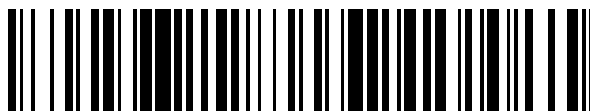


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 373**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2015** **PCT/AU2015/000062**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015** **WO15117189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015** **E 15746255 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019** **EP 3103156**

54 Título: **Superficies recubiertas con película de líquido iónico gelificado y usos de las mismas**

30 Prioridad:

06.02.2014 AU 2014900359

24.12.2014 AU 2014905263

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

18.12.2019

73 Titular/es:

GELION TECHNOLOGIES PTY LTD (100.0%)
'Bedford CA' Level 16, 101 Miller Street
North Sydney, NSW 2060, AU

72 Inventor/es:

MASCHMEYER, THOMAS;
EASTON, MAX y
WARD, ANTONY

74 Agente/Representante:

PADIAL MARTÍNEZ, Ana Belén

ES 2 735 373 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Superficies recubiertas con película de líquido iónico gelificado y usos de las mismas

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere al campo del almacenamiento y conversión de energía electroquímica reversible. Más en particular, la presente invención se refiere a superficies eléctricamente conductoras recubiertas con película, por ejemplo electrodos, y ensamblajes de baterías que comprenden las mismas.

Antecedentes

- 10 El suministro de electricidad en Australia se basa en gran medida en centrales eléctricas remotas y centralizadas que funcionan con combustibles fósiles. Están surgiendo varios factores que cambiarán esta plataforma a una de una generación más distribuida y potencialmente intermitente. Estos incluyen el deseo de los gobiernos y los consumidores de reducir las emisiones de carbono, aumentando los costos de la energía basada en combustibles fósiles convencionales, y la necesidad de mejorar la calidad y fiabilidad de la red en algunas regiones marginales y restringidas. Este creciente movimiento hacia sistemas distribuidos e intermitentes requiere un desarrollo concurrente de tecnología de almacenamiento de energía para mantener la fiabilidad y la calidad del suministro. De hecho, ahora se reconoce que el almacenamiento de energía conectado a la red es un componente clave de las futuras infraestructuras de suministro de electricidad. Se están considerando diversas tecnologías para aplicaciones de almacenamiento en red y transporte, incluyendo baterías de iones de litio, baterías de sulfuro de sodio (NGK 15 Japón), baterías de flujo, sistemas de aire comprimido, volantes, supercondensadores y muchos más. Las baterías de flujo han sido consideradas durante mucho tiempo como la tecnología de almacenamiento más adecuada para aplicaciones de servicios públicos debido a su larga vida potencial, sus características de descarga profunda y su potencialmente bajo costo de fabricación. Las baterías de flujo difieren de otras tecnologías de baterías en que el electrolito se bombea sobre los electrodos, que permanecen electroquímicamente inertes, almacenando la carga a través de un cambio en el estado de oxidación (por ejemplo, redox de vanadio) o a través de una electrodeposición tal como la batería de zinc-bromo. De estos, la batería de zinc-bromo ofrece una solución a la mayoría de los problemas a los que se han enfrentado los sistemas de batería de flujo y se considera una tecnología altamente prospectiva.

- Una batería de zinc-bromo consta de dos celdas separadas por una membrana permeable a través de la cual circula un electrolito de bromuro de zinc/bromo (véase, por ejemplo, la **Figura 1**). Durante la etapa de carga, el zinc se electrochapa sobre el ánodo de carbono, y el Br_2 se desarrolla en el cátodo de carbono. Se usa un agente complejante en el electrolito, bromuro de *N*-etil-*N*-metilpirrolidinio (MEPBr), para reducir la reactividad y la presión de vapor del Br_2 elemental complejando la mayoría del Br_2 con el MEPBr, formando el llamado complejo de polibromuro (MEPBr_n). Esto minimiza la autodescarga de la batería y mejora significativamente la seguridad del sistema. Este complejo se retira de los apilamientos por medio del electrolito que fluye y se almacena en un depósito externo. En la descarga, el complejo regresa a los apilamientos de baterías mediante el accionamiento de una válvula o una tercera bomba. El zinc se oxida a iones de zinc en los ánodos; el Br_2 se libera del complejo y, posteriormente, se reduce a iones Br en los cátodos.

- Si bien es operativa y económica para algunas aplicaciones, la tecnología de baterías de zinc-bromo existente actualmente solo funciona al 15 % de la energía específica teóricamente alcanzable (basada en la solubilidad del ZnBr_2) debido al subóptimo diseño de los electrodos, la mala dinámica de fluidos y la ineficaz complejación separada por gravedad de fluido bifásico del Br_2 . Esto limita la batería a aplicaciones de densidad de energía y densidad de energía específica baja y sin transporte. Muchas de las desventajas de la tecnología actual de baterías de zinc-bromo se relacionan con problemas con el almacenamiento y/o transporte eficaz de Zn^{2+} y Br_2/Br^- en la solución de electrolito. Por ejemplo, los sistemas de baterías actuales están limitados en su salida de energía específica por la capacidad de complejación de los agentes secuestrantes de bromo (BSA) en el electrolito, y en los sistemas de 45 baterías actuales se necesita una membrana selectiva de iones para evitar una reacción directa entre el electrodo de zinc y el bromo que de otro modo conduciría al cortocircuito de la batería.

El documento WO 2010/092258 A1 divulga una batería no acuosa donde cada electrodo es un electrodo compuesto recubierto con una capa de ionogel obtenida de una mezcla polímero/líquido iónico y una sal iónica adicional.

- 50 El documento US 2013/149585 divulga una batería de iones de litio cuyos electrodos comprenden un material activo que contiene una capa de ionogel que recubre una subestructura conductora.

Manoj K Singh *et al.* (Nanotechnology vol. 24, no. 46, 2013) describe un condensador eléctrico de doble capa cuyos electrodos comprenden un ionogel ("bucky gel") obtenido de una forma gelificada de nanotubos de carbono con un líquido iónico.

- 55 El documento WO 95/18468 A1 describe una celda electroquímica no fluida de Zn/Br en la que ambos electrodos son electrodos gelificados. No se menciona ningún líquido iónico.

Sumario de la invención

La invención en el presente documento es como se define en las reivindicaciones.

En el presente documento se describe una plataforma para el diseño de baterías basado en electrolitos que comprende sistemas de película de líquido iónico gelificado (GILFS, por sus siglas en inglés) que recubren apilamientos de electrodos flexibles de alta área superficial, por ejemplo, electrodos de carbono. Esta plataforma proporciona una base para producir baterías de bajo costo y alto rendimiento tal como, por ejemplo, baterías de zinc-bromo. La presente invención aborda uno o más de los siguientes parámetros científicos fundamentales que caracterizan las baterías:

1. la velocidad de las reacciones químicas que almacenan o liberan electrones (velocidad de carga/descarga);
2. la velocidad con la que los iones se mueven dentro de la batería para compensar el flujo de electrones;
3. la selectividad de movimiento y reactividad de las especies electroactivas, para minimizar la autodescarga;
4. la estabilidad química de electrolito, especies electroactivas y superficies de electrodos, para minimizar la degradación en ciclos múltiples y profundos;
5. la estabilidad mecánica, para acomodar cambios en el volumen durante la carga/descarga.

En este contexto, en el presente documento se proporciona un enfoque mejorado con respecto a los sistemas de baterías de flujo existentes al reemplazar las soluciones de secuestro de electrolitos/bromo de eficacia limitada y al retirar la membrana selectiva de iones, al tiempo que se mantiene la capacidad de cargar y descargar una batería al evitar que el oxidante (por ejemplo, bromo) reaccione con el reductor (por ejemplo, zinc). Este enfoque recientemente identificado utiliza películas que comprenden líquidos iónicos soportados en electrodos de baterías, o más en particular, películas de líquido iónico gelificado (GILF) ('ionogeles'). En la **Figura 2** se muestra un ejemplo no limitante de una celda electroquímica.

El sistema de baterías proporcionado en el presente documento puede involucrar una o más de las siguientes innovaciones sobre los sistemas existentes:

1. Activo a pasivo: una desventaja clave en el diseño de las baterías de zinc-bromo actuales es evidente, dado el hecho de que solo es posible usar el par redox barato si se acepta la desventaja significativa de administrar el bromo en un medio acuoso. Esto hace que el sistema sea complicado, voluminoso y lento. De acuerdo con la presente divulgación, el uso de una sal líquida gelificada formadora de polibromuro para administrar el bromo sin necesidad de bombear soluciones puede permitir el incremento de la concentración de bromuro y reducir tanto la complejidad (sin partes móviles) como el volumen. El cambio de flujo activo en medios acuosos a un ionogel no acuoso no agitado también puede reducir los costos, al mismo tiempo que mantiene la favorable electroquímica del bromuro de zinc. La humedad adventicia puede no interferir indebidamente con el montaje o el funcionamiento de la batería, lo que reduce aún más los costos y aumenta aún más la robustez;

2. Eliminación de los modos de fallo por estrés interno: uno de los principales motivos de fallo en las baterías convencionales es el estrés interno que surge de la carga y la descarga, a saber, cambios de volumen y fluctuaciones de temperatura. El uso de electrodos flexibles, por ejemplo electrodos de carbono, en combinación con ionogeles como se divulga en el presente documento puede dar como resultado baterías que no sufren este estrés. Dicha resistencia al estrés se puede habilitar a través de la capacidad inherente de los geles viscoelásticos para expandir y contraer su volumen, mientras que no reducen la difusión muy por debajo de la presente en el propio líquido iónico;

3. Posicionamiento de las especies redox: los electrolitos reactivos de ionogel dirigen de manera única el flujo de las especies electroactivas, por ejemplo, capturando el bromo en la carga y complejando el Zn^{2+} en la descarga. Este papel activo del electrolito es un beneficio importante, ya que la fina capa de gel, personalizada para cada electrodo, puede mantener estas especies cerca de la superficie de su respectivo electrodo, mejorando la cinética y logrando velocidades de carga/descarga favorables. Los resultados experimentales presentados en el presente documento son consecuentes con esta noción; véase la sección Ejemplos);

4. Eliminación de la membrana: los ionogeles con una capacidad de unión superior pueden evitar potencialmente la necesidad de que una membrana mantenga, por ejemplo, el Br_2 alejado de un electrodo de zinc porque será capturado en el interior de su propia capa de ionogel. Esta innovación también puede conducir a una cinética mejorada;

5. Ionogeles impresos en 3D: los ionogeles se pueden imprimir en electrodos con la superficie activada con un espesor de al menos 50 micras, mejorando los espesores de 1 micra que se pueden lograr con la impresión por chorro de tinta. Es importante destacar que la presente divulgación contempla la impresión de capas de geles con diferentes características, lo que conduce a una gradación de la funcionalidad dentro del conjunto global de películas, mejorando aún más la capacidad de ajuste de la batería. Esto puede habilitar la capacidad de conformar baterías en 3D, lo que permite su incorporación en lugares con limitaciones de diseño y de espacio en vehículos y edificios.

Las películas de líquido iónico gelificado (GILF) se pueden sintetizar mezclando líquidos iónicos seleccionados con agentes de gelificación (por ejemplo, ácido 12-hidroxiesteárico). El agente de gelificación se puede autoensamblar a continuación en un almacén 3D, encapsulando los iones de líquido iónico (IL). Las finas capas de dichos geles se pueden aplicar a superficies en forma de una película; por tanto, aunque la película comprenda un gel de aspecto sólido, retiene las características de fluido de un líquido debido a la movilidad de los iones de IL dentro del almacén. Una película formada de tal modo se puede describir como una "película líquida" o una "película de líquido iónico gelificado" (GILF).

Al variar la elección de los cationes y aniones de IL en el gel, se pueden preparar GILF que naturalmente no se mezclan (es decir, películas de IL gelificados inmiscibles). También es posible diseñar IL y, por extensión, geles que comprenden los IL, que sean capaces de inmovilizar haluros tales como bromo y/o que sean muy ineficaces para aceptar cationes, por ejemplo, Zn^{2+} . En aislamiento, o en combinación, dichas películas pueden recubrir o se pueden aplicar a una superficie de electrodo, donde sería posible, por ejemplo, confinar iones Zn^{2+} en una película y Br_2 en otra película.

Las baterías de acuerdo con la presente divulgación pueden comprender una o más celdas electroquímicas, celdas que comprenden al menos un ánodo, un cátodo y uno o más electrolitos. Durante la descarga de la batería, el ánodo, que a menudo comprende metal elemental, se oxida para producir cationes metálicos. La reacción de reducción en el cátodo depende de la especie que se reduce.

Por ejemplo, la reacción de oxidación en el ánodo durante la descarga de la batería se puede representar por el sentido hacia adelante de la Ecuación 1:



La reacción de reducción en el cátodo durante la descarga de la batería se puede representar por el sentido hacia adelante de la Ecuación 2:



Como se explica anteriormente, los geles que encapsulan determinados líquidos iónicos se pueden aplicar a superficies, por ejemplo, superficies de electrodos. Cuando se aplica a la superficie de un ánodo o cátodo, el gel puede formar un recubrimiento de aspecto sólido en el electrodo, pero retiene las características de fluido de un líquido debido a la movilidad de los iones IL dentro de él.

Una ventaja de la aplicación de películas que comprenden geles que encapsulan determinados líquidos iónicos directamente sobre la superficie del electrodo es que el IL se puede seleccionar específicamente para tener ciertas propiedades secuestrantes dependiendo de sobre qué electrodo se vaya a aplicar (por ejemplo, el ánodo o el cátodo), y también dependiendo de la naturaleza de las especies químicas oxidantes o reductoras en ese electrodo. Por ejemplo, el IL en la película que recubre el cátodo se puede elegir de modo que sea capaz de inmovilizar el oxidante, R, cerca de la superficie del cátodo usando, por ejemplo, un IL secuestrante de R en la película. Además, el IL en la película que recubre el cátodo puede ser en particular ineficaz en el almacenamiento de cationes M^{n+} producidos en el ánodo. Mientras tanto, el IL en la película que recubre el ánodo puede ser en particular ineficaz en el almacenamiento del oxidante, R, y en su lugar secuestrar cationes M^{n+} producidos en el ánodo. De esta manera, las películas en el cátodo y el ánodo se pueden adaptar específicamente a las reacciones químicas que se producen en las superficies de los respectivos electrodos.

Otra ventaja de la aplicación de películas que comprenden geles que encapsulan determinados IL directamente sobre las superficies de los electrodos es que la película de IL en el(los) cátodo(s) se puede diseñar para ser inmiscible con la película de IL en el(los) ánodo(s). Un beneficio de las películas mutuamente inmiscibles es que el(los) ánodo(s) y cátodo(s) recubiertos con película se pueden apilar alternativamente para formar una batería de voltaje ajustable. Sin embargo, una vez que las películas de gel del cátodo y ánodo están en contacto parcial o completo entre sí, su inmiscibilidad mutua evitará que se mezclen. Por lo tanto, cualquier producto de reacción redox secuestrado se puede confinar eficazmente dentro de una película de gel, aunque las películas estén en contacto. Además, debido a que los geles comprenden iones de IL (y opcionalmente especies de electrolitos añadidas) con una movilidad similar a un líquido, un segundo beneficio es que las películas también actúan eficazmente como un electrolito, permitiendo la migración de iones entre los electrodos y, por lo tanto, el mantenimiento de la neutralidad de carga. Esto elimina la necesidad de grandes volúmenes de electrolito líquido y cualquier problema de transporte y almacenamiento asociado.

Posiblemente, se podría usar cualquier combinación adecuada de especies redox activas y películas de IL correspondientes para construir dicha batería. Por ejemplo, el ánodo podría comprender cualquier metal redox activo, por ejemplo, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, etc. y el oxidante podría ser cualquier oxidante adecuado, por ejemplo, un halógeno (por ejemplo, Cl, Br, I), oxígeno, permanganato, dicromato, perclorato, etc. Un sistema de batería adecuado para el cual se podrían usar las películas de IL es una batería de zinc-bromo, en particular en vista de la naturaleza corrosiva y densa del Br_2 formado durante la carga de la batería y las desventajas mencionadas

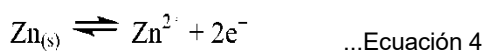
anteriormente asociadas con el almacenamiento y transporte del bromo en el electrolito. A continuación se proporciona un ejemplo del proceso redox y las películas de IL asociadas para una batería de zinc-bromo.

La reacción de reducción en el cátodo durante la descarga de la batería de zinc-bromo se representa por el sentido hacia adelante de la Ecuación 3:



Por lo tanto, una película líquida que recubre el cátodo debe ser capaz de inmovilizar Br_2 cerca de la superficie del cátodo (usando, por ejemplo, un IL secuestrante de bromo en la película), y la película líquida pueden permitir la movilidad de iones Br^- . Simultáneamente, la película líquida que recubre el cátodo puede ser inmiscible con la película que recubre el ánodo, y como una precaución opcional añadida, puede ser ineficaz en el almacenamiento de cationes, por ejemplo, Zn^{2+} .

La reacción de oxidación en el ánodo durante la descarga de la batería de zinc-bromo se representa por el sentido hacia adelante de la Ecuación 4:



Por lo tanto, la película que recubre el ánodo puede permitir la movilidad de iones Zn^{2+} y ser inmiscible con la película que recubre el cátodo, y como precaución añadida, puede ser ineficaz en la inmovilización de haluros, por ejemplo, Br_2 .

Como se explica anteriormente, los electrodos recubiertos con película líquida de la presente divulgación se podrían usar en una batería de zinc-bromo sin necesidad de un electrolito líquido o una membrana selectiva de iones. Durante la carga y la descarga, los iones Br^- se pueden desplazar de una película a la otra para el equilibrio de la carga y el electrolito, mientras que el Br_2 permanece separado del metal Zn en la película del cátodo. Otros iones proxy (como se analiza anteriormente) también podrían desempeñar la función de equilibrio de carga. El Zn^{2+} también se puede diseñar para permanecer en su propia película para ayudar a acelerar la carga. De esta manera, los electrodos recubiertos con película líquida se pueden usar para ejecutar la electrodeposición reversible de zinc y la generación concurrente de bromo a partir de bromuro (cargando la batería) cuando se aplica alimentación externa y el mismo sistema se puede usar para liberar la energía almacenada que oxida el zinc metal a Zn^{2+} y reduce el bromo a bromuro.

Las películas de IL de la presente divulgación actúan como filtros para la transferencia de electrones hacia y desde el electrodo que se encuentra debajo. Por lo tanto, cada vez que un evento se puede vincular a un cambio en la carga (distribución o red) dentro de la película, cambiará un potencial o fluirá una corriente que puede ser detectada. En el caso de eventos selectivos de iones, significa que la divulgación habilitará una variedad de aplicaciones de sensores.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente divulgación, se proporciona un ensamblaje que comprende una primera película de líquido iónico gelificado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora, en el que la primera película de líquido iónico gelificado comprende un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel.

El ensamblaje de acuerdo con el primer aspecto anterior puede comprender una segunda película de líquido iónico gelificado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en el que la segunda película de líquido iónico gelificado comprende un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel; y en el que la primera y segunda película líquida están en contacto entre sí.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente divulgación, se proporciona un ensamblaje que comprende: una primera película de líquido iónico gelificado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora, en la que la primera película de líquido iónico gelificado comprende un primer líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel; y una segunda película de líquido iónico gelificado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en la que la segunda película de líquido iónico gelificado comprende un segundo líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel; en la que la primera y segunda película de líquido iónico gelificado están en contacto entre sí.

Las siguientes opciones se pueden usar junto con el primer o segundo aspecto, ya sea solos o en cualquier combinación adecuada.

El líquido iónico, por ejemplo, el primer y/o segundo líquido iónico, puede comprender uno o más aniones seleccionados del grupo que consiste en un halógeno, una sulfonilimida, un carboxilato y un anión fosfato fluorado. El líquido iónico, por ejemplo, el primer y/o segundo líquido iónico, puede comprender uno o más cationes seleccionados del grupo que consiste en un catión alquilpiridinio, un dialquilimidazolio, un dialquilpirrolidinio, un tetraalquilfosfonio y un tetraalquilamonio. La primera y/o la segunda película de líquido iónico gelificado pueden

comprender además una sal electrolítica. La sal electrolítica puede ser soluble en el líquido iónico. Cuando están en contacto entre sí, la primera y segunda película de líquido iónico gelificado pueden ser inmiscibles.

La primera superficie eléctricamente conductora puede ser un electrodo. La segunda superficie eléctricamente conductora puede ser un electrodo. Cada electrodo puede comprender independientemente uno o más de grafito (carbono), nanotubos de carbono (dopados o no dopados), grafeno (dopado o no dopado), un compuesto de grafito, papel carbón, platino, oro o titanio. Por ejemplo, la primera superficie eléctricamente conductora puede ser un ánodo, y la segunda superficie eléctricamente conductora puede ser un cátodo. El ánodo y/o el cátodo pueden comprender uno o más de grafito (carbono), nanotubos de carbono (dopados o no dopados), grafeno (dopado o no dopado), un compuesto de grafito, papel carbón, platino, oro o titanio. La primera película de líquido iónico gelificado puede tener un espesor de entre aproximadamente 50 μm y aproximadamente 10 mm. La segunda película de líquido iónico gelificado puede tener un espesor de entre aproximadamente 50 μm y aproximadamente 10 mm.

El líquido iónico encapsulado, por ejemplo, el primer y/o segundo líquido iónico encapsulado, puede comprender uno o más aniones seleccionados del grupo que consiste en bromuro, cloruro, yoduro, bis(trifluorometil-sulfonyl)imida (NTf_2), bis(fluorosulfonyl)imida, acetato, propionato, pentanoato, hexanoato, hexafluorofosfato y tris(pentafluoro)trifluorofosfato. El líquido iónico encapsulado, por ejemplo, el primer y/o segundo líquido iónico encapsulado, puede comprender uno o más cationes seleccionados del grupo que consiste en 1-butilpiridinio, 1-octilpiridinio, 1-(2-hidroxietil)piridinio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-pentil-3-metilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazolio, 1-(1-metoximetil)-3-metilimidazolio, 1-metil-1-etilpirrolidinio, 1-metil-1-butilpirrolidinio, 1-metil-1-hexilpirrolidinio, 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidinio, 1-(1-metoximetil)-1-metilpirrolidinio, tetrabutilfosfonio, tributiloctilfosfonio, tributil(2-metoxietil)fosfonio, tributil-terc-butilfosfonio, tributil(1-metoximetil)fosfonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, tributiloctilamonio, tributil(2-metoxietil)amonio, tributil(1-metoximetil)amonio y tributil-terc-butilamonio.

La primera y/o segunda matriz de gel se pueden formar a partir de un agente de gelificación seleccionado de uno cualquiera o más de un compuesto orgánico hidroxil-sustituido, un polisacárido, un dipéptido, una proteína, un polímero, nanotubos de carbono, grafeno no dopado o dopado, nanoesferas de sílice funcionalizadas y un sol-gel de sílice. Cuando el agente de gelificación es un polímero, el polímero puede ser poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno). La primera y/o segunda película de líquido iónico gelificado pueden comprender además una especie redox disuelta adicional. La especie redox disuelta adicional se puede seleccionar del grupo que consiste en: una sal de acetato, nitrato, sulfato o triflato de Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, Mn^{2+} o Cr^{3+} ; un halógeno (por ejemplo, Cl_2 , Br_2 , I_2); una sal de oxígeno, permanganato, dicromato, perclorato o haluro de Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ o Mg^{2+} ; y una mezcla de dos o más de los mismos. La primera y/o segunda película de líquido iónico gelificado pueden comprender dos o más líquidos iónicos diferentes. El primer y/o segundo líquido iónico pueden comprender dos o más cationes y dos o más aniones que juntos forman una mezcla eutéctica.

La primera y/o segunda película de líquido iónico gelificado se pueden formar imprimiendo el líquido iónico y el agente de gelificación sobre la superficie eléctricamente conductora. Esto puede permitir que se superpongan capas de composiciones de gel diferentes y, en cierta medida, "graduadas", que permiten un ajuste fino dentro de un dominio de gel, que a su vez puede proporcionar control sobre la difusión de especies electroactivas. Además de eliminar la necesidad de una membrana explícita y de mejorar las velocidades de carga y descarga, la tolerancia del sistema a la variación de temperatura se puede diseñar más fácilmente, ya que la difusión transmembrana se elimina como parámetro limitante.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente divulgación, se proporciona una celda electroquímica que comprende el ensamblaje del primer o segundo aspecto anterior.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente divulgación, se proporciona el ensamblaje del primer o segundo aspecto anterior, que es una celda electroquímica.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente divulgación, se proporciona una celda electroquímica que comprende una primera película de líquido iónico gelificado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora, en el que la primera película de líquido iónico gelificado comprende un primer líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel; y una segunda película de líquido iónico gelificado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en el que la segunda película de líquido iónico gelificado comprende un segundo líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel; y en el que la primera y segunda película líquida están al menos parcialmente en contacto.

Las siguientes opciones se pueden usar junto con el tercer, cuarto o quinto aspectos, ya sea solos o en cualquier combinación adecuada.

La primera y segunda película de líquido iónico gelificado al menos parcialmente en contacto pueden ser inmiscibles entre sí. La primera superficie eléctricamente conductora puede ser un ánodo, y la segunda superficie eléctricamente conductora puede ser un cátodo. El primer y/o segundo líquido iónico pueden comprender uno o más aniones seleccionados del grupo que consiste en un halógeno, una sulfonilimida, un carboxilato y un anión fosfato fluorado.

- El primer y/o segundo líquido iónico pueden comprender uno o más cationes seleccionados del grupo que consiste en un catión alquilpiridinio, un dialquilimidazolio, un dialquilpirrolidinio, un tetraalquilfosfonio y un tetraalquilamonio. El primer y/o segundo líquido iónico pueden comprender dos o más cationes y dos o más aniones que juntos forman una mezcla eutéctica. La primera y/o la segunda película de líquido iónico gelificado pueden comprender además una sal electrolítica. La primera y/o segunda película de líquido iónico gelificado pueden tener un espesor de entre aproximadamente 50 µm y aproximadamente 10 mm.
- El ensamblaje o celda electroquímica puede comprender además una tercera película de líquido iónico gelificado en contacto con una tercera superficie eléctricamente conductora, en la que la tercera película de líquido iónico gelificado comprende un tercer líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel; y en la que la segunda y tercera película de líquido iónico gelificado están al menos parcialmente en contacto. La segunda y tercera película de líquido iónico gelificado al menos parcialmente en contacto pueden ser inmiscibles entre sí.
- La primera y tercera superficie eléctricamente conductora pueden ser ánodos y segunda superficie eléctricamente conductora puede ser un cátodo. Los ánodos y/o el cátodo pueden comprender uno o más de grafito (carbón), nanotubos de carbono (dopados o no dopados), grafeno (dopado o no dopado), un compuesto de grafeno, papel carbón, platino, oro o titanio.
- La primera película de líquido iónico gelificado se puede formar imprimiendo el líquido iónico y un agente de gelificación sobre la primera superficie eléctricamente conductora.
- De acuerdo con un sexto aspecto de la presente divulgación, se proporciona un procedimiento de producción de un ensamblaje de acuerdo con el primer aspecto anterior que comprende combinar un agente de gelificación con un líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una mezcla, y permitir que el agente de gelificación se fije y de este modo forme una primera película de líquido iónico gelificado en la que el líquido iónico está encapsulado; y poner en contacto la mezcla o la primera película de líquido iónico gelificado con una primera superficie eléctricamente conductora.
- El procedimiento de acuerdo con el sexto aspecto anterior puede comprender además proporcionar una segunda película de líquido iónico gelificado que comprende un segundo líquido iónico encapsulado y en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora; y poner en contacto la primera y segunda película de líquido iónico gelificado. La primera superficie eléctricamente conductora puede ser un ánodo, y la segunda superficie eléctricamente conductora puede ser un cátodo.
- De acuerdo con un séptimo aspecto de la presente divulgación, se proporciona un procedimiento de producción de un ensamblaje de acuerdo con el segundo o cuarto aspecto anterior o una celda electroquímica de acuerdo con el tercer o quinto aspecto anterior que comprende:
- proporcionar una primera película de líquido iónico gelificado que comprende un primer líquido iónico encapsulado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora; y
- proporcionar una segunda película de líquido iónico gelificado que comprende un segundo líquido iónico encapsulado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora; y poner en contacto la primera y segunda película de líquido iónico gelificado.
- Las siguientes opciones se pueden usar junto con el sexto o séptimo aspecto anterior, ya sea solos o en cualquier combinación adecuada.
- La etapa de provisión puede comprender combinar un agente de gelificación con un líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una mezcla, y permitir que el agente de gelificación se fije y forme de este modo una película de líquido iónico gelificado en la que el líquido iónico está encapsulado; y poner en contacto la mezcla o la película de líquido iónico gelificado con una superficie eléctricamente conductora.
- La mezcla se puede poner en contacto con la superficie eléctricamente conductora, por ejemplo, la primera y/o la segunda superficie eléctricamente conductora antes de permitir que el agente de gelificación se fije. Poner en contacto la mezcla o la película de líquido iónico gelificado con la superficie eléctricamente conductora se puede efectuar imprimiendo la mezcla sobre la superficie eléctricamente conductora, por ejemplo, sobre la primera y/o la segunda superficie eléctricamente conductora. La primera superficie eléctricamente conductora puede ser un ánodo, y la segunda superficie eléctricamente conductora puede ser un cátodo.
- El procedimiento puede comprender además proporcionar una tercera película de líquido iónico gelificado que comprende un tercer líquido iónico encapsulado y en contacto con una tercera superficie eléctricamente conductora; y poner en contacto la segunda y tercera película de líquido iónico gelificado. La tercera superficie eléctricamente conductora puede ser un ánodo.
- Uno o más de los líquidos iónicos primero, segundo y/o tercero pueden comprender: (a) uno o más aniones seleccionados del grupo que consiste en bromuro, cloruro, yoduro, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, bis(fluorosulfonyl)imida, acetato, propionato, pentanoato, hexanoato, hexafluorofosfato y

tris(pentafluoro)trifluorofosfato; y/o (b) uno o más cationes seleccionados del grupo que consiste en 1-butilpiridinio, 1-octilpiridinio, 1-(2-hidroxietil)piridinio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-pentil-3-metilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazolio, 1-(1-metoximetil)-3-metilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-metil-1-etilpirrolidinio, 1-metil-1-butilpirrolidinio, 1-metil-1-hexilpirrolidinio, 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidinio, 1-(1-metoximetil)-1-metilpirrolidinio, tetrabutilfosfonio, tributiloctilfosfono, tributil(2-metoxietil)fosfonio, tributil-terc-butilfosfonio, tributil(1-metoximetil)fosfonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, tributiloctilamonio, tributil(2-metoxietil)amonio, tributil(1-metoxietil)amonio y tributil-terc-butilamonio.

Una o más de las películas de líquido iónico gelificado primera, segunda y/o tercera pueden comprender además una sal electrolítica. El primer y/o segundo y/o tercer líquido iónico pueden comprender dos o más cationes y dos o más aniones que juntos forman una mezcla eutéctica.

En un modo de realización, el procedimiento de acuerdo con el séptimo aspecto anterior comprende:

proporcionar una primera película de líquido iónico gelificado que comprende un primer líquido iónico encapsulado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora, en el que dicha etapa de provisión comprende combinar un primer agente de gelificación con un primer líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una primera mezcla, y permitir que el agente de gelificación se fije y de este modo forme una primera película de líquido iónico gelificado en la que el líquido iónico está encapsulado; y poner en contacto la mezcla o la película de líquido iónico gelificado con una primera superficie eléctricamente conductora; y

proporcionar una segunda película de líquido iónico gelificado que comprende un segundo líquido iónico encapsulado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en el que dicha etapa de provisión comprende combinar un segundo agente de gelificación con un segundo líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una segunda mezcla, y permitir que el agente de gelificación se fije y de este modo forme una segunda película de líquido iónico gelificado en la que el líquido iónico está encapsulado; y poner en contacto la mezcla o la película de líquido iónico gelificado con una segunda superficie eléctricamente conductora; y

poner en contacto la primera y segunda película de líquido iónico gelificado.

En otro modo de realización, el procedimiento de acuerdo con el séptimo aspecto anterior comprende:

proporcionar una primera película de líquido iónico gelificado que comprende un primer líquido iónico encapsulado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora, en el que dicha etapa de provisión comprende combinar un primer agente de gelificación con un primer líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una primera mezcla, poner en contacto la mezcla con la primera superficie eléctricamente conductora antes de permitir que el agente de gelificación se fije, y permitir que el agente de gelificación se fije, formando de este modo la primera película de líquido iónico gelificado en la que el líquido iónico está encapsulado;

proporcionar una segunda película de líquido iónico gelificado que comprende un segundo líquido iónico encapsulado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en el que dicha etapa de provisión comprende combinar un segundo agente de gelificación con un segundo líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una segunda mezcla, poner en contacto la mezcla con la segunda superficie eléctricamente conductora antes de permitir que el agente de gelificación se fije, y permitir que el agente de gelificación se fije, formando de este modo la segunda película de líquido iónico gelificado en la que el líquido iónico está encapsulado; y

poner en contacto la primera y segunda película de líquido iónico gelificado.

Aún en otro modo de realización, el procedimiento de acuerdo con el séptimo aspecto anterior comprende:

proporcionar una primera película de líquido iónico gelificado que comprende un primer líquido iónico encapsulado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora, en el que la primera superficie eléctricamente conductora es un ánodo, en el que dicha etapa de provisión comprende combinar un primer agente de gelificación con un primer líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una primera mezcla, poner en contacto la mezcla con la primera superficie eléctricamente conductora antes de permitir que el agente de gelificación se fije, en el que dicho contacto se efectúa imprimiendo la mezcla sobre la primera superficie eléctricamente conductora, y permitir que el agente de gelificación se fije, formando de este modo la primera película de líquido iónico gelificado en la que el primer líquido iónico está encapsulado;

proporcionar una segunda película de líquido iónico gelificado que comprende un segundo líquido iónico encapsulado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en el que la segunda superficie eléctricamente conductora es un cátodo, en el que dicha etapa de provisión comprende combinar un segundo agente de gelificación con un segundo líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una segunda mezcla, poner en contacto la mezcla con la segunda superficie eléctricamente conductora antes de permitir que el agente de gelificación se fije, en el que dicho contacto se efectúa imprimiendo la mezcla sobre la segunda superficie eléctricamente conductora, y permitir que el agente de gelificación se fije, formando de este modo la segunda película de líquido iónico gelificado en la que el segundo líquido iónico está encapsulado; y

poner en contacto la primera y segunda película de líquido iónico gelificado.

Breve descripción de las Figuras

Los modos de realización preferentes de la presente invención se describirán ahora, solo a modo de ejemplo, con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- 5 La **Figura 1** proporciona una ilustración esquemática de la tecnología de baterías de celda de flujo existente y, en particular, los grandes tanques requeridos para llevar las especies de electrólito y redox.

La **Figura 2** proporciona un ejemplo de una celda electroquímica de acuerdo con la clave de la presente divulgación. Clave: **10**: ánodo, por ejemplo, un metal activo redox, metal de transición o metal del grupo I o II, por ejemplo, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr o grafito (carbono), nanotubos (carbono) o cualquier metal no reactivo, por ejemplo, platino, oro, etc.; **15**: película de líquido iónico gelificado en contacto con el ánodo, que comprende cualquier líquido iónico adecuado y especie redox disuelta adicional, por ejemplo, un ion M^{n+} , por ejemplo, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} , etc.; **25**: cátodo, por ejemplo, grafito (carbono), nanotubos (carbono) o cualquier metal no reactivo, por ejemplo, platino, oro, etc.; **20**: película de líquido iónico gelificado en contacto con el cátodo, que comprende cualquier líquido iónico adecuado y especie redox disuelta adicional, por ejemplo, Cl_2 y/o Cl^- ; Br_2 y/o Br^- ; I_2 y/o I^- ; MnO_4^- y/o Mn^{2+} ; CrO_4^{2-} y/o $Cr_2O_7^{2-}$; etc.; **30**: carga o fuente de alimentación.

La **Figura 3** proporciona datos de espectros Raman para $C_2MPyrBr$ en $MeOH:MeCN$ al 10 % con Br_2 añadido. Características etiquetadas: a) señal del fondo, b) tramo simétrico de tribromuro (160 cm^{-1}), c) tramo asimétrico superpuesto del Br_3^- (197 cm^{-1}) y Br_5^- (208 cm^{-1}), d) tramo simétrico de pentabromuro (256 cm^{-1}).

La **Figura 4** ilustra la eficacia de la formación de polibromuro (proporción de tramos Raman simétricos de $Br_5^-:Br_3^-$) variando los cationes de líquido iónico con adiciones crecientes de bromo; (**a**) cationes etil-sustituidos, (**b**) butil-sustituidos, (**c**) hexil- u octil-sustituidos. Las líneas discontinuas son solo una guía visual.

La **Figura 5** muestra (**a**) cationes estudiados ordenados por su preferencia hacia la formación del polibromuro superior; y (**b**) influencia de la longitud de la cadena de alquilo de los cationes de IL sobre la eficacia de la formación de polibromuro.

25 La **Figura 6** demuestra las tendencias observadas para el rendimiento de secuestro de bromo con energías de enlace iónico.

La **Figura 7** muestra el desplazamiento químico del protón C2 de $C_2MPyrBr$ como una función de la concentración en $MeOD:CD_3CN$ al 10 %.

La **Figura 8** muestra un electrodo en el "lado del zinc" que comprende un líquido iónico $[C_8Py]NTf_2$ gelificado con PVdF-HFP al 20 % en peso que contiene $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ disuelto al 10 % en peso como fuente de zinc en un electrodo de papel carbón con un área superficial geométrica de 4 cm^2 , unido a un potenciostato por cable de plata.

La **Figura 9** muestra un electrodo del "lado del bromuro" que comprende un líquido iónico $[P_{8,4,4,4}]Br$ gelificado con PVdF-HFP al 20 % en peso que contiene $ZnBr_2$ disuelto al 8,8 % en peso como fuente de bromo en un electrodo de papel carbón con un área superficial geométrica de 4 cm^2 , unida a un potenciostato por cable de plata.

35 La **Figura 10** muestra los resultados de un experimento de voltamperometría cíclica (CV) de dos electrodos de cuatro barridos, con el electrodo del lado del bromo de la Figura 9 establecido como el electrodo de trabajo y el electrodo del lado del zinc de la Figura 8 como electrodo contador y de pseudoreferencia.

La **Figura 11** muestra las curvas carga/tiempo para la celda de prueba usada en la Fig. 10, y demuestra que se logró una carga del 50 % (equivalente a 16 C) después de 35 minutos (izquierda). También muestra una curva de descarga del modelo alcanzada al establecer un potencial de 0 V a través de la batería de prueba (derecha), lo que demuestra que menos de 1 C pasó después de 18 minutos de tiempo de "descarga", aproximadamente el equivalente a un retorno del 6 % de las especies electroactivas.

La **Figura 12** muestra un electrodo en el "lado del zinc" que comprende un líquido iónico $[C_8Py]NTf_2$ gelificado con PVdF-HFP al 20 % en peso que contiene $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ disuelto al 10 % en peso como fuente de zinc en un electrodo de papel carbón con un área superficial geométrica de 4 cm^2 , unido a un potenciostato por cable de plata, después de la carga del 50 % que se muestra en la Fig. 11.

La **Figura 13** muestra un electrodo del "lado del bromuro" que comprende un líquido iónico $[P_{8,4,4,4}]Br$ gelificado con PVdF-HFP al 20 % en peso que contiene $ZnBr_2$ disuelto al 8,8 % en peso como fuente de bromo en un electrodo de papel carbón con un área superficial geométrica de 4 cm^2 , unida a un potenciostato por cable de plata, después de la carga del 50 % que se muestra en la Fig. 11.

La **Figura 14** muestra dos electrodos de semicelda (el "electrodo de bromo" y el "electrodo de zinc"), cada uno de los cuales comprende un gel líquido iónico gelificado (que comprende $[OMIM]NTf_2$ y $[OMIM]Br$ en solución de PVdF-

HFP como se describe en el **Ejemplo 8**) en contacto con un electrodo de malla de titanio, encapsulado en una matriz de Teflon® diseñado y fabricado en la Universidad de Sydney.

5 La **Figura 15** muestra las dos semiceldas de la Figura 14 juntadas de modo que el gel líquido iónico de una semicelda está en contacto con el gel líquido iónico de la otra semicelda. Las dos semiceldas están selladas juntas y conectadas a un circuito externo, lo que permite el análisis electroquímico mediante un potencióstato eDAQ.

La **Figura 16** muestra (a) voltamogramas de preciclado, (b) voltamogramas de posciclado, (c) ciclos de carga de 20 min y (d) ciclos de descarga de 20 min para la Celda 1 en la Tabla 2.

La **Figura 17** muestra (a) voltamogramas de preciclado, (b) voltamogramas de posciclado, (c) ciclos de carga de 20 min y (d) ciclos de descarga de 20 min para la Celda 2 en la Tabla 2.

10 La **Figura 18** muestra (a) voltamogramas de preciclado, (b) voltamogramas de posciclado, (c) ciclos de carga de 20 min y (d) ciclos de descarga de 20 min para la Celda 3 en la Tabla 2.

La **Figura 19** muestra (a) voltamogramas de preciclado, (b) voltamogramas de posciclado, (c) ciclos de carga de 20 min y (d) ciclos de descarga de 20 min para la Celda 4 en la Tabla 2.

15 La **Figura 20** muestra (a) voltamogramas de preciclado, (b) voltamogramas de posciclado, (c) ciclos de carga de 20 min y (d) ciclos de descarga de 20 min para la Celda 5 en la Tabla 2.

La **Figura 21** muestra (a) voltamogramas de preciclado, (b) voltamogramas de posciclado, (c) ciclos de carga de 20 min y (d) ciclos de descarga de 20 min para la Celda 6 en la Tabla 2.

20 La **Figura 22** muestra las curvas carga/tiempo para la Celda 2 en la Tabla 2 después de una carga de 20 minutos (arriba) y una descarga de 20 minutos (abajo), lo que demuestra que el 58 % de la carga total de la batería se recupera después de la descarga.

Definiciones

Como se usa en la presente solicitud, las formas singulares "un", "uno/a" y "el/la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, la frase "especie redox disuelta adicional" incluye una especie redox disuelta adicional y también incluye dos o más especies redox disueltas adicionales.

25 Como se usa en el presente documento, el término "que comprende" significa "que incluye". Las variaciones de la palabra "que comprende", tales como "comprenden" y "comprende", tienen significados variados correspondientemente. Así, por ejemplo, una película de líquido iónico gelificado "que comprende" un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel puede consistir exclusivamente en ese líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel o puede incluir uno o más componentes adicionales (por ejemplo, especie redox disuelta adicional, especie de electrolito, etc.).

Se entenderá que el uso del término "aproximadamente" en el presente documento en referencia a un valor numérico recitado incluye el valor numérico recitado y los valores numéricos dentro de más o menos el diez por ciento del valor recitado.

35 Se entenderá que el uso del término "entre" en el presente documento cuando se refiere a un intervalo de valores numéricos engloba los valores numéricos los puntos finales del intervalo. Por ejemplo, una temperatura de entre 80 °C y 150 °C incluye una temperatura de 80 °C y una temperatura de 150 °C.

40 Los términos "líquido iónico gelificado" e "ionogel" se usan de manera intercambiable en el presente documento para indicar un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel, y cuando se desprende del contexto que el ionogel está en forma de una capa o película, los términos "película de líquido iónico gelificado" e "ionogel" también se usan de manera intercambiable.

Cualquier descripción de los documentos de la técnica anterior en el presente documento, o declaraciones en el presente documento derivadas de o basadas en dichos documentos, no es una admisión de que los documentos o declaraciones derivadas sean parte del conocimiento general común de la técnica relevante.

Descripción detallada

45 La presente invención se refiere a ensamblajes que comprenden películas de líquido iónico gelificado en contacto con superficies eléctricamente conductoras, por ejemplo electrodos, donde las propiedades de tipo sólido de los geles permiten que las películas se inmovilicen físicamente sobre las superficies conductoras mientras que las propiedades de tipo líquido de los líquidos iónicos encapsulados dentro de las películas habilitan el movimiento de especies portadoras de carga. Dichos ensamblajes son adecuados para una variedad de aplicaciones, por ejemplo, formación de celdas electrolíticas. Los ensamblajes de acuerdo con la invención son en particular adecuados como alternativas a los sistemas de batería de flujo.

Película de líquido iónico gelificado

La presente divulgación proporciona un ensamblaje que, por ejemplo, es adecuado para su uso en celdas electroquímicas (por ejemplo, baterías). El ensamblaje puede comprender una película de líquido iónico gelificado en contacto con una superficie eléctricamente conductora. La película de líquido iónico gelificado puede comprender un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel.

Agente de gelificación/Matriz de gel

La encapsulación de un líquido iónico dentro de una matriz de gel se puede lograr usando cualquier técnica adecuada. Por ejemplo, se puede añadir un líquido iónico a una matriz de gel preensamblada de modo que el líquido iónico quede encapsulado dentro de la matriz. De forma alternativa, un precursor de matriz de gel o agente de gelificación se puede combinar con un líquido iónico de modo que la matriz de gel resultante se forme en o alrededor del líquido iónico y, por lo tanto, lo encapsule.

Los ejemplos no limitantes de matrices de gel preensambladas incluyen sol-geles de sílice, que se pueden preparar mediante polimerización catalizada por ácido de cualquier trialcoxisilano adecuado (por ejemplo, trimetoxisilano o trietoxisilano) en cualquier líquido iónico modelo adecuado. Los procedimientos para sintetizar sol-geles de sílice con propiedades estructurales conocidas, por ejemplo, tamaño de poro y volumen, tamaño de partículas, área superficial, etc., son conocidos en la técnica (por ejemplo, Menyen, V.; Cool, P. Vansant, E.F. "Verified Syntheses of mesoporous materials" Micropor. Mesopor. Mater. 2009, 125, 170-223), como lo son los líquidos iónicos modelo adecuados (por ejemplo, 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). El líquido iónico modelo puede ser cualquier líquido iónico adecuado, por ejemplo, puede ser un líquido iónico como se describe en el presente documento en la sección titulada "Líquidos iónicos". El líquido iónico modelo puede ser el líquido iónico encapsulado dentro de la matriz de gel, o el líquido iónico modelo se puede reemplazar por un líquido iónico como se describe en el presente documento en la sección titulada "Líquidos iónicos" usando procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, calcinación del sol-gel para eliminar el líquido iónico modelo seguido de introducción de un líquido iónico diferente, por ejemplo, mediante procedimientos de humedad incipiente.

Los ejemplos no limitantes de precursores de matriz de gel o agentes de gelificación que se pueden combinar con un líquido iónico para formar un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel pueden incluir cualquier sustancia capaz de formar una red 3D estabilizada por una o más fuerzas intermoleculares, incluyendo, pero sin limitarse a, interacciones ion-dipolo, interacciones dipolo-dipolo y fuerzas de dispersión, por ejemplo, enlaces de hidrógeno, interacciones de apilamiento π - π o cualquier combinación de las mismas, ya sea solo o en combinación con uno o más líquidos iónicos. Por lo tanto, los precursores de matriz de gel o agentes de gelificación adecuados pueden incluir compuestos orgánicos hidroxi-sustituidos, polisacáridos, dipéptidos, proteínas, polímeros, nanotubos de carbono y nanoesferas de sílice funcionalizadas y, opcionalmente, cualquiera de las sustancias precedentes cuando se combinan con un líquido iónico como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos". Los precursores de matriz de gel o agentes de gelificación pueden ser líquidos en forma pura, o pueden ser sólidos.

Por ejemplo, el precursor de matriz de gel o agente de gelificación puede ser una sustancia capaz de formar una red 3D unida por enlaces de hidrógeno sola o en combinación con uno o más líquidos iónicos. Los ejemplos no limitantes de dichos agentes de gelificación pueden incluir, por lo tanto, compuestos orgánicos hidroxi-sustituidos. Se puede usar cualquier compuesto orgánico adecuado, por ejemplo, el compuesto orgánico puede ser un ácido carboxílico, por ejemplo, un ácido carboxílico o ácido graso de cadena larga (C_{13} - C_{21}). La cadena C_{13} - C_{21} de ácido graso puede ser saturada o puede ser insaturada, y/o puede ser lineal, ramificada o cíclica. El ácido graso puede ser aromático. El ácido graso puede comprender cualquier otro grupo funcional adecuado, pero comprende preferentemente uno o más grupos hidroxilo. Por lo tanto, los ejemplos no limitantes de agentes de gelificación de compuestos orgánicos hidroxi-sustituidos adecuados pueden incluir ácidos grasos mono-, di- o trihidroxi-sustituidos, por ejemplo, ácido hidroxipalmitico, ácido hidroxisteárico, ácido hidroxiaquiridico, por ejemplo, ácido 12-hidroxisteárico. De acuerdo con la presente invención, los compuestos orgánicos hidroxi-sustituidos descritos anteriormente se pueden combinar con un líquido iónico como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" para formar un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel usando procedimientos conocidos en la técnica (por ejemplo, Voss, B.A.; Bara, J.E.; Gin, D.L.; Noble, R.D. "Physically gelled ionic liquids: solid membrane materials with liquidlike CO₂ gas transport" Chem. Mater. 2009, 21, 3027-3029).

Otros ejemplos no limitantes de agentes de gelificación adecuados incluyen polisacáridos. Se puede elegir cualquier polisacárido adecuado, por ejemplo, polisacáridos que comprenden monómeros de galactosa o sus derivados, o monómeros de sorbitol o sus derivados, por ejemplo, gel de agarosa, 3,4-dimetil-2,4-O-metil-benciliden-D-sorbitol y sus derivados, y goma guar. De acuerdo con la presente invención, los polisacáridos descritos anteriormente se

pueden combinar con un líquido iónico como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" para formar un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel usando procedimientos conocidos en la técnica (por ejemplo, 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).

Otros ejemplos no limitantes de agentes de gelificación adecuados incluyen dipéptidos. Se puede elegir cualquier dipéptido adecuado, por ejemplo, dipéptidos que comprenden fenilalanina o sus derivados, leucina o sus derivados, o asparagina o sus derivados, por ejemplo, *N*-carbobenciloxi-L-isoleucilamino-octadecano y ciclo(L-β-3,7-dimetiloctilasparaginil-L-fenilalanina). Los agentes de gelificación adecuados también pueden incluir proteínas, tales como colágeno o sus derivados, un ejemplo no limitante de los cuales incluye gelatina. De acuerdo con la presente invención, los dipéptidos y/o proteínas descritos anteriormente se pueden combinar con un líquido iónico como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" para formar un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel usando procedimientos conocidos en la técnica (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).

Otros ejemplos no limitantes de agentes de gelificación adecuados incluyen amidas. Se puede elegir cualquier amida adecuada, por ejemplo, amidas que comprenden uno o más grupos alcanoilaminofenilo, por ejemplo, bis(4-octanoilaminofenil)éter y bis(4-octanoilaminofenil)metano. De acuerdo con la presente invención, las amidas descritas anteriormente se pueden combinar con un líquido iónico como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" para formar un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel usando procedimientos conocidos en la técnica (por ejemplo, Tan, L.; Dong, X.; Wang, H.; Yang, Y. "Gels of ionic liquid [C4mim]PF6 formed by self-assembly of gelators and their electrochemical properties" *Electrochem. Commun.* 2009, 11, 933-936).

Todavía otros ejemplos no limitantes de agentes de gelificación adecuados pueden incluir polímeros. Se puede elegir cualquier polímero adecuado, por ejemplo, polímeros o copolímeros que comprenden óxido de etileno, metacrilato de metilo, tetrafluoroetileno sulfonado, vinilideno fluorado y/o propileno fluorado, por ejemplo, poli(óxido de etileno), poli(metacrilato de metilo), tetrafluoroetileno sulfonado (Nation®) o poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP). De acuerdo con la presente invención, los polímeros descritos anteriormente se pueden combinar con un líquido iónico como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" para formar un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel usando procedimientos conocidos en la técnica (por ejemplo, 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).

Otros ejemplos no limitantes de agentes de gelificación adecuados pueden incluir nanotubos de carbono y grafenos (dopados y no dopados), nanoesferas de sílice funcionalizadas y sol-geles de sílice. Por ejemplo, las nanoesferas de sílice se pueden funcionalizar con cualquier grupo funcional adecuado, por ejemplo, grupos silanol o grupos propilamina. De acuerdo con la presente invención, los nanotubos de carbono, grafenos (dopados y no dopados) o nanoesferas de sílice funcionalizadas se pueden combinar con un líquido iónico como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" para formar un líquido iónico encapsulado dentro de un gel. matriz usando procedimientos conocidos en la técnica (nanotubos de carbono: por ejemplo, Fukushima, T.; Kosaka, A.; Ishimura, Y.; Yamamoto, T.; Takigawa, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* 2003, 300, 2072-2074; grafeno no dopado: Zhu, Jixin; Yang, Dan; Yin, Zongyou *et al.*, *Small*, 2014, 10(17), 3480-3498; grafeno dopado: Wang, Xuewan; Sun, Gengzhi; Routh, Parimal *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(20), 7067-7098; nanoesfera de sílice no funcionalizada (es decir, grupos silanol): por ejemplo, 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.; Hočevár, 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; nanoesferas de sílice funcionalizadas con aminas: por ejemplo, Fang, Y.; Zhang, J.; Zhou, X.; Lin, Y.; Fang, S. *Electrochim. Acta* 2012, 68, 235-239; nanoesferas de sílice funcionalizadas con ácidos carboxílicos: por ejemplo, Fang, Y.; Zhang, D.; Zhou, X.; Lin, Y.; Fang, S. *Electrochem. Commun.* 2012, 16, 10-13; nanoesferas de sílice funcionalizadas con polímeros: por ejemplo, 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). Los sol-geles de sílice se pueden preparar por polimerización catalizada por ácido de cualquier

trialcoxisilano adecuado (por ejemplo, trimetoxisilano o trietoxisilano) en cualquier líquido iónico adecuado como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos".

Se entenderá que la matriz de gel que encapsula un líquido iónico puede comprender un agente de gelificación, o puede comprender una mezcla de dos o más agentes de gelificación como se describe en el presente documento.

5 *Líquidos iónicos*

Un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel de acuerdo con la presente invención puede ser cualquier líquido iónico adecuado. Por ejemplo, el líquido iónico puede comprender cualquier anión adecuado, por ejemplo, un anión seleccionado del grupo que consiste en un halógeno, un anión orgánico o un anión inorgánico. Los ejemplos no limitantes de aniones halógenos adecuados incluyen bromuro, cloruro y yoduro. Los ejemplos no limitantes de aniones orgánicos adecuados incluyen sulfonilimidazoles y carboxilatos, por ejemplo, bis(trifluorometilsulfonil)imida, bis(fluorosulfonil)imida, acetato, propionato, pentanoato, hexanoato. Los ejemplos no limitantes de aniones inorgánicos adecuados incluyen fosfatos fluorados, por ejemplo, hexafluorofosfato, tris(pentafluoro)trifluorofosfato.

El líquido iónico puede comprender adicionalmente cualquier catión adecuado, por ejemplo, un catión seleccionado del grupo que consiste en heterocíclicos alquil-sustituidos, cationes fosfonio alquil-sustituidos y cationes amonio alquil-sustituidos, donde el grupo alquilo puede ser cualquier grupo alquilo C₁ a C₁₂ insaturado, saturado, lineal, ramificado, cíclico no aromático o aromático o cualquier grupo alquilo C₁ a C₁₂ insaturado, saturado, lineal, ramificado, cíclico no aromático o aromático opcionalmente sustituido, por ejemplo, un grupo alquilo C₁ a C₁₂ éter-sustituido. Los ejemplos no limitantes de cationes heterocíclicos alquil-sustituidos adecuados incluyen: cationes alquilpiridinio, por ejemplo, 1-butilpiridinio, 1-octilpiridinio y 1-(2-hidroxietil)piridinio; cationes dialquilimidazolio, por ejemplo, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-pentil-3-metilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio y 1-(1-metoximetil)-3-metilimidazolio; y cationes dialquilpirrolidinio, por ejemplo, 1-metil-1-etilpirrolidinio, 1-metil-1-butilpirrolidinio, 1-metil-1-hexilpirrolidinio, 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidinio y 1-(1-metoxietil)-1-metilpirrolidinio. Los ejemplos no limitantes de cationes fosfonio alquil-sustituidos adecuados incluyen: cationes tetraalquilfosfonio, por ejemplo, tetrabutilfosfonio, tributiloctilfosfonio, tributil(2-metoxietil)fosfonio, tributil-terc-butilfosfonio y tributil(1-metoxietil)fosfonio; y cationes tetraalquilamonio, por ejemplo, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, tributiloctilamonio, tributil(2-metoxietil)amonio, tributil(1-metoximetil)amonio y tributil-terc-butilamonio.

El líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel de acuerdo con la presente invención se puede adaptar a la superficie eléctricamente conductora con la que estará en contacto; por ejemplo, cuando la superficie eléctricamente conductora es un electrodo activo, el líquido iónico encapsulado dentro de la matriz de gel se puede elegir por su capacidad de transporte de iones, y cuando la superficie eléctricamente conductora es un electrodo inerte, el líquido iónico encapsulado dentro de la matriz de gel se puede elegir por su capacidad para interactuar químicamente con las especies evolucionadas de la superficie eléctricamente conductora.

Las clases adecuadas y no limitativas de líquidos iónicos aplicables para la encapsulación en un gel en contacto con un electrodo inerte se pueden seleccionar del grupo que consiste en haluros heterocíclicos alquil-sustituidos, haluros de fosfonio alquil-sustituidos y haluros de amonio alquil-sustituidos. Por ejemplo, el haluro puede ser bromuro. Los ejemplos no limitantes de dichos líquidos iónicos incluyen: bromuro de 1-butilpiridinio, bromuro de 1-octilpiridinio, bromuro de 1-(2-hidroxietil)piridinio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-pentil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazolio, bromuro de 1-(1-metoximetil)-3-metilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio, bromuro de 1-metil-1-etilpirrolidinio, bromuro de 1-metil-1-butilpirrolidinio, bromuro de 1-metil-1-hexilpirrolidinio, bromuro de 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidinio, bromuro de 1-(1-metoximetil)-1-metilpirrolidinio, bromuro de tetrabutilfosfonio, bromuro de tributiloctilfosfonio, fosfato de tetrabutilfosfonio, bromuro de tetrabutilfosfonio, bromuro de tributil(2-metoxietil)fosfonio, bromuro de tributil-terc-butilfosfonio, bromuro de tributil(1-metoximetil)fosfonio, bromuro de tetraetilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, bromuro de tributiloctilamonio, bromuro de tributil(2-metoxietil)amonio, bromuro de la tributil(1-metoximetil)amonio y bromuro de tributil-terc-butilamonio.

A modo de ejemplo no limitante, cuando la reacción química en el electrodo inerte se representa mediante la Ecuación 5:



donde X es un halógeno (por ejemplo, Cl, Br o I) o cualquier otro oxidante adecuado, el líquido iónico encapsulado dentro de la matriz de gel en contacto con el electrodo inerte puede ser capaz de inmovilizar X₂ cerca de la superficie del electrodo a través de interacciones entre el líquido iónico y las moléculas de X₂. Por lo tanto, los líquidos iónicos que probablemente sean en particular adecuados para la encapsulación en un gel en contacto con un electrodo inerte pueden incluir cationes heterocíclicos alquil-sustituidos con aniones X⁻, cationes fosfonio alquil-sustituidos con aniones X⁻ y cationes amonio alquil-sustituidos con aniones X⁻. Sin estar limitados por la teoría, la presencia de aniones X⁻ en el líquido iónico puede actuar como una "semilla" para la formación de especies polihaluro, por ejemplo, cuando X es Br, especies polibromuro, que a su vez pueden ayudar con la inmovilización de moléculas X₂ en el líquido iónico encapsulado dentro de la matriz de gel. Además, estas clases de cationes pueden poseer una

carga puntual localizada blindada y, en consecuencia, tener una alta energía de enlace para el par iónico y una baja energía de dimerización para el par anión-catión.

Las clases de líquidos iónicos que probablemente sean en particular adecuadas para la encapsulación en un gel en contacto con un electrodo activo se pueden seleccionar del grupo que consiste en cationes heterocíclicos alquil-sustituídos, cationes fosfonio alquil-sustituídos y cationes amonio alquil-sustituídos con aniones que incluyen bis(trifluorometilsulfonil)imida, bis(fluorosulfonil)imida, hexafluorofosfato, tris(pentafluoro)trifluorofosfato, acetato, propionato, pentanoato y hexanoato.

Por ejemplo, cuando la reacción química en el electrodo activo está representada por la Ecuación 1, donde M es cualquier metal adecuado, por ejemplo, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, etc., el líquido iónico encapsulado dentro de la matriz de gel en contacto con el electrodo activo puede ser capaz de facilitar el movimiento de iones M^{n+} .

Se entenderá que los líquidos iónicos adecuados para la encapsulación en un gel en contacto con un electrodo activo pueden ser igualmente adecuados para la encapsulación en un gel en contacto con un electrodo inerte si, por ejemplo, el gel comprende además una especie redox disuelta adicional que puede ser oxidada o reducida en el electrodo inerte.

También se entenderá que la matriz de gel que encapsula un líquido iónico puede comprender un líquido iónico, o puede comprender una mezcla de dos o más líquidos iónicos diferentes como se describe en el presente documento. Por ejemplo, la matriz de gel en contacto con un primer electrodo (por ejemplo, ánodo) puede encapsular un líquido iónico, o puede encapsular una mezcla de dos o más líquidos iónicos diferentes como se describe en el presente documento, y/o la matriz de gel en contacto con un segundo electrodo (por ejemplo, cátodo) puede encapsular un líquido iónico, o puede encapsular una mezcla de dos o más líquidos iónicos diferentes como se describe en el presente documento. Uno o más de los líquidos iónicos encapsulados en la matriz de gel en contacto con el primer electrodo pueden ser diferentes al uno o más líquidos iónicos encapsulados en la matriz de gel en contacto con el segundo electrodo. Cuando se usa una mezcla de dos líquidos iónicos diferentes (designados como "A" y "B"), donde cada uno de "A" y "B" es un líquido iónico como se describe en esta sección titulada "Líquidos iónicos" y "A" y "B" son diferentes, la proporción en peso del líquido iónico "A" en la matriz de gel puede ser de entre aproximadamente el 0,1 % en peso y aproximadamente el 50 % en peso, y la proporción en peso de líquido iónico "B" en el gel la matriz puede ser de entre aproximadamente el 50 % en peso y aproximadamente el 99,9 % en peso. Por ejemplo, la matriz de gel puede comprender una mezcla de líquidos iónicos que comprende líquido iónico "A" a aproximadamente el 50 % en peso y líquido iónico "B" a aproximadamente el 50 % en peso, o puede comprender una mezcla de líquidos iónicos que comprende líquido iónico "A" a aproximadamente el 40 % en peso y líquido iónico "B" a aproximadamente el 60 % en peso, o puede comprender una mezcla de líquidos iónicos que comprende líquido iónico "A" a aproximadamente el 30 % en peso y líquido iónico "B" a aproximadamente el 70 % en peso, o puede comprender una mezcla de líquidos iónicos que comprende líquido iónico "A" a aproximadamente el 20 % en peso y líquido iónico "B" a aproximadamente el 80 % en peso, o puede comprender una mezcla de líquidos iónicos que comprende líquido iónico "A" a aproximadamente el 1 % en peso y líquido iónico "B" a aproximadamente el 99 % en peso, o puede comprender una mezcla de líquidos iónicos que comprende líquido iónico "A" a aproximadamente el 40 % en peso y líquido iónico "B" a aproximadamente el 60 % en peso. En un modo de realización, el líquido iónico "A" es un haluro de dialquilimidazolio, por ejemplo, bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio, y el líquido iónico "B" es una sulfonilimida de dialquilimidazolio, por ejemplo, bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-octilimidazolio. En consecuencia, la matriz de gel en contacto con un electrodo (por ejemplo, electrodo inerte o activo) puede comprender una mezcla de [OMIM]NTf₂ (bis(trifluorometilsulfonil)imida de octilimidazolio) a aproximadamente el 50 % en peso y [OMIM]Br (bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio) al 50 % en peso.

Los líquidos iónicos en particular adecuados para la encapsulación dentro de un gel en contacto con un electrodo inerte, por ejemplo, en contacto con un ánodo inerte y/o un cátodo inerte, se pueden seleccionar del grupo que consiste en bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio (abreviado a como [OMIM]Br), bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-metil-3-octilimidazolio (abreviada como [OMIM]NTf₂) y mezclas de los mismos como se describe anteriormente.

En un modo de realización, cuando dos o más líquidos iónicos están encapsulados dentro de la misma matriz de gel, la mezcla resultante de líquidos iónicos puede ser una mezcla eutéctica.

Líquidos iónicos secuestrantes de bromo

Como se describe anteriormente, el líquido iónico encapsulado dentro de la matriz de gel se puede elegir por su capacidad para interactuar químicamente con las especies evolucionadas de la superficie eléctricamente conductora. En un modo de realización, el líquido iónico se puede elegir por su capacidad para secuestrar, o unir o inmovilizar químicamente de otro modo, determinadas especies evolucionadas de la superficie eléctricamente conductora. Por ejemplo, la especie puede ser un haluro, por ejemplo, bromo (Br₂), y el secuestro del haluro, por ejemplo, bromo (Br₂) se puede lograr a través de la formación de especies de polihaluro, por ejemplo, polibromuros. Los líquidos iónicos elegidos de acuerdo con la presente invención, y más en particular aquellos elegidos para la encapsulación dentro de una película de líquido iónico gelificado en contacto con un cátodo, pueden por lo tanto facilitar la formación de polihaluros, por ejemplo, polibromuros. Los ejemplos no limitantes de líquidos iónicos adecuados y los

procedimientos no limitantes para el cribado de otros líquidos iónicos por su adecuación para este propósito, se resumen en el **Ejemplo 1**.

Por ejemplo, los líquidos iónicos que pueden facilitar la formación de polihaluros, por ejemplo, polibromuros, pueden incluir haluros heterocíclicos alquil-sustituídos, haluros de fosonio alquil-sustituídos y haluros de amonio alquil-sustituídos. Por ejemplo, cuando el haluro es bromuro, los ejemplos no limitantes de líquidos iónicos que pueden facilitar la formación de polibromuros pueden incluir: bromuro de 1-butilpiridinio, bromuro de 1-octilpiridinio, bromuro de 1-(2-hidroxietil)piridinio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-pentil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-hexil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazolio, bromuro de 1-(1-metoximetil)-3-metilimidazolio, bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio, bromuro de 1-metil-1-etilpirrolidinio, bromuro de 1-metil-1-butilpirrolidinio, bromuro de 1-metil-1-hexilpirrolidinio, bromuro de 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidinio, bromuro de 1-(1-metoximetil)-1-metilpirrolidinio, bromuro de tetrabutilfosfonio, bromuro de tetrabutiloctilfosfonio, fosfato de tetrabutilfosfonio, bromuro de tetrabutilfosfonio, bromuro de tributil(2-metoxietil)fosfonio, bromuro de tributil-terc-butilfosfonio, bromuro de tributil(1-metoximetil)fosfonio, bromuro de tetraetilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutiloctilamonio, bromuro de tributil(2-metoxietil)amonio, bromuro de la tributil(1-metoximetil)amonio y bromuro de tributil-terc-butilamonio. Sin estar limitados por la teoría, la presencia de aniones Br en estos líquidos iónicos puede actuar como una "semilla" para la formación de especies polibromuro, y los cationes en estos líquidos iónicos pueden poseer una carga puntual localizada blindada y en consecuencia tener una alta energía de enlace para el par iónico y una baja energía de dimerización para el par anión-cation.

Líquidos iónicos gelificados

La matriz de gel que encapsula un líquido iónico puede comprender cualquier proporción en masa adecuada de precursor de matriz de gel/agente de gelificación con respecto a la masa de líquido iónico. Por ejemplo, la matriz de gel que encapsula un líquido iónico puede comprender de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso de precursor de matriz de gel, agente de gelificación o matriz de gel preensamblada, por ejemplo, la matriz de gel puede comprender de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, o de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, o de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 30 % en peso de precursor de matriz de gel, agente de gelificación o matriz de gel preensamblada. La proporción en masa de precursor de matriz de gel/agente de gelificación o matriz de gel preensamblada con relación a la masa de líquido iónico se puede medir antes de la formación del gel, y por lo tanto estos valores pueden variar en el gel final o en el producto de película de líquido iónico gelificado.

La matriz de gel que encapsula un líquido iónico puede comprender además cualquier sal electrolítica adecuada. La sal electrolítica puede incluir, por ejemplo, iones halógeno e iones metálicos del grupo I o II, por ejemplo, cloruro de sodio. La sal electrolítica puede ser soluble en el líquido iónico encapsulado en la matriz de gel. La sal electrolítica se puede añadir al agente de gelificación y al líquido iónico durante la síntesis de la matriz de gel, o se puede difundir pasivamente en la matriz de gel una vez que se ha formado. La proporción en masa de sal electrolítica en la matriz de gel puede ser del 0 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, por ejemplo, la proporción en masa de sal electrolítica en la matriz de gel puede ser de entre el 0 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso, o de entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 10 % en peso, o entre aproximadamente el 10 % en peso y aproximadamente el 20 % en peso, por ejemplo, puede ser del 0 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, aproximadamente el 15 % en peso o aproximadamente el 20 % en peso.

La matriz de gel que encapsula un líquido iónico o una película de líquido iónico gelificado puede comprender además cualquier especie redox disuelta adicional adecuada. La especie redox disuelta adicional en la matriz de gel o película de líquido iónico gelificado se pueden elegir de acuerdo con la superficie eléctricamente conductora con la que estará en contacto la matriz de gel o película. Por ejemplo, cuando la reacción química en el electrodo activo está representada por la Ecuación 1, donde M es cualquier metal adecuado, por ejemplo, un metal activo redox, metal de transición o metal del grupo I o II, por ejemplo, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, etc., la especie redox disuelta adicional pueden ser un ion M^{n+} , por ejemplo, Li^+ , Mg^{2+} , Zr^{2+} , $Cu^{+/2+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} , etc. En otro ejemplo no limitante, cuando la reacción química en el electrodo inerte también está representada por la Ecuación 1, donde M es cualquier metal adecuado, por ejemplo, a metal activo redox, metal de transición o metal del grupo I o II, por ejemplo, Li, Mg, Zn, Cu, Fe, Co, Mn, Cr, etc., la especie redox disuelta adicional puede ser un ion M^{n+} , por ejemplo, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , $Cu^{+/2+}$, $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, Mn^{2+} , Cr^{3+} , etc. La especie redox disuelta adicional pueden estar presentes en la matriz de gel y/o líquido iónico encapsulada en la misma y/o en la película de líquido iónico gelificado resultante en cualquier concentración adecuada. La especie redox disuelta adicional puede tener cualquier contraión adecuado, por ejemplo, un contraión inorgánico, por ejemplo, acetato, nitrato o sulfato, o un contraión orgánico, por ejemplo, triflato (trifluorometanosulfonato). En un modo de realización, la especie redox disuelta adicional es $Zn(OTf)_2$. Cuando la reacción química en el electrodo inerte está representada por la Ecuación 2, donde R es cualquier oxidante adecuado, por ejemplo, un halógeno (por ejemplo, Cl_2 , Br_2 , I_2), oxígeno, permanganato, dicromato, perclorato, etc. y R^{n-} es la forma reducida de R, la especie redox disuelta adicional en la matriz de gel puede ser R y/o puede ser la especie R^{n-} , por ejemplo, la especie redox disuelta adicional en la matriz de gel puede ser Cl_2 y/o Cl^- ; Br_2 y/o Br^- ; I_2 y/o I^- ; MnO_4^- y/o Mn^{2+} ; CrO_4^{2-} y/o $Cr_2O_7^{2-}$; etc. Cuando la especie redox disuelta adicional en la matriz de gel es R^{n-} , R^{n-} puede tener cualquier contraión adecuado. Por ejemplo, el contraión puede ser un

cación metálico, por ejemplo, un catión metálico con un gran potencial de reducción estándar negativo, por ejemplo, Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ o Mg^{2+} . En consecuencia, en un modo de realización, la especie redox disuelta adicional es LiBr .

La matriz de gel que encapsula un líquido iónico y/o película de líquido iónico gelificado puede comprender una especie redox disuelta adicional como se describe anteriormente o puede comprender una mezcla de dos o más especies redox disueltas adicionales como se describe anteriormente. Por ejemplo, la especie redox disuelta adicional en la matriz de gel puede comprender especies R (por ejemplo, Br_2) y también puede comprender especies R^{n-} (por ejemplo, en forma de LiBr disuelto), y opcionalmente puede comprender un ion M^{n+} , por ejemplo, Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, Mn^{2+} o Cr^{3+} que tiene cualquier contraión adecuado, por ejemplo, acetato, nitrato, sulfato o triflato (trifluorometanosulfonato).

La especie redox disuelta adicional puede estar presente en la matriz de gel y/o líquido iónico encapsulado en la misma y/o en la película de líquido iónico gelificado en cualquier concentración adecuada. La proporción en masa de cada especie redox disuelta adicional en la matriz de gel o película puede ser desde el 0 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso, por ejemplo, la proporción en masa de la especie redox disuelta adicional en la matriz de gel o película puede ser de entre un 0 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso, o entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 10 % en peso, o entre aproximadamente el 10 % en peso y aproximadamente el 20 % en peso, por ejemplo, la proporción en masa de la especie redox disuelta adicional en la matriz de gel o película puede ser un 0 % en peso, aproximadamente el 1 % en peso, aproximadamente el 2 % en peso, aproximadamente el 3 % en peso, aproximadamente el 4 % en peso, aproximadamente el 5 % en peso, aproximadamente el 6 % en peso, aproximadamente el 7 % en peso, aproximadamente el 8 % en peso, aproximadamente el 9 % en peso, aproximadamente el 10 % en peso, aproximadamente el 15 % en peso o aproximadamente el 20 % en peso.

Las especies redox disueltas adicionales descritas en esta sección se pueden añadir al agente de gelificación y al líquido iónico durante la síntesis de la matriz de gel, o se pueden difundir pasivamente en la matriz de gel una vez se ha formado.

El gel y/o las películas de líquido iónico gelificado pueden comprender además un disolvente. Por ejemplo, si se ha usado un disolvente para disolver, hinchar o suspender el agente de gelificación, el gel y/o las películas de líquido iónico gelificado pueden contener cantidades residuales o trazas de este disolvente. Si se permite que el gel y/o la película de líquido iónico gelificado se fijen en condiciones estándar de laboratorio, la cantidad residual de disolvente en el gel o la película de líquido iónico gelificado puede ser de entre aproximadamente el 0 % en peso y aproximadamente el 25 % en peso, por ejemplo, entre aproximadamente el 0 % en peso y aproximadamente el 5 % en peso, entre aproximadamente el 5 % en peso y aproximadamente el 10 % en peso, entre aproximadamente el 10 % en peso y aproximadamente el 15 % en peso o entre aproximadamente el 15 % en peso y aproximadamente el 25 % en peso. Se puede usar cualquier disolvente adecuado. Por ejemplo, el disolvente puede ser un disolvente orgánico, por ejemplo, un disolvente orgánico que tiene una ventana electroquímica adecuadamente ancha para no interferir con los procesos electroquímicos de la celda electroquímica. Por ejemplo, el disolvente puede ser acetona o puede ser acetonitrilo.

El gel puede ser térmicamente estable hasta cualquier temperatura adecuada, por ejemplo, puede ser estable hasta al menos aproximadamente 150 °C, al menos aproximadamente 160 °C o al menos aproximadamente 180 °C. El gel puede tener cualquier estabilidad electroquímica adecuada, por ejemplo, puede tener una estabilidad electroquímica que sea mayor que la ventana electroquímica del par redox, por ejemplo, el par redox M/M^{n+} y R/R^{n-} , por ejemplo, Zn/Zn^{2+} y Br_2/Br^- (-0,83 V para Zn/Zn^{2+} y 1,07 V para Br_2/Br^-).

En el **Ejemplo 2** se proporcionan ejemplos no limitantes de líquidos iónicos gelificados preparados de acuerdo con la presente invención. En el **Ejemplo 3**, el **Ejemplo 4** y el **Ejemplo 8** se proporcionan ejemplos no limitantes de líquidos iónicos gelificados preparados de acuerdo con la presente invención que comprenden una especie redox disuelta adicional.

Películas de líquido iónico gelificado (GILF)

Una película de líquido iónico gelificado de acuerdo con la presente invención comprende un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel. La matriz de gel puede ser como se describe en la sección titulada "Agente de gelificación/Matriz de gel". El líquido iónico encapsulado puede ser como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos". Las películas de líquido iónico gelificado pueden comprender otras especies, por ejemplo, sales electrolíticas y/u otras especies redox acuosas y/o pueden tener determinadas propiedades físicas y/o químicas como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos gelificados".

Los expertos en la técnica entenderán que la matriz de gel que encapsula un líquido iónico se puede formar en una película, convirtiéndose de este modo en una película de líquido iónico gelificado, usando cualquier técnica de formación de películas adecuada.

Ensamblaje

Superficie eléctricamente conductora

Un ensamblaje como se describe en el presente documento puede comprender una película de líquido iónico gelificado en contacto con una superficie eléctricamente conductora. El contacto se puede efectuar, por ejemplo, imprimiendo la mezcla sobre la superficie eléctricamente conductora. La superficie eléctricamente conductora puede conducir electricidad. La superficie eléctricamente conductora puede ser un electrodo, por ejemplo, un ánodo o un cátodo. El ánodo y/o el cátodo pueden ser inertes, por ejemplo, pueden ser grafito (carbono), nanotubos (carbono), compuesto de grafeno (carbono) o cualquier metal no reactivo, por ejemplo, platino, oro, titanio o mezclas de los mismos, etc. Preferentemente, el cátodo es inerte. El ánodo o el cátodo pueden ser de forma alternativa activos (es decir, reactivos), por ejemplo, pueden ser cualquier metal reactivo adecuado, por ejemplo, un metal de transición incluyendo Fe, Zn, Ni, Cu, Mn, etc. El ánodo y el cátodo pueden estar hechos del mismo material. Por ejemplo, en un modo de realización, tanto el ánodo como el cátodo comprenden o consisten en grafito (carbono), por ejemplo papel carbón, o un compuesto de grafeno. En otro modo de realización, tanto el ánodo como el cátodo comprenden o consisten en titanio, por ejemplo, malla de titanio. Los términos "ánodo" y "cátodo", como se usan en esta sección y en otras partes de la descripción y las reivindicaciones, se refieren al ánodo (es decir, el sitio de oxidación) y al cátodo (es decir, el sitio de reducción) cuando un circuito completo que comprende el ánodo y el cátodo está operando en una dirección espontánea (es decir, durante la descarga), a menos que el contexto indique de otro modo.

Condiciones de contacto

Un ensamblaje de acuerdo con la presente invención que comprende una película de líquido iónico gelificado en contacto con una superficie eléctricamente conductora se puede fabricar usando cualquier procedimiento adecuado. Por ejemplo, la película de líquido iónico gelificado se puede poner en contacto con la superficie eléctricamente conductora mediante la aplicación de un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel sobre la superficie eléctricamente conductora usando técnicas de formación de películas conocidas en la técnica, incluyendo dispersión, secado por evaporación, recubrimiento por inmersión, etc. El líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel se puede formar en una película antes de entrar en contacto con la superficie eléctricamente conductora. De forma alternativa, el líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel se puede formar en una película una vez aplicado a la superficie eléctricamente conductora, por ejemplo, el líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel se puede aplicar a la superficie eléctricamente conductora usando cualquiera de las técnicas de formación de películas precedentes mientras que se funde, por ejemplo, a una temperatura de entre aproximadamente 80 °C y aproximadamente 150 °C, y luego se permite que se fije sobre la superficie eléctricamente conductora para formar una película de líquido iónico gelificado sobre la misma. La película se puede aplicar a un lado y/o cara de la superficie eléctricamente conductora, o se puede aplicar a todos los lados y/o caras de la superficie eléctricamente conductora.

El contacto entre la película de líquido iónico gelificado y la superficie eléctricamente conductora se puede fortalecer mediante interacciones atractivas entre la película y la superficie.

Un ensamblaje de acuerdo con la presente invención también se puede fabricar imprimiendo una mezcla de un agente de gelificación y un líquido iónico sobre una superficie eléctricamente conductora. Se puede usar cualquier técnica de impresión adecuada; por ejemplo, la impresión puede ser impresión por chorro de tinta y/o impresión 3D. Cuando se usa una técnica de impresión por chorro de tinta/3D, la mezcla de un agente de gelificación y un líquido iónico se puede imprimir o depositar sobre la superficie eléctricamente conductora. La impresora puede depositar la mezcla de un agente de gelificación y un líquido iónico sobre la superficie eléctricamente conductora antes de la fijación de la mezcla. De esta manera, la impresora puede habilitar la formación de una película de líquido iónico gelificado de espesor conocido o ajustable sobre la superficie eléctricamente conductora. La impresión puede comprender depositar una primera capa de una mezcla de un agente de gelificación y un líquido iónico sobre una superficie eléctricamente conductora, o puede comprender depositar una primera y una segunda capa de una mezcla de un agente de gelificación y un líquido iónico sobre una superficie eléctricamente conductora, en la que la segunda capa se deposita sobre la primera capa y en la que la segunda capa puede comprender el mismo o diferente agente de gelificación y/o líquido iónico que la primera capa. La impresión puede comprender además depositar una tercera, cuarta, quinta o subsiguiente capa de una mezcla de un agente de gelificación y un líquido iónico sobre la superficie eléctricamente conductora, de modo que se logre un espesor y/o número de capas deseados. La impresión puede comprender depositar una o más capas de una mezcla de un agente de gelificación y un líquido iónico sobre un lado y/o cara de la superficie eléctricamente conductora, o puede comprender depositar una o más capas de una mezcla de un agente de gelificación y un líquido iónico en todos los lados y/o caras de la superficie eléctricamente conductora.

La película de líquido iónico gelificado puede tener un espesor de desde aproximadamente 50 µm hasta aproximadamente 10 mm, por ejemplo, entre aproximadamente 50 µm y aproximadamente 1 mm, o entre aproximadamente 100 µm y aproximadamente 10 mm, o entre aproximadamente 100 µm y aproximadamente 1 mm, o entre aproximadamente 0,5 mm y aproximadamente 1 mm, o entre aproximadamente 1 mm y aproximadamente 5 mm, o entre aproximadamente 5 mm y aproximadamente 10 mm.

La película de líquido iónico gelificado puede cubrir o recubrir hasta el 100 % del área superficial de la superficie eléctricamente conductora, o hasta aproximadamente el 99 %, o hasta aproximadamente el 95 %, o hasta aproximadamente el 90 %, aproximadamente el 80 %, aproximadamente el 70 %, aproximadamente el 60 %, o

hasta aproximadamente el 50 % del área superficial de la superficie eléctricamente conductora. Cuando la superficie eléctricamente conductora es un electrodo, y el electrodo comprende dos caras de área superficial sustancialmente grande, la película de líquido iónico gelificado puede recubrir hasta aproximadamente el 100 % del área superficial de una o ambas de dichas caras, o hasta aproximadamente el 99 %, o hasta aproximadamente el 95 %, o hasta aproximadamente el 90 %, aproximadamente el 80 %, aproximadamente el 70 %, aproximadamente el 60 %, o hasta aproximadamente el 50 % del área superficial de una o ambas de dichas caras.

Un ensamblaje de acuerdo con la presente invención y como se describe en esta sección puede comprender una primera película de líquido iónico gelificado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora, en el que la primera película de líquido iónico gelificado comprende un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel. La primera película de líquido iónico gelificado puede comprender una matriz de gel como se describe en la sección titulada "Agente de gelificación/Matriz de gel", un líquido iónico encapsulado como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" y, opcionalmente, otras especies, por ejemplo, sales electrolíticas y/o especies redox acuosas disueltas adicionales como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos gelificados". La primera superficie eléctricamente conductora puede ser como se describe en la sección titulada "Superficie eléctricamente conductora", y la primera película de líquido iónico gelificado se puede poner en contacto con la primera superficie eléctricamente conductora como se describe en la sección titulada "Condiciones de contacto".

El ensamblaje de acuerdo con la presente invención y como se describe en esta sección comprende además una segunda película de líquido iónico gelificado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en el que la segunda película de líquido iónico gelificado comprende un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel, y en el que la primera y segunda película líquida están en contacto entre sí. Cuando entran en contacto entre sí, la primera y segunda película líquida pueden ser inmiscibles. La segunda película de líquido iónico gelificado puede comprender una matriz de gel como se describe en la sección titulada "Agente de gelificación/Matriz de gel", un líquido iónico encapsulado como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" y, opcionalmente, otras especies, por ejemplo, sales electrolíticas y/o especies redox disueltas adicionales como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos gelificados". La segunda superficie eléctricamente conductora puede ser como se describe en la sección titulada "Superficie eléctricamente conductora", y la segunda película de líquido iónico gelificado se puede poner en contacto con la segunda superficie eléctricamente conductora como se describe en la sección titulada "Condiciones de contacto". Preferentemente, la primera superficie eléctricamente conductora es un ánodo y la segunda superficie eléctricamente conductora es un cátodo. Más preferentemente, el ánodo es un ánodo inerte y el cátodo es un cátodo inerte.

El ensamblaje de acuerdo con la presente invención y como se describe en esta sección todavía puede comprender además una tercera película de líquido iónico gelificado en contacto con una tercera superficie eléctricamente conductora, en el que la tercera película de líquido iónico gelificado comprende un tercer líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel; y en el que la segunda y tercera película líquida están al menos parcialmente en contacto. Cuando están en contacto entre sí, la segunda y tercera película líquida pueden ser inmiscibles. La tercera película de líquido iónico gelificado puede comprender una matriz de gel como se describe en la sección titulada "Agente de gelificación/Matriz de gel", un líquido iónico encapsulado como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" y, opcionalmente, otras especies, por ejemplo, sales electrolíticas y/o especies redox disueltas adicionales como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos gelificados". La tercera superficie eléctricamente conductora puede ser como se describe en la sección titulada "Superficie eléctricamente conductora", y la tercera película de líquido iónico gelificado se puede poner en contacto con la segunda superficie eléctricamente conductora como se describe en la sección titulada "Condiciones de contacto". Preferentemente, la tercera superficie eléctricamente conductora es un ánodo.

De acuerdo con la presente invención, cuando la segunda y tercera película de líquido iónico gelificado están en contacto, la primera y tercera película de líquido iónico gelificado no están en contacto entre sí. En consecuencia, en un modo de realización, la primera película de líquido iónico gelificado está en contacto con una cara o lado de la segunda película de líquido iónico gelificado, que a su vez está en contacto con la segunda superficie eléctricamente conductora, y la tercera película de líquido iónico gelificado está en contacto con otra cara o lado (por ejemplo, opuesta o paralela) de la segunda película de líquido iónico gelificado.

El ensamblaje de acuerdo con la invención puede comprender además una cuarta película de líquido iónico gelificado en contacto con una cuarta superficie eléctricamente conductora y, opcionalmente, una quinta película de líquido iónico gelificado en contacto con una quinta superficie eléctricamente conductora, hasta una n -ésima película de líquido iónico gelificado en contacto con una n -ésima superficie eléctricamente conductora, donde n es un número entero positivo. Preferentemente, el ensamblaje de acuerdo con la invención comprende un número par de películas de líquido iónico gelificado en contacto con superficies eléctricamente conductoras. En consecuencia, en un modo de realización, todas las primeras superficies eléctricamente conductoras son un ánodo, y todas las segundas superficies eléctricamente conductoras son un cátodo.

Celda electroquímica

Construcción

La presente invención también proporciona una celda electroquímica que comprende un ensamblaje como se describe anteriormente en la sección titulada "Ensamblaje". Más en particular, la presente invención proporciona una celda electroquímica que comprende al menos una primera película de líquido iónico gelificado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora y una segunda película de líquido iónico gelificado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en la que la primera y segunda película de líquido iónico gelificado comprenden un líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel, y en la que la primera y segunda película líquida están en contacto entre sí.

La presente descripción también proporciona una celda electroquímica que comprende una primera película de líquido iónico gelificado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora, en el que la primera película de líquido iónico gelificado comprende un primer líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel, y una segunda película de líquido iónico gelificado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en la que la segunda película de líquido iónico gelificado comprende un segundo líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel, en la que la primera y segunda película líquida están al menos parcialmente en contacto. El término "parcialmente en contacto" se puede referir a que las películas líquidas se superponen en al menos aproximadamente el 30 %, o en al menos aproximadamente el 40 %, el 50 %, el 60 %, el 70 %, el 80 %, el 90 %, el 99 % o hasta aproximadamente el 100 % de superposición, donde el tamaño de la región de superposición es igual o aproximadamente igual para ambas películas.

Como se describe anteriormente en la sección titulada "Ensamblaje", la primera y/o segunda película de líquido iónico gelificado pueden comprender una matriz de gel como se describe en la sección titulada "Agente de gelificación/Matriz de gel", un líquido iónico encapsulado como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" y, opcionalmente, otras especies, por ejemplo, sales electrolíticas y/u otras especies redox acuosas como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos gelificados". La primera y/o segunda superficie eléctricamente conductora pueden ser como se describe en la sección titulada "Superficie eléctricamente conductora", y la primera y/o segunda película de líquido iónico gelificado pueden ponerse en contacto con la primera y/o segunda superficie eléctricamente conductora, respectivamente, como se describe en la sección titulada "Condiciones de contacto". Preferentemente, la primera superficie eléctricamente conductora es un ánodo y la segunda superficie eléctricamente conductora es un cátodo. Más preferentemente, el ánodo es un ánodo activo y el cátodo es un cátodo inerte.

La celda electroquímica descrita anteriormente puede comprender además una tercera película de líquido iónico gelificado en contacto con una tercera superficie eléctricamente conductora, en el que la tercera película de líquido iónico gelificado comprende un tercer líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel, y en el que la segunda y tercera película líquida están al menos parcialmente en contacto. La segunda y tercera película líquida pueden ser inmiscibles cuando están en contacto entre sí. La tercera película de líquido iónico puede comprender una matriz de gel como se describe en la sección titulada "Agente de gelificación/Matriz de gel", un líquido iónico encapsulado como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos" y, opcionalmente, otras especies, por ejemplo, sales electrolíticas y/u otras especies redox acuosas como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos gelificados". La tercera superficie eléctricamente conductora puede ser como se describe en la sección titulada "Superficie eléctricamente conductora", y la tercera película de líquido iónico gelificado se puede poner en contacto con la tercera superficie eléctricamente conductora como se describe en la sección titulada "Condiciones de contacto". Preferentemente, la tercera y primera superficie eléctricamente conductora son ánodos y la segunda superficie eléctricamente conductora es un cátodo. Más preferentemente, los ánodos son ánodos inertes y el cátodo es un cátodo inerte.

Como se describe anteriormente para el ensamblaje de acuerdo con la invención, la celda electroquímica de acuerdo con la invención puede comprender además una cuarta película de líquido iónico gelificado en contacto con una cuarta superficie eléctricamente conductora, opcionalmente una quinta película de líquido iónico gelificado en contacto con una quinta superficie eléctricamente conductora y, opcionalmente, hasta una n -ésima película de líquido iónico gelificado en contacto con un n -ésima superficie eléctricamente conductora, donde n es un número entero positivo.

Por lo tanto, la celda electroquímica puede comprender dos o más ensamblajes, por ejemplo, dos o más ánodos y/o cátodos alternos, en los que cada ánodo y cada cátodo están en contacto con su propia película de líquido iónico gelificado. Preferentemente, las películas de líquido iónico gelificado en contacto con superficies de ánodo y cátodo adyacentes también están en contacto entre sí, de modo que se habilita el transporte de iones entre las dos películas de líquido iónico gelificado.

Los líquidos iónicos encapsulados en las matrices de gel de las películas de líquido iónico gelificado también se pueden alternar, de modo que el líquido iónico encapsulado en la matriz de gel en contacto con el ánodo tiene una composición, y el líquido iónico encapsulado en la matriz de gel en contacto con el cátodo tiene una composición diferente. Preferentemente, el líquido iónico encapsulado en la matriz de gel en contacto con el ánodo es inmisible con el líquido iónico encapsulado en la matriz de gel en contacto con el cátodo, de modo que la película de líquido iónico gelificado en contacto con el ánodo es inmisible con la película de líquido iónico gelificado en contacto con el cátodo. Esto puede evitar de forma ventajosa que las películas de líquido iónico gelificado se mezclen cuando están en contacto entre sí, mientras que todavía permite el transporte de iones entre las películas. En algunos modos de

realización se usan líquidos iónicos mutuamente miscibles en las películas del ánodo y del cátodo donde las películas de gel inmovilizan suficientemente los líquidos iónicos y, por tanto, evitan que se mezclen o se mezclen sustancialmente.

Las películas de líquido iónico gelificado también pueden ser inmiscibles entre sí. En el contexto de las películas de líquido iónico gelificado, "inmiscible" se puede referir a que la matriz de gel de una película es físicamente distinta o separable de la matriz de gel de otra película, aunque el transporte de iones se puede habilitar entre las películas cuando están en contacto entre sí. En consecuencia, la matriz de gel de una película se puede derivar del mismo agente de gelificación que la matriz de gel de otra película, pero en virtud de, por ejemplo, la síntesis separada de las dos películas, las películas pueden ser inmiscibles cuando están en contacto entre sí. Por ejemplo, la primera y segunda película de líquido iónico gelificado pueden ser inmiscibles cuando están en contacto entre sí, y la segunda y tercera película de líquido iónico gelificado pueden ser inmiscibles cuando están en contacto entre sí. Las películas de líquido iónico gelificado pueden ser inmiscibles entre sí cuando los líquidos iónicos encapsulados dentro de las matrices de gel son inmiscibles, o cuando los líquidos iónicos son mutuamente miscibles. En consecuencia, en un modo de realización, la primera y segunda (o la segunda y tercera) película de líquido iónico gelificado comprenden líquidos iónicos mutuamente miscibles, pero las películas en sí mismas son inmiscibles cuando están en contacto entre sí. En otro modo de realización, la primera y segunda (o la segunda y tercera) película de líquido iónico gelificado comprenden líquidos iónicos inmiscibles, y las películas en sí mismas son inmiscibles cuando están en contacto entre sí.

Los ensamblajes se pueden conectar a un circuito externo usando cualquier medio adecuado, por ejemplo, usando cualquier material eléctricamente conductor adecuado de cualquier tamaño o forma adecuada. Por ejemplo, el circuito externo puede comprender cables, por ejemplo, cables metálicos, como un medio para conectarse a uno o más dispositivos externos, por ejemplo, dispositivos para medir la corriente, el voltaje y/o la resistencia, o medios para conectarse a una o más cargas para la descarga, o medios para conectarse a una o más fuentes de alimentación para habilitar la recarga. Por tanto, el circuito externo puede incluir cualquier dispositivo adecuado para transportar y/o moderar la energía eléctrica para el consumo en una aplicación externa. Los circuitos externos se pueden conectar al(a) ánodo(s) y al(los) cátodo(s) usando cualquier procedimiento adecuado, por ejemplo, amarre, soldadura o fijación con adhesivos, por ejemplo, resinas epoxi, etc. de modo que el flujo de electrones desde o hacia el ánodo o cátodo a través del circuito externo está habilitado.

En un modo de realización, los ánodos y cátodos en cada ensamblaje pueden ser de forma plana o sustancialmente plana, por ejemplo, láminas planas cuadradas o rectangulares o prismas cuadrados o rectangulares sustancialmente planos, y la película de líquido iónico gelificado en contacto con cada ánodo o cátodo puede cubrir hasta el 100 % del área superficial disponible del ánodo o cátodo, o hasta el 95 %, el 90 %, el 85 %, el 80 % o el 70 % del área superficial disponible del ánodo o cátodo. El área superficial disponible del ánodo o cátodo puede ser el área superficial total del ánodo o el cátodo menos el área superficial requerida para conectar el ánodo o cátodo a un circuito externo y/o soportar el ánodo o cátodo en un apilamiento. Por ejemplo, la película de líquido iónico gelificado en contacto con cada ánodo o cátodo puede cubrir hasta el 100 % de cada una de las superficies sustancialmente planas del cátodo o ánodo, opcionalmente también cubriendo cada borde o cara de borde. El tamaño y la forma de cada ánodo y cátodo pueden ser iguales o pueden diferir. El % de área de cobertura de las películas de líquido iónico gelificado en cada ánodo o cátodo puede ser similar o puede diferir.

Cuando los ánodos y cátodos en cada ensamblaje tienen una forma sustancialmente plana, los ensamblajes se pueden apilar juntos de modo que las superficies sustancialmente planas estén al menos parcialmente en contacto. Por ejemplo, la disposición de apilamiento puede ser tal que la superficie plana o sustancialmente plana del ánodo está en contacto con toda la superficie plana o sustancialmente plana de su(s) cátodo(s) adyacente(s). En un modo de realización, la superficie sustancialmente plana del ánodo está en contacto parcial con la superficie sustancialmente plana de su(s) cátodo(s) adyacente(s), y los ánodos y cátodos en el apilamiento están escalonados de modo que los ánodos se extienden más allá del área de contacto en una dirección, y los cátodos se extienden más allá del área de contacto en la dirección opuesta. Los ensamblajes apilados se pueden envolver usando cualquier estructura de envoltura adecuada.

Procedimiento de producción de un ensamblaje

La presente invención también proporciona un procedimiento de producción de un ensamblaje como se describe en las secciones precedentes que comprende proporcionar una primera película de líquido iónico gelificado que comprende un primer líquido iónico encapsulado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora; y proporcionar una segunda película de líquido iónico gelificado que comprende un segundo líquido iónico encapsulado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora; y poner en contacto la primera y segunda película de líquido iónico gelificado. En este procedimiento de producción de un ensamblaje, "proporcionar" o "etapa de provisión" puede comprender combinar un agente de gelificación (por ejemplo, un agente de gelificación licuado o sólido) con un líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una mezcla, y permitir que la mezcla se fije y forme de este modo una película de líquido iónico gelificado en la que el líquido iónico está encapsulado, y poner en contacto la mezcla o la película de líquido iónico gelificado con una superficie eléctricamente conductora. La primera y segunda (y tercera, cuarta, etc.) película de líquido iónico gelificado se pueden proporcionar de esta manera.

El agente de gelificación puede ser como se describe en la sección titulada "Agente de gelificación/Matriz de gel" y el líquido iónico puede ser como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos".

En el procedimiento anterior de producción de un ensamblaje, la mezcla licuada se puede poner en contacto con la superficie eléctricamente conductora antes de permitir que la mezcla licuada se fije. Al hacerlo, una mayor proporción del área superficial disponible de la superficie eléctricamente conductora se puede cubrir, y por tanto interaccionar, con la mezcla licuada (y, por tanto, la película de líquido iónico resultante), con respecto a si la película de líquido iónico gelificado se fija antes de ponerla en contacto con la superficie eléctricamente conductora. El contacto se puede efectuar, por ejemplo, imprimiendo la mezcla sobre la primera superficie eléctricamente conductora.

Preferentemente, la primera superficie eléctricamente conductora es un ánodo y la segunda superficie eléctricamente conductora es un cátodo.

El procedimiento anterior todavía puede comprender además proporcionar una tercera película de líquido iónico gelificado que comprende un tercer líquido iónico encapsulado y en contacto con una tercera superficie eléctricamente conductora; y poner en contacto la segunda y tercera película de líquido iónico gelificado. Preferentemente, la tercera superficie eléctricamente conductora es un ánodo.

Como se describe anteriormente, cualquier uno o más de los líquidos iónicos primero, segundo y/o tercero pueden comprender un anión seleccionado de uno o más de bromuro, cloruro, yoduro, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, bis(fluorosulfonyl)imida, acetato, propionato, pentanoato, hexanoato, hexafluorofosfato y tris(pentafluoro)trifluorofosfato y/o un catión seleccionado de uno o más de 1-butilpiridinio, 1-octilpiridinio, 1-(2-hidroxietil)piridinio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-pentil-3-metilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazolio, 1-(1-metoximetil)-3-metilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-metil-1-etilpirrolidinio, 1-metil-1-butilpirrolidinio, 1-metil-1-hexilpirrolidinio, 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidinio, 1-(1-metoximetil)-1-metilpirrolidinio, tetrabutilfosfonio, tributiloctilfosfono, tributil(2-metoxietil)fosfonio, tributil-terc-butilfosfonio, tributil(1-metoximetil)fosfonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, tributiloctilamonio, tributil(2-metoxietil)amonio, tributil(1-metoxietil)amonio y tributil-terc-butilamonio como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos". La primera, segunda y/o tercera película de líquido iónico gelificado pueden comprender opcionalmente otras especies, por ejemplo, sales electrolíticas y/u otras especies redox acuosas como se describe en la sección titulada "Líquidos iónicos gelificados". La primera, segunda y/o tercera superficie eléctricamente conductora pueden ser como se describe en la sección titulada "Superficie eléctricamente conductora", y la primera, segunda y/o tercera película de líquido iónico gelificado pueden ponerse en contacto con la primera, segunda y/o tercera superficie eléctricamente conductora, respectivamente, como se describe en la sección titulada "Condiciones de contacto".

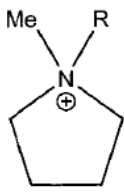
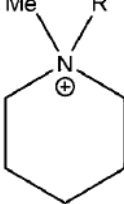
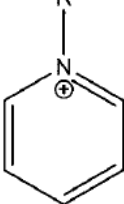
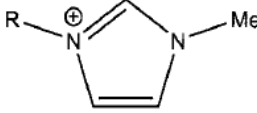
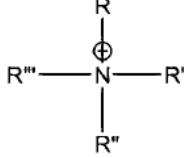
Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con referencia a ejemplos específicos, que no se deben interpretar como limitantes de ninguna manera.

Ejemplo 1: Síntesis y caracterización de líquidos iónicos para la formación de polibromuro

Este ejemplo presenta los resultados de un estudio en una gama de cationes de líquidos iónicos que pueden formar especies de polibromuro (véase Esquema 1). El agente secuestrante de bromo (BSA) $[C_2MPyr]Br$ se usó como modelo, y se estudiaron la estructura cíclica 1-alkil-1-metilpiperidinio ($C_2MPipBr$), su análogo aromático 1-etilpiridinio ($[C_2Py]Br$) y su análogo etoxi-sustituido 1-(2-hidroxietil)piridinio ($[C_2OHPy]Br$) y sales de bromuro de alquilamonio ($[N_{n,n,n,n}]Br$).

Esquema 1

Estructura					
Abreviatura	$C_2MPyrBr$	$C_2MPipBr$	C_nPyBr	C_nMIMBr	$N_{n,n,n,n}Br$
R =	$C_{2/4/6}H_{5/9/13}$	$C_{2/4/6}H_{5/9/13}$	C_2H_5/C_2OH	$C_{2/4/6}H_{5/9/13}$	$C_{2/4/6}H_{5/9/17}$

(a) *Síntesis de líquidos iónicos:* El bromuro de tetraetil- y tetrabutilamonio se obtuvieron de Sigma Aldrich. Se prepararon otros líquidos iónicos por cuaternización de la amina terciaria requerida con el bromoalcano respectivo

(Sigma Aldrich) según los procedimientos de la literatura (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) *Preparación del polibromuro*: La mayoría de los líquidos iónicos estudiados son polvos blancos cristalinos a temperatura ambiente. Si bien todos los compuestos de partida son solubles en soluciones acuosas, las especies de polibromuro resultantes forman una fase separada. Para examinar su comportamiento en solución tanto por espectroscopia Raman como por ^1H RMN, los líquidos iónicos se disolvieron en una mezcla metanol:acetonitrilo (1:10) que era capaz de disolver todos los líquidos iónicos estudiados y sus respectivos polibromuros a las concentraciones necesarias. Se prepararon soluciones 1 M de líquido iónico antes de la adición volumétrica secuencial de bromo a relaciones molares $\text{Br}_2:\text{IL}$ de 0,8, 1,0, 1,2, 1,4, 1,6 y 1,8:1.

(c) *Espectroscopia Raman*: Se tomaron muestras secundarias de IL-polibromuros en capilares de vidrio después de cada adición de bromo líquido y se sellaron a la llama antes de la espectroscopia Raman. Los espectros Raman se registraron en un espectrómetro de Renishaw inVia usando un detector Ge enfriado por líquido. Los espectros se registraron en modo de retrodispersión a temperatura ambiente (830 nm, 1 % de potencia, resolución 4 cm^{-1}).

A las concentraciones estudiadas, los espectros indicaron la presencia de especies de tri- y pentabromuro. Para dilucidar las proporciones relativas de estas, los espectros brutos se trataron mediante el ajuste de picos gaussianos. Las áreas integradas de las señales de ajuste de picos para los tramos simétricos de tri- y pentabromuro se usaron a continuación para clasificar los líquidos iónicos en términos de eficacia de formación de polibromuro (es decir, su preferencia hacia el polibromuro de orden superior).

(d) *Experimentos de ^1H RMN de dimerización*: Se realizaron experimentos de dimerización según los procedimientos adaptados de la literatura (Weber, C.C., A.F. Masters y 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). Se añadió CD_3CN a un tubo de RMN equipado con una válvula de Young, con soluciones 0,1 M y 1 M del líquido iónico elegido (10 % de MeOD en CD_3CN) preparado independientemente. Estas soluciones madre se añadieron secuencialmente al tubo de RMN antes de registrar el espectro de ^1H RMN. El desplazamiento químico del protón C2 del líquido iónico a cada concentración se registró y ajustó a la isoterma de dimerización generada previamente por Weber *et al.*

(e) *Detalles computacionales*: Los cálculos de DFT estándar se realizaron con Gaussian 09 (Frisch, M.J. *et al.*, Gaussian 09, Revisión C.01, ed. I. Gaussian. 2009, Wallingford CT). Las geometrías se obtuvieron en el nivel M05-2X/6-31G(d) junto con el modelo de solvatación en continuo SMD (Zhao, Y., N.E. Schultz y D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006. 2: p. 364-382; Marenich, A.V., C.J. Cramer y D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* 2009. 113: p. 6378-6396). Se ha demostrado que el modelo SMD, cuando se usa junto con el procedimiento M05-2X/6-31G(d), proporciona energías libres de solvatación con una desviación absoluta media total de solo $2,7\text{ kJ mol}^{-1}$ para un conjunto diverso de solutos en una amplia gama de disolventes no acuosos (Marenich *et al.*). Los parámetros para el acetonitrilo se usaron junto con el modelo SMD para reflejar mejor las condiciones de reacción experimentales. Las frecuencias vibratorias de los puntos estacionarios se inspeccionaron para asegurarse de que correspondían a los mínimos en la superficie de energía potencial. Las energías de punto único refinadas se obtuvieron con el procedimiento MPW-B1K con el conjunto de base 6-311+G(3df,2p) (Zhao, Y. y D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 2004. 108: p. 6908-6918). Los efectos escalares relativistas se incorporan en los cálculos MPW-B1K usando el protocolo de segundo orden de Douglas-Kroll-Hess. Las correcciones de dispersión D3BJ se incluyeron en las energías electrónicas totales. En esta investigación preliminar, se encontró que este protocolo proporciona energías de unión de bromuros que están en mejor acuerdo con los valores de referencia obtenidos con el procedimiento de alto nivel W1X-2 (Grimme, S. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2010. 132(154104): p. 1-19; Grimme, S., S. Ehrlich y L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011. 32: p. 1456-1465; Chan, B. y L. Radom, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012. 8: p. 4259-4269). Las energías vibratorias de punto cero y las correcciones térmicas a entalpía y entropías a 298 K, derivadas de las frecuencias escaladas M05-2X/6-31G(d), se incorporaron a las energías totales (Merrick, J.P., D. Moran y L. Radom, *J. Phys. Chem. A*, 2007. 111: p. 11683-11700). Las energías libres MPW-B1K totales también incluyen el efecto de la solvatación usando el modelo SMD y los parámetros derivados para acetonitrilo. Todas las energías relativas se notifican como energías libres a 298 K corregidas para solvatación en kJ mol^{-1} .

Resultados y discusión: Las soluciones de líquidos iónicos progresaron de naranja claro a rojo intenso con adiciones sucesionales de bromo. La espectroscopia Raman de estas soluciones reveló una especie de tribromuro puro en una proporción $\text{Br}_2:\text{IL}$ de 0,8:1, como se indica por el tramo simétrico fuerte a 160 cm^{-1} y el tramo asimétrico ancho a 197 cm^{-1} (literatura, 163 y 198 cm^{-1} ; Chen, X. *et al.*, Raman Spectroscopic Investigation of Tetraethylammonium Polybromides. *Inorganic Chemistry*, 2010. 49(19): p. 8684-8689). Con las adiciones subsiguientes de bromo, el crecimiento de una especie de pentabromuro (representada por el tramo asimétrico ancho a 208 cm^{-1} y el tramo simétrico agudo a 256 cm^{-1} ; literatura; 210 y 253 cm^{-1} ; Chen *et al.*) se observó finalmente para todos los líquidos iónicos. En la **Figura 3** se muestra un ejemplo de espectro Raman para el sistema $[\text{C}_2\text{MPyr}]\text{Br}_n$, con alturas de pico normalizadas al pico simétrico de tribromuro para demostrar el crecimiento del anión pentabromuro con la concentración creciente de bromo. La proporción $\text{Br}_5^-/\text{Br}_3^-$ define la "eficacia de formación de polibromuro" y se usó para construir las **Figuras 4 (a)-(c)**.

Las **Figuras 4 (a)-(c)** muestran la selectividad para las especies de bromuro más altas en función de la concentración de Br_2 . Para las especies de líquidos iónicos estudiadas, los análogos aromáticos $[\text{C}_2\text{MIM}]\text{Br}$ y $[\text{C}_2\text{Py}]\text{Br}$ fueron los cationes con peor desempeño, mientras que el tetraalquilamonio y el pirrolidinio y piridinio butil-sustituídos fueron los cationes con mejor desempeño. De rendimiento moderado fueron los cationes pirrolidinio y piridinio de cadena larga (C_6) y corta (C_2), que dieron valores numéricos que fueron extraordinariamente similares.

Con el fin de determinar la eficacia de la formación de polibromuros en diversos líquidos iónicos, se determinó la proporción del tramo simétrico de Br_5^- respecto al tramo simétrico de Br_3^- en los espectros Raman, siendo el argumento que cuanto mejor es un IL en la formación y estabilización del polibromuro de orden superior, más eficaz es su acción como agente secuestrante. Las bandas de absorción de los polibromuros de orden aún superior (Br_7^- , Br_9^- , etc.) aparecen a longitudes de onda tan próximas entre sí que es difícil obtener proporciones claras de cada una y, por lo tanto, no se determinaron otras proporciones. A partir de la **Figura 5 (a)** está claro que determinadas especies de cationes tienen una capacidad potenciada para formar especies de polibromuro. Por ejemplo, los cationes $[\text{C}_4\text{MPyr}]^+$ y $[\text{N}_{4444}]^+$ tienen la mayor capacidad de todos los cationes estudiados para formar y estabilizar especies de polibromuro de orden superior en solución, seguidos de cerca por los cationes $[\text{N}_{2222}]^+$, $[\text{C}_4\text{MPip}]^+$, $[\text{N}_{8884}]^+$, $[\text{C}_2\text{MPip}]^+$ y $[\text{C}_2\text{Mpyr}]^+$. Agrupar los diversos tipos de cationes permite obtener información sobre la influencia de la longitud de la cadena de alquilo en el polibromuro (**Figura 5 (b)**). En todos los casos, el derivado de cadena más larga tuvo el peor desempeño, siendo el derivado de butilo el de mejor desempeño y el análogo etílico el de desempeño intermedio.

Estas observaciones permiten concluir que los cationes con cargas menos difusas y longitud moderada de cadenas de alquilo sustituidas forman preferentemente especies de polibromuro de orden superior. Se plantea la hipótesis de que estas observaciones provienen de una combinación de la fuerza relativa de las interacciones catión-anión y el autoensamblaje de pares iónicos en solución. Estas hipótesis se examinaron mediante cálculos DFT de energía de enlace iónico y experimentos de dimerización por ^1H RMN, respectivamente.

Se realizaron cálculos DFT para cuantificar la fuerza de las interacciones de pares iónicos Q-Br, que se usaron en el presente documento como un proxy de la eficacia de formación de polibromuro. La energía de enlace calculada tiene una correlación razonable con la eficacia observada experimentalmente. En la **Tabla 1** se enumeran las energías de unión libres de MPW-B1K de fase condensada y en la **Figura 6** se muestra una gráfica de estos valores frente a la eficacia de formación de polibromuro. En general, se observó que los IL que preferenciaban el polibromuro de orden superior eran aquellos que mostraban una energía libre de unión más positiva (**Figura 6**), es decir, pares iónicos más débilmente asociados.

Esta tendencia se atribuye a la "disponibilidad" del anión bromuro. Los pares iónicos con energías de unión más positivas son pares iónicos más débilmente asociados y, por lo tanto, se puede esperar una menor influencia electrónica del catión sobre el anión bromuro. Esto permite que el ion bromuro aporte mayor influencia de su HOMO al LUMO de las moléculas de bromo que entran sin la competencia presente en el proceso de emparejamiento de iones. Las cargas difusas, tales como las de los cationes piridinio e imidazolio, son indeseables, ya que "consumen" la carga del anión bromuro, lo que hace que esté menos disponible para que las moléculas de bromo sean secuestradas por la sal de bromuro. Por otro lado, se calculó que las cargas puntuales positivas se asocian más débilmente y, a su vez, generan menos influencia sobre el anión bromuro, liberándolo eficazmente para la formación de polibromuro.

La tendencia de la energía de enlace con el desempeño fue en general razonable, pero los cálculos no tienen totalmente en cuenta el desempeño relativamente bajo de $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$ y $[\text{C}_6\text{MPip}]\text{Br}$ en particular. Su comportamiento se atribuyó por tanto a otros efectos estructurales. Se propone que esto se asocia con el autoensamblaje de los pares iónicos de IL en solución.

Con el fin de explicar los comportamientos "fuera de tendencia" de $[\text{C}_6\text{MIM}]\text{Br}$ y $[\text{C}_6\text{MPip}]\text{Br}$, se realizaron una serie de experimentos de dilución por ^1H RMN para seguir la dimerización de los pares iónicos de IL, y cuantificar por tanto su grado de auto-ensamblaje en solución. Los desplazamientos químicos de ^1H para los protones C2 respectivos de los cationes se registraron y representaron frente a la concentración de la especie antes de ajustarse a una isoterma de dimerización (en la **Figura 7** se muestra un ejemplo). Este procedimiento permitió determinar la constante de asociación de dimerización (K_a), los valores de energía libre de Gibbs (ΔG_D) y los desplazamientos químicos limitantes del par iónico y el dímero (δ_{ip} y δ_d) (**Tabla 1**).

Tabla 1. Resumen de los cálculos de energía de enlace y los datos de titulación de ^1H RMN (a 300 K en MeOD:CD₃CN (1:10)).

compuesto	$\Delta G_{B.E.}$ (kJ mol ⁻¹)	K_a	ΔG_{dim} (kJ mol ⁻¹)	$\Delta\delta_{2H}$ (ppm ⁻¹)
$[\text{N}_{2,2,2,2}]\text{Br}$	28,1	$4,70 \pm 0,20$	-3,86	0,07
$[\text{N}_{4,4,4,4}]\text{Br}$	37,4	$9,71 \pm 0,46$	-5,67	0,09
$[\text{N}_{8,8,8,4}]\text{Br}$	25,6	$15,5 \pm 0,91$	-6,84	0,08
$[\text{C}_2\text{MPyr}]\text{Br}$	21,0	$20,6 \pm 0,72$	-7,54	0,14

compuesto	$\Delta G_{B.E.}$ (kJ mol ⁻¹)	K_a	ΔG_{dim} (kJ mol ⁻¹)	$\Delta\delta_{2H}$ (ppm ⁻¹)
[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

Los resultados en la Tabla 1 demuestran una alta propensión a la dimerización de los cationes con grupos aromáticos o cadenas largas de alquilo, que es consecuente con la influencia previamente propuesta de las interacciones π entre monómeros o la influencia creciente de las interacciones hidrófobas intermoleculares, respectivamente. La tendencia a la facilidad de dimerización es inversamente proporcional a la eficacia de formación de polibromuro, lo que demuestra que es más probable que los pares iónicos disociados libremente construyan especies de polibromuro de orden superior. Por tanto, cuando la influencia de la energía de enlace no explica completamente el desempeño del compuesto como BSA, su fuerza de dimerización también puede ser un factor significativo. Esto se puede atribuir a una disponibilidad estérica reducida del anión bromuro en líquidos iónicos altamente asociados, que limita la entrada de moléculas de bromo para su secuestro por los aniones bromuro.

Por el contrario, en el caso de las sales de bromuro de alquilamonio, las energías de dimerización disminuyeron al aumentar la longitud de la cadena, lo que no se corresponde directamente con el comportamiento de secuestro de bromo mencionado anteriormente del orden de tetrabutilo > tetraetilo > trioctilbutilo. Si bien el comportamiento de dimerización tiene cierta influencia sobre las propiedades de secuestro de bromo de los líquidos iónicos, esta observación experimental sugiere que la energía de enlace del par iónico es probablemente la influencia más dominante sobre el comportamiento de secuestro de bromo del catión, en particular para los cationes alquilamonio.

Ejemplo 2: Síntesis de ionogel usando agentes de gelificación de polímeros

Consideraciones generales: Los siguientes productos químicos se usaron como se recibieron: poli(óxido de etileno) (M_n 1.000.000; PEO), poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (M_w prom. ~455.000, PVdF-HPF), bromuro de zinc deshidratado, nitrato de zinc hexahidrato, bromo.

Los siguientes líquidos iónicos (IL) se prepararon usando procedimientos estándar de la literatura: bromuro de *N*-octilpiridinio ([C₈Py]Br), bis(trifluorometanosulfonil)imida de *N*-octilpiridinio ([C₈Py]NTf₂), bromuro de octiltributylfosfonio ([P_{8,4,4,4}]Br), bromuro de tetrabutylfosfonio ([P_{4,4,4,4}]Br), bromuro de 1-butyl-3-metilimidazolio ([BMIM]Br), bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butyl-3-metilimidazolio ([BMIM]NTf₂), bromuro de 1-butyl-2,3-dimetilimidazolio ([BDMIM]Br), bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butyl-2,3-dimetilimidazolio ([BDMIM]NTf₂).

Procedimiento general: A una solución del líquido iónico (500 mg) en acetona (4 ml) se le añadió el polímero deseado (50 mg (10 % en peso) o 100 mg (20 % en peso)). La suspensión resultante se calentó a 60 °C con agitación constante hasta que la solución fue homogénea. La solución resultante se decantó a continuación en un molde adecuado y a continuación se colocó sobre una superficie calentada (~50 °C) para permitir que la acetona se evaporara lentamente durante un par de horas. El ionogel resultante se retiró a continuación cuidadosamente del molde por medio de fórceps.

Gelificación de [C₈Py]NTf₂ con poli(óxido de etileno) (PEO) al 20 % en peso: El ionogel resultante se obtuvo como un gel ópticamente transparente y muy pegajoso al tacto, y resultó ser un líquido extremadamente viscoso, no una membrana autoportante.

Gelificación de [P₈₄₄₄]Br con PEO al 20 % en peso: El ionogel resultante se obtuvo como un gel opaco blanco con buena resistencia elástica. Cuando se usó 10 % en peso de polímero, la cantidad de polímero fue insuficiente para secuestrar completamente el IL.

Gelificación de bromuro de octiltributylfosfonio con PEO: A una solución de poli(óxido de etileno) (M_n 1.000.000) (100 mg) en acetato de etilo (10 ml), que se había calentado a 60 °C con el fin de facilitar la disolución del polímero, se le añadió bromuro de octiltributylfosfonio (500 mg) en acetato de etilo (5 ml). La solución resultante se calentó a 60 °C con agitación constante hasta que la solución fue completamente homogénea. Después de este tiempo, el disolvente se eliminó pasando una corriente de nitrógeno seco sobre él. El material resultante es un material viscoelástico blanco.

Gelificación de [C₈Py]NTf₂ con poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP) al 10 % en peso: El ionogel resultante estaba ligeramente turbio con poca resistencia, pero aun así era una membrana autoportante.

Gelificación de [C₈Py]NTf₂ con PVdF-HFP al 20 % en peso: El ionogel resultante estaba ligeramente turbio y con buena resistencia.

- 5 *Gelificación de [BMIM]NTf₂ con PVdF-HFP al 20 % en peso:* El ionogel resultante estaba ligeramente turbio y con buena resistencia.

Gelificación de [BDMIM]NTf₂ con PVdF-HFP al 20 % en peso: El ionogel resultante estaba ligeramente turbio y con buena resistencia.

- 10 *Gelificación de [C₈Py]Br con PVdF-HFP al 20 % en peso:* El ionogel resultante estaba turbio y opaco y con buena resistencia.

Gelificación de [P_{8,4,4,4}]Br con PVdF-HFP al 20 % en peso: El ionogel resultante estaba ligeramente turbio y con buena resistencia.

- 15 *Gelificación de [P_{4,4,4,4}]Br con PVdF-HFP al 20 % en peso:* El ionogel resultante estaba ligeramente turbio con lo que parecía ser un líquido iónico cristalizado sobre las superficies (el IL es un sólido a temperatura ambiente). Este gel era delicuescente y aparecieron gotas de agua sobre la superficie cuando se colocó a temperatura ambiente.

Gelificación de [BMIM]Br con PVdF-HFP al 20 % en peso: El ionogel resultante estaba turbio y opaco y con buena resistencia.

Ejemplo 3: Incorporación de Zn²⁺ en los geles

- 20 *Procedimiento general:* A una solución del líquido iónico (500 mg) en acetona (4 ml) se le añadió el polímero deseado (50 mg (10 % en peso) o 100 mg (20 % en peso)) y la sal de zinc (ZnBr₂ o Zn(NO₃)₂). La suspensión resultante se calentó a 60 °C con agitación constante hasta que la solución fue homogénea. La solución resultante se decantó a continuación en un molde adecuado y a continuación se colocó sobre una superficie calentada (~50 °C) para permitir que la acetona se evaporara lentamente durante un par de horas. El ionogel resultante se retiró a continuación cuidadosamente del molde por medio de fórceps.

- 25 *Gelificación de [C₈Py]NTf₂ con PEO al 10 % en peso y ZnBr₂ al 5 % en peso:* Se obtiene un material transparente altamente viscoso. No se observa formación de gel.

Gelificación de [C₈Py]NTf₂ con PVdF-HFP al 10 % en peso y ZnBr₂ al 5 % en peso: Se obtiene un ionogel turbio con poca resistencia.

- 30 *Gelificación de [C₈Py]NTf₂ con PEO al 10 % en peso y Zn(NO₃)₂ al 5 % en peso:* Se obtiene un material transparente altamente viscoso. No se observa formación de gel.

Gelificación de [C₈Py]NTf₂ con PVdF-HFP al 10 % en peso y Zn(NO₃)₂ al 5 % en peso: Se obtiene un gel ligeramente turbio con una resistencia similar a la obtenida cuando se usa ZnBr₂.

Gelificación de [C₈Py]NTf₂ con PEO al 10 % en peso y Zn(NO₃)₂ al 10 % en peso: Se obtiene un gel turbio que, al eliminarse, revela que gran parte del IL se encuentra debajo de la capa de plástico y no se ha incorporado.

- 35 *Gelificación de [C₈Py]NTf₂ con PVdF-HFP al 10 % en peso y Zn(NO₃)₂ al 10 % en peso:* Se obtiene un gel ligeramente turbio que parece ser más frágil que el obtenido al usar un 5 % en peso de las sales de zinc.

Ejemplo 4: Tratamiento de ionogeles secuestrantes de bromo con Br₂

- 40 *Procedimiento general:* A los respectivos ionogeles (en placas de Petri) se añadió una solución en hexano de Br₂ (17 ml en 2 ml de hexano, 10 % en peso). La placa de Petri se cubrió con un vidrio de reloj para evitar la evaporación y la solución se dejó reposar durante ~5 minutos antes de retirarla. Los ionogeles resultantes eran ahora de color naranja brillante y las soluciones en hexano eran incoloras. Una pequeña porción del ionogel se retiró a continuación para su caracterización mediante espectroscopia Raman. Este proceso se repitió hasta 3 veces para los siguientes geles: [P_{8,4,4,4}]Br/PVdF-HFP al 20 % en peso, [P_{4,4,4,4}]Br/PVdF-HFP al 20 % en peso, [C₈Py]Br/PVdF-HFP al 20 % en peso y [BMIM]Br/PVdF-HFP al 20 % en peso.

- 45 En el caso del gel [C₈Py]Br/PVdF-HFP al 20 % en peso, una gran cantidad del IL/polibromuro se separa de la red de polímero. Esto es significativamente menos pronunciado para el sistema [P_{8,4,4,4}]Br/PVdF-HFP al 20 % en peso. El sistema [BMIM]Br/PVdF-HFP al 20 % en peso no mostró separación de IL de la red de polímero. Para el [P_{4,4,4,4}]Br/PVdF-HFP al 20 % en peso después de añadir Br₂ al 10 % en peso, parece que el IL ha sido desplazado de la red de gel y ha cristalizado sobre la superficie del gel.

La espectroscopia Raman de todos los geles después de la adición de Br_2 (hasta 30 % en peso) mostró la formación exclusiva de $[\text{Br}_3^-]$ solo. No se observaron especies de polibromuro de orden superior. Actualmente se cree que este es el resultado del nanoconfinamiento del IL que evita que el Br_2 adecuado difunda en los poros y, cuando esto ocurre, el tamaño del poro puede ser demasiado pequeño para permitir la formación de especies de polibromuro de orden superior.

Ejemplo 5: Ensamblaje de películas de IL gelificado sobre electrodos de papel carbón

Se ensambló una batería prototipo de ionogel de bromuro de zinc a partir de un electrodo en el "lado del zinc" y un electrodo en el "lado del bromo". El electrodo del "lado del zinc" consistía en un líquido iónico $[\text{C}_8\text{Py}]\text{NTf}_2$, gelificado con PVdF-HFP al 20 % en peso con $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ disuelto al 10 % en peso como fuente de zinc (véase la **Figura 8**). El electrodo del "lado del bromuro" consistía en un líquido iónico $[\text{P}_{8,4,4,4}]\text{Br}$ gelificado con PVdF-HFP al 20 % en peso que contenía ZnBr_2 disuelto al 8,8 % en peso como fuente de bromo (véase la **Figura 9**). Los geles se formaron alrededor de un electrodo de papel carbón con un área superficial geométrica de 4 cm^2 , unido al potenciostato por cable de plata.

Se sometió a prueba una celda de prueba de dos electrodos de ionogel mediante voltamperometría cíclica y electrólisis de potencial constante (CPE) para simular un ciclo de carga y descarga.

Ejemplo 6: Voltamperometría cíclica (CV) del ensamblaje del Ejemplo 5

Para encontrar el intervalo de potencial que se va a usar en una etapa de carga del modelo, se configuró una CV de dos electrodos, con el lado de bromo como se describe en el Ejemplo 5 establecido como el electrodo de trabajo y el lado del zinc como se describe en el Ejemplo 5 como electrodo contador y de pseudoreferencia. En la **Figura 10** se muestran los resultados de un experimento de CV de cuatro barridos. Es importante tener en cuenta que la corriente positiva no representa un proceso oxidativo, sino un proceso "redox". Con esta configuración, la entrada de un potencial positivo "carga" la batería, de modo que todos los eventos vistos en el intervalo positivo podrían ser oxidativos o reductores. El potencial en el eje horizontal es, por tanto, un potencial relativo entre cada semicelda.

En el primer barrido (**Figura 10**, línea discontinua negra) solo se pueden ver procesos redox muy pequeños en la dirección positiva. En la dirección negativa, se puede ver una señal grande a -3 V (e). Este es el resultado de una especie fuertemente secuestrante formada a partir de la etapa de carga. En el segundo barrido (**Figura 10**, línea continua gris) se observan tres picos distintos (a, b y c) en la fase de "carga". Estos se atribuyen actualmente a la deposición de zinc y dos etapas diferentes de oxidación de bromuro que pueden resultar de un mecanismo ECE (oxidación de bromuro y tribromuro) o de la oxidación del ZnBr_2 y el líquido iónico de bromuro. En el barrido de retorno se ve otra señal (d), y es probable que esté acoplada al proceso redox, a.

Para el tercer y cuarto barrido (**Figura 10**, línea de puntos y rayas negros y línea de puntos negros, respectivamente), la corriente máxima del proceso a disminuye, mientras que la de b y c aumenta. Se requieren pruebas adicionales para confirmar las fuentes de estas señales.

Ejemplo 7: Carga/Descarga de la batería del ensamblaje del Ejemplo 5 por electrólisis de potencial constante (CPE)

Los curvas carga/tiempo para la celda de prueba descrita en el Ejemplo 5 se muestran en la **Figura 11**. Para la fase de carga, se aplicó un potencial de $+3,0 \text{ V}$ según lo determinado a partir de la CV del Ejemplo 6. Para el consumo completo del nitrato de zinc disuelto en el ionogel, se calculó que tendrían que pasar 32 C. Por tanto, se logró una carga del 50 % (equivalente a 16 C) después de 35 minutos (véase gráfico de la izquierda, **Figura 11**). El gráfico de la derecha en la **Figura 11** muestra una curva de descarga modelo que se logra al establecer un potencial de 0 V a través de la batería de prueba. La corriente pasada en esta etapa fue mínima, con paso de menos de 1 C después de 18 minutos de tiempo de "descarga", aproximadamente equivalente a un retorno del 6 % de las especies electroactivas.

Los electrodos después de la carga se muestran en la **Figura 12** (electrodo del "lado del zinc") y la **Figura 13** (electrodo del "lado del bromo"), lo que demuestra la generación de una cantidad significativa de bromo/polibromuro (sombreado en la **Figura 13**; véanse las flechas) confirmando el secuestro de una especie de polibromuro en la capa de gel de líquido iónico.

Ejemplo 8: Ensamblaje de películas de IL gelificado en electrodos de malla de titanio y batería formada a partir de las mismas

En este ejemplo se usaron los siguientes químicos: Poli(difluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP) (Aldrich, $M_w \sim 455.000$), triflato de zinc (Aldrich), bromuro de litio (Aldrich), bromo (Panreac), bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio ([OMIM]Br) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-metil-3-octilimidazolio ([OMIM]NTf₂). Los electrodos de malla de titanio se compraron a NMT Electrodes (Perth, Australia) y se limpiaron con HNO_3 6 M y agua destilada antes de su uso.

Las matrices de Teflon® fueron diseñadas y fabricadas en la Universidad de Sydney. Estas matrices se diseñaron de modo que cada semicelda, que comprende un gel de líquido iónico gelificado en contacto con un electrodo de malla de titanio, se podría preparar por separado (véase **Figura 14**). Cuando el gel se había "polimerizado", las semiceldas se podían juntar y sellar para permitir el análisis electroquímico usando un potencióstato eDAQ (véase la **Figura 15**).

Las semiceldas se describen en este ejemplo como un "electrodo de zinc" (es decir, el electrodo en el que se reducen los iones de zinc durante la carga o en el que el zinc se oxida durante la descarga) o un "electrodo de bromo" (es decir, el electrodo en el que los iones bromuro se oxidan durante la carga o en el que el bromo se reduce durante la descarga).

La **Tabla 2** muestra la composición de los ionogeles usados para preparar las baterías en este ejemplo para someterlas a prueba. Los ionogeles que contienen agente de gelificación de polímero al 10 % en peso se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento: El poli(difluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) (PVdF-HFP) (150 mg) se hinchó en CH₃CN (7 ml) a 65 °C hasta que se obtuvo una solución homogénea transparente. Para el ionogel que se va a usar en el electrodo de zinc, la solución de PVdF-HFP se añadió a una mezcla del líquido iónico [OMIM]NTf₂ (1,5 g) y Zn(OTf)₂ (150 mg, 10 % en peso basado en el IL) en acetonitrilo y la mezcla se calentó a continuación a 65 °C con agitación constante hasta que la solución fue homogénea. Para el ionogel que se va a usar en el electrodo de bromuro, la solución de PVdF-HFP se añadió a una mezcla 50:50 de los líquidos iónicos [OMIM]NTf₂ (0,75 g) y [OMIM]Br (0,75 g) y LiBr (71 mg, 4,7 % en peso basado en el IL, 2 equivalentes molares basados en Zn(OTf)₂) en acetonitrilo y a continuación se calentó a 65 °C con agitación constante hasta que la solución fue homogénea. En ambos casos, el acetonitrilo se eliminó hasta que el volumen de la solución fue de ~3 ml. Las soluciones resultantes se vertieron a continuación en sus matrices respectivas que contenían un electrodo de malla de Ti. A continuación, se permitió que los geles se fijaran y el exceso de disolvente se evaporó a temperatura ambiente (22-25 °C) durante 2 h. Después de este tiempo, las dos semiceldas de la batería se juntaron de modo que la superficie del gel en el electrodo de zinc estuvo sustancialmente completamente en contacto con la superficie del gel en el electrodo de bromo y las celdas juntas se aseguraron en su lugar para someterlas a prueba. El espesor de la capa de gel en cada electrodo de malla de titanio fue de aproximadamente 3-5 mm. Usando este protocolo, la distancia entre los electrodos fue por tanto de 6-10 mm.

En el caso en que se añadió Br₂ al ionogel del electrodo de bromuro, se usaron 0,1 equivalentes (basados en la concentración total de Br). Este Br₂ se añadió después de eliminar el CH₃CN hasta ~3 ml. En el caso de cualquier falta de homogeneidad formada en el gel después de añadir el Br₂, la solución se volvió a calentar a 65 °C para volver a hinchar el polímero.

El régimen de pruebas electroquímicas implicó la adquisición de 3 voltamogramas cíclicos antes de la carga, 2 ciclos de carga-descarga (20 min para cada ciclo) y, finalmente, 3 voltamogramas cíclicos. Los resultados de las pruebas electroquímicas se dan en la **Tabla 3** a continuación para cada una de las Celdas 1-6 como se describe en la Tabla 2 y en las **Figuras 16 a 21**.

Tabla 2. Composición de los ionogeles usados para diversas celdas de prueba de baterías de Zn-Br.

Celda	Ionogel en electrodo de Zn	Fuente de Zn	Ionogel en electrodo de Br	Fuente de bromuro	Ionogel en electrodo de Br aditivo
1	[OMIM]NTf ₂ + PVdF-HFP al 10 % en peso	Zn(OTf) ₂ al 10 % en peso	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP al 10 % en peso	-	-
2	[OMIM]NTf ₂ + PVdF-HFP al 10 % en peso	Zn(OTf) ₂ al 10 % en peso	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP al 10 % en peso	LiBr al 4,7 % en peso	-
3	[OMIM]NTf ₂ + PVdF-HFP al 10 % en peso	Zn(OTf) ₂ al 10 % en peso	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP al 10 % en peso	LiBr al 4,7 % en peso	Br ₂ al 3,8 % en peso
4	[OMIM]NTf ₂ + PVdF-HFP al 20 % en peso	Zn(OTf) ₂ al 10 % en peso	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP al 20 % en peso	LiBr al 4,7 % en peso	-
5	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP al 10 % en peso	Zn(OTf) ₂ al 5 % en peso + LiBr al 2,35 % en peso	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP al 10 % en peso	LiBr al 2,35 % en peso + Zn(OTf) ₂ al 5 % en peso	-
6	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP al 10 % en peso	Zn(OTf) ₂ al 5 % en peso + LiBr al 2,35 % en peso	50:50 [OMIM]NTf ₂ : [OMIM]Br + PVdF-HFP al 10 % en peso	LiBr al 2,35 % en peso + Zn(OTf) ₂ al 5 % en peso	Br ₂ al 1,9 % en peso en ambos geles

Por lo tanto, se puede ver a partir de la Tabla 2 que:

- la Celda 1 no contiene especies de Br^- adicionales en el ionogel del electrodo de bromuro
 - la Celda 2 contiene Br^- en el ionogel del electrodo de bromuro
 - la Celda 3 contiene Br^- y Br_2 en el ionogel del electrodo de bromuro
 - la Celda 4 contiene PVdF-HFP adicional en ambos ionogeles (20 % en peso en comparación con 10 % en peso).
- 5
- la Celda 5 contiene los mismos geles en ambos electrodos (con aditivos Zn^{2+} y Br^- en ambos geles)
 - la Celda 6 contiene el mismo gel en ambos electrodos más Br_2 al 1,9 % en peso en ambos geles (esto es idéntico a la composición de la batería de flujo clásica).

Tabla 3: Pruebas electroquímicas de las Celdas 1-6 de la Tabla 2.

Celda	Potencial máximo de CV (mA)		Q @ 20 min de carga (mA.s ⁻¹)		Q @ 20 min de descarga (mA.s ⁻¹)	
	Precarga	Poscarga	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 1	Ciclo 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	836 @ 3,5 V	6,52 @ 3,3 V	3024	3175 (105 %)	-1606 (53 %)	-1735 (55 %)
5	5,25 @ 3,3 V	3,52 @ 3,5 V	1173	1157 (99 %)	-6,65 (0,6 %)	-2,28 (0,2 %)
6	16,36 @ 3,2 V	5,79 @ 3,3 V	5489	3643 (66 %)	-22 (0,4 %)	-26 (0,7 %)

10 En la Tabla 3 se puede ver que la Celda 2 es la que tiene mejor desempeño de las baterías. Esta celda puede lograr un aumento de carga en el segundo ciclo (122 % del primer ciclo de carga de 20 min). En esta configuración, los dos ciclos de descarga alcanzaron el 58 y el 54 % de descarga en 20 min (véase también la **Figura 22**).

Por el contrario, las baterías con los geles simples (5 y 6) tuvieron características de descarga menos favorables durante el período de descarga de 20 min, logrando menos del 1 % en ambos casos para ambos ciclos.

REIVINDICACIONES

1. Un ensamblaje de celdas electroquímicas que comprende:
 - una primera película de líquido iónico gelificado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora, en la que la primera película de líquido iónico gelificado comprende un primer líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel; y
 - una segunda película de líquido iónico gelificado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora, en la que la segunda película de líquido iónico gelificado comprende un segundo líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel;
 - en la que la primera y segunda película de líquido iónico gelificado están en contacto entre sí, y
 - en la que la primera película de líquido iónico gelificado comprende además una especie redox disuelta, **caracterizada por que** la especie redox disuelta es un halógeno, por ejemplo, Cl₂, Br₂ o I₂.
2. El ensamblaje de la reivindicación 1, en el que el primer y/o segundo líquido iónico comprende uno o más:
 - (i) aniones seleccionados del grupo que consiste en un halógeno, una sulfonilimida, un carboxilato y un anión fosfato fluorado; y/o
 - (ii) cationes seleccionados del grupo que consiste en un catión alquilpiridinio, un dialquilimidazolio, un dialquilpirrolidinio, un tetraalquilfosfonio y un tetraalquilamonio.
3. El ensamblaje de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la primera y/la segunda superficie eléctricamente conductoras son electrodos inertes.
4. El ensamblaje de la reivindicación 3, en el que:
 - (i) cada electrodo inerte comprende independientemente uno o más de grafito (carbono), nanotubos de carbono (dopados o no dopados), grafeno (dopado o no dopado), un compuesto de grafeno, papel carbón, platino, oro o titanio; y/o
 - (ii) la primera superficie eléctricamente conductora es un ánodo y la segunda superficie eléctricamente conductora es un cátodo.
5. El ensamblaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que:
 - (i) la primera y segunda película de líquido iónico gelificado son inmiscibles cuando están en contacto entre sí; y/o
 - (ii) la primera y/o segunda película de líquido iónico gelificado tienen un espesor de entre aproximadamente 50 µm y aproximadamente 10 mm.
6. El ensamblaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el primer y/o segundo líquido iónico encapsulado comprende uno o más:
 - (i) aniones seleccionados del grupo que consiste en bromuro, cloruro, yoduro, bis(trifluorometil-sulfonil)imida, bis(fluorosulfonil)imida, acetato, propionato, pentanoato, hexanoato, hexafluorofosfato y tris(pentafluoro)trifluorofosfato; y/o
 - (ii) cationes seleccionados del grupo que consiste en 1-butilpiridinio, 1-octilpiridinio, 1-(2-hidroxietil)piridinio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-butil-3-metilimidazolio, 1-pentil-3-metilimidazolio, 1-hexil-3-metilimidazolio, 1-(2-metoxietil)-3-metilimidazolio, 1-(1-metoximetil)-3-metilimidazolio, 1-metil-3-octilimidazolio, 1-metil-1-etilpirrolidinio, 1-metil-1-butilpirrolidinio, 1-metil-1-hexilpirrolidinio, 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidinio, 1-(1-metoximetil)-1-metilpirrolidinio, tetrabutilfosfonio, tributiloctilfosfonio, tributil(2-metoxietil)fosfonio, tributil-terc-butilfosfonio, tributil(1-metoximetil)fosfonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, tributiloctilamonio, tributil(2-metoxietil)amonio, tributil(1-metoximetil)amonio y tributil-terc-butilamonio.
7. El ensamblaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que cualquiera de dicha matriz de gel se forma a partir de un agente de gelificación seleccionado de uno o más cualquiera de un compuesto orgánico hidroxil-sustituido, un polisacárido, un dipéptido, una proteína, un polímero, preferentemente en el que el polímero es poli(fluoruro de vinilideno-co-hexafluoropropileno), nanotubos de carbono, grafeno no dopado o dopado, nanoesferas de sílice funcionalizadas y un sol-gel de sílice.
8. El ensamblaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que:

la segunda película de líquido iónico gelificado comprende además una especie redox disuelta seleccionada del grupo que consiste en:

una sal de acetato, nitrato, sulfato o triflato de Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{+2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Co}^{2+/3+}$, Mn^{2+} o Cr^{3+} ;

una sal de oxígeno, permanganato, dicromato, perclorato o haluro de Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ o Mg^{2+} ; y

una mezcla de dos o más cualquiera de los mismos.

9. El ensamblaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que:

(i) la primera y/o segunda película de líquido iónico gelificado comprenden dos o más líquidos iónicos diferentes; y/o

(ii) el primer y/o segundo líquido iónico comprenden dos o más cationes y dos o más aniones que juntos forman una mezcla eutéctica; y/o

(iii) en el que la primera y/o segunda película de líquido iónico gelificado comprenden además una sal electrolítica, preferentemente en el que la sal electrolítica es soluble en el líquido iónico.

10. El ensamblaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el ensamblaje comprende además:

una tercera película de líquido iónico gelificado en contacto con una tercera superficie eléctricamente conductora, en la que la tercera película de líquido iónico gelificado comprende un tercer líquido iónico encapsulado dentro de una matriz de gel; y

en el que la segunda y tercera película líquida están al menos parcialmente en contacto.

11. El ensamblaje de la reivindicación 10, en el que:

(i) la segunda y tercera película de líquido iónico gelificado son inmiscibles entre sí; y/o

(ii) la tercera y primera superficie eléctricamente conductora son ánodos y la segunda superficie eléctricamente conductora es un cátodo.

12. Un procedimiento de producción de un ensamblaje de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende:

proporcionar una primera película de líquido iónico gelificado que comprende un primer líquido iónico encapsulado en contacto con una primera superficie eléctricamente conductora; y

proporcionar una segunda película de líquido iónico gelificado que comprende un segundo líquido iónico encapsulado en contacto con una segunda superficie eléctricamente conductora; y

poner en contacto la primera y segunda película de líquido iónico gelificado.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que dicha etapa de provisión comprende

combinar un agente de gelificación con un líquido iónico a una temperatura adecuada para producir una mezcla, y permitir que el agente de gelificación se fije y forme de este modo una película de líquido iónico gelificado en la que el líquido iónico está encapsulado; y

poner en contacto la mezcla o la película de líquido iónico gelificado con una superficie eléctricamente conductora.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que:

(i) la mezcla se pone en contacto con la superficie eléctricamente conductora antes de permitir que el agente de gelificación se fije; y/o

(ii) poner en contacto la mezcla o la película de líquido iónico gelificado con la superficie eléctricamente conductora se efectúa imprimiendo la mezcla sobre la superficie eléctricamente conductora.

15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, que comprende además:

proporcionar una tercera película de líquido iónico gelificado que comprende un tercer líquido iónico encapsulado en contacto con una tercera superficie eléctricamente conductora, preferentemente en el que la tercera superficie eléctricamente conductora es un ánodo; y

poner en contacto la segunda y tercera película de líquido iónico gelificado.

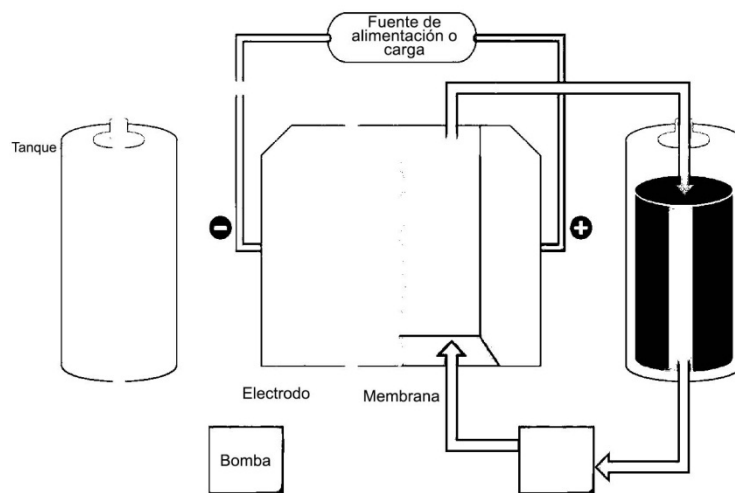


Fig. 1

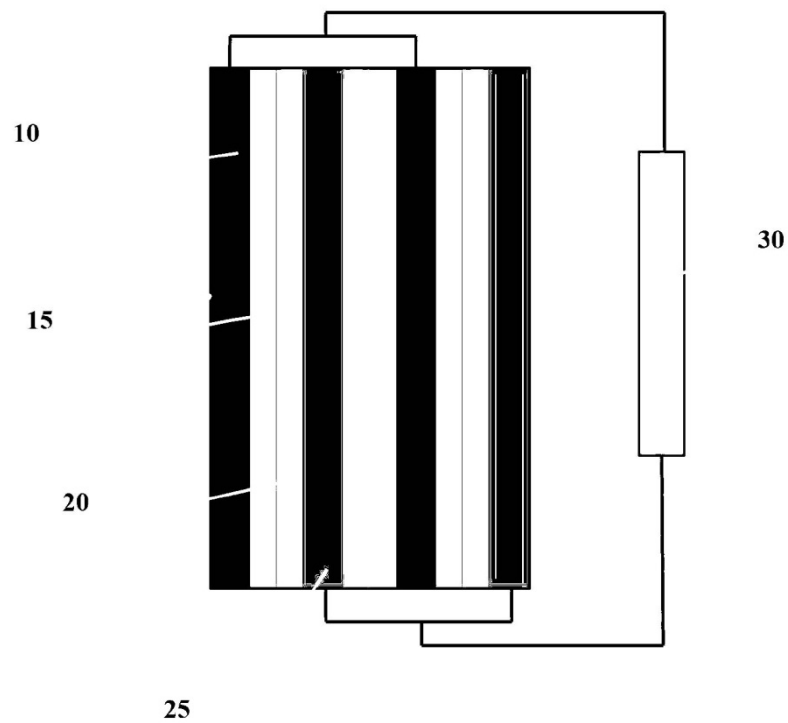


Fig. 2

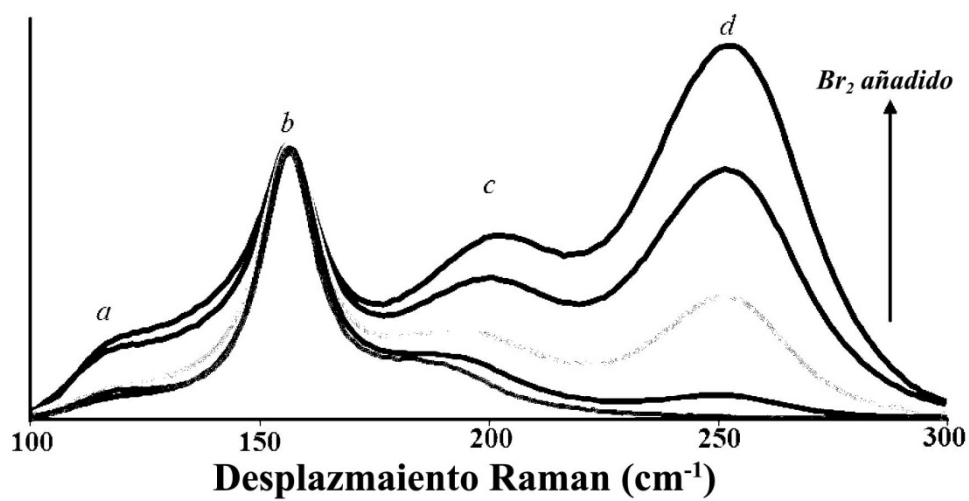


Fig. 3

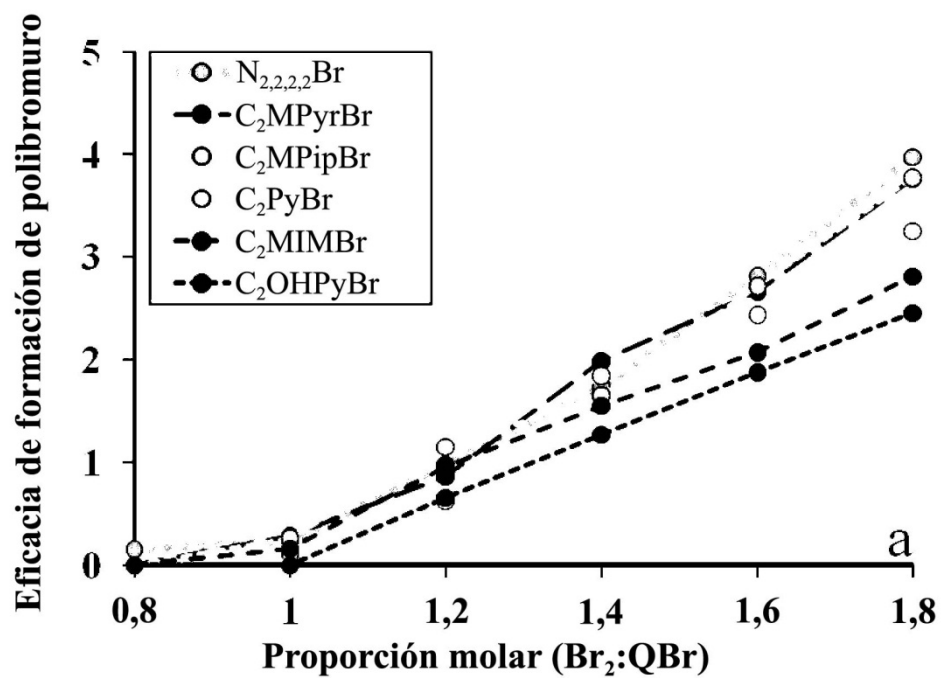


Fig. 4(a)

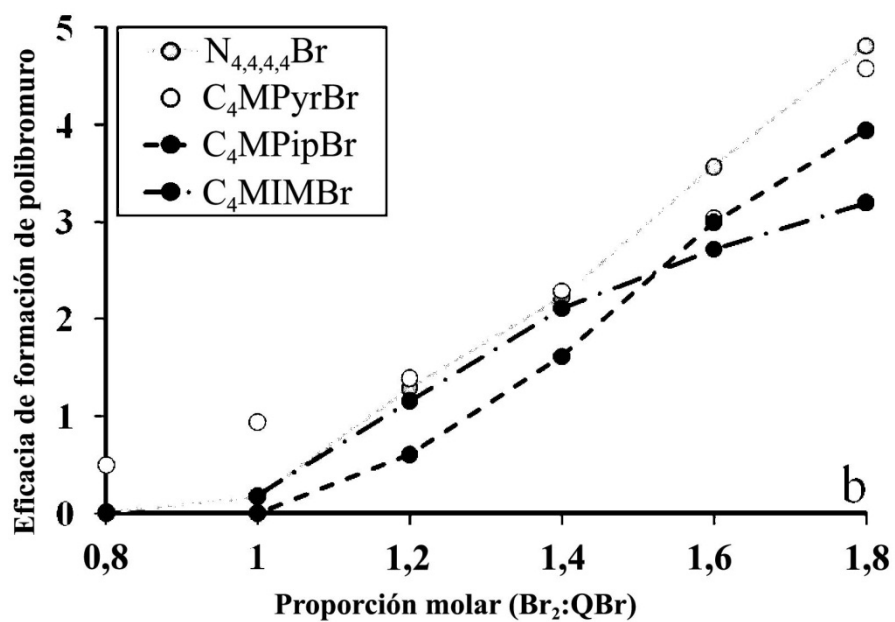


Fig. 4(b)

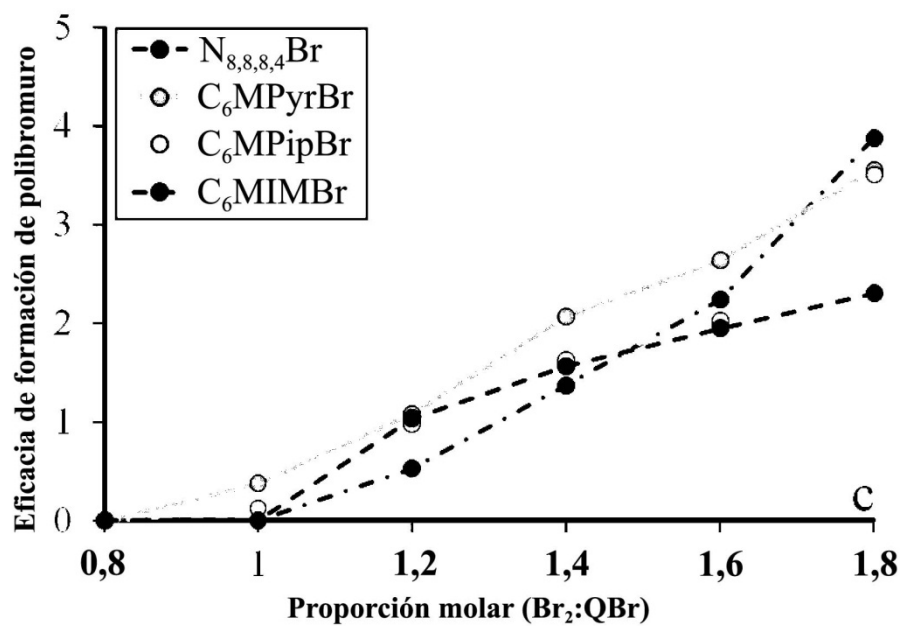


Fig. 4(c)

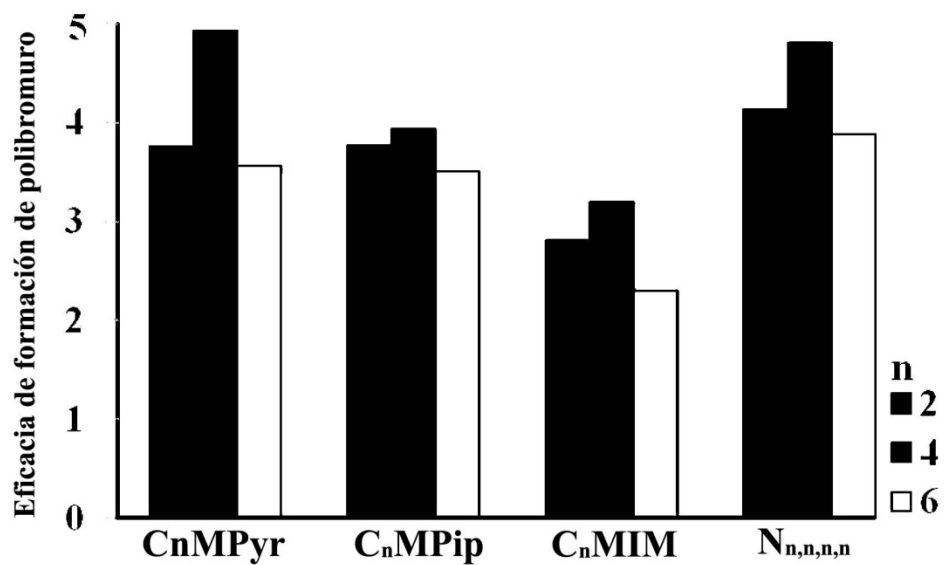


Fig. 5(a)

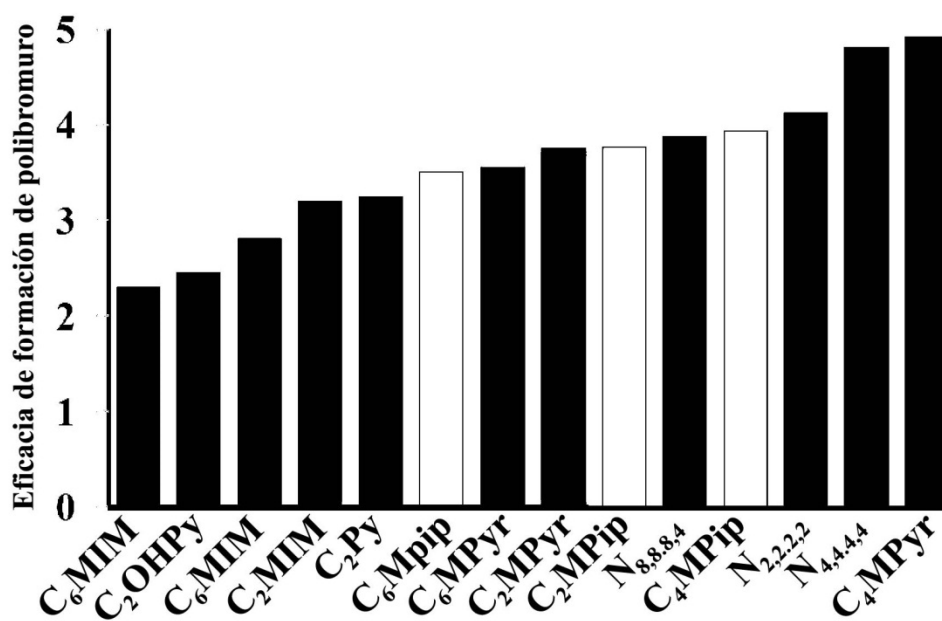


Fig. 5(b)

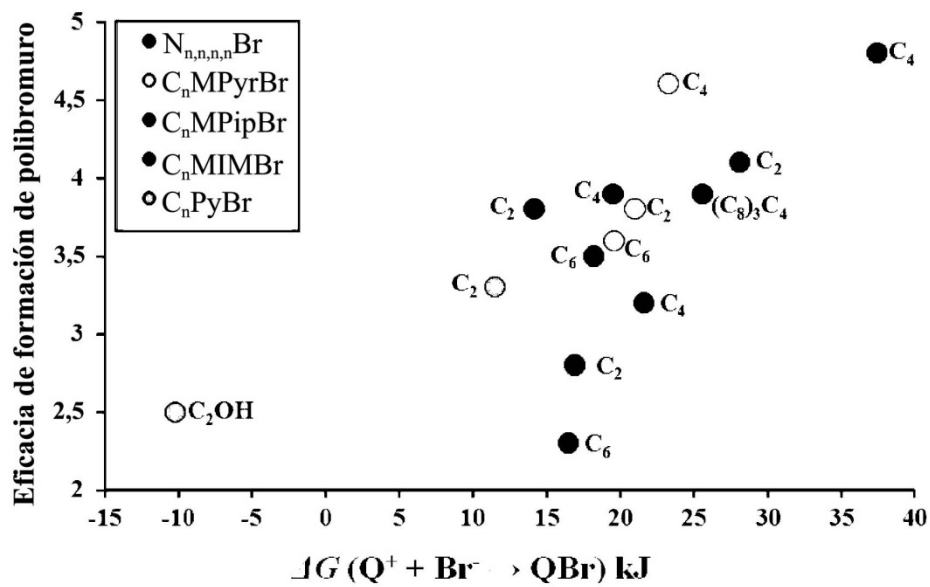


Fig. 6

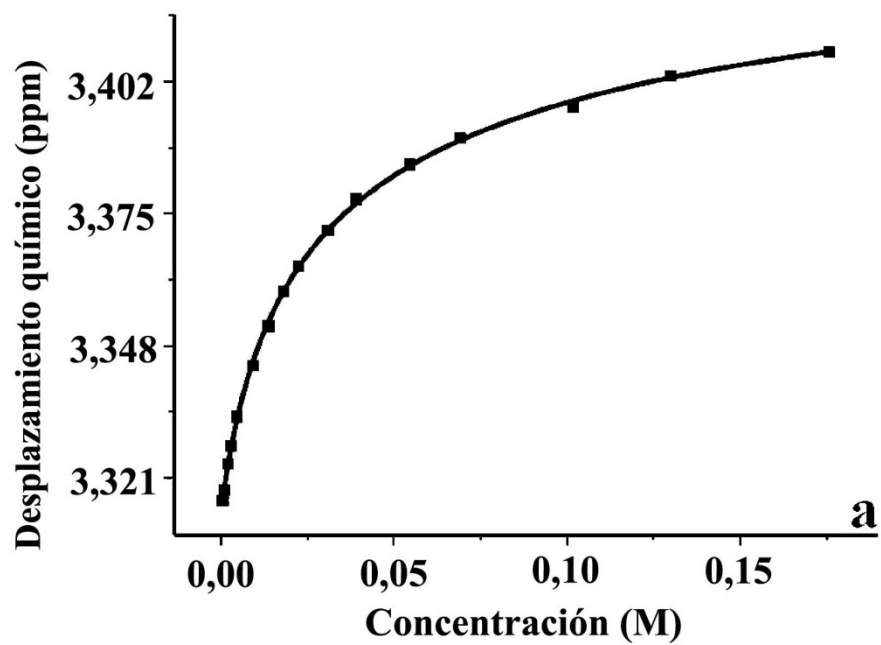


Fig. 7



Fig. 8



Fig. 9

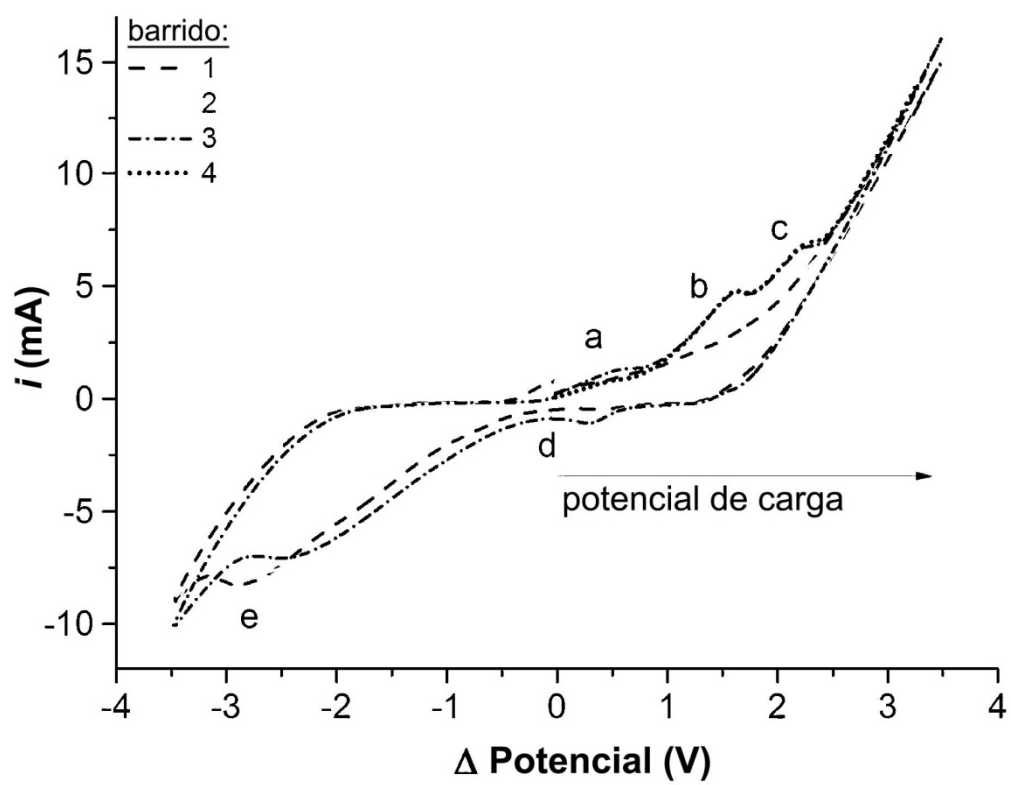
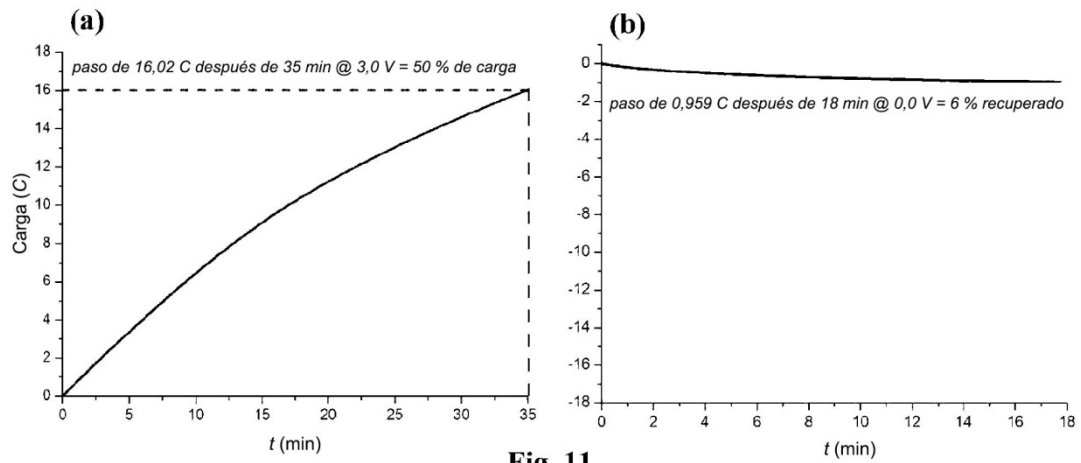


Fig. 10



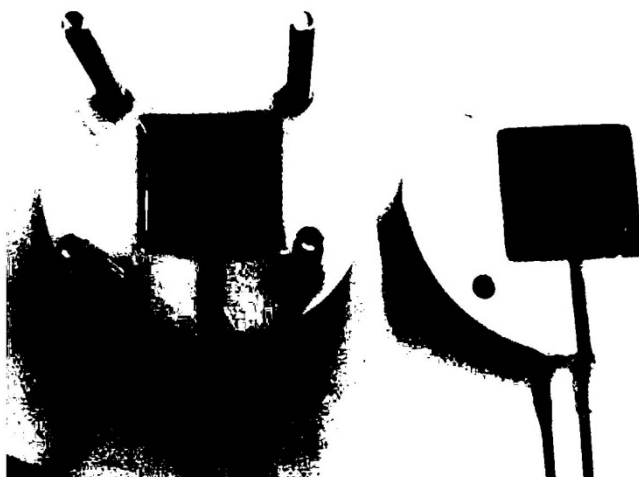


Fig. 14



Fig. 15

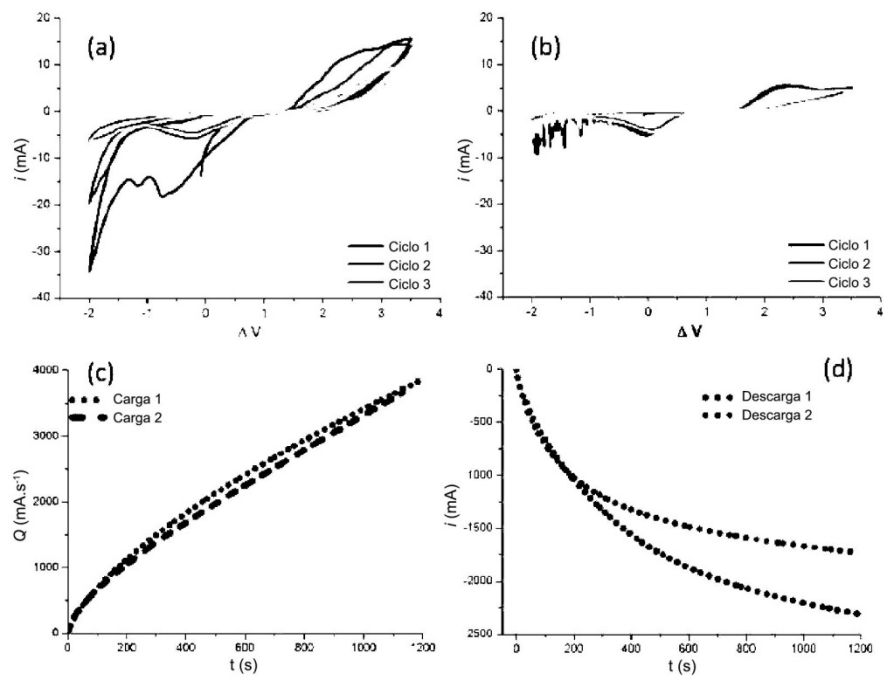


Fig. 16

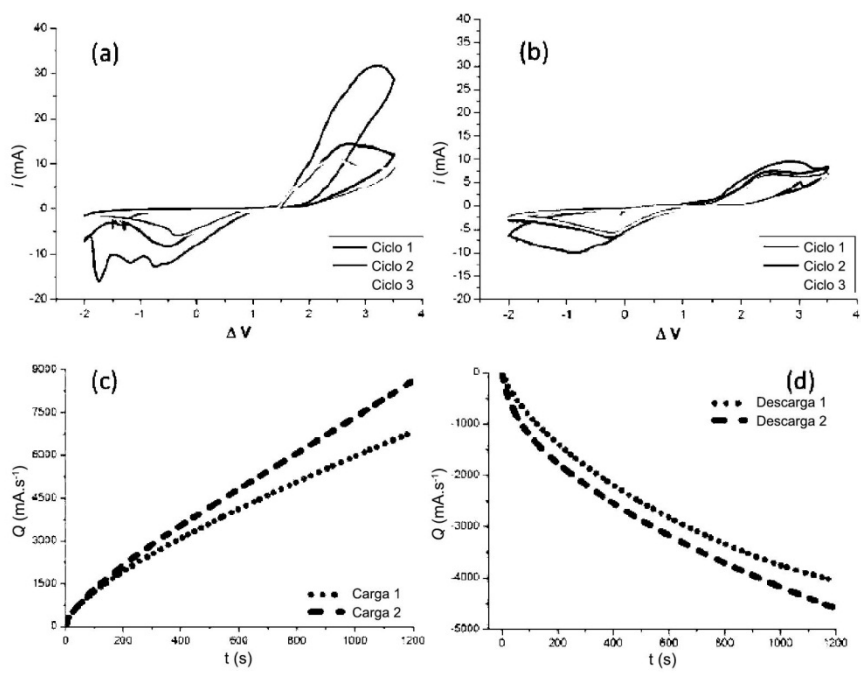


Fig. 17

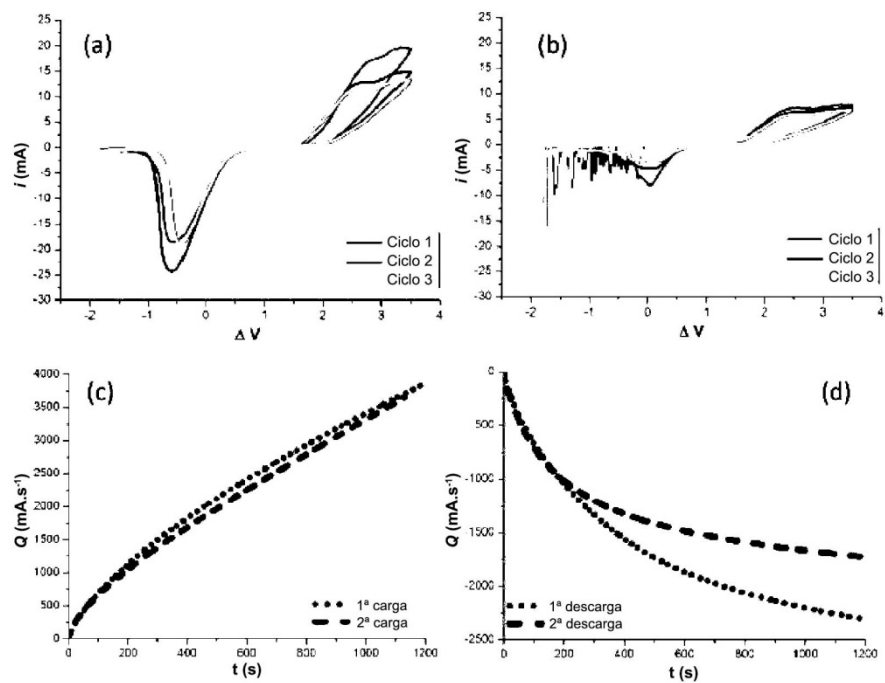


Fig. 18

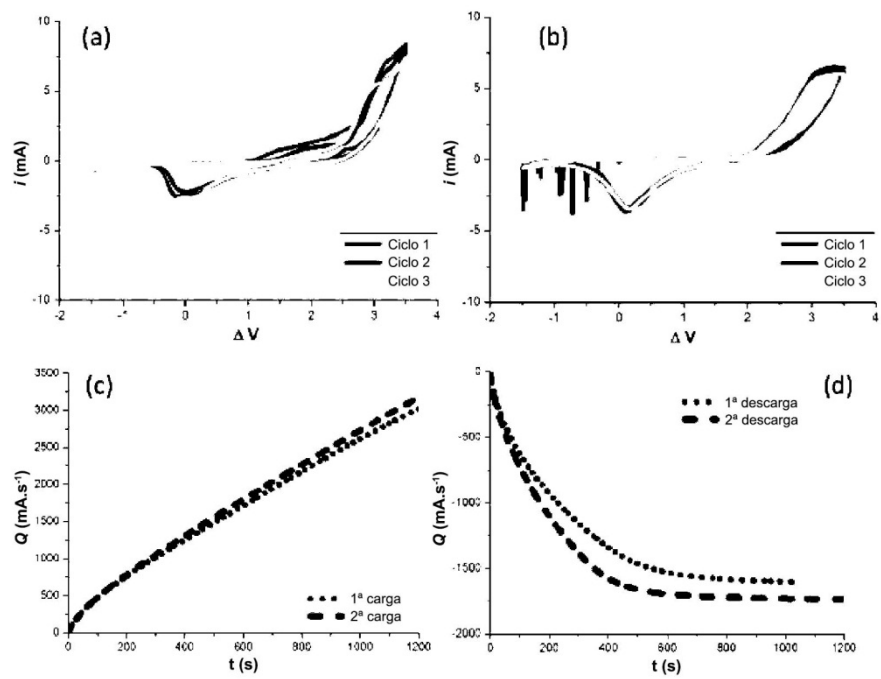


Fig. 19

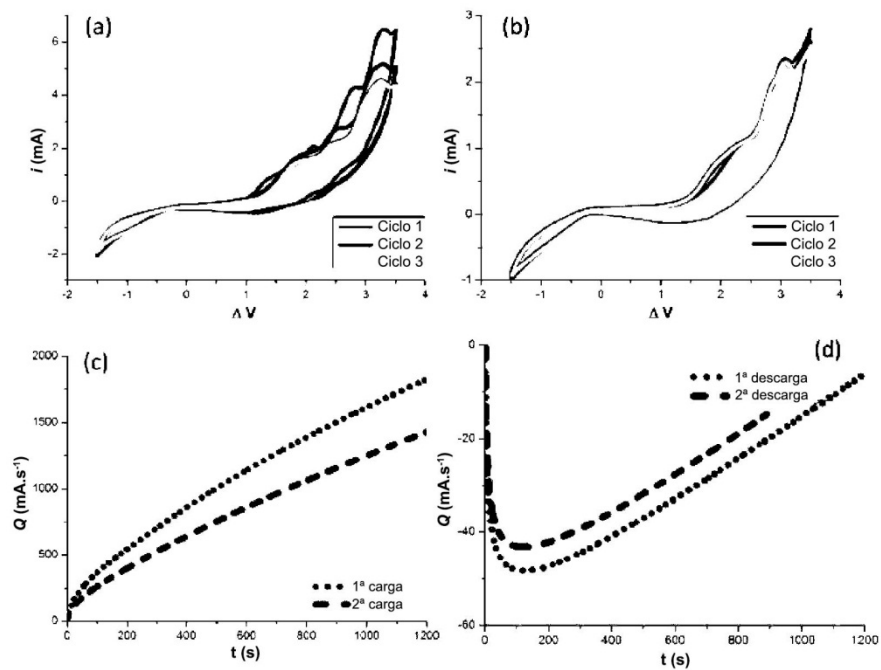


Fig. 20

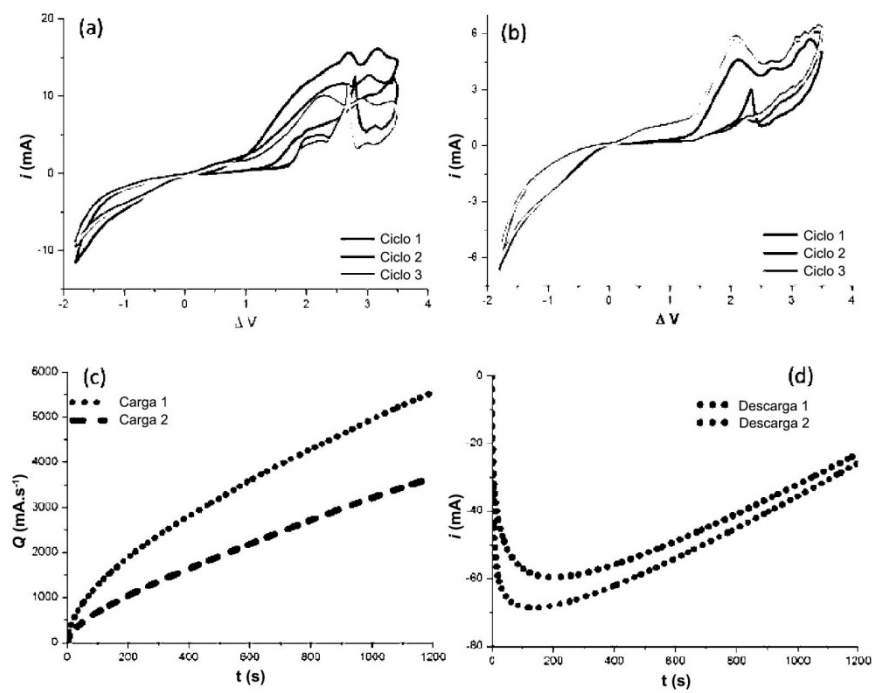


Fig. 21

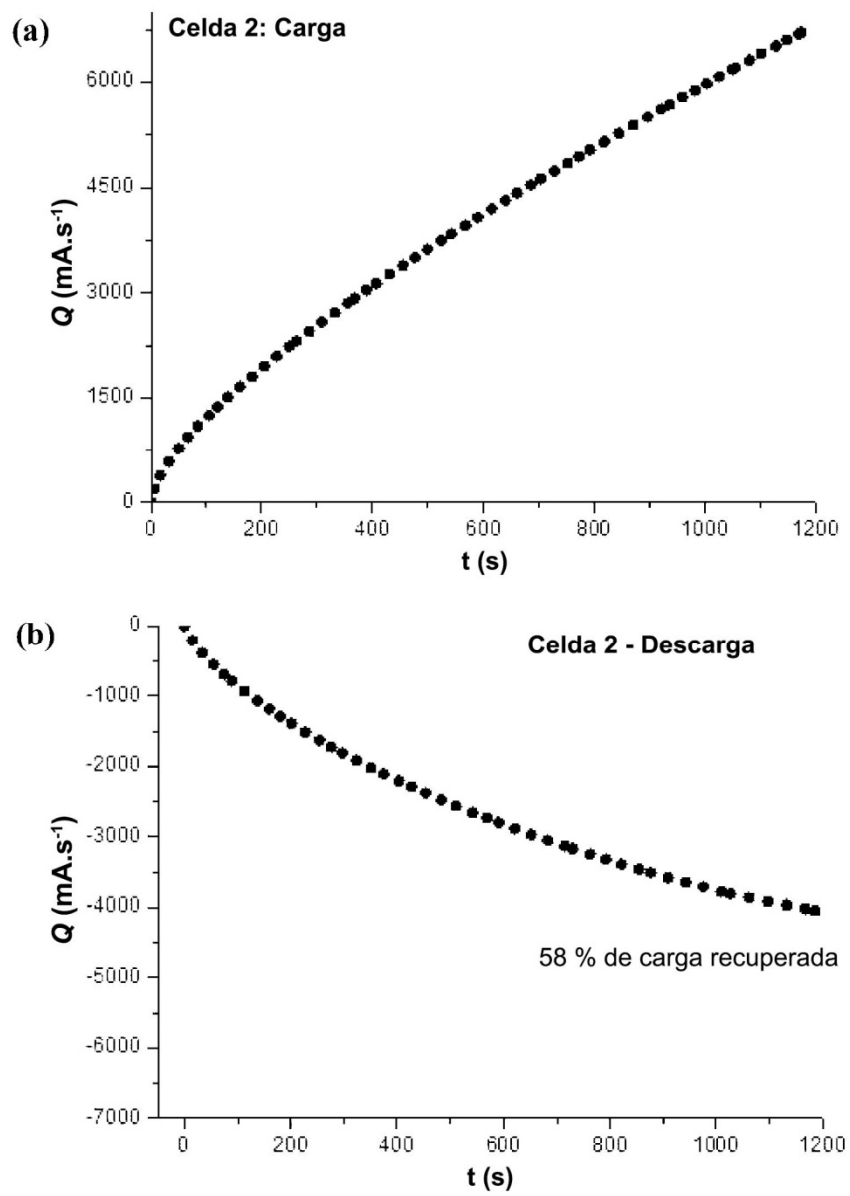


Fig. 22