



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01M 10/0565 (2006.01); H01M 8/18 (2006.01); H01M 6/22 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016135786, 06.02.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.02.2015

Дата регистрации:
09.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
06.02.2014 AU 2014900359;
24.12.2014 AU 2014905263

(43) Дата публикации заявки: 12.03.2018 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 09.11.2018 Бюл. № 31

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 06.09.2016

(86) Заявка РСТ:
AU 2015/000062 (06.02.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/117189 (13.08.2015)

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3,
"Гоулингз ВЛГ (Интернэшнл) Инк.", Лыгу
Татьяна Нгоковна

(72) Автор(ы):

МАШМЕЙЕР Томас (AU),
ИСТОН Макс (AU),
УОРД Энтони (AU)

(73) Патентообладатель(и):

ГЕЛИОН ТЕКНОЛОДЖИС ПТИ ЛТД
(AU)

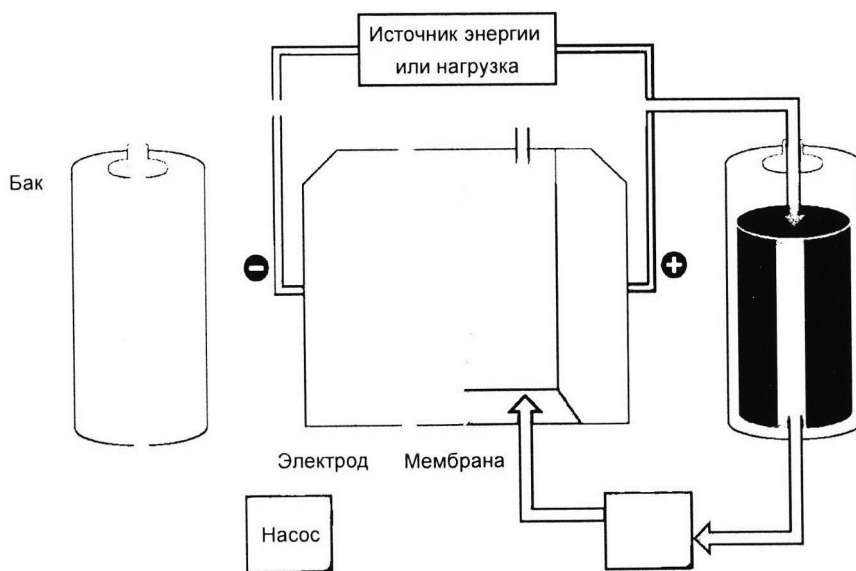
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 20100178555 A1, 15.07.2010. RU
2474011 C1, 27.01.2013. RU 2339121 C1,
20.11.2008. US 8375768 B2, 19.02.2013.

(54) ПОВЕРХНОСТИ, ПОКРЫТЫЕ ЖЕЛАТИНИЗИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКИМИ
ПЛЕНКАМИ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к электрохимической ячейке, содержащей первую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с первой электропроводящей поверхностью и вторую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте со второй электропроводящей поверхностью. Первая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит первую ионную жидкость, инкапсулированную внутри первой

гелевой матрицы. Вторая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит вторую ионную жидкость, инкапсулированную внутри второй гелевой матрицы. Первая и вторая желатинизированные ионные жидкие пленки находятся в контакте друг с другом. Кроме того, описана электрохимическая ячейка, содержащая сборное устройство согласно изобретению, и способы ее изготовления. 2 н. и 17 з.п. ф-лы, 22



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)*H01M 8/18* (2006.01)*H01M 6/22* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

H01M 10/0565 (2006.01); *H01M 8/18* (2006.01); *H01M 6/22* (2006.01)(21)(22) Application: **2016135786, 06.02.2015**(24) Effective date for property rights:
06.02.2015Registration date:
09.11.2018

Priority:

(30) Convention priority:
06.02.2014 AU 2014900359;
24.12.2014 AU 2014905263(43) Application published: **12.03.2018** Bull. № 8(45) Date of publication: **09.11.2018** Bull. № 31(85) Commencement of national phase: **06.09.2016**(86) PCT application:
AU 2015/000062 (06.02.2015)(87) PCT publication:
WO 2015/117189 (13.08.2015)Mail address:
119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, etazh 3,
"Goulingz VLG (Interneshnl) Ink.", Lyu Tatyana
Ngokovna

(72) Inventor(s):

MASCHMEYER Thomas (AU),
EASTON Max (AU),
WARD Antony (AU)

(73) Proprietor(s):

GELION TECHNOLOGIES PTY LTD (AU)(54) **SURFACES COVERED BY GELATINIZED IONIC LIQUID FILMS AND APPLICATION THEREOF**

(57) Abstract:

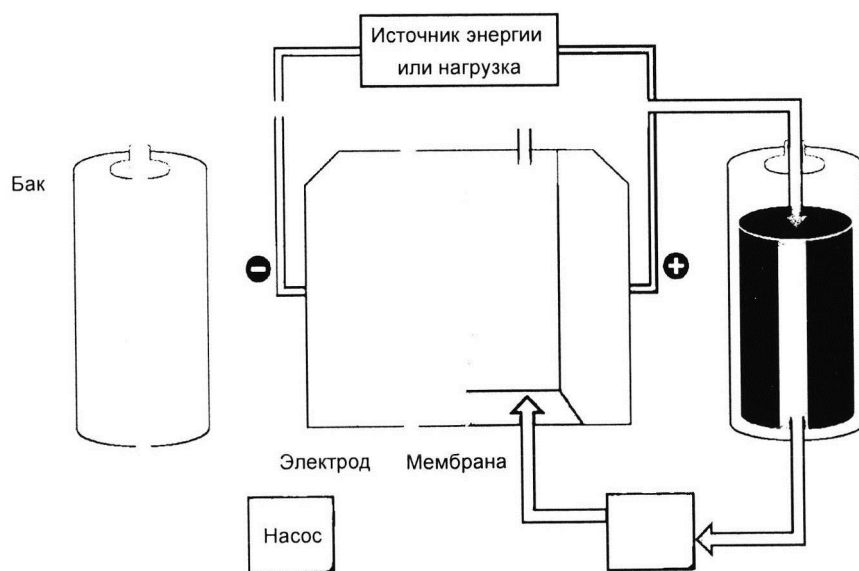
FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to an electrochemical cell comprising a first gelatinized ionic liquid film in contact with a first electrically conductive surface and a second gelatinized ionic liquid film in contact with a second electrically conductive surface. First gelatinized ionic liquid film comprises a first ionic liquid encapsulated within the first gel matrix. Second

gelatinized ionic liquid film comprises a second ionic liquid encapsulated within the second gel matrix. First and second gelatinized ionic liquid films are in contact with each other.

EFFECT: electrochemical cell comprising a collecting device according to the invention and methods for manufacturing thereof are described.

19 cl, 22 dwg, 3 tbl



Фиг. 1

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области обратимого накопления и преобразования электрохимической энергии. Более конкретно, настоящее изобретение относится к электропроводящим поверхностям, покрытым пленкой, например,

ПРИОРИТЕТ

Настоящая заявка испрашивает приоритет на основании австралийских предварительных заявок на патент AU 2014900359 и AU 2014905263, полное содержание которых включено в настоящий документ посредством перекрестной ссылки.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Электроснабжение в Австралии в значительной степени основано на отдаленных, централизованных электростанциях, работающих на ископаемом топливе. В последнее время появляются некоторые факторы, которые заменяют эту систему на один из способов более распределенного и возможно периодического производства электричества. Такие изменения включают желание государственных органов и потребителей снижать выбросы углерода, что повышает расходы на энергию, основанную на традиционном ископаемом топливе, и необходимость улучшения качества и надежности сети в некоторых отдаленных регионах и регионах со строительными ограничениями. При необходимости поддержания надежности и качества электроснабжения такое

усиливающееся движение в сторону распределенных и периодических систем требует одновременного развития технологии накопления энергии. Действительно, в настоящее время признано, что подключенный к энергосистеме накопитель энергии является ключевым компонентом будущей инфраструктуры электроснабжения. В настоящее время рассматриваются различные технологии для применения в энергосистемах и для накопления энергии для транспортных средств, включая литий-ионные аккумуляторы, натрий-серные аккумуляторы (NGK Japan), проточные аккумуляторы, системы подачи сжатого воздуха, маховики, суперконденсаторы и многое другое. Проточные аккумуляторы долгое время считались наиболее подходящей технологией накопления для использования в энергетике благодаря их потенциальному длительному сроку службы, характеристикам глубокой разрядки и потенциально низкой стоимости производства. Проточные аккумуляторы отличаются от других аккумуляторных технологий тем, что электролит прокачивают через электроды, которые остаются электрохимически инертными, при этом накопление заряда происходит за счет изменения окислительного состояния (например, окисления-восстановления ванадия) или за счет электроосаждения, как, например, в бром-цинковом аккумуляторе. Из перечисленных аккумуляторов бром-цинковые аккумуляторы позволяют решить большинство проблем, вызванных применением проточных аккумуляторных систем, и считаются высоко перспективной технологией.

Бром-цинковый аккумулятор состоит из двух ячеек, разделенных проницаемой мембраной, через которую циркулирует электролит бромид цинка/бром (см., например, фигуру 1). Во время стадии зарядки цинк осаждается гальваническим способом на углеродный анод, а на углеродном катоде выделяется Br_2 . Комплексообразующий агент в электролите, N-этил-N-метилпирролидинбромид (MEPBr), используют для понижения реакционной способности и давления пара элементарного Br_2 за счет комплексообразования большей части Br_2 с MEPBr с образованием так называемого полибромидного комплекса (MEPBr_n). Такой процесс минимизирует саморазряд аккумулятора и значительно улучшает безопасность системы. Указанный комплекс

удаляют из блоков посредством протекающего электролита и направляют на хранение во внешний резервуар. Во время разряда указанный комплекс возвращают в блоки аккумуляторов с помощью клапана или третьего насоса. Цинк окисляется до ионов цинка на анодах; Br_2 выделяется из комплекса и затем восстанавливается до ионов Br^- на катодах.

Хотя существующая технология на основе бром-цинковых аккумуляторов является действующей и экономически эффективной для некоторых вариантов применения, в настоящее время она работает только при 15% от теоретически достижимой (основываясь на растворимости ZnBr_2) удельной энергии вследствие субоптимальной конструкции электродов, плохой динамики жидкостей и неэффективной двухфазной среды, гравитационно разделенного комплексообразования Br_2 . Это ограничивает использование указанного аккумулятора вариантами применения, не связанными с транспортом, и с низкой удельной энергией и низкой плотностью энергии. Многие из недостатков, связанных с текущей технологией бром-цинковых аккумуляторов, относятся к проблемам с эффективным хранением и/или перемещением Zn^{2+} и Br_2/Br^- в растворе электролита. Например, современные аккумуляторные системы ограничены с точки зрения вырабатываемой ими удельной энергии способностью к комплексообразованию агентов, секвестирующих бром (BSAs), в электролите, и в современных аккумуляторных системах необходимо использовать ионоселективную мембрану для предотвращения прямой реакции между цинковым электродом и бромом, что в противном случае может привести короткому замыканию аккумулятора.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение, описанное в настоящем документе, представляет собой платформу для аккумуляторной конструкции на основе электролитов, содержащей желатинизированные ионные жидкие пленочные системы (GILFS), нанесенные на блоки гибких электродов с большей площадью поверхности, например, углеродных электродов. Указанная платформа служит основой для производства недорогих, высокопроизводительных аккумуляторов, таких как, например, бром-цинковые аккумуляторы. Настоящее изобретение относится к одному или более из следующих фундаментальных научных параметров, характеризующих аккумуляторы:

1. скорости химических реакций, в результате которых происходит накопление или высвобождение электронов (скорости заряда/разряда);
2. скорости, с которой ионы перемещаются внутри аккумулятора, чтобы скомпенсировать поток электронов;
3. селективности перемещения и реакционной способности электроактивных соединений для минимизации саморазряда;
4. химической стойкости электролита, электроактивных соединений и электродных поверхностей для минимизации ухудшения характеристик при работе в режиме многократного глубокого разряда и непрерывного заряда;
5. механической устойчивости, позволяющей приспособиться к изменениям объема во время зарядки/разрядки.

В рамках указанного контекста настоящее изобретение предлагает улучшенный подход по сравнению с существующими проточными аккумуляторными системами путем замены электролита с ограниченной эффективностью/растворов, секвестирующих бром, и удаления ионоселективной мембраны при одновременном поддержании способности аккумулятора к зарядке и разрядке путем предотвращения взаимодействия окислителя (например, брома) с восстановителем (например, цинком). При таком

недавно обнаруженном подходе используют пленки, содержащие ионные жидкости, нанесенные на электроды аккумулятора или, более конкретно, желатинизированные ионные жидкие пленки (GILFs) («ионогели»). Неограничивающий пример электрохимической ячейки согласно настоящему изобретению показан на фигуре 2.

Аккумуляторная система согласно настоящему изобретению может включать одно или более из следующих инноваций по сравнению с существующими системами:

1. От активного к пассивному - Ключевой недостаток в конструкции современных бром-цинковых аккумуляторов проявляется в том, что возможность использовать дешевую окислительно-восстановительную пару появляется только при допущении значительного недостатка, связанного с регулированием брома в водных средах; такое регулирование делает указанную систему сложной, громоздкой и медленной. Согласно настоящему изобретению применение желатинизированной жидкой соли, образующей полибромид, для регулирования брома без необходимости закачивания растворов позволяет увеличить концентрацию бромидов и уменьшить как сложность (нет подвижных частей), так и размеры оборудования. Замена активного потока в водных средах на перемешиваемый неводный ионгель позволяет также понизить затраты при сохранении подходящей электрохимии бромида цинка. Внешняя влага может не слишком мешать сборному аккумуляторному устройству или работе аккумуляторов, что дополнительно снижает стоимость и увеличивает робастность;

2. Устранение видов повреждения, связанных с внутренним напряжением - Одной из основных причин повреждения обычных аккумуляторов являются внутренние напряжения, которые возникают в результате зарядки и разрядки: а именно, изменения объема и колебания температуры. Применение гибких электродов, например, углеродных электродов, в комбинации с ионгелями, описанными в настоящем документе, позволяет получить аккумуляторы, которые не реагируют на указанные напряжения. Такая устойчивость к напряжениям может быть обеспечена за счет внутренней способности вязкоупругих гелей расширяться и сжиматься по объему без значительного уменьшения диффузии, которое имеет место самой в ионной жидкости;

3. Позиционирование окислительно-восстановительных соединений -

Реакционноспособные ионгелевые электролиты однозначно направляют поток электроактивных соединений, например, улавливая бром при заряде и образуя комплексы с Zn^{2+} при разряде. Такая активная роль электролита является главным преимуществом, поскольку тонкий гель, специально полученный для каждого электрода, может удерживать указанные соединения вблизи поверхности соответствующего электрода, что позволяет улучшить кинетику и обеспечивает подходящие скорости заряда/разряда. Экспериментальные результаты, представленные в настоящем документе, согласуются с этой концепцией; см. раздел Примеры);

4. Устранение мембраны - Ионогели с превосходной связывающей способностью могут потенциально избежать необходимости применения мембраны для удаления, например, Br_2 с цинкового электрода, поскольку Br_2 будет улавливаться внутри его собственного слоя ионгеля. Такая инновация также может привести к улучшению кинетики;

5. Ионогели, нанесенные методом трехмерной печати - Ионогели могут быть нанесены методом печати на электроды с активированной поверхностью при толщине по меньшей мере 50 микрон, что позволяет улучшить на 1 микрон толщину, достижимую при струйной печати. Важно отметить, что в настоящем изобретении рассматривают печать слоев из гелей с разными характеристиками, что приводит к градации функциональности в пределах всего набора пленок и позволяет дополнительно улучшить

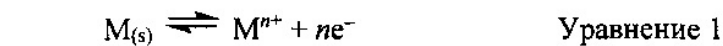
регулируемость аккумулятора. Это может обеспечить возможность придания аккумуляторам формы в 3D, что позволяет вмонтировать их места, ограниченные с точки зрения пространства и конструкции, в транспортных средствах и в зданиях.

Желатинизированные ионные жидкие пленки (GILFs) согласно настоящему изобретению можно синтезировать путем смешивания выбранных ионных жидкостей с гелеобразующими агентами (например, 12-гидроксистеариновой кислотой). Затем гелеобразующий агент может самостоятельно собираться в 3D-скеффолд, инкапсулируя ионы ионной жидкости (IL ионы). Тонкие слои такого геля можно нанести на поверхности в форме пленки; таким образом, хотя пленка содержит твердоподобный гель, она сохраняет характеристики жидкости благодаря подвижности IL ионов внутри скеффолда. Пленку, получаемую таким образом, можно описать как «жидкую пленку» или «желатинизированную ионную жидкую пленку» (GILF).

Путем регулирования выбора IL катионов и анионов в геле, можно получить GILFs, которые по природе не смешиваются (т.е. несмешивающиеся желатинизированные IL пленки). Кроме того, возможно проектирование ILs и с помощью расширяющих гелей, содержащих ILs, которые могут иммобилизовать галогениды, такие как бром, и/или которые являются очень неэффективными акцепторами катионов, например, Zn^{2+} . Сами по себе или в комбинации такие пленки можно расположить или нанести на поверхность электрода, где это возможно, например, чтобы удерживать ионы Zn^{2+} в одной пленке, а Br_2 в другой пленке.

Аккумуляторы согласно настоящему изобретению могут содержать одну или более электрохимических ячеек, ячеек, содержащих по меньшей мере анод, катод и один или более электролитов. При разрядке аккумулятора анод, часто содержащий элементарный металл, окисляется с образованием катионов металлов. Реакция восстановления на катоде зависит от соединений, которые подвергаются восстановлению.

Например, реакцию окисления на аноде при разрядке аккумулятора можно изобразить как реакцию в прямом направлении согласно уравнению 1:



Реакцию восстановления на катоде при разрядке аккумулятора можно изобразить как реакцию в прямом направлении согласно уравнению 2:



Как указано выше, гели, инкапсулирующие определенные ионные жидкости, можно нанести на поверхности, например, поверхности электродов. При нанесении на поверхность анода или катода гель может образовать на электроде твердоподобное покрытие, но сохранить характеристики жидкости благодаря подвижности IL ионов внутри геля.

Одно из преимуществ нанесения пленок, содержащих гели, инкапсулирующие определенные ионные жидкости, непосредственно на поверхность электрода состоит в том, что IL можно специально выбрать таким образом, чтобы она имела определенные секвестирующие свойства, зависящие от того, на какой электрод нанесена пленка (например, анод или катод) и также зависящие от природы окисляющих или восстанавливающих химических соединений на этом электроде. Например, IL в пленке, покрывающей катод, можно выбрать таким образом, чтобы она могла иммобилизовать окислитель, R, вблизи поверхности катода за счет применения, например, IL, секвестирующей R, в пленке. Кроме того, IL в пленке, покрывающей катод, может быть особенно неэффективной с точки зрения накопления катионов M^{n+} , полученных на

аноде. В то же время IL в пленке, покрывающей анод, может быть особенно неэффективной с точки зрения накопления окислителя, R, и вместо этого секвестировать катионы M^{n+} , полученные на аноде. Таким образом, пленки на катоде и аноде можно специально адаптировать к химическим реакциям, протекающим на поверхностях соответствующих электродов.

Другое преимущество нанесения пленок, содержащих гели, инкапсулирующие определенные ILs, непосредственно на поверхности электродов, состоит в том, что IL пленки на катоде(ах) можно спроектировать таким образом, чтобы они не смешивались с IL пленкой на аноде(ах). Одним из преимуществ взаимно несмешивающихся пленок является то, что покрытые пленкой анод(ы) и катод(ы) можно попеременно складывать в блоки с получением аккумулятора с регулируемым напряжением. Однако после того как катодная и анодная гелевые пленки частично или полностью вступают в контакт друг с другом, их взаимная несмешиваемость будет препятствовать их перемешиванию. Таким образом, любые секвестированные продукты окислительно-восстановительных реакций могут эффективно удерживаться внутри одной гелевой пленки, даже когда пленки находятся в контакте. Кроме того, поскольку гели содержат IL ионы (и необязательно добавленные электролитные соединения) с подвижностью, как у жидкости, второе преимущество состоит в том, что указанные пленки также эффективно действуют в качестве электролита, обеспечивая миграцию ионов между электродами и, следовательно, поддержание нейтральности зарядов. Это устраняет необходимость применения больших объемов жидкого электролита и любые проблемы, связанные с транспортировкой и хранением.

Предположительно, для изготовления такого аккумулятора можно использовать любую подходящую комбинацию активных в окислительно-восстановительных реакциях соединений и соответствующих IL пленок. Например, анод может содержать любой активный в окислительно-восстановительных реакциях металл, например, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr и т.п., и окислитель может представлять собой любой подходящий окислитель, например, галоген (например, Cl, Br, I), кислород, перманганат, дихромат, перхлорат и т.п. Одна из подходящих аккумуляторных систем, для которой можно использовать IL пленки, представляет собой бром-цинковый аккумулятор, особенно с учетом коррозионной и плотной природы Br_2 , образующегося во время зарядки аккумулятора, и упомянутых выше недостатков, связанных с хранением и транспортировкой брома в электролите. Пример окислительно-восстановительного процесса и соответствующих IL пленок для бром-цинкового аккумулятора приведен ниже.

Реакцию восстановления на катоде при разрядке бром-цинкового аккумулятора можно изобразить как реакцию в прямом направлении согласно уравнению 3:



Таким образом, жидкая пленка, покрывающая катод, должна быть способна иммобилизовать Br_2 вблизи поверхности катода (путем применения, например, IL, секвестрирующей бром, в пленке), при этом жидкая пленка может обеспечить подвижность ионам Br^- . Одновременно жидкая пленка, покрывающая катод, может быть несмешивающейся с пленкой, покрывающей анод, и в качестве дополнительной необязательной меры предосторожности, быть неэффективной с точки зрения накопления катионов, например, Zn^{2+} .

Реакцию окисления на аноде при разрядке бром-цинкового аккумулятора можно

изобразить как реакцию в прямом направлении согласно уравнению 4:



Таким образом, пленка, покрывающая анод, может обеспечить подвижность ионов Zn^{2+} и не смешиваться с пленкой, покрывающей катод, и в качестве дополнительной меры предосторожности, быть неэффективной с точки зрения иммобилизации галогенидов, например, Br_2 .

Как указано выше, электроды, покрытые жидкой пленкой, согласно настоящему изобретению можно использовать в бром-цинковом аккумуляторе без необходимости применения жидкого электролита или ионоселективной мембраны. Во время зарядки и разрядки ионы Br^- могут перемещаться из одной пленки в другую для поддержания электролитного баланса и баланса заряда, несмотря на то, что в катодной пленке Br_2 существует отдельно от металла Zn . Другие прокси-ионы (как описано выше) также могут играть роль в балансировке заряда. Кроме того, Zn^{2+} можно спроектировать таким образом, чтобы он оставался в своей собственной пленке и способствовал увеличению скорости зарядки. Таким образом, электроды, покрытые жидкой пленкой, можно использовать для выполнения обратимого электроосаждения цинка и одновременного генерирования брома из бромида (при зарядке аккумулятора) при наложении внешнего питания, при этом одну и ту же систему можно использовать для выделения накопленной энергии, позволяющей окислить металлический цинк до Zn^{2+} и восстановить бром до бромида.

Пленки согласно настоящему изобретению действуют в качестве фильтров для переноса электронов к нижней части электрода и от нижней части электрода. Таким образом, всякий раз, когда какой-либо процесс может быть связан с изменением заряда (изменением распределения заряда или изменением суммарного заряда) внутри пленки, будет изменяться потенциал или будет протекать ток, который можно обнаружить. В случае ионоселективных процессов это означает, что в изобретении будут использовать различные датчики.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложено сборное устройство, содержащее первую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с первой электропроводящей поверхностью, при этом первая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы.

Сборное устройство согласно первому аспекту, сформулированному выше, может содержать вторую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте со второй электропроводящей поверхностью, при этом вторая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы; причем первая и вторая жидкие пленки находятся в контакте друг с другом.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения предложено сборное устройство, содержащее: первую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с первой электропроводящей поверхностью, при этом первая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит первую ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы; и вторую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте со второй электропроводящей поверхностью, при этом вторая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит вторую ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы; при этом первая и вторая желатинизированные ионные жидкие пленки находятся в контакте друг с другом.

Следующие возможные варианты можно использовать в сочетании с первым или вторым аспектами по отдельности или в любой подходящей комбинации.

Ионная жидкость, например, первая и/или вторая ионная жидкость, может содержать один или более анионов, выбранных из группы, состоящей из аниона галогена, сульфонилимида, карбоксилата и фторированного фосфата. Ионная жидкость, например, первая и/или вторая ионная жидкость, может содержать один или более катионов, выбранных из группы, состоящей из катиона алкилпиридиния, диалкилимидазолия, диалкилпирролидиния, тетраалкилфосфония и тетраалкиламмония. Первая и/или вторая желатинизированные ионные жидкие пленки могут дополнительно содержать электролитную соль. Электролитная соль может быть растворима в ионной жидкости. Будучи в контакте друг с другом, первая и вторая желатинизированные ионные жидкие пленки могут быть несмешивающимися.

Первая электропроводящая поверхность может представлять собой электрод. Вторая электропроводящая поверхность может представлять собой электрод. Каждый электрод может независимо содержать любой один или более из материалов, выбранных из графита (углерода), углеродных нанотрубок (легированных или нелегированных), графена (легированного или нелегированного), графенового композиционного материала, углеродной бумаги, платины, золота или титана. Например, первая электропроводящая поверхность может представлять собой анод, и вторая электропроводящая поверхность может представлять собой катод. Анод и/или катод может содержать любой один или более из материалов, выбранных из графита (углерода), углеродных нанотрубок (легированных или нелегированных), графена (легированного или нелегированного), графенового композиционного материала, углеродной бумаги, платины, золота или титана. Толщина первой желатинизированной ионной жидкой пленки может составлять от примерно 50 мкм до примерно 10 мм. Толщина второй желатинизированной ионной жидкой пленки может составлять от примерно 50 мкм до примерно 10 мм.

Инкапсулированная ионная жидкость, например, инкапсулированная первая и/или вторая ионная жидкость, может содержать один или более анионов, выбранных из группы, состоящей из бромида, хлорида, йодида, бис(трифторметил-сульфонил)имида (NTf₂), бис(фторсульфонил)имида, ацетата, пропионата, пентаноата, гексаноата, гексафторфосфата и трис(пентафтор)трифторфосфата. Инкапсулированная ионная жидкость, например, инкапсулированная первая и/или вторая ионная жидкость, может содержать один или более катионов, выбранных из группы, состоящей из 1-бутилпиридиния, 1-октилпиридиния, 1-(2-гидроксиэтил)пиридиния, 1-этил-3-метилимидазолия, 1-бутил-3-метил ими дазолия, 1-пентил-3-метилимидазолия, 1-гексил-3-метилимидазолия, 1-метил-3-октилимидазолия, 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолия, 1-(1-метоксиметил)-3-метилимидазолия, 1-метил-1-этилпирролидиния, 1-метил-1-бутилпирролидиния, 1-метил-1-гексилпирролидиния, 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпирролидиния, 1-(1-метоксиметил)-1-метилпирролидиния, тетрабутилфосфония, трибутилоктилфосфония, трибутил(2-метоксиэтил)фосфония, трибутил-трет-бутилфосфония, трибутил(1-метоксиметил)фосфония, тетраэтиламмония, тетрабутиламмония, трибутилоктиламмония, трибутил(2-метоксиэтил)аммония, трибутил(1-метоксиметил)аммония и трибутил-трет-бутиламмония.

Первую и/или вторую гелевую матрицу можно получить из гелеобразующего агента, выбранного из любого одного или более веществ, включающих гидроксизамещенное органическое соединение, полисахарид, дипептид, белок, полимер, углеродные нанотрубки, нелегированный или легированный графен, функционализированные

кремнеземные наносферы и кремнеземный золь-гель. Если гелеобразующий агент представляет собой полимер, указанный полимер может представлять собой поли(винилиденфторид-ко-гексафторпропилен). Первая и/или вторая желатинизированная ионная жидкая пленка также может содержать дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения. Дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения можно выбрать из группы, состоящей из: ацетатной, нитратной, сульфатной или трифлатной соли Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , Fe^{2+} , $\text{Co}^{2+/3+}$, Mn^{2+} или Cr^{3+} ; галогена (например, Cl_2 , Br_2 , I_2); кислорода, перманганатной, дихроматной, перхлоратной или галогенидной соли Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ или Mg^{2+} ; и смеси любых двух или более из перечисленных соединений. Первая и/или вторая желатинизированная ионная жидкая пленка может содержать две или более различных ионных жидкостей. Первая и/или вторая ионная жидкость может содержать два или более катионов и два или более анионов, которые вместе образуют эвтектическую смесь.

Первую и/или вторую желатинизированную ионную жидкую пленку можно получить путем печатания ионной жидкости и гелеобразующего агента на электропроводящую поверхность. Это позволяет осуществить наложение слоев с разными и до некоторой степени «упорядоченными» гелевыми композициями, что обеспечивает точное регулирование внутри одного гелевого домена, что в свою очередь может обеспечить контроль над диффузией электроактивных соединений. Кроме того, путем устранения необходимости применения мембраны в явном виде и повышения скоростей зарядки и разрядки можно с большей легкостью спроектировать стойкость системы к изменению температуры, поскольку устранена диффузия через мембрану в качестве ограничивающего параметра.

Согласно третьему аспекту настоящего изобретения предложена электрохимическая ячейка, содержащая сборное устройство согласно первому или второму аспекту, сформулированному выше.

Согласно четвертому аспекту настоящего изобретения предложено сборное устройство согласно первому или второму аспекту, сформулированному выше, представляющее собой электрохимическую ячейку.

Согласно пятому аспекту настоящего изобретения предложена электрохимическая ячейка, содержащая первую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с первой электропроводящей поверхностью, при этом первая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит первую ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы; и вторую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте со второй электропроводящей поверхностью, при этом вторая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит вторую ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы; причем первая и вторая жидкие пленки по меньшей мере частично находятся в контакте.

Следующие возможные варианты можно использовать в сочетании с третьим, четвертым или пятым аспектом по отдельности или в любой подходящей комбинации.

Первая и вторая желатинизированные ионные жидкие пленки, по меньшей мере частично находящиеся в контакте, могут быть несмешивающимися друг с другом.

Первая электропроводящая поверхность может представлять собой анод, и вторая электропроводящая поверхность может представлять собой катод. Первая и/или вторая ионная жидкость может содержать один или более анионов, выбранных из группы, состоящей из аниона галогена, сульфонилимида, карбоксилата и фторированного

фосфата. Первая и/или вторая ионная жидкость может содержать один или более катионов, выбранных из группы, состоящей из катиона алкилпиридиния, диалкилимидазолия, диалкилпирролидиния, тетраалкилфосфония и тетраалкиламмония. Первая и/или вторая ионная жидкость может содержать два или более катионов и два или более анионов, которые вместе образуют эвтектическую смесь. Первая и/или вторая желатинизированная ионная жидкая пленка может дополнительно содержать электролитную соль. Толщина первой и/или второй желатинизированной ионной жидкой пленки может составлять от примерно 50 мкм до примерно 10 мм.

Сборное устройство или электрохимическая ячейка может дополнительно содержать третью желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с третьей электропроводящей поверхностью, при этом третья желатинизированная ионная жидкая пленка содержит третью ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы; причем вторая и третья желатинизированные ионные жидкие пленки по меньшей мере частично находятся в контакте. Вторая и третья желатинизированные ионные жидкие пленки, по меньшей мере частично находящиеся в контакте, могут быть несмешивающимися друг с другом.

Первая и третья электропроводящие поверхности могут представлять собой аноды, и вторая электропроводящая поверхность может представлять собой катод. Аноды и/или катод могут содержать один или более материалов, выбранных из графита (углерода), углеродных нанотрубок (легированных или нелегированных), графена (легированного или нелегированного), графенового композиционного материала, углеродной бумаги, платины, золота или титана.

Первую желатинизированную ионную жидкую пленку можно получить путем печатания ионной жидкости и гелеобразующего агента на первой электропроводящей поверхности.

Согласно шестому аспекту настоящего изобретения предложен способ изготовления сборного устройства согласно первому аспекту, сформулированному выше, включающий объединение гелеобразующего агента с ионной жидкостью при подходящей температуре с получением смеси и затвердевание гелеобразующего агента и, тем самым, образование первой желатинизированной ионной жидкой пленки, в которой инкапсулирована ионная жидкость; и приведение смеси или первой желатинизированной ионной жидкой пленки в контакт с первой электропроводящей поверхностью.

Способ согласно шестому аспекту, сформулированному выше, может дополнительно включать обеспечение второй желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей вторую инкапсулированную ионную жидкость и находящейся в контакте со второй электропроводящей поверхностью; и приведение в контакт первой и второй желатинизированных ионных жидких пленок. Первая электропроводящая поверхность может представлять собой анод, и вторая электропроводящая поверхность может представлять собой катод.

Согласно седьмому аспекту настоящего изобретения предложен способ изготовления сборного устройства согласно второму или четвертому аспекту, сформулированному выше, или электрохимической ячейки согласно третьему или пятому аспекту, сформулированному выше, включающий:

обеспечение первой желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей первую инкапсулированную ионную жидкость, в контакте с первой электропроводящей поверхностью; и

обеспечение второй желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей вторую

инкапсулированную ионную жидкость, в контакте со второй электропроводящей поверхностью; и

приведение в контакт первой и второй желатинизированных ионных жидких пленок.

Следующие возможные варианты можно использовать в сочетании с шестым или
5 седьмым аспектом, сформулированным выше, по отдельности или в любой подходящей комбинации.

Стадия обеспечения может включать объединение гелеобразующего агента с ионной жидкостью при подходящей температуре с получением смеси и затвердевание гелеобразующего агента и, тем самым, образование желатинизированной ионной
10 жидкой пленки, в которой инкапсулирована ионная жидкость; и приведение смеси или желатинизированной ионной жидкой пленки в контакт с электропроводящей поверхностью.

Смесь можно привести в контакт с электропроводящей поверхностью, например, первой и/или второй электропроводящей поверхностью, до затвердевания
15 гелеобразующего агента. Приведение смеси или желатинизированной ионной жидкой пленки в контакт с электропроводящей поверхностью можно осуществить путем печатания смеси на электропроводящую поверхность, например, на первую и/или вторую электропроводящую поверхность. Первая электропроводящая поверхность может представлять собой анод, и вторая электропроводящая поверхность может
20 представлять собой катод.

Способ может дополнительно включать обеспечение третьей желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей третью инкапсулированную ионную жидкость и находящейся в контакте с третьей электропроводящей поверхностью; и приведение в
25 контакт второй и третьей желатинизированных ионных жидких пленок. Третья электропроводящая поверхность может представлять собой анод.

Любая одна или более из первой, второй и/или третьей ионных жидкостей может содержать: (а) один или более анионов, выбранных из группы, состоящей из бромида, хлорида, йодида, бис(трифторметилсульфонил)имида, бис(фторсульфонил)имида, ацетата, пропионата, пентаноата, гексаноата, гексафторфосфата и трис(пентафтор)
30 трифторфосфата; и/или (b) один или более катионов, выбранных из группы, состоящей из 1-бутилпиридиния, 1-октилпиридиния, 1-(2-гидроксиэтил)пиридиния, 1-этил-3-метилимидазолия, 1-бутил-3-метилимидазолия, 1-пентил-3-метилимидазолия, 1-гексил-3-метилимидазолия, 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолия, 1-(1-метоксиметил)-3-метилимидазолия, 1-метил-3-октилимидазолия, 1-метил-1-этилпирролидиния, 1-метил-
35 1-бутилпирролидиния, 1-метил-1-гексилпирролидиния, 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпирролидиния, 1-(1-метоксиметил)-1-метилпирролидиния, тетрабутилфосфония, трибутилоктилфосфония, трибутил(2-метоксиэтил)фосфония, трибутил-трет-бутилфосфония, трибутил(1-метоксиметил)фосфония, тетраэтиламмония, тетрабутиламмония, трибутилоктиламмония, трибутил(2-метоксиэтил)аммония,
40 трибутил(1-метоксиметил)аммония и трибутил-трет-бутиламмония.

Любая одна или более из первой, второй и/или третьей желатинизированных ионных жидких пленок может дополнительно содержать электролитную соль. Первая и/или вторая и/или третья ионная жидкость может содержать два или более катионов и два или более анионов, которые вместе образуют эвтектическую смесь.

Согласно одному из вариантов реализации изобретения способ согласно седьмому аспекту, сформулированному выше, включает:

обеспечение первой желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей первую инкапсулированную ионную жидкость, в контакте с первой электропроводящей

поверхностью, при этом указанное обеспечение включает объединение первого гелеобразующего агента с первой ионной жидкостью при подходящей температуре с получением первой смеси и затвердевание гелеобразующего агента и, тем самым, образование первой желатинизированной ионной жидкой пленки, в которой

5 инкапсулирована ионная жидкость; и приведение смеси или желатинизированной ионной жидкой пленки в контакт с первой электропроводящей поверхностью; и

обеспечение второй желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей вторую инкапсулированную ионную жидкость, в контакте со второй электропроводящей поверхностью, при этом указанное обеспечение включает объединение второго

10 гелеобразующего агента со второй ионной жидкостью при подходящей температуре с получением второй смеси и затвердевание гелеобразующего агента и, тем самым, образование второй желатинизированной ионной жидкой пленки, в которой инкапсулирована ионная жидкость; и приведение смеси или желатинизированной ионной жидкой пленки в контакт со второй электропроводящей поверхностью; и

15 приведение в контакт первой и второй желатинизированных ионных жидких пленок.

Согласно другому варианту реализации изобретения способ согласно седьмому аспекту, сформулированному выше, включает:

обеспечение первой желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей первую инкапсулированную ионную жидкость, в контакте с первой электропроводящей

20 поверхностью, при этом указанное обеспечение включает объединение первого гелеобразующего агента с первой ионной жидкостью при подходящей температуре с получением первой смеси, приведение указанной смеси в контакт с первой электропроводящей поверхностью до затвердевания гелеобразующего агента и затвердевание гелеобразующего агента, что, тем самым, позволяет получить первую

25 желатинизированную ионную жидкую пленку, в которой инкапсулирована ионная жидкость;

обеспечение второй желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей вторую инкапсулированную ионную жидкость, в контакте со второй электропроводящей поверхностью, при этом указанное обеспечение включает объединение второго

30 гелеобразующего агента со второй ионной жидкостью при подходящей температуре с получением второй смеси, приведение указанной смеси в контакт со второй электропроводящей поверхностью до затвердевания гелеобразующего агента и затвердевание гелеобразующего агента, что, тем самым, позволяет получить вторую желатинизированную ионную жидкую пленку, в которой инкапсулирована ионная

35 жидкость; и

приведение в контакт первой и второй желатинизированных ионных жидких пленок.

Согласно еще одному варианту реализации изобретения способ согласно седьмому аспекту, сформулированному выше, включает:

обеспечение первой желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей первую инкапсулированную ионную жидкость, в контакте с первой электропроводящей

40 поверхностью, при этом первая электропроводящая поверхность представляет собой анод, при этом указанное обеспечение включает объединение первого гелеобразующего агента с первой ионной жидкостью при подходящей температуре с получением первой смеси, приведение указанной смеси в контакт с первой электропроводящей поверхностью

45 до затвердевания гелеобразующего агента, при этом указанное приведение в контакт осуществляют путем печатания смеси на первую электропроводящую поверхность, и затвердевание гелеобразующего агента, что, тем самым, позволяет получить первую желатинизированную ионную жидкую пленку, в которой инкапсулирована первая

ионная жидкость;

обеспечение второй желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей вторую инкапсулированную ионную жидкость, в контакте со второй электропроводящей поверхностью, при этом вторая электропроводящая поверхность представляет собой катод, при этом указанное обеспечение включает объединение второго гелеобразующего агента со второй ионной жидкостью при подходящей температуре с получением второй смеси, приведение указанной смеси в контакт со второй электропроводящей поверхностью до затвердевания гелеобразующего агента, при этом указанное приведение в контакт осуществляют путем печатания смеси на вторую электропроводящую поверхность, и затвердевание гелеобразующего агента, что, тем самым, позволяет получить вторую желатинизированную ионную жидкую пленку, в которой инкапсулирована вторая ионная жидкость; и

приведение в контакт первой и второй желатинизированных ионных жидких пленок.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Ниже будут описаны предпочтительные варианты реализации настоящего изобретения, только в качестве примера, со ссылкой на прилагаемые фигуры, на которых:

На фигуре 1 приведено схематическое изображение существующей технологии аккумулятора с проточной ячейкой и, в частности, большие баки, необходимые для размещения электролита и окислительно-восстановительных соединений.

На фигуре 2 приведен пример электрохимической ячейки согласно настоящему изобретению. Обозначение: 10: анод, например, окислительно-восстановительный активный металл, переходный металл или металл I или II группы, например, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, или графит (углерод), нанотрубки (углеродные) или любой нерекционноспособный металл, например, платина, золото и т.п.; 15 = желатинизированная ионная жидкая пленка в контакте с анодом, содержащая любую подходящую ионную жидкость и дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения, например, ион M^{n+} , например, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} и т.п.; 25: катод, например, графит (углерод), нанотрубки (углеродные) или любой нерекционноспособный металл, например, платина, золото и т.п.; 20: желатинизированная ионная жидкая пленка в контакте с катодом, содержащая любую подходящую ионную жидкость и дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения, например, Cl_2 и/или Cl^- ; Br_2 и/или Br^- ; I_2 и/или I^- ; MnO_4^- и/или Mn^{2+} ; CrO_4^{2-} и/или $Cr_2O_7^{2-}$; и т.п.; 30: источник нагрузки или питания.

На фигуре 3 приведены спектры комбинационного рассеивания для C_2MPyBr в 10% MeOH : MeCN с добавленным Br_2 . Отмеченные особенности: а) сигнал от фона, б) симметричное валентное колебание трибромида (160 см^{-1}), в) перекрывающееся асимметричное валентное колебание от Br_3^- (197 см^{-1}) и Br_5^- (208 см^{-1}), д) симметричное валентное колебание пентабромида (256 см^{-1}).

На фигуре 4 проиллюстрирована эффективность образования полибромида (соотношение симметричных валентных колебаний $Br_5^- : Br_3^-$ в спектре комбинационного рассеивания) при варьировании катионов в ионной жидкости при увеличении добавок брома; (а) этилзамещенные катионы, (б) бутилзамещенные, (с) гексил- или октилзамещенные. Пунктирные линии изображены только для иллюстрации.

На фигуре 5 показаны (а) изученные катионы, расположенные в порядке их приоритетности с точки зрения образования более высокого полибромидов; и (b) влияние длины алкильной цепи IL катиона на эффективность образования полибромидов.

На фигуре 6 показаны наблюдаемые тенденции изменения эффективности секвестрации брома в зависимости от энергий ионной связи.

На фигуре 7 показан химический сдвиг протона C2 в C_2MPyBr как функция концентрации в 10% MeOD : CD_3CN .

На фигуре 8 показан «цинковый боковой» электрод, содержащий ионную жидкость $[C_8Py]NTf_2$, желатинизированную с помощью 20% масс. PVdF-HFP с 10% масс., растворенного $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в качестве источника цинка, на электроде из углеродной бумаги с геометрической площадью поверхности 4 см^2 , прикрепленном к потенциостату с помощью серебряной проволоки.

На фигуре 9 показан «бромидный побочный» электрод, содержащий ионную жидкость $[P_{8,4,4}]Br$, желатинизированную с помощью 20% масс. PVdF-HFP, содержащего растворенный 8,8% масс. $ZnBr_2$ в качестве источника брома, на электроде из углеродной бумаги с геометрической площадью поверхности 4 см^2 , прикрепленном к потенциостату с помощью серебряной проволоки.

На фигуре 10 показаны результаты эксперимента с применением двухэлектродной циклической вольтамперометрии (CV) с получением четырех сканов, при этом бромсодержащий побочный электрод, показанный на фиг. 9, установлен в качестве рабочего электрода и цинковый побочный электрод, показанный на фиг. 8, установлен в качестве противоелектрода и псевдо электрода сравнения.

На фигуре 11 показаны графики зависимости заряда/время для применяемой испытательной ячейки, показанной на фиг. 10, и продемонстрировано, что 50% заряда (что эквивалентно 16 C) была достигнута через 35 минут (слева). Кроме того, на фиг. 11 показана смоделированная кривая разрядки, достигаемая путем установки потенциала на 0 В по всему испытательному аккумулятору (справа), демонстрирующая, что менее 1 C прошло через 18 минут «разрядки», что примерно эквивалентно 6% возврату электроактивных соединений.

На фигуре 12 показан «цинковый побочный» электрод, содержащий ионную жидкость $[C_8Py]NTf_2$, желатинизированную с помощью 20% масс. PVdF-HFP с 10% масс., растворенного $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в качестве источника цинка, на электроде из углеродной бумаги с геометрической площадью поверхности 4 см^2 , прикрепленном к потенциостату с помощью серебряной проволоки, после 50% зарядки, как показано на фиг. 11.

На фигуре 13 показан «бромидный побочный» электрод, содержащий ионную жидкость $[P_{8,4,4}]Br$, желатинизированную с помощью 20% масс. PVdF-HFP, содержащего растворенный 8,8% масс. $ZnBr_2$ в качестве источника брома, на электроде из углеродной бумаги с геометрической площадью поверхности 4 см^2 , прикрепленном к потенциостату с помощью серебряной проволоки, после 50% зарядки, как показано на фиг. 11.

На фигуре 14 показаны два электрода с полужайками («бромный электрод» и «цинковый электрод»), при этом каждый электрод содержит желатинизированный ионный жидкий гель (содержащий раствор $[OMIM]NTf_2$ и $[OMIM]Br$ в PVdF-HFP, как описано в примере 8) в контакте с титановым сетчатым электродом, заключенным в матрицу из Teflon[®] (тефлона), спроектированным и изготовленным в Сиднейском

университете.

На фигуре 15 показаны две полуячейки, приведенные на фигуре 14, плотно прижатые друг к другу таким образом, что ионный жидкий гель в одной полуячейке находится в контакте с ионным жидким гелем другой полуячейки. Две полуячейки скреплены вместе и соединены с внешней цепью, что позволяет использовать для электрохимического анализа потенциостат eDAQ.

На фигуре 16 показаны (a) диаграммы вольтамперометрии до перезарядки, (b) диаграммы вольтамперометрии после перезарядки, (c) 20 мин циклы зарядки и (d) 20 мин циклы разрядки для ячейки 1, описанной в таблице 2.

На фигуре 17 показаны (a) диаграммы вольтамперометрии до перезарядки, (b) диаграммы вольтамперометрии после перезарядки, (c) 20 мин циклы зарядки и (d) 20 мин циклы разрядки для ячейки 2, описанной в таблице 2.

На фигуре 18 показаны (a) диаграммы вольтамперометрии до перезарядки, (b) диаграммы вольтамперометрии после перезарядки, (c) 20 мин циклы зарядки и (d) 20 мин циклы разрядки для ячейки 3, описанной в таблице 2.

На фигуре 19 показаны (a) диаграммы вольтамперометрии до перезарядки, (b) диаграммы вольтамперометрии после перезарядки, (c) 20 мин циклы зарядки и (d) 20 мин циклы разрядки для ячейки 4, описанной в таблице 2.

На фигуре 20 показаны (a) диаграммы вольтамперометрии до перезарядки, (b) диаграммы вольтамперометрии после перезарядки, (c) 20 мин циклы зарядки и (d) 20 мин циклы разрядки для ячейки 5, описанной в таблице 2.

На фигуре 21 показаны (a) диаграммы вольтамперометрии до перезарядки, (b) диаграммы вольтамперометрии после перезарядки, (c) 20 мин циклы зарядки и (d) 20 мин циклы разрядки для ячейки 6, описанной в таблице 2.

На фигуре 22 показаны графики зависимости заряда/время для ячейки 2, описанной в таблице 2, после 20 минут зарядки (верхний график) и 20 минут разрядки (нижний график), демонстрирующие, что после разряда восстанавливается 58% от полного заряда аккумулятора.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей заявке существительные в единственном числе включают ссылки на множественное число, если из контекста явно не следует иное. Например, выражение «дополнительное растворенное окислительно-восстановительное соединение» включает одно дополнительное растворенное окислительно-восстановительное соединение и также включает два или более дополнительных растворенных окислительно-восстановительных соединений.

В настоящем документе термин «содержащий» означает «включающий». Варианты слова «содержащий», такие как «содержат» и «содержит», имеют соответственно различные значения. Таким образом, например, желатинизированная ионная жидкая пленка, «содержащая» ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, может состоять исключительно из такой ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, или может включать один или более дополнительных компонентов (например, дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения, электролитные соединения и т.п.).

Следует понимать, что в настоящем документе применение термина «примерно» в отношении приведенного численного значения включает приведенное численное значение и численные значения в пределах плюс или минус десять процентов от приведенного значения.

Следует понимать, что в настоящем документе применение термина «в диапазоне»

при ссылке на диапазон численных значений включает численные значения в каждой конечной точке указанного диапазона. Например, температура в диапазоне от 80°C до 150°C включает температуру 80°C и температуру 150°C.

В настоящем документе термины «желатинизированная ионная жидкость» и «ионогель» применяют взаимозаменяемо для обозначения ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, и если из контекста очевидно, что ионогель находится в форме слоя или пленки, также взаимозаменяемо используют термины «желатинизированная ионная жидкая пленка» и «ионогель».

Любое описание документов известного уровня техники, упомянутых в настоящей заявке, или приведенные в настоящей заявке утверждения, взятые из указанных документов или основанные на них, не является признанием того, что эти документы или взятые из них утверждения являются частью общего известного знания в соответствующей области техники.

Для целей описания все документы, упомянутые в настоящей заявке, тем самым в полном объеме включены посредством ссылки, если не указано иное.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к сборным устройствам, содержащим желатинизированные ионные жидкие пленки в контакте с электропроводящими поверхностями, например, электродами, при этом твердоподобные свойства гелей позволяют физически иммобилизовать пленки на проводящих поверхностях, при этом жидкоподобные свойства инкапсулированных ионных жидкостей внутри пленок обеспечивают перемещение соединений, несущих заряд. Такие сборные устройства подходят для различных применений, например, получения электролитических ячеек. Сборные устройства согласно изобретению особенно подходят в качестве альтернативы проточным аккумуляторным системам.

Желатинизированная ионная жидкая пленка

В настоящем изобретении предложено сборное устройство, которое, например, подходит для применения в электрохимических ячейках (например, аккумуляторах). Сборное устройство может содержать желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с электропроводящей поверхностью. Желатинизированная ионная жидкая пленка может содержать ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы.

Гелеобразующий агент/гелевая матрица

Инкапсулирование ионной жидкости внутри гелевой матрицы можно осуществить путем применения любого подходящего способа. Например, ионную жидкость можно добавлять в предварительно собранную (pre-assembled) гелевую матрицу таким образом, чтобы затем ионная жидкость сделалась внутри такой матрицы инкапсулированной. Альтернативно, вещество-предшественник гелевой матрицы или гелеобразующий агент можно объединить с ионной жидкостью таким образом, чтобы полученная гелевая матрица образовалась в ионной жидкости или вокруг нее и, тем самым, инкапсулировала указанную жидкость.

Неограничивающие примеры предварительно собранных гелевых матриц включают кремнеземные золь-гели, которые можно получить посредством катализируемой кислотой полимеризации любого подходящего триалкоксисилана (например, триметоксисилана или триэтоксисилана) в любой подходящей структурообразующей ионной жидкости. В данной области техники известны способы синтеза кремнеземных золь-гелей с известными структурными свойствами, например, размером и объемом пор, размером частиц, площадью поверхности и т.п. (например, Menyau, V.; Cool, P.

Vansant, E.F. «Verified Syntheses of mesoporous materials» Micropor. Mesopor. Mater. 2009, 125, 170-223), при этом указанные кремнеземные золь-гели являются подходящими структурообразующими ионными жидкостями (например, 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 release 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). Структурообразующая ионная жидкость может представлять собой любую подходящую ионную жидкость, например, она может представлять собой ионную жидкость, описанную в настоящем документе в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости». Структурообразующая ионная жидкость может представлять собой ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, или структурообразующую ионную жидкость можно заменить на ионную жидкость, описанную в настоящем документе в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», путем применения способов, известных в данной области техники, например, путем прокаливании золь-геля для удаления структурообразующей ионной жидкости с последующим введением других ионных жидкостей с помощью, например, способов пропитки по влагоемкости.

Неограничивающие примеры веществ-предшественников гелевой матрицы или гелеобразующих агентов, которые можно объединить с ионной жидкостью с получением ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, могут включать любое вещество, способное формировать 3D сеть, стабилизированную с помощью одной или более межмолекулярных сил, включая, но не ограничиваясь ими, ион-дипольные взаимодействия, диполь-дипольные взаимодействия и дисперсионные силы, например, водородные связи, π - π стэкинг-взаимодействия или любые их комбинации, по отдельности или в комбинации с одной или более ионными жидкостями. Таким образом, подходящие вещества-предшественники гелевой матрицы или гелеобразующие агенты могут включать гидроксизамещенные органические соединения, полисахариды, дипептиды, белки, полимеры, углеродные нанотрубки и функционализированные кремнеземные наносферы и необязательно любые из перечисленных ранее веществ при комбинировании с ионной жидкостью, описанной в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости». Вещества-предшественники гелевой матрицы или гелеобразующие агенты могут быть жидкими в чистом виде или они могут быть твердыми.

Например, вещество-предшественник гелевой матрицы или гелеобразующий агент может представлять собой вещество, способное формировать 3D сеть, связанную водородными связями, по отдельности или в комбинации с одной или более ионными жидкостями. Соответственно, неограничивающие примеры таких гелеобразующих агентов могут включать гидроксизамещенные органические соединения. Можно использовать любое подходящее органическое соединение, например, органическое соединение может представлять собой карбоновую кислоту, например, длинноцепочечную (C_{13} - C_{21}) карбоновую или жирную кислоту. Цепь жирной кислоты C_{13} - C_{21} может быть насыщенной или может быть ненасыщенной, и/или может быть линейной, разветвленной или циклической. Жирная кислота может быть ароматической. Жирная кислота может содержать любые другие подходящие функциональные группы,

но предпочтительно содержит одну или более гидроксильных групп. Неограничивающие примеры подходящих гелеобразующих агентов, представляющих собой гидроксизамещенные органические соединения, могут, таким образом, включать моно-, ди- или тригидроксизамещенные жирные кислоты, например, гидроксипальмитиновую кислоту, гидроксистеариновую кислоту, гидроксарахидиновую кислоту, например, 12-гидроксистеариновую кислоту. Согласно настоящему изобретению гидроксизамещенные органические соединения, описанные выше, можно объединить с ионной жидкостью, описанной в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», с получением ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, путем применения способов, известных в данной области техники (например, Voss, B.A.; Bara, J.E.; Gin, D.L.; Noble, R.D. «Physically gelled ionic liquids: solid membrane materials with liquidlike CO₂ gas transport») Chem. Mater. 2009, 21, 3027-3029).

Другие неограничивающие примеры подходящих гелеобразующих агентов включают полисахариды. Любые подходящие полисахариды можно выбрать, например, из полисахаридов, содержащих мономеры галактозы или их производные или мономеры сорбитола или их производные, например, агарозного геля, 3,4-диметил-2,4-О-метилбензилиден-D-сорбитола и его производных и гуаровой смолы. Согласно настоящему изобретению полисахариды, описанные выше, можно объединить с ионной жидкостью, описанной в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», с получением ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, путем применения способов, известных в данной области техники (например, 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.; Grätzel, M. «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).

Дополнительные неограничивающие примеры подходящих гелеобразующих агентов включают дипептиды. Любые подходящие дипептиды можно выбрать, например, из дипептидов, содержащих фенилаланин или его производные, лейцин или его производные или аспарагин или его производные, например, N-карбобензилокси-L-изолейциламинооктадекан и цикло(L-β-3,7-диметилоктиласпарагинил-L-фенилааланин). Подходящие гелеобразующие агенты также могут включать белки, такие как коллаген или его производные, неограничивающий пример которых включает желатин. Согласно настоящему изобретению дипептиды и/или белки, описанные выше, можно объединить с ионной жидкостью, описанной в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», с получением ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, путем применения способов, известных в данной области техники (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).

Дополнительные неограничивающие примеры подходящих гелеобразующих агентов включают амиды. Любые подходящие амиды можно выбрать, например, из амидов,

содержащих одну или более алканоиламинофенильных групп, например, из бис(4-октаноиламинофенил)эфира и бис(4-октаноиламинофенил)-метана. Согласно настоящему изобретению амиды, описанные выше, можно объединить с ионной жидкостью, описанной в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», с получением ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, путем применения способов, известных в данной области техники (например, 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).

Другие дополнительные неограничивающие примеры подходящих гелеобразующих агентов могут включать полимеры. Любые подходящие полимеры можно выбрать, например, из полимеров или сополимеров, содержащих этиленоксид, метилметакрилат, сульфонированный тетрафторэтилен, фторированный винилиден и/или фторированный пропилен, например, из поли(этиленоксида), поли(метилметакрилата),

сульфонированных тетрафторэтиленов (Nafion[®] (Нафийон)) или поли(винилиденфторид-ко-гексафторпропилена) (PVdF-HFP). Согласно настоящему изобретению полимеры, описанные выше, можно объединить с ионной жидкостью, описанной в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», с получением ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, путем применения способов, известных в данной области техники (например, 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).

Дополнительные неограничивающие примеры подходящих гелеобразующих агентов могут включать углеродные нанотрубки и графены (легированные и нелегированные), функционализированные кремнеземные наносферы и кремнеземные золь-гели.

Например, кремнеземные наносферы можно функционализировать с помощью любых подходящих функциональных групп, например, силанольных групп или пропиламиновых групп. Согласно настоящему изобретению углеродные нанотрубки, графены (легированные и нелегированные) или функционализированные кремнеземные наносферы можно объединить с ионной жидкостью, описанной в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», с получением ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, путем применения способов, известных в данной области техники (Углеродные нанотрубки: например, Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* 2003, 300, 2072-2074; нелегированный графен: Zhu, Jixin; Yang, Dan; Yin, Zongyou; et al., *Small*, 2014, 70(17), 3480-3498; легированный графен: Wang, Xuewan; Sun, Gengzhi; Routh, Parimal; et al., *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(20), 7067-7098; нефункционализированная кремнеземная наносфера (т.е. силанольные группы): например, Wang, P.; Zakeeruddin, S.M.; Comte, P.; Exnar, I.; Grätzel, M.J. *Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 1166-1167; Stathatos, E.; Lianos, P.; Zakeeruddin, S.M.; Liska, P.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1825-1829; Berginc, M.; Hočevar, M.; Opara Krašovec, U.; Hinsch, A.; Sastrawan, R.; Topič, M. *Thin Solid Films* 2008, 516, 4645-4650; Shimano, S.; Zhou, H.; Honma, I. *Chem. Mater.* 2007, 19, 5216-5221; кремнеземные наносферы, функционализированные аминами: например, Fang, Y.; Zhang, J.; Zhou, X.; Lin, Y.; Fang, S. *Electrochim. Acta* 2012, 68, 235-239; кремнеземные наносферы, функционализированные

карбоновыми кислотами: например, Fang, Y.; Zhang, D.; Zhou, X.; Lin, Y.; Fang, S. *Electrochem. Commun.* 2012, 16, 10-13; кремнеземные наносферы, функционализированные полимерами: например, 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). Кремнеземные золь-гели можно получить посредством катализируемой кислотой полимеризации любого подходящего триалкоксисилана (например, триметоксисилана или триэтоксисилана) в любой подходящей ионной жидкости, описанной в настоящем документе в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости».

Следует понимать, что гелевая матрица, инкапсулирующая ионную жидкость, может содержать один гелеобразующий агент или может содержать смесь любых двух или более гелеобразующих агентов, описанных в настоящем документе.

Ионные жидкости

Ионная жидкость, инкапсулированная внутри гелевой матрицы согласно настоящему изобретению, может представлять собой любую подходящую ионную жидкость.

Например, ионная жидкость может содержать любой подходящий анион, например, анион, выбранный из группы, состоящей из галогена, органического аниона или

неорганического аниона. Неограничивающие примеры подходящих анионов галогена включают бромид, хлорид и йодид. Неограничивающие примеры подходящих органических анионов включают сульфонилимиды и карбоксилаты, например, бис(трифторметилсульфонил)имид, бис(фторсульфонил)имид, ацетат, пропионат, пентаноат, гексаноат. Неограничивающие примеры подходящих неорганических анионов включают

фторированные фосфаты, например, гексафторфосфат, трис(пентафтор)трифторфосфат.

Ионная жидкость может дополнительно содержать любой подходящий катион, например, катион, выбранный из группы, состоящей из алкилзамещенных гетероциклических катионов, катионов алкилзамещенного фосфония и катионов алкилзамещенного аммония, где алкильная группа может представлять собой любую ненасыщенную, насыщенную, линейную, разветвленную, циклическую неароматическую или ароматическую $C_1 - C_{12}$ алкильную группу или любую ненасыщенную, насыщенную, линейную, разветвленную, циклическую неароматическую или ароматическую

необязательно замещенную $C_1 - C_{12}$ алкильную группу, например, эфирную замещенную $C_1 - C_{12}$ алкильную группу. Неограничивающие примеры подходящих алкилзамещенных гетероциклических катионов включают: катионы алкилпиридиния, например, 1-бутилпиридиний, 1-октилпиридиний и 1-(2-гидроксиэтил)пиридиний; катионы диалкилимидазолия, например, 1-этил-3-метилимидазолий, 1-бутил-3-метилимидазолий, 1-пентил-3-метилимидазолий, 1-гексил-3-метилимидазолий, 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолий, 1-метил-3-октилимидазолий и 1-(1-метоксиметил)-3-метилимидазолий; и катионы диалкилпирролидиния, например, 1-метил-1-этилпирролидиний, 1-метил-1-бутилпирролидиний, 1-метил-1-гексил пиррол и линий, 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпирролидиний и 1-(1-метоксиметил)-1-метилпирролидиний. Неограничивающие примеры подходящих катионов алкилзамещенного фосфония включают: катионы тетраалкилфосфония, например, тетрабутилфосфоний, трибутилоктилфосфоний, трибутил(2-метоксиэтил)фосфоний, трибутил-трет-бутилфосфоний и трибутил(1-метоксиметил)фосфоний; и катионы тетраалкиламмония, например, тетраэтиламмоний, тетрабутиламмоний, трибутилоктиламмоний, трибутил(2-метоксиэтил)аммоний,

трибутил(1-метоксиметил)аммоний и трибутил-трет-бутиламмоний.

Ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы согласно настоящему изобретению, можно адаптировать к электропроводящей поверхности, с которой она будет находиться в контакте, например, когда электропроводящая поверхность представляет собой активный электрод, ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, можно выбрать по ее способности к переносу ионов, а когда электропроводящая поверхность представляет собой инертный электрод, ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, можно выбрать по ее способности к химическому взаимодействию с соединениями, выделяющимися из электропроводящей поверхности.

Подходящие и неограничивающие классы ионных жидкостей, применимые для инкапсулирования в геле, находящемся в контакте с инертным электродом, можно выбрать из группы, состоящей из алкилзамещенных гетероциклических галогенидов, галогенидов алкилзамещенного фосфония и галогенидов алкилзамещенного аммония. Например, галогенид может представлять собой бромид. Неограничивающие примеры таких ионных жидкостей включают: бромид 1-бутилпиридиния, бромид 1-октилпиридиния, бромид 1-(2-гидроксиэтил)пиридиния, бромид 1-этил-3-метилимидазолия, бромид 1-бутил-3-метилимидазолия, бромид 1-пентил-3-метилимидазолия, бромид 1-гексил-3-метилимидазолия, бромид 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолия, бромид 1-(1-метоксиметил)-3-метилимидазолия, бромид 1-метил-3-октилимидазолия, бромид 1-метил-1-этилпирролидиния, бромид 1-метил-1-бутилпирролидиния, бромид 1-метил-1-гексилпирролидиния, бромид 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпирролидиния, бромид 1-(1-метоксиметил)-1-метилпирролидиния, бромид тетрабутилфосфония, бромид трибутилоктилфосфония, бромид трибутил(2-метоксиэтил)фосфония, бромид трибутил-трет-бутилфосфония, бромид трибутил(1-метоксиметил)фосфония, бромид тетраэтиламмония, бромид тетрабутиламмония, бромид трибутилоктиламмония, бромид трибутил(2-метоксиэтил)аммония, бромид трибутил(1-метоксиметил)аммония и бромид трибутил-трет-бутиламмония.

В качестве неограничивающего примера, когда химическая реакция на инертном электроде представлена уравнением 5:



где X представляет собой галоген (например, Cl, Br или I) или любой другой подходящий окислитель, ионная жидкость, инкапсулированная внутри гелевой матрицы, находящейся в контакте с инертным электродом, может иммобилизовать X_2 вблизи поверхности электрода за счет взаимодействий между ионной жидкостью и молекулами X_2 . Следовательно, ионные жидкости, которые вероятно являются особенно подходящими для инкапсулирования в геле, находящемся в контакте с инертным электродом, могут включать алкилзамещенные гетероциклические катионы с анионами X^- , катионы алкилзамещенного фосфония с анионами X^- и катионы алкилзамещенного аммония с анионами X^- . Не будучи связанными теорией, присутствие анионов X^- в ионной жидкости может действовать как «затравка» для образования полигалогенидных соединений, например, когда X представляет собой Br, полибромидных соединений, которые могут в свою очередь способствовать иммобилизации молекул X_2 в ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы. Кроме того, указанные классы катионов могут обладать экранированным локализованным точечным зарядом и, следовательно, имеют высокую энергию связи в случае ионной пары и низкую энергию

димеризации в случае пары анион-катион.

Классы ионных жидкостей, которые вероятно являются особенно подходящими для инкапсулирования в геле, находящемся в контакте с активным электродом, можно выбрать из группы, состоящей из алкилзамещенных гетероциклических катионов, катионов алкилзамещенного фосфония и катионов алкилзамещенного аммония, при этом анионы включают бис(трифторметилсульфонил)-имид, бис(фторсульфонил)имид, гексафтор-фосфат, трис(пентафтор)трифторфосфат, ацетат, пропионат, пентаноат и гексаноат.

Например, когда химическая реакция на активном электроде представлена уравнением 1, где М представляет собой любой подходящий металл, например, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, M^n , Cr и т.п., ионная жидкость, инкапсулированная внутри гелевой матрицы, находящейся в контакте с активным электродом, может способствовать перемещению ионов M^{n+} .

Следует понимать, что ионные жидкости, подходящие для инкапсулирования в геле, находящемся в контакте с активным электродом, могут равным образом подходить для инкапсулирования в геле, находящемся в контакте с инертным электродом, если, например, гель также содержит дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения, способные окисляться или восстанавливаться на инертном электроде. Также будет понятно, что гелевая матрица, инкапсулирующая ионную жидкость, может содержать одну ионную жидкость или может содержать смесь двух или более разных ионных жидкостей, описанных в настоящем документе.

Например, гелевая матрица в контакте с первым электродом (например, анодом) может инкапсулировать одну ионную жидкость или может инкапсулировать смесь двух или более разных ионных жидкостей, описанных в настоящем документе, и/или гелевая матрица в контакте со вторым электродом (например, катодом) может инкапсулировать одну ионную жидкость или может инкапсулировать смесь двух или более разных ионных жидкостей, описанных в настоящем документе. Одна или более инкапсулированная ионная жидкость(и) в гелевой матрице, находящейся в контакте с первым электродом, может отличаться от одной или более инкапсулированной ионной жидкости(ей) в гелевой матрице, находящейся в контакте со вторым электродом. При применении смеси двух разных ионных жидкостей (обозначенных как «А» и «В»), когда каждая из «А» и «В» представляет собой ионную жидкость, описанную в этом разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», при этом «А» и «В» различаются, доля по массе ионной жидкости «А» в гелевой матрице может составлять от примерно 0,1% масс. до примерно 50% масс. и доля по массе ионной жидкости «В» в гелевой матрице может составлять от примерно 50% масс. до примерно 99,9% масс. Например, гелевая матрица может содержать смесь ионных жидкостей, содержащую примерно 50% масс. ионной жидкости «А» и примерно 50% масс. ионной жидкости «В», или может содержать смесь ионных жидкостей, содержащую примерно 40% масс. ионной жидкости «А» и примерно 60% масс. ионной жидкости «В», или может содержать смесь ионных жидкостей, содержащую примерно 30% масс. ионной жидкости «А» и примерно 70% масс. ионной жидкости «В», или может содержать смесь ионных жидкостей, содержащую примерно 20% масс. ионной жидкости «А» и примерно 80% масс. ионной жидкости «В», или может содержать смесь ионных жидкостей, содержащую примерно 1% масс. ионной жидкости «А» и примерно 99% масс. ионной жидкости «В», или может содержать смесь ионных жидкостей, содержащую примерно 40% масс. ионной жидкости «А» и примерно 60% масс. ионной жидкости «В». Согласно одному из вариантов реализации изобретения ионная жидкость «А» представляет собой галогенид диалкилимидазолия, например,

бромид 1-метил-3-октилимидазолия, и ионная жидкость «В» представляет собой сульфонилимид диалкилимидазолия, например, бис(трифторметилсульфонил)имид 1-метил-3-октилимидазолия. Соответственно, гелевая матрица в контакте с электродом (например, инертным или активным электродом) может содержать смесь из примерно 50% масс. [OMIM]NTf₂ (бис(трифторметилсульфонил)имида октилимидазолия) и 50% масс. [OMIM]Br (бромида 1-метил-3-октилимидазолия).

Ионные жидкости, особенно подходящие для инкапсулирования внутри геля, находящегося в контакте с инертным электродом, например, в контакте с инертным анодом и/или инертным катодом, можно выбрать из группы, состоящей из бромида 1-метил-3-октилимидазолия (сокращенно обозначаемом [OMIM]Br), бис(трифторметилсульфонил)имида 1-метил-3-октилимидазолия (сокращенно обозначаемом [OMIM]NTf₂) и их смесей, как описано выше.

Согласно одному из вариантов реализации изобретения, когда две или более ионных жидкостей инкапсулированы внутри одной и той же гелевой матрицы, полученная в результате смесь ионных жидкостей может представлять собой эвтектическую смесь.

Ионные жидкости, секвестрирующие бром

Как описано выше, ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, можно выбрать по ее способности к химическому взаимодействию с соединениями, выделяющимися из электропроводящей поверхности. Согласно одному из вариантов реализации изобретения ионную жидкость можно выбрать по ее способности секвестрировать или связывать, образовывать химические связи или иным образом химически иммобилизовать определенные соединения, выделяющиеся из электропроводящей поверхности. Например, указанные соединения могут представлять собой галогенид, например, бром (Br₂), и секвестрирование галогенида, например, брома (Br₂), можно обеспечить путем образования полигалогенидных соединений, например, полибромидов. Ионные жидкости, выбранные согласно настоящему изобретению, и, более конкретно, ионные жидкости, выбранные для инкапсулирования внутри желатинизированной ионной жидкой пленки, находящейся в контакте с катодом, могут, таким образом, обладать способностью облегчать образование полигалогенидов, например, полибромидов. Неограничивающие примеры подходящих ионных жидкостей и неограничивающие способы скрининга других ионных жидкостей на пригодность для такой цели, описаны в примере 1.

Например, ионные жидкости, способные облегчать образование полигалогенидов, например, полибромидов, могут включать алкилзамещенные гетероциклические галогениды, галогениды алкилзамещенного фосфония и галогениды алкилзамещенного аммония. Например, когда галогенид представляет собой бромид, неограничивающие примеры ионных жидкостей, способных облегчать образование полибромидов, могут включать: бромид 1-бутилпиридиния, бромид 1-октилпиридиния, бромид 1-(2-гидроксиэтил)пиридиния, бромид 1-этил-3-метилимидазолия, бромид 1-бутил-3-метилимидазолия, бромид 1-пентил-3-метилимидазолия, бромид 1-гексил-3-метилимидазолия, бромид 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолия, бромид 1-(1-метоксиметил)-3-метилимидазолия, бромид 1-метил-3-октилимидазолия, бромид 1-метил-1-этилпирролидиния, бромид 1-метил-1-бутилпирролидиния, бромид 1-метил-1-гексилпирролидиния, бромид 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпирролидиния, бромид 1-(1-метоксиметил)-1-метилпирролидиния, бромид тетрабутилфосфония, бромид трибутилоктилфосфония, бромид трибутил(2-метоксиэтил)фосфония, бромид трибутил-трет-бутилфосфония, бромид трибутил(1-метоксиметил)фосфония, бромид

тетраэтиламмония, бромид тетрабутиламмония, бромид трибутилоктиламмония, бромид трибутил(2-метоксиэтил)аммония, бромид трибутил(1-метоксиметил)аммония и бромид трибутил-трет-бутиламмония. Не будучи связанными теорией, присутствие анионов Br^- в указанных ионных жидкостях может действовать как «затравка» для образования полибромидных соединений, при этом катионы в перечисленных ионных жидкостях могут обладать экранированным локализованным точечным зарядом и, следовательно, имеют высокую энергию связи в случае ионной пары и низкую энергию димеризации в случае пары анион-катион.

Желатинизированные ионные жидкости

Гелевая матрица, инкапсулирующая ионную жидкость, может содержать любую подходящую долю по массе вещества-предшественника гелевой матрицы/ гелеобразующего агента относительно массы ионной жидкости. Например, гелевая матрица, инкапсулирующая ионную жидкость, может содержать от примерно 1% масс. до примерно 30% масс. вещества-предшественника гелевой матрицы, гелеобразующего агента или предварительно собранной гелевой матрицы, например, гелевая матрица может содержать от примерно 1% масс. до примерно 10% масс. или от примерно 10% масс. до примерно 20% масс. или от примерно 20% масс. до примерно 30% масс. вещества-предшественника гелевой матрицы, гелеобразующего агента или предварительно собранной гелевой матрицы. Долю по массе вещества-предшественника гелевой матрицы/гелеобразующего агента или предварительно собранной гелевой матрицы относительно массы ионной жидкости можно измерить до образования геля и, соответственно, эти значения могут варьировать в готовом геле или продукте в виде желатинизированной ионной жидкой пленки.

Гелевая матрица, инкапсулирующая ионную жидкость, может дополнительно содержать любую подходящую электролитную соль. Электролитная соль может включать, например, ионы галогенов и ионы металлов I или II группы, например, хлорид натрия. Электролитная соль может быть растворима в ионной жидкости, инкапсулированной в гелевой матрице. Электролитную соль можно добавлять к гелеобразующему агенту и ионной жидкости во время синтеза гелевой матрицы или она может пассивно диффундировать в гелевую матрицу после ее образования. Доля по массе электролитной соли в гелевой матрице может составлять от 0% масс. до примерно 20% масс. например, доля по массе электролитной соли в гелевой матрице может составлять от 0% масс. до примерно 5% масс. или от примерно 5% масс. до примерно 10% масс. или от примерно 10% масс. до примерно 20% масс. например, может составлять 0% масс. примерно 5% масс. примерно 10% масс. примерно 15% масс. или примерно 20% масс.

Гелевая матрица, инкапсулирующая ионную жидкость, или желатинизированная ионная жидкая пленка может также содержать любые подходящие дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения. Дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения в гелевой матрице или желатинизированной ионной жидкой пленке можно выбрать в зависимости от электропроводящей поверхности, с которой гелевая матрица или пленка будет находиться в контакте. Например, когда химическая реакция на активном электроде представлена уравнением 1, где M представляет собой любой подходящий металл, например, окислительно-восстановительный активный металл, переходный металл или металл I или II группы, например, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr и т.п., дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения могут представлять собой ион M^{n+} , например, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} и т.п. В другом

неограничивающем примере, когда химическая реакция на инертном электроде также представлена уравнением 1, где М представляет собой любой подходящий металл, например, окислительно-восстановительный активный металл, переходный металл или металл I или II группы, например, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr и т.п., дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения могут представлять собой ион M^{n+} , например, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} и т.п.

Дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения могут присутствовать в гелевой матрице и/или ионной жидкости, инкапсулированной в указанной гелевой матрице, и/или в образовавшейся желатинизированной ионной жидкой пленке в любой подходящей концентрации. Дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения могут содержать любой подходящий противоион, например, неорганический противоион, например, ацетат, нитрат или сульфат, или органический противоион, например, трифлат (трифторметансульфонат). Согласно одному из вариантов реализации изобретения дополнительное растворенное окислительно-восстановительное соединение представляет собой $Zn(OTf)_2$. Когда химическая реакция на инертном электроде представлена уравнением 2, где R представляет собой любой подходящий окислитель, например, галоген (например, Cl_2 ,

Br_2 , I_2), кислород, перманганат, дихромат, перхлорат и т.п., и R^{n-} представляет собой восстановленную форму R, дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения в гелевой матрице могут представлять собой R и/или могут представлять собой соединения R^{n-} , например, дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения в гелевой матрице могут представлять собой Cl_2 и/или Cl^- ; Br_2 и/или Br^- ; I_2 и/или I^- ; MnO_4^- и/или Mn^{2+} ; CrO_4^{2-} и/или $Cr_2O_7^{2-}$; и т.п. Когда дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения в гелевой матрице представляет собой R^{n-} , R^{n-} может иметь любой подходящий противоион. Например, противоион может представлять собой катион металла, например, катион металла с большим отрицательным стандартным потенциалом восстановления, например, Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ или Mg^{2+} . Соответственно, согласно одному из вариантов реализации изобретения дополнительное растворенное окислительно-восстановительное соединение представляет собой LiBr.

Гелевая матрица, инкапсулирующая ионную жидкость, и/или желатинизированная ионная жидкая пленка может содержать одно дополнительное растворенное окислительно-восстановительное соединение, описанное выше, или может содержать смесь двух или более дополнительных растворенных окислительно-восстановительных соединений, описанных выше. Например, дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения в гелевой матрице могут содержать соединения R

(например, Br_2) и также могут содержать соединения R^{n-} (например, в форме растворенного LiBr) и могут необязательно дополнительно содержать ион M^{n+} , например, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} или Cr^{3+} , имеющий любой подходящий противоион, например, ацетат, нитрат, сульфат или трифлат (трифторметансульфонат).

Дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения могут присутствовать в гелевой матрице и/или ионной жидкости, инкапсулированной в указанной гелевой матрице, и/или в желатинизированной ионной жидкой пленке в

любой подходящей концентрации. Доля по массе каждого дополнительного растворенного окислительно-восстановительного соединения в гелевой матрице или пленке может составлять от 0% масс. до примерно 20% масс., например, доля по массе дополнительного растворенного окислительно-восстановительного соединения в гелевой матрице или пленке может составлять от 0% масс. до примерно 5% масс. или от примерно 5% масс. до примерно 10% масс. или от примерно 10% масс. до примерно 20% масс., например, доля по массе дополнительного растворенного окислительно-восстановительного соединения в гелевой матрице или пленке может составлять 0% масс., примерно 1% масс., примерно 2% масс., примерно 3% масс., примерно 4% масс., примерно 5% масс., примерно 6% масс., примерно 7% масс., примерно 8% масс., примерно 9% масс., примерно 10% масс., примерно 15% масс., или примерно 20% масс.

Дополнительное растворенное окислительно-восстановительное соединение, описанное в этом разделе, можно добавлять к гелеобразующему агенту и ионной жидкости во время синтеза гелевой матрицы или оно может пассивно диффундировать в гелевую матрицу после ее образования.

Гель и/или желатинизированные ионные жидкие пленки могут дополнительно содержать растворитель. Например, если растворитель использовали для растворения, набухания или суспендирования гелеобразующего агента, гель и/или желатинизированные ионные жидкие пленки могут содержать остаточные или следовые количества такого растворителя. Если гель и/или желатинизированную ионную жидкую пленку оставляют отверждаться в стандартных лабораторных условиях, остаточное количество растворителя в геле или желатинизированной ионной жидкой пленке может составлять от примерно 0% масс. до примерно 25% масс., например, от примерно 0% масс. до примерно 5% масс., от примерно 5% масс. до примерно 10% масс., от примерно 10% масс. до примерно 15% масс. или от примерно 15% масс. до примерно 25% масс. Можно использовать любой подходящий растворитель. Например, растворитель может представлять собой органический растворитель, например, органический растворитель, имеющий подходящее широкое электрохимическое окно с тем, чтобы не препятствовать электрохимическим процессам, протекающим в электрохимической ячейке. Например, растворитель может представлять собой ацетон или растворитель может представлять собой ацетонитрил.

Гель может быть термически устойчивым до любой подходящей температуры, например, он может быть устойчивым до температуры, составляющей по меньшей мере примерно 150°C, по меньшей мере примерно 160°C или по меньшей мере примерно 180°C. Гель может иметь любую подходящую электрохимическую стойкость, например, он может иметь электрохимическую стойкость, большую, чем электрохимическое окно окислительно-восстановительной пары, например, окислительно-восстановительной пары M/M^{n+} и R/R^{n-} , например, Zn/Zn^{2+} и Br_2/Br^- (-0,83 В для Zn/Zn^{2+} и 1,07 В для Br_2/Br^-).

Неограничивающие примеры желатинизированных ионных жидкостей, полученных согласно настоящему изобретению, приведены в примере 2. Неограничивающие примеры желатинизированных ионных жидкостей, полученных согласно настоящему изобретению, содержащих дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения, приведены в примере 3, примере 4 и примере 8.

Желатинизированные ионные жидкие пленки (GILFs)

Желатинизированная ионная жидкая пленка согласно настоящему изобретению содержит ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы. Гелевая матрица может представлять собой матрицу, описанную в разделе, озаглавленном «Гелеобразующий агент/гелевая матрица». Инкапсулированная ионная жидкость может

представлять собой жидкость, описанную в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости». Желатинизированные ионные жидкие пленки могут содержать другие соединения, например, электролитные соли и/или другие водные окислительно-восстановительные компоненты и/или могут иметь определенные физические и/или химические свойства, описанные в разделе, озаглавленном «Желатинизированные ионные жидкости».

Специалистам в данной области техники будет понятно, что гелевая матрица, инкапсулирующая ионную жидкость, может быть сформирована в виде пленки, что, тем самым, превращает ее в желатинизированную ионную жидкую пленку, с помощью любого подходящего способа получения пленок.

Сборное устройство

Электропроводящая поверхность

Сборное устройство, описанное в настоящем документе, может содержать желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с электропроводящей поверхностью. Приведение в контакт можно осуществить, например, путем печатания смеси на электропроводящую поверхность. Электропроводящая поверхность может проводить электричество. Электропроводящая поверхность может представлять собой электрод, например, анод или катод. Анод и/или катод может быть инертным, например, он может представлять собой графит (углерод), нанотрубки (углеродные), графеновый композиционный материал (углеродный) или любой нереакционноспособный металл, например, платину, золото, титан, или их смеси и т.п. Катод предпочтительно является инертным. Анод или катод может быть поочередно активным (т.е. реакционно-способным), например, он может представлять собой любой подходящий реакционно-способный металл, например, переходный металл, в том числе Fe, Zn, Ni, Cu, Mn и т.п. Анод и катод можно изготовить из одного и того же материала. Например, согласно одному из вариантов реализации изобретения, как анод, так и катод содержат или состоят из графита (углерода), например, углеродной бумаги или графенового композиционного материала. Согласно другому варианту реализации изобретения, как анод, так и катод содержат или состоят из титана, например, титановой сетки. Термины «анод» и «катод», применяемые в этом разделе и в других местах в описании и формуле изобретения, относятся к аноду (т.е. месту окисления) и катоду (т.е. месту восстановления), когда замкнутая цепь, содержащая анод и катод, работает в произвольном направлении (т.е. при разрядке), если из контекста не следует иное.

Условия контакта

Сборное устройство согласно настоящему изобретению, содержащее желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с электропроводящей поверхностью, можно изготовить с применением любого подходящего способа. Например, желатинизированную ионную жидкую пленку можно привести в контакт с электропроводящей поверхностью путем нанесения ионной жидкости, инкапсулированной внутри гелевой матрицы, на электропроводящую поверхность с применением способов получения пленок, известных в данной области техники, включающих промазывание, сушку выпариванием, покрытие погружением и т.п. Ионные жидкости, инкапсулированные внутри гелевой матрицы, можно получить в виде пленки перед приведением в контакт с электропроводящей поверхностью. Альтернативно, ионная жидкость, инкапсулированная внутри гелевой матрицы, может сформироваться в виде пленки после нанесения на электропроводящую поверхность, например, ионные жидкости, инкапсулированные внутри гелевой матрицы, можно нанести на электропроводящую поверхность с помощью любого из перечисленных выше способов получения пленок во время ее плавления, например, при температуре

от примерно 80°C до примерно 150°C и затем оставить ее отверждаться на электропроводящей поверхности с получением на ней желатинизированной ионной жидкой пленки. Пленку можно нанести на одну боковую сторону и/или наружную сторону электропроводящей поверхности или можно нанести на все боковые стороны

и/или наружные стороны электропроводящей поверхности.

Контакт между желатинизированной ионной жидкой пленкой и электропроводящей поверхностью можно усилить за счет сил притяжения между пленкой и поверхностью.

Сборное устройство согласно настоящему изобретению также можно изготовить путем печатания смеси гелеобразующего агента и ионной жидкости на электропроводящую поверхность. Можно использовать любой подходящий способ печатания; например, печать может представлять собой чернильно-струйную печать и/или 3D-печать. При применении технологии чернильно-струйной печати/3D-печати на электропроводящую поверхность можно напечатать или нанести смесь гелеобразующего агента и ионной жидкости. Смесь гелеобразующего агента и ионной

жидкости можно нанести на электропроводящую поверхность с помощью принтера перед отверждением смеси. Таким образом, принтер может обеспечить образование на электропроводящей поверхности желатинизированной ионной жидкой пленки с известной или регулируемой толщиной. Печать может включать нанесение первого слоя смеси гелеобразующего агента и ионной жидкости на электропроводящую поверхность или может включать нанесение первого и второго слоя смеси гелеобразующего агента и ионной жидкости на электропроводящую поверхность, при этом второй слой наносят поверх первого слоя, причем второй слой может содержать один и тот же или другой гелеобразующий агент и/или ионную жидкость, нанесенную на первый слой. Печать может дополнительно включать нанесение третьего, четвертого, пятого или последующего слоя смеси гелеобразующего агента и ионной жидкости на электропроводящую поверхность таким образом, чтобы обеспечить требуемую толщину и/или количество слоев. Печать может включать нанесение одного или более слоя(ев) смеси гелеобразующего агента и ионной жидкости на одну боковую сторону и/или наружную сторону электропроводящей поверхности или может включать нанесение одного или более слоя(ев) смеси гелеобразующего агента и ионной жидкости на все боковые стороны и/или наружные стороны электропроводящей поверхности.

Толщина желатинизированной ионной жидкой пленки может составлять от примерно 50 мкм до примерно 10 мм, например, от примерно 50 мкм до примерно 1 мм или от примерно 100 мкм до примерно 10 мм или от примерно 100 мкм до примерно 1 мм или от примерно 0,5 мм до примерно 1 мм или от примерно 1 мм до примерно 5 мм или от примерно 5 мм до примерно 10 мм.

Желатинизированная ионная жидкая пленка может прикрывать или покрывать до 100% площади электропроводящей поверхности или до примерно 99% или до примерно 95% или до примерно 90%, примерно 80%, примерно 70%, примерно 60% или до примерно 50% площади электропроводящей поверхности. Когда электропроводящая поверхность представляет собой электрод и электрод имеет две по существу наружные стороны с большой площадью поверхности, желатинизированная ионная жидкая пленка может покрыть до примерно 100% площади поверхности либо одной, либо обеих из указанных наружных сторон или до примерно 99% или до примерно 95% или до примерно 90%, примерно 80%, примерно 70%, примерно 60% или до примерно 50% площади поверхности либо одной, либо обеих из указанных наружных сторон.

Сборное устройство согласно настоящему изобретению и описанное в этом разделе, может содержать первую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с

первой электропроводящей поверхностью, при этом первая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы. Первая желатинизированная ионная жидкая пленка может содержать гелевую матрицу, описанную в разделе, озаглавленном «Гелеобразующий агент/гелевая матрица», инкапсулированную ионную жидкость, описанную в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», и необязательно другие соединения, например, электролитные соли и/или дополнительные растворенные водные окислительно-восстановительные компоненты, описанные в разделе, озаглавленном «Желатинизированные ионные жидкости». Первая электропроводящая поверхность может представлять собой поверхность, описанную в разделе, озаглавленном «Электропроводящая поверхность», и первую желатинизированную ионную жидкую пленку можно привести в контакт с первой электропроводящей поверхностью, описанной в разделе, озаглавленном «Условия контакта».

Сборное устройство согласно настоящему изобретению и описанное в этом разделе, может дополнительно содержать вторую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте со второй электропроводящей поверхностью, при этом вторая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, причем первая и вторая жидкие пленки находятся в контакте друг с другом. Находясь в контакте друг с другом, первая и вторая жидкие пленки могут быть несмешивающимися. Вторая желатинизированная ионная жидкая пленка может содержать гелевую матрицу, описанную в разделе, озаглавленном «Гелеобразующий агент/гелевая матрица», инкапсулированную ионную жидкость, описанную в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», и необязательно другие соединения, например, электролитные соли и/или дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения, описанные в разделе, озаглавленном «Желатинизированные ионные жидкости». Вторая электропроводящая поверхность может представлять собой поверхность, описанную в разделе, озаглавленном «Электропроводящая поверхность», при этом вторую желатинизированную ионную жидкую пленку можно привести в контакт со второй электропроводящей поверхностью, описанной в разделе, озаглавленном «Условия контакта». Предпочтительно, когда первая электропроводящая поверхность представляет собой анод и вторая электропроводящая поверхность представляет собой катод. Более предпочтительно, если анод представляет собой инертный анод и катод представляет собой инертный катод.

Сборное устройство согласно настоящему изобретению и описанное в этом разделе, может еще дополнительно содержать третью желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с третьей электропроводящей поверхностью, при этом третья желатинизированная ионная жидкая пленка содержит третью ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы; причем вторая и третья жидкие пленки по меньшей мере частично находятся в контакте. Находясь в контакте друг с другом, вторая и третья жидкие пленки могут быть несмешивающимися. Третья желатинизированная ионная жидкая пленка может содержать гелевую матрицу, описанную в разделе, озаглавленном «Гелеобразующий агент/гелевая матрица», инкапсулированную ионную жидкость, описанную в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», и необязательно другие соединения, например, электролитные соли и/или дополнительные растворенные окислительно-восстановительные соединения, описанные в разделе, озаглавленном «Желатинизированные ионные жидкости». Третья электропроводящая поверхность может представлять собой поверхность, описанную

в разделе, озаглавленном «Электропроводящая поверхность», при этом третью желатинизированную ионную жидкую пленку можно привести в контакт со второй электропроводящей поверхностью, описанной в разделе, озаглавленном «Условия контакта». Третья электропроводящая поверхность предпочтительно представляет собой анод.

Согласно настоящему изобретению, когда вторая и третью желатинизированные ионные жидкие пленки находятся в контакте, первая и третья желатинизированные ионные жидкие пленки не находятся в контакте друг с другом. Соответственно, согласно одному из вариантов реализации изобретения первая желатинизированная ионная жидкая пленка находится в контакте с одной наружной поверхностью или боковой поверхностью второй желатинизированной ионной жидкой пленки, которая сама находится в контакте со второй электропроводящей поверхностью, и третья желатинизированная ионная жидкая пленка находится в контакте с другой (например, противоположной или параллельной) наружной поверхностью или боковой поверхностью второй желатинизированной ионной жидкой пленки.

Сборное устройство согласно изобретению может еще дополнительно содержать четвертую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с четвертой электропроводящей поверхностью и необязательно пятую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с пятой электропроводящей поверхностью, вплоть до n -ной желатинизированной ионной жидкой пленки в контакте с n -ной электропроводящей поверхностью, где n представляет собой положительное целое число. Сборное устройство согласно изобретению предпочтительно содержит четное количество желатинизированных ионных жидких пленок в контакте с электропроводящими поверхностями. Соответственно, согласно одному из вариантов реализации изобретения каждая первая электропроводящая поверхность представляет собой анод и каждая вторая электропроводящая поверхность представляет собой катод.

Электрохимическая ячейка

Конструкция

В настоящем изобретении также предложена электрохимическая ячейка, содержащая сборное устройство, описанное выше в разделе, озаглавленном «Сборное устройство». Более конкретно, в настоящем изобретении предложена электрохимическая ячейка, содержащая по меньшей мере первую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с первой электропроводящей поверхностью и вторую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте со второй электропроводящей поверхностью, при этом первая и вторая желатинизированные ионные жидкие пленки содержат ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, причем первая и вторая жидкие пленки находятся в контакте друг с другом.

Кроме того, в настоящем изобретении предложена электрохимическая ячейка, содержащая первую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с первой электропроводящей поверхностью, при этом первая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит первую ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, и вторую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте со второй электропроводящей поверхностью, при этом вторая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит вторую ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, при этом первая и вторая жидкие пленки по меньшей мере частично находятся в контакте. Термин «частично в контакте» может относиться к жидким пленкам, перекрывающимся на по меньшей мере примерно 30% или на по меньшей мере примерно 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 99% или до примерно 100%, при этом размер участка

перекрывания является одинаковым или приблизительно равным для обеих пленок.

Как описано выше в разделе, озаглавленном «Сборное устройство», первая и/или вторая желатинизированная ионная жидкая пленка может содержать гелевую матрицу, описанную в разделе, озаглавленном «Гелеобразующий агент/гелевая матрица»,
 5 инкапсулированную ионную жидкость, описанную в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», и необязательно другие соединения, например, электролитные соли и/или другие водные окислительно-восстановительные компоненты, описанные в разделе, озаглавленном «Желатинизированные ионные жидкости». Первая и/или вторая электропроводящие поверхности могут представлять собой поверхности, описанные
 10 в разделе, озаглавленном «Электропроводящая поверхность», и первую и/или вторую желатинизированную ионную жидкую пленку можно привести в контакт с первой и/или второй электропроводящей поверхностью, соответственно, описанной в разделе, озаглавленном «Условия контакта». Предпочтительно, когда первая электропроводящая поверхность представляет собой анод и вторая электропроводящая поверхность
 15 представляет собой катод. Более предпочтительно, если анод представляет собой активный анод и катод представляет собой инертный катод.

Электрохимическая ячейка, описанная выше, может дополнительно содержать третью желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с третьей электропроводящей поверхностью, при этом третья желатинизированная ионная жидкая
 20 пленка содержит третью ионную жидкость, инкапсулированную внутри гелевой матрицы, причем вторая и третья жидкие пленки по меньшей мере частично находятся в контакте. Вторая и третья жидкие пленки могут быть несмешивающимися при контакте друг с другом. Третья ионная жидкая пленка может содержать гелевую матрицу, описанную в разделе, озаглавленном «Гелеобразующий агент/гелевая матрица»,
 25 инкапсулированную ионную жидкость, описанную в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости», и необязательно другие соединения, например, электролитные соли и/или другие водные окислительно-восстановительные компоненты, описанные в разделе, озаглавленном «Желатинизированные ионные жидкости». Третья электропроводящая поверхность может представлять собой поверхность, описанную в разделе,
 30 озаглавленном «Электропроводящая поверхность», при этом третью желатинизированную ионную жидкую пленку можно привести в контакт с третьей электропроводящей поверхностью, описанной в разделе, озаглавленном «Условия контакта». Предпочтительно, когда третья и первая электропроводящие поверхности представляют собой аноды, а вторая электропроводящая поверхность представляет
 35 собой катод. Более предпочтительно, если аноды представляют собой инертные аноды и катод представляет собой инертный катод.

Как указано выше при описании сборного устройства согласно изобретению, электрохимическая ячейка согласно изобретению может дополнительно содержать четвертую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с четвертой
 40 электропроводящей поверхностью, необязательно пятую желатинизированную ионную жидкую пленку в контакте с пятой электропроводящей поверхностью и необязательно вплоть до n-ной желатинизированной ионной жидкой пленки в контакте с n-ной электропроводящей поверхностью, где n представляет собой положительное целое число.

45 Таким образом, электрохимическая ячейка может содержать два или более сборных устройств, например, два или более чередующихся анодов и/или катодов, при этом каждый анод и катод находится в контакте со своей собственной желатинизированной ионной жидкой пленкой. Желатинизированные ионные жидкие пленки в контакте с

примыкающими поверхностями анода и катода предпочтительно также находятся в контакте друг с другом, так что возможен перенос ионов между двумя желатинизированными ионными жидкими пленками.

Ионные жидкости, инкапсулированные в гелевых матрицах желатинизированных ионных жидких пленок, также могут чередоваться, так что ионная жидкость, инкапсулированная в гелевой матрице, находящейся в контакте с анодом, имеет один состав, а ионная жидкость, инкапсулированная в гелевой матрице, находящейся в контакте с катодом, имеет другой состав. Ионная жидкость, инкапсулированная в гелевой матрице, находящейся в контакте с анодом, предпочтительно является не смешивающейся с ионной жидкостью, инкапсулированной в гелевой матрице, находящейся в контакте с катодом, так что желатинизированная ионная жидкая пленка в контакте с анодом является не смешивающейся с желатинизированной ионной жидкой пленкой в контакте с катодом. Это может предпочтительно препятствовать перемешиванию желатинизированных ионных жидких пленок, находящихся в контакте друг с другом, хотя все еще обеспечивает перенос ионов между пленками. Согласно некоторым вариантам реализации изобретения в анодных и катодных пленках применяют взаимно смешивающиеся ионные жидкости, при этом гелевые пленки иммобилизуют ионные жидкости в достаточной мере и таким образом препятствуют их перемешиванию или по существу перемешиванию.

Желатинизированные ионные жидкие пленки также могут быть несмешивающимися друг с другом. Применительно к желатинизированным ионным жидким пленкам «несмешивающиеся» может относиться к гелевой матрице одной пленки, физически отличающейся или отделимой от гелевой матрицы другой пленки, даже если между указанными пленками возможен перенос ионов, когда они находятся в контакте друг с другом. Соответственно, гелевую матрицу одной пленки можно получить из того же гелеобразующего агента, что и гелевую матрицу другой пленки, но вследствие, например, раздельного синтеза двух пленок, указанные пленки могут быть несмешивающимися при контакте друг с другом. Например, первая и вторая желатинизированные ионные жидкие пленки могут быть несмешивающимися при контакте друг с другом, и вторая и третья желатинизированные ионные жидкие пленки могут быть несмешивающимися при контакте друг с другом. Желатинизированные ионные жидкие пленки могут не смешиваться друг с другом, если ионные жидкости, инкапсулированные внутри гелевых матриц, являются несмешивающимися или если ионные жидкости являются взаимно смешивающимися. Соответственно, согласно одному из вариантов реализации изобретения первая и вторая (или вторая и третья) желатинизированные ионные жидкие пленки содержат взаимно смешивающиеся ионные жидкости, но сами пленки являются несмешивающимися при контакте друг с другом. Согласно другому варианту реализации изобретения первая и вторая (или вторая и третья) желатинизированные ионные жидкие пленки содержат несмешивающиеся ионные жидкости и сами пленки являются несмешивающимися при контакте друг с другом.

Сборные устройства могут быть соединены с внешней цепью с помощью любых подходящих средств, например, с применением любого подходящего электропроводящего материала любого подходящего размера или формы. Например, внешняя цепь может содержать проволоки, например, металлические проволоки, в качестве средства соединения с одним или более внешними устройствами, например, устройствами для измерения тока, напряжения и/или сопротивления, или средства для подключения одной или более нагрузок для разрядки, или средства для подключения к одному или более источникам питания для проведения подзарядки. Таким образом,

внешняя цепь может включать любое подходящее устройство(а) для передачи и/или уменьшения электрической энергии, предназначенной для потребления при внешнем приложении. Внешнюю цепь можно соединить с анодом(ами) и катодом(ами) с помощью любого подходящего способа, например, зажимания, сварки или закрепления с помощью адгезивов, например, эпоксидных смол, и т.п., с тем, чтобы обеспечить поток электронов к аноду или катоду или от анода или катода через внешнюю цепь.

Согласно одному из вариантов реализации изобретения аноды и катоды в каждом сборном устройстве могут быть плоскими или по существу плоскими по форме, например, могут представлять собой плоские квадратные или прямоугольные листы или по существу плоские квадратные или прямоугольные призмы, при этом желатинизированная ионная жидкая пленка в контакте с каждым анодом или катодом может покрывать до 100% доступной площади поверхности анода или катода или до 95%, 90%, 85%, 80% или 70% доступной площади поверхности анода или катода. Доступная площадь поверхности анода или катода может представлять собой общую площадь поверхности анода или катода минус площадь поверхности, необходимую для подсоединения анода или катода к внешней цепи и/или поддержания анода или катода в блоке. Например, желатинизированная ионная жидкая пленка в контакте с каждым анодом или катодом может покрывать до 100% каждой из по существу плоских поверхностей катода или анод, необязательно также покрывая каждую кромку или наружную поверхность кромки. Размер и форма каждого анода и катода могут быть одинаковыми или могут различаться. Подобным образом, охватываемая площадь в % желатинизированных ионных жидких пленок на каждом аноде или катоде может быть одинаковой или может различаться.

Когда аноды и катоды в каждом сборном устройстве являются по существу плоскими по форме, сборные устройства можно сложить вместе таким образом, чтобы по существу плоские поверхности по меньшей мере частично находились в контакте. Например, послойное размещение можно выполнить таким образом, чтобы плоская или по существу плоская поверхность анода находилась в контакте со всей плоской или по существу плоской поверхностью примыкающего к ней катода(ов). Согласно одному из вариантов реализации изобретения по существу плоская поверхность анода частично соприкасается с по существу плоской поверхностью примыкающего к ней катода(ов), при этом аноды и катоды в блоке располагаются в шахматном порядке таким образом, что аноды выходят за пределы площади контакта в одном направлении, а катоды выходят за пределы площади контакта в противоположном направлении. Блочные сборные устройства можно заключить в обшивку с помощью любой подходящей обшивочной структуры.

Способ изготовления сборного устройства

В настоящем изобретении также предложен способ изготовления сборного устройства, описанного в предыдущих разделах, включающий обеспечение первой желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей первую инкапсулированную ионную жидкость, в контакте с первой электропроводящей поверхностью; и обеспечение второй желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей вторую инкапсулированную ионную жидкость, в контакте со второй электропроводящей поверхностью; и приведение в контакт первой и второй желатинизированных ионных жидких пленок. В таком способе изготовления сборного устройства, «обеспечение» может включать объединение гелеобразующего агента (например, сжиженного или твердого гелеобразующего агента) с ионной жидкостью при подходящей температуре с получением смеси и затвердевание смеси и, тем самым, образование

желатинизированной ионной жидкой пленки, в которой инкапсулирована ионная жидкость, и приведение смеси или желатинизированной ионной жидкой пленки в контакт с электропроводящей поверхностью. Первая и вторая (и третья, четвертая и т.п.) желатинизированные ионные жидкие пленки могут быть обеспечены таким образом.

5 Гелеобразующий агент может представлять собой агент, описанный в разделе, озаглавленном «Гелеобразующий агент/гелевая матрица», и ионная жидкость может представлять собой жидкость, описанную в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости».

В описанном выше способе изготовления сборного устройства сжиженную смесь можно привести в контакт с электропроводящей поверхностью перед отверждением сжиженной смеси. Тем самым большая часть доступной площади электропроводящей поверхности может быть покрыта сжиженной смесью (и, соответственно, образовавшейся желатинизированной ионной жидкой пленкой) и, таким образом, может взаимодействовать с указанной смесью, по сравнению с тем, когда желатинизированную ионную жидкую пленку отверждают перед приведением ее в контакт с электропроводящей поверхностью. Приведение в контакт можно осуществить, например, путем печатания смеси на первую электропроводящую поверхность.

Первая электропроводящая поверхность предпочтительно представляет собой анод, и вторая электропроводящая поверхность представляет собой катод.

Описанный выше способ может еще дополнительно включать обеспечение третьей желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей третью инкапсулированную ионную жидкость и находящейся в контакте с третьей электропроводящей поверхностью, и приведение в контакт второй и третьей желатинизированных ионных жидких пленок. Третья электропроводящая поверхность предпочтительно представляет собой анод.

25 Как описано выше, любая одна или более из первой, второй и/или третьей ионных жидкостей может содержать анион, выбранный из любого одного или более из следующих соединений: бромида, хлорида, йодида, бис(трифторметилсульфонил)имида, бис(фторсульфонил)имида, ацетата, пропионата, пентаноата, гексаноата, гексафторфосфата и трис(пентафтор)трифторфосфата, и/или катион, выбранный из
30 любого одного или более из следующих соединений: 1-бутилпиридиния, 1-октилпиридиния, 1-(2-гидроксиэтил)пиридиния, 1-этил-3-метилимидазолия, 1-бутил-3-метилимидазолия, 1-пентил-3-метилимидазолия, 1-гексил-3-метилимидазолия, 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолия, 1-(1-метоксиметил)-3-метилимидазолия, 1-метил-3-октилимидазолия, 1-метил-1-этилпирролидиния, 1-метил-1-бутилпирролидиния, 1-метил-
35 1-гексилпирролидиния, 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпирролидиния, 1-(1-метоксиметил)-1-метилпирролидиния, тетрабутилфосфония, трибутилоктилфосфония, трибутил(2-метоксиэтил)фосфония, трибутил-трет-бутилфосфония, трибутил(1-метоксиметил)фосфония, тетраэтиламмония, тетрабутиламмония, трибутилоктиламмония, трибутил(2-метоксиэтил)аммония, трибутил(1-метоксиметил)аммония и трибутил-трет-
40 бутиламмония, как описано в разделе, озаглавленном «Ионные жидкости». Первая, вторая и/или третья желатинизированная ионная жидкая пленка может необязательно содержать другие соединения, например, электролитные соли и/или другие водные окислительно-восстановительные компоненты, описанные в разделе, озаглавленном «Желатинизированные ионные жидкости». Первая, вторая и/или третья
45 электропроводящая поверхность может представлять собой поверхность, описанную в разделе, озаглавленном «Электропроводящая поверхность», при этом первую, вторую и/или третью желатинизированную ионную жидкую пленку можно привести в контакт с первой, второй и/или третьей электропроводящей поверхностью, соответственно,

описанной в разделе, озаглавленном «Условия контакта».

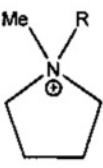
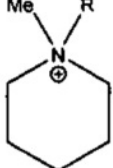
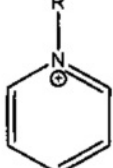
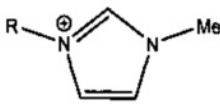
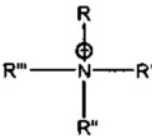
ПРИМЕРЫ

Теперь настоящее изобретение будет описано со ссылкой на конкретные примеры, которые не следует рассматривать как ограничивающие каким-либо образом

Пример 1: Синтез и исследование образования ионных жидких полибромидов

В настоящем примере представлены результаты исследования целого ряда катионов в ионной жидкости, способных образовывать полибромидные соединения (см. схему 1). В качестве модели использовали агент, секвестирующий бром (BSA) $[C_2MPyr]Br$, и исследовали 1-алкил-1-метилпиперидиний ($C_2MPipBr$) с циклической структурой, его ароматический аналог, 1-этилпиридиний ($[C_2Py]Br$), и его этоксизамещенный аналог, 1-(2-гидроксиэтил)пиридиний ($[C_2OHPy]Br$), и бромидные соли алкиламмония ($[N_{n,n,n,n}]Br$).

Схема 1

Структура					
Аббревиатура	$C_nMPyrBr$	$C_nMPipBr$	C_nPyBr	C_nMIMBr	$N_{n,n,n,n}Br$
R =	$C_{2/4/6}H_{5/9/13}$	$C_{2/4/6}H_{5/9/13}$	C_2H_5/C_2OH	$C_{2/4/6}H_{5/9/13}$	$C_{2/4/8}H_{5/9/17}$

(а) Синтез ионной жидкости: Бромиды тетраэтил- и тетрабутиламмония были приобретены в компании Sigma Aldrich. Другие ионные жидкости были получены путем кватернизации требуемого третичного амина с применением соответствующего бромалкана (Sigma Aldrich) согласно способам, описанным в литературе (Burrell, A.K., et al., The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. Green Chemistry, 2007. 9(5): p. 449-454).

(б) Получение полибромидов: Большинство из изученных ионных жидкостей представляли собой при комнатной температуре белые кристаллические порошки. Хотя все исходные соединения растворимы в водных растворах, полученные полибромидные соединения образовали отдельную фазу. Для исследования их поведения в растворе с применением как спектроскопии комбинационного рассеивания, так и 1H ЯМР, ионные жидкости растворяли в смеси метанол : ацетонитрил (1:10), способной растворять все изучаемые ионные жидкости и их соответствующие полибромиды при требуемых концентрациях. 1 М растворы ионной жидкости были получены перед последовательным добавлением определенных объемов брома при молярных отношениях $Br_2 : IL$ (ионная жидкость), составляющих 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6 и 1,8:1.

(с) Спектроскопия комбинационного рассеивания: После каждого добавления жидкого брома в стеклянные капилляры отбирали пробы смеси IL -полибромиды и герметизировали на пламени горелки перед исследованием методом спектроскопии комбинационного рассеивания. Спектры комбинационного рассеивания регистрировали на спектрометре inVia Renishaw с применением Ge детектора с жидкостным охлаждением. Спектры регистрировали в режиме обратного рассеяния при комнатной температуре (830 нм, 1% мощность, разрешение 4 см^{-1}).

При изученных концентрациях спектры указывали на присутствие три- и пентабромидных соединений. Для установления относительных пропорций указанных

соединений необработанные спектры обрабатывали путем аппроксимации гауссовых пиков. Затем использовали интегрированные площади сигналов аппроксимированных пиков для симметричных валентных колебаний три- и пентабромида для ранжирования ионных жидкостей с точки зрения эффективности образования полибромида (т.е. их приоритетности в отношении образования полибромида более высокого порядка).

(d) Эксперименты по димеризации с применением ^1H ЯМР: Эксперименты по димеризации были проведены в соответствии с адаптированными способами, описанными в литературе (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 Chemistry B*, 2012. 116(6): p. 1858-186; Hunter, C.A., et al., Substituent effects on cation-л interactions: A quantitative study. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002. 99(8): p. 4873-4876). CD_3CN добавляли в ампулу для ЯМР-спектроскопии, оборудованную клапаном Юнга, вместе с 0,1 М и 1 М растворами выбранной ионной жидкости (10% MeOD в CD_3CN), полученными независимо. Указанные исходные растворы последовательно добавляли в ампулу для ЯМР-спектроскопии перед регистрацией спектра ^1H ЯМР. Химический сдвиг C2 протона ионной жидкости при каждой концентрации регистрировали и аппроксимировали к изотерме димеризации, полученной ранее Weber с соавторами.

(e) Подробности вычисления: Стандартные расчеты на основе DFT (теории функции плотности) были проведены с применением Gaussian 09 (Frisch, M.J., et al., Gaussian 09, Revision C. 01, ed. I. Gaussian. 2009, Wallingford CT). Геометрии были получены на уровне M05-2X/6-31G(d) в сочетании с континуальной моделью сольватации SMD (модель сольватации на основе плотности) (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). Как было показано, модель SMD, применяемая в сочетании с методом M05-2X/6-31G(d), позволяет получить свободные энергии сольватации с общим средним абсолютным отклонением всего $2,7 \text{ кДж/моль}^{-1}$ для разного набора растворенных веществ в широком ряду неводных растворителей (Marenich с соавторами). Для лучшего соответствия экспериментальным условиям реакции параметры для ацетонитрила использовали в сочетании с моделью SMD. Колебательные частоты неподвижных точек были внимательно изучены, чтобы убедиться, что они соответствовали минимумам на поверхности потенциальной энергии. Уточненные значения энергии в одной точке были получены с применением процедуры MPW-B1K с базисным набором 6-311+G(3df,2p) (Zhao, Y. и D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 2004. 108: p. 6908-6918). Скалярные релятивистские эффекты были включены в расчеты MPW-B1K при применении протокола Douglas-Kroll-Hess второго порядка. Корректировки дисперсии D3BJ были включены в суммарные электронные энергии. В таком предварительном исследовании было обнаружено, что указанный протокол позволяет получить энергии связи бромидов, которые лучше согласуются с референтными значениями, полученными при применении высокоуровневой процедуры W1X-2 (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). Колебательные энергии в нулевой точке и тепловые поправки к энтальпии и энтропии при 298 К (примерно 25°C), полученные из пересчитанных методом M05-2X/6-31G(d) частот, были включены в суммарные энергии (Merrick, J.P., D. Moran, and L. Radom, *J. Phys. Chem. A*, 2007. 111: p. 11683-11700). Суммарные рассчитанные согласно MPW-B1K свободные энергии также включают эффект

сольватации за счет применения модели SMD и параметров, полученных для ацетонитрила. Все относительные энергии приведены в виде свободных энергий, скорректированных с учетом сольватации, при 298 К (примерно 25°C) в кДж/моль⁻¹.

Результаты и обсуждения: При последовательных добавлениях брома цвет растворов ионных жидкостей изменялся от светло-оранжевого до темно-красного. Результаты исследования указанных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеивания выявили чистое трибромидное соединение при отношении Br₂ : IL 0,8:1, на которое указывает сильное симметричное валентное колебание при 160 см⁻¹ и широкое асимметричное валентное колебание при 197 см⁻¹ (литературные данные, 163 и 198 см⁻¹; Chen, X., et al., Raman Spectroscopic Investigation of Tetraethylammonium Polybromides. Inorganic Chemistry, 2010. 49(19): p. 8684-8689). В конечном счете, при последующих добавлениях брома для всех ионных жидкостей наблюдали рост пентабромидного соединения (на которое указывает широкое асимметричное валентное колебание при 208 см⁻¹ и острое симметричное валентное колебание при 256 см⁻¹: литературные данные; 210 и 253 см⁻¹, Chen et al.). Пример спектра комбинационного рассеивания для системы [C₂MPy]Br_n показан на фигуре 3, при этом высоты пиков нормализованы относительно симметричного пика трибромида для демонстрации роста аниона пентабромида при повышении концентрации брома. Отношение Br₅⁻/Br₃⁻ определяет «эффективность образования полибромида» и использовалось для построения фигур 4 (а)-(с).

На фигурах 4 (а)-(с) показана селективность для более высоких бромидных соединений как функция концентрации Br₂. Для изученных ионных жидких соединений ароматические аналоги [C₂MIM]Br и [C₂Py]Br представляли собой наиболее низкоэффективные катионы, тогда как тетраалкиламмоний и бутилзамещенный пирролидиний и пиридиний были наиболее эффективными катионами. Умеренную эффективность проявляли катионы пирролидиния и пиридиния с длиной (C₆) и короткой (C₂) цепью, которые все демонстрировали удивительно похожие численные значения.

Для определения эффективности образования полибромидов в различных ионных жидкостях определяли отношение симметричных валентных колебаний Br₅⁻ к симметричным валентным колебаниям Br₃⁻ в спектрах комбинационного рассеивания, при этом обоснование состояло в том, что чем лучше была IL с точки зрения образования и стабилизации полибромида более высокого порядка, тем более эффективно она действовала в качестве секвестрирующего агента. Полосы поглощения полибромидов еще более высокого порядка (Br₇⁻, Br₉⁻ и т.п.) появлялись при волновых числах, расположенных так близко друг к другу, что было трудно получить однозначные отношения каждого полибромида и, соответственно, другие отношения не определялись. Из фигуры 5 (а) ясно, что определенные виды катионов обладают усиленной способностью образовывать полибромидные соединения. Например, катионы [C₄MPy]⁺ и [N₄₄₄₄]⁺ обладают наибольшей способностью из изученных катионов образовывать и стабилизировать полибромидные соединения более высокого порядка в растворе, далее вплотную следуют катионы [N₂₂₂₂]⁺, [C₄MPip]⁺, [N₈₈₈₄]⁺, [C₂MPip]⁺ и [C₂Mpyr]⁺.

Группирование различных типов катионов позволяет получить информацию о влиянии длины алкильной цепи на образование полибромида (фигура 5 (b)). В каждом случае производное с самой длиной цепью было наименее эффективным, бутиловое производное являлось наиболее эффективным и этиловый аналог проявлял

промежуточную эффективность.

Указанные наблюдения позволяют сделать вывод, что катионы с меньшими диффузными зарядами и средней длиной замещенных алкильных цепей предпочтительно образуют полибромидные соединения более высокого порядка. Высказаны гипотезы, что такие результаты наблюдений являются следствием сочетания относительной силы катион-анионных взаимодействий и самосборки ионной пары в растворе. Указанные гипотезы были проанализированы с помощью DFT расчетов энергии ионной связи и ^1H ЯМР экспериментов по димеризации, соответственно.

DFT расчеты были выполнены для количественной оценки сил взаимодействий ионной пары Q-Br, которые использовали в настоящем документе в качестве прокси-параметра эффективности образования полибромида. Рассчитанная энергия связи позволила получить разумную корреляцию с экспериментально наблюдаемой эффективностью. Свободные энергии связи в условиях конденсированной фазы согласно MPW-B1K приведены в таблице 1 и график зависимости указанных значений относительно эффективности образования полибромида показан на фигуре 6. В целом было видно, что ионные жидкости, способствующие образованию полибромида более высокого порядка, представляли собой жидкости, проявляющие более положительную свободную энергию связи (фигура 6), то есть образующие более слабо ассоциированные ионные пары.

Такую тенденцию приписывают «доступности» бромидного аниона. Ионные пары с более положительными энергиями связи представляют собой более слабо связанные ионные пары и, следовательно, можно ожидать меньшего электронного влияния катиона на бромидный анион. Это позволяет бромидному иону передавать большее влияние от его НОМО (высшей занятой молекулярной орбитали) к LUMO (низшей незанятой молекулярной орбитали) поступающих молекул брома без конкуренции, имеющей место в процессе образования ионных пар. Диффузные заряды, например, заряд катионов пиридиния и имидазолия, являются нежелательными, так как они «потребляют» заряд бромидного аниона, что делает его менее доступным для молекул брома, подвергающихся секвестированию с помощью бромидной соли. Наоборот, было рассчитано, что положительные точечные заряды являются более слабо ассоциирующими и в свою очередь оказывают меньшее влияние на бромидный анион, эффективно высвобождая его для образования полибромидов.

Характер изменения энергии связи с эффективностью был в целом разумным, но указанные расчеты не в полной мере объясняют, в частности, сравнительно более низкую эффективность $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$ и $[\text{C}_6\text{MPip}]\text{Br}$. Соответственно, их поведение объясняется другими структурными эффектами. Предполагают, что оно связано с самосборкой ионных пар IL в растворе.

Для объяснения свойств $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$ и $[\text{C}_6\text{MPip}]\text{Br}$, «выходящих за пределы общей тенденции», были проведены серии экспериментов по разбавлению с применением ^1H ЯМР для отслеживания димеризации ионных пар IL и, соответственно, количественного определения их степени самосборки в растворе. Фиксировали химические сдвиги ^1H для соответствующих C_2 протонов катионов и наносили на график относительно концентрации соединений перед аппроксимацией с изотермой димеризации (пример

показан на фигуре 7). Указанная процедура позволяла определить константу ассоциации при димеризации (K_a), величины свободной энергии Гиббса (ΔG_d) и предельные химические сдвиги ионной пары и димера (δ_{ip} и δ_d) (таблица 1).

Таблица 1. Обобщенные результаты расчетов энергии связи и данных титрования согласно ^1H ЯМР (при 300K (примерно 27°C) в MeOD:CD₃CN (1:10)).

Соединение	$\Delta G_{B.E.}$ (кДж× моль ⁻¹)	K_a	ΔG_{dim} (кДж× моль ⁻¹)	$\Delta\delta_{2H}$ (ppm ⁻¹)
[N _{2,2,2,2}]Br	28,1	4,70 ± 0,20	-3,86	0,07
[N _{4,4,4,4}]Br	37,4	9,71 ± 0,46	-5,67	0,09
[N _{8,8,8,4}]Br	25,6	15,5 ± 0,91	-6,84	0,08
[C ₂ MPyr]Br	21,0	20,6 ± 0,72	-7,54	0,14
[C ₄ MPyr]Br	23,3	8,53 ± 1,3	-5,35	0,21
[C ₆ MPyr]Br	19,6	27,1 ± 7,6	-8,23	0,18
[C ₂ MPip]Br	14,2	20,8 ± 1,1	-7,57	0,14
[C ₄ MPip]Br	19,5	21,0 ± 2,3	-7,59	0,17
[C ₆ MPip]Br	18,2	14,26 ± 1,8	--	--
[C ₂ MIM]Br	16,9	29,9 ± 2,32	--	--
[C ₄ MIM]Br	21,6	--	--	--
[C ₆ MIM]Br	16,5	24,3 ± 3,1	--	--
[C ₂ Py]Br	11,5	28,6 ± 1,0	-8,36	0,14
[C ₂ ONPy]Br	-10,2	172 ± 24	-12,8	1,46

Результаты, приведенные в таблице 1, демонстрируют высокую склонность к димеризации катионов с ароматическими группами или длинными алкильными цепями, что согласуется с предположенным ранее влиянием π -взаимодействий между мономерами или повышенным влиянием межмолекулярных гидрофобных взаимодействий, соответственно. Склонность к простоте димеризации обратно пропорциональна эффективности образования полибромида, что свидетельствует, что свободно диссоциированные ионные пары с большей вероятностью образуют полибромидные соединения более высокого порядка. Таким образом, когда влияние энергии связи полностью не объясняет эффективность соединения в качестве BSA, их степень димеризации также может представлять собой существенный фактор. Такое поведение можно приписать пониженной стерической доступности бромидного аниона в сильно ассоциированных ионных жидкостях, что ограничивает поступление молекул брома при секвестрации с помощью бромидных анионов.

Напротив, в случае бромидных солей алкиламмония энергии димеризации уменьшались с увеличением длины цепи, что напрямую не соответствует описанному выше свойству секвестрации брома согласно порядку тетрабутил > тетраэтил > триоктилбутил. Хотя поведение при димеризации оказывает некоторое влияние на свойства ионных жидкостей секвестрировать бром, такое экспериментальное наблюдение позволяет предположить, что энергия связи ионной пары, вероятно, имеет более доминирующее влияние на свойство катиона секвестрировать бром, в частности, в случае

катионов алкиламмония.

Пример 2: Синтез ионогелей с помощью полимерных гелеобразующих агентов

Общие соображения: Следующие химические соединения использовали в состоянии поставки: поли(этиленоксид) (M^n 1000000; PEO), поли(винилиденфторид-ко-гексафторпропилен) (ср. M_w ~455000, PVdF-HFP), дегидрат бромиды цинка, гексагидрат нитрата цинка, бром.

Следующие ионные жидкости (ILs) были получены с применением стандартных описанных в литературе способов: бромид N-октилпиридиния ($[C_8Py]Br$), бис(трифторметансульфонил)имид N-октилпиридиния ($[C_8Py]NTf_2$), бромид октилтрибутилфосфония ($[P_{8,4,4,4}]Br$), бромид тетрабутилфосфония ($[P_{4,4,4,4}]Br$), бромид 1-бутил-3-метилимидазолия ($[BMIM]Br$), бис(трифторметансульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия ($[BMIM]NTf_2$), бромид 1-бутил-2,3-диметилимидазолия ($[BDMIM]Br$), 1-бутил-2,3-бис(трифторметансульфонил)имид диметилимидазолия ($[BDMIM]NTf_2$).

Общий способ: К раствору ионной жидкости (500 мг) в ацетоне (4 мл) добавляли требуемый полимер (50 мг (10% масс.) или 100 мг (20% масс.)). Полученную суспензию нагревали при 60°C при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не становился гомогенным. Затем полученный раствор декантировали в подходящую форму и далее на пару часов помещали на нагретую поверхность (-50°C) для обеспечения медленного испарения ацетона. Затем полученный ионогель осторожно удаляли из формы с помощью щипцов.

Гелеобразование $[C_8Py]NTf_2$ с помощью 20% масс. поли(этиленоксида) (PEO): Образовавшийся ионогель получали в виде оптически прозрачного геля очень липкого на ощупь, при том оказалось, что указанный ионогель представляет собой чрезвычайно вязкую жидкость и не является самоподдерживающейся мембраной.

Гелеобразование $[P_{8444}]Br$ с помощью 20% масс. PEO: Образовавшийся ионогель получали в виде белого непрозрачного геля с хорошим пределом упругости. При применении 10% масс. полимера его было недостаточно для полного секвестирования IL.

Гелеобразование бромиды октилтрибутилфосфоний фосфония с помощью PEO: К раствору поли(этиленоксида) (M^n 1000000) (100 мг) в этилацетате (10 мл), который нагревали при 60°C для облегчения растворения полимера, добавляли бромид октилтрибутилфосфония (500 мг) в этилацетате (5 мл). Полученный раствор нагревали при 60°C при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не стал полностью гомогенным. По прошествии этого времени растворитель удаляли путем пропускания через него потока сухого азота. Полученный материал представлял собой белый вязкоупругий материал.

Гелеобразование $[C_8Py]NTf_2$ с помощью 10% масс. поли(винилиденфторид-ко-гексафторпропилена) (PVdF-HFP): Полученный ионогель был слегка мутным и обладал низкой прочностью, но все еще представлял собой самоподдерживающуюся мембрану.

Гелеобразование $[C_8Py]NTf_2$ с помощью 20% масс. PVdF-HFP: Полученный ионогель был слегка мутным и обладал хорошей прочностью.

Гелеобразование $[BMIM]NTf_2$ с помощью 20% масс. PVdF-HFP: Полученный ионогель был слегка мутным и обладал хорошей прочностью.

Гелеобразование $[BDMIM]NTf_2$ с помощью 20% масс. PVdF-HFP: Полученный ионогель был слегка мутным и обладал хорошей прочностью.

Гелеобразование $[C_8Py]Br$ с помощью 20% масс. PVdF-HFP: Полученный ионогель был мутным и непрозрачным и обладал хорошей прочностью.

Гелеобразование $[P_{8,4,4,4}]Br$ с помощью 20% масс. PVdF-HFP: Полученный ионогель был слегка мутным и обладал хорошей прочностью.

Гелеобразование $[P_{4,4,4,4}]Br$ с помощью 20% масс. PVdF-HFP: Полученный ионогель был слегка мутными и судя по всему представлял собой кристаллизованную ионную жидкость на поверхностях (IL представляет собой твердое вещество при комнатной температуре). Такой гель был гигроскопичным и при стоянии при комнатной температуре на поверхности появились капельки воды.

Гелеобразование $[BMIM]Br$ с помощью 20% масс. PVdF-HFP: Полученный ионогель был мутным и непрозрачным и обладал хорошей прочностью.

Пример 3: Введение Zn^{2+} в гели

Общий способ: К раствору ионной жидкости (500 мг) в ацетоне (4 мл) добавляли требуемый полимер (50 мг (10% масс.) или 100 мг (20% масс.)) и соль цинка ($ZnBr_2$ или $Zn(NO_3)_2$). Полученную суспензию нагревали при $60^\circ C$ при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не становился гомогенным. Затем полученный раствор декантировали в подходящую форму и далее на пару часов помещали на нагретую поверхность ($-50^\circ C$) для обеспечения медленного испарения ацетона. Затем полученный ионогель осторожно удаляли из формы с помощью щипцов.

Гелеобразование $[C_8Py]NTf_2$ с помощью 10% масс. PEO и 5% масс. $ZnBr_2$: Получали прозрачный высоковязкий материал. Образование геля не наблюдалось.

Гелеобразование $[C_8Py]NTf_2$ с помощью 10% масс. PVdF-HFP и 5% масс. $ZnBr_2$:

Получали мутный ионогель с небольшой прочностью.

Гелеобразование $[C_8Py]NTf_2$ с помощью 10% масс. PEO и 5% масс. $Zn(NO_3)_2$:

Получали прозрачный высоковязкий материал. Образование геля не наблюдалось.

Гелеобразование $[C_8Py]NTf_2$ с помощью 10% масс. PVdF-HFP и 5% масс. $Zn(NO_3)_2$:

Получали слегка мутный гель с прочностью, аналогичной прочности геля, полученного с применением $ZnBr_2$.

Гелеобразование $[C_8Py]NTf_2$ с помощью 10% масс. PEO и 10% масс. $Zn(NO_3)_2$:

Получали мутный гель, при удалении которого обнаружилось, что большая часть IL находится ниже пластического слоя и не была включена в гель.

Гелеобразование $[C_8Py]NTf_2$ с помощью 10% масс. PVdF-HFP и 10% масс. $Zn(NO_3)_2$:

Получали слегка мутный гель, который оказался более хрупким, чем гель, полученный с применением 5% масс. солей цинка.

Пример 4: Обработка ионогелей, секвестрирующих бром, с помощью Br_2

Общий способ: К соответствующим ионогелям (в чашках Петри) добавляли гексановый раствор Br_2 (17 мл в 2 мл гексана, 10% масс.). Чашку Петри покрывали часовым стеклом для предотвращения испарения и оставляли раствор выстаиваться в течение ~5 мин перед ее удалением. Полученные ионогели были теперь ярко-оранжевого цвета, и гексановые растворы были бесцветными. Затем небольшую порцию ионогеля отбирали для исследования методом спектроскопии комбинационного рассеивания. Такой процесс повторяли до 3 раз для следующих гелей: $[P_{8,4,4,4}]Br/20\%$ масс. PVdF-HFP, $[P_{4,4,4,4}]Br/20\%$ масс. PVdF-HFP, $[C_8Py]Br/20\%$ масс. PVdF-HFP и $[BMIM]Br/20\%$ масс. PVdF-HFP.

В случае геля $[C_8Py]Br/20\%$ масс. PVdf-HFP большое количество IL/полибромида отделяется от полимерной сетки. Это явление значительно менее выражено для системы $[P_{8,4,4,4}]Br/20\%$ масс. PVdF-HFP. Система $[BMIM]Br/20\%$ масс. PVdF-HFP не демонстрирует отделение IL от полимерной сетки. Для $[P_{4,4,4,4}]Br/20\%$ масс. PVdF-HFP после добавления 10% масс. Br_2 кажется, как будто IL была вытеснена из гелевой сетки и кристаллизовалась на поверхности геля.

Исследование всех гелей методом спектроскопии комбинационного рассеивания после добавления Br_2 (до 30% масс.) показало исключительное образование только $[Br_3]^-$. Образование полибромидных соединений более высокого порядка не наблюдалось. В настоящее время полагают, что такое поведение является результатом нанолокализации IL, предотвращающей диффузию достаточного количества Br_2 в поры и, когда это происходит, размер пор может быть слишком маленьким, чтобы обеспечить образование полибромидных соединений более высокого порядка.

Пример 5: Сборное устройство из желатинизированных IL пленок на электродах из углеродной бумаги

Прототип бром-цинкового ионогелевого аккумулятора был собран из «цинкового бокового» электрода и «бромного бокового» электрода. «Цинковый боковой» электрод состоял из ионной жидкости $[C_8Py]NTF_2$, желатинизированной с помощью 20% масс. PVdF-HFP с 10% масс. растворенного $Zn(NO_3)_2$ в качестве источника цинка (см. фигуру 8). «Бромидный боковой» электрод состоял из ионной жидкости $[P_{8,4,4,4}]Br$, желатинизированной с помощью 20% масс. PVdF-HFP, содержащего растворенный 8,8% масс. $ZnBr_2$ в качестве источника брома (см. фигуру 9). Гели образовались вокруг электрода из углеродной бумаги с геометрической площадью поверхности 4 см^2 , прикрепленного к потенциостату с помощью серебряной проволоки.

Для моделирования цикла зарядки и разрядки испытательную ячейку из двух ионогелевых электродов исследовали методами циклической вольтамперометрии и электролиза при постоянном потенциале (CPE).

Пример 6: Исследование сборного устройства, описанного в примере 5, методом циклической вольтамперометрии (CV)

Для определения диапазона потенциала для применения в смоделированной стадии зарядки была разработана двухэлектродная CV, при этом бромную боковую поверхность, описанную в примере 5, использовали в качестве рабочего электрода, а цинковую боковую поверхность, описанную в примере 5, использовали в качестве противозэлектрода и псевдо электрода сравнения. Результаты CV эксперимента с получением четырех сканов показаны на фигуре 10. Важно отметить, что положительный ток представляет не окислительный процесс, а «окислительно-восстановительный» процесс. При такой схеме введение положительного потенциала «заряжает» аккумулятор, так что все процессы, наблюдаемые в диапазоне положительных значений, могут быть либо окислительными или восстановительными. Таким образом, потенциал на горизонтальной оси представляет собой относительный потенциал между каждой полужайкой.

На первом скане (фигура 10, черная пунктирная линия) можно видеть только очень небольшие окислительно-восстановительные процессы в направлении положительных значений. В направлении отрицательных значений можно наблюдать большой сигнал при -3 В (е). Это является результатом сильно секвестирующих соединений,

образовавшихся на стадии зарядки. На втором скане (фигура 10, серая сплошная линия) наблюдаются три отчетливых пика (*a*, *b* и *c*) в фазе «зарядки». В настоящее время их приписывают осаждению цинка и двум различным стадиям окисления бромида, которые могут протекать вследствие ЕСЕ (перенос электрона-химическая реакция-перенос электрона) механизма (окисление бромида и трибромида) или в результате окисления ZnBr_2 и бромида со держащей ионной жидкости. На обратной развертке виден еще один сигнал (*d*), который, скорее всего, связан с окислительно-восстановительным процессом, *a*.

В случае третьей и четвертой разверток (фигура 10, черная точечная пунктирная линия и фигура 10, черная точечная линия, соответственно), максимальный ток процесса *a* уменьшается, тогда как *b* и *c* увеличиваются. Необходимы дополнительные исследования для подтверждения источников таких сигналов.

Пример 7: Аккумуляторная зарядка/разряда сборного устройства, описанного в примере 5 с помощью электролиза при постоянном потенциале (CPE)

Графики зависимости зарядка/время для испытательной ячейки, описанной в примере 5, показаны на фигуре 11. Для фазы зарядки применяли потенциал +3,0 В, как определено на основании результатов CV в примере 6. В случае полного расходования нитрата цинка, растворенного в ионотеле, было рассчитано, что должно пройти 32 С. Таким образом, 50% заряд (что эквивалентно 16 С) был достигнут через 35 минут (см. левый график, фигура 11). На правом графике на фигуре 11 показана смоделированная кривая разрядки, достигаемая путем установки потенциала на 0 В по всему испытательному аккумулятору. Ток, проходящий на этой стадии, был минимальным, при этом менее 1 С прошло после 18 минут «разрядки», что примерно эквивалентно 6% возврату электроактивных соединений.

Электроды после зарядки изображены на фигуре 12 («цинковый боковой» электрод) и фигуре 13 («бромный боковой» электрод), демонстрирующих образование значительного количества брома/полибромида (затемнение на фигуре 13; см. стрелки), что подтверждает секвестрацию полибромидных соединений в ионном жидком гелевом слое.

Пример 8: Сборное устройство из желатинизированных PL пленок на титановых сетчатых электродах и изготовленный из него аккумулятор

В этом примере использовали следующие химические соединения: поли(винилиден дифторид-гексафторпропилен) (PVdF-HFP) (Aldrich, $M_w \sim 455000$), трифлат цинка (Aldrich), бромид лития (Aldrich), бром (Panreac), бромид 1-метил-3-октилимидазолия ([OMIM]Br) и бис(трифторметансульфонил)имид 1-метил-3-октилимидазолия ([OMIM]NTf₂).

Титановые сетчатые электроды были приобретены в компании NMT Electrodes (Perth, Австралия) и перед применением были очищены с помощью 6 М HNO_3 и дистиллированной воды.

Тефлоновые (Teflon[®]) матрицы были спроектированы и изготовлены в Сиднейском университете. Указанные матрицы были спроектированы таким образом, чтобы каждую полуячейку, содержащую желатинизированный ионный жидкий гель в контакте с титановым сетчатым электродом, можно было получить по отдельности (см. фигуру 14). После «отверждения» геля полуячейки можно плотно прижать друг к другу и загерметизировать для проведения электрохимического анализа с применением потенциостата eDAQ (см. фигуру 15). Полуячейки описаны в настоящем примере либо в качестве «цинкового электрода» (т.е. электрода, на котором ионы цинк восстанавливаются при зарядке или цинк окисляется при разрядке) или в качестве

«бромного электрод» (т.е. электрода, на котором ионы бромида окисляются при зарядке или бром восстанавливается при разрядке).

В таблице 2 показан состав ионогелей, применяемых в настоящем примере для изготовления аккумуляторов для испытания. Ионогели, содержащие 10% масс., полимерного гелеобразующего агента, были получены следующим способом:

Поли(винилиден дифторид-гексафторпропилен) (PVdF-HFP) (150 мг) подвергали набуханию в CH_3CN (7 мл) при 65°C до получения прозрачного гомогенного раствора.

В случае ионогеля, предназначенного для использования на цинковом электроде, раствор PVdF-HFP добавляли к смеси ионной жидкости [OMIM]NTf₂ (1,5 г) и Zn(OTf)₂

(150 мг, 10% масс., в расчете на IL) в ацетонитриле и затем указанную смесь нагревали при 65°C при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не становился

гомогенным. В случае ионогеля, предназначенного для использования на бромидном электроде, раствор PVdF-HFP добавляли к 50:50 смеси ионных жидкостей [OMIM]NTf₂

(0,75 г) и [OMIM]Br (0,75 г) и LiBr (71 мг, 4,7% масс., в расчете на IL, 2 химических эквивалента в расчете на Zn(OTf)₂) в ацетонитриле и затем полученную смесь нагревали

при 65°C при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не становился гомогенным. В обоих случаях ацетонитрил удаляли до достижения объема раствора ~

3 мл. Затем полученные растворы выливали в их соответствующие матрицы, содержащие Ti сетчатый электрод. Далее оставляли гели отверждаться и испаряли избыток

растворителя при температуре окружающей среды ($22-25^\circ\text{C}$) в течение 2 ч. По прошествии этого времени две аккумуляторные ячейки плотно прижимали друг

к другу таким образом, чтобы поверхность геля на цинковом электроде находилась по существу полностью в контакте с поверхностью геля на бромном электроде, и

плотно прижатые друг к другу ячейки закрепляли на месте испытания. Толщина гелевого слоя на каждом титановом сетчатом электроде составляла приблизительно 3-5 мм.

Соответственно, при применении указанного протокола расстояние между электродами составляло 6-10 мм.

В случае если Br₂ добавляли к ионогелю бромидного электрода, использовали 0,1

эквивалента (в расчете на общую концентрацию Br⁻). Указанный Br₂ добавляли после удаления CH_3CN и обеспечения объема ~3 мл. В случае любых негомогенностей,

образовавшихся в геле после добавления Br₂, раствор повторно нагревали до 65°C для повторного набухания полимера.

Режим электрохимического исследования включал получение 3 диаграмм циклической вольтамперометрии перед зарядкой, 2 цикла зарядки-разрядки (20 мин на каждый цикл)

и в заключении 3 диаграмм циклической вольтамперометрии. Результаты электрохимического исследования приведены ниже в таблице 3 для каждой из ячеек 1-6, описанных в таблице 2 и на фигурах 16-21.

Таблица 2. Состав ионогелей, применяемых для различных испытательных ячеек Zn-Br аккумулятора.

Ячейка	Ионогель Zn электрода	Источник Zn	Ионогель Br электрода	Источник бромиды	Добавка в ионогель Br электрода
1	[OMIM]NTf ₂ + 10 % масс. PVdF-HFP	10 % масс. Zn(OTf) ₂	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 % масс. PVdF-HFP	-	-
2	[OMIM]NTf ₂ + 10 % масс. PVdF-HFP	10 % масс. Zn(OTf) ₂	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 % масс. PVdF-HFP	4,7 % масс. LiBr	-
3	[OMIM]NTf ₂ + 10 % масс. PVdF-HFP	10 % масс. Zn(OTf) ₂	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 % масс. PVdF-HFP	4,7 % масс. LiBr	3,8 % масс. Br ₂
4	[OMIM]NTf ₂ + 20 % масс. PVdF-HFP	10 % масс. Zn(OTf) ₂	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 20 % масс. PVdF-HFP	4,7 % масс. LiBr	-
5	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 % масс. PVdF-HFP	5 % масс. Zn(OTf) ₂ + 2,35 % масс. LiBr	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 % масс. PVdF-HFP	2,35 % масс. LiBr + 5 % масс. Zn(OTf) ₂	-
6	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 % масс. PVdF-HFP	5 % масс. Zn(OTf) ₂ + 2,35 % масс. LiBr	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + 10 % масс. PVdF-HFP	2,35 % масс. LiBr + 5 % масс. Zn(OTf) ₂	1,9 % масс. Br ₂ в обоих гелях

Таким образом, из таблицы 2 можно увидеть, что:

- Ячейка 1 не содержит дополнительных Br⁻ соединений в ионогеле бромидного электрода.
- Ячейка 2 содержит Br⁻ в ионогеле бромидного электрода.
- Ячейка 3 содержит Br⁻ и Br₂ в ионогеле бромидного электрода.
- Ячейка 4 содержит дополнительный PVdF-HFP в обоих ионогелях (20% масс. по сравнению с 10% масс.).
- Ячейка 5 содержит одинаковые гели на обоих электродах (с добавками Zn²⁺ и Br⁻ в обоих гелях).
- Ячейка 6 содержит одинаковый гель на обоих электродах плюс 1,9% масс. Br₂ в

обоих гелях (это идентично классическому составу проточного аккумулятора).

Таблица 3. Электрохимическое исследование ячеек 1-6, описанных в таблице 2.

Ячейка	Максимальный потенциал CV (мА)		Q @ 20 мин зарядка (мА×с ⁻¹)		Q @ 20 мин разрядка (мА×с ⁻¹)	
	До зарядки	После зарядки	Цикл 1	Цикл 2	Цикл 1	Цикл 2
1	15,6 @ 3,5 В	5,43 @ 2,36 В	3866	3657 (95%)	-2316 (60%)	-1732 (47%)
2	31,7 @ 3,2 В	9,42 @ 2,87 В	6993	8590 (122%)	-4084 (58%)	-4666 (54%)
3	19,6 @ 3,4 В	7,82 @ 3,3 В	9234	7763 (84%)	-5823 (63%)	-3725 (48%)
4	8,36 @ 3,5 В	6,52 @ 3,3 В	3024	3175 (105%)	-1606 (53%)	-1735 (55%)
5	5,25 @ 3,3 В	3,52 @ 3,5 В	1173	1157 (99%)	-6,65 (0,6%)	-2,28 (0,2%)
6	16,36 @ 3,2 В	5,79 @ 3,3 В	5489	3643 (66%)	-22 (0,4%)	-26 (0,7%)

Из таблицы 3 можно видеть, что ячейка 2 представляет собой лучшую реализацию аккумуляторов. Такая ячейка способна обеспечить повышенную зарядку на втором цикле (122% от первого 20 мин цикла зарядки). При такой схеме два цикла разрядки обеспечивали 58 и 54% разрядки через 20 мин (см. также фигуру 22).

Напротив, аккумуляторы с одинаковыми гелями (5 и 6) имели менее благоприятные характеристики разрядки на протяжении 20 мин периода разрядки, обеспечивая менее 1% в обоих случаях для обоих циклов.

(57) Формула изобретения

1. Электрохимическая ячейка, содержащая:

первую желатинизированную ионную жидкую пленку, контактирующую с первой электропроводящей поверхностью, при этом указанная первая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит первую ионную жидкость, инкапсулированную внутри первой гелевой матрицы; и

вторую желатинизированную ионную жидкую пленку, контактирующую со второй электропроводящей поверхностью, при этом указанная вторая желатинизированная ионная жидкая пленка содержит вторую ионную жидкость, инкапсулированную внутри второй гелевой матрицы;

при этом указанные первая и вторая желатинизированные ионные жидкие пленки находятся в контакте друг с другом, и

при этом указанная первая желатинизированная ионная жидкая пленка также содержит растворенное окислительно-восстановительное соединение, причем указанное растворенное окислительно-восстановительное соединение представляет собой галоген.

2. Электрохимическая ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что выполнено любое или

оба из:

(i) одна или обе из указанной первой и второй ионной жидкости содержит один или более анионов, выбранных из группы, состоящей из анионов галогена, сульфонилимида, карбоксилата и фторированного фосфата; и

(ii) одна или обе из указанной первой и второй ионной жидкости содержит один или более катионов, выбранных из группы, состоящей из катионов алкилпиридиния, диалкилимидазолия, диалкилпирролидиния, тетраалкилфосфония и тетраалкил аммония.

3. Электрохимическая ячейка по п. 2, отличающаяся тем, что указанные первая и вторая электропроводящие поверхности представляют собой инертные электроды.

4. Электрохимическая ячейка по п. 3, отличающаяся тем, что каждый инертный электрод независимо содержит один или более из графита, легированных углеродных нанотрубок, нелегированных углеродных нанотрубок, легированного графена, нелегированного графена, графенового композиционного материала, углеродной бумаги, платины, золота или титана.

5. Электрохимическая ячейка по п. 3, отличающаяся тем, что указанная первая электропроводящая поверхность представляет собой анод и указанная вторая электропроводящая поверхность представляет собой катод.

6. Электрохимическая ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что указанные первая и вторая желатинизированные ионные жидкие пленки являются не смешивающимися при контакте друг с другом.

7. Электрохимическая ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что толщина указанных первой и/или второй желатинизированных ионных жидких пленок составляет от примерно 50 мкм до примерно 10 мм.

8. Электрохимическая ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что указанная первая и/или вторая инкапсулированная ионная жидкость содержит по меньшей мере одно из:

(i) один или более анионов, выбранных из группы, состоящей из бромиды, хлорида, йодида, бис(трифторметилсульфонил)имида, бис(фторсульфонил)имида, ацетата, пропионата, пентаноата, гексаноата, гексафторфосфата и трис(пентафтор) трифторфосфата; и

(ii) один или более катионов, выбранных из группы, состоящей из 1-бутилпиридиния, 1-октилпиридиния, 1-(2-гидроксиэтил)пиридиния, 1-этил-3-метилимидазолия, 1-бутил-3-метилимидазолия, 1-пентил-3-метилимидазолия, 1-гексил-3-метилимидазолия, 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолия, 1-(1-метоксиметил)-3-метилимидазолия, 1-метил-3-октилимидазолия, 1-метил-1-этилпирролидиния, 1-метил-1-бутилпирролидиния, 1-метил-1-гексилпирролидиния, 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпирролидиния, 1-(1-метоксиметил)-1-метилпирролидиния, тетрабутилфосфония, трибутилоктилфосфония, трибутил(2-метоксиэтил)фосфония, трибутил-трет-бутилфосфония, трибутил(1-метоксиметил)фосфония, тетраэтиламмония, тетрабутиламмония, трибутилоктиламмония, трибутил(2-метоксиэтил)аммония, трибутил(1-метоксиметил)аммония и трибутил-трет-бутиламмония.

9. Электрохимическая ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что указанные первая и вторая гелевые матрицы выполнены из гелеобразующего агента, выбранного из одного или более из гидроксизамещенного органического соединения, полисахарида, дипептида, белка, полимера, поли(винилиденфторид-ко-гексафторпропилен) полимера, углеродных нанотрубок, нелегированного или легированного графена, функционализированных кремнеземных наносфер и кремнеземного золь-геля.

10. Электрохимическая ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что указанная вторая желатинизированная ионная жидкая пленка дополнительно содержит второе

растворенное окислительно-восстановительное соединение, выбранное из группы, состоящей из:

(a) ацетатной, нитратной, сульфатной или трифлатной соли Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, Mn^{2+} или Cr^{3+} ;

(b) кислорода, перманганатной, дихроматной, перхлоратной или галогенидной соли Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ или Mg^{2+} ; и

(c) смеси (a) и (b).

11. Электрохимическая ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что выполнено одно или более из:

(i) любая или обе из указанной первой и второй желатинизированной ионной жидкой пленки содержит две или более разных ионных жидкостей;

(ii) любая или обе из указанной первой и второй желатинизированной ионной жидкой пленки содержит два или более катионов и два или более анионов, которые вместе

образуют эвтектическую смесь; и

(iii) любая или обе из первой и второй желатинизированной ионной жидкой пленки дополнительно содержит электролитную соль.

12. Электрохимическая ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что любая или обе из указанной первой и второй желатинизированной ионной жидкой пленки дополнительно содержит электролитную соль.

13. Электрохимическая ячейка по п. 12, отличающаяся тем, что указанная электролитная соль растворима в по меньшей мере одной из указанной первой ионной жидкости и указанной второй ионной жидкости.

14. Электрохимическая ячейка по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит:

третью желатинизированную ионную жидкую пленку, контактирующую с третьей электропроводящей поверхностью, при этом указанная третья желатинизированная ионная жидкая пленка содержит третью ионную жидкость, инкапсулированную внутри третьей гелевой матрицы; и

при этом указанные вторая и третья желатинизированные ионные жидкие пленки по меньшей мере частично находятся в контакте друг с другом.

15. Электрохимическая ячейка по п. 14, отличающаяся тем, что выполнено по меньшей мере одно из:

указанные вторая и третья желатинизированные ионные жидкие пленки являются не смешивающимися друг с другом; и

указанные первая и третья электропроводящие поверхности представляют собой аноды и указанная вторая электропроводящая поверхность представляет собой катод.

16. Способ изготовления электрохимической ячейки по п. 1, включающий: обеспечение первой желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей:

первую инкапсулированную ионную жидкость, контактирующую с первой электропроводящей поверхностью;

обеспечение второй желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей вторую инкапсулированную ионную жидкость, контактирующую со второй электропроводящей поверхностью; и

приведение в контакт друг с другом указанных первой и второй желатинизированных ионных жидких пленок.

17. Способ по п. 16, отличающийся тем, что по меньшей мере одна из указанных стадий обеспечения включает:

объединение гелеобразующего агента с ионной жидкостью при подходящей температуре с получением смеси и обеспечение затвердевания гелеобразующего агента с получением тем самым желатинизированной ионной жидкой пленки, в которой инкапсулирована указанная ионная жидкость; и

5 приведение указанной смеси или указанной желатинизированной ионной жидкой пленки в контакт с электропроводящей поверхностью.

18. Способ по п. 17, отличающийся тем, что указанную смесь приводят в контакт с указанной электропроводящей поверхностью перед затвердеванием указанного гелеобразующего агента.

10 19. Способ по п. 16, дополнительно включающий:

обеспечение третьей желатинизированной ионной жидкой пленки, содержащей третью инкапсулированную ионную жидкость, контактирующей с третьей электропроводящей поверхностью; и

15 приведение в контакт указанных второй и третьей желатинизированных ионных жидких пленок.

20

25

30

35

40

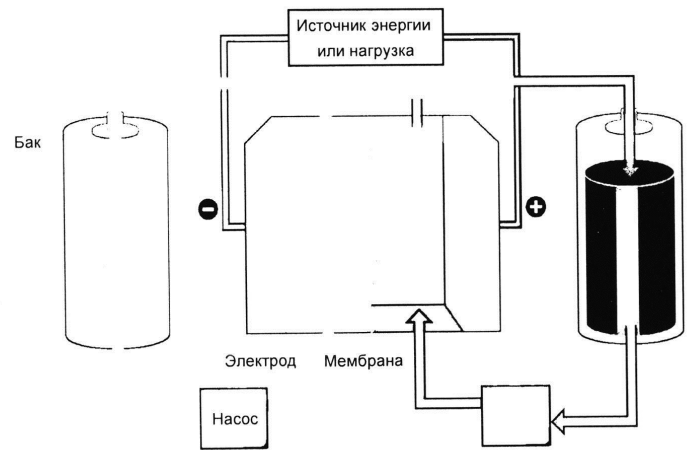
45

1

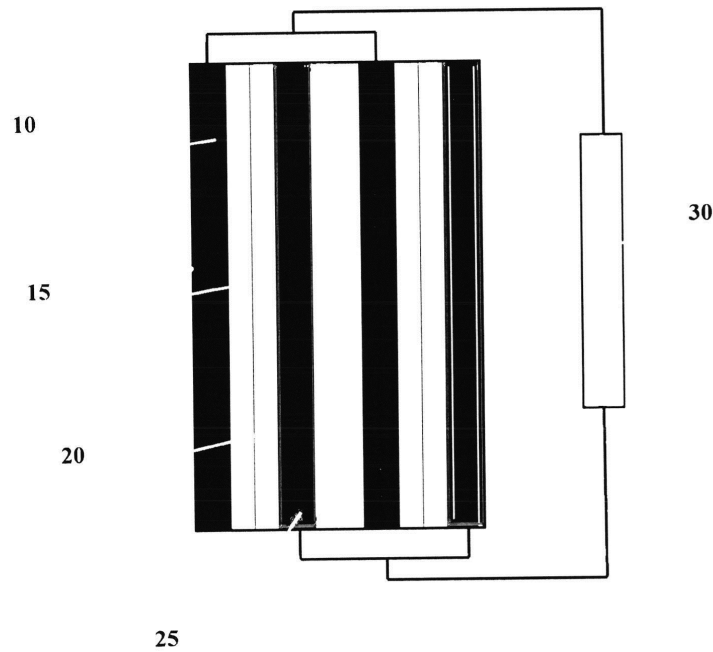
WO 2015/117189

PCT/AU2015/000062

1/12



Фиг. 1

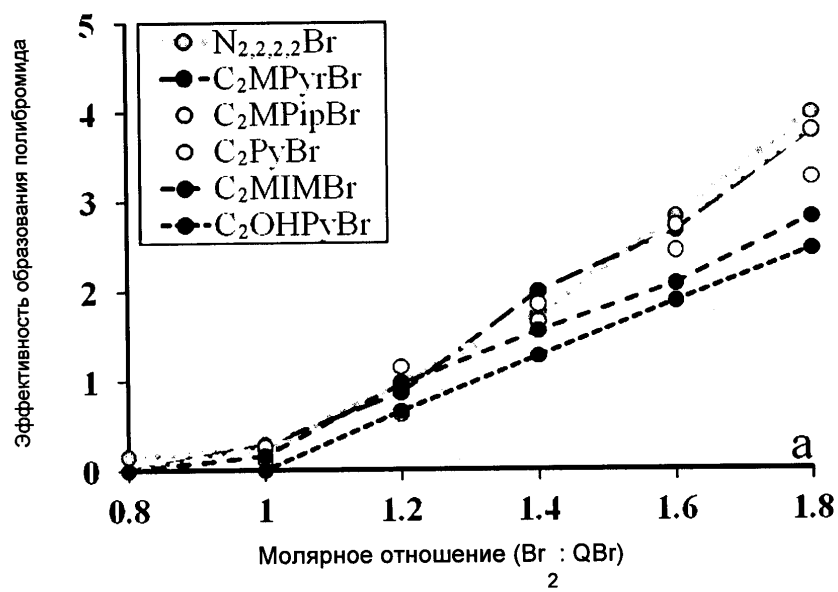


Фиг. 2

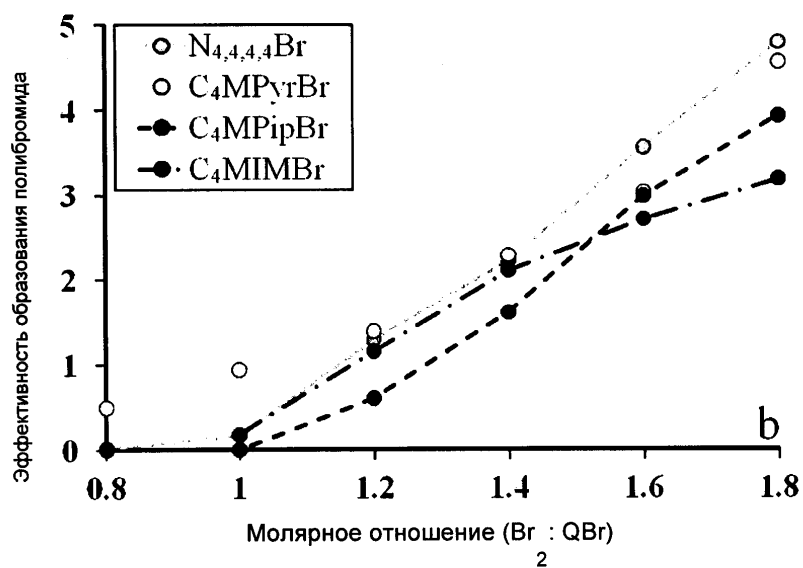
2



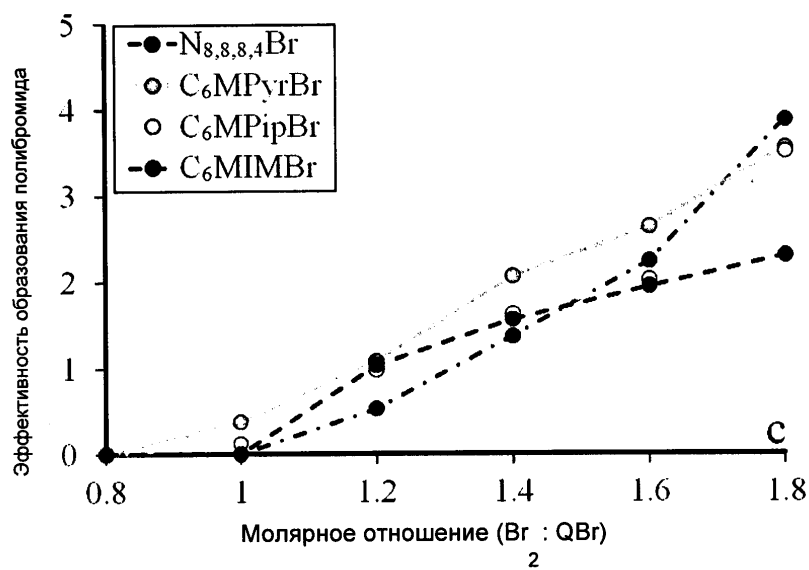
Фиг. 3



Фиг. 4 (а)



Фиг. 4 (b)

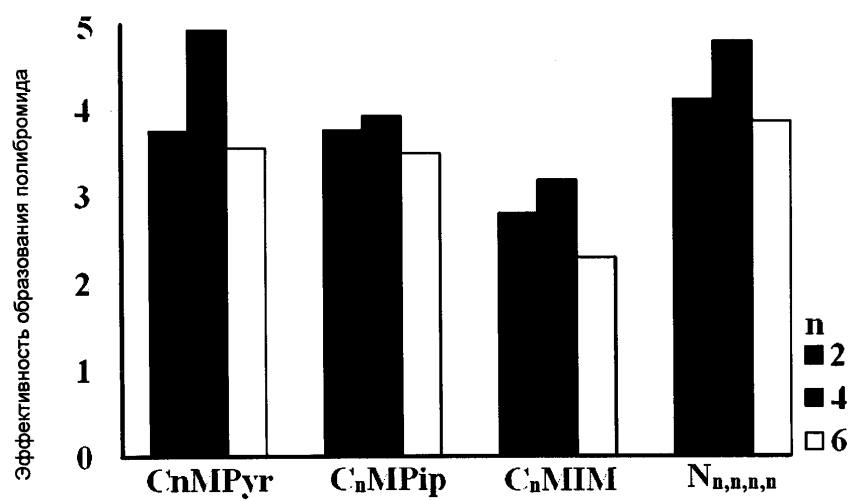


Фиг. 4 (c)

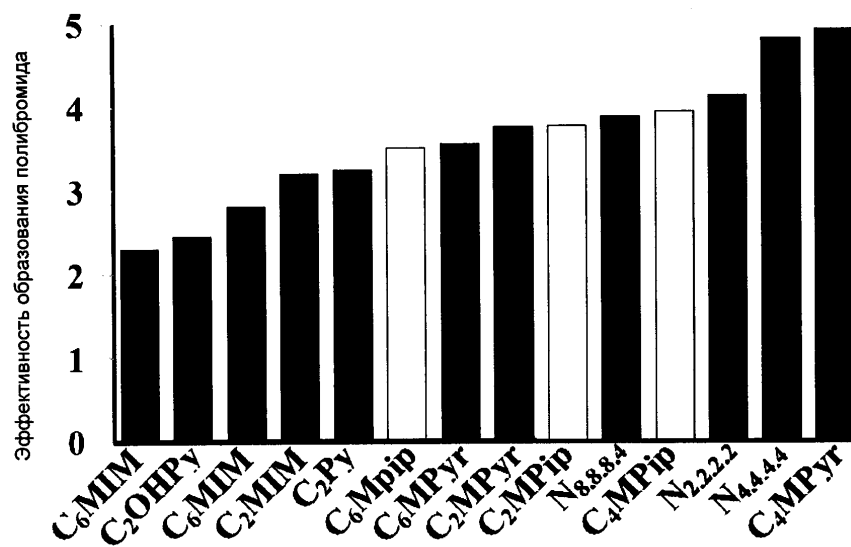
WO 2015/117189

PCT/AU2015/000062

4/12



Фиг. 5 (a)

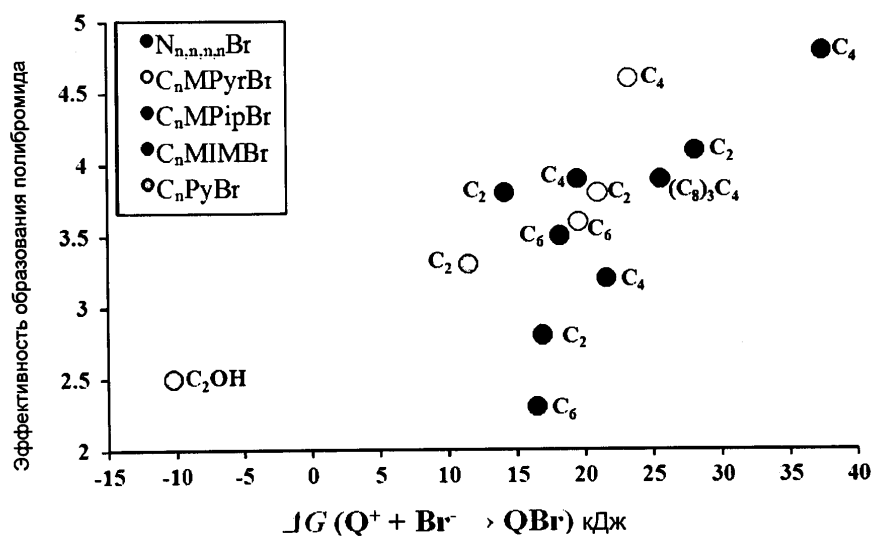


Фиг. 5 (b)

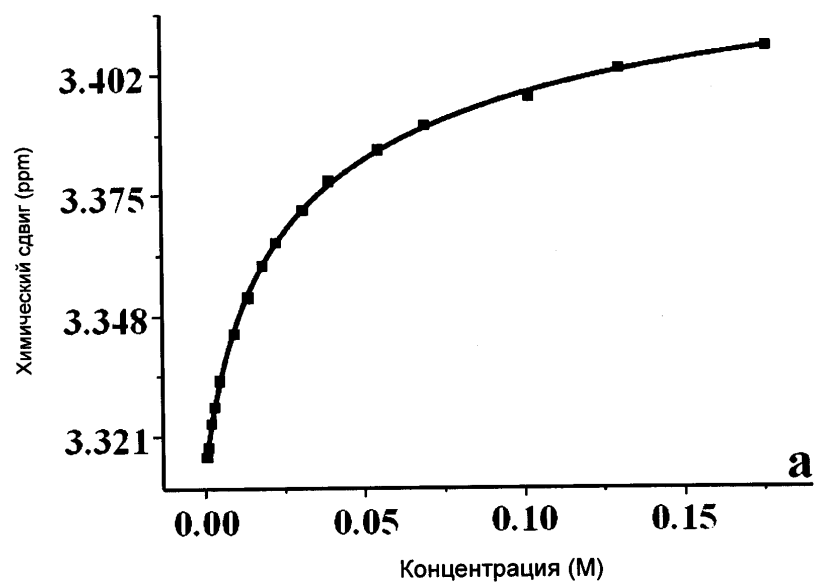
WO 2015/117189

PCT/AU2015/000062

5/12



Фиг. 6

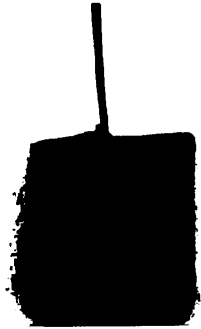


Фиг. 7

WO 2015/117189

6/12

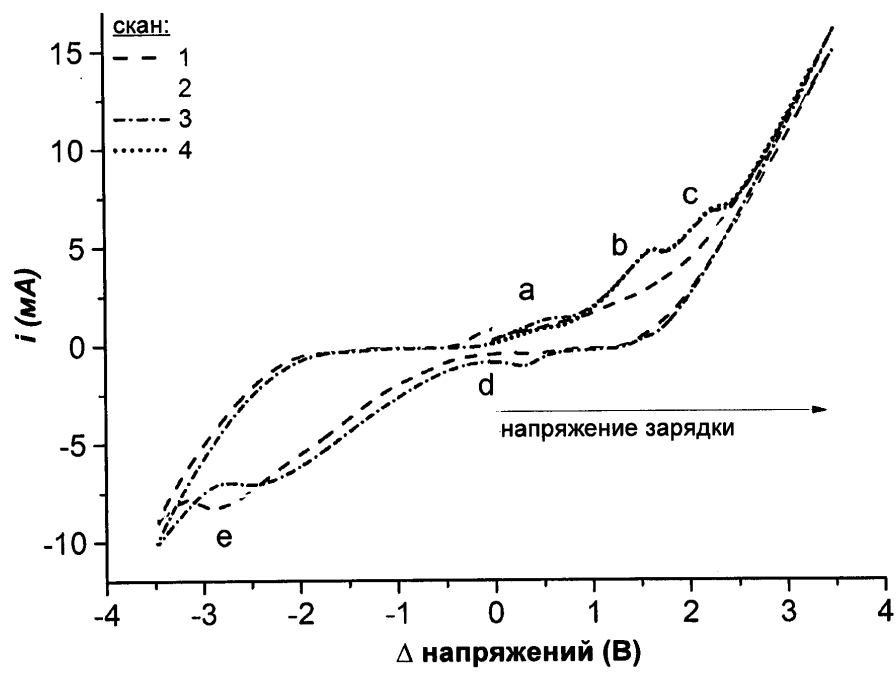
PCT/AU2015/000062



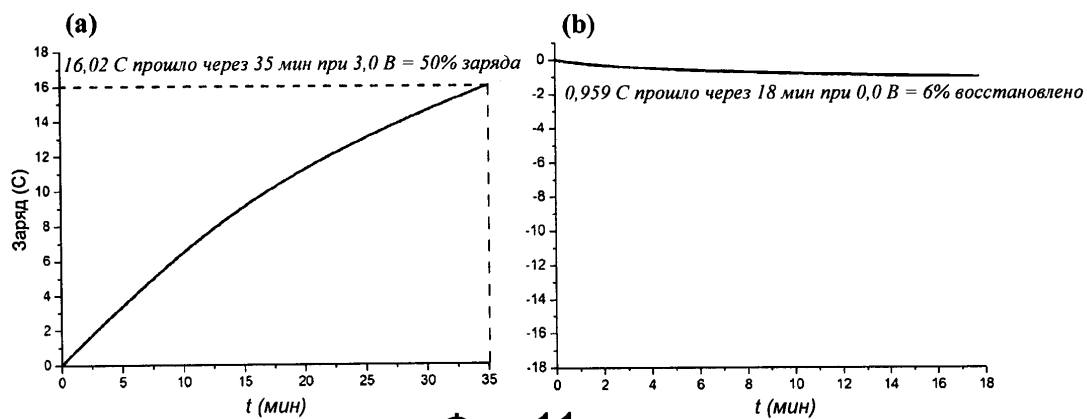
Фиг. 8



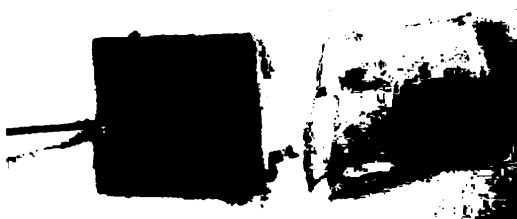
Фиг. 9



Фиг. 10



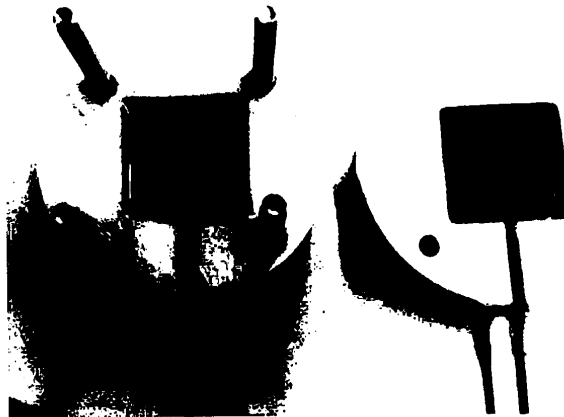
Фиг. 11



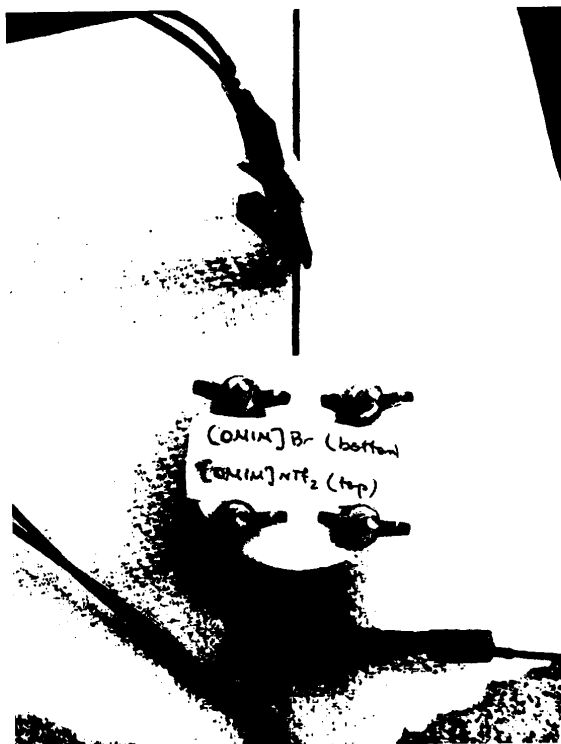
Фиг. 12



Фиг. 13



Фиг. 14

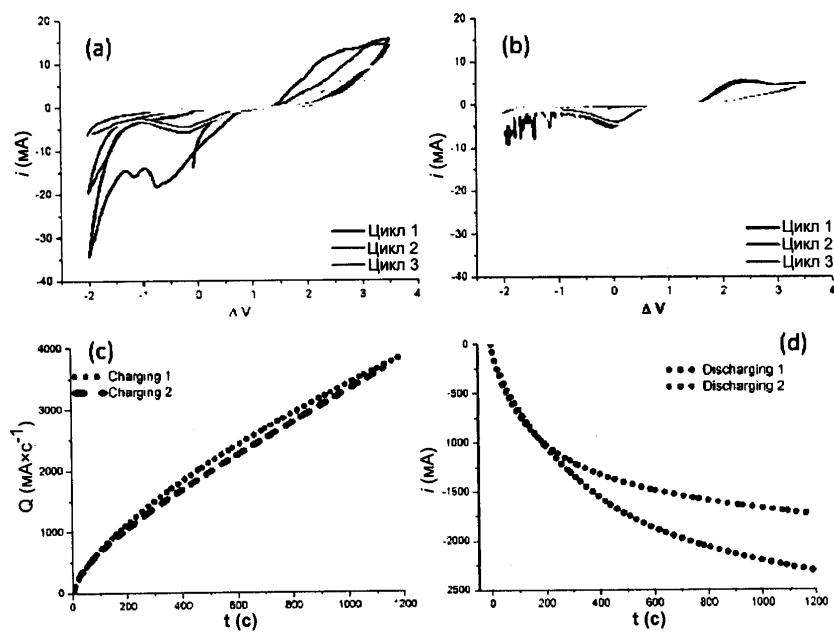


Фиг. 15

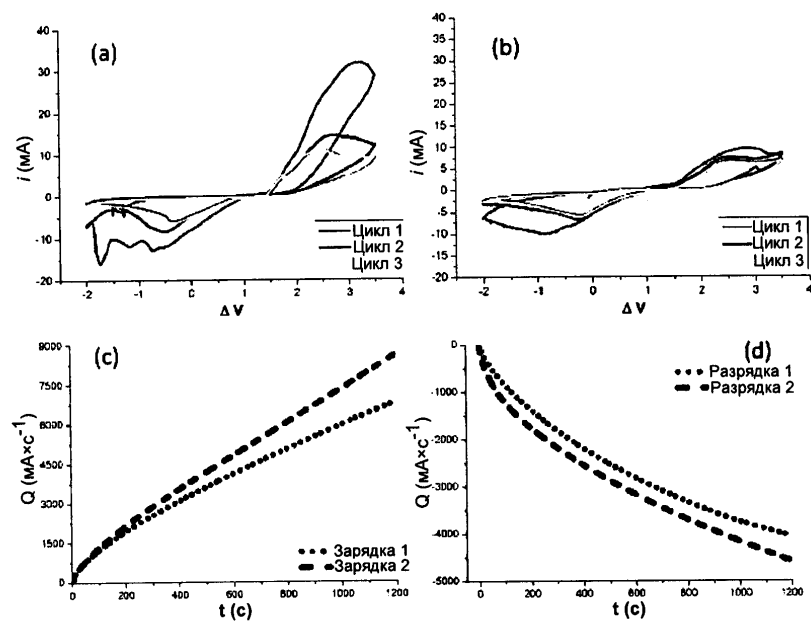
WO 2015/117189

PCT/AU2015/000062

9/12



Фиг. 16

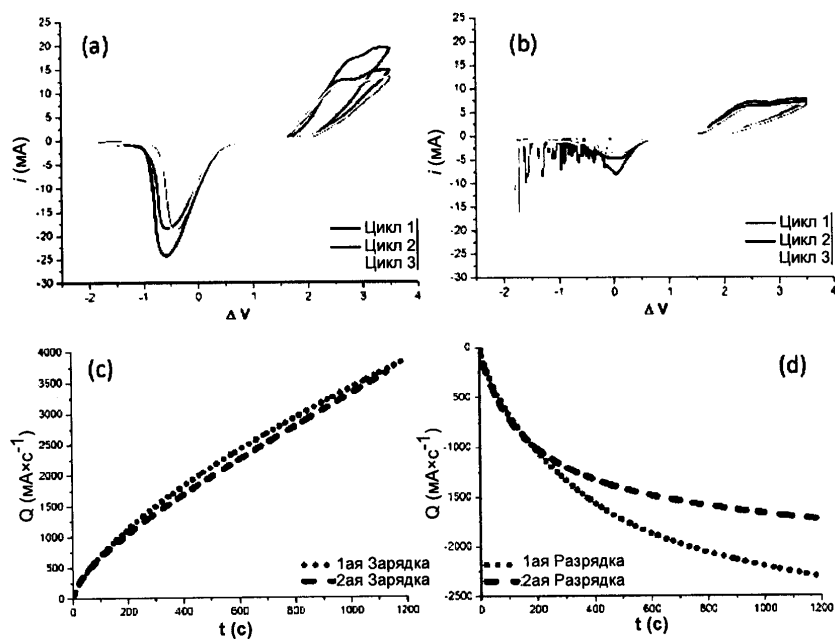


Фиг. 17

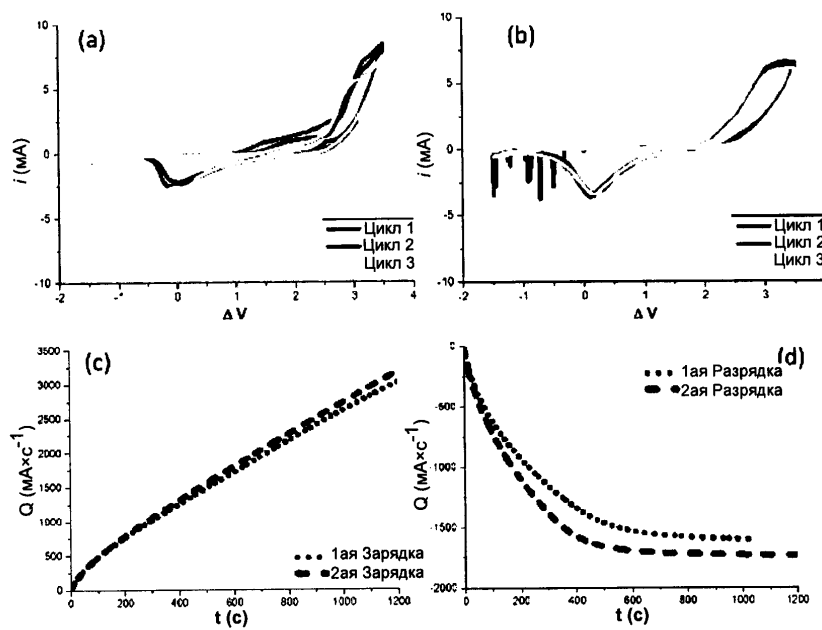
WO 2015/117189

PCT/AU2015/000062

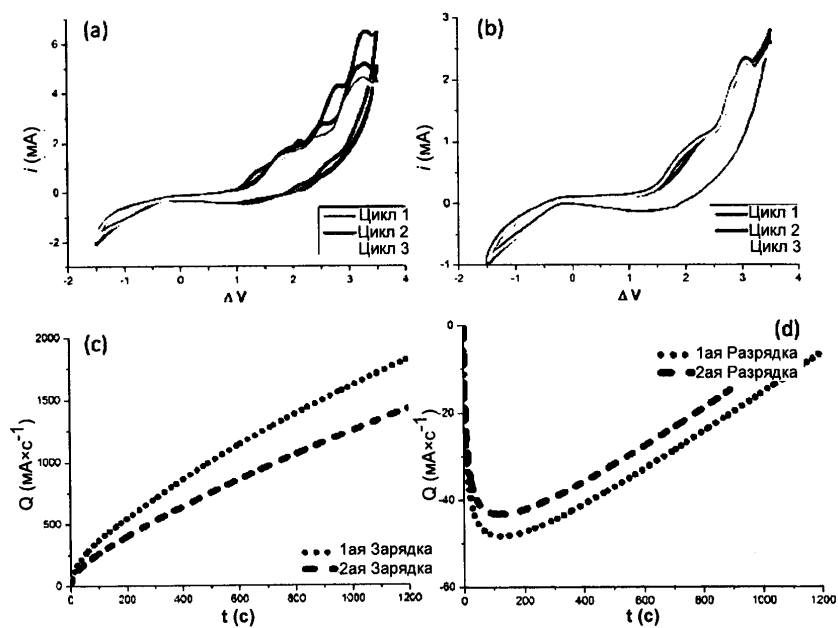
10/12



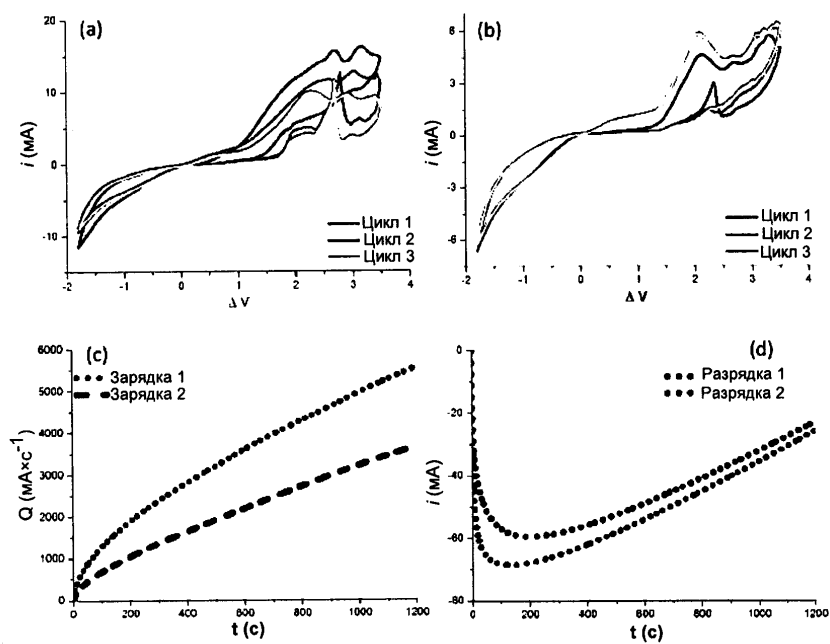
Фиг. 18



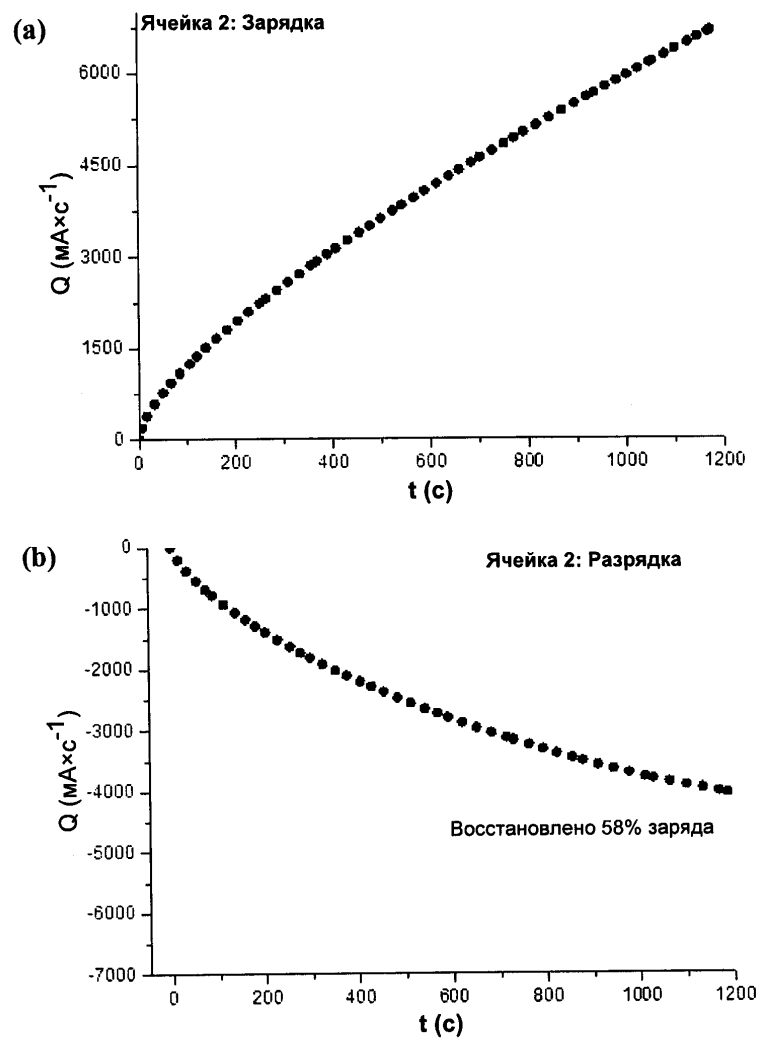
Фиг. 19



Фиг. 20



Фиг. 21



Фиг. 22