

(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
29. November 2007 (29.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/134742 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01G 9/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/004256

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Mai 2007 (14.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 023 638.6 18. Mai 2006 (18.05.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SEFAR AG [CH/CH]; Printing Devison, 9425 Thal (CH). UNIVERSITÄT BASEL [CH/CH]; Petersgraben 35, 4003 Basel (CH). FACHHOCHSCHULE NORDWESTSCHWEIZ [CH/CH]; Life Sciences, Gründenstr. 40, 4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHABRECEK, Peter [SK/CH]; Baumgartenweg 11, 9306 Freidorf (CH). FIGGEMEIER, Egbert [DE/DE]; Parkweg 7, 79688 Hausen im Wiesental (DE). PIELES, Uwe [DE/DE]; Rene-Schickelstr. 1, 79379 Müllheim/Baden (DE).

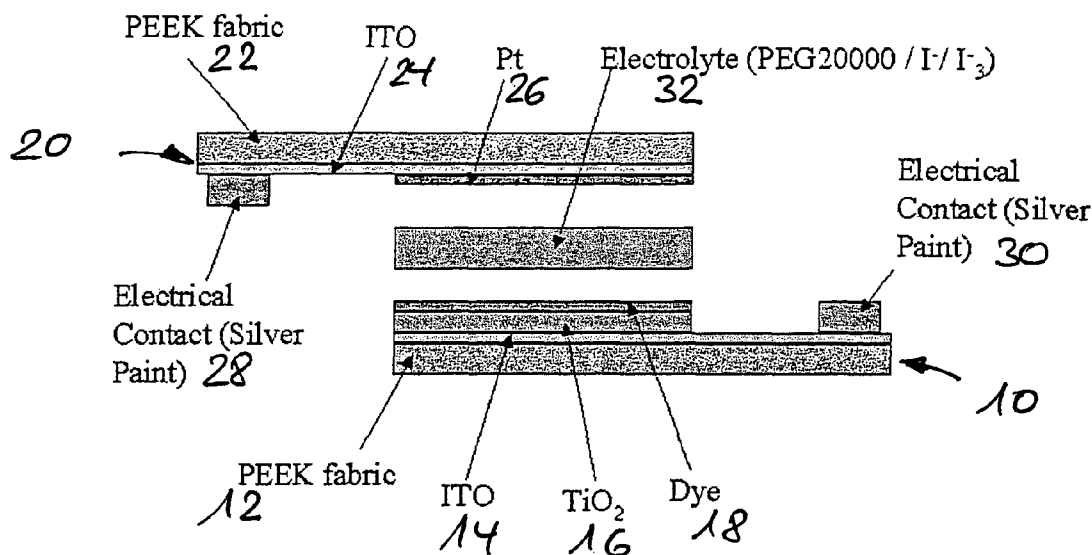
(74) Anwälte: BEHRMANN, Niels usw.; Hiebsch Behrmann Nüsse, Heinrich-Weber-Platz 1, 78224 Singen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PHOTOVOLTAIC CELL

(54) Bezeichnung: PHOTOVOLTAISCHE ZELLE



(57) Abstract: The invention relates to a photovoltaic cell, particularly a color-sensitized solar cell, comprising a conductive support substrate (10) coated with a metal oxide semiconductor layer (16), a color layer (18) embodied so as to electronically interact with the metal oxide semiconductor layer, an electrolyte layer (32) that is applied to the color layer, and a counter-electrode (20) which is connected to the electrolyte layer. The support substrate and/or the counter-electrode is/are made from a flexible fabric composed of a plurality of interwoven fibers.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine photovoltaische Zelle, insbesondere farbstoffsensibilisierte Solarzelle, mit einem leitend ausgebildeten Trägersubstrat (10), welches mit einer Metalloxid-Halbleiterschicht (16) beschichtet ist, einer zum elektronischen Zusammenwirken mit der Metalloxid-Halbleiterschicht ausgebildeten Farbstoff Schicht (18), einer auf der Farbstoff Schicht aufliegenden Elektrolytschicht (32) und einer mit der Elektrolytschicht verbundenen Gegenelektrode (20), wobei das Trägersubstrat und/oder die Gegenelektrode mittels eines aus einer Mehrzahl von Fasern verwobenen, flexiblen Gewebes realisiert ist.

WO 2007/134742 A2



RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

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.

Photovoltaische Zelle

Die vorliegende Erfindung betrifft eine photovoltaische
5 Zelle nach dem Oberbegriff des Hauptanspruches, insbesondere eine sog. farbstoffsensibilisierte, nano-strukturierte Solarzelle (DNSC = DYE-SENSITIVED NANO STRUCTURE SOLAR CELL), wobei sich die Erfindung gleichwohl auch für andere Solarzellentechnologien, etwa organische Solarzellen, eig-
10 net.

Eine gattungsbildende Vorrichtung ist in der Fachwelt all-
gemein bekannt und wird häufig auch als Grätzel-Zelle be-
zeichnet, nach dem Erfinder der US 4,927,721, welche we-
15 sentliche strukturelle Merkmale und photovoltaische bzw. chemische Details der vorliegenden, als gattungsbildend vorausgesetzten Technologie offenbart. Kern einer solchen Zelle ist eine auf einer Elektrode vorgesehene Titandioxid-
schicht, auf welcher eine Farbstoffschicht (= DYE-Schicht)
20 gebildet ist, auf dieser wiederum ist eine Elektrolyt-
schicht sowie eine Gegenelektrode gebildet. Typischerweise werden die außenliegenden Elektroden als dünne, leitfähige Glassubstrate (zum Ermöglichen eines Lichteintritts in die Zelle) realisiert, wobei der Effekt ausgenutzt wird, dass
25 durch einfallendes Licht ein Elektron aus der Farbstoff-
schicht angeregt und in das Leitungsband des TiO_2 eintritt, wodurch ein Zustand der Ladungstrennung erreicht wird. Die Ladung im Leitungsband wird dann über eine Last zur Gegen-
elektrode geleitet, wo ein Redox-Elektrolyt reduziert wird,
30 was wiederum zur Reduktion des (oxidierten) Farbstoffes führt. Die Darstellung der Fig. 4 verdeutlicht diesen prin-
zipiellen Vorgang in einer zweidimensionalen Anordnung aus Abfolge bzw. Geometrie der einzelnen Schichten in der Hori-
zontalen und dem Energieniveau in der Vertikalen.

35 Für zahlreiche Anwendungen erweist sich jedoch eine derar-
tige starre Anordnung (bedingt durch die leitenden Glas-
platten-Elektroden) als zu starr und entsprechend unflexi-

bel, so dass auch Bestrebungen bekannt sind, flexible DNSCs herzustellen. Zum einen war es hierfür notwendig, Niedrigtemperaturverfahren (speziell für das Aufbringen des Metalloxid-Halbleiters) zu schaffen, um polymere Substrate an

5 Stelle der Glasplatten verwenden zu können (typischerweise wird Titandioxid bei hohen Temperaturen aufgebracht, was mit der Verwendung von Kunststoffen inkompatibel ist). So existieren Bestrebungen, polymer-basierte Substrate einzusetzen, etwa in Form von leitend beschichtetem PET (etwa

10 ITO-PET, also eine leitende Schicht auf PET, hergestellt durch Indium-dotiertes SnO₂). Die leitenden Schichten bei polymer-basierten Substratfolien beschränken sich auf transparente Materialien, wie z.B. dotierte Metalloxide, leitende Polymere. Lichtundurchlässige Beschichtungen (wie

15 z.B. Metalle) können typischerweise nicht eingesetzt werden. Ein weiteres Problem von hier eingesetzten (leitenden) Polymeren ist deren nach wie vor ungeeignet hoher Flächenwiderstand.

20 Ein noch weiterer Nachteil derartiger (zunächst lediglich prinzipiell existierender) Überlegungen zum Herstellen flexibler Solarzellen nach dem DNSC-Prinzip ist das mechanische Problem, dass ein Verbiegen zwischen der sog. aktiven Schicht (d.h. dem leitenden Substrat, der darauf gebildeten

25 Titandioxidschicht und der Farbschicht) einerseits und der Gegenelektrode andererseits zu instabilen Verhältnissen führt, bedingt durch das Verschieben bzw. Scheren an der Kontaktfläche.

30 Schließlich besteht ein wesentliches Problem bei der Konzeption flexibler SECMS in dem Herstellen einer stabilen, belastbaren und gleichwohl flexiblen Verbindung zwischen dem Substrat und dem Metalloxid-Halbleitermaterial: Das typischerweise aufgrund seiner großen wirksamen Oberfläche

35 gewählte Titandioxid (mit einem Oberflächen-Rauheitsmaß zwischen etwa 20 und 200, definiert als das Verhältnis einer wirksamen Oberfläche bezogen auf die projizierte Grundfläche z.B. durch eine nano-partikuläre Struktur) liegt in

der inhärenten Sprödigkeit des Materials, mit dem dadurch verbundenen mechanischen Stabilitätsproblem. Insbesondere haftet damit eine derartige Metalloxidschicht nur schlecht auf einem (leitenden) Polymer als Trägersubstrat.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine verbesserte photoelektrische Zelle, insbesondere Solarzelle des DNSC-Typs, zu schaffen, welche verbesserte mechanische Flexibilität des Endproduktes mit günstigen Herstellungseigenschaften, vorteilhaften photoelektrischen Eigenschaften und guter Langzeitstabilität kombiniert. Zusätzlich ist eine Zelle zu schaffen, welche potentiell mit geringem Aufwand großserientauglich fertigbar ist und eine hohe Reproduzierbarkeit der photoelektrischen Eigenschaften auch außerhalb der Kleinserien- bzw. Laborumgebung erlaubt.

15

Die Aufgabe wird durch die photovoltaische Zelle mit den Merkmalen des Hauptanspruches sowie das Verfahren zum Herstellen einer photovoltaischen Zelle nach dem unabhängigen Patentanspruch 16 gelöst; vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

20

In erfindungsgemäß vorteilhafter Weise wird, unter prinzipieller Ausnutzung der Wirkungsweise der sog. Grätzel-Solarzelle (etwa gemäß US 4,927,721 oder EP-B-0 525 070), ein Gewebe als Grundlage für das erfindungsgemäße, leitend ausgebildete Trägersubstrat (ergänzend oder alternativ auch zur Realisierung der Gegenelektrode) gewählt, wobei dieses flexible Gewebe zahlreiche überraschende Vorteile zur Lösung der oben genannten Aufgabe ermöglicht: Selbst wenn für die Fibern Material verwendet werden sollte, welches selbst nicht transparent ist, ermöglicht die Verwendung eines Gewebes, weiter bevorzugt ein Gewebe mit vorbestimmten Durchbrüchen und/oder Gewebelücken, eine einstell- bzw. vorbestimmte und vorteilhafte Transparenz des Trägersubstrates und damit potentiell auch der Gesamtanordnung. Auch bietet bereits ein Gewebe als solches eine potentiell große wirk-

35

same Oberfläche an (etwa mittels der einzelnen Mantelflä-

chen der im Gewebe verwobenen Fibern), so dass, mit nachfolgender Beschichtung des (selbst wiederum eine hohe Oberfläche aufweisenden) Metalloxid-Halbleitermaterials, eine wirksame Gesamtfläche als Grundlage für die aufliegende
5 (bevorzugt mono-molekulare) Farbstoffschicht existiert, womit -- zum Realisieren eines bislang unerreicht hohen Wirkungsgrades -- Effizienz und Stabilität optimiert werden können. (Die inhärent hohe wirksame Oberfläche des Gewebes gestattet es, in weiterbildungsgemäß vorteilhafter Weise
10 das Metalloxid-Halbleitermaterial lediglich sehr dünn, bevorzugt nano-partikulär und/oder nano-strukturiert, aufzutragen, mit entsprechend positiven Auswirkungen auf den Wirkungsgrad -- niedrigerer Dunkelstrom durch kürzeren Abstand zur leitenden Schicht des Substrats für das Elektron
15 -- und verbesserter mechanischer Stabilität durch geringere Sprödigkeit der dünnen Beschichtung). Auch ermöglicht diese Konfiguration den wirksamen Einsatz eines wesentlich größeren Spektrums an geeigneten Farbstoffen (insbesondere von solchen mit niedrigeren Extinktionskoeffizienten).

20 Dabei erlaubt das erfindungsgemäß herangezogene Gewebe zahlreiche mögliche Konfigurationen, um diese vorteilhaften Wirkungen zu erzielen. Einerseits ist es bevorzugt, das Gewebe aus nicht oder lediglich schwach elektrisch leitenden
25 Fibern zu realisieren, welche dann -- vor oder nach dem Verweben -- geeignet leitend beschichtet werden, wobei es weiterbildungsgemäß günstig ist, Carbon- oder (leitende) Polymerfasern zu verwenden. Andererseits können geeignete Kupfer-, Titan- oder Aluminiumfasern beispielhaft für leitende
30 Fibern eingesetzt werden.

Eine weiterbildungsgemäß auf das Gewebe zum Realisieren des Trägersubstrates (vor allem bei nicht/schwach leitenden Fibern) aufgebrachte leitende Schicht kann selbst wiederum
35 ein (z.B. geeignet dotiertes) Metalloxid, ein Metall oder ein leitendes Polymer sein.

Besonders geeignet ist es auch, das Gewebe selbst zu benutzen, um die zum Zu- bzw. Ableiten der Ladungen zu entsprechenden Anschlusselektroden der Solarzelle benötigten Leitungen zu führen; gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der
5 Erfindung geschieht dies dadurch, dass diese Zuleitungen in Form metallischer Drähte (die traditionell etwa auf den leitenden Glasplatten bekannter Solarzellen aufwändig gebildet werden müssen) im Rahmen der erfindungsgemäßen Weiterbildung während der Herstellung des Gewebes mit den anderen
10 Fibern eingewoben werden. Auf diese Weise ist, neben günstigen mechanischen Flexibilitäts- und Verbindungseigenschaften, auch eine günstige elektrische Kontaktgebung sichergestellt (wiederum mit positiven Auswirkungen auf den Wirkungsgrad durch Verminderung ohm'scher Übergangswiderstände).

Wie bereits beschrieben, wird im Rahmen bevorzugter Realisierungsformen der Erfindung als Metalloxid-Halbleitermaterial bevorzugt nanostrukturiertes ausgebildetes TiO_2 oder ZnO
20 (exemplarisch) verwendet, da hier die oben beschriebene Optimierung zwischen mechanischer Stabilität und Elastizität mit gewünschter wirksamer Oberfläche erreicht werden kann. Prozesstechnisch im Rahmen bevorzugter Weiterbildungen der Erfindung wird zudem dieses Material, in geeignetem Lösungsmittel dispergiert, durch Tränken auf das Gewebe gebracht und nach einem Trocknen (Verflüchtigen des Lösungsmittels) verpresst. Weitere geeignete Verfahren, die eine günstige Verbindung mit dem Gewebe herstellen, ohne dieses
25 nachteilig zu beeinträchtigen, sind etwa das Sintern, das sog. Sol-Gel-Verfahren oder Sputtern.

Auf den so vorliegenden Verbund aus (leitendem) gewebebasiertem Gewebesubstrat mit Metalloxid-Halbleiterschicht wird dann im Rahmen der Erfindung eine dünne Farbstoffschicht, weiterbildungsgemäß mono-molekular, also lediglich
35 mit der Schichtdicke eines Farbstoffmoleküls, aufgebracht, wiederum durch eine geeignete Lösung. Es eignen sich im Rahmen der Erfindung sowohl Ru-basierte Metallkomplexe, als

auch organische Farbstoffe, wobei im Rahmen der Auswahl der Farbstoffschicht erfindungsgemäß dafür gesorgt wird, dass die Energieniveaus des Farbstoffs, des Halbleiters und des Elektrolyten aufeinander abgestimmt sind, um die gewünschten photochemischen und -elektrischen Prozesse optimiert ablaufen zu lassen.

Eine weitere, bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung (best mode) sieht vor, dass die erfindungsgemäße Elektrolytschicht (etwa durch Einsatz eines Acrylatharzes oder eines anderen, verform- und härtbaren Polymers) in einem flüssigen bzw. Fließzustand das Verformen der erfindungsgemäßen Zellen in eine nahezu beliebige, gewünschte Form (insbesondere auch zur Anpassung an eine vorgesehene Einsatzumgebung, z. B. im Bau- bzw. Gebäudebereich) ermöglicht, woraufhin dann dieses Material aushärtbar ist und damit die Formgebung in ihrer Gestaltung dauerhaft fixiert. Zu diesem Zweck weist die Elektrolytschicht geeignet ein Lösungsmittel, ein Redoxpaar sowie gegebenenfalls Additive auf, welche, in der Art etwa der Bauweise mit glasfaserverstärkten Kunststoffen, mechanisch sehr stabile Einheiten ermöglichen können, gleichzeitig die photochemisch- bzw. photoelektrischen Eigenschaften einer DNSC-Solarzelle realisieren. Im Rahmen geeigneter Weiterbildungen der Erfindung ist es dabei insbesondere auch vorgesehen, neben einer geeigneten Aushärtbarkeit des mit entsprechenden Eigenschaften versehenen Elektrolyten (neben thermisch härtendem Harz kommt hier insbesondere auch unter UV härtendes Harz in Betracht), ein derartiges Aushärten bzw. dauerhaftes Verformen dadurch zu gewährleisten, dass Harze außerhalb des Elektrolyten (die also nicht in Verbindung mit dem Elektrolyten stehen) eine solche Funktionalität erhalten, etwa durch eine zusätzliche äußere Harzschicht, die durch geeignete Formulierung dann in dieser weiterbildungsgemäßen Weise durch Aushärten in ihre dauerhafte Form gebracht wird und, davon unabhängig, das Elektrolytmaterial gewählt sein kann.

Im Rahmen einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ist es prozesstechnisch bevorzugt, eine oder mehrere der Schichten auch mittels eines Siebdruckverfahrens aufzubringen.

5

Gemäß einer weiteren, bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, eine Mehrzahl von erfindungsgemäßen Zellen an ihren Flachseiten aufeinander zu stapeln, um in-
soweit eine sehr kompakte, effiziente Mehrzellenstruktur zu
10 schaffen, etwa in der Art eines Buches mit aufeinanderlie-
genden Seiten.

Besonders geeignet ist für diese Realisierungsform dann ein
seitlicher Lichteintrag (d.h. Lichteintrag in der Ebene des
15 Gewebes), weiter bevorzugt ermöglicht etwa durch die Ver-
wendung von lichtleitenden Fasern als Fibern für das Gewebe
oder Folien bzw. dünne Glasschichten, durch welche dann
entsprechend end- bzw. stirnseitig Licht eingetragen und --
nach geeigneter Modifikation der Fasern bzw. Lichtleiter --
20 mantelseitig in die weiteren, photoelektrisch aktiven
Schichten der Zellenanordnung austreten kann (gemäß der
vorliegenden Erfindung würde ansonsten eine übliche Rich-
tung des Lichteintrages von der Seite des leitenden Träger-
substrates erfolgen, welches, besonders geeignet durch das
25 erfindungsgemäß eingesetzte Gewebe, geeignet transparent
ist). Als Vorteil einer solchen (einer Buchform entspre-
chenden) Ausführungsvariante der Erfindung bleibt festzu-
halten, dass die verwendeten Substrate nicht transparent
sein müssen. Zusätzlich ist die Verkapselung optimierbar,
30 da, prinzipiell, die lichteintragende Schicht eine belie-
bige Dicke aufweisen kann, und es ist auch eine geeignete
Einstellung bzw. Steuerung der Lichteintrittswellenlänge
möglich.

35

Im Ergebnis wird durch die vorliegende Erfindung in überraschend eleganter und herstellungstechnisch günstiger Weise ein Weg aufgezeigt, wie flexible Solarzellen mit günstigen Wirkungsgrad- bzw. Effizienzeigenschaften und hervorragender mechanischer Stabilität hergestellt werden können, so dass zu erwarten ist, dass zahlreiche neue Einsatzfelder für die Photovoltaik erschlossen werden können.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnungen; diese zeigen in

5

Fig. 1: eine schematische, explosionsartig geschnittene Seitenansicht der Schichtstruktur der photovoltaischen Zelle gemäß einer ersten, bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;

10

Fig. 2: ein Schaubild der Molekularstruktur des für die Farbstoffschicht im Ausführungsbeispiel der Fig. 1 verwendeten Farbstoffes (N719);

15

Fig. 3: ein Strom-/Spannungsdiagramm zum Verdeutlichen der elektrischen Eigenschaften der photovoltaischen Zelle analog Fig. 1 und

20

Fig. 4: ein Prinzipschaubild mit einer Energieniveau- und Schichtdarstellung zur Verdeutlichung der prinzipiellen Funktionsweise einer DNSC.

Im Weiteren wird anhand der Fig. 1 bis 3 der Aufbau sowie die Herstellung der photovoltaischen Zelle gemäß einer ersten, bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erläutert. Da es zum Erreichen der gewünschten Eigenschaften auch auf Fertigungsaspekte ankommt, wird in der folgenden Beschreibung jede wirksame Schicht gemäß Fig. 1 in Verbindung mit zugehörigen, besonders geeigneten Herstellungsschritten beschrieben und verknüpft.

So weist bei dem Ausführungsbeispiel der photovoltaischen Zelle in Fig. 1 ein leitend ausgebildetes Trägersubstrat 10 eine unterliegende Gewebeschicht 12 als PEEK-Gewebe auf, welche mit Indium-dotiertem SnO₂ (= ITO) als leitende Schicht 14 in ansonsten bekannter Weise beschichtet ist.

35

Auf diese Schichten 12, 14 ist eine Metalloxid-Halbleiterschicht aus TiO_2 einer Dicke von 1 bis 20 μm aufgebracht, wobei zu diesem Zweck eine 5 Gew.-% TiO_2 -Lösung in Ethanol auf das mit ITO-modifizierte Gewebe gesprüht wurde und nach dem Trocknen bzw. Verdunsten des Lösungsmittels die Beschichtung mit einem Druck von etwa 15000 min/cm^2 über eine Dauer von 10 sec. bis 10 min. beaufschlagt wurde. Alternative Wege zum Aufbringen der Halbleiterschicht sind das (Plasma-) Sputtern, Korona+Aerosol sowie der Siebdruck.

10

Die TiO_2 -Schicht 16 wird dann mit einer lichtabsorbierenden Farbstoffschicht 18 als mono-molekulare Schicht versehen. Im vorliegenden Fall wurde als Farbstoff N719 (Firma Solaronix, CH-Arbonne), ein Ruthinium-Metall-Komplex der Strukturformel gemäß Fig. 2, verwendet, wobei der Auftrag auf das mit Metalloxid-Halbleitermaterial beschichtete Substrat dadurch erfolgt, dass das PEEK- TiO_2 -Substrat in eine 3 mMol-Farbstofflösung für vier Stunden eingebracht wurde.

Der so aufgebauten, photoelektrisch (und -chemisch) aktiven Schicht 14, 16, 18 gegenüberliegend, ist eine Gegenelektrode 20 vorgesehen, welche wiederum ein leitendes PEEK/ITO-Substrat 22, 24 (ca. 100 nm) aufweist, welches auf der Leiterseite mit einer Platinschicht üblicher Dicke beschichtet ist. Konkret wurde die Platinierung durch Einbringen der Gegenelektrode 20 in eine 0,5 nM-Lösung aus H_2PtCl_6 in 2-Propanol für einige Sekunden durchgeführt. Nach dem Entfernen der Gegenelektrode aus der Lösung wurde dieses getrocknet und 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 200°C erwärmt.

30

Sowohl die Gegenelektrode 20 als auch das photoelektrisch aktive Substrat 10 weisen jeweils eine elektrische Zu- bzw. Ableitung in Form einer elektrischen Kontaktelektrode 28 bzw. 30 auf, welche im gezeigten Ausführungsbeispiel durch Silberlack realisiert ist, aber auch auf geeignete andere Wege, insbesondere auch durch Einweben geeigneter leitender Fasern in die Gewebe 12, 22, realisiert sein kann. Diese

35

Zuleitungen 28, 30 dienen dann der externen Kontaktierung der Solarzelle in Fig. 1.

Zur Realisierung einer zwischen den jeweiligen beschichteten Elektroden vorzusehenden Elektrolytschicht 32 (die Fig. 1 zeigt in schematischer Form eine auseinandergezogene Explosionsdarstellung) ist ein Elektrolyt des Typs PEG20000 (Firma Aldrich) in Verbindung mit LiI (0,1 M) und I₂ (0,01 M) eingesetzt worden. Da PEG20000 bei Zimmertemperatur fest ist, war ein Aufschmelzen zum Mischen mit den aktiven Redox-Komponenten erforderlich.

Zum Verbinden der beschichteten Gegenelektrode 20 mit der photoelektrisch beschichteten Substratelektrode 10 wurde das Elektrolyt in flüssiger Form auf die aktive Schicht der Elektrode 10 (d.h. die Farbstofffläche 18) aufgetragen, und die Gegenelektrode wurde bei noch flüssigem Elektrolyt aufgesetzt. Nach Abkühlen und Aushärten des Elektrolyts entstand so eine Klebeverbindung der gesamten Schichtanordnung, wobei Sorge getragen wurde, dass die Kontaktelektroden 28, 30 nicht in Kontakt mit dem Elektrolyten traten und kein Kurzschluss zwischen den beiden Elektroden entsteht.

Das Strom-/Spannungsdiagramm in Fig. 3 zeigt zwischen der Leerlaufspannung und dem Kurzschlussstrom das elektrische Verhalten der so hergestellten photovoltaischen Zelle bei Umgebungslicht und Raumtemperatur.

Die vorliegende Erfindung ist nicht auf das gezeigte Ausführungsbeispiel oder die beschriebenen Prozessschritte beschränkt. So kann beispielsweise das Substrat auch aus leitendem Material (Al-Fibern oder ggf. selbst beschichteten Carbonfibern) bestehen, wobei bei hinreichend elektrischen Leitungseigenschaften dann die Leiterschicht 14 entfallen kann. Diese wiederum kann zum Erreichen der gewünschten Leitfähigkeitseigenschaften selbst ein dotiertes Metalloxid aufweisen, wie im Ausführungsbeispiel beschrieben, alternativ ein Metall (z.B. Ti oder Al) oder ein leitendes Polymer

(z.B. PDOT). Eine weitere Variante zur Realisierung der (Haupt-) Elektrode ist die Verwendung des sog. Carbotex, ein von der Firma Sefar, CH-Thal, angebotenes Gewebe, welches Carbon-beschichtete Polyamidfasern aufweist und
5 durch seine Leitfähigkeitseigenschaften die ITO-Beschichtung unnötig macht.

Auch ist das Aufbringen des Metalloxid-Halbleiters (anstelle von TiO_2 ist z.B. auch ZnO verwendbar) durch Sintern
10 eines entsprechenden Pulvers möglich, durch den sog. Sol-Gel-Prozess oder durch Sputtern.

Während als Farbstoffschicht ein Ru-basierter Metallkomplex verwendet wurde, sind auch metallfreie Farbstoffe möglich,
15 in Form sog. organischer Farbstoffe, etwa AZO-Farbstoffe, Oligoene, Merocyanine oder andere.

Während die Gegenelektrode 20 in Fig. 1 eine Platinierung 26 aufwies, kann alternativ mit vergleichsweise guten katalytischen Eigenschaften auch ein SnO_2 -Nano-Pulver od.dgl.
20 aufgetragen werden.

Auch ist zu berücksichtigen, dass die obige Beschreibung lediglich exemplarisch zu verstehen ist und zur Realisierung der jeweiligen Funktionalität der Einzelschichten auch
25 andere geeignete Prozessschritte und/oder Materialien möglich sind.

Insbesondere sieht eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung vor, die Elektrolytschicht 32 mit Acrylatharz, Polyethylenoxid oder Polyethylenglycol zu versehen, so dass, in der Art einer Vorgehensweise bei der Verarbeitung glasfaserverstärkter Kunststoffe, die Solarzellenanordnung der beschriebenen, erfindungsgemäßen Weise integraler Bestandteil von verschiedenen Objekt- und/oder Bauprojekten werden
35 kann, wobei Flexibilität bei der Verarbeitung mit thermischer Stabilität und Starrheit bei gleichzeitig gegebener Transparenz vorteilhaft kombiniert werden können.

Im weiteren wird noch eine alternative Vorgehensweise zur Realisierung der photovoltarischen Zelle gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Abfolge der erforderlichen bzw. erfindungsgemäß bevorzugten Schritte beschrieben:

- a) Ein Gewebe für Elektrode (z.B. PEEK mit ITO beschichtet) sowie für die Gegenelektrode (z.B. Carbotex) wird zum Herstellen des Solarzellenmusters jeweils auf ein Format 1,5 x 4 cm geschnitten und mit jeweils streifenförmig vorliegender Alufolie sowie Gewebe-Klebeband kontaktiert, wobei ein Streifen handelsüblicher Aluminiumfolie eines Formats 0,8 x 6 cm so mittig auf der Klebefläche eines Streifens Gewebe-Klebeband (Format 1 x 4 cm) aufgebracht wird, dass die Alufolie auf einer Längsseite 2 cm übersteht. Das Elektrodengewebe wird auf die Klebefläche bzw. die Alufolie aufgelegt, dann der überstehende Abschnitt der Aluminiumfolie umgelegt und angedrückt. Ferner wird ein Gewebestreifen (PET 1000) als Zwischengewebe in Abmessungen 0,8 x 4 cm zugeschnitten.
- b) Unter Argonatmosphäre wird dann eine 1M TTIP/Ethanol-Lösung bereitet und die Elektrode mittels einer EBFE-Airbrushpistole (Modell Double Action CI) besprüht (0,4 bar Vordruck (Argon), Sprühabstand zum Gewebe ca. 10 cm, zweimal fünf Sprühzyklen einseitig). Zwischen den Sprühzyklen wird jeweils das Lösungsmittel auf dem Gewebe im Argonstrom der Pistole verdampft.
- c) Behandeln der Anordnung im Miniclave, 10 ml bidestilliertes Wasser; Wärmebehandlung 100°C über 12 Stunden, danach Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Elektrode wird beidseitig mit Ethanol gewaschen und das Gewebe ca. 1 min. im Warmluftstrom getrocknet.

d) Es wird eine 3mmol Farbstofflösung (N719/Ethanol absolut 100 %) bereitet; der gesamte Farbstoff ist zu lösen (z.B. mittels Ultraschallbad).

5 Die Elektrodenanordnung wird ca. 3 Stunden in diese Farbstofflösung licht- und feuchtigkeitsgeschützt eingelegt, anschließend entnommen, mit Ethanol gewaschen und ca. 1 min. im Warmluftstrom getrocknet.

10 e) Es wird der Elektrolyt wie folgt bereitet: 20ml Acetonitril (ACN, pure grade) mit 0,0160 g TiO_2 (ca. 10 % zu Polyethylenoxid, Degussa P25), 1,3384 g LiI (0,5 M, purity 99,9 %, Firma Aldrich), 0,2538 g I₂ (0,05 M, purity > = 99,5 %, Firma Fluka). 0,16 g Polyethylenoxid
15 (Mw = 2000000, Firma Fluka) werden über einen Zeitraum von 1 min. zugeführt. Diese Elektrolytmischung wird bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt.

20 f) Zur Montage der Solarzelle wird der Elektrolyt auf einer Heizplatte bei 100°C eingeengt, bis er gerade noch gut fließfähig ist. Die Gegenelektrode - bei Benutzung einer Gegenelektrode aus Carbotex (Fa. Sefar) kann ggf. auf eine weitere Beschichtung verzichtet werden - wird auf eine Glasunterlage gelegt, das Zwischengewebe
25 (Schritt a) im erwärmten Elektrolyt durch Eintauchen beidseitig beschichtet und auf die Gegenelektrode gelegt. Die Elektrode wird 1 mm tief in den Elektrolyten getaucht und anschließend aufgelegt. Durch Ruhenlassen der Anordnung (ca. 10 min.) erfolgt das Härten des
30 Elektrolyten, anschließend erfolgt eine Behandlung im Warmluftstrom (ca. 1 min.), damit restliches Lösungsmittel verdampfen kann. Zur Versiegelung kann beidseitig Klarlack oder ein transparentes Harz aufgetragen werden, womit sich wiederum mechanische Eigenschaften
35 einstellen lassen, z.B. Schutz gegen Witterungseinflüsse und/oder dauerhafte Formfixierung.

Kommentar: Carbotex kann unbehandelt als Gegenelektrode benutzt werden. Ansonsten kann man der Methode 1 analoge Verfahren anwenden.

5 Im Ergebnis lassen sich mit der vorliegenden, gewebebasier-
ten Technologie zahlreiche Vorteile realisieren. Durch die
Struktur ist die Anordnung auch nach einer Beschichtung mit
nicht-transparentem Material zumindest teilweise licht-
durchlässig, darüber hinaus ermöglicht die realisierte Fle-
10 xibilität eine nahezu beliebige Fixierung und Aushärtung
auf verschiedenen geformten Flächen.

Gegenüber Folien wird eine wesentliche größere wirksame
Oberfläche realisiert, und nicht zuletzt aufgrund der grö-
15 ßeren Flächen kann die Metalloxid-Halbleiterschicht (etwa
 TiO_2) entsprechend dünner (und damit flexibler) sein, mit
den weiteren Vorteilen verringerter Delaminierung und ge-
ringerem Materialverbrauch. Somit ist die elektrische Kon-
taktierung bzw. Ableitung einfach mittels (ein-) gewobener
20 oder genähter Fäden möglich, und die weiterbildungsgemäß
realisierbare Buchstruktur eröffnet zusätzliche Einsatz-
und Applikationsgebiete.

Patentansprüche

1. Photovoltaische Zelle, insbesondere farbstoffsensibilisierte Solarzelle, mit
5 einem leitend ausgebildeten Trägersubstrat (10), welches mit einer Metalloxid-Halbleiterschicht (16) beschichtet ist,
einer zum elektronischen Zusammenwirken mit der Metalloxid-Halbleiterschicht ausgebildeten Farbstoffschicht
10 (18),
einer auf der Farbstoffschicht aufliegenden Elektrolytschicht (32) und
einer mit der Elektrolytschicht verbundenen Gegenelektrode (20),
15 dadurch gekennzeichnet, dass
das Trägersubstrat und/oder die Gegenelektrode mittels eines aus einer Mehrzahl von Fasern verwobenen, flexiblen Gewebes realisiert ist.
20
2. Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern aus einem elektrisch leitenden Material bestehen oder eine elektrisch leitende Beschichtung auf einem nicht oder schwach elektrisch leitenden Kern, insbesondere aus einem Polymer, Glas, Keramik oder Kompositwerkstoff, aufweisen.
25
3. Zelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern aus der Gruppe ausgewählt sind, welche
30 Carbonfasern, Fasern aus leitenden Polymeren, Metallfasern, insbesondere Al-Fasern oder Kombinationen von diesen aufweist.
4. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe (12, 22) mit einer leitenden Schicht (14, 24) zum Realisieren des leitend ausgebildeten Trägersubstrats beschichtet ist.
35

5. Zelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die leitende Schicht ein dotiertes Metalloxid, ein Metall und/oder ein elektrisch leitendes Polymer aufweist.
- 5 6. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe mindestens eine eingewobene, elektrisch leitende Faser zur Zu- bzw. Ableitung des von der photovoltaischen Zelle erzeugten Stroms zu einer Anschlusselektrode aufweist.
- 10 7. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe eine Mehrzahl von vorbestimmten Gewebelücken und/oder Durchbrüchen zum Realisieren einer partiellen Transparenz des Trägersubstrats aufweist, wobei bevorzugt eine Breite einer Gewebelücke
15 zwischen 50 μm und 500 μm liegt.
8. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxid-Halbleiterschicht ein bevorzugt nanostrukturiert ausgebildetes und/oder aufgebracht
20 TiO_2 und/oder ZnO und/oder BaTiO_3 aufweist.
9. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxid-Halbleiterschicht durch
25 Ein- und/oder Aufpressen einer Lösung des Metall-Halbleitermaterials in das Gewebe, durch Sintern, durch einen Sol-Gel-Prozess, durch Korona-Aerosol, durch Siebdruck oder durch Plasmasputtern aufgebracht ist.
- 30 10. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffschicht eine Dicke im Molekularbereich aufweist, insbesondere mono-partikulär und/oder nano-strukturiert, aufgetragen ist.
- 35 11. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Farbstoff der Farbstoffschicht einen bevorzugt Ru-basierten Metallkomplex und/oder einen organischen Farbstoff, insbesondere einen Farbstoff

auswählt aus der Gruppe bestehend aus Azo-Farbstoffen, Oligoenen, Merocyaninen oder Mischungen von diesen.

- 5 12. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolytschicht (32) ein verformbares und verfestigbares Material, insbesondere ein Acrylatharz, aufweist, wobei das Material so ausgebildet ist, dass dieses zum Ausformen in eine vorbestimmte Formgebung verformbar und nachfolgend in dieser
- 10 Formgebung durch Aushärten verfestigbar ist, und/oder das verformbare und verfestigbare Material an oder in der photovoltaischen Zelle außerhalb der Elektrolytschicht vorgesehen ist.
- 15 13. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, die so ausgebildet ist, dass sie durch Aufeinanderschichten einer Mehrzahl von Zellen als Mehrfachsichtung herstellbar ist, wobei eine bevorzugte Richtung des Lichteinfalls auf die Zelle senkrecht zur Richtung der Mehrfachsichtung vorgesehen ist.
- 20 14. Zelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrschichtanordnung in ihrer jeweiligen Farbstoffschicht verschiedene Farbstoffe, bevorzugt mit verschiedenen Absorptionsspektren, aufweist.
- 25 15. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe lichtleitende Fasern als Fasern aufweist, die so ausgebildet sind, dass in
- 30 die Fasern stirnseitig Licht eintragbar ist.
- 35 16. Verfahren zum Herstellen einer photovoltaischen Zelle, insbesondere Verfahren zum Herstellen der Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 15, gekennzeichnet durch die Schritte
- Beschichten eines leitend ausgebildeten Gewebes mit einer Metalloxid-Halbleiterschicht;

- Aufbringen einer zum elektronischen Zusammenwirken mit der Metalloxid-Halbleiterschicht ausgebildeten Farbstoffschicht;
 - Aufbringen einer Elektrolytschicht auf die Farbstoffschicht und
 - Aufbringen einer Gegenelektrode auf die Elektrolytschicht.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxid-Halbleiterschicht in emulgierter Form, durch Plasmasputtern, durch ein Sol-Gel-Verfahren und/oder durch Auf- und/oder Einpressen auf bzw. in das Gewebe gebracht wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass ein Farbstoff der Farbstoffschicht in gelöster Form und mit einer Auftragsdicke im molekularen Bereich, insbesondere mono-molekular, auf die Metalloxid-Halbleiterschicht aufgebracht wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Elektrolytschicht im fließfähigen Zustand auf die Gegenelektrode sowie die den Verbund aus Gewebe, Metalloxid-Halbleiterschicht und Farbstoffschicht erfolgt und nachfolgend verfestigt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfestigen durch ein Verfestigen der Elektrolytschicht und/oder eines zusätzlich verwendeten Polymers, bevorzugt außerhalb der Elektrolytschicht, nach einem Verformen der Gesamtanordnung in eine vorbestimmte Formgebung erfolgt.

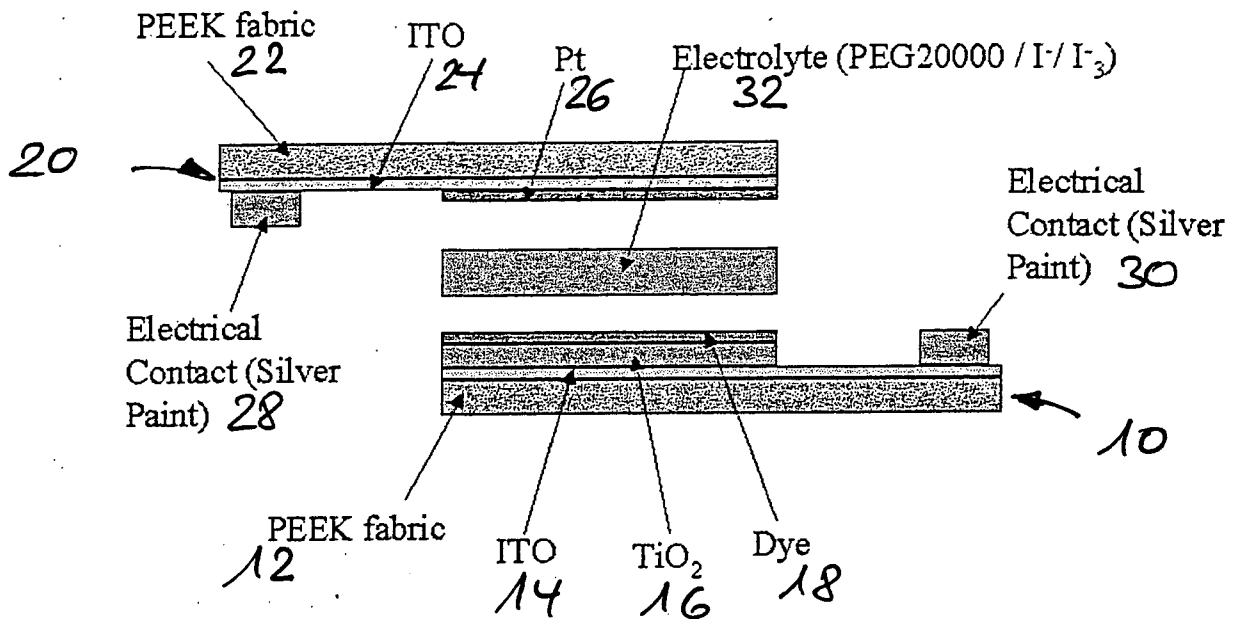
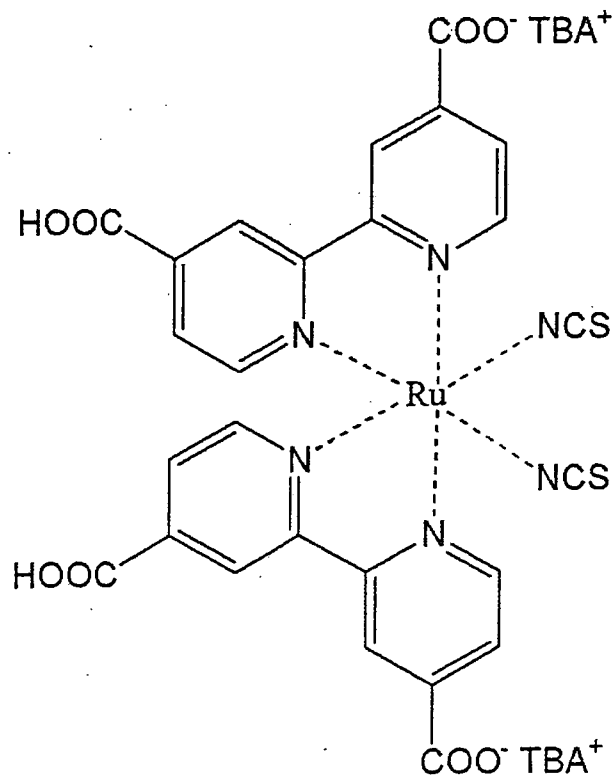


Fig. 1

Fig. 2



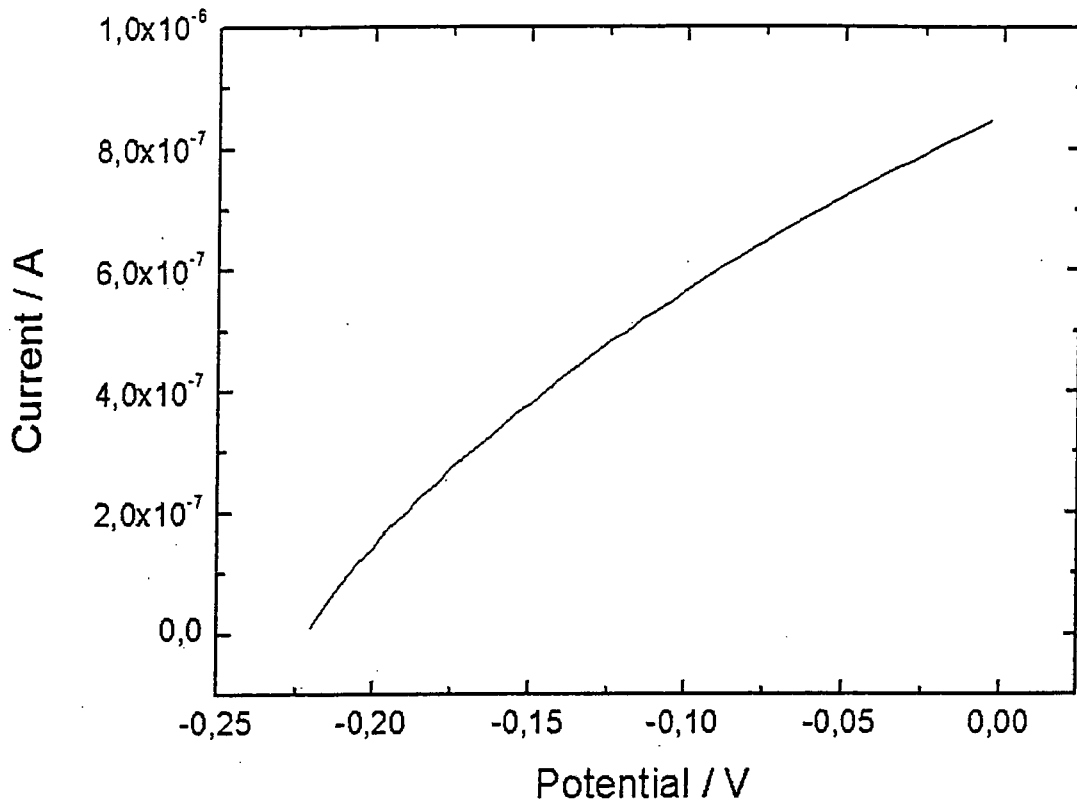


Fig. 3

Fig. 4

