

Moderne Hochleistungskeramiken

Referent: Jan-Niklas Sehr

Allgemeines:

- Ein keramischer Werkstoff ist definiert als anorganisches nichtmetallisches Material, welches bei Raumtemperatur in Form gebracht und erst danach durch ein Sinterverfahren zum endgültigen Produkt verarbeitet wird.
- Moderne Hochleistungskeramiken basieren auf Silikaten, Metalloxiden, -carbiden oder -nitriden. Deshalb werden sie eingeteilt in Silikat-, Oxid- und Nicht-Oxidkeramiken.
- Oxide werden als weiße und sowohl Nitride als auch Carbide als schwarze Keramiken bezeichnet.

Keramikgruppen:

-Silikatkeramik:

- Diese Keramiken werden hauptsächlich aus natürlichen Rohstoffen, wie Tonerde oder Feldspat als Siliziumlieferanten hergestellt.
- Das bekannteste Beispiel ist das Porzellan.
- Sie werden bevorzugt eingesetzt, da die Verarbeitung einfacher zu steuern, die Rohstoffe natürlich zu erzeugen und die Verarbeitungsbedingungen wie Temperatur deutlich niedriger sind.
- Bei der Verarbeitung kommt es allerdings zu Ausbeuteverlusten durch Glasphasenbildung.

-Oxidkeramik:

- Diese bestehen zum größten Teil aus fast ausschließlich einem Metalloxid. Allerdings werden auch Mehrstoffsysteme hergestellt zur gezielten Veränderung der Eigenschaften.
- Die Rohstoffe werden synthetisch hergestellt, sodass eine hohe Reinheit gewährleistet werden kann. Dies sorgt dafür, dass die Herstellung fast glasphasenfrei und somit verlustfrei erfolgen kann.
- Die Oxidkeramiken beinhalten hauptsächlich ionische Bindungen.

-Nicht-Oxidkeramik:

- Diese Keramiken beinhalten die gleichen Vorteile gegenüber der Silikatkeramik sind allerdings ebenfalls genauso teuer.

- Die Nicht-Oxidkeramiken besitzen einen höheren Anteil an kovalenten Bindungen als die Oxidkeramiken, was zu einer höheren thermischen und chemischen Stabilität aber auch zu einer höheren Sprödigkeit führt.

Eigenschaften:

Die Eigenschaften, welche die Hochleistungskeramiken gegenüber anderen Werkstoffen, wie Metallen oder Kunststoffen hervorheben sind niedrige Dichte, große Härte, hohe mechanische Belastbarkeit, geringe Temperatúrausdehnung, niedriger Verschleiß, hohe Korrosions-/Witterungsresistenz, hohe Betriebstemperaturen und je nach beinhalteten Stoffen eine gute Isolier- bzw. Leitfähigkeit und hohe bzw. niedrige Wärmeleitfähigkeit. Außerdem zeichnet die Keramik sich durch eine hohe Bioverträglichkeit aus, zum Beispiel bei Hüftgelenken.

Die Eigenschaften eines jeden Werkstoffes unterscheiden sich je nach Herstellungsbedingungen, sodass keine genaue Einteilung sondern nur relative Tendenzen anzugeben sind.

Verwendung:

Auf Grund der oben genannten Eigenschaften finden Hochleistungskeramiken zum Beispiel Anwendung in der Elektrotechnik als Isolatoren, in der chemischen Industrie als Korrosionsschutz oder Filter, in der Humanmedizin als Implantat oder im Maschinenbau als Verschleißschutz. Außerdem werden sie in der Industrie aufgrund ihrer hohen Hitzebeständigkeit und dem geringen Verschleiß als Schneidkeramiken verwendet.

Quellen:

http://www.keramverband.de/brevier_dt/brevier.htm

<http://www.keramverband.de/keramik/deutsch/fachinfo.htm>

Elektrische Lichtquellen

Anorganische Chemie III WS 11/12
von Desirée Debus

Allgemeines

Etwa 10% der weltweit produzierten elektrischen Energie wird für Lichterzeugung genutzt, deshalb ist es wichtig, die ineffizienten Glüh- und Halogenlampen durch effizientere, energieeinsparendere Lichtquellen zu ersetzen. Auch wird immer mehr auf Quecksilber und Blei in Lampen verzichtet, anstelle treten umweltfreundlichere Stoffe.

Das Zentrum der Forschung liegt bei anorganischen Festkörperverbindungen, die mit Seltenerdionen dotiert sind.

Leuchtdioden

Leuchtdioden werden auch „Halbleiterlichtquellen“ bezeichnet, da sie wie Halbleiter funktionieren. Durch das Anlegen einer Spannung wandern die Elektronen vom n-Halbleiter zum p-Halbleiter, weil das Valenzband des p-Halbleiters energetisch günstiger ist als das des n-Halbleiters. Dabei durchqueren die Elektronen die Rekombinationszone. In dieser Zone springen die Elektronen direkt vom energetisch höher liegenden Leitungsband in das Valenzband und geben Energie in Form von Licht frei. Da die p-Schicht nur dünn ist, kann das Licht direkt entweichen und die Leuchtdiode leuchtet. Dabei hat jede Farbe, die frei wird, eine andere zugrunde liegende Spannung, die angelegt werden muss.

Da ein Nachleuchten nicht erwünscht ist, werden Seltenerdionen verwendet. Das liegt daran, dass ihre Übergänge von f nach d schnell und mit einer besonders hohen Wahrscheinlichkeit geschehen.

Leuchtdioden, die weißes Licht aussenden, werden wie folgt hergestellt:

- 1.) Kombination einer blauen LED mit einem klassischen, gelben Leuchtstoff
- 2.) Kombination einer blauen LED mit einem roten und einem grünen Leuchtstoff
- 3.) Kombination einer blauen LED mit einem roten, einem grünen und einem blau lumineszierenden Leuchtstoff

Gasentladungslampen

Zwischen 2 Elektroden wird ein elektrisches Feld angelegt, welches die Elektronen beschleunigt. Diese Elektronen fliegen von der einen Elektrode zur anderen durch ein Entladungsrohr mit geeignetem Gas und stoßen dort mit Gasteilchen zusammen. Während dieses Stoßes werden die Gasteilchen angeregt und setzen Energie in Form von Licht beim Zurückfallen in ihr ursprüngliches Energieniveau frei. Bei diesem Prozess treten allerdings Verlustprozesse auf, wodurch nicht die gesamte Energie in Licht umgewandelt werden kann. Als Gasfüllung werden Edelgase [Neonröhre (Xe, Kr, Ne)], Quecksilber [Leuchtstofflampe] oder Metalle [Metalldampflampen (Na)] verwendet.

Es gibt 2 Arten von Gasentladungslampen, die Einen arbeiten bei niedrigem Druck (<100Pa), die Niederdruckentladungslampen, während die Anderen bei höherem Druck (bis über 10000kPa) arbeiten, die Hochdruckentladungslampen.

Niederdruckentladungslampen besitzen meistens Na, Hg oder Xe als Emitter, wobei Xe technisch und ökologisch vorteilhafter als Hg, jedoch in Effizienz und Lebensdauer schlechter ist. Zudem hat Xe kürzere Emissionswellenlängen, was zu einer höheren Strahlenbelastung führt. Daher müssen die Leuchtstoffe besonders stabil sein. Es werden Quantenteilerleuchtstoffe verwendet, die hochenergetische Photonen absorbieren und mehrere Photonen im sichtbaren Licht emittieren. Voraussetzungen sind dafür hohe Übergangswahrscheinlichkeiten und geeignet liegende, langlebige Energiezustände. Deshalb werden dreiwertige Seltenerdionen, wie Pr^{3+} , verwendet. Bei Eu^{3+} und Gd^{3+} sind die Übergangswahrscheinlichkeiten zu gering, weshalb sie nicht genommen werden können.

LiGdF_4 , welches mit Er^{3+} und Tb^{3+} dotiert ist, hat eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit von $4f \rightarrow 5d$, wodurch eine maximale Quantenausbeute von 135% erzielt wird.

Niederdruckentladungslampen sind in Plasmabildschirmen vorhanden, da Gasteilchen und Gefäßwand

während des Prozesses relativ kalt bleiben.

In den Bildschirmen werden einzelne Lichtpunkte erzeugt, wobei etwa alle 5ms das Niederdruck-Edelgasplasma gezündet wird. Hier wird Xe verwendet, da es schnelle Schaltzyklen besitzt. Zur Zeit werden folgende Leuchtstoffe verwendet:

BAM	blau	[BaMgAl ₁₀ O ₁₇ : Eu ³⁺]
ZSM	grün	[Zn ₂ SiO ₄ : Mn ²⁺]
YGB	rot	[(Y,Gd)BO ₃ : Eu ³⁺], die mit VUV-Strahlung zum

Leuchten angeregt werden. Jedoch weisen sie noch Nachteile in Form von z.B. Oberflächenoxidation (BAM), unerwünschte Emissionen (YGB) und zu lange Abklingzeit (ZSM) auf. Deshalb besteht der Bedarf an neuen Leuchtstoffen, die unter Betriebsbedingungen langzeitstabil sind und eine möglichst kurze Abklingzeit bei hoher Effizienz haben.

Hochdruckgasentladungslampen basieren aus Natrium und Quecksilber, wobei Metalle oder -verbindungen hinzugefügt werden. Dabei erzeugt jede Kombination eine Strahlung mit spezifischen lichttechnischen Eigenschaften (Farbort, -wiedergabe). Theoretisch können mehr als 50 Metalle verwendet werden, wodurch mehrere Grundtypen entstehen.

Die Quecksilberhochdrucklampe besteht aus Hg, Ar und YVO₄ : Eu³⁺ als Leuchtstoff. Das Hg emittiert bläulich-weißes und UV-Licht, wobei letzteres durch den Leuchtstoff in sichtbares Licht konvertiert wird. Die Metallhalogenidlampen bestehen aus Ar oder Hg und einem Metall bzw. dessen Verbindung, wobei meistens eine Iodverbindung verwendet wird. Somit gelangen auch schwer verdampfbare Metalle in die Gasphase, dissoziieren dort und setzen Strahlung frei. Auch hier finden Seltenerdionen [z.B. DyI₃, HoI₃, ZmI₃], unter anderen Ionen [SnCl₂], eine größere Verwendung.

Nanostrukturierte Leuchtstoffe

Bei diesen Leuchtstoffen ist die Quantenausbeute durch Oberflächendefekte und geringere Kristallinität zwar geringer als bei den klassischen Leuchtstoffen, jedoch finden sie dort Anwendung, wo die klassischen versagen. So können die nanostrukturierten Leuchtstoffe z.B. beliebige Objekte mit Fluoreszenzmarkern kennzeichnen. Außerdem haben sie durch ihre geringe Größe keine Lichtbrechung zur Folge, wodurch sie sehr gut in transparenten Materialien (Glas, Kunststofffolien) Anwendung finden.

Die Emissionsspektren dieser nanoskaliger Leuchtstoffe unterscheidet sich kaum zu denen der makroskopischen Leuchtstoffe. Zudem sind sie gesundheitlich weniger bedenklich.

Die Synthese dieser Nanopartikel ist jedoch sehr anspruchsvoll.

Dies sind einige ausgewählte nanostrukturierte Leuchtstoffe:

ZnS	: Ag ⁺ , Cl-
LaPO ₄	: Ce ³⁺ , Tb ³⁺
Y ₂ O ₃	: Eu ³⁺

Fazit

Um die Glühlampen abzulösen gibt, es schon viele Möglichkeiten und so manche hat sich bereits durchgesetzt, jedoch sind die meisten Leuchtstoffe in ihrer Effizienz, Lebensdauer, Farbigkeit und Quantenausbeute noch zu nachteilig, weshalb noch immer nach den alternativen Leuchtstoffen geforscht wird.

Quellen:

ChiUZ, 40, 294-305

Ang. Chem., 121, 3626-3630

<http://www.elektronik-kompodium.de/sites/bau/0201111.htm>

<http://www.led-info.de/grundlagen/leuchtdioden.html>

<http://www.wikipedia.de>

<http://www.energieinfo.de/eglossar/gasentladungslampe.html>

Graphen und Verwandte – Alte und Neue Allotrope des Kohlenstoffs

WS 11/12

Seminar AC III

Von Cedric Jaik

Alte...

Diamant, Kohle und Graphit sind schon seit tausenden Jahren bekannt, die Annahme dass es sich um ein und dasselbe Element, Kohlenstoff, handelt konnte jedoch erst Mitte des 18. Jhdt. durch Antoine Lavoisier nachgewiesen werden.

... und neue Allotrope

Das berühmte C₆₀ „Buckminster Fulleren“ konnte 1985 erstmals von Robert Curl, Sir Harold Kroto und Richard Smalley synthetisiert werden. 1996 bekamen sie für diese Leistung den Nobelpreis Chemie verliehen

1991 wurde eine Synthesemethode für Kohlenstoffnanoröhren (Carbon nanotube, CNT) von Al Harrington und Tom Maganas entdeckt

Andre Geim und Konstantin Novoselov gelang es 2004 Graphen herzustellen, wofür sie 2010 mit dem Nobelpreis in Physik geehrt wurden.

Graphit

Graphit setzt sich aus Schichten von sechsgliedrigen Kohlenstoffringen zusammen. Die Anziehungskräfte zwischen die Schichten sind wesentlich geringer als die innerhalb der Schichten, die Schichtfolge ist ABAB.

Graphit ist thermodynamisch stabiler als Diamant und weist eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf.

Die Hauptproduzenten von Graphit finden sich im Fernen Osten: China, Indien und Südkorea. Die Synthese erfolgt durch Erhitzen von amorphem Kohlenstoff auf 2500°C.

Nicht nur in Bleistiften findet Graphit Anwendung, sondern auch in Elektroden, Öfen und Moderatoren in Atomreaktoren.

Diamant

Diamant besteht aus tetraedrisch angeordneten, kovalenten Einfachbindungen. Er ist elektronischer Isolator und ein guter Wärmeleiter.

Der weltweite Bedarf an Diamanten ist inzwischen so hoch, dass nur noch 30% der Nachfrage aus natürlichen Vorkommen (etwa Russland, Kongo und Südafrika) befriedigt werden kann. Der Rest des Bedarfs wird hauptsächlich durch synthetische Diamanten aus China, den USA und Russland gedeckt. Die Synthese erfolgt mittels des Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HPHT) oder chemischer Gasphasenabscheidung. Diamant wird vor allem als Schneidwerkzeug, aber auch als Wärmeleiter in Hightech-Elektronik eingesetzt.

Fulleren

Fulleren sind kugelförmige Moleküle die aus fünf- und sechsgliedrigen Kohlenstoffringen, so bestellt z.B. das Fulleren C₆₀ aus 20 sechs- und 12 fünf-Ringen.

Inzwischen ist eine große Anzahl von Fulleren bekannt, die stark in der Größe variieren, so ist das kleinste C₂₀ und das größte (stabile) C₁₀₀.

Die inzwischen etablierte Synthesemethode ist die Herstellung unter Inertgas im Lichtbogen, zwischen Graphitelektroden. Ein Problem hierbei ist jedoch, dass hierbei auch eine Vielzahl von anderen Kohlenstoffverbindungen entstehen. Fulleren kommen auch natürlich in Kerzenflammen vor. Mit Hilfe von Metallen aus der 1. und 2. Hauptgruppe können Fullerene reduziert werden und fungieren danach als Supraleiter. Als weitere Anwendung wird die Einlagerung von Atomen (z.B. als Wasserstoff-Speicher) diskutiert.

Kohlenstoffnanoröhren (CNT)

CNTs sind Zylinder aus sechsgliedrigen Kohlenstoffringen, die mitunter eine Länge von mehreren Millimetern und einen Durchmesser von 1 bis 50nm aufweisen. Zudem unterscheidet man noch zwischen ein- und mehrwandigen und offenen und geschlossenen CNTs.

Sie weisen eine extrem hohe Zugfestigkeit auf und sind auch in der Elektronik in Form von Transistoren interessant, da sie effektiver arbeiten als vergleichbare Transistoren auf Siliziumbasis.

CNTs finden zurzeit schon in einigen Sportprodukten wie Fahrrädern oder Tennisschlägern Verwendung, aber auch schon in Flugzeugen und Rasterelektronenmikroskopen.

Die Synthese erfolgt entweder im Lichtbogen zwischen 2 Graphitelektroden oder mittels Chemischer Gasphasenabscheidung, wobei hier die Wahl des Katalysators den Durchmesser der CNTs bestimmt und die Qualität sehr viel konsistenter ist.

Das Hauptproblem der CNTs im Moment ist allerdings ihr sehr hoher Preis, der je nach Rein- bzw. Beschaffenheit der CNTs bis zu 300\$ pro Gramm liegt.

Graphen

Bei Graphen handelt es sich um eine einzelne Schicht von sechsgliedrigen Kohlenstoffringen, also einer einzelnen Schicht Graphit. Graphen hat einige interessante mechanische und elektrische Eigenschaften, da z.B. Elektronen eine sehr hohe Mobilität innerhalb der Schicht haben. Es wird auch überlegt Transistoren auf Graphenbasis herzustellen.

Bei der Synthese unterscheidet man zwischen Top-down- und Bottom-up-Methoden.

Mechanisches und chemisches Exfolieren werden unter dem Top-down Ansatz zusammengefasst. Hierbei geht man von größeren Graphitkristallen aus und zerkleinert diese um einzelnen Graphenschichten zu erhalten. Beim mechanischen Exfolieren werden einzelne Schichten mit Hilfe einer Klebefolie abgezogen und auf ein Trägermaterial (Siliziumoxid) aufgetragen. Beim chemischen Exfolieren wird Graphit oxidiert (Hummers-Verfahren) und anschließend mit Ultraschall behandelt um Monolagen herzustellen.

Bei der Bottom-up Methode wird das Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung verwendet. Ausgangsmaterial ist hier kohlenstoffhaltige Gas (z.B. Methan).

Neben dem Einsatz als Transistoren wird auch die Anwendung als Sensoren, die Verstärkung von Verbundwerkstoffen und als Ersatz von Indiumzinnoxid als transparente Elektrode in Solarzellen.

Quellen:

ChiuZ 45, Issue 4, p.240-249

Holleman-Wiberg – Lehrbuch für Anorganische Chemie

Binnewies – Allgemeine und Anorganische Chemie

<http://www.helixmaterial.com/>

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diamond/mcs-2011-diamo.pdf>

<http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1641>

<http://www.technologyreview.com/computing/39532/?ref=rss>

http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1108#_Composition_and_Classification_of%20C

Nanopartikel

Ntovas, Wintersemester 2011/2012, Seminar Anorganische Chemie III

Begriff und Bedeutung

Nanopartikel sind die zurzeit kleinsten Teilchen eines Stoffes, die heute „hergestellt“ werden können. So passen ca. 250 Mrd. Nanopartikel aus Russ in den Punkt am Ende dieses Satzes.

Nanopartikel werden heute bereits bei der Herstellung vieler Produkte in den Bereichen der Halbleiter-, Automobil-, Textilindustrie, Umwelt-, Nahrungsmittel-technologie sowie der Chemie verwendet. Einige erwähnenswerte Beispiele hierzu wären die Herstellung von Autoreifen (Nanopartikel in der Verstärkung von Elastoren, macht den Reifen elastisch-trotzdem auch stabil); bei der Produktion von Zahnpasta und Tomatenketchup dienen Nanopartikel als Verdickungsmittel und in vielen Lacken und Farben befinden sich Nanopartikel die den so genannten „Lotuseffekt“ hervorrufen.

Eigenschaften

Nanopartikel sind eine kleinere und feinere Variante von Stoffen, die es bis vor einigen Jahren nur grobkörnig gab. Die beiden Varianten eines Stoffes, ob grobkörnig oder in Nanometergröße, unterscheiden sich in ihren Eigenschaften bspw. der Oberfläche und des Volumens.

Der so genannte Oberflächeneffekt bezeichnet ein physikalisches Phänomen aus der Natur. Ein Stoff, der eine Partikelgröße von 20 nm Durchmesser hat, hat eine kleinere prozentuale Oberfläche als ein Stoff mit der Partikelgröße von nur 1 nm Durchmesser. Diese spezielle Eigenschaft der Nanopartikel bewirkt, dass sich mehr Atome an der Oberfläche befinden als bei grobkörnigen Partikeln. Dies wiederum hat zur Folge, dass auch mehr Atome an Reaktionen beteiligt sein können, weil sie an einen anderen Reaktanten herankommen. Dies gilt beispielsweise für einen katalytischen Stoff in Nanopartikelgröße der schneller und effizienter arbeitet als ein grobkörniger Stoff.

Ein weiterer Aspekt, der der Chemie zu Gute kommt, ist der positive Eingriff beim Sintern. Presslinge, die bei der Sinterung dichter und fester werden, erhalten eine zusätzliche Härte sowie erhöhte Duktilität und Superplastizität. Außerdem hat ein Partikel von kleinerem Durchmesser einen niedrigeren Schmelzpunkt. Demnach benötigt man weniger Energie und eine niedrigere Temperatur um einen Pressling der Sinterung zu unterziehen. Der Volumeneffekt bei Nanopartikeln bezieht sich auf einen geringer agglomerierten Körper, d.h. es gibt keinen kontinuierlichen Zustand im Festkörper. Elektronen sind nicht einheitlich polarisiert und weisen so ein entschieden anderes magnetisches Verhalten auf als grobkörnigere Partikel.

Partikelbildung aus der Gasphase und aus Tropfen

Bei der Bildung aus der Gasphase werden Stoffe, die entweder fest oder flüssig vorkommen, zuerst vergast. Im Anschluss kommt es zur Kondensation (künstlich) oder Reaktion. Daran schließt sich die Verdampfung an, die zu einer weiteren Oberflächenreaktion und schließlich zur Aggregation führt. Die Bildung aus der Gasphase wird bevorzugt, weil diese einfach ist. Große Mengen an flüssigen Nebenprodukten werden vermieden und eine hohe Reinheit der Produkte kann erzielt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Nanopartikeln sind Flammenreaktoren. Mit dem „Carbon-black“ Verfahren (von der Firma Degussa entwickelt) steht ein sehr effizientes Verfahren zur Russbildung zur Verfügung. Das optimale Einspielen der einzelnen Komponenten ist für die Größe der zu produzierenden Partikel von grundlegender Bedeutung. Eine gut berechnete Zufuhr von Luft, Verbrennungsgas und Edukt führen zu der optimalen Partikelgröße.

Bei der Partikelbildung aus Tropfen wird die Lösung, bzw. die Suspension, erst in die Tropfenform überführt (z.B. Sprühverfahren). Die Tropfen können anschließend verdampft werden und unter einer Pyrolyse weiter reagieren um dann als Pulver auszufallen. In diesem Zusammenhang sei auf die Sol-Gel-Prozesse verwiesen. Dabei werden Nanopartikel durch Fällen von Substanzen aus Lösungen hergestellt. Die richtige Größe erlangen die kristallisierenden Partikel dann, wenn man die Keimbildungsrate größer hält als die Wachstumsgeschwindigkeit.

Gesundheitliche Risiken

Nanopartikel bergen, neben den positiven Effekten in der Wissenschaft, auch erhöhte Risiken für die Gesundheit des Menschen und dessen Umwelt. Sie können bspw. mit der Luft über die Atemwege in das Blutkreislaufsystem eindringen und Schädigungen hervorrufen. Der menschliche Körper hat sehr weitreichende Abwehrmechanismen, angefangen bei den Härchen in der Nase bis zu den Macrophagen, welche Partikel im Nanometerbereich zersetzen können.

Durch den Verzehr von Lebensmitteln, die mit Nanopartikeln versetzt sind, gelangen diese über die Schleimhäute des Magen- Darmtraktes in die Blutbahn und können zu Ablagerungen der Partikel in Geweben und Organen führen.

Des Weiteren können Nanopartikel durch Kosmetika, über die Haut oder Haarwurzeln aufgenommen, zu Schädigungen der Zellen durch Radikalbildung führen und Hautirritationen oder Allergien auslösen.

Quellen:

- Chiu Nr. 35, 2001
- <http://www.heise.de/newsticker/meldung/IBM-Forscher-speichern-ein-Bit-in-zwoelf-Atomen-1412899.html>
- <http://files.pneumatiky.cz/images/oz-ultraleggera-hlt-rg-1.jpg>
- http://www.uni-due.de/imperia/md/images/cenide/nanopartikel-1_q.jpg

Vortrag Nanopartikel 18.1.2012

Sören Gebhard
912237
BSc Chemie

Einleitung

Im folgenden Vortrag wird ein kleiner Blick in die verschiedenen Anwendungsgebiete für Nanopartikel in der heutigen Zeit geworfen. Dazu werden die Themengebiete Lichtbrechung, Oberflächenchemie, Supermagnetismus, Lichterzeugung, sowie medizinisch-klinische Aspekte genauer betrachtet.

Die Mie-Streuung

Obwohl Nanopartikel für den Menschen unsichtbar sind, können sie mit sichtbarem Licht wahrgenommen werden. Da bei kleineren Partikeln das Licht stärker gestreut wird, erscheint dieses dann bläulich: der so genannte Mie-Effekt. Wird der Durchmesser kleiner als 80nm erfolgt keine Lichtstreuung im sichtbaren Bereich und die Suspension erscheint wie eine farblos/klare Flüssigkeit. Dieser Effekt wird in neuen Materialien zu nutze gemacht, indem z.B. Nanopartikel in Lacke eingearbeitet werden, um die UV-Stabilisierung zu erhöhen.

Oberflächenfunktionalisierung

Klassisches Merkmal der Nanopartikel ist eine Vergrößerung der Oberfläche, bei Verkleinerung des Volumens. Würde man einen Zuckerwürfel mit der Kantenlänge 1 cm in Nanowürfel (Kantenlänge 1 nm) schneiden, erhielte man 10^{21} Nanowürfel mit einer Oberfläche von 6000m^2 (Fussballfeld). Ein weiterer Effekt ist die Herabsetzung des Schmelzpunktes. Gold schmilzt bei einer Temperatur von 1064°C , als Nanopartikel mit 5nm Durchmesser bereits bei 600°C . Eisennanopartikel reagieren Pyrophore. Dies besagt, dass an der Luft das Eisenpulver sofort mit dem Sauerstoff reagiert und sich dabei selbst entzündet, dabei ist dies nichts anderes als das klassische Rosten, jedoch sehr schnell durch die große Oberfläche.

Superparamagnetismus

Aus Eisen(III)oxid (Magnetit) können Nanopartikel hergestellt werden und in einer DEG-Lösung (Diethylenglykol) stabilisiert werden. Jeder einzelne Partikel in der Lösung ist magnetisch. Wird ein externes Magnetfeld angelegt richten sich die Partikel danach aus. Dieses wird als Superparamagnetismus bezeichnet. Bei dieser magnetischen Flüssigkeit spricht man von einem Ferrofluid. Da diese Flüssigkeit mit einem Magnetfeld mit wenig Kraftaufwand und schnell bewegt werden kann, wird diese in Spezialpumpen oder Ventilen eingesetzt. Diese Flüssigkeit wird auch in der

Tumorthherapie eingesetzt. Diese wird dann in das erkrankte Gewebe gespritzt und mit einem Kernspintomograph angeregt. Dabei entsteht Wärme, die das kranke Gewebe zerstören. Bereits Temperaturen von 42°C wirken zytotoxisch.

Leuchtstoffe und Biomarker

Auch hier ist der medizinische Nutzen klar auf der Hand. Nanopartikel können sich im schadhafte Gewebe anlagern und so Zysten oder Karzinome/Tumore sichtbar machen. Diese Leuchtstoffe dienen auch als Sicherheitsmerkmale auf Banknoten. Hierfür werden Halbleitermaterialien wie Cadmiumselenide benutzt. Diese können durch Energie zum Leuchten angeregt werden. Hier ist der Durchmesser von großer Bedeutung. Während Partikel mit dem Durchmesser von 2,5nm rotes Licht imitieren, leuchten 6,3nm große Partikel blau.

Quelle

- Chemie in unserer Zeit, 2010, Ausgabe 44, Seite 14-22
- Chemie in unserer Zeit, 2001, Ausgabe 35, Seite 32-41

Optische Speichermedien: eine chemische Betrachtung

Wintersemester 2011/2012
Seminar Anorganische Chemie III
Daniel John

Geschichtliches:

1981: Die erste CD wird auf der Funkausstellung in Berlin vorgestellt.

1982: Die Markteinführung der CD.

1989: Die CD verkauft sich erstmals besser als die bis dahin noch genutzte Langspielplatte.

1997: Erste DVD-Brenner und DVDs sind auf dem Markt erhältlich.

2007: Blu-ray Discs werden erstmals zum Verkauf angeboten.

Bestandteile eines optischen Speichermediums:

Ein optisches Speichermedium, wie zum Beispiel eine CD besteht aus einer Oberfläche aus Kunststoff (Makrolon oder Acrylkunststoff). Darauf folgt die Reflexionsschicht (vorwiegend Aluminium), die die Strahlung des Lese- oder Schreibgeräts zurückwirft. Auf dieser Reflexionsschicht ist das Phasenwechselmaterial angebracht. Will man die Speicherkapazität erhöhen, so werden mehrere Schichten des PCMs benötigt. Oder man greift auf andere PCMs zurück, welche eine bessere Datenspeicherung garantieren.

Woraus bestehen Die sogenannten PCMs (Phasenwechselmaterialien)?

Die gebräuchlichsten Phasenwechselmaterialien bestehen grundlegend aus den drei Elementen Germanium, Antimon und Tellur. Die Germanium- und Antimonatome liegen in kristalliner Form als Kationen vor. Tellur jedoch übernimmt den Part der Anionen. Von diesen Verbindungen gibt es verschiedene Modifikationen mit unterschiedlich großen Defekten im Kristallgitter. Auch chemische Substitutionen mit anderen Elementen sind möglich, was sich in den Eigenschaften des Phasenwechselmaterials bemerkbar macht.

Man kann sie auch als Halbleitermaterialien betrachten, da sie auch solche Eigenschaften aufweisen.

Worin liegt der Unterschied der Modifikationen für die Technik?

Die Modifikationen weisen trotz gemeinsamer Elemente Unterschiede auf was die Schreib-, Lese- und Löschgeschwindigkeit der Daten, Aktivierungsenergien, Stabilität der einzelnen Zustände auch unter verschiedenen Temperaturen und Kristallgrößen der kristallinen Phase anbelangt.

Auch die Dotierung der PCM wirkt sich auf die Eigenschaften aus. Zum Beispiel die Stickstoffdotierung: Nach der Dotierung von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ mit Stickstoff nimmt die durchschnittliche Kristallgröße nach dem Übergang von amorph zu kristallin ab. Wie dabei der Stickstoff im Kristallgitter eingebaut ist ist noch nicht hinreichend erforscht.

Warum kann man eine Blu-ray Disc nicht mit einem DVD-Brenner beschreiben/lesen?

Die einzelnen Entwicklungen basieren alle auf unterschiedlichen Wellenlängen, bei denen ein Schreib- oder auch Lesevorgang stattfindet. Das liegt an der Anzahl der einzelnen PCM-Schichten aber auch an den verschiedenen Aktivierungsenergien des Daten tragenden Phasenwechselmaterials.

Ausblick in die Zukunft:

Momentan werden von den Forschern Ziele im Terabytebereich angegeben, was die Speicherkapazität der vierten Generation der optischen Speichermaterialien anbelangt. Dies soll bei gleichbleibender oder noch höherer Schreibgeschwindigkeit stattfinden. Auch soll die durchschnittliche Lebensdauer erhöht werden (zum Vergleich: DVDs haben eine Lebensdauer von etwa 10 Jahren).

Quellen:

Holleman-Wiberg 102. Auflage, S.1016-1018 (Chalkogenide des Germaniums)

http://de.wikipedia.org/wiki/Compact_Disc

Chemie in unserer Zeit, 2010, Nr. 44, S.92-107

Phasenwechselmaterialien-Physikalische Aspekte

Wintersemester 2011/2012
Seminar Anorganische Chemie III
Von Franz Müller

Digitale Datensicherung ist in den letzten Jahrzehnten immer wichtiger geworden und heutzutage letztlich nicht mehr weg zu denken. Wichtige Anforderungen wie Lebensdauer, Zahl der Schreib und Lösch-Zyklen sowie die Beständigkeit der Datenerhaltung selektierten Phasenwechselverbindungen neben magneto-optischen Materialien zu den bevorzugten digitalen Datenspeichern. Die heutigen Datenspeicher auf Basis von Phasenwechselmaterialien sind vor allem die CD(Compact Disc), DVD (Digital Versatile Disk) und die Blue-Ray-Disk mit Speicherkapazitäten von 700MB, 4.7GB und 23.3-50GB. Die genannten wiederbeschreibbaren Datenträger werden mit Lasern unterschiedlicher Wellenlänge ausgelesen bzw. beschrieben.

Datenspeicher	Wellenlänge in nm
CD	830
DVD	650
Blue-Ray-Disk	405

Die wesentlichen PCMs (engl. Phase-Change-Material) beruhen auf Basis von Germanium, Antimon und Tellur. Der Fokus wurde auf pseudo-binäre Verbindungen wie GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sowie $\text{Ag}_5\text{In}_5\text{Sb}_{16}\text{Te}_{30}$ (AIST) gesetzt.

Bei den PCMs werden Phasenwechsel der Materialien von Kristallin→Amorph durch Temperaturvariation mithilfe eines Laserstrahles vollzogen. In der amorphen Matrix sind Daten im sub- μm großen Bit in die aktive Schicht geschrieben. Im Vergleich zu der kristallinen Phase besitzt die amorphe Phase (oder das amorphe Bit) erstens einen deutlichen Unterschied in der optischen Reflektivität (sog. Optischer Kontrast). Zweitens verändert sich beim Phasenwechsel auch die elektrische Leitfähigkeit des Materials um einige Größenordnungen. Dieser Eigenschaftskontrast ist durch Reorganisation der atomaren Bausteine auf mikroskopischer Ebene zurückzuführen.

Der Kristalline Zustand: Im metastabilen Zustand von GeSb_2Te_4 oder $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ besetzen Te-Atome die Plätze eines flächenzentrierten Gitters (Anionengitter). Die Oktaederlücken im Anionengitter sind statistisch von den Ge- und Sb-Atomen (Kationengitter)besetzt(vgl. NaCl Gitter). Allerdings ist das Verhältniss von Kationen zu Anionen nicht 1:1 wie im Kochsalzgitter und das Gitter enthält Leerstellen und ist zudem verzerrt. Dies hängt mit einem Energiegewinn der Verbindung durch Verzerrung der Kristallstruktur zusammen. Diese Charakteristika von partiellen Ausordnungen etc. der Kristallstruktur von den betrachteten PCMs deuten auf vergleichbare charakteristische Bindungsverhältnisse aller möglichen PCMs. Zur Untersuchung der Kristallstruktur bedient man sich der Röntgenbeugungsdiffraktometrie, die bei dem metastabilen Kristallinen zuständen breite Reflexe zeigt. Nähere Untersuchungen zeigten, dass extrem kleine Kristallite

für diese Reflexverbreiterung verantwortlich sind. In hochaufgelösten Transmissionselektronenmikroskopiebildern sind diese Kristallite sichtbar. Diese Kristallite sind ein weiteres Charakteristikum für Phasenwechselmaterialien.

Der amorphe Zustand: Da im amorphen Zustand keine langreichweitige Anordnung der Bausteine vorliegt ist die Verwendung von Röntgenbeugungsuntersuchungen wenig aussagekräftig. Stattdessen nutzt man die Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS = Extending X-ray Absorption Fine Structure) zur Identifizierung der lokalen atomaren Umgebung und dies sogar Elementspezifisch. Aus den Spektren gewinnt man Informationen über: Zahl der Nachbarn (Koordinationspolyeder), die Art der Nachbarn, Interatomare Abstände, gemittelte Unordnung, chemischen Zustand (Oxidationszahlen). Doch ist die strukturelle Information mit der EXAFS ist nur auf die erste Umgebung der Atome beschränkt (1-3 Nachbarn). Allerdings können mit intensiven kurzwelligigen Röntgenstrahlen amorphe Materialien in Bezug auf die lokale Struktur Charakterisiert werden. Dort treten Modulationen auf, die nach mathematischer Aufarbeitung eine sog. Paar-Verteilungsfunktion liefert (PDFs). Diese PDFs lassen dann Rückschlüsse auf die Struktur zu und zeigen z.B. für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ (amorph), dass dort die Atome über geradzahlige Ringe (4-12 Atome miteinander verknüpft sind. So ist ein schneller Wechsel zwischen kristalliner verzerrter Kochsalzstruktur in die amorphe ringförmige Struktur geometrisch gut möglich und erklärt den schnellen Phasenwechsel in PCMs. Des Weiteren können Aussagen über die Bindungsverhältnisse getroffen werden. So zeigten Untersuchungen, dass im amorphen Zustand homopolare Bindungen (Ge-Ge) vermieden werden.

Festgestellt wurde auch, dass der elektrische Kontrast beim Übergang Kristallin → Amorph darauf zurückzuführen ist, dass die Fermi-Energie abgesenkt wird. Dadurch vergrößert sich die Bandlücke (Valenz+Leitungsband). Da die Fermi-Energie in der kristallinen Phase im Valenzband liegt ist dort die Löcherkonzentration entsprechend höher und die elektrische Leitfähigkeit besser.

Physikalische Anforderungen und weitere Aspekte: Es muss sichergestellt sein, dass die in den amorphen Bits gespeicherte Information nicht durch Rekristallisation z.B. bei der Lagerung gelöscht wird. Man benötigt also eine hohe Aktivierungsenergie für die Rekristallisation, jedoch sollte das Löschen der Bits im moderaten Bereich bleiben.

Wenn eine Schmelze auf $T < T_{\text{sm}}$ abgekühlt wird, ist der Unterschied zwischen der freien Energie der Schmelze und des kristallinen Zustands die treibende Kraft für die Kristallisation. Die schnellste Kristallisation findet zwischen T_g (Glasübergangstemp.) und T_{sm} statt, wo ein guter Kompromiss zwischen Atommobilität und Triebkraft für die Nukleation erreicht ist. Als Kriterium hierfür nennt man die reduzierte Glasübergangstemperatur ($T_{\text{rg}} = T_g/T_{\text{sm}}$), die für PCMs zwischen 0,45-0,55 liegen sollte

Quelle: Chem.Unserer Zeit, 2010, 44, 92-107

Abstract über Quasikristalle (von Felix Bosch)

18.01.2012

Kurs: Anorganische Chemie III
WS 2011/12

Allgemeines

Quasikristalle sind eine neue Art von Feststoffen (Legierungen), die für kristalline Verbindungen verbotene 5-, 8- oder 10-zählige Gittersymmetrien zeigen.

Geschichte der Quasikristalle

1949: Carl Hermann diskutierte die möglichen Punktsymmetrien von höherdimensionalen Kristallgittern
1974: Roger Penrose stellt die Penrose-Parkettierung vor.
1982: Alan Mackay berechnete ein theoretisches Beugungsmuster mit einer 10zähligen Symmetrie mithilfe der Penrose-Mosaik
8.4.1982: Entdeckung der Quasikristalle durch Dan Shechtman
Nov. 1982: Shechtman und drei Koautoren publizieren die Beobachtungen
Dez. 1982: Paul Steinhardt kombiniert Mackay's Arbeit mit Shechtman's Beobachtungen in einem Artikel. Die Kristalle bekamen ihren Namen.
2011: Chemie-Nobelpreis für Shechtman

Hitzige Debatte

Shechtman war der Ansicht, dass 10zählige Rotationssymmetrie und scharfe Bragg-Reflexe keinen Widerspruch darstellen. Der zweifache Nobelpreisträger Linus Pauling vertrat die Aussage, dass die scheinbare ikosaedrische Symmetrie das Resultat einer Vielfachverzwilligung kubischer Kristalle ist.

Struktur

Quasikristalle haben zwar eine Nahordnung, aber keine Fernordnung. Shechtman's Al-Mn-Quasikristall besaß die Punktgruppensymmetrie $m\bar{5}3$ (\rightarrow Ikosaeder). Das 3D Beugungsbild eines Quasikristalls ist die Projektion des Hyperkristalls aus dem 6D-reziproken Raum. Das Verhältnis der Atomabstände in Quasikristallen steht in klarem Bezug zu der "Goldenen Zahl der Mathematik" ($\varphi = 1,618$), welche durch die Fibonacci-Folge beschrieben wird.

Natürliche Vorkommen

Es ist im Moment weltweit nur ein natürliches Vorkommen von Quasikristallen bekannt. Auf der Kamtschatka-Halbinsel in Russland wurde ein quasikristallines Mineral, der Icosahedrit ($\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$), gefunden.

Herstellung

Metastabile Quasikristalle lassen sich bis jetzt nur durch rasches Abschrecken nach dem Schmelzspinnverfahren herstellen.

Physikalische Eigenschaften

- Elektrische und thermische Leitfähigkeit verhält sich proportional zur Temperatur
- Aus der niedrigen Oberflächenenergie resultieren starke Antihafteigenschaften
- Hohe Alterungsbeständigkeit
- Die neue Symmetrie erlaubt die Erzeugung von richtungsunabhängigen Bandlücken

Anwendung

Derzeit werden quasikristalline Werkstoffe nur als Bratpfannenbeschichtung und als Zuschlagsstoff für medizinische Stähle verwendet. Zukünftige Anwendungen könnten jedoch ebenfalls in der Optik- und Kommunikationsindustrie vorstellbar sein.

Quellen

Ang. Chem. 123, 10865-8

ChiuZ 45, 366-71

Nachr. 59, 1035-8

www.anorg.chemie.uni-frankfurt.de/AK_Wagner/de/research/crystallography.htm

<http://de.wikipedia.org/wiki/Quasikristall>

Seltene Metalle

Wintersemester 2011/2012
Seminar Anorganische Chemie III
Von Thorben Jaik

Definition eines seltenen Metalls:

Allgemein werden verschiedene Kriterien gewählt um festzustellen, ob ein Metall als selten bezeichnet werden sollte. Das erste Kriterium ist die geologische Verfügbarkeit, sprich, wie viel von einem Metall in der Erdkruste vorkommt, wie hoch es in Mineralien konzentriert ist und welche Größe die Reserven sind, auf die zurückgreifbar ist. Hier kommen noch weitere Kriterien ins Spiel. Zum einen politische Faktoren. Wenn sich der Großteil der Reserven auf wenige Länder, verschärfend auf Länder mit ungeklärter Regierungslage oder schwierigen politischen Verhältnissen, konzentriert, können Metalle als selten gelten, da schnell Versorgungsengpässe entstehen können. Weiter gilt ein Metall als selten, wenn es sich nur lohnt auf Vorkommen mit geringer Ressourcendichte zurückzugreifen, wenn alle anderen Vorkommen erschöpft sind, ein gesteigerter Bedarf für das Metall besteht und es erst in Extremfällen profitabel wird auf schwieriger auszubeutende Vorkommen zurückzugreifen. Weiter ist der Preis, respektive der Preisanstieg ein Kriterium liegt der Preis bei etwa 500US\$ pro Kilogramm oder ist der Preis in weniger Jahren um etwa 100 Prozent oder mehr gestiegen, kann ebenfalls von einem seltenen Metall gesprochen werden.

Gewinnung und ihre Probleme:

Ein Problem bei der Gewinnung wurde prinzipiell bereits erwähnt. Häufig haben die Vorkommen nur eine geringe Dichte an brauchbaren Erzen und es müssen sehr große Massen Gestein oder ähnliches bewegt werden. Weiterhin sind viele der seltenen Metalle vergesellschaftet, das bedeutet, sie treten nur in Mineralien anderer Metalle auf und das auch nur in geringen Anteilen. Seltene Metalle sind daher häufig Nebenprodukt bei der Gewinnung anderer Metalle. Daher können Versorgungsengpässe entstehen, wenn der Markt für das Hauptmetall Absatzschwierigkeiten hat. Weiterhin ist der Gewinnungsprozess, vor allem bei Tantal, technisch anspruchsvoll und eine Sekundärgewinnung, also Recycling, sehr schwierig, da seltene Metalle häufig in geringen Mengen eingesetzt werden können und es schwierig ist, diese geringen Mengen aus dem jeweiligen Gerät zu extrahieren. Die wertvollen Eigenschaften der Metalle, die dazu führen, dass so geringe Mengen pro Bauteil ausreichen, führen allerdings auch dazu, dass sie verstärkt ausgebeutet werden.

Tantal in der Demokratischen Republik Kongo:

Die DR Kongo ist politisch ein sehr instabiler Staat. Da dort große Vorkommen, deren Größe nicht konkret abgeschätzt werden kann durch diese Lage, von Coltan, dem Mineral, aus dem man hauptsächlich Tantal gewinnt, war dort auch diese Ressource ein Grund für einen Bürgerkrieg, bei dem Rebellengruppen, unterstützt von Nachbarländern der DR Kongo, den Abbau von Coltan und anderen Tantalmineralien kontrollierten und es teilweise zu Konflikten um eben jene Vorkommen kam.

Wie dies genau ablief, lässt sich schwer beurteilen, da es nur teilweise glaubwürdige Berichte über die Zeit der Zuspitzung der Konflikte 1999-2000 gibt. Zu dieser Zeit war eine Hochphase der Preise für Tantal und es wurde jede Möglichkeit genutzt um an dieses Metall zu kommen. Dabei wurden auch deutsche Unternehmen beschuldigt, gegen internationale Markttrichtlinien verstoßen zu haben, als sie Tantal aus dem Kongo, genauer von Rebellengruppen bezogen, die illegal Minen betrieben.

Bedeutung für Forschung und wirtschaftliche Bedeutung:

Tantal ist momentan der einzige Stoff, mit dem sich Kondensatoren für elektronische Bauteile, vorwiegend Mobiltelefone, Laptops und Computer, marktfähig verkleinern lassen. Diese sogenannten Mikrokondensatoren sind heutzutage nicht aus diesen Geräten wegzudenken, was bei dem Wunsch nach Mobilität und Kommunikation den Verbrauch von Tantal steigert.

Weiter wird Tantal in der Medizin genutzt, beispielsweise für künstliche Gelenke, da es nicht giftig und sehr beständig ist. Ebenfalls kommt es in Hochtemperaturanwendungen oder als Schneidwerkzeug zur Geltung, da es sich auf diesen Gebieten ebenfalls als sehr resistent und beständig erweist.

Zwar ließe sich Tantal auch substituieren, damit wäre allerdings in den meisten Fällen eine Minderung der Leistung oder das Verschieben des Problems auf andere seltene Metalle verbunden.

Allerdings ist nicht nur Tantal in Kommunikationstechnologien enthalten. Auch viele andere seltene Metalle, vor allem zu nennen sind Gold, Silber, Palladium und Kobalt, kommen hier zum Einsatz. Zwar ist in jedem Gerät nicht viel von den Metallen, wenn man allerdings bedenkt, dass allein im Jahre 2008 1,3 Milliarden Mobiltelefone verkauft wurden, muss man verstehen, dass sehr große Kapitalverschiebungen mit ihnen zusammenhängen.

Zwar klingt die Jahresproduktion von Tantal mit etwa 1160 Tonnen oder die der Platinmetalle (Platin, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium und Palladium) mit etwa 440 Tonnen im Vergleich zur Stahlproduktion mit 1,5 Milliarden Tonnen (2011) sehr gering, die Preise sind allerdings nicht zu vergleichen. Während eine Tonne Betonstahl etwa 650 US\$ kostet, war eine Feinunze (etwa 31 Gramm) Rhodium 2010 etwa 3000 US\$ wert.

Weiterhin muss bedacht werden, dass von der Versorgung mit seltenen Metallen einige Industrien abhängig sind. Wie schon offensichtlich geworden die Kommunikationstechnologiebranche, aber auch viele Sparten der Industrie, die elektronische Bauteile fertigt bis hin zu den Herstellern von Flugzeugen und der chemischen Industrie, die von einigen seltenen Metallen als Katalysator abhängig ist, genauso Automobilhersteller. Eine plötzliche Verknappung von seltenen Metallen, so geschehen mit seltenen Erden, als China als größter Lieferant eine Verringerung der Ausfuhr ankündigte, kann dazu führen, dass einige Branchen wirtschaftliche Probleme bekommen.

Quellen:

<http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3182.pdf>

<http://www.satw.ch/publikationen/satwinfo/SelteneMetalle.pdf>

Synthesemethoden für Hochleistungskeramiken

Zur Synthese von Hochleistungskeramiken gibt es grundsätzlich 3 Synthesewege, nämlich die Synthese aus der kondensierten Phase, die Synthese aus festen Stoffen und die Synthese aus der Gasphase.

Die Flüssigphasensynthese ermöglicht eine gute Kontrolle von Größe, Form und Zusammensetzung der Produkte im Nanometerbereich. Hier sind als wichtige Prozesse die Sol-Gel-Synthese, die Solvothermalsynthese und unterstützte Methoden zu nennen. Die ersten beiden Typen unterscheiden sich in tensidfreie und tensidunterstützte Methoden, die beide ihre Vor- und Nachteile haben und sich gegenseitig ergänzen.

Die Sol-Gel-Prozesse nutzen kolloidale Dispersionen (Sole) um keramische Materialien herzustellen. Bei den hydrolytisch-oxidischen Sol-Gel-Synthesen führt Hydrolyse von Alkoholaten, welche in Alkohol gelöst sind zu Bildung von linearen oder vernetzten Polymeren. Das entstandene Gel kann durch Trocknung in keramische Materialien umgewandelt werden. Anstatt der Alkoholate können auch anorganische Salze als Grundstoff dienen, aus denen sich dann durch Hydrolyse deren Oxide bzw. Hydroxide synthetisieren lassen. Diese unterscheiden sich durch den Reaktionsmechanismus von der ersten Variante und sind schwerer zu kontrollieren. Wird mehr Wert auf Kristallinität und Monodispersität der Nanokristalle gelegt, werden nichthydrolytische-oxidische Verfahren angewandt. Hier werden organische Lösungsmittel an Stelle des Wassers eingesetzt, die im Laufe der Reaktion Sauerstoff auf das Metall übertragen können, so dass dadurch das Metalloxid aufgebaut werden kann. Es gibt auch nichtoxidische Prozesse, bei denen z.B. Polycarbodiimide ähnliche Reaktionen eingehen. Auch hier erfolgt zur Bildung des Gels zunächst eine Substitution und dann eine Kondensation.

Bei der Solvothermalsynthese werden in Autoklaven aus hochoberhitze Flüssigkeiten unter hohem Druck keramische Materialien dargestellt. Ist Wasser das Lösungsmittel spricht man von Hydrothermalverfahren. Bei wasserempfindlichen Substanzen nutzt man z.B. Ammoniak (Ammonothermalsynthese). Im Autoklav selbst herrschen überkritische Bedingungen, so dass nur noch eine Phase vorliegt. Durch Einstellung eines Temperaturgradienten kommt es zu Transportvorgängen, die die Substanzen von Stellen mit hoher Löslichkeit zur Stellen mit niedriger Löslichkeit (Wachstumszonen) transportieren.

Bei den Syntheseverfahren aus festen Stoffen handelt es sich um Hochdruck- und Hochtemperaturverfahren. Man arbeitet mit Drücken von bis zu 100GPa und Temperaturen von 6000 K. Eingesetzt werden lasergeheizte Diamantstempel-Hochdruckzellen (LH-DAC), in denen dann die Stoffe strukturellen Veränderungen unterliegen. Dies führt dann zu besonderen physikalischen Eigenschaften, wie einer hohen Härte oder auch verminderter Gap-Breite bei Halbleitern.

Weiterhin lassen sich polymerabgeleitete Keramiken herstellen. Diese werden in 3 Stufen erzeugt. Zunächst werden Monomere polymerisiert, welche sich bei erhöhten Temperaturen räumlich vernetzen. Im letzten Schritt werden diese pyrolytisch behandelt, wobei amorphe oder polykristalline Strukturen entstehen. Hierbei entstehende Keramiken wie z.B. die Siliciumoxycarbid-Keramiken zeichnen sich durch spezielle Eigenschaften wie thermische Stabilität aus.

Zuletzt seien noch die Synthesen in der Gasphase angesprochen. Hier gibt es 3 wichtige Verfahren: Die Inertgaskondensation (IGC), die chemische Gasphasenkondensation (CVC) und die Flammensynthese.

Bei der IGC werden Metalle über Laserverdampfung in die Gasphase gebracht. Um Nanopartikel herzustellen arbeitet man unter Inertgasatmosphäre bei niedrigen Drücken. Metalloxide erhält man durch Einsatz von Sauerstoff.

Die CVC ist eine Variante der IGC. Allerdings wird hier eine Vorstufe verdampft. Als Beispiel wird die Synthese von Fe_3C oder Fe_3N , welche je nach verwendeter Gasatmosphäre aus Eisenpentacarbonyl entstehen.

Bei der Flammensynthese wird unterschieden, ob man die Ausgangssubstanzen flüssig (LAFS) oder gasförmig (VAFS) einsetzt. Diese werden dann in einer Flamme umgesetzt und wachsen durch Sintervorgänge zu Nanopartikeln heran. Die Methode zeichnet sich durch gute Kontrollierbarkeit der Partikelgröße aus. Dieses Verfahren wird heutzutage im großen Maßstab industriell genutzt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die heutigen Synthesemethoden es ermöglichen, Hochleistungskeramiken mit vielen interessanten Eigenschaften herzustellen, wie z.B. harte Materialien, die dennoch hinreichend Spröde sind um sie industriell gewünscht weiter zu verarbeiten.

Quellen:

Riedel, R., Gurlo, A. and Ionescu, E. (2010), Synthesemethoden für keramische Materialien. Hochtechnologiewerkstoffe. Chemie in unserer Zeit, 44: 208–227. doi: 10.1002/ciuz.201000512

Riedel, R. (2002), Zähle Keramiken. Chemie in unserer Zeit, 36: 410–411. doi: 10.1002/1521-3781(200212)36:6<410::AID-CIUZ410>3.0.CO;2-E

Thermoelektrische Verbindungen
Zusammenfassung
Von Eike Prockl

Allgemeines

Das Prinzip von Thermoelektrische Verbindungen ist, dass in Festkörpern mit beweglichen Ladungsträgern, ein Temperaturgradient und dessen resultierender Wärmefluss grundsätzlich auch immer ein Potentials Unterschied nach sich zieht.

Für diesen Effekt gibt es mehrere Anwendungen wie zum Beispiel als Temperaturmessgerät (Thermoelement) oder als Energiequelle, diese Anwendung ist aber noch nicht sehr Effektiv, und noch einige Andere.

Der Thermoelektrische Effekt als Nichtgleichgewichtsphänomen

Thermoelektrische Verbindungen bestehen aus 2 Metalllegierungen, welche in einem geschlossen Stromkreis ein gebaut sind und zwar so das ein zwei Kontaktstellen der Metalllegierungen gibt. Wenn nun die Kontaktstellen einen unterschiedliche Temperatur haben entsteht ein Potenzial unterschied zwischen den Metalllegierungen und es fließt ein Strom. Diesen Effekt nennt man Seebeck-Effekt und wurde bereits 1823 entdeckt.

Umgedreht kann man auch ein Wärmeeffekt hervorrufen in den man ein Strom an den Stromkreis anlegt. Die Stromrichtung bestimmt welche Kontaktstelle sich erwärmt bzw. sich abkühlt. Diesen Umgekehrten Seebeck-Effekt nennt man Peltier-Effekt.

1860 entwickelte William Thomson (später Lord Kelvin) eine thermodynamische Theorie zur Erklärung der thermoelektrischen Effekte, welche die Zusammenhänge von Wärmeeffekten und elektrischen Strom in Festkörpern beschreibt.

Aus dieser Theorie entstehen folgende Formeln für Stromdichte J und Wärmefluss J_Q

$$J = \sigma (E - a \cdot \text{grad } T)$$

$$J_Q = (\sigma \cdot T \cdot a) E - \kappa \cdot \text{grad } T$$

wobei σ die elektrische Leitfähigkeit, E die elektrische Feldstärke, a der Seebeck-Koeffizient, T die absolute Temperatur und κ die Wärmeleitfähigkeit darstellen.

Historisches

Es gibt zwei Experimente die von grundlegender Bedeutung für die Entdeckung der thermoelektrischen Effekte.

Das erste wurde von Thomas Johann Seebeck 1821 durchgeführt. Bei diesem Experiment beobachtete er wie sich eine Kompassnadel sich zu einer Kontaktstelle zweier unterschiedlichen Metalle, welche in einer Ringförmigen Leiterschleife aufgebaut waren, orientierte wenn eine der beiden Kontaktstelle erwärmt wurde. Er schloss daraus das sich ein magnetische Feld aufbaut wenn es zu einem Temperaturunterschied kommt. Er erklärte sich auch so das Magnetfeld der Erde wegen dem Temperaturunterschied zwischen Polen und Äquator.

Das zweite wurde von Jean Peltier und Heinrich Friedhelm Emil Lenz unabhängig und mit deutlichem zeitlichem Abstand von eine anderer durchgeführt. Sie untersuchten die Kontaktstellen zwischen unterschiedlichen Metallen. Beide stellten fest, dass wenn man ein Gleichstrom an eine Leiterschleife aus zwei unterschiedlichen Metallen, abhängig von der Richtung des Stromes, sich eine Kontaktstelle entweder erwärmt oder abkühlt. So lies Lenz ein Wassertropfen an einer Kontaktstelle gefrieren und dann mit umgekehrter Stromrichtung wieder schmelzen. Da kurz zuvor die Wärmeentwicklung eines Elektrischen Leiters durch das Joulesche Gesetz erklärt wurde. In Unkenntnis der bis dahin unbekanntem thermodynamischen Effekte schloss Peltier zur Erklärung der Abkühlung auf einen Fehler im Jouleschen Gesetz.

Gruppen und Beispiele thermoelektrischer Materialien

Es gibt 4 Gruppen von thermoelektrischen Materialien, diese sind die Binäre und ternäre Halbleiter, „Schlackernde“ Kationen-Käfigverbindungen, Hochkorrelierte Metalle und Halbleiter und Mikro- und Quantenstrukturen.

Binäre und ternäre Halbleiter

Diese Gruppe von Verbindungen zählt als die Klassische Gruppe unter den Thermoelektrika und bei nahezu allen technischen Anwendungen werden eins oder mehrere dieser Materialien verwendet. Beispiele für diese Gruppe sind Bi_2Te_3 , PbTe und Skutterudite

„Schlackernde“ Kationen-Käfigverbindungen

Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Verbindungen die einerseits die elektronischen Eigenschaften eines Elektronenkristalls (eines dotierten Halbleiters oder Metalls) und wegen ihrer offenen Strukturen mit den „schlackernden“ Metallkationen in den Käfigen der Struktur andererseits aber die thermischen Eigenschaften eines Phononenglases besitzen können. Beispiele für diese Gruppe sind Aufgefüllte Skutterudite und Clathrate

Hochkorrelierte Metalle und Halbleiter

Hier bei Handelt es sich um Verbindungen der Seltenerdmetalle insbesondere des Cers und Ytterbiums, deren 4f-Zustände im Bereich des Fermi-Niveaus liegen. Diese Verbindungen besitzen extrem schmale 4f-Bänder, die mit einer hohen Zustandsdichte im Bereich des Fermi-Niveau verbunden sind. Beispiele für diese Gruppe sind Oxidische Thermoelektrika.

Mikro- und Quantenstrukturen

In Gruppe wird versucht bereits bekannte oder neue Verbindungen zu finden bei denen man durch Veränderung der Struktur die Wirksamkeit zu erhöhen. Diese Veränderungen sind zum Beispiel das einführen von Quantenwänden oder Nanodrähte. Ein Beispiel für diese Gruppe ist $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$.