および／または第2のゲルマトリックスは、ヒドロキシ置換有機化合物、多糖、ジペプチド、プロテイン、ポリマー、カーボンナノチューブ、非ドーブまたはドーブグラフェン、官能化シリカナノスフェア、およびシリカゾルゲルのいずれか1種または複数種から選択されるゲル化剤から形成できる。ゲル化剤がポリマーの場合、ポリマーはポリ（フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン）であってよい。第1および／または第2のゲル化イオン液体フィルムは、追加の溶解レドックス種をさらに含んでもよい。追加の溶解レドックス種は、アセテート、ナイトレート、スルフェート、またはLi⁺、

50

Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 $\text{Cu}^{+/2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 $\text{Co}^{2+/3+}$ 、 Mn^{2+} 、または Cr^{3+} のトリフレート塩；ハロゲン（例えば、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 ）；酸素、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過塩素酸塩、または Li^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、または Mg^{2+} のハライド塩；およびこれらの2種以上の混合物からなる群から選択されてよい。第1および／または第2のゲル化イオン液体フィルムは、2種以上の異なるイオン液体を含んでもよい。第1および／または第2のイオン液体は、一緒に共融混合物を形成する2種以上のカチオンおよび2種以上のアニオンを含んでよい。

【0032】

第1および／または第2のゲル化イオン液体フィルムは、イオン液体およびゲル化剤を導電性表面上に印刷することにより形成できる。これにより、1つのゲルドメイン内での微調整を可能にする、異なる、ある程度「段階的に変化させた」各種ゲル組成物を重ね合わせることを可能にし、これは、次に、電気活性種の拡散に対する制御を可能にする。明確な膜に対する必要性をなくし充電および放電速度を改善するのみならず、制限パラメータとしての膜を通る拡散が除かれるため、システムの温度変動に対する許容範囲をより容易に設計できる。

10

【0033】

本発明の第3の態様では、上記第1または第2の態様のアセンブリを含む電気化学セルが提供される。

【0034】

本発明の第4の態様では、電気化学セルである上記第1または第2の態様のアセンブリが提供される。

20

【0035】

本発明の第5の態様では、第1の導電性表面と接触している第1のゲル化イオン液体フィルム、および第2の導電性表面と接触している第2のゲル化イオン液体フィルムを含む電気化学セルが提供され、第1のゲル化イオン液体フィルムはゲルマトリックス中に封入された第1のイオン液体を含み、第2のゲル化イオン液体フィルムはゲルマトリックス中に封入された第2のイオン液体を含み、第1と第2の液体フィルムは少なくとも部分的に接触している。

【0036】

第3、第4または第5の態様の単独、または任意の好適な組み合わせと共に、次の選択項目を用いることができる。

30

【0037】

少なくとも部分的に接触している第1と第2のゲル化イオン液体フィルムは、相互に不混和性であってよい。第1の導電性表面は負極であってよく、また、第2の導電性表面は正極であってよい。第1および／または第2のイオン液体は、ハロゲン、スルホニルイミド、カルボキシレート、およびフッ化リン酸アニオンからなる群から選択される1種または複数種のアニオンを含んでよい。第1および／または第2のイオン液体は、アルキルピリジニウム、ジアルキルイミダゾリウム、ジアルキルピロリジニウム、テトラアルキルホスホニウム、およびテトラアルキルアンモニウムカチオンからなる群から選択される1種または複数種のカチオンを含んでよい。第1および／または第2のイオン液体は、一緒に共融混合物を形成する2種以上のカチオンおよび2種以上のアニオンを含んでよい。第1および／または第2のゲル化イオン液体フィルムは、電解質塩をさらに含んでもよい。第1および／または第2のゲル化イオン液体フィルムは、約50 μm ～約10 mmの間の厚さであってよい。

40

【0038】

アセンブリまたは電気化学セルは、第3の導電性表面と接触している第3のゲル化イオン液体フィルムをさらに含んでよく、第3のゲル化イオン液体フィルムはゲルマトリックス中に封入された第3のイオン液体を含み、第2と第3のゲル化イオン液体フィルムは少なくとも部分的に接触している。少なくとも部分的に接触している第2および第3のゲル化イオン液体フィルムは、相互に不混和性であってよい。

50

【0039】

第1と第3の導電性表面は負極であってよく、また、第2の導電性表面は正極であってよい。負極および／または正極は、黒鉛（炭素）、カーボンナノチューブ（ドーブまたは非ドーブの）、グラフェン（ドーブまたは非ドーブの）、グラフェン複合材料、カーボン紙、白金、金、またはチタンの内のいずれか1種または複数種を含んでよい。

【0040】

第1のゲル化イオン液体フィルムは、イオン液体およびゲル化剤を第1の導電性表面上に印刷することにより形成できる。

【0041】

本発明の第6の態様では、上記第1の態様によるアセンブリを作製する方法が提供され、方法は、適切な温度でゲル化剤をイオン液体と組み合わせて混合物を生成すること、およびゲル化剤を固めさせ、それによりイオン液体が封入された第1のゲル化イオン液体フィルムを形成させること；および混合物または第1のゲル化イオン液体フィルムを第1の導電性表面と接触させることを含む。

10

【0042】

上記第6の態様による方法は、第2の封入されたイオン液体を含み第2の導電性表面と接触している第2のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；および第1と第2のゲル化イオン液体フィルムを接触させることをさらに含んでよい。第1の導電性表面は負極であってよく、また、第2の導電性表面は正極であってよい。

【0043】

本発明の第7の態様では、上記第2または第4の態様によるアセンブリまたは上記第3または第5の態様による電気化学セルを作成する方法が提供され、方法は、

20

第1の導電性表面と接触している第1の封入されたイオン液体を含む第1のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；および

第2の導電性表面と接触している第2の封入されたイオン液体を含む第2のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；および

第1と第2のゲル化イオン液体フィルムを接触させることを含む。

【0044】

上記第6または第7の態様の単独、または任意の好適な組み合わせと共に、次の選択項目を用いることができる。

30

【0045】

提供するステップは、適切な温度でゲル化剤をイオン液体と組み合わせて混合物を生成すること、およびゲル化剤を固めさせ、それによりイオン液体が封入されたゲル化イオン液体フィルムを形成させること；および混合物またはゲル化イオン液体フィルムを導電性表面と接触させることを含んでよい。

【0046】

ゲル化剤を固めさせる前に、混合物を導電性表面、例えば、第1および／または第2の導電性表面と接触させてもよい。混合物またはゲル化イオン液体フィルムを導電性表面と接触させることは、導電性表面、例えば、第1および／または第2の導電性表面上に混合物を印刷することによって行うことができる。第1の導電性表面は負極であってよく、また、第2の導電性表面は正極であってよい。

40

【0047】

方法は、第3の封入されたイオン液体を含み第3の導電性表面と接触している第3のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；および第2と第3のゲル化イオン液体フィルムを接触させることをさらに含んでよい。第3の導電性表面は負極であってよい。

【0048】

第1、第2および／または第3のイオン液体のいずれか1つまたは複数は、（a）プロミド、クロリド、ヨージド、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホニル）イミド、アセテート、プロピオネート、ペンタノエート、ヘキサノエート、ヘキサフルオロホスフェート、およびトリス（ペンタフルオロ）トリフルオロホスフ

50

エートからなる群から選択される１種または複数種のアニオン；および／または（b）１－ブチルピリジニウム、１－オクチルピリジニウム、１－（２－ヒドロキシエチル）ピリジニウム、１－エチル－３－メチルイミダゾリウム、１－ブチル－３－メチルイミダゾリウム、１－ペンチル－３－メチルイミダゾリウム、１－ヘキシル－３－メチルイミダゾリウム、１－（２－メトキシエチル）－３－メチルイミダゾリウム、１－（１－メトキシメチル）－３－メチルイミダゾリウム、１－メチル－３－オクチルイミダゾリウム、１－メチル－１－エチルピロリジニウム、１－メチル－１－ブチルピロリジニウム、１－メチル－１－ヘキシルピロリジニウム、１－（２－メトキシエチル）－１－メチルピロリジニウム、１－（１－メトキシメチル）－１－メチルピロリジニウム、テトラブチルホスホニウム、トリブチルオクチルホスホニウム、トリブチル（２－メトキシエチル）ホスホニウム、トリブチル－tert－ブチルホスホニウム、トリブチル（１－メトキシメチル）ホスホニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリブチルオクチルアンモニウム、トリブチル（２－メトキシエチル）アンモニウム、トリブチル（１－メトキシメチル）アンモニウム、およびトリブチル－tert－ブチルアンモニウムからなる群から選択される１種または複数種のカチオン含んでよい。

10

【0049】

第１、第２および／または第３のゲル化イオン液体フィルムのいずれか１つまたは複数は、電解質塩をさらに含んでよい。第１および／または第２および／または第３のイオン液体は、一緒に共融混合物を形成する２種以上のカチオンおよび２種以上のアニオンを含んでよい。

20

【0050】

一実施形態において、上記第７の態様による方法は、

第１の導電性表面と接触している第１の封入されたイオン液体を含む第１のゲル化イオン液体フィルムを提供することであって、第１のゲル化剤を第１のイオン液体と適切な温度で組み合わせて第１の混合物を生成すること、およびゲル化剤を固めさせ、それによりイオン液体が封入された第１のゲル化イオン液体フィルムを形成すること；および混合物またはゲル化イオン液体フィルムを第１の導電性表面と接触させることを含む第１のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；ならびに、

第２の導電性表面と接触している第２の封入されたイオン液体を含む第２のゲル化イオン液体フィルムを提供することであって、第２のゲル化剤を第２のイオン液体と適切な温度で組み合わせて第２の混合物を生成すること、およびゲル化剤を固めさせ、それによりイオン液体が封入された第２のゲル化イオン液体フィルムを形成すること；および混合物またはゲル化イオン液体フィルムを第２の導電性表面と接触させることを含む第２のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；ならびに、

30

第１と第２のゲル化イオン液体フィルムを接触させることを含む。

【0051】

別の実施形態では、上記第７の態様による方法は、

第１の導電性表面と接触している第１の封入されたイオン液体を含む第１のゲル化イオン液体フィルムを提供することであって、第１のゲル化剤を第１のイオン液体と適切な温度で組み合わせて第１の混合物を生成すること、ゲル化剤を固めさせる前に混合物を第１の導電性表面と接触させること、およびゲル化剤を固めさせ、それによりイオン液体が封入された第１のゲル化イオン液体フィルムを形成することを含む第１のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；

40

第２の導電性表面と接触している第２の封入されたイオン液体を含む第２のゲル化イオン液体フィルムを提供することであって、第２のゲル化剤を第２のイオン液体と適切な温度で組み合わせて第２の混合物を生成すること、ゲル化剤を固めさせる前に混合物を第２の導電性表面と接触させること、およびゲル化剤を固めさせ、それによりイオン液体が封入された第２のゲル化イオン液体フィルムを形成することを含む第２のゲル化イオン液体フィルムを提供すること；ならびに、

第１と第２のゲル化イオン液体フィルムを接触させることを含む。

50

【0052】

さらに別の実施形態では、上記第7の態様による方法は、

第1の導電性表面と接触している第1の封入されたイオン液体を含む第1のゲル化イオン液体フィルムを提供することであって、この第1の導電性表面が負極であり、上記提供することが第1のゲル化剤を第1のイオン液体と適切な温度で組み合わせて第1の混合物を生成することを含むこと、ゲル化剤を固めさせる前に混合物を第1の導電性表面と接触させることであって、上記接触させることが混合物を第1の導電性表面上に印刷することにより実施されること、およびゲル化剤を固めさせ、それにより第1のイオン液体が封入された第1のゲル化イオン液体フィルムを形成すること；

第2の導電性表面と接触している第2の封入されたイオン液体を含む第2のゲル化イオン液体フィルムを提供することであって、この第2の導電性表面が正極であり、上記提供することが第2のゲル化剤を第2のイオン液体と適切な温度で組み合わせて第2の混合物を生成することを含むこと、ゲル化剤を固めさせる前に混合物を第2の導電性表面と接触させることであって、上記接触させることが混合物を第2の導電性表面上に印刷することにより実施されること、およびゲル化剤を固めさせ、それにより第2のイオン液体が封入された第2のゲル化イオン液体フィルムを形成すること；ならびに、

第1と第2のゲル化イオン液体フィルムを接触させることを含む。

【0053】

ここで、添付の図面を参照しながら、単に例示することを目的として、本発明の好ましい態様を説明する。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】図1は、既存のフローセル電池技術、特に電解質およびレドックス種を保持するために必要とされる大きなタンクの模式図を示す。

【図2】図2は、本発明による電気化学セルの例を示す。凡例：10：負極、例えば、レドックス活性金属、遷移金属、またはIもしくはII族金属、例えば、Li、Mg、Zn、Cu、Fe、Co、Mn、Cr、または黒鉛（炭素）、ナノチューブ（炭素）、または任意の非反応性金属、例えば、白金、金など；15＝負極と接触しているゲル化イオン液体フィルムであり、任意の好適なイオン液体および追加の溶解レドックス種、例えば、 M^{n+} イオン、例えば、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 $Cu^{+/2+}$ 、 $Fe^{2+/3+}$ 、 $Co^{2+/3+}$ 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} などを含む；25：正極、例えば、黒鉛（炭素）、ナノチューブ（炭素）、または任意の非反応性金属、例えば、白金、金など；20：正極と接触しているゲル化イオン液体フィルムであり、任意の好適なイオン液体および追加の溶解レドックス種、例えば、 Cl_2 および／または Cl^- ； Br_2 および／または Br^- ； I_2 および／または I^- ； MnO_4^- および／または Mn^{2+} ； CrO_4^{2-} および／または $Cr_2O_7^{2-}$ ；などを含む；30：負荷または電源。

【図3】図3は、 Br_2 を添加した10% MeOH：MeCN中の $C_2MPyrBr$ のラマンスペクトルデータを示す。ラベルの説明：a) バックグラウンドからの信号、b) 対称トリブロミド伸縮振動 (160 cm^{-1})、c) Br_3^- (197 cm^{-1}) および Br_5^- (208 cm^{-1}) 由来の重畳反対称伸縮振動、d) 対称ペンタブロミド伸縮振動 (256 cm^{-1})。

【図4a】図4は、ブロミドの添加量を増加させながらイオン液体カチオンを変えることによるポリブロミド形成効率 (Br_5^- ： Br_3^- 対称ラマン伸縮振動の比率) を示す；(a) エチル置換カチオン、(b) ブチル置換カチオン、(c) ヘキシルまたはオクチル置換カチオン。破線は見易くするために過ぎない。

【図4b】図4は、ブロミドの添加量を増加させながらイオン液体カチオンを変えることによるポリブロミド形成効率 (Br_5^- ： Br_3^- 対称ラマン伸縮振動の比率) を示す；(a) エチル置換カチオン、(b) ブチル置換カチオン、(c) ヘキシルまたはオクチル置換カチオン。破線は見易くするために過ぎない。

【図4c】図4は、ブロミドの添加量を増加させながらイオン液体カチオンを変えること

10

20

30

40

50

によるポリブロミド形成効率 ($\text{Br}_5^- : \text{Br}_3^-$ 対称ラマン伸縮振動の比率) を示す; (a) エチル置換カチオン、(b) ブチル置換カチオン、(c) ヘキシルまたはオクチル置換カチオン。破線は見易くするために過ぎない。

【図5】図5は、(a) より高次のポリブロミドを形成し易い方向に配列した調査したカチオン; および (b) 1 L カチオンアルキル鎖長のポリブロミド形成効率に対する影響を示す。

【図6】図6は、イオン性結合エネルギーに関する臭素封鎖性能の観察された傾向を示す。

【図7】図7は、10% MeOD : CD_3CN 中の濃度の関数として、 C_2MpyrBr の C 2 プロトンの化学シフトを示す。

【図8】図8は、銀ワイヤーによりポテンシオスタットに接続された、 4 cm^2 の幾何学的表面積を有するカーボン紙電極上に亜鉛源として溶解した10重量%の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む20重量%の PVdF-HFP でゲル化された $[\text{C}_8\text{Py}] \text{NTf}_2$ イオン液体を含む「亜鉛側」の電極を示す。

【図9】図9は、銀ワイヤーによりポテンシオスタットに接続された、 4 cm^2 の幾何学的表面積を有するカーボン紙電極上に臭素源として溶解した8.8重量%の ZnBr_2 を含む20重量%の PVdF-HFP でゲル化された $[\text{P}_{8,4,4,4}] \text{Br}$ イオン液体を含む「ブロミド側」の電極を示す。

【図10】図10は、4回スキャンした2電極サイクリックボルタンメトリ (CV) 実験の結果を示す。図9の臭素側電極を作用電極として設定し、図8の亜鉛側電極を対向電極および疑似参照電極として設定した。

【図11】図11は、図10に使用した試験用セルの充電/時間プロットで、35分後に50%の充電 (16 C と等価) が達成されたことを示す (左側の図)。また、試験電池にわたり0 V の電位を設定することにより得られたモデル放電曲線を示し (右側の図)、これは、18分の「放電」時間後に1 C 未満が流れ、およそ6%の電気活性種の戻りに相当することを示す。

【図12】図12は、図11に示す50%充電後の、銀ワイヤーによりポテンシオスタットに接続された、 4 cm^2 の幾何学的表面積を有するカーボン紙電極上に亜鉛源として溶解した10重量%の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を含む20重量%の PVdF-HFP でゲル化された $[\text{C}_8\text{Py}] \text{NTf}_2$ イオン液体を含む「亜鉛側」の電極を示す。

【図13】図13は、図11に示す50%充電後の、銀ワイヤーによりポテンシオスタットに接続された、 4 cm^2 の幾何学的表面積を有するカーボン紙電極上に臭素源として溶解した8.8重量%の ZnBr_2 を含む20重量%の PVdF-HFP でゲル化された $[\text{P}_{8,4,4,4}] \text{Br}$ イオン液体を含む「ブロミド側」の電極を示す。

【図14】図14は、2つの半セル電極 (「臭素電極」および「亜鉛電極」) を示し、それぞれ、チタンメッシュ電極と接触しているゲル化イオン液体ゲル (実施例8に記載のように、PVdF-HFP 溶液中の $[\text{OMIM}] \text{NTf}_2$ および $[\text{OMIM}] \text{Br}$ を含む) を含み、Sydney 大学で設計および製造されたテフロン (登録商標) 型に入れられている。

【図15】図15は、片方の半セル中のイオン液体ゲルがもう一方の半セルのイオン液体ゲルと接触するようにくっつけられた図14の2つの半セルを示す。2つの半電池は一緒に密閉され、外部回路に接続されて、eDAQ ポテンシオスタットを用いる電気化学分析を可能にする。

【図16】図16は、表2のセル1に対する、(a) サイクル試験前ボルタモグラム、(b) サイクル試験後ボルタモグラム、(c) 20分充電サイクル、および (d) 20分放電サイクルを示す。

【図17】図17は、表2のセル2に対する、(a) サイクル試験前ボルタモグラム、(b) サイクル試験後ボルタモグラム、(c) 20分充電サイクル、および (d) 20分放電サイクルを示す。

【図18】図18は、表2のセル3に対する、(a) サイクル試験前ボルタモグラム、(

10

20

30

40

50

b) サイクル試験後ボルタモグラム、(c) 20分充電サイクル、および(d) 20分放電サイクルを示す。

【図19】図19は、表2のセル4に対する、(a) サイクル試験前ボルタモグラム、(b) サイクル試験後ボルタモグラム、(c) 20分充電サイクル、および(d) 20分放電サイクルを示す。

【図20】図20は、表2のセル5に対する、(a) サイクル試験前ボルタモグラム、(b) サイクル試験後ボルタモグラム、(c) 20分充電サイクル、および(d) 20分放電サイクルを示す。

【図21】図21は、表2のセル6に対する、(a) サイクル試験前ボルタモグラム、(b) サイクル試験後ボルタモグラム、(c) 20分充電サイクル、および(d) 20分放電サイクルを示す。

10

【図22】図22は、表2のセル2に対する、20分充電後(上段の図)および20分放電後(下段の図)の充電/時間プロットを示し、放電時に全電池充電量の58%が回復されることを示す。

【発明を実施するための形態】

【0055】

定義

本出願で使用される場合、単数形(「a」、「an」および「the」)は、文脈がそうでないことを明確に示さない限り、複数の参照対象を包含する。例えば、「追加の溶解レドックス種」という表現は、1種の追加の溶解レドックス種を含み、また、2種以上の追加の溶解レドックス種も含む。

20

【0056】

本明細書で使用する時、「含む(comprising)」という用語は、「含む(including)」を意味する。さらに、「含む(comprising)」という語の変形、例えば「含む(comprise)」および「含む(comprises)」は、それに対応して変化する意味を有する。したがって、例えば、ゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を「含む」ゲル化イオン液体フィルムは、ゲルマトリックス中に封入されたそのイオン液体のみから構成でき、または1種または複数種の追加の成分(例えば、追加の溶解レドックス種、電解質種など)を含んでもよい。

【0057】

30

本明細書において、記載した数値に関連して「約(about)」という用語の使用は、記載数値および記載値のプラスまたはマイナス10%以内の数値を含むことは理解されよう。

【0058】

本明細書における、「の間(between)」という用語の使用は、数値の範囲に言及する場合、その範囲の各終点の数値を包含することは理解されよう。例えば、80℃と150℃の間の温度は、80℃の温度および150℃の温度を含む。

【0059】

「ゲル化イオン液体」および「イオノゲル」という用語は、本明細書では互換的に用いられ、ゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を意味し、イオノゲルが層またはフィルムの形態であることが文脈から自明である場合は、「ゲル化イオン液体フィルム」および「イオノゲル」という用語もまた互換的に用いられる。

40

【0060】

本明細書における先行技術文献、またはそれらの文献に由来するまたはそれに基づく本明細書における記載のいずれの説明も、その文献または由来する記載が当該技術の共通の一般的知識の一部であるということを承認するものではない。

【0061】

説明の目的のために、本明細書で参照されている全ての文献は、特に指示がない限り、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0062】

50

詳細な説明

本発明は、導電性表面、例えば、電極と接触しているゲル化イオン液体フィルムを含むアセンブリに関し、ゲルの固体様特性によりフィルムを物理的に導電面上に固定することが可能となり、他方で、フィルム内に封入されたイオン液体の液体様特性により電荷保持種の移動が可能となる。このようなアセンブリは、様々な用途、例えば、電解槽の形成に向いている。本発明によるアセンブリは、フロー電池システムに対する代替システムとして特に適する。

【0063】

ゲル化イオン液体フィルム

本発明は、例えば、電気化学セル（例えば、電池）における使用に好適なアセンブリを提供する。アセンブリは導電性表面と接触しているゲル化イオン液体フィルムを含んでよい。ゲル化イオン液体フィルムは、ゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を含んでよい。

【0064】

ゲル化剤／ゲルマトリックス

ゲルマトリックス中へのイオン液体の封入は、任意の好適な技術を使用して実現できる。例えば、イオン液体を予め形成されたゲルマトリックスに添加し、このイオン液体がその後マトリックス中に封入されるようにできる。あるいは、ゲルマトリックス前駆物質またはゲル化剤をイオン液体と組み合わせて、その結果ゲルマトリックスがイオン液体中またはその周りに生じ、それによりイオン液体を封入するようにできる。

【0065】

予め集積されたゲルマトリックスの非限定的例には、シリカゾルゲルが含まれ、これは、任意の好適なテンプレートイオン液体中での任意の好適なトリアルコキシシラン（例えば、トリメトキシシランまたはトリエトキシシラン）の酸触媒重合により調製できる。既知の構造的特性、例えば、孔径および細孔容積、粒径、表面積などを有するシリカゾルゲルを合成する方法は、当技術分野において既知であり（例えば、Menyen, V. ; Cool, P. Vansant, E. F. “Verified Syntheses of mesoporous materials” Micropor. Mesopor. Mater. 2009, 125, 170–223）、同様に、適切なテンプレートイオン液体も既知である（例えば、Antionetti, M. ; Kuang, D. ; Smarsly, B. ; Zhou, Y. “Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures” Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 4988–4992 ; Trewyn, B. G. ; Whitman, C. M. ; Lin, V. S. –Y. “Morphological control of room-temperature ionic liquid templated mesoporous silica nanoparticles for controlled releases of antibacterial agents” Nano Lett. 2004, 4, 2139–2143 ; Wang, T. ; Kaper, H. ; Antionetti, M. ; Smarsly, B. “Templating behaviour of a long-chain ionic liquid in the hydrothermal synthesis of mesoporous silica” Langmuir 2007, 23, 1489–1495 ; Yuen, A. K. L. ; Heinroth, F. ; Ward, A. J. ; Masters, A. F. ; Maschmeyer, T. “Novel bis(methylimidazolium)–alkane bolaamphiphiles as templates for supermicroporous and mesoporous silicas” Micropor. Mesopor. Mater. 2012, 148, 62–72）。テンプレートイオン液体は任意の好適なイオン液体であってよく、例えば、本明細書の「イオン液体」の見出しのセク

10

20

30

40

50

ションで記載のイオン液体であってよい。テンプレートイオン液体はゲルマトリックス中に封入されたイオン液体であってよく、またはテンプレートイオン液体は、当該技術分野において既知の方法を使用して、例えば、ゾルゲルをか焼してテンプレートイオン液体を除去し、その後、例えば、インシピエントウェットネス含浸法により異なるイオン液体を導入して、本明細書の「イオン液体」の見出しのセクションに記載のイオン液体で置換してもよい。

【0066】

イオン液体と組み合わせてゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を形成できるゲルマトリックス前駆物質またはゲル化剤の非限定的例は、イオンー双極子相互作用、双極子ー双極子相互作用、および分散力、例えば、水素結合、 π - π スタッキング相互作用、またはこれらの任意の組み合わせを含むが限定されない、1種または複数種の分子間力により安定化される3Dネットワークを形成できる任意の物質を、単独でまたは1種または複数種のイオン液体と組み合わせて、含んでよい。したがって、適切なゲルマトリックス前駆物質またはゲル化剤は、ヒドロキシ置換有機化合物、多糖類、ジペプチド、タンパク質、ポリマー、カーボンナノチューブおよび官能化シリカノスフェア、および「イオン液体」の見出しのセクションに記載のイオン液体と混合する場合には任意選択で前述の物質のいずれを含んでもよい。ゲルマトリックス前駆物質またはゲル化剤は、純粋な形態の液体であってよく、または固体であってよい。

【0067】

例えば、ゲルマトリックス前駆物質またはゲル化剤は、単独でまたは1種または複数種のイオン液体と組み合わせて、3D水素結合ネットワークを形成できる物質であってよい。したがって、このようなゲル化剤の非限定的例には、ヒドロキシ置換有機化合物が含まれる。任意の好適な有機化合物を使用でき、例えば、有機化合物はカルボン酸、例えば、長鎖($C_{13} \sim C_{21}$)カルボン酸または脂肪酸であってよい。脂肪酸 $C_{13} \sim C_{21}$ 鎖は、飽和または不飽和であってよく、および／または直鎖、分枝、または環式であってよい。脂肪酸は芳香族であってよい。脂肪酸は任意の他の適切な官能基を含んでよいが、1つまたは複数のヒドロキシル基を含むのが好ましい。したがって、適切なヒドロキシ置換有機化合物ゲル化剤の非限定的例は、モノ、ジまたはトリヒドロキシ置換脂肪酸、例えば、ヒドロキシパルミチン酸、ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシアラキジン酸、例えば、1,2-ヒドロキシステアリン酸を含んでよい。本発明では、上記ヒドロキシ置換有機化合物を、「イオン液体」の見出しのセクションに記載のイオン液体と組み合わせて、当該技術分野において既知の方法を使用してゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を形成できる(例えば、Voss, B. A.; Bara, J. E.; Gin, D. L.; Noble, R. D. "Physically gelled ionic liquids: solid membrane materials with liquidlike CO_2 gas transport" Chem. Mater. 2009, 21, 3027-3029)。

【0068】

適切なゲル化剤のその他の非限定的例としては、多糖類が挙げられる。任意の好適な多糖類を選択でき、例えば、ガラクトースモノマーもしくはそれらの誘導体、またはソルビトールモノマーもしくはそれらの誘導体、例えば、アガロースゲル、3,4-ジメチル-2,4-O-メチルベンジリデン-D-ソルビトールおよびその誘導体、ならびにグアーガムを含む多糖類が挙げられる。本発明では、上記多糖類を、「イオン液体」の見出しのセクションに記載のイオン液体と組み合わせて、当該技術分野において既知の方法を使用してゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を形成できる(例えば、Sun, S.; Song, J.; Feng, R.; Shan, Z. "Ionic liquid gel electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells" Electrochim. Acta 2012, 69, 51-55; Mohmeyer, N.; Wang, P.; Schmidt, H.-W.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. "Q

10

20

30

40

50

quasi-solid-state dye sensitized solar cells with 1, 3:2, 4-di-O-benzylidene-D-sorbitol derivatives as low molecular weight organic gelators" J. Mater. Chem. 2004, 14, 1905-1909)。

【0069】

適切なゲル化剤のさらなる非限定的例としては、ジペプチドが挙げられる。任意の好適なジペプチドを選択でき、例えば、フェニルアラニンもしくはその誘導体、ロイシンもしくはその誘導体、またはアスパラギンもしくはその誘導体、例えば、N-カルボベンジルオキシ-L-イソロイシルアミノオクタデカン、およびシクロ(L-β-3, 7-ジメチルオクチルアスパラギニル-L-フェニルアラニンを含むジペプチドが挙げられる。また、適切なゲル化剤には、タンパク質、例えば、コラーゲンまたはその誘導体を挙げることができ、その非限定的例にはゼラチンが含まれる。本発明では、上記ジペプチドおよび/またはタンパク質を、「イオン液体」の見出しのセクションに記載のイオン液体と組み合わせ、当該技術分野において既知の方法を使用してゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を形成できる(Hanabusa, K.; Fukui, H.; Suzuki, M.; Shirai, H. "Specialist Gelator for Ionic Liquids" Langmuir 2005, 10383-10390; Smith, N. W.; Knowles, J.; Albright, J. G.; Dzyuba, S. V. "Ionic liquid-assisted gelation of an organic solvent" J. Mol. Liquids 2010, 157, 83-87; Kubo, W.; Kambe, S.; Nakade, S.; Kitamura, T.; Hanabusa, K.; Wada, Y.; Yanagida, S. "Photocurrent-Determining Processes in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells Using Ionic Gel Electrolytes" J. Phys. Chem. B 2003, 107, 4374-4381; Hanabusa, K.; Hiratsuka, K.; Kimura, M.; Shirai, H. "Easy Preparation and Useful Character of Organogel Electrolytes Based on Low Molecular Weight Gelator" Chem. Mater. 1999, 11, 649-655; Voss, B. A.; Noble, R. D.; Gin, D. L. "Ionic Liquid Gel-Based Containment and Decontamination Coating for Blister Agent-Contacted Substrates" Chem. Mater. 2012, 24, 1174-1180)。

【0070】

適切なゲル化剤のさらなる非限定的例としては、アミドが挙げられる。任意の好適なアミドを選択でき、例えば、1種または複数種のアルカノイルアミノフェニル基を含むアミド、例えば、ビス(4-オクタノイルアミノフェニル)エーテル、およびビス(4-オクタノイルアミノフェニル)メタンを選択できる。本発明では、上記アミドを、「イオン液体」の見出しのセクションに記載のイオン液体と組み合わせ、当該技術分野において既知の方法を使用してゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を形成できる(例えば、Tan, L.; Dong, X.; Wang, H.; Yang, Y. "Gels of ionic liquid [C₄mim]PF₆ formed by self-assembly of gelators and their electrochemical properties" Electrochem. Commun. 2009, 11, 933-936)。

【0071】

適切なゲル化剤のまたさらなる非限定的例としては、ポリマーが挙げられる。任意の好

10

20

30

40

50

適なポリマーを選択でき、例えば、エチレンオキシド、メチルメタクリレート、スルホン化テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、および／またはフッ化プロピレン、例えば、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（メチルメタクリレート）、スルホン化テトラフルオロエチレン（Nafion（登録商標））、またはポリ（フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン）（PVdF-HFP）を含むポリマーまたはコポリマーを選択できる。本発明では、上記ポリマーを、「イオン液体」の見出しのセクションに記載のイオン液体と組み合わせて、当該技術分野において既知の方法を使用してゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を形成できる（例えば、Hong, S. U. ; Park, D. ; Ko, Y. ; Baek, I. “Polymer-ionic liquid gels for enhanced gas transport” Chem. Commun. 2009, 7227-7229; Yoon, J. ; Kang, D. ; Won, J. ; Park, J. -Y. ; Kang, Y. S. “Dye-sensitized solar cells using ion-gel electrolytes for long-term stability” J. Power Sources 2012, 210, 395-401; Delaney, J. Y. J. ; Liberski, A. R. ; Perelaer, J. ; Schubert, U. S. “A Practical Approach to the Development of Inkjet Printable Functional Ionogels- Bendable, Foldable, Transparent, and Conductive Electrode Materials” Macromol. Rapid. Commun. 2010, 31, 1970-1976）。

【0072】

適切なゲル化剤の追加の非限定的例としては、カーボンナノチューブおよびグラフェン（ドーブおよび非ドーブ）、官能化シリカノスフェア、およびシリカゾルゲルを挙げることができる。例えば、シリカノスフェアは、任意の好適な官能基、例えば、シラノール基またはプロピルアミン基で官能化できる。本発明では、カーボンナノチューブ、グラフェン（ドーブおよび非ドーブ）、または官能化シリカノスフェアを、「イオン液体」の見出しのセクションに記載のイオン液体と組み合わせて、当該技術分野において既知の方法を使用してゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を形成できる（カーボンナノチューブ：例えば、Fukushima, T. ; Kosaka, A. ; Ishimura, Y. ; Yamamoto, T. ; Takigawa, T. ; Ishii, N. ; Aida, T. Science 2003, 300, 2072-2074; 非ドーブグラフェン：Zhu, Jixin; Yang, Dan; Yin, Zongyou; et al., Small, 2014, 10 (17), 3480-3498; ドーブグラフェン：Wang, Xuewan; Sun, Gengzhi; Routh, Parimal; et al., Chemical Society Reviews, 2014, 43 (20), 7067-7098; 非官能化シリカノスフェア（すなわち、シラノール基）：例えば、Wang, P. ; Zakeeruddin, S. M. ; Comte, P. ; Exnar, I. ; Gratzel, M. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 1166-1167; Stathatos, E. ; Lianos, P. ; Zakeeruddin, S. M. ; Liska, P. ; Gratzel, M. Chem. Mater. 2003, 15, 1825-1829; Berginc, M. ; Hocevar, M. ; Opara Krašovec, U. ; Hinsch, A. ; Sastrawan, R. ; Topic, M. Thin Solid Films 2008, 516, 4645-4650; Shimano, S. ; Zhou, H. ; Honma, I. Chem. Mater. 2007, 19, 5216-5221; アミン官能化シリカノスフェア：例えば、Fang, Y. ; Zhang, J. ; Zhou, X. ; Lin, Y. ; Fang, S. Electrochim. Acta 2012, 68, 235-239; カルボン酸官能化シリカノスフェア：例えば、Fang, Y. ; Zhang, D. ; Zhou, X. ; Lin, Y. ; Fang, S. Electrochem. Commun. 2012, 16, 10-13; ポリマー

10

20

30

40

50

官能化シリカノスフェア：例えば、Ueno, K. ; Hata, K. ; Katakabe, T. ; Kondoh, M. ; Watanabe, M. J. Phys. Chem. B 2008, 112, 9013-9019; Ueno, K. ; Imaizumi, S. ; Hata, K. ; Watanabe, M. Langmuir 2009, 25, 825-831; Ueno, K. ; Inaba, A. ; Sano, Y. ; Kondoh, M. ; Watanabe, M. Chem. Commun. 2009, 3603-3605; Ueno, K. ; Inaba, A. ; Ueki, T. ; Kondoh, M. ; Watanabe, M. Langmuir 2010, 26, 18031-18038; Ueno, K. ; Sano, Y. ; Inaba, A. ; Kondoh, M. ; Watanabe, M. J. Phys. Chem. B 2010, 114, 13095-13103)。シリカゾルゲルは、本明細書の「イオン液体」の見出しのセクションで記載のような任意の好適なイオン液体中での任意の好適なトリアルコキシシラン（例えば、トリメトキシシランまたはトリエトキシシラン）の酸触媒重合により調製できる。

【0073】

イオン液体を封入するゲルマトリックスは、1種のゲル化剤を含んでよく、または任意の2種以上の本明細書で記載のゲル化剤を含んでよい。

【0074】

イオン液体

本発明によるゲルマトリックス中に封入されたイオン液体は、任意の好適なイオン液体であってよい。例えば、イオン液体は任意の好適なアニオン、例えば、ハロゲン、有機アニオンまたは無機アニオンからなる群から選択されるアニオンを含んでよい。適切なハロゲンアニオンの非限定的例としては、ブロミド、クロリド、およびヨージドが挙げられる。適切な有機アニオンの非限定的例としては、スルホニルイミドおよびカルボキシレート、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホニル）イミド、アセテート、プロピオネート、ペンタノエート、ヘキサノエートが挙げられる。好適な無機アニオンの非限定的例としては、フッ化ホスフェート、例えば、ヘキサフルオロホスフェート、トリス（ペンタフルオロ）トリフルオロホスフェートが挙げられる。

【0075】

イオン液体はさらに任意の好適なカチオン、例えば、アルキル置換ヘテロ環式化合物、アルキル置換ホスホニウムカチオンおよびアルキル置換アンモニウムカチオンからなる群から選択されるカチオンを含んでよく、アルキル基は任意の不飽和、飽和、直鎖、分岐、環式非芳香族、もしくは芳香族の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基または任意の不飽和、飽和、直鎖、分岐、環式非芳香族、もしくは芳香族の任意に置換されてもよい $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、例えば、エーテル置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であってよい。適切なアルキル置換ヘテロ環式化合物カチオンの非限定的例としては、アルキルピリジニウムカチオン、例えば、1-ブチルピリジニウム、1-オクチルピリジニウムおよび1-(2-ヒドロキシエチル)ピリジニウム；ジアルキルイミダゾリウムカチオン、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-(2-メトキシエチル)-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、および1-(1-メトキシメチル)-3-メチルイミダゾリウム；ならびにジアルキルピロリジニウムカチオン、例えば、1-メチル-1-エチルピロリジニウム、1-メチル-1-ブチルピロリジニウム、1-メチル-1-ヘキシルピロリジニウム、1-(2-メトキシエチル)-1-メチルピロリジニウムおよび1-(1-メトキシメチル)-1-メチルピロリジニウムが挙げられる。適切なアルキル置換ホスホニウムカチオンの非限定的例としては、テトラアルキルホスホニウムカチオン、例えば、テトラブチルホスホニウム、トリブチルオクチルホスホニウム、トリブチル(2-メトキシエチル)ホスホニウム、トリブチル-tert-ブチルホスホニウムおよびトリブチル(1-メトキシメチル)ホスホニウム；ならびにテトラアルキルアンモニウムカチオン、例えば、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリブチルオクチルアンモニウム、トリブチル(2-メトキシエチ

10

20

30

40

50

ル) アンモニウム、トリブチル(1-メトキシメチル) アンモニウムおよびトリブチル-tert-ブチルアンモニウムが挙げられる。

【0076】

本発明によるゲルマトリックス中に封入されたイオン液体は、それが接触される導電性表面に合わせて調整でき、例えば、導電性表面が活性電極の場合には、ゲルマトリックス中に封入されるイオン液体はそのイオン輸送能力で選択でき、また、導電性表面が不活性電極である場合は、ゲルマトリックス中に封入されるイオン液体は導電性表面から放出される種と化学的に相互作用するその能力で選択できる。

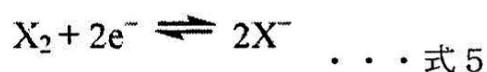
【0077】

不活性電極と接触するゲル中への封入に適用可能で適切な非制限的イオン液体は、アルキル置換ヘテロ環式ハライド、アルキル置換ホスホニウムハライドおよびアルキル置換アンモニウムハライドからなる群から選択できる。例えば、ハライドはブロミドであってよい。このようなイオン液体の非限定的例としては、下記が挙げられる。1-ブチルピリジニウムブロミド、1-オクチルピリジニウムブロミド、1-(2-ヒドロキシエチル)ピリジニウムブロミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(2-メトキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(1-メトキシメチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムブロミド、1-メチル-1-エチルピロリジニウムブロミド、1-メチル-1-ブチルピロリジニウムブロミド、1-メチル-1-ヘキシルピロリジニウムブロミド、1-(2-メトキシエチル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(1-メトキシメチル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミド、トリブチルオクチルホスホニウムブロミド、トリブチル(2-メトキシエチル)ホスホニウムブロミド、トリブチル-tert-ブチルホスホニウムブロミド、トリブチル(1-メトキシメチル)ホスホニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリブチルオクチルアンモニウムブロミド、トリブチル(2-メトキシエチル)アンモニウムブロミド、トリブチル(1-メトキシメチル)アンモニウムブロミドおよびトリブチル-tert-ブチルアンモニウムブロミド。

【0078】

非限定的例であるが、不活性電極での化学反応が式5：

【化5】



で表され、式中、Xがハロゲン(例えば、Cl、BrまたはI)またはその他の任意の適切な酸化剤である場合、不活性電極と接触しているゲルマトリックス中に封入されるイオン液体は、イオン液体とX₂分子との相互作用を介してX₂を電極の表面近傍に固定化できる。したがって、不活性電極と接触しているゲル中への封入に特に好適である可能性が高いイオン液体としては、X⁻アニオンを有するアルキル置換ヘテロ環式カチオン、X⁻アニオンを有するアルキル置換ホスホニウムカチオンおよびX⁻アニオンを有するアルキル置換アンモニウムカチオンが挙げられる。理論に拘泥するものではないが、イオン液体中のX⁻アニオンの存在が、ポリハライド種、例えば、XがBrの場合、ポリブロミド種の形成の「シード」として機能でき、それが次に、ゲルマトリックス中に封入されたイオン液体中のX₂分子の固定化を支援するのかもしれない。さらに、これらの種類のカチオンは、遮蔽された局在型点電荷を有することができ、その結果、イオン対に対する高結合エネルギーおよびアニオン-カチオン対に対する低い二量体化エネルギーを有し得る。

【0079】

活性電極と接触するゲル中への封入に特に適する可能性の高い種類のイオン液体は、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホニル）イミド、ヘキサフルオロホスフェート、トリス（ペンタフルオロ）トリフルオロホスフェート、アセテート、プロピオネート、ペンタノエートおよびヘキサノエートを含むアニオンを有するアルキル置換ヘテロ環式カチオン、アルキル置換ホスホニウムカチオン、アルキル置換アンモニウムカチオンからなる群から選択できる。

【0080】

例えば、活性電極での化学反応が式1で表され、Mが任意の好適な金属、例えば、Li、Mg、Zn、Cu、Fe、Co、Mn、Crなどである場合、活性電極と接触しているゲルマトリックス中に封入されたイオン液体は M^{n+} イオンの移動を容易にできる。

10

【0081】

例えば、ゲルが不活性電極で酸化または還元され得る追加の溶解レドックス種をさらに含む場合には、活性電極と接触しているゲル中への封入に好適なイオン液体は、不活性電極と接触しているゲル中への封入に等しく好適であることが理解されよう。

【0082】

イオン液体を封入するゲルマトリックスは本明細書で記載の1種のイオン液体を含んでよく、または2種以上の異なるイオン液体の混合物を含んでよいことも理解されよう。例えば、第1の電極（例えば、負極）と接触しているゲルマトリックスは本明細書で記載の1種のイオン液体を封入でき、または2種以上の異なるイオン液体の混合物を封入でき、および／または第2の電極（例えば、正極）と接触しているゲルマトリックスは本明細書で記載の1種のイオン液体を封入でき、または2種以上のイオン液体の混合物を封入できる。第1の電極と接触しているゲルマトリックス中の1種または複数種の封入されたイオン液体（単一または複数）は、第2の電極と接触しているゲルマトリックス中の1種または複数種の封入されたイオン液体（単一または複数）とは異なってよい。2種の異なるイオン液体（「A」および「B」と表す）の混合物が使用され、それぞれの「A」および「B」が「イオン液体」の見出しのセクションで記載のイオン液体であり、かつ「A」および「B」が異なっている場合、ゲルマトリックス中のイオン液体「A」の重量による比率は約0.1重量%～約50重量%の間であってよく、およびゲルマトリックス中のイオン液体「B」の重量による比率は約50重量%～約99.9重量%の間であってよい。例えば、ゲルマトリックスは、約50重量%のイオン液体「A」および約50重量%のイオン液体「B」を含むイオン液体混合物を含んでよく、または約40重量%のイオン液体「A」および約60重量%のイオン液体「B」を含むイオン液体混合物を含んでよく、または約30重量%のイオン液体「A」および約70重量%のイオン液体「B」を含むイオン液体混合物を含んでよく、または約20重量%のイオン液体「A」および約80重量%のイオン液体「B」を含むイオン液体混合物を含んでよく、または約1重量%のイオン液体「A」および約99重量%のイオン液体「B」を含むイオン液体混合物を含んでよく、または約40重量%のイオン液体「A」および約60重量%のイオン液体「B」を含むイオン液体混合物を含んでよい。一実施形態では、イオン液体「A」はジアルキルイミダゾリウムハライド、例えば、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムブロミドであり、イオン液体「B」はジアルキルイミダゾリウムスルホニルイミド、例えば、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドである。したがって、電極（例えば、不活性電極または活性電極）と接触しているゲルマトリックスは、約50重量%の $[OMIM]NTf_2$ （オクチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド）および50重量%の $[OMIM]Br$ （1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムブロミド）の混合物を含んでよい。

20

30

40

【0083】

不活性電極と接触している、例えば、不活性負極および／または不活性正極と接触しているゲル中への封入に特に好適なイオン液体は、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムブロミド（ $[OMIM]Br$ と略記）、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（ $[OMIM]NTf_2$ と略記）、および上述

50

のようなそれらの混合物からなる群から選択できる。

【0084】

一実施形態では、2種以上のイオン液体が同じゲルマトリックス中に封入される場合、得られるイオン液体混合物は共融混合物であってよい。

【0085】

臭素封鎖イオン液体

上述のように、ゲルマトリックス中に封入されるイオン液体は、導電性表面から放出される種と化学的に相互作用するその能力で選択できる。一実施形態では、イオン液体は、導電性表面から放出される特定の種を封鎖する、または結合、接着するまたはさもなければ化学的に固定化するその能力で選択できる。例えば、種はハライド、例えば、臭素 (Br_2) であってよく、ハライド、例えば、臭素 (Br_2) の封鎖はポリハライド種、例えば、ポリブロミドの形成を介して実現できる。したがって、本発明により選択されるイオン液体、より具体的には、正極と接触しているゲル化イオン液体フィルム中への封入のために選択されるイオン液体は、ポリハライド、例えば、ポリブロミドの形成を促進できる。適切なイオン液体の非限定的な例、およびこの目的に対する適合性に関して他のイオン液体を選別するための非限定的な方法を実施例1で概説している。

【0086】

例えば、ポリハライド、例えば、ポリブロミドの形成を促進できるイオン液体としては、アルキル置換ヘテロ環式ハライド、アルキル置換ホスホニウムハライドおよびアルキル置換アンモニウムハライドを挙げることができる。例えば、ハライドがブロミドである場合、ポリブロミドの形成を促進できるイオン液体の非限定的例としては、下記を挙げることができる。1-ブチルピリジニウムブロミド、1-オクチルピリジニウムブロミド、1-(2-ヒドロキシエチル)ピリジニウムブロミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(2-メトキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-(1-メトキシメチル)-3-メチルイミダゾリウムブロミド、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムブロミド、1-メチル-1-エチルピロリジニウムブロミド、1-メチル-1-ブチルピロリジニウムブロミド、1-メチル-1-ヘキシルピロリジニウムブロミド、1-(2-メトキシエチル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、1-(1-メトキシメチル)-1-メチルピロリジニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミド、トリブチルオクチルホスホニウムブロミド、トリブチル(2-メトキシエチル)ホスホニウムブロミド、トリブチル-tert-ブチルホスホニウムブロミド、トリブチル(1-メトキシメチル)ホスホニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリブチルオクチルアンモニウムブロミド、トリブチル(2-メトキシエチル)アンモニウムブロミド、トリブチル(1-メトキシメチル)アンモニウムブロミドおよびトリブチル-tert-ブチルアンモニウムブロミド。理論に拘泥するものではないが、これらのイオン液体中の Br^- アニオンの存在は、ポリブロミド種の形成に対する「シード」の機能を果たすことができ、これらのイオン液体中のカチオンは、遮蔽された局在型点電荷を有することができる、その結果、イオン対に対する高結合エネルギーおよびアニオン-カチオン対に対する低い二量体化エネルギーを有する。

【0087】

ゲル化イオン液体

イオン液体を封入するゲルマトリックスは、イオン液体の質量に対する、任意の好適な質量比率のゲルマトリックス前駆物質/ゲル化剤を含んでよい。例えば、イオン液体を封入するゲルマトリックスは、約1重量%~約30重量%のゲルマトリックス前駆物質、ゲル化剤、または予め集積されたゲルマトリックスを含んでよく、例えば、ゲルマトリックスは約1重量%~約10重量%、または約10重量%~約20重量%、または約20重量%~約30重量%のゲルマトリックス前駆物質、ゲル化剤、または予め集積されたゲルマトリックスを含んでよい。ゲルマトリックス前駆物質/ゲル化剤または予め集積されたゲ

ルマトリックスの質量の、イオン液体の質量に対する比率は、ゲルの形成に先立って測定でき、したがって、これらの値は最終ゲルまたはゲル化イオン液体フィルム生成物中で変化する可能性がある。

【0088】

イオン液体を封入するゲルマトリックスは、任意の好適な電解質塩をさらに含んでもよい。電解質塩としては、例えば、ハロゲンイオンおよびIまたはII族金属イオン、例えば、塩化ナトリウムを挙げることができる。電解質塩は、ゲルマトリックス中に封入されたイオン液体に可溶性であってよい。電解質塩はゲルマトリックスの合成中にゲル化剤およびイオン液体に添加でき、またはゲルマトリックスが形成されるとすぐに、ゲルマトリックス中に受動的に拡散させてもよい。ゲルマトリックス中の電解質塩の質量比率は0重量%〜約20重量%であってよく、例えば、ゲルマトリックス中の電解質塩の質量比率は0重量%〜約5重量%の間、または約5重量%〜約10重量%の間、または約10重量%〜約20重量%の間であってよく、例えば、0重量%、約5重量%、約10重量%、約15重量%または約20重量%であってよい。

【0089】

イオン液体を封入するゲルマトリックスまたはゲル化イオン液体フィルムは、任意の好適な追加の溶解レドックス種をさらに含んでもよい。ゲルマトリックスまたはゲル化イオン液体フィルム中の追加の溶解レドックス種は、ゲルマトリックスまたはフィルムが接触する導電性表面に応じて選択できる。例えば、活性電極での化学反応が式1で表され、Mが任意の好適な金属、例えば、レドックス活性金属、遷移金属、またはIもしくはII族金属、例えば、Li、Mg、Zn、Cu、Fe、Co、Mn、Crなどである場合、追加の溶解レドックス種は、 M^{n+} イオン、例えば、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 $Cu^{+/2+}$ 、 $Fe^{2+/3+}$ 、 $Co^{2+/3+}$ 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} などであってよい。別の非限定的例では、不活性電極での化学反応が同様に式1で表され、Mが任意の好適な金属、例えば、レドックス活性金属、遷移金属、またはIもしくはII族金属、例えば、Li、Mg、Zn、Cu、Fe、Co、Mn、Crなどである場合、追加の溶解レドックス種は、 M^{n+} イオン、例えば、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 $Cu^{+/2+}$ 、 $Fe^{2+/3+}$ 、 $Co^{2+/3+}$ 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} などであってよい。追加の溶解レドックス種は、ゲルマトリックスおよび／またはその中に封入されたイオン液体中に、および／または生じたゲル化イオン液体フィルム中に任意の好適な濃度で存在してよい。追加の溶解レドックス種は、任意の好適な対イオン、例えば、無機の対イオン、例えば、アセテート、ナイトレート、もしくはスルフェート、または有機対イオン、例えば、トリフレート（トリフルオロメタンスルホネート）を有してよい。一実施形態では、追加の溶解レドックス種は $Zn(OTf)_2$ である。不活性電極での化学反応が式2で表され、Rが任意の好適な酸化剤、例えば、ハロゲン（例えば、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 ）、酸素、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、過塩素酸塩、などであり、 R^{n-} がRの還元型である場合、ゲルマトリックス中の追加の溶解レドックス種はRであってよく、および／または R^{n-} 種であってよく、例えば、ゲルマトリックス中の追加の溶解レドックス種は Cl_2 および／または Cl^- ； Br_2 および／または Br^- ； I_2 および／または I^- ； MnO_4^- および／または Mn^{2+} ； CrO_4^{2-} および／または $Cr_2O_7^{2-}$ ；などであってよい。ゲルマトリックス中の追加の溶解レドックス種が R^{n-} である場合、 R^{n-} は、任意の好適な対イオンを有してよい。例えば、対イオンは金属カチオン、例えば、大きな負の標準還元電位を有する金属カチオン、例えば、 Li^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、または Mg^{2+} であってよい。したがって、一実施形態では、追加の溶解レドックス種はLiBrである。

【0090】

イオン液体を封入するゲルマトリックスおよび／またはゲル化イオン液体フィルムは、上述の1種の追加の溶解レドックス種を含んでよく、または上述の2種以上の追加の溶解レドックス種を含んでよい。例えば、ゲルマトリックス中の追加の溶解レドックス種は、R種（例えば、 Br_2 ）を含んでよく、また、 R^{n-} 種（例えば、溶解したLiBrの形態の）も含んでよく、また、任意選択で、 M^{n+} イオン、例えば、任意の好適な対イオン、例えば、アセテート、ナイトレート、スルフェート、またはトリフレート（トリフルオロメ

10

20

30

40

50

タンズルホネート)を有する Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 $\text{Cu}^{+/2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 、 $\text{Co}^{2+/3+}$ 、 Mn^{2+} または Cr^{3+} をさらに含んでよい。

【0091】

追加の溶解レドックス種は、ゲルマトリックスおよび／またはその中に封入されたイオン液体中、および／またはゲル化イオン液体フィルム中に任意の好適な濃度で存在してよい。ゲルマトリックスまたはフィルム中の追加の溶解レドックス種の質量比率は、0重量%～約20重量%であってよく、例えば、ゲルマトリックスまたはフィルム中の追加の溶解レドックス種の質量比率は0重量%～約5重量%の間、または約5重量%～約10重量%の間、または約10重量%～約20重量%の間であってよく、例えば、ゲルマトリックスまたはフィルム中の追加の溶解レドックス種の質量比率は0重量%、約1重量%、約2重量%、約3重量%、約4重量%、約5重量%、約6重量%、約7重量%、約8重量%、約9重量%、約10重量%、約15重量%または約20重量%であってよい。

10

【0092】

このセクションで記載の追加の溶解レドックス種を、ゲルマトリックスの合成中にゲル化剤およびイオン液体に添加でき、またはゲルマトリックスが形成されるとすぐに、ゲルマトリックス中に受動的に拡散させてもよい。

【0093】

ゲルおよび／またはゲル化イオン液体フィルムは溶媒をさらに含んでもよい。例えば、溶媒がゲル化剤を溶解、膨潤または懸濁するために使用されている場合は、ゲルおよび／またはゲル化イオン液体フィルムは残留量または痕跡量のこの溶媒を含む場合がある。ゲルおよび／またはゲル化イオン液体フィルムが標準的な研究室条件下で固められる場合は、ゲルまたはゲル化イオン液体フィルム中の残留溶媒量は約0重量%～約25重量%の間、例えば、約0重量%～約5重量%の間、約5重量%～約10重量%の間、約10重量%～約15重量%の間、または約15重量%～約25重量%の間であってよい。任意の好適な溶媒を使用できる。例えば、溶媒は有機溶媒、例えば、電気化学セルの電気化学プロセスと干渉しないように、適切に広い電位窓を有する有機溶媒であってよい。例えば、溶媒はアセトンであってよく、またはアセトニトリルであってよい。

20

【0094】

ゲルは任意の好適な温度まで熱的に安定であってよく、例えば、ゲルは、少なくとも約150℃まで、少なくとも約160℃まで、または少なくとも約180℃まで安定であってよい。ゲルは任意の好適な電気化学的安定性を有してよく、例えば、ゲルは、レドックス対、例えば、 M/M^{n+} および R/R^{n-} レドックス対、例えば、 Zn/Zn^{2+} および Br_2/Br^- (Zn/Zn^{2+} では-0.83V、 Br_2/Br^- では1.07V)の電位窓よりも高い電気化学的安定性を有してよい。

30

【0095】

本発明により作製されたゲル化イオン液体の非限定的例を実施例2に示す。本発明により作製された追加の溶解レドックス種を含むゲル化イオン液体の非限定的例を実施例3、実施例4および実施例8に示す。

【0096】

ゲル化イオン液体フィルム (GILF)

40

本発明によるゲル化イオン液体フィルムは、ゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を含む。ゲルマトリックスは、「ゲル化剤／ゲルマトリックス」の見出しのセクションに記載されている通りであってよい。封入されたイオン液体は、「イオン液体」の見出しのセクションに記載されている通りであってよい。ゲル化イオン液体フィルムは、他の種、例えば、電解質塩および／またはその他の水性レドックス種を含んでよく、および／または「ゲル化イオン液体」の見出しのセクションに記載されているような特定の物理的および／または化学的特性を有してもよい。

【0097】

当業者なら、イオン液体を封入するゲルマトリックスはフィルムに成形でき、それにより、任意の好適なフィルム形成技術を使って、ゲル化イオン液体フィルムが得られること

50

を理解するであろう。

【0098】

アセンブリ

導電性表面

本明細書で記載のアセンブリは、導電性表面と接触しているゲル化イオン液体フィルムを含んでよい。接触は、例えば、混合物を導電性表面上に印刷することにより行うことができる。導電性表面は電気を伝導できる。導電性表面は電極、例えば、負極または正極であってよい。負極および／または正極は不活性であってよく、例えば、黒鉛（炭素）、ナノチューブ（炭素）、グラフェン複合材料（炭素）、または任意の非反応性金属、例えば、白金、金、チタン、またはこれらの混合物などであってよい。正極は不活性であることが好ましい。負極または正極は、あるいは活性（すなわち、反応性）であってよく、例えば、任意の好適な反応性金属、例えば、Fe、Zn、Ni、Cu、Mnなどの遷移金属であってよい。負極および正極は同一材料から作製されてもよい。例えば、一実施形態では、負極および正極の両方が黒鉛（炭素）、例えば、カーボン紙、またはグラフェン複合材料を含むか、またはそれらから構成される。別の実施形態では、負極および正極の両方が、チタン、例えば、チタンメッシュを含むか、またはそれらから構成される。このセクションならびに説明および請求項の他の場所で使われる場合、「負極」および「正極」という用語は、文脈により別義が示されない限り、負極および正極を含む完全な回路が自発的方向（すなわち、放電中）に動作している場合に、負極（すなわち、酸化の部位）および正極（すなわち、還元部位）を意味する。

10

20

【0099】

接触条件

導電性表面と接触しているゲル化イオン液体フィルムを含む本発明によるアセンブリは、任意の好適な方法を使用して製造できる。例えば、ゲル化イオン液体フィルムは、ゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を、当該技術分野において既知の、塗布、蒸発乾燥、浸漬コーティングなどのフィルム形成技術を使って、導電性表面に適用することにより導電性表面と接触させることができる。ゲルマトリックス中に封入されるイオン液体は、導電性表面と接触させる前に、フィルムに形成できる。あるいは、ゲルマトリックス中に封入されるイオン液体は、導電性表面に一旦適用した後にフィルムに形成でき、例えば、ゲルマトリックス中に封入されるイオン液体を前述のいずれかのフィルム形成技術を使って導電性表面に適用し、一方で、それを、例えば、約80℃～約150℃の間の温度で溶解し、その後、導電性表面上で固まらせてその表面上にゲル化イオン液体フィルムを形成できる。フィルムは、導電性表面の片側および／または片面に適用でき、または導電性表面の全ての側および／または全面に適用できる。

30

【0100】

ゲル化イオン液体フィルムと導電性表面との間の接触は、フィルムと表面との間の引力相互作用により強化できる。

【0101】

本発明によるアセンブリはまた、ゲル化剤およびイオン液体の混合物を導電性表面上に印刷することにより製造することもできる。任意の好適な印刷技術を使用でき、例えば、印刷はインクジェットおよび／または3D印刷であってよい。インクジェット／3D印刷技術が使われる場合、ゲル化剤およびイオン液体の混合物は導電性表面上に印刷または堆積できる。ゲル化剤およびイオン液体の混合物は、混合物硬化の前に印刷機により導電性表面上に堆積できる。このようにして、印刷機により、導電性表面上に既知のまたは調整可能な厚さのゲル化イオン液体フィルムの形成が可能となる。印刷は、導電性表面上にゲル化剤およびイオン液体の混合物の第1の層を堆積させることを含んでよく、または導電性表面上にゲル化剤およびイオン液体の混合物の第1および第2層を堆積させることを含んでよく、第2層が第1層の上に堆積され、かつ第2層が第1層と同じまたは第1層とは異なるゲル化剤および／またはイオン液体を含んでよい。印刷は、所望の厚さおよび／または層数が達成されるように、導電性表面上にゲル化剤およびイオン液体の混合物の第3

40

50

、第4、第5、またはそれに続く層を堆積させることをさらに含んでもよい。印刷は、導電性表面の片側および／または片面上にゲル化剤およびイオン液体の混合物の1つまたは複数の層を堆積させることを含んでよく、または導電性表面の全ての側および／または片面上にゲル化剤およびイオン液体の混合物の1つまたは複数の層を堆積させることを含んでよい。

【0102】

ゲル化イオン液体フィルムは約50 μm ～約10 mmの厚さ、例えば、約50 μm ～約1 mmの間、または約100 μm ～約10 mmの間、または約100 μm ～約1 mmの間、または約0.5 mm～約1 mmの間、または約1 mm～約5 mmの間、または約5 mm～約10 mmの間であってよい。

10

【0103】

ゲル化イオン液体フィルムは、導電性表面の表面積の100%まで、または導電性表面の表面積の約99%まで、または約95%まで、または約90%まで、約80%、約70%、約60%、または約50%まで覆うまたはコートすることができる。導電性表面が電極であり、電極が2つのかなり大きな表面積の面を含む場合、ゲル化イオン液体フィルムは、これらの面の片方または両方の表面積の100%まで、またはこれらの面の片方または両方の表面積の約99%まで、または約95%まで、または約90%まで、約80%、約70%、約60%、または約50%までコートすることができる。

【0104】

本発明によるおよびこのセクションで記載のようなアセンブリは、第1の導電性表面と接触している第1のゲル化イオン液体フィルムを含んでよく、第1のゲル化イオン液体フィルムはゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を含む。第1のゲル化イオン液体フィルムは、「ゲル化剤／ゲルマトリックス」の見出しのセクションに記載のゲルマトリックス、「イオン液体」の見出しのセクションに記載の封入されたイオン液体、および任意選択で他の種、例えば、「ゲル化イオン液体」の見出しのセクションに記載の電解質塩および／または追加の溶解水性レドックス種を含んでよい。第1の導電性表面は、「導電性表面」の見出しのセクションに記載の通りであってよく、また、「接触条件」の見出しのセクションに記載のように、第1のゲル化イオン液体フィルムは、第1の導電性表面と接触されていてよい。

20

【0105】

本発明によるおよびこのセクションに記載のアセンブリは、第2の導電性表面と接触している第2のゲル化イオン液体フィルムをさらに含んでよく、第2のゲル化イオン液体フィルムがゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を含み、かつ第1と第2の液体フィルムが相互に接触している。相互に接触する場合、第1と第2の液体フィルムは不混和性であってよい。第2のゲル化イオン液体フィルムは、「ゲル化剤／ゲルマトリックス」の見出しのセクションに記載のゲルマトリックス、「イオン液体」の見出しのセクションに記載の封入されたイオン液体、および任意選択で他の種、例えば、「ゲル化イオン液体」の見出しのセクションに記載の電解質塩および／または追加の溶解レドックス種を含んでよい。第2の導電性表面は、「導電性表面」の見出しのセクションに記載の通りであってよく、また、「接触条件」の見出しのセクションに記載のように、第2のゲル化イオン液体フィルムは、第2の導電性表面と接触されていてよい。第1の導電性表面が負極であり、第2の導電性表面が正極であることが好ましい。より好ましくは、負極は不活性負極であり、正極は不活性正極である。

30

40

【0106】

本発明によるおよびこのセクションで記載のアセンブリは、第3の導電性表面と接触している第3のゲル化イオン液体フィルムをまたさらに含んでよく、第3のゲル化イオン液体フィルムがゲルマトリックス中に封入された第3のイオン液体を含み、かつ第2と第3の液体フィルムが少なくとも部分的に接触している。相互に接触する場合、第2と第3の液体フィルムは不混和性であってよい。第3のゲル化イオン液体フィルムは、「ゲル化剤／ゲルマトリックス」の見出しのセクションに記載のゲルマトリックス、「イオン液体」

50

の見出しのセクションに記載の封入されたイオン液体、および任意選択で他の種、例えば、「ゲル化イオン液体」の見出しのセクションに記載の電解質塩および／または追加の溶解レドックス種を含んでよい。第3の導電性表面は、「導電性表面」の見出しのセクションに記載の通りであってよく、また、「接触条件」の見出しのセクションに記載のように、第3のゲル化イオン液体フィルムは、第2の導電性表面と接触されていてよい。第3の導電性表面は負極であることが好ましい。

【0107】

本発明では、第2と第3のゲル化イオン液体フィルムが接触している場合、第1と第3のゲル化イオン液体フィルムは相互に接触していない。したがって、一実施形態では、第1のゲル化イオン液体フィルムは第2のゲル化イオン液体フィルムの片方の面または側と接触しており、第2のゲル化イオン液体フィルム自体は、第2の導電性表面と接触しており、かつ第3のゲル化イオン液体フィルムは、第2のゲル化イオン液体フィルムの別の（例えば、対向してまたは平行に）面または側と接触している。

【0108】

本発明によるアセンブリは、第4の導電性表面と接触している第4のゲル化イオン液体フィルム、および任意選択で、第5導電性表面と接触している第5ゲル化イオン液体フィルム、第n番目の導電性表面と接触している第n番目のゲル化イオン液体フィルムまでをまたさらに含んでよい（nは正の整数）。本発明によるアセンブリは、導電性表面と接触している偶数のゲル化イオン液体フィルムを含むことが好ましい。したがって、一実施形態では、全ての第一の導電性表面が負極であり、全ての第2の導電性表面が正極である。

【0109】

電気化学セル
作製

本発明はまた、「アセンブリ」の見出しのセクションで上述されるようなアセンブリを含む電気化学セルを提供する。より具体的には、本発明は、少なくとも、第1の導電性表面と接触している第1のゲル化イオン液体フィルムおよび第2の導電性表面に接触している第2のゲル化イオン液体フィルムを含む電気化学セルを提供し、第1と第2のゲル化イオン液体フィルムがゲルマトリックス中に封入されたイオン液体を含み、かつ第1と第2の液体フィルムが相互に接触している。

【0110】

本発明はまた、第1の導電性表面と接触している第1のゲル化イオン液体フィルムおよび第2の導電性表面に接触している第2のゲル化イオン液体フィルムを含む電気化学セルを提供し、第1のゲル化イオン液体フィルムがゲルマトリックス中に封入された第1のイオン液体を含み、第2のゲル化イオン液体フィルムがゲルマトリックス中に封入された第2のイオン液体を含み、第1と第2の液体フィルムが少なくとも部分的に接触している。「部分的に接触している」という用語は、両方のフィルムで重なり合いの領域の大きさが等しいかまたはほぼ等しい場合に、少なくとも約30%重なり合っている、または少なくとも約40%、50%、60%、70%、80%、90%、99%、または約100%まで重なり合っている液体フィルムを意味し得る。

【0111】

「アセンブリ」の見出しのセクションで上述されるように、第1および／または第2のゲル化イオン液体フィルムは、「ゲル化剤／ゲルマトリックス」の見出しのセクションに記載のゲルマトリックス、「イオン液体」の見出しのセクションに記載の封入されたイオン液体、および任意選択で他の種、例えば、「ゲル化イオン液体」の見出しのセクションに記載の電解質塩および／またはその他の水性レドックス種を含んでよい。第1および／または第2の導電性表面は、「導電性表面」の見出しのセクションに記載の通りであってよく、また、「接触条件」の見出しのセクションに記載のように、第1および／または第2のゲル化イオン液体フィルムは、それぞれ、第1および／または第2の導電性表面と接触されていてよい。第1の導電性表面が負極であり、第2の導電性表面が正極であることが好ましい。より好ましくは、負極は活性負極であり、正極は不活性正極である。

【0112】

上記電気化学セルは、第3の導電性表面と接触している第3のゲル化イオン液体フィルムをさらに含んでよく、第3のゲル化イオン液体フィルムがゲルマトリックス中に封入された第3のイオン液体を含み、かつ第2と第3の液体フィルムが少なくとも部分的に接触している。相互に接触する場合、第2と第3の液体フィルムは不混和性であってよい。第3のイオン液体フィルムは、「ゲル化剤／ゲルマトリックス」の見出しのセクションに記載のゲルマトリックス、「イオン液体」の見出しのセクションに記載の封入されたイオン液体、および任意選択で他の種、例えば、「ゲル化イオン液体」の見出しのセクションに記載の電解質塩および／またはその他の水性レドックス種を含んでよい。第3の導電性表面は、「導電性表面」の見出しのセクションに記載の通りであってよく、また、「接触条件」の見出しのセクションに記載のように、第3のゲル化イオン液体フィルムは、第3の導電性表面と接触されていてよい。第3と第1の導電性表面が負極であり、第2の導電性表面が正極であることが好ましい。より好ましくは、負極は不活性負極であり、正極は不活性正極である。

10

【0113】

本発明によるアセンブリに関して上で概略を述べたように、本発明による電気化学セルは、第4の導電性表面と接触している第4のゲル化イオン液体フィルム、任意選択で第5導電性表面と接触している第5ゲル化イオン液体フィルム、および任意選択で第n番目の導電性表面と接触している第n番目のゲル化イオン液体フィルムまでをさらに含んでよい（nは正の整数）。

20

【0114】

したがって、電気化学セルは2つ以上のアセンブリ、例えば、2つ以上の交互する負極および／または正極を含んでよく、それぞれの負極および正極がそれ自身のゲル化イオン液体フィルムと接触している。隣接する負極および正極表面と接触しているゲル化イオン液体フィルムは、2つのゲル化イオン液体フィルム間のイオン輸送が可能となるように、相互間でも接触していることが好ましい。

【0115】

ゲル化イオン液体フィルムのゲルマトリックス中に封入されたイオン液体は交互にも配置でき、それにより、負極と接触しているゲルマトリックス中に封入されたイオン液体はある組成を有し、正極と接触しているゲルマトリックス中に封入されたイオン液体は別の組成を有する。好ましくは、負極と接触しているゲルマトリックス中に封入されたイオン液体は、正極と接触しているゲルマトリックス中に封入されたイオン液体と不混和性であり、それにより負極と接触しているゲル化イオン液体フィルムは正極と接触しているゲル化イオン液体フィルムと不混和性である。これにより、ゲル化イオン液体フィルムが相互に接触する際に相互混合するのを都合よく防ぐことができ、一方でその場合でもフィルム間のイオン輸送は可能である。いくつかの実施形態では、相互に混和性のイオン液体が負極および正極フィルム中で使用され、この場合には、ゲルフィルムはイオン液体を十分に固定化し、したがって、それらが相互混合または実質的に相互混合するのを防ぐ。

30

【0116】

ゲル化イオン液体フィルムはまた、相互に不混和性であってもよい。ゲル化イオン液体フィルムとの関係においては、「不混和性の」は、相互に接触している場合に、たとえフィルム間でイオン輸送が可能であっても、別のフィルムのゲルマトリックスとは物理的に異なるまたはそれから分離可能である1つのフィルムのゲルマトリックスを意味し得る。したがって、1つのフィルムのゲルマトリックスは、別のフィルムのゲルマトリックスと同じゲル化剤由来であってよいが、例えば、2つのフィルムが別々の合成であるために、相互に接触する際にフィルムが不混和性であってよい。例えば、第1と第2のゲル化イオン液体フィルムは相互に接触する際に不混和性であってよく、第2と第3のゲル化イオン液体フィルムは相互に接触する際に不混和性であってよい。ゲルマトリックス中に封入されたイオン液体が不混和性である場合、またはイオン液体が相互に混和性である場合に、ゲル化イオン液体フィルムは相互に不混和性であってよい。したがって、一実施形態では

40

50

、第1と第2の（または第2と第3の）ゲル化イオン液体フィルムは相互に混和性のイオン液体を含むが、フィルムそれ自体は、相互に接触する際に不混和性である。別の実施形態では、第1と第2の（または第2と第3の）ゲル化イオン液体フィルムは不混和性のイオン液体を含み、フィルムそれ自体は、相互に接触する際に不混和性である。

【0117】

アセンブリは、任意の好適な手段を使って、例えば、任意の好適な寸法および形状の任意の好適な導電性材料を使って、外部回路に接続できる。例えば、外部回路は、ワイヤー、例えば、1つまたは複数の外部装置、例えば、電流、電圧、および／または抵抗を測定する装置に接続する手段としての、または1つまたは複数の放電用の負荷に接続する手段としての、または1つまたは複数の再充電を可能にする電源に接続する手段としての金属ワイヤーを含んでよい。したがって、外部回路は、外部用途での消費のための電気エネルギーを輸送および／または加減する任意の好適な装置（単一または複数）を含んでよい。外部回路は、外部回路を通して負極または正極へのまたはそこからの電子流が可能となるように、任意の好適な方法、例えば、クランピング、溶着、または接着剤、例えば、エポキシ樹脂などによる固定、を使用して負極（単一または複数）および正極（単一または複数）に接続され得る。

【0118】

一実施形態では、それぞれのアセンブリにおける負極および正極は、平らなまたは実質的に平らな形状、例えば、平らな正方形または長方形シートまたは実質的に平らな正方形または長方形角柱であってよく、また、それぞれの負極または正極と接触しているゲル化イオン液体フィルムは、利用可能な負極または正極表面積の100%まで、または利用可能な負極または正極表面積の95%、90%、85%、80%、または70%までを覆ってよい。利用可能な負極または正極表面積は、負極または正極の合計表面積から、負極または正極を外部回路に接続するために、および／または負極または正極をスタックに支持するために必要な表面積を差し引いた表面積であってよい。例えば、それぞれの負極または正極と接触しているゲル化イオン液体フィルムは、それぞれの実質的に平らな表面の正極または負極の100%まで覆ってよく、任意選択で、それぞれの縁部または端面も覆ってよい。それぞれの負極および正極の寸法および形状は、同じであっても異なってもよい。ゲル化イオン液体フィルムのそれぞれの負極または正極上の%被覆面積は、同様に同じであっても異なってもよい。

【0119】

それぞれのアセンブリにおける負極および正極が実質的に平らな形状である場合、実質的に平らな表面が少なくとも部分的に接触するように、アセンブリを一緒に積層できる。例えば、積層配置は、負極の平らなまたは実質的に平らな表面が、その隣接する正極（単一または複数）の完全に平らなまたは実質的に平らな表面と接触するようであってよい。一実施形態では、負極の実質的に平らな表面がその隣接する正極（単一または複数）の実質的に平らな表面と部分的に接触し、かつスタック中の負極および正極は、負極が接触面積を越えて一方方向に伸び、正極が接触面積を越えて逆方向に伸びるように、交互に配置される。積層されたアセンブリは任意の好適な収納構造を使って包み込むことができる。

【0120】

アセンブリの作製方法

本発明はまた、前のセクションで記載のアセンブリを作製する方法を提供し、方法は、第1の導電性表面と接触している第1の封入されたイオン液体を含む第1のゲル化イオン液体フィルムを提供すること、および第2の導電性表面と接触している第2の封入されたイオン液体を含む第2のゲル化イオン液体フィルムを提供すること、および第1と第2のゲル化イオン液体フィルムを接触させることを含む。アセンブリを作製する方法において、「提供すること」は、適切な温度でゲル化剤（例えば、液化または固体ゲル化剤）をイオン液体と混合して混合物を生成すること、および混合物を固めさせ、それによりイオン液体が封入されたゲル化イオン液体フィルムを形成すること、および混合物またはゲル化イオン液体フィルムを導電性表面と接触させることを含んでよい。第1と第2（およ

び第3、第4、など)のゲル化イオン液体フィルムはこの方式で提供できる。

【0121】

ゲル化剤は、「ゲル化剤／ゲルマトリックス」の見出しのセクションに記載の通りであってよく、また、イオン液体は、「イオン液体」の見出しのセクションに記載の通りであってよい。

【0122】

アセンブリを作製する上記方法では、液化混合物を固まらせる前に、液化混合物を導電性表面と接触させることができる。そうすることで、ゲル化イオン液体フィルムが、それを導電性表面と接触させるまえに固化される場合と比べて、導電性表面の利用可能な表面積のより大きな比率が液化混合物（したがって、ゲル化イオン液体フィルム）で覆われ、したがって、液化混合物と相互作用できる。接触は、例えば、混合物を第1の導電性表面上に印刷することにより行われる。

10

【0123】

第1の導電性表面が負極であり、第2の導電性表面が正極であることが好ましい。

【0124】

上記方法は、第3の封入されたイオン液体を含み第3の導電性表面と接触している第3のゲル化イオン液体フィルムを提供すること、および第2と第3のゲル化イオン液体フィルムを接触させることをまたさらに含んでよい。第3の導電性表面は負極であることが好ましい。

【0125】

上の「イオン液体」の見出しのセクションに記載のように、第1、第2および／または第3のイオン液体のいずれか1つまたは複数は、ブロミド、クロリド、ヨージド、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、ビス（フルオロスルホニル）イミド、アセテート、プロピオネート、ペンタノエート、ヘキサノエート、ヘキサフルオロホスフェート、およびトリス（ペンタフルオロ）トリフルオロホスフェートの内のいずれか1種または複数種から選択されるアニオン、および／または1-ブチルピリジニウム、1-オクチルピリジニウム、1-（2-ヒドロキシエチル）ピリジニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ペンチル-3-メチルイミダゾリウム、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム、1-（2-メトキシエチル）-3-メチルイミダゾリウム、1-（1-メトキシメチル）-3-メチルイミダゾリウム、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、1-メチル-1-エチルピロリジニウム、1-メチル-1-ブチルピロリジニウム、1-メチル-1-ヘキシルピロリジニウム、1-（2-メトキシエチル）-1-メチルピロリジニウム、1-（1-メトキシメチル）-1-メチルピロリジニウム、テトラブチルホスホニウム、トリブチルオクチルホスホニウム、トリブチル（2-メトキシエチル）ホスホニウム、トリブチル-tert-ブチルホスホニウム、トリブチル（1-メトキシメチル）ホスホニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリブチルオクチルアンモニウム、トリブチル（2-メトキシエチル）アンモニウム、トリブチル（1-メトキシメチル）アンモニウム、およびトリブチル-tert-ブチルアンモニウムの内のいずれか1種または複数種から選択されるカチオンを含んでよい。第1、第2および／または第3のゲル化イオン液体フィルムは、任意選択で、他の種、例えば、「ゲル化イオン液体」の見出しのセクションに記載されているような電解質塩および／またはその他の水性レドックス種を含んでよい。第1、第2および／または第3の導電性表面は、「導電性表面」の見出しのセクションに記載の通りであってよく、また、第1、第2および／または第3のゲル化イオン液体フィルムは、「接触条件」の見出しのセクションに記載のように、それぞれ、第1、第2および／または第3の導電性表面と接触されていてよい。

20

30

40

【0126】

実施例

本発明について、以降で具体的な実施例を参照して説明するが、これは、多少なりとも限定であると解釈されるべきものではない。

50

【0127】

実施例1：イオン液体ポリブロミド組成物の合成とキャラクタリゼーション

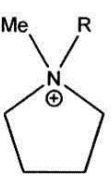
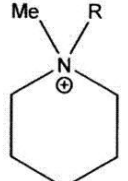
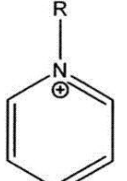
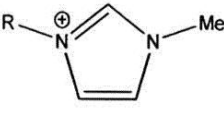
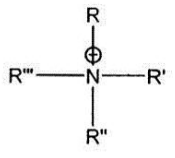
この実施例は、ポリブロミド種を形成可能な様々なイオン液体カチオンの研究の結果を示す（スキーム1を参照）。臭素封鎖剤（BSA） $[\text{C}_2\text{MPyr}] \text{Br}$ をモデルとして使用し、環状構造1-アルキル-1-メチルピペリジニウム（ C_2MPipBr ）、その芳香族類似体、1-エチルピリジニウム（ $[\text{C}_2\text{Py}] \text{Br}$ ）およびそのエトキシ置換類似体、1-（2-ヒドロキシエチル）ピリジニウム（ $[\text{C}_2\text{OHPy}] \text{Br}$ ）およびアルキルアンモニウムブロミド塩（ $[\text{N}_{n,n,n,n}] \text{Br}$ ）を調査した。

【0128】

【表1】

10

スキーム1

構造					
略称	C_nMPyrBr	C_nMPipBr	C_nPyBr	C_nMIMBr	$\text{N}_{n,n,n,n}\text{Br}$
R =	$\text{C}_{2/4/6}\text{H}_{5/9/13}$	$\text{C}_{2/4/6}\text{H}_{5/9/13}$	$\text{C}_2\text{H}_5/\text{C}_2\text{OH}$	$\text{C}_{2/4/6}\text{H}_{5/9/13}$	$\text{C}_{2/4/8}\text{H}_{5/9/17}$

20

(a) イオン液体合成：テトラエチルおよびテトラブチルアンモニウムブロミドをSigma Aldrichから購入した。その他のイオン液体を、文献の方法（Burrell, A. K., et al., The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. Green Chemistry, 2007. 9 (5): p. 449-454）に従って、それぞれのプロモアルカン（Sigma Aldrich）を使って、所定の三級アミンの四級化を行うことにより調製した。

(b) ポリブロミドの調製：ほとんどの調査イオン液体は室温で白色結晶粉末である。全ての出発化合物は水溶液中に溶解可能であるが、生じたポリブロミド種は分離相を形成する。ラマン分光法および ^1H NMRの両方により溶液でのそれらの挙動を調べるために、イオン液体をメタノール：アセトニトリル（1：10）混合物中に溶解した。この混合物は、全ての調査イオン液体およびそれらのそれぞれのポリブロミドを必要な濃度で溶解できた。イオン液体の1M溶液を調製した後、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6および1.8：1の Br_2 ：ILモル比で臭素の逐次容量添加を行った。

30

(c) ラマン分光分析：各液体臭素の添加後、IL-ポリブロミドをガラス毛细管中に副次採取し、ラマン分光分析の前に火炎密閉した。液体冷却Ge検出器を使って、inVia Renishaw分光装置でラマンスペクトルを記録した。室温で後方散乱モードによりスペクトルを記録した（830nm、1%パワー、解像度 4cm^{-1} ）。

40

調査した濃度で、スペクトルはトリおよびペンタブロミド種の存在を示した。これらの相対比率を明らかにするために、生スペクトルをガウシアンピークフィッティングにより処理した。その後トリおよびペンタブロミドの対称伸縮振動に対するピークフィット信号の積分面積を使って、イオン液体をポリブロミド形成効率（すなわち、より高次のポリブロミドに対するそれらの優先性）の観点から評価した。

(d) ^1H NMR二量体化実験：修正した文献の方法（Weber, C. C., A. F. Masters, and T. Maschmeyer, Controlling hydrolysis reaction rates with binary ionic liquid mixtures by tuning hydrogen-bonding interactions. Journal of Physical C

50

hemistry B, 2012. 116 (6) : p. 1858-186; Hunter, C. A., et al., Substituent effects on cation- π interactions: A quantitative study. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002. 99 (8) : p. 4873-4876) に従って、二量体化実験を行った。別個に調製した0.1Mおよび1M溶液の選択イオン液体(CD₃CN中10%MeOD)と共に、ヤングのバルブを備えたNMRチューブにCD₃CNを加えた。¹H NMRスペクトルを記録する前に、これらの貯蔵溶液をNMRチューブに順次加えた。各濃度におけるイオン液体のC2プロトンの化学シフトを記録し、以前にWeberらにより生成された二量体化等温線にフィッティングした。

10

(e) 計算の詳細: Gaussian09 (Frisch, M. J., et al., Gaussian 09, Revision C.01, ed. I. Gaussian. 2009, Wallingford CT) を使って標準的DFT計算を行った。SMD連続体溶媒和モデル (Zhao, Y., N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, J. Chem. Theory Comput., 2006. 2 : p. 364-382; Marenich, A. V., C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. B 2009. 113 : p. 6378-6396) と併せてM05-2X/6-31G(d) レベルで形状を取得した。M05-2X/6-31G(d) 法と併せて使用した場合、SMDモデルは、広範囲の非水性溶媒中の多様な一連の溶質に対し、わずか2.7 kJmol⁻¹の全体平均絶対偏差を有する溶媒和自由エネルギーが得られることを示した (Marenich et al.)。実験反応条件を最もよく反映させるために、アセトニトリルのパラメータをSMDモデルと併せて使用した。定留点の振動数を検査し、それらが位置エネルギー面上で極小点に対応することを確実にした。6-311+G(3df, 2p) 基底関数セットを用いるMPW-B1K汎関数 (Zhao, Y. and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 2004. 108 : p. 6908-6918) により精密化1点エネルギーを得た。二次Douglas-Kroll-Hessプロトコルを使って、スカラー相対論効果をMPW-B1K計算に組み込んだ。全電子のエネルギー中にD3BJ分散補正を含めた。この予備的調査では、このプロトコルにより、高レベルW1X-2手順により得られるベンチマーク値 (Grimme, S., et al., J. Chem. Phys., 2010. 132 (154104) : p. 1-19; Grimme, S., S. Ehrlich, and L. Goerigk, J. Comput. Chem, 2011. 32 : p. 1456-1465; Chan, B. and L. Radom, J. Chem. Theory Comput., 2012. 8 : p. 4259-4269) と最も良く一致するプロミドの結合エネルギーが得られることが明らかになった。スケーリングしたM05-2X/6-31G(d) 振動数から得られた熱、エンタルピーおよびエントロピーに対する298Kでのゼロ点振動エネルギーおよび熱補正を全体エネルギーに組み込んだ (Merrick, J. P., D. Moran, and L. Radom, J. Phys. Chem. A, 2007. 111 : p. 11683-11700)。全体MPW-B1K自由エネルギーはまた、SMDモデルおよびアセトニトリルから得られたパラメータを用いる溶媒和の効果を含む。全ての相対的エネルギーは、溶媒和補正298K自由エネルギーとしてkJmol⁻¹単位で報告される。

20

30

40

【0129】

結果と考察: 臭素の逐次的添加により、イオン液体溶液は明るいオレンジから深紅色に変化した。これらの溶液のラマン分光分析では、160cm⁻¹の強い対称伸縮振動および197cm⁻¹のブロードな反対称伸縮振動により特定されるように (文献、163および198cm⁻¹; Chen, X., et al., Raman Spectroscopic Investigation of Tetraethylammonium Polybromides. Inorganic Chemistry, 2010. 49

50

(19) : p. 8684-8689)、0.8 : 1のBr₂ : IL比の純粋なトリブロミド種が示された。その後の臭素の添加で、ペンタブロミド種(208 cm⁻¹のブロードな反対称伸縮振動および256 cm⁻¹のシャープな対称伸縮振動で特定される : 文献 ; 210および253 cm⁻¹ ; Chen et al.)の増加が最終的にすべてのイオン液体で観察された。[C₂MPyr]⁺Br_n⁻系のラマンスペクトルの例を図3に示す。臭素濃度増加に伴うペンタブロミドアニオンの増加を示すために、ピーク高さをトリブロミド対称ピークに正規化した。Br₅⁻/Br₃⁻の比は「ポリブロミド形成効率」の定義であり、これを使って図4(a)~(c)を作製した。

【0130】

図4(a)~(c)は、Br₂濃度の関数としての高次ブロミド種に対する選択性を示す。調査したイオン液体では、芳香族類似体[C₂MIM]⁺Brおよび[C₂Py]⁺Brが最も性能の低いカチオンであり、一方、テトラアルキルアンモニウムならびにブチル置換ピロリジニウムおよびピリジニウムが最良の性能を示すカチオンであった。中等度の性能であったのは、長鎖(C₆)および単鎖(C₂)ピロリジニウムおよびピリジニウムカチオンであり、これらは全て極めて類似した数値を示した。

【0131】

種々のILのポリブロミド形成効力を決定するために、ラマンスペクトルでの対称Br₃⁻伸縮振動に対する対称Br₅⁻伸縮振動の比を決定した。この根拠は、より高次のポリブロミドを形成するおよび安定化するという点でILがより優れているほど、封鎖剤としてのその作用の効率が高いということである。さらに高次のポリブロミド(Br₇⁻、Br₉⁻、など)の吸収バンドは、相互に非常に近い波数で現れるので、それぞれの明確な比を得るのが困難であり、したがって、その他の比については特定しなかった。図5(a)から、特定のカチオン種がポリブロミド種形成の高い能力を有することが明らかである。例えば、調査したカチオン中で、カチオン[C₄MPyr]⁺および[N₄₄₄₄]⁺が、溶液中で高次ポリブロミド種を形成および安定化する最も高い能力を有する。これに近接して後に続くのが、カチオン[N₂₂₂₂]⁺、[C₄MPip]⁺、[N₈₈₈₄]⁺、[C₂MPip]⁺、および[C₂Mpyr]⁺である。種々のカチオンタイプを一緒にしてグループ分けすることにより、アルキル鎖の長さがポリブロミドに与える影響に関する情報を得ることができる(図5(b))。全てのケースで、最長鎖誘導体が最も悪い性能であり、ブチル誘導体が最良の性能で、エチル類似体が中間的性能であった。

【0132】

これらの観察から、少ない拡散電荷および中程度の鎖長の置換アルキル鎖を有するカチオンが、より高次のポリブロミド種を優先的に形成するという結論が可能となる。これらの観察は、溶液中のカチオン-アニオン相互作用の相対的強度およびイオン対自己集積の組み合わせに由来すると仮定される。これらの仮説は、イオン結合エネルギーのDFT計算、および¹H NMR二量体化実験によりそれぞれ調べられた。

【0133】

DFT計算を行って、Q-Brイオン対相互作用の強度を定量化し、ここでは、これをポリブロミド形成効率の代用として使用した。計算された結合エネルギーは実験的に観察された効率と合理的な相関を形成する。凝縮相MPW-B1K結合自由エネルギーを表1に示し、ポリブロミド形成効率に対するこれらの値のプロットを図6に示す。高次ポリブロミドを優先したILは、概してよりプラス側の結合自由エネルギーを示したものであると見られ(図6)、すなわち、より弱く結合しているイオン対であることが認められた。

【0134】

この傾向は、ブロミドアニオンの「利用可能性」のためと見なされる。より大きい正の結合エネルギーを有するイオン対は、より弱く結合したイオン対であり、したがって、カチオンのブロミドアニオンに対する電子的影響がより少ないと予測できる。これにより、イオン対形成過程で競合が存在することなく、ブロミドイオンがそのHOMOからLUMOへ臭素分子が入ることのより大きな影響を与えることが可能となる。ピリジニウムおよびイミダゾリウムカチオンなどの拡散電荷は望ましくない。なぜなら、それらはブロミド

アニオンの電荷を「消費」し、ブロミド塩により封鎖されるべき臭素分子へのその利用可能性を小さくするからである。逆に、正の点電荷は、より弱く結合しており、さらに、ブロミドアニオンに対する影響の誘発がより少なく、ポリブロミド形成のためにブロミドアニオンを効果的に開放していると計算された。

【0135】

性能に伴う結合エネルギーの傾向は概ね妥当であったが、特に $[C_6MIM]Br$ および $[C_6MPip]Br$ の相対的に低い性能に関しては、計算は完全には説明していない。したがって、それらの挙動は、他の構造的効果によるものとした。これは溶液中の IL イオン対の自己集積と関連すると考えられる。

【0136】

$[C_6MIM]Br$ および $[C_6MPip]Br$ の「傾向から外れた」挙動を説明するために、一連の ^1H NMR 希釈実験を行って、 IL イオン対の二量体化を追跡し、したがって、溶液中でのそれらの自己集積の程度を定量化した。カチオンのそれぞれの $C2$ プロトンの ^1H 化学シフトを記録し、種濃度に対してプロットした後で、二量体化等温線にフィッティングした（例を図7に示す）。この手順により、二量体化結合定数 (K_a)、ギプスの自由エネルギー値 (ΔG_d) ならびにイオン対およびダイマー (δ_{ip} および δ_d) の極限化学シフトを決定できた（表1）。

【0137】

【表2】

表1 結合エネルギー計算および ^1H NMR 滴定データのまとめ ($MeOD : CD_3CN (1 : 10)$ 中、 $300K$)。

化合物	$\Delta G_{B.E.}$ ($kJ\ mol^{-1}$)	K_a	ΔG_{dim} ($kJ\ mol^{-1}$)	$\Delta \delta_{2H}$ (ppm^{-1})
$[N_{2,2,2}]Br$	28.1	4.70 ± 0.20	-3.86	0.07
$[N_{4,4,4}]Br$	37.4	9.71 ± 0.46	-5.67	0.09
$[N_{8,8,8}]Br$	25.6	15.5 ± 0.91	-6.84	0.08
$[C_2MPyr]Br$	21.0	20.6 ± 0.72	-7.54	0.14
$[C_4MPyr]Br$	23.3	8.53 ± 1.3	-5.35	0.21
$[C_6MPyr]Br$	19.6	27.1 ± 7.6	-8.23	0.18
$[C_2MPip]Br$	14.2	20.8 ± 1.1	-7.57	0.14
$[C_4MPip]Br$	19.5	21.0 ± 2.3	-7.59	0.17
$[C_6MPip]Br$	18.2	14.26 ± 1.8	--	--
$[C_2MIM]Br$	16.9	29.9 ± 2.32	--	--
$[C_4MIM]Br$	21.6	--	--	--
$[C_6MIM]Br$	16.5	24.3 ± 3.1	--	--
$[C_2Py]Br$	11.5	28.6 ± 1.0	-8.36	0.14
$[C_2OHPy]Br$	-10.2	172 ± 24	-12.8	1.46

【0138】

表1の結果は、芳香族基または長いアルキル鎖を有するカチオンの二量体化に対する高い性向を示し、これは、前に提案したモノマー間の π -相互作用の影響、または分子間疎水性相互作用の増加した影響とそれぞれ一致する。二量体化の容易さの傾向は、ポリブロミド形成効率に反比例し、これは、自由に解離されるイオン対がより高次のポリブロミド種を構築する可能性がより高いことを示している。したがって、結合エネルギーの影響が化合物の $B S A$ としての性能を完全に説明しない場合、それらの二量体化の強さもまた重要な因子であり得る。これは、高度に結合されたイオン液体中のブロミドアニオンの立体的利用可能性の低下に原因を求めることができ、それはブロミドアニオンによる封鎖から臭素分子が入るのを制限する。

【0139】

対照的に、アルキルアンモニウムブロミド塩の場合には、鎖長が増加するに伴い二量体

化エネルギーが減少し、これは、上述の、テトラブチル>テトラエチル>トリオクチルブチルの順の臭素封鎖挙動とは直接対応しない。二量体化挙動はイオン液体の臭素封鎖特性に対しある程度の影響を与えるが、この実験の観察結果は、特にアルキルアンモニウムカチオンに関しては、イオン対の結合エネルギーが、カチオンの臭素封鎖挙動より有力な影響を与える可能性があることを示唆する。

【0140】

実施例2：ポリマーゲル化剤を用いるイオノゲルの合成

一般的考察：次の化学薬品を受け入れたままの状態で使用した：ポリ（エチレンオキシド）（ M_n 1000000；PEO）、ポリ（フッ化ビニリデン-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）（平均 M_w 約455000、PVdF-HFP）、臭化亜鉛脱水物、硝酸亜鉛六水和物、臭素。

10

【0141】

次のイオン液体（IL）を標準的な文献の方法を使って調製した。N-オクチルピリジニウムブロミド（ $[C_8Py] Br$ ）、N-オクチルピリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（ $[C_8Py] NTf_2$ ）、オクチルトリブチルホスホニウムブロミド（ $[P_{8,4,4,4}] Br$ ）、テトラブチルホスホニウムブロミド（ $[P_{4,4,4,4}] Br$ ）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド（ $[BMIM] Br$ ）、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（ $[BMIM] NTf_2$ ）、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムブロミド（ $[BDMIM] Br$ ）、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（ $[BDMIM] NTf_2$ ）。

20

【0142】

一般的方法：アセトン（4mL）中のイオン液体（500mg）の溶液に、所望のポリマー（50mg（10重量%）または100mg（20重量%））を加えた。得られた懸濁液を一定に攪拌しながら溶液が均一になるまで、60℃で加熱した。次に、得られた溶液を適切な型中にデカントした後、加熱面（約50℃）上に置き、アセトンを数時間かけてゆっくり蒸発させた。その後、得られたイオノゲルを鉗子を使って型から注意深く取り出した。

20重量%のポリ（エチレンオキシド）（PEO）による $[C_8Py] NTf_2$ のゲル化：生じたイオノゲルは、光学的に透明な、触った感じが非常に粘着性のゲルとして得られ、自己支持型膜ではなく、極端な粘稠液体であることが分かった。

30

20重量%のPEOによる $[P_{8444}] Br$ のゲル化：生じたイオノゲルは、良好な弾性強度を備えた白色不透明ゲルとして得られた。10重量%のポリマーを使った場合、ILを完全に封鎖するには不十分なポリマーがあった。

PEOによるオクチルトリブチルホスホニウムホスホニウムブロミドのゲル化：ポリマーの溶解を容易にするために60℃で加熱されている酢酸エチル（10mL）中のポリ（エチレンオキシド）（ M_n 1000000）（100mg）の溶液に、酢酸エチル（5mL）中のオクチルトリブチルホスホニウムブロミド（500mg）を加えた。得られた懸濁液を一定に攪拌しながら溶液が均一になるまで、60℃で加熱した。この時間の後、溶媒を、その上を乾燥窒素流を通すことにより除去した。得られた材料は白色の粘弾性のある物質である。

40

10重量%のポリ（フッ化ビニリデン-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）（PVdF-HFP）による $[C_8Py] NTf_2$ のゲル化：得られたイオノゲルは、低強度を備えわずかに濁っていたが、それでも自己支持型膜であった。

20重量%のPVdF-HFPによる $[C_8Py] NTf_2$ のゲル化：得られたイオノゲルは、良好な強度を備えわずかに濁っていた。

20重量%のPVdF-HFPによる $[BMIM] NTf_2$ のゲル化：得られたイオノゲルは、良好な強度を備えわずかに濁っていた。

20重量%のPVdF-HFPによる $[BDMIM] NTf_2$ のゲル化：得られたイオノゲルは、良好な強度を備えわずかに濁っていた。

50

20重量%のPVdF-HFPによる $[C_8Py]Br$ のゲル化：得られたイオノゲルは、良好な強度を備え濁って不透明であった。

20重量%のPVdF-HFPによる $[P_{8,4,4,4}]Br$ のゲル化：得られたイオノゲルは、良好な強度を備えわずかに濁っていた。

20重量%のPVdF-HFPによる $[P_{4,4,4,4}]Br$ のゲル化：得られたイオノゲルは、表面上に結晶化されたイオン液体であるように見えたものを有しわずかに濁っていた（ILは室温で固体である）。このゲルは潮解性で、室温で静置すると、表面上にビーズ状の水が出現した。

20重量%のPVdF-HFPによる $[BMIM]Br$ のゲル化：得られたイオノゲルは、良好な強度を備え濁って不透明であった。

10

【0143】

実施例3： Zn^{2+} のゲル中への組み込み

一般的方法：アセトン（4mL）中のイオン液体（500mg）の溶液に、所望のポリマー（50mg（10重量%）または100mg（20重量%））および亜鉛塩（ $ZnBr_2$ または $Zn(NO_3)_2$ ）を加えた。得られた懸濁液を一定に攪拌しながら溶液が均一になるまで、60℃で加熱した。次に、得られた溶液を適切な型中にデカントした後、加熱面（約50℃）上に置き、アセトンを数時間かけてゆっくり蒸発させた。その後、得られたイオノゲルを鉗子を使って型から注意深く取り出した。

10重量%のPEOおよび5重量%の $ZnBr_2$ による $[C_8Py]NTf_2$ のゲル化：透明な高度に粘稠な物質が得られた。ゲル形成は観察されなかった。

20

10重量%のPVdF-HFPおよび5重量%の $ZnBr_2$ による $[C_8Py]NTf_2$ のゲル化：ほとんど強度のない濁ったイオノゲルが得られた。

10重量%のPEOおよび5重量%の $Zn(NO_3)_2$ による $[C_8Py]NTf_2$ のゲル化：透明な高度に粘稠な物質が得られた。ゲル形成は観察されなかった。

10重量%のPVdF-HFPおよび5重量%の $Zn(NO_3)_2$ による $[C_8Py]NTf_2$ のゲル化： $ZnBr_2$ を使った場合と類似の強度を備えたわずかに濁ったゲルが得られる。

10重量%のPEOおよび10重量%の $Zn(NO_3)_2$ による $[C_8Py]NTf_2$ のゲル化：濁ったゲルが得られ、これは、取り出した際、多くのILがプラスチック層の下に存在し組み込まれていないことが明らかである。

30

10重量%のPVdF-HFPおよび10重量%の $Zn(NO_3)_2$ による $[C_8Py]NTf_2$ のゲル化：わずかに濁ったゲルが得られ、これは、5重量%の亜鉛塩を使って得られたものよりさらに脆いようにみえる。

【0144】

実施例4： Br_2 による臭素封鎖するイオノゲルの処理

一般的方法：それぞれのイオノゲル（ペトリ皿中の）に、 Br_2 のヘキサン溶液（2mLヘキサン中の17mL、10重量%）を加えた。ペトリ皿を時計皿で覆って蒸発を防ぎ、溶液を約5分間静置した後、時計皿を取り除いた。得られたイオノゲルはこの時点で明るいオレンジ色であり、ヘキサン溶液は無色であった。その後、イオノゲルのごく一部を、ラマン分光分析によるキャラクタリゼーション用に取り出した。このプロセスを次のゲルについて3回繰り返した： $[P_{8,4,4,4}]Br$ ／20重量%PVdF-HFP、 $[P_{4,4,4,4}]Br$ ／20重量%PVdF-HFP、 $[C_8Py]Br$ ／20重量%PVdF-HFP、および $[BMIM]Br$ ／20重量%PVdF-HFP。

40

【0145】

$[C_8Py]Br$ ／20重量%PVdF-HFPゲルの場合には、大量のIL／ポリプロミドがポリマーネットワークから分離する。これは、 $[P_{8,4,4,4}]Br$ ／20重量%PVdF-HFP系では極わずかである。 $[BMIM]Br$ ／20重量%PVdF-HFP系では、ポリマーネットワークからのIL分離は認められなかった。 $[P_{4,4,4,4}]Br$ ／20重量%PVdF-HFPでは、10重量%の Br_2 を添加後、あたかもILがゲルネットワークから追い出され、ゲルの表面上に結晶化したようにみえる。

50

【0146】

Br_2 添加（30重量%まで）後のすべてのラマン分光分析は、 $[\text{Br}_3]^-$ の単独形成のみを示した。より高次のポリブロミド種は観察されなかった。現時点では、これは、必要な量の Br_2 が気孔中に拡散するのを防ぐILのナノコンファインメントの結果であると考えられており、これが起こると、その後、気孔の寸法が小さすぎて、より高次のポリブロミド種の形成ができないのであろう。

【0147】

実施例5：ゲル化ILフィルムのカーボン紙電極上でのアセンブリ

プロトタイプ臭化亜鉛イオノゲル電池を「亜鉛側」電極および「臭素側」電極から組み立てた。「亜鉛側」電極は、溶解した10重量%の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を亜鉛源として含む20重量% PVdF-HFP でゲル化した、 $[\text{C}_8\text{Py}]\text{NTf}_2$ イオン液体で構成された（図8参照）。「ブロミド側」電極は、溶解した8.8重量%の ZnBr_2 を臭素源として含む20重量% PVdF-HFP でゲル化した $[\text{P}_{8,4,4,4}]\text{Br}$ イオン液体で構成された（図9参照）。銀ワイヤーによりポテンシオスタットに接続された、 4cm^2 の幾何学的表面積を有するカーボン紙電極の周りにゲルを形成した。

【0148】

2つのイオノゲル電極の試験用セルをサイクリックボルタンメトリおよび定電位電解（CPE）により試験して、充電および放電サイクルをシミュレートした。

【0149】

実施例6：実施例5でのアセンブリのサイクリックボルタンメトリ（CV）

モデル充電ステップで使用される電位範囲を見つけるために、2電極CVを構築し、臭素側を実施例5で記載のように作用電極として設定し、亜鉛側を実施例5で記載のように対向電極および疑似参照電極として設定した。4回のスキャンCV実験の結果を図10に示す。正電流は酸化プロセスを表すのではなく、「レドックス」プロセスを表すことに留意することが重要である。この設定により、正電位の入力電池を「充電」し、そうすると正の範囲で認められる全てのイベントは、酸化的または還元的のいずれかとなる。横軸の電位は、したがって、それぞれの半セル間の相対的電位である。

【0150】

第1のスキャンでは（図10、黒色点線）、正方向で非常に小さいレドックスプロセスのみを認めることができる。負方向では、 -3V （e）で大きな信号が認められる。これは、充電ステップから形成される強力に封鎖する種の結果である。第2のスキャンでは（図10、灰色実線）、「充電」相において、3つの異なるピーク（a、bおよびc）が観察される。現時点では、これらは亜鉛堆積および2つの異なるブロミド酸化ステップによるものとされ、この2つのブロミド酸化ステップは、ECE機構（ブロミドおよびトリブロミド酸化）または ZnBr_2 およびブロミドイオン液体の酸化に起因する可能性がある。戻りスイープでは、別の信号（d）が認められ、レドックスプロセス、aとつながっていると思われる。

【0151】

第3と第4のスweepでは（それぞれ、図10、黒色の点+破線および図10、黒色点線）、プロセスaのピーク電流が低下するが、bおよびcの電流は増加する。これらの信号源を確かめるためにさらなる試験が必要である。

【0152】

実施例7：定電位電解（CPE）による実施例5でのアセンブリの電池充電／放電

実施例5で記載の試験用セルに対する充電／時間プロットを図11に示す。充電相では、実施例6のCVから決定したように、 $+3.0\text{V}$ の電位を加えた。イオノゲル中に溶解した硝酸亜鉛の完全な消費のために、 32C を流す必要があると計算された。したがって、35分後に50%の充電（ 16C に等価）が達成された（図11、左側のプロットを参照）。図11の右側のプロットは、試験電池にわたり 0V の電位を設定することにより達成されたモデル放電曲線を示す。このステップで流れた電流は極小限であり、18分の「放電」時間後に 1C 未満が流れ、およそ6%の電気活性種の戻りに相当する。

【0153】

充電後の電極の写真が図12（「亜鉛側」電極）および図13（「臭素側」電極）であり、これは、相当量の臭素／ポリブロミドの生成（図13のシェーディング；矢印を参照）を示し、イオン液体ゲル層中のポリブロミド種の封鎖を裏付けている。

【0154】

実施例8：ゲル化ILフィルムのチタンメッシュ電極上でのアセンブリおよびそれから形成された電池

この実施例では、以下の化学薬品が使用された：ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン）（PVdF-HFP）（Aldrich、 M_w 約455000）、亜鉛トリフレート（Aldrich）、臭化リチウム（Aldrich）、臭素（Panreac）、1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムブロミド（[OMIM]Br）、および1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（[OMIM]NTf₂）。チタンメッシュ電極をNMT Electrodes（Perth, Australia）から購入し、使用前に、6M HNO₃および蒸留水を使って浄化した。

【0155】

テフロン（登録商標）型を設計し、Sydney大学で作製した。これらの型は、チタンメッシュ電極と接触しているゲル化イオン液体ゲルを含むそれぞれの半セルを別々に調製できるように設計した（図14参照）。ゲルが「硬化」完了すると、その後、両方の半セルをくっつけて、密封し、eDAQポテンシオスタットを用いる電気化学の分析が可能になる（図15参照）。半セルは、この実施例中では、「亜鉛電極」（すなわち、充電中に亜鉛イオンが還元される、または放電中に亜鉛が酸化される電極）または「臭素電極」（すなわち、充電中にブロミドイオンが酸化される、または放電中に臭素が還元される電極）として記載される。

【0156】

表2はこの実施例中で試験用に電池を調製するために使用されるイオンゲルの組成を示す。10重量%のポリマーゲル化剤を含むイオノゲルを次の方法により調製した。

ポリ（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン）（PVdF-HFP）（150mg）を、透明な均一溶液が得られるまで、65℃にてCH₃CN（7mL）中で膨潤させた。亜鉛電極で使われるイオンゲルについては、PVdF-HFP溶液を、アセトニトリル中のイオン液体[OMIM]NTf₂（1.5g）およびZn(OTf)₂（150mg、ILを基準にして10重量%）の混合物に加え、その後、溶液が均一になるまで、混合物を一定の攪拌を加えながら65℃で加熱した。ブロミド電極で使われるイオンゲルについては、PVdF-HFP溶液を、アセトニトリル中のイオン液体[OMIM]NTf₂（0.75g）および[OMIM]Br（0.75g）の50：50混合物ならびにLiBr（71mg、ILを基準にして4.7重量%、Zn(OTf)₂を基準にして2モル当量）に加え、その後、溶液が均一になるまで、一定の攪拌を加えながら65℃で加熱した。両方の場合で、溶液の容積が約3mLになるまで、アセトニトリルを除去した。その後、得られた溶液をTiメッシュ電極を含むそれぞれの型中に注ぎ込んだ。その後、ゲルを固めさせ、過剰溶媒を周囲温度（22～25℃）で2時間蒸発させた。この時間の後、2つの電池半セルをくっつけて、亜鉛電極上のゲルの表面が臭素電極上のゲルの表面に実質的に完全に接触しかつくつけたセルが試験のために所定位置で固定されるようにした。それぞれのチタンメッシュ電極上のゲル層の厚さは約3～5mmであった。したがって、このプロトコルを使った電極間の距離は、6～10mmであった。

【0157】

Br₂がブロミド電極イオノゲルに加えられた場合では、0.1当量（Br⁻濃度を基準にして）を使用した。このBr₂はCH₃CNを約3mLまで除去した後で添加した。Br₂を添加後にゲル中に形成された何らかの不均質性がある場合には、溶液を65℃に再加熱してポリマーを再膨潤させた。

【0158】

電気化学試験計画は、充電前の2サイクルのボルタモグラム、2充電－放電サイクル（各サイクル20分）および、最後に、3サイクルのボルタモグラムを含んだ。表2および図16～21に記載されるようにセル1～6の各セルに対する電気化学試験の結果を下の表3に示す。

【0159】

【表3】

表2 種々のZn－Br電池試験用セルに使用したイオノゲルの組成

セル	Zn電極イオノゲル	Zn源	Br電極イオノゲル	ブロミド源	Br電極イオノゲル添加剤
1	[OMIM]NTf ₂ + 10 重量% PVdF-HFP	10 重量% Zn(OTf) ₂	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 重量% PVdF-HFP	—	—
2	[OMIM]NTf ₂ + 10 重量% PVdF-HFP	10 重量% Zn(OTf) ₂	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 重量% PVdF-HFP	4.7 重量% LiBr	—
3	[OMIM]NTf ₂ + 10 重量% PVdF-HFP	10 重量% Zn(OTf) ₂	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 重量% PVdF-HFP	4.7 重量% LiBr	3.8 重量% Br ₂
4	[OMIM]NTf ₂ + 20 重量% PVdF-HFP	10 重量% Zn(OTf) ₂	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 20 重量% PVdF-HFP	4.7 重量% LiBr	—
5	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 重量% PVdF-HFP	5 重量% Zn(OTf) ₂ + 2.35 重量% LiBr	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 重量% PVdF-HFP	2.35 重量% LiBr + 5 重量% Zn(OTf) ₂	—
6	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 重量% PVdF-HFP	5 重量% Zn(OTf) ₂ + 2.35 重量% LiBr	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 重量% PVdF-HFP	2.35 重量% LiBr + 5 重量% Zn(OTf) ₂	両ゲルで 1.9 重量% Br ₂

【0160】

したがって、表2から下記のことわかる：

- ・セル1は、ブロミド電極イオノゲル中に追加のBr⁻種を含まない
- ・セル2は、ブロミド電極イオノゲル中にBr⁻種を含む
- ・セル3は、ブロミド電極イオノゲル中にBr⁻およびBr₂を含む
- ・セル4は、両方のイオノゲル中に追加のPVdF-HFPを含む（10重量%と比較して20重量%）
- ・セル5は、両方の電極上に同じゲルを含む（両ゲル中にZn²⁺およびBr⁻添加物を含む）
- ・セル6は、両方の電極上に同じゲル＋両方のゲル中に1.9重量% Br₂を含む（これは古典的フロー電池組成と同じ）。

【0161】

【表 4】

表 3 表 2 からのセル 1 ～ 6 の電気化学試験

セル	CV ピーク電位 (mA)		20 分充電時の Q (mA. s ⁻¹)		20 分放電時の Q (mA. s ⁻¹)	
	プレ充電	ポスト充電	サイクル 1	サイクル 2	サイクル 1	サイクル 2
1	15.6 @ 3.5 V	5.43 @ 2.36 V	3866	3657 (95%)	-2316 (60%)	-1732 (47%)
2	31.7 @ 3.2 V	9.42 @ 2.87 V	6993	8590 (122%)	-4084 (58%)	-4666 (54%)
3	19.6 @ 3.4 V	7.82 @ 3.3 V	9234	7763 (84%)	-5823 (63%)	-3725 (48%)
4	8.36 @ 3.5 V	6.52 @ 3.3 V	3024	3175 (105%)	-1606 (53%)	-1735 (55%)
5	5.25 @ 3.3 V	3.52 @ 3.5 V	1173	1157 (99%)	-6.65 (0.6%)	-2.28 (0.2%)
6	16.36 @ 3.2 V	5.79 @ 3.3 V	5489	3643 (66%)	-22 (0.4%)	-26 (0.7%)

10

【0162】

20

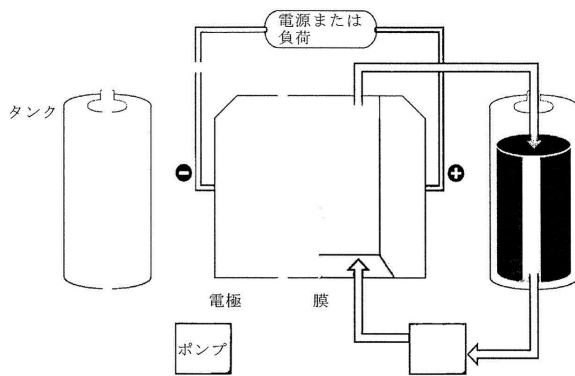
表 3 から、セル 2 が最も性能の良い電池であることが分かる。このセルは第 2 サイクルで充電の増加を達成できる（第 1 の 20 分充電サイクルの 122%）。この設定では、2 つの放電サイクルが、20 分で 58% および 54% の放電を達成した（図 22 も参照）。

【0163】

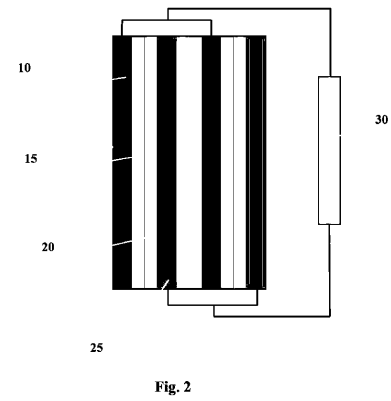
対照的に、単一ゲルを有する電池（5 と 6）は、20 分の放電時間にわたり、より好ましくない放電特性を有し、両方のケースで両方のサイクルについて 1% 未満の放電であった。

【図 1】

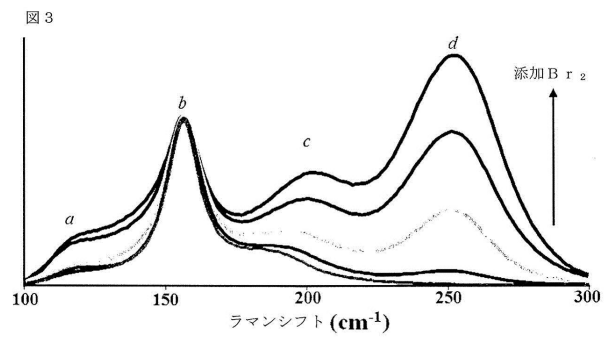
図 1



【図 2】

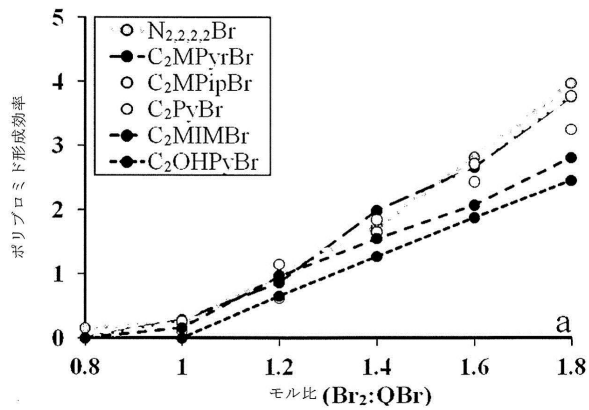


【図 3】



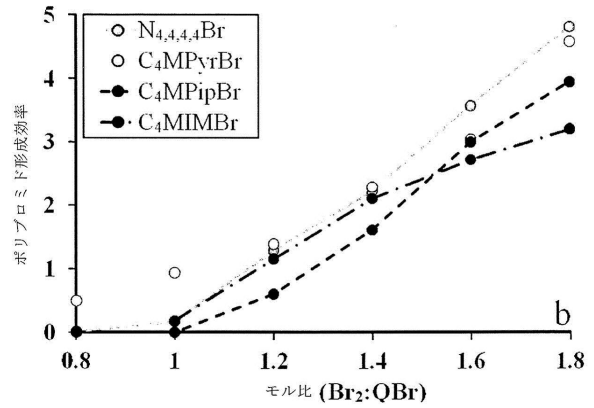
【図 4 a】

図 4 a

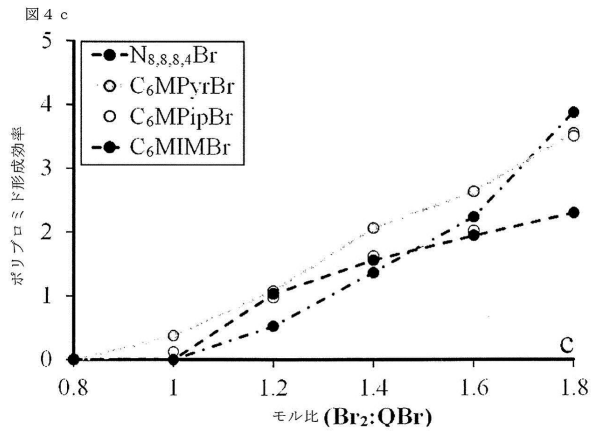


【図 4 b】

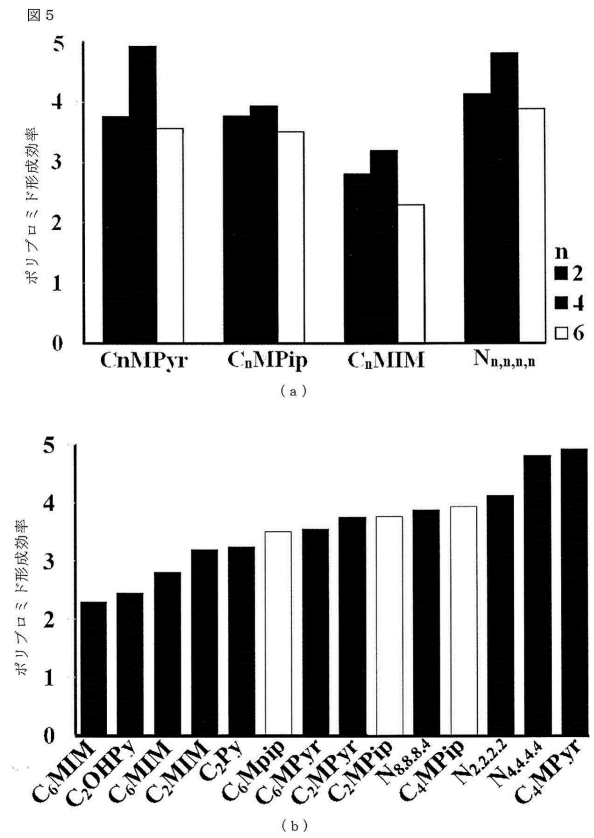
図 4 b



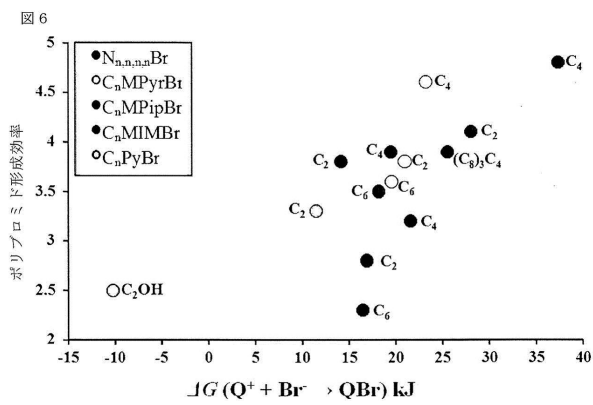
【図 4 c】



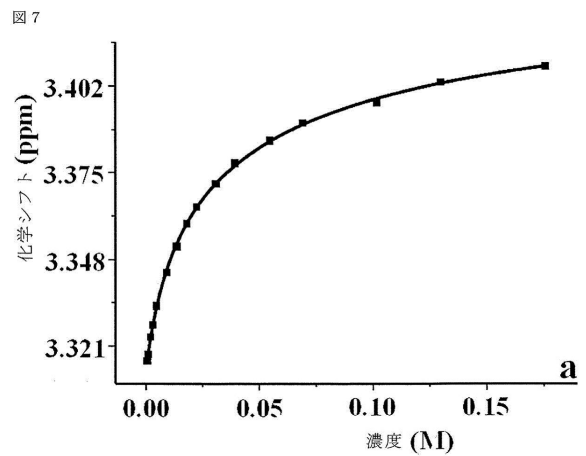
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】



Fig. 8

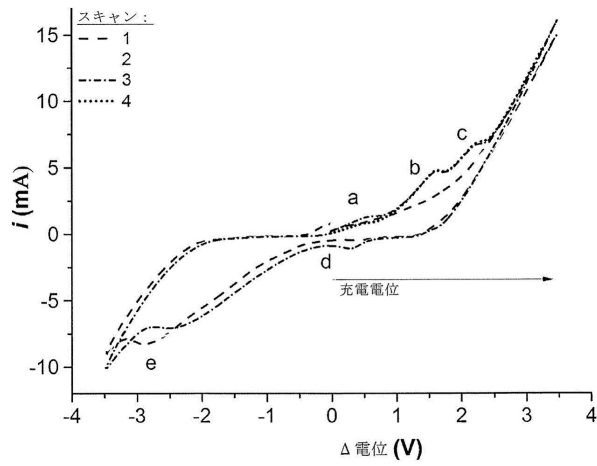
【図 9】



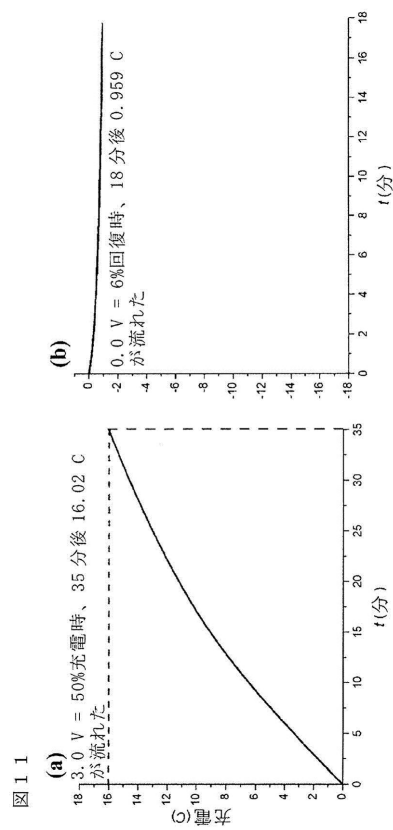
Fig. 9

【図 10】

図 10



【図 11】



【図 1 2】



Fig. 12

【図 1 3】



Fig. 13

【図 1 4】

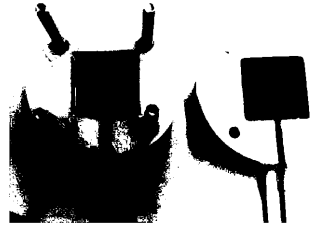


Fig. 14

【図 1 5】

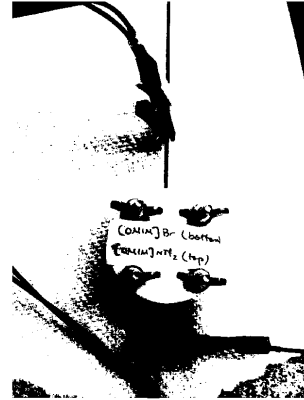
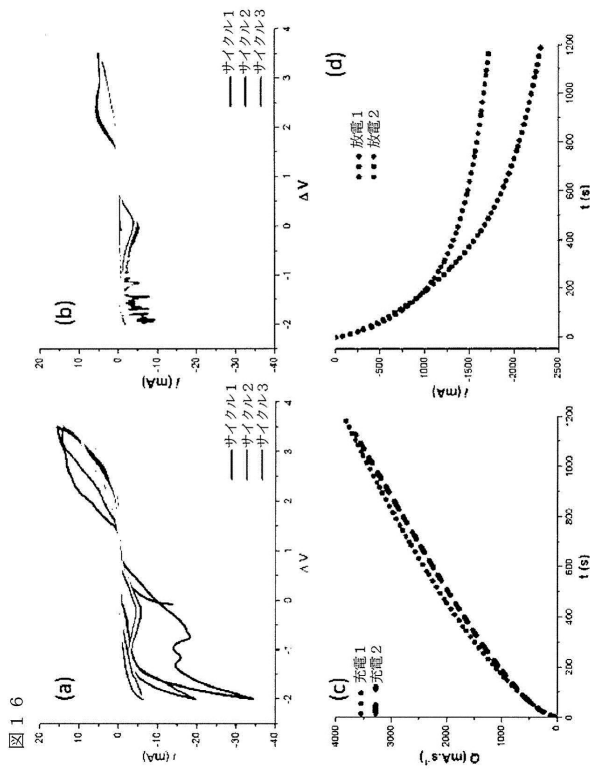
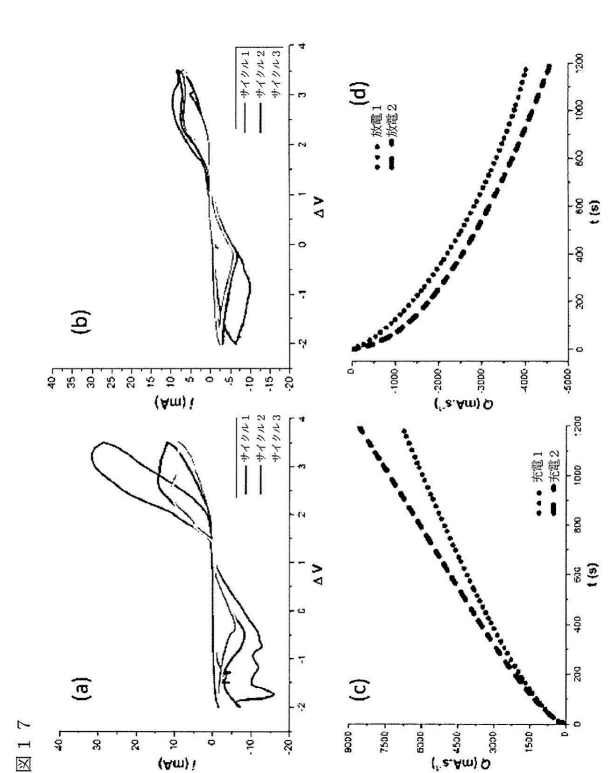


Fig. 15

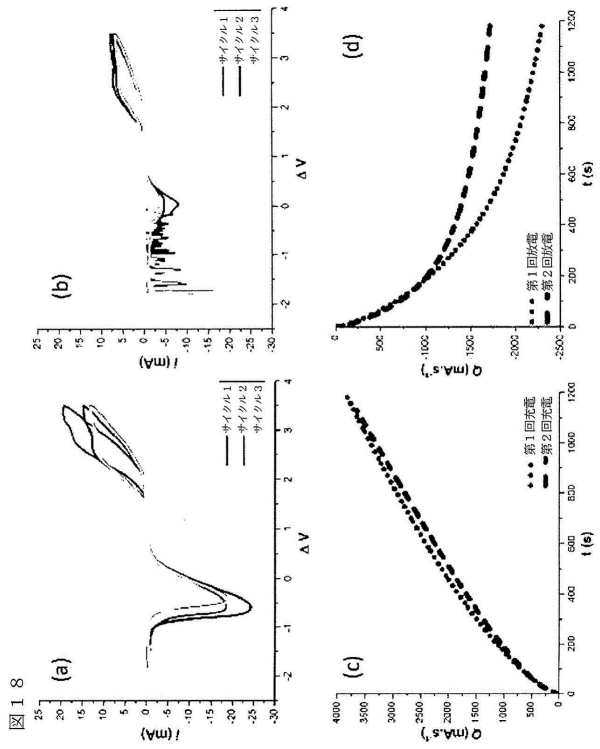
【図 1 6】



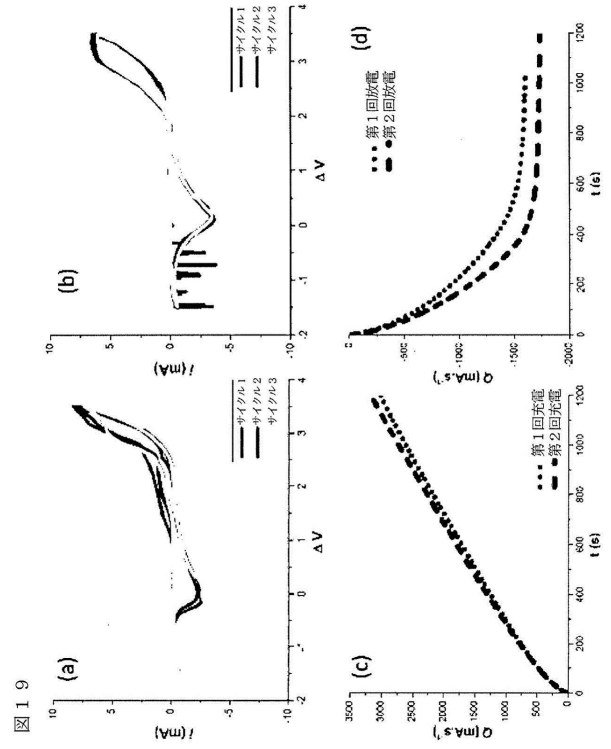
【図 1 7】



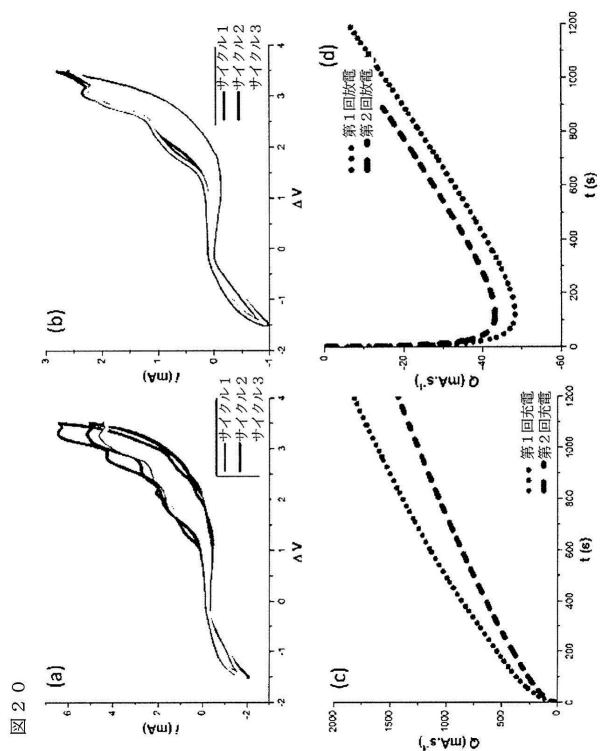
【図 18】



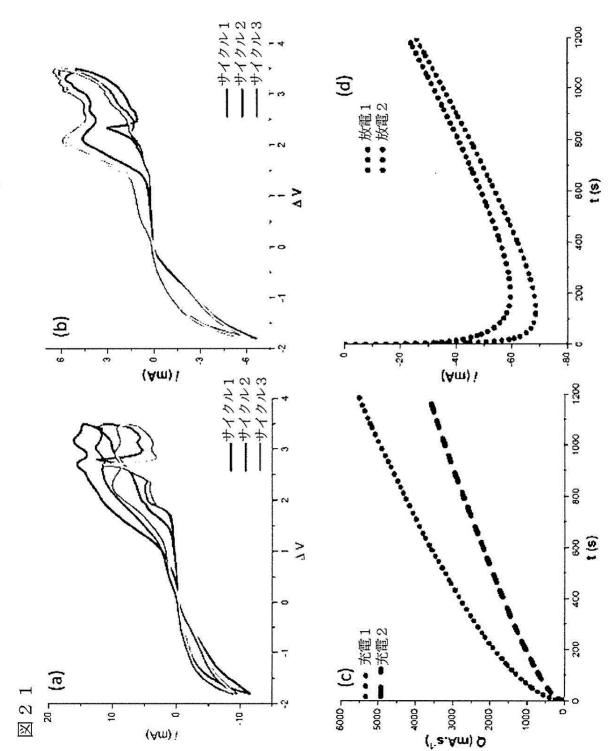
【図 19】



【図 20】

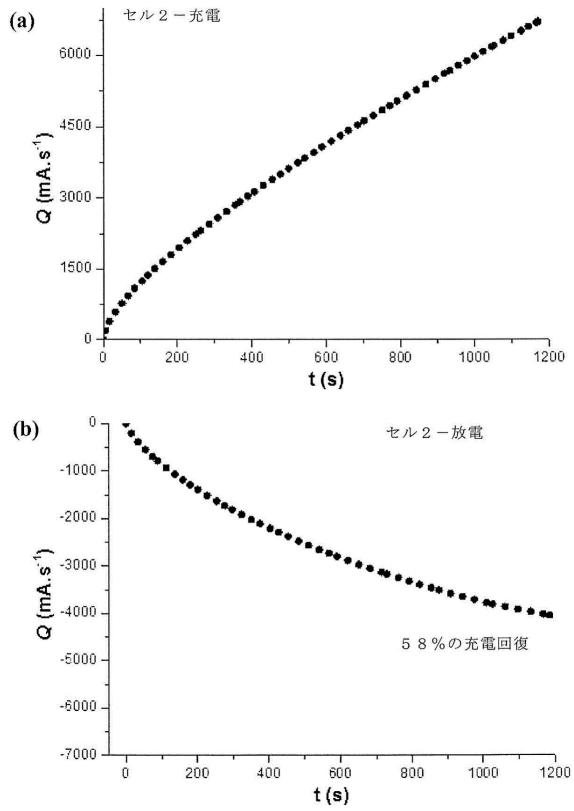


【図 21】



【図 2 2】

図 2 2



フロントページの続き

- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志
- (74)代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫
- (74)代理人 100170874
弁理士 塩川 和哉
- (72)発明者 トーマス マシュメイヤー
オーストラリア国, ニュー サウス ウェールズ 2070, リンドフィールド, アイビー ストリート 47
- (72)発明者 マックス イーストン
オーストラリア国, ニュー サウス ウェールズ 2042, エンモア, グラッドストーン ストリート 53
- (72)発明者 アントニー ワード
オーストラリア国, ニュー サウス ウェールズ 2043, アースキンビル, シドニー パークロード 638/221

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特表2012-518248 (JP, A)
特表2010-532071 (JP, A)
国際公開第95/18468 (WO, A1)
米国特許出願公開第2014/0017557 (US, A1)
Manoj K SINGH et al., Nanotechnology, 2013年, 24(46), page 465704, ISSN:0957-4484

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 12/08、4/04、4/66、10/0565
10/0568