

Nanostrukturierte Materialien als Schlüssel für alternative Energiequellen

Nanostructured materials as key for regenerative energy sources

Dennenwaldt, Teresa; Scheu, Christina

Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf

Korrespondierender Autor

E-Mail: scheu@mpie.de

Zusammenfassung

Der stetig ansteigende Energieverbrauch und die Abnahme fossiler Brennstoffe erfordert die Erforschung alternativer, kostengünstiger und umweltverträglicher Materialien für die Energiegewinnung und -speicherung. Hierfür eignen sich diverse nanostrukturierte Materialien. Der Zusammenhang zwischen Morphologie, chemischer Zusammensetzung und Eigenschaften der Nanostrukturen wird mithilfe der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in der unabhängigen Forschungsgruppe „Nanoanalytik und Grenzflächen“ am Max-Planck-Institut für Eisenforschung untersucht.

Summary

In consequence of the growing energy needs and the increasing environmental pollution alternative energy-producing, cost-efficient and environmental friendly concepts are needed. Diverse nanostructured materials are suitable for application in this field. The correlation between morphology, chemical composition and properties of the nanostructures are investigated with transmission electron microscopy (TEM) and its analytical techniques and are one of the main research activities of the independent research group “Nanoanalytics and Interfaces” at the Max-Planck-Institut für Eisenforschung.

Einleitung

Der Rückgang an fossilen Brennstoffen und die dadurch hervorgerufene Umweltbelastung erfordern alternative Energiequellen. Demgegenüber steht ein stetig ansteigender Energieverbrauch, der unter anderem durch die zunehmende Industrialisierung verursacht wird. Die Entwicklung neuer Konzepte, mit denen umweltfreundlich Energie und Treibstoff – z. B. Wasserstoff – erzeugt und gespeichert werden können, rückt somit in den Fokus der Forschung. Nanostrukturierte Materialien (Ein *Nanometer* ist ein Millionstel Millimeter) spielen hierfür eine zentrale Rolle. Sowohl das Material bzw. die Materialkombination als auch der Strukturaufbau, die Morphologie und die damit verknüpften Eigenschaften sind von besonderem Interesse. Das Ziel der aktuellen Forschung ist es, kostengünstige und umweltfreundliche neue nanostrukturierte Materialien herzustellen, die eine hohe Oberfläche und somit eine hohe Reaktivität aufweisen,

beziehungsweise durch eine Kombination mit einem weiteren Material eine hohe Grenzflächendichte besitzen. Häufig sind diese Grenzflächen der Schlüssel zum Verständnis für die beobachteten Eigenschaften.

Zur Erzeugung alternativer Energien rücken neben der Forschung im Bereich der Photovoltaik und Windenergie zunehmend auch wieder Brennstoffzellen in den Mittelpunkt. Da bei den Brennstoffzellen als Reaktionsprodukt Wasser entsteht, ist diese Technologie nicht nur umweltfreundlicher als konventionelle Verbrennungskraftwerke, sondern sie besitzt mit bis zu 80% auch einen wesentlich höheren Wirkungsgrad. Im Bereich der Nutzung von Solarenergie kommen zurzeit überwiegend auf Silizium basierende Photovoltaikzellen zum Einsatz. Deren Herstellungskosten sind jedoch hoch, die eingesetzten Materialien mechanisch relativ spröde und die Herstellung ist mit umweltschädlichen Verbindungen verbunden. Es werden daher alternative Halbleiterverbindungen gesucht, die sich mit geringerem Kostenaufwand und unter umweltfreundlicheren Bedingungen herstellen lassen. Dabei spielen insbesondere die Kostenreduzierung zum Beispiel durch nasschemische Methoden sowie die Materialeinsparung durch die Verwendung von dünnen Filmen eine wichtige Rolle. Für die Grundlagenforschung stellen sich die folgenden zentralen Fragen:

- Welche neuen nanostrukturierten Materialien eignen sich für den Einsatz in dem Bereich erneuerbare Energien?
- Wie muss die Morphologie der Nanostrukturen beschaffen sein, um eine möglichst hohe Ausbeute und eine lange Lebensdauer zu gewährleisten?
- Wie wirken sich Defekte auf atomarer Ebene auf die elektrischen und optischen Eigenschaften der Nanomaterialien aus?
- Wie werden die Morphologie und die Defekte durch das Wachstum beeinflusst?

Diesen Themen widmet sich die seit April 2014 am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH in der Grundlagenforschung tätige unabhängige Forschungsgruppe „Nanoanalytik und Grenzflächen“. Der Schwerpunkt der Forschungsgruppe liegt auf der Charakterisierung neuer nanostrukturierter Materialien mithilfe der Elektronenmikroskopie, insbesondere der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Diese Methode kann strukturelle, optische und elektronische Eigenschaften mit einer Auflösung bis in den Bereich einzelner Atome untersuchen. Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse werden Wachstumsmodelle für Nanostrukturen aufgestellt und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgeklärt. Des Weiteren werden Strategien entwickelt, um die Materialeigenschaften zu verbessern und die Stabilität der Materialien zu erhöhen.

Neue Materialien für die Energiewende

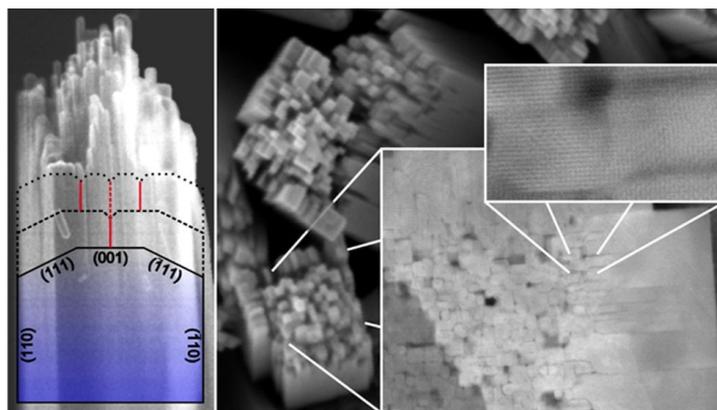


Abb. 1: Elektronenmikroskopie-Aufnahmen von facettierten TiO_2 -Nanodrähten, die am Fuß einkristallin sind und am oberen Ende aus einzelnen Nanostäbchen bestehen. Diese Drähte können unter anderem Anwendung in Hybrid-Solarzellen finden.

© 2014 American Chemical Society

Materialsysteme für die Photovoltaik, für Brennstoffzellen und für die Photokatalyse reichen von Oxiden, Nitriden, Sulfiden, bis hin zu Polymeren und Kompositen. Das Ziel der Materialentwicklung mittels neuer oder bereits bekannter Synthesestrategien ist es die Wachstumsmechanismen aufzuklären, um maßgeschneiderte Systeme mit hoher Oberfläche/Grenzfläche herzustellen. Da insbesondere Defekte wie Grenzflächen und Korngrenzen die strukturellen, optischen und funktionellen Eigenschaften beeinflussen, werden diese mit einer Auflösung bis in den Bereich einzelner Atome aufgeklärt.

Derzeit forscht die Gruppe intensiv an Konzepten, die andere halbleitende Materialklassen als Silizium für die Solartechnik etablieren und sich durch eine kostengünstige und umweltfreundliche Herstellung auszeichnen. Des Weiteren wird der Einfluss der Morphologie auf die Effizienz der Solarzellen untersucht. Insbesondere nanostrukturierte Solarzellen stellen dabei einen interessanten Lösungsansatz dar. Zu diesen gehören auch die sogenannten nanostrukturierten Hybrid-Solarzellen. Diese bestehen aus einem nanostrukturierten Netzwerk, das aus elektronenleitenden anorganischen Drähten oder Röhren (z. B. Titandioxid (TiO_2)) aufgebaut ist, und in welches ein Licht absorbierendes lochleitendes Polymer (z. B. P3HT) eingefüllt wird. Die Effizienz dieser Hybrid-Solarzellen erreicht zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht die theoretisch zu erwartenden Werte. Über mögliche Gründe wird derzeit spekuliert, wobei Defekte innerhalb der TiO_2 -Drähte/Röhren und die Struktur der auftretenden Grenzflächen eine wichtige Rolle spielen könnten (**Abb. 1**) [1].

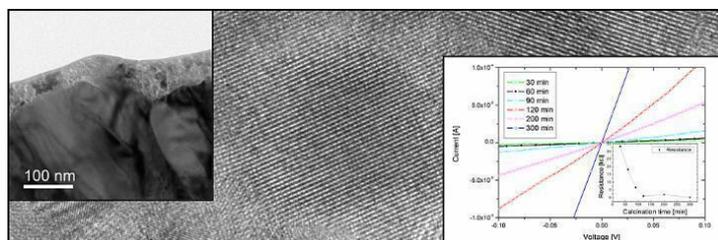


Abb. 2: TEM-Aufnahmen und Strom-Spannungs-Messungen eines dünnen TiO_2 -Films. Dieser kann als Blockierungsschicht in Hybrid-Solarzellen verwendet werden.

© 2013 American Chemical Society

Auch die einzelnen Schichten und deren Charakteristika haben einen Einfluss auf die Effizienz – wie z. B. der Aufbau der in der Zelle enthaltenen lochblockierenden Schicht (**Abb. 2**) [2]. In zukünftigen Arbeiten wird die Forschungsgruppe das Wachstum von Drähten mit Kern-Schale-Struktur (*core shell structure*) untersuchen und den Einfluss auf die Leistungsfähigkeit von Hybrid-Solarzellen testen. Generell könnten auch Nb_xO_y -

Nanostrukturen in Zukunft anstelle des TiO_2 Einsatz finden [3]. Durch Variation der Syntheseparameter können verschiedene Morphologien eingestellt werden, die von hohlen amorphen Würfeln bis zu aus kristallinen Nanodrähten aufgebauten Würfeln reichen (**Abb. 3**) [3]. Derzeit wird untersucht, ob sich diese Strukturen auch für die Photokatalyse eignen und z. B. für die Herstellung von Wasserstoff geeignet sind.

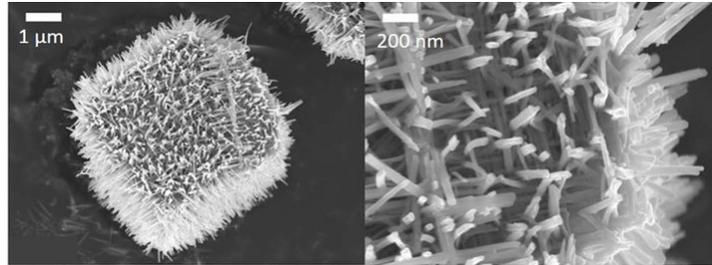


Abb. 3: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Würfels (a), der aus einzelnen halbleitenden Nioboxid-Nanodrähten (b) aufgebaut ist. Dieses Material kann in der Photokatalyse zur Erzeugung von Wasserstoff und in Hybrid-Solarzellen als Elektrodenmaterial eingesetzt werden.

© The Royal Society of Chemistry 2014

Ein weiteres Beispiel im Bereich erneuerbarer Energien stellen Brennstoffzellen dar. Derzeit finden Brennstoffzellen nur in wenigen Nischenanwendungen wie in der Raumfahrt oder im Campingbereich Anwendung, was zum einen an den hohen Herstellungskosten und zum anderen an der oft geringen Lebensdauer liegt. Damit Brennstoffzellen einen größeren Einsatzbereich finden, müssen effektivere und kostengünstigere Materialien für die verschiedenen Komponenten entwickelt, ihre Eigenschaften verbessert und ihre Mikrostruktur aufgeklärt werden [4]. Zudem ist ein grundlegendes Verständnis der Degradationsmechanismen notwendig, damit die mit der Degradation verbundenen Veränderungen minimiert und die Lebensdauer der Brennstoffzellen erhöht werden können. Auch diesen wissenschaftlichen Herausforderungen stellt sich die Forschungsgruppe.

Den Atomen auf der Spur

Um die Beziehung zwischen Eigenschaften, Synthese und Struktur von Nano-Objekten und dünnen Schichten zu bestimmen, ist die Verwendung von Charakterisierungsmethoden mit hoher Ortsauflösung notwendig. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) in einem TEM bietet eine Möglichkeit, um ortsaufgelöst Informationen über die Bindungsverhältnisse, den Oxidationszustand und die chemische Zusammensetzung von neuen Materialien [5, 6], Grenzflächen [7], und Nanostrukturen zu erhalten (**Abb. 4**) [8].

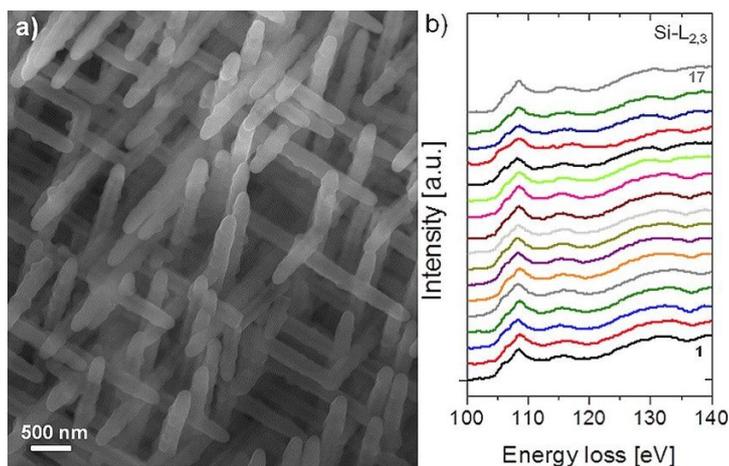


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme eines 3D-Netzwerkes aus Siliziumoxid-basierten Nanoröhren. b) EELS-Spektren geben Aufschluss über die Bindungsverhältnisse der Silizium-Atome innerhalb der Nanoröhren.

© 2014 American Chemical Society

Eine detaillierte Interpretation erfordert meist theoretische Berechnungen oder den Vergleich mit wohldefinierten Standards [6, 8]. Neben diesen statischen Untersuchungen, die mit höchster Orts- und Energieauflösung in der Arbeitsgruppe betrieben werden, stellen *in-situ* Untersuchungen im TEM ein stetig wachsendes Forschungsgebiet dar. Hier können dynamische Prozesse in Echtzeit unter bestimmten Bedingungen und Umgebungen bei hoher Auflösung beobachtet und analysiert werden. Die Untersuchungen reichen von thermischen Experimenten über chemische Prozesse bis hin zu Spannungs- und Zugexperimenten. So konnte in früheren Arbeiten das Wachstum von Aluminiumoxid-Nanodrähten *in-situ* beobachtet werden [9]. Für die Zukunft sind weitere Experimente geplant, mit denen z. B. die Stabilität von Nanostrukturen und dünnen Filmen sowie deren Phasenumwandlung untersucht werden kann.

Literaturhinweise

[1] Wisnet, A.; Betzler, S. B.; Zucker, R. V.; Dorman, J. A.; Wagatha, P.; Matich, S.; Okunishi, E.; Schmidt-Mende, L.; Scheu, C.

Model for hydrothermal growth of rutile wires and the associated development of defect structures

Crystal Growth & Design 14, 4658-4663 (2014)

[2] Wochnik, A.; Handloser, M.; Durach, D.; Hartschuh, A.; Scheu, C.

Increasing crystallinity for improved electrical conductivity of TiO₂ blocking layers

ACS Applied Materials & Interfaces 5, 5696-5699 (2013)

[3] Betzler, S. B.; Wisnet, A.; Breitbach, B.; Mitterbauer, C.; Weickert, J.; Schmidt-Mende, L.; Scheu, C.

Template-free synthesis of novel, highly-ordered 3D hierarchical Nb₃O₇(OH) superstructures with semiconductive and photoactive properties

Journal of Materials Chemistry A 2, 12005-12013 (2014)

[4] Ossiander, T.; Heinzl, C.; Gleich, S.; Schönberger, F.; Völk, P.; Welsch, M.; Scheu, C.

Influence of the size and shape of silica nanoparticles on the properties and degradation of a PBI-based high temperature polymer electrolyte membrane

Journal of Membrane Science 454, 12-19 (2014)

[5] **Pust, P.; Weiler, V.; Hecht, C.; Tücks, A.; Wochnik, A. S.; Henß, A.-K.; Wiechert, D.; Scheu, C.; Schmidt, P. J.; Schnick, W.**

Narrow-band red-emitting Sr[LiAl₃N₄]:Eu²⁺ as a next-generation LED-phosphor material

Nature Materials 13, 891-896 (2014)

[6] **Dennenwaldt, T.; Ciston, J.; Dahmen, U.; Ching, W.-Y.; Pucher, F. J.; Schnick, W.; Scheu, C.**

High-resolution spectroscopy of bonding in a novel BeP₂N₄ compound

Microscopy & Microanalysis 20, 664-670 (2014)

[7] **Farokhipoor, S.; Magén, C.; Venkatesan, S.; Íñiguez, J.; Daumont, C. J. M.; Rubi, D.; Snoeck, E.; Mostovoy, M.; de Graaf, C.; Müller, A.; Döblinger, M.; Scheu, C.; Noheda, B.**

Artificial chemical and magnetic structure at the domain walls of an epitaxial oxide

Nature 515, 379-383 (2014)

[8] **Dennenwaldt, T.; Sedlmaier, S. J.; Binek, A.; Schnick, W.; Scheu, C.**

Bonding behavior and chemical stability of silica-based nanotubes and their 3D assembly

Journal of Physical Chemistry C 118, 8416-8423 (2014)

[9] **Oh, S. H.; Chisholm, M. F.; Kauffmann, Y.; Kaplan, W. D.; Luo, W.; Rühle, M.; Scheu, C.**

Oscillatory mass transport in vapor-liquid-solid growth of sapphire nanowires

Science 330, 489-493 (2010)