

# Aus Biomasse hergestellte Kohlenstoff-Quantenpunkt-Sensibilisatoren für nanostrukturierte Festkörper-Solarzellen

Joe Briscoe, Adam Marinovic, Marta Sevilla, Steve Dunn\* und Magdalena Titirici\*

**Abstract:** Neue Hybridmaterialien aus ZnO-Nanostäbchen, die mit drei verschiedenen, aus Biomasse hergestellten Kohlenstoff-Quantenpunkten (CQDs) sensibilisiert wurden, wurden synthetisiert, charakterisiert und zum ersten Mal zur Produktion von nanostrukturierten Festkörper-Solarzellen verwendet. Die funktionellen Gruppen der CQDs beeinflussen die Leistung der Solarzellen, und der beste Wirkungsgrad konnte durch alternierende Beschichtung mit zwei verschiedenen CQD-Varianten erzielt werden.

**K**ohlenstoff-Quantenpunkte (CQDs, carbon quantum dots) sind jüngst als eine neue Familie der „nulldimensionalen“ Nanokohlenstoffmaterialien hervorgetreten.<sup>[1]</sup> Bei CQDs handelt es sich um sphärische Nanopartikel mit Durchmessern unter 10 nm, die in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge Photolumineszenz (PL) zeigen. Im Unterschied zu herkömmlichen Halbleiter-QDs werden weder die optische Absorption noch die Fluoreszenzemission der CQDs von einer Bandlücke verursacht, sondern sind auf  $\pi$ -Plasmonen und strahlende Rekombination der Oberflächenelektronen und -löcher zurückzuführen.<sup>[2-5]</sup>

Die Synthese der CQDs kann generell durch Top-down- oder Bottom-up-Methoden erfolgen. Beim Top-down-Ansatz werden größere Kohlenstoffstrukturen in kleinere Stücke gebrochen, beim Bottom-up-Ansatz werden CQDs aus molekularen Vorstufen gebildet. Letztere Vorgehensweise ist potenziell nachhaltiger, insbesondere wenn Biomasse als Ausgangsstoff für die Produktion der CQDs verwendet wird.<sup>[2,6-8]</sup>

Die hydrothermale Karbonisierung (HTC) konnte sich als leistungsfähige und nachhaltige Technologie zur Synthese von nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien durchsetzen. Diese Materialien finden weitreichende Anwendung in Bereichen der erneuerbaren Energien, Wasseraufbereitung, Katalyse und Gasspeicherung.<sup>[9]</sup> Bei der hydrothermalen Karbonisierung von Biomasse oder Biomassevorläufern wird zunächst Cellulose in Glucose hydrolysiert und dann weiter

zu 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und Lävulinsäure dehydratisiert. Der Prozess verläuft über eine Kaskade chemischer Reaktionen, hauptsächlich Diels-Adler-Cycloadditionen und Ringöffnungsreaktionen.<sup>[10]</sup> Während der HTC kommt es zu Nukleationereignissen, die kleine Cluster erzeugen, die sich mit zunehmender Reaktionszeit in mikrometergroße Kohlenstoffpartikel zusammenlagern. Mehrere Arbeitsgruppen haben über die hydrothermale Karbonisierung von Biomasse zur Herstellung von CQDs berichtet – CQDs sind die eben erwähnten Nukleationscluster, die vor der Zusammenlagerung der mikrometergroßen Kohlenstoffpartikel gebildet werden.<sup>[2,7,11,12]</sup>

Die meisten der in der Literatur beschriebenen CQDs wurden im Zusammenhang mit der medizinischen Diagnostik und biologischen Bildgebung genannt.<sup>[13-15]</sup> Neuerdings wurde auch über CQDs in der Katalyse<sup>[7]</sup> und für die Entwicklung von optoelektronischen Materialien wie LEDs<sup>[16,17]</sup> und Solarzellen berichtet. Dabei wurde mesoporöses TiO<sub>2</sub> mit CQDs sensibilisiert, die durch die Dehydratisierung von  $\gamma$ -Butyrolacton unter Verwendung von Schwefelsäure gewonnen wurden.<sup>[18]</sup> Die verwandten Graphen-Quantenpunkte wurden als Sensibilisatoren für ZnO-Nanostäbchen-basierte Solarzellen verwendet, wobei das Kohlenstoffmaterial durch Top-down-Methoden<sup>[19]</sup> hergestellt wurde.

Im Vergleich zu klassischen Silicium- und Dünnschicht-Photovoltaikmodulen können nanostrukturierte Solarzellen deutlich kostengünstiger produziert werden, da die große Oberfläche der verwendeten Grundgerüste, meist TiO<sub>2</sub> oder ZnO, die Verwendung dünnerer Absorberschichten erlaubt.<sup>[20]</sup> Die üblichste Variante ist die farbstoffsensibilisierte Solarzelle, bei der TiO<sub>2</sub> mit einem Ruthenium-Farbstoff sensibilisiert wird.<sup>[21]</sup> Wegen der begrenzten Verfügbarkeit von Metallen der Platingruppe ist jedoch das Potential zur Kostensenkung begrenzt. Mit dem Ziel, die gängigen Farbstoffe zu ersetzen, wurde ein breites Spektrum von Materialien untersucht, darunter extrem dünne Halbleiterschichten,<sup>[20]</sup> Halbleiter-QDs wie PbS,<sup>[22]</sup> CdSe<sup>[23]</sup> und CdTe<sup>[24]</sup> sowie alternative Farbstoffe.<sup>[25]</sup> Viele dieser Farbstoffersätze sind aber entweder teuer in der Produktion oder enthalten toxische Elemente wie Pb und Cd.

Hier stellen wir eine Alternative zu diesen teuren und nicht nachhaltigen Materialien in Form von aus Biomasse hergestellten CQDs vor. Drei verschiedene CQD-Varianten – mit und ohne Stickstofffunktionalitäten – wurden zum ersten Mal als Sensibilisatoren für ZnO-Nanostäbchen-basierte nanostrukturierte Festkörper-Solarzellen verwendet. Die CQDs wurden durch einstufige hydrothermale Karbonisierung von Glucose, Chitin bzw. Chitosan hergestellt, die in großen Mengen in lignocellulosehaltiger Biomasse und Lebensmittelabfällen vorhanden sind. Die Synthese der ZnO-Nano-

[\*] Dr. J. Briscoe,<sup>[+]</sup> A. Marinovic,<sup>[+]</sup> Dr. S. Dunn, Dr. M. Titirici<sup>[+]</sup>

School of Engineering and Materials Science

Queen Mary University of London

Mile End Road, E1 4NS, London (Großbritannien)

E-Mail: s.c.dunn@qmul.ac.uk

m.m.titirici@qmul.ac.uk

Dr. M. Sevilla

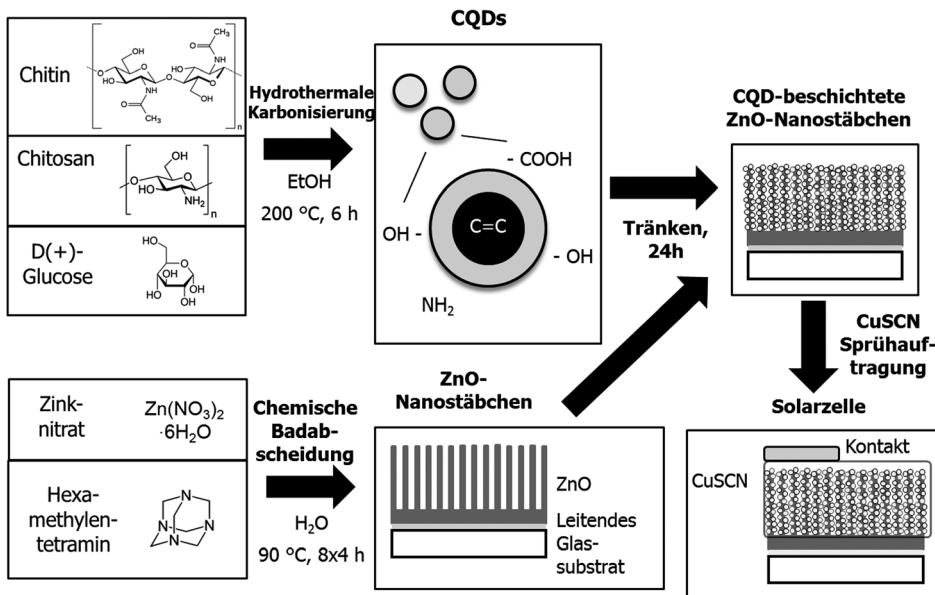
Instituto Nacional del Carbón (CSIC)

Francisco Pintado Fe, 26

Ap. Co. 73, 33011 Oviedo (Spanien)

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Die Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409290> zu finden.



**Schema 1.** Herstellung von mit Kohlenstoff-Quantenpunkten (CQDs) sensibilisierten Solarzellen. Die CQDs werden durch hydrothermale Karbonisierung von Biomassevorläufern gewonnen und auf chemisch gezüchteten ZnO-Nanostäbchen abgeschieden.

stäbchen erfolgte in Wasser bei niedrigen Temperaturen (Schema 1).

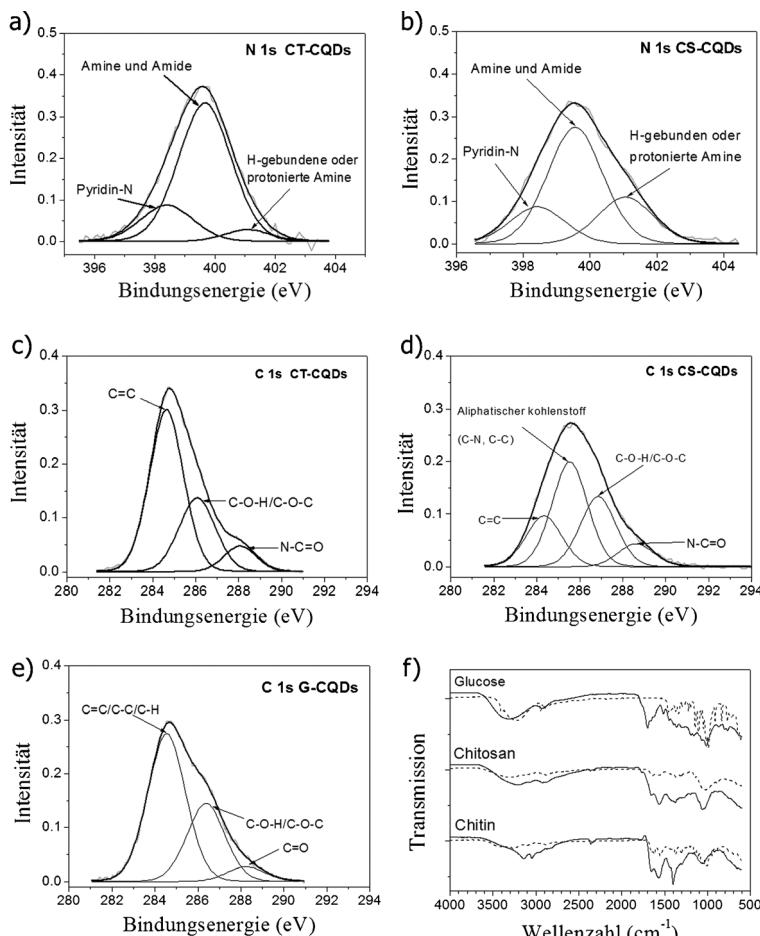
Die nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien wurden vollständig charakterisiert, und der Einfluss der verschiedenen Oberflächenfunktionalitäten auf die Sensibilisierung der ZnO-Nanostäbchen sowie den Wirkungsgrad der Solarzellen wurde eindeutig nachgewiesen. Unser Ansatz kombiniert die kostengünstigen, anorganischen Materialien ZnO und CuSCN als Elektronen- bzw. Lochleiter mit aus Biomasse hergestellten CQDs. Durch den Einsatz eines Festkörper-Lochleiters (CuSCN) konnten Instabilitätsprobleme, wie sie mit einer flüssigen Elektrolytlösung normalweise einhergehen (mögliche Reaktion mit den CQDs), umgangen werden. Das verwendete CuSCN ermöglicht außerdem eine vollständige Infiltration der ZnO-Nanostäbchen, was mit anderen (und außerdem teuren) organischen Leitern wie z.B. 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (spiro-OMeTAD) nicht möglich ist. Somit können unsere Solarzellen einfach und kostengünstig produziert werden.

Die mittels HTC hergestellten CQDs wurden durch Elementaranalyse, Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Erwartungsgemäß weisen alle drei CQD-Varianten einen ähnlichen Kohlenstoffgehalt von ungefähr 50 % auf (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die aus Chitin hergestellten CQDs (CT-CQDs) enthalten 10.26 % Stickstoff, die aus Chitosan hergestellten (CS-CQDs) 8.84 %. Mittels XPS wurde die Anwesenheit verschiedener funktioneller Gruppen auf der Oberfläche der CQDs untersucht. Der Peak bei 399.6 eV im Stickstoff-XPS (Abbildung 1a,b) signalisiert die Anwesenheit von Amino- und/oder Amidgruppen sowohl in den CT-CQDs als auch in den CS-CQDs. Der dominante Peak bei 285.5 eV im Kohlenstoff-XPS der CS-CQDs (Abbildung 1d), der durch C-N- oder C-C-Gruppen bedingt ist,

sowie dessen Abwesenheit im Spektrum von CT-CQD (Abbildung 1c) lassen darauf schließen, dass der N1s-Peak bei 399.6 eV im Fall von CS-CQDs überwiegend Amin und im Fall von CT-CQDs überwiegend Amid anzeigt. Diese Annahme wird auch durch die geringe Intensität von H-gebundenen oder protonierten Aminen bei 401.1 eV im N-XPS von CT-CQDs gestützt, welche deutlich größer für CS-CQDs ausfällt. Die FTIR-Analyse (Abbildung 1f und Hintergrundinformationen) bestätigt ebenso die Einlagerung von Amid- und Aminogruppen in die CQDs aus den Ausgangsstoffen Chitin bzw. Chitosan: CT-CQDs zeigen dominante Amid-Absorptionsbänder bei 1652 cm<sup>-1</sup>, 1620 cm<sup>-1</sup> und 1570 cm<sup>-1</sup>, gekoppelt mit der Amin-N-H-Streckschwingung bei 3200 cm<sup>-1</sup>. Der Aminopeak bei 3200 cm<sup>-1</sup> fällt deutlich stärker aus bei den CS-CQDs und zeigt wiederum, gekoppelt mit der N-H-Biegeschwingung bei 1575 cm<sup>-1</sup>, das Vorherrschen der Aminogruppen in CS-CQDs. Schließlich bestätigen das Kohlenstoff-XPS (Abbildung 1e) sowie das FTIR-Spektrum (Abbildung 1f und Hintergrundinformationen) die Anwesenheit von OH-Gruppen und C-O-C-Verknüpfungen für aus Glucose hergestellte CQDs (G-CQDs) durch den XPS-Peak bei 286.4 eV und die OH-Streckschwingung im Bereich 3600–3200 cm<sup>-1</sup>. Diese Daten belegen, dass durch die niedrige Reaktionstemperatur (200 °C) die Funktionalitäten der Ausgangsmaterialien in der endgültigen Zusammensetzung der CQDs erhalten bleiben.

UV/Vis-Absorptionsspektren der hergestellten CQDs zeigen eindeutige Absorptionen bei 254 nm, 268 nm und 284 nm für Chitin-, Chitosan- bzw. Glucose-CQDs (Abbildung S5). Alle hergestellten Materialien zeigen eine schwache Absorptionsflanke in den sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums, was sie zu geeigneten Kandidaten für Solarabsorbermaterialien macht. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit vorangegangenen Berichten über CQDs.<sup>[2]</sup> Einzelheiten der identifizierten Peaks in den XPS- und FTIR-Spektren können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

Die Fluoreszenzspektren der wässrigen CQD-Lösungen sind in Abbildung 2 gezeigt. Optische und Fluoreszenzbilder können in den Hintergrundinformationen (Abbildung S6) gefunden werden. Die anregungsabhängige Emission zeigt sich deutlich in der Verschiebung der Emissionspeaks hin zu größeren Wellenlängen bei steigender Anregungswellenlänge von 320 nm auf 480 nm. Die Emissionsmaxima sind alle im sichtbaren Bereich des Spektrums zu finden. Die verschiedenen funktionellen Oberflächengruppen unserer Materialien (Carboxylgruppen, Hydroxygruppen, Amine, Amide) in



**Abbildung 1.** XPS- und FTIR-Spektren der hier diskutierten CQDs. a,b) N1s-XPS-Spektren von a) CT-CQDs (a) und CS-CQDs (b) mit Beiträgen der verschiedenen Stickstoffspezies. c–e) C1s-Spektren von CT-CQDs (c), CS-CQDs (d) und G-XPS (e). f) FTIR-Spektren von CQDs aus verschiedenen Ausgangsmaterialien. Die gepunkteten Linien zeigen das FTIR-Spektrum des jeweiligen Ausgangsmaterials an.

Verbindung mit dem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffkern sind verantwortlich für die Photolumineszenzeigenschaften. Dennoch sind die optischen Eigenschaften der CQDs noch nicht hinreichend geklärt, und etliche Forschungsarbeiten (darunter unsere eigenen) richten momentan ihre Aufmerksamkeit darauf, ein tieferes Verständnis für dieses Phänomen zu erhalten. In den Hintergrundinformationen (Abbildung S6) befinden sich Photographien der aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellten CQD-Lösungen bei Tages- und UV-Licht. Die CQD-Lösungen sind gelblich bis braun durchsichtig bei Tageslicht und weisen eine starke grünliche Lumineszenz bei UV-Licht (365 nm) auf. Dies stimmt mit den Werten aus Abbildung 2 überein; hier zeigen alle bei 360 nm angeregten CQDs eine starke Fluoreszenzemission im blau-grünen Bereich des sichtbaren Spektrums. Die Fluoreszenzausbeute (fluorescent quantum yield QY) der wässrigen CQD-Lösung wurde zu 11.6 % für CT-CQDs, 13.4 % für CS-CQDs und 1.4 % für G-CQDs berechnet (siehe Experimenteller Teil).

Abbildung 3a–c zeigt die Transmissionselektronenmikrographen der drei CQD-Varianten. Die CQDs sind über-

wiegend monodispers verteilt – mit einigen möglichen Agglomerationen für die G-CQDs (Abbildung 3c) – und weisen eine sphärische Morphologie auf. Messungen zur Größenverteilung liefern einen mittleren Durchmesser von  $(14.1 \pm 2.4)$  nm für die CT-CQDs,  $(8.1 \pm 0.3)$  nm für die CS-CQDs und einen deutlich kleineren Wert von  $(2.57 \pm 0.04)$  nm für die G-CQDs (siehe Abbildung S7). Zum jetzigen Zeitpunkt ist es schwierig, eine Erklärung für die Größenunterschiede in Bezug auf die verschiedenen Ausgangsmaterialien zu geben. Für den Fall der CQD-Synthese aus stickstoffhaltigen Kohlenhydraten sind Maillard-Reaktionen zwischen dem entstehenden HMF und den während der HTC<sup>[26]</sup> gebildeten Stickstoffverbindungen beteiligt, was die größeren Abmessungen erklären kann. Mit Glucose als Ausgangsstoff ist hingegen nur eine molekulare Spezies (HMF) beteiligt, was zu kleineren Partikeln führt. Auch wenn der genaue Nukleationsmechanismus noch ungeklärt ist, zeigt sich klar, dass das molekulare Ausgangsmaterial, trotz gleicher Synthesebedingungen, einen deutlichen Einfluss auf die Größe der CQDs hat.

Die HR-TEM-Bilder der stickstoffhaltigen CQDs zeigen eine graphitartige kristalline Struktur mit einem Abstand zwischen den kristallinen Ebenen von  $(0.325 \pm 0.007)$  nm (bestimmt mittels Image-J Software; Abbildung 3d). Die Elektronenbeugung bestätigt, dass die CQDs kristallin sind und einen Gitterabstand von  $(0.318 \pm 0.002)$  nm aufweisen (Einschübe in Abbildung 3). Das Vorliegen einer graphitartigen Struktur kann außerdem durch den im C1s-Peak sichtbaren  $sp^2$ -Kohlenstoffanteil (284.6 eV, 284.3 eV und 284.6 eV für CT-, CS- und G-CQDs, Abbildung 1) sowie durch die Anwesenheit von C=C-Bindungen und Ringschwingungen im FTIR (siehe Hintergrundinformationen) nachgewiesen werden.

Nach dem 24 h Einweichen in der CQD-Lösung binden die CQDs an die Oberfläche der ZnO-Nanostäbchen, wie sich in Abbildung 3e durch die Strukturierung der eigentlich glatten ZnO-Nanostäbchen-Oberfläche zeigt. Eine Analyse des mittleren Kohlenstoffgehalts durch SEM-EDX ergibt rund 5 % für die unbeschichteten Nanostäbchen (aufgrund atmosphärischer und mit der Synthese verbundener Verunreinigungen). Mit CS-CQDs und G-CQDs beschichtete Nanostäbchen weisen 10–11 % auf, mit CT-CQDs beschichtete 7 %. Das Vorkommen von zusätzlichem Kohlenstoff bestätigt die anhand der TEM-Bilder angenommene Beschichtung der Nanostäbchen mit CQDs. Die Werte deuten darauf hin, dass CS- und G-CQDs die Nanostäbchen dichter bzw. dicker beschichten als CT-CQDs.

UV/Vis-Transmissionsspektren der mit CS- und G-CQD beschichteten Nanostäbchen zeigen eine verringerte Transmission im Bereich von 400–550 nm (Abbildung 4a), was die erfolgreiche Sensibilisierung der ZnO-Nanostäbchen für sichtbares Licht – aufgrund der sichtbaren Absorptionsflanke, wie bereits diskutiert – belegt. Die Transmission der mit CT-

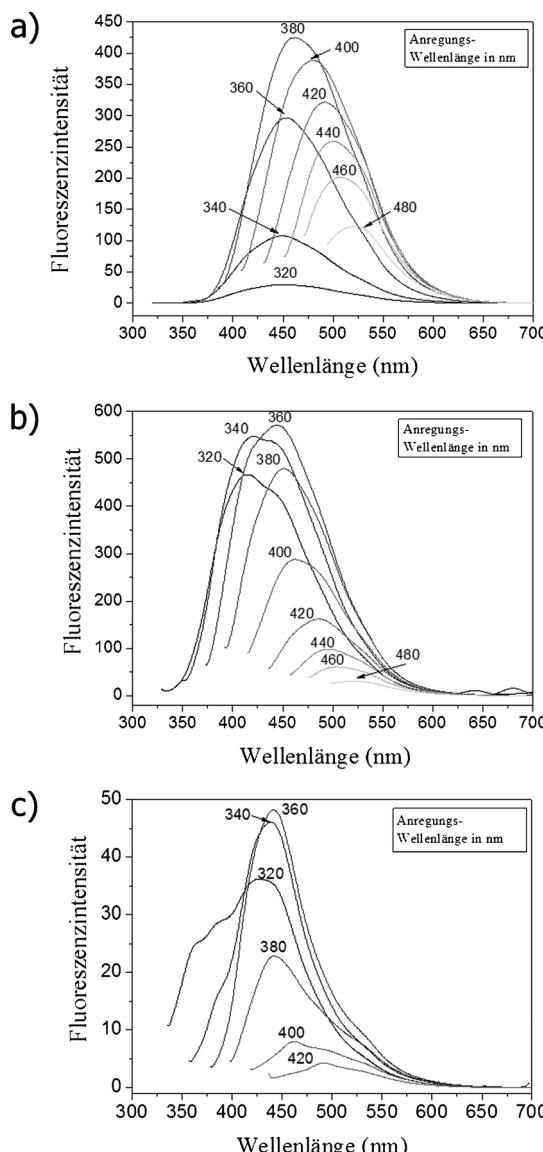


Abbildung 2. Fluoreszenzspektren von CQDs aus: a) Chitin, b) Chitosan, c) Glucose.

CQD beschichteten Nanostäbchen unterscheidet sich nur gering von den unbeschichteten, was aufgrund des geringen nachgewiesenen Kohlenstoffanteils in der Probe zu erwarten ist. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von XPS und FTIR, die eindeutig freie Aminogruppen im Fall von CS-CQDs aufzeigen, welche die Bindung an die Oberfläche der ZnO-Nanostäbchen durch elektrostatische Wechselwirkungen erleichtern. Diese Wechselwirkungen werden im Fall der CT-CQDs durch Amidgruppen gehindert.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien sowie damit verbundene Parameter für die Solarzellen sind in Abbildung 4b bzw. Tabelle 1 aufgeführt. Es wird klar ersichtlich, dass im Vergleich zu unbeschichteten Zellen (ZnO/CuSCN) die Beschichtung mit CQDs den Wirkungsgrad verbessert. Die mit CS-CQDs sensibilisierten Zellen zeigen den besten Wirkungsgrad aufgrund der Kombination aus relativ hoher Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ) und Kurzschlussstrom ( $J_{sc}$ ) in Ver-

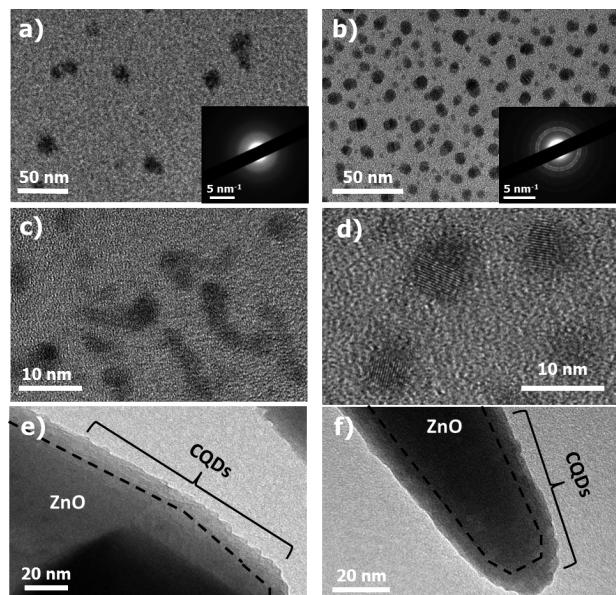
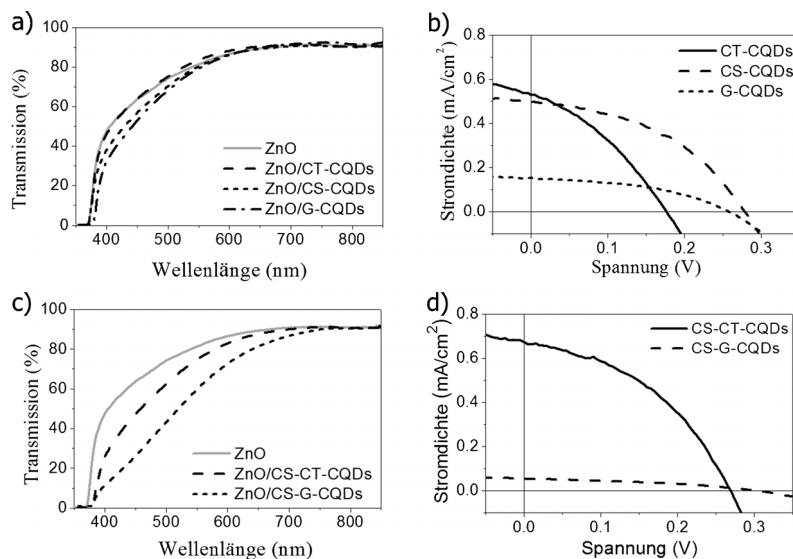


Abbildung 3. TEM-Bilder der CQDs aus a) Chitin, b) Chitosan und c) Glucose. Die Einschübe zeigen Elektronendiffraktogramme. d) HRTEM der CS-CQDs. e,f) TEM-Bilder der ZnO-Nanostäbchen mit e) einfacher Beschichtung mit G-CQDs und f) vierfacher Beschichtung mit CS+G-CQDs. Die ersichtliche Strukturierung an der sonst ebenen, kristallinen Oberfläche der ZnO-Nanostäbchen lässt die Beschichtung mit CQDs erkennen, die gestrichelten Linien markieren die Grenzfläche zwischen ZnO und CQDs.

bindung mit einem verhältnismäßig geringen seriellen Widerstand ( $R_s$ ) und einem hohen Shunt-Widerstand ( $R_{sh}$ ). Trotz der besten Lichtabsorption weisen die mit G-CQD sensibilisierten Solarzellen den geringsten  $J_{sc}$  auf, was aufgrund des hohen  $R_s$  zu einem geringen Wirkungsgrad führt. Die mit CT-CQD sensibilisierten Zellen haben ebenso einen geringeren Wirkungsgrad, was mit einem niedrigen  $R_{sh}$  und damit auch einem geringen Füllfaktor (FF) und niedriger  $V_{oc}$  in Verbindung steht. Der nur schwache Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und  $J_{sc}$  sowie die starken Unterschiede im internen Widerstand lassen darauf schließen, dass die Leistung der Solarzellen mehr von der Strukturierung der Beschichtung als von der Fähigkeit zur Lichtabsorption abhängt. Die dickere G-CQD-Beschichtung ermöglicht eine hohe Lichtabsorption, könnte aber die Akkumulation der photo-

Tabelle 1: Parameter der CQD-sensibilisierten ZnO-Nanostäbchen-basierten Solarzellen, abgeleitet aus den J-V-Charakteristiken in Abbildung 4.

Probe	$J_{sc}$ [mA cm $^{-2}$ ]	$V_{oc}$ [mV]	FF	PCE	$R_s$ [k $\Omega$ ]	$R_{sh}$ [k $\Omega$ ]
unbeschichtet	0.083	15	0.34	0.0004	0.27	0.30
Chitin	0.530	175	0.35	0.032	0.98	4.11
Chitosan	0.500	275	0.44	0.061	1.13	15.9
Glucose	0.153	255	0.44	0.017	3.05	40.0
Chitosan + Chitin	0.674	265	0.43	0.077	0.85	9.18
Chitosan + Glucose	0.054	300	0.38	0.006	14.1	66.1



**Abbildung 4.** a,c) UV/Vis-Transmission der mit CQDs beschichteten ZnO-Nanostäbchen und b,d) Strom-Spannungs-Kennlinien der ZnO/CQD/CuSCN-Solarzellen mit einfacher CQD-Beschichtung (a,b) und vierfacher, alternierender CQD-Beschichtung (c,d).

generierten Ladungsträger aufgrund einer hohen internen Rekombination einschränken.<sup>[27-29]</sup> Im umgekehrten Fall ist die geringere Dichte der CT-CQDs an der ZnO-Oberfläche möglicherweise nicht ausreichend, um die Grenzflächenrekombination zu reduzieren, was in einem geringen  $R_{sh}$  resultiert. Dies belegt die starke Abhängigkeit der Solarzellleistung von dem für die Herstellung der CQDs verwendeten Ausgangsmaterial und die daraus folgende Funktionalisierung der CQD-Oberfläche. Es wird angenommen, dass die Funktionalisierung die Bindung der CQDs an die Oberfläche der ZnO-Nanostäbchen bestimmt und somit auch die Art des Ladungstransports in der Beschichtung, was wiederum die Leistung der Solarzellen beeinflusst.

Der Wirkungsgrad von 0.061 % für die mit CS-CQD sensibilisierten Zellen ist geringer als für die oben erwähnten  $TiO_2$ -basierten CQD-Solarzellen.<sup>[18]</sup> Um die Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Beschichtung zu verbessern, wurde eine schichtweise Auftragung mittels der Layer-by-Layer(LbL)-Technik<sup>[22,24]</sup> vorgenommen. Hierzu wurden die ZnO-Nanostäbchen abwechselnd in vier Lösungen aus entweder CS- und CT-CQDs oder CS- und G-CQDs eingetaucht, um die gegensätzlichen Ladungen von Amino- und Hydroxygruppen der Lösungen zu nutzen. Im Vergleich zu der einfachen CQD-Beschichtung führte dies zu einem klaren Anstieg der optischen Absorption (Abbildung 4c) sowie einem gesteigerten Kohlenstoffanteil von ca. 15 %. Die LbL-Beschichtung kann in den TEM-Bildern (Abbildung 3 f) gesehen werden. Ähnlich wie bei den nur mit Glucose beschichteten Zellen führte die gesteigerte Lichtabsorption der mit CS+G-CQDs beschichteten Solarzellen nicht zu einem verbesserten Wirkungsgrad: Die Zellen weisen extrem geringe  $J_{sc}$ -Werte bei sehr hohen  $R_s$  auf. Dies stützt die Annahme, dass die mit Glucose beschichteten CQDs einer ausgeprägten Rekombination in der CQD-Schicht unterliegen und dieser Effekt in der dickeren LbL-

Beschichtung noch verstärkt wird. Die Kombination aus CS- und CT-CQDs ergab einen gesteigerten Wirkungsgrad von 0.077 %. Die alternierenden CQD-Schichten führten zu einer erhöhten Beladung an der ZnO-Oberfläche und somit zu einer verbesserten Lichtabsorption. Die Effekte der funktionellen Gruppen der beiden CQD-Varianten (CS- und CT-CQD) auf die Transporteigenschaften innerhalb der Beschichtung sind komplementär, was einen hohen  $J_{sc}$  ohne Anstieg von  $R_s$  oder Abfall von FF und  $V_{oc}$  ermöglicht.

Es wird deutlich, dass der Wirkungsgrad der Solarzellen durch die Lichtabsorptionseffizienz (LHE, light harvesting efficiency) der CQDs bestimmt wird. Um den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und der Abhängigkeit des Wirkungsgrades von den verwendeten CQDs zu klären, wurde die mittlere LHE im Bereich von 400–850 nm berechnet. Für die mit CS+CT-CQD beschichteten Solarzellen ergab sich ein Wert von ungefähr 5.7 %, wohingegen die einfache Beschichtung mit CS-CQDs nur zu 2 % führte. Bildet man den Quotienten aus

PCE und LHE, erhält man einen mittleren internen Wirkungsgrad der Solarzellen von 1.4 % bzw. 3.0 %. Dies verdeutlicht, dass die geringfügig höhere Lichtabsorption der mit CS+CT-CQD beschichteten Solarzellen zu Lasten des internen Wirkungsgrades geht. Durch ein besseres Verständnis des Ursprungs der Lichtabsorption in diesen Materialien könnten CQDs mit einer Lichtabsorption von annähernd 100 % entwickelt werden, was die Herstellung von Solarzellen mit einem Gesamt-PCE von über 1 % ermöglichen würde.

Wir haben hier gezeigt, dass Kohlenstoff-Quantenpunkte (CQDs) auf einfache Weise aus Biomasse verschiedenen Ursprungs (Chitin, Chitosan und Glucose) hergestellt werden können. Die CQDs werden während der Synthese mit den Oberflächengruppen des Ausgangsmaterials funktionalisiert. Sie können verwendet werden, um ZnO-Nanostäbchen für sichtbares Licht zu sensibilisieren, was den Einsatz in nanostrukturierten Festkörper-Solarzellen ermöglicht. Es wurde nachgewiesen, dass die Leistung der Solarzellen von den funktionellen Gruppen an der Oberfläche der CQDs abhängt. Eine kombinierte Beschichtung der Solarzellen mit aus Chitosan und Chitin hergestellten CQDs zeigte den besten Wirkungsgrad von 0.077 %. Obwohl die CQDs und die endgültigen Solarzellen durch sehr günstige und einfache lösungsbasierte Methoden produziert werden können, muss der Wirkungsgrad noch weiter gesteigert werden, um eine sinnvolle Alternative zu handelsüblichen Solarzellen zu bieten. Ebenso muss das Lichtabsorptionsvermögen der Solarzellen noch weiter verbessert werden. Dies lässt sich möglicherweise durch eine dickere Beschichtung mit CQDs erreichen, ohne dabei den seriellen Widerstand oder die Lichtabsorption der CQDs selbst im sichtbaren Bereich zu erhöhen, indem sowohl die Größe als auch die Zusammensetzung der CQDs kontrolliert wird.

## Experimentelles

Chitin, Chitosan und D-(+)-Glucose wurden als Ausgangsmaterialien für die Synthese der Kohlenstoff-Quantenpunkte (CQDs) verwendet. 0.7 g des jeweiligen Ausgangsmaterials wurden in 20 mL Ethanol gelöst und in einen mit Teflon ausgekleideten Edelstahl-Autoklaven gegeben. Der Autoklav wurde 6 h auf 200°C erhitzt. Die resultierende dunkelbraune bis gelbliche Lösung wurde 10 min bei 10000 rpm zentrifugiert, um die flüssige Phase mit den fluoreszierenden CQDs von dem schwarzen Feststoff zu trennen. Die Lösung mit den CQDs wurde schließlich mit einem handelsüblichen Spritzenvorsatzfilter filtriert.

Die ZnO-Nanostäbchen wurden auf Fluor-Zinn-Oxid(FTO)-Substrat gezüchtet, indem eine Lösung von 0.1M Zinkacetat in Methanol durch Sprühpyrolyse bei 350°C aufgebracht wurde (abgeändert nach Lit. [30]). Die besprühten Substrate wurden mit der behandelten Seite nach unten zeigend 4 h bei 90°C in eine wässrige Lösung aus 25 mM Hexamethylentetramin (HMT) und 15 mM Zinknitrat gehängt; um die Nanostäbchen zu verlängern, wurde dieser Vorgang achtmal wiederholt.<sup>[23, 24]</sup>

Die ZnO-Nanostäbchen wurden mit den CQDs beschichtet, indem die behandelten Substrate 24 h in einer Lösung aus den CQDs und Ethanol getränkt wurden. Die Proben wurden anschließend mit Ethanol gewaschen, um alle unzureichend anhaftenden QDs zu entfernen. Für einen schichtweisen Aufbau wurde dieser Vorgang mehrmals wiederholt.

Die Photovoltaikzellen wurden durch Spritzbeschichtung mit einem Gemisch aus den CQD-beschichteten Nanostäbchen und einer Lösung von 0.15M CuSCN in Propylsulfid auf einer Heizplatte bei 100°C hergestellt; dieser Vorgang wurde solange durchgeführt, bis eine vollständige Beschichtung mit CuSCN erreicht war, wie bereits berichtet.<sup>[31]</sup> 150 nm dicke Au-Kontakte wurden verdampft, um vier ca. 0.2 cm<sup>2</sup> große Zellen pro Substrat zu bilden.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde an einem JEOL JEM-2010 Elektronenmikroskop bei 200 kV durchgeführt. Die Größe der QDs wurde anhand von TEM-Bildern mit der Image-J Software bestimmt. Absorptionsspektren der CQDs wurden mithilfe eines UV/Vis-Spektrometers PerkinElmer Lambda LS 35 gemessen. Die Fluoreszenzspektren der CQDs wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer PerkinElmer LS 55 gemessen, mit einer Schlitzbreite von 10 nm sowohl für die Anregung als auch für die Emission. Die Anregungswellenlänge wurde von 320 nm auf 480 nm in Schritten von 20 nm erhöht. Die Elementaranalyse wurde mit einem Vario MICRO Cube System durchgeführt. XPS-Messungen wurden an einem Specs-Spektrometer mit MgK<sub>α</sub>-Strahlung (1253.6 eV) einer Doppelanode bei 150 W ausgeführt.

Die Fluoreszenzausbeute der wässrigen CQD-Lösung wurde nach einem bei Sahu et al.<sup>[4]</sup> beschriebenen Verfahren berechnet, Chininsulfat wurde als Referenz verwendet. Fünf Verdünnungen jeder CQD-Probe und des Chininsulfats wurden hergestellt, alle wiesen Absorptionswerte unter 0.1 bei 340 nm auf. Chininsulfat (veröffentlichte Fluoreszenzausbeute 0.54) wurde in 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Brechungsindex 1.33) gelöst, wohingegen die CQD-Proben in Wasser gelöst wurden. Die integrierten Fluoreszenzspektren (angeregt bei 340 nm) wurden gegen die Absorptionswerte (bei 340 nm) sowohl für die CQDs als auch für Chininsulfat aufgetragen, die Fluoreszenzausbeute der CQDs wurde dann anhand der Steigung der erhaltenen Graphen bestimmt.

UV/Vis-Transmissionsspektren der CQD-beschichteten ZnO-Nanostäbchen wurden mit einem Spektrometer PerkinElmer Lambda 950, ausgestattet mit einer Ulbricht-Kugel, bestimmt. Strom-Spannungs-Kennlinien für die Photovoltaikzellen wurden mit einem Keithley 2400 SMU, geregelt mit NI Labview, gemessen. Die Zellen wurden mit 100 mW cm<sup>-2</sup> Beleuchtung getestet, hierfür wurde ein Solarsimulator Newport Oriel class ABB mit einem AM-1.5-Filter verwendet.

**Stichwörter:** Biomasse · Hydrothermale Karbonisierung · Kohlenstoff-Quantenpunkte · Solarzellen

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4463–4468  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4544–4550

- [1] S. N. Baker, G. A. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6726–6744; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6876–6896.
- [2] Y. H. Yang, J. H. Cui, M. T. Zheng, C. F. Hu, S. Z. Tan, Y. Xiao, Q. Yang, Y. L. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 380–382.
- [3] P. Yu, X. M. Wen, Y. R. Toh, J. Tang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25552–25557.
- [4] S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti, S. Mohapatra, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8835–8837.
- [5] Q. H. Liang, W. J. Ma, Y. Shi, Z. Li, X. M. Yang, *Carbon* **2013**, *60*, 421–428.
- [6] W. Li, Z. Zhang, B. Kong, S. Feng, J. Wang, L. Wang, J. Yang, F. Zhang, P. Wu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8151–8155; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8309–8313.
- [7] A. Prasannan, T. Imae, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 15673–15678.
- [8] C. Z. Zhu, J. F. Zhai, S. J. Dong, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9367–9369.
- [9] M.-M. Titirici, *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [10] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M. M. Titirici, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9644–9654.
- [11] Z. L. Wu, P. Zhang, M. X. Gao, C. F. Liu, W. Wang, F. Leng, C. Z. Huang, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 2868–2873.
- [12] Z. C. Yang, M. Wang, A. M. Yong, S. Y. Wong, X. H. Zhang, H. Tan, A. Y. Chang, X. Li, J. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11615–11617.
- [13] S. C. Ray, A. Saha, N. R. Jana, R. Sarkar, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18546–18551.
- [14] S. Chandra, P. Das, S. Bag, D. Laha, P. Pramanik, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1533–1540.
- [15] S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3953–3957; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4045–4049.
- [16] R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5619–5623; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5725–5729.
- [17] Q. L. Chen, C. F. Wang, S. Chen, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 2352–2357.
- [18] P. Mirtchev, E. J. Henderson, N. Soheilnia, C. M. Yip, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1265.
- [19] M. Dutta, S. Sarkar, T. Ghosh, D. Basak, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20127–20131.
- [20] J. Briscoe, S. Dunn, *Mater. Sci. Technol.* **2011**, *27*, 1741–1756.
- [21] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [22] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 577–582.
- [23] K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, E. S. Aydin, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1793–1798.
- [24] J. Briscoe, D. E. Gallardo, S. Hatch, V. Lesnyak, N. Gaponik, S. Dunn, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 2517–2523.
- [25] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- [26] N. Baccile, G. Laurent, C. Coelho, F. Babonneau, L. Zhao, M.-M. Titirici, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8976–8982.
- [27] K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermark, H. Rensmo, H. Siegbahn, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 57–64.
- [28] V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose, S. Ramakrishna, *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *63*, 81–99.

[29] H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3187–3200.

[30] A. Bashir, P. H. Wöbkenberg, J. Smith, J. M. Ball, G. Adamopoulos, D. D. C. Bradley, T. D. Anthopoulos, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2226–2231.

[31] S. M. Hatch, J. Briscoe, S. Dunn, *Thin Solid Films* **2013**, *531*, 404–407.

Eingegangen am 19. September 2014,  
veränderte Fassung am 28. November 2014  
Online veröffentlicht am 20. Februar 2015

---