

**Schlussbericht  
zum Teilprojekt  
„Nasschemische Partikelsynthese“  
im Rahmen des Verbundprojektes  
„Neue Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen mit Nanopartikeln  
aus unbegrenzt verfügbaren Materialien (NADNuM)“**

Clarissa Kroll, Roland A. Fischer  
Ruhr-Universität Bochum, Anorganische Chemie II, 44780 Bochum

Gefördert vom:



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

## **I. Zusammenfassung (Kurze Darstellung)**

### **1. Aufgabenstellung**

Das Gesamtziel des Verbundvorhabens war die Entwicklung von Nanopartikeln aus nano-kristallinen Legierungen als aktive Absorber in Solarzellen. Dabei soll gewährleistet sein, dass die Bestandteile der nanoskaligen Absorber nahezu unbegrenzt verfügbar sind. Durch den Einbau geeigneter Nanopartikel in Silizium-Dünnschichtsolarzellen sollte zunächst ein „Proof-of-Concept“ erbracht und mittelfristig der Wirkungsgrad verbessert werden. Die Aufgabe des ZE (Anorganische Chemie II, Fischer, RUB) war in diesem Zusammenhang die Entwicklung nasschemischer, auf der Chemie metallorganischer Precursoren (MOPs) basierender Verfahren zur Herstellung von in (kolloidaler) Lösung prozessierbarer Absorber-Nanopartikel (NPs). Die Verbundpartner (insbesondere Evonik, WSI, IFF-8) sollten mit entsprechenden Proben bemustert werden. Außerdem sollte UDE mit geeigneten, kommerziell nicht erhältlichen, verdampfbaren MOPs für die Herstellung von NPs in der Gasphase beliefert werden. Im Wesentlichen war die Aufgabe von RUB somit die anorganisch-chemische Synthese und Materialherstellung von NPs, wohingegen die analytische und funktionelle Charakterisierung von den Partnern im Verbund übernommen wurde.

### **2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Die Entwicklung von Nanopartikeln als Absorbermaterial in Solarzellen ist eine sehr komplexe Fragestellung. Sie erfordert die Bündelung von Kompetenzen aus unterschiedlichen Bereichen der Chemie, Physik und Ingenieurwissenschaften, über die keiner der Partner einzeln verfügt. Daher war die Bildung des Verbundes für das Erreichen des Gesamtziels erforderlich. Die spezifisch für RUB gegebenen Voraussetzungen waren die Verfügbarkeit von know-how auf dem Gebiet der MOPs und bereits für bestimmte Komponenten der NPs, Cu und Zr, gegebene Vorarbeiten aus anderen abgeschlossenen Projekten (auch dokumentiert in Publikationen). Nicht vorhanden waren Ergebnisse oder Vorarbeiten auf dem Gebiet der für den Verbund spezifisch interessanten Absorbermaterialien mit den Elementkombinationen Cu/S, Fe/Si und Zr/S.

### **3. Planung und Ablauf des Vorhabens**

Die Planung und der Ablauf des Vorhabens entsprachen der im Projektantrag niedergelegten Beschreibung der Beiträge des Teilvorhabens RUB (1.3.2.). In regelmäßigen Projektbesprechungen wurden die Prioritäten der von RUB seitens der Projektpartner erwarteten Dienstleistungen jeweils aufgrund der Auswertung analytischer Charakterisierungen von ersten Proben neu festgelegt, so dass ein iterativer Ablauf mit jeweils neuer Feinjustierung der an RUB herangetragenen Synthesewünsche und Ansprüche resultierte. Zur Durchführung wurden wissenschaftliche Mitarbeiter (Doktorand/Postdoktorand) eingestellt. Eine Investition (Glove-Box) war notwendig. Der Fokus wurde auf die nasschemische NP Synthese gelegt mit Priorisierung Cu/S vor Zr/S und Fe/Si nachrangig. Ebenso nachrangig zu der Nasschemie wurde die ALD- oder Plasma-unterstützte Deposition oder Modifikation prädeponierter NPs gesetzt. Im Ablauf des Vorhabens ergab sich aufgrund der erheblichen (unerwarteten) Schwierigkeiten bei der Erfüllung des Ziels, nämlich phasenreine, Kohlenstoff- und Verunreinigungsarme NPs im optimalen Größenbereich zu erhalten, eine Schwerpunkt-Setzung auf das System Cu/S. Die verfügbaren Mittel wurden dann weit überwiegend auch auf dieses System konzentriert.

## 4. Stand der Forschung und Technik vor Beginn des Vorhabens.

### 4.1. Synthese von Cu/S-Nanopartikeln

Im Folgenden wird der auf Syntheseverfahren für nanoskalige Cu/S-Materialien bezogene Stand der Forschung vor Projektbeginn knapp zusammengefasst und bewertet. Technische bzw. industriell eingesetzte Verfahren oder Schutzrechte für nasschemisch verarbeitbare, kolloidal lösliche Cu/S-NPs im für das Projekt relevanten Größenbereich 5-50 nm waren nicht bekannt.

In den Jahren 2000-2010 wurde von verschiedenen Synthesemethoden berichtet, um nanopartikuläre Metallsulfide herzustellen. Dabei handelt es sich u.a. um die Thermolyse von Single-Source Precursoren, um lösungsmittelfreie Synthesen, um die Thermolyse von Metall-Alkanthiol Precursoren, die Thermolyse von Metall-Oleylaminkomplexen und ein einfacher Amin-basierter Hydrothermal Prozess.[1] Über einige Vielzahl von Herstellungsmethoden für Kupfersulfid-Nanopartikel verschiedener Stöchiometrie und Phasenzusammensetzung (Cu/S-NPs) wurde aufgrund ihrer halbleitenden Eigenschaften berichtet. So gelang es z.B. Zhao et al. 2002 in einer einstufigen Synthese Kupfersulfid-Nanopartikel, -Nanofäden, -Nanoröhren und Nanovesikel mittels einer Amin-unterstützten Hydrothermalsynthese aus  $\text{CuCl}_2$  und Thioharnstoff bei niedrigen Temperaturen von 90 ~ 110 °C herzustellen. Die erhaltenen Nanofäden, mit TEDA (Triethyldiamin) stabilisiert, wiesen einen Durchmesser von 120 nm und eine Länge von 2  $\mu\text{m}$  auf und lagen in der Phase Digenite vor. Die röhrenartigen Nanopartikel besaßen einen Durchmesser von 40 bis 200 nm und eine Länge von 400 nm bis 4  $\mu\text{m}$ . Die vesikelartigen Nanopartikel wiesen eine Größe von 50 bis 180 nm auf. Beide Partikelarten wurden entweder mit TMEDA (Tetramethylethylendiamin) oder Di-*n*-Butylamin stabilisiert. Sie lagen ebenfalls in der Djurleite-Phase vor.[2] Zhu et al. gelang 2003 mittels einer mikrowellengestützten, wässrigen Synthese die Herstellung von Kupfersulfid-Nanostäbchen aus  $\text{Cu}(\text{NO})_3$ , Dodecylsulfat und Thioacetamid. Dabei konnte für die Partikel die reine hexagonale Phase CuS bestimmt werden.[3] Im gleichen Jahr gelang es Gao et al., Kupfersulfid-Flocken mit der hexagonalen Phase CuS oder Kupfersulfid-Nanoscheiben in der hexagonalen Phase  $\text{Cu}_2\text{S}$  in einer Hydrothermalsynthese darzustellen. Dazu wurde *n*-Dodecanthiol zu einer Mikroemulsion aus CTAB/*n*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ /*n*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ /Wasser (CTAB = Cetyltrimethyl-ammoniumbromid) mit  $\text{Cu}(\text{NO})_3$  als Kupferquelle gegeben. Anschließend wurde das Produkt mit  $\text{CS}_2$ , Aceton und Ethanol aufgereinigt. Mikroemulsionen stellen dabei ein günstiges Medium für die Synthese von Nanokristallen dar. Der Einsatz von *n*-Dodecanthiol auf die Stöchiometrie und Morphologie der entstehenden Kupfersulfidpartikel wurde untersucht.[4] Im Jahre 2006 zeigten Zhu et al. eine andere Methode auf, um Kupfersulfid-Nanopartikel herzustellen. Das Templat 2-Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin (HP- $\beta$ -CD) wurde für eine ultraschall-basierende Synthese von CuS-Partikeln verwendet und die NPs lagen dann in einer sphärischen, innen hohlen Form vor (spherical, hollow nanoparticles). Als Kupferquelle wurde  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , als Schwefelquelle wurde Thioharnstoff genutzt. Die Partikel konnten in der reinen, hexagonalen Phase CuS erhalten werden.[5] Qian et al. gelang 2004 die hydrothermale Synthese von nanoskaligen CuS-Nadeln aus elementarem Kupferpulver und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  als Schwefelquelle in einer wässrigen Lösung mit Acrylamid und Natriumdodecylbenzolsulfonat als Stabilisator.[6] Zwei Jahre später zeigten Qian et al. einen Zugang zu sich selbst organisierenden (self assembling) Nanokristallen über eine Biomolekül-unterstützte Hydrothermalsynthese mit L-Cystein als Schwefelquelle. Als Kupferquelle fand  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Verwendung. Die Reaktion fand anschließend in Wasser in einem Autoklav bei 120 °C für 12 Stunden statt, wobei Partikel in der hexagonalen Phase CuS erhalten werden konnten.[7] Mai et al. veröffentlichten 2007 eine Syntheseroute, um  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanokristalle und Überstrukturen durch eine Thermolyse in Lösung herzustellen. Dazu wurde Dodecanthiol als Schwefelquelle und  $\text{CuCl}_2$  als Kupferquelle in Ethanol vorgelegt, wonach sich in einer Reaktion das Metallthiolat bildete. Das gewaschene und getrocknete Metallthiolat wurde

anschließend in Dodecanthiol gegeben und erhitzt. Nach der Reaktion wurde Ethanol zugegeben und der  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Feststoff konnte isoliert werden. Die Nanokristalle lagen als Scheiben, hexagonalen Plättchen oder sphärischen Partikel mit verschiedenen Größen abhängig von den Reaktionsparametern wie Temperatur und Reaktionszeit, vor.[8] Fotouhi und Rezaei zeigten 2009 die elektrochemische Synthese von  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanopartikeln mittels Cyclovoltametrie zwischen 0,1 und 1,5 V mit Polyvinylalkohol als Stabilisator. Die  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanopartikel lagen nach der Reaktion homogen dispergiert und separiert in einem Größenbereich von 8 bis 33 nm und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 12 nm vor.[9] Insbesondere wurden die Cu/S-Nanopartikel als Absorbermaterial in Solarzellen in anderen Projekten erforscht. Im Jahre 2008 untersuchten Alivisatos et al. die Synthese und Anwendung von kolloidalen  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanokristallen in der Photovoltaik als Absorptionsmaterial in Kombination mit CdS-Nanofäden. Für die Synthese der  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanokristalle wurde der metallorganische Precursor Kupfer(II)-acetylacetonat und als Schwefelquelle Ammoniumdiethyldithiocarbamat in einer gemischten Lösung aus Dodecanthiol und Ölsäure verwendet. Die so dargestellten Partikel wiesen die hexagonale Phase Chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) und eine durchschnittliche Partikelgröße von  $5,4 \pm 0,4$  nm auf. Die anschließende Verwendung dieser  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanokristalle in Solarzellen zeigten einem Wirkungsgrad von 1.6 %.[10] Park et al. stellten 2007 die Synthese von Kupfersulfid-Nanokristallen ( $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ ) auf mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und deren Anwendung als Material in neue Solarzellen und amperometrischen Glucosesensoren vor. Die Nanopartikel auf den Kohlenstoffnanoröhren wurden mit der Solvothermal-Methode *in-situ* synthetisiert, wobei die  $\text{Cu}_2\text{S}$ -NPs als sphärische Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 4 nm oder als dreieckige Plättchen mit der durchschnittlichen Größe von 12 nm in Abhängigkeit der Precursorkonzentration vorlagen. Anschließend wurden Vergleiche zwischen den auf Kohlenstoffnanoröhren geträgerten  $\text{Cu}_2\text{S}$ -NPs mit Solarzellen aufgestellt, die entweder nur Kohlenstoffsulfid-Nanokristalle oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren enthielten. Dabei ließ sich zeigen, dass die Solarzellen mit den auf Kohlenstoffnanoröhren geträgerten  $\text{Cu}_2\text{S}$ -NPs höhere Empfindlichkeiten aufwiesen.[11]

**Fazit:** Zu Projektbeginn waren keine für die Projektziele unmittelbar geeigneten Syntheseverfahren für Cu/S-NPs bekannt. Jedoch war aufgrund des skizzierten Stands des Wissens davon auszugehen, dass eine nichtwässrige Synthese mittels metallorganischer Precursor, kombiniert mit geeigneten Schwefelquellen und Stabilisatoren die beste Aussicht auf phasenreiche  $\text{Cu}_2\text{S}$ -NPs mit geringen Oberflächenkontaminationen/Defekten bietet.

#### Literatur zu I, 4.1.

- [1] Jen-La Plante, I.; Zeid, T. W.; Yang, P.; Mokari, T. *J. of Mater. Chem.* **2010**, *20*, 66.
- [2] Lu, Q.; Gao, F.; Zhao, D. *Nano Letters* **2002**, *2*, 725.
- [3] Liao, X.-H.; Chen, N.-Y.; Xu, S.; Yang, S.-B.; Zhu, J.-J. *J. Cryst. Growth* **2003**, *252*, 593.
- [4] Zhang, P.; Gao, L. *J. Mat. Chem.* **2003**, *13*, 2007.
- [5] Xu, J.-Z.; Xu, S.; Geng, J.; Li, G.-X.; Zhu, J.-J. *Ultrasonics Sonochemistry* **2006**, *13*, 451.
- [6] Jiang, C.; Zhang, W.; Zou, G.; Xu, L.; Yu, W.; Qian, Y. *Mater. Letters* **2005**, *59*, 1008.
- [7] Chen, X.; Zhang, X.; Wang, Z.; Wan, J.; Qian, Y. *Mater. Chem. and Phys.* **2006**, *98*, 419.
- [8] Du, X.-S.; Mo, M.; Zheng, R.; Lim, S.-H.; Meng, Y.; Mai, Y.-W. *Cryst. Growth & Design* **2008**, *8*, 2032.
- [9] Fotouhi, L.; Rezaei, M. *Microchim. Acta* **2009**, *167*, 247.
- [10] Wu, Y.; Wadia, C.; Ma, W.; Sadtler, B.; Alivisatos, A. P. *Nano Letters* **2008**, *8*, 25.
- [11] Lee, H.; Yoon, S. W.; Kim, E. J.; Park, J. *Nano Letters* **2007**, *7*, 778.

#### **4.2. Synthese von $\text{ZrS}_2$ -Nanopartikeln**

Zirkoniumsulfid-Nanopartikel sind aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften ebenso interessant wie Kupfersulfid-Nanopartikel. Dennoch ist dieses Themengebiet kaum

erforscht und es gibt nur sehr wenige Publikationen dazu. Zirkoniumsulfid besitzt Halbleitereigenschaften mit einer Bandlücke von 1,4 eV. [1] Dabei kann es in verschiedenen Phasen vorkommen, wie  $Zr_2S$ ,  $Zr_4S_3$ ,  $ZrS$ ,  $ZrS_{0,67}$ ,  $Zr_2S_3$ ,  $ZrS_2$  und  $ZrS_3$ . [2,3] Makroskopisches Material mit sulfidhaltigen Phasen und jeglicher Zusammensetzung können generell aus ihren Elementen hergestellt werden. Ebenso ist es möglich, Zirkoniumsulfid durch die Reaktion von Tetrachloriden des relevanten Metalls und Schwefelwasserstoff zu erhalten. [4,5] Auch kann Zirkoniumsulfid durch die Reaktion von Zirkoniumcarbid und reinem Schwefel oder eine Reaktion von  $ZrO_2$  unter Behandlung mit gasförmigen Disulfiden bei hohen Temperaturen erhalten werden. [6,7] Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von dem entsprechenden Metalloxid mit Schwefelwasserstoff bei 1300 bis 1400 °C; Kohlenstoff wird dabei als Reduktionsmittel eingesetzt. [2] Bisher gibt es aber nur wenige Veröffentlichungen, die über die Synthese von Zirkonium-Nanopartikeln berichten. Im Jahre 2004 stellten Tang et al. die erste Syntheseroute vor, um  $ZrS_3$ -Nanokristalle mittels einer Solvothermalmethode herzustellen. Als Precursoren wurden  $ZrCl_4$  und Thioharnstoff in *n*-Hexan bei niedrigen Temperaturen von 160-230 °C eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 48 Stunden. Das Produkt wurde nach der Reaktion gefiltert und mit  $CS_2$ , Aceton und dest. Wasser gewaschen, um Schwefel, Ammoniumchlorid und andere Verunreinigungen zu entfernen. Nachdem der Feststoff im Vakuum getrocknet worden war, konnte ein orangefarbenes Pulver isoliert werden. Die durchschnittliche Länge der Partikel betrug 200-800 nm und die Breite 10-30 nm. [8] Zhang und Wu zeigten 2008 die Synthese von  $ZrS_2$ -Nanobelts durch die Pyrolyse von  $ZrS_3$ -Nanobelts bei 650 °C für 5 Stunden. [9] Auch gelang es Liu und Zhao 2011 anhand eines CVT (chemical vapour transport)-Prozesses  $ZrS_3$ -Nanobelts herzustellen, indem die elementaren Elemente Zirkonium und Schwefel in einer evakuierten Quarzampulle auf 600 °C für 15 Tage erhitzt wurden. [10] Cheon et al. stellten 2011 die Synthese von ultradünnen  $ZrS_2$ -Nanodiscs vor. [11] Hierbei wurde zu einer Lösung aus Zirkonium(IV)-chlorid und Oleylamin bei 300 °C Kohlenstoffdisulfid gegeben. Diese Lösung wurde für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das erhaltene, kolloidale Produkt wurde anschließend abzentrifugiert und mit *n*-Butanol und Hexan gewaschen. Ebenfalls im Jahr 2011 untersuchten Li et al.  $ZrS_2$ -Nanobelts in Schottky Solarzellen. Die  $ZrS_2$ -Nanopartikel wurden durch einen CVT-Prozess von Zirkoniumfolie und Schwefel bei 650 °C für eine Stunde mit einer anschließenden Pyrolyse von 820 °C für 1,5 Stunden erhalten. Bei der anschließenden Verwendung der  $ZrS_2$ -Nanobelts in den Solarzellen konnte ein Wirkungsgrad von 1,2 % bestimmt werden. [12] 2014 entwickelten Imae et al. ein  $ZrS_2$ -ZnO-Nanogemisch, das anschließend als Katalysator für die Zersetzung von dem Azofarbstoff *naphthol blue black* (NBB) unter UV eingesetzt wurde und effizienter war als herkömmliche Katalysatoren, wie ZnO,  $ZrS_2$  und  $TiO_2$ . Dabei erhöhte die Zugabe von  $ZrS_2$  das Absorptionsvermögen von ZnO in der UV Region. Der Katalysator  $ZrS_2$ -ZnO wurde mittels einer precipitate-thermal decomposition Methode hergestellt. Dafür wurden in einer wässrigen Lösung  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  in Oxalsäure bei 80 °C erwärmt, um anschließend das Zinkoxalat zu bekommen.  $ZrCl_4$  wurde mit  $Na_2S$  ebenfalls in einer wässrigen Lösung gemischt. Anschließend wurden beide Lösungen zueinander gegeben, für 4 Stunden gerührt und anschließend für eine Stunde im Ultraschallbad behandelt. Der daraus isolierte Feststoff wurde gewaschen, getrocknet und im Muffelofen bei 450 °C behandelt, um das Zinkoxalat zu zersetzen. [13]

#### Literatur zu I, 4.2.

- [1] Reshak, A. H.; Auluck, S. *Physica B: Condensed Matter* **2004**, 353, 230.
- [2] Kaminskii, B. T.; Prokof'eva, G. N.; Plygunov, A. S.; Galitskii, P. A. *Powder Metall Met Ceram* **1973**, 12, 521.
- [3] *S-Zr (Sulfur-Zirconium)*; II ed.; Okamoto, H., Ed.; Binary Phase Diagrams, 1990; Vol. 3.
- [4] Strotzer, E. F.; Biltz, W.; Meisel, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 242, 249.
- [5] van Arkel, A. E.; de Boer, J. H., *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1925**, 148, 345.
- [6] Hägg, G.; Schönber, N. *Arkiv Kemi* **1954**, 123, 133.
- [7] Clearfield, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6511.

- [8] Huang, L.; Tang, K.; Yang, Q.; Shen, G.; Jia, S. *Mater., Res. Bull.* **2004**, 39, 1083.  
 [9] Zhang, Y.-L.; Wu, X.-C.; Tao, Y.-R.; Mao, C.-J.; Zhu, J.-J. *Chem. Commun.* **2008**, 2683.  
 [10] Jin, H.; Cheng, D.; Li, J.; Cao, X.; Li, B.; Wang, X.; Liu, X.; Zhao, X. *Solid State Sciences* **2011**, 13, 1166.  
 [11] Jang, J.-t.; Jeong, S.; Seo, J.-w.; Kim, M.-C.; Sim, E.; Oh, Y.; Nam, S.; Park, B.; Cheon, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7636.  
 [12] Li, L.; Wang, H.; Fang, X.; Zhai, T.; Bando, Y.; Golberg, D. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 2586.  
 [13] Krishnakumar, B.; Imae, T.; Miras, J.; Esquena, J., *Separation and Purification Technology* **2014**, 132, 281.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Zusammenarbeit mit anderen Stellen beschränkte sich auf die im Verbund zusammengeführten Kooperationspartner. Die Details dieser Zusammenarbeit, bzw. die Ergebnisse dazu sind in den Berichten dieser Partner (hauptsächlich WSI, UDE, IFF-8, EVONIK) enthalten bzw. teilweise, sofern für die Aufgaben dieses Teilprojekts relevant, im Ergebnisbericht II,1 ausgeführt.

## II. Ergebnisbericht (Eingehende Darstellung)

### 6. Ergebnisse in Gegenüberstellung zu den Zielen

#### 6.1. Cu/S-Nanopartikel

Zur Synthese von Kupersulfid-Nanopartikeln wurden Cu- und S-haltigen molekulare Precursor in konventionellen, organischen, nichtwässrigen Lösemitteln in Gegenwart von Stabilisatoren thermisch belastet (Pyrolyse, Thermolyse). Zusätzlich wurde eine neue Methode für die Synthese von  $Cu_xS$ -Nanopartikeln entwickelt, indem mit nicht konventionellen Lösemitteln, so genannten ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel und Stabilisator gearbeitet wurde. Für die Synthesen wurden Precursoren wie z.B.  $Cu(Oleat)_2$  oder  $Cu(OAc)_2$  verwendet, wegen relativ geringer Toxizität und niedrigen Kostenfaktor. Zusätzlich wurde auch der Precursor  $Cu(dmap)_2$  für die Synthese getestet.  $Cu(dmap)_2$  ist ein von uns in vorangegangenen Arbeiten entwickelter Cu-Precursor für metallorganische (MO) CVD-Verfahren und eignet sich besonders gut als metallorganische Vorstufe für die Freisetzung von Cu(0) oberhalb von 200 °C auch in Lösung (siehe I,4).

##### 6.1.1 $Cu_xS$ Nanopartikeln im Größenbereich von 6 nm ( $Cu_xS-NP1$ )

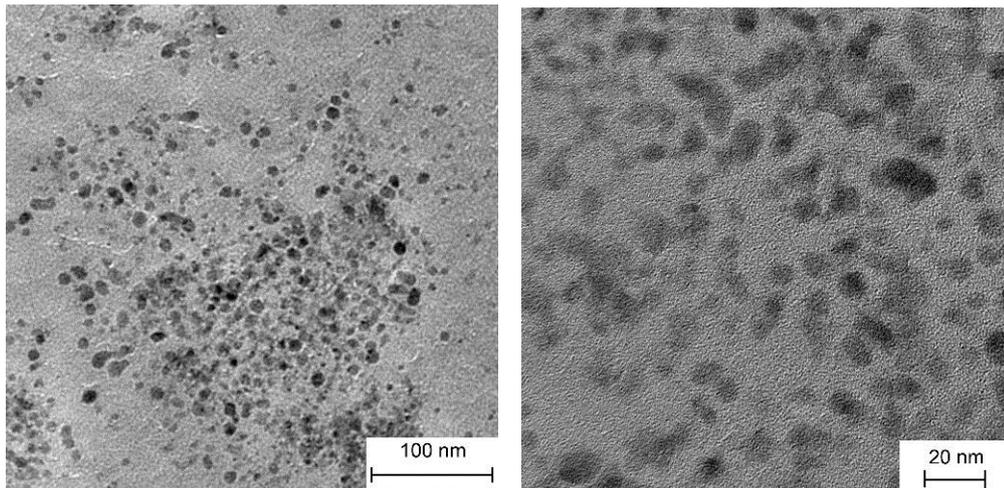
In der ersten Serie von Untersuchungen zur Synthese der  $Cu_xS$ -Nanopartikel wurde  $Cu(Oleat)_2$  als Kupferquelle und 1-Dodecanthiol (DDT) als Schwefelquelle verwendet. Die Synthese wurde in einem Dreihalskolben mit Steigrohr unter Inertgas durchgeführt. Dafür wurde  $Cu(Oleat)_2$  im hochsiedenden Lösungsmittel Octadecen vorgelegt und mit Hilfe eines Temperatur-gesteuerten Heizpilzes auf 230 °C erhitzt. Anschließend wurde DDT zu der Reaktionslösung zugegeben und eine Stunde bei 215 °C gerührt. Die anfangs gelbe Reaktionslösung zeigte mit der Zeit einen Farbumschlag zu Dunkelbraun. Ein dunkelbrauner Feststoff wurde isoliert, der mit Toluol und Methanol in mehreren Vorgängen mittels Ultraschallbad und Zentrifuge gewaschen und anschließend getrocknet wurde ( $Cu_xS-NP1$ ).

##### Charakterisierung $Cu_xS-NP1$

Das XRD stimmt mit der Phase Djurleite ( $Cu_{31}S_{16}$ ) (COD Datenbank, Nr.: 9008288) überein. Dabei ist zu erkennen, dass es sich um sehr kleine Partikel handeln muss, da die Signale sehr breit sind und nur Reflexe mit einer sehr starken Intensität zu erken-

nen sind. Aus diesem Grund konnten nur die stärkste Intensität den Referenzreflexen mit  $2\theta = 26,5^\circ$  (002);  $37,7^\circ$  (042);  $46,3^\circ$  (464);  $48,6^\circ$  (424);  $54,2^\circ$  (464) und  $74,1^\circ$  (804) zugeordnet werden. Anhand der Debye-Scherrer Gleichung ließ sich eine Partikelgröße von  $6 \pm 2$  nm bestimmen.

Mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) wurden Morphologie und Größe bestimmen. Für die Messung wurde die Probe auf ein Nickel-Grid mit einem Kohlenstoffsupport (200 mesh) aufgebracht. In Abb. 1 ist zu erkennen, dass es sich bei den Nanopartikeln um sphärische Partikel mit einer Größenverteilung von 5 bis 10 nm handelte. Die durchschnittliche Größe lag bei  $7 \pm 4$  nm.



**Abbildung 1: HRTEM von der Kupfersulfidprobe  $Cu_xS$ -NP1 mit einer durchschnittlichen Größe von  $7 \pm 4$  nm**

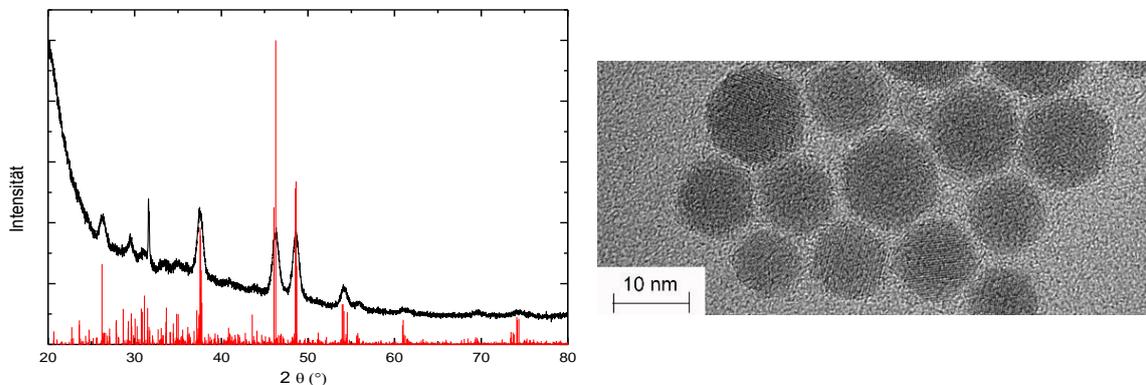
Die EDX-Analyse ergab neben den charakteristischen Emissionssignalen des Kupfers ( $CuL_{\alpha1}$ ,  $CuL_{\beta3}$ ,  $CuL_{\lambda1}$ ,  $CuK_{\alpha1}$  und  $CuK_{\beta1}$ ) und des Schwefels ( $SK_{\alpha1}$  und  $SK_{\beta1}$ ) auch Signale des Kohlenstoffsupports des Grids sowie Signale des Nickel-Grids. Ein Teil des Kohlenstoffsignals muss aber auch dem organischen Stabilisator zugeordnet werden, der die Nanopartikel umgibt. Das Cu:S-Verhältnis lag bei 1.4:1. Im Vergleich zur nach XRD vermuteten Djurleite-Phase ( $Cu_{31}S_{16}$ ) ist dieses Verhältnis abweichend. Die Probe weist also einen Schwefelüberschuss auf. Dieses abweichende Verhältnis kann durch eine Phasentransformation durch den Elektronenstrahl im TEM verursacht worden sein. Es kann aber auch daran liegen, dass das DDT im Überschuss eingesetzt wurde, da es auch als Stabilisator dienen sollte und sich noch nicht umgesetzte Rückstände des DDT-Precursors in der Probe vorliegen. Es zeigt sich, dass eine phasenreine Synthese der Cu/S-NPs sehr schwierig wird.

### 6.1.2 $Cu_xS$ Nanopartikeln im Größenbereich von 12 nm ( $Cu_xS$ -NP2)

Bei Nanopartikeln kommt es bei immer kleineren Partikelgrößen zu einer immer größeren Bandlücke (s. Größenquantisierungseffekt in Kap. 2.1.2). Da jedoch in Halbleitermaterialien einer Solarzelle eine geringere Bandlücke gegen 1eV effizienter ist, werden große Nanopartikel bevorzugt. Aus diesem Grund wurde nach Möglichkeiten gesucht, um größere  $Cu_xS$ -Nanopartikel zu erhalten. Dies ist möglich mit einer Veränderung der Reaktionsführung und den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Rührgeschwindigkeit etc). So eine Veränderung kann einen erheblichen Einfluss auf die Keimbildung und das Partikelwachstum zur Folge haben. Die Synthese wurde dahingehend verändert, dass zu der Reaktionslösung während der Reaktion noch weitere Zugaben des Precursors erfolgten: *Schritt 1:*  $Cu(Oleat)_2$  wurde in Octadecen vorgelegt und auf  $230^\circ C$  erhitzt. Anschließend wurde Dodecanthiol im Überschuss zu der Lösung gege-

ben und für eine Stunde als Ausgangsreaktionslösung **A** gerührt. *Schritt 2:* Separat wurden  $\text{Cu}(\text{Oleat})_2$  und Dodecanthiol in Octadecen gelöst (Lösung **B**). Nach einer Stunde Reaktionszeit von Lösung A wurde Lösung **B** schlagartig zu Lösung **A** bei  $230\text{ }^\circ\text{C}$  gegeben und für eine Stunde bei  $215\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. *Schritt 3:* Anschließend wurde die Reaktionslösung wieder auf  $230\text{ }^\circ\text{C}$  gebracht, um das Zugabe-verfahren einer zweiten Charge der Lösung **B** zu wiederholen. *Schritt 4:* Anschließend folgte noch ein drittes Zugabeverfahren mit einer dritten angesetzten Lösung **B**. Nachdem das dritte Zugabeverfahren beendet war, wurde das Gemisch noch eine weitere Stunde bei  $215\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Zum Schluss wurde ein annähernd schwarzer Feststoff erhalten, der zuerst mit Toluol und anschließend mit Methanol aufgereinigt wurde ( $\text{Cu}_x\text{S-NP2}$ ).

Die  $\text{Cu}_x\text{S-NP2}$ -Nanopartikel wurden anhand des XRDs (Abb. 2) der Phase Djurleite ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ) (COD Datenbank, Nr.: 9008288) zugeordnet. Mit einer Größe von  $12 \pm 4\text{ nm}$  (berechnet mit der Debye-Scherrer-Gleichung) konnten viel stärkere Reflexe detektiert werden, sodass die Reflexe wesentlich schmäler ausfielen.



**Abbildung 2:** Links: Röntgen-Pulver-Diffraktogramm von  $\text{Cu}_x\text{S-NP2}$  im Vergleich zur Referenzphase Djurleite ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ) (COD Datenbank, Nr.: 9008288), die Partikelgröße wurde anhand der Debye-Scherrer Gleichung mit  $12 \pm 4\text{ nm}$  bestimmt. Rechts: HR-TEM Aufnahmen von  $\text{Cu}_x\text{S-NP2}$  mit einer durchschnittlichen Größe von  $9 \pm 6\text{ nm}$ .

Die TEM Aufnahmen (Abb. 2) zeigen einzelne, sphärische Partikel mit einer Größenverteilung von  $5\text{ nm}$  bis  $14\text{ nm}$ . Die durchschnittliche Größe beträgt  $9 \pm 6\text{ nm}$ . Es ist zu erkennen, dass einige Nanopartikel sehr dicht zueinander liegen. Dennoch sind sie nicht miteinander agglomeriert, da zwischen den Partikeln immer noch Zwischenraum von weniger als  $1\text{ nm}$  liegt. Dies deutet darauf hin, dass sich das DDT als Stabilisator bewährt. In HRTEM ist zusätzlich die Facettierung der Nanopartikel zu erkennen, die anzeigt, dass es sich bei den Partikeln um kristalline Partikel handelt. Durch ATR/FTIR Untersuchungen wurde belegt, dass sich Dodecanthiol in Form einer Schutzhülle auf den Nanopartikeln befinden dürfte. Deutlich sind die charakteristischen Absorptionen zu erkennen. Dies bedeutet aber auch gleichzeitig, dass eine tatsächliche Bindung zwischen der Dodecankette und dem Schwefelatom, das sich nach der Zersetzung mit den Cu-Atomen zu dem  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Nanopartikel zusammengesetzt hat, besteht. Nebenproduktreste aus der Synthese können vermutlich ausgeschlossen werden, da die Partikel mehrere intensive Waschkvorgänge durchlaufen haben. Das Cu:S-Verhältnis liegt gemäß EDX in diesem Fall bei  $1.1:1$  und entspricht wie im Fall der Probe  $\text{Cu}_x\text{S-NP1}$  nicht der durch das Pulver-XRD nahegelegten Djurleite-Phase mit  $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ . Die Gründe für die Diskrepanz sind entsprechend.

### 6.1.3 $\text{Cu}_x\text{S}$ -Nanopartikeln von $20\text{ nm}$ und $35\text{ nm}$ Größe ( $\text{Cu}_x\text{S-NP3}$ und $\text{Cu}_x\text{S-NP4}$ )

Weitere, den vorgenannten entsprechende Versuche, deren Ziel es war, die Größe der Nanopartikel weiter zu erhöhen, zeigten, dass bei steigender Partikelgröße die Bildung einer einheitlichen Phase immer schwieriger wurde. Mit Hilfe des Pulverdiffrakto-

gramms konnten mehrere Phasen zugeordnet werden. Da eine Phasenreinheit nicht garantiert war, wurden die nachfolgenden Proben nur durch die Pulverdiffraktometrie analysiert. Aus Gründen der zusammenfassenden Darstellung der Ergebnisse in diesem Bericht sind weitere Details dazu nicht ausgeführt und sind in der Dissertationschrift von Frau Clarissa Kroll dokumentiert (Bochum 2014). Insgesamt ergab sich eine Gesamtreaktionszeit von 24 Stunden. Als Produkt entstand ein dunkelbrauner Feststoff ( $Cu_xS-NP3$  bzw.  $Cu_xS-NP3$ ), der anschließend gewaschen und getrocknet wurde. Die Charakterisierung ergab ähnliche Resultate wie die vorgenannten Proben. Eine exakte Zuordnung der Phasen erweist sich hier als schwierig, da die möglichen Phasen Djurleite, Chalcocite  $\alpha$ -low, Chalcocite-Q, Chalcocite-M und Digenite sehr ähnliche Reflexmuster aufweisen. Auf die detaillierten Ausführungen in der Dissertation Kroll wird verwiesen. Als Fazit ergab sich, dass eine stufenweise Größenkontrolle nach dem Verfahren möglich ist, die Phasenreinheit aber problematisch bleibt.

#### 6.1.4 $Cu_xS$ -Nanopartikel im Größenbereich von 65 nm ( $Cu_xS-NP5$ )

Die Reaktionstemperatur und -zeit hat sehr großen Einfluss auf die Partikelgröße. Zusätzlich wurde nun die Precursor-Abhängigkeit untersucht. Hierbei wurde die Kupferquelle  $Cu(Oleat)_2$  gegen  $Cu(dmap)_2$  ausgetauscht. Zusätzlich wurde Thioharnstoff als Schwefelquelle und DDT in diesem Fall als Stabilisator verwendet. Für die Synthese wurden 1 Äq Thioharnstoff und DDT im Überschuss in Octadecen vorgelegt und die Lösung auf 180 °C erhitzt. Anschließend wurde 2 Äq  $Cu(dmap)_2$ , zuvor in Toluol gelöst, zu dem Gemisch gegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktionstemperatur auf 280 °C erhöht und das Reaktionsgemisch für drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Es entstand ein dunkelbrauner Feststoff, der abzentrifugiert und anschließend durch Waschen mit Toluol und anschließend Methanol gereinigt und dann im Vakuum getrocknet wurde ( $Cu_xS-NP5$ ). Die Charakterisierung der Partikel erfolgte wie vorstehend beschrieben durch Kombination von XRD, TEM-EDX, ATR-FTIR und Pulver-XRD. Das XRD (Abb. 3) lässt auf eine Partikelgröße von  $65 \pm 8$  nm schließen. Bei der Phasenbestimmung zeigte sich jedoch, dass auch in diesem Fall die gemessenen Reflexe nicht mit den Referenzreflexen der Ziel-Phase Djurleite übereinstimmten. Stattdessen zeigte sich eine Mischphase aus den Phasen Chalcocite-Q ( $Cu_{1,96}S$ ), hier in rot, mit dem tetragonalen Kristallsystem (P43212) (JCPDS Datenbank, Nr.: 00-029-0578) und Digenite ( $Cu_{1,8}S$ ), hier in blau, mit dem rhombohedralen Kristallsystem (R-3m) (JCPDS Datenbank, Nr.: 00-023-0962).

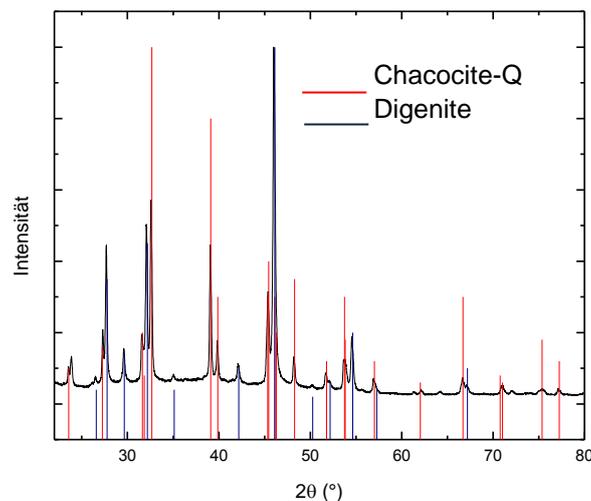


Abbildung 3: Pulver-Diffraktogramm von  $Cu_xS-NP5$  mit Referenzphasen, Rot: Chalcocite-Q ( $Cu_{1,96}S$ ) (JCPDS Datenbank, Nr.: 00-029-0578), Blau: Digenite ( $Cu_{1,8}S$ ) (JCPDS Datenbank, Nr.: 00-023-0962), die Partikelgröße wurde anhand der Debye-Scherrer Gleichung mit  $65 \pm 8$  nm bestimmt

Allerdings wurde überzeugend gezeigt, dass bei der Synthese der  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Partikel nicht nur die Reaktionsführung hinsichtlich Reaktionsdauer und Temperatur eine entscheidende Rolle auf die Größe der gebildeten Nanopartikel hat, sondern auch der Einsatz des Precursors und der Stabilisatoren die Partikelgröße in komplexer Weise beeinflussen. So konnten mit  $\text{Cu}(\text{dmap})_2$  in Verbindung mit Thioharnstoff und DDT Nanopartikel über 50 nm ( $\text{Cu}_x\text{S-NP5}$ ) erhalten werden. Damit wurden bei diesen Experimenten die bisher größten  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Nanopartikel erhalten. Auch konnte die Phasenreinheit der Probe verbessert werden. Die Probe  $\text{Cu}_x\text{S-NP5}$  bestand zwar immer noch aus einer Mischphase; allerdings konnten nun immerhin zwei Phasen hinreichend gut identifiziert werden.

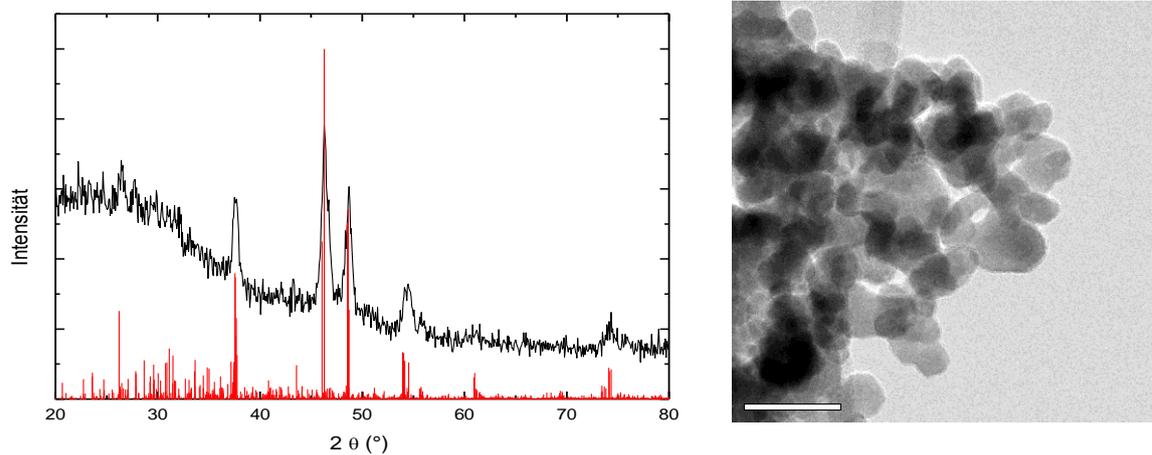
### 6.1.5 Synthese von $\text{Cu}_x\text{S}$ Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten

Um die Mischphasenproblematik zu beheben, aber auch eine andere Form der Stabilisierung zu finden, wurde nach einer anderen Synthesestrategie gesucht. Die Nanopartikelsynthese in ionischen Flüssigkeiten hat sich seit einigen Jahren bereits etabliert und bringt einige Vorteile mit sich. Dazu gehört zum Beispiel, dass die Nanopartikel, die durch ionische Flüssigkeiten stabilisiert werden, keine Veränderung der Oberfläche durch chemisorbierte Stabilisatoren besitzen. Die ionische Flüssigkeit stabilisiert die Nanopartikel allein durch schwache Coulomb-Wechselwirkungen. Des Weiteren sind die so dargestellten Nanopartikel oft kleiner als die durch Stabilisatoren stabilisierten Vertreter. Das bedeutete im Falle der  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Nanopartikelsynthese, dass auf DDT als Stabilisator verzichtet werden kann. Aus diesen Gründen schien es sehr interessant zu sein die  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Nanopartikelsynthese in einer ionischer Flüssigkeit durchzuführen. Ionische Flüssigkeiten können aber auch als ein Co-Lösungsmittel eingesetzt werden, indem die Synthese um ein weiteres Lösungsmittel erweitert wird. Diese Methode ist durchaus üblich, da sich nicht immer alle Precursoren in der ionischen Flüssigkeit lösen. Im unserem Fall wurde die ionische Flüssigkeit mit einem Co-Lösungsmittel eingesetzt, da Schwierigkeiten bei der Stabilisierung der Nanopartikel auftraten. Allein mit einer ionischen Flüssigkeit lagen die Nanopartikel nach der Reaktion nicht als feine Dispersion vor, sondern sie konnten lediglich als schlecht redispersierbares Pulvermaterial erhalten werden. Durch den Einsatz eines zusätzlichen Ko-Lösungsmittels konnten jedoch die Partikel stabilisiert werden und es bildete sich eine feine Dispersion. Die zahlreichen Experimente und Ergebnisse sind in der Dissertation Kroll dokumentiert. Nachfolgend sind zwei exemplarische Fälle ausführlicher vorgestellt.

#### 6.1.5.1 $\text{Cu}_x\text{S}$ -Nanopartikelsynthese mit $\text{Cu}(\text{dmap})_2$ und Thioharnstoff in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]/\text{DMF}$ ( $\text{Cu}_x\text{S-NP7}$ ) und ähnlichen Proben (NP8, NP9)

*Synthese:* 2 Äq  $\text{Cu}(\text{dmap})_2$  wurde in DMF im Ultraschallbad gelöst. Des Weiteren wurde 1 Äq Thioharnstoff separat in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  suspendiert. Beide Gemische wurden anschließend in ein Mikrowellenröhrchen bei 15 Watt für drei Stunden auf 200 °C erhitzt. Es entstand ein schwarz/brauner Feststoff ( $\text{Cu}_x\text{S-NP7}$ ), der anschließend in bekannter Art und Weise (vgl. 6.1.1.-6.1.4.) mit Acetonitril aufgereinigt wurde. Das XRD legt nahe, dass es sich vorwiegend um die Djurleite Phase ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ) (COD Datenbank, Nr.: 9008288) handelt. Jedoch konnten nur die stärksten Reflexe der Referenzphase zugeordnet werden. Anhand der Reflexbreite kann auf eine Partikelgröße von  $19 \pm 8$  nm geschlossen werden. Die TEM-Aufnahmen zu  $\text{Cu}_x\text{S-NP7}$  (Abb. 4) zeigen, dass es sich um sphärisch, agglomerierte Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von  $20 \pm 12$  nm in einem Größenbereich von 11 bis 28 nm handelt. Die dunklen Bereiche deuten zusätzlich darauf hin, dass in diesen Bereichen das nanokristalline Material dicker ist bzw. die agglomerierten Partikel übereinander liegen. Das Cu:S-Verhältnis liegt bei dieser Probe bei 1.6:1 und stimmt auch hier nicht mit der nach Pulver-XRD angegebenen Djurleite-Phase ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ) überein. Auch hier kann das abweichende Verhältnis durch eine Phasentransformation durch den Elektronenstrahl des TEMs erklärt werden.

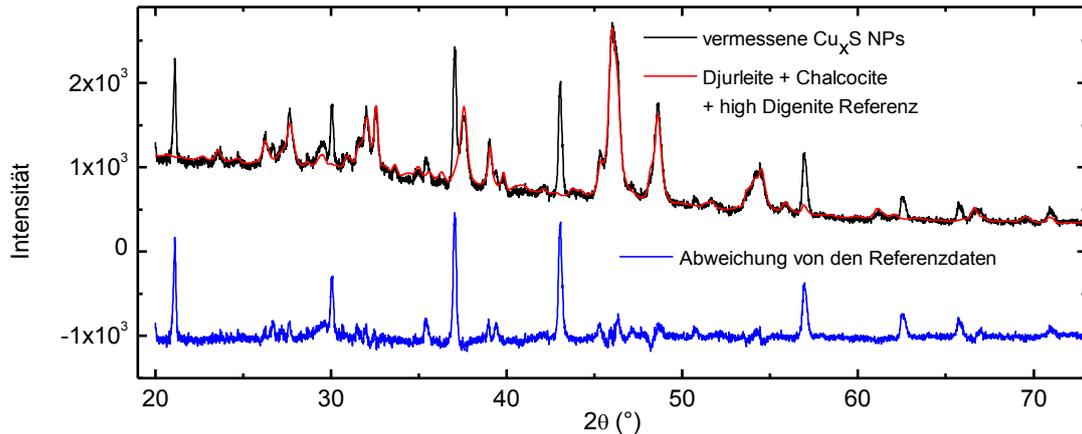
Da aber die Zuordnung der Phase allein aufgrund des Pulver-XRD sehr ungenau ist, ist nicht auszuschließen, dass auch bei dieser Probe eine Mischphase vorliegt oder amorphe Anteile, wodurch das abweichende Verhältnis erklärt würde. Entsprechende Synthesen und Charakterisierungen wurden unter Variation der Bedingungen und der eingesetzten Precursoren, wie schon für die konventionellen Lösemittel beschrieben, für weitere Proben NP8 und NP9 unternommen. Die Details sind der Dissertation Kroll zu entnehmen. Auf eine vollständige Dokumentation wird in diesem Ergebnisbericht zugunsten der Herausarbeitung der wesentlichen Aspekte verzichtet.



**Abbildung 4:** Links: Pulver-Diffraktogramm von  $\text{Cu}_x\text{S-NP7}$  mit der Referenzphase Djurleite ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ) (COD Datenbank, Nr.: 9008288), die Partikelgröße wurde anhand der Debye-Scherrer Gleichung zu  $19 \pm 8$  nm bestimmt. Rechts: TEM-Aufnahmen von  $\text{Cu}_x\text{S-NP7}$ , durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $20 \pm 12$  nm.

### 6.1.6 Phasenreinheit der Cu/S Nanopartikel und Bewertung für das Projektziel

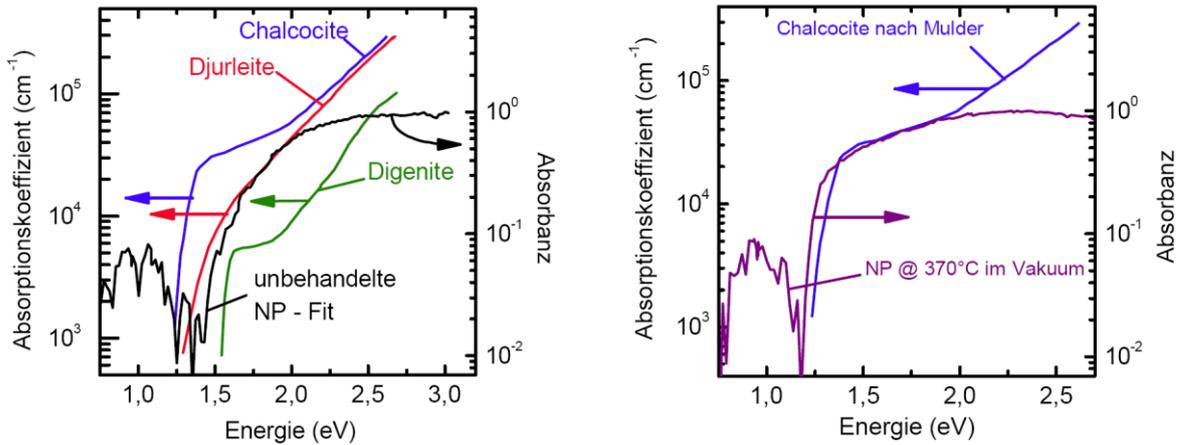
Anfangs war angenommen worden, dass die meisten  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Nanopartikelproben mit der Phase Chalcocite  $\alpha$  low übereinstimmen. Jedoch wurde dabei bemerkt, dass neben den Reflexen, die mit den Referenzreflexen übereinstimmten, noch weitere Reflexe vorlagen. Mittels des Programmpaketes *HighScore Plus* der Firma *PANalytical* wurde eine genauere Phasenanalyse durchgeführt. Beispielhaft wurde dafür die Probe  $\text{Cu}_x\text{S-NP8}$  untersucht. Dabei zeigte sich, dass die erhaltenen Reflexe zu 50 % mit der Phase Djurleite, zu 40 % mit der Phase High Digenite und zu 10 % mit der tetragonalen Phase Chalcocite übereinstimmen. Dies kann in der folgenden Abbildung 5 nachvollzogen werden.



**Abbildung 5: Pulver-Diffraktogramm von  $\text{Cu}_x\text{S-NP8}$  (schwarz) mit einer angepassten  $\alpha$ -Chalcocite-, Djurleite- und high Digenite-Referenz (rot) und der Abweichung zwischen den Referenzen zu den gemessenen Reflexen (blau)**

Dabei entspricht der schwarze Linienvorlauf dem aufgenommenen Pulver-XRD von  $\text{Cu}_2\text{S-NP8}$ . Die rote Linie, die die schwarze Linie überlagert, stellt die Übereinstimmung mit den eben drei genannten Phasen dar. Die blaue Linie zeigt nur noch die Reflexe, mit denen es keine Übereinstimmung zu einer Kupfersulfidphase gab. Zum Beispiel fallen hier die Reflexe bei  $2\theta = 21^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $37^\circ$  und  $43^\circ$  auf. Dieses Differenzdiffraktogramm stimmt sehr gut mit kristallinem Quarz überein. Eine mögliche Erklärung für die Anwesenheit des Quarzes in der Probe kann daher stammen, dass Quarz aus der Glaswand des Reaktionsgefäßes herausgelöst wurde. Durch die Arbeit mit den ionischen Flüssigkeiten bei relativ hohen Temperaturen in der Mikrowelle wurde sehr häufig die Glasstruktur des Mikrowellenröhrchens angegriffen. Dies war bereits mit dem bloßen Auge zu erkennen, da das Glas an bestimmten Stellen leicht milchig wurde. Insgesamt wurde die Glasstruktur auch instabil, weil bereits eine leichte Druckausübung auf diese milchige Stelle mit einem Spatel z.B. zum Glasbruch führte. Was jedoch gegen diese Theorie spricht, ist, dass Quarz bzw. Glas amorph ist und eigentlich nicht im XRD zu erkennen ist. Daher ist nicht genau geklärt, woher diese Reflexe genau stammen.

Von dieser Probe  $\text{Cu}_x\text{S-NP8}$  wurde eine photothermische Ablenkungsspektroskopie bzw. eine PDS-Messung (PDS = photothermal deflection spectroscopy) durchgeführt, die die Krümmung des Lichts aufgrund der optischen Absorption misst (bei IEK-5). Diese Technik ist u.a. besonders nützlich für die Messung von Oberflächenabsorptionen. Es stellte sich heraus, dass die Absorption ein Maximum von 0.64 eV und ein Minimum von 1.5 eV aufweist. Zwischen 1.5 eV und 2.4 eV steigt die Absorption wieder an und bleibt bei höheren Energien konstant. Dieser Verlauf wird als fundamentale Absorption der Nanopartikel interpretiert. Der Anstieg zu kleinen Energien unterhalb von 1,5 eV kann durch die Absorption freier Ladungsträger erklärt werden. Anschließend wurde die Anpassung über den gesamten Energiebereich des PDS-Signals subtrahiert, um die Absorption freier Ladungsträger von der fundamentalen Absorption der Nanopartikel zu trennen. Dieses Ergebnis wurde normiert und als Absorbanz (rechte Achse des Diagramms) gegen die Energie in Abb. 6 aufgetragen.



**Abbildung 6:** Links: Auftragung des Absorptionskoeffizienten von  $\alpha$ -Chalcocite, Djurleite und Digenite nach Mulder (linke Achse); korrigiertes und normiertes PDS-Signal von  $Cu_xS$ -NP8 (rechte Achse). Rechts: Auftragung des Absorptionskoeffizienten von  $\alpha$ -Chalcocite (linke Achse); PDS-Signal der hitzebehandelten  $Cu_xS$ -NP8-Probe (rechte Achse).

Auf der linken Achse des Diagramms sind die Absorptionskoeffizienten Chalcocite (blaue Kurve), Djurleite (rote Kurve) und Digenite (grüne Kurve) aufgetragen. Die schwarze Kurve stellt die Probe  $Cu_2S$ -NP8 dar. Beide Achsen umfassen einen Wertebereich von drei Größenordnungen, sodass Absorbanz und Absorptionskoeffizient verglichen werden können. Da angenommen wird, dass das PDS-Signal sowohl für Energien größer 2,5 eV als auch für Energien kleiner 0,7 eV in Sättigung ist, und da das proportional zur Absorbanz ist, ist ein Vergleich mit dem Absorptionskoeffizient in diesem Energiebereich nicht möglich. Auch im Bereich starker Absorption dürfen Absorbanz und Absorptionskoeffizient nicht miteinander verglichen werden, da nicht-lineare Effekte hier dominieren. Das korrigierte PDS-Signal von  $Cu_xS$ -NP8 steigt zwischen 1,4 eV und 2,0 eV um eine Größenordnung an und flacht bei höheren Energien ab. Die korrigierte Absorption der Nanopartikel und die Absorption von Djurleite zeigen zwischen 1,3 eV und 2,0 eV einen sehr ähnlichen Verlauf. Zwar hat die Auswertung der Pulver-XRD-Daten mit dem Computerprogramm HighScore Plus gezeigt, dass sich in der Probe noch ein hoher Anteil von Digenite befindet, aber da der Absorptionskoeffizient des Digenites über den gesamten Spektralbereich deutlich kleiner ist als der des Djurleites, wird das PDS-Signal dieser Phase komplett überdeckt. Da der Absorptionskoeffizient des Chalcocites jedoch größer ist als der des Digenites und es keine Annäherung des gemessenen PDS-Signals gibt, muss der Anteil der Chalcocite-Phase in der Probe sehr gering sein. Die Probe  $Cu_2S$ -NP8 wurde zusätzlich im Vakuum auf 370 °C erhitzt. Anhand des danach aufgenommenen PDS-Signals konnte eine Phasenveränderung festgestellt werden. Dabei zeigte sich, dass sich das PDS-Signal nun sehr viel stärker dem Absorptionskoeffizienten von Chalcocite über den gesamten Spektralbereich angenähert hat (Abb. 3.43). Diese Phasenveränderung lässt sich damit erklären, dass die Chalcocite Phase unter diesen Bedingungen thermisch begünstigt ist. Mit diesen Ergebnissen ist nun klar, dass es sich bei  $Cu_xS$ -NP8 um ein Mischphasensystem handelt. Es ist also nicht möglich, mit der gewählten Synthesemethode phasenreine Nanopartikel zu erhalten. Inwieweit dies ein limitierender Faktor für den Einsatz als Absorptionsmaterial für Solarzellen ist oder nicht, kann mit der Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) beantwortet werden.

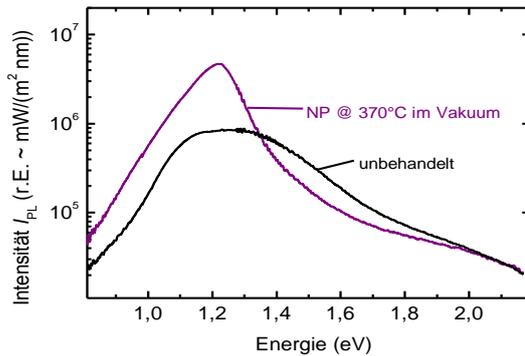


Abbildung 7: PL-Messung an den unbehandelten (schwarze Kurve) und den hitzebehandelten (lila Kurve)  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Nanopartikel

Für die Beurteilung der elektronischen Eigenschaften von  $\text{Cu}_x\text{S-NP8}$ , wurde an unterschiedlichen Stellen der Probe eine PL-Messung (PL = Photolumineszenz-Spektroskopie) mit einem Festkörperlaser mit der Wellenlänge von 532 nm (2,3 eV) durchgeführt (Abb. 7). Die Anregungsleistung betrug  $20 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2$  bzw.  $200 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2$  bei Raumtemperatur und wurde auf eine Leistung von  $10 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2$  normiert. Bei beiden Kurven ist das Maximum bei 1,23 eV zu erkennen. Anschließend nimmt der Verlauf bis ca. 1,7 eV um eine Größenordnung ab und wird zu hohen Energien flach. Dieser Wert ist relativ ähnlich zu den Literaturwerten von 1,32 eV für  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanokristalle und von makroskopischen Materialien mit 1,21 eV. Die Breite des Maximums ist zusätzlich ein Indikator dafür, dass es sich bei  $\text{Cu}_2\text{S-NP8}$  um ein Mischphasensystem handelt, da sich die Emissionen der verschiedenen Phasen mit dem leicht anderen/veränderten  $E_g$  überlagern. Nach dem Ausglühen der Probe im Vakuum ist die Intensität des PL Signals signifikant angestiegen und die Linienbreite hat sich deutlich verringert. Dies ist ein zusätzliches Anzeichen, dass hier eine Phasentransformation zu der Phase Chalcocite vorliegt. **Fazit: Das starke Emissionssignal deutet somit darauf hin, dass die so phasenveränderten Nanopartikel sehr gut geeignet sind für die Verwendung als Absorptionsmaterial in Solarzellen.**

### 6.1.7. Zusammenfassung: Nasschemische Synthese von $\text{Cu/S-NPs}$

Die Ergebnisse zu den  $\text{Cu}_x\text{S}$ -Nanopartikeln zeigen, dass die größenselektive, nasschemische, auf molekulare Cu-Precursor und entsprechende S-Quellen gestützte Herstellung unter bestimmten Synthesebedingungen möglich ist. Dabei konnten die NPs mittels konventioneller Heizung („conductive heating“) oder einer Mikrowellen-unterstützten Synthese erhalten werden. Als Stabilisator fungierte bei der Conductive Heating-Methode DDT und bei der mikrowellenunterstützten Methode die ionische Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>]. Die ionische Flüssigkeit nahm gleichzeitig auch noch die Funktion eines Lösungsmittels ein. In Kombination eines Co-Lösungsmittels (DMF oder Ethylenglycol) konnte eine erfolgreiche Synthese in der ionischen Flüssigkeit durchgeführt werden, bei der die Partikel anschließend stabilisiert vorlagen. Als Kupferquelle dienten entweder  $\text{Cu(Oleat)}_2$ ,  $\text{Cu(dmap)}_2$  oder  $\text{Cu(OAc)}_2$  und als Schwefelquelle DDT oder Thioharnstoff. DDT war in den Synthesen der Proben  $\text{Cu}_x\text{S-NP1}$  bis  $\text{-NP4}$  nicht nur Schwefelquelle allein, sondern diente gleichzeitig auch als Stabilisator. Durch seine lange Kohlenstoffkette war DDT in der Lage, sich um die jeweiligen Nanopartikeloberflächen anzuordnen und die Partikel voneinander abzuschirmen. In Tabelle 1 (siehe unten) sind alle untersuchten Proben mit ihrer jeweiligen Phasenzuordnung, Partikelgröße, den verwendeten Precursoren und den jeweiligen Synthesebedingungen verzeichnet. Ein zusätzlicher Beleg, dass es sich bei  $\text{Cu}_x\text{S-NP8}$  vorwiegend um die Djurleite-Phase handelt, ist mit der PDS-Untersuchung gegeben. Dabei konnte die Absorbanz der Probe (Max. bei 0,64 eV und Min. bei 1,5 eV) mit den bekannten, verschiedenen Absorptionskoeffizienten von Djurleite, Chalcocite und Digenite unter dem

besonderen Umstand verglichen werden, dass das charakteristische PDS-Signal zwischen 2.5 eV und 0.7 eV lag. Der Verlauf von  $Cu_xS-NP8$  gleicht dabei dem der Djurleite-Phase. Nach einem Erhitzen der Probe im Vakuum bei 370 °C konnte anschließend eine Phasentransformation zu Chalcocite festgestellt werden, indem sich der PDS-Verlauf nun dem Absorptionskoeffizienten von der Chalcocite Phase annäherte. Auch die PL-Spektroskopie zeigte, dass es sich bei  $Cu_xS-NP8$  um ein Mischphasensystem durch den sehr breiten Maximalbereich handelte. Die im Vakuum bei 370 °C behandelte Phase zeigt hingegen, dass sich die Linienbreite verringert hat und die Intensität angestiegen ist. Durch diese Bedingungen ist die behandelte Probe für die Verwendung als Absorptionsmaterial in Solarzellen geeignet. Weitere Untersuchungen vorwiegend in Kooperation mit den Partnern im Konsortium (WSI, IEK-5, IFF-8) folgten mit der Probe  $Cu_xS-NP2$ , indem der an der Partikel-Oberfläche bindende Stabilisator DDT gegen Hydrazin oder Ethandithiol ausgetauscht wurde (vgl. Details dazu in der Dissertation Kroll). Dass der Austausch an der Oberfläche wirklich stattgefunden hatte, konnte anhand von ATR-IR-Spektroskopie und SEM-Aufnahmen belegt werden, indem im ATR-IR sich die spezifischen Peaks veränderten und in den SEM-Aufnahmen sich die Abstände zwischen den Partikeln änderten. So lag zwischen den Nanopartikeln ursprünglich ein Abstand von 3 nm vor. Nach der Behandlung mit Hydrazin verringerte sich der Abstand auf 2 nm und nach der Behandlung mit Ethandithiol auf 1 nm. Die anschließende Leitfähigkeitsmessung zeigte, dass sich die Leitfähigkeit durch die Behandlung steigern ließ. Die unbehandelten Partikel wiesen nur eine geringe Leitfähigkeit von  $10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$  auf. Mit der Behandlung mit Ethandithiol konnte diese auf  $5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$  und mit Hydrazin weiter auf  $10^{-1} \Omega^{-1}cm^{-1}$  gesteigert werden. Hinsichtlich der Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten war mit den unbehandelten Partikeln keine Messung möglich. Nur die behandelten Partikel zeigten einen Wert von  $S \approx 10$  mV/K bei 300 K. Die Bandlücke der drei Proben konnte zwischen 1.9 und 2.1 eV bestimmt werden. Es zeigt sich also, dass ein Austausch des Stabilisators auf der Oberfläche bessere elektrische Eigenschaften erwirken kann, die sich letztendlich auch auf eine Verbesserung der Solarzelleneigenschaften auswirkt.

Letztendlich konnten also  $Cu_2S$ -artige (mehrphasige) NPs in verschiedenen Größen hergestellt werden. Inwieweit das Mischphasensystem in den Partikeln Einfluss auf die Funktion in einer Solarzelle hat, muss noch genauer untersucht bzw. gezeigt werden. Durch eine Nach-Behandlung im Vakuum bei 370 °C ist es aber möglich, sehr phasenreine Partikel aus Proben zu erhalten. Inwieweit diese aber danach noch stabilisiert sind, da sich der Stabilisator höchstwahrscheinlich abspaltet, muss noch geklärt werden. Auch der Austausch des Stabilisators DDT gegen Hydrazin oder Ethandithiol zeigt, dass die NPs nur mit der richtigen Synthese und Behandlung zu guten optischen und elektrischen Fähigkeiten in der Lage sind. Das Verhalten dieser NPs muss zukünftig noch in Bezug auf die Verwendung in Solarzellen untersucht werden, um eine abschließende Aussage zu der Effizienz dieses Materials machen zu können. Insofern ist das Potenzial einer mehrstufigen NP-Präparation basierend auf nasschemischen Primärproben und optimierten Nachbehandlungen im Prinzip gezeigt.

Mit zahlreiche Proben, die durch die in den Abschnitten 6.1.1. bis 6.1.4. beschriebenen Verfahren erhalten wurden (konventionelle Lösemittel und Heizverfahren, organische Thiole als Stabilisatoren), wurden der Partner EVONIK bemustert. Ergebnisse zur Verwendung dieser Proben sind dem entsprechenden Bericht zu entnehmen und sind nicht hier aufgeführt und auch nicht in der Dissertation Kroll enthalten.

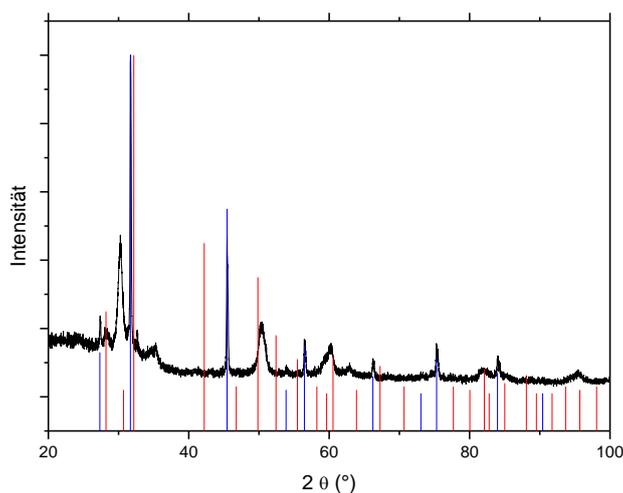
Tabelle 1

Probe	Phase	Partikelgröße	Precursoren	Synthesebedingungen
<b><i>Cu<sub>x</sub>S-NP1</i></b>	Djurleite (Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> )	6 ± 2 nm (XRD) 7 ± 4 nm (TEM)	Cu(Oleat) <sub>2</sub> , DDT	Conductive Heating, Octadecen, 215-230 °C, 1 h
<b><i>Cu<sub>x</sub>S-NP2</i></b>	Djurleite (Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> )	12 ± 4 nm (XRD) 9 ± 6 nm (TEM)	Cu(Oleat) <sub>2</sub> , DDT	Conductive Heating, Octadecen, 215-230 °C, 5 h
<b><i>Cu<sub>x</sub>S-NP3</i></b>	Djurleite (Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> ) oder Chalcocite α low, Chalcocite-M und Chalcocite-Q	20 ± 5 nm (XRD)	Cu(Oleat) <sub>2</sub> , DDT	Conductive Heating, Octadecen, 290-300 °C, 6 h
<b><i>Cu<sub>x</sub>S-NP4</i></b>	Djurleite (Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> )	35 ± 8 nm (XRD)	Cu(Oleat) <sub>2</sub> , DDT	Conductive Heating, Octadecen, 290-300 °C, 24 h
<b><i>Cu<sub>x</sub>S-NP5</i></b>	Chalcocite-Q, Digenite	65 ± 8 nm (XRD)	Cu(dmap) <sub>2</sub> , Thioharnstoff	Conductive Heating, Octadecen, DDT, 180-280 °C, 3 h
<b><i>Cu<sub>x</sub>S-NP6</i></b>	Djurleite (Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> )	18 ± 6 nm (XRD)	Cu(OAc) <sub>2</sub> , Thioharnstoff	Mikrowellensynthese, [BMIm][BF <sub>4</sub> ]/ DMF, 200 °C, 1 h
<b><i>Cu<sub>x</sub>S-NP7</i></b>	Djurleite (Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> )	19 ± 8 nm (XRD) 20 ± 12 nm (TEM)	Cu(dmap) <sub>2</sub> , Thioharnstoff	Mikrowellensynthese, [BMIm][BF <sub>4</sub> ]/ DMF, 200 °C, 3 h
<b><i>Cu<sub>x</sub>S-NP8</i></b>	Djurleite (Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> )	49 ± 6 nm (XRD) 43 ± 20 nm (TEM)	Cu(OAc) <sub>2</sub> , Thioharnstoff	Mikrowellensynthese, [BMIm][BF <sub>4</sub> ]/ Ethylenglycol, 190 °C, 1 h
<b><i>Cu<sub>x</sub>S-NP9</i></b>	Djurleite (Cu <sub>31</sub> S <sub>16</sub> )	52 ± 10 nm (XRD) 23 ± 7 nm (TEM)	Cu(dmap) <sub>2</sub> , Thioharnstoff	Mikrowellensynthese, [BMIm][BF <sub>4</sub> ]/ Ethylenglycol, 190 °C, 3 h

## 6.2. Versuche zur nasschemischen Synthese von ZrS<sub>2</sub> Nanopartikeln

Die Versuche, ausgehend von metallorganischen Zr-Precursoren oder ausgehend von rein anorganischem Zr-Präkursoren und Schwefelquellen in konzeptionell analoger Weise, wie für Cu/S unter 6.1. beschrieben, zu ZrS<sub>2</sub>-NPs zu gelangen, scheiterten. Obwohl sehr viele Experimente unternommen wurden, waren grundsätzliche Probleme nicht innerhalb des Zeitrahmens und der gegebenen Ressourcen des Projekts zu be-

heben. Nachdem sich in den orientierenden Versuchen gezeigt hatte, dass der Schwierigkeitsgrad deutlich höher als erwartet war, wurden die Kräfte auf das  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Projekt konzentriert. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der  $\text{ZrS}_2$ -Experimente zusammengefasst. Aufgrund des Mangels an verwertbaren und weiterführenden, vielversprechenden Ergebnissen sind diese vorläufigen Daten auch nicht in der Dissertation Kroll ausführlich dokumentiert, sondern liegen nur in Form von archivierten Primärdaten und Laborjournalen vor. In diversen Versuchsreihen stellte sich die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrafluorborat ( $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ) als eine problematische Synthesekomponente heraus, da das  $[\text{BF}_4]^-$ -Anion mit einigen Precursoren sehr reaktiv war. Daher wurde für weitere Synthesedurchführungen die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazolium-bis(trifluoromethansulfonimid) ( $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ ) als Alternative zu der Synthese von  $\text{ZrS}_2$ -Nanopartikeln getestet. Hierzu wurden Natriumsulfid mit Zirkoniumtetrachlorid im Verhältnis 2:1 in  $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$  suspendiert und anschließend für fünf Stunden auf  $290\text{ }^\circ\text{C}$  in der Labormikrowelle erhitzt. Ein schwarz/grauem nanopartikuläres Pulver (Probe **NAD 55**) ließ sich isolieren und wurde mit Acetonitril aus der IL ausgefällt, abzentrifugiert und mit Acetonitril auch in diesem Fall gewaschen. Folgende Analyse mit dem Pulver-XRD zeigte, dass die entstandenen nanoskopischen Nanopartikel in zwei Phasen ( $\text{Zr}_2\text{S}$  (JCPDS: 00-011-0679) und  $\text{NaCl}$  (JCPDS: 00-005-0628)) vorlagen.



**Abbildung 8: Pulver-Diffraktogramm von NAD 55, referenziert mit JCPDS: 00-011-0679 (rot, Zirkoniumsulfid) und 00-005-0628 (blau, Natriumchlorid Halite, syn)**

Die Abtrennung der  $\text{NaCl}$ -Nanopartikel durch einen Waschvorgang mittels THF war nicht erfolgreich, da nur ein amorpher Feststoff zurückblieb, der keine Reflexe im Pulver-XRD anzeigte. Als Lösungsmöglichkeit können Zirkonium-Precursor verwendet werden, die keine Chloridionen enthalten. Nach den Literaturquellen ist zu vermuten, dass kristalline  $\text{ZrS}_2$ -Nanopartikel wohl erst bei hohen Temperaturen zugänglich werden, was nasschemische Synthesen von kolloidalem  $\text{ZrS}_2$  erschwert. Unter diesen Bedingungen müssten dann die hier eingesetzten Precursoren neu getestet werden. Es zeigte sich, dass die Synthese von Zirkoniumsulfid-Nanopartikel über nass-chemische Wege noch reichlich Forschungsbedarf bietet.

Tabelle 2.

Zr-Precursor	S-Quelle	Stabilisator	Produkt, Reaktionstemperatur
Zr[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CS <sub>2</sub>	DDT	weiß/gelber Feststoff (300 °C)
Zr[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	CS <sub>2</sub>	Oleylamine	anfangs schwarz/rot; nach 1 h weißer Feststoff
Zr[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	Thiourea	DDT	braunes Pulver (300°C); schwarz, klebendes Material (150/250 °C)
Zr[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	Thiourea	DDT, Oleylamine	gelber Feststoff (295 °C)
Zr(NMeEt) <sub>4</sub>	Thiourea	DDT, Oleic Acid	weiß/gelber Feststoff (180/220°C)
ZrCl <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>	Oleylamine	weißer Feststoff (300 °C)
ZrCl <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	weiß/grauer Feststoff (225 °C)
Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CS <sub>2</sub>	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	weißer Feststoff(225 °C)
ZrCl <sub>4</sub>	Thiourea	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	weißer Feststoff (225 °C)
Zr(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Thiourea	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	weiß/oranger Feststoff (225 °C)

## **7. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind: Personalkosten (29,5 Mann-Monate Post-Doc (TV-L E13 100%), 39 Mann-Monate Doktorand/in (TV-L E13 50%)), Verbrauchsmittel (Chemikalien ca. 51.000 €, Analysen ca. 3.000 €, Kleinmaterialien ca. 14.500 €) sowie Geräte (Glove-Box 38.000 €). Die detaillierte Aufschlüsselung der verausgabten Projektmittel ist der Belegliste zum Verwendungsnachweis vom 29.10.2014 zu entnehmen.

## **8. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit folgt aus den dargelegten Projektzielen im Bezug zu den im Verbund iterativ (wie beschrieben) verfeinerten Prioritäten für die Aufgaben und das Ziel des Teilprojektes, das sich weitgehend auf das Cu/S-System konzentrierte (wie ausgeführt). Gleichzeitig waren reine, nicht für das Teilprojekt die Forschung voranbringende Dienstleistungen zu erbringen (z.B. Precursorsynthese gemäß Nachfrage seitens UDE, wiederholte Bemusterung von EVONIK mit kolloidalen Cu<sub>2</sub>S-Proben nach konventioneller Synthese (Lösemittel/Temperaturführung). In Bezug zu den erbrachten Ergebnissen und unter Berücksichtigung der unerwartet erfolglosen Versuche das Zr/S-System betreffend war die im Teilprojekt verfügbare Personalkapazität gerade ausreichend für die auf das Cu/S-System bezogene Priorisierung und die hier in diesem Ergebnisbericht zusammengefasst skizzierte Ergebnisfülle.

## **9. Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit, bzw. Verwertungsplanes**

Prinzipiell gezeigt ist die Machbarkeit von Cu/S-NPs in geeigneter Größe und Dispergierbarkeit für Anwendungen als Absorbermaterialien. Nicht erreicht wurde die angestrebte vollständige Prozesskette von der nasschemischen Nanopartikelsynthese über verschiedene Stufen der Nachbearbeitung bis hin zu einer überlegenen Funktionalität der so modifizierten Si-basierten Solarzelle. Die Entwicklung eines reproduzierbaren Verfahrens für hochqualitative, phasenreine, stabile und Verunreinigungs-arme sowie in Lösung unverändert prozessierbare Cu<sub>2</sub>S-NPs wurde nur in Ansätzen vorangebracht. Eine hinreichend belastbare Grundlage für die Sicherung gewerblicher Schutzrechte ist nach der Ergebnislage zum Teilprojekt nicht gegeben. Der voraussichtliche Nutzen der Ergebnisse des Teilprojektes ist daher schwer abschätzbar. Ein auf den erbrachten Ergebnissen, die eher das grundlegende Wissen erweitern als den Stand der Technik voranbringen, basierender Verwertungsplan wurde somit nicht erstellt. Eine Perspektive dafür ist auch nicht gegeben. Der ZE des Teilprojektes ist auch an einer Fortführung der diesbezüglichen (Grundlagen-)Forschung bzw. Entwicklung wenig interessiert.

## **10. Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt von anderer Seite**

Die zentralen Probleme und ungelösten Entwicklungsfragen, um die es letztlich bzgl. der Synthese von Absorber-NPs geht, sind bzgl. Cu/S und ZrS<sub>2</sub> auch von anderer Seite oder Stelle während der Laufzeit des Projektes nicht gelöst oder in konzeptionell anderer Weise angegangen worden. Jedenfalls sind dem Teilprojektleiter weder aus der wissenschaftlichen Fachliteratur seit 2010 noch aus der Patentliteratur relevante neue Ansätze, die über die beschriebenen Ergebnisse und den dargelegten Stand der Literatur hinausgehen, bekannt.

## **11. Geplante Veröffentlichung von Ergebnissen**

Geplant sind, neben der Veröffentlichung der Ergebnisse als ein wesentliches Kapitel der Dissertation von Frau Clarissa Kroll, mindestens zwei Publikationen in peer-reviewed Journalen zur nasschemischen Nanopartikel-Synthese (ein erster Manuskript-Entwurf liegt vor) und eine weitere Publikation gemeinsam mit Partnern aus dem Verbund zur physikalischen Charakterisierung ausgewählter Proben. Allerdings sind dazu noch keine konkreten Absprachen oder Manuskriptentwürfe vorliegend.

## **III. Erfolgskontrollbericht (Anlage)**

Der Erfolgskontrollbericht wurde Online abgegeben (profi-online).

## **IV. Kurzfassung**

Diesem Schlussbericht beigefügt ist eine Kurzfassung (Beiblatt), ausgefüllt entsprechend der Hinweise zur Ausfüllung des Berichtsblattes.