

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 103**

51 Int. Cl.:

H01B 1/12 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011 E 11723398 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 2572402**

54 Título: **Electrolitos a base de líquido iónico que contienen el par redox sulfuro/polisulfuro y usos de los mismos**

30 Prioridad:

20.05.2010 EP 10382132

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

24.03.2015

73 Titular/es:

**FUNDACION CIDETEC (50.0%)
Parque Tecnológico de Miramón - Paseo
Miramón 196
20009 San Sebastián (Gipuzkoa), ES y
UNIVERSITAT JAUME I (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BISQUERT MASCARELL, JUAN;
MORA SERO, IVÁN;
JOVANOVSKI, VASKO;
MARCILLA GARCÍA, REBECA;
TENA ZAERA, RAMÓN;
MECERREYES MOLERO, DAVID y
CABAÑERO SEVILLANO, GERMÁN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 532 103 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

Electrolitos a base de líquido iónico que contienen el par redox sulfuro/polisulfuro y usos de los mismos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a electrolitos a base de líquido iónico económicos que contienen el anión sulfuro/polisulfuro y un catión orgánico que sirve como electrolito redox, denominados en lo sucesivo electrolitos redox orgánicos a base de líquido iónico de sulfuro/polisulfuro, en dispositivos electroquímicos y/o optoelectrónicos, en particular células solares sensibilizadas por colorantes o por semiconductores (película fina o punto cuántico). Estos electrolitos de líquido iónico tienen una viscosidad moderada y se pueden usar sin disolvente.

Antecedentes de la invención

10 La tecnología fotovoltaica es una de las candidatas más prometedoras para el suministro de energía segura, limpia, sostenible, a partir de una fuente abundante como la luz solar. Sin embargo, el coste de producción de la electricidad por la presente tecnología fotovoltaica, basada principalmente en el silicio, aún es relativamente alto, en especial con respecto a las fuentes de energía de combustibles fósiles convencionales. Las células solares electroquímicas son una alternativa atractiva a las células solares de silicio, principalmente con el fin de disminuir el coste eléctrico
15 fotovoltaico.

La célula solar sensibilizada por colorante [B. O'Regan y col. Nature 1991, 353, 737] es el ejemplo más conocido de célula solar electroquímica. Sin embargo, las variantes que usan sensibilizantes semiconductores, tales como películas extremadamente finas [C. Lévy-Clément y col. Adv. Mater. 2005, 17, 1512] y puntos cuánticos [A. Zaban y col. Langmuir 1998, 14, 3153; P.V. Kamat, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 18737], se están convirtiendo actualmente
20 en alternativas atractivas para absorber eficazmente una parte espectral más amplia de la irradiancia solar. Adicionalmente, los puntos cuánticos son especialmente interesantes debido a la potencial generación múltiple de excitones [J.E. Murphy y col. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 3241], que abre amplias posibilidades para potenciar la eficacia de conversión.

Los electrolitos son una parte crucial de los dispositivos electroquímicos. En el marco de las células solares sensibilizadas por semiconductores, el principal problema aún por resolver es el de encontrar un electrolito no volátil que englobe un par redox que sea electroquímicamente estable, no corrosivo, transparente y compatible con el material absorbente de luz. I^-/I_3^- ha sido el par redox más investigado para las células solares sensibilizadas por colorantes hasta el momento.

Sin embargo, no es compatible con los sensibilizantes semiconductores usados (CdSe, CdS, CdTe, PbS, InP, InAs, etc. [P.V. Kamat, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 18737]) debido a la rápida corrosión del sensibilizante semiconductor. Se han propuesto a continuación pares redox alternativos tales como $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$, Fe^{2+}/Fe^{3+} , y S^{2-}/S_n^{2-} en medio acuoso y $[Co(o-fen)_3]^{2+/3+}$ en medio de disolvente orgánico. Aunque el electrolito redox S^{2-}/S_n^{2-} acuoso que se divulga, por ejemplo, en los documentos JP 53 019527 A, EP 0 024 111 A1 y US 4 180 625 A, es el electrolito usado con más frecuencia en las investigaciones emergentes en células solares sensibilizadas por semiconductores, los electrolitos redox acuosos S^{2-}/S_n^{2-} siguen siendo poco conocidos debido a la química compleja de las especies del azufre en agua. Además, la posterior corrosión de los compuestos calcogenuros en electrolitos acuosos se señaló como un problema importante de las células fotoelectroquímicas basadas en películas un único cristal o policristalinas de CdSe [S. Licht y col. Nature 1990, 345, 330].
35

Debido a que los líquidos iónicos poseen propiedades favorables como una presión de vapor despreciable y una conductividad iónica alta, son muy atractivos para la fabricación de dispositivos electroquímicos resistentes. El uso de electrolitos a base de líquido iónico que contienen el par redox I^-/I_3^- ha sido crucial en la mejora de la estabilidad a largo plazo de las células solares sensibilizadas por colorantes [Y. Bai y col. Nature Mater. 2008, 7,626].
40

El documento WO 98/11619 A1 describe un electrolito adecuado para su uso en células electroquímicas, supercondensadores o ventanas y pantallas electrocrómicas, dicho electrolito comprende un material compuesto de un polímero y un electrolito de sales fundidas inmovilizadas dentro del polímero, en el que el material compuesto es estable e iónicamente conductor a una temperatura sustancialmente igual al punto de fusión del electrolito de sales fundidas.
45

El documento CN 101 572 192 A describe un electrolito para células solares sensibilizadas por colorantes, que comprende un par redox con yoduro primario, un aditivo y un disolvente basado en líquido iónico, así como un agente viscoso y un regulador de viscosidad.
50

El documento WO 2009/098022 A1 describe un líquido o composición electrolítica pastosa para una célula fotovoltaica, que comprende un líquido iónico y un sistema yodo/yoduro como agente redox.

En vista de lo anterior, es un objetivo de la presente invención proporcionar electrolitos para dispositivos electroquímicos y/o optoelectrónicos que puedan dar lugar a mejoras en los rendimientos. Además, es un objetivo incrementar la estabilidad de dichos dispositivos en particular de células solares electroquímicas.
55

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un electrolito redox alternativo para dispositivos electroquímicos y/o optoelectrónicos que supere al menos parte las desventajas de la técnica anterior mencionadas anteriormente y que pueda dar lugar a una mejora en el rendimiento, estabilidad y durabilidad de esos dispositivos.

5 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un líquido iónico que disuelva el azufre proporcionando un electrolito redox a base de líquido iónico de sulfuro /polisulfuro orgánico con buena estabilidad, alto grado de reversibilidad, baja presión de vapor y alta estabilidad térmica y química.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un electrolito en el que los absorbentes de luz semiconductores (películas finas o puntos cuánticos) sean estables.

10 Aún es otro objetivo de la presente invención proporcionar nuevos electrolitos redox a base de líquido iónico o componentes de nuevos electrolitos redox que se puedan aplicar de forma favorable en estos dispositivos. Los líquidos iónicos con una presión de vapor despreciable también son conocidos como disolventes "verdes" debido a su baja toxicidad y sostenibilidad. Por tanto, es un objetivo de la presente invención desarrollar dispositivos para una cosecha "verde" de energía solar.

Sumario de la invención

15 Los presentes inventores descubrieron que es posible preparar un nuevo líquido iónico que contiene aniones de hidrogenosulfuro o sulfuro con cationes orgánicos. Estos líquidos iónicos novedosos con viscosidades moderadas pueden disolver el azufre elemental creando así un par redox sulfuro/polisulfuro directamente, y produciendo de este modo electrolitos muy interesantes. Estos nuevos electrolitos redox a base de líquido iónico de sulfuro/polisulfuro orgánicos se pueden preparar sin necesidad de agua o de un disolvente orgánico. Estos electrolitos redox a base de
20 líquido iónico de sulfuro/polisulfuro orgánicos pueden mejorar el rendimiento, estabilidad y durabilidad de los dispositivos electroquímicos y/o optoelectrónicos, en particular de células solares sensibilizadas con sensibilizantes de luz seleccionados de colorante, semiconductores y sus mezclas. La presente invención mejora inmensamente la técnica anterior de uso de electrolitos redox de sulfuro/polisulfuro acuosos inorgánicos en términos de estabilidad y durabilidad para la aplicación en células solares.

25 En el primer aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo seleccionado de un dispositivo electroquímico, un dispositivo optoelectrónico y un dispositivo electroquímico y optoelectrónico que contiene un electrolito con una fórmula seleccionada de líquidos iónicos M_2S/ M_2S_n (fórmula 1), MHS/ MHS_n (fórmula 2) y sus mezclas ((fórmula 1) y (fórmula 2)), en la que M es un catión orgánico como se define adicionalmente a continuación.

30 Otro aspecto de la presente invención ofrece un electrolito con fórmula 1, fórmula 2 o sus mezclas que opcionalmente puede comprender además al menos un líquido iónico de temperatura más baja.

En otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de uno o más de los líquidos iónicos de la invención en un dispositivo seleccionado de un dispositivo electroquímico, un dispositivo optoelectrónico y un dispositivo electroquímico y optoelectrónico, en particular en células solares sensibilizadas con sensibilizantes de luz
35 seleccionados de colorante, semiconductores y sus mezclas.

Aún otro aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de un dispositivo seleccionado de un dispositivo electroquímico, un dispositivo optoelectrónico y un dispositivo electroquímico y optoelectrónico. El dispositivo engloba un electrodo sensibilizado por semiconductor, sensibilizante que se
40 selecciona de colorante, semiconductores y sus mezclas, un contraelectrodo y la capa de electrolito mantenida entre los dos electrodos. El electrolito contiene un líquido iónico de una fórmula seleccionada de M_2S/ M_2S_n (formulas 1), MHS/ MHS_n (fórmula 2) y sus mezclas y puede contener diferentes cantidades de azufre elemental.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Voltamperometría cíclica de una mezcla molar 1:1 de sulfuro de bis-(1-butil-3-metilimidazolio) y azufre. Se usó un sistema de 3 electrodos que consistía en alambres de Pt como electrodo de trabajo y contraelectrodo,
45 respectivamente, y un electrodo de referencia de Ag/Ag_2S .

Figura 2: Espectros Raman de sulfuro de bis-(1-butil-3-metilimidazolio) (abajo) y su mezcla 1:1 con azufre (arriba). Los picos a 399 y 435 cm^{-1} representan las especies de polisulfuro.

Figura 3: Los espectros UV-vis del mismo sistema que en la figura 2 (a líquido iónico puro, b mezcla con azufre) confirman la formación de especies de polisulfuro.

50 Figura 4: Curva de corriente-potencial de una célula solar sensibilizada por semiconductor usando una mezcla molar de electrolitos 1:1 de sulfuro de bis-(1-butil-3-metilimidazolio) y azufre. Iluminación 1 sol (1000 W/m^2), 1,5 AM G. Eficacia de célula solar: 0,71 %, $FF=0,44$, $J_{sc}= 3,96\text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0,405\text{ V}$.

Figura 5: Dependencia con el tiempo del voltaje de circuito abierto, V_{oc} , tomado a diferentes tiempos después del montaje de la célula. Iluminación (1 sol, 1,5 AM G) con ciclos de encendido-apagado.

Figura 6: Dependencia con el tiempo de la corriente de cortocircuito, I_{sc} , tomada a diferentes tiempos después del montaje de la célula. Iluminación (1 sol, 1,5 AM G) con ciclos de encendido-apagado para la muestra recién montada.

5

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un dispositivo, denominado en lo sucesivo el dispositivo de la invención, que se selecciona de un dispositivo electroquímico, un dispositivo optoelectrónico y un dispositivo electroquímico y optoelectrónico. Estos dispositivos explotan la interacción o conversión entre fenómenos eléctricos y químicos. En estos dispositivos, el transporte de carga está combinado con o acompañado de una reacción redox. Un dispositivo optoelectrónico se aprovecha de los fenómenos mencionados anteriormente para convertir la energía óptica en eléctrica (célula solar) o viceversa (dispositivo electroluminescente).

10

La palabra "comprenden" o "que comprenden", para los propósitos de la presente invención se pretende que signifique "que incluyen entre otros". No se pretende que signifique "que consiste sólo en".

15

Un electrolito es un medio eléctricamente conductor, básicamente debido a la presencia de al menos una sustancia que está presente en un estado disuelto y/o fundido y, por tanto, disociada en iones libres.

20

Líquido, en el término "líquido iónico", para los propósitos de la presente invención, es una sustancia y/o composición que tiene un punto de fusión a 100 °C o inferior. Preferentemente, cualquier líquido iónico mencionado en el presente documento, en particular el líquido iónico de acuerdo con las fórmulas (1 y 2), independientemente, tiene un punto de fusión preferentemente de ≤ 50 °C, más preferentemente de < 35 °C y lo más preferentemente de ≤ 25 °C. En consecuencia, los líquidos iónicos que se pueden usar como parte de la presente invención preferentemente son líquidos iónicos fundidos a temperatura ambiente.

La expresión "par redox" como se usa en el presente documento se refiere a un par que comprende un miembro oxidado y un miembro reducido.

25

La presente invención también se refiere a un electrolito redox a base de líquido iónico, a continuación en el presente documento el electrolito de la invención, que comprende un compuesto de una fórmula seleccionada de:

Fórmula 1: M_2S/M_2S_n ($M_2^+ S^{2-}/M_2^+ S_n^{2-}$),

Fórmula 2: MHS/MHS_n ($M^+ HS^-/M^+ HS_n^-$)

y mezclas de los mismos, en la que M es un catión orgánico.

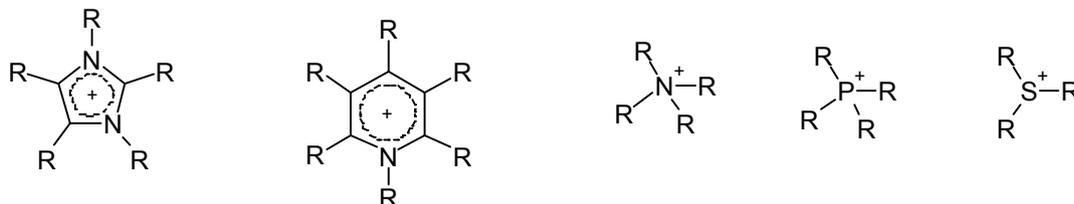
30

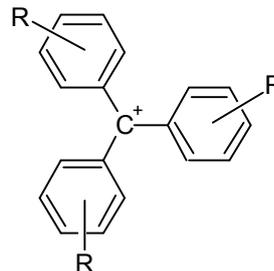
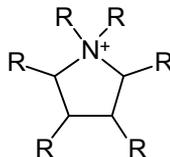
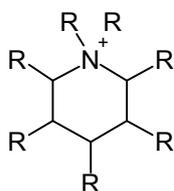
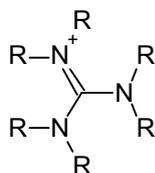
M lleva al menos una carga positiva. Preferentemente, lleva una carga positiva. Los ejemplos de M se han divulgado en la literatura previa, a saber en los documentos WO 2004/072089, p18, ejemplo 9; WO 2007/109907 A1 p10-11 y EP 1 819 005 A1, p3-5.

35

En un modo de realización particular, el catión orgánico M comprende al menos un átomo cargado, es decir, N^+ , C^+ , P^+ , S^+ y/o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el catión orgánico puede consistir en al menos un nitrógeno o fósforo cuaternario, azufre terciario, un carbocatión y/o combinaciones de los mismos.

Más en particular, M es un catión orgánico con una fórmula seleccionada del grupo que consiste en





en las que los sustituyentes R son iguales o diferentes y

(i) se seleccionan del grupo que consiste en:

5 alquilo C_1-C_{30} , alcoxi C_1-C_{30} , alquil C_1-C_{30} sulfuro, cicloalquilo C_3-C_{12} , heterociclilo C_1-C_{12} , alquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_2-C_8 , arilo C_6-C_{12} , heteroarilo C_1-C_{12} , alquilarilo, alquilheteroarilo, alquilocicloalquilo, alquilheterociclilo, $Ph_2P(O)-$, Ph_2P- , $Me_2P(O)-$, Me_2P- , $Ph_2P(S)-$, $Me_2P(S)-$, $Ph_3P=N-$, $Me_3P=N-$, FSO_2CF_2- , $CISO_2(CF_2)_n-$, $HCO_2(CF_2)_n-$, $HCO_2(CF_2)_n-$, $FSO_2NHSO_2(CF_2)_n-$, $CF_3SO_2NHSO_2(CF_2)_n-$, $C_nF_{2n+1}SO_2NHSO_2(CF_2)_n-$, $FSO_2(CF_2)_n-$, $CISO_2(CF_2)_n-$, $C_nF_{2n+1}SO_2NH(CF_2)_n-$, $-OH$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, $-SO_3H$ e hidroxialquilo C_1-C_6 ,

10 en los que n es un número entero que tiene un valor de desde 1 a 48

O

(ii) R es parte de una cadena de polímero, lineal, ramificada o reticulada,

y en la que dos sustituyentes R adyacentes pueden estar enlazados entre sí por pares para formar sistemas de anillos policíclicos.

15 El término "arilo" como se usa en el presente documento se refiere a un anillo aromático cíclico o policíclico. De acuerdo con un ejemplo, el grupo arilo puede ser fenilo o naftilo.

20 El término "heteroarilo" como se usa en el presente documento se refiere a un sistema de anillos aromáticos cíclicos o condensados policíclicos que tiene al menos un heteroátomo elegido de N, O, y S. Los ejemplos incluyen grupos heteroarilo tales como furilo, tienilo, piridilo, quinolinilo, isoquinolinilo, indolilo, isoindolilo, triazolilo, pirrolilo, tetrazolilo, imidazolilo, pirazolilo, oxazolilo, tiazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, carbazolilo, benzoxazolilo, pirimidinilo, benzimidazolilo, quinoxalinilo, benzotiazolilo, naftiridinilo, isoxazolilo, isotiazolilo, purinilo, quinazolinilo, etc.

25 El término "heterociclilo" incluye anillos o sistemas de anillos no aromáticos que contienen al menos un anillo que tiene al menos un heteroátomo (tal como nitrógeno, oxígeno o azufre). Por ejemplo, un término de este tipo puede incluir todos de los derivados totalmente saturados y parcialmente insaturados de los grupos heteroarilo mencionados anteriormente. Los ejemplos de grupos heterocíclicos incluyen pirrolidinilo, tetrahydrofuranilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, piperidinilo, piperazinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo e imidazolidinilo.

30 En el contexto de la presente invención, los grupos alquilo C_1-C_{30} , alcoxi C_1-C_{30} y alquilsulfuro C_1-C_{30} pueden ser lineales o ramificados y opcionalmente halogenados hasta la completa sustitución de los átomos de hidrógeno. Los ejemplos de grupos alquilo C_1-C_{30} son C_nF_{2n+1} , HC_nF_{2n-} , ClC_nF_{2n-} , BrC_nF_{2n-} , IC_nF_{2n-} , CF_3CH_2- , $(CF_3)_2CH-$, CCl_2F- , CCl_3- . Los ejemplos de grupos alcoxi C_1-C_{30} son $C_nF_{2n+1}O-$, $HC_nF_{2n}O-$, $ClC_nF_{2n}O-$, $BrC_nF_{2n}O-$, $IC_nF_{2n}O-$, CF_3CH_2O- , $(CF_3)_2CHO-$, CCl_2FO- , CCl_3O- . Los ejemplos de grupos alquil C_1-C_{30} sulfuro son $C_nF_{2n+1}S-$, $HC_nF_{2n}S-$, $ClC_nF_{2n}S-$, $BrC_nF_{2n}S-$, $IC_nF_{2n}S-$, CF_3CH_2S- , $(CF_3)_2CHS-$, CCl_2FS- , CCl_3S- .

35 En el contexto de la invención, el grupo alquenilo C_2-C_8 presenta al menos un doble enlace, siendo un ejemplo el grupo alilo; el grupo alquinilo C_2-C_8 presenta al menos un triple enlace, por ejemplo grupo propargilo. Los ejemplos de cicloalquilo C_3-C_{12} son ciclopropilo, ciclobutilo y ciclohexilo.

De acuerdo con la invención, un grupo alquilarilo es un grupo con un componente alquilo que tiene de 1 a 48 átomos de carbono y con un componente arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, por ejemplo: toluenilo.

Un grupo alquilheteroarilo es un grupo con un componente alquilo que tiene de 1 a 48 átomos de carbono y con un componente heteroarilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, por ejemplo: etilpiridilo.

40 Un grupo alquilocicloalquilo es un grupo con un componente alquilo que tiene de 1 a 48 átomos de carbono y con un componente ciclilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, por ejemplo: metilciclopentilo.

Un grupo alquilheterociclilo es un grupo con un componente alquilo que tiene de 1 a 48 átomos de carbono y con un componente heterociclilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, por ejemplo: metiltetrahidropirano.

De acuerdo con la invención, los grupos cicloalquilo C₃-C₁₂, heterociclilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, arilo C₆-C₁₂, heteroarilo C₁-C₁₂, alquilarilo, alquilheteroarilo, alquiciclilo y alquilheterociclilo están opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes tales como por ejemplo: FSO₂CF₂⁻, ClSO₂(CF₂)_n⁻, FSO₂NHSO₂(CF₂)_n⁻, CF₃SO₂NHSO₂(CF₂)_n⁻, C_nF_{2n+1}SO₂NHSO₂(CF₂)_n⁻, FSO₂(CF₂)_n⁻, ClSO₂(CF₂)_n⁻, C_nF_{2n+1}SO₂NH(CF₂)_n⁻, -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂, SO₃H, e hidroxialquilo C₁-C₆.

Como se establece anteriormente, cada R igual o diferente puede ser parte de una cadena de polímero, lineal, ramificada o reticulada. Dicho polímero puede ser de origen sintético, tal como polietilenos, poliácridatos, polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, poliolefinas, poliéteres, siliconas, entre otros, o de origen natural, tal como polipéptidos, polisacáridos, proteínas, ADN, o sus copolímeros.

El electrolito de la presente invención puede contener opcionalmente al menos un disolvente. El disolvente puede ser cualquier compuesto que pueda disolver el par redox, y se puede seleccionar adecuadamente del grupo que consiste en disolventes orgánicos, agua y sus mezclas. Los ejemplos de disolventes orgánicos son, por ejemplo, compuestos nitrilo tales como acetonitrilo, metoxiacetonitrilo, valeronitrilo, 3-metoxipropionitrilo; compuestos lactona tales como butirrolactona, valerolactona; compuestos carbonato tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno; éteres tales como dioxano, dialquileteres de polietilenglicol; alcoholes tales como metanol, etanol; dimetilformamida, CH₂Cl₂, tolueno, ureas, tales como tetrametilurea.

En un modo de realización particular, preferentemente los disolventes orgánicos están libres de agua.

En un modo de realización en particular, el electrolito de la invención comprende además un líquido iónico de baja temperatura, que es una sal, que comprende un catión y un anión, tal como por ejemplo: (FSO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃COO⁻, AsF₆⁻, CH₃COO⁻, (CN)₂N⁻, (CN)₃C⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, SCN⁻, y mezclas de los mismos. El catión del líquido iónico de baja temperatura adicional se puede seleccionar del grupo que consiste en los cationes orgánicos M divulgados anteriormente.

En un modo de realización en particular, el catión del líquido iónico de baja temperatura adicional puede ser piridinio, imidazolio, dialquylimidazolio, trialkylimidazolio, dialquilpirrolidinio, mono o dialquilpiridinio, trialkilsulfonio, oxazolio, tiazolio, oxadiazolio, triazolío, piperidinio, pirazolio, pirimidinio, pirazinio, triazinio, fosfonio, sulfonio, carbazolio, indolio y sus derivados, aminas cuaternarias (tales como tetraalkilamonio C₁-C₂₀) y fosfonio cuaternario (tal como tetraalkilfosfonio C₁-C₂₀ o tetraarilfosfonio C₆-C₁₂).

Los cationes preferentes del líquido iónico de baja temperatura adicional son iones imidazolio sustituidos con 1, 2, 3, 4 o 5 grupos alquilo C₁-C₆, preferentemente, el ion imidazolio está sustituido dos veces, en la posición C1 y en la C3. Los ejemplos de líquidos iónicos adicionales se pueden tomar de la literatura. Por ejemplo, los cationes de las sales fundidas divulgados en el documento EP 1180774A2 (página 22, línea 10 a página 29, línea 16) están incorporados expresamente en el presente documento por referencia. Como se usa en el presente documento, el líquido iónico de baja temperatura adicional es a temperatura ambiente un líquido iónico, lo que quiere decir que tiene un punto de fusión de o por debajo de 25 °C.

El electrolito de la invención puede comprender opcionalmente un disolvente en una cantidad comprendida entre un 0 % y un 99,9 % en peso, preferentemente entre un 5,0 % a un 95,0 % en peso.

De acuerdo con un modo de realización particular, el electrolito de la invención comprende además un polímero como agente gelificante, en el que el polímero es, por ejemplo, poli(fluoruro de vinilideno), copolímeros de poli(fluoruro de vinilideno), nafion, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(metacrilato de metilo), poli(acrilonitrilo), polivinilpirrolidona, polianilina, polipirrol, politiofeno o sus derivados. La adición de polímeros al electrolito se centra en la producción de una composición cuasi- o semi-sólida del electrolito para mejorar la retención del disolvente y por tanto incrementar la durabilidad de las células solares.

El electrolito de la presente invención puede incluir además nanopartículas inorgánicas como TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZnO, ZnS, CdS, por ejemplo, que también pueden potenciar la retención del disolvente.

El electrolito de la presente invención puede comprender además otros calcógeno/calcogenuros diferentes de S/S²⁻, seleccionados del grupo que consiste en Se/Se²⁻, Te/Te²⁻ y mezclas de los mismos.

En un modo de realización preferente de la presente invención, el dispositivo electroquímico y/o optoelectrónico de la invención es una célula fotovoltaica, un dispositivo emisor de luz, una pila, un dispositivo electrocrómico o (bio)sensor electroquímico.

En otro modo de realización preferente de la presente invención, el dispositivo es una célula solar sensibilizada por semiconductor. Un ejemplo de este último se divulga en el documento US 6.861.722.

Aún en otro modo de realización preferente de la presente invención, el dispositivo es una célula solar sensibilizada por colorante. Se divulgan ejemplos en los documentos EP 0 986 079 A2, EP 1 507 307 A1 y EP 1 819 005 A1.

5 Aún en otro modo de realización preferente de la presente invención, el dispositivo es una combinación de célula solar sensibilizada por semiconductor y por colorante. Un ejemplo de este último se divulga en [I. Mora-Sero y col. Thin Solid Films, 2008, 516, 6994. H.C. Leventis y col. Energy & Environmental Science, 2009, 2, 1176].

10 De acuerdo con un modo de realización preferente, en el caso en el que el dispositivo de la presente invención sea una célula solar, engloba un semiconductor, el electrolito de la presente invención y un contraelectrodo. Un modo de realización preferente de la invención con respecto al semiconductor incluye materiales como Si, CdS, ZnO, TiO₂, SnO₂, WO₃, ZnS, CdSe, GaP, GaAs, CdTe, Fe₂O₃, CuInS₂, CuInSe₂, y mezclas de los mismos. La forma preferente de la superficie del semiconductor es mesoporosa o microporosa, en una forma seleccionada de nanohilos, nanotubos y mezclas de los mismos, lo que incrementa inmensamente de este modo la superficie opcionalmente cubierta con un sensibilizante seleccionado de un colorante, un semiconductor (puntos cuánticos o películas finas) y su combinación y que está en contacto con el electrolito. El semiconductor se une preferentemente sobre un sustrato de vidrio conductor o sustrato de plástico conductor o una lámina de metal.

15 Una parte necesaria del dispositivo de la presente invención es un contraelectrodo. Puede ser, por ejemplo, SnO₂ dopado con flúor o SnO₂ dopado con indio sobre un sustrato de vidrio o plástico, opcionalmente recubierto con Pt o carbono o PEDOT u otro polímero conductor seleccionado de polipirrol, politiofeno o polianilina o sus derivados.

El material semiconductor sensibilizado sirve como fotoánodo, mientras que el contraelectrodo es un cátodo.

Ejemplos:

20 Ejemplo 1: Síntesis del líquido iónico con la fórmula 2:

25 En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 100 ml se secaron 30 ml de acetona con un gas inerte para retirar el oxígeno disuelto. A continuación, se introdujeron 5,07 g (29 mmol) de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (Green solutions) con agitación constante. A esta solución se añadieron lentamente 4,15 g de Na₂S x 9H₂O (32 mmol) en varias porciones. Se agitó enérgicamente la mezcla, equipada con un condensador y se calentó lentamente hasta una temperatura de reflujo. A continuación, se sometió a reflujo durante 12 horas con el fin de que se complete el intercambio aniónico. Cuando se completó el intercambio, se observó un sistema de 2 fases compuesto de un líquido ligeramente amarillo y un precipitado blanco. Se separó por filtración el precipitado y se aisló a vacío la solución. Se obtuvieron 3,9 g (78 %) de hidrogenosulfuro de 1-butil-3-metilimidazolio.

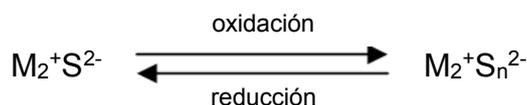
Ejemplo 2: Síntesis del líquido iónico con la fórmula 1:

30 Se situaron 2 g del líquido iónico del ejemplo 1 en un matraz de fondo redondo de 10 ml y se secaron con gas inerte durante aproximadamente 30 minutos. A continuación, se conectó con una bomba de vacío y se calentó lentamente hasta 80 °C. Se mantuvo bajo estas condiciones durante 72 horas. Se recogieron 1,12 g (89 %) de sulfuro de bis-(1-butil-3-metilimidazolio).

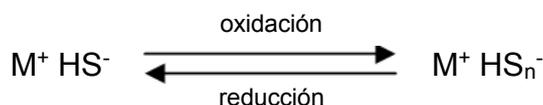
Ejemplo 3: Preparación del electrolito redox

35 A 1 g (3,22 mmol) de sulfuro de bis-(1-butil-3-metilimidazolio), se le añadió una cantidad equimolar de 0,103 g de azufre elemental. Se disolvió lentamente el azufre y la solución se volvió marrón debido a la formación de polisulfuros representados en espectros Raman y UV-vis.

Se descubrió que dichas composiciones son muy útiles como electrolitos redox. El par redox está de acuerdo con el esquema 1 y el esquema 2:



Esquema 1



Esquema 2

Ejemplo 4: Voltamperometría cíclica

En la figura 1, se muestra un voltamperímetro cíclico de una mezcla molar 1:1 de sulfuro de bis-(1-butil-3-metilimidazolio) y azufre. Se usó un sistema de 3 electrodos que consistía en alambres de Pt como electrodo de trabajo y contraelectrodo, respectivamente, y un electrodo de referencia de Ag/Ag₂S.

5 **Ejemplo 5: Espectroscopía Raman**

En la figura 2, se muestran espectros Raman de sulfuro de bis-(1-butil-3-metilimidazolio) (abajo) y su mezcla 1:1 con azufre (arriba). Los picos a 399 y 435 cm⁻¹ representan las especies de polisulfuro.

Ejemplo 6: Espectroscopía UV-vis

10 En la figura 3, se muestran los espectros UV-vis del mismo sistema que en la figura 2 (a: líquido iónico puro; b: mezcla con azufre) que confirman la formación de las especies de polisulfuro.

Ejemplo 7: Prueba de electrolito en célula solar sensibilizada por semiconductor

15 Se ha sometido a prueba el electrolito en una célula solar sensibilizada por semiconductor (SSSC) usando CdSe como material absorbente de luz. Para preparar la célula, se depositó una película compacta de TiO₂ (grosor ~ 100-200 nm) por pirólisis de pulverización de bis(acetoacetato) di(isopropanoxilato) de titanio(IV) (Sigma Aldrich) sobre los electrodos de vidrio recubiertos con SnO₂:F (FTO) (Pilkington TEC15, resistencia 15 Ω/m²). Se mantuvieron los electrodos FTO a 400 °C durante la pulverización, dejando atrás de este modo una película compacta de TiO₂. Posteriormente, se coció el sustrato recubierto a 450 °C durante 30 min. Se depositó una pasta de TiO₂ de tamaño de partícula 20-450 nm comercial (18NR-AO, Dyesol, Queanbeyan, Australia) sobre la parte superior de la película compacta de TiO₂. Se depositaron películas de TiO₂ de alrededor de 0,24 cm² por la cuchilla raspadora y posteriormente se sinterizó a 450 °C durante 30 min en un horno de tipo mufla. El grosor de las películas de TiO₂ sinterizadas fue de aproximadamente 10 μm medido por un perfilómetro Dektack 6 de Veeco. Se sensibilizaron los fotoánodos de TiO₂ con CdSe por depósito de baño químico (CBD) [S. Gorer y col., J. Phys. Chem. 1994, 98, 5338]. En primer lugar, como fuente de Se, se preparó una solución de selenosulfato de sodio (Na₂SeSO₃) 80 mM disolviendo polvo de Se elemental en una solución de Na₂SO₃ 200 mM. En segundo lugar, se mezclaron CdSO₄ 80 mM y sal trisódica de ácido nitrilotriacético (N(CH₂COONa)₃) 120 mM en una proporción en volumen 1:1. Finalmente, se mezclaron ambas soluciones en una proporción en volumen 1:2. Se situaron los electrodos de TiO₂ en la oscuridad en un recipiente de vidrio llenado con la solución final durante un tiempo de depósito de 30 horas. Se recubrieron todos los electrodos con ZnS sumergiendo dos veces alternativamente en soluciones de Zn(CH₃COO)₂ 0,1 M y de Na₂S 0,1 M durante 1 min/inmersión, aclarando con agua ultrapura Milli-Q entre inmersiones. Se prepararon las células solares sellando el contraelectrodo y el electrodo de FTO/TiO₂ sensibilizado por semiconductor usando un espaciador termoplástico (DuPont™ Surlyn® 1702, grosor 25 μm) con una gota (10 μl) de electrolito de mezcla molar 1:1 de sulfuro de bis-(1-butil-3-metilimidazolio) y azufre. Se ha usado FTO platinizado térmicamente como contraelectrodo.

35 En la figura 4, se muestra una curva de corriente-voltaje de una célula solar sensibilizada por semiconductor usando como electrolito una mezcla molar 1:1 de sulfuro de bis-(1-butil-3-metilimidazolio) y azufre. Iluminación 1 sol (1000 W/m²), 1,5 AM G. Eficacia de célula solar: 0,71 %, FF=0,44, J_{sc}= 3,96 mA/cm², V_{oc}=0,405 V.

En la figura 5, se muestra la dependencia con el tiempo del voltaje en circuito abierto, V_{oc}, tomada a diferentes tiempos después del montaje de la célula. Iluminación (1 sol, 1,5 AM G) con ciclos de encendido-apagado.

40 En la figura 6, se muestra la dependencia con el tiempo de la corriente en cortocircuito, I_{sc}, tomada a diferentes tiempos después del montaje de la célula. Iluminación (1 sol, 1,5 AM G) con ciclos de encendido-apagado para la muestra recién montada.

REIVINDICACIONES

1. Un electrolito redox a base de líquido iónico que comprende un compuesto de una fórmula seleccionada de:

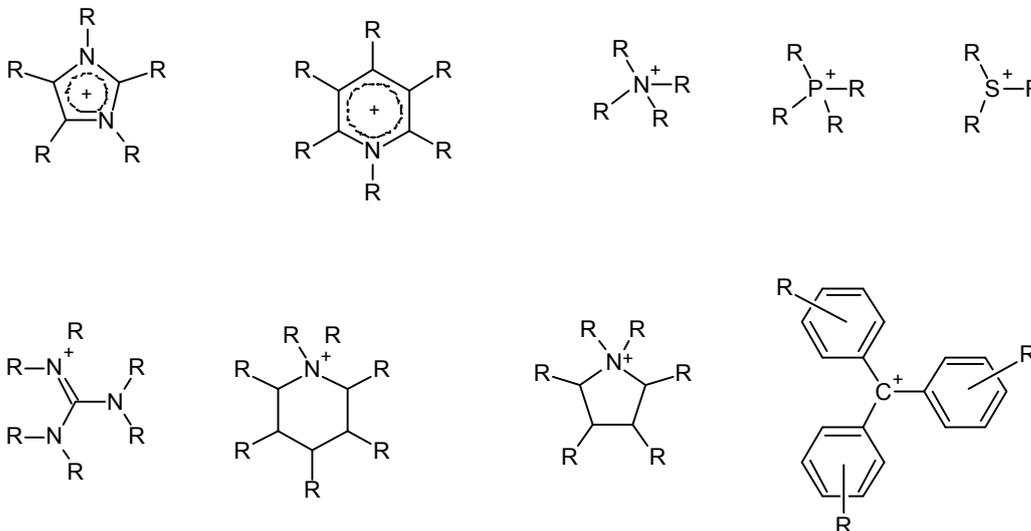


5 y mezclas de los mismos, en las que M es un catión orgánico.

2. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que M lleva al menos una carga positiva.

3. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que M comprende al menos un átomo cargado seleccionado del grupo que consiste en N^+ , C^+ , P^+ , S^+ y combinaciones de los mismos.

10 4. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que M es un catión orgánico con una fórmula seleccionada del grupo que consiste en:



15 en las que los sustituyentes R son iguales o diferentes y

(i) son seleccionados del grupo que consiste en:

alquilo C_1-C_{30} , alcoxi C_1-C_{30} , alquilsulfuro C_1-C_{30} , cicloalquilo C_3-C_{12} , heterociclilo C_1-C_{12} , alquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_2-C_8 , arilo C_8-C_{12} , heteroarilo C_1-C_{12} , alquilarilo, alquilheteroarilo, alquilcicloalquilo, alquilheterociclilo, $Ph_2P(O)^-$, Ph_2P^- , $Me_2P(O)^-$, Me_2P^- , $Ph_2P(S)^-$, $Me_2P(S)^-$, $Ph_3P=N^-$, $Me_3P=N^-$, $FSO_2CF_2^-$, $ClSO_2(CF_2)_n^-$, $HSO_3(CF_2)_n^-$, $HCO_2(CF_2)_n^-$, $FSO_2NHSO_2(CF_2)_n^-$, $CF_3SO_2NHSO_2(CF_2)_n^-$, $C_nF_{2n+1}SO_2NHSO_2(CF_2)_n^-$, $FSO_2(CF_2)_n^-$, $ClSO_2(CF_2)_n^-$, $C_nF_{2n+1}SO_2NH(CF_2)_n^-$, $-OH$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, $-SO_3H$ y hidroxialquilo C_1-C_6 ,

20 en los que n es un número entero que tiene un valor que varía de 1 a 48

O

25 (ii) R es parte de una cadena de polímero, lineal, ramificada o reticulada,

y en la que dos sustituyentes R adyacentes pueden estar enlazados entre sí por pares para formar un sistema de anillos policíclicos.

5. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un disolvente.

30 6. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende además una sal de líquido iónico de baja temperatura en el que el catión es como se define en las reivindicaciones 1 a 4 y el anión es seleccionado del grupo que consiste en $(FSO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3SO_3^-$, CF_3COO^- , AsF_6^- , CH_3COO^- , $(CN)_2N^-$, $(CN)_3C^-$, NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , SCN^- , y mezclas de los mismos.

- 5 7. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el catión es seleccionado del grupo que consiste en piridinio, imidazolio, dialquilimidazolio, trialquilimidazolio, dialquilpirrolidinio, mono o dialquilpiridinio, trialquilsulfonio, oxazolio, tiazolio, oxadiazolio, triazolio, piperidinio, pirazolio, pirimidinio, pirazinio, triazinio, fosfonio, sulfonio, carbazolio, indolio y sus derivados, aminas cuaternarias y fosfonio cuaternario.
8. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en el que el catión de la sal de líquido iónico adicional es imidazolio sustituido con 1, 2, 3, 4 o 5 grupos alquilo C1-C6.
- 10 9. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además un polímero como agente gelificante.
- 10 10. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además nanopartículas inorgánicas seleccionadas de SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO, ZnO, ZnS, CdS y sus mezclas.
- 15 11. Un electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además un calcógeno/calcogenuro seleccionado de Se/Se²⁻, Te/Te²⁻ y mezclas de los mismos.
12. Uso del electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en un dispositivo seleccionado de un dispositivo electroquímico, optoelectrónico y electroquímico y optoelectrónico.
- 20 13. Un dispositivo electroquímico y/o optoelectrónico que comprende el electrolito redox a base de líquido iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Un dispositivo electroquímico y/o optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 13, seleccionado de una célula fotovoltaica, un dispositivo emisor de luz, una pila, un dispositivo electrocrómico y un (bio)sensor electroquímico.
- 25 15. Un dispositivo electroquímico y/o optoelectrónico de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, siendo dicho dispositivo una célula solar sensibilizada por semiconductor, una célula solar sensibilizada por colorante o una célula solar sensibilizada por semiconductor y por colorante.

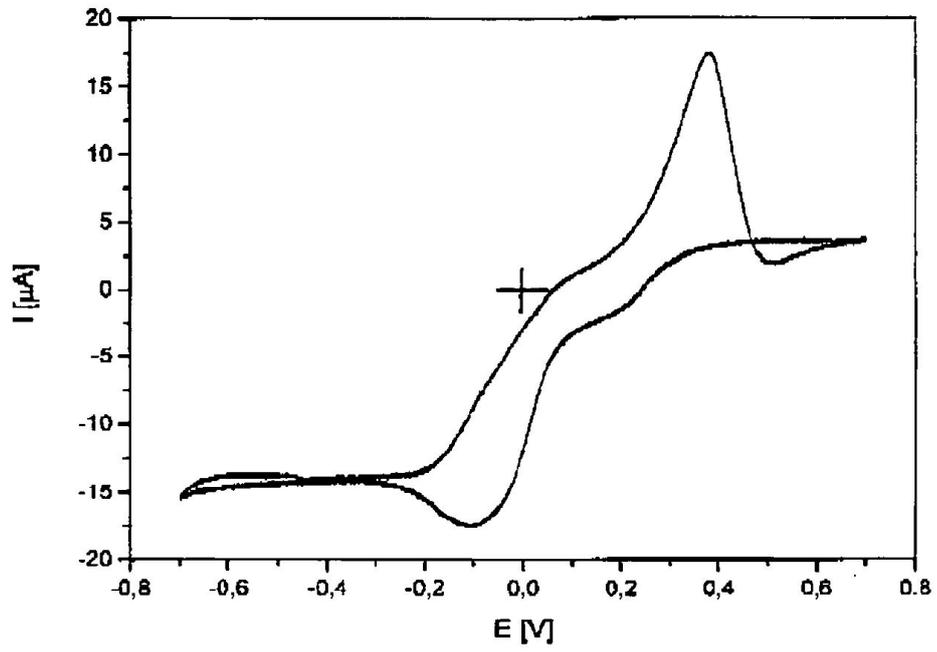


Figura 1

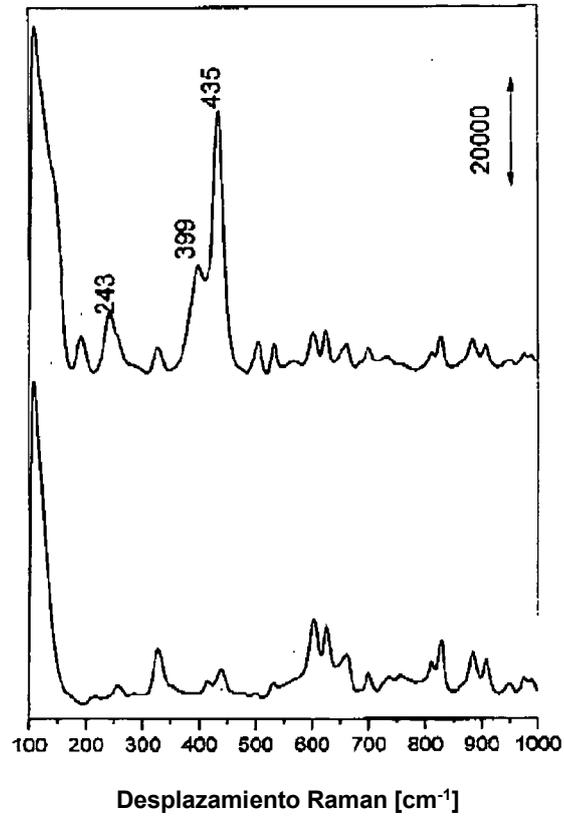


Figura 2

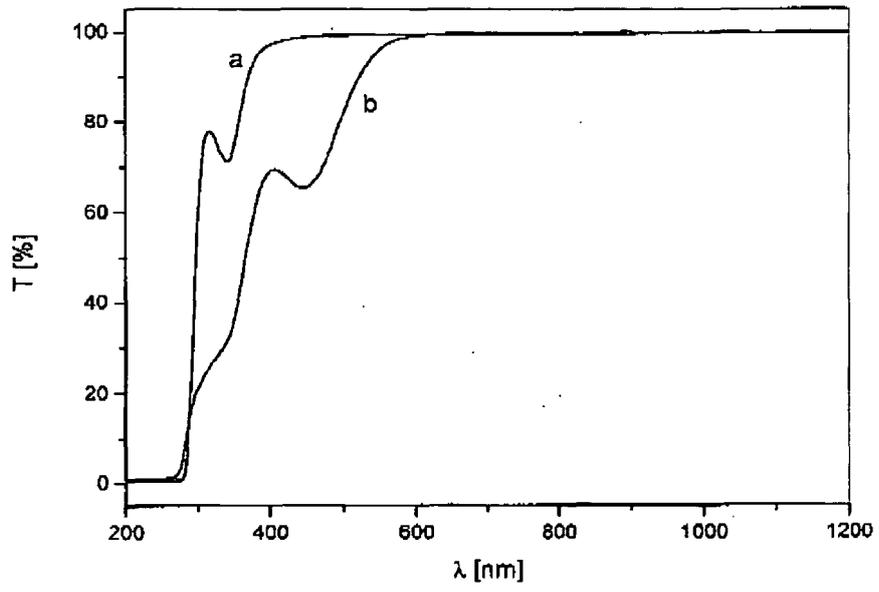


Figura 3

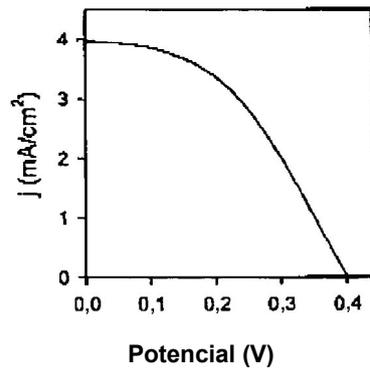


Figura 4

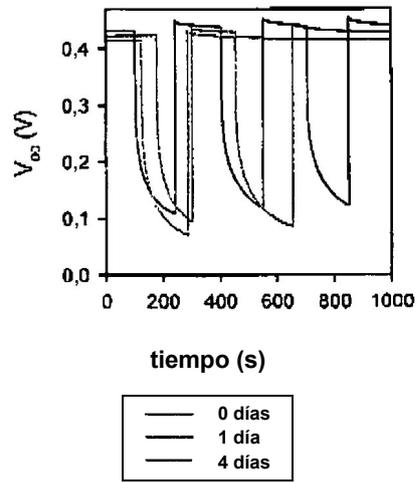


Figura 5

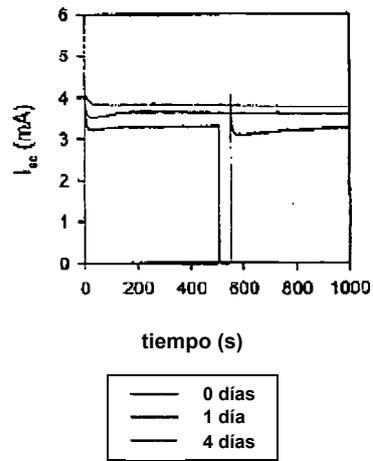


Figura 6