

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 852**

51 Int. Cl.:

C08F 8/44 (2006.01)

C08F 8/02 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 220/22 (2006.01)

C08F 226/06 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2011 E 11724364 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2571904**

54 Título: **Nuevos electrolitos en gel adecuados para dispositivos fotoelectroquímicos**

30 Prioridad:

17.05.2010 WO PCT/IT2010/000216

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

29.03.2016

73 Titular/es:

**DAUNIA SOLAR CELL S.R.L. (100.0%)
S.S. 16 Zona Industriale Incoronata
71100 Foggia, IT**

72 Inventor/es:

**MARTINA, FRANCESCA y
DE GREGORIO, GIAN LUCA**

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

ES 2 564 852 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).

Nuevos electrolitos en gel adecuados para dispositivos fotoelectroquímicos

DESCRIPCIÓN**5 Campo de la invención**

Esta invención se refiere a electrolitos que comprenden copolímeros orgánicos lineales que contienen unidades alquil piridinio y/o alquil imidazolio y unidades metacrílicas, como agentes de gelificación. Los electrolitos obtenidos de esta manera toman la forma de geles adecuados para su uso en dispositivos fotoeléctricos, tal como células fotoelectroquímicas, en particular células solares sensibilizadas por colorante.

Técnica anterior

Los electrolitos líquidos se han usado en dispositivos fotoelectroquímicos, como se informa por ejemplo en Nature, 353, 737-740 (1991) y en el documento US 4927721, pero ha habido algunos problemas con la fiabilidad de su funcionamiento por la evaporación que tiene lugar durante el uso a largo plazo con una caída consecuente en la eficacia de conversión. Se han desarrollado diversos enfoques para evitar o reducir el deterioro en las propiedades fotoeléctricas del dispositivo. Estos incluyen el uso de electrolitos sólidos, que comprenden por ejemplo óxido de polietileno reticulado. No obstante, los electrolitos de polímero sólido tienen muchos problemas, tal como una vida útil corta y una densidad de corriente insuficiente, y las células fotoelectroquímicas que los usan muestran niveles de conversión bajos. Para superar estos problemas se ha considerado el uso de electrolitos en gel de polímero debido a algunas propiedades ventajosas, tal como facilidad de preparación de los polímeros, bajo coste de los productos de partida, estabilidad térmica, baja presión de vapor, buen llenado y propiedades de contacto entre la nanoestructura del electrolito y el contraelectrodo, y buena conductividad iónica. Los electrolitos en gel de polímero se obtienen por atrapamiento del electrolito líquido (basado en disolventes orgánicos plastificados con alto punto de ebullición y sales orgánicas e inorgánicas) dentro de la matriz del polímero. En un electrolito en gel de polímero, las sales inorgánicas con una energía reticular baja interactúan con la matriz de polímero por coordinación entre el ion metálico y los grupos polares (éteres, ésteres, amidas). Por ejemplo, en el documento EP-A-911841 se describen electrolitos en gel de polímero que contienen unidades con grupos carbonato, grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno o sales de amonio cuaternario. El documento EP-A-1507307 y Nat. Mater. 2, 402-407, 2003 describen la preparación de un electrolito casi sólido (electrolito en gel) por adición de poli(vinilideno fluoruro-co-hexafluoropropileno) a un electrolito líquido basado en 3-metoxipropionitrilo; el sistema proporciona alta estabilidad si se combina con un colorante anfífilo especial basado en rutenio. Electrochimica Acta 52, 5334-5338, 2007 describe el uso de un gel de polímero basado en polivinilpirrolidona/polietilenglicol, siendo la polivinilpirrolidona un polímero que contiene un heterociclo de nitrógeno capaz de coordinarse con yodo y siendo el polietilenglicol un polímero de cadena lineal fotoquímicamente estable capaz de contener los disolventes orgánicos de la solución del electrolito dentro de las cadenas de polímero; la formación de gel, ocasionada por el uso de la técnica de combinación de polímeros, requiere una combinación precisa de polímeros y electrolitos específicos, restringiendo así la versatilidad del proceso.

El documento JP2002042909 divulga células fotoelectroquímicas sensibilizadas con colorante que tienen partículas finas semiconductoras adsorbidas con colorante que contienen polímeros catiónicos, proporcionando una mayor eficacia de conversión fotoeléctrica. El polímero catiónico tiene grupos tetraalquilamonio, imidazolio o piridinio.

Ocurre una mayor libertad de elección del polímero de partida en el caso de geles producidos por reticulación, en los que la reticulación ocasiona un enderezamiento de la matriz de polímero, con una gelificación consecuente de la solución. Por ejemplo, el documento EP-A-986080 describe electrolitos en gel que pueden obtenerse haciendo reaccionar un polímero que contiene nitrógeno con un reactivo electrófilo bi- o multi-dentado; este último se une a un número equivalente de átomos de nitrógeno en el polímero, ocasionando la reticulación. Sin embargo, la reticulación/gelificación inducida directamente por calentamiento dentro del dispositivo fotoquímico hace que el control del proceso sea problemático. En J. Photochem. and Photobiol. A., 148, 33-39, 2002, las soluciones de electrolito basadas en polivinilpiridina se gelifican por reacción con haluros de polialquilación adecuados (reticulantes) que forman puentes entre los átomos de nitrógeno en el polímero; en este caso, de nuevo, la reticulación ocasionada por el calentamiento *in situ* dentro del dispositivo hace difícil controlar la uniformidad del medio durante el proceso de reticulación/gelificación. Sin embargo, la uniformidad del gel es fundamental para el rendimiento de las células, puesto que los cambios en la viscosidad del gel dan como resultado una movilidad modificada de las cargas eléctricas; esto altera el nivel de respuesta del dispositivo, reduciendo la reproducibilidad. Electrochimica Acta, 52, 4858-4863, 2007 informa de la preparación de un polímero de electrolito en gel mediante un proceso de reticulación/gelificación *in situ* que implica el copolímero de poli(vinilpiridina-co-acrilonitrilo) y un agente de reticulación bidentado (diyoduro de hexilo). Independientemente del problema de controlar la uniformidad del medio, con la discontinuidad consecuente en los valores de conversión de las células fotoelectroquímicas, sigue habiendo un problema incluso con estos electrolitos en gel.

A la luz de la técnica anterior mencionada anteriormente sigue habiendo una necesidad insatisfecha desde hace

tiempo de electrolitos en gel que puedan obtenerse a partir de una amplia variedad de polímeros, usando un proceso fácilmente controlable, especialmente durante la etapa de gelificación; estos geles deberían ser también altamente homogéneos y capaces de proporcionar una respuesta de alta intensidad reproducible, tanto cuando son nuevos como después de un uso prolongando.

5

Sumario

Se ha encontrado ahora inesperadamente que es posible producir electrolitos en gel con las propiedades favorables mencionadas anteriormente sin recurrir a las reacciones de reticulación usadas en el estado de la técnica.

10

Esto ha sido posible mediante una clase de copolímeros cuaternizados lineales que, usados en concentraciones específicas, proporcionan electrolitos en gel altamente eficaces que son estables con el tiempo. Los copolímeros en cuestión se caracterizan por que contienen unidades monoméricas de metacrilato de alquilo combinadas con alquil piridina y/o unidades monoméricas de alquil imidazol, dentro de pesos moleculares específicos; dichas unidades pueden estar presentes en relaciones apropiadas; la cuaternización, ocasionada por un agente de alquilación no reticulante, permite obtener geles con excelentes valores de eficacia, que por tanto son muy útiles para aplicación en dispositivos fotoelectroquímicos.

15

20

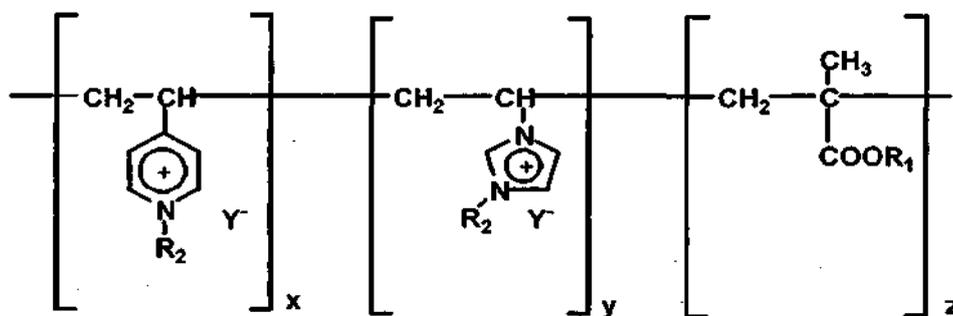
Un objeto de esta invención es por tanto un método para producir electrolitos en gel de polímero basados en copolímeros lineales que contienen unidades alquil piridinio y/o alquil imidazolio y metacrilatos de alquilo. Un objeto adicional de esta invención es un método para producir dispositivos fotoelectroquímicos con características excelentes de eficacia y estabilidad con el tiempo, caracterizado por el uso de los electrolitos en gel mencionados anteriormente. La invención abarca también a electrolitos en gel tal cual, que comprenden uno o más copolímeros cuaternizados como se ha indicado anteriormente, su uso como medios de transferencia de carga, en particular en dispositivos fotoelectroquímicos, los dispositivos que los contienen, por ejemplo células fotovoltaicas. La invención abarca adicionalmente una parte de los copolímeros anteriores de por sí, como nuevos compuestos químicos.

25

Descripción detallada de la invención

30

Los copolímeros cuaternizados que contienen unidades alquil piridinio y/o unidades alquil imidazolio y unidades éster metacrílico, sobre las cuales está basada la presente invención, se describen mediante la siguiente fórmula (I).



(I)

35

donde R_1 representa un alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor. Preferentemente, R_1 es un alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, un grupo $-CH_2CF_3$, un grupo $-CH_2CF_2CF_3$ o un grupo $-CH_2CH_2CF_3$. Prefiriéndose particularmente que R_1 sea metilo, butilo o trifluoroetilo;

40

R_2 es alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor. Preferentemente, R_2 es alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor; más preferentemente, R_2 es metilo, n-propilo o trifluoropropilo;

45

Y^- es un anión inorgánico u orgánico, preferentemente Cl^- , Br^- , I^- , CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$ o $(CF_3SO_2)_2N^-$, más preferentemente Y^- es I^- , CF_3COO^- o $(CF_3SO_2)_2N^-$;

x , y , z representa cada uno las relaciones molares de las unidades monoméricas correspondientes presentes en

el copolímero, donde $(x+y)$ está entre $> 0 \%$ y $\leq 90 \%$ con respecto a la suma de $(x+y+z)$, y donde ninguno de x , y , z es $= 0 \%$; el límite superior del intervalo ($\leq 90 \%$) significa que el copolímero en cuestión siempre tiene unidades éster metacrílico, que pueden copolimerizarse con unidades alquilpiridinio, unidades alquilimidazolio o ambas.

5 En la fórmula (I), los índices x , y , z no representan el número absoluto de unidades presentes en el copolímero, sino sus relaciones molares correspondientes. Por ejemplo, la fórmula (I) en la que $x=1$, $y=2$, $z=9$, identifica un copolímero en el que en total están presentes 2 unidades alquilimidazolio y 1 unidad alquilpiridinio por cada 9 unidades de metacrilato de alquilo; en este caso, la suma $(x+y) = 3$, representa un 25% de $(x+y+z) = 12$; el valor $(x+y) = 25 \%$, que está comprendido entre $> 0 \%$ y $\leq 90 \%$, cae dentro del intervalo definido anteriormente.

10 La fórmula (I) no está limitada a copolímeros que tienen unidades monoméricas repetitivas constantes, por ejemplo $(A-B-C)-(A-B-C)-(A-B-C)...$, ni están restringidas a una secuencia específica de monómeros, pero incluyen cualquier secuencia de monómeros, por ejemplo $A-A-C-A-B-C-C-A-B...$, con la condición de que x , y , z satisfagan las proporciones molares mencionadas anteriormente.

15 El peso molecular (es decir, el peso molecular promedio en número, M_n) de los copolímeros de fórmula (I) está comprendido en el intervalo entre 15000 y 40000 Da, preferentemente entre 15000-20000, 20000-25000, 25000-30000, o 30000-35000 Da, y combinaciones de los extremos de estos intervalos; preferentemente, los copolímeros pueden estar caracterizados adicionalmente por su valor P_m (peso molecular promedio en peso), que está situado preferentemente entre el 105% y el 130% del P_m elegido.

Aparte de los pesos moleculares anteriores, pueden estar adicionalmente presentes las siguientes características:

25 - el número total de unidades monoméricas (= éster metacrílico + alquilpiridinio + alquilimidazolio) presentes en el copolímero (I) generalmente está entre 70 y 400, preferentemente entre 100 y 350 y, más preferentemente, entre 150 y 300;

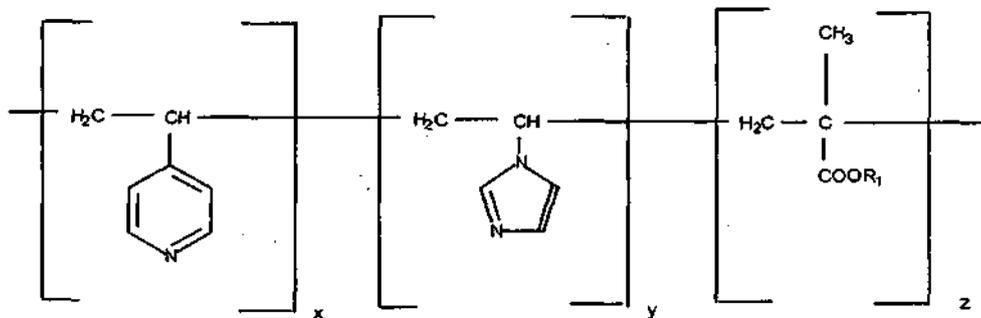
30 - el número de unidades éster metacrílico presentes en el copolímero (I) generalmente está entre 50 y 350, preferentemente entre 80 y 300, más preferentemente entre 100 y 250;

- el número de unidades alquilpiridinio presentes en el copolímero (I) generalmente está entre 0 y 80, preferentemente entre 0 y 60 y, más preferentemente, entre 0 y 50;

35 - el número de unidades alquilimidazolio presentes el copolímero (I) generalmente está entre 0 y 80, preferentemente entre 0 y 70, más preferentemente entre 0 y 60.

40 Los electrolitos en gel de la invención se caracterizan por comprender el copolímero de fórmula (I) (con peso molecular (M_n) entre 15000 y 40000 Da, donde R_1 , R_2 , Y , x , y , z son como se han definido anteriormente y $(x+y)$ está entre $> 0 \%$ y $\leq 90 \%$ con respecto a la suma de $(x+y+z)$), en un disolvente adecuado, estando presentes dichos copolímeros a una concentración entre el 15% y el 40% en peso, preferentemente entre el 25% y el 40% , más preferentemente entre el 30% y el 40% , opcionalmente en presencia de electrolitos convencionales; los disolventes y electrolitos ejemplificados se describen adicionalmente en esta solicitud.

45 El proceso para preparar los copolímeros de fórmula (I) comprende la etapa de hacer reaccionar los copolímeros de fórmula (II):



(II)

50 donde R_1 , x , y , z tienen los significados ya descritos para la fórmula (I) con uno o más haluros de monoalquilación de fórmula R_2 -Hal, en un disolvente adecuado, donde R_2 tiene el significado indicado para la fórmula (I) y Hal indica un

grupo saliente seleccionado de átomos de cloro, bromo y yodo, preferentemente yodo. Los haluros de monoalquilación preferidos son CH₃I, C₃H₇I, CF₃CH₂CH₂I. El término "monoalquilación" significa que "Hal" está unido a un único átomo de carbono en R₂; por tanto, este átomo de carbono es el único sitio reactivo que es capaz de alquilar el copolímero (II): por tanto, el uso del compuesto R₂-Hal permite la cuaternización del polímero (II) sin reticularlo.

Los haluros de monoalquilación se añaden en una cantidad equivalente con respecto a los grupos que contienen nitrógeno cuaternizables (cf. N-R₂ en la fórmula (I)), consiguiendo de esta manera una cuaternización completa (o sustancialmente completa) de la fórmula (I). El sustituyente R₂ se selecciona adicionalmente con un peso molecular tal que, tras la cuaternización completa del reactivo (II), se obtiene el copolímero (I) con un peso molecular (es decir, M_n) entre 15000 y 40000 Da.

La cuaternización del compuesto (II) se realiza a una temperatura preferentemente comprendida entre 40 y 100 °C durante un periodo de entre 15 y 25 horas, más preferentemente entre 60 y 80 °C durante un periodo entre 18 y 22 horas.

El copolímero (I) obtenido de esta manera a una concentración entre el 15 % y el 40 % en peso, preferentemente entre el 25 % y el 40 % en peso, más preferentemente entre el 30 % y el 40 % en un disolvente, opcionalmente complementado con electrolitos convencionales, forma electrolitos en gel adecuados para su uso en dispositivos fotoelectroquímicos.

Por lo tanto, los electrolitos en gel pueden obtenerse mezclando dicho copolímero de fórmula (I) con un disolvente, en los intervalos de concentración dados anteriormente. Esto es típicamente una preparación multietapa, en la que los polímeros se sintetizan en primer lugar, se aíslan y después se mezclan con un disolvente adecuado para formar los geles.

En una realización ventajosa alternativa, es posible trabajar con una única etapa seleccionando, para la reacción de cuaternización, un medio disolvente adecuado y una concentración adecuada del compuesto de fórmula (II) para obtener dicho copolímero de fórmula (I) ya en forma de gel en un medio de electrolito que se puede incorporar directamente a un dispositivo fotoelectroquímico. En esta realización, no es necesario aislar el producto cuaternizado: el medio de reacción resultante de la cuaternización, opcionalmente complementado con electrolitos convencionales, ya es un electrolito en gel y puede incorporarse tal cual en dispositivos electrónicos. De esta manera, de acuerdo con esta realización, los copolímeros de fórmula (II):

- (a): se disuelven en un disolvente adecuado o mezcla de disolventes, a una concentración adecuada;
- (b): se añaden con los haluros de monoalquilación mencionados anteriormente y, opcionalmente, electrolitos convencionales.

Las etapas (a) y (b) no son necesariamente secuenciales en el proceso, sino que simplemente indican los componentes que son necesarios para preparar los geles; estos pueden añadirse, por lo tanto, por separado en cualquier orden: por ejemplo los haluros de monoalquilación pueden disolverse en primer lugar en el disolvente y después pueden añadirse algunos de los electrolitos convencionales, seguido de los copolímeros de fórmula (II), y después los restantes componentes convencionales, y así sucesivamente.

Los disolventes usados en la etapa (a) tienen una alta constante dieléctrica y un punto de ebullición relativamente alto. Los valores preferidos para la constante dieléctrica es $\epsilon \geq 35$; los valores preferidos para el punto de ebullición son aquellos mayores de 150 °C. Son ejemplos de estos disolventes, sin limitación:

- ésteres de ácido carbónico tales como carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de vinileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo, carbonato de dipropilo;
- lactonas tales como γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprilactona, γ -crotolactona, γ -caprolactona y δ -valerolactona;
- éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano, metil-tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano y 1,4-dioxolano;
- nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, 3-metoxipropionitrilo, glutaronitrilo,
- compuestos heterocíclicos tales como N-metil pirrolidona, 4-metil-1,3-dioxano, 3-metil-2-oxazolidinona.

Dichos disolventes pueden usarse ya sea individualmente o como mezclas. Los disolventes preferidos son los nitrilos y los compuestos heterocíclicos. Son particularmente preferidos 3-metoxipropionitrilo y N-metil oxazolidinona, en solitario o como mezclas. Una mezcla particularmente preferida es la formada por 3-metoxipropionitrilo y N-metil oxazolidinona, en una relación 1/1 en peso.

El compuesto (II) se usa a una concentración en dicho disolvente adecuada para obtener, después de la cuaternización completa con R₂-Hal, el copolímero (I) a una concentración entre el 15 % y el 40 % en peso, preferentemente entre el 25 % y el 40 % más preferentemente entre el 30 % y el 40 %.

5 Los electrolitos convencionales mencionados en el párrafo (b) pueden seleccionarse de aquellos usados comúnmente en el campo: entre estos, cabe mencionar los yoduros de metal alcalino o alcalinotérreo tales como, por ejemplo, LiI, NaI, KI, CsI, CaI₂, yoduros de compuestos de amonio cuaternario y cationes N-heterocíclicos tales como, por ejemplo, yoduro de 1,2-dimetil-3-propil-imidazolio. Los yoduros mencionados anteriormente pueden
10 añadirse individualmente o como una mezcla; preferentemente se usan a una concentración entre 0,05 M y 1 M, más preferentemente entre 0,1 M y 0,7 M. En una variante ventajosa los electrolitos convencionales incluyen además yodo elemental, que forma un par redox con los yoduros en solución, mejorando el transporte de electrones; cuando se usa, el yodo está presente a una concentración de preferentemente entre 0,01 M y 0,3 M, más preferentemente entre 0,05 M y 0,2 M. Las concentraciones de yoduro y yodo descritas anteriormente pretenden
15 hacer referencia al disolvente usado en la etapa (a); en el caso de mezclas, pretenden hacer referencia al número global de moles de los componentes en la mezcla.

Los copolímeros de fórmula (II) pueden prepararse a partir de los monómeros de alqueno correspondientes por polimerización por radicales libres en masa o en presencia de disolventes adecuados tales como, por ejemplo, aquellos presentados en *European Polymer Journal*, 37 (2001) 2443-2451, *J. Polym. Sci.* 43 (1960), 1899 y en *J. Appl. Polym. Symp.* 8 (1969) 227.

Se usan azobisisobutironitrilo, peróxidos tales como, por ejemplo, peróxido de lauroilo, peróxido de benzoilo, peróxido de metiletil cetona, hidroperóxidos tales como, por ejemplo, hidroperóxido de *t*-butilo o hidroperóxido de pinano como catalizadores de polimerización por radicales libres (iniciadores); se prefiere el azobisisobutironitrilo.

Los disolventes usados para la reacción de polimerización son disolventes clorados tales como, por ejemplo, cloroformo y tetracloruro de carbono; los disolventes aromáticos tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno y sus isómeros, mesitileno y sus isómeros, prefiriéndose particularmente el tolueno.

30 La reacción de polimerización se realiza a una temperatura entre 50° y 100 °C, preferentemente entre 60° y 70 °C.

La cantidad de iniciador generalmente es entre 0,1 % y 3 % en moles, preferentemente entre 0,4 % y 1 % en moles, más preferentemente entre 0,4 % y 0,6 % en moles, estando relacionados dichos porcentajes con el número de moles totales de los monómeros de alqueno presentes. Los copolímeros de fórmula (II) obtenidos de esta manera se separan preferentemente de la solución de reacción usando un disolvente alcohólico tal como metanol, etanol, propanol o butanol, que puede ser lineal o ramificado. Se prefiere particularmente metanol.

Esta invención proporciona un gel basado en copolímeros lineales no reticulados de fórmula (I) como se ha definido anteriormente, con propiedades útiles desde el punto de vista de las aplicaciones fotoelectroquímicas. En particular, la cuaternización de los presentes copolímeros en las concentraciones definidas anteriormente, proporciona geles con una viscosidad adaptada para aplicaciones fotoelectroquímicas, sin que esto dé como resultado productos de baja eficacia, como a menudo es el caso cuando se gelifican soluciones de electrolito. Cabe destacar que los productos de la invención son geles por sí mismos, es decir, que no requieren la adición de agentes de reticulación, agentes espesantes o cualquier otro agente gelificante etc. con el fin de obtener un gel; de esta manera, pueden funcionar eficazmente cuando están libres de cualquiera de tales agentes. Como se ha documentado experimentalmente, los geles tienen una alta eficacia de conversión fotovoltaica (η), tensión de circuito abierto (Voc), corriente de cortocircuito (Jsc) y valores del factor de llenado (ff). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se piensa que la transferencia de carga se mantiene alta debido a la estructura lineal del copolímero (I) y la ausencia de reticulación; se piensa también que estas propiedades moleculares contribuyen a la uniformidad del gel y la estabilidad de la respuesta respecto al largo plazo documentado en la parte experimental.

Aprovechando las excelentes características mencionadas anteriormente del gel, el Solicitante ha producido dispositivos fotoelectroquímicos de alta eficacia. Por lo tanto, esta invención incluye uno de estos dispositivos que comprende un gel basado en el copolímero de fórmula (I) que tiene las propiedades mencionadas anteriormente como un medio de transferencia de carga. Típicamente, el dispositivo es una célula fotovoltaica, preferentemente una Célula Solar Sensibilizada por Colorante (DSSC). Estos dispositivos pueden construirse usando procedimientos conocidos y, junto con el gel de acuerdo de la invención, contienen miembros constitutivos conocidos: como un ejemplo no limitante, la DSSC puede comprender una capa eléctricamente conductora, una capa semiconductor unida adhesivamente a la capa eléctricamente conductora para el transporte de electrones, un colorante orgánico u organometálico capaz de absorber radiación luminosa, una capa que comprende el electrolito en gel para el transporte de orificios y un contraelectrodo revestido mediante un metal catalítico adecuado. El gel basado en los compuestos de fórmula (I), que contiene electrolitos adecuados, puede insertarse en la célula usando técnicas conocidas por sí mismas: por ejemplo es posible ocasionar la inserción en una célula preformada haciendo pasar el

material a través de un orificio adecuado; como alternativa, la célula puede formarse solo parcialmente, llenarse con el material de electrolito y después terminarse y sellarse. En una realización particularmente ventajosa, antes de la inserción en el dispositivo, el gel de la invención es suficientemente fluido por calentamiento, y el producto resultante se inyecta fácilmente a través del orificio de la célula; posteriormente, tras alcanzar una temperatura inferior dentro de la célula, el gel alcanza su viscosidad normal. Este método de Swift no es aplicable a los geles reticulados de la técnica anterior, que no pueden fluidificarse por calentamiento: en ese caso la viscosidad del gel hace que la inyección sea problemática o incluso imposible, por lo que el fabricante debe inyectar la célula con el precursor de gel líquido, que posteriormente se reticula *in situ* en la célula; la reacción de reticulación obviamente es complicada de realizar y difícil de controlar en estas condiciones. Este procedimiento problemático se supera ahora con éxito mediante la presente invención.

La invención se describirá ahora de una manera no restrictiva usando los siguientes Ejemplos.

TÉCNICAS DE MEDICIÓN INSTRUMENTALES

15 **RMN**

Los espectros de RMN ^1H se obtuvieron usando un espectrómetro Bruker Avance 400 RMN a temperatura ambiente (los desplazamientos químicos δ_{H} , se presentaron con respecto a tetrametilsilano).

20 **Medidor de viscosidad**

La viscosidad de los electrolitos en gel, cuya preparación se describe en los Ejemplos 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13 y 15, se determinó usando un medidor de viscosidad Brookfield DV-II+Pro provisto de un Adaptador para Muestras Pequeñas (16 ml), Husillo SC4-27 de geometría cilíndrica. Las mediciones se realizaron a 25 °C; en el caso de muestras cuya preparación se describe en los Ejemplos 8, 12 y 15 la viscosidad se determinó a 60 °C, 40 °C y 60 °C, respectivamente. Los valores de viscosidad se determinaron a una tasa de cizalladura de 68 s^{-1} para las muestras en los Ejemplos 8, 12, 13 y a una tasa de cizalladura de 10 s^{-1} para las muestras en los Ejemplos 2, 4, 6, 10, 15.

30 **Cromatografía de permeación en gel (GPC)**

Los valores de M_n y P_m para los copolímeros cuya síntesis se presenta en los Ejemplos 1, 3, 5, 7, 9, 11 y 14 se calcularon usando un aparato de cromatografía de permeación en gel (conocido también como SEC, cromatografía de exclusión molecular). Este aparato comprende una columna de GPC MXL (diámetro interno 5 mm, longitud 300 mm), una solución de calibrado de Vial EasyCal basada en poliestireno y un detector del índice de refracción. Las mediciones se realizaron en las siguientes condiciones operativas: fase móvil tetrahidrofurano (THF), temperatura de la columna 20 °C, flujo 1 ml/min.

Analizador de elementos

40 Los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinaron usando el analizador de elementos automático de la Serie EA3000 (Eurovector).

EIS (Espectroscopia de impedancia electroquímica)

45 Las mediciones de impedancia sobre los electrolitos en gel se realizaron usando un potencióstato-galvanostato AUTOLAB equipado con un sensor de conductividad de muestras pequeñas con electrodos de platino, en un intervalo de frecuencia entre 1 MHz y 0,1 Hz, V BIAS 0 V, DVac 0,01 V) en presencia de iluminación equivalente a 100 mW/cm^2 (temperatura detectada 30 °C). Las mediciones de impedancia permitieron determinar los siguientes parámetros que son característicos de los electrolitos en gel individuales: R_s (resistencia en serie), R_{ct} (resistencia debida a la transferencia de carga al electrodo de platino), σ (conductividad iónica).

Simulador solar

55 La determinación de los parámetros fotovoltaicos requirió el uso de un simulador solar 1.5 AM Newport (línea de productos Oriel®). La potencia de la lámpara se calibró para que tuviera una potencia de radiación incidente por área superficial unitaria de 100 mW/cm^2 .

Los gráficos I-V (corriente-potencial) se obtuvieron por exploración del potencial aplicado y medición de la fotocorriente generada usando un medidor de fuente "Keithley 2400 SourceMeter".

60 Se presentan los parámetros fotovoltaicos (eficiencia (η), factor de llenado (FF), tensión de circuito abierto (V_{oc}), corriente de cortocircuito (J_{sc})) registrados sobre un área activa de 0,27 cm^2 para los dispositivos que contienen los electrolitos en gel obtenidos como se describe en los Ejemplos 8 y 13, como se describe en los ejemplos 16 y 17 y para un dispositivo que contiene un electrolito líquido como se describe en el Ejemplo 18.

Ejemplo 1**Síntesis del copolímero 4-vinil piridina-metacrilato de metilo (copolímero de acuerdo con la fórmula (II) con $x=1$, $y=0$ y $z=5$)**

Se pusieron 6,70 ml (6,25 g, 62,43 mmol) de metacrilato de metilo y 0,84 ml (0,82 g, 7,8 mmol) de 4-vinil piridina en un matraz de 50 ml. Después se añadieron 64 mg (0,39 mmol) de AIBN (azobisisobutironitrilo) disuelto en 17 ml de tolueno (previamente desaireado) a la mezcla de monómeros desaireada usando un flujo de nitrógeno seco. La solución se calentó con agitación a 65 °C-70 °C durante 48 horas. Después de devolver la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el copolímero se precipitó por vertido de la solución de tolueno lentamente en 150-200 ml de metanol, que se mantuvo agitado. La suspensión que contenía el precipitado se filtró y el precipitado se lavó adicionalmente con metanol y se secó al vacío a 40 °C/21 mbar, produciendo 5,6 g de copolímero caracterizado de la siguiente manera.

Análisis elemental:

Experimental C = 63,29 %
H = 7,54 %
N = 2,28 %

Calculado para $x=1$, $y=0$ y $z=5$
C = 63,47 %
H = 7,77 %
N = 2,31 %

RMN ^1H δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 8,55 (Ar, V), 6,97 (Ar, V), 3,59 ((CH_3O)- mmm), 2,98 ((CH_3O)- mmv), 1,94 (-(CH)-v) 1,81 (-(CH_2)- m), 1,40 (-(CH_2)-v), 1,25 (-(CH_2)- m), 100 ((CH_3)- m), 0,82 ((CH_3)- m).
GPC: M_n = 20.800 Da; P_m = 26.300 Da

Ejemplo 2**Cuaternización de los copolímeros en el Ejemplo 1 y gelificación ($R_2 = \text{CH}_3$ $Y = \text{I}$)**

Se disolvieron 1,8 g del copolímero obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 en 5 g de la mezcla de disolvente basada en 3-metoxipropionitrilo/*N*-metil oxazolidinona = 1/1 (p/p). Se añadieron 0,77 g (2,89 mmol) de yoduro de 1,2-dimetil-3-propil imidazolio, 122 mg (0,48 mmol) de I_2 y 0,41 g (2,9 mmol) de CH_3I a la mezcla resultante aireada con un flujo de nitrógeno seco.

La mezcla resultante se mantuvo agitada a 70 °C durante 20 horas en atmósfera de nitrógeno; la cuaternización/gelificación se confirmó por FT-IR:

N- CH_3 (nitrógeno de piridina cuaternizado) 1642 cm^{-1} .

Viscosidad: 630 cP a 25 °C (tasa de cizalladura, s^{-1} , 10)

EIS: R_s = 360 Ω ; R_{ct} = 1840 Ω ; δ = 4,3 mS/cm.

Ejemplo 3**Síntesis del copolímero 4-vinil piridina-metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo****(Copolímero de acuerdo con la fórmula (II) con $x=1$, $y=0$ y $z=7$)**

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 2,93 ml (3,46 g, 20,58 mmol) de metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo y 0,27 ml (0,27 g, 2,57 mmol) de 4-vinil piridina en 7,2 ml de tolueno en presencia de 21 mg (0,13 mmol) de azobisisobutironitrilo.

La solución se calentó con agitación a 65 °C-70 °C durante 48 horas en atmósfera de nitrógeno. Después de devolver la mezcla de reacción a temperatura ambiente, la solución orgánica se retiró por evaporación al vacío a 40 °C/21 mbar, produciendo 3,54 g de copolímero.

Análisis elemental:

Experimental C = 45,73 %
 H = 4,31 %
 N = 1,08 %

5 Calculado para x= 1, y=0 y z=7
 C = 45,90 %
 H = 4,37 %
 N = 1,09 %

10 RMN ¹H δ_H (400 MHz, CDCl₃) 8,48 (Ar, V), 6,98 (Ar, V), 4,33 ((CH₂O)-TTT), 2,03 (-(CH)-v), 1,91 (-(CH₂)-τ), 1,53 (-(CH₂)-v), 1,25 (-(CH₂)-τ), 1,03 ((CH₃)-τ), 0,89 ((CH₃)-τ).
 GPC: Mn = 29.100 Da; P_m = 33.400 Da

Ejemplo 4

15 **Cuaternización de los copolímeros del Ejemplo 3 y gelificación (R₂ = CH₃ Y = I)**

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, se disolvieron 0,4 g del copolímero obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3 en 1,25 g de una mezcla que comprendía 3-metoxipropionitrilo/*N*-metiloxazolidinona = 1 / 1 (p/p). Se añadieron 44 mg (0,31 mmol) de CH₃I, 0,32 g (1,2 mmol) de yoduro de 1,2-dimetil-3-propil imidazolio, 50 mg (0,2 mmol) de I₂ a la mezcla resultante aireada con flujo de nitrógeno seco. La mezcla resultante se mantuvo agitada a 70 °C durante 20 horas en una atmósfera de nitrógeno; la cuaternización/gelificación se confirmó por FT-IR: N-CH₃ (nitrógeno de piridina cuaternizado) 1642 cm⁻¹.

25 Viscosidad: 60 cP a 25 °C (tasa de cizalladura, s⁻¹, 10)
 EIS: R_s = 665 Ω; R_{ct} = 640 Ω; σ = 2,3 mS/cm.

Ejemplo 5

30 **Síntesis del copolímero 4-vinil piridina-metacrilato de *n*-butilo (Copolímero de acuerdo con la fórmula (II) con x=1, y=0 y z=12)**

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 7,46 ml (6,66 g, 46,9 mmol) de metacrilato de *n*-butilo y 0,54 ml (0,53 g, 5,05 mmol) de 4-vinil piridina en 15 ml de tolueno en presencia de 34 mg (0,21 mmol) de AIBN (azobisisobutironitrilo). La solución se calentó con agitación a 65 °C-70 °C durante 48 horas. Después de devolver la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el copolímero se precipitó por vertido suave de la solución en 150-200 ml de metanol, que se mantuvo agitado. La suspensión que contenía el precipitado se filtró, el precipitado se lavó adicionalmente con metanol y se secó al vacío 40 °C/21 mbar. Se obtuvieron 5,75 g de copolímero.

40 Análisis elemental:

Experimental C = 68,16 %
 H = 9,55 %
 N = 0,75 %

45 Calculado para x=1, y=0 y z=12
 C = 68,32 %
 H = 9,67 %
 N = 0,77 %

50 RMN ¹H δ_H (400 MHz, CDCl₃) 8,42 (Ar, V), 6,96 (Ar, V), 3,93 ((CH₂O)-BBB), 1,99 (-(CH)-v), 1,89 (-(CH₂)-B), 1,79 (-(CH₂)-B), 1,64 (-(CH₂)-V), 1,59 (²CH₂-), 1,38 (³CH₂-), 1,01 (α-(CH₃)_B), 0,94 (⁴CH₃), 0,86 (α-(CH₃)_B).
 GPC: Mn = 27.300 Da; P_m = 32.800 Da

Ejemplo 6

Cuaternización del copolímero del Ejemplo 5 y gelificación

60 **(R₂ = CH₃ Y = I)**

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, se disolvieron 0,4 g del copolímero del Ejemplo 5 en 1,25 g de una mezcla que comprendía 3-metoxipropionitrilo/*N*-metiloxazolidinona = 1/1 (p/p). Se añadieron 31 mg (0,22 mmol) de CH₃I, 0,32 g (1,2 mmol) de yoduro de 1,2-dimetil-3-propil imidazolio, 50 mg (0,2 mmol) de I₂ a la

mezcla resultante aireada con un flujo de nitrógeno seco. La mezcla resultante se mantuvo a 70 °C durante 20 horas con agitación en una atmósfera de nitrógeno; la cuaternización/gelificación se confirmó por FT-IR: N-CH₃ (piridina cuaternizada en el nitrógeno) 1642 cm⁻¹.

- 5 Viscosidad: 6362 cP a 25 °C (tasa de cizalladura, s⁻¹, 10)
EIS: $R_s = 142 \Omega$; $R_{ct} = 103 \Omega$; $\sigma = 11,7 \text{ mS/cm}$.

Ejemplo 7

- 10 **Síntesis del copolímero vinil imidazol-metacrilato de metilo (Copolímero de acuerdo con la fórmula (II) con $x=1$, $y=0$ y $z=11$)**

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 6,70 ml (6,32 g, 63,1 mmol) de metacrilato de metilo y 0,71 ml (0,74 g, 7,84 mmol) de vinil imidazol en 15 ml de tolueno en presencia de 64 mg (0,39 mmol) de AIBN (azobisisobutironitrilo). La solución se calentó con agitación a 65 °C-70 °C durante 48 horas. Después de devolver la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el copolímero se precipitó por vertido lento de la solución en 150-200 ml de metanol, que se mantuvo en agitación. La suspensión que contenía el precipitado se filtró, el precipitado se lavó adicionalmente con metanol y se secó al vacío 40 °C/21 mbar produciendo 6,7 g de copolímero.

20 Análisis elemental:

Experimental C = 60,19 %
H = 7,82 %
25 N = 2,33 %

Calculado para $y=1$, $x=0$ y $z=11$
C = 60,30 %
H = 7,87 %
30 N = 2,34 %

RMN ¹H δ_H (400 MHz, CDCl₃) 7,25 (Ar, VI), 6,98 (Ar, VI), 6,73 (Ar, VI), 3,58 ((CH₃O)-_{MMM}), 2,02 (-(CH)-_{VI}), 1,94 (-(CH₂)-_M), 1,79 (-(CH₂)-_M), 1,24 (-(CH₂)-_{VI}), 100 ((CH₃)-_M), 0,82 ((CH₃)-_M).
GPC: $M_n = 17.300 \text{ Da}$; $P_m = 21.400 \text{ Da}$

Ejemplo 8

Cuaternización del copolímero del Ejemplo 7 y gelificación ($R_2 = \text{CH}_3$ $Y = I$)

- 40 Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, se disolvieron 0,4 g del copolímero del Ejemplo 7 en 1,25 g de una mezcla que comprendía 3-metoxipropionitrilo/*N*-metiloxazolidinona = 1/1 (p/p). Se añadieron 47 mg (0,33 mmol) de CH₃I, 0,32 g (1,2 mmol) de yoduro de 1,2-dimetil-3-propil imidazolio, 50 mg (0,2 mmol) de I₂ a la mezcla resultante aireada con un flujo de nitrógeno seco. La mezcla resultante se mantuvo agitada a 70 °C durante 20 horas en una atmósfera de nitrógeno; la cuaternización/gelificación se confirmó por FT-IR: N-CH₃ (nitrógeno de imidazol cuaternizado) 1550 cm⁻¹.

Viscosidad: 565 cP a 60 °C (tasa de cizalladura, s⁻¹, 68)
EIS: $R_s = 394 \Omega$; $R_{ct} = 576 \Omega$; $\sigma = 4,5 \text{ mS/cm}$.

50 Ejemplo 9

Síntesis del copolímero vinil imidazol-metacrilato de *n*-butilo (Copolímero de acuerdo con la fórmula (II) con $x=1$, $y=0$ y $z=6$)

- 55 Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 6,22 ml (5,56 g, 39,1 mmol) de metacrilato de *n*-butilo y 0,44 ml (0,46 g, 4,89 mmol) de vinil imidazol en 15 ml de tolueno en presencia de 40 mg (0,24 mmol) de AIBN (azobisisobutironitrilo). La solución se calentó a 65 °C-70 °C con agitación durante 48 horas. Después de devolver la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el copolímero se precipitó por vertido lento de la solución en 150-200 ml de metanol, que se mantuvo agitado. La suspensión que contenía el precipitado se filtró, el precipitado se lavó adicionalmente con metanol y se secó al vacío a 40 °C/21 mbar produciendo 4,8 g de copolímero.

60 Análisis elemental:

Experimental C = 67,11 %
H = 9,48 %
N = 2,94 %

5 Calculado para $y=1$, $x=0$ y $z=6$
C = 67,23 %
H = 9,51 %
N = 2,96 %

10 RMN ^1H δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 7,24 (Ar, VI), 6,95 (Ar, VI), 6,72 (Ar, VI), 3,93 ((CH_2O)-BBB), 1,98 (-(CH)-VI), 1,89 (-(CH_2)-B), 1,79 (-(CH_2)-B), 1,59 ($^2\text{CH}_2$ -), 1,38 ($^3\text{CH}_2$ -), 1,25 (-(CH_2)-VI), 1,01 (α -(CH_3)-B), 0,94 ($^4\text{CH}_3$), 0,85 (α -(CH_3)-B).
GPC: $M_n = 30.600$ Da; $P_m = 35.400$ Da

Ejemplo 10

15 **Cuaternización del copolímero del Ejemplo 9 y gelificación ($R_2 = \text{CH}_3$ $Y = I$)**

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, se disolvieron 0,4 g del copolímero del Ejemplo 9 en 1,25 g de una mezcla que comprendía 3-metoxipropionitrilo/*N*-metiloxazolidinona = 1/1 (p/p). Se añadieron 62 mg (0,44 mmol) de CH_3I , 0,32 g (1,2 mmol) de yoduro de 1,2-dimetil-3-propil imidazolio, 50 mg (0,2 mmol) de I_2 a la mezcla resultante aireada con un flujo de nitrógeno seco. La mezcla resultante se mantuvo a 70 °C durante 20 horas con agitación en una atmósfera de nitrógeno; la cuaternización/gelificación se confirmó por FT-IR: N- CH_3 (nitrógeno de imidazol cuaternizado) 1550 cm^{-1} .

Viscosidad: 6108 cP a 25 °C (tasa de cizalladura, s^{-1} , 10)

25 EIS: $R_s = 300\ \Omega$; $R_{ct} = 260\ \Omega$; $\sigma = 5,8\text{ mS/cm}$.

Ejemplo 11

30 **Síntesis del copolímero vinil imidazol-metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo (Copolímero de acuerdo con la fórmula (II) con $x=1$, $y=0$ y $z=10$)**

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 2,93 ml (3,46 g, 20,6 mmol) de metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo y 0,23 ml (0,24 g, 2,58 mmol) de vinil imidazol en 6 ml de tolueno en presencia de 21 mg (0,13 mmol) de azoisobutironitrilo.

35 La solución se calentó a 65 °C-70 °C con agitación durante 48 horas en una atmósfera de nitrógeno. Después de devolver la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el copolímero se aisló después de la evaporación al vacío a 40 °C/21 mbar, produciendo 3,4 g de copolímero.

40 Análisis elemental:

Experimental C = 43,79 %
H = 4,25 %
N = 1,57 %

45 Calculado para $y=1$, $x=0$ y $z=10$
C = 43,97 %
H = 4,28 %
N = 1,58 %

50 RMN ^1H δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 7,24 (Ar, VI), 7,01 (Ar, VI), 6,76 (Ar, VI), 4,35 ((CH_2O)-TTT), 2,04 (-(CH)-VI), 1,93 (-(CH_2)-T), 1,69 (-(CH_2)-T), 1,51 (-(CH_2)-VI), 1,08 ((CH_3)-T), 0,92 ((CH_3)-T).
GPC: $M_n = 34.800$ Da; $P_m = 38.200$ Da

Ejemplo 12

Cuaternización de los copolímeros del Ejemplo 11 y gelificación ($R_2 = \text{CH}_3$ $Y = I$)

60 Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, se disolvieron 0,4 g del copolímero del Ejemplo 11 en 1,25 g de una mezcla que comprendía 3-metoxipropionitrilo/*N*-metiloxazolidinona = 1/1 (p/p). Se añadieron 34 mg (0,24 mmol) de CH_3I , 0,32 g (1,2 mmol) de yoduro de 1,2-dimetil-3-propil imidazolio y 50 mg (0,2 mmol) de I_2 a la mezcla resultante aireada con un flujo de nitrógeno seco. La mezcla resultante se mantuvo a 70 °C con agitación durante 20 horas en una atmósfera de nitrógeno; la cuaternización/gelificación se confirmó por FT-IR: N- CH_3 (nitrógeno de imidazol cuaternizado) 1550 cm^{-1} .

Viscosidad: 102,5 cP a 40 °C (tasa de cizalladura, s^{-1} , 68)
 EIS: $R_s = 255 \Omega$; $R_{ct} = 261 \Omega$; $\sigma = 6,5 \text{ mS/cm}$.

Ejemplo 13

5

Cuaternización de los copolímeros del Ejemplo 11 y gelificación ($R_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ $Y = I$).

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, se disolvieron 0,4 g del copolímero del Ejemplo 11 en 1,25 g de una mezcla que comprendía 3-metoxipropionitrilo/*N*-metiloxazolidinona = 1/1 (p/p). Se añadieron 40 mg (0,244 mmol) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, 0,32 g (1,2 mmol) de yoduro de 1,2-dimetil-3-propil imidazolio y 50 mg (0,2 mmol) de I_2 a la mezcla resultante aireada con un flujo de nitrógeno seco. La mezcla resultante se mantuvo a 70 °C con agitación durante 20 horas en una atmósfera de nitrógeno; la cuaternización/gelificación se confirmó por FT-IR: N- CH_2 - (nitrógeno de imidazol cuaternizado) 1550 cm^{-1} .

Viscosidad: 100 cP a 25 °C (tasa de cizalladura, s^{-1} , 68)
 EIS: $R_s = 255 \Omega$; $R_{ct} = 295 \Omega$; $\sigma = 6,4 \text{ mS/cm}$.

15

Ejemplo 14

Síntesis del terpolímero 4-vinil piridina-vinil imidazol-metacrilato de metilo (terpolímero de acuerdo con la fórmula (II) con $x=1$, $y=2$ y $z=6$)

20

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 1, se hicieron reaccionar 3,20 ml (3,0 g, 29,96 mmol) de metacrilato de metilo, 1,98 ml (2,05 g, 21,79 mmol) de vinil imidazol y 0,29 ml (0,29 g, 2,72 mmol) de 4-vinil piridina en 12 ml de tolueno en presencia de 49 mg (0,30 mmol) de AIBN (azobisisobutironitrilo). La solución se calentó a 65 °C-70 °C con agitación durante 48 horas. Después de devolver la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el copolímero se aisló por evaporación del disolvente al vacío a 40 °C/21 mbar produciendo 5,29 g de copolímero.

25

Análisis elemental:

30

Experimental C = 63,03 %
 H = 7,46 %
 N = 7,82 %

35

Calculado para $x=1$, $y=2$ y $z=6$
 C = 63,16 %
 H = 7,50 %
 N = 7,84 %

40 RMN ^1H δ_{H} (400 MHz, CDCl_3) 8,44 (Ar, V), 7,28 (Ar, VI), 7,02 (Ar, VI), 6,97 (Ar, VI), 6,72 (Ar, V), 3,58 ((CH_2O)-MMM), 3,25 ((CH_2O)-MMV), 2,95 ((CH_2O)-MMV), 2,14 (-(CH)-v, -(CH)-vi), 1,84 (-(CH_2)-m), 1,73 (-(CH_2)-v), 1,40 (-(CH_2)-vi), 1,0 (-(CH_3)-m), 0,96 (-(CH_3)-m), 0,81 (-(CH_3)-m).
 GPC: $M_n = 23.400 \text{ Da}$; $P_m = 28.400 \text{ Da}$

Ejemplo 15

Cuaternización de los polímeros en el Ejemplo 14 y gelificación ($R_2 = \text{CH}_3$ $Y = I$)

Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 2, se disolvieron 0,4 g de copolímero del Ejemplo 14 en 1,25 g de una mezcla que comprendía 3-metoxipropionitrilo/*N*-metiloxazolidinona = 1/1 (p/p). Se añadieron 47 mg (0,33 mmol) de CH_3I , 0,32 g (1,2 mmol) de yoduro de 1,2-dimetil-3-propil imidazolio y 50 mg (0,2 mmol) de I_2 a la mezcla resultante aireada con un flujo de nitrógeno seco. La mezcla resultante se mantuvo a 70 °C durante 20 horas con agitación en una atmósfera de nitrógeno; la cuaternización/gelificación se confirmó por FT-IR: N- CH_3 (nitrógeno de piridina cuaternizado) 1642 cm^{-1} , N- CH_3 (nitrógeno de imidazol cuaternizado) 1550 cm^{-1} .

Viscosidad: 10450 cP a 60 °C (tasa de cizalladura, s^{-1} , 10)
 EIS: $R_s = 220 \Omega$; $R_{ct} = 100 \Omega$; $\sigma = 7,5 \text{ mS/cm}$.

55

Ejemplo 16

60 Se montó una DSSC (célula solar sensibilizada por colorante) como se describe a continuación: el electrodo de trabajo (o fotoelectrodo) es un electrodo de vidrio de 2 cm x 2 cm (Solaronix TCO22-15, espesor 2,2 mm, 15 ohm/cm^2) recubierto con un sustrato conductor basado en FTO (óxido de estaño dopado con fluoruro).

El fotoelectrodo (ánodo) comprendía una película de 12 μm de espesor de una pasta Solaronix basada en TiO_2 ; la

pasta se depositó sobre la superficie del fotoelectrodo por impresión serigráfica (área activa 0,9 cm x 0,3 cm) y el fotoelectrodo se calentó gradualmente hasta 520 °C, se sinterizó durante 30 minutos a 520 °C y se devolvió gradualmente a temperatura ambiente.

- 5 Después del proceso de sinterización, el fotoelectrodo se sumergió en una solución 0,3 mM del colorante N719 (carboxilato de *cis*-di(tiocianato)-*N,N'*-bis(2,2'-bipiridil-4-carboxi-4'-tetrabutil amonio)Ru(II) en acetonitrilo/alcohol *terc*-butílico (v:v = 1:1) y se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 horas para completar la adsorción del colorante sobre la superficie del dióxido de titanio.
- 10 El contraelectrodo se preparó como se describe de la siguiente manera: se realizó un orificio en el electrodo y se depositó platino sobre la superficie de este último usando un evaporador de haz de electrones (espesor de Pt 200 nm).

- 15 El fotoelectrodo de TiO₂ y el contraelectrodo de Pt se ensamblaron después para formar un dispositivo que usaba Surlyn 1702(Du-Pont) como sellante y un espaciador (espesor 50 µm).

- 20 El electrolito en gel obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 8, previamente calentado a 50-60 °C, se colocó de forma correspondiente con el orificio realizado en el contraelectrodo de la célula, calentando la célula a 50-60 °C. El electrolito después se insertó en el dispositivo por llenado al vacío: la célula se colocó en una pequeña cámara en la que el vacío se aplicó sucesivamente para retirar el aire de su interior. Finalmente, el orificio se selló con Surlyn.

Después de la fotoirradiación se registraron los siguientes parámetros, que son característicos de la respuesta a corriente-tensión de una célula solar, a tiempo 0 y después de 2160 horas.

	η (%)	<i>FF</i>	<i>Voc</i> (V)	<i>Jsc</i> (mA/cm ²)
t = 0	4,6004	0,5956	0,7504	10,2933
t = 2160 h	4,3868	0,6431	0,7116	9,5851

25 **Ejemplo 17**

- 30 Usando el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 16, pero usando el electrolito en gel obtenido como se ha descrito en el Ejemplo 13, se registraron los siguientes parámetros característicos de la respuesta corriente-tensión de una célula solar después de la fotoirradiación, a tiempo 0 y después de 2160 horas.

	η (%)	<i>FF</i>	<i>Voc</i> (V)	<i>Jsc</i> (mA/cm ²)
t = 0	4,3516	0,6559	0,7408	8,9558
t = 2160 h	4,1869	0,649	0,731	8,8252

Ejemplo 18 (referencia)

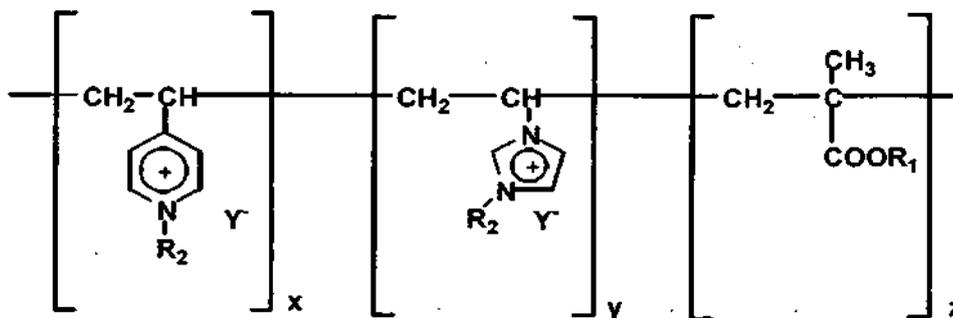
- 35 Se realizó el mismo procedimiento que el descrito en el Ejemplo 16, pero usando un electrolito líquido caracterizado por la siguiente composición: acetonitrilo, LiI 0,1 M, I₂ 0,05 M, yoduro de 1,2-dimetil-3-propil imidazolio 0,6 M, 4-t-butil piridina 0,5 M. No se requirió calentamiento ni del dispositivo ni del propio material cuando se introdujo el electrolito en la célula. Después de la fotoirradiación se registraron los siguientes parámetros característicos de la respuesta corriente-tensión de la célula solar, a tiempo cero y después de 336 horas.

40

	η (%)	<i>FF</i>	<i>Voc</i> (V)	<i>Jsc</i> (mA/cm ²)
t = 0	5,6292	0,7389	0,669	11,3877
t = 336 h	2,707	0,6783	0,5788	6,8951

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de fórmula (I)



(I)

5 en la que

R₁ se selecciona de un alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor, R₂ se selecciona de un alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor, Y⁻ es un anión inorgánico u orgánico,

10 x, y, z representan cada uno las relaciones molares de las unidades monoméricas correspondientes presentes en el copolímero, donde (x+y) está entre > 0 % y ≤ 90 % con respecto a la suma de (x+y+z), y donde ninguno de x, y, z es = 0 %, teniendo dicho copolímero un peso molecular (M_n) comprendido entre 15000 y 40000 Da.

2. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:

15 R₁ se selecciona de un alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, un grupo -CH₂CF₃, un grupo -CH₂CF₂CF₃ o un grupo -CH₂CH₂CF₃,

R₂ se selecciona de un alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor, Y⁻ se selecciona de Cl⁻, Br⁻, I⁻, CF₃COO⁻, CF₃SO₃⁻ o (CF₃SO₂)₂N⁻.

20

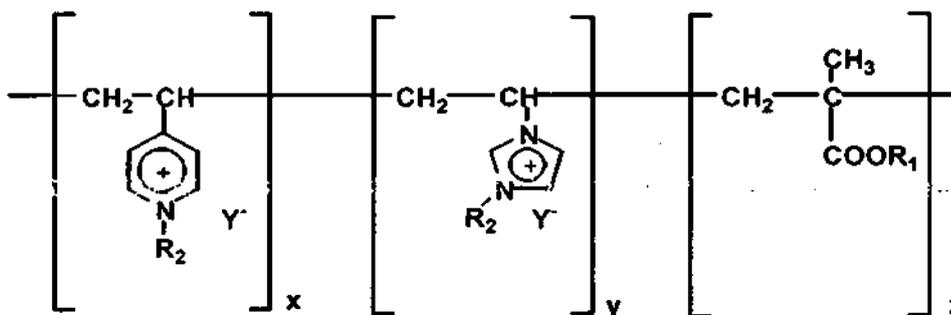
3. Copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1-2, en el que:

R₁ se selecciona de metilo, butilo o trifluoroetilo,

R₂ se selecciona de metilo, *n*-propilo o trifluoropropilo,

25 Y⁻ se selecciona de I⁻, CF₃COO⁻ o (CF₃SO₂)₂N⁻.

4. Electrolito en gel que comprende uno o más copolímeros de fórmula (I)



(I)

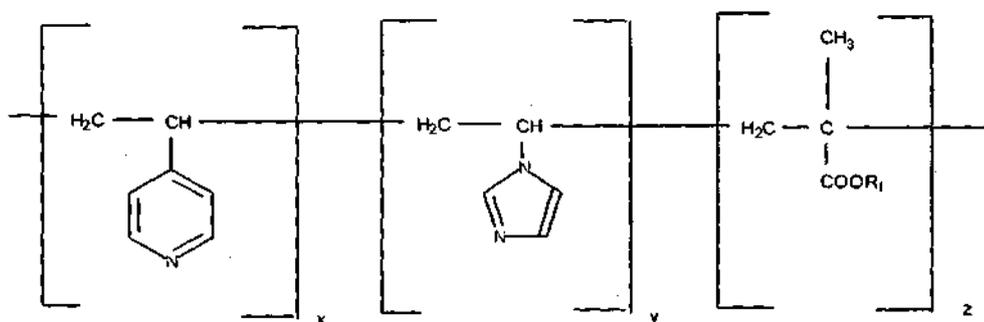
en la que

R_1 se selecciona de un alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor,
 R_2 se selecciona de un alquilo C_1-C_8 lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor,
 Y es un anión inorgánico u orgánico,

5 x, y, z representan cada uno las relaciones molares de las unidades monoméricas correspondientes presentes en el copolímero, donde $(x+y)$ está entre $> 0 \%$ y $\leq 90 \%$ con respecto a la suma de $(x+y+z)$,
 teniendo dicho copolímero un peso molecular (M_n) comprendido entre 15000 y 40000 Da y estando a una concentración entre el 15 % y el 40 % en peso en un disolvente, opcionalmente en presencia de electrolitos convencionales.

10 5. Proceso para la preparación de un electrolito en gel, que comprende añadir el copolímero de fórmula (I) de la reivindicación 4 a un disolvente adecuado, en un intervalo de concentración del 15 % al 40 % en peso, opcionalmente en presencia de electrolitos convencionales.

15 6. Proceso para la preparación de los copolímeros descritos en las reivindicaciones 1-3, que comprende hacer reaccionar un copolímero de fórmula (II) en la que R_1, x, y y z tienen los significados descritos en la reivindicación 1, opcionalmente en presencia de electrolitos convencionales,



20 con un haluro de monoalquilación de fórmula R_2-Hal , donde R_2 tiene el significado descrito en la reivindicación 1, y Hal indica un grupo saliente seleccionado de átomos de cloro, bromo y yodo, preferentemente yodo.

25 7. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, en el que los electrolitos convencionales comprenden uno o más de: yodo, yoduros de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, yoduros de compuestos de amonio cuaternario y de cationes N -heterocíclicos tales como, por ejemplo, yoduro de 1,2-dimetil-3-propil-imidazolio.

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que los yoduros se seleccionan de LiI, NaI, KI, CsI, CaI_2 y yoduro de 1,2-dimetil-3-propil-imidazolio.

30 9. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 7-8, en el que dichos yoduros están presentes a una concentración entre 0,05 M y 1 M, y el yodo está a una concentración entre 0,01 M y 0,3 M.

10. Uso de un gel de acuerdo con la reivindicación 4 como un medio de transferencia de carga.

35 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el gel se incorpora en un dispositivo fotoelectroquímico.

12. Dispositivo fotoelectroquímico que contiene el electrolito en gel de acuerdo con la reivindicación 4.

13. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende una o más células fotovoltaicas.

40 14. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la célula fotovoltaica es una célula solar sensibilizada por colorante.

45 15. Un proceso para preparar un dispositivo fotoelectroquímico de acuerdo con las reivindicaciones 12-14 que comprende inyectar, a través de un orificio de dicho dispositivo, el gel de acuerdo con la reivindicación 4 en estado calentado.