

(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
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/11702 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:
14/00, 4/96

H01M 4/04,

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/02723

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent
(DE, FR).

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. August 2000 (05.08.2000)

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(30) Angaben zur Priorität:

199 37 910.6

11. August 1999 (11.08.1999)

DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: MERMIGIDIS, Georg [GR/DE]; Rotkreuz-
trasse 4, 73479 Ellwangen/Jagst (DE).

(54) Title: ELECTRODE AND PHOTOELECTROCHEMICAL CELL WITH FOUR LAYERS, METHOD FOR PRODUCING A
PRINTABLE PASTE CONTAINING AN ELECTROLYTE AND/OR CARBON, AND ELECTRODE

(54) Bezeichnung: ELEKTRODE UND PHOTOELEKTROCHEMISCHE VIERSCHICHT-ZELLE SOWIE VERFAHREN ZUR
HERSTELLUNG EINER ELEKTROLYT- UND/ODER KOHLENSTOFFHALTIGEN, DRUCKFÄHIGEN PASTE UND ELEK-
TRODE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a printable paste containing an electrolyte and carbon, in particular
in the form of an electrode material for a counter-electrode containing an electrolyte, for a photoelectrochemical cell. Said method
consists of the following steps: preparing a solvent containing electrolytic salts and an electrolytic auxiliary; adding carbon black,
e.g. with a large surface and/or a conductive carbon black; adding graphite, e.g. with a very weak resistance, so as to produce a
suspension; stirring the solvent containing the carbon black and the carbon to produce a substantially homogeneous suspension;
treating the homogenised suspension with ultrasound to produce a thick, printable paste.

(57) Zusammenfassung: Offenbart wird ein Verfahren zum Herstellen einer elektrolyt-, kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste,
insbesondere als Elektrodenmaterial für eine elektrolythaltige Gegenelektrode für die photoelektrochemische Zelle, mit den Schrit-
ten: Bereitstellen eines Lösungsmittels, das Elektrolytsalze und Elektrolythilfsmittel enthält; Zusetzen von Ruß, z.B. mit großer
Oberfläche und/oder eines Leitfähigkeitsrußes und Zusetzen von Graphit z.B. mit sehr kleinem Widerstand, so daß eine Suspension
erzeugt wird; Rühren des den Ruß und den Kohlenstoff enthaltenden Lösungsmittels, so daß eine im wesentlichen homogene Sus-
pension erzeugt wird; Behandeln der homogenisierten Suspension mit Ultraschall, so daß eine druckfähige steife Paste entsteht.

WO 01/11702 A1

ELEKTRODE UND PHOTOELEKTROCHEMISCHE VIERSCHICHT-ZELLE SOWIE VERFAHREN ZUR
HERSTELLUNG EINER ELEKTROLYT- UND/ODER KOHLENSTOFFHALTIGEN, DRUCKFÄHIGEN
PASTE UND ELEKTRODE

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer elektrolyt- und oder kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste, insbesondere als Elektrodenmaterial für eine photoelektrochemische Zelle, ein Verfahren zum Herstellen einer Elektrode, insbesondere einer elektrolythaltigen Gegenelektrode einer photoelektrochemischen Zelle, sowie auf eine elektrolythaltige Elektrode und eine photoelektrochemische Zelle selbst.

Es sind farbstoffsensibilisierte photoelektrochemische Zellen bekannt, die als Halbleiter ein Material mit sehr großer Bandlücke, wie Titandioxid, verwenden. Da ein solcher Halbleiter mit einer großen Bandlücke dazu führt, daß insbesondere niederenergetische Sonneneinstrahlung nur in geringerem Ausmaß absorbiert wird, wird die Empfindlichkeit bei solchen photoelektrochemischen Zellen durch eine auf die Halbleiterschicht aufgebrachte Farbstoffschicht erhöht.

Die Funktionen der Lichtabsorption und der Ladungsträgertrennung, die bei konventionellen Solarzellen, wie zum Beispiel Siliziumsolarzellen, in einem einzigen Material stattfinden, sind bei solchen farbstoffsensibilisierten Zellen getrennt. Die Lichtabsorption findet im wesentlichen in der farbstoffsensibilisierten Schicht, auch Chromophorschicht genannt, statt, während die Ladungsträgertrennung an der Grenzschicht Halbleiter/Farbstoffschicht stattfindet.

Als Farbstoff für die sensibilisierte Farbstoffschicht wird bevorzugt ein Ruthenium (Ru) haltiger Farbstoff eingesetzt.

Als Elektrolyten für solche photoelektrochemischen Zellen sind beispielsweise Jodid, Bromid, Hydrochinon oder andere Redoxsysteme geeignet.

Als Elektrode werden üblicherweise Metalloxidhalbleiter, insbesondere Titanoxid, verwendet. Eine photoelektrochemische Zelle, wie sie oben beschrieben ist, ist beispielsweise aus der EP 0584307 B1 bekannt.

Als besonders vorteilhaft haben sich bei den photoelektrochemischen Zellen Gegenelektroden aus Kohlenstoff erwiesen. Es werden Kohlenstoff-Pasten hergestellt, die auf das entsprechende Substrat, beispielsweise TCO-Glas, aufgebracht und dann getempert bzw. gebrannt werden, um eine stabile Schicht zu erhalten.

Die lichtabsorbierende Schicht, üblicherweise eine TiO_2 -Schicht, kann erst nach dem Brennen bzw. Tempern der Kohlenstoff-Paste sensibilisiert werden, da der Farbstoff temperaturempfindlich ist und beim Brennen zerstört wird. Dies hat zur Folge, daß für die Sensibilisierung viel Farbstoff benötigt wird.

Es ist demnach eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer photoelektrochemischen Zelle mit einer Gegenelektrode aus Kohlenstoff sowie des dazu erforderlichen Materials und eine entsprechende Elektrode und photoelektrochemische Zelle zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird durch die Verfahren gemäß Anspruch 1 sowie durch die Elektrode gemäß Anspruch 3 und die photoelektrochemische Zelle gemäß Anspruch 6 gelöst. Die Ansprüche 2, 4 bis 5, 7 bis 9 und 10 stellen besonders vorteilhafte Merkmale und Ausführungsformen dar.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen einer elektrolyt.- und oder kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste, insbesondere als Elektrodenmaterial für eine photochemische Zelle, wird ein Lösungsmittel bereitgestellt, das mit Elektrolytsalzen und Elektrolythilfsmitteln versetzt ist.

Dem Lösungsmittel werden 1 bis 30 Gew.-% eines Rußes mit großer Oberfläche und/oder eines Leitfähigkeitsrußes und 1 bis 30 Gew.-% eines Graphits mit sehr kleinem Widerstand zugesetzt. Der Gewichtsanteil ist von den jeweilig eingesetzten elektrolytischen Komponenten abhängig.

Prinzipiell kann die rußhaltige Paste auf Basis aller geeigneten und auch bisher für die photoelektrochemische Zelle verwendeten Elektrolyten hergestellt werden. Grundsätzlich werden der Ruß oder das Graphit nicht in einer funktionellen Wechselwirkung mit den elektrolytischen Komponenten stehen. Somit ist die Erfindung auch bei zukünftig noch zu entwickelnden Elektrolyten einsetzbar.

Daraufhin wird die erhaltene Suspension gerührt, um eine im wesentlichen homogene Verteilung zu erhalten. Abschließend wird die homogenisierte Suspension mit Ultraschall behandelt, so daß eine druckfähige steife Paste entsteht.

Die Pasten können durch ihre Impedanz charakterisiert werden.

Zur Erlangung der benötigten Steifheit und Druckfähigkeit der erfindungsgemäßen Paste wird Kohlenstoff mit einer hohen Agglomerationsfähigkeit und einer hohen Struktur (Tannenbaum) also mit einer großen mikroskopischen Oberfläche und einem Oberflächen-Gewicht-Verhältnis über $20 \text{ m}^2/\text{g}$, hier als Ruß bezeichnet, eingesetzt. Als Leitfähigkeitsruße werden solche mit möglichst hoher elektrischer Leitfähigkeit verwendet, Widerstandswerte von maximal $10^{-4} \Omega$ sind akzeptabel.

Zur Verbesserung des elektrischen Widerstandes der erfindungsgemäßen Paste wird Kohlenstoff mit einer geringen Agglomerationsfähigkeit und einer geringen Struktur (Holzpfahl) also mit einer kleinen mikroskopischen Oberfläche, dafür aber in einer Richtung mit einem sehr kleinen Widerstand, hier als Graphit bezeichnet, verwendet. Der Widerstand des verwendeten Graphits liegt in der Größenordnung von $10^{-4} \Omega$ oder darunter.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine druckfähige steife Paste zur Verfügung gestellt, die eine Konsistenz aufweist, die einen Einsatz der Paste als Elektrode bzw. Elektrolyt in einer photoelektrochemischen Zelle ermöglicht. Ebenso kann auf ein Brennen bzw. Tempern vollständig verzichtet werden. Eine Zerstörung des Farbstoffes ist damit ausgeschlossen, und die lichtabsorbierende Schicht kann direkt mit einer Farbstoffschicht sensibilisiert werden. Dadurch werden die aufgrund der absorbierenden Eigenschaften des Kohlenstoffs bei Kohlenstoff-Elektroden auftretenden hohen Farbstoffverluste vermieden, so daß für die Sensibilisierung weniger Farbstoff eingesetzt werden muß, was zu einer deutlichen Kostensenkung führt.

Vorteilhaft ist weiter, dass die Menge an Elektrolytsalz reduziert werden kann. Es hat sich gezeigt, daß eine Reduktion bis auf 40 % der ursprünglich im reinen Elektrolyten enthaltenen Mengen sich auf die Festigkeit der Paste günstig auswirkt.

Bevorzugt sind in dem Lösungsmittel Elektrolytsalze und Elektrolythilfsmittel jeweils in einer Konzentration vorhanden, wie sie für die photoelektrochemische Zelle, insbesondere für die Elektrolyten in einer photoelektrochemischen Zelle, verwendet werden. Als Lösungsmittel wird insbesondere γ -Butyrolacton verwendet.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, daß etwa 10 Gew.-% eines Rußes mit großer Oberfläche und/oder eines Leitfähigkeitsrußes zugesetzt werden. Ebenso als vorteilhaft hat es sich erwiesen, daß etwa 8 Gew.-% eines Graphits mit sehr kleinem Widerstand zugesetzt werden. Dadurch können besonders hohe Wirkungsgrade der photoelektrochemischen Zelle erzielt werden.

Als Ruß mit großer mikroskopischer Oberfläche eignet sich insbesondere Degussa-Ruß FW 200, als Leitfähigkeitsruß insbesondere Degussa-Ruß XE2. Als Graphit mit sehr kleinem Widerstand wird bevorzugt Timcal Timrex SFG 44 oder Timcal Timrex SFG 75 verwendet.

Um eine im wesentlichen homogene Suspension zu erzeugen, wird die Suspension mit den zugesetzten Partikeln bevorzugt 5 Minuten gerührt und danach ca. 15 Minuten im Ultraschallbad mit Ultraschall behandelt. Die Länge der Ultraschallbehandlung hängt von der eingestrahlten Leistung ab und wird solange durchgeführt bis die Paste die gewünschte Konsistenz aufweist. Die Paste sollte keine Fließfähigkeit aufweisen und ausschließlich streichfähig sein.

Bei einem besonders bevorzugten Verfahren wird Ultraschall mit einer Leistungsdichte von ca. 1 W/cm^3 auf eine Paste mit einem Volumen von 20 cm^3 über einen Zeitraum von 15 Minuten eingestrahlt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Herstellen einer Elektrode, insbesondere einer elektrolythaltigen Elektrode einer photoelektrochemischen Zelle, wird eine elektrolyt- und oder kohlenstoffhaltige, druckfähige Paste bereitgestellt. Die Paste wird auf ein Substrat oder einen Substratverbund aufgebracht und angepaßt.

Zur Herstellung einer photoelektrochemischen Zelle wird die Paste direkt auf die poröse lichtreflektierende Isolatorschicht aufgebracht, welche die mit einer Farbstoffschicht sensibilisierte lichtabsorbierende Schicht bedeckt, die auf einer Elektrode der photoelektrochemischen Zelle angeordnet ist.

Nach dem Aufbringen und Aufpressen der Paste auf das Substrat weist die Schicht bereits ihren einsatzfähigen Zustand auf, ein Brennen oder Tempern der Schicht, um eine festere Konsistenz zu erhalten, ist nicht notwendig, so daß ein sehr schnelles und damit kostengünstiges Verfahren zum Herstellen einer elektrolythaltigen Elektrode bereitgestellt wird.

Bevorzugt wird auf die aufgebrachte und angepreßte Paste ferner eine Graphitschicht aufgebracht, insbesondere durch Aufstäuben. Dadurch wird eine dünne, sehr leitfähige Schicht zur Verfügung gestellt. Die Graphitschicht muß deckend sein, so daß eine horizontale Leitfähigkeit gegeben ist. Eins oder zwei Lagen Graphitteilchen sind ausreichend. Die Dicke der Schicht ist damit abhängig von der Partikelgröße der Graphitteilchen, aber auch von der Aufstäubetechnik.

Eine erfindungsgemäße elektrolythaltige Elektrode wird insbesondere als elektrolythaltige Gegenelektrode einer photoelektrochemischen Zelle eingesetzt und umfaßt eine elektrolyt-, kohlenstoffhaltige, druckfähige Paste. Diese aus der elektrolyt-, kohlenstoffhaltigen Paste bestehenden Schicht kann einseitig mit einer weiteren aufgestäubten Graphitschicht bedeckt sein. Die elektrolythaltige Elektrode ist bevorzugt nach einem Verfahren, wie es oben beschrieben ist, hergestellt, gleiches gilt für die elektrolyt-, kohlenstoffhaltige, druckfähige Paste. Die Elektrode ist im wesentlichen vollständig bei Raumtemperatur herstellbar, es ist kein Tempern oder Brennen und anschließendes langwieriges luftblasenfreies Auffüllen mit

Farbstoff und Elektrolyt beim Einsatz in einer photoelektrochemischen Zelle notwendig, so daß der Herstellungsprozeß wesentlich vereinfacht und verbilligt wird.

Die elektrolythaltige Elektrode weist vergleichbare charakteristische Eigenschaften wie konventionelle Elektroden auf, so daß keine oder nur sehr geringe Leistungs- bzw. Effizienzeinbußen beim Einsatz der erfindungsgemäßen elektrolythaltigen Elektrode in photoelektrochemischen Zellen zu erwarten sind. Die Dicke der Elektrode ist den gewünschten Zielvorstellungen anpaßbar, übliche Dicken liegen beim Einsatz in photoelektrochemischen Zellen in einem Bereich von 10 bis 100 µm, bevorzugt bei 20 µm.

Die Elektrodenanordnung weist bevorzugt eine leitfähige Schicht und/oder eine Isolierschicht auf, wobei die leitfähige Schicht als zusätzliches Elektrodenelement dienen kann, während die Isolierschicht eine Abschirmung der Elektrodenanordnung bzw. der photoelektrochemischen Zelle ermöglicht.

Eine Elektrode, einen Membran als Isolationsschicht, eine elektrolythaltige Gegenelektrode und eine mit einer Farbstoffschicht sensibilisierte lichtabsorbierende Schicht umfassende photoelektrochemische Zelle umfaßt erfindungsgemäß eine Gegenelektrode und ein Elektrolyt, die integral ausgebildet sind und aus einer Schicht aus einer elektrolyt-, kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste besteht. Die kohlenstoffhaltige, druckfähige Paste ist insbesondere nach einem Verfahren, wie es oben beschrieben ist, hergestellt.

Eine solche photoelektrochemische Zelle ist einfach und preiswert herzustellen, ohne entscheidende Einbußen der Leistungsdaten, insbesondere eine verminderte Effizienz der photoelektrochemischen Zelle, im Vergleich mit konventionellen Zellen hinnehmen zu müssen. Der Kosten-Nutzen-Wert einer erfindungsgemäßen Zelle wird durch die elektrolythaltige Gegenelektrode gegenüber dem Stand der Technik entscheidend verbessert.

Eine besonders vorteilhafte photoelektrochemische Zelle weist eine zusätzliche Graphitschicht auf der kohlenstoffhaltigen Paste auf, die aufgestäubt worden ist. Ferner ist die Elektrode und/oder die Kombination aus Gegenelektrode und Elektrolyt zusätzlich mit einer elektrisch leitenden Schicht abgedeckt. Diese

elektrisch leitende Schicht kann als Elektrodenelement dienen und dabei eine besonders leistungsfähige Elektrodenanordnung bereitstellen.

Bevorzugt ist die photoelektrochemische Zelle, insbesondere die mindestens eine elektrisch leitende Schicht, mit mindestens einer Isolierschicht abgedeckt, welche die photoelektrochemische Zelle nach außen abschließen.

Als Farbstoff für die sensibilisierte Farbstoffschicht wird bevorzugt ein Ruthenium (Ru) haltiger Farbstoff eingesetzt, als Material für die leitfähigen Schichten hat sich Metall, ITO oder ein leitfähiges Glas als vorteilhaft erwiesen.

Die erfindungsgemäßen Merkmale und Vorteile werden durch die einzige beigefügte Figur besonders deutlich.

Dabei zeigt Figur 1 schematisch einen Schichtaufbau einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen photoelektrochemischen Zelle, in der eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen elektrolythaltigen Gegenelektrode integriert ist.

In Figur 1 ist eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zelle 1 dargestellt. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Schichtdicken nicht maßstabsgetreu dargestellt sind, sondern lediglich der Erläuterung und Darstellung der prinzipiellen Struktur dienen.

Bei der erfindungsgemäße photoelektrochemische Vierschicht-Zelle, deren Herstellung im wesentlichen durch vier einfache Prozessschritte charakterisiert wird, setzen sich die einzelnen Schichten wie folgt zusammen:

Die erste Schicht, die lichtabsorbierende Schicht 40, hier Titandioxid TiO_2 , welche auf einem leitenden Träger 10, hier Indium-Zinn-Oxid (ITO), aufgebracht wird, wird auf übliche Weise mit tertiärem Butylpyridin oder einem anderen Pyridinderivat behandelt. Die TiO_2 -Schicht ist porös und weist eine rauhe Oberfläche auf, auf die eine Farbstoffschicht 50, auch Chromophorschicht genannt, aufgebracht wird. Als Farbstoff wurde in dieser Ausführungsform ein Ruthenium haltiger Farbstoff verwendet. Als lichtabsorbierende Schicht wird, wie bereits oben erläutert, die Kombination der TiO_2 -Schicht 40 und der Farbstoffschicht 50 bezeichnet.

Die zweite Schicht der Vierschicht-Zelle besteht aus einer lichtreflektierende Isolationsschicht 80, die auf die mit einer Farbstoffschicht sensibilisierte lichtabsorbierende Schicht 40, 50 aufgebracht wird.

Die dritte Schicht der Vierschicht-Zelle, die Elektroden-Elektrolyt Kombinationschicht 30 wird direkt in Form der elektrolyt-, kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste auf die zweite Schicht gedruckt und anschließend mit einem Stempel zur Erlangung dünner Schichten, in die Isolationsschicht 80, mit einem Druck von etwa 100 bis 50000 Pa (1 bis 500 g/cm²) hineingepreßt. Die Paste 30 hat einen Anteil von 10 Gew.-% Degussa Ruß FW 200 und einen Anteil von 8 Gew.-% Graphit Timcal Timrex SFG 44. Die Paste wurde vor dem Auftragen auf die lichtabsorbierende Schicht 40, 50 fünf Minuten angerührt und dann 15 Minuten mit Ultraschall behandelt.

Die vierte Schicht der Vierschicht-Zelle, welche aus einer dünnen, aus wenige Lagen enthaltenen Graphitschicht 31 besteht, wird auf die dritte Schicht, der elektrolyt- und oder kohlenstoffhaltigen, druckfähigen Paste 30 aufgestäubt.

Bei der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform ist zusätzlich eine ITO-Schicht als leitender Träger 20 vorgesehen.

Die beschriebene photoelektrochemische Zelle wird auf beiden Seiten jeweils durch eine isolierende Schicht 60, 70 abgeschlossen. Die isolierenden Schichten bestehen bevorzugt aus transparentem Material, wie Kunststoff oder Glas.

Zumindest eine der isolierenden Schichten 60, 70 muß für das in elektrische Energie umzuwandelnde Licht durchlässig sein, so daß dieses die lichtabsorbierende Schicht 40, 50 erreichen kann.

Bei der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform ist die Isolierschicht 60 aus transparentem Kunststoff hergestellt und dem in elektrische Energie umzuwandelnden Licht zugewandt, und die Isolierschicht 70 ist aus nichttransparentem Kunststoff hergestellt.

Die in der vorstehenden Beschreibung, in der Zeichnung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung sind sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer elektrolythaltigen und oder kohlenstoffhaltigen druckfähigen Paste, insbesondere als Elektrodenmaterial für eine photoelektrochemische Zelle, mit den Schritten:
 - a) Bereitstellen eines Lösungsmittels, das auch Elektrolytsalze / Elektrolythilfsmittel enthalten kann;
 - b) Zusetzen von Ruß und/oder eines Leitfähigkeitsrußes und/oder eines Graphits, so daß eine Suspension erzeugt wird;
 - c) Herstellen der druckfähigen steifen Paste durch Rühren des den Ruß und/oder Graphit enthaltenden Lösungsmittels, so daß eine im wesentlichen homogene Suspension erzeugt wird;
 - d) und anschließendes Behandeln der homogenisierten Suspension mit Ultraschall bis eine druckfähige steife Paste entsteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Lösungsmittel Elektrolytsalze und Elektrolythilfsmittel jeweils in einer Konzentration vorhanden sind, wie sie für einen Elektrolyt in einer photoelektrochemischen Zelle verwendet werden wobei als Lösungsmittel bevorzugt γ -Butyrolacton verwendet wird dem bevorzugt 10 Gew. -% eines Rußes mit großer Oberfläche von $20 \text{ m}^2/\text{g}$ oder darüber und/oder eines Leitfähigkeitsrußes mit einem Widerstand von maximal $10^{-4} \Omega$ sowie 8 Gew.-% eines Graphits mit einem Widerstand von maximal $10^{-4} \Omega$ zugesetzt werden und die so erhaltene Suspension 5 Minuten gerührt und 15 Minuten mit Ultraschall behandelt wird.
3. Verfahren zum Herstellen einer Elektrode, insbesondere einer elektrolythaltigen Elektrode einer photoelektrochemischen Zelle, das die folgenden Schritte umfaßt:
 - a) Bereitstellen einer elektrolyt- und oder kohlenstoffhaltiger druckfähigen Paste, insbesondere einer Paste, die nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 hergestellt ist,
 - b) Aufbringen und Anpressen der Paste auf ein Substrat oder ein Substratverbund, insbesondere auf einen eine Elektrode und mindestens eine lichtabsorbierende Schicht umfassenden Substratverbund für eine photoelektrochemische Zelle.
 - c) Aufbringen einer Graphitschicht auf die Paste, bevorzugt durch Aufstäuben.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Paste mit einem mit Stoff bespannten Stempel auf das Substrat oder den Substratverbund aufgepreßt wird der dadurch gekennzeichnet ist, daß das Substrat oder der Substratverbund eine lichtreflektierende Isolationsschicht aus TiO_2 besteht beziehungsweise, daß die isolierenden Eigenschaften des Substrates oder Substratverbundes zusätzlich durch Lagen aus Tuch, Papier oder Kunststoffolien verstärkt werden.
5. Elektrodenanordnung gemäß der Ansprüche 3 bis 4, insbesondere einer elektrolythaltigen Gegenelektrodenanordnung einer photoelektrochemischen Zelle, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine elektrolythaltige und oder kohlenstoffhaltige druckfähige Paste, insbesondere hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, umfaßt, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie eine Dicke von 10 bis $100 \mu\text{m}$, bevorzugt eine Dicke von $20 \mu\text{m}$ aufweist.

6. Photoelektrochemische Zelle, die umfaßt:

- a) eine Elektrode,
- b) einen Membran als Isolationsschicht
- c) eine elektrolythaltige Gegenelektrode,
- d) eine mit einer Farbstoffschicht sensibilisierte lichtabsorbierende Schicht,

dadurch gekennzeichnet, dass

nach dem Verfahren 3 bis 5 die Gegenelektrode und der Elektrolyt integral ausgebildet sind und durch eine Schicht (30) einer elektrolyt-, kohlenstoffhaltigen druckfähigen Paste, insbesondere einer Paste, die nach einem der Verfahren 1 bis 2 hergestellt ist, gebildet wird.

- 7. Photoelektrochemische Zelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolythaltige Gegenelektrode (30) eine Graphitschicht, insbesondere eine aufgestäubte Graphitschicht (31) umfaßt.
- 8. Photoelektrochemische Zelle nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (10) und/oder die elektrolythaltige Gegenelektrode (30, 31) mit einer elektrisch leitenden Schicht, Metall, ITO oder ein leitfähiges Glas (10, 20) abgedeckt sind und mindestens eine der elektrisch leitenden Schichten (10, 20) mit einer elektrischen Isolierschicht (60, 70) wofür ein isolierendes Glas, ein isolierender Kunststoff oder andere organische oder anorganische Stoffe eingesetzt werden.
- 9. Photoelektrochemische Zelle nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoff für die die lichtabsorbierende Schicht (40) eine sensibilisierende Farbstoffschicht (50) eingesetzt ist.
- 10. Modul bestehend aus photoelektrochemische Zellen oder anderwertige Produkte die eine elektrolythaltige und oder kohlenstoffhaltige druckfähige Paste enthalten, welche nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 hergestellt wurde.

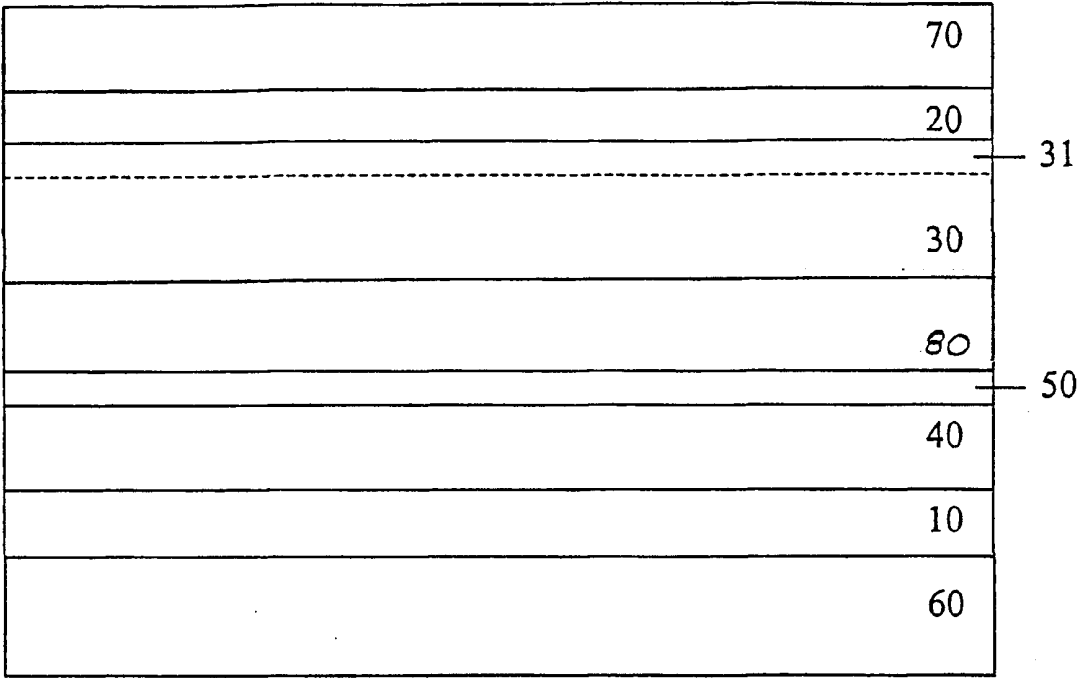


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/DE 00/02723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M4/04 H01M14/00 H01M4/96

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)

IPC 7 H01M

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)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 928 036 A (DE NORA SPA) 7 July 1999 (1999-07-07) paragraph '0013! ----	1-10
A	US 4 293 396 A (ALLEN ROBERT J ET AL) 6 October 1981 (1981-10-06) example 1 ----	1-10
A	US 5 783 325 A (XU XIAO ET AL) 21 July 1998 (1998-07-21) column 10, line 9 - line 15 ----	1-10
A	US 5 525 440 A (KAY ANDREAS G ET AL) 11 June 1996 (1996-06-11) cited in the application claims 1-14 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

7 December 2000

Date of mailing of the international search report

14/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Métais, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/DE 00/02723

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0928036 A	07-07-1999	US 6103077 A JP 11273688 A	15-08-2000 08-10-1999
US 4293396 A	06-10-1981	AU 536257 B AU 6233380 A CA 1153422 A DE 3071723 D EP 0026995 A ES 495315 D ES 8200797 A JP 1355243 C JP 56096458 A JP 61020114 B MX 154772 A NO 802635 A,B,	03-05-1984 02-04-1981 06-09-1983 02-10-1986 15-04-1981 16-11-1981 01-02-1982 24-12-1986 04-08-1981 20-05-1986 11-12-1987 30-03-1981
US 5783325 A	21-07-1998	BR 9704488 A CA 2213964 A DE 19737390 A FR 2755541 A GB 2316801 A,B IT 1293985 B JP 10092440 A	29-12-1998 27-02-1998 12-03-1998 07-05-1998 04-03-1998 15-03-1999 10-04-1998
US 5525440 A	11-06-1996	DE 4207659 A AU 675779 B AU 3490993 A DE 59302584 D EP 0584307 A JP 6511113 T AT 138223 T WO 9318532 A ES 2086927 T	16-09-1993 20-02-1997 05-10-1993 20-06-1996 02-03-1994 08-12-1994 15-06-1996 16-09-1993 01-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat .les Aktenzeichen

PCT/DE 00/02723

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01M4/04 H01M14/00 H01M4/96

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01M

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)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 928 036 A (DE NORA SPA) 7. Juli 1999 (1999-07-07) Absatz '0013! ----	1-10
A	US 4 293 396 A (ALLEN ROBERT J ET AL) 6. Oktober 1981 (1981-10-06) Beispiel 1 ----	1-10
A	US 5 783 325 A (XU XIAO ET AL) 21. Juli 1998 (1998-07-21) Spalte 10, Zeile 9 - Zeile 15 ----	1-10
A	US 5 525 440 A (KAY ANDREAS G ET AL) 11. Juni 1996 (1996-06-11) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-14 -----	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Métais, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat es Aktenzeichen

PCT/DE 00/02723

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0928036 A	07-07-1999	US 6103077 A JP 11273688 A	15-08-2000 08-10-1999
US 4293396 A	06-10-1981	AU 536257 B AU 6233380 A CA 1153422 A DE 3071723 D EP 0026995 A ES 495315 D ES 8200797 A JP 1355243 C JP 56096458 A JP 61020114 B MX 154772 A NO 802635 A, B,	03-05-1984 02-04-1981 06-09-1983 02-10-1986 15-04-1981 16-11-1981 01-02-1982 24-12-1986 04-08-1981 20-05-1986 11-12-1987 30-03-1981
US 5783325 A	21-07-1998	BR 9704488 A CA 2213964 A DE 19737390 A FR 2755541 A GB 2316801 A, B IT 1293985 B JP 10092440 A	29-12-1998 27-02-1998 12-03-1998 07-05-1998 04-03-1998 15-03-1999 10-04-1998
US 5525440 A	11-06-1996	DE 4207659 A AU 675779 B AU 3490993 A DE 59302584 D EP 0584307 A JP 6511113 T AT 138223 T WO 9318532 A ES 2086927 T	16-09-1993 20-02-1997 05-10-1993 20-06-1996 02-03-1994 08-12-1994 15-06-1996 16-09-1993 01-07-1996