

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2012 (04.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/130801 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01G 9/20 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/055327
- (22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2012 (26.03.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
11160619.0 31. März 2011 (31.03.2011) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FIGGEMEIER, Egbert** [DE/DE]; Landrat-Trimborn Str. 58, 42799 Leichlingen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL WITH NITROGEN-DOPED CARBON NANOTUBES

(54) Bezeichnung : FARBSTOFFSENSIBILISIERTE SOLARZELLE MIT STICKSTOFFDOTIERTEN KOHLENSTOFFNANORÖHREN

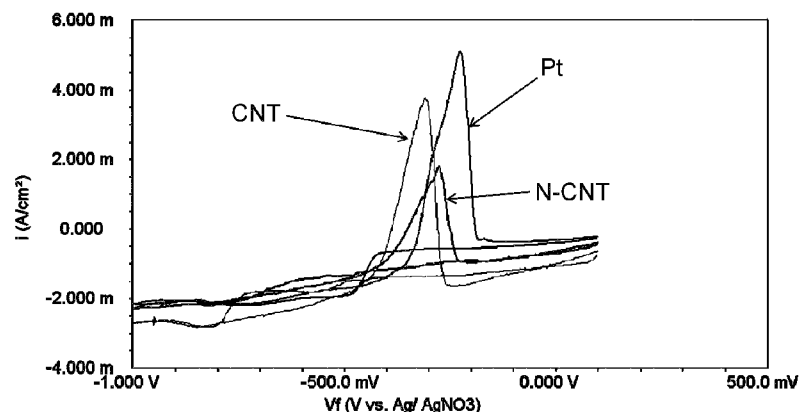


FIG. 1

(57) Abstract: A dye-sensitized solar cell comprises a metal oxide electrode, a mating electrode which faces the metal oxide electrode, and an electrolyte which is arranged between the metal oxide electrode and the mating electrode, wherein the metal oxide electrode comprises a dye which is located on it and the electrolyte comprises an electrochemical redox couple. Furthermore, nitrogen-doped carbon nanotubes (N-CNT) are arranged between the metal oxide electrode and the mating electrode and the mating electrode makes electrical contact with said nitrogen-doped carbon nanotubes. The invention also relates to a method for obtaining electrical energy by means of dye-sensitized solar cells according to the invention, and to the use of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalysts in the reaction of an electrochemical redox couple, in particular the redox couple I^-/I_3^- .

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2012/130801 A1

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle umfasst eine Metalloxydelektrode, eine Gegenelektrode, welche der Metalloxydelektrode zugewandt ist und einen zwischen der Metalloxydelektrode und der Gegenelektrode angeordneten Elektrolyten, wobei die Metalloxydelektrode einen hierauf befindlichen Farbstoff umfasst und der Elektrolyt ein elektrochemisches Redoxpaar umfasst. Weiterhin sind zwischen der Metalloxydelektrode und der Gegenelektrode stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren (N-CNT) angeordnet, welche mit der Gegenelektrode elektrisch kontaktiert sind. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Gewinnung von elektrischer Energie mittels erfindungsgemäßer farbstoffsensibilisierter Solarzellen und die Verwendung von stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren als Katalysator in der Reaktion eines elektrochemischen Redoxpaares, insbesondere des Redoxpaares I/I_3^- .

Farbstoffsensibilisierte Solarzelle mit stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren

Die vorliegende Erfindung betrifft eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle, umfassend eine Metalloxydelektrode, eine Gegenelektrode, welche der Metalloxydelektrode zugewandt ist und einen zwischen der Metalloxydelektrode und der Gegenelektrode angeordneten Elektrolyten, wobei
5 die Metalloxydelektrode einen hierauf befindlichen Farbstoff umfasst und der Elektrolyt ein elektrochemisches Redoxpaar umfasst. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Gewinnung von elektrischer Energie mittels erfindungsgemäßer farbstoffsensibilisierter Solarzellen und die Verwendung von stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren als Katalysator in der Reaktion eines elektrochemischen Redoxpaares.

10 Eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle oder Grätzel-Zelle ("dye-sensitized solar cell" oder "dye-sensitized nanocrystalline solar cell") ist im Wesentlichen aus zwei Elektroden aufgebaut, zwischen welchen ein photoelektrochemischer Prozess zur Gewinnung von Elektrizität abläuft. Ein wichtiger Bestandteil dieser Solarzelle ist die Gegenelektrode, an welcher ein Redoxpaar (I^-/I_3^-) zur Erhaltung des Prozesses reduziert wird. Darüber hinaus sollte diese Gegenelektrode einen
15 effizienten Katalysator für diese Redoxreaktion beinhalten. Üblicherweise ist dieser ein edelmetallbasierte Katalysator wie zum Beispiel ein metallischer Platin-Katalysator. Der Einsatz von Edelmetallen ist jedoch immer mit hohen Kosten verbunden, so dass Alternativen hierzu gewünscht sind.

EP 2 061 049 A2 erwähnt in einer Ausführungsform der dort beschriebenen
20 farbstoffsensibilisierten Solarzelle, dass deren zweite Elektrode ein leitfähiges Substrat umfasst, welches mit einer Platinschicht und/oder mit einer Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren beschichtet ist. Die farbstoffsensibilisierte Solarzelle selbst umfasst eine erste Elektrode und eine der ersten Elektrode zugewandte zweite Elektrode mit einer zwischen der ersten und der zweiten Elektrode befindlichen Elektrolytschicht. Die erste Elektrode beinhaltet eine transparente und poröse leitende
25 Schicht und eine Schicht von Halbleiteroxid-Nanopartikeln in den Poren der transparenten porösen leitenden Schicht, welche der zweiten Elektrode zugewandt ist. Farbstoffmoleküle sind in die Nanopartikel-Halbleiteroxidschicht adsorbiert.

Hinweise auf die Funktion oder Vorteile der Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren werden in EP 2 061 049 A2 jedoch nicht gegeben.

30 EP 2 256 764 A2 offenbart eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle mit einem Elektrolyten frei von organischen Lösungsmitteln, welche zu sehr effizienter photoelektrischer Umwandlung in der Lage ist. Weiterhin offenbart diese Patentanmeldung einen neuen und praktischen Elektrolyten frei von organischen Lösungsmitteln für eine solche farbstoffsensibilisierte Solarzelle. Ein Elektrolyt, der frei von organischen Lösungsmitteln ist, enthält ein leitfähiges Kohlenstoffmaterial, Wasser und

- 2 -

eine anorganische Iodverbindung. Dieser Elektrolyt ist vorzugsweise ein quasi-fester Elektrolyt und das leitfähige Kohlenstoffmaterial im Elektrolyten weist vorzugsweise eine Oberfläche von 30 bis 300 m²/g auf. Gemäß dieser Patentanmeldung kann dann auf die Verwendung von Platin bei der Gegenelektrode verzichtet werden. In den Beispielen dieser Patentanmeldung wird eine
5 Handelsform von Leitruß als Kohlenstoffmaterial eingesetzt. Der höchste angegebene photochemische Wirkungsgrad ist 1,82%.

Angesichts dieser Nachteile im Stand der Technik hat sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe gestellt, eine Möglichkeit zur Verringerung oder Vermeidung des Einsatzes von teuren Edelmetallkatalysatoren in farbstoffsensibilisierten Solarzellen bereitzustellen, welche einen
10 höheren Wirkungsgrad als bislang beschrieben aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine farbstoffsensibilisierte Solarzelle, umfassend:

- eine Metalloxidelektrode;
- eine Gegenelektrode, welche der Metalloxidelektrode zugewandt ist; und
15 - einen zwischen der Metalloxidelektrode und der Gegenelektrode angeordneten Elektrolyten;

wobei die Metalloxidelektrode einen hierauf befindlichen Farbstoff umfasst und der Elektrolyt ein elektrochemisches Redoxpaar umfasst und wobei zwischen der Metalloxidelektrode und der Gegenelektrode stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren angeordnet sind, welche mit der
20 Gegenelektrode elektrisch kontaktiert sind.

Es wurde festgestellt, dass stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren die Reaktion des in der Solarzelle befindlichen elektrochemischen Redoxpaares, insbesondere des Redoxpaares Iodid/Triiodid katalysieren können und damit eine hohe Effizienz auch ohne ein Edelmetall als Katalysator erreicht werden kann.

25 Stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren (N-CNTs) sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Stickstoffatome umfassende Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und hierbei insbesondere solche, in deren Graphenlagen zusätzliche Stickstoffatome eingebaut sind. Weiterhin ist es beispielsweise möglich, dass stickstoffdotierte CNTs primäre, sekundäre, tertiäre und/oder quaternäre Aminogruppen aufweisen, welche direkt oder über weitere Molekülfragmente ("Spacer") an die
30 CNTs gebunden sind. Die Bindungszustände lassen sich mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie für die N1s-Linie erkennen. So erhält man bei einer Anregung mit monochromatischer Al K_α-Strahlung (1486,6 eV) Bindungsenergien zwischen 398 und 405 eV:

- 3 -

beispielsweise für pyridinisch gebundenen Stickstoff eine Bindungsenergie von 398,7 +/- 0,2 eV, für pyrrolisch gebundenen Stickstoff eine Bindungsenergie von 400,7 eV, für quaternär gebundenen Stickstoff eine Bindungsenergie von 401,9 eV. Die oxidierten Stickstoffgruppen sind in der N1s-Linie bei 403 bis 405 eV sichtbar.

- 5 Die stickstoffdotierten CNTs können in agglomerierter Form, in teilweise agglomerierter Form oder in desagglomerierter Form vorliegen.

Es sind einige Verfahren zur Herstellung von N-CNTs bekannt. Geeignete Kohlenstoffnanoröhren als Ausgangsmaterial sind insbesondere alle einwandigen oder mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren vom Zylinder-Typ (zum Beispiel gemäß US 5,747,161 und WO 86/03455
10 A1), Scroll-Typ, Multiscroll-Typ, Cup-stacked-Typ aus einseitig geschlossenen oder beidseitig offenen, konischen Bechern bestehend (zum Beispiel gemäß EP 0 198 558 A2 und US 7,018,601), oder mit zwiebelartiger Struktur. Bevorzugt sind mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren vom Zylinder-Typ, Scroll-Typ, Multiscroll-Typ und Cup-stacked-Typ oder deren Mischungen einzusetzen. Günstig ist es, wenn die Kohlenstoffnanoröhren ein Verhältnis von Länge zu
15 Außendurchmesser von ≥ 5 , bevorzugt ≥ 100 haben. Besonders bevorzugt sind als Kohlenstoffnanoröhren mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren mit einem durchschnittlichen äußeren Durchmesser von ≥ 3 nm bis ≤ 100 nm und einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser von ≥ 5 .

WO 2010/127767 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von graphitischen Kohlenstoffmaterialien, die pyridinische, pyrrolische und/oder quaternäre Stickstoffgruppen
20 mindestens an ihrer Oberfläche umfassen, ausgehend von Kohlenstoffnanoröhren, wobei die Kohlenstoffnanoröhren unter Stickstoffatmosphäre gemahlen werden.

DE 10 2007 062 421 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung stickstoffdotierter Kohlenstoffnanoröhrchen (NCNT), welches mindestens die Schritte umfasst:

- a. Fällern von mindestens einem Metall (M) aus einer Lösung eines Metallsalzes (MS) des
25 mindestens einen Metalls (M) in einem Lösungsmittel (L), erhaltend eine Suspension (S) umfassend einen Feststoff (F),
- b. Abtrennen und gegebenenfalls Nachbehandeln des Feststoffes (F) aus der Suspension (S), erhaltend einen heterogenen Metallkatalysator (K),
- c. Einleiten des heterogenen Metallkatalysators (K) in eine Wirbelschicht,
- 30 d. Reaktion mindestens eines Eduktes (E), das Kohlenstoff und Stickstoff umfasst, oder von mindestens zwei Edukten (E), wobei mindestens eines Kohlenstoff umfasst und mindestens eines

- 4 -

Stickstoff umfasst, in der Wirbelschicht an dem heterogenen Metallkatalysator (K), erhaltend stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren (N-CNT),

e. Austrag der stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren (N-CNT) aus der Wirbelschicht.

Beispiele für geeignete Metalloxydelektroden sind Elektroden aus Titandioxid, SnO_2 und/oder InO_3 .

- 5 Der Farbstoff kann direkt auf der Metalloxydelektrode angebunden oder aufgetragen sein. Es ist aber auch möglich, dass zwischen der Metalloxydelektrode und dem Farbstoff sich noch eine oder mehrere geeignete Zwischenschichten befinden. Die Metalloxydelektrode kann ganz oder teilweise in Partikel- oder Nanopartikelform vorliegen. Beispiele für Substrate, auf welchen die Metalloxydelektrode angeordnet sein kann, sind Indium-Zink-Oxid (IZO), Indium-Zinn-Oxid (ITO)
- 10 und/oder FTO, welches durch Dotierung von SnO_2 mit Fluor erhalten wird.

Die Gegenelektrode kann im einfachsten Fall ein elektrisch leitfähiges Material sein, auf welchem die stickstoffdotierten CNTs geträgert sind.

Der Elektrolyt kann ein wässriger oder nicht-wässriger Elektrolyt sein. Weiterhin ist es möglich, dass der Elektrolyt eine ionische Flüssigkeit umfasst.

- 15 Hinsichtlich des Farbstoffs sind zunächst keine Beschränkungen vorgesehen. So kann der Farbstoff ein Ru-basierter Metallkomplex und/oder einen organischen Farbstoff, insbesondere einen Farbstoff auswählt aus der Gruppe bestehend aus Azofarbstoffen, Oligoenen, Merocyaninen oder Mischungen von diesen sein.

- Das elektrochemische Redoxpaar ist ein reversibles Redoxpaar, dessen Redoxreaktion durch die stickstoffdotierten CNTs katalysiert wird. Nach einer Lichtabsorption durch den Farbstoff wird dieser angeregt und gibt unter Bildung einer oxidierten Form Elektronen in die (halbleitende) Metalloxydelektrode ab. Nach Durchlaufen eines elektrischen Stromkreises gelangen sie zur Gegenelektrode, wo sie, katalysiert durch die stickstoffdotierten CNTs, die oxidierte Form des Redoxpaares reduzieren. Die reduzierte Form des Redoxpaares steht dann zur Verfügung, um
- 25 Elektronen direkt oder indirekt an die oxidierte Form des Farbstoffs abzugeben.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Zusammenhang mit bevorzugten Ausführungsformen weiter beschrieben. Sie können beliebig kombiniert werden, sofern sich aus dem Zusammenhang nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

- In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Solarzelle umfasst das elektrochemische Redoxpaar eine anorganische Iodverbindung. Vorzugsweise ist das elektrochemische Redoxpaar das Redoxpaar I^-/I_3^- . Solche Redoxpaare lassen sich beispielsweise durch die Zugabe von Iodid, elementarem Iod, Iodat und/oder Periodat zum Elektrolyten erhalten.
- 30

- 5 -

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Solarzelle ist die Gegenelektrode frei von Metallen aus der Gruppe Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold. Der Begriff "frei von" beinhaltet im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Anwesenheit von technisch unvermeidlichen Spuren der genannten Metalle, welche unter
5 Umständen durch der Herstellung der CNTs mit eingeschleppt wurden. Auf jeden Fall beinhaltet die Gegenelektrode in dieser Ausführungsform keine makroskopischen Flächen dieser Metalle in elementarer Form, wie sie im Stand der Technik als zum Beispiel Platinelektroden anzutreffen sind.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Solarzelle sind die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren mit der Gegenelektrode verbunden. Die Verbindung kann beispielsweise
10 mechanisch oder mittels eines Bindemittels erfolgen. Vorzugsweise sind die stickstoffdotierten CNTs dann nicht mehr frei im Elektrolyten zwischen den beiden Elektroden angeordnet, sondern befinden sich nur noch an und im elektrischen Kontakt mit der Gegenelektrode.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Solarzelle weisen die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren einen Stickstoffgehalt von $\geq 0,1$ Atom-% bis ≤ 10 Atom-
15 % auf. Der Atomgehalt lässt sich mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie durch Integration der Signale für die N1s-Linie erkennen. Eine geeignete Anregung ist mit monochromatischer Al K_{α} -Strahlung (1486,6 eV). Bevorzugte Bereiche für den Stickstoffgehalt sind ≥ 1 Atom-% bis ≤ 8 Atom-% und ≥ 3 Atom-% bis ≤ 7 Atom-%. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn $\geq 50\%$ bis $\leq 100\%$ der Stickstoffatome in pyridinischer und/oder pyrrolischer Form vorliegen.

20 In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Solarzelle umfassen die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren pyridinische, pyrrolische und/oder quaternäre Stickstoffgruppen mindestens an ihrer Oberfläche. Wie bereits erwähnt lassen sich diese Gruppen durch ihre charakteristischen Signale für die N1s-Linie im Röntgen-Photoelektronenspektrum bei einer Anregung mit monochromatischer Al K_{α} -Strahlung (1486,6 eV) durch Bindungsenergien
25 zwischen 398 und 405 eV erkennen.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Solarzelle sind die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren durch ein Verfahren erhältlich, welches die folgenden Schritte umfasst:

- Fällen zweier Metallsalze (MS) der Metalle (M) Cobalt und Mangan, zusammen mit weiteren Komponenten (I) umfassend Magnesium und Aluminium in einem Lösungsmittel
30 (L) unter Erhalt einer Suspension (S) umfassend einen Feststoff (F);
- Abtrennen und gegebenenfalls Nachbehandeln des Feststoffs (F) aus der Suspension (S) unter Erhalt eines heterogenen Metallkatalysators (K) der Form $M^1:M^2:I^1O:I^2O$, in dem

- 6 -

M¹ Mangan ist und in einem Massenanteil von $\geq 2\%$ bis $\leq 65\%$ vorliegt,

M² Cobalt ist und in einem Massenanteil von $\geq 2\%$ bis $\leq 80\%$ vorliegt,

I¹O Al₂O₃ ist und in einem Massenanteil von $\geq 5\%$ bis $\leq 76\%$ vorliegt und

I²O MgO ist und in einem Massenanteil von $\geq 5\%$ bis $\leq 70\%$ vorliegt,

5 wobei sich die genannten Massenanteile zu $\leq 100\%$ addieren;

- Einleiten des heterogenen Metallkatalysators (K) in eine Wirbelschicht;

- Reaktion mindestens eines gasförmigen Eduktes (E), das eine stickstoffhaltige organische Verbindung umfasst, in der Wirbelschicht an dem heterogenen Metallkatalysator (K) bei Temperaturen zwischen 300 °C und 1600 °C unter Erhalt von stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren;

10

- Austragen der stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren aus der Wirbelschicht.

Vorzugsweise ist das Edukt (E), ausgewählt aus der Liste Acetonitril, Dimethylformamid, Acrylnitril, Propionsäurenitril, Buttersäurenitril, Pyridin, Pyrrol, Pyrazol, Pyrrolidin und/oder Piperidin.

15 Es ist weiterhin möglich, neben dem mindestens einen Edukt (E) ein weiteres Edukt zu verwenden, das keinen Stickstoff umfasst. Bevorzugt ist dieses weitere Edukt ausgewählt ist aus der Liste Methan, Ethan, Propan, Butan, oder/oder höhere Aliphaten, die unter den Bedingungen in der Reaktionszone gasförmig vorliegen, sowie Ethylen, Propylen, Buten, Butadien und/oder höhere Olefine, die unter den Bedingungen in der Reaktionszone gasförmig vorliegen, Acetylen, oder
20 aromatische Kohlenwasserstoffe, die unter den Bedingungen in der Reaktionszone gasförmig vorliegen. Weitere Gase umfassen bevorzugt Wasserstoff und/oder Inertgase. Inertgase umfassen bevorzugt Edelgase oder Stickstoff.

Die Zusammensetzung des Gemisches der in die Reaktionszone eingeleiteten Gase besteht üblicherweise aus 0-90 Vol.-% Wasserstoff, 0-90 Vol.-% eines Inertgases wie z. B. Stickstoff oder Argon und 5-100 Vol.-% des mindestens (E) in gasförmigem Aggregatzustand, bevorzugt 0-50
25 Vol.-% Wasserstoff, 0-80 Vol.-% eines Inertgases wie z. B. Stickstoff oder Argon und 10-100 Vol.-% des Eduktes (E) in gasförmigem Aggregatzustand, besonders bevorzugt 0-40 Vol.-% Wasserstoff, 0-50 Vol.-% eines Inertgases wie z. B. Stickstoff oder Argon und 20-100 Vol.-% des Eduktes (E) in gasförmigem Aggregatzustand.

- 7 -

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Solarzelle sind die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren durch ein Verfahren erhältlich, welches das Mahlen von Kohlenstoffnanoröhren unter Ammoniak-, Amin- und/oder Stickstoffatmosphäre umfasst. Als Amine kommen grundsätzlich primäre, sekundäre und tertiäre Amine in Betracht. Eine bevorzugte Variante hierbei beinhaltet das Mahlen der CNTs unter einer unter Stickstoffatmosphäre mit einem Anteil an Stickstoff von mindestens 90 Vol.-% in einer Planetenmühle für einen Zeitraum von vier bis acht Stunden unter Eintrag einer Energie von 500 kJ pro Gramm CNTs bis 2500 kJ pro Gramm CNTs.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Solarzelle ist der Farbstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Xanthenfarbstoffe wie Eosin-Y, Cumarinfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Cyananinfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Naphthalocyaninfarbstoffe, Porphyrinfarbstoffe, Polypyridin-Metallkomplexfarbstoffe, Ruthenium-Bipyridinfarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, Chinoniminfarbstoffe, Chinacridonfarbstoffe, Squariumfarbstoffe, Perylenfarbstoffe, Indigofarbstoffe, Polymethinfarbstoffe und/oder Riboflavinfarbstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Gewinnung von elektrischer Energie mittels farbstoffsensibilisierter Solarzellen, wobei die Solarzelle eine erfindungsgemäße Solarzelle ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren als Katalysator in der Reaktion eines elektrochemischen Redoxpaares, wobei das elektrochemische Redoxpaar eine anorganische Iodverbindung umfasst. Insbesondere ist das elektrochemische Redoxpaar das Redoxpaar I^-/I_3^- .

Ohne hierauf beschränkt zu sein, wird die Erfindung anhand des nachfolgenden Beispiels weiter erläutert.

Beispiel: Beeinflussung des Redoxpotentials des Redoxpaares I^-/I_3^-

Das Reduktionspotential des Redoxpaares I^-/I_3^- ist ein entscheidender Einflussfaktor für die Effizienz der farbstoffsensibilisierten Solarzelle. Je positiver das Reduktionspotential ist, desto höher ist die Effizienz der Solarzelle, da die Potentialdifferenz zwischen der Gegenelektrode und dem Fermi-Niveau des Halbleiters über die Leerlaufspannung (V_{OC} – open circuit voltage) entscheidet.

Die Reduktion I^-/I_3^- ist ein komplexer chemischer Prozess, welcher den Einsatz von Katalysatoren für eine wirksame Solarzelle notwendig macht. Um das Potential von N-CNTs als Katalysator

- 8 -

einschätzen zu können, wurden vergleichend die Reduktionspotentiale von I^-/I_3^- in Acetonitril durch Voltammetrie mit verschiedenen Elektroden bestimmt.

Die benutzten N-CNTs wurden durch Elektronenspektroskopie (ESCA) charakterisiert und enthielten 6,5 Atom-% Stickstoff. Von diesen 6,5 Atom-% Stickstoff lagen 75% in pyridinischer
5 beziehungsweise pyrolischer Form und 25% in nicht-aromatischer Form vor.

Die Ergebnisse sind in FIG. 1 dargestellt. Beim Vergleich der verschiedenen Elektrodenmaterialien zeigt sich eine sehr deutliche Abhängigkeit des Reduktionspotentials. Dabei ist zu beobachten, dass das Reduktionspotential bei der Verwendung von N-CNTs (-277 mV vs. Ag/AgNO₃) erfindungsgemäß deutlich weniger negativ ist als bei CNT-basierten Elektroden (-309 mV vs.
10 Ag/AgNO₃) jedoch noch negativer als bei einer Pt-Elektrode (-228 mV vs. Ag/AgNO₃).

Patentansprüche

1. Farbstoffsensibilisierte Solarzelle, umfassend:

- eine Metalloxidelektrode;
 - eine Gegenelektrode, welche der Metalloxidelektrode zugewandt ist; und
- 5 - einen zwischen der Metalloxidelektrode und der Gegenelektrode angeordneten Elektrolyten;

wobei die Metalloxidelektrode einen hierauf befindlichen Farbstoff umfasst und der Elektrolyt ein elektrochemisches Redoxpaar umfasst,

dadurch gekennzeichnet, dass

- 10 zwischen der Metalloxidelektrode und der Gegenelektrode stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren angeordnet sind, welche mit der Gegenelektrode elektrisch kontaktiert sind.
2. Solarzelle gemäß Anspruch 1, wobei das elektrochemische Redoxpaar eine anorganische Iodverbindung umfasst.
3. Solarzelle gemäß Anspruch 2, wobei das elektrochemische Redoxpaar das Redoxpaar I^-/I_3^- ist.
- 15 4. Solarzelle gemäß Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Gegenelektrode frei von Metallen aus der Gruppe Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel, Palladium, Platin, Kupfer, Silber und Gold ist.
5. Solarzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren mit der Gegenelektrode verbunden sind.
- 20 6. Solarzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren einen Stickstoffgehalt von $\geq 0,1$ Atom-% bis ≤ 10 Atom-% aufweisen.
7. Solarzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren pyridinische, pyrrolische und/oder quaternäre Stickstoffgruppen mindestens an ihrer Oberfläche umfassen.
- 25 8. Solarzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren durch ein Verfahren erhältlich sind, welches die folgenden Schritte umfasst:

- 10 -

- Fällen zweier Metallsalze (MS) der Metalle (M) Cobalt und Mangan, zusammen mit weiteren Komponenten (I) umfassend Magnesium und Aluminium in einem Lösungsmittel (L) unter Erhalt einer Suspension (S) umfassend einen Feststoff (F);
 - Abtrennen und gegebenenfalls Nachbehandeln des Feststoffs (F) aus der Suspension (S) unter Erhalt eines heterogenen Metallkatalysators (K) der Form $M^1:M^2:I^1O:I^2O$, in dem
 - 5 M^1 Mangan ist und in einem Massenanteil von $\geq 2\%$ bis $\leq 65\%$ vorliegt,
 - M^2 Cobalt ist und in einem Massenanteil von $\geq 2\%$ bis $\leq 80\%$ vorliegt,
 - I^1O Al_2O_3 ist und in einem Massenanteil von $\geq 5\%$ bis $\leq 76\%$ vorliegt und
 - I^2O MgO ist und in einem Massenanteil von $\geq 5\%$ bis $\leq 70\%$ vorliegt,
 - 10 wobei sich die genannten Massenanteile zu $\leq 100\%$ addieren;
 - Einleiten des heterogenen Metallkatalysators (K) in eine Wirbelschicht;
 - Reaktion mindestens eines gasförmigen Eduktes (E), das eine stickstoffhaltige organische Verbindung umfasst, in der Wirbelschicht an dem heterogenen Metallkatalysator (K) bei Temperaturen zwischen $300\text{ }^\circ\text{C}$ und $1600\text{ }^\circ\text{C}$ unter Erhalt von stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren;
 - 15 - Austragen der stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren aus der Wirbelschicht.
9. Solarzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren durch ein Verfahren erhältlich sind, welches das Mahlen von Kohlenstoffnanoröhren unter Ammoniak-, Amin- und/oder Stickstoffatmosphäre umfasst.
- 20 10. Solarzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Farbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Xanthenfarbstoffe wie Eosin-Y, Cumarinfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Cyananinfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Naphthalocyaninfarbstoffe, Porphyrinfarbstoffe, Polypyridin-Metallkomplexfarbstoffe, Ruthenium-Bipyridinfarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, Chinoniminfarbstoffe, Chinacridonfarbstoffe, Squariumfarbstoffe, Perylenfarbstoffe, Indigofarbstoffe, Polymethinfarbstoffe und/oder Riboflavinfarbstoffe.
- 25 11. Verfahren zur Gewinnung von elektrischer Energie mittels farbstoffsensibilisierter Solarzellen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Solarzelle eine Solarzelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 ist.

- 11 -

12. Verwendung von stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren als Katalysator in der Reaktion eines elektrochemischen Redoxpaares, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektrochemische Redoxpaar eine anorganische Iodverbindung umfasst.

13. Verwendung gemäß Anspruch 12, wobei das elektrochemische Redoxpaar das Redoxpaar I^-/I_3^- ist.

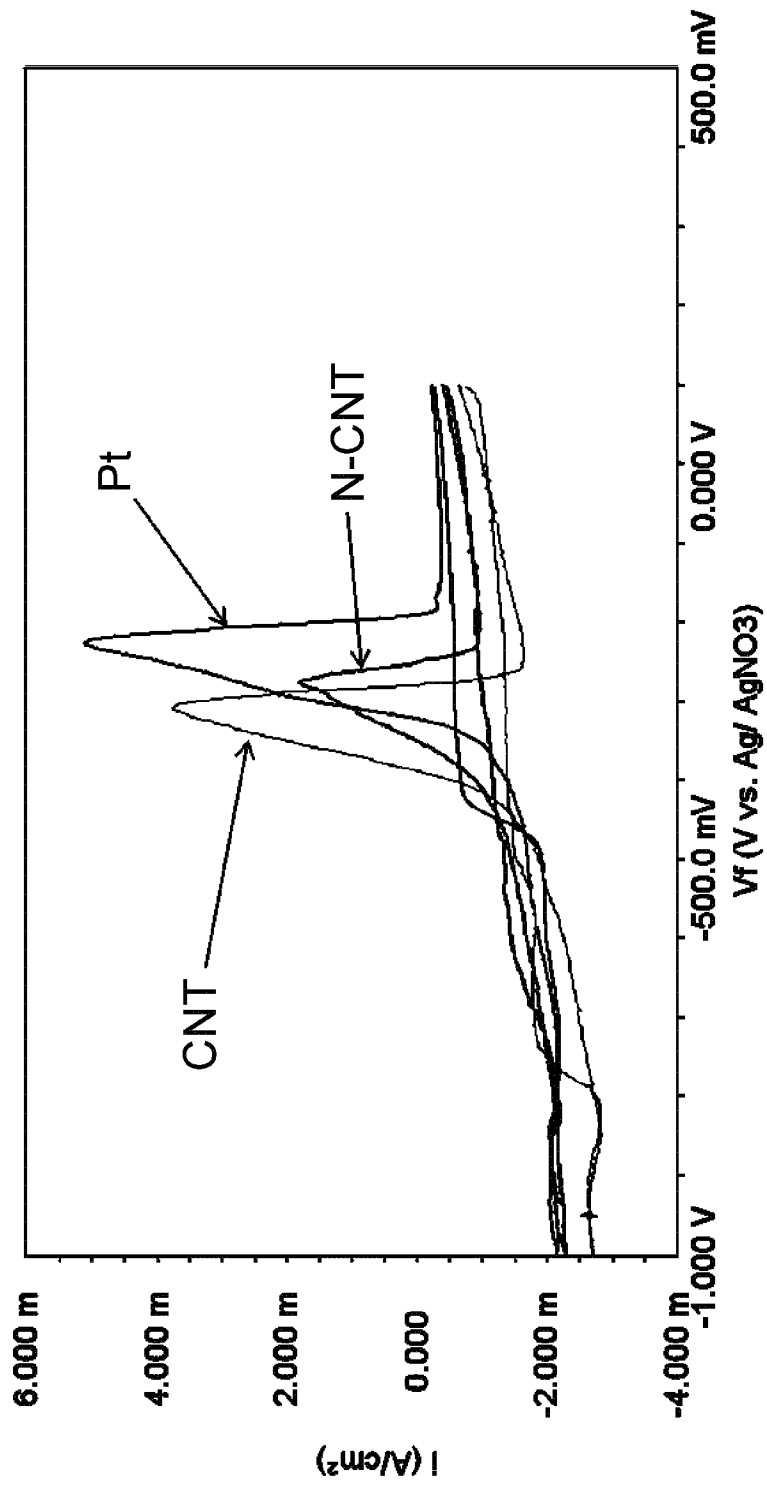


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/055327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01G9/20
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01G H01L
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	K. S. LEE, W. J. LEE, N.-G. PARK, S. O. KIM, J. H. PARK: "Transferred vertically aligne N-doped carbon nanotube arrays: use in dye-sensitized solar cells as counter electrode", CHEM. COMMUN., 4 March 2011 (2011-03-04), pages 4264-4266, XP002657760,	1-6,8-13
A	the whole document	7
A	DE 10 2007 062421 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]) 25 June 2009 (2009-06-25) cited in the application the whole document	6-8
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 25 April 2012	Date of mailing of the international search report 03/05/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Königstein, C
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/055327

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/000727 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; MAYNE MARTINE [FR]; PORTERAT DOMIN) 31 December 2003 (2003-12-31) the whole document	6-8
A	----- EP 1 653 549 A1 (FUJIKURA LTD [JP]) 3 May 2006 (2006-05-03) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/055327

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007062421 A1	25-06-2009	CN 101903289 A	01-12-2010
		DE 102007062421 A1	25-06-2009
		EP 2234920 A1	06-10-2010
		JP 2011506255 A	03-03-2011
		KR 20100100890 A	15-09-2010
		TW 200946451 A	16-11-2009
		US 2010276644 A1	04-11-2010
		WO 2009080204 A1	02-07-2009

WO 2004000727 A2	31-12-2003		
EP 1653549 A1	03-05-2006	AU 2004256669 A1	20-01-2005
		AU 2010235977 A1	11-11-2010
		EP 1653549 A1	03-05-2006
		EP 2234132 A2	29-09-2010
		EP 2234133 A2	29-09-2010
		JP 4579160 B2	10-11-2010
		KR 20060038992 A	04-05-2006
		TW I292225 B	01-01-2008
		US 2006174932 A1	10-08-2006
		US 2009253031 A1	08-10-2009
		US 2009293953 A1	03-12-2009
		WO 2005006482 A1	20-01-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01G9/20 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01G H01L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	K. S. LEE, W. J. LEE, N.-G. PARK, S. O. KIM, J. H. PARK: "Transferred vertically aligne N-doped carbon nanotube arrays: use in dye-sensitized solar cells as counter electrode", CHEM. COMMUN., 4. März 2011 (2011-03-04), Seiten 4264-4266, XP002657760, das ganze Dokument	1-6,8-13
A	----- das ganze Dokument	7
A	DE 10 2007 062421 A1 (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH [DE]) 25. Juni 2009 (2009-06-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- -/--	6-8
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. April 2012		03/05/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Königstein, C

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2004/000727 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; MAYNE MARTINE [FR]; PORTERAT DOMIN) 31. Dezember 2003 (2003-12-31) das ganze Dokument	6-8
A	----- EP 1 653 549 A1 (FUJIKURA LTD [JP]) 3. Mai 2006 (2006-05-03) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/055327

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102007062421 A1	25-06-2009	CN 101903289 A	01-12-2010
		DE 102007062421 A1	25-06-2009
		EP 2234920 A1	06-10-2010
		JP 2011506255 A	03-03-2011
		KR 20100100890 A	15-09-2010
		TW 200946451 A	16-11-2009
		US 2010276644 A1	04-11-2010
		WO 2009080204 A1	02-07-2009

WO 2004000727 A2	31-12-2003		
EP 1653549 A1	03-05-2006	AU 2004256669 A1	20-01-2005
		AU 2010235977 A1	11-11-2010
		EP 1653549 A1	03-05-2006
		EP 2234132 A2	29-09-2010
		EP 2234133 A2	29-09-2010
		JP 4579160 B2	10-11-2010
		KR 20060038992 A	04-05-2006
		TW I292225 B	01-01-2008
		US 2006174932 A1	10-08-2006
		US 2009253031 A1	08-10-2009
		US 2009293953 A1	03-12-2009
		WO 2005006482 A1	20-01-2005
