



(10) **DE 20 2015 009 107 U1** 2016.11.17

(12) **Gebrauchsmusterschrift**

(21) Aktenzeichen: **20 2015 009 107.5**

(51) Int Cl.: **H01G 9/20** (2006.01)

(22) Anmeldetag: **17.07.2015**

(47) Eintragungstag: **09.10.2016**

(45) Bekanntmachungstag im Patentblatt: **17.11.2016**

(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:
Universität Kassel, 34125 Kassel, DE

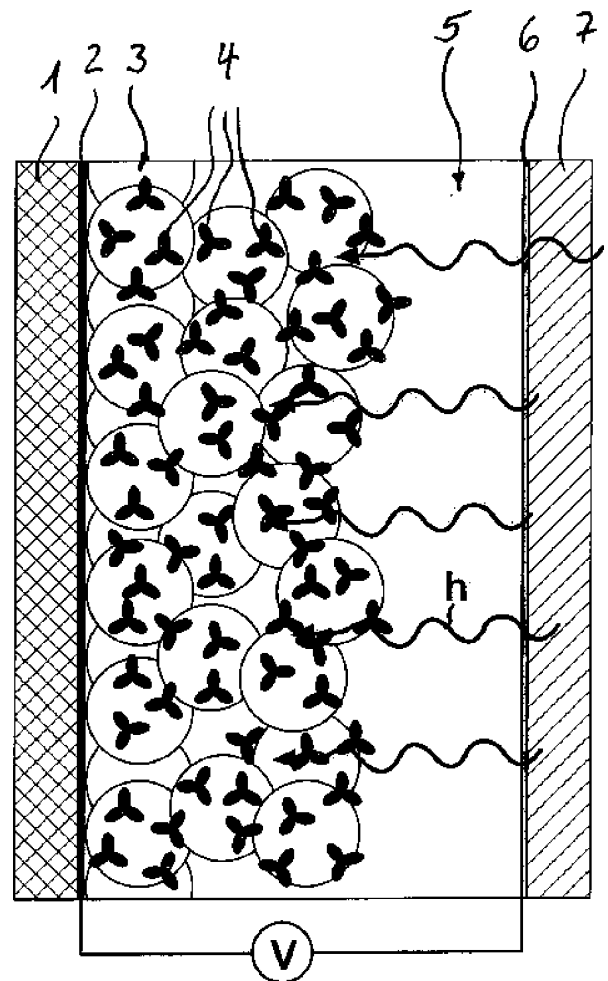
(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:
**Beckord & Niedlich Patentanwaltskanzlei, 83607
Holzkirchen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Schichtaufbau einer Farbstoff-Solarzelle und Farbstoff-Solarzelle**

(57) Hauptanspruch: Schichtaufbau einer Farbstoff-Solarzelle, umfassend

- eine Basisschicht (1), die aus Beton besteht und eine Arbeitselektrode (2) umfasst,
- eine dazu benachbart angeordnete Halbleiterschicht (3),
- eine dazu benachbart angeordnete, photooxidierbare Farbstoffschicht (4),
- eine dazu benachbart angeordnete Elektrolytschicht (5),
- eine dazu benachbart angeordnete, elektrisch leitende Schicht, die als Gegenelektrode (6) ausgebildet ist, und
- eine dazu benachbart angeordnete Abdeckschicht (7).



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Schichtaufbau einer Farbstoff-Solarzelle, eine Farbstoffsolarzelle mit dem entsprechenden Schichtaufbau insbesondere für die Installation an Gebäuden.

[0002] Hintergrund der Erfindung sind aktuelle technische Entwicklungen zur Nutzung solarer Energie. Die erste und zweite Generation der photovoltaischen Systeme, die Silizium-Solarzellen, haben sich weitgehend als Aufdach-Solarstromanlagen etabliert. Während der für ihre Herstellung notwendige Grundstoff Silizium im Prinzip unbegrenzt zur Verfügung steht, sind die ebenfalls notwendigen Materialien wie etwa Indium, Gallium, Tellur und Selen bezüglich ihrer Materialökonomie, des Ressourcenverbrauchs und ihrer Umweltverträglichkeit negativ zu bewerten.

[0003] Farbstoffsolarzellen (engl.: dye-sensitized solar cell, kurz: DYSC oder DSSC) nehmen Lichtenergie jedoch kaum über Halbleitermaterialien, sondern – ähnlich wie die chlorophyllhaltigen Pflanzen – über organische Farbstoffe. Molekulare Ensembles, darunter die Licht sammelnden Moleküle der Chlorophylle, sind in den Zellen pflanzlicher Blätter auf der Nanometerebene bis in den Mikrometerbereich umfassend angeordnet, um Lichtenergie zu absorbieren und sie in chemische Energie zu wandeln. Diese Energie treibt die biochemische Maschinerie der Pflanzenzellen an. Übertragen auf Farbstoffsolarzellen wird der Prozess heute auch als technische Photosynthese bezeichnet und zur Stromerzeugung genutzt. Das große Potenzial der immer noch neuartigen Farbstoffsolarzellen beruht in erster Linie auf ihrer prinzipiellen Einfachheit. Eine dazu grundlegende Offenbarung findet sich in der EP 333 641 B1 über eine regenerative photoelektrochemische Zelle. Eine Anwendung in einem Foliensystem ist in der DE 10 2012 104 247 A1 beschrieben.

[0004] Farbstoffsolarzellen können außerdem auch die Energie diffusen Lichts nutzen. Dies ist eine besonders hervorzuhebende Eigenschaft, weil es deshalb im Vergleich zu herkömmlichen PV-Systemen kaum Einschränkungen bezüglich der baulichen Umsetzung gibt. So eröffnen sich neue Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Gebäude integrierten Photovoltaik. Da indes die Aufmerksamkeit zunächst dem großen Entwicklungspotentialen von Glas basierten transluzenten Modulen galt, wurde die Anwendung dieser Technologie auf andere Werkstoffe bislang weitgehend außer Acht gelassen. Große, für die Photovoltaik nutzbare Flächen befinden sich aber nicht nur auf Dächern oder Fensterfronten von Gebäuden, sondern treten in großem Maße auch bei sonstigen Fassaden sowie als Wand- und Bodenflächen im Außen-, aber auch im Innenbereich auf. Eine große Hürde für die Farbstoffsolarzellen-Technologie auf ihrem Weg vom Labormaßstab zu großflä-

chigen Anwendungen wird jedoch in einer langzeitstabilen Versiegelung der Zellen gesehen. Als Lösungsansätze existieren vor allem heißschmelzende Polymerkleber, Epoxydharzkleber und Glaslote. Insbesondere Glaslote werden als erfolgsversprechend angesehen, eine chemisch und thermisch langzeitstabile Versiegelung zu gewährleisten.

[0005] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Schichtaufbau für mehrschichtige mit einem Farbstoff sensibilisierte Solarzellen anzugeben, der sich an Bauwerkflächen installieren lässt.

[0006] Diese Aufgabe wird durch einen Schichtaufbau gemäß Patentanspruch 1 und durch eine Farbstoffsolarzelle mit dem erfinderischen Schichtaufbau gemäß Patentanspruch 11 gelöst.

[0007] Bei einer erfindungsgemäßen mehrschichtigen Solarzelle handelt es sich daher um ein photovoltaisches Element bzw. um eine Farbstoffsolarzelle, die auf einer Betonoberfläche aufgebracht ist. Sie umfasst dazu eine Basisschicht aus Beton, die wiederum eine Arbeitselektrode umfasst. Der Beton stellt damit einen funktionalen Bestandteil der Solarzelle selbst dar und nicht nur ihren ggf. austauschbaren Träger. Außerdem umfasst die Solarzelle folgende jeweils benachbart zur vorhergehenden Schicht angeordnete Schichten: eine weitgehend bekannte Halbleiterschicht auf der Basis eines Titanoxids, eine photooxidierbare Farbstoffschicht, eine Elektrolytschicht, und eine elektrisch leitende Schicht, die als Gegenelektrode ausgebildet ist, und eine Abdeckschicht. Diese Schichten sind ohne Beschränkung der Allgemeinheit beginnend mit der Basisschicht jeweils übereinander angeordnet.

[0008] Wie bei bereits bekannten Farbstoffsolarzellen werden durch Lichteinfall Elektronen der Moleküle in der Farbstoffschicht angeregt. Sie werden in ein Leitungsband der darunterliegenden Halbleiterschicht gehoben und folgend mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf jene übertragen. Ein Elektronenübergang zurück auf den Farbstoff ist energetisch ungünstig und deshalb unwahrscheinlich. Es bleibt also der sich mit der Zeit akkumulierenden Ladung durch die Elektroden nur der Weg zur Arbeitselektrode. Das Farbstoffmolekül kehrt nach einer Reduktion durch ein Molekül der Elektrolytschicht wieder in seinen Ausgangszustand zurück. Der Elektrolyt gibt dabei ein Elektron ab und diffundiert zur Gegenelektrode bzw. zur Abdeckschicht, wo er wieder reduziert wird. Bei einem nicht geschlossenen Stromkreis baut sich also zwischen Arbeits- und Gegenelektrode eine Spannung auf. Bei geschlossenem Kontakt zwischen den Elektroden fließt somit elektrischer Strom. Da das Farbstoffmolekül bei diesem Prozess in Folge der Anregung durch das Licht ein Elektron abgibt wird es oxidiert, die Farbstoffschicht ist somit photooxidierbar. Diese Schritte entsprechen im Wesentli-

chen dem Prozess, der in einer üblichen Farbstoffsolazelle abläuft.

[0009] Im Gegensatz zu derzeit aus der Praxis bekannten Farbstoffsolazellen wird allerdings erfindungsgemäß kein weiteres Substrat außer Beton verwendet. Alle positiven Eigenschaften des Betons als erprobtes Bauprodukt wie Brandsicherheit, hohe Festigkeit, Dauerhaftigkeit sowie vielfältige Einbaumethoden gehen somit synergetisch in der erfindungsgemäßen Solarzelle auf. Wichtig für das Fundament des darüber liegenden Schichtaufbaus ist dabei vor allem, dass der Beton eine geeignete Oberfläche aufweist.

[0010] Erfindungsgemäß wird die Betonoberfläche geeignet glatt ausgebildet, also mit einer möglichst geringen Topographie, um unterschiedlichen Elektrodenabständen und Schichtdicken vorzubeugen. Hinzu kommt die vorteilhafte Eigenschaft von Beton, sowohl plan und eben als auch mit unebener, beispielsweise mit ein- oder mehrachsiger gekrümmter Geometrie hergestellt werden zu können. Damit sind diejenigen Flächen, auf denen der erfindungsgemäße Schichtaufbau angebracht ist, in ihrer geometrischen Formgebung insbesondere nicht auf ebene Bauteilflächen beschränkt.

[0011] Erfindungsgemäß wird die Betonoberfläche außerdem dicht, also arm an Poren ausgebildet. Wird ein flüssiger Elektrolyt verwendet, kann er die Titandioxid-Schicht durchdringen. Um zu vermeiden, dass die Betonoberfläche die Elektrolytflüssigkeit kapillar aufsaugt, was bei herkömmlichem Beton der Fall ist, wird daher eine möglichst porenfreie und dichte Betonoberfläche benötigt. Sie weisen bereits hochfeste Betone, vor allem aber ultrahochfeste Betone auf, und zwar u.a. durch ihre packungsdichteoptimierte Zusammensetzung, durch die wegen ihres geringen w/z-Wertes erforderlichen Fließmittel und ihre Selbstverdichtungsneigung. Durch einen hohen Anteil an Feinstoffen, durch die Verdichtung des Betons durch Rüttler und den Einsatz von glatten Schalungsmaterialien wie z.B. Teflon, Hart-PVC, Aluminium-Verbundplatten, Glas oder Plexiglas kann ein nahezu kapillarporenfrees Gefüge sowie eine glatte Oberfläche erzeugt werden. Alternativ kann insbesondere auch herkömmlicher Beton eine geeignet dichte Oberfläche durch die oben erläuterte Verdichtung und anschließende Oberflächenversiegelung, z.B. mit Silanolen oder durch Hydrophobierung erhalten. Der Beton passt sich der Schalung optimal an, wodurch die gewünschte Oberfläche erzeugt wird.

[0012] Die Basisschicht umfasst die Arbeitselektrode. Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann die Basisschicht eine leitfähige Beschichtung als Arbeitselektrode umfassen. Die Basisschicht und die leitfähige Beschichtung sind hinsichtlich ihrer Haftung aneinander und hinsichtlich der Oberflä-

che der leitfähigen Beschichtung als Grundlage für den weiteren Schichtaufbau aufeinander abzustimmen. Eine geeignete leitfähige Beschichtung kann beispielsweise alkali-silikatisch gebundenes Graphit umfassen. Graphit hat sich als günstiges und je nach Anwendung leicht zu verarbeitendes, elektrisch leitfähiges Material etabliert. In Verbindung mit Alkalisilikat-Lösung, auch „Wasserglas“ genannt, kann Graphitpulver zu einer Paste bzw. sprühfähigen Suspension verarbeitet werden, die als dünne, aber stabile Schicht auf den Beton aufgebracht werden und so eine Elektrode bilden kann. Bei einer Schichtdicke von ca. 50 µm weist die Graphitschicht, die im ausgehärteten Zustand zu 50% aus Graphit und 50% Alkalisilikat besteht, einen Flächenwiderstand von ca. 10 Ω/sq auf. Damit ist die Graphitbetonelektrode ähnlich gut elektrisch leitfähig wie TCO-beschichtetes Glas, das im Allgemeinen als Elektrodenmaterial bei DSSCs verwendet wird.

[0013] Nach einer alternativen oder weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann die Basisschicht aus Beton zumindest oberflächlich an ihrer Kontaktfläche zu dem weiteren Schichtaufbau elektrisch leitfähigen Beton umfassen, um die Arbeitselektrode darzustellen. Dazu kann der Betonmatrix ein elektrisch leitfähiger Zuschlagsstoff, z.B. Graphit in Form von polydispersem Pulver oder Gemische aus Graphitpulver und Carbonfasern als elektrisch leitfähige Partikel hinzugefügt werden. Die derart modifizierte Betonmatrix kann für die gesamte Basisschicht bzw. das gesamte Bauteil, auf der der erfindungsgemäße Schichtaufbau aufgebracht werden soll, oder nur für eine dem weiteren Schichtaufbau zugewandte Betonschale auf einem im Übrigen nicht leitfähigen Beton eingesetzt werden. Eine geeignete Technologie zur Herstellung zumindest einer leitfähigen Oberfläche aus Beton ist unter der Bezeichnung TouchCrete® bekannt geworden.

[0014] Anstelle der einmaligen Verkapselung einer herkömmlichen Solarzelle, bei der mit dem Ausfall einer Materialkomponente die gesamte Solarzelle unbrauchbar wird, bietet der erfindungsgemäße Schichtaufbau eine erneuerbare Sandwich-Struktur. Dementsprechend sind bei einer erfindungsgemäßen Solarzelle bevorzugt zumindest die Abdeckschicht und die Elektrolytschicht, besonders bevorzugt aber auch die Farbstoffkomponente als sprühfähige, streichbare oder druckbare Beschichtungsmittel ausgebildet. Erfindungsgemäß werden dauerhaft stabile Schichten, nämlich die die Arbeitselektrode enthaltende Basisschicht und die Halbleiterschicht, im Schichtaufbau „unten“ bzw. „innen“ angeordnet. Die für die Funktion der Farbstoffsolazelle notwendigen, aber weniger stabilen photoreaktiven Schichten, nämlich insbesondere der Farbstoff und die Elektrolytschicht, dagegen werden „oben“ bzw. „außen“ angeordnet. Bei der Herstellung werden zunächst die langzeitstabilen Schichten werkseitig beispielsweise

aufgesprüht und, sofern erforderlich, ggf. anschließend gesintert. Anschließend werden die Schichten geringerer Stabilität einschließlich einer transparenten Deckschicht zur Verkapselung in einem Sprüh-, Streich- oder Druckverfahren aufgetragen. Nimmt die Funktion einer der oberen Schichten später im eingebauten Zustand ab, können sie durch Abtrag und Erneuerung im Einbauzustand durch Aufsprühen, Aufstreichen oder ggf. durch Bedrucken ersetzt und die Lebenszeit der Gesamtsystems verlängert werden.

[0015] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung können die Abdeckschicht und die leitfähige Schicht einer Leit-Deckschicht zusammengefasst sein. Dieser Aufbau führt zu einer vereinfachten und damit kostengünstigen Herstellung. Dazu kann die Leit-Deckschicht vorteilhafterweise eine Schicht aus einem transparenten, elektrisch leitfähigen Polymer umfassen. Dabei kann es sich beispielsweise um Poly-(3,4-ethyldioxythiophen)poly(styrenesulfonat) (sog. PEDOT:PSS des Herstellers SIGMA-ALDRICH C. LLC.), Polyanilin oder ähnliche Polymere handeln. Damit ergibt sich eine Funktionenkombination aus der Schicht, die die Gegenelektrode darstellt, einerseits, und der Abdeckschicht andererseits. Die Streich- und Sprühfähigkeit des Polymers ermöglicht den zuvor beschriebenen erfindungsgemäß einfachen mechanisierten Auftrag. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit können dem Polymer leitfähige Partikel wie beispielsweise feinste Silberpartikel bzw. -fäden beigegeben werden.

[0016] Nach einer dazu alternativen Ausgestaltung der Erfindung kann die elektrisch leitende Schicht ein transparentes, elektrisch leitfähiges Vlies, Gewebe oder Gelege als Gegenelektrode und ein Polymer als Abdeckschicht umfassen. Ein transparentes, elektrisch leitfähiges Vlies kann beispielsweise aus Glasfasern aufgebaut sein, in die Carbonfasern eingemischt oder eingewebt sind. Alternativ kann es sich um ein mit Polyvinyl-Alkohol gebundenes flächiges Gelege (z.B. „SPC 20107“ des Herstellers SGL CARBON SE) oder um ein Metallgewebe handeln. Das nicht notwendigerweise elektrisch leitfähige Polymer ist transparent, für eine Außenanwendung darüber hinaus witterungsbeständig und kann ein organisches oder ein anorganisches Polymer, beispielsweise ein Geopolymer, Wasserglas, eine Folie oder eine Graffiti-Schutzschicht sein. Es schützt vor äußeren Einwirkungen ebenso wie vor einer Evaporation der darunter liegenden Schichten.

[0017] Grundsätzlich kann die Elektrolytschicht auf der Basis einer sog. Lugolschen Lösung, einer wässrigen Iod-Kaliumiodid-Lösung aufgebaut sein, deren Leistungsfähigkeit durch den Austausch des Wassers gegen Ethylenglykol gesteigert werden kann. Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann die Elektrolytschicht einen Gelelektrolyten umfassen. Lithiumperchlorat und Kupferiodid

können die Ionen für den Ladungstransport liefern, als Lösungsmittel kann Acetonitril zum Einsatz kommen, das mit Polyethylenglykol zu einem Gel gebunden wird. Damit lässt sich eine Zähigkeit oder Viskosität erreichen, die den Gelelektrolyten per Sprühverfahren aufbringen und ihn unter Eigengewicht und Gewicht der zu tragenden Schichten auch in einem vertikalen Einbauzustand nicht verlaufen lässt.

[0018] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung können zumindest die Elektrolytschicht und/oder die Farbstoffschicht, vorzugsweise auch die Abdeckschicht aus biokompatiblen, bevorzugt aus biologisch abbaubaren Materialien bestehen. Dadurch lässt sich ein äußerst umweltverträgliches System anbieten, dessen Verarbeitung, Erneuerung und Entsorgung auf geringe Widerstände stoßen dürfte.

[0019] Eine gängige Methode zur Herstellung der Halbleiterschicht ist das Auftragen einer kolloidalen Titandioxidsuspension auf eine TCO-Glaselektrode. Sie wird mittels eines Glasstabes oder Klinge zu einer dünnen Schicht ausgezogen und anschließend bei ca. 450 °C gesintert, um die TiO₂-Partikel miteinander zu „verbacken“. Auch im erfindungsgemäßen Schichtaufbau kann die Halbleiterschicht grundsätzlich gesintert werden. Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann die Halbleiterschicht Titanoxid (TiO₂) und ein alkalisisilicatisches Bindemittel umfassen. Wie auch bei der Graphitschicht kann Wasserglas zum Einsatz kommen, das der Suspension mit einem Anteil von etwa 25% bezogen auf den Feststoffgehalt zugesetzt wird. Dadurch kann auch ohne Sintern eine stabile und dennoch poröse Titandioxidschicht erzeugt werden. Durch den Verzicht auf das energieintensive Sintern, das bei größeren Betonsubstraten bzw. Betonbauteilen ohnehin problematisch sein dürfte, kann die Herstellung des erfindungsgemäßen Schichtaufbaus erheblich energiesparender ausgestaltet werden.

[0020] Nach dem Aushärten der Schicht lässt sich eine etwa 0,3 bis 0,5 millimolare, ethanolische Lösung des dafür an sich bekannten Farbstoffs cis-Bis-(isothiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) auftragen, in der Literatur auch als N3 bezeichnet. Der Farbstoff wird möglichst in einer molekularen Monolage auf den Halbleiter TiO₂ aufgebracht, vorzugsweise aufgesprüht, so dass die Lösung in den mikroporösen Halbleiter einläuft. Das Sprühverfahren lässt sich vorteilhaft automatisieren, zum Beispiel durch CNC-gesteuerte Industriebeschichtungsverfahren.

[0021] Beim Betreiben einer Farbstoffsolarzelle mit dem erfindungsgemäßen Schichtaufbau können bei Nachlassen ihrer Stromerzeugungsleistung die transparente Leit-Deckschicht oder die Abdeckschicht und die leitfähige Schicht, die Elektrolytschicht abgetra-

gen sowie der Farbstoff erneuert und jeweils neue Schichten aufgetragen werden.

[0022] Das Prinzip der Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung beispielshalber noch näher erläutert. In der Zeichnung zeigen:

[0023] Fig. 1: eine schematische Darstellung einer herkömmlichen Farbstoff-Solarzelle,

[0024] Fig. 2: eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Farbstoff-Solarzelle,

[0025] Fig. 3: eine weitere schematische Darstellung des Schichtaufbaus gemäß Fig. 2,

[0026] Fig. 4: eine schematische Darstellung eines Herstellungsablaufs.

[0027] Fig. 1 zeigt schematisch den an sich bekannten Aufbau einer herkömmlichen Farbstoff-Solarzelle (DSSC), der dem Prinzip seines Erfinders Michael Grätzel folgt. Zwei Glasplatten *a* sind auf ihren einander zugewandten Seiten mit einer leitfähigen transparenten Beschichtung versehen, die eine Photoanode bzw. Arbeitselektrode *b* und eine Gegenelektrode *c* darstellen. Zentraler Bestandteil der Farbstoff-Solarzelle ist eine anorganische Halbleiterschicht *d*, die der Arbeitselektrode *b* benachbart liegt und die farbstoffsensibilisiert ist, d.h. an deren Oberfläche Farbstoffmoleküle *f* adsorbiert sind. Darauf ist eine Elektrolytschicht *g* (Re-dox-Paar z.B. Iod/Triiodid (I_2/I_3), in Fig. 1 bezeichnet als E) oder ein Lochleiter (solid-state-Zelle) aufgebracht, die bzw. der in elektrisch leitendem Kontakt mit der Gegenelektrode *c* steht.

[0028] Auf Grund der Größe ihrer Bandlücke, also eines energetischen Abstands zwischen ihrem Valenz- und ihrem Leitungsband, absorbiert die üblicherweise verwendete Halbleiterschicht *d* aus Titandioxid (TiO_2) nur relativ energiereiche Strahlung am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektralbereichs (nahe UV). Für die Aufnahme der solaren Strahlungsenergie ist Farbstoff in der Form der Farbstoffmoleküle *f* zuständig. Um einen möglichst großen Teil der einfallenden Strahlung *h* nutzen zu können, müssen möglichst viele Farbstoffmoleküle *f* an die Halbleiterschicht *d* gebunden sein. Deshalb wird nanokristallines TiO_2 verwendet, womit eine nanoporöse Halbleiterschicht *d* erzeugen werden kann. Die nanoporöse Halbleiterschicht *d* erhält dadurch eine extrem vergrößerte aktive Oberfläche zur Bindung der Farbstoffmoleküle *f*.

[0029] Der bekannte Aufbau der Schichten *b* bis *g* zwischen den beiden Glasplatten *a* lässt grundsätzlich eine beidseitige Bestrahlung *h* der Farbstoff-Solarzelle zu. Die Absorption eines Photons gewisser Wellenlänge versetzt ein Farbstoffmolekül *F* in einen elektronisch angeregten Zustand F^* . Die Farbstoff-

moleküle *f* sind so gewählt, dass die Energie des angeregten Zustands des Farbstoffs F^* oberhalb des Energieniveaus des Leitungsbands des Halbleiters *b* liegt. Dadurch kann ein Elektron e^- vom Farbstoffmolekül F^* in das Leitungsband des Halbleiters *b* injiziert werden, wobei das Molekül F^* zu F^+ oxidiert wird. Das Elektron e^- wird zur Arbeitselektrode *b* transportiert. Um eine kontinuierliche Funktion der Farbstoff-Solarzelle zu gewährleisten, muss das oxidierte Farbstoffmoleküle F^+ wieder reduziert und dadurch in seinen Ausgangszustand *F* versetzt werden. Diese Aufgabe übernimmt die Elektrolytschicht *g*, die in Kontakt mit der Gegenelektrode *c* steht. Die oxidierten Farbstoffmoleküle F^+ werden durch Reaktion mit dem gelösten Reduktionsmittel (z.B. Triiodid) *E* der Elektrolytschicht *g* reduziert, wobei Oxidans (z.B. elementares Iod) E^+ entsteht. Die Regeneration der Elektrolytschicht *g* findet an der Gegenelektrode *c* statt, die durch Elektronenabgabe das Oxidationsmittel (Iod) E^+ zum Reduktionsmittel (Triiodid) *E* reduziert. Werden nun die Photoanode *b* und die Gegenelektrode *c* leitend verbunden, ist der Kreislauf geschlossen und elektrische Energie kann gewonnen werden.

[0030] Der erfindungsgemäße Schichtaufbau gemäß Fig. 2 dagegen verwendet weitgehend die bekannten Schichten, kehrt jedoch ihre Anordnung um. Anstelle einer Glasplatte *a* dient ultrahochfester Beton (UHPC, ultra high performance concrete) als Substrat bzw. Basisschicht **1**, da er eine sehr topographiarmer, dichte Oberfläche aufweist. Dies ist entscheidend für die Funktion der Zelle, da so eine dünne Halbleiterschicht **3** homogen und eben aufgebracht werden kann, wobei eine Schichtdicke von 10–20 μm angestrebt wird. Um die erforderliche elektrische Leitfähigkeit des Basisschicht **1** zu generieren, wird Graphitpulver verwendet, das, alkali-silikatisch gebunden, eine stabile Schicht auf der Betonoberfläche der Basisschicht **1** und so die Arbeitselektrode **2** bildet. Auf die Graphitschicht bzw. die Arbeitselektrode **2** wird die nanoporöse Halbleiterschicht **3** aus TiO_2 aufgetragen und mit einer Farbstoffschicht **4** aus gelösten Farbstoffmolekülen versetzt. Nach der Evaporation des Lösungsmittels der Farbstoffschicht **4** wird die Elektrolytschicht **5** z.B. als Gel eingebracht, was aufgrund seiner Konsistenz von Vorteil für die Auftragung der folgenden, zunächst plastischen Schichten ist. Anschließend wird der erfindungsgemäße Schichtaufbau mit einer elektrisch leitfähigen Schicht als Gegenelektrode **6** und einer transparenten Abdeckschicht **7** als mechanischer und Verdunstungsschutz abgeschlossen. Die Strahlung *h* tritt also nicht wie beim herkömmlichen Zellenaufbau durch die Photoanode bzw. Arbeitselektrode *b*, sondern durch die transparente Gegenelektrode **6** in die Solarzelle ein.

[0031] Der erfindungsgemäße Schichtaufbau ist also so gewählt, dass stabile und dauerhafte Schichten, insbesondere die Halbleiterschicht **3**, bauwerks-

nah, durch die übrigen Schichten verdeckt und weitgehend unmittelbar auf der Basisschicht **1** aufliegen, während die für die Funktion der Farbstoffsolzelle notwendigen weniger stabilen photoreaktiven Schichten, insbesondere die Farbstoffschicht **4**, bauwerksferner, also an einer freien Oberfläche, weniger bis gar nicht bedeckt und damit auch leichter zugänglich angeordnet sind. Nimmt die Funktion einer der bauwerksferner bzw. oberflächennahen Schichten ab, können sie durch Abtrag und Erneuerung selbst im Einbauzustand der Basisschicht **1** bzw. des beschichteten Betonbauteils ersetzt und dadurch die Lebenszeit der Gesamtsystems verlängert werden. Abtrag und Erneuerung können an den Betonbauteilen auch im eingebauten Zustand im Prinzip beliebig oft vorgenommen werden.

[0032] Fig. 3 stellt die Schichten eines erfindungsgemäßen Schichtaufbaus samt einer Ausschnittsvergrößerung in einer einbauähnlichen Situation dar. Als Basisschicht **1** bzw. Substrat dient die Oberfläche eines Betonbauteils, beispielsweise eines Fertigteils. Insbesondere aus UHPC nahezu jeglicher Rezeptur lässt sich ein Fertigbauteil mit besonders hoher Oberflächendichte erzielen, da UHPC gegenüber anderen Betonen vor allem im Kapillarporenbereich besonders dicht ausfällt. Dadurch ist das kapillare Saugverhalten des ausgehärteten Betonsteins im Vergleich zu anderen Betonen deutlich reduziert. Wird ein flüssiger Elektrolyt verwendet, wird dieser deutlich weniger in die Betonmatrix gesaugt, was für die Funktion und Lebensdauer des erfindungsgemäßen Schichtaufbaus von großem Vorteil ist. Eine geeignete Rezeptur für UHPC-Betons lautet beispielsweise:

Zement (CEM I 52,5 R SR3/NA):	34%
Silikastaub (unkompaktiert):	8%
Quarzmehl W12:	10%
Quarzsand 0,125 mm/0,5 mm:	47%
Fließmittel (Polycarboxylatether):	1%
Wasser (bezogen auf Feststoffe):	10%

[0033] Als leitfähige Schicht auf der Basisschicht **1**, die die Arbeitselektrode **2** darstellt, wird eine alkali-silikatisch gebundene Graphitschicht als sprühfähige Suspension auf die Betonoberfläche aufgebracht. Nach Trocknung der Suspension bietet die Arbeitselektrode **2** eine stabile, glatte Oberfläche. Die mittels der Suspension veredelten Betonoberflächen weist eine nahezu optimale Leitfähigkeit auf, die mit der von TCO (transparent conductive oxide) beschichteten leitfähigem Glas vergleichbar ist.

[0034] Die Halbleiterschicht **3** ist eine Titandioxidschicht mit einem Teil Wasserglas-Lösung pro Teil Titandioxid. Auch sie lässt sich durch Sprühen auf den Betonprobekörper aufbringen. Auf diese Weise lässt sich auch ohne einen Sinterprozess eine dauerhafte und stabile Halbleiterschicht erzeugen. Auf sie wird die Farbstoffschicht **4** aus dem Farbstoff „N3“ in einer 0,5 millimolaren, ethanolischen Lösung aufgesprüht, um eine möglichst gleichmäßige monomolekulare Beschichtung der Halbleiterschicht **3** mit der Farbstoffschicht **4** zu erreichen.

[0035] Ebenfalls im Sprühverfahren wird anschließend die Elektrolytschicht **5** aufgebracht. Als Substrat für die Elektrolytschicht **5** wird eine Lösung von 0.5 M Kaliumiodid und 0.05 M Iod in Ethylenglykol verwendet. Die Lösung bzw. die Elektrolytschicht **5** wird im Sprühverfahren auf die farbstoffsensibilisierte Halbleiterschicht **3** aufgebracht. Alternativ wird ein Substrat mit erhöhter Viskosität für die Elektrolytschicht **5** verwendet. Dazu werden 1 M Lithiumperchlorat und 0.5 M Kupferiodid in Acetonitril gelöst. Anschließend wird die Lösung bzw. das Substrat mit 20 % Polyethylenglykol zu einem Gel eingedickt. Die Viskosität des Gels ist so gewählt, dass es als Gelelektrolyt im Sprühverfahren aufgebracht werden kann.

[0036] Fig. 3 zeigt eine gemeinsame Leit-Deckschicht **8**, die abweichend von Fig. 2 die Gegenelektrode **6** und die Abdeckschicht **7** kombiniert. Sie besteht aus einem transparenten und zugleich leitfähigen Polymer und lässt sich ebenfalls durch Sprühen auftragen. Die Verarbeitung der Leit-Deckschicht **8** anstelle der separaten Gegenelektrode **6** einerseits und der Abdeckschicht **7** andererseits gemäß Fig. 2 trägt zu einem kostengünstigen Herstellungsverfahren des erfindungsgemäßen Schichtsystems bei. Die Ausschnittsvergrößerung der Fig. 3 verdeutlicht die in Fig. 2 erläuterten photoelektrischen Zusammenhänge.

[0037] Fig. 4 stellt die Herstellung einer Farbstoff-Solarzelle mit einem erfindungsgemäßen Schichtsystem vereinfacht dar. Abweichend von den in den Fig. 2 bis Fig. 4 beschriebenen Schichtsystemen zeigt Fig. 5 in den Teilschritten a) und b) die Herstellung einer Basisschicht **1** bzw. eines Substrats mit einer an sich leitfähigen Betonoberfläche als Arbeitselektrode **2**, womit eine separate Beschichtung bzw. leitfähige Schicht entfallen kann. Dazu werden in Schritt a) elektrisch leitfähige Partikel **10** wie Graphit in Form von polydisperssem Pulver oder Gemische aus Graphitpulver und Carbonfasern als Zuschlagstoff einer im Übrigen bekannten Betonmatrix **11** zugegeben. Aus der derart modifizierten Betonmatrix **12** wird in Schritt b) eine Basisschicht **1** in der Form eines flachen Betonquaders **13** hergestellt, der in ausgehärtetem Zustand bereits eine elektrisch leitfähige Oberfläche **14** aufweist und damit die Arbeitselektrode **2** integriert bzw. umfasst.

Bezugszeichenliste

[0038] Die anschließenden Schritte c) und d) zeigen das Auftragen der Halbleiterschicht **3** und der Farbstoffkomponente **4** im Sprühverfahren. Es ermöglicht sehr schnell die Verarbeitung von allen flüssigen Materialien, einschließlich der Elektrolytschicht **5** und der leitfähigen Polymere für die Leit-Deckschicht **8**. Auch die graphitbeschichtete Betonelektroden als Arbeitselektroden **2** können mit diesem Verfahren wiederholgenau hergestellt werden. Selbst dreidimensionale Probekörper lassen sich mit diesem Verfahren erfolgreich beschichten. Die Schlitzdüsen-Beschichtung bietet die erforderliche Genauigkeit. Anders als bei einer einfachen Runddüse wird das Material bei der Schlitzdüse mit Vorzerstäubertechnologie bereits an der Abrisskante vorzerstäubt. Der Sprühnebel wird dadurch gleichmäßiger und feiner. Ein homogener Nasskern, weniger „Overspray“ und hoher Materialübertrag durch einen gleichmäßigen Flachstrahlkern lassen sich durch dieses Verfahren auch mit geringerem Lufteingangsdruck realisieren. Durch Hörnerluft lässt sich das Sprühbild des Rundstrahls auf ein elliptisches Sprühbild ausweiten. Sprühwinkel lassen sich wiederholgenau einstellen. Die Partikeldurchmischung ist äußerst homogen, das Sprühbild äußerst gleichmäßig. Materialtransport, Sprühwinkel, Partikelverteilung und Sprühbilder lassen sich durch die separaten Systeme gezielt einstellen. Große Flächen lassen sich so homogen in auch geringen Schichtstärken von wenigen Mikrometern beschichten.

1	Basisschicht
2	Arbeitselektrode
3	Halbleiterschicht
4	Farbstoffschicht
5	Elektrolytschicht
6	Gegenelektrode
7	Abdeckschicht
8	Leit-Deckschicht
10	leitfähige Partikel
11	herkömmliche Betonmatrix
12	modifizierte Betonmatrix
13	Betonquader
14	Oberfläche
a	Basisschicht
b	Arbeitselektrode
c	Gegenelektrode
d	Halbleiterschicht
e⁻	Elektron
f	Farbstoffmolekül
g	Elektrolytschicht
h	Strahlung
E	Elektrolytmolekül
F	Farbstoffmolekül

[0039] Auch wenn im Schritt e) der **Fig. 4** eine gegenüber den Schritten c) und d) abweichende Symbolik zu sehen ist, so lässt sich auch die gelförmige Elektrolytschicht **5** grundsätzlich im Sprühverfahren auftragen. Schritt f) symbolisiert die Montage einer Leit-Deckschicht **8**, die eine leitfähige Schicht als Gegenelektrode **6** und einen Abdeckschicht miteinander kombiniert. Damit ist die Farbstoff-Solarzelle komplett. Bei Auftreffen von Strahlung kann ein elektrischer Strom zwischen der Arbeitselektrode **2** und der Gegenelektrode **6** festgestellt werden.

[0040] Da es sich bei dem vorhergehenden, detailliert beschriebenen Schichtaufbau um ein Ausführungsbeispiel handelt, kann es in üblicher Weise vom Fachmann in einem weiten Umfang modifiziert werden, ohne den Bereich der Erfindung zu verlassen. Insbesondere können auch die konkreten Ausgestaltungen der Basisschicht in anderer Form als in der hier beschriebenen erfolgen, beispielsweise mit anderer Betonrezeptur. Dementsprechend kann die Verdichtung und Oberflächenbehandlung des Betons in einer anderen Form ausgeführt werden, wenn dies beispielsweise bei Normalbeton notwendig ist. Weiterhin schließt die Verwendung der unbestimmten Artikel „ein“ bzw. „eine“ nicht aus, dass die betreffenden Merkmale auch mehrmals oder mehrfach vorhanden sein können.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 333641 B1 [0003]
- DE 102012104247 A1 [0003]

Schutzansprüche

1. Schichtaufbau einer Farbstoff-Solarzelle, umfassend

- eine Basisschicht (1), die aus Beton besteht und eine Arbeitselektrode (2) umfasst,
- eine dazu benachbart angeordnete Halbleiterschicht (3),
- eine dazu benachbart angeordnete, photooxidierbare Farbstoffschicht (4),
- eine dazu benachbart angeordnete Elektrolytschicht (5),
- eine dazu benachbart angeordnete, elektrisch leitende Schicht, die als Gegenelektrode (6) ausgebildet ist, und
- eine dazu benachbart angeordnete Abdeckschicht (7).

2. Schichtaufbau nach Anspruch 1, wobei Basisschicht (2) eine leitfähige Beschichtung als Arbeitselektrode (2) umfasst.

3. Schichtaufbau nach Anspruch 1, wobei die Basisschicht (1) elektrisch leitfähigen Beton umfasst.

4. Schichtaufbau nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Abdeckschicht (7), die elektrisch leitende Schicht, vorzugsweise auch die Elektrolytschicht (5), besonders bevorzugt auch die Farbstoffschicht (4), als sprüh-, streich- oder druckfähige Beschichtungsmittel ausgebildet sind.

5. Schichtaufbau nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Abdeckschicht (7) und die als Gegenelektrode (6) ausgebildete leitende Schicht in einer Leit-Deckschicht (8) zusammengefasst sind.

6. Schichtaufbau nach Anspruch 5, wobei die Leit-Deckschicht (8) eine Schicht aus einem transparenten, elektrisch leitfähigen Polymer umfasst.

7. Schichtaufbau nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei elektrisch leitende Schicht ein transparentes, elektrisch leitfähiges Vlies als Gegenelektrode und ein Polymer als Abdeckschicht umfasst.

8. Schichtaufbau nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Elektrolytschicht (5) einen Gelelektrolyten umfasst.

9. Schichtaufbau nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Elektrolytschicht (5) und/oder die Farbstoffschicht (4), vorzugsweise auch die Abdeckschicht (7) und/oder die leitende Schicht aus biokompatiblen, bevorzugt aus biologisch abbaubaren Materialien bestehen.

10. Schichtaufbau nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Halbleiterschicht (3) Ti-

tanoxid (TiO_2) und ein alkali-silikatisches Bindemittel umfasst.

11. Farbstoffsolarzelle mit einem Schichtaufbau nach einem der obigen Ansprüche.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

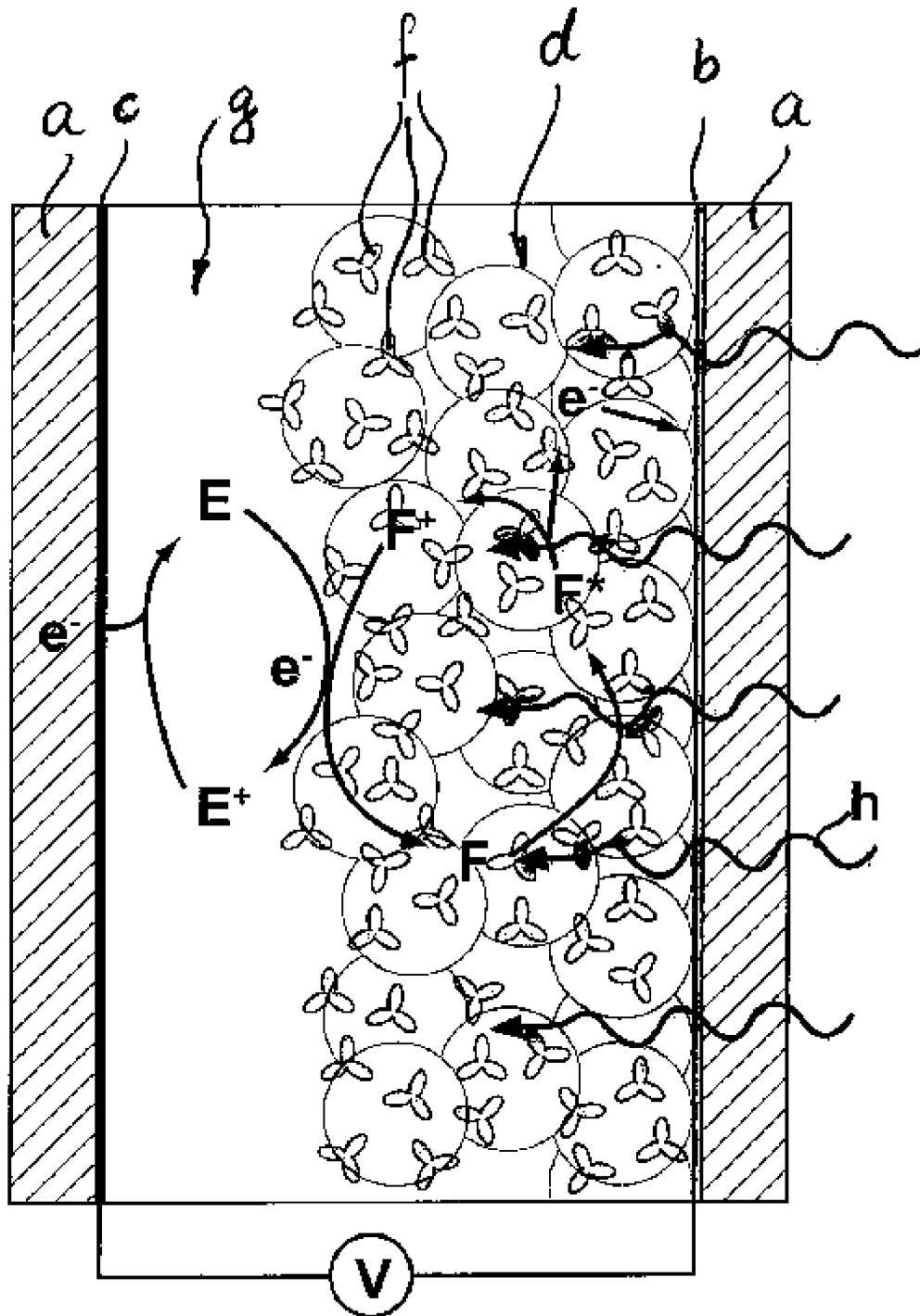


Fig. 1

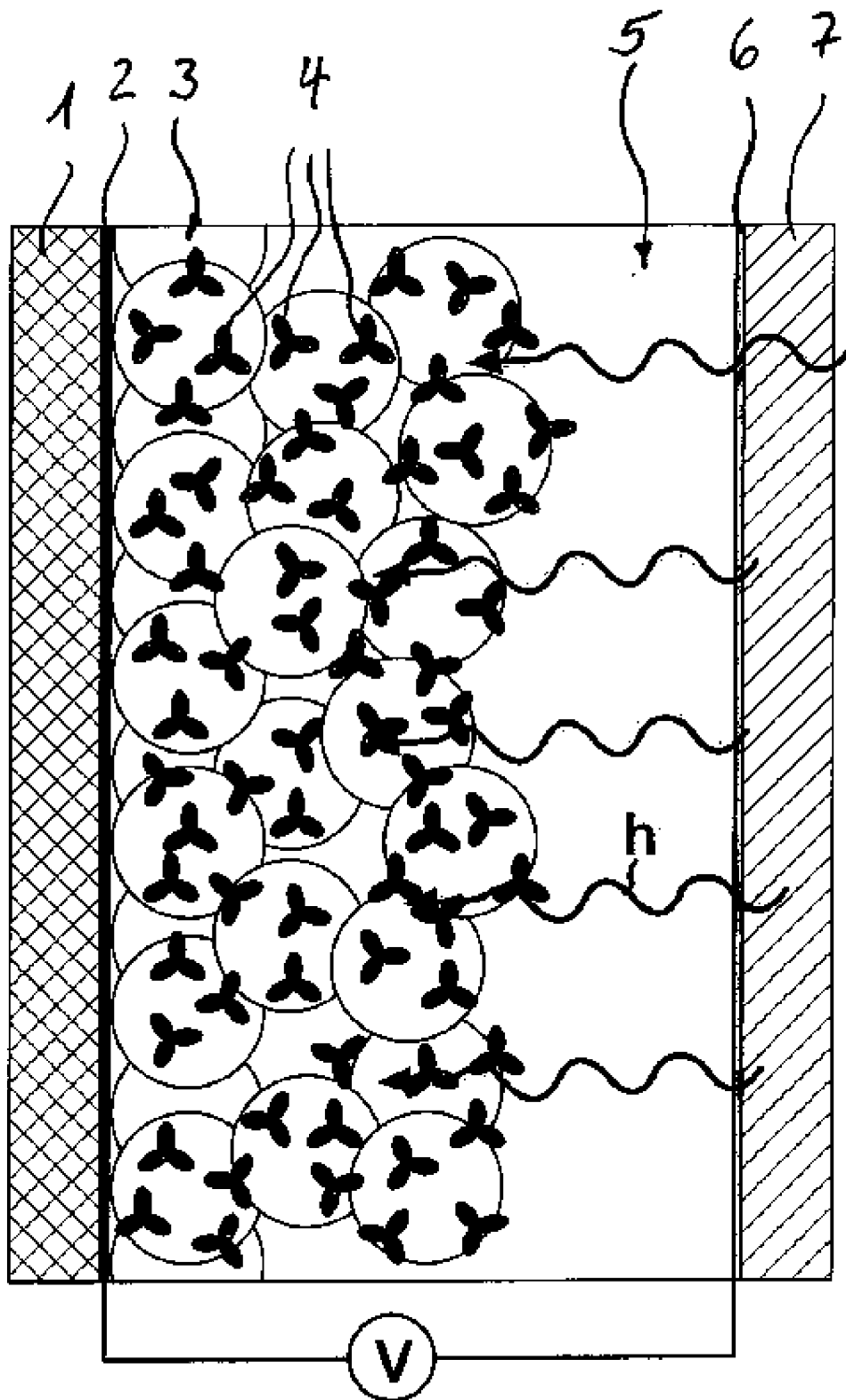


Fig. 2

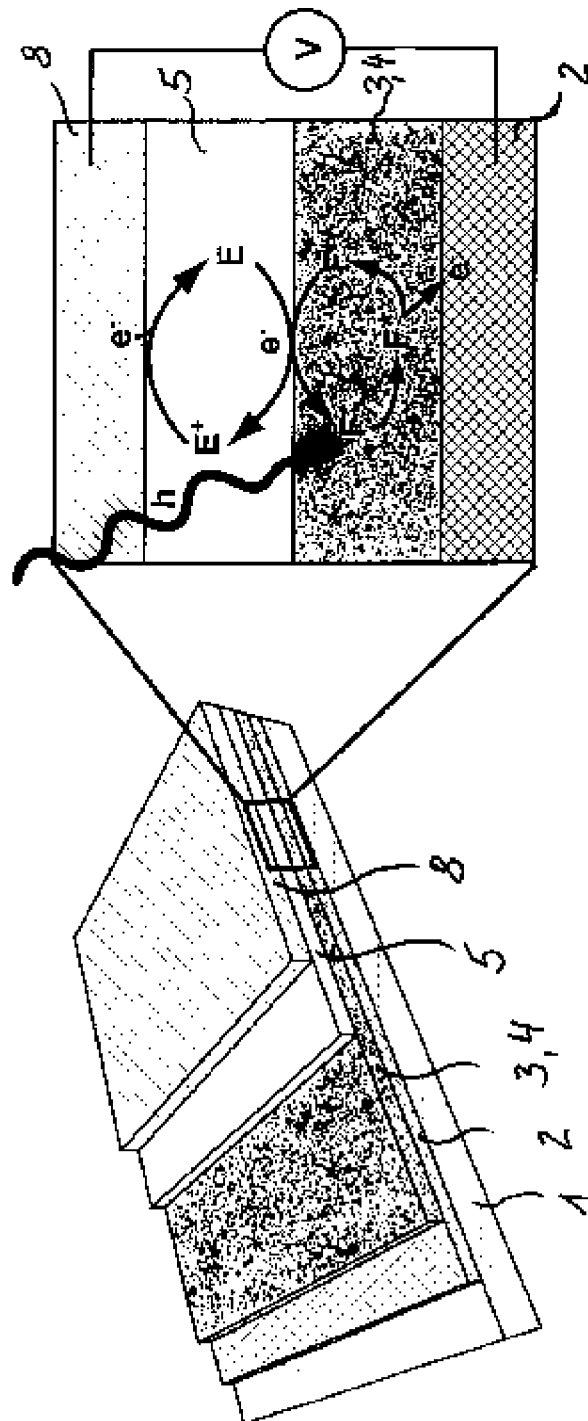


Fig. 3

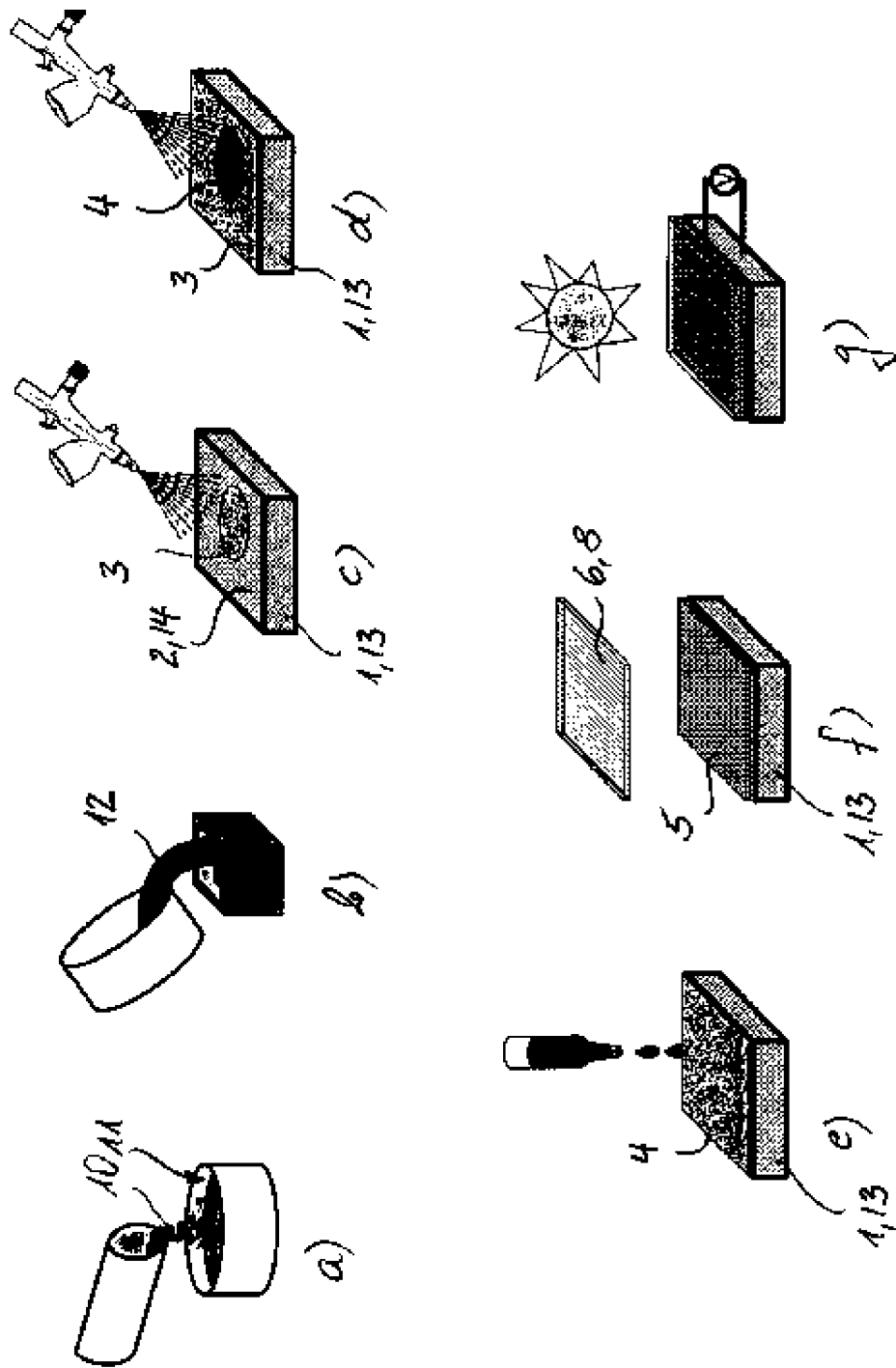


Fig. 4