



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103534867 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201280023680.8

(22)申请日 2012.04.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103534867 A

(43)申请公布日 2014.01.22

(30)优先权数据  
61/498,308 2011.06.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2013.11.15

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2012/033940 2012.04.17

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02012/173694 EN 2012.12.20

(73)专利权人 流体公司  
地址 美国亚利桑纳州

(72)发明人 D·沃尔菲 C·A·弗里森  
P·B·约翰森

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

代理人 陈文平

(51)Int.Cl.  
H01M 12/06(2006.01)  
H01M 10/0568(2006.01)  
C07C 303/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开2005-26023 A,2005.01.27,  
US 2008/0021037 A,2008.01.24,  
CN 102171875 A,2011.08.31,  
WO 2010/000396 A1,2010.01.07,  
WO 2010136783 A1,2010.12.02,  
Takashi Kuboki, et al..Lithium-air  
batteries using hydrophobic room  
temperature ionic liquid electrolyte.  
《Journal of Power Sources》.2005,第146卷全  
文.

蔡燕,李在均等.五种1-烷基-2,3-二甲基咪  
唑型离子液体的合成及作为Li/LiFePO4电池电  
解液的研究.《化学学报》.2010,第68卷(第10  
期),摘要.

彭璟,王明明等.高浓度甘氨酸离子液体水  
溶液的降膜特性研究.《南京大学学报(自然科  
学)》.2010,第46卷(第5期),摘要.

Carlo Pretti,et al..Acute toxicity  
and biodegradability of N-alkyl-N-  
methylmorpholinium and N-alkyl-DABCO  
based ionic liquids.《Ecotoxicology and  
Environmental Safety》.2010,第74卷摘要.

储德清等.不同烷基链长的吗啉型离子液体  
结构性能的理论研究.《东北师大学报(自然科  
学版)》.2010,第42卷(第3期),摘要.

审查员 付花荣

权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

含有磺酸根离子的离子液体

(57)摘要

本实施方式涉及离子液体,更具体地涉及用  
于电化学金属-空气电池的离子液体,其中所述  
离子液体包括磺酸根离子作为阴离子。

CN 103534867 B

1. 一种金属-空气电池,其包括用于氧化燃料的燃料电池,被配置为吸收和还原气态氧的空气电极,和包含至少阳离子和磺酸根离子的离子液体,其中所述磺酸根离子选自羟乙基磺酸根([ise])、牛磺酸根([tau])、3-吗啉代丙磺酸根(MOPS)、4-(2-羟乙基)-1-哌嗪丙磺酸根(HEPPS, EPPS)、1,4-哌嗪二乙磺酸根(PIPES)、N-(2-乙酰胺基)-2-氨基乙磺酸根(ACES)、N-环己基-3-氨基丙磺酸根(CAPS)、4-(2-羟乙基)-1-哌嗪乙磺酸根(HEPES)、2-[(2-羟基-1,1-双(羟甲基)乙基)氨基]乙磺酸根(TES)、N-[三(羟甲基)甲基]-3-氨基丙磺酸根(TAPS)、3-(N-三[羟甲基]甲氨基)-2-羟基丙磺酸根(TAPSO)、以及它们的混合物。

2. 根据权利要求1所述的金属-空气电池,其中所述磺酸根离子是羟乙基磺酸根。

3. 根据权利要求1所述的金属-空气电池,其中所述磺酸根离子是牛磺酸根。

4. 根据权利要求1所述的金属-空气电池,其中所述阳离子选自烷基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛鎓(烷基-DABCO®)、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、N-乙基-N-甲基吗啉鎓、1-甲基咪唑并[1,2-a]吡啶鎓、四甲基铵、以及它们的混合物。

5. 如权利要求4所述的金属-空气电池,其中所述阳离子为1-甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛鎓。

6. 根据权利要求4所述的金属-空气电池,其中所述阳离子为四甲基铵。

7. 根据权利要求4所述的金属-空气电池,其中所述阳离子为1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓。

8. 一种在1大气压下具有150°C或低于150°C的熔点的低温离子液体,其包含羟乙基磺酸根离子,和阳离子,所述阳离子选自1-甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛鎓、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、N-乙基-N-甲基吗啉鎓、1-甲基咪唑并[1,2-a]吡啶鎓、四甲基铵、以及它们的混合物。

9. 根据权利要求8所述的离子液体,其中所述阳离子为1-甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛鎓。

10. 根据权利要求8所述的离子液体,其中所述阳离子为四甲基铵。

11. 根据权利要求8所述的离子液体,其中所述阳离子为1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓。

12. 一种用于电化学电池的包含离子液体的离子导电介质,所述离子液体包含作为阴离子的羟乙基磺酸根,以及作为阳离子的1-甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛鎓。

## 含有磺酸根离子的离子液体

[0001] 本发明是由能源部资助的合同号为DB-AR0000038的政府支持下完成的。美国政府在本发明中具有一定的权利。本申请要求2011年6月17日提交的临时申请61/498,308的优先权,其公开的内容在此通过引用全部并入本文。

### 发明领域

[0002] 本发明的实施方式涉及离子液体,更具体地涉及用于电化学金属-空气电池的离子液体,其中所述离子液体包括磺酸根离子。

### [0003] 背景

[0004] 对于大多数电池的能量密度的显著损害是由电池的阴极造成的。对于使用例如锂或镍的电池化学,这是真实的。通常,氧化剂在阴极以低于阳极二至五倍的摩尔充电容量存储。另一方面,许多燃料电池使用空气中的氧作为氧化剂的来源。连续和几乎无限的氧化剂源的存在使得原则上可实现高能量密度。然而,由于蒸汽压力和体系平衡的复杂性问题(例如潮湿和膜的问题),氢和有机燃料的使用阻碍了高能量效率。金属-空气电化学电池能够结合电池的超高阳极容量和燃料电池的空气呼吸式阴极,以实现与现代能源需求相关的大量的能量密度。

[0005] 金属-空气电池典型地包括金属燃料在其中被氧化的燃料电极、氧在其中被还原的空气电极,和用于提供离子导电性的电解质。传统金属-空气电池的限制因素是电解质溶液的蒸发(即离子导电介质),特别是溶剂的蒸发,如水性电解质溶液中的水。由于要求空气电极是空气可渗透的以便吸收氧,所以它也可以允许溶剂蒸气如水蒸气从电池中逃脱。随着时间推移,由于溶剂的消耗,电池变得不能有效地工作。事实上,在很多电池设计中,该蒸发问题使得电池在燃料被消耗之前不能工作。在二次(即,可充)电池中,该蒸发问题加剧,因为在电池的寿命内可以重复地再充燃料,而电解质溶液不能(缺少来自外部源的补充)。

[0006] 还有与传统的水性电解质电池相关的其他问题,例如在充电过程中水的电解和自放电。在充电过程中,电流通过电池以还原位于燃料电极处的氧化燃料。然而,一些电流电解水导致燃料电极上的析氢(还原)和氧电极上的析氧(氧化),如下式所示:

[0007] (1) 还原:  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

[0008] 以及

[0009] (2) 氧化:  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$

[0010] 以这种方式,水性电解质进一步从电池损失掉。此外,在还原氢时消耗的电子也不能用于还原燃料氧化物。因此,水性电解质的寄生电解(parasitic electrolysis)降低了二次电池的循环效率。

[0011] 自放电可能源自电极中的杂质或与电解质的反应。通常来自电极中杂质的自放电是小的(每月2-3%的损耗)。然而,活性金属与水或/或溶解于水中的氧的反应可能是相当高的(每月20%至30%)。

[0012] 为了弥补此问题,具有水性电解质溶液的金属-空气电池通常设计为包含相对高体积的电解质溶液。一些电池设计甚至引入用于从邻近储器补充电解质的装置以维持电解

质水平。然而,任一方法均增加了电池的总尺寸和电池重量,而没有提高电池性能(除了确保存在大量的电解质溶液以弥补水或其他溶剂随时间的蒸发)。具体而言,通常由燃料特性、电极特性、电解质特性、和可用于反应发生的电极表面积的量来确定电池性能。但是电池中电解质溶液的体积通常对电池性能不具有显著的有利效果,并因此通常在基于体积和重量比率(功率比体积或重量和能量比体积或重量)方面只有降低电池性能。另外,过大的电解质体积可以在电极之间产生较大的间距,这可以增加欧姆电阻及降低性能。

[0013] 对于电化学电池已经建议使用非水性体系(参见例如,美国专利5827602)。在非水性体系中,水性电解质可以被离子液体取代。然而,已知含有诸如 $AlCl_3$ 的强Lewis酸的离子液体当受潮时释放有毒气体。

[0014] 在金属-空气电化学电池中使用低温或室温离子液体而不是水性电解质被描述在2010年9月16日提交的美国临时申请序列号61/383,510、2010年6月15日提交的61/355,081、2010年5月12日提交的61/334,047、2010年4月29日提交的61/329,278、2009年5月11日提交的61/177,072和2009年12月7日提交的61/267,240中,以及描述于如下的美国专利申请中:2011年5月11日提交的13/105,794;2011年4月28日提交的13/096,851;2011年4月13日提交的13/085,714;以及2010年5月10日提交的12/776,962,上述每一个的公开内容通过引用全文并入本文中。在电池中使用低温或室温离子液体基本消除了电解溶液的溶剂蒸发有关的问题。

[0015] Blomgren等人描述了在锂离子电池中使用离子液体作为电解质物质(A. Webber, G.E. Blomgren, *Advances in Lithium-Ion Batteries* (2002), 185-232; G.E. Blomgren, *J. Power Sources* 2003, 119-121, 326-329)。Covalent Associates在W001/93363中描述了不燃性电解质,所述电解质由具有有机阳离子的盐组成,或由离子液体、有机溶剂、丙烯酸酯聚合物或含氟聚合物,以及导电盐组成。Yuasa公司在JP2002373704中描述了非水性电解质,其由1-乙基-3-甲基咪唑鎓、锂盐和具有 $\pi$ 键的环状酯组成。Mitsubishi Chemicals Industries Ltd.在JP11307121中描述了一种电解质,其由基于季咪唑鎓或季吡啶鎓离子的离子液体和1%到130体积%的有机环状化合物组成。Jost等人的美国专利号7,960,061公开了用作电解质物质的离子液体,其公开的内容通过引用全部并入本文。

[0016] 含有磺酸根离子的化合物在本领域中是已知的。许多被称为Good缓冲剂的缓冲剂含有磺酸根离子。某些离子液体已知含有特定的磺酸根(烷基或芳烷基)离子,如三氟甲基磺酸根。据信在文献中没有关于具有被胺或杂芳族基团取代的更长烷基链的磺酸根离子作为离子液体中的有用阴离子的描述,所述离子液体在电化学电池的应用中是有用的。

[0017] 室温离子液体具有极低的蒸汽压力(某些的蒸汽压力在标准条件下基本上不可测量),因此具有很少或没有蒸发。因此,使用低温或室温离子液体作为它们的离子导电介质的电池不需要为了弥补随时间的蒸发而包含过大体积的溶液。相对少量的离子液体足以支持电池操作所需的电化学反应,从而降低电池重量和体积,并增加功率对体积/重量的比率。此外,可以避免与溶剂有关的其他问题,例如水溶液中的析氢。该创造性的发展不被认为是现有技术,并且仅在上下文中被描述,以便于理解本文所述的进一步发展。

#### [0018] 概述

[0019] 本发明的实施方式涉及含有式为 $R-SO_3^-$ 的磺酸根离子和阳离子的离子液体,其中R是取代或未取代的具有 $C_2-C_{20}$ 碳原子的烷基,所述烷基可以一起形成环。本发明的另外的实

施方式涉及金属-空气电池,其包括用于氧化燃料的燃料电极,被配置为吸收和还原气态氧的空气电极,和离子液体,所述离子液体含有式为 $R-SO_3^-$ 的磺酸根离子和阳离子,其中R是取代或未取代的具有 $C_2-C_{20}$ 碳原子的烷基,所述烷基可以一起形成环。本发明的另一个实施方式涉及用于电化学电池的离子导电介质本身。

[0020] 本发明的其它目的、方面和优点通过下面的详细描述、附图和所附权利要求书将变得显而易见。

[0021] 附图简要说明

[0022] 本发明可以通过参照下面的用来说明本发明的实施方式的描述和附图得到最好的理解。

[0023] 图1是根据本发明的实施方式的电化学电池的示意图。

[0024] 详细说明

[0025] 出于该应用的目的,低温离子液被定义为在1大气压下具有 $150^\circ\text{C}$ 或低于 $150^\circ\text{C}$ 的熔点的离子液体。这些低温离子液体也可以包括被认为是室温离子液体的种类,所述室温离子液体被定义为在1大气压下具有 $100^\circ\text{C}$ 或低于 $100^\circ\text{C}$ 的熔点的离子液体。离子液体也被称作液体盐。作为定义,离子液体主要由盐的阴离子和阳离子所构成。同时,对于存在于离子液体中的一种或多种其他可溶性产物(例如添加剂或电池操作所产生的反应副产物),离子液体本身可以是溶剂,离子液体不需要使用溶剂以溶解盐,因为所述液体本身是“自溶解的”,即,它是基于其自身性质具有所述电解质盐的阴离子和阳离子的液体,并且不需要使用单独的溶剂以溶解盐。

[0026] 然而,即使通过其各自在1个大气压下的熔点定义为低温或者室温离子液体,在一些实施方式中,电池可以在具有不同压力的环境中运行,并且因此熔点可以随运行压力而变化。因此,参考在1个大气压下的熔点被用作定义这些液体的参考点,并且没有暗示或者限制其在运行中的实际使用条件。参考环境条件指的是1个大气压和室温。

[0027] 在一些非限制性实施方式中,在某些情况下被视为溶剂的物质可以以相对少的量加入到离子液体中,无论是为了提高离子液体中溶质的溶解度(例如加入的添加剂或由于电池操作在离子液体中所产生的副产物)或为了提供非溶剂功能(例如促进某些电化学反应或离子的运输)。因此,使用离子液体不完全排除在其它情况下可能被视为溶剂,或相对于离子液体中的溶质而言作为溶剂的物质的存在,但是因为不需要溶剂来溶解离子液体,其可以以相对于传统的电解质盐(其需要大量溶剂以溶解盐本身,例如水性电解质溶液)显著更少的量使用。事实上,在一些非限制性实施方式中,不使用额外溶剂是可能的。

[0028] 在一些非限制性实施方式中,在燃料和空气电极之间的离子导电介质可以是纯的低温离子液体,即,其由离子液体组成。在其他非限制性实施方式中,它可以基本上由离子液体组成,这意味着对于本申请的目的,其可以包括离子液体与一种或多种不实质影响其作为离子液体特性的其它物质。因此,术语“基本上由离子液体组成”明确包括加入了一种或多种添加剂入,以提高离子液体的离子运输功能,支持所述电池的电化学反应和/或增强溶质在离子液体中的溶解度,但不包括使用溶解所述盐所需的大量溶剂,如水性电解质溶液的情况。当然,无论在由离子液体组成的实施方式或基本由离子液体组成的实施方式中,离子液体中任何反应副产物或离子的存在将是允许的,因为所述离子液体的本质是促进这样的离子和/或副产物的运输和/或形成。术语“无溶剂的”或“缺乏溶剂的”可以用来表征所

述离子液体,并且该术语应该被理解为(a)只排除为溶解离子液体的目的所提供的大量溶剂,而不排除离子液体本身,所述离子液体可以作为相对于另一种物质(如添加剂或电池反应副产物)的溶剂;及(b)不排除存在一种或多种添加剂,以提高离子液体的离子运输功能,支持所述电池的化学反应和/或提高溶质在离子液体中的溶解度,即使在其他情况下或相对于离子液体中的溶质,这种添加剂理论上可以被看作是溶剂,但是所述添加剂不是为了溶解所述离子液体而发挥功能。例如,在一些实施方式中,水可以以10ppm至95重量%,或50ppm至75重量%、或75ppm至50重量%、或少于50重量%的水平存在,以支持电化学反应,即使所述水不是相对于离子液体如它在其他类型的电解质,即水性电解质中那样起着溶剂的作用。

[0029] 离子液体通常是指形成包含离子的稳定液体的盐。即,离子液体是完全解离的,基本上由负和正离子组成。因此,离子液体天然地导电。此外,离子液体具有可忽略的蒸气压、低粘度、宽的液相线范围(高达400°C)、高热稳定性、和大的电化学窗口(>5V)。由于这些性质,离子液体通常在电化学电池的充/放电循环中不会蒸发或被消耗。

[0030] 离子液体一般以两种形式存在:质子型的和非质子型的。质子型离子液体具有可以被氧化或被还原或者可以与诸如被还原的氧的负离子配位的可用质子。质子型离子液体的一些例子由阴离子四氯铝酸根、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、甲基磺酸根、硝酸根和醋酸根,以及阳离子三乙基铵、二乙基甲铵、二甲基乙铵、二甲基乙基三氟甲磺酸铵、乙基铵、 $\alpha$ -甲基吡啶鎓、吡啶鎓,以及1,8-双(二甲胺基)萘、2,6-二-叔丁基吡啶,以及胍(guanadines)的衍生物的组合所合成。然而非质子型离子液体通常不具有质子活性。非质子型室温离子液体的一些例子由选自氯离子( $\text{Cl}^-$ )、六氟磷酸根( $\text{PF}_6^-$ )、碘离子、四氟硼酸根、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺( $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2^-$ ) (TFSI)、三氟甲基磺酸根( $\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}^-$ )的阴离子,以及选自咪唑鎓、𩶛、吡咯烷鎓、季铵或季磷及其衍生物的阳离子的组合所合成。尽管缺乏质子活性,非质子型离子液体可以含有质子。例如,非质子型离子液体可以含有至少一个阳离子,其具有至少一个强键合到其上的质子。存在许多其它的离子液体的选择,并且这些例子的列举在任何情况下都并非限制性的。

[0031] 本发明的实施方式包括离子液体,所述离子液体在高于其熔点20°C时具有1mm Hg或低于1mm Hg的蒸气压,优选在高于其熔点20°C时蒸气压为0.1mm Hg或低于0.1mm Hg或或基本上不可测量。室温离子液体("RTIL")是在1大气压下在100°C或低于100°C下形成稳定液体的盐(即,它们在1大气压下熔点为100°C或低于100°C)。为了本申请的目的,低温离子液被定义为在1大气压下具有150°C或低于150°C的熔点的离子液体。低温离子液体也可以包括各种室温离子液体。

[0032] 然而即使通过在1大气压下它们各自的熔点来定义低温或室温离子液体,但在一些实施方式中,所述电池可以在具有不同压力的环境中工作,并因此所述熔点可以随着工作压力而变化。因此,涉及在1大气压下的熔点用作限定这些液体的参考点,并不暗示或限制其在工作中实际的使用条件。

[0033] 通常,金属-空气电池的pH在循环时趋向上升,并取决于所述电池的充电状态,电解质的有机组分可能会暴露于超氧化物、过氧化物、过氧化氢、或其它腐蚀性物质。在IL化学中广泛存在的阳离子(如1,3-二烷基咪唑鎓和N,N-二烷基吡咯鎓)和阴离子(例如三氟甲磺酸根和tfsi)这两者中的很少,如果有的话,对这些通常存在于商业化的金属-空气电池

中的条件具备稳定性。

[0034] 同时,本领域技术人员应当预见到的阳离子对这些条件将具有优于平均水平的稳定性,其在IL文献中描述的很少,或者迄今未知。例如,1-甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛鎓([Cited])、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓([C<sub>2</sub>dmim])、和四甲基铵([TMA])作为IL阳离子不如例如1,3-二烷基咪唑鎓和N,N-二烷基吡咯鎓阳离子被研究的充分。此外,咪唑并[1,2-a]吡啶鎓阳离子在所述实施方式中可用作IL阳离子。虽然这些阳离子具有希望的化学性质,但它们作为电解质通常是不实用的,因为,除了[C<sub>2</sub>dmim],当与已知的IL阴离子(如三氟甲磺酸根、tfsi、甲磺酸根)配对时,它们通常形成不期望的高熔点盐。这种倾向性可能是基于这些阳离子的IL没有被广泛开发原因之一。双氰胺([dca])是少数例外的阴离子中的一个,当与其配对时,这些阳离子形成了IL。

[0035] 本文所描述的实施方式首先通过扩大确认产生IL的可用离子范围改善了这种情况。所述实施方式是希望的,因为它们令人惊讶地并有利地提供了甚至上面列出的通常不实用的阳离子的真正的IL制剂。另外,该实施方式是有用的,因为这些离子液体可作为其他离子液体的非水性本体溶剂,所述其它离子液体例如,具有商业应用于电化学电池的有利的高熔点,或者其不希望被用作电化学电池中电解质的唯一组分。而且,所述实施方式的制剂通常保持由更普遍存在的IL离子所提供的宽的电化学窗口,并在某些情况下,提供甚至更宽的电化学窗口。

[0036] 本发明的实施方式包括含有式为R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>的阴离子的离子液体,其中R是取代或未取代的具有C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>碳原子的烷基,所述烷基可以一起形成环。未取代的正烷基磺酸根被称为IL阴离子,并且在一些实施方式中,被具体地从本发明中排除。在优选的实施方式中使用的合适的磺酸根包括,例如羟乙基磺酸根([ise])、牛磺酸根([tau])、和Good缓冲剂等(例如,3-吗啉代丙磺酸根(MOPS)、4-(2-羟乙基)-1-哌嗪丙磺酸根(HEPPS, EPPS)、1,4-哌嗪二乙磺酸根(PIPES)、N-(2-乙酰胺基)-2-氨基乙磺酸根(ACES)、N-环己基-3-氨基丙磺酸根(CAPS)、4-(2-羟乙基)-1-哌嗪乙磺酸根(HEPES)、2-[(2-羟基-1,1-双(羟甲基)乙基)氨基]乙磺酸根(TES)、N-[三(羟甲基)甲基]-3-氨基丙磺酸根(TAPS)、3-(N-三[羟甲基]甲氨基)-2-羟基丙磺酸根(TAPSO)。

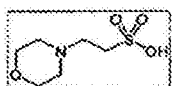
[0037] 羟乙基磺酸根,或2-羟基乙磺酸根(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S)是已知的离子,其钠盐通常用于洗涤剂条状皂和洗发剂中。羟乙磺酸戊烷脒是已知的抗菌剂。但迄今为止还不知道羟乙基磺酸根可以形成离子液体,更不用说用于金属-空气电池中作为离子导电液体。事实上,由于羟乙基磺酸盐具有充电致密、硬并相比于正烷基磺酸盐具有对氢键的额外容量的性质,不会预期羟乙基磺酸盐能够形成稳定的,更不用说有用的离子液体。因此,羟乙基磺酸盐作为稳定的和有用的离子液体的发现是一个预料不到的发现。

[0038] 已知牛磺酸根与镁一起可用于防止心律不齐,并可以在整体治疗的药物中发现。牛磺酸根是少数已知的天然存在的磺酸之一。迄今为止还不知道牛磺酸根可以用作离子液体中的阴离子,并且基于真正类似于羟乙基磺酸根情况的原因,不会预期牛磺酸根将能形成稳定的,更不用说有用的离子液体。

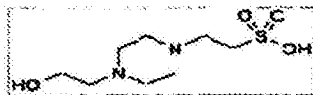
[0039] 3-吗啉代丙磺酸盐(MOPS)也已知是Good缓冲剂,一种被Good等人在1960年代引入的缓冲剂。Good, Norman E.; et al., "Hydrogen Ion Buffers for Biological Research," *Biochemistry* 5 (2), pp467-77 (1966)。这些缓冲剂可用于生物学研究与生物化

学中、包括其在聚丙烯酰胺凝胶电泳中的使用是熟知的。它们以及类似的化合物由表达烷基磺酸根的杂原子标记。其他已知的可用于优选实施方式中的Good缓冲剂和类似化合物包括2-(N-吗啉代)乙磺酸盐(MES)、4-(2-羟乙基)-1-哌嗪乙磺酸盐(HEPES)、3-[4-(2-羟乙基)-1-哌嗪]丙磺酸盐(HEPPS)、N-环己基-3-氨基丙磺酸盐(CAPS)、N-环己基-2-氨基乙磺酸盐、3-{[三(羟甲基)甲基]氨基}丙磺酸盐(TAPS)、3-[N-三{羟甲基}甲氨基]-2-羟基丙磺酸盐(TAPSO)、2-{[三(羟甲基)甲基]氨基}乙磺酸盐(TESE)、哌嗪-N,N'-二(2-乙磺酸)(PIPES)等。这些缓冲剂的化学式如下所示,其中通过除去OH上的氢形成相应的磺酸根阴离子:

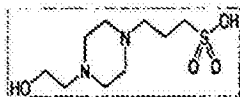
MES



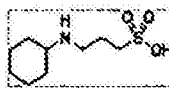
HEPES



HEPPS

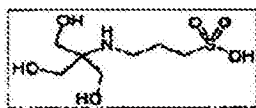


CAPS

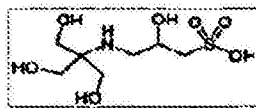


[0040]

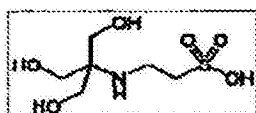
TAPS



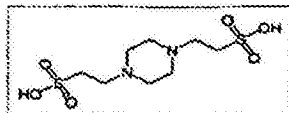
TAPSO



TES



PIPES



[0041] 所述实施方式的离子液体包括如上所述的磺酸根离子,以及合适的阳离子。所述实施方式可以使用任何阳离子,只要其与磺酸根阴离子一起形成导电的离子液体。合适的阳离子是含有叔氮的那些,其已被季铵化并随后被转化为相应的正离子。一些代表性的阳离子包括,但不限于吡咯烷类、哌啶类、咪唑类、吡啶类、吗啉类等。特别优选的阳离子为1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(也称为三亚乙基二胺,ted或DABCO®)(DABCO®是Air Products的包括1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷的催化剂产品系的注册商标)的1-烷基衍生物,尤其是1-甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛鎓、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、N-乙基-N-甲基吗啉鎓、1-甲基咪唑并[1,2-a]吡啶鎓、四甲基铵等。根据本文提供的指导原则,本领域技术人员将能够提供合适的对于磺酸根阴离子的阳离子以产生合适的离子液体。

[0042] 在采用离子液体电解质的锌-空气电池中,含水量通常被控制以最小化氢的析出,控制电镀形态,并且维持电池内恒定的水的活性。在放电时,金属Zn在燃料电极被氧化并且

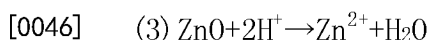


被溶剂化或者被络合到溶液中,将电子释放到电路中。同时,分子氧在空气电极处被还原,消耗掉在阳极释放的那些电子。一旦达到锌离子的溶解度,ZnO被沉淀在电池内。充电时,Zn<sup>2+</sup>离子在阴(燃料)极被还原。同时,在空气电极发生导致分子氧析出的氧化反应。

[0043] 在水性金属-空气电池中,充电期间空气电极处的氧化反应仅是水的氧化。该反应除释放氧气外还导致H<sup>+</sup>离子迁移通过所述电池。然而,因为锌在水性电解质中对氢还原反应具有大过电位,所以可得约95%的法拉第效率。法拉第效率或电流效率是电荷(电子)在电化学体系中被转移的效率。电子损失一般由参与非生产性反应和短路的电子所引起。氢还原是这种非生产性反应的实例。因此,锌上的氢还原的大过电位(即,对于氢还原而言必须克服的势垒)意味着氢还原是不利的,其导致高的法拉第效率。

[0044] 在优选的实施方式中有用的某些离子液体允许在0.1-50%(或者甚至更高)之间的任何量的水进入锌-空气离子液体电池,充电期间空气电极处的氧化反应得以支持,即,水对于氧化而言在氧电极处是可用的。此外,离子液体中少量的水破坏了在非质子介质、高pKa共轭酸和碱性介质中通过歧化反应产生的熟知的超氧化物类物质(HO<sub>2</sub>)的稳定性。

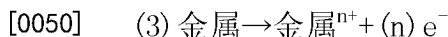
[0045] 将水添加到离子液体的附加好处是从水的氧化反应释放的H<sup>+</sup>离子短暂、温和地将电解质酸化从而促进ZnO沉淀的溶剂化。更具体地,H<sup>+</sup>离子可以增加ZnO沉淀附近的酸度,但不会大规模地酸化溶液。ZnO的溶剂化可以在以下反应中描述:



[0047] 而且,离子液体中少量的水可以大幅降低粘度,从而导致电导率的增加。

[0048] 此外,水性电解质中的法拉第效率是高的(~95%)。即便没有离子液体离子(或者电池内的添加剂)的特性吸附也是如此。由于水性电解质中的高法拉第效率,所以具有5%含水量的离子液体电解质预计具有约0.25%的法拉第损失(5%含水量\*5%损失=0.25%)。

[0049] 在金属-空气电池中,金属是燃料。也就是说,在放电期间,金属在阳极被氧化,提供可以用于电功的电子。该氧化反应可以由如下方程表示:



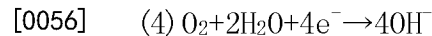
[0051] 金属燃料可以是任何类型,并且可以被电沉积、吸收、物理沉积,或者以其它方式被提供在燃料电极之上或构成该燃料电极。燃料可以是任何金属,例如,包括合金或其氢化物。例如,燃料可以包括过渡金属、碱金属、碱土金属和其它或“弱(poor)”金属。过渡金属包括但不限于锌、铁、锰和钒。最常用的碱金属是锂,但是可以使用其它碱金属。其它金属包括但不限于镁、铝和镓。如本文所使用的,术语金属燃料泛指任何包括金属的燃料,包括单质金属、在分子或络合物中键合的金属,所述分子或络合物包括氧化物、金属合金、金属氢化物等。在一些实施方式中,燃料电极可以由作为电极体本身的金属燃料而形成。

[0052] 燃料电极可以具有任意构造或配置。例如,燃料电极可以是具有三维网络的孔、网孔、多个彼此隔离的网孔的多孔结构或任何其它适合的电极。燃料电极包括可以为独立元件的集电器,或者其上接收燃料的主体,其可以是导电的并因此也是集电器。在一个实施方式中,燃料电极被层压、粘合或者附着到提供燃料电极外表面的背衬。该背衬可以是液体不可渗透的或者对于离子液体基本上不可渗透的,以防止离子液体通过燃料电极经由其外表面向外渗透。更加优选地,该背衬对于空气、尤其是氧气或其它氧化剂也是不可渗透的,以防止任何不期望的寄生反应,例如在放电期间在电极处发生的在燃料氧化存在下的氧化剂还原。

[0053] 有关金属燃料和燃料电极的更多细节可以在美国专利申请号12/385,217、12/385,489、12/885,268、12/901,410、12/631,484、12/549,617、13/019,923、13/028,496、61/193,540、61/301,377、61/323,384、61/329,278、61/365,645、61/394,954、61/358,339、61/383,510和61/243,970中找到,上述申请每一个的公开内容以其全部通过引用并入本文中。

[0054] 在放电期间,空气电极处的氧被还原,从而消耗电子。对于氧还原具有几个可能的机制。例如,氧还原反应可以通过下面讨论的三种机制之一发生。然而,取决于所选择的化学体系(离子液体、电极材料),可以发生其它机制。

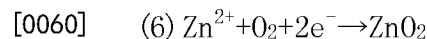
[0055] 第一种可能的且非限制性机制是四电子氧还原反应(ORR),其中产物是被完全还原的氧二价阴离子。该四电子氧还原反应可以由如下方程来表示:



[0057] 取决于该体系的具体化学作用,该反应可以形成可溶性产物或者局部性地导致不溶性金属氧化物的形成。

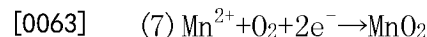
[0058] 在该反应中,所释放的阴离子可以用于调节接下来的阳极反应。相对于其它氧还原机制,四电子氧还原反应具有增加能量密度以及每个氧分子抽出最大数量的电子的优点。

[0059] 第二种可能的且非限制性机制是二电子过氧化物路线。该机制的实例可以由如下方程来表示:



[0061] 该机制对过氧化物反应的具有相对低的过电位的优点。该机制相对于第一种机制还往往增强了可再充电性。然而,该二电子过氧化物机制相对于四电子过程导致在氧电极电池处较低的能量密度。

[0062] 第三种可能的且非限制性机制是混合的二电子/四电子ORR,其利用某些异价阳离子的还原能力。该机制的实例可以由如下方程来表示:



[0064] 该机制中的细微差别是产物包含由异价金属的还原能力所产生的完全还原的 $\text{O}^{2-}$ 类物质。在该实例中, $\text{Mn}^{2+}$ 成为右侧的 $\text{Mn}^{4+}$ 的状态。该机制由于异价阳离子的还原能力而具有较低过电位的优点。而且,异价金属可以用于制造更有效的电池。然而,该混合的二电子/四电子机制相对于四电子过程导致较低的能量密度电池。

[0065] 空气电极通常是由诸如Teflon<sup>®</sup>的聚四氟乙烯(PTFE)材料所制成的多孔结构。优选地,空气电极材料对于电解质具有高度的憎溶剂性。空气电极内的憎溶剂性起到“防潮”(即防止液体电解质离开电池)和改善空气中氧进入多孔结构内的氧还原反应催化剂的通道的双重作用。由于空气-催化剂-电解质的三相接点连线长度的增加,憎溶剂性增强了进入催化剂的通道。三相接点连线长度的增加减少了传输限制。虽然强憎溶剂特性是有利的,然而,在电极中包括亲溶剂组分改善了三相接点的弯曲度,从而改善了表面反应位点的密度。

[0066] 图1示出了根据本发明实施方式的一般指示为10的低温离子液体(IL)电化学电池(“电化学电池”)。如下面所示出和描述的,电化学电池10包括多个电极,该多个电极包括第一电极12和第二电极14。在其它实施方式中,电化学电池10的第一电极或第二电极可以通过除单个电极之外的配置来提供。在图1中所示出的非限制性实施方式中,第一电极12是阴

极,并且更具体地是空气阴极,并且以下将被称为空气电极12。第二电极14是阳极,并且以下将被称为金属电极14。在一个实施方式中,并且如下面所述,电化学电池10可以借助与氧化剂20在空气电极12处的还原半反应并行(即基本上同时)的燃料在金属电极14处的氧化半反应来产生电。所示出的实施方式无论如何都并非意图是限制性的。

[0067] 空气电极12和金属电极14优选被隔开以在其间形成间隙16。室温离子液体(RTIL),一般被指示为数字18处,可以沿着间隙16流动以便RTIL18可以同时接触空气电极12和金属电极14两者。在一个实施方式中,应当理解电化学电池10可以以任何方式进行定向,并且RTIL可以以除所示出的方向之外的方向流动。因此,任意方向参考相对于图1中所示的方向做出,并且不旨在将工作的实施方式限制到任何特定的定向。在其它实施方式中,RTIL18可以是静态的,且完全不流动。RTIL18可以在空气电极/RTIL界面24处与空气电极12接触。RTIL18可以在金属电极/RTIL界面26处与金属电极14接触。在可替换的实施方式中,RTIL不流动。也就是说,电池中不包括用于强制流动的机构。

[0068] 在特定实施方式中优选所述RTIL含有水,以促进在电化学电池10内发生电化学反应(在多个循环中的放电和充电)。优选地,所述离子液体包括水的量为约15%至约50%、更优选约20%至约40%、以及最优选约25%至约30%。在不包括需要水以促进电化学反应的阴极和/或阳极的电化学电池10中,优选所述离子液体包含少于约25%的水,更优选少于约20%,甚至更优选少于约15%的水。根据本文提供的指导原则,本领域技术人员将能够确定包括在根据所述实施方式制备的RTIL中的合适量的水。

[0069] 如上面所提及的,还原半反应可以发生在空气电极12处。在一个实施方式中,氧化剂20可以通过空气电极12处的还原半反应被还原。出于非限制性说明的目的,来自金属电极14的电子可以流到外部电路22(即负载)并且返回到空气电极12以促进氧化剂20的还原。氧化剂20在空气电极12上在氧化剂还原反应位点21处被还原。在一个实施方式中,采用催化剂以促进在氧化剂还原反应位点21处的氧化剂还原半反应。空气电极12可以包括催化剂材料(诸如氧化锰、镍、热解钴、活性炭、银、铂或其它的催化剂材料或者具有用于催化氧化剂还原的高氧还原活性的材料的混合物),这将在下面进行讨论。在一个实施方式中,空气电极12可以是多孔的并且具有高表面积的多孔体可以包括催化剂材料。

[0070] 在一个实施方式中,空气电极12可以是被动的或者“呼吸的”空气电极12,其被动地暴露(例如通过窗口或者开口)于氧化剂源(通常是存在于环境空气中的氧)并且吸收氧化剂20用于在电化学电池10反应中的消耗。也就是说,氧化剂20将从氧化剂源渗透进入空气电极12。因此,氧化剂20不需要被主动地泵入或者以其它方式导向空气电极12,例如通过入口。氧化剂20通过其被吸收或者以其它方式渗透或接触空气电极12的任何部分可以被一般性地称为“输入”。术语“输入”可以广泛地包含将氧化剂输送到空气电极12处用于在空气电极12上氧化剂还原反应位点21处的氧化剂还原半反应的所有方式。

[0071] 通过非限制性的说明,空气电极12可以是具有暴露于环境空气的外表面的气体可渗透的电极,使得氧化剂20包含渗透过空气电极12的氧。类似地,空气电极12可以包含在空气电极12的外表面的气体可渗透且液体不可渗透的隔膜,从而允许氧化剂20通过空气电极12的外表面的渗透,以及防止低温IL18流过空气电极12的外表面。在一个实施方式中,空气电极12可以是在内侧被液体可渗透层覆盖的多孔体,RTIL18可以通过该液体可渗透层以便低温IL18可以接触多孔体。

[0072] RTIL18和空气电极12之间的关系可以影响电化学电池10的总能量密度。因此,应该根据空气电极12仔细选择RTIL18的蒸气压力和表面张力特性。例如,在一个实施方式中,空气电极12可以排斥RTIL使得其可以防止RTIL18芯吸,即以类毛细血管的方式流过空气电极12。在另一个实施方式中,空气电极12可以设计成具有多孔性以吸收RTIL,以便其出于实现在空气电极12处的期望的电化学反应的目的而将低温IL暴露于更多的空气电极12的表面区域。空气电极12可以支持在氧化剂还原反应位点21处的催化剂修饰以提高反应效率。在一个实施方式中,可以采用金属离子来修饰催化剂,该金属离子可以增强催化剂在催化空气电极12上氧化剂还原反应位点21处的氧化剂还原反应中的活性。空气电极12可以具有高离子电导率以提供反应物并且从空气电极12移除氧化剂还原反应的产物。在一个实施方式中,空气电极12可以具有高电导率特性以将电子从外部负载22携带到氧化剂还原反应位点21。空气电极12和RTIL18的特性可以被进一步限定。

[0073] 在一个实施方式中,金属-氧化物副产物28可以在金属电极14处形成。鉴于水性电解质中被还原的氧化剂离子进行配位,即提供电子给水分子以形成水、过氧化物和/或氢氧化物,从而增加与蒸汽压力和腐蚀有关的问题,在该非限制性实施例中,RTIL18可以促进空气电极12处的氧化剂还原反应以及将被还原的氧化剂离子传导到金属电极14。为了支持该结果,RTIL18可以包含与被还原的氧化剂离子相互作用的可溶物,且RTIL18通常是质子型的。当被还原的氧化剂离子迁移到金属电极14时,RTIL18还可以支持它们。借助于非限制性说明,被还原的氧化剂离子的迁移可以指被还原的氧化剂离子通过对流传输或传导传输或扩散传输的传输。RTIL18还可以支持保留在金属电极14处的被氧化的金属-燃料离子。在这种情况下,RTIL18促进被还原的氧化剂离子与被氧化的金属-燃料离子之间的反应以产生金属-氧化物副产物28。在一个实施方式中,金属-氧化物副产物28可以被存储在金属电极14处。在金属-氧化物副产物28被存储在金属电极14处的实施方式中,该实施方式最好被用作一次(即非可充电的)电池,因为氧存储在金属电极14处并且对用于被还原的氧类物质的氧化的析氧电极而言不是本地可用的。

[0074] 通过空气电极12来促进金属氧化物本地储存在空气电极中,所述空气电极12在至少接触离子液体的区域内具有足以在空气电极12体内容纳氧化物的孔径。即,孔径可以取决于氧化物的大小。这种孔的网络可以增加空气电极12的储存容量。

[0075] 在一个实施方式中,氧化剂源是环境空气,并且氧化剂20是氧。在一个实施方式中,作为氧化剂20的氧可以在空气电极12被还原以形成被还原的氧离子。在一个实施方式中,可以从用于再生电化学电池的析出的氧回收体系来供给氧。可用于本文的本发明的实施方式的电化学电池的其它实例显示在例如2009年8月28日提交的美国专利申请12/549,617中,其以其全部内容通过引用并入本文。

[0076] 所述实施方式的电解质可用于其它电池构造。例如,一种可替换的电池构造包括在美国专利申请号61/267,240和12/776,962中示出的紧密缠绕电池,所述专利申请以其整体通过引用并入本文。

[0077] 由于蒸发、再充电期间的水电解以及自放电,水性电解质对于金属空气电池而言是有问题的。这些问题不仅导致电解质的损失,而且导致可充电电池循环效率的降低。离子液体电解质的使用减少或者可能消除这些问题中的一些问题。然而,即便使用离子液体电解质,水的存在可能引起有毒气体的释放和/或引起自放电。另一方面,根据本发明的实施

方式的离子液体电解质可以包括少量的水。例如,已经发现10-100ppm的含水量可以改善非质子体系的氧还原,而不会引起不可接受的自放电或者有毒气体的释放。因此,一些实施方式包括按照本文所描述制备的离子液体,其中所述离子液体含有约5至约100,000ppm的任何量的水,更优选约7至约1,000ppm的水、以及最优选约10至约100ppm的水。在一些实施方式中,水可以以10ppm至95重量%的水平存在,或50ppm至75重量%、或75ppm至50重量%、或低于50重量%,以支持电化学反应,虽然其相对于离子液体不是如其在其他类型的电解质中那样作为溶剂发挥功能。

[0078] 本文所引用的所有出版物、专利和专利申请均通过引用全文并入本文中。

[0079] 冠词“一种(a,an)”在本文中用于指一种或多于一种(即,至少一种)的冠词的语法对象。例如,“聚合物树脂”是指一种聚合物树脂或多于一种聚合物树脂。本文所引用的任何范围都是包括性的。在整个说明书中使用的术语“基本上”和“约”用于描述和计数小的波动。例如,它们可以指小于或等于±5%,例如小于或等于±2%,如小于或等于±1%,如小于或等于±0.5%,如小于或等于±0.2%,如小于或等于±0.1%,如小于或等于±0.05%。

[0080] 提供下面的例子仅用于说明性目的。使用各种阳离子和各种含磺酸根的阴离子来制备离子液体。测试这些离子液体在电化学电池中的稳定性和实用性。结果表明,离子液体可用作电化学电池中的电解质。

## 实施例

[0081] 下面提供的实施例仅提供用于说明本实施方式的反应原理,并且不应该被认为是限制性的。相反,所述实施方式旨在包含在所附权利要求的精神和范围之内所有修改、替换、变更和等效。在包括Good缓冲剂和相关化合物的实施例中,相同的缩写用于共轭酸-碱对的每一个成员。本技术领域的普通技术人员将从上下文中认识到Good缓冲剂或类似化合物是否以共轭酸或碱存在。

[0082] 实施例1-制备 [Cited] [MOPS]

[0083] [Cited] [MOPS] 是由阳离子1-甲基-1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛鎓([Cited])和阴离子3-吗啉代丙磺酸根([MOPS])组成的离子液体。

[0084] 21.859-g的烧瓶中依次装入MOPS(1.247g,5.96mmol)和[Cited] [OH]水溶液(0.92M,6.480ml,5.96mmol)。通过旋转蒸发除去水以生成[Cited] [MOPS] (1.996g,100%,标称0.15重量%的水),其为粘稠无色的离子液体。实施例1的离子液体在环境条件下为液体,用铂作为工作电极时具有7V的电化学窗口。

[0085] 实施例2-制备 [Cited] [TAPS]

[0086] [Cited] [TAPS] 是由Cited作为阳离子和N-[三(羟甲基)甲基]-4-氨基丙磺酸(TAPS)作为阴离子组成的离子液体。5.4342g小瓶中依次装入TAPS(2.2398g,9.2mmol)和[Cited] [OH]水溶液(0.92M,10.0ml,10.1906g,9.2mmol)。在广泛pH试纸上显示溶液的pH值为9-10。取出等分试样(1.5984g,12.9%)并用旋转蒸发浓缩,以生成[Cited] [TAPS] (0.4786g,>100%,标称8重量%的水)离子液体。实施例2的离子液体在环境条件下为液体。

[0087] 实施例3-制备 [Cited] [ise]

[0088] [Cited] [ise] 是由阳离子Cited和阴离子羟乙基磺酸根(ise)组成的离子液体。装有[Cited] [OH]水溶液(0.832M,47ml,39mmol)的138.662-g单颈圆底烧瓶配有pH探针,以使

探针延伸到批料的水平以下。通过在探针附近搅拌加入约10mL 1.8M的硫酸,把pH从13.71调节为4.96。通过旋转蒸发尽可能浓缩该混合物以留下8.632克的残余物,标称认为是 $[C_{1}ted]_2[SO_4]$  (6.853g, 100%)和水(1.779g)。醇试剂(4mL)加入该混合物中,使得其标称为 $[C_{1}ted]_2[SO_4]$ 在2:1的醇-水中的溶液,然后加入溶解于最小量的2:1醇-水(约30mL)中的羟乙基磺酸钠(5.869g, 40mmol)。将所得浆液搅拌约2小时,然后吸滤,通过旋转蒸发尽可能浓缩滤液。将残余物溶于甲醇(25mL)中,并装载到约20g预先装在甲醇中的230-400目的硅胶的柱上。

[0089] 粗 $[C_{1}ted][ise]$ 的甲醇溶液用空气压力推到硅胶床顶部的水平,同时把柱流出物收集到250ml的圆底烧瓶中;之前含有粗产物的烧瓶用甲醇(25mL)洗涤,洗涤的甲醇同样被装载和压下,同时在第一馏分上收集柱流出物。重复洗涤过程,直到用新鲜甲醇(100ml)冲洗硅胶柱,同时在累积的甲醇溶液上收集柱流出物。通过旋转蒸发浓缩合并的甲醇馏分以生成纯化的 $[C_{1}ted][ise]$  (8.56g, 34mmol, 87%)作为离子液体。实施例3的离子液体在环境条件下为液体,用铂作为工作电极时具有3V的电化学窗口。

[0090] 实施例4-制备 $[C_{2}dmim][ise]$

[0091]  $[C_{2}dmim][ise]$ 是由阳离子1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓和阴离子羟乙基磺酸根(ise)组成的离子液体。250ml圆底烧瓶中装入 $[C_{2}dmim]_2[SO_4]$  (7.331g, 21mmol)和2:1的醇-水(24ml)。搅拌混合物,直到形成澄清无色溶液,然后在搅拌下一次性向混合物中加入制备好的羟乙基磺酸钠溶液(6.267g, 42mmol)。随后很快形成了细的沉淀。将所得浆液搅拌约2小时,然后吸滤,并通过旋转蒸发尽可能地浓缩滤液。将残余物溶于甲醇(25mL)中,并装载到约20g预先装在甲醇中的230-400目的硅胶的柱上。

[0092] 如同实施例3,粗 $[C_{2}dmim][ise]$ 的甲醇溶液用空气压力推到硅胶床顶部的水平,同时把柱流出物收集到250ml的圆底烧瓶中;之前含有粗产物的烧瓶用甲醇(25mL)洗涤,洗涤的甲醇同样被装载和压下,同时在第一馏分上收集柱流出物。重复洗涤过程,直到用新鲜甲醇(100ml)冲洗硅胶柱,同时除在累积的甲醇溶液上收集柱流出物。通过旋转蒸发浓缩合并的甲醇馏分以生成纯化的 $[C_{2}dmim][ise]$  (10.713g, 43mmol, 101%)作为离子液体。实施例4的离子液体在环境条件下为液体。

[0093] 实施例5-[TMA][ise]

[0094]  $[TMA][ise]$ 是由阳离子四甲基铵(TMA)和阴离子羟乙基磺酸根(ise)组成的离子液体。按照与实施例3类似的方式,装有 $[TMA][OH] \cdot 5H_2O$ 水溶液(9.094g, 50mmol)的单颈圆底烧瓶配有pH探针,以使探针延伸到批料的水平以下。通过在探针附近搅拌加入约1.44M的硫酸(17.8ml, 26mmol),把pH从14.68调节为5.49,然后加入溶解于最小量的2:1醇-水(约40ml)中的羟乙基磺酸钠(7.438g, 50mmol)。将所得浆液搅拌约2小时,然后其被吸滤,通过旋转蒸发尽可能浓缩滤液。将残余物溶于甲醇(25mL)中,并装载到约20g预先装在甲醇中的230-400目的硅胶的柱上。

[0095] 如同实施例3,粗 $[TMA][ise]$ 的甲醇溶液用空气压力推到硅胶床顶部的水平,同时把柱流出物收集到250ml的圆底烧瓶中;之前含有粗产物的烧瓶用甲醇(25mL)洗涤,洗涤的甲醇同样被装载和压下,同时在第一馏分上收集柱流出物。重复洗涤过程,直到用新鲜甲醇(100ml)冲洗硅胶柱,同时在累积的甲醇溶液上收集柱流出物。通过旋转蒸发浓缩合并的甲醇馏分以生成纯化的 $[TMA][ise]$  (10.098g, 51mmol, 102%)作为离子液体。实施例5的离子

液体在环境条件下为固体,当放入浸没于80℃水浴中的样品瓶中时为液体,在保持于环境湿度之上但低于40%RH的相对湿度的室中时为液体。

[0096] 实施例6-[Cited] [EPPS]

[0097] [Cited] [EPPS]是由阳离子Cited和阴离子4-(2-羟乙基)-1-哌嗪丙磺酸根(EPPS)组成的离子液体。按照与实施例2的方法类似的方式,5-g小瓶中依次装入EPPS(2.3218g, 9.2mmol)和[Cited] [OH]水溶液(0.92M,10.0ml,10.0643g,9.2mmol)。在广泛pH试纸上显示溶液的pH值为9-10。取出等分试样(1.5822g,12.8%)并用旋转蒸发浓缩,以生成[Cited] [EPPS](0.4764g,>100%,标称6%的水)作为离子液体。实施例2的离子液体在环境条件下为液体。实施例6的离子液体在环境条件下为液体并且用铂作为工作电极时具有3V的电化学窗口。

[0098] 实施例7-[Cited] [tau]

[0099] [Cited] [tau]是由阳离子Cited和阴离子牛磺酸根(tau)组成的离子液体。按照与实施例1的方法类似的方式,21.908g的烧瓶中依次装入牛磺酸(0.996g,7.96mmol)和[Cited] [OH]水溶液(0.92M,8.649ml,7.94mmol)。通过旋转蒸发除去水以生成[Cited] [tau](1.884g,94%,标称~6重量%的水)作为粘稠无色的离子液体。实施例7的离子液体在环境条件下为液体,用铂作为工作电极时具有5V的电化学窗口。

[0100] 实施例8-[Cited] [TAPSO]

[0101] [Cited] [TAPSO]是由阳离子[Cited]和阴离子3-[N-三(羟甲基)甲氨基]-2-羟基丙磺酸根(TAPSO)组成的离子液体。按照与实施例1的方法类似的方式,135.148g的烧瓶中依次装入TAPSO(6.7432g,26mmol)和[Cited] [OH]水溶液(0.8M,32.5ml,26mmol)。通过旋转蒸发除去水生成[Cited] [TAPSO](10.370g,95%,标称~5重量%的水)作为粘稠无色的离子液体。实施例8的离子液体在环境条件下为液体。

[0102] 实施例9-[TMA] [TAPSO]

[0103] [TMA] [TAPSO]是由阳离子[TMA]和阴离子3-[N-三(羟甲基)甲氨基]-2-羟基丙磺酸根(TAPSO)组成的离子液体。按照与实施例1的方法类似的方式,64.125g的烧瓶中依次装入TAPSO(3.1121g,12mmol)和[TMA] [OH]水溶液(4M,3ml,12mmol)。通过旋转蒸发除去水以生成[TMA] [TAPSO](4.127g,97%,标称~3重量%的水)作为粘稠无色的离子液体。实施例9的离子液体在环境条件下为液体。

[0104] 实施例10-四元混合IL

[0105] 四元混合IL由[Cited] [MOPS] (实施例1)、[Cited] [ise] (实施例3)、和[Cited] [tau] (实施例7) (这三个物质如本文所述制备成离子液体),以及电化学活性阴离子[OH]组成。混合IL以提供具有例如降低的冻结温度和降低的潮解的相对湿度的特性的混合物。如实施例3说明的那样制备[Cited] [ise]并作为水溶液(1.092M)使用。通过向5.6492g的塑料离心管中的[Cited] [OH] (0.92M,10ml,9.2mmol)中依次加入MOPS(1.9252g,9.2mmol)来制备[Cited] [MOPS]并以水溶液使用。通过向5.5837g的塑料离心管中的[Cited] [OH] (0.92M,10ml,9.2mmol)中依次加入牛磺酸(1.1516g,9.2mmol)来制备[Cited] [tau]并以水溶液使用。

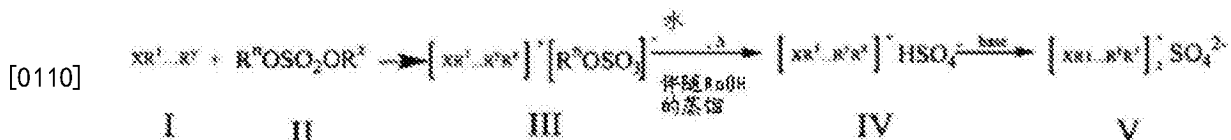
[0106] 通过向5.4292g的塑料离心管中加入Cited] [MOPS] (0.92M,3.265ml,3mmol)、[Cited] [tau] (0.92M,3.265ml,3mmol)和[Cited] [ise] (1.092M,2.75ml,3mmol)制备该三种

IL的三元等摩尔混合物。通过摇晃密闭的小瓶来混合上述水溶液的三元混合物。以使得 [OH] 占混合物中存在的阴离子的20至80mol%的方式混合所述三元混合物的水溶液与 [Cited] [OH] (3.5M,用氧化锌饱和),从而形成四元混合物,来制备具有 [Cited] [OH] 的溶液。通过旋转蒸发从四元混合物的样品中除去水。所述溶液含有0至9重量%的水并且在环境条件下为液体。

[0107] 样品暴露于含有5%的相对湿度的可控大气中三天,没有表现出任何凝固迹象,而纯的 [Cited] [OH] 对照样品凝固了。随后的测试表明,在加入样品中以促进凝固的成核位点(锌丝和氧化锌粉末的形式)存在下,暴露于5%的相对湿度超过31天的时间期间,所述混合物仍保持为液体。电化学测试表明,在锌和铂工作电极两者上的3V电势范围内,所述四元混合物是化学和电化学稳定的。

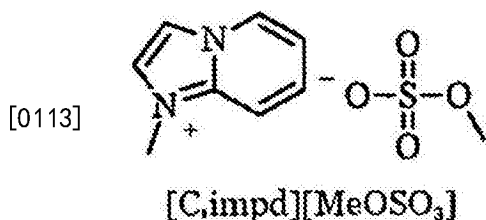
[0108] 实施例11- [Cimpd] [ise]

[0109] [Cimpd] [ise] 是由阳离子1-甲基咪唑并 [1,2-a] 吡啶鎓 [Cimpd] 和阴离子羟乙基磺酸根 (ise) 组成的离子液体。从咪唑并 [1,2-a] 吡啶和硫酸二甲酯按照如下的二烷基硫酸盐的合成反应来制备 [Cimpd]<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>] (3.166g,8.74mmol) :



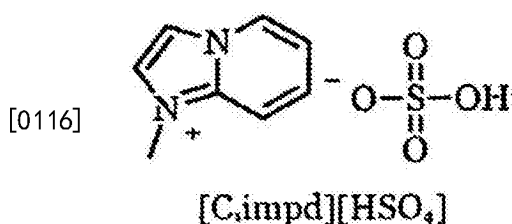
[0111] 其中XR<sup>1</sup>……R<sup>n</sup>是咪唑并 [1,2-a] 吡啶 (impd) 且R<sup>m</sup>OSO<sub>2</sub>OR<sup>z</sup>是硫酸二甲酯。

[0112] 反应产物III是:



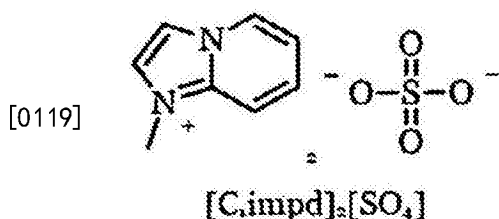
[0114] 3-甲基咪唑并 [1,2-a] 吡啶鎓甲基硫酸盐

[0115] 反应产物IV是:



[0117] 3-甲基咪唑并 [1,2-a] 吡啶鎓甲基硫酸盐

[0118] 反应产物V是:



[0120] 3-甲基咪唑并 [1,2-a] 吡啶鎓甲基硫酸盐



[0121] 把反应产物V,  $[\text{C}_{1\text{impd}}]_2[\text{SO}_4]$  (3.166g, 8.74mmol) 溶解于2:1的醇-水(30ml)中, 然后在搅拌下向其中加入制备好的羟乙基磺酸钠在2:1的醇-水(18ml)中的溶液(2.592g, 17.50mmol)。将所得浆液搅拌约2小时, 然后其被吸滤, 并通过旋转蒸发尽可能浓缩滤液。将残余物溶于甲醇(25mL)中, 并装载到约12g的预先装在甲醇中的230-400目的硅胶的柱上。

[0122] 如实施例3一样, 粗  $[\text{C}_{1\text{impd}}][\text{ise}]$  的甲醇溶液用空气压力推到硅胶床顶部的水平, 同时把柱流出物收集到250ml的圆底烧瓶中; 之前含有粗产物的烧瓶用甲醇(25mL)洗涤, 洗涤的甲醇同样被装载和压下, 同时在第一馏分上收集柱流出物。重复洗涤过程, 直到用新鲜甲醇(125ml)冲洗硅胶柱, 同时在累积的甲醇溶液上收集柱流出物。通过旋转蒸发浓缩合并的甲醇馏分以生成纯化的  $[\text{C}_{1\text{impd}}][\text{ise}]$  (4.122g, 15.96mmol, 91%) 作为离子液体。实施例11的离子液体在环境条件下慢慢固化。更具体地, 当包含在浸没于80°C水浴中的烧瓶时其是自由流动的液体; 在从水浴移出几小时后其保持为液体。之后, 所述液体中的几个区域开始彼此独立地慢慢固化, 大概约1天后, 所述离子液体在环境条件下完全变为固体。

[0123] 已经仅为了说明本发明的实施方式而提供了前述实施例和实施方式, 并且不应该被认为是限制性的。相反地, 所述实施方式包含在本文描述的精神和范围之内所有修改、替换、变更和等效。

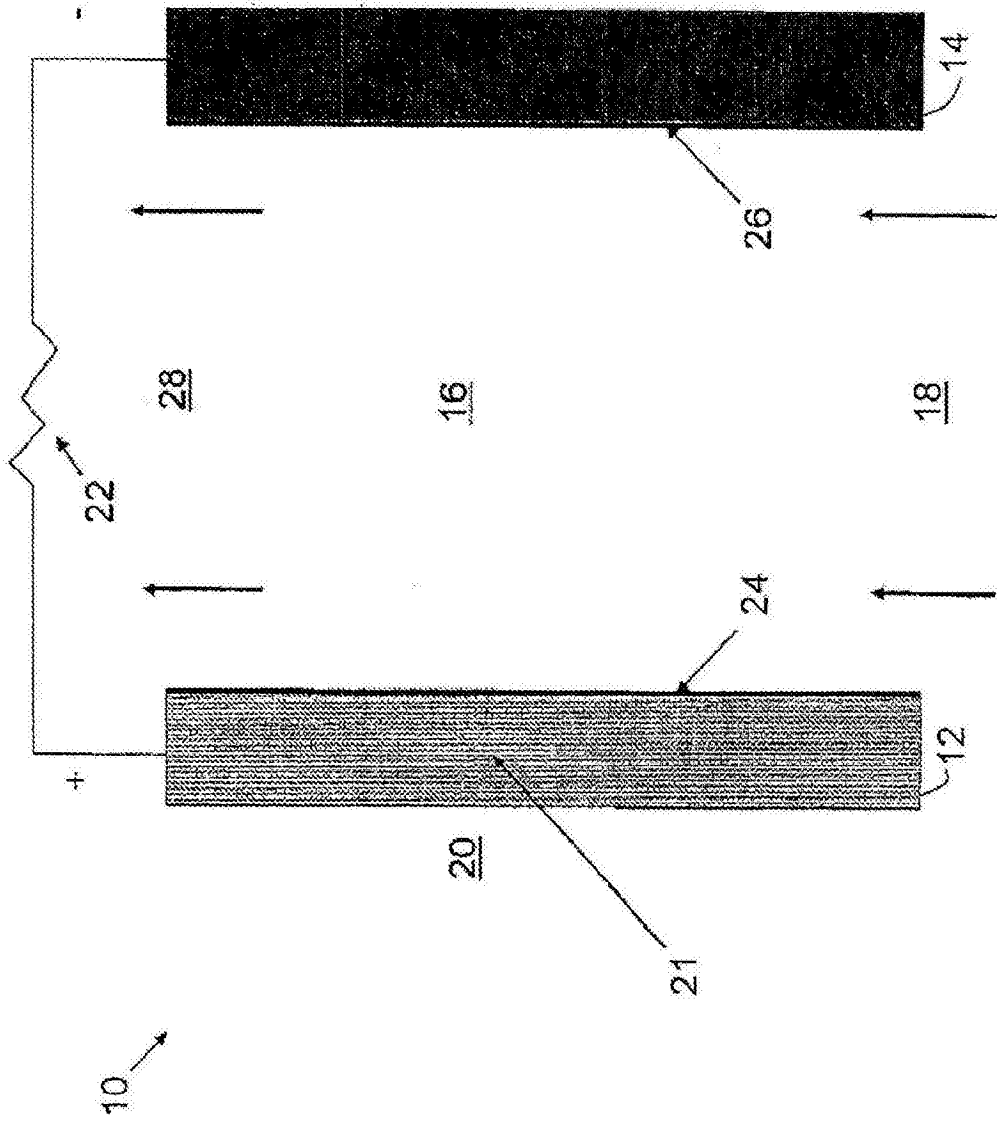


图1