



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030199

(51)⁷ H01M 10/0565; H01M 8/18

(13) B

(21) 1-2016-03310

(22) 06/02/2015

(86) PCT/AU2015/000062 06/02/2015

(87) WO 2015/117189 13/08/2015

(30) 2014900359 06/02/2014 AU; 2014905263 24/12/2014 AU

(45) 25/11/2021 404

(43) 25/01/2017 346A

(73) Gelion Technologies Pty Ltd (AU)

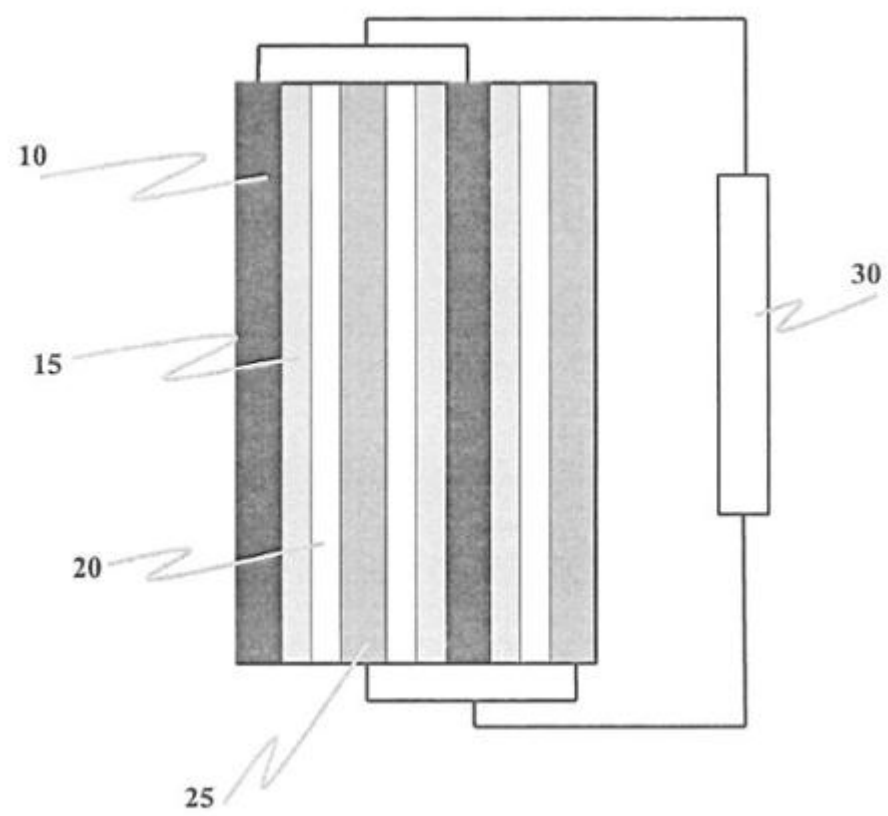
c/o Omniwealth Services Pty Ltd., Level 22, Australia Square, 264 George Street
Sydney, NSW 2000, Australia

(72) MASCHMEYER, Thomas (DE); EASTON, Max (AU); WARD, Antony (AU).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PIN ĐIỆN HÓA VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT PIN ĐIỆN HÓA

(57) Sáng chế đề cập tới pin điện hóa có màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất này có chất lỏng ion thứ nhất được đóng bao bên trong một nền gel; và màng lỏng ion được gel hóa thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ hai này có chất lỏng ion thứ hai được đóng bao bên trong một nền gel; trong đó các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai tiếp xúc với nhau. Ngoài ra, sáng chế còn đề cập tới phương pháp sản xuất pin điện hóa này.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới lĩnh vực tích trữ và biến đổi năng lượng điện hóa thuận nghịch và cụ thể hơn, sáng chế đề cập tới các bề mặt dẫn điện được phủ màng, ví dụ các điện cực, và acquy có các bề mặt dẫn điện này. Cụ thể hơn nữa, sáng chế đề cập tới cụm lắp ráp pin điện hóa và phương pháp sản xuất cụm lắp ráp pin điện hóa này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Ở Úc, việc cung cấp điện năng phần lớn dựa trên các nhà máy điện sử dụng nhiên liệu hóa thạch được tập trung ở xa. Một số nhân tố đang nổi lên sẽ thay đổi nền tảng hệ thống này sang một nền tảng hệ thống khác có tính chất phân tán hơn, và có khả năng phát điện gián đoạn. Các nhân tố này bao gồm cả những kỳ vọng từ cơ quan chính phủ và người tiêu dùng là cắt giảm mức phát thải cacbon, làm giảm mức chi phí cao liên quan tới năng lượng hóa thạch thông thường, và yêu cầu phải cải thiện chất lượng lưới điện và độ tin cậy ở một số khu vực ngoại biên và khó tiếp cận. Sự chuyển dịch dần về các hệ thống phân tán và gián đoạn như vậy đòi hỏi sự phát triển đồng thời của công nghệ tích trữ năng lượng nếu độ tin cậy và chất lượng của nguồn cấp cần phải được duy trì. Trong thực tế, mạng lưới kết nối nguồn tích trữ năng lượng hiện được xem là thành phần quan trọng của cơ sở hạ tầng cung cấp điện trong tương lai. Các công nghệ khác nhau đang được xem xét cho các ứng dụng tích trữ năng lượng cho lưới và vận tải, kể cả các acquy lithi-ion, các acquy natri-sulfur (NGK Japan), các acquy dòng oxy hóa-khử, các hệ thống khí nén, các bánh đà, các siêu tụ điện và nhiều hệ thống khác. Các acquy dòng oxy hóa-khử từ lâu đã được xem là phương tiện tích trữ năng lượng phù hợp nhất đối với các ứng dụng hữu ích do có tuổi thọ dài, đặc tính

phóng điện sâu và có thể được sản xuất với chi phí thấp. Công nghệ acquy dòng oxy hóa-khử khác với các công nghệ acquy khác ở chỗ chất điện phân được bơm trên các điện cực, các điện cực này duy trì trở về mặt điện hóa, nhờ đó tích trữ điện tích nhờ thay đổi về trạng thái oxy hóa (ví dụ oxy hóa-khử vanadi) hoặc nhờ hiện tượng kết tủa điện, như acquy kẽm-brom. Trong số này, acquy kẽm-brom tạo ra giải pháp cho hầu hết các vấn đề đặt ra đối với các hệ acquy dòng oxy hóa-khử và được xem là công nghệ có triển vọng cao.

Acquy kẽm-brom bao gồm hai khoang được ngăn cách bởi một màng thấm được mà chất điện phân kẽm bromua/brom được tuần hoàn qua đó (ví dụ, xem Fig.1). Trong bước nạp điện, kẽm được mạ điện lên anot carbon, và Br_2 được tạo ra ở catot carbon. Chất tạo phức trong chất điện phân, *N*-etyl-*N*-metylpiperidiniobromua (MEPBr), được sử dụng để giảm bớt hoạt tính và áp suất hơi của nguyên tố Br_2 bằng cách tạo phức phần lớn Br_2 với MEPBr, nhờ đó tạo ra phức chất polybromua (MEPBr_n). Điều này cho phép giảm tới mức tối thiểu hiện tượng tự phóng điện của acquy và cải thiện đáng kể độ an toàn của hệ thống. Phức chất này được loại bỏ ra khỏi các ngăn xếp nhờ chất điện phân di chuyển và được bảo quản trong một bình chứa bên ngoài. Khi phóng điện, phức chất được đưa trở lại các ngăn xếp acquy nhờ hoạt động của một van hoặc bơm thứ ba. Kẽm được oxy hóa thành các ion kẽm trên các anot; Br_2 được giải phóng ra khỏi phức chất và sau đó được khử thành các ion Br^- trên các catot.

Mặc dù hoạt động có hiệu quả và có tính kinh tế đối với một số ứng dụng, công nghệ acquy kẽm-brom hiện có chỉ hoạt động ở mức năng lượng riêng bằng 15% mức năng lượng riêng có thể đạt được theo lý thuyết (dựa trên khả năng hòa tan ZnBr_2) do thiết kế điện cực chưa tối ưu, đặc tính động lực học chất lưu kém và trạng thái tạo phức được tách bằng trọng lực thành hai pha chất lưu kém hiệu quả của Br_2 . Các hạn chế này giới hạn acquy ở những ứng dụng phi vận tải và có mức năng lượng riêng thấp cũng như mật

độ năng lượng thấp. Nhiều nhược điểm của công nghệ acquy kẽm-brom hiện tại liên quan tới các vấn đề là khả năng tích trữ và/hoặc di chuyển hữu hiệu Zn^{2+} và Br_2/Br^- trong dung dịch chất điện phân. Ví dụ, các hệ thống acquy hiện tại có đầu ra năng lượng riêng bị giới hạn bởi khả năng tạo phức của các tác nhân chelat hóa brom (BSA) trong chất điện phân, và màng chọn ion cần phải được sử dụng trong các hệ thống acquy này để ngăn chặn phản ứng trực tiếp giữa điện cực kẽm và brom là nguyên nhân khiến cho acquy bị ngắn mạch.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế được mô tả ở đây đề cập tới nền tảng kỹ thuật cho thiết kế acquy dựa trên các chất điện phân có các hệ màng lỏng ion được gel hóa (GILF) được phủ lên các ngăn xếp của các điện cực mềm dẻo có diện tích bề mặt lớn, ví dụ, các điện cực carbon. Nền tảng kỹ thuật này tạo ra cơ sở để sản xuất các acquy có giá thành thấp, đặc tính làm việc cao, ví dụ, các acquy kẽm-brom. Sáng chế đề cập tới một hoặc nhiều tham số khoa học cơ bản sau đây để xác định đặc tính của các acquy:

1. Tốc độ của các phản ứng hóa học để tích trữ hoặc giải phóng các electron (tốc độ nạp điện/phóng điện);
2. Tốc độ mà các ion di chuyển bên trong acquy để bù dòng electron;
3. Độ chọn lọc của di chuyển và hoạt tính của các chất có đáp ứng điện để giảm tới mức tối thiểu hiện tượng tự phóng điện;
4. Độ ổn định hóa học của chất điện phân, các chất có đáp ứng điện và các bề mặt điện cực để giảm tới mức tối thiểu suy giảm đặc tính trong nhiều chu kỳ sâu; và
5. Độ ổn định cơ học để tiếp nhận các thay đổi thể tích trong quá trình nạp điện/phóng điện.

Trong nội dung bản mô tả, sáng chế đề xuất giải pháp cải tiến cho các hệ acquy dòng oxy hóa-khử hiện có bằng cách thay thế các dung dịch chất điện phân/chelat hóa brom có hiệu quả hạn chế và loại bỏ màng chọn lọc ion, trong khi duy trì khả năng nạp điện và phóng điện của acquy bằng cách ngăn không cho chất oxy hóa (ví dụ, brom) phản ứng với chất khử (ví dụ, kẽm). Giải pháp mới này sử dụng các màng chứa các chất lỏng ion được đỡ trên các điện cực acquy, hoặc cụ thể hơn, các màng lỏng ion được gel hóa (GILF) ('các gel ion'). Một ví dụ không nhằm giới hạn về pin điện hóa theo sáng chế được thể hiện trên Fig.2.

Hệ thống acquy theo sáng chế có thể liên quan tới một hoặc nhiều cải tiến sau đây so với các hệ thống đã biết:

1. Chủ động tới thụ động: nhược điểm chính trong thiết kế của các acquy kẽm-brom hiện có nằm ở chỗ khả năng sử dụng cặp oxy hóa-khử rẻ tiền chỉ có thể thực hiện được khi chấp nhận nhược điểm quan trọng trong việc kiểm soát brom trong dung dịch chứa nước; điều này khiến cho hệ thống trở nên phức tạp, cồng kềnh, và tốc độ chậm. Theo sáng chế, việc sử dụng muối lỏng được gel hóa tạo thành polybromua để kiểm soát brom mà không cần phải bơm các dung dịch có thể cho phép sự gia tăng của nồng độ bromua, và làm giảm cả mức độ phức tạp (không có bộ phận di chuyển) và mức độ cồng kềnh của hệ thống. Việc thay đổi từ dòng chủ động trong dung dịch chứa nước thành gel ion không chứa nước và không được khuấy trộn còn có thể làm giảm chi phí trong khi duy trì tính chất điện hóa có lợi của kẽm bromua. Hơi ẩm ngẫu nhiên không thể ảnh hưởng bất lợi đến bộ acquy hoặc hoạt động của nó, vì thế làm giảm hơn nữa chi phí và gia tăng độ chắc chắn của hệ thống;

2. Loại bỏ các chế độ sự cố ứng suất bên trong: một trong các lý do chính xảy ra sự cố trong các acquy thông thường là các ứng suất bên trong xuất hiện trong quá trình nạp điện và phóng điện: nghĩa là các thay đổi thể

tích và các dao động nhiệt độ. Việc sử dụng các điện cực mềm dẻo, ví dụ, các điện cực carbon, kết hợp với các gel ion theo sáng chế cho phép các acquy có thể giảm bớt các ứng suất này. Khả năng chống ứng suất như vậy có thể được tạo ra nhờ khả năng vốn có của các gel nhớt đàn hồi là nở ra và thu vào về thể tích trong khi không làm giảm quá mức hiện tượng khuếch tán so với hiện có trong chính chất lỏng ion;

3. Bố trí chất oxy hóa-khử: các chất điện phân gel ion phản ứng dẫn dòng của các chất có đáp ứng điện, ví dụ, thu giữ brom khi nạp điện và tạo phức Zn^{2+} khi phóng điện. Vai trò chủ động này của chất điện phân là một lợi ích quan trọng vì gel lỏng, được chế tạo riêng cho mỗi điện cực, có thể duy trì các chất này kề sát bề mặt điện cực của chúng, nhờ đó cải thiện đặc tính động học và thu được các tốc độ nạp điện/phóng điện có lợi. Các kết quả thử nghiệm được thực hiện theo sáng chế phù hợp với quan điểm này (xem các ví dụ thực hiện sáng chế sẽ mô tả sau);

4. Loại bỏ màng: các gel ion với khả năng liên kết tốt hơn có thể loại bỏ yêu cầu sử dụng một màng, ví dụ, để duy trì Br_2 cách xa điện cực kẽm vì brom sẽ được giữ lại bên trong lớp gel ion của nó. Cải tiến này còn có thể cho phép cải thiện đặc tính động học;

5. Các gel ion được in dạng ba chiều: các gel ion có thể in được lên các điện cực được làm hoạt hóa bề mặt với độ dày ít nhất bằng $50\mu m$, nghĩa là cải thiện hơn nhiều so với độ dày bằng $1\mu m$ có thể thực hiện được bằng kỹ thuật in phun mực. Theo một khía cạnh quan trọng, sáng chế dự kiến việc in các lớp gel có các đặc tính khác nhau, điều này dẫn đến sự phân cấp về chức năng bên trong toàn bộ tập hợp các màng, và cải thiện hơn nữa khả năng điều chỉnh của acquy. Điều này có thể cho phép khả năng tạo dạng các acquy theo dạng ba chiều nhất định, cho phép kết hợp các acquy này vào những vị trí bị hạn chế về không gian và thiết kế trên các phương tiện di chuyển và các công trình.

Các màng lỏng ion được gel hóa (GILF) theo sáng chế có thể được tổng hợp bằng cách trộn các chất lỏng ion được chọn với các chất gel hóa (ví dụ, axit 12-hydroxystearic). Chất gel hóa sau đó có thể tự lắp ghép thành một giàn dạng ba chiều, nhờ đó đóng bao các chất lỏng ion (IL). Các lớp mỏng của các gel như vậy có thể được phủ lên các bề mặt ở dạng màng; như vậy, mặc dù màng là một gel dạng chất rắn, màng này vẫn có các đặc tính chất lưu của một chất lỏng do tính linh động của các ion chất lỏng ion (IL) bên trong giàn. Màng được tạo ra theo cách như vậy có thể được mô tả là ‘màng lỏng’, hoặc ‘màng lỏng ion được gel hóa’ (GILF).

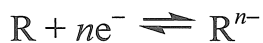
Bằng cách thay đổi sự lựa chọn các cation và các anion chất lỏng ion (IL) trong gel, các GILF có thể được tạo ra mà không tự trộn (nghĩa là, các màng chất lỏng ion (IL) được gel hóa không thể trộn lẫn). Ngoài ra, có thể thiết kế các chất lỏng ion (IL), và bằng cách mở rộng các gel chứa các chất lỏng ion (IL), có thể giữ cố định các halogenua chẳng hạn brom, và/hoặc tiếp nhận rất kém hiệu quả các cation, ví dụ, Zn^{2+} . Theo cách riêng biệt hoặc kết hợp, các màng như vậy có thể được đỡ trên hoặc được phủ lên một bề mặt điện cực, trong đó có thể giới hạn các ion Zn^{2+} ở một màng và Br_2 ở một màng khác.

Các acquy theo sáng chế có thể bao gồm một hoặc nhiều pin điện hóa, các pin này có ít nhất anot, catot, và một hoặc nhiều chất điện phân. Trong khi nạp điện acquy, anot, thường là một nguyên tố kim loại, bị oxy hóa để tạo ra các cation kim loại. Phản ứng khử ở catot phụ thuộc vào loại chất được khử.

Ví dụ, phản ứng oxy hóa ở anot trong khi nạp điện acquy có thể được biểu diễn bằng chiều thuận của Công thức 1:



Phản ứng khử ở catot trong khi nạp điện acquy có thể được biểu diễn bằng chiều thuận của Công thức 2:



... Công thức 2

Như đã mô tả trên đây, các gel đóng bao các chất lỏng ion nhất định có thể được phủ lên các bề mặt, ví dụ, các bề mặt điện cực. Khi được phủ lên bề mặt của anot hoặc catot, gel có thể tạo ra một lớp phủ dạng rắn trên điện cực, nhưng vẫn duy trì các đặc tính chất lưu của một chất lỏng do tính linh động của các ion chất lỏng ion (IL) bên trong nó.

Một ưu điểm của việc phủ các màng bao gồm các gel đóng bao các chất lỏng ion nhất định trực tiếp lên bề mặt điện cực là chất lỏng ion (IL) có thể được chọn cụ thể sao cho có các đặc tính chelat hóa nhất định phụ thuộc vào điện cực mà nó sẽ được phủ lên (ví dụ, anot hoặc catot), và phụ thuộc vào đặc tính của các chất hóa học oxy hoặc khử ở điện cực này. Ví dụ, chất lỏng ion (IL) trong màng phủ catot có thể được chọn sao cho có thể giữ cố định chất oxy hóa, R, gần bề mặt của catot bằng cách sử dụng, ví dụ, chất lỏng ion (IL) chelat hóa R trong màng này. Hơn nữa, chất lỏng ion (IL) trong màng phủ catot có thể là đặc biệt kém hiệu quả trong việc giữ các cation M^{n+} được tạo ra ở anot. Trong khi đó, chất lỏng ion (IL) trong màng phủ anot có thể là đặc biệt kém hiệu quả trong việc giữ chất oxy hóa, R, và chelat hóa các cation M^{n+} được tạo ra ở anot. Theo cách này, các màng catot và anot có thể được thiết kế đặc biệt đối với các phản ứng hóa học xảy ra ở các bề mặt điện cực tương ứng.

Một ưu điểm khác của việc phủ các màng bao gồm các gel đóng bao các chất lỏng ion (IL) nhất định trực tiếp lên các bề mặt điện cực là màng chất lỏng ion (IL) trên (các) catot có thể được thiết kế sao cho không thể trộn lẫn với màng chất lỏng ion (IL) trên (các) anot. Một lợi ích của các màng không thể trộn lẫn với nhau là (các) anot và (các) catot được phủ màng có thể được xếp chồng xen kẽ để tạo ra một acquy có điện áp điều chỉnh được. Tuy nhiên, khi các màng gel của catot và anot tiếp xúc một phần hoặc tiếp xúc hoàn toàn với nhau, khả năng không thể trộn lẫn được của chúng sẽ ngăn

không cho chúng hòa lẫn vào nhau. Như vậy, các sản phẩm phản ứng oxy hóa-khử được chelat hóa bất kỳ có thể được giữ lại một cách hữu hiệu bên trong một màng gel cho dù các màng này tiếp xúc với nhau. Hơn nữa, vì các gel bao gồm các ion chất lỏng ion (IL) (và theo cách tùy chọn còn có các chất điện phân bổ sung) có tính linh động tương tự chất lỏng, lợi ích thứ hai được tạo ra là các màng còn có tác dụng làm một chất điện phân, nhờ đó cho phép di chuyển ion giữa các điện cực và vì thế duy trì đặc tính trung hòa điện tích. Điều này loại bỏ yêu cầu sử dụng các thể tích lớn của chất điện phân lỏng và các vấn đề bất kỳ liên quan tới việc vận chuyển và bảo quản.

Cần lưu ý rằng kết hợp phù hợp bất kỳ của các chất có hoạt tính oxy hóa-khử và các màng chất lỏng ion (IL) tương ứng có thể được sử dụng để tạo ra acquy như vậy. Ví dụ, anot có thể là kim loại có hoạt tính oxy hóa-khử bất kỳ, ví dụ, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, v.v. và chất oxy hóa có thể là chất oxy hóa phù hợp bất kỳ, ví dụ, một halogen (ví dụ, Cl, Br, I), oxy, permanganat, đicromat, perchlorat, v.v.. Một hệ thống acquy phù hợp trong đó các màng chất lỏng ion (IL) có thể được sử dụng là acquy kẽm-brom, đặc biệt khi xét đến đặc tính ăn mòn và đậm đặc của Br_2 được tạo ra trong quá trình nạp điện acquy và các nhược điểm như nêu trên liên quan tới việc tích trữ và vận chuyển của brom trong chất điện phân. Một ví dụ về quy trình oxy hóa-khử và các màng chất lỏng ion (IL) liên quan dùng cho acquy kẽm-brom sẽ được mô tả sau đây.

Phản ứng khử ở catot trong khi acquy kẽm-brom phóng điện được biểu thị bằng chiều thuận trong Công thức 3:



Do đó, màng lỏng phủ catot sẽ có khả năng giữ cố định Br_2 gần bề mặt của catot (bằng cách sử dụng, ví dụ, chất lỏng ion (IL) chelat hóa brom trong màng), và màng lỏng có thể cho phép đặc tính linh động của ion Br^- . Đồng thời, màng lỏng phủ catot có đặc tính không thể trộn lẫn với màng phủ anot,

và theo một cảnh báo tùy chọn bổ sung, là kém hiệu quả trong việc tích giữ các cation, ví dụ, Zn^{2+} .

Phản ứng oxy hóa ở anot trong khi acquy kẽm-brom phóng điện được biểu thị bằng chiều thuận trong Công thức 4:



Do đó, màng phủ anot có thể cho phép đặc tính linh động của ion Zn^{2+} và không thể trộn lẫn với màng phủ catot, và theo một cảnh báo bổ sung, là kém hiệu quả trong việc giữ cố định các halogenua, ví dụ, Br_2 .

Như đã mô tả trên đây, các điện cực phủ màng lỏng theo sáng chế có thể được sử dụng trong acquy kẽm-brom mà không cần đến chất điện phân lỏng hoặc màng chọn lọc ion. Trong khi nạp điện và phóng điện, các ion Br^{-} có thể di chuyển từ một màng vào màng khác để cân bằng chất điện phân và điện tích, trong khi Br_2 duy trì tách rời ra khỏi kim loại Zn trong màng catot. Các ion phụ trợ khác (như nêu trên) còn có thể thực hiện vai trò làm cân bằng điện tích. Các ion Zn^{2+} còn có thể được lựa chọn để duy trì trong màng của chúng để trợ giúp việc tăng tốc quá trình nạp điện. Theo cách này, các điện cực được phủ màng lỏng có thể được sử dụng để thực hiện quá trình mạ điện thuận nghịch của kẽm và đồng thời tạo ra brom từ bromua (nạp điện acquy) khi cấp bộ nguồn ngoài và cùng hệ thống này có thể được sử dụng để giải phóng điện năng tích trữ bằng cách oxy hóa kim loại kẽm thành Zn^{2+} và khử brom thành bromua.

Các màng chất lỏng ion (IL) theo sáng chế có tác dụng làm các bộ lọc đối với electron di chuyển tới và từ điện cực bên dưới. Do đó, mỗi khi một sự kiện có thể được liên hệ với thay đổi điện tích (phân phối hoặc lưới) bên trong màng, điện thế sẽ thay đổi hoặc dòng điện chạy qua có thể được phát hiện. Trong trường hợp có chọn lọc ion, đặc tính này nghĩa là sáng chế sẽ cho phép nhiều ứng dụng bộ cảm biến khác nhau.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất cụm lắp ráp có màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất này có chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel.

Cụm lắp ráp theo khía cạnh thứ nhất như nêu trên có thể có màng lỏng ion được gel hóa thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ hai này có chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel; và trong đó các màng lỏng thứ nhất và thứ hai tiếp xúc với nhau.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất cụm lắp ráp bao gồm: màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất này có chất lỏng ion thứ nhất được đóng bao bên trong một nền gel; và màng lỏng ion được gel hóa thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ hai này có chất lỏng ion thứ hai được đóng bao bên trong một nền gel; trong đó các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai tiếp xúc với nhau.

Các tùy chọn sau đây có thể được sử dụng phối hợp với các khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai theo cách độc lập hoặc kết hợp ở dạng phù hợp bất kỳ.

Chất lỏng ion, ví dụ, chất lỏng ion thứ nhất và/hoặc thứ hai, có thể có một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm anion halogen, sulfonylimit, carboxyl hóa, và phosphat flo hóa. Chất lỏng ion, ví dụ, chất lỏng ion thứ nhất và/hoặc thứ hai, có thể có một hoặc nhiều cation được chọn từ nhóm bao gồm cation alkylpyridini, dialkylimidazoli, dialkylpyrolidini, tetraalkylphosphoni, và tetraalkylamoni. Màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể còn có một muối điện phân. Muối điện phân có thể có thể hòa tan trong chất lỏng ion. Khi tiếp xúc với nhau, các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai có đặc tính không thể trộn lẫn.

Bề mặt dẫn điện thứ nhất có thể là một điện cực. Bề mặt dẫn điện thứ hai có thể là một điện cực. Từng điện cực có thể độc lập có một hoặc nhiều

thành phần bất kỳ trong số: graphit (cacbon), các ống nano cacbon (được thêm phụ gia hoặc không thêm phụ gia), lá graphit (được thêm phụ gia hoặc không thêm phụ gia), composit lá graphit, giấy than, platin, vàng, hoặc titan. Ví dụ, bề mặt dẫn điện thứ nhất có thể là anot, và bề mặt dẫn điện thứ hai có thể là catot. Anot và/hoặc catot có thể bao gồm một hoặc nhiều thành phần bất kỳ trong số: graphit (cacbon), các ống nano cacbon (được thêm phụ gia hoặc không thêm phụ gia), lá graphit (được thêm phụ gia hoặc không thêm phụ gia), composit lá graphit, giấy than, platin, vàng, hoặc titan. Màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất có thể có độ dày nằm trong khoảng từ 50 μ m tới 10mm. Màng lỏng ion được gel hóa thứ hai có thể có độ dày nằm trong khoảng từ 50 μ m tới 10mm.

Chất lỏng ion được đóng bao, ví dụ, chất lỏng ion được đóng bao thứ nhất và/hoặc thứ hai, có thể có một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm bromua, clorua, iodua, bis(triflometyl-sulfonyl)imit (NTf₂), bis(flosulfonyl)imit, axeta, propionat, pentanoat, hexanoat, hexaflophosphat, và tris(pentaflor)triflophosphat. Chất lỏng ion được đóng bao, ví dụ, chất lỏng ion được đóng bao thứ nhất và/hoặc thứ hai, có thể có một hoặc nhiều cation được chọn từ nhóm bao gồm 1-butylpyridini, 1-octylpyridini, 1-(2-hydroxyetyl)pyridini, 1-etyl-3-metylimidazoli, 1-butyl-3-metylimidazoli, 1-pentyl-3-metylimidazoli, 1-hexyl-3-metylimidazoli, 1-metyl-3-octylimidazoli, 1-(2-metoxetyl)-3-metylimidazoli, 1-(1-metoxymetyl)-3-metylimidazoli, 1-metyl-1-etylpyrolidini, 1-metyl-1-butylpyrolidini, 1-metyl-1-hexylpyrolidini, 1-(2-metoxetyl)-1-metylpyrolidini, 1-(1-metoxymetyl)-1-metylpyrolidini, tetrabutylphosphoni, tributylloctylphosphoni, tributyl(2-metoxetyl)phosphoni, tributyl-tert-butylphosphoni, tributyl(1-metoxymetyl)phosphoni, tetraetylamoni, tetrabutylamoni, tributylloctylamoni, tributyl(2-metoxetyl)amoni, tributyl(1-metoxymetyl)amoni, và tributyl-tert-butylamoni.

Nền gel thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể được tạo ra từ chất gel hóa được chọn từ một hoặc nhiều thành phần bất kỳ trong số: hợp chất hữu cơ thể hydroxy, polysacarit, dipeptit, protein, polyme, các ống nano cacbon, lá graphit không thêm phụ gia hoặc có thêm phụ gia, các hạt nano hình cầu silica chức năng hóa, và sol-gel silica. Khi chất gel hóa là một polyme, polyme có thể là poly(vinyliden florua-co-hexaflopropylen). Màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể còn có chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung. Chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung có thể được chọn từ nhóm bao gồm: muối axeta, nitrat, sulfat, hoặc triflat của Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, Mn^{2+} , hoặc Cr^{3+} ; một halogen (ví dụ, Cl_2 , Br_2 , I_2); oxy, permanganat, đicromat, perclorat, hoặc muối halogenua của Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , hoặc Mg^{2+} ; và hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn các chất bất kỳ nêu trên. Màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể bao gồm hai hoặc nhiều hơn chất lỏng ion khác nhau. Chất lỏng ion thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể có hai hoặc nhiều hơn cation và hai hoặc nhiều hơn anion để cùng tạo ra một hỗn hợp eutectic.

Màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể được tạo ra bằng cách in chất lỏng ion và chất gel hóa lên bề mặt dẫn điện. Điều này có thể cho phép các lớp khác nhau và các hợp chất gel đã phân loại trong chùng mực nhất định có thể được xếp chồng nhằm cho phép tinh chỉnh bên trong một vùng gel, điều này đến lượt nó có thể tạo ra hiệu quả kiểm soát sự khuếch tán của chất hoạt hóa điện. Ngoài đặc điểm loại bỏ yêu cầu về một màng chuyên dụng và cải thiện các tốc độ phóng điện và nạp điện, dung sai của hệ thống đối với biến đổi nhiệt độ có thể được thiết kế dễ dàng hơn vì hiện tượng khuếch tán qua màng được loại bỏ ở dạng tham số hạn chế.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất pin điện hóa là cụm lắp ráp theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai nêu trên.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề xuất cụm lắp ráp theo khía cạnh thứ nhất hoặc thứ hai như nêu trên là pin điện hóa.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề xuất pin điện hóa có màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất này có chất lỏng ion thứ nhất được đóng bao bên trong một nền gel; và màng lỏng ion được gel hóa thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ hai này có chất lỏng ion thứ hai được đóng bao bên trong một nền gel; và trong đó các màng lỏng thứ nhất và thứ hai tiếp xúc ít nhất một phần với nhau.

Các tùy chọn sau đây có thể được sử dụng phối hợp với khía cạnh thứ ba, thứ tư, hoặc khía cạnh thứ năm theo cách độc lập hoặc kết hợp ở dạng phù hợp bất kỳ.

Các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai tiếp xúc ít nhất một phần có đặc tính không thể trộn lẫn với nhau. Bề mặt dẫn điện thứ nhất có thể là anot và bề mặt dẫn điện thứ hai có thể là catot. Chất lỏng ion thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể có một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm anion halogen, sulfonyl, carboxyl hóa, và phosphat flo hóa. Chất lỏng ion thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể có một hoặc nhiều cation được chọn từ nhóm bao gồm cation alkylpyridini, dialkylimidazoli, dialkylpyrolidini, tetraalkylphosphoni, và tetraalkylamoni. Chất lỏng ion thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể có hai hoặc nhiều hơn cation và hai hoặc nhiều hơn anion để cùng tạo ra một hỗn hợp eutectic. Màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể còn có một muối điện phân. Màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể có độ dày nằm trong khoảng từ 50µm tới 10mm.

Cụm lắp ráp hoặc pin điện hóa có thể còn có màng lỏng ion được gel hóa thứ ba tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ ba, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ ba này có chất lỏng ion thứ ba được đóng bao bên trong một nền gel; và trong đó các màng lỏng ion được gel hóa thứ hai và thứ ba tiếp xúc ít

nhất một phần với nhau. Các màng lỏng ion được gel hóa thứ hai và thứ ba tiếp xúc ít nhất một phần có đặc tính không thể trộn lẫn với nhau.

Các bề mặt dẫn điện thứ nhất và thứ ba có thể là các anot và bề mặt dẫn điện thứ hai có thể là catot. Các anot và/hoặc catot có thể bao gồm một hoặc nhiều thành phần bất kỳ trong số: graphit (cacbon), các ống nano cacbon (được thêm phụ gia hoặc không thêm phụ gia), lá graphit (được thêm phụ gia hoặc không thêm phụ gia), composit lá graphit, giấy than, platin, vàng, hoặc titan.

Màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất có thể được tạo ra bằng cách in chất lỏng ion và chất gel hóa lên bề mặt dẫn điện thứ nhất.

Theo khía cạnh thứ sáu, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất cụm lắp ráp theo khía cạnh thứ nhất như nêu trên, phương pháp này bao gồm các công đoạn: kết hợp chất gel hóa với một chất lỏng ion ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp, và cho phép chất gel hóa đông cứng và nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất trong đó chất lỏng ion được đóng bao; và cho hỗn hợp hoặc màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất.

Phương pháp theo khía cạnh thứ sáu nêu trên có thể còn có công đoạn: tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai có chất lỏng ion được đóng bao thứ hai và tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai; và tạo ra tiếp xúc giữa các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai. Bề mặt dẫn điện thứ nhất có thể là anot và bề mặt dẫn điện thứ hai có thể là catot.

Theo khía cạnh thứ bảy, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất cụm lắp ráp theo khía cạnh thứ hai hoặc thứ tư nêu trên hoặc pin điện hóa theo khía cạnh thứ ba hoặc thứ năm nêu trên, phương pháp này bao gồm các công đoạn:

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất có chất lỏng ion được đóng bao thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất;

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai có chất lỏng ion được đóng bao thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai; và

tạo ra tiếp xúc giữa các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai.

Các tùy chọn sau đây có thể được sử dụng phối hợp với khía cạnh thứ sáu hoặc khía cạnh thứ bảy nêu trên theo cách độc lập hoặc kết hợp ở dạng phù hợp bất kỳ.

Công đoạn tạo ra màng lỏng ion được gel hóa nêu trên có thể bao gồm: kết hợp chất gel hóa với một chất lỏng ion ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp, và cho phép chất gel hóa đông cứng và nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa mà trong đó chất lỏng ion được đóng bao; và cho hỗn hợp hoặc màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với một bề mặt dẫn điện.

Hỗn hợp có thể được làm tiếp xúc với bề mặt dẫn điện, ví dụ, bề mặt dẫn điện thứ nhất và/hoặc bề mặt dẫn điện thứ hai trước khi cho phép chất gel hóa đông cứng. Công đoạn cho hỗn hợp hoặc màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với bề mặt dẫn điện có thể được thực hiện bằng cách in hỗn hợp lên bề mặt dẫn điện, ví dụ, lên bề mặt dẫn điện thứ nhất và/hoặc bề mặt dẫn điện thứ hai. Bề mặt dẫn điện thứ nhất có thể là anot và bề mặt dẫn điện thứ hai có thể là catot.

Phương pháp này có thể còn có công đoạn: tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ ba có chất lỏng ion được đóng bao thứ ba và tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ ba; và tạo ra tiếp xúc giữa các màng lỏng ion được gel hóa thứ hai và thứ ba. Bề mặt dẫn điện thứ ba có thể là anot.

Một hoặc nhiều chất lỏng bất kỳ trong số các chất lỏng ion thứ nhất, thứ hai và/hoặc thứ ba có thể bao gồm: (a) một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm bromua, clorua, iotua, bis(triflometylsulfonyl)imit, bis(flosulfonyl)imit, axeta, propionat, pentanoat, hexanoat, hexaflophosphat, và tris(pentafluor)triflophosphat; và/hoặc (b) một hoặc nhiều cation được chọn

từ nhóm bao gồm 1-butylpyridini, 1-octylpyridini, 1-(2-hydroxyetyl)pyridini, 1-etyl-3-metylimidazoli, 1-butyl-3-metylimidazoli, 1-pentyl-3-metylimidazoli, 1-hexyl-3-metylimidazoli, 1-(2-metoxetyl)-3-metylimidazoli, 1-(1-metoxymetyl)-3-metylimidazoli, 1-metyl-3-octylimidazoli, 1-metyl-1-etylpyrolidini, 1-metyl-1-butylpyrolidini, 1-metyl-1-hexylpyrolidini, 1-(2-metoxetyl)-1-metylpyrolidini, 1-(1-metoxymetyl)-1-metylpyrolidini, tetrabutylphosphoni, tributyl-octylphosphoni, tributyl(2-metoxetyl)phosphoni, tributyl-tert-butylphosphoni, tributyl(1-metoxymetyl)phosphoni, tetraethylamoni, tetrabutylamoni, tributyl-octylamoni, tributyl(2-metoxetyl)amoni, tributyl(1-metoxymetyl)amoni, và tributyl-tert-butylamoni.

Một hoặc nhiều màng bất kỳ trong số các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất, thứ hai và/hoặc thứ ba có thể còn có một muối điện phân. Chất lỏng ion thứ nhất và/hoặc thứ hai và/hoặc thứ ba có thể có hai hoặc nhiều hơn cation và hai hoặc nhiều hơn anion để cùng tạo ra một hỗn hợp eutectic.

Theo một phương án, phương pháp theo khía cạnh thứ bảy nêu trên có các công đoạn:

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất có chất lỏng ion được đóng bao thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó công đoạn tạo ra màng lỏng ion được gel hóa bao gồm: kết hợp chất gel hóa thứ nhất với chất lỏng ion thứ nhất ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp thứ nhất, và cho phép chất gel hóa đông cứng và nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất trong đó chất lỏng ion được đóng bao; và cho hỗn hợp hoặc màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất; và

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai có chất lỏng ion được đóng bao thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó công đoạn tạo ra màng lỏng ion được gel hóa bao gồm: kết hợp chất gel hóa thứ hai với chất lỏng ion thứ hai ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp thứ hai, và cho phép

chất gel hóa đông cứng và nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai trong đó chất lỏng ion được đóng bao; và cho hỗn hợp hoặc màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai; và

tạo ra tiếp xúc giữa các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai.

Theo một phương án khác, phương pháp theo khía cạnh thứ bảy nêu trên bao gồm các công đoạn:

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất có chất lỏng ion được đóng bao thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó công đoạn tạo ra màng lỏng ion được gel hóa bao gồm: kết hợp chất gel hóa thứ nhất với chất lỏng ion thứ nhất ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp thứ nhất, cho hỗn hợp tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất trước khi cho phép chất gel hóa đông cứng, và cho phép chất gel hóa đông cứng, nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất trong đó chất lỏng ion được đóng bao;

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai có chất lỏng ion được đóng bao thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó công đoạn tạo ra màng lỏng ion được gel hóa bao gồm: kết hợp chất gel hóa thứ hai với chất lỏng ion thứ hai ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp thứ hai, cho hỗn hợp tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai trước khi cho phép chất gel hóa đông cứng, và cho phép chất gel hóa đông cứng, nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai trong đó chất lỏng ion được đóng bao; và

tạo ra tiếp xúc giữa các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai.

Theo một phương án khác nữa, phương pháp theo khía cạnh thứ bảy nêu trên bao gồm các công đoạn:

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất có chất lỏng ion được đóng bao thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó bề mặt dẫn điện thứ nhất là anot, trong đó công đoạn tạo ra màng lỏng ion được gel hóa bao

gồm: kết hợp chất gel hóa thứ nhất với chất lỏng ion thứ nhất ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp thứ nhất, cho hỗn hợp tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất trước khi cho phép chất gel hóa đông cứng, trong đó công đoạn cho tiếp xúc được thực hiện bằng cách in hỗn hợp lên bề mặt dẫn điện thứ nhất, và cho phép chất gel hóa đông cứng, nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất trong đó chất lỏng ion thứ nhất được đóng bao;

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai có chất lỏng ion được đóng bao thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó bề mặt dẫn điện thứ hai là catot, trong đó công đoạn tạo ra màng lỏng ion được gel hóa bao gồm: kết hợp chất gel hóa thứ hai với chất lỏng ion thứ hai ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp thứ hai, cho hỗn hợp tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai trước khi cho phép chất gel hóa đông cứng, trong đó công đoạn cho tiếp xúc được thực hiện bằng cách in hỗn hợp lên bề mặt dẫn điện thứ hai, và cho phép chất gel hóa đông cứng, nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai trong đó chất lỏng ion thứ hai được đóng bao; và

tạo ra tiếp xúc giữa các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các phương án ưu tiên của sáng chế sẽ được mô tả sau đây theo cách chỉ để minh họa sáng chế, và có dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig.1 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện công nghệ acquy dòng oxy hóa-khử hiện có, trong đó thể hiện các thùng lớn cần thiết để chứa chất điện phân và chất oxy hóa-khử;

Fig.2 là hình vẽ dạng sơ đồ thể hiện một ví dụ về pin điện hóa theo sáng chế (trong đó số chỉ dẫn 10 biểu thị anot, ví dụ, kim loại hoạt hóa oxy khử, kim loại chuyển tiếp, hoặc kim loại nhóm I hoặc II, ví dụ, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, hoặc graphit (cacbon), các ống nano (cacbon), hoặc kim loại

không phản ứng bất kỳ, ví dụ, platin, vàng, v.v.; số chỉ dẫn 15 biểu thị màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với anot, bao gồm chất lỏng ion phù hợp bất kỳ và chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung, ví dụ, ion M^{n+} , ví dụ, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} , v.v.; số chỉ dẫn 25 biểu thị catot, ví dụ, graphit (cacbon), các ống nano (cacbon), hoặc kim loại không phản ứng bất kỳ, ví dụ, platin, vàng, v.v.; số chỉ dẫn 20 biểu thị màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với catot, bao gồm chất lỏng ion phù hợp bất kỳ và chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung, ví dụ, Cl_2 và/hoặc Cl^- ; Br_2 và/hoặc Br^- ; I_2 và/hoặc I^- ; MnO_4^- và/hoặc Mn^{2+} ; CrO_4^{2-} và/hoặc $Cr_2O_7^{2-}$; v.v.; số chỉ dẫn 30 biểu thị phụ tải hoặc nguồn điện);

Fig.3 là đồ thị thể hiện dữ liệu phổ Raman đối với hợp chất $C_2MPyrBr$ có 10% MeOH:MeCN được bổ sung Br_2 , trong đó: điểm a) thể hiện tín hiệu từ nền, điểm b) thể hiện điểm kéo giãn tribromua đối xứng (160 cm^{-1}), điểm c) thể hiện điểm kéo giãn chồng nhau không đối xứng từ Br_3^- (197 cm^{-1}) và Br_5^- (208 cm^{-1}), điểm d) thể hiện điểm kéo giãn pentabromua đối xứng (256 cm^{-1});

Fig.4 là đồ thị thể hiện hiệu quả của sự hình thành polybromua (tỉ số mol của $Br_5^-:Br_3^-$ ở các điểm kéo giãn trên phổ Raman đối xứng) bằng cách thay đổi các cation chất lỏng ion theo sự bổ sung gia tăng của brom, trong đó Fig.4(a) thể hiện các cation được thế etyl, Fig.4(b) thể hiện các cation được thế butyl, Fig.4(c) thể hiện các cation được thế hexyl hoặc octyl, các đường nét đứt chỉ là đường hướng dẫn trực quan;

Fig.5(a) là đồ thị thể hiện các cation được nghiên cứu được sắp xếp theo mức độ ưu tiên của chúng về phía tạo thành bậc polybromua cao hơn; và Fig.5(b) là đồ thị thể hiện ảnh hưởng của độ dài mạch alkyl của các cation đối với hiệu quả tạo thành polybromua;

Fig.6 là đồ thị minh họa các xu hướng quan sát được đối với đặc tính chelat hóa brom với các năng lượng liên kết ion;

Fig.7 là đồ thị thể hiện dịch chuyển hóa học của proton C2 của $C_2MPyrBr$ phụ thuộc vào nồng độ trong dung dịch 10% MeOD:CD₃CN;

Fig.8 là ảnh chụp thể hiện điện cực ‘phía kẽm’ bao gồm chất lỏng ion [C₈Py]NTf₂ được gel hóa bằng PVdF-HFP 20% theo trọng lượng với Zn(NO₃)₂ 10% theo trọng lượng. 6H₂O hòa tan là nguồn kẽm trên điện cực giấy than có diện tích bề mặt hình học là 4 cm², được gắn chặt vào một bộ ổn áp bằng dây bạc;

Fig.9 là ảnh chụp thể hiện điện cực ‘phía brom’ bao gồm chất lỏng ion [P_{8,4,4,4}]Br được gel hóa bằng PVdF-HFP 20% theo trọng lượng chứa 8,8% theo trọng lượng ZnBr₂ hòa tan là nguồn brom trên điện cực giấy than có diện tích bề mặt hình học là 4 cm², được gắn chặt vào một bộ ổn áp bằng dây bạc;

Fig.10 là đồ thị thể hiện các kết quả của thử nghiệm phép đo điện lượng theo chu kỳ (CV) hai điện cực bốn đường quét, trong đó điện cực phía brom trên Fig.9 được thiết lập làm điện cực làm việc và điện cực phía kẽm trên Fig.8 được thiết lập làm điện cực đối và giả chuẩn;

Fig.11 là các đồ thị thể hiện quá trình nạp điện theo thời gian đối với pin thử nghiệm được sử dụng trên Fig.10, trong đó thể hiện mức nạp điện 50% (tương đương với 16 C) đạt được sau 35 phút (đồ thị trái), và thể hiện đường cong phóng điện mẫu thu được bằng cách thiết lập điện thế bằng 0 V qua acquy thử nghiệm (đồ thị phải), trong đó cho thấy dòng điện thấp hơn mức 1 C sau 18 phút phóng điện, gần như tương đương với 6% mức trở về của các chất có đáp ứng điện;

Fig.12 là ảnh chụp thể hiện điện cực ‘phía kẽm’ bao gồm chất lỏng ion [C₈Py]NTf₂ được gel hóa bằng PVdF-HFP 20% theo trọng lượng với Zn(NO₃)₂ 10% theo trọng lượng. 6H₂O hòa tan là nguồn kẽm trên điện cực giấy than có diện tích bề mặt hình học là 4 cm², được gắn chặt vào một bộ ổn áp bằng dây bạc, sau khi nạp điện mức 50% như được thể hiện trên Fig.11;

Fig.13 thể hiện điện cực ‘phía brom’ bao gồm chất lỏng ion $[P_{8,4,4,4}]\text{Br}$ được gel hóa bằng PVdF-HFP 20% theo trọng lượng chứa 8,8% theo trọng lượng ZnBr_2 hòa tan là nguồn brom trên điện cực giấy than có diện tích bề mặt hình học là 4 cm^2 , được gắn chặt vào một bộ ổn áp bằng dây bạc, sau khi nạp điện mức 50% như được thể hiện trên Fig.11;

Fig.14 là ảnh chụp thể hiện hai điện cực nửa pin (‘điện cực brom’ và ‘điện cực kẽm’), từng điện cực này bao gồm gel lỏng ion được gel hóa (bao gồm $[\text{OMIM}]\text{NTf}_2$ và $[\text{OMIM}]\text{Br}$ trong dung dịch PVdF-HFP như được mô tả theo ví dụ 8) tiếp xúc với một điện cực lưới titan, được đóng gói trong khuôn Teflon[®] được thiết kế và được chế tạo ở đại học Sydney;

Fig.15 là ảnh chụp thể hiện hai nửa pin trên Fig.14 được ép vào nhau sao cho gel chất lỏng ion ở nửa pin thứ nhất tiếp xúc với gel chất lỏng ion của nửa pin thứ hai, trong đó hai nửa pin được bịt kín với nhau và được nối với một mạch ngoài, nhờ đó có thể phân tích điện hóa bằng cách sử dụng một bộ ổn áp eDAQ;

Fig.16(a) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ trước, Fig.16(b) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ sau, Fig.16(c) là đồ thị thể hiện các chu kỳ nạp điện 20 phút, và Fig.16(d) là đồ thị thể hiện các chu kỳ phóng điện 20 phút của pin 1 trên Bảng 2;

Fig.17(a) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ trước, Fig.17(b) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ sau, Fig.17(c) là đồ thị thể hiện các chu kỳ nạp điện 20 phút, và Fig.17(d) là đồ thị thể hiện các chu kỳ phóng điện 20 phút của pin 2 trên Bảng 2;

Fig.18(a) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ trước, Fig.18(b) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ sau, Fig.18(c) là đồ thị thể hiện các chu kỳ nạp điện 20 phút, và Fig.18(d) là đồ thị thể hiện các chu kỳ phóng điện 20 phút của pin 3 trên Bảng 2;

Fig.19(a) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ trước, Fig.19(b) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ sau, Fig.19(c) là đồ thị thể hiện các chu kỳ nạp điện 20 phút, và Fig.19(d) là đồ thị thể hiện các chu kỳ phóng điện 20 phút của pin 4 trên Bảng 2;

Fig.20(a) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ trước, Fig.20(b) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ sau, Fig.20(c) là đồ thị thể hiện các chu kỳ nạp điện 20 phút, và Fig.20(d) là đồ thị thể hiện các chu kỳ phóng điện 20 phút của pin 5 trên Bảng 2;

Fig.21(a) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ trước, Fig.21(b) là đồ thị thể hiện các phép đo điện lượng theo chu kỳ sau, Fig.21(c) là đồ thị thể hiện các chu kỳ nạp điện 20 phút, và Fig.21(d) là đồ thị thể hiện các chu kỳ phóng điện 20 phút của pin 6 trên Bảng 2; và

Fig.22 là các đồ thị lần lượt thể hiện quá trình nạp điện theo thời gian của pin 2 trên Bảng 2 sau khi nạp điện 20 phút (đồ thị trên) và sau khi phóng điện 20 phút (đồ thị dưới), trong đó cho thấy thu lại được 58% tổng dung lượng acquy khi nạp điện.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như được sử dụng trong bản mô tả sáng chế, ví dụ, thuật ngữ “chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung” là một chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung và còn có thể là hai hoặc nhiều hơn chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung.

Như được ở đây, thuật ngữ “bao gồm” còn có nghĩa là “là”. Các biến thể của thuật ngữ “bao gồm” này, chẳng hạn “gồm” và “gồm có,” có các ý nghĩa biến thể tương ứng. Như vậy, ví dụ, màng lỏng ion được gel hóa “bao gồm” chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel có thể chỉ bao gồm chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel hoặc có thể có một hoặc nhiều thành phần bổ sung (ví dụ chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung, chất điện phân, v.v.).

Cần phải hiểu rằng việc sử dụng thuật ngữ “khoảng” ở đây đề cập tới trị số được nêu bao gồm trị số được nêu và các trị số trong phạm vi cộng trừ 10% trị số được nêu này.

Cần phải hiểu rằng việc sử dụng thuật ngữ “giữa” ở đây khi đề cập tới khoảng các trị số bao hàm các trị số ở từng điểm cuối của khoảng giá trị này. Ví dụ, nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C tới 150°C cũng bao gồm giá trị nhiệt độ bằng 80°C và giá trị nhiệt độ bằng 150°C.

Các thuật ngữ ‘chất lỏng ion được gel hóa’ và ‘gel ion’ được sử dụng thay thế lẫn nhau ở đây để biểu thị chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel, và trong đó có thể hiểu được từ bối cảnh tương ứng là gel ion có dạng một lớp hoặc màng, các thuật ngữ ‘màng lỏng ion được gel hóa’ và ‘gel ion’ cũng được sử dụng thay thế lẫn nhau.

Phần mô tả bất kỳ về các giải pháp kỹ thuật đã biết ở đây, hoặc các phát biểu ở đây được trích dẫn từ hoặc dựa trên các tài liệu này, không có nghĩa thừa nhận rằng các tài liệu này hoặc các phát biểu trích dẫn là một phần của kiến thức chung đã biết của kỹ thuật liên quan.

Nhằm mục đích mô tả, tất cả các tài liệu được nêu ra ở đây đều được kết hợp toàn bộ bằng cách viện dẫn trừ khi được xác định khác đi.

Sáng chế đề cập tới các cụm lắp ráp bao gồm các màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với các bề mặt dẫn điện, ví dụ các điện cực, trong đó các đặc tính tương tự chất rắn của các gel cho phép các màng có thể được giữ cố định về vật lý trên các bề mặt dẫn điện trong khi các đặc tính tương tự chất lỏng của các chất lỏng ion được đóng bao bên trong các màng cho phép di chuyển của các loại mang điện tích. Các cụm lắp ráp như vậy được làm thích ứng với các ứng dụng khác nhau, ví dụ, hình thành các pin điện phân. Các cụm lắp ráp theo sáng chế được làm thích ứng đặc biệt đối với các hệ acquy dòng oxy hóa-khử.

Màng lỏng ion được gel hóa

Sáng chế đề xuất cụm lắp ráp, ví dụ, phù hợp để sử dụng trong các pin điện hóa (ví dụ, các acquy). Cụm lắp ráp này có thể có màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với một bề mặt dẫn điện. Màng lỏng ion được gel hóa có thể có chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel.

Chất gel hóa/nền gel

Việc đóng bao chất lỏng ion bên trong một nền gel có thể được thực hiện bằng cách sử dụng kỹ thuật phù hợp bất kỳ. Ví dụ, chất lỏng ion có thể được bổ sung vào một nền gel được lắp sẵn sao cho chất lỏng ion sẽ trở thành được đóng bao bên trong nền gel. Theo cách khác, tiền thể nền gel hoặc chất gel hóa có thể được kết hợp với chất lỏng ion sao cho nền gel thu được hình thành trong hoặc quanh chất lỏng ion và nhờ đó đóng bao nó.

Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các nền gel được lắp sẵn bao gồm sol-gel silica có thể được chuẩn bị bằng cách polyme hóa xúc tác nhờ axit trialkoxysilan phù hợp bất kỳ (ví dụ, trimetoxysilan hoặc trietoxysilan) trong chất lỏng ion tạo khuôn phù hợp bất kỳ. Các phương pháp để tổng hợp các sol-gel silica có các đặc tính cấu trúc đã biết, ví dụ, kích thước lỗ và thể tích, cỡ hạt, diện tích bề mặt, v.v. là đã biết trong lĩnh vực này (ví dụ, Menyen, V.; Cool, P. Vansant, E.F. “Verified Syntheses of mesoporous materials” *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 125, 170-223), ở dạng các chất lỏng ion tạo khuôn phù hợp (ví dụ, 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). Chất lỏng ion tạo khuôn có thể là chất lỏng ion phù hợp bất kỳ, ví dụ, chất lỏng ion tạo khuôn có thể là chất lỏng ion như mô tả ở đây trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’. Chất lỏng ion tạo khuôn có thể là chất lỏng ion được đóng bao bên trong nền gel, hoặc chất lỏng ion tạo khuôn có thể được thay thế bằng chất lỏng ion như mô tả ở đây trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’ bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này, ví dụ, nung sol-gel để loại bỏ chất lỏng ion tạo khuôn, sau đó đưa vào một chất lỏng ion khác, ví dụ, bằng các phương pháp khởi tạo ướt.

Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các tiền thể nền gel hoặc các chất gel hóa có thể được kết hợp với chất lỏng ion để tạo ra chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel có thể là chất bất kỳ có khả năng tạo ra mạng dạng ba chiều được làm ổn định nhờ một hoặc nhiều lực giữa các phân tử, kể cả, nhưng không bị giới hạn như vậy, các tương tác lưỡng cực ion, các tương tác lưỡng cực-lưỡng cực, và các lực phân tán, ví dụ, liên kết hydro, các tương tác xếp chồng π - π , hoặc các kết hợp bất kỳ của chúng, theo cách độc lập hoặc kết hợp với một hoặc nhiều chất lỏng ion. Do đó, các tiền thể nền gel hoặc các chất gel hóa phù hợp có thể có hợp chất hữu cơ thể hydroxy, polysacarit, dipeptit, protein, polyme, các ống nano cacbon và các hạt nano hình cầu silica chức năng hóa, và theo cách tùy chọn, chất bất kỳ trong số các chất nêu trên khi được kết hợp với chất lỏng ion như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’. Các tiền thể nền gel hoặc các chất gel hóa có thể là chất lỏng ở dạng nguyên chất, hoặc có thể là chất rắn.

Ví dụ, tiền thể nền gel hoặc chất gel hóa có thể là chất có khả năng tạo ra mạng liên kết hydro dạng ba chiều theo cách độc lập hoặc kết hợp với một hoặc nhiều chất lỏng ion. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các chất gel

hóa như vậy do đó có thể có hợp chất hữu cơ thế hydroxy. Hợp chất hữu cơ phù hợp bất kỳ có thể được sử dụng, ví dụ, hợp chất hữu cơ có thể là axit carboxylic, ví dụ, axit carboxylic hoặc axit béo mạch dài (C_{13} - C_{21}). Axit béo mạch C_{13} - C_{21} có thể là no hoặc có thể là không no, và/hoặc có thể là mạch thẳng, mạch nhánh, hoặc mạch vòng. Axit béo có thể là hợp chất thơm. Axit béo có thể bao gồm các nhóm chức phù hợp bất kỳ khác, nhưng tốt hơn là bao gồm một hoặc nhiều nhóm hydroxyl. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các chất gel hóa hợp chất hữu cơ thế hydroxy phù hợp do đó có thể có các axit béo được thế một, hai hoặc ba hydroxy, ví dụ, axit hydroxypalmitic, axit hydroxystearic, axit hydroxyarachidic, ví dụ, axit 12-hydroxystearic. Theo sáng chế, các hợp chất hữu cơ thế hydroxy như nêu trên có thể được kết hợp với chất lỏng ion như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’ để tạo ra chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này (ví dụ, Voss, B.A.; Bara, J.E.; Gin, D.L.; Noble, R.D. “Physically gelled ionic liquids: solid membrane materials with liquidlike CO_2 gas transport” *Chem. Mater.* 2009, 21, 3027-3029).

Các ví dụ không giới hạn sáng chế khác về các chất gel hóa phù hợp có polysacarit. Các polysacarit phù hợp bất kỳ có thể được chọn, ví dụ, polysacarit bao gồm galactose monome hoặc dẫn xuất của chúng, hoặc sorbitol monome hoặc dẫn xuất của chúng, ví dụ, agarose gel, 3, 4-dimethyl-2, 4-*O*-methyl-benzyliden-D-sorbitol và dẫn xuất của nó, và gồm guar. Theo sáng chế, polysacarit như nêu trên có thể được kết hợp với chất lỏng ion như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’ để tạo ra chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này (ví dụ, 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).

Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các chất gel hóa phù hợp còn có dipeptit. Các dipeptit phù hợp bất kỳ có thể được chọn, ví dụ, dipeptit bao gồm phenylalanin hoặc dẫn xuất của nó, leuxin hoặc dẫn xuất của nó, hoặc asparagin hoặc dẫn xuất của nó, ví dụ, *N*-carbobenzyloxy-L-ixoleuxylamino-octadecan, và cyclo(L- β -3, 7-dimetyloctylasparaginy-L-phenylalanyin). Các chất gel hóa phù hợp có thể còn có protein, chẳng hạn collagen hoặc dẫn xuất của nó, một ví dụ không nhằm giới hạn về protein là gelatin. Theo sáng chế, dipeptit và/hoặc protein như nêu trên có thể được kết hợp với chất lỏng ion như được mô tả trong phần có tiêu đề là 'các chất lỏng ion' để tạo ra chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này (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).

Các ví dụ không giới hạn sáng chế nữa về các chất gel hóa phù hợp có amit. Các amit phù hợp bất kỳ có thể được chọn, ví dụ, amit bao gồm một

hoặc nhiều nhóm alkanoylaminophenyl, ví dụ, bis(4-octanoylaminophenyl)ete, và bis(4-octanoylaminophenyl)-metan. Theo sáng chế, amit như nêu trên có thể được kết hợp với chất lỏng ion như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’ để tạo ra chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này (ví dụ, Tan, L.; Dong, X.; Wang, H.; Yang, Y. “Gels of ionic liquid $[C_4mim]PF_6$ formed by self-assembly of gelators and their electrochemical properties” *Electrochem. Commun.* 2009, 11, 933-936).

Các ví dụ không giới hạn sáng chế nữa về các chất gel hóa phù hợp có thể có polyme. Các polyme phù hợp bất kỳ có thể được chọn, ví dụ, polyme hoặc copolyme bao gồm etylen oxit, metyl metaxylat, tetrafloetylen sulfonat hóa, vinyliden flo hóa, và/hoặc propylen flo hóa, ví dụ, poly(etylen oxit), poly(metyl metacrylat), tetrafloetylen sulfonat hóa (Nafion[®]), hoặc poly(vinyliden florua-co-hexaflopropylen) (PVdF-HFP). Theo sáng chế, polyme như nêu trên có thể được kết hợp với chất lỏng ion như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’ để tạo ra chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này (ví dụ, 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).

Các ví dụ không giới hạn sáng chế bổ sung về các chất gel hóa phù hợp có thể có các ống nano cacbon và lá graphit (được thêm phụ gia và không thêm phụ gia), các hạt nano hình cầu silica chức năng hóa, và các sol-gel

silica. Ví dụ, các hạt nano hình cầu silica có thể được chức năng hóa với các nhóm chức phù hợp bất kỳ, ví dụ, các nhóm silanol hoặc các nhóm propylamin. Theo sáng chế, các ống nano cacbon, lá graphit (được thêm phụ gia và không thêm phụ gia), hoặc các hạt nano hình cầu silica chức năng hóa có thể được kết hợp với chất lỏng ion như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’ để tạo ra chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel bằng cách sử dụng các phương pháp đã biết trong lĩnh vực này (Các ống nano cacbon: ví dụ, Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* 2003, 300, 2072-2074; lá graphit không thêm phụ gia: Zhu, Jixin; Yang, Dan; Yin, Zongyou; et al., *Small*, 2014, 10(17), 3480-3498; lá graphit được thêm phụ gia: Zhu, Jixin; Yang, Dan; Yin, Zongyou; et al., *Small*, 2014, 10(17), 3480-3498; hạt nano hình cầu silica không được chức năng hóa (nghĩa là, các nhóm silanol): ví dụ, 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; các hạt nano hình cầu silica được chức năng hóa với amin: ví dụ, Fang, Y.; Zhang, J.; Zhou, X.; Lin, Y.; Fang, S. *Electrochim. Acta* 2012, 68, 235-239; các hạt nano hình cầu silica được chức năng hóa với axit carboxylic: ví dụ, Fang, Y.; Zhang, D.; Zhou, X.; Lin, Y.; Fang, S. *Electrochem. Commun.* 2012, 16, 10-13; các hạt nano hình cầu silica được chức năng hóa với polyme: ví dụ, 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). Các sol-gel silica có thể được chuẩn bị bằng cách polyme hóa xúc tác nhờ axit trialkoxysilan phù hợp bất kỳ (ví dụ, trimetoxysilan hoặc trietoxysilan) trong chất lỏng ion phù hợp bất kỳ như mô tả ở đây trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’.

Cần phải hiểu rằng nền gel đóng bao chất lỏng ion có thể bao gồm một chất gel hóa, hoặc có thể bao gồm hỗn hợp có hai hoặc nhiều hơn chất gel hóa bất kỳ như mô tả ở đây.

Các chất lỏng ion

Chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel theo sáng chế có thể là chất lỏng ion phù hợp bất kỳ. Ví dụ, chất lỏng ion có thể có anion phù hợp bất kỳ, ví dụ, anion được chọn từ nhóm bao gồm anion halogen, anion hữu cơ hoặc anion vô cơ. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các anion halogen phù hợp có bromua, clorua, và iotua. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các anion hữu cơ phù hợp có anion sulfonylmit và carboxyl hóa, ví dụ, bis(triflometylsulfonyl)imit, bis(flosulfonyl)imit, axeta, propionat, pentanoat, hexanoat. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các anion vô cơ phù hợp có anion phosphat flo hóa, ví dụ, hexaflophosphat, tris(pentafo)triflophosphat.

Chất lỏng ion có thể còn có cation phù hợp bất kỳ, ví dụ, cation được chọn từ nhóm bao gồm các cation dị vòng được thế bằng alkyl, các cation phosphoni được thế bằng alkyl và các cation amoni được thế bằng alkyl, trong đó nhóm alkyl có thể là nhóm không no, no, mạch thẳng, mạch nhánh, mạch vòng không thơm, hoặc thơm của nhóm alkyl C₁ tới C₁₂ hoặc nhóm không no, no, mạch thẳng, mạch nhánh, mạch vòng không thơm, hoặc thơm được thế tùy chọn của nhóm alkyl C₁ tới C₁₂, ví dụ, ete được thế nhóm alkyl C₁ tới C₁₂. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các cation dị vòng được thế

bằng alkyl phù hợp có: các cation alkylpyridini, ví dụ, 1-butylpyridini, 1-octylpyridini và 1-(2-hydroxyetyl)pyridini; các cation dialkylimidazoli, ví dụ, 1-etyl-3-metylimidazoli, 1-butyl-3-metylimidazoli, 1-pentyl-3-metylimidazoli, 1-hexyl-3-metylimidazoli, 1-(2-metoxetyl)-3-metylimidazoli, 1-metyl-3-octylimidazoli, và 1-(1-metoxymetyl)-3-metylimidazoli; và các cation dialkylpyrolidini, ví dụ, 1-metyl-1-etylpyrolidini, 1-metyl-1-butylpyrolidini, 1-metyl-1-hexylpyrolidini, 1-(2-metoxetyl)-1-metylpyrolidini và 1-(1-metoxymetyl)-1-metylpyrolidini. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các cation phosphoni được thế bằng alkyl phù hợp có: cation tetraalkylphosphoni, ví dụ, tetrabutylphosphoni, tributyl-octylphosphoni, tributyl(2-metoxetyl)phosphoni, tributyl-tert-butylphosphoni và tributyl(1-metoxymetyl)phosphoni; và các cation amoni tetraalkyl, ví dụ, tetraetylamoni, tetrabutylamoni, tributyl-octylamoni, tributyl(2-metoxetyl)amoni, tributyl(1-metoxymetyl)amoni và tributyl-tert-butylamoni.

Chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel theo sáng chế có thể được làm thích ứng với bề mặt dẫn điện mà nó sẽ tiếp xúc với, ví dụ, khi bề mặt dẫn điện là điện cực dương, chất lỏng ion được đóng bao bên trong nền gel có thể được chọn liên quan tới khả năng vận chuyển ion, và trong đó bề mặt dẫn điện là điện cực trơ, chất lỏng ion được đóng bao bên trong nền gel có thể được chọn liên quan tới khả năng tương tác hóa học của nó với các chất được giải phóng từ bề mặt dẫn điện.

Các loại phù hợp và không giới hạn sáng chế của chất lỏng ion có thể dùng để bao gói trong gel tiếp xúc với một điện cực trơ có thể được chọn từ nhóm bao gồm các halogenua dị vòng được thế bằng alkyl, các halogenua phosphoni được thế bằng alkyl và các halogenua amoni được thế bằng alkyl. Ví dụ, halogenua có thể là bromua. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các chất lỏng ion như vậy có: 1-butylpyridini bromua, 1-octylpyridini bromua, 1-

(2-hydroxyetyl)pyridini bromua, 1-etyl-3-metylimidazoli bromua, 1-butyl-3-metylimidazoli bromua, 1-pentyl-3-metylimidazoli bromua, 1-hexyl-3-metylimidazoli bromua, 1-(2-metoxetyl)-3-metylimidazoli bromua, 1-(1-metoxymetyl)-3-metylimidazoli bromua, 1-metyl-3-octylimidazoli bromua, 1-metyl-1-etylpyrolidini bromua, 1-metyl-1-butylpyrolidini bromua, 1-metyl-1-hexylpyrolidini bromua, 1-(2-metoxetyl)-1-metylpyrolidini bromua, 1-(1-metoxymetyl)-1-metylpyrolidini bromua, tetrabutylphosphoni bromua, tributyl-octylphosphoni bromua, tributyl(2-metoxetyl)phosphoni bromua, tributyl-tert-butylphosphoni bromua, tributyl(1-metoxymetyl)phosphoni bromua, tetraetylamoni bromua, tetrabutylamoni bromua, tributyl-octylamoni bromua, tributyl(2-metoxetyl)amoni bromua, tributyl(1-metoxymetyl)amoni bromua và tributyl-tert-butylamoni bromua.

Theo ví dụ không giới hạn sáng chế, khi phản ứng hóa học ở điện cực trơ được biểu thị bằng Công thức 5:



trong đó X là một halogen (ví dụ, Cl, Br hoặc I) hoặc chất oxy hóa phù hợp bất kỳ khác, thì chất lỏng ion được đóng bao bên trong nền gel tiếp xúc với điện cực trơ có khả năng giữ cố định X_2 gần bề mặt của điện cực nhờ các tương tác giữa chất lỏng ion và các phân tử X_2 . Do vậy, các chất lỏng ion có thể là đặc biệt phù hợp để đóng bao trong gel tiếp xúc với một điện cực trơ có thể có cation dị vòng được thế bằng alkyl với các anion X^- , các cation phosphoni được thế bằng alkyl với các anion X^- và các cation amoni được thế bằng alkyl với các anion X^- . Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, sự có mặt của các anion X^- trong chất lỏng ion có thể có tác dụng làm “hạt giống” đối với sự hình thành các loại polyhalogenua, ví dụ, khi X là Br, các loại polybromua, có thể tương ứng trợ giúp việc giữ cố định các phân tử X_2 trong chất lỏng ion được đóng bao bên trong nền gel. Hơn nữa, các loại cation này

có thể có điện tích điểm cục bộ được chắn và vì thế có năng lượng liên kết cao đối với cặp ion và năng lượng dime hóa thấp đối với cặp anion-cation.

Các loại chất lỏng ion có thể là đặc biệt phù hợp để đóng bao trong gel tiếp xúc với một điện cực dương có thể được chọn từ nhóm bao gồm các cation dị vòng được thế bằng alkyl, các cation phosphoni được thế bằng alkyl, và các cation amoni được thế bằng alkyl với các anion kể cả bis(triflometylsulfonyl)-imit, bis(flosulfonyl)imit, hexaflo-phosphat, tris(pentaflor)triflophosphat, axeta, propionat, pentanoat và hexanoat.

Ví dụ, khi phản ứng hóa học ở điện cực dương được biểu thị bằng Công thức 1, trong đó M là kim loại phù hợp bất kỳ, ví dụ, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, v.v., chất lỏng ion được đóng bao bên trong nền gel tiếp xúc với điện cực dương có khả năng tạo điều kiện thuận lợi cho di chuyển của các ion M^{n+} .

Cần phải hiểu rằng các chất lỏng ion phù hợp để đóng bao trong gel tiếp xúc với một điện cực dương có thể là phù hợp tương đương để đóng bao trong gel tiếp xúc với một điện cực trơ nếu, ví dụ, gel còn có chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung có khả năng bị oxy hóa hoặc bị khử ở điện cực trơ.

Cần phải hiểu rằng nền gel đóng bao chất lỏng ion có thể bao gồm một chất lỏng ion, hoặc có thể bao gồm hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn chất lỏng ion khác nhau như mô tả ở đây. Ví dụ, nền gel tiếp xúc với điện cực thứ nhất (ví dụ, anot) có thể đóng bao một chất lỏng ion, hoặc có thể đóng bao hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn chất lỏng ion khác nhau như mô tả ở đây, và/hoặc nền gel tiếp xúc với điện cực thứ hai (ví dụ, catot) có thể đóng bao một chất lỏng ion, hoặc có thể đóng bao hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn chất lỏng ion khác nhau như mô tả ở đây. Một hoặc nhiều chất lỏng ion được đóng bao trong nền gel tiếp xúc với điện cực thứ nhất có thể khác với một hoặc nhiều chất lỏng ion được đóng bao trong nền gel tiếp xúc với điện cực thứ hai. Khi hỗn hợp của hai chất lỏng ion khác nhau (được ký hiệu là 'A' và 'B') được sử

dụng, trong đó từng chất lỏng ion ‘A’ và ‘B’ là chất lỏng ion như được mô tả trong phần có tiêu đề ‘các chất lỏng ion’ và ‘A’ và ‘B’ là khác nhau, tỷ lệ theo trọng lượng của chất lỏng ion ‘A’ trong nền gel có thể nằm trong khoảng từ 0,1 tới 50% theo trọng lượng, và tỷ lệ theo trọng lượng của chất lỏng ion ‘B’ trong nền gel có thể nằm trong khoảng từ 50 tới 99,9% theo trọng lượng. Ví dụ, nền gel có thể có hỗn hợp chất lỏng ion bao gồm khoảng 50% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘A’ và khoảng 50% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘B’, hoặc có thể có hỗn hợp chất lỏng ion bao gồm khoảng 40% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘A’ và khoảng 60% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘B’, hoặc có thể có hỗn hợp chất lỏng ion bao gồm khoảng 30% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘A’ và khoảng 70% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘B’, hoặc có thể có hỗn hợp chất lỏng ion bao gồm khoảng 20% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘A’ và khoảng 80% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘B’, hoặc có thể có hỗn hợp chất lỏng ion bao gồm khoảng 1% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘A’ và khoảng 99% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘B’, hoặc có thể có hỗn hợp chất lỏng ion bao gồm khoảng 40% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘A’ và khoảng 60% theo trọng lượng là chất lỏng ion ‘B’. Theo một phương án, chất lỏng ion ‘A’ là dialkylimidazoli halogenua, ví dụ, 1-metyl-3-octylimidazoli bromua, và chất lỏng ion ‘B’ là dialkylimidazoli sulfonylimit, ví dụ, 1-metyl-3-octylimidazoli bis(triflometylsulfonyl)imit. Do vậy, nền gel tiếp xúc với một điện cực (ví dụ, điện cực trơ hoặc điện cực dương) có thể là hỗn hợp bao gồm khoảng 50% theo trọng lượng [OMIM]NTf₂ (octylimidazoli bis(triflometylsulfonyl)imit) và 50% theo trọng lượng [OMIM]Br (1-metyl-3-octylimidazoli bromua).

Các chất lỏng ion đặc biệt phù hợp để đóng bao bên trong gel tiếp xúc với một điện cực trơ, ví dụ, tiếp xúc với anot trơ và/hoặc catot trơ, có thể được chọn từ nhóm bao gồm 1-metyl-3-octylimidazoli bromua (được viết tắt

là [OMIM]Br), 1-metyl-3-octylimidazoli bis(triflometylsulfonyl)imit (được viết tắt là [OMIM]NTf₂), và các hỗn hợp của chúng như đã mô tả trên đây.

Theo một phương án, trong đó hai hoặc nhiều hơn chất lỏng ion được đóng bao bên trong cùng nền gel, hỗn hợp thu được của các chất lỏng ion có thể là hỗn hợp eutecti.

Các chất lỏng ion chelat hóa brom

Như đã mô tả trên đây, chất lỏng ion được đóng bao bên trong nền gel có thể được chọn liên quan tới khả năng tương tác hóa học của nó với các chất được giải phóng từ bề mặt dẫn điện. Theo một phương án, chất lỏng ion có thể được chọn liên quan tới khả năng chelat hóa, hoặc liên kết, gắn kết hoặc khả năng giữ cố định hóa học khác, các chất nhất định được giải phóng từ bề mặt dẫn điện. Ví dụ, các loại chất có thể là halogenua, ví dụ, brom (Br₂), và hợp chất chelat hóa của halogenua, ví dụ, brom (Br₂) có thể thu được nhờ sự hình thành của các loại polyhalogenua, ví dụ, polybromua. Các chất lỏng ion được chọn theo sáng chế, và cụ thể hơn, các chất được chọn để đóng bao bên trong màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với catot, do đó có thể có khả năng tạo điều kiện thuận lợi cho việc tạo thành các polyhalogenua, ví dụ, polybromua. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các chất lỏng ion phù hợp, và các phương pháp không giới hạn sáng chế để phân loại các chất lỏng ion khác phù hợp cho mục đích này, được nêu trong ví dụ 1.

Ví dụ, các chất lỏng ion có khả năng tạo điều kiện thuận lợi cho việc tạo thành các polyhalogenua, ví dụ, polybromua, có thể có các halogenua dị vòng được thế bằng alkyl, các halogenua phosphoni được thế bằng alkyl và các halogenua amoni được thế bằng alkyl. Ví dụ, khi halogenua là bromua, các ví dụ không giới hạn sáng chế về các chất lỏng ion có khả năng tạo điều kiện thuận lợi cho việc tạo thành polybromua có thể bao gồm: 1-butylpyridini bromua, 1-octylpyridini bromua, 1-(2-hydroxyetyl)pyridini bromua, 1-etyl-3-metylimidazoli bromua, 1-butyl-3-metylimidazoli bromua, 1-pentyl-3-

metylimidazoli bromua, 1-hexyl-3-metylimidazoli bromua, 1-(2-metoxymetyl)-3-metylimidazoli bromua, 1-(1-metoxymetyl)-3-metylimidazoli bromua, 1-metyl-3-octylimidazoli bromua, 1-metyl-1-etylpyrolidini bromua, 1-metyl-1-butylpyrolidini bromua, 1-metyl-1-hexylpyrolidini bromua, 1-(2-metoxymetyl)-1-metylpyrolidini bromua, 1-(1-metoxymetyl)-1-metylpyrolidini bromua, tetrabutylphosphoni bromua, tributyl-octylphosphoni bromua, tributyl(2-metoxymetyl)phosphoni bromua, tributyl-tert-butylphosphoni bromua, tributyl(1-metoxymetyl)phosphoni bromua, tetraethylamoni bromua, tetrabutylamoni bromua, tributyl-octylamoni bromua, tributyl(2-metoxymetyl)amoni bromua, tributyl(1-metoxymetyl)amoni bromua và tributyl-tert-butylamoni bromua. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết, sự có mặt của các anion Br^- trong các chất lỏng ion này có thể có tác dụng làm “hạt giống” đối với sự hình thành các loại polybromua, và các cation trong các chất lỏng ion này có thể có điện tích điểm cục bộ được chắn và vì thế có năng lượng liên kết cao đối với cặp ion và năng lượng đime hóa thấp đối với cặp anion-cation.

Các chất lỏng ion được gel hóa

Nền gel đóng bao chất lỏng ion có thể có tỷ lệ theo trọng lượng phù hợp bất kỳ của tiền thể nền gel/chất gel hóa so với trọng lượng của chất lỏng ion. Ví dụ, nền gel đóng bao chất lỏng ion có thể có từ 1 tới 30% theo trọng lượng tiền thể nền gel, chất gel hóa, hoặc nền gel được lắp sẵn, ví dụ nền gel có thể có từ 1 tới 10% theo trọng lượng, hoặc từ 10 tới 20% theo trọng lượng, hoặc từ 20 tới 30% theo trọng lượng tiền thể nền gel, chất gel hóa, hoặc nền gel được lắp sẵn. Tỷ lệ theo trọng lượng của tiền thể nền gel/chất gel hóa hoặc nền gel được lắp sẵn so với trọng lượng của chất lỏng ion có thể được đo trước khi tạo thành gel, và do đó các giá trị này có thể thay đổi trong sản phẩm gel hoặc màng lỏng ion được gel hóa cuối cùng.

Nền gel đóng bao chất lỏng ion có thể còn có muối điện phân phù hợp bất kỳ. Muối điện phân có thể có, ví dụ, các ion halogen và các ion kim loại nhóm I hoặc II, ví dụ, natri clorua. Muối điện phân có thể có thể hòa tan trong chất lỏng ion được đóng bao trong nền gel. Muối điện phân có thể được bổ sung vào chất gel hóa và chất lỏng ion trong quá trình tổng hợp nền gel, hoặc có thể được phân tán thụ động vào nền gel khi nó đã tạo thành. Tỷ lệ theo trọng lượng của muối điện phân trong nền gel có thể từ 0 tới 20% theo trọng lượng, ví dụ, tỷ lệ theo trọng lượng của muối điện phân trong nền gel có thể nằm trong khoảng từ 0 tới 5% theo trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 5 tới 10% theo trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 10 tới 20% theo trọng lượng, ví dụ, có thể bằng 0% theo trọng lượng, khoảng 5% theo trọng lượng, khoảng 10% theo trọng lượng, khoảng 15% theo trọng lượng hoặc khoảng 20% theo trọng lượng.

Nền gel đóng bao chất lỏng ion hoặc màng lỏng ion được gel hóa có thể còn có chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung phù hợp bất kỳ. Chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung trong nền gel hoặc màng lỏng ion được gel hóa có thể được chọn theo bề mặt dẫn điện mà nền gel hoặc màng sẽ tiếp xúc với. Ví dụ, khi phản ứng hóa học ở điện cực dương được biểu thị bằng Công thức 1, trong đó M là kim loại phù hợp bất kỳ, ví dụ, kim loại hoạt hóa oxy khử, kim loại chuyển tiếp, hoặc kim loại nhóm I hoặc II, ví dụ, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, v.v., chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung có thể là ion M^{n+} , ví dụ, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} , v.v.. Theo một ví dụ không giới hạn khác, khi phản ứng hóa học ở điện cực trơ is cũng được biểu diễn bằng Công thức 1, trong đó M là kim loại phù hợp bất kỳ, ví dụ, kim loại hoạt hóa oxy khử, kim loại chuyển tiếp, hoặc kim loại nhóm I hoặc II, ví dụ, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, v.v., chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung có thể là ion M^{n+} , ví dụ, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} , v.v.. Chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung có thể có trong nền gel và/hoặc chất lỏng ion

được đóng bao trong đó và/hoặc trong màng lỏng ion được gel hóa thu được ở nồng độ phù hợp bất kỳ. Chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung có thể có ion ngược dấu phù hợp bất kỳ, ví dụ, ion ngược dấu vô cơ, ví dụ, axeta, nitrat, hoặc sulfat, hoặc ion ngược dấu hữu cơ, ví dụ, triflat (triflometansulfonat). Theo một phương án, chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung là $\text{Zn}(\text{OTf})_2$. Khi phản ứng hóa học ở điện cực trơ được biểu thị bằng Công thức 2, trong đó R là chất oxy hóa phù hợp bất kỳ, ví dụ, một halogen (ví dụ, Cl_2 , Br_2 , I_2), oxy, permanganat, dicromat, perclorat, v.v. và R^{n-} là dạng bị khử của R, chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung trong nền gel có thể là R và/hoặc có thể là các loại R^{n-} , ví dụ, chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung trong nền gel có thể là Cl_2 và/hoặc Cl^- ; Br_2 và/hoặc Br^- ; I_2 và/hoặc I^- ; MnO_4^- và/hoặc Mn^{2+} ; CrO_4^{2-} và/hoặc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; v.v. Khi chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung trong nền gel là R^{n-} , thì R^{n-} có thể là ion ngược dấu phù hợp bất kỳ. Ví dụ, ion ngược dấu có thể là một cation kim loại, ví dụ, cation kim loại có thể khử chuẩn âm lớn, ví dụ, Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , hoặc Mg^{2+} . Do vậy, theo một phương án, chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung là LiBr .

Nền gel đóng bao chất lỏng ion và/hoặc màng lỏng ion được gel hóa có thể bao gồm một chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung như nêu trên hoặc có thể bao gồm hỗn hợp của hai hoặc nhiều hơn chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung như đã mô tả trên đây. Ví dụ, chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung trong nền gel có thể bao gồm các loại R (ví dụ, Br_2) và còn có thể bao gồm các loại R^{n-} (ví dụ, có dạng LiBr hòa tan), và có thể theo cách tùy chọn còn có ion M^{m+} , ví dụ, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, Mn^{2+} hoặc Cr^{3+} có ion ngược dấu phù hợp bất kỳ, ví dụ, axeta, nitrat, sulfat, hoặc triflat (triflometansulfonat).

Chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung có thể có trong nền gel và/hoặc chất lỏng ion được đóng bao trong đó và/hoặc trong màng lỏng ion được gel hóa ở nồng độ phù hợp bất kỳ. Tỷ lệ theo trọng lượng của từng chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung trong nền gel hoặc màng có thể nằm trong khoảng từ 0 tới

20% theo trọng lượng, ví dụ, tỷ lệ theo trọng lượng của chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung trong nền gel hoặc màng có thể nằm trong khoảng từ 0 tới 5% theo trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 5 tới 10% theo trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 10 tới 20% theo trọng lượng, ví dụ, tỷ lệ theo trọng lượng của chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung trong nền gel hoặc màng có thể bằng 0% theo trọng lượng, khoảng 1% theo trọng lượng, khoảng 2% theo trọng lượng, khoảng 3% theo trọng lượng, khoảng 4% theo trọng lượng, khoảng 5% theo trọng lượng, khoảng 6% theo trọng lượng, khoảng 7% theo trọng lượng, khoảng 8% theo trọng lượng, khoảng 9% theo trọng lượng, khoảng 10% theo trọng lượng, khoảng 15% theo trọng lượng hoặc khoảng 20% theo trọng lượng.

Chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung như đã mô tả trên đây có thể được bổ sung vào chất gel hóa và chất lỏng ion trong quá trình tổng hợp nền gel, hoặc có thể được phân tán thụ động vào nền gel khi nó đã tạo thành.

Gel và/hoặc các màng lỏng ion được gel hóa có thể còn có một dung môi. Ví dụ, nếu một dung môi đã được sử dụng để hòa tan, làm nở hoặc tạo huyền phù chất gel hóa, gel và/hoặc các màng lỏng ion được gel hóa có thể chứa lượng còn lại hoặc lượng vết của dung môi này. Nếu gel và/hoặc màng lỏng ion được gel hóa được để đông cứng ở các điều kiện phòng thí nghiệm tiêu chuẩn, lượng dung môi còn lại trong gel hoặc màng lỏng ion được gel hóa có thể nằm trong khoảng từ 0 tới 25% theo trọng lượng, ví dụ, nằm trong khoảng từ 0 tới 5% theo trọng lượng, nằm trong khoảng từ 5 tới 10% theo trọng lượng, nằm trong khoảng từ 10 tới 15% theo trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 15 tới 25% theo trọng lượng. Dung môi phù hợp bất kỳ có thể được sử dụng. Ví dụ, dung môi này có thể là một dung môi hữu cơ, ví dụ, dung môi hữu cơ có cửa sổ điện hóa rộng phù hợp để không ảnh hưởng đến quy trình điện hóa của pin điện hóa. Ví dụ, dung môi có thể là axeton hoặc có thể là axetonitril.

Gel có thể có đặc tính ổn nhiệt lên đến nhiệt độ phù hợp bất kỳ, ví dụ, gel có đặc tính ổn nhiệt lên đến nhiệt độ ít nhất bằng khoảng 150°C , ít nhất bằng khoảng 160°C , hoặc ít nhất bằng khoảng 180°C . Gel có thể có đặc tính ổn định điện hóa phù hợp bất kỳ, ví dụ, gel có thể có đặc tính ổn định điện hóa lớn hơn so với cửa sổ điện hóa của cặp oxy hóa-khử, ví dụ, cặp oxy hóa-khử M/M^{n+} và R/R^{n-} , ví dụ, Zn/Zn^{2+} và Br_2/Br^- ($-0,83\text{ V}$ đối với Zn/Zn^{2+} và $1,07\text{ V}$ đối với Br_2/Br^-).

Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các chất lỏng ion được gel hóa được tạo ra theo sáng chế được nêu trong Ví dụ 2. Các ví dụ không giới hạn sáng chế về các chất lỏng ion được gel hóa được tạo ra theo sáng chế bao gồm chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung được nêu trong Ví dụ 3, Ví dụ 4 và Ví dụ 8.

Các màng lỏng ion được gel hóa (GILF)

Màng lỏng ion được gel hóa theo sáng chế có chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel. Nền gel có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘chất gel hóa/nền gel’. Chất lỏng ion được đóng bao có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’. Các màng lỏng ion được gel hóa có thể bao gồm các loại khác, ví dụ, các muối điện phân và/hoặc chất oxy hóa-khử chứa nước khác và/hoặc có thể có các đặc tính vật lý và/hoặc hóa học nhất định như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion được gel hóa’.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này cần phải hiểu rằng nền gel đóng bao chất lỏng ion có thể được tạo thành màng, nhờ đó trở thành màng lỏng ion được gel hóa, bằng cách sử dụng kỹ thuật tạo màng phù hợp bất kỳ.

*Cụm lắp ráp**Bề mặt dẫn điện*

Cụm lắp ráp như mô tả ở đây có thể có màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với một bề mặt dẫn điện. Trạng thái tiếp xúc có thể được thực hiện, ví dụ, bằng cách in hỗn hợp lên bề mặt dẫn điện. Bề mặt dẫn điện có thể dẫn điện. Bề mặt dẫn điện có thể là một điện cực, ví dụ, anot hoặc catot. Anot và/hoặc catot có thể là điện cực trơ, ví dụ, có thể là graphit (cacbon), các ống nano (cacbon), composit lá graphit (cacbon), hoặc kim loại không phản ứng bất kỳ, ví dụ, platin, vàng, titan, hoặc các hỗn hợp của chúng v.v.. Tốt hơn là, catot có đặc tính trơ. Anot hoặc catot có thể hoạt động xen kẽ (nghĩa là, phản ứng), ví dụ, có thể là kim loại phản ứng phù hợp bất kỳ, ví dụ, một kim loại chuyển tiếp, kể cả Fe, Zn, Ni, Cu, Mn, v.v.. Anot và catot có thể được chế tạo từ cùng vật liệu. Ví dụ, theo một phương án, cả anot lẫn catot là hoặc được làm bằng graphit (cacbon), ví dụ, giấy than, hoặc composit lá graphit. Theo một phương án khác, cả anot lẫn catot là hoặc được làm bằng titan, ví dụ, lưới titan. Các thuật ngữ ‘anot’ và ‘catot’ được sử dụng trong phần này và phần bất kỳ khác của bản mô tả và yêu cầu bảo hộ đề cập tới anot (nghĩa là, nơi xảy ra phản ứng oxy hóa) và catot (nghĩa là, nơi xảy ra phản ứng khử) khi một mạch kín bao gồm anot và catot đang hoạt động theo chiều tự phát (nghĩa là, trong khi phóng điện), trừ khi ngữ cảnh xác định khác.

Các điều kiện tiếp xúc

Cụm lắp ráp theo sáng chế có màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với một bề mặt dẫn điện có thể được tạo ra bằng cách áp dụng phương pháp phù hợp bất kỳ. Ví dụ, màng lỏng ion được gel hóa có thể được làm tiếp xúc với bề mặt dẫn điện bằng cách phủ chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel lên bề mặt dẫn điện bằng cách sử dụng các kỹ thuật tạo màng đã biết trong lĩnh vực này, kể cả kỹ thuật trải, sấy bay hơi, mạ nhúng, v.v.. Chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel có thể được tạo thành màng trước

khi tiếp xúc với bề mặt dẫn điện. Theo cách khác, chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel có thể tạo thành màng khi được phủ lên bề mặt dẫn điện, ví dụ, chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel có thể được phủ lên bề mặt dẫn điện bằng cách sử dụng các kỹ thuật tạo màng bất kỳ như nêu trên trong khi được nấu chảy, ví dụ, ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 80°C đến 150°C, và sau đó được để đông cứng trên bề mặt dẫn điện để tạo ra màng lỏng ion được gel hóa trên đó. Màng có thể được phủ lên một phía và/hoặc một mặt của bề mặt dẫn điện, hoặc có thể được phủ lên tất cả các phía và/hoặc các mặt của bề mặt dẫn điện.

Tiếp xúc giữa màng lỏng ion được gel hóa và bề mặt dẫn điện có thể được tăng cường bằng các tương tác hút giữa màng và bề mặt.

Cụm lắp ráp theo sáng chế còn có thể được tạo ra bằng cách in hỗn hợp của chất gel hóa và chất lỏng ion lên một bề mặt dẫn điện. Kỹ thuật in phù hợp bất kỳ có thể được sử dụng; ví dụ, kỹ thuật in có thể là in phun mực và/hoặc dạng ba chiều. Khi kỹ thuật in phun mực/dạng ba chiều được sử dụng, hỗn hợp của chất gel hóa và chất lỏng ion có thể được in hoặc được lắng phủ lên bề mặt dẫn điện. Hỗn hợp của chất gel hóa và chất lỏng ion có thể được lắng phủ trên bề mặt dẫn điện bằng máy in trước khi hỗn hợp đông cứng. Theo cách này, máy in có thể cho phép tạo thành màng lỏng ion được gel hóa có độ dày định trước hoặc điều chỉnh được trên bề mặt dẫn điện. Quy trình in có thể là làm lắng phủ lớp thứ nhất của hỗn hợp của chất gel hóa và chất lỏng ion trên một bề mặt dẫn điện, hoặc có thể là làm lắng phủ lớp thứ nhất và lớp thứ hai của hỗn hợp của chất gel hóa và chất lỏng ion trên một bề mặt dẫn điện, trong đó lớp thứ hai được lắng phủ trên lớp thứ nhất và trong đó lớp thứ hai có thể bao gồm chất gel hóa và/hoặc chất lỏng ion giống hoặc khác với lớp thứ nhất. Quy trình in có thể còn có bước làm lắng phủ lớp thứ ba, thứ tư, thứ năm, hoặc khác nữa của hỗn hợp gồm chất gel hóa và chất lỏng ion trên bề mặt dẫn điện sao cho độ dày mong muốn và/hoặc số lượng

lớp mong muốn được tạo ra. Quy trình in có thể có bước làm lắng phủ một hoặc nhiều lớp của hỗn hợp của chất gel hóa và chất lỏng ion trên một phía và/hoặc một mặt của bề mặt dẫn điện, hoặc có thể có bước làm lắng phủ một hoặc nhiều lớp của hỗn hợp của chất gel hóa và chất lỏng ion trên tất cả các phía và/hoặc các mặt của bề mặt dẫn điện.

Màng lỏng ion được gel hóa có thể có độ dày nằm trong khoảng từ 50 μ m tới 10mm, ví dụ, nằm trong khoảng từ 50 μ m tới 1mm, hoặc nằm trong khoảng từ 100 μ m tới 10mm, hoặc nằm trong khoảng từ 100 μ m tới 1mm, hoặc nằm trong khoảng từ 0,5mm tới 1mm, hoặc nằm trong khoảng từ 1mm tới 5mm, hoặc nằm trong khoảng từ 5mm tới 10mm.

Màng lỏng ion được gel hóa có thể chồng hoặc phủ tối đa 100% diện tích bề mặt của bề mặt dẫn điện, hoặc tối đa khoảng 99%, hoặc tối đa khoảng 95%, hoặc tối đa khoảng 90%, khoảng 80%, khoảng 70%, khoảng 60%, hoặc tối đa khoảng 50% diện tích bề mặt của bề mặt dẫn điện. Khi bề mặt dẫn điện là một điện cực, và điện cực bao gồm hai mặt có diện tích bề mặt lớn, màng lỏng ion được gel hóa có thể phủ tối đa 100% diện tích bề mặt của một trong hai hoặc cả hai mặt này, hoặc tối đa khoảng 99%, hoặc tối đa khoảng 95%, hoặc tối đa khoảng 90%, khoảng 80%, khoảng 70%, khoảng 60%, hoặc tối đa khoảng 50% diện tích bề mặt của một trong hai hoặc cả hai mặt này.

Cụm lắp ráp theo sáng chế và như được mô tả trong phần này có thể có màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất này có chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel. Màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất có thể bao gồm nền gel như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘chất gel hóa/nền gel’, chất lỏng ion được đóng bao như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’, và theo cách tùy chọn, các loại khác, ví dụ, các muối điện phân và/hoặc chất oxy hóa-khử hòa tan trong nước bổ sung như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion được gel hóa’. Bề mặt dẫn điện thứ

nhất có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘bề mặt dẫn điện’, và màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất có thể được làm tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các điều kiện tiếp xúc’.

Cụm lắp ráp theo sáng chế và như được mô tả trong phần này có thể còn có màng lỏng ion được gel hóa thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ hai này có chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel, và trong đó các màng lỏng thứ nhất và thứ hai tiếp xúc với nhau. Khi tiếp xúc với nhau, các màng lỏng thứ nhất và thứ hai có đặc tính không thể trộn lẫn. Màng lỏng ion được gel hóa thứ hai có thể bao gồm nền gel như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘chất gel hóa/nền gel’, chất lỏng ion được đóng bao như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’, và theo cách tùy chọn, các loại khác, ví dụ, các muối điện phân và/hoặc chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion được gel hóa’. Bề mặt dẫn điện thứ hai có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘bề mặt dẫn điện’, và màng lỏng ion được gel hóa thứ hai có thể được làm tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các điều kiện tiếp xúc’. Tốt hơn là, bề mặt dẫn điện thứ nhất là anot, và bề mặt dẫn điện thứ hai là catot. Tốt hơn nữa là, anot là anot trơ, và catot là catot trơ.

Cụm lắp ráp theo sáng chế và như được mô tả trong phần này có thể còn có màng lỏng ion được gel hóa thứ ba tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ ba, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ ba này có chất lỏng ion thứ ba được đóng bao bên trong một nền gel; và trong đó các màng lỏng thứ hai và thứ ba tiếp xúc ít nhất một phần với nhau. Khi tiếp xúc với nhau, các màng lỏng thứ hai và thứ ba có đặc tính không thể trộn lẫn. Màng lỏng ion được gel hóa thứ ba có thể bao gồm nền gel như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘chất gel hóa/nền gel’, chất lỏng ion được đóng bao như được mô tả trong

phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’, và theo cách tùy chọn, các loại khác, ví dụ, các muối điện phân và/hoặc chất oxy hóa-khử hòa tan bổ sung như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion được gel hóa’. Bề mặt dẫn điện thứ ba có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘bề mặt dẫn điện’, và màng lỏng ion được gel hóa thứ ba có thể được làm tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các điều kiện tiếp xúc’. Tốt hơn là, bề mặt dẫn điện thứ ba là anot.

Theo sáng chế, khi các màng lỏng ion được gel hóa thứ hai và thứ ba tiếp xúc với nhau, các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ ba không tiếp xúc với nhau. Do vậy, theo một phương án, màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất tiếp xúc với một mặt hoặc một phía của màng lỏng ion được gel hóa thứ hai, màng lỏng ion được gel hóa thứ hai này tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, và màng lỏng ion được gel hóa thứ ba tiếp xúc với một mặt hoặc một phía khác (ví dụ, đối diện hoặc song song) của màng lỏng ion được gel hóa thứ hai.

Cụm lắp ráp theo sáng chế có thể còn có màng lỏng ion được gel hóa thứ tư tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ tư, và theo cách tùy chọn, màng lỏng ion được gel hóa thứ năm tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ năm, lên đến *bề mặt dẫn điện thứ n* tiếp xúc với *bề mặt dẫn điện thứ n*, trong đó n là một số nguyên dương. Tốt hơn là, cụm lắp ráp theo sáng chế bao gồm một số chẵn các màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với các bề mặt dẫn điện. Do vậy, theo một phương án, mỗi bề mặt dẫn điện thứ nhất là anot, và mỗi bề mặt dẫn điện thứ hai là catot.

Pin điện hóa

Cấu tạo

Sáng chế đề xuất pin điện hóa là cụm lắp ráp như đã mô tả trong phần có tiêu đề là ‘cụm lắp ráp’. Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất pin điện hóa bao gồm ít nhất màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện

thứ nhất và màng lỏng ion được gel hóa thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai có chất lỏng ion được đóng bao bên trong một nền gel, và trong đó các màng lỏng thứ nhất và thứ hai tiếp xúc với nhau.

Sáng chế còn đề xuất pin điện hóa có màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất này có chất lỏng ion thứ nhất được đóng bao bên trong một nền gel, và màng lỏng ion được gel hóa thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ hai này có chất lỏng ion thứ hai được đóng bao bên trong một nền gel, trong đó các màng lỏng thứ nhất và thứ hai tiếp xúc ít nhất một phần với nhau. Thuật ngữ ‘tiếp xúc một phần’ có thể đề cập tới các màng lỏng chồng nhau ít nhất khoảng 30%, hoặc ít nhất khoảng 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 99%, hoặc chồng nhau lên đến 100%, trong đó kích thước của vùng chồng nhau là bằng nhau hoặc xấp xỉ bằng nhau đối với cả hai màng.

Như đã mô tả trong phần có tiêu đề là ‘cụm lắp ráp’, màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể bao gồm nền gel như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘chất gel hóa/nền gel’, chất lỏng ion được đóng bao như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’, và theo cách tùy chọn, các loại khác, ví dụ, các muối điện phân và/hoặc chất oxy hóa-khử chứa nước khác như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion được gel hóa’. Bề mặt dẫn điện thứ nhất và/hoặc bề mặt dẫn điện thứ hai có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘bề mặt dẫn điện’, và màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và/hoặc thứ hai có thể được làm tiếp xúc lần lượt với bề mặt dẫn điện thứ nhất và/hoặc bề mặt dẫn điện thứ hai như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các điều kiện tiếp xúc’. Tốt hơn là, bề mặt dẫn điện thứ nhất là anot, và bề mặt dẫn điện thứ hai là catot. Tốt hơn nữa là, anot là anot hoạt động, và catot là catot trơ.

Pin điện hóa như nêu trên có thể còn có màng lỏng ion được gel hóa thứ ba tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ ba, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ ba này có chất lỏng ion thứ ba được đóng bao bên trong một nền gel, và trong đó các màng lỏng thứ hai và thứ ba tiếp xúc ít nhất một phần với nhau. Các màng lỏng thứ hai và thứ ba có đặc tính không thể trộn lẫn khi tiếp xúc với nhau. Màng lỏng ion thứ ba có thể bao gồm nền gel như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘chất gel hóa/nền gel’, chất lỏng ion được đóng bao như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’, và theo cách tùy chọn, các loại khác, ví dụ, các muối điện phân và/hoặc chất oxy hóa-khử chứa nước khác như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion được gel hóa’. Bề mặt dẫn điện thứ ba có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘bề mặt dẫn điện’, và màng lỏng ion được gel hóa thứ ba có thể được làm tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ ba như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các điều kiện tiếp xúc’. Tốt hơn là, các bề mặt dẫn điện thứ ba và thứ nhất là các anot và bề mặt dẫn điện thứ hai là catot. Tốt hơn nữa là, các anot là các anot trợ, và catot là catot trợ.

Như đã mô tả trên đây về cụm lắp ráp theo sáng chế, pin điện hóa theo sáng chế có thể còn có màng lỏng ion được gel hóa thứ tư tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ tư, theo cách tùy chọn, màng lỏng ion được gel hóa thứ năm tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ năm, và theo cách tùy chọn, lên đến *bề mặt dẫn điện thứ n* tiếp xúc với *bề mặt dẫn điện thứ n* , trong đó n là một số nguyên dương.

Pin điện hóa do đó có thể có bao gồm hai hoặc nhiều hơn cụm lắp ráp, ví dụ, hai hoặc nhiều hơn anot và/hoặc catot xen kẽ, trong đó từng anot và catot tiếp xúc với màng lỏng ion được gel hóa của chính nó. Tốt hơn là, các màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với các bề mặt anot và catot liền kề cũng tiếp xúc với nhau, sao cho sự vận chuyển ion giữa hai màng lỏng ion được gel hóa có thể được thực hiện.

Các chất lỏng ion được đóng bao trong các nền gel của các màng lỏng ion được gel hóa còn có thể thay đổi sao cho chất lỏng ion được đóng bao trong nền gel tiếp xúc với anot có một thành phần, và chất lỏng ion được đóng bao trong nền gel tiếp xúc với catot có thành phần khác. Tốt hơn là, chất lỏng ion được đóng bao trong nền gel tiếp xúc với anot không thể trộn lẫn với chất lỏng ion được đóng bao trong nền gel tiếp xúc với catot, sao cho màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với anot không thể trộn lẫn với màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với catot. Theo cách có lợi, điều này có thể ngăn không cho các màng lỏng ion được gel hóa bị trộn lẫn khi tiếp xúc với nhau, trong khi vẫn cho phép sự vận chuyển ion giữa các màng. Theo một số phương án, các chất lỏng ion có thể trộn lẫn với nhau được sử dụng trong các màng anot và catot là nơi các màng gel đủ để giữ cố định các chất lỏng ion và ngăn không cho chúng bị trộn lẫn hoặc cơ bản bị trộn lẫn.

Các màng lỏng ion được gel hóa còn có thể không thể trộn lẫn với nhau. Trong bối cảnh của các màng lỏng ion được gel hóa, thuật ngữ ‘không thể trộn lẫn’ có thể đề cập tới nền gel của một màng riêng biệt hoặc tách rời về mặt vật lý ra khỏi nền gel của một màng khác, mặc dù sự vận chuyển ion có thể được cho phép giữa các màng khi chúng tiếp xúc với nhau. Do vậy, nền gel của một màng có thể được tạo ra từ chất gel hóa giống như nền gel của một màng khác, nhưng nhờ, ví dụ, sự tổng hợp riêng biệt của hai màng, các màng này có đặc tính không thể trộn lẫn khi tiếp xúc với nhau. Ví dụ, các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai có đặc tính không thể trộn lẫn khi tiếp xúc với nhau, và các màng lỏng ion được gel hóa thứ hai và thứ ba có đặc tính không thể trộn lẫn khi tiếp xúc với nhau. Các màng lỏng ion được gel hóa có đặc tính không thể trộn lẫn với nhau khi các chất lỏng ion được đóng bao bên trong các nền gel không thể trộn lẫn, hoặc khi các chất lỏng ion có thể trộn lẫn với nhau. Do vậy, theo một phương án, các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai (hoặc thứ hai và thứ ba) bao gồm các chất

lồng ion có thể trộn lẫn với nhau, nhưng chính các màng này có đặc tính không thể trộn lẫn khi tiếp xúc với nhau. Theo một phương án khác, các màng lồng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai (hoặc thứ hai và thứ ba) bao gồm các chất lồng ion không thể trộn lẫn, và chính các màng này có đặc tính không thể trộn lẫn khi tiếp xúc với nhau.

Các cụm lắp ráp có thể được nối với một mạch ngoài bằng cách sử dụng phương tiện phù hợp bất kỳ, ví dụ, bằng cách sử dụng vật liệu dẫn điện phù hợp bất kỳ có kích thước hoặc hình dạng phù hợp bất kỳ. Ví dụ, mạch ngoài này có thể bao gồm các dây dẫn, ví dụ, các dây dẫn kim loại, là phương tiện để nối với một hoặc nhiều thiết bị bên ngoài, ví dụ, các thiết bị để đi dòng điện, điện áp, và/hoặc điện trở, hoặc phương tiện để nối với một hoặc nhiều phụ tải để phóng điện, hoặc phương tiện để nối với một hoặc nhiều nguồn điện để cho phép nạp lại điện. Như vậy, mạch ngoài có thể có (các) thiết bị phù hợp bất kỳ để vận chuyển và/hoặc điều chỉnh điện năng để tiêu thụ trong ứng dụng ngoài. Mạch ngoài có thể được nối với (các) anot và (các) catot bằng cách áp dụng phương pháp phù hợp bất kỳ, ví dụ, kẹp, hàn, hoặc cố định bằng chất kết dính, ví dụ, nhựa epoxy, v.v. sao cho dòng electron tới hoặc từ anot hoặc catot qua mạch ngoài có thể được thực hiện.

Theo một phương án, các anot và các catot trong từng cụm lắp ráp có thể có dạng phẳng hoặc gần như phẳng, ví dụ, các bản hình vuông hoặc hình chữ nhật phẳng hoặc các lăng trụ hình vuông hoặc hình chữ nhật gần như phẳng, và màng lồng ion được gel hóa tiếp xúc với từng anot hoặc catot có thể phủ đến 100% diện tích bề mặt anot hoặc catot hiệu dụng, hoặc lên đến 95%, 90%, 85%, 80% hoặc 70% diện tích bề mặt anot hoặc catot hiệu dụng. Diện tích bề mặt anot hoặc catot hiệu dụng có thể là tổng diện tích bề mặt của anot hoặc catot trừ diện tích bề mặt cần thiết để nối anot hoặc catot với một mạch ngoài và/hoặc đỡ anot hoặc catot trong ngăn xếp. Ví dụ, màng lồng ion được gel hóa tiếp xúc với từng anot hoặc catot có thể phủ đến 100% từng bề

mặt gần như phẳng của catot hoặc anot, theo cách tùy chọn, cũng như phủ từng mép hoặc mặt mép. Kích thước và hình dạng của từng anot và catot có thể bằng nhau hoặc có thể khác nhau. Tương tự, tỷ lệ phần trăm độ phủ diện tích của các màng lỏng ion được gel hóa trên từng anot hoặc catot có thể bằng nhau hoặc có thể khác nhau.

Khi các anot và các catot trong từng cụm lắp ráp có dạng gần như phẳng, các cụm lắp ráp có thể được xếp chồng cùng nhau sao cho các bề mặt gần như phẳng tiếp xúc ít nhất một phần với nhau. Ví dụ, cách bố trí xếp chồng có thể được tạo ra sao cho bề mặt phẳng hoặc gần như phẳng của anot tiếp xúc với toàn bộ bề mặt phẳng hoặc gần như phẳng của (các) catot liền kề của nó. Theo một phương án, bề mặt gần như phẳng của anot tiếp xúc một phần với bề mặt gần như phẳng của (các) catot liền kề của nó, và các anot và các catot trong ngăn xếp được bố trí so le sao cho các anot kéo dài quá diện tích tiếp xúc theo một chiều, và các catot kéo dài quá diện tích tiếp xúc theo chiều ngược lại. Các cụm lắp ráp xếp chồng có thể được bao bọc bằng cách sử dụng kết cấu bao bọc phù hợp bất kỳ.

Phương pháp sản xuất cụm lắp ráp

Sáng chế còn đề xuất phương pháp sản xuất cụm lắp ráp như được mô tả trong các phần nêu trên, phương pháp này bao gồm các công đoạn: tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất có chất lỏng ion được đóng bao thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất; và tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai có chất lỏng ion được đóng bao thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai; và tạo ra tiếp xúc giữa các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai. Theo phương pháp sản xuất cụm lắp ráp này, thuật ngữ ‘tạo ra’ có thể bao gồm kết hợp chất gel hóa (ví dụ, chất gel hóa dạng lỏng hoặc rắn) với chất lỏng ion ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp, và cho phép hỗn hợp này đông cứng và nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa mà trong đó chất lỏng ion được đóng bao, và cho hỗn hợp hoặc màng lỏng ion được gel hóa

tiếp xúc với một bề mặt dẫn điện. Các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai (và thứ ba, thứ tư, v.v.) có thể được tạo ra theo cách này.

Chất gel hóa có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘chất gel hóa/nền gel’ và chất lỏng ion có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’.

Theo phương pháp sản xuất cụm lắp ráp như nêu trên, hỗn hợp hóa lỏng có thể được làm tiếp xúc với bề mặt dẫn điện trước khi cho phép hỗn hợp hóa lỏng này đông cứng. Như vậy, tỷ lệ lớn hơn của diện tích bề mặt hiệu dụng của bề mặt dẫn điện có thể được phủ bằng, và nhờ đó tương tác với, hỗn hợp hóa lỏng (và vì thế thu được màng lỏng ion được gel hóa) so với trường hợp màng lỏng ion được gel hóa được đông cứng trước khi cho nó tiếp xúc với bề mặt dẫn điện. Trạng thái tiếp xúc, ví dụ, có thể được thực hiện bằng cách in hỗn hợp lên bề mặt dẫn điện thứ nhất.

Tốt hơn là, bề mặt dẫn điện thứ nhất là anot và bề mặt dẫn điện thứ hai là catot.

Phương pháp như nêu trên có thể còn có các công đoạn: tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ ba có chất lỏng ion được đóng bao thứ ba và tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ ba, và tạo ra tiếp xúc giữa các màng lỏng ion được gel hóa thứ hai và thứ ba. Tốt hơn là, bề mặt dẫn điện thứ ba là anot.

Như đã mô tả trên đây, một hoặc nhiều chất lỏng bất kỳ trong số các chất lỏng ion thứ nhất, thứ hai và/hoặc thứ ba có thể bao gồm anion được chọn từ một hoặc nhiều thành phần bất kỳ trong số: bromua, clorua, iodua, bis(triflometylsulfonyl)imit, bis(flosulfonyl)imit, axeta, propionat, pentanoat, hexanoat, hexaflophosphat, và tris(pentaflor)triflophosphat và/hoặc cation được chọn từ một hoặc nhiều thành phần bất kỳ trong số: 1-butylpyridini, 1-octylpyridini, 1-(2-hydroxyetyl)pyridini, 1-etyl-3-metylimidazoli, 1-butyl-3-metylimidazoli, 1-pentyl-3-metylimidazoli, 1-hexyl-3-metylimidazoli, 1-(2-metoxetyl)-3-metylimidazoli, 1-(1-metoxymetyl)-3-metylimidazoli, 1-metyl-

3-octylimidazoli, 1-metyl-1-etylpyrolidini, 1-metyl-1-butylpyrolidini, 1-metyl-1-hexylpyrolidini, 1-(2-metoxetyl)-1-metylpyrolidini, 1-(1-metoxymetyl)-1-metylpyrolidini, tetrabutylphosphoni, tributylloctylphosphoni, tributyl(2-metoxetyl)phosphoni, tributyl-tert-butylphosphoni, tributyl(1-metoxymetyl)phosphoni, tetraethylamoni, tetrabutylamoni, tributylloctylamoni, tributyl(2-metoxetyl)amoni, tributyl(1-metoxymetyl)amoni, và tributyl-tert-butylamoni như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion’. Các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất, thứ hai và/hoặc thứ ba có thể theo cách tùy chọn bao gồm các loại khác, ví dụ, các muối điện phân và/hoặc chất oxy hóa-khử chứa nước khác như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các chất lỏng ion được gel hóa’. Các bề mặt dẫn điện thứ nhất, thứ hai và/hoặc thứ ba có thể như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘bề mặt dẫn điện’, và các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất, thứ hai và/hoặc thứ ba có thể được làm tiếp xúc lần lượt với các bề mặt dẫn điện thứ nhất, thứ hai và/hoặc thứ ba như được mô tả trong phần có tiêu đề là ‘các điều kiện tiếp xúc’.

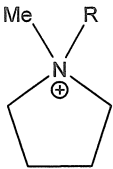
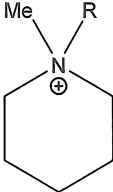
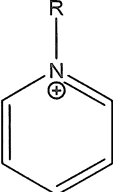
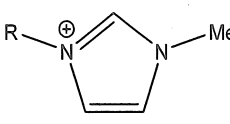
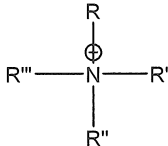
Các ví dụ thực hiện

Sáng chế sẽ được mô tả dựa vào các ví dụ thực hiện cụ thể được đưa ra để minh họa mà không nhằm giới hạn sáng chế.

Ví dụ 1: việc tổng hợp và đặc tính của chất lỏng ion polybromua

Ví dụ này thể hiện các kết quả nghiên cứu liên quan tới các cation chất lỏng ion có khả năng tạo ra các loại polybromua (xem Sơ đồ 1). Tác nhân chelat hóa brom (BSA) $[C_2MPyr]Br$ được sử dụng làm mẫu, và cấu trúc mạch vòng 1-alkyl-1-metylpyrrolidini ($C_2MPipBr$), chất tương tự thơm của nó, 1-etylpyridini ($[C_2Py]Br$) và chất tương tự được thế etoxy của nó, 1-(2-hydroxyetyl)pyridini ($[C_2OHPy]Br$) và các muối alkylamoni bromua ($[N_{n,n,n}]Br$) được nghiên cứu.

Sơ đồ 1

Cấu trúc					
Viết tắt	C _n MPyrBr	C _n MPipBr	C _n PyBr	C _n MIMBr	N _{n, n, n, n} Br
R =	C _{2/4/6} H _{5/9/13}	C _{2/4/6} H _{5/9/13}	C ₂ H ₅ /C ₂ OH	C _{2/4/6} H _{5/9/13}	C _{2/4/8} H _{5/9/17}

(a) *Tổng hợp* chất lỏng ion: Tetraetyl và tetrabutylamoni bromua được cung cấp từ Sigma Aldrich. Các chất lỏng ion khác được chuẩn bị bằng cách tạo bậc bốn cho amin bậc ba cần thiết nhờ bromoalkan tương ứng (Sigma Aldrich) theo các phương pháp đã biết (Burrell, A.K., et al., *The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids*. Green Chemistry, 2007. 9(5): p. 449-454).

(b) *Chuẩn bị polybromua*: Hầu hết các chất lỏng ion được nghiên cứu là các bột tinh thể màu trắng ở nhiệt độ trong phòng. Mặc dù tất cả các hợp chất ban đầu đều có thể hòa tan trong các dung dịch nước, các loại polybromua thu được tạo ra pha tách rời. Để đánh giá đặc tính của chúng trong dung dịch bằng cả phổ học Raman lẫn ¹H NMR, các chất lỏng ion được hòa tan trong hỗn hợp metanol:axetonitril (1:10) là hỗn hợp có khả năng hòa tan tất cả các chất lỏng ion được nghiên cứu và polybromua tương ứng của chúng ở các nồng độ theo yêu cầu. Các dung dịch 1 mol của chất lỏng ion được chuẩn bị trước khi bổ sung theo thể tích tuần tự brom với tỷ số mol Br₂:IL là 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6 và 1,8:1.

(c) *Phổ học Raman*: IL-polybromua được lấy mẫu con trong các ống mao dẫn thủy tinh sau mỗi lần bổ sung brom lỏng và được bịt kín bằng ngọn lửa trước khi tiến hành phổ học Raman. Phổ Raman được ghi trên phổ kế inVia Renishaw bằng cách sử dụng bộ phát hiện Ge được làm mát bằng chất lỏng. Phổ được ghi ở chế độ tán xạ ngược ở nhiệt độ trong phòng (830 nm, 1% công suất, độ phân giải 4 cm⁻¹).

Ở các nồng độ nghiên cứu, phổ biểu thị sự có mặt của các loại tri- và pentabromua. Nhằm làm rõ các tỷ lệ tương đối giữa các hợp chất này, phổ gốc được xử lý bằng kỹ thuật chỉnh khớp đỉnh Gaussian. Các vùng tích phân của các tín hiệu đã chỉnh khớp đỉnh đối với các điểm kéo giãn đối xứng của tri- và pentabromua sau đó được sử dụng để đánh giá các chất lỏng ion liên quan tới hiệu quả tạo thành polybromua (*nghĩa là*, mức độ ưu tiên của chúng về phía polybromua bậc cao hơn).

(d) *Các thử nghiệm đime hóa ^1H NMR*: Các thử nghiệm đime hóa được thực hiện theo các phương pháp đã biết (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- π 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 được bổ sung vào ống NMR có trang bị van Young, với các dung dịch 0,1 mol và 1 mol của chất lỏng ion được chọn (10% MeOD trong CD_3CN) được chuẩn bị độc lập. Các dung dịch gốc này được bổ sung tuần tự vào ống NMR trước khi ghi phổ ^1H NMR. Dịch chuyển hóa học của proton C2 của chất lỏng ion ở từng nồng độ được ghi và được chỉnh khớp với đường đẳng nhiệt đime hóa được tạo ra trước đó bởi Weber, *et al.*

(e) *Các chi tiết tính toán*: các tính toán DFT tiêu chuẩn được tiến hành nhờ kỹ thuật Gaussian 09 (Frisch, M.J., et al., *Gaussian 09, Revision C.01*, ed. I. Gaussian. 2009, Wallingford CT). Các dạng hình học thu được ở mức M05-2X/6-31G(d) phối hợp với mô hình solvat hóa liên tục SMD (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). Mô hình SMD, khi được sử dụng phối hợp với phương pháp M05-2X/6-31G(d), được chứng minh là tạo ra các năng lượng tự do của

trạng thái solvat hóa với độ lệch tuyệt đối trung bình chỉ bằng $2,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ đối với tập hợp các chất hoàn tan khác nhau trong một phạm vi rộng các dung môi không chứa nước (Marenich *et al.*). Các tham số đối với axetonitril được sử dụng phối hợp với mô hình SMD để phản ánh rõ nhất các điều kiện phản ứng thử nghiệm. Các tần số dao động của các điểm cố định được kiểm tra để đảm bảo rằng chúng tương ứng với mức tối thiểu trên mặt thế năng. Các năng lượng điểm đơn đã hiệu chỉnh thu được với thủ tục MPW-B1K với tập hợp cơ sở 6-311+G(3df,2p) (Zhao, Y. and D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. A 2004. 108: p. 6908-6918). Các tác dụng tương đối vô hướng được kết hợp vào các tính toán MPW-B1K bằng cách sử dụng thủ tục Douglas-Kroll-Hess bậc hai. Các hiệu chỉnh phân tán D3BJ được kết hợp trong tổng các năng lượng điện tử. Trong đánh giá sơ bộ này, đã thấy rằng thủ tục nêu trên tạo ra các năng lượng liên kết của bromua tương đồng nhất với các giá trị chuẩn thu được với thủ tục W1X-2 bậc cao (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). Các năng lượng dao động điểm không và các hiệu chỉnh nhiệt đối với entanpi và entropi ở 25°C (298 K), thu được từ các tần số M05-2X/6-31G(d), được kết hợp vào các năng lượng tổng (Merrick, J.P., D. Moran, and L. Radom, J. Phys. Chem. A, 2007. 111: p. 11683-11700). Tổng các năng lượng tự do MPW-B1K còn có tác dụng solvat hóa bằng cách sử dụng mô hình SMD và các tham số thu được đối với axetonitril. Tất cả các năng lượng tự do được báo cáo là các năng lượng tự do ở 25°C (298 K) được hiệu chỉnh solvat hóa (kJ mol^{-1}).

Các kết quả và thảo luận: các dung dịch chất lỏng ion tiến triển từ màu cam nhạt tới màu đỏ sẫm khi bổ sung tuần tự brom. Phổ học Raman của các dung dịch này cho thấy các loại tribromua nguyên chất với tỷ lệ $\text{Br}_2:\text{IL}$ là 0,8:1 như biểu thị bằng điểm kéo giãn đối xứng mạnh ở giá trị 160 cm^{-1} và

điểm kéo giãn không đối xứng rộng ở giá trị 197 cm^{-1} (literature, 163 and 198 cm^{-1} ; Chen, X., et al., *Raman Spectroscopic Investigation of Tetraethylammonium Polybromides*. Inorganic Chemistry, 2010. 49(19): p. 8684-8689). Với sự bổ sung sau đó brom, sự phát triển của các loại pentabromua (được biểu thị bằng điểm kéo giãn không đối xứng rộng ở giá trị 208 cm^{-1} và điểm kéo giãn đối xứng nhọn ở giá trị 256 cm^{-1} : literature; 210 and 253 cm^{-1} ; Chen *et al.*) được quan sát thấy đối với tất cả các chất lỏng ion. Một ví dụ về phổ Raman đối với hệ $[\text{C}_2\text{MPyr}]\text{Br}_n$ được thể hiện trên Fig.3, với các độ cao đỉnh được chuẩn hóa đối với đỉnh đối xứng tribromua để minh họa sự phát triển của anion pentabromua theo sự gia tăng của nồng độ brom. Tỷ số mol của $\text{Br}_5^-/\text{Br}_3^-$ xác định ‘hiệu quả tạo thành polybromua’ và được sử dụng để thiết lập các đồ thị theo Fig.4(a) tới Fig.4(c).

Fig.4(a) tới Fig.4(c) là các đồ thị thể hiện độ chọn lọc đối với các loại bromua bậc cao hơn phụ thuộc vào nồng độ của Br_2 . Đối với các loại chất lỏng ion được nghiên cứu, các chất tương tự thơm $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$ và $[\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}$ là các cation thực hiện chức năng kém nhất, trong khi tetraalkylamoni và pyrrolidini và pyridini được thế butyl là các cation thực hiện chức năng tốt nhất. Các cation có đặc tính vừa phải là pyrrolidini và pyridini mạch dài (C_6) và mạch ngắn (C_2) đều tạo ra các trị số tương tự nhau.

Để xác định hiệu quả của sự hình thành polybromua trong các chất lỏng ion (IL) khác nhau, tỷ số của Br_5^- đối xứng so với Br_3^- đối xứng kéo giãn trong phổ Raman được xác định, với lý do là một chất lỏng ion (IL) có khả năng tạo ra và làm ổn định polybromua bậc cao hơn càng tốt thì nó càng có hiệu quả khi sử dụng làm tác nhân chelat hóa. Các dải hấp thụ của polybromua bậc cao hơn (Br_7^- , Br_9^- , v.v.) xuất hiện ở các số sóng rất gần nhau, nghĩa là khó có thể thu được các tỷ số rõ ràng của từng polybromua, và như vậy các tỷ số khác không được xác định. Theo Fig.5(a), rõ ràng là các loại cation nhất định được cải thiện về khả năng tạo ra các loại polybromua.

Ví dụ, các cation $[C_4MPyr]^+$ và $[N_{4444}]^+$ có khả năng lớn nhất trong số các cation được nghiên cứu để tạo ra và ổn định hóa các loại polybromua bậc cao hơn trong dung dịch, tiếp đó là các cation $[N_{2222}]^+$, $[C_4MPip]^+$, $[N_{8884}]^+$, $[C_2MPip]^+$, và $[C_2Mpyr]^+$. Việc kết hợp nhóm các loại cation khác nhau cho phép thu được thông tin về ảnh hưởng của độ dài của mạch alkyl đối với polybromua (Fig.5(b)). Trong mọi trường hợp, dẫn xuất mạch dài nhất được thực hiện kém hiệu quả nhất, dẫn xuất butyl thực hiện hiệu quả nhất và chất tương tự etyl có hiệu quả trung bình.

Các quan sát nêu trên cho phép kết luận rằng các cation có điện tích khuếch tán thấp hơn và độ dài vừa phải của các mạch thế alkyl tạo ra theo cách có lợi các loại polybromua bậc cao hơn. Có thể đưa ra giả thuyết là các quan sát này bắt nguồn từ kết hợp của cường độ tương đối của các tương tác cation-anion và cặp ion tự lắp ghép trong dung dịch. Các giả thuyết này được kiểm tra lần lượt bởi các tính toán DFT của năng lượng liên kết ion, và các thử nghiệm đime hóa 1H NMR.

Các tính toán DFT được thực hiện để định lượng cường độ của các tương tác cặp ion Q-Br được sử dụng ở đây làm giải pháp cải thiện hiệu quả tạo thành polybromua. Năng lượng liên kết tính toán được tạo ra tương quan hợp lý với hiệu quả quan sát được bằng thử nghiệm. Các năng lượng tự do MPW-B1K pha ngưng tụ của liên kết được liệt kê trên Bảng 1 và đồ thị biểu diễn các giá trị này theo hiệu quả tạo thành polybromua được thể hiện trên Fig.6. Các chất lỏng ion (IL) có lợi với polybromua bậc cao hơn nói chung được quan sát thấy đối với các chất lỏng ion (IL) có năng lượng tự do cao hơn của liên kết (Fig.6), nghĩa là, các cặp ion được liên kết yếu hơn.

Xu hướng này được gán cho ‘mức độ khả dụng’ của anion bromua. Các cặp ion có các năng lượng liên kết dương hơn là các cặp ion được liên kết yếu hơn, và ảnh hưởng điện tử nhỏ hơn của cation đối với anion bromua do đó có thể được dự kiến. Điều này cho phép ion bromua có thể cho ảnh

hưởng lớn hơn từ HOMO của nó tới LUMO của các phân tử brom đi vào mà không có sự cạnh tranh trong quá trình ghép cặp ion. Các điện tích khuếch tán, chẳng hạn điện tích khuếch tán của các cation pyridini và imidazoli, là không mong muốn vì chúng ‘tiêu thụ’ điện tích của anion bromua, vì thế làm cho các phân tử brom trở nên kém khả dụng hơn để được chelat hóa nhờ muối bromua. Ngược lại, các điện tích điểm dương được tính toán liên quan tới liên kết yếu hơn, và vì thế gây ra ảnh hưởng ít hơn đối với anion bromua, nhờ đó loại bỏ nó một cách hữu hiệu đối với sự hình thành polybromua.

Xu hướng của năng lượng liên kết với đặc tính nêu trên nói chung hợp lý, nhưng các tính toán không giải thích đầy đủ về đặc tính tương đối thấp của $[C_6MIM]Br$ và $[C_6MPip]Br$. Đặc tính của chúng được cho là do các hiệu quả cấu trúc khác. Một đề xuất giải thích rằng điều này liên quan tới khả năng tự lắp ghép của các cặp ion chất lỏng ion (IL) trong dung dịch.

Để giải thích các đặc tính “ngoài xu hướng” của $[C_6MIM]Br$ và $[C_6MPip]Br$, một loạt các thử nghiệm làm loãng 1H NMR được thực hiện tiếp sau trạng thái dime hóa của các cặp ion chất lỏng ion (IL), và nhờ đó định lượng mức độ tự lắp ghép của chúng trong dung dịch. Dịch chuyển hóa học 1H đối với các proton C2 tương ứng của các cation được ghi và được biểu diễn bằng đồ thị theo nồng độ chất trước khi chỉnh khớp với đường đẳng nhiệt dime hóa (một ví dụ được thể hiện trên Fig.7). Thủ tục này cho phép xác định hằng số liên kết dime hóa (K_d), các giá trị năng lượng tự do Gibbs (ΔG_d) và các dịch chuyển hóa học giới hạn của cặp ion và dime (δ_{ip} và δ_d) (Bảng 1).

Bảng 1. Tóm tắt về các tính toán năng lượng liên kết và dữ liệu chuẩn độ ^1H NMR (ở nhiệt độ 26,85°C (300K), MeOD:CD₃CN (1:10)).

Hợp chất	$\Delta G_{B.E.}$ (kJ mol ⁻¹)	K_a	ΔG_{dim} (kJ)	$\Delta\delta_{2H}$ (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 OHPy]Br	-10,2	172 ± 24	-12,8	1,46

Các kết quả trên Bảng 1 cho thấy xu hướng cao liên quan tới việc đime hóa của các cation với các nhóm thơm hoặc các alkyl mạch dài, xu hướng này phù hợp với ảnh hưởng như đã mô tả trên đây của các tương tác π giữa monome, hoặc ảnh hưởng gia tăng của các tương tác kỵ nước giữa các phân tử. Xu hướng dễ dàng đime hóa tỷ lệ nghịch với hiệu quả tạo thành polybromua, vì thế chứng tỏ rằng các cặp ion được phân ly tự do có nhiều khả năng tạo thành các loại polybromua bậc cao hơn. Như vậy, khi ảnh hưởng năng lượng liên kết không giải thích đầy đủ về đặc tính của hợp chất là BSA, độ bền của chúng liên quan tới trạng thái đime hóa cũng có thể là yếu tố quan trọng. Điều này có thể được quy cho mức độ khả dụng steric giảm của anion bromua trong các chất lỏng ion liên kết mức cao, điều này

giới hạn không cho các phân tử brom đi vào bị chelat hóa bởi các anion bromua.

Trái lại, trong trường hợp các muối alkylamoni bromua, các năng lượng dime hóa giảm theo sự gia tăng của độ dài mạch, điều này không tương ứng trực tiếp với đặc tính chelat hóa brom nêu trên của thứ tự tetrabutyl > tetraetyl > trioctylbutyl. Mặc dù đặc tính dime hóa có ảnh hưởng nhất định đến các đặc tính chelat hóa brom của các chất lỏng ion, quan sát bằng thử nghiệm này gợi ý rằng năng lượng liên kết của cặp ion có khả năng là ảnh hưởng chiếm ưu thế hơn đối với đặc tính chelat hóa brom của cation, đặc biệt là đối với các cation alkylamoni.

Ví dụ 2: tổng hợp các gel ion bằng cách sử dụng các tác nhân gel hóa polyme

Các đánh giá chung: Các hóa chất sau đây được sử dụng khi được tiếp nhận: poly(etylen oxit) (M_n 1000000; PEO), poly(vinyliden florua-co-hexaflopropylen) (av. $M_w \sim 455000$, PVdF-HPF), kẽm bromua dehydrat, kẽm nitrat hexahydrat, brom.

Các chất lỏng ion sau đây (IL) được chuẩn bị bằng cách áp dụng các phương pháp tiêu chuẩn đã biết: *N*-octylpyridini bromua ($[C_8Py]Br$), *N*-octylpyridini bis(triflometansulfonyl)imit ($[C_8Py]NTf_2$), octyltributylphosphoni bromua ($[P_{8, 4, 4, 4}]Br$), tetrabutylphosphoni bromua ($[P_{4, 4, 4, 4}]Br$), 1-butyl-3-metylimidazoli bromua ($[BMIM]Br$), 1-butyl-3-metylimidazoli bis(triflometansulfonyl)imit ($[BMIM]NTf_2$), 1-butyl-2, 3-dimetylimidazoli bromua ($[BDMIM]Br$), 1-butyl-2, 3-dimetylimidazoli bis(triflometansulfonyl)imit ($[BDMIM]NTf_2$).

Phương pháp chung: Dung dịch gồm chất lỏng ion (500 mg) trong axeton (4 mL) được bổ sung polyme theo yêu cầu (50 mg (10% theo trọng lượng) hoặc 100 mg (20% theo trọng lượng)). Thử huyền phù thu được gia nhiệt ở nhiệt độ 60°C kết hợp khuấy liên tục cho đến khi dung dịch trở thành đồng nhất. Dung dịch thu được sau đó được gạn vào một khuôn phù hợp và

sau đó được đặt lên một bề mặt gia nhiệt ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) để cho phép axeton có thể bay hơi từ từ trong một quá trình kéo dài vài giờ. Gel ion thu được sau đó được lấy thận trọng ra khỏi khuôn bằng kẹp.

Gel hóa $[\text{C}_8\text{Py}]\text{NTf}_2$ với 20% theo trọng lượng poly(etylen oxit) (PEO): Gel ion thu được tạo ra ở dạng gel trong suốt và rất dính khi tiếp xúc, và hóa ra là một chất lỏng cực nhớt, chứ không phải là màng tự đỡ.

Gel hóa $[\text{P}_{8444}]\text{Br}$ với 20% theo trọng lượng PEO: Gel ion thu được tạo ra ở dạng gel trắng đục có độ bền đàn hồi tốt. Khi 10% theo trọng lượng của polyme này được sử dụng, thu được polyme không phù hợp để chelat hóa đầy đủ IL.

Gel hóa octyltributylphosphoni phosphoni bromua với PEO: Dung dịch gồm poly(etylen oxit) (M_n 1000000) (100 mg) trong etyl axeta (10 mL), đã được gia nhiệt ở nhiệt độ 60°C để tạo điều kiện thuận lợi cho việc hòa tan polyme, được bổ sung octyltributylphosphoni bromua (500 mg) trong etyl axeta (5 mL). Dung dịch thu được gia nhiệt ở nhiệt độ 60°C kết hợp khuấy liên tục cho đến khi dung dịch này trở thành đồng nhất hoàn toàn. Sau đó, dung môi được loại bỏ bằng cách dẫn luồng nitơ khô qua nó. Chất thu được là chất nhớt đàn hồi màu trắng.

Gel hóa $[\text{C}_8\text{Py}]\text{NTf}_2$ với 10% theo trọng lượng poly(vinyliden florua-co-hexafloropropilen) (PVdF-HFP): Gel ion thu được có màu hơi đục có độ bền thấp, nhưng vẫn là một màng tự đỡ.

Gel hóa $[\text{C}_8\text{Py}]\text{NTf}_2$ với PVdF-HFP 20% theo trọng lượng: Gel ion thu được có màu hơi đục có độ bền tốt.

Gel hóa $[\text{BMIM}]\text{NTf}_2$ với PVdF-HFP 20% theo trọng lượng: Gel ion thu được có màu hơi đục có độ bền tốt.

Gel hóa $[\text{BDMIM}]\text{NTf}_2$ với PVdF-HFP 20% theo trọng lượng: Gel ion thu được có màu hơi đục có độ bền tốt.

Gel hóa $[C_8Py]Br$ với PVdF-HFP 20% theo trọng lượng: Gel ion thu được có màu đục và mờ có độ bền tốt.

Gel hóa $[P_{8,4,4,4}]Br$ với PVdF-HFP 20% theo trọng lượng: Gel ion thu được có màu hơi đục có độ bền tốt.

Gel hóa $[P_{4,4,4,4}]Br$ với PVdF-HFP 20% theo trọng lượng: Gel ion thu được có màu hơi đục trông như chất lỏng ion kết tinh trên các bề mặt (IL là chất rắn ở nhiệt độ trong phòng). Gel này tan rã và các hạt nước xuất hiện trên bề mặt khi để ở nhiệt độ trong phòng.

Gel hóa $[BMIM]Br$ với PVdF-HFP 20% theo trọng lượng: Gel ion thu được có màu đục và mờ có độ bền tốt.

Ví dụ 3: Kết hợp Zn^{2+} vào các gel

Phương pháp chung: Dung dịch gồm chất lỏng ion (500 mg) trong axeton (4 mL) được bổ sung polyme theo yêu cầu (50 mg (10% theo trọng lượng) hoặc 100 mg (20% theo trọng lượng)) và muối kẽm ($ZnBr_2$ hoặc $Zn(NO_3)_2$). Thỏi huyền phù thu được gia nhiệt ở nhiệt độ $60^\circ C$ kết hợp khuấy liên tục cho đến khi dung dịch trở thành đồng nhất. Dung dịch thu được sau đó được gạn vào một khuôn phù hợp và sau đó được đặt lên một bề mặt gia nhiệt ($\sim 50^\circ C$) để cho phép axeton có thể bay hơi từ từ trong một quá trình kéo dài vài giờ. Gel ion thu được sau đó được lấy thận trọng ra khỏi khuôn bằng kẹp.

Gel hóa $[C_8Py]NTf_2$ với PEO 10% theo trọng lượng và $ZnBr_2$ 5% theo trọng lượng: thu được chất có độ nhớt cao và trong suốt. Không quan sát thấy sự tạo thành gel.

Gel hóa $[C_8Py]NTf_2$ với PVdF-HFP 10% theo trọng lượng và $ZnBr_2$ 5% theo trọng lượng: thu được gel ion dạng đục có độ bền nhỏ.

Gel hóa $[C_8Py]NTf_2$ với PEO 10% theo trọng lượng và $Zn(NO_3)_2$ 5% theo trọng lượng: thu được chất có độ nhớt cao và trong suốt. Không quan sát thấy sự tạo thành gel.

Gel hóa $[C_8Py]NTf_2$ với PVdF-HFP 10% theo trọng lượng và $Zn(NO_3)_2$ 5% theo trọng lượng: thu được gel hơi đục với độ bền tương tự với độ bền thu được khi sử dụng $ZnBr_2$.

Gel hóa $[C_8Py]NTf_2$ với PEO 10% theo trọng lượng và $Zn(NO_3)_2$ 10% theo trọng lượng: thu được gel dạng đục, khi được lấy đi, cho thấy nhiều IL ở bên dưới lớp dẻo và không được kết hợp vào.

Gel hóa $[C_8Py]NTf_2$ với PVdF-HFP 10% theo trọng lượng và $Zn(NO_3)_2$ 10% theo trọng lượng: thu được gel hơi đục dường như dễ gãy hơn nhiều so với thu được khi sử dụng muối kẽm 5% theo trọng lượng.

Ví dụ 4: Xử lý chelat hóa brom các gel ion bằng Br_2

Phương pháp chung: Các gel ion tương ứng (trong các đĩa có nắp) được bổ sung dung dịch hexan chứa Br_2 (17 mL trong 2 mL hexan, 10% theo trọng lượng). Đĩa có nắp được đậy bằng một kính quan sát để ngăn ngừa hiện tượng bay hơi và dung dịch có thể được để khoảng 5 phút trước khi được lấy đi. Các gel ion thu được lúc này có màu cam sáng và các dung dịch hexan là không màu. Một phần nhỏ của gel ion sau đó được lấy đi để xác định đặc tính bằng phổ học Raman. Quá trình này được lặp lại tối đa 3 lần đối với các gel sau: $[P_{8, 4, 4, 4}]Br/PVdF-HFP$ 20% theo trọng lượng, $[P_{4, 4, 4, 4}]Br/PVdF-HFP$ 20% theo trọng lượng, $[C_8Py]Br/PVdF-HFP$ 20% theo trọng lượng, và $[BMIM]Br/PVdF-HFP$ 20% theo trọng lượng.

Đối với gel $[C_8Py]Br/PVdF-HFP$ 20% theo trọng lượng, một lượng lớn của IL/polybromua tách ra khỏi mạng polyme. Hiện tượng này ít hơn đáng kể đối với hệ $[P_{8, 4, 4, 4}]Br/PVdF-HFP$ 20% theo trọng lượng. Hệ $[BMIM]Br/PVdF-HFP$ 20% theo trọng lượng không có hiện tượng tách IL ra khỏi mạng polyme. Đối với hệ $[P_{4, 4, 4, 4}]Br/PVdF-HFP$ 20% theo trọng lượng sau khi 10% theo trọng lượng Br_2 được bổ sung, dường như IL đã được dịch chuyển ra khỏi mạng gel và kết tinh trên bề mặt của gel.

Phổ học Raman của tất cả các gel sau khi bổ sung Br_2 (lên đến 30% theo trọng lượng) cho thấy sự tạo thành của riêng $[\text{Br}_3]^-$. Không quan sát thấy các loại polybromua bậc cao hơn. Điều này hiện được cho là kết quả của trạng thái giới hạn cấp nano của IL ngăn không cho Br_2 khuếch tán vào các ô trống và, khi hiện tượng này xảy ra, kích thước của ô trống có thể trở thành quá nhỏ để cho phép tạo thành các loại polybromua bậc cao hơn.

Ví dụ 5: Cụm lắp ráp của các màng chất lỏng ion (IL) được gel hóa trên các điện cực giấy than

Acquy gel ion kẽm bromua mẫu được lắp ráp từ điện cực ‘phía kẽm’ và điện cực ‘phía brom’. Điện cực ‘phía kẽm’ được làm bằng $[\text{C}_8\text{Py}]\text{NTF}_2$ chất lỏng ion, được gel hóa bằng PVdF-HFP 20% theo trọng lượng với $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 10% theo trọng lượng được hòa tan là nguồn kẽm (xem Fig.8). Điện cực ‘phía brom’ được làm bằng chất lỏng ion $[\text{P}_{8,4,4,4}]\text{Br}$ được gel hóa bằng PVdF-HFP 20% theo trọng lượng chứa ZnBr_2 8,8% theo trọng lượng được hòa tan là nguồn nguồn brom (xem Fig.9). Các gel được tạo ra quanh điện cực giấy than có diện tích bề mặt hình học là 4 cm^2 , được gắn chặt vào bộ ổn áp bằng dây bạc.

Pin thử nghiệm bao gồm hai điện cực gel ion được kiểm tra bằng phép đo điện lượng theo chu kỳ và điện phân điện thế không đổi (CPE) để mô phỏng một chu kỳ nạp điện và phóng điện.

Ví dụ 6: Phép đo điện lượng theo chu kỳ (CV) của cụm lắp ráp theo ví dụ 5

Để tìm ra khoảng điện thế cần được sử dụng trong bước nạp điện mô hình, phép đo điện lượng theo chu kỳ (CV) hai điện cực được thiết lập, với phía brom như được mô tả theo Ví dụ 5 được thiết lập làm điện cực làm việc và phía kẽm như được mô tả theo Ví dụ 5 là điện cực đối và giả chuẩn. Các kết quả đối với thử nghiệm CV bốn đường quét được thể hiện trên Fig.10. Một yếu tố quan trọng cần lưu ý là dòng điện dương không thể hiện quá trình oxy hóa, mà là quá trình ‘oxy hóa-khử’. Với thiết lập nêu trên, điện thế dương

đầu vào ‘nạp điện’ acquy, vì thế tất cả các sự kiện quan sát thấy trong khoảng dương có thể là phản ứng oxy hóa hoặc khử. Điện thế trên trục hoành vì thế là điện thế tương đối giữa từng nửa pin.

Trên đường quét thứ nhất (xem đường nét đứt đậm trên Fig.10) chỉ những quá trình oxy hóa-khử rất nhỏ có thể được quan sát thấy theo chiều dương. Theo chiều âm, tín hiệu lớn ở mức -3 V (e) có thể được quan sát thấy. Đây là kết quả của chất chelat hóa mạnh được tạo ra từ bước nạp điện. Trên đường quét thứ hai (xem đường liền nhạt trên Fig.10) ba đỉnh riêng biệt (a, b và c) được quan sát thấy trong giai đoạn ‘nạp điện’. Các đỉnh này hiện được cho là do hiện tượng kết tủa kẽm và hai bước oxy hóa bromua khác nhau có thể xảy ra do cơ chế ECE (oxy hóa bromua và tribromua) hoặc do hiện tượng oxy hóa của ZnBr_2 và chất lỏng ion bromua. Trên đường quét quay về, một tín hiệu khác (d) được quan sát thấy, và có khả năng liên quan tới quá trình oxy hóa-khử, a.

Đối với các đường quét thứ ba và thứ tư (lần lượt là đường chấm-gạch và đường chấm-chấm trên Fig.10), dòng điện đỉnh của quá trình a suy giảm, trong khi dòng điện đỉnh của quá trình b và c gia tăng. Các thử nghiệm bổ sung cần được thực hiện để khẳng định nguồn của các tín hiệu này.

Ví dụ 7: quá trình nạp điện/phóng điện acquy của cụm lắp ráp theo Ví dụ 5 bằng kỹ thuật điện phân điện thế không đổi (CPE)

Các đồ thị thể hiện quá trình nạp điện theo thời gian đối với pin thử nghiệm đã mô tả theo Ví dụ 5 được thể hiện trên Fig.11. Đối với giai đoạn nạp điện, điện thế bằng + 3,0 V được cấp như được xác định trong các phép đo điện lượng theo chu kỳ (CV) theo Ví dụ 6. Để tiêu thụ hoàn toàn kẽm nitrat được hòa tan trong gel ion, đã tính toán được rằng mức 32 C sẽ cần phải vượt qua. Như vậy, mức nạp điện 50% (tương đương với mức 16 C) đạt được sau 35 phút (xem đồ thị trái trên Fig.11). Đồ thị phải trên Fig.11 thể hiện đường cong phóng điện mẫu thu được bằng cách thiết lập điện thế bằng

0 V qua acquy thử nghiệm. Dòng điện dẫn ở bước này ở mức tối thiểu, với mức nhỏ hơn 1 C sau 18 phút của thời gian ‘phóng điện’, gần như tương đương với 6% mức trở về của các chất có đáp ứng điện.

Các điện cực sau khi nạp điện được thể hiện trên Fig.12 (điện cực ‘phía kẽm’) và Fig.13 (điện cực ‘phía brom’), trong đó cho thấy sự tạo ra một lượng đáng kể của brom/polybromua (là phần bóng được biểu thị các các mũi tên trên Fig.13) để khẳng định hiện tượng chelat hóa các loại polybromua trong lớp gel chất lỏng ion.

Ví dụ 8: Cụm lắp ráp của các màng chất lỏng ion (IL) được gel hóa trên các điện cực lưới titan và acquy thu được

Theo ví dụ này, các hóa chất sau đây được sử dụng: Poly(vinyliden diflorua-hexafluoropropylen) (PVdF-HFP) (Aldrich, $M_w \sim 455000$), kẽm triflat (Aldrich), lithi bromua (Aldrich), brom (Panreac), 1-metyl-3-octylimidazoli bromua ([OMIM]Br), và 1-metyl-3-octylimidazoli bis(triflometansulfonyl)imit ([OMIM]NTf₂). Các điện cực lưới titan được cung cấp từ NMT Electrodes (Perth, Australia) và được làm sạch bằng cách sử dụng HNO₃ 6 M và được pha loãng với nước trước khi sử dụng.

Các khuôn Teflon[®] được thiết kế và được chế tạo ở đại học Sydney. Các khuôn này được thiết kế sao cho từng nửa pin, bao gồm gel lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với điện cực lưới titan, có thể được chuẩn bị tách rời (xem Fig.14). Khi gel đã ‘hóa cứng’, các nửa pin có thể được ép vào nhau và được bịt kín để cho phép phân tích điện hóa bằng cách sử dụng bộ ổn áp eDAQ (xem Fig.15). Các nửa pin được mô tả theo ví dụ này ở dạng ‘điện cực kẽm’ (nghĩa là, điện cực tại đó các ion kẽm bị khử trong khi nạp điện hoặc kẽm bị oxy hóa trong khi phóng điện) hoặc ‘điện cực brom’ (nghĩa là, điện cực tại đó các ion brom bị oxy hóa trong khi nạp điện hoặc brom bị khử trong khi phóng điện).

Bảng 2 thể hiện thành phần của các gel ion được sử dụng để chuẩn bị các acquy theo ví dụ này để thử nghiệm. Các gel ion chứa 10% theo trọng lượng tác nhân gel hóa polyme được chuẩn bị theo phương pháp sau:

Poly(vinyliden diflorua-hexafloropropylene) (PVdF-HFP) (150 mg) được xử lý trong CH_3CN (7 mL) ở nhiệt độ 65°C cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất trong suốt. Đối với gel ion sẽ được sử dụng trên điện cực kẽm, dung dịch PVdF-HFP được bổ sung vào hỗn hợp của chất lỏng ion $[\text{OMIM}]\text{NTf}_2$ (1,5 g) và $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (150 mg, 10% theo trọng lượng dựa trên IL) trong axetonitril và hỗn hợp sau đó được gia nhiệt ở nhiệt độ 65°C kết hợp khuấy liên tục cho đến khi dung dịch trở thành đồng nhất. Đối với gel ion sẽ được sử dụng trên điện cực gel ion bromua, dung dịch PVdF-HFP được bổ sung vào hỗn hợp có tỷ lệ 50:50 của các chất lỏng ion $[\text{OMIM}]\text{NTf}_2$ (0,75 g) và $[\text{OMIM}]\text{Br}$ (0,75 g) và LiBr (71 mg, 4,7% theo trọng lượng dựa trên chất lỏng ion, các dung dịch tương đương 2 M dựa trên $\text{Zn}(\text{OTf})_2$) trong axetonitril và hỗn hợp này sau đó được gia nhiệt ở nhiệt độ 65°C kết hợp khuấy liên tục cho đến khi dung dịch trở thành đồng nhất. Trong cả hai trường hợp, axetonitril được loại bỏ cho đến khi thể tích của dung dịch xấp xỉ bằng 3mL. Các dung dịch thu được sau đó được rót vào các khuôn tương ứng chứa được lưới titan. Tiếp đó, các gel được để đông cứng và dung môi thừa được làm bay hơi ở nhiệt độ xung quanh (từ 22 tới 25°C) trong 2 giờ. Sau đó, hai nửa pin của acquy được ép vào nhau sao cho bề mặt của gel trên điện cực kẽm gần như tiếp xúc hoàn toàn với bề mặt của gel trên điện cực brom và các nửa pin đã ép với nhau được cố định chắc chắn tại chỗ để thử nghiệm. Độ dày của lớp gel trên từng điện cực lưới titan xấp xỉ từ 3 tới 5mm. Bằng cách sử dụng kỹ thuật này, khoảng cách giữa các điện cực thu được từ 6 tới 10mm.

Trong trường hợp Br_2 được bổ sung vào điện cực gel ion bromua, các dung dịch tương đương 0,1 M (dựa trên tổng nồng độ Br^-) được sử dụng. Br_2 được bổ sung sau khi loại bỏ CH_3CN với thể tích xấp xỉ 3 mL. Trong trường

hợp các thể không đồng nhất bất kỳ được tạo ra trong gel sau khi bổ sung Br_2 , dung dịch được gia nhiệt lại đến nhiệt độ 65°C để làm nở polyme.

Chế độ thử nghiệm điện hóa liên quan tới việc thu nhận ba phép đo điện lượng theo chu kỳ trước khi nạp điện, hai chu kỳ nạp điện-phóng điện (20 phút cho mỗi chu kỳ) và, sau cùng, ba phép đo điện lượng theo chu kỳ. Các kết quả của thử nghiệm điện hóa được thể hiện trên Bảng 3 dưới đây đối với mỗi một trong số các pin từ 1 tới 6 đã được mô tả trên Bảng 2 và theo các hình vẽ từ Fig.16 tới Fig.21.

Bảng 2. Thành phần của các gel ion được sử dụng đối với các pin thử nghiệm của các acquy Zn-Br khác nhau.

Pin	Điện cực gel ion Zn	Nguồn Zn	Điện cực gel ion Br	Nguồn bromua	Phụ gia điện cực gel ion Br
1	[OMIM]NTf ₂ + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	Zn(OTf) ₂ 10% theo trọng lượng	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	—	—
2	[OMIM]NTf ₂ + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	Zn(OTf) ₂ 10% theo trọng lượng	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	LiBr 4,7% theo trọng lượng	—
3	[OMIM]NTf ₂ + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	Zn(OTf) ₂ 10% theo trọng lượng	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	LiBr 4,7% theo trọng lượng	Br ₂ 3,8% theo trọng lượng
4	[OMIM]NTf ₂ + PVdF-HFP 20% theo trọng lượng	Zn(OTf) ₂ 10% theo trọng lượng	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP 20% theo trọng lượng	LiBr 4,7% theo trọng lượng	—
5	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	Zn(OTf) ₂ 5% theo trọng lượng + LiBr 2,35% theo trọng lượng	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	LiBr 2,35% theo trọng lượng + Zn(OTf) ₂ 5% theo trọng lượng	—
6	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	Zn(OTf) ₂ 5% theo trọng lượng + LiBr 2,35% theo trọng lượng	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP 10% theo trọng lượng	LiBr 2,35% theo trọng lượng + Zn(OTf) ₂ 5% theo trọng lượng	Br ₂ 1,9% theo trọng lượng trong cả hai gel

Như vậy, từ Bảng 2 có thể quan sát thấy rằng:

Pin 1 không chứa bổ sung các loại Br^- trong điện cực gel ion bromua;

Pin 2 chứa Br^- trong điện cực gel ion bromua;

Pin 3 chứa Br^- và Br_2 trong điện cực gel ion bromua;

Pin 4 chứa bổ sung PVdF-HFP trong cả hai gel ion (20% theo trọng lượng so với 10% theo trọng lượng);

Pin 5 chứa các gel giống nhau trên cả hai điện cực (với các phụ gia Zn^{2+} và Br^- trong cả hai gel);

Pin 6 chứa gel giống nhau trên cả hai điện cực cùng với 1,9% theo trọng lượng Br_2 trong cả hai gel (điều này giống như thành phần acquy dòng oxy hóa-khử truyền thống).

Bảng 3: thử nghiệm điện hóa của các pin 1-6 theo Bảng 2.

Pin	Điện thế đỉnh CV (mA)		Q @ 20 phút nạp điện (mA.s^{-1})		Q @ 20 phút phóng điện (mA.s^{-1})	
	Trước nạp điện	Sau nạp điện	Chu kỳ 1	Chu kỳ 2	Chu kỳ 1	Chu kỳ 2
1	15,6 @ 3,5 V	5,43 @ 2,36 V	3866	3657 (95%)	-2316 (60%)	-1732 (47%)
2	31,7 @ 3,2 V	9,42 @ 2,87 V	6993	8590 (122%)	-4084 (58%)	-4666 (54%)
3	19,6 @ 3,4 V	7,82 @ 3,3 V	9234	7763 (84%)	-5823 (63%)	-3725 (48%)
4	8,36 @ 3,5 V	6,52 @ 3,3 V	3024	3175 (105%)	-1606 (53%)	-1735 (55%)
5	5,25 @ 3,3 V	3,52 @ 3,5 V	1173	1157 (99%)	-6,65 (0,6%)	-2,28 (0,2%)
6	16,36 @ 3,2 V	5,79 @ 3,3 V	5489	3643 (66%)	-22 (0,4%)	-26 (0,7%)

Theo Bảng 3, có thể thấy rằng pin 2 có đặc tính làm việc tốt nhất trong số các bộ pin. Pin này có khả năng đạt được mức nạp điện cao trong chu kỳ thứ hai (122% mức nạp điện của chu kỳ nạp điện thứ nhất dài 20 phút). Trong thử nghiệm này, hai chu kỳ phóng điện đạt được là 58 và 54% mức phóng điện trong 20 phút (xem Fig.22).

Trái lại, các bộ pin chỉ có một gel (các pin 5 và 6) có đặc tính phóng điện kém hơn trong giai đoạn phóng điện dài 20 phút, nghĩa là thấp hơn 1% ở cả hai pin đối với hai chu kỳ.

Yêu cầu bảo hộ

1. Pin điện hóa bao gồm:

màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất (15) tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất (15) này có chất lỏng ion thứ nhất được đóng bao bên trong một nền gel thứ nhất; và

màng lỏng ion được gel hóa thứ hai (20) tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ hai (20) này có chất lỏng ion thứ hai được đóng bao bên trong một nền gel thứ hai;

trong đó các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai (15, 20) tiếp xúc với nhau, và

trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất (15) còn có chất oxy hóa-khử hòa tan, trong đó chất oxy hóa-khử hòa tan này là halogen.

2. Pin điện hóa theo điểm 1, trong đó pin điện hóa này có một trong hai hoặc cả hai đặc điểm:

(i) một trong số hoặc cả chất lỏng ion thứ nhất và thứ hai chứa một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm anion halogen, sulfonylmit, carboxylat, và phosphat flo hóa; và

(ii) một trong số hoặc cả chất lỏng ion thứ nhất và thứ hai chứa một hoặc nhiều cation được chọn từ nhóm bao gồm cation alkylpyridini, dialkylimidazoli, dialkylpyrolidini, tetraalkylphosphoni, và tetraalkylamoni.

3. Pin điện hóa theo điểm 2, trong đó các bề mặt dẫn điện thứ nhất và thứ hai là các điện cực trơ.

4. Pin điện hóa theo điểm 3, trong đó từng điện cực trơ độc lập có một hoặc nhiều thành phần trong số: graphit (cacbon), các ống nano cacbon được thêm phụ gia, các ống nano cacbon không thêm phụ gia, lá graphit được thêm phụ gia, lá graphit không thêm phụ gia, composit lá graphit, giấy than, platin, vàng, hoặc titan.

5. Pin điện hóa theo điểm 3, trong đó bề mặt dẫn điện thứ nhất là anot (10), và bề mặt dẫn điện thứ hai là catot (25).

6. Pin điện hóa theo điểm 1, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai (15, 20) có đặc tính không thể trộn lẫn khi tiếp xúc với nhau.

7. Pin điện hóa theo điểm 1, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất (15) và/hoặc thứ hai (20) có độ dày nằm trong khoảng từ 50µm tới 10mm.

8. Pin điện hóa theo điểm 1, trong đó chất lỏng ion được đóng bao thứ nhất và/hoặc thứ hai có ít nhất một trong số các đặc điểm:

(i) một hoặc nhiều anion được chọn từ nhóm bao gồm bromua, clorua, iodua, bis(triflometyl-sulfonyl)imit, bis(flosulfonyl)imit, axetat, propionat, pentanoat, hexanoat, hexaflophosphat, và tris(pentaflo)triflophosphat; và

(ii) một hoặc nhiều cation được chọn từ nhóm bao gồm 1-butylpyridini, 1-octylpyridini, 1-(2-hydroxyetyl)pyridini, 1-etyl-3-metylimidazoli, 1-butyl-3-metylimidazoli, 1-pentyl-3-metylimidazoli, 1-hexyl-3-metylimidazoli, 1-(2-metoxetyl)-3-metylimidazoli, 1-(1-metoxymetyl)-3-metylimidazoli, 1-metyl-3-octylimidazoli, 1-metyl-1-etylpyrolidini, 1-metyl-1-butylpyrolidini, 1-metyl-1-hexylpyrolidini, 1-(2-metoxetyl)-1-metylpyrolidini, 1-(1-metoxymetyl)-1-metylpyrolidini, tetrabutylphosphoni, tributylloctylphosphoni, tributyl(2-metoxetyl)phosphoni, tributyl-tert-butylphosphoni, tributyl(1-metoxymetyl)phosphoni, tetraethylamoni, tetrabutylamoni, tributylloctylamoni, tributyl(2-metoxetyl)amoni, tributyl(1-metoxymetyl)amoni, và tributyl-tert-butylamoni.

9. Pin điện hóa theo điểm 1, trong đó nền gel thứ nhất và thứ hai này được làm bằng chất gel hóa được chọn từ một hoặc nhiều thành phần trong số: hợp chất hữu cơ thế hydroxy, polysacarit, dipeptit, protein, polyme, poly(vinyliden florua-co-hexaflopropylen) polyme, các ống nano cacbon, lá graphit không thêm phụ gia hoặc có thêm phụ gia, các hạt nano hình cầu silica chức năng hóa, và sol-gel silica.

10. Pin điện hóa theo điểm 1, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ hai (20) còn có chất oxy hóa-khử hòa tan thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm:

(a) muối axetat, nitrat, sulfat, hoặc triflat của Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Cu}^{+/2+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, Mn^{2+} , hoặc Cr^{3+} ;

(b) oxy, permanganat, đicromat, perchlorat, hoặc muối halogenua của Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , hoặc Mg^{2+} ; và

(d) hỗn hợp của (a) và (b).

11. Pin điện hóa theo điểm 1, trong đó pin điện hóa này có một hoặc nhiều trong số các đặc điểm:

(i) một trong hai hoặc cả màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai bao gồm hai hoặc nhiều chất lỏng ion khác nhau;

(ii) một trong hai hoặc cả màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai bao gồm hai hoặc nhiều cation và hai hoặc nhiều anion để cùng tạo ra một hỗn hợp eutectic; và

(iii) một trong hai hoặc cả màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai còn bao gồm muối điện phân.

12. Pin điện hóa theo điểm 1, trong đó một trong hai hoặc cả màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất (15) và thứ hai (20) còn bao gồm muối điện phân.

13. Pin điện hóa theo điểm 12, trong đó muối điện phân hòa tan trong ít nhất một trong số chất lỏng ion thứ nhất và chất lỏng ion thứ hai.

14. Pin điện hóa theo điểm 1, trong đó pin điện hóa này còn có:

màng lỏng ion được gel hóa thứ ba tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ ba, trong đó màng lỏng ion được gel hóa thứ ba này có chất lỏng ion thứ ba được đóng bao bên trong một nền gel thứ ba; và

trong đó các màng lỏng ion được gel hóa thứ hai và thứ ba tiếp xúc ít nhất một phần với nhau.

15. Pin điện hóa theo điểm 14, trong đó pin này có ít nhất một trong số các đặc điểm:

màng lỏng ion được gel hóa thứ hai (20) và thứ ba có đặc tính không thể trộn lẫn với nhau; và

bề mặt dẫn điện thứ nhất và thứ ba là anot và bề mặt dẫn điện thứ hai là catot.

16. Phương pháp sản xuất pin điện hóa theo điểm 1, phương pháp này bao gồm các công đoạn:

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất (15) có chất lỏng ion được đóng bao thứ nhất tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ nhất;

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ hai (20) có chất lỏng ion được đóng bao thứ hai tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ hai; và

cho các màng lỏng ion được gel hóa thứ nhất và thứ hai (15, 20) tiếp xúc với nhau.

17. Phương pháp theo điểm 16, trong đó ít nhất một trong các công đoạn tạo ra màng lỏng ion được gel hóa bao gồm:

kết hợp chất gel hóa với một chất lỏng ion ở nhiệt độ phù hợp để tạo ra hỗn hợp, và cho phép chất gel hóa đông cứng và nhờ đó tạo ra màng lỏng ion được gel hóa mà trong đó chất lỏng ion được đóng bao; và

cho hỗn hợp hoặc màng lỏng ion được gel hóa tiếp xúc với một bề mặt dẫn điện.

18. Phương pháp theo điểm 17, trong đó hỗn hợp này được cho tiếp xúc với bề mặt dẫn điện trước khi cho phép chất gel hóa đông cứng.

19. Phương pháp theo điểm 16, trong đó phương pháp này còn có công đoạn:

tạo ra màng lỏng ion được gel hóa thứ ba có chất lỏng ion được đóng bao thứ ba tiếp xúc với bề mặt dẫn điện thứ ba; và

cho các màng lỏng ion được gel hóa thứ hai (20) và thứ ba tiếp xúc với nhau.

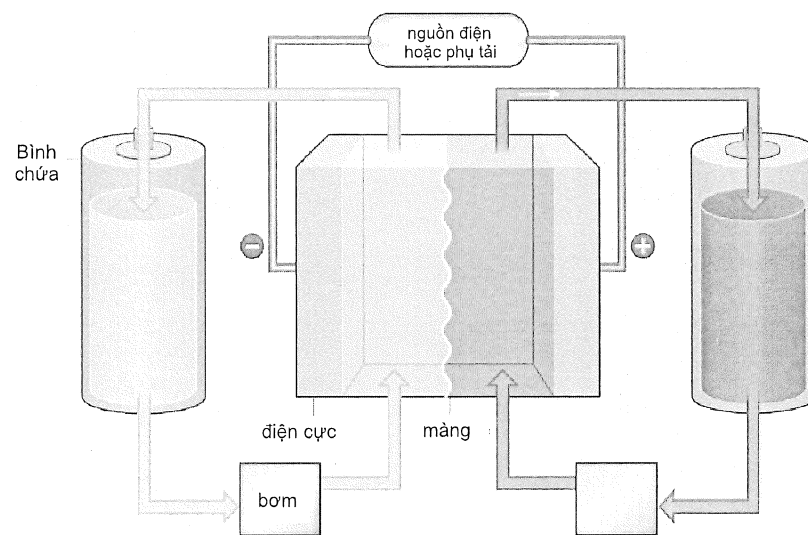


Fig.1

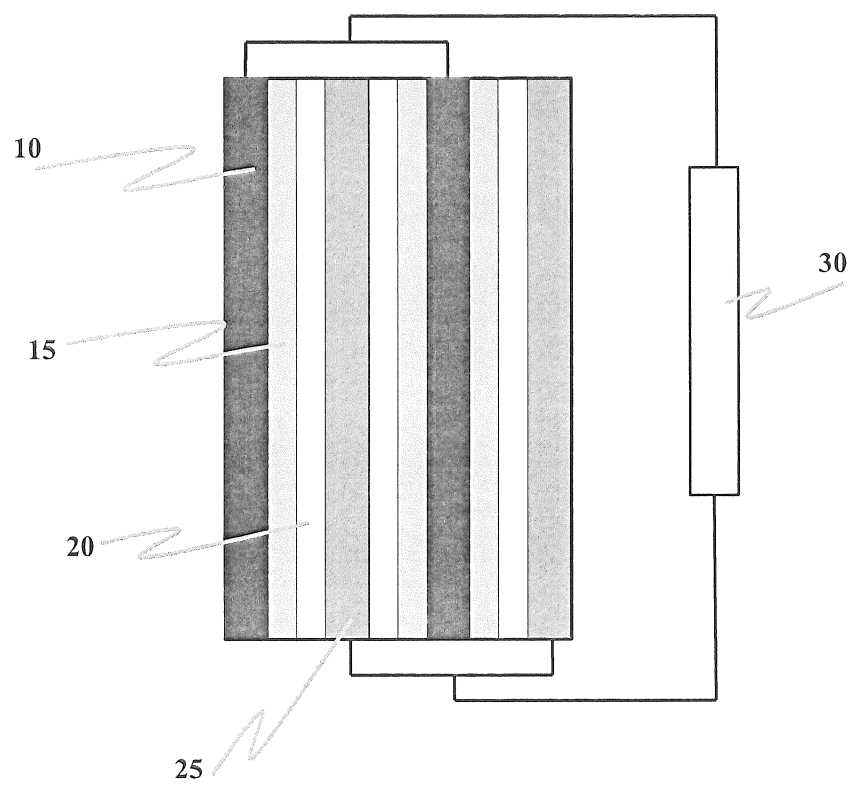


Fig.2

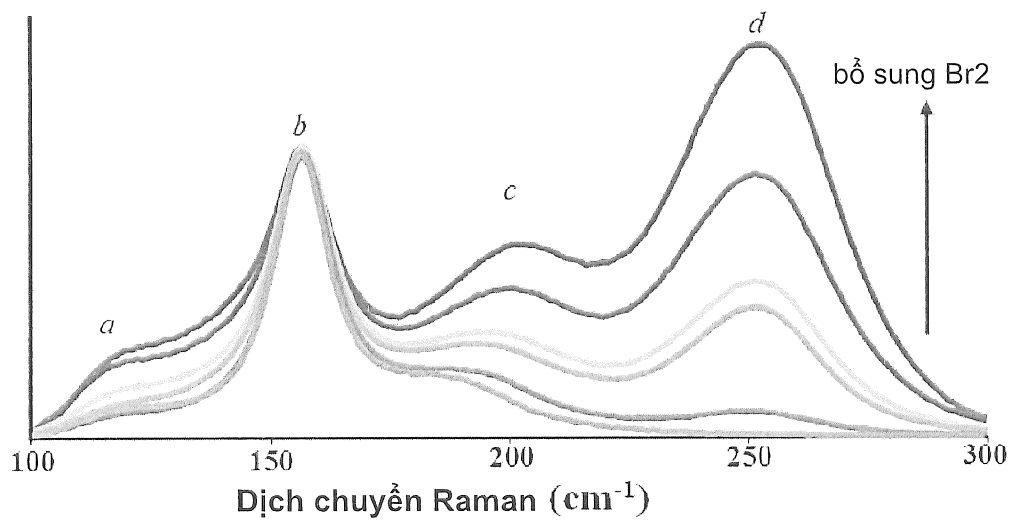


Fig.3

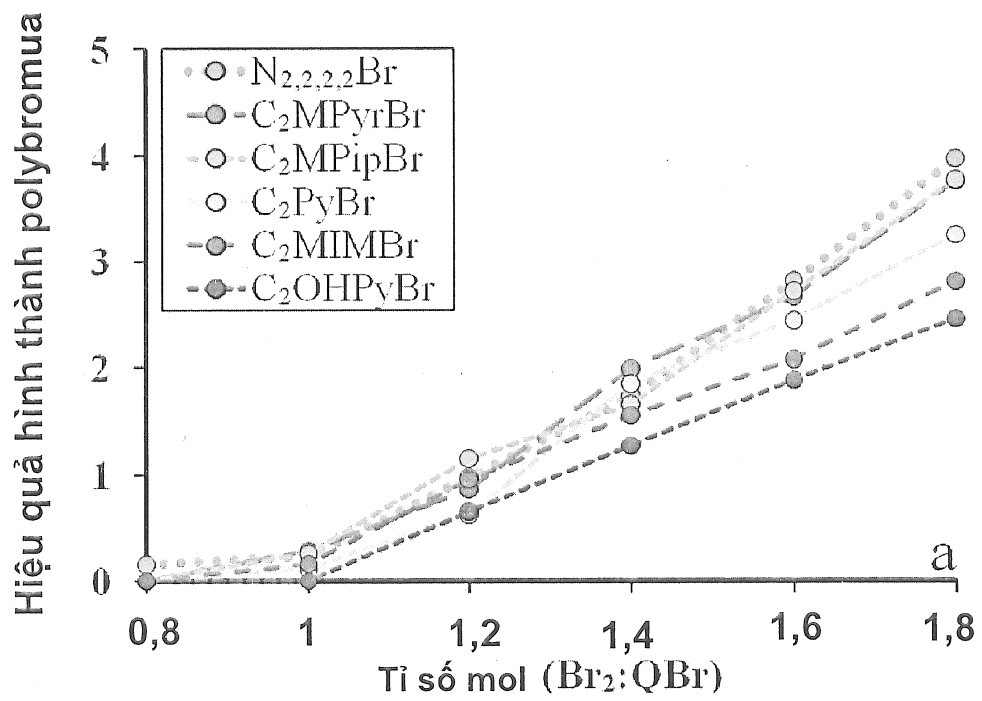


Fig.4(a)

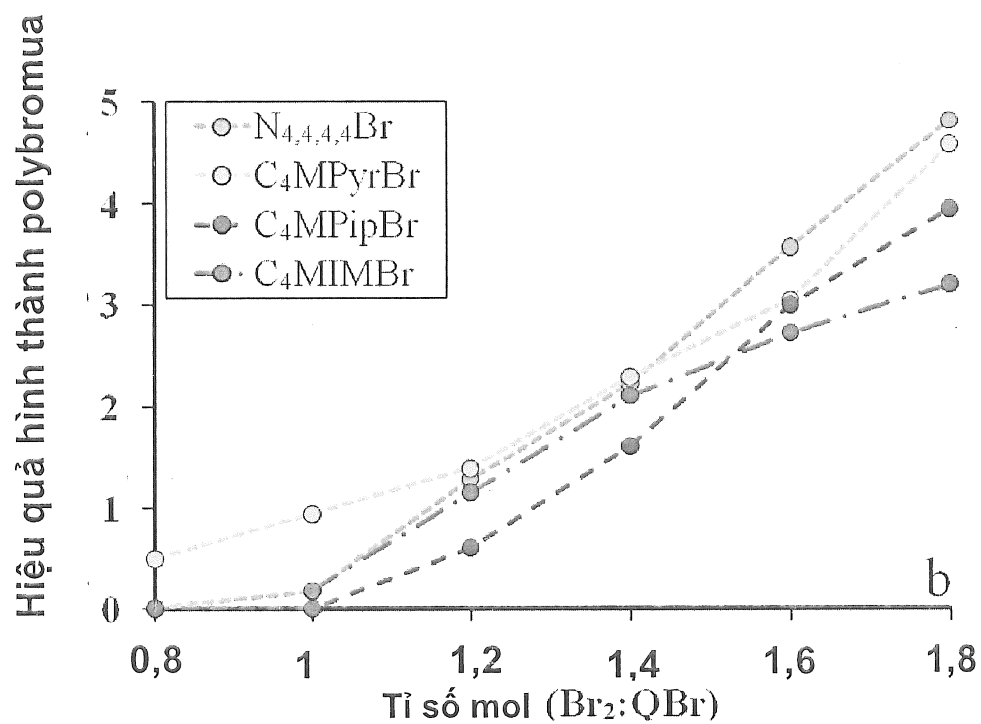


Fig.4(b)

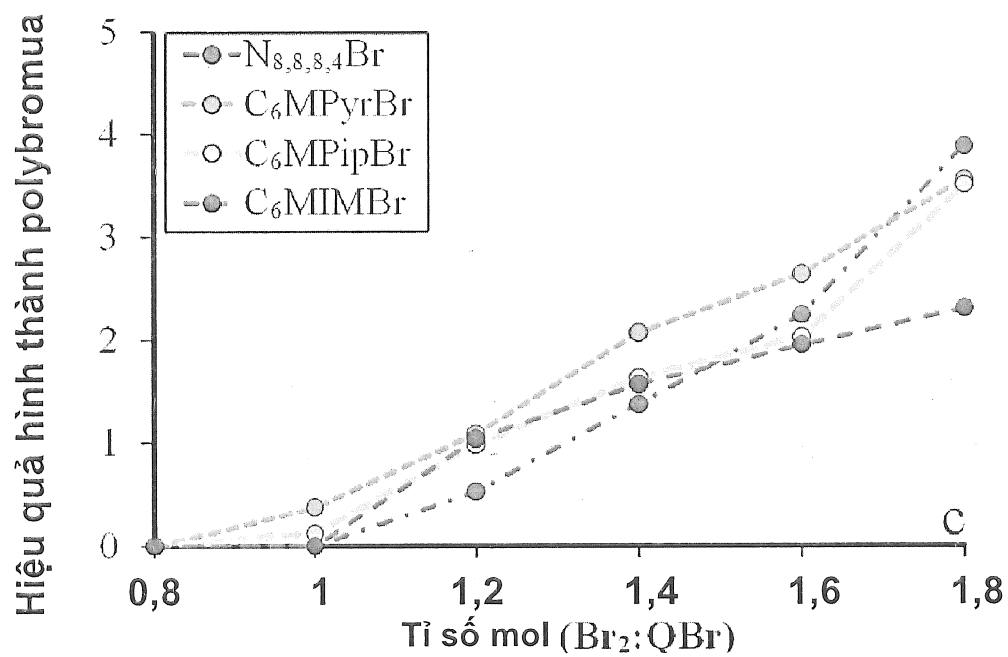
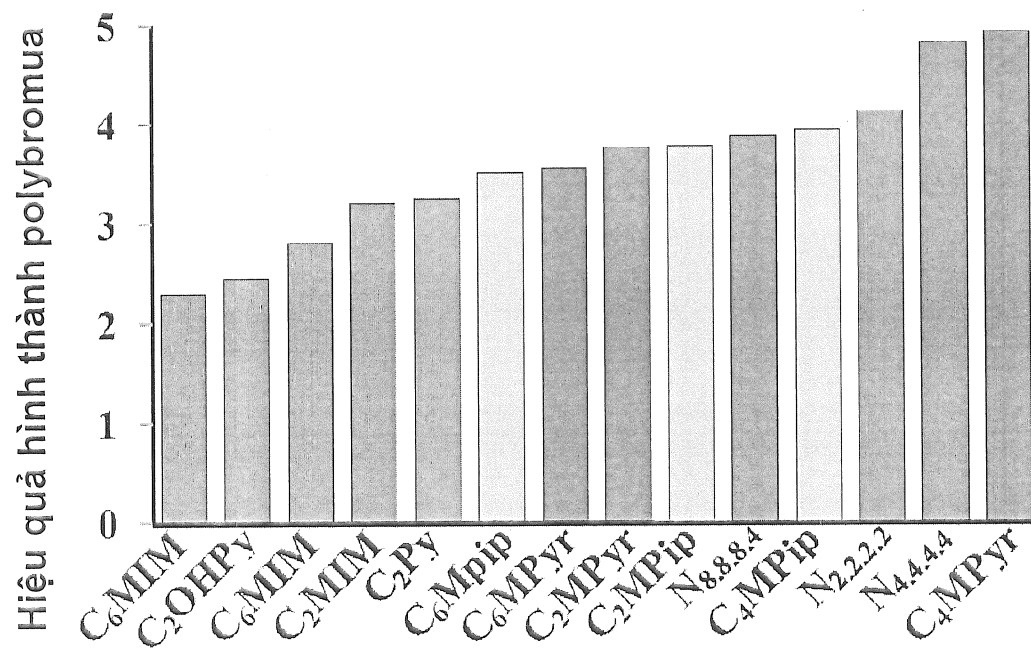
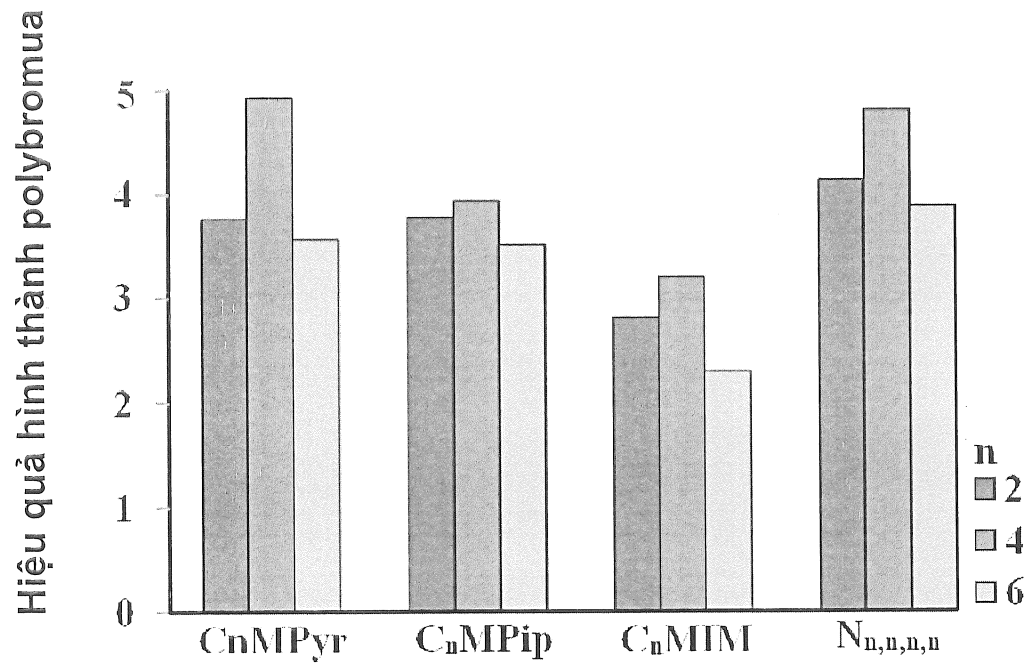


Fig.4(c)



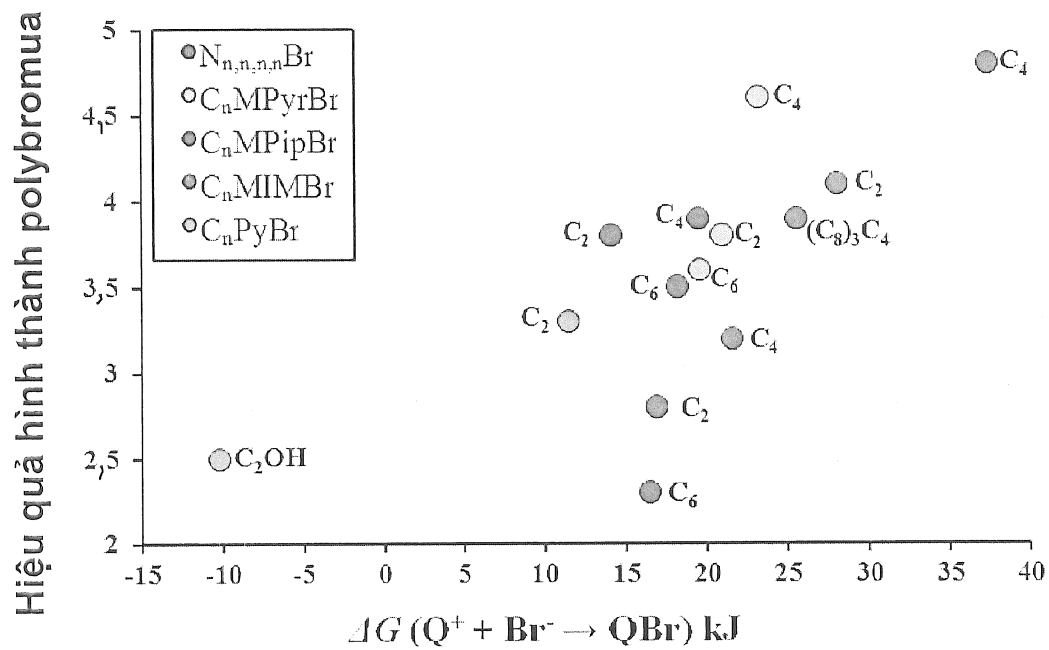


Fig.6

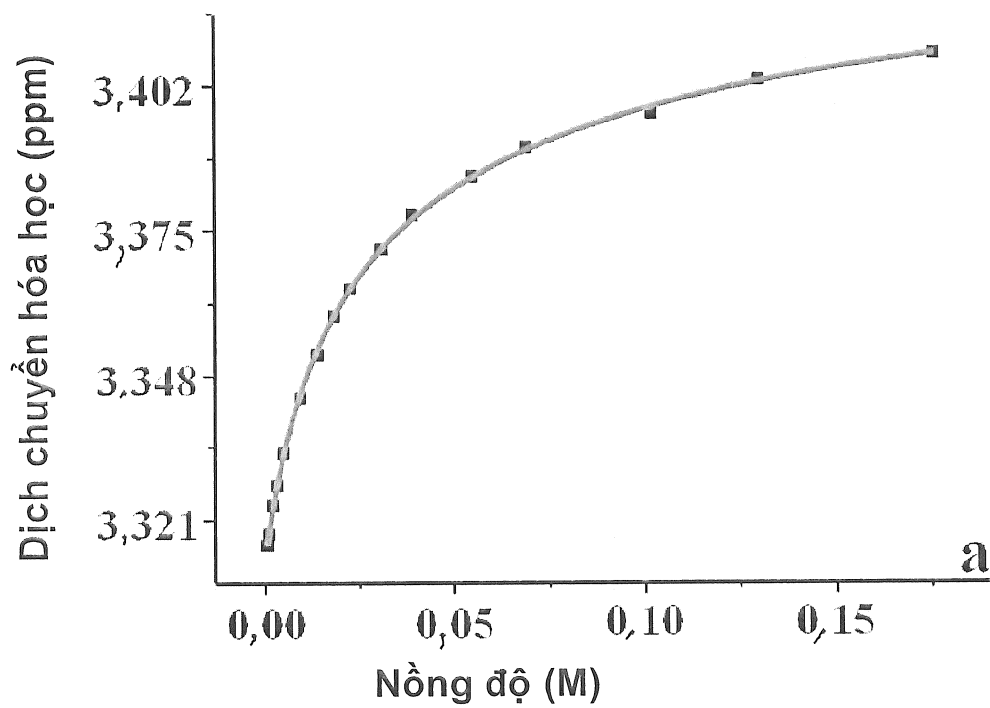


Fig.7

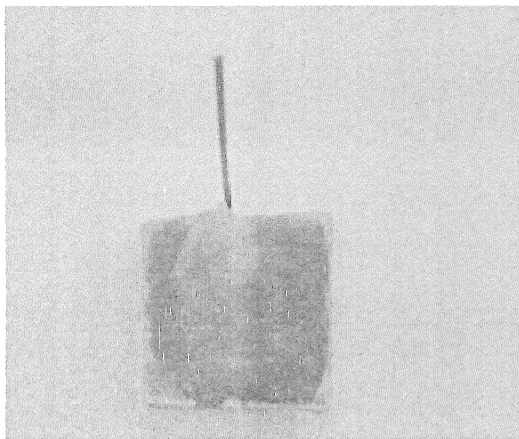


Fig.8

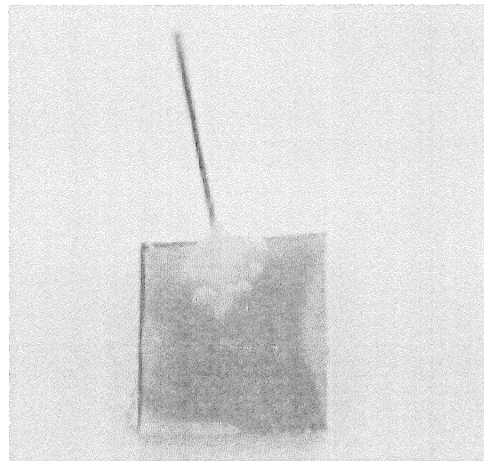


Fig.9

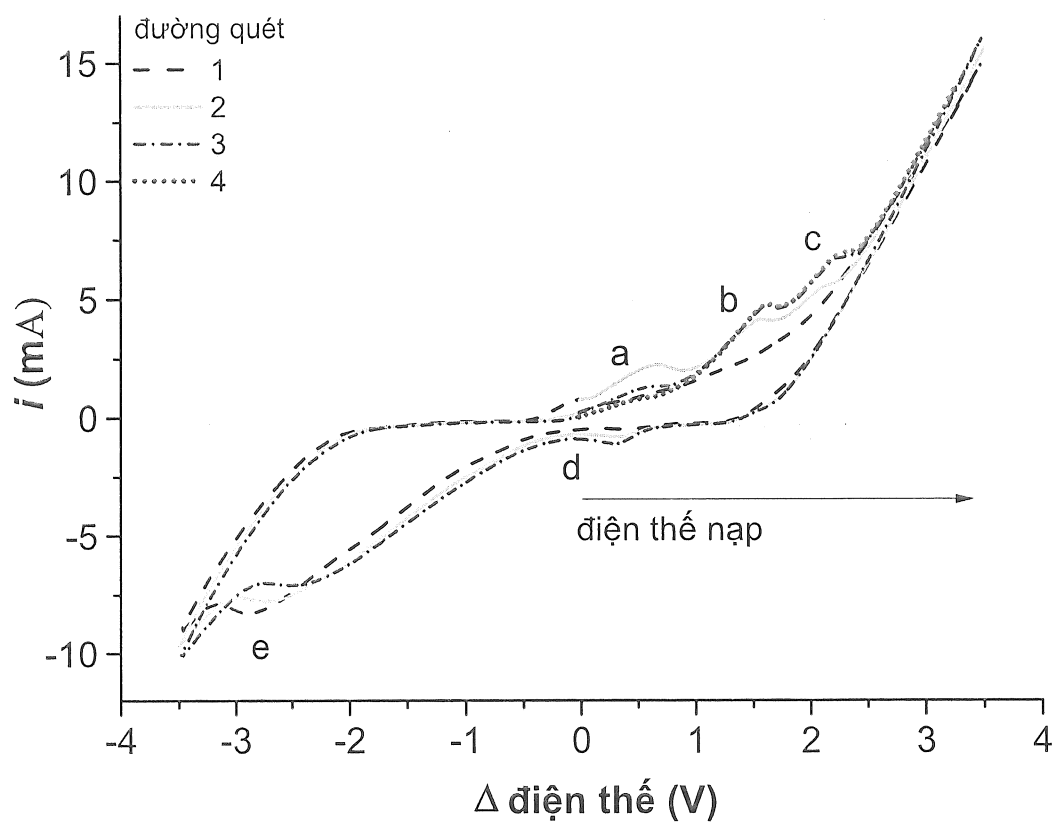


Fig.10

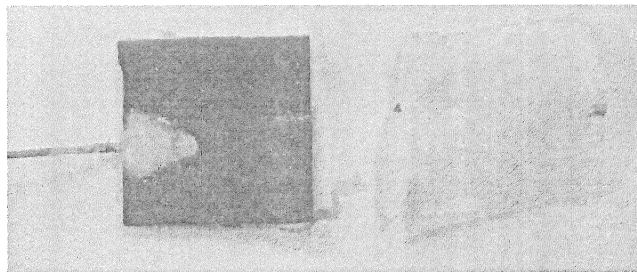
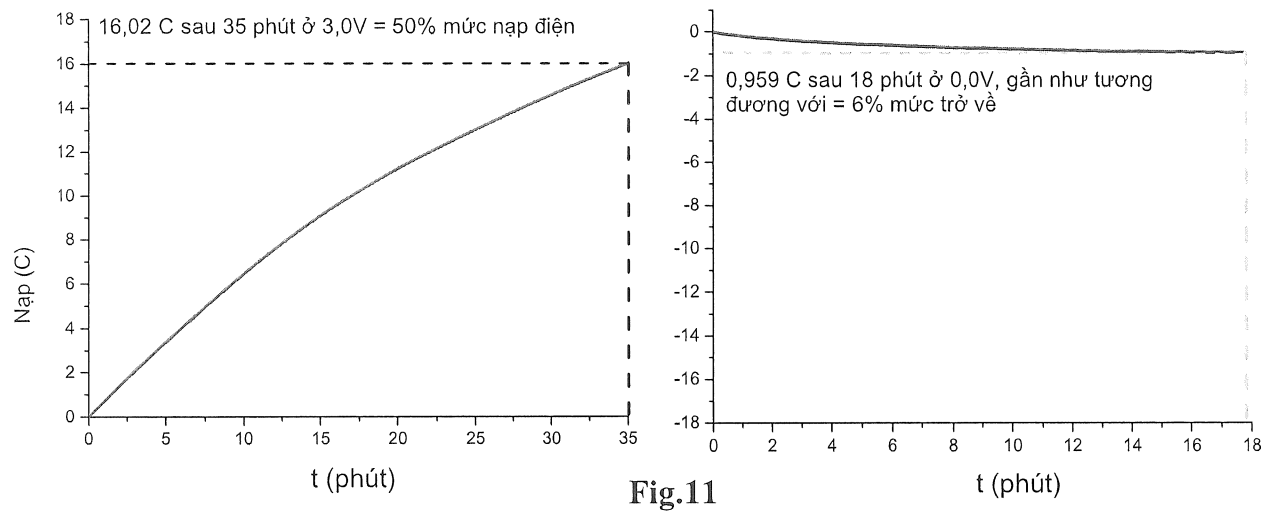


Fig.12

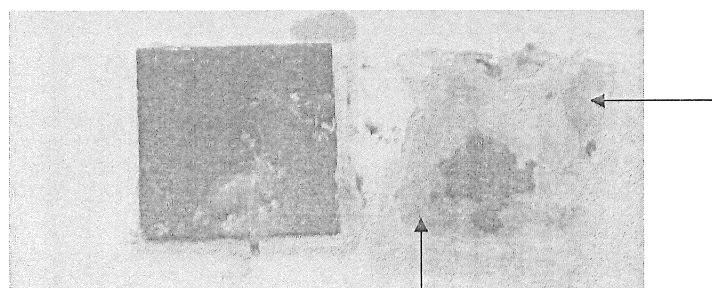


Fig.13

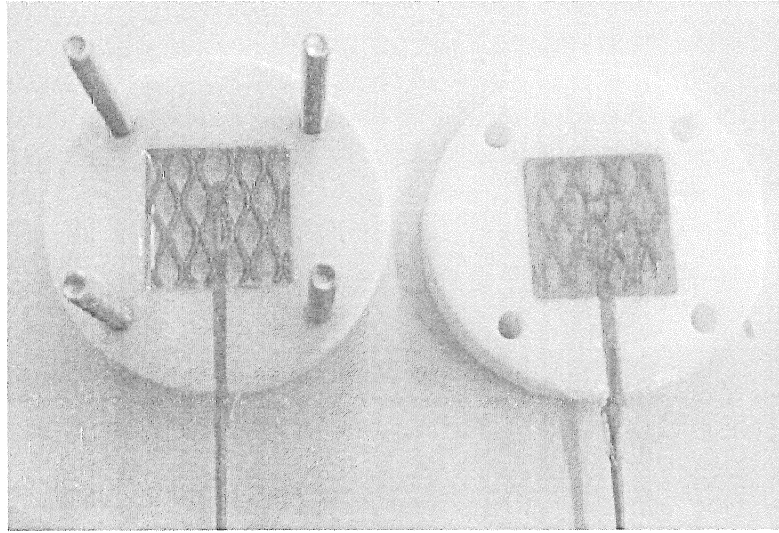


Fig.14

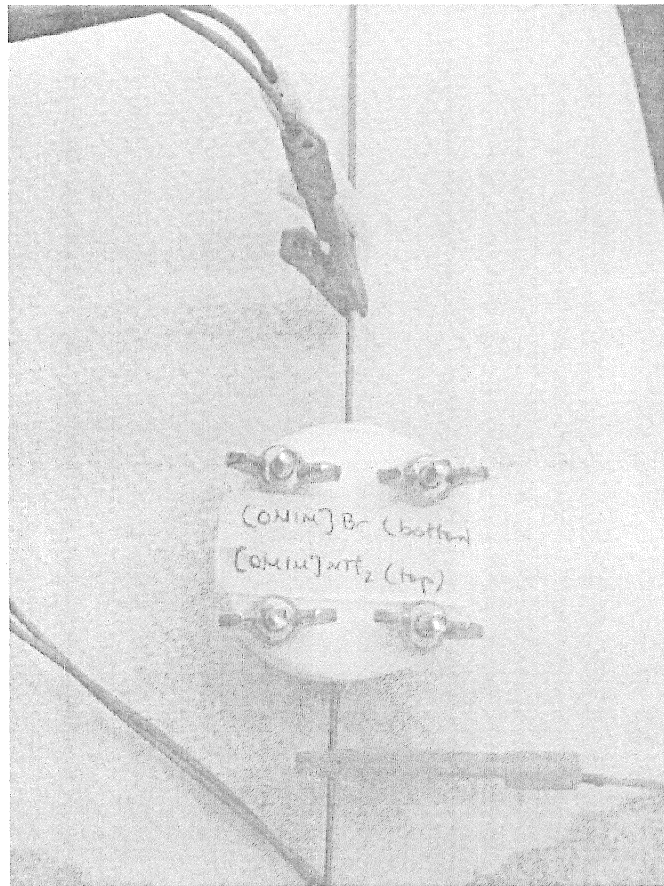


Fig.15

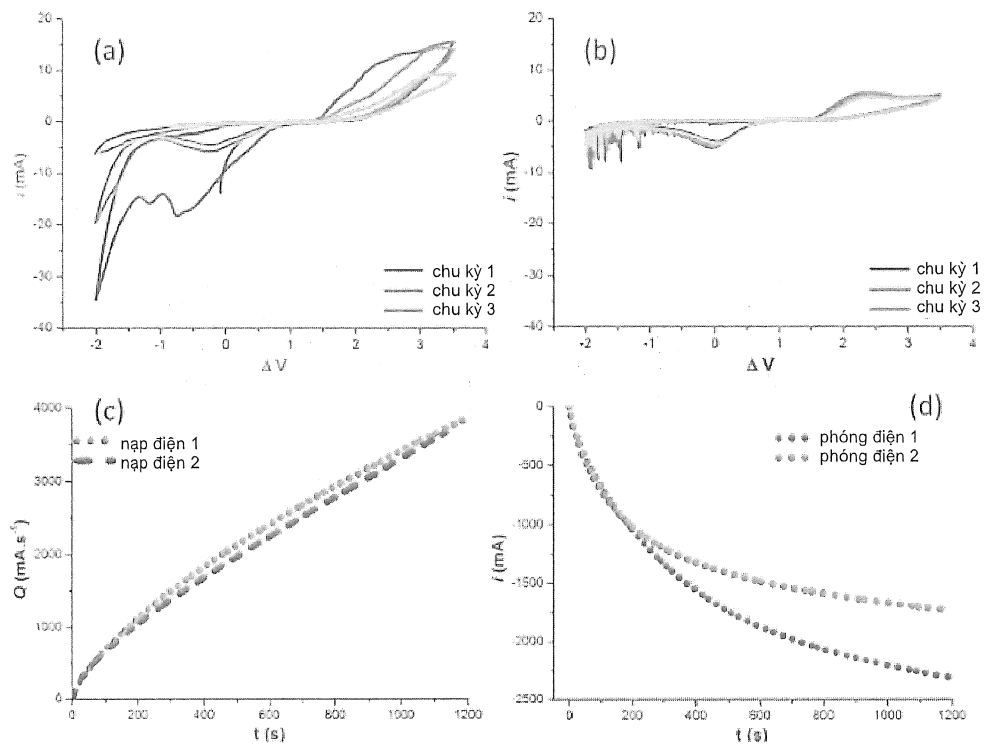


Fig.16

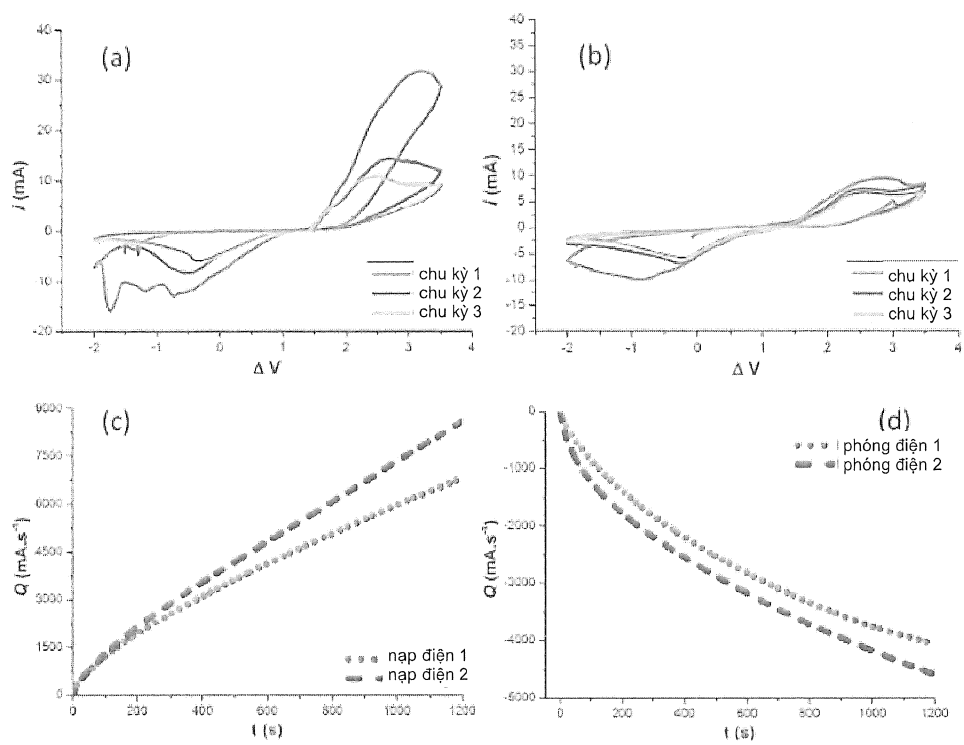


Fig.17

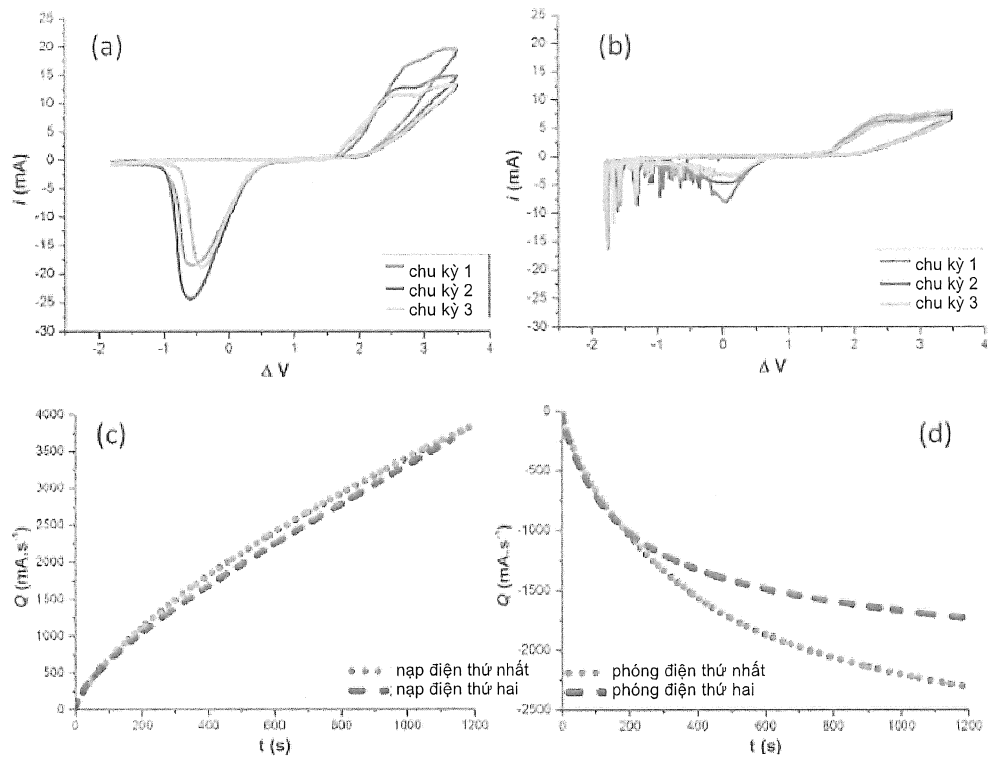


Fig.18

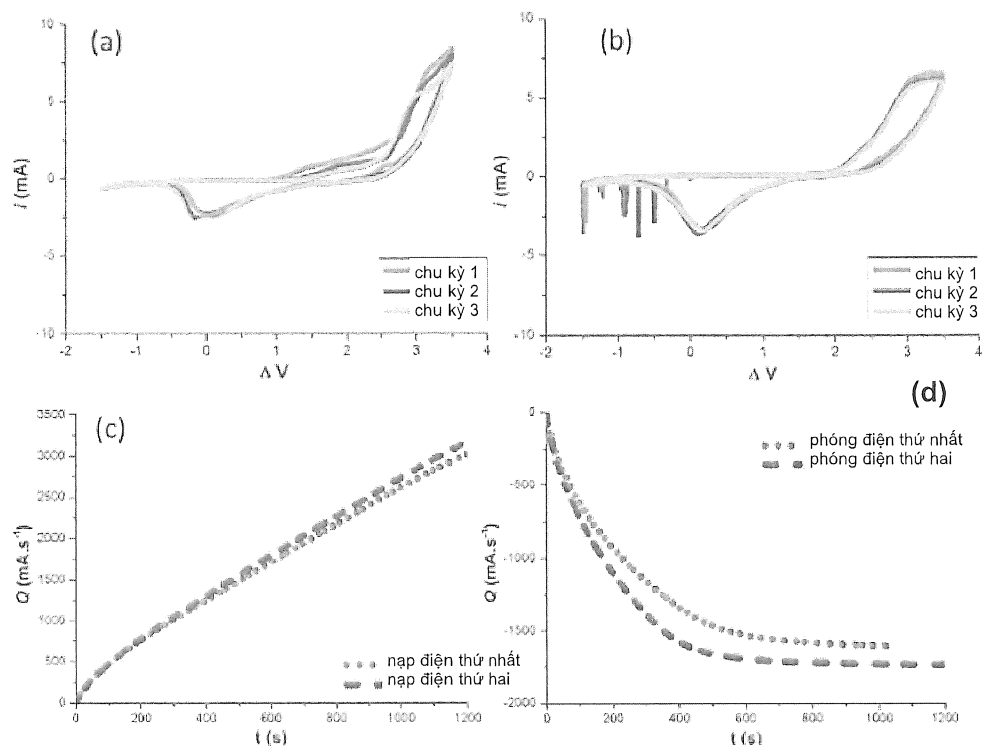


Fig.19

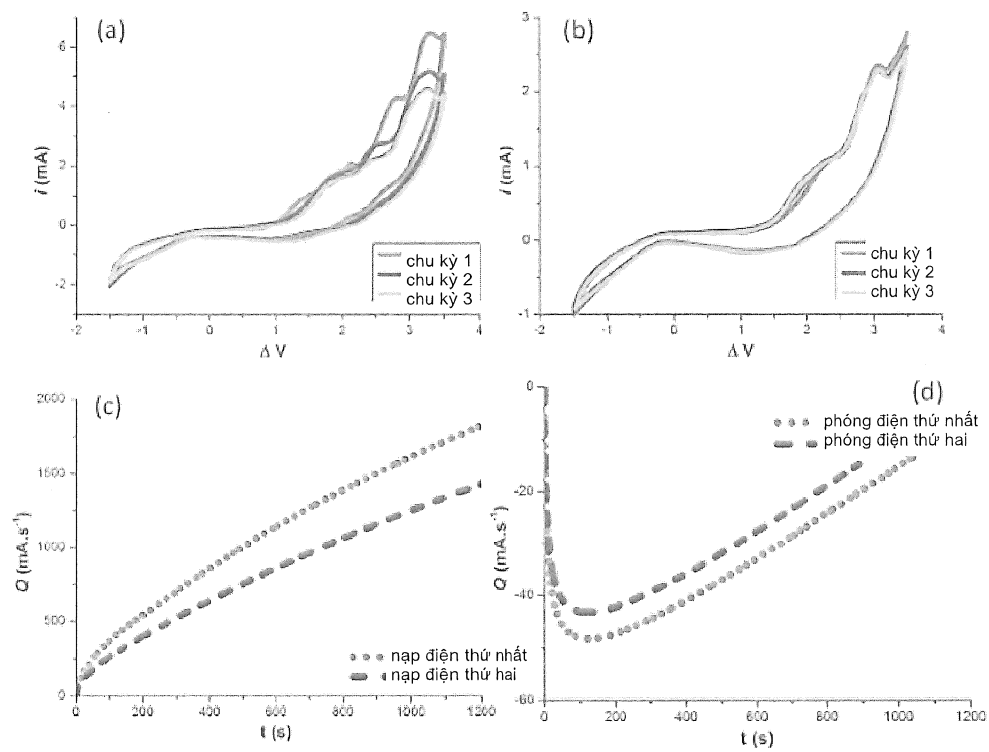


Fig.20

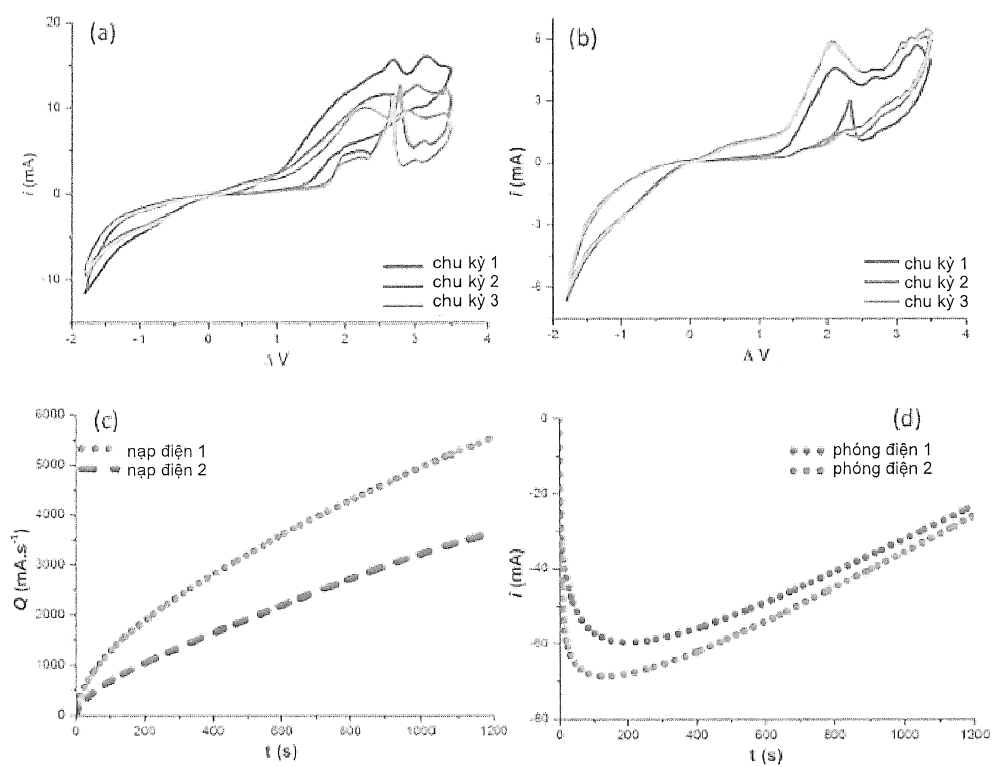


Fig.21

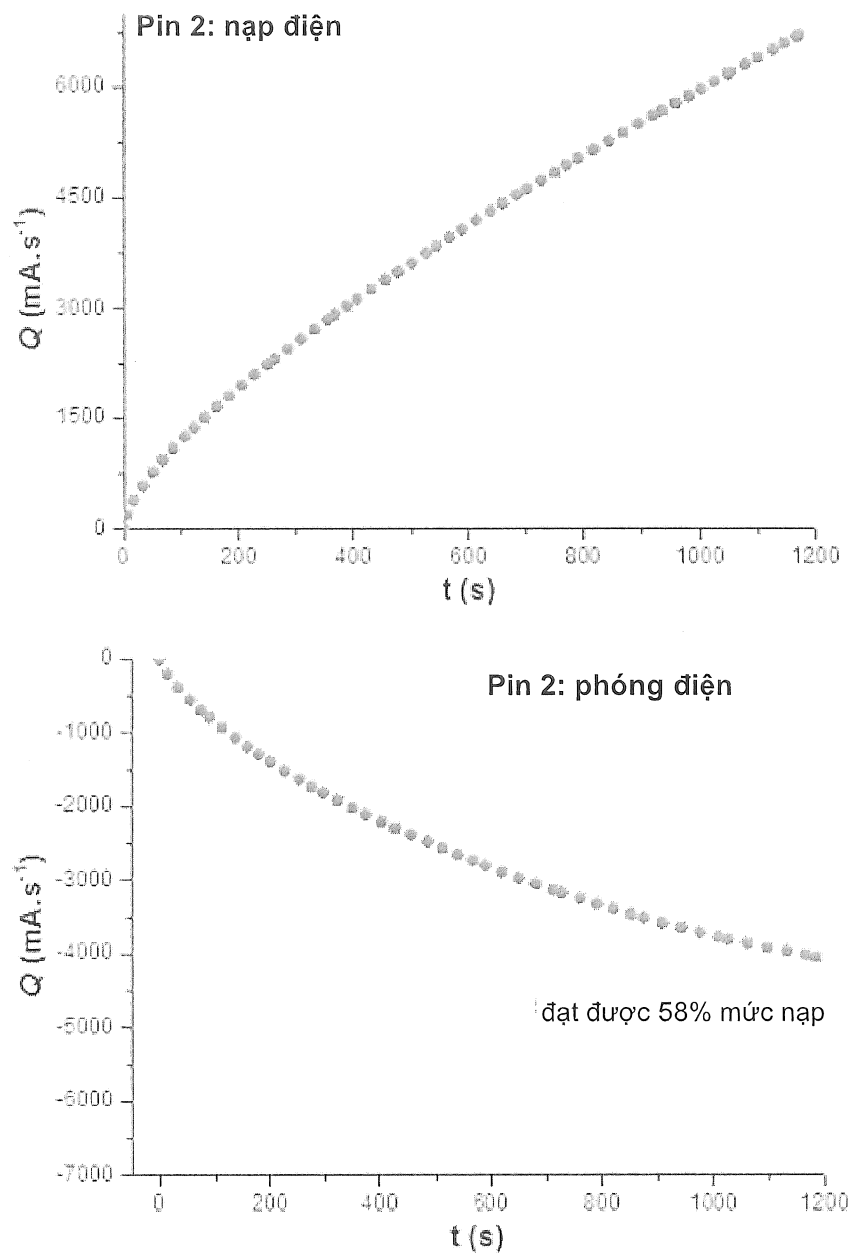


Fig.22