



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101385170 B

(45) 授权公告日 2011.08.10

- (21) 申请号 200780005189.1 H01M 10/05(2010.01)
- (22) 申请日 2007.02.13 H01M 10/08(2006.01)
- (30) 优先权数据 H01M 10/22(2006.01)
06101577.2 2006.02.13 EP H01M 10/26(2006.01)
H01M 6/24(2006.01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日 审查员 王维佳
2008.08.12
- (86) PCT申请的申请数据
PCT/IB2007/050472 2007.02.13
- (87) PCT申请的公布数据
W02007/093961 EN 2007.08.23
- (73) 专利权人 洛桑聚合联合学院
地址 瑞士洛桑
- (72) 发明人 匡代彬 王鹏 S·M·扎克尔罗丁
M·格雷特则
- (74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 陈季壮
- (51) Int. Cl.
H01M 6/16(2006.01)

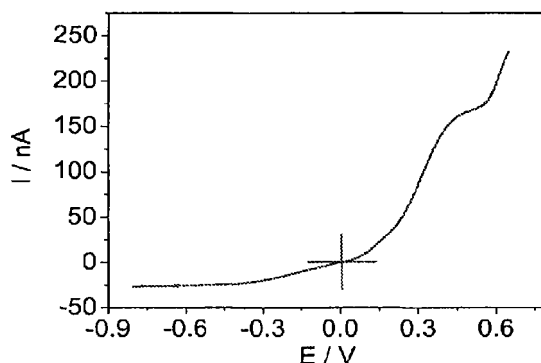
权利要求书 5 页 说明书 12 页 附图 4 页

(54) 发明名称

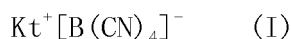
离子液体电解质

(57) 摘要

本发明涉及在电化学和 / 或光电器件, 尤其太阳能电池内含四氰基硼酸盐和有机阳离子作为电解质中组分的电解质。这种离子液体具有低的粘度且可在不存在溶剂的情况下用作电解质。重要的是, 甚至在 80°C 下遭受长期热应力 1000 小时之后, 该离子液体在太阳能电池内保持稳定。光电转化效率保持稳定和保持大于 90% 的起始值。



1. 染料或量子点敏化的光电化学器件,其包括半导体、对电极和电解质,其特征在于所述电解质包括式(I)的离子液体:

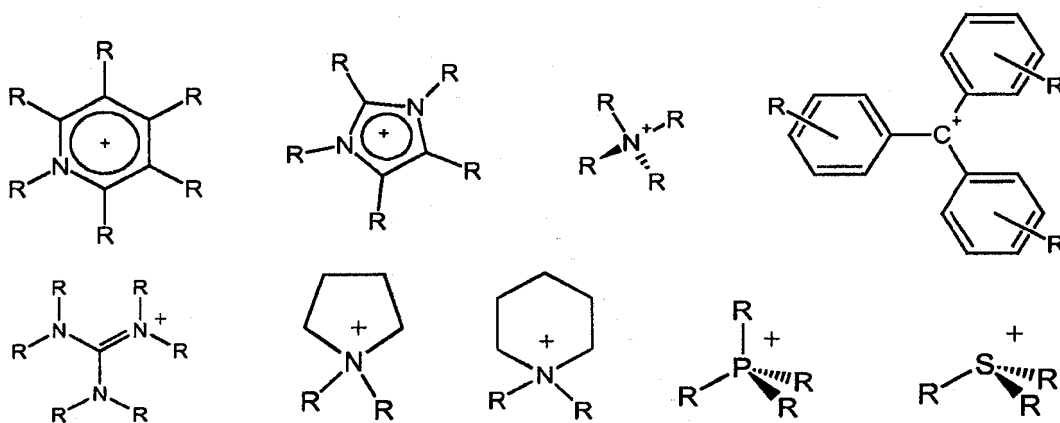


其中 Kt^+ 是有机阳离子;

具有碘离子作为阴离子的至少一种另外的离子液体;和
添加的碘 (I_2)。

2. 权利要求 1 的器件,其中有机阳离子 Kt^+ 是含选自 N^+ 、 P^+ 、 C^+ 、 S^+ 中的至少一个荷电原子及其结合的烃,所述烃任选取代且任选地包括一个或数个杂原子。

3. 权利要求 1 的器件,其中离子液体中的 Kt^+ 选自:



其中 R 是:

H,条件是连接到杂原子上的至少一个 R 不同于 H;

直链或支链的 C1-C20 烷基;

包括一个或数个双键的直链或支链的 C2-C20 链烯基;

包括一个或数个三键的直链或支链的 C2-C20 炔基;

饱和、部分或完全不饱和的 C3-C7 环烷基;

卤素,条件是不存在卤素-杂原子键;

NO_2 ,条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键,和至少一个 R 不同于 NO_2 ;

CN,条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键,和至少一个 R 不同于 CN;

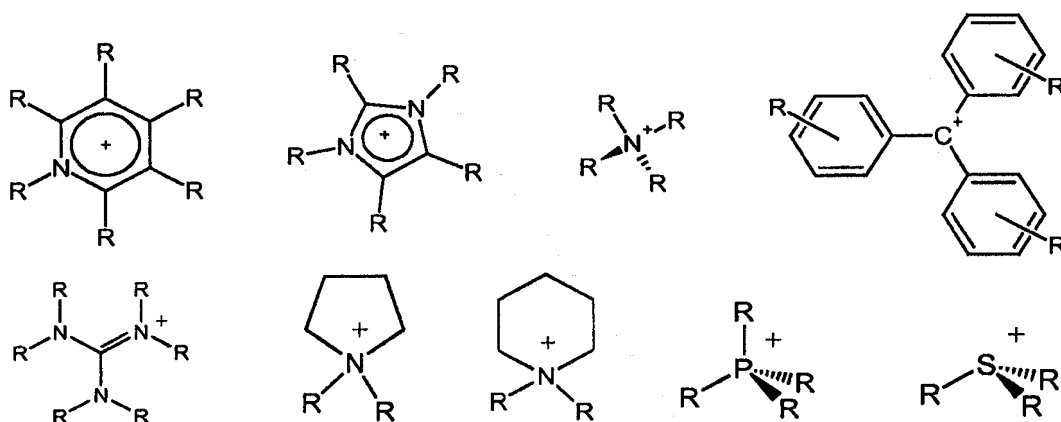
其中 R 可以相同或不同;

其中成对的 R 可通过单键或双键相连;

其中一个或数个 R 可以部分或全部被卤素取代,或部分用 $-\text{CN}$ 或 $-\text{NO}_2$ 取代,条件是并非所有 R 全部被卤化;

和其中任何 R 中的一个或两个碳原子可以或可以不被选自下述的杂原子和/或基团取代: $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{P}=\text{}$ 、 $-\text{NR}'-$ 、 $-\text{PR}'-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}')-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}')\text{O}-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{NR}'\text{R}')-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{NR}'\text{R}')\text{O}-$ 、 $\text{P}(\text{O})(\text{NR}'\text{R}')\text{NR}'-$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{NR}'-$ 和 $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}'$,其中 R' 是 H、任选部分或全部全氟化的 C1-C6 烷基和/或任选部分或全部全氟化的苯基。

4. 权利要求 1 的器件,其中离子液体中的 Kt^+ 选自:



其中 R 是：

H, 条件是连接到杂原子上的至少一个 R 不同于 H；

直链或支链的 C1-C20 烷基；

包括一个或数个双键的直链或支链的 C2-C20 链烯基；

包括一个或数个三键的直链或支链的 C2-C20 炔基；

饱和、部分或完全不饱和的 C3-C7 环烷基；

选自氟化物或氯化物的卤素, 条件是不存在卤素 - 杂原子键；

NO₂, 条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键, 和至少一个 R 不同于 NO₂；

CN, 条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键, 和至少一个 R 不同于 CN；

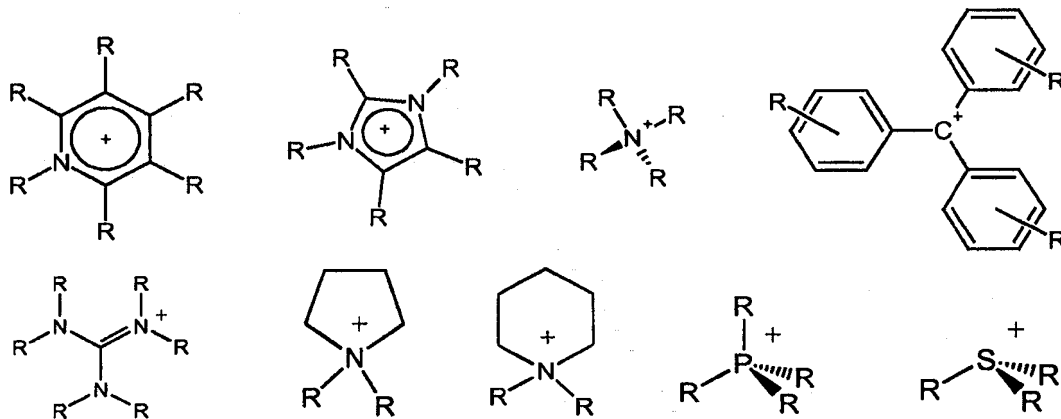
其中 R 可以相同或不同；

其中成对的 R 可通过单键或双键相连；

其中一个或数个 R 可以部分或全部被卤素取代, 或部分用 -CN 或 -NO₂ 取代, 条件是并非所有 R 全部被卤化；

和其中任何 R 中的一个或两个碳原子可以或可以不被选自下述的杂原子和 / 或基团取代: -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -S(O)₂O-, -N=, -P=, -NR' -, -PR' -, -P(O)(OR')-, -P(O)(OR')O-, -P(O)(NR' R')-, -P(O)(NR' R')O-, P(O)(NR' R')NR' -, -S(O)NR' - 和 -S(O)₂NR' , 其中 R' 是 H、任选部分或全部全氟化的 C1-C6 烷基和 / 或任选部分或全部全氟化的苯基。

5. 权利要求 1 的器件, 其中离子液体中的 Kt⁺ 选自：



其中 R 是：

H, 条件是连接到杂原子上的至少一个 R 不同于 H；

直链或支链的 C1-C20 烷基；

包括一个或数个双键的直链或支链的 C2-C20 链烯基；

包括一个或数个三键的直链或支链的 C2-C20 炔基；

饱和、部分或完全不饱和的 C3-C7 环烷基；

卤素, 条件是不存在卤素 - 杂原子键；

NO₂, 条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键, 和至少一个 R 不同于 NO₂；

CN, 条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键, 和至少一个 R 不同于 CN；

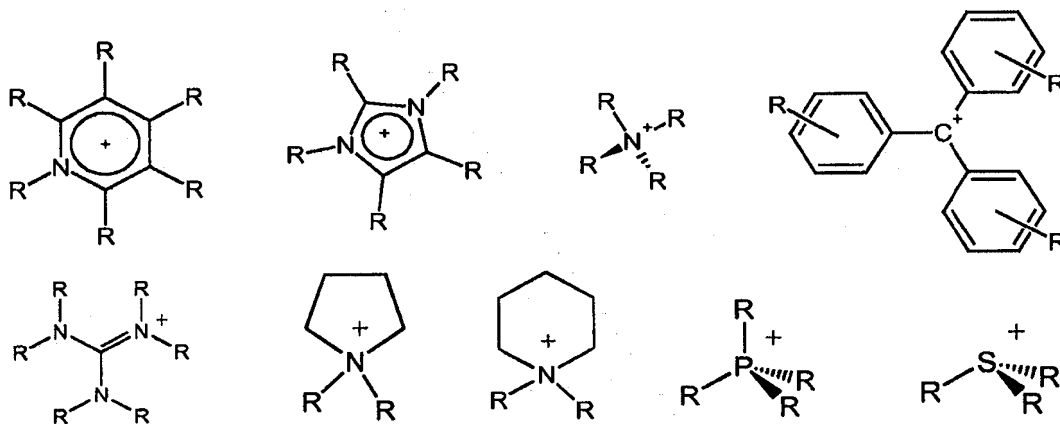
其中 R 可以相同或不同；

其中成对的 R 可通过单键或双键相连；

其中一个或数个 R 可以部分或全部被选自 -F 和 / 或 -Cl 的卤素取代, 或部分用 -CN 或 -NO₂ 取代, 条件是并非所有 R 全部被卤化；

和其中任何 R 中的一个或两个碳原子可以或可以不被选自下述的杂原子和 / 或基团取代: -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, SO₂-, -S(O)₂O-, -N=, -P=, -NR' -, -PR' -, -P(O)(OR')-, -P(O)(OR')O-, -P(O)(NR' R')-, -P(O)(NR' R')O-, P(O)(NR' R')NR' -, -S(O)NR' - 和 -S(O)₂NR' , 其中 R' 是 H、任选部分或全部全氟化的 C1-C6 烷基和 / 或任选部分或全部全氟化的苯基。

6. 权利要求 1 的器件, 其中离子液体中的 Kt⁺ 选自：



其中 R 是：

H, 条件是连接到杂原子上的至少一个 R 不同于 H；

直链或支链的 C1-C20 烷基；

包括一个或数个双键的直链或支链的 C2-C20 链烯基；

包括一个或数个三键的直链或支链的 C2-C20 炔基；

饱和、部分或完全不饱和的 C3-C7 环烷基；

选自氟化物或氯化物的卤素, 条件是不存在卤素 - 杂原子键；

NO₂, 条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键, 和至少一个 R 不同于 NO₂；

CN, 条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键, 和至少一个 R 不同于 CN；

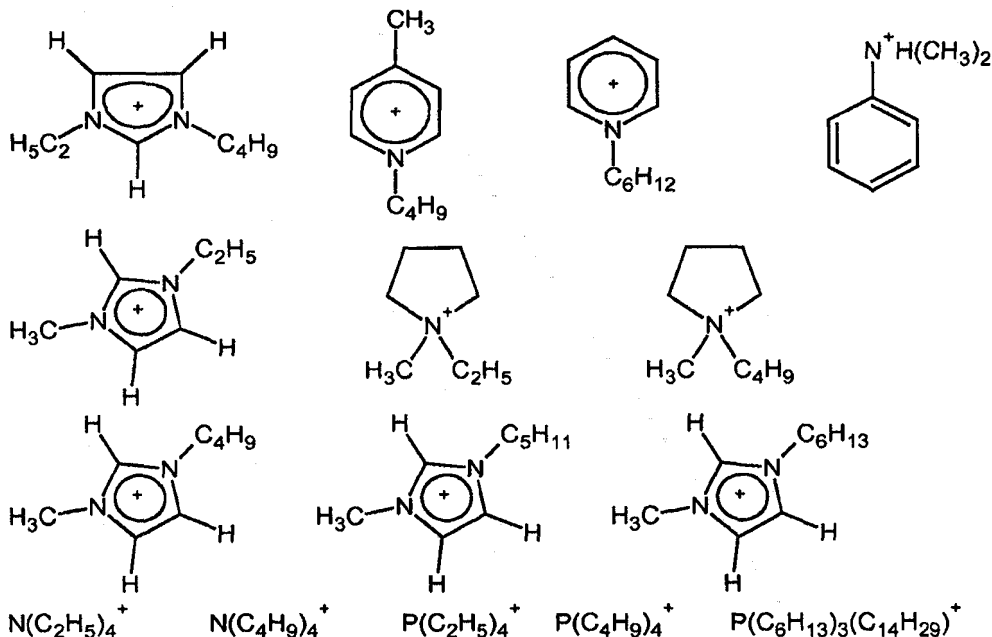
其中 R 可以相同或不同；

其中成对的 R 可通过单键或双键相连；

其中一个或数个 R 可以部分或全部被选自 -F 和 / 或 -Cl 的卤素取代, 或部分用 -CN 或 -NO₂ 取代, 条件是并非所有 R 全部被卤化；

和其中任何 R 中的一个或两个碳原子可以或可以不被选自下述的杂原子和 / 或基团取代: -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -S(O)₂O-, -N=, -P=, -NR' -, -PR' -, -P(O)(OR')-, -P(O)(OR')O-, -P(O)(NR' R')-, -P(O)(NR' R')O-, P(O)(NR' R')NR' -, -S(O)NR' - 和 -S(O)₂NR' , 其中 R' 是 H、任选部分或全部全氟化的 C1-C6 烷基和 / 或任选部分或全部全氟化的苯基。

7. 权利要求 1 的器件, 其中有机阳离子 Kt⁺ 选自:



8. 权利要求 1 的器件, 其中所述具有碘离子作为阴离子的另外的离子液体具有选自吡啶𬝓、咪唑𬝓, 三唑𬝓的有机阳离子, 它们可被取代。

9. 权利要求 8 的器件, 其中所述阳离子是用 1、2 或更多个 C1-C20 烷基取代的咪唑𬝓盐。

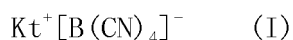
10. 权利要求 8 的器件, 其中所述具有碘离子作为阴离子的另外的离子液体选自 1- 丙基 -3- 甲基碘化咪唑𬝓 (PMII)、1- 丁基 -3- 甲基碘化咪唑𬝓 (BMII)、1- 己基 -3- 甲基碘化咪唑𬝓 (HMII)。

11. 前述任何一项权利要求的器件, 其中电解质进一步包括合具有不共享电子对的氮原子的至少一种化合物。

12. 权利要求 1-10 中任一项的器件, 它是染料或量子点敏化的太阳能电池。

13. 权利要求 1-10 中任一项的器件, 其中所述半导体基于选自下述中的材料: Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、GaP、InP、GaAs、CdTe、CuInS₂ 和 / 或 CuInSe₂。

14. 电解质, 它包括式 (I) 的离子液体:



其中 Kt^+ 是有机阳离子；

和至少一种另外的离子液体，所述另外的离子液体包括氧化还原活性的阴离子和 N- 取代的咪唑𬝓离子作为阳离子，其中阴离子选自卤离子、多卤离子、含至少一种卤离子的复合阴离子 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 NO_3^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 、 NCS^- 、 RSO_3^- 和 R^1SO_4^- ，其中 R^1 选自氢，和具有 1-20 个碳原子的直链或支链的烷基或烷氧基。

15. 权利要求 14 的电解质，其中至少一种另外的离子液体包括碘离子 (I^-) 作为阴离子。

16. 权利要求 14-15 任何一项的电解质，其中 N- 取代的咪唑𬝓离子是 N- 烷基咪唑𬝓离子。

17. 权利要求 14-15 任何一项的电解质，它包括 10-80vol. % 的式 (I) 的离子液体。

18. 权利要求 1-10 任何一项的离子液体或权利要求 14-17 任何一项的电解质在染料或量子点敏化的光电化学器件中的用途。

离子液体电解质

[0001] 本发明涉及电化学和 / 或光电器件, 涉及新的电解质, 离子液体在这种器件中的用途和制备光电电池的方法。

[0002] 背景技术和要解决的技术问题

[0003] 电解质形成电化学和 / 或光电器件的关键部分, 且器件的性能主要取决于这些电解质中各种组分的物理和化学性能。

[0004] 在太阳能电池当中, 在过去 15 年来用例如染料或量子点敏化的那些作为硅技术的替代受到极大的关注, 且致力于开发有效的染料、电解质和 TiO_2 膜以提高器件性能。

[0005] 高蒸汽压的有机溶剂基电解质的封装和泄漏是许多电化学和 / 或光电器件, 尤其敏化太阳能电池商业化的主要挑战。室温离子液体是具有吸引力的候选物以替代在这种器件内存在的挥发性有机溶剂, 这是因为它们具有可忽略不计的蒸汽压和高的离子传导率。

[0006] 例如碘化咪唑鎓盐离子液体, 非常粘稠, 和在这些电解质内高浓度的碘化物离子将通过还原猝灭激发的敏化剂, 产生损失的通道, 从而妨碍器件的性能。使用二元离子液体电解质用于敏化的太阳能电池将降低电解质的粘度和还原猝灭效果二者。各种二元离子液体电解质最近被应用到染料敏化的太阳能电池上, 达到超过 7.0% 的光生光电转化效率和在 60°C 下在加速光吸收 (soaking) 试验中良好的稳定性。然而, 与碘化物一起使用以达到这种给人印象深刻的性能的阴离子硫代氰酸酯、砷代氰酸酯、双氰胺和三氰基甲烷阴离子的缺点是其热不稳定性, 从而导致在 80°C 下在长期热应力下的光生光电性能损失。

[0007] 鉴于上述情况, 本发明的目的是提供用于电化学和 / 或光电器件的电解质, 它可导致这些器件改进的性能。此外, 本发明的目的是增加这种器件和尤其敏化太阳能电池的热稳定性。

[0008] 本发明进一步的目的是降低电化学和 / 或光电器件内碘化物离子的用量。碘化物离子的缺点例如是粘度高和包含它们的电解质的效率低。

[0009] 本发明更一般的目的是提供可有利地在这些器件中使用的新的电解质或新的电解质组分。具有可忽略不计的蒸汽压的离子液体被称为“绿色溶剂”, 这是因为它们无毒。因此, 本发明的目的是使用它们在光电器件内作为电解质, 使得它们环境友好。

[0010] 发明概述

[0011] 令人惊奇地, 发明人发现基于四氰基硼酸盐阴离子和有机阳离子的离子液体改进了电化学和 / 或光电器件、尤其是敏化太阳能电池的性能与稳定性。在使用含这一离子液体的电解质的染料敏化的太阳能电池中光电效率即使在 80°C 下老化和 60°C 下光吸收 1000 小时之后, 首次实现大于起始值的 90%。这些突出的改进解决了与上述目的有关的问题, 且将有助于只能使用离子液体电解质的场合的工业应用。

[0012] 因此, 第一方面, 本发明提供电化学和 / 或光电器件, 它包括含 $\text{Kt}^+[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ (式 I) 离子液体的电解质, 其中 Kt^+ 是有机阳离子。

[0013] 在进一步的方面中, 本发明提供含式 I 的离子液体和至少一种另外的离子液体的电解质。

[0014] 在另一方面中, 本发明提供本发明的离子液体在电化学和 / 或光电器件中的用

途。

[0015] 在再进一步的方面中,本发明提供制备光电电池的方法,该方法包括引起本发明的电解质和 / 或离子液体与半导体表面接触的步骤,所述表面任选地用敏化剂涂布。

[0016] 附图简述

[0017] 图 1 示出了在 20mV s^{-1} 的扫描速度下,本发明电解质 PMII (1- 丙基 -3- 甲基碘化咪唑鎓) 和 $\text{EMI}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐) $v : v = 13 : 7$ 的稳态伏安曲线。三碘化物的扩散速度是纯 PMII 基电解质的 1.8 倍。

[0018] 图 2 示出了在 AM-1.5 全太阳光照明 (100mW cm^{-2}) 和 Z907Na 结合电解质 A 的情况下,染料敏化的太阳能电池的电流密度 - 电压特征。该插图表明作为激发光波长的函数的入射光子电流转化效率。

[0019] 图 3 示出了在暗处在 80°C 下连续热老化过程中,器件的光电参数 (AM-1.5 全太阳光) 的演变。

[0020] 图 4 示出了对于新鲜和在 80°C 下老化 1000 小时的电池来说,在暗处在 -0.7V 的偏压下测量的器件的 (A) Nyquist 曲线和 (B) Bode 相曲线。

[0021] 图 5 示出了在 60°C 下,在连续的一次太阳可见光吸收过程中器件的光电参数 (AM-1.5 全太阳光) 的演变。

[0022] 图 6A 和 B 分别示出了含在电解质内不同比值的 PMII 和 $\text{EMIB}(\text{CN})_4$ 离子液体结合 Z907Na 染料的染料敏化的太阳能电池的短路电流 ($J_{\text{sc}}/\text{mAcm}^{-2}$) 和光电转化效率 (η) 的变化。

[0023] 优选实施方案的详细说明

[0024] 本发明涉及电化学和 / 或光电器件。电化学器件是其中电学和化学现象相互作用或相互转化的器件。实例是其中电荷传输与氧化还原反应有关或者伴随着氧化还原反应的器件。一般地,电化学器件是含至少一个电极的器件,其中在所述电极处发生电容充电过程和 / 或氧化 - 还原过程。一般地,电化学器件是其中由于外部电压导致发生电容充电过程或化学反应,或者由于化学反应产生电压的器件。

[0025] 光电器件是暗含或维持光 - 电能转化的器件。

[0026] 对于本发明的目的来说,措辞“包括”或“含”拟指“尤其包括”。它不打算是指“仅由... 组成”。

[0027] 电解质是导电介质,这主要是由于存在以溶解和 / 或熔融态存在和因此解离成自由离子的至少一种物质。

[0028] 对于本发明来说,用术语“离子液体”表示的液体是熔点等于或低于 100°C 的物质和 / 或组合物。优选地,此处提及的任何离子液体,尤其式 (I) 的离子液体,独立地优选熔点 $\leq 50^\circ\text{C}$,更优选 $\leq 35^\circ\text{C}$ 和最优选 $\leq 25^\circ\text{C}$ 。因此,可用作本发明一部分的离子液体优选是室温 (25°C) 熔融的离子液体。优选地,本发明中电解质内的任选的至少一种另外的离子液体是室温熔融液体。

[0029] 本发明利用式 I ($\text{Kt}^+[\text{B}(\text{CN})_4]^-$) 的离子液体,其中 $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ 是四氰基硼酸根和 Kt^+ 是有机阳离子。 Kt^+ 携带至少一个正电荷。优选地它携带一个正电荷。

[0030] 在文献,亦即 W02004/072089,第 18 页,实施例 9 中公开了式 (I) 化合物的实例。

[0031] 在优选的实施方案中,有机阳离子 Kt^+ 是含选自 N^+ 、 P^+ 、 C^+ 、 S^+ 中的至少一个荷电原

子及其结合的烃。例如,有机阳离子可包括至少一个季氮、季磷、叔(ternary)硫、碳阳离子及其结合。

[0032] 烃 Kt^+ 优选包括 1-30, 优选 2-20 个碳原子, 且可以是直链、环状和 / 或支链, 它可以包括一个或数个杂原子, 且它可以被取代。

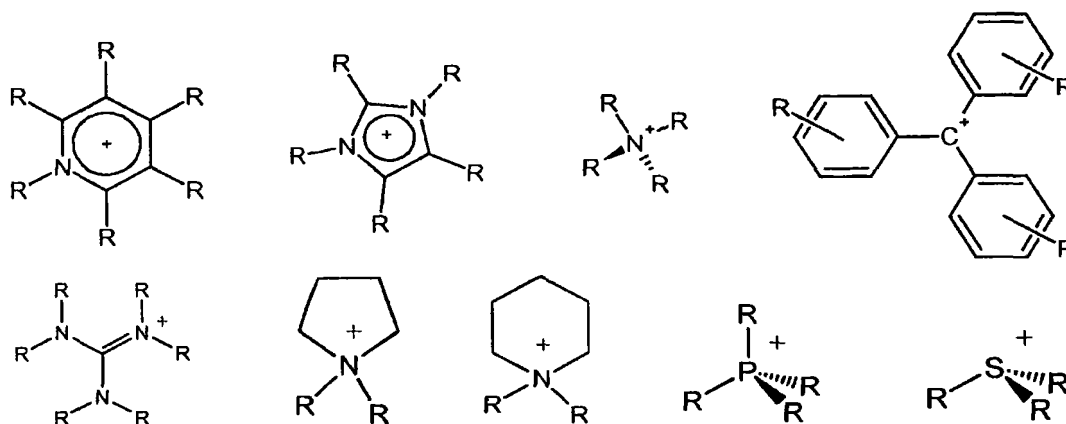
[0033] 杂原子优选选自 N、O、P、S 及其结合。

[0034] 烃的取代基可选自以下进一步定义的取代基 R。

[0035] 优选地, Kt^+ 包括环状的 5 和 / 或 6 元环, 所述环包括以上定义的一个或数个杂原子, 该环任选地分别包括以下定义的 1-5 或 6 个取代基 R。优选地, Kt^+ 包括 1 或 2 个 N- 杂原子。更优选, 在环内存在的至少一个 N- 杂原子被以下定义的 R 取代。

[0036] 在优选的实施方案中, 离子液体中的有机阳离子 Kt^+ 选自:

[0037]



[0038] 其中 R 是:

[0039] H, 条件是连接到杂原子上的至少一个 R 不同于 H;

[0040] 直链或支链的 C1-C20 烷基;

[0041] 包括一个或数个双键的直链或支链的 C2-C20 链烯基;

[0042] 包括一个或数个三键的直链或支链的 C2-C20 炔基;

[0043] 饱和、部分或完全不饱和的 C3-C7 环烷基;

[0044] 卤素, 优选氟化物或氯化物, 条件是不存在卤素-杂原子键;

[0045] NO_2 , 条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键, 和至少一个 R 不同于 NO_2 ;

[0046] CN, 条件是不存在这一基团与荷正电的杂原子的键, 和至少一个 R 不同于 CN;

[0047] 其中 R 可以相同或不同;

[0048] 其中成对的 R 可通过单键或双键相连;

[0049] 其中一个或数个 R 可以部分或全部被卤素, 优选 -F 和 / 或 -Cl 取代, 或部分用 $-NO_2$ 取代, 条件是并非所有 R 全部被卤化;

[0050] 和其中任何 R 中的一个或两个碳原子可以或可以不被选自下述的杂原子和 / 或基团取代: $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 SO_2- 、 $-S(O)_2O-$ 、 $-N=$ 、 $-p=$ 、 $-NR'-$ 、 $-PR'-$ 、 $-P(O)(OR')-$ 、 $-P(O)(OR')O-$ 、 $-P(O)(NR'R')-$ 、 $-P(O)(NR'R')O-$ 、 $P(O)(NR'R')NR'-$ 、 $-S(O)NR'-$ 和 $-S(O)_2NR'$, 其中 R' 是 H、C1-C6 烷基 (任选部分或全部全氟化) 和 / 或苯基 (任选部分或全部全氟化)。

[0051] 对于本发明来说,完全不饱和的取代基还包括芳族取代基。

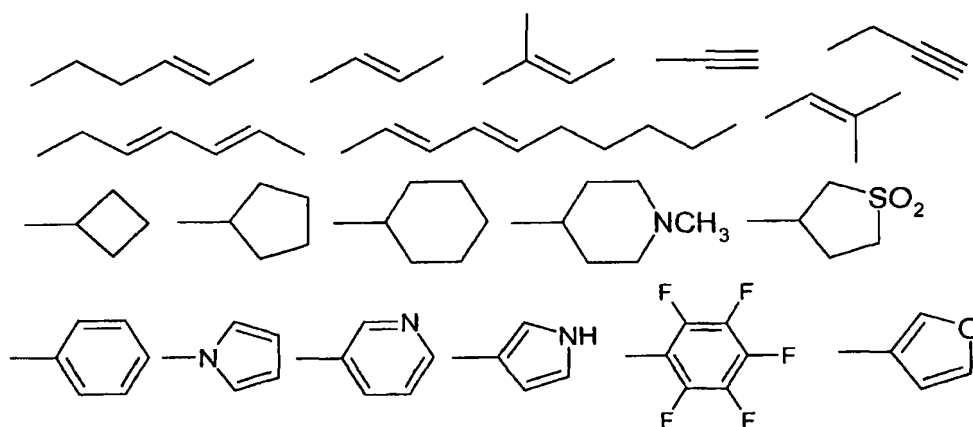
[0052] 取代基 R 可以选自 H、C1-C20, 优选 C1-C12 烷基, C2-C20, 优选 C2-C12 的链烯基或炔基, 它们是饱和或不饱和的, 其中包括芳族基团、C3-C7 环烷基, NO₂, CN 或卤素。然而, 卤素可以仅仅作为碳而不是杂原子的取代基出现。NO₂ 和 CN 可能不以荷正电的杂原子的取代基形式出现。此外, 并非所有取代基同时可以分别是 NO₂ 或 CN。

[0053] 取代基可彼此成对地相连, 形成双环或多环的环系。取代基可部分或全部被卤素, 优选 F 和 / 或 Cl 取代或者部分被 CN 或 NO₂ 取代。它们可进一步包括一个或两个选自下述的杂原子或基团: O、C(O)、C(O)O、S、S(O)、SO₂、S(O)₂O、N、P、NH、PH、NR'、PR'、P(O)(OR')、P(O)(OR')O、P(O)(NR'R')、P(O)(NR'R')O、P(O)(NR'R')NR'、S(O)NR' 和 S(O)₂NR'。然而, 在全部卤化的情况下, 并非所有取代基 R 可以全部卤化, 这意味着至少一个卤素没有被全卤化。

[0054] 在没有限制本发明的一般范围的情况下, 有机阳离子的取代基的实例是:

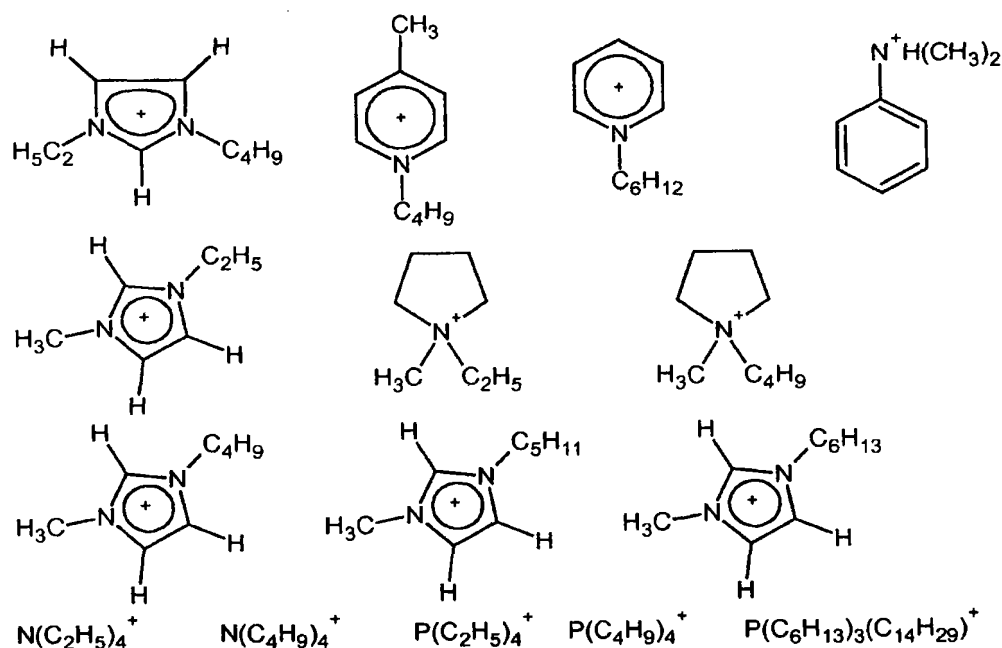
[0055] -F, -Cl, -Br, -I, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅, -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃, -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -SCH₃, SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂, -S(O)CH₃, -SO₂CH₃, -SO₂C₂H₅, -SO₂C₃H₇, -SO₂CH(CH₃)₂, -CH₂SO₂CH₃, -OSO₂CH₃, -OSO₂CF₃, -CH₂N(H)C₂H₅, C₂H₄N(H)C₂H₅, -CH₂N(CH₃)CH₃, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -N(CH₃)₂, -N(CH₃)C₃H₅, --N(CH₃)CF₃, O-C₄H₈-O-C₄H₉, -S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -OCF₃, -S(O)CF₃, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃, -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CF=CF, -C(CF₃)=CFCF₃, -CF₂CF=CFCF₃, -CF=CFN(CF₃)CF₃, -CFH₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆, -CH₂C₃F₇, -C(CFH₂)₃, -CHO, -C(O)OH, -CH₂C(O)OH, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -CH₂C(O)OCH₃, -CH₂C(O)C₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃,

[0056]



[0057] 根据本发明器件的优选实施方案, 有机阳离子 Kt⁺ 选自:

[0058]



[0059] 根据优选的实施方案,本发明的电解质,和在本发明的器件内包括的电解质,包括 10–80vol% 的式 (I) 的离子液体。优选地,电解质包括 15–50vol%,更优选 20–45vol%,和最优选 30–40vol% 的式 (I) 的离子液体。对于本发明来说,以体积给出的百分数是指在 25°C 下的体积。若给定的化合物或组合物在这一温度不是液体,则在可测定体积时的最低温度下,典型地在该化合物或组合物的熔点下测量体积。

[0060] 电解质中的其他组分是一种或数种另外的离子液体、溶剂、碘和其他,正如以下进一步描述的。

[0061] 优选地,若电解质是含两种离子液体的二元体系,则它包括 90–20vol%,优选 85–50vol%,更优选 80–55vol%,和最优选 70–60vol% 的另外的离子液体与以上所述的各种用量存在的式 (I) 的离子液体。在这一段落内的百分数结合以上式 (I) 的离子液体的百分数因此相对于电解质内存在的全部离子液体 (= 100vol%) 来表达。通常以下所述的进一步的任选的组分,例如具有不共享电子对的含 N 化合物、碘、溶剂、聚合物和纳米颗粒的用量例如不考虑在其内。

[0062] 表明含以上所述百分数的两种离子液体的二元体系是尤其有利的。这些电解质在染料敏化的太阳能电池内显示出最大的短路电流和光电转化效率。

[0063] 根据优选的实施方案,本发明的电解质包括式 I 的离子液体和至少一种另外的离子液体。类似地,在优选的实施方案中,本发明器件中的电解质包括另外的离子液体。含两种离子液体的混合物的电解质是二元电解质,含三种离子液体的混合物的那些电解质是三元电解质。本发明因此包括例如二元和三元电解质,和还具有更多离子液体的那些。

[0064] 根据本发明的电解质的优选实施方案,至少一种另外的离子液体包括氧化还原活性阴离子、氧化还原活性阳离子,或二者。对于本发明的目的来说,氧化还原活性离子是可在电极处经历氧化和 / 或还原反应的离子。

[0065] 根据本发明的优选实施方案,电解质包括另外的离子液体,作为阴离子,用碘。另外的离子液体中的阳离子可以选自含季氮原子的有机化合物,优选环状有机化合物。例如,

离子液体中的阳离子可以选自以上公开的有机阳离子,其中包括在式(I)内的 Kt^+ ,或选自吡啶 𪗇、咪唑 𪗇,三唑 𪗇,它们可被取代,正例如 EP1180774A2 中所公开的。

[0066] 当阴离子具有氧化还原活性时,至少一种另外的离子液体中的阳离子可以选自 EP0986079A2,从第 12 页开始并止于第 21 页第 30 行所示的阳离子。在这些页上所述的阳离子在此通过参考引入。

[0067] 另外的离子液体中的优选的阳离子是在 N1 和 / 或 N3 处被取代的咪唑 𪗇离子。取代基可彼此独立地选自(若存在两个的话)烷基、烷氧基、链烯基、炔基、烷氧基烷基、聚醚,和芳基,例如苯基。任何一个取代基包括 1-20,优选 1-10 个碳原子,和可以是直链、环状和 / 或支链,且可包括一个或更多个杂原子,其中所述取代基可以进一步被取代。

[0068] 当阴离子具有氧化还原活性时,另外的离子液体中的优选的咪唑 𪗇基阳离子是用 1,2 或更多个 C1-C10,优选 C1-C6 烷基取代的咪唑 𪗇离子。

[0069] 更优选咪唑 𪗇离子在 N1 和 N3 位置处被取代两次。

[0070] 另外的离子液体中的尤其优选的实例是 1-丙基 -3-甲基碘化咪唑 𪗇(PMII)、1-丁基 -3-甲基碘化咪唑 𪗇(BMII)、1-己基 -3-甲基碘化咪唑 𪗇(HMII)。

[0071] 可从文献中获得另外的离子液体的实例。例如,在 EP1180774A2 中始于第 22 页第 10 行和止于第 29 页第 16 行中公开的熔融盐特意在此通过参考引入。

[0072] 优选地,另外的离子液体是室温离子液体,这意味着它的熔点等于或低于 25°C 。

[0073] 如上所述,本发明包括三元离子液体。

[0074] 因此,在优选的实施方案中,本发明的电解质或在本发明的器件中使用的电解质包括仍然另外的离子液体,其中阴离子选自卤离子、多卤离子、含至少一种卤离子的复合阴离子 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 NO_3^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $-\text{N}(\text{CN})_2$ 、 $\text{C}(\text{CN})_3$ 、 NCS^- 、 RSO_3^- 和 R^1SO_4^- ,其中 R^1 选自氢,和具有 1-20 个碳原子的直链或支链的烷基或烷氧基。优选地,卤离子是 I^- 。再另外的离子液体中的其他合适的阴离子同样公开于上述参考文献的正文位置内且在此通过参考引入。

[0075] 在再另外的离子液体内的阳离子可如上所述针对另外的离子液体所选择。优选地,再另外的离子液体的熔点 $\leq 25^{\circ}\text{C}$ 。

[0076] 本发明中所使用的电解质优选包括碘 (I_2)。优选地,它包括 $0.005\text{--}7\text{mol}/\text{dm}^3$,更优选 $0.01\text{--}6.5\text{mol}/\text{dm}^3$,和最优选 $0.05\text{--}6\text{mol}/\text{dm}^3$ 的 I_2 。

[0077] 在优选的实施方案中,本发明的,和在本发明器件内存在的电解质进一步包括含有非共享电子对的氮原子的至少一种化合物。优选地,这一化合物在 pH8 不荷电。

[0078] 在 EP0986079A2 中始于第 2 页第 40-55 行和再次从第 3 页第 14 行延伸到第 7 页第 54 行中找到了这种化合物的实例,特意通过参考引入。

[0079] 优选地,在分子内含具有非共享电子对的氮原子的化合物选自 EP1507307A1 第 5 页第 27-29 行所公开的那些。

[0080] 一般地,具有不共享电子的 N-原子的化合物的优选实例是 N-烷基取代的苯并咪唑。优选地,取代基是 C1-C6 烷基,或 C6-C14 芳基,优选烷基。优选地,烷基选自甲基、乙基、丙基和丁基。进一步的取代基,例如烷基或芳基可在别处存在和尤其在苯并咪唑的 C2 位置上存在。

[0081] 具有不共享电子对的化合物的尤其优选的实例包括 N- 甲基苯并咪唑 (NMBI)、N- 乙基苯并咪唑、N- 丙基苯并咪唑、N- 丁基苯并咪唑、N- 己基苯并咪唑、1- 甲基-2- 苯基苯并咪唑和 / 或 1,2- 二甲基苯并咪唑。

[0082] 根据一个实施方案,本发明的或存在于本发明器件内的电解质包括小于 50vol% 的有机溶剂。优选地,电解质包括小于 40%,更优选小于 30%,仍更优选小于 20%,和甚至小于 10%的有机溶剂。最优选,电解质包括小于 5%的有机溶剂。例如,它基本上不含有机溶剂。百分数以在室温 (RT = 25°C) 下的体积为基础表达。

[0083] 本发明电解质的重要且预料不到的优点是,可降低有机溶剂的用量和甚至完全省去有机溶剂。在敏化的太阳能电池中,有机溶剂基电解质的封装、蒸发和泄漏是主要的问题,且使得商业利用这些器件尚不可行。因此,进行了许多努力替代电解质中的挥发性有机溶剂。然而,不含溶剂的离子液体通常太粘稠。另一方面,在采用固态电解质的情况下,光电性能没有足够高到与有机溶剂基电解质竞争的程度。

[0084] 有机溶剂(若按照以上所述,小量地存在的话)可选自文献,例如 EP0986079A2 第 8 页第 34-49 行和再次在第 9 页第 1-33 行中公开的那些。溶剂还公开于 EP1180774A2 第 29 页第 31-40 行中。然而,优选的溶剂是在 EP1507307A1 第 5 页第 53-58 行和第 6 页第 1-16 行中公开的那些。优选地,溶剂是烷氧基烷腈溶剂。因此,烷氧基是 C1-C8,优选 C1-C4 烷氧基,和烷烃是 C1-C10 烷烃,优选 C2-C6 烷烃。优选地,溶剂(若存在的话)是 C1-C4 烷氧基丙腈,例如 3- 甲氧基丙腈。

[0085] 若溶剂存在于本发明的电解质内且包括在本发明的器件内,则可进一步包括聚合物作为胶凝剂,其中该聚合物例如是聚偏氟乙烯 (PVDF),聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF+HFP),聚偏氟乙烯-六氟丙烯-一氯三氟乙烯 (PVDF+HFP+CTFE) 共聚物, nafion, 聚环氧乙烷,聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯腈,聚丙烯,聚苯乙烯,聚丁二烯,聚乙二醇,聚乙烯吡咯烷酮,聚苯胺,聚吡咯,聚噻吩,及其衍生物。添加这些聚合物到电解质中的目的是使液体电解质成为半固体或固体电解质,从而改进溶剂的保留率,特别是在老化过程中的溶剂保留率。

[0086] 本发明的和包括在本发明器件内的电解质可进一步包括金属氧化物纳米颗粒,例如 SiO₂ 或 TiO₂ 或 Al₂O₃ 或 MgO 或 ZnO,它们也能增加坚实性并因此增加溶剂保留率。

[0087] 在本发明的优选实施方案中,电化学和 / 或光电器件是光电电池,电化学电池,例如锂离子电池和 / 或电容器,发光器件,电致变色或光致变色器件,电化学传感器和 / 或生物传感器。电化学器件可以是电化学显示器或电化学电容器,例如超级电容器。电容器可以是双层电容器。

[0088] 关于电致变色和 / 或光致变色器件,根据特别的实施方案,本发明涉及电化学器件,例如在 US6426827 中公开的那些,其改进在于这一参考文献中的器件内的电解质包括本发明所定义的离子液体。因此,本发明包括含至少两个电极的体系,其中任何一个电极可以是透明或不透明的,和至少一个电极将变化颜色,这取决于 (I) 在两个电极之间施加的电压,(II) 体系暴露于其下的光的强度;(III) (I) 和 (II) 的结合影响。本发明的器件也包括在这一参考文献(在此通过参考全部引入)中公开的电致着色体系的进一步的子组。实例是在这一参考文献中公开的各种电致着色、动态光电着色和永久光电着色体系。

[0089] 在进一步优选的实施方案中,器件是染料或量子点敏化的太阳能电池。在例如

US6861722 中公开了量子点敏化的太阳能电池。在染料敏化的太阳能电池中,使用染料吸收太阳光,转化成电能。在 EP0986079A2、EP1180774A2 和 EP1507307A1 中公开了染料的实例。

[0090] 根据优选的实施方案,若本发明的器件是太阳能电池,则它包括半导体、权利要求 1-8 的电解质和对电极。根据本发明的优选实施方案,半导体基于选自下述的材料:Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、GaP、InP、GaAs、CdTe、CuInS₂ 和 / 或 CuInSe₂。优选地,半导体包括中孔表面,从而增加被染料任选地覆盖并与电解质接触的表面。优选地,半导体存在于玻璃载体或塑料或金属箔上。优选地,载体具有导电性。

[0091] 本发明的器件优选包括对电极。例如,在玻璃(分别为 FTO- 或 ITO- 玻璃)上的氟掺杂的氧化锡或锡掺杂的氧化铟用 Pt 或碳或聚(3,4- 亚乙基二氧噻吩)(PEDOT) 涂布。

[0092] 通过用本发明的电解质简单地替代现有技术的电解质,本发明的器件可以与现有技术的相应器件一样地制造。例如,在染料敏化的太阳能电池情况下,在许多专利文献,例如 W091/16719(实施例 34 和 35) 中,而且在科技文献,例如 Barbé, C. J., Arendse, F.; Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., **Grätzel**, M. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 3157; 和 Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R., **Grätzel**, M. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336 中公开了器件的组装。

[0093] 优选地,敏化的半导材料充当光阳极。优选地,对电极是阴极。

[0094] 本发明提供制备光电电池的方法,该方法包括下述步骤:使本发明的离子液体与半导体表面接触,所述表面用敏化剂任选地涂布。优选地,半导体选自以上给出的材料,和敏化剂优选选自以上所述的量子点和 / 或染料。

[0095] 优选地,离子液体以本发明的电解质形式使用。它可简单地倾倒在半导体上。优选地,通过对电极内的孔隙,在电池的内腔内产生真空,和添加电解质,将离子液体施加到已经含对电极的完工器件上,正如在 Wang, P. 等人的参考文献, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336 中公开的。

[0096] 在没有限制本发明范围的情况下,通过下述实施例阐述本发明。

[0097] 实施例

[0098] 实施例 1: 离子液体、电解质和扩散系数

[0099] 离子液体 EMIB(CN)₄(1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓四氰基硼酸盐) 获自德国 Merck。其合成进一步公开在 W02004/072089 第 18 页实施例 9 中。EMIB(CN)₄ 的粘度在 20°C 下为 19.8cP。

[0100] 二元离子液体,“电解质 A”由在 PMII(1- 甲基 -3- 丙基咪唑鎓) 碘化物和 EMIB(CN)₄(体积比 13 : 7) 的混合物内的 0.2M I₂、0.5M NMBI(N- 甲基苯并咪唑) 和 0.1M 胍鎓硫代氰酸盐(GuNCS) 组成。PMII 根据 **Bonhôte**, P. 等人, Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178 来制备。

[0101] 为了比较,使用在 PMII 内的 0.2M I₂、0.5NMBI 和 0.1M GuNCS 制备另一种二元离子液体电解质 B。

[0102] 根据 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 第 2 版; Weinheim, 2001 中所述, 测量碘化物和三碘化物的扩散系数。根据方程式 $I_{ss} = 4ncaFD_{app}$ 计算的碘化物和三碘化物的扩散系数分别是 $4.08 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-2}$ 和

$3.42 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。三碘化物的扩散系数是纯 PMII 基电解质内的扩散系数的 1.8 倍。假设这归因于二元离子液体电解质 A 较低的粘度。采用 Pt 超微电极,使用 Pt 箔作为对电极,测量电解质 A 的阳极和阴极稳态电流 (I_{ss})。图 1 中示出了在 20 mV s^{-1} 的扫描速度下,电解质 A 的稳态伏安曲线。

[0103] 可看出,含四氰基硼酸盐和有机阳离子的电解质具有良好的电解质性能和相当高的碘化物与三碘化物扩散系数。

[0104] 实施例 2:制备染料敏化的太阳能电池

[0105] 根据 Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R. Grätzel M., Enhance the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells by Co-Grafting Amphiphilic Sensitizer and hexadecylmalonic Acid on TiO_2 Nanocrystals (提高染料敏化的太阳能电池的性能, B. 在 TiO_2 纳米晶体上共接枝两性敏化剂和十六烷基丙二酸) M. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336, 尤其第 14337 页中所公开的,制备双层中孔 TiO_2 电极,以便获得由双层结构组成的光阳极,其中透明层 (20 纳米的颗粒) 和散射层 (400 纳米的颗粒) 的厚度分别为 6.8 微米和 4 微米。

[0106] 烧结电极,并在室温下,通过在染料溶液内浸渍 14 小时用 Z-907Na 染料,涂布该电极,正如以上在相同的参考文献中公开的 (在 Wang Peng, Wenger B, Humphry-Baker R., Teuscher J, Kantelehr W, Mezger J, Stoyanov E, V, Zakeeruddin Shaik M 和 Grätzel M.; Charge separation and efficient light energy conversion in sensitized mesoscopic solar cells based on binary ionic liquids (在基于二元离子液体的敏化中孔太阳能电池内的电荷分离和有效的光能转化). J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 6850 中公开了在乙腈和叔丁醇, $v : v = 1 : 1$ 内的 $300 \mu \text{M}$ Z-907Na)。

[0107] 如以上的参考文献所公开的,用热镀铂 (platinized) 导电玻璃电极组装染料敏化的太阳能电池,所述电极通过 35 微米厚的 Bynel 热熔环 (DuPont, USA) 隔开,且通过加热密封。使用真空泵,用电解质 A 和电解质 B 填充内部空间,分别生产器件 A 和 B。通过加热,用 Bynel 片材和薄的玻璃覆盖物密封在对电极玻璃基底上用喷砂钻制造的注入电解质的孔隙。

[0108] 实施例 3:染料敏化的太阳能电池的特征

[0109] 通过使用 Keithley 型号 2400 数码光源仪 (sourceter) (Keithley, USA),在所施加的外部电位偏压 (potential bias) 下,获得电池的电流-电压曲线和入射光子电流转化效率 (IPCE) 的测量值,正如以上引证的 Wang 等人的 J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336 中所报道的。

[0110] 图 2 中示出了在 AM-1.5 全太阳光照明下测量的基于 Z-907Na 敏化剂和电解质 A 的器件 A 的光电流-电压曲线。

[0111] 器件 A 的光电流作用光谱 (图 2 的插图) 表明入射光子电流转化效率 (IPCE) 在 530nm 下接近于 80%。下表 1 中示出了在各种光强下,器件 A 和 B 的详细光电转化效率。

[0112] 表 1:在不同光强下,器件 A 和 B 的光电参数

[0113]

电解质	在不同光强下的 η (%)		
	1.0sun	0.5sun	0.3sun
A	6.4	7.1	7.3
B	5.8	6.3	6.5

[0114] 在 50 和 30mW cm^{-2} 的较低光辐照和室温下, 器件 A 的光电转化效率分别为 7.1% 和 7.3%。

[0115] 通常发现具有电解质 A 的器件 A 得到较高的光电流密度和优于具有电解质 B 的器件的转化效率 (表 1)。在没有束缚于理论的情况下, 可通过电解质 A 的低粘度来解释这些改进的数值。

[0116] 下表 2 中示出了在 AM-1.5 全太阳光照明条件下, 但在不同温度下器件 A 的详细光电参数。这些参数是短路光电流密度 (J_{sc})、占空因子 (FF)、开路光电压 (V_{oc}) 和光电转化效率 (η)。

[0117] 表 2: 在不同温度下器件 A 的光电参数

[0118]

温度	J_{sc}	FF	V_{oc}	η
RT(25°C)	12.70	0.704	715.9	6.40
40°C	13.11	0.721	678.2	6.42
60°C	13.33	0.716	644.5	6.15
80°C	13.06	0.709	623.1	5.77

[0119] 实施例 4: 本发明的电化学器件的长期稳定性

[0120] 在高温 (80°C) 下在暗处, 和在 60°C 光吸收下, 对基于两性染料 (Z907Na) 及含 EMIB(CN)₄ 的电解质 A 的根据以上的器件 A 制备的染料敏化的器件进行长期稳定性研究。

[0121] 在暗处, 在 80°C 下老化太阳能电池。在老化电池的每一次测量之前, 在可见光下 (AM 1.5) 在 60°C 下照射该电池 1 小时。

[0122] 图 3 中示出了在 80°C 在暗处老化过程中的这些参数 (J_{sc} , V_{oc} , FF, η) 的详细结果。可看出在老化工艺过程中占空因子增加, 这可归因于 Pt 较好的电催化活性或者电解质与对电极之间的较好接触。在热老化过程中, 短路电流密度和开路电压下降, 分别为 1mA cm^{-2} 和 50mV。这些损失通过 FF 增加 5% 来部分补偿, 因此即使在 80°C 下老化 1000 小时之后, 器件 A 总的光电效率保持大于起始值的 90%。这是首次采用长时间段地暴露于 80°C 下的二元离子液体电解质, 获得这样优良的染料敏化太阳能电池的稳定性。

[0123] 这些结果可能有助于光电和 / 或光化学器件的科学研究和工业应用, 特别是其中人们仅仅可使用离子液体电解质的那些应用。

[0124] 另外, 在太阳模拟器内, 在 100mW cm^{-2} , 在 60°C 下对器件 A 进行加速试验。用 50 微米厚的聚酯膜作为 UV 截止过滤器 (最多 400 纳米) 覆盖该电池。根据图 5 可看出, 在光吸收过程中短路电流密度 (0.55mAcm^{-2}) 和开路电压 (50mV) 存在小的下降和 FF 得到改进 (5%)。

[0125] 总之, 当长时间段地暴露于 60°C 下时, 该器件显示出优良的光稳定性: 甚至在 60°C 下光吸收 1000 小时之后, 器件的光电转化效率保持大于起始值的 90% 的稳定性。

[0126] 实施例 5 :电化学阻抗光谱 (EIS)

[0127] 根据 Bisquert, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 5360 ; Fabregat-Santiago, F. , Bisquert, J. , Garcia-Belmonte, G. , Boschloo, G. , Hagfeldt, A. Solar Energy Materials & Solar Cells 2005, 87, 117 ; 和 Wang, Q, Moser, J. E. , Grätzel, M. J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 14945 中公开的工序, 进行 EIS。

[0128] EIS 允许研究光电化学界面变化, 以便理解在实施例 2 的太阳能电池的老化工艺过程中光电参数的变化。典型的 EIS 光谱在 Nyquist 曲线中显示出三个半圆或者在 Bode 相角图中显示出三个特征频率峰, 如图 4 所示。按照频率增加的顺序, 这些特征分别归因于在电解质内的 Nerhst 扩散、在 TiO_2 / 电解质界面处的电子转移和在对电极处的氧化还原电荷转移。图 4A 和 4B 示出了在 80°C 下老化 1000 小时之前和之后在 -0.70V 的偏压下, 在暗处测量的器件 A 的 Nyquist 曲线和 Bode 相。显而易见的是, 中间频率的峰位置稍微偏移向高频 (图 4B), 这表明与新鲜制备的电池相比, 老化之后电子响应时间 (τ) 下降。在电池的热老化过程中, 电子响应时间的变化随 V_{oc} 下降 50mV 而变化。

[0129] 新鲜制备和老化的电池的 EIS 数据表明 TiO_2 / 染料 / 电解质和 Pt/ 电解质的界面显示出良好的稳定性, 这导致获得稳定的光电性能。

[0130] 实施例 6 :电解质的优化

[0131] 为了测定在本发明的电解质内式 (I) 的化合物的最佳量, 改变实施例 1 的电解质 A 内的离子液体的体积比, 并如上所述分析各变量的光电参数。

[0132] 图 6A 和 B 示出了在 x- 轴上在二元电解质内 PMII 的变化比, 而其余的体积由 $\text{EMIB}(\text{CN})_4$ 来提供, 以达到 $100\text{vol}\%$ 。如实施例 1 的电解质 A 所示, 列出了进一步的组分。

[0133] 图 6A 和 B 分别示出了在二元电解质内, 在约 $65\text{vol}\%$ 的 PMII 和因此在约 $35\text{vol}\%$ 的 $\text{EMIB}(\text{CN})_4$ 下, 短路电流和转化效率在最佳值下。

[0134] 实施例 7 :电致变色器件 (1)

[0135] 在这一实施例中, 为了控制光的透射, 采用外部电流 - 电压源, 制备透明的电致变色器件。

[0136] 该器件包括两个平行和透明的电极, 所述电极各自的载体来自于用掺杂氧化锡覆盖且通过接触点与外部电路相连的传导玻璃板。

[0137] 根据 US64262827, 在 SnO_2 传导玻璃上制备电致着色器件, 其中阴极由纳米晶体二氧化钛制成, 厚度为 7 微米, 它包括 N- 甲基 -N' - (3- 丙基磷酸酯) 联吡啶鎓的单层。阳极由无色的电化学涂布的聚 - 氰亚铁酸铁 (II) 制成, 后者根据 Itaya, Ataka 和 Toshima 在 J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 4767 中所述的方法电沉积。

[0138] 两个电极之间的空间 30 微米用由 1- 甲基 -3- 乙基咪唑鎓四氰基硼酸盐组成的溶液填充。通过可热融合的聚合物密封该电池。当在电极之间施加 1V 的电压时, 该体系在 600nm 下的吸收率在 2 秒内从 0 变到 1.5, 外观从透明无色变化为深蓝色。在相同的时间间隔内该过程是可逆的。

[0139] 实施例 8 :电致变色器件 (2)

[0140] 采用由厚度为 7 微米的纳米晶体二氧化钛形成的阴极制备进一步的电致变色器件, 其中所述阴极在位于电致着色电池内部的表面上用不透明和白色金红石形式的微晶二氧化碳层涂布。阳极由锌板形成。电极之间的溶液含有在 1- 甲基 -3- 乙基咪唑鎓四氰基

硼酸盐内的浓度为 0.2M 的氯化锌。当在电极之间施加的电压从 0 升高到 1V 时,在 2 秒内该体系从通过反射的白色外观变化到通过反射的蓝色外观。在相同的时间段内该过程是可逆的。若两个电极短路相连,则该体系为蓝色,热动力学最稳定的状态,且锌的氧化还原电势低于在这些条件下的 viologen electrochromophoric 基团。不管该体系是着色还或无色状态,当电路开放时,这一状态将持续数小时。

[0141] 实施例 7 和 8 因此表明式 (I) 的化合物,亦即 1- 甲基 -3- 乙基咪唑鎓四氰基硼酸盐在电致着色器件内的用途。

[0142] 实施例 9 :双电层电容器

[0143] 根据 US7110243 的实施例 1,制备双电层电容器,其中使用 50vol% 1- 甲基 -3- 乙基咪唑鎓四氰基硼酸盐和 50vol% 乙腈溶剂的电解质替代在所述实施例中使用的碳酸亚丙酯和 γ - 丁内酯基电解质。在 US7110243 的图 1 中示出了这种双层电容器的结构。获得功能电容器。

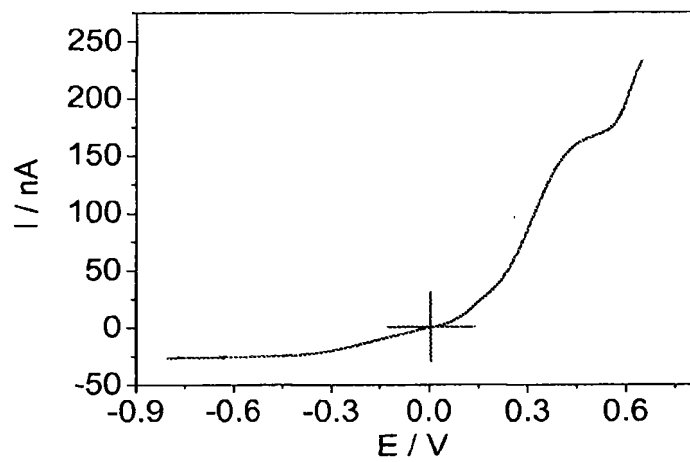


图 1

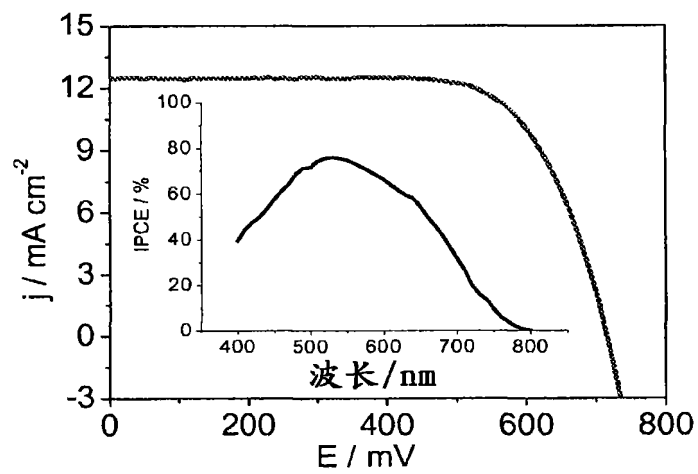


图 2

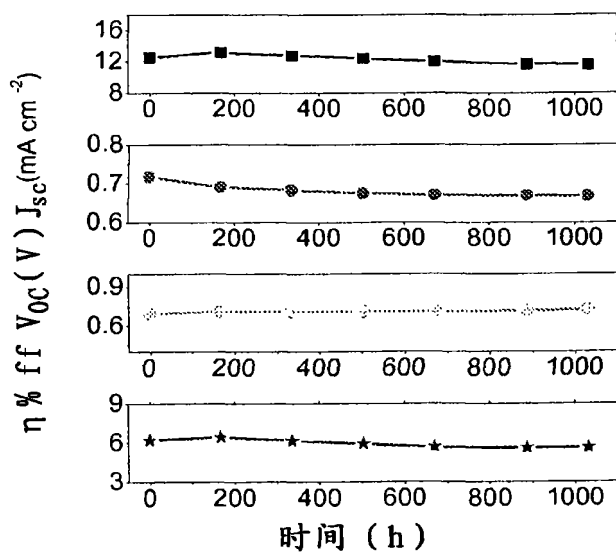


图 3

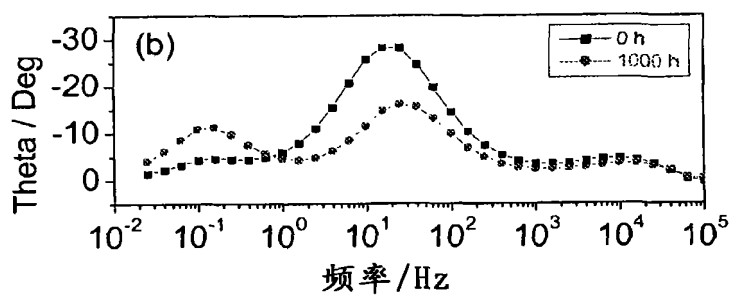


图 4A

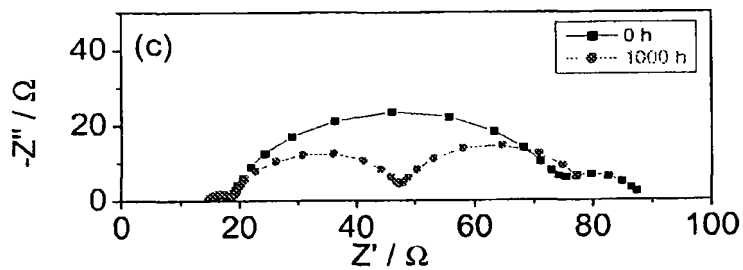


图 4B

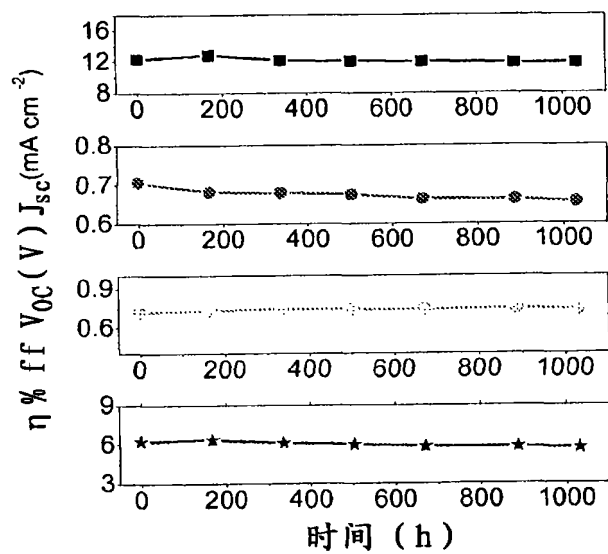


图 5

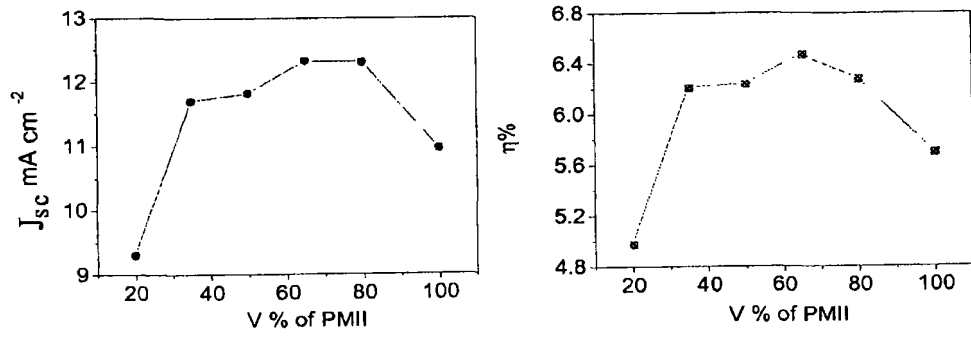


图 6A 和 B