

Nur vom Feinsten: Nanokristalline Keramik

H. Hahn, INT; H. Sieger, INT und Gemeinschaftslabor Nanomaterialien (Forschungszentrum Karlsruhe/TU Darmstadt); M. Winterer, Universität Duisburg-Essen

Was ist Nanokristalline Keramik?

Im zukunftsweisenden Forschungsgebiet Nanotechnologie (vom griechischen „nanos“ für „Zwerg“) werden die besonderen Eigenschaften von Strukturen mit Längenskalen von 1 milliardstel Meter (10^{-9} m, 1 Nanometer, 1 nm) bis 100 nm untersucht. Während „Nanostrukturen“ vor allem in der Mikroelektronik eine große Rolle spielen, gewinnt im Bereich „Nanomaterialien“ die nanokristalline Keramik als Hochleistungsmaterial immer größere Bedeutung. Forschung und Innovation auf dem Gebiet der Nanotechnologie werden angetrieben von der Suche nach fundamentalen Größeneffekten und durch die Ausnutzung spezifischer Eigenschaften von Nanomaterialien und Nanostrukturen in funktionalen Anwendun-

gen. Keramik (vom griechischen „keramos“ für „gebrannte Erde“) wird vom Menschen schon mindestens 25.000 Jahre hergestellt und ist damit wohl der erste künstliche Werkstoff. Heute ist Keramik ein allgegenwärtiges Material mit den unterschiedlichsten Formen und Funktionen, vom Behälter für Lebensmittel über Baustoffe zu Kunstobjekten. Herausragende Eigenschaften der Keramik sind ihre hohe Festigkeit und Härte sowie die hohe thermische und chemische Belastbarkeit. Allerdings sind keramische Festkörper spröde und nur schwer verform- und bearbeitbar. Moderne Hochleistungskeramik wird eingesetzt als abriebfestes Strukturmaterial, als Isolator und Dielektrikum in der Elektrotechnik und Elektronik, als Filtermembran oder Katalysator.

Warum spielt Größe eine Rolle?

Größeneffekte werden beobachtet, wenn strukturelle Einheiten die gleiche Dimension besitzen wie die charakteristische Länge einer physikalischen oder chemischen Eigenschaft. Für keramische Materialien ist dabei besonders interessant, dass die Diffusionswege, die beim Sintern („Brennen“ bei hohen Temperaturen nach entsprechender Formgebung) durch Atome zurückgelegt werden müssen, bei kleinen Korndurchmesser sehr kurz werden. Die Sintertemperatur kann deshalb dramatisch gesenkt werden, z.B. von 1700 °C auf 950 °C bei Zirkondioxid. Dies bedeutet nicht nur, dass die Verfahrenstechnik zur Herstellung keramischer Festkörper deutlich vereinfacht wird, sondern auch, dass neue Materialkombinationen und Verbundwerkstoffe möglich werden, die bisher unzugänglich waren. Diese werden z.B. in Bauteilen für Brennstoffzellen oder Sensoren eingesetzt. Die kurzen Diffusionswege sind auch ursächlich für die superplastische Verformbarkeit nanokristalliner Keramiken bei moderaten Temperaturen.

Wie wird nanokristalline Keramik hergestellt?

Voraussetzung für den Einsatz nanokristalliner Keramik in der Praxis sind nicht nur skalierbare Verfahren zur Herstellung großer Mengen Pulver aus nanokristallinen Partikeln oder Körnern mit hoher Qualität, sondern auch optimierte Verarbeitungsverfahren. Die Verarbeitung erfolgt in der Regel durch Sintern. Beim Sin-

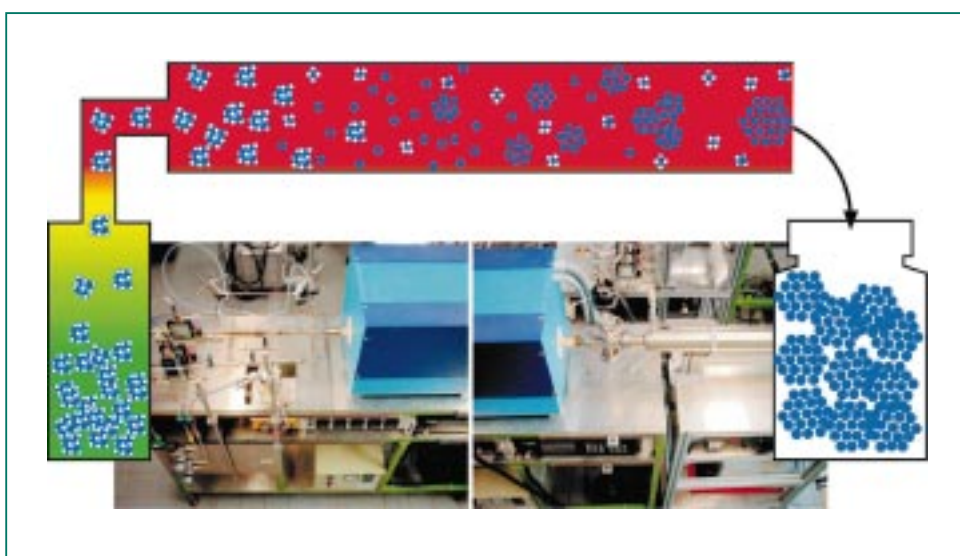


Abb. 1: Bei der Chemischen Gasphasensynthese (CVS) wird ein chemischer Ausgangsstoff in einem Gasfluss durch Zufuhr von Energie z.B. in einem Heißwandreaktor in Partikel umgewandelt. Oben: Schematische Darstellung des CVS-Prozesses. Unten: Typischer experimenteller Aufbau eines modularen CVS-Reaktors im Labor.

tern treten simultan Verdichtung und Kornwachstum auf. Es ist deshalb schwierig, dichte und gleichzeitig nanokristalline Festkörper herzustellen. In unseren bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der nanokristallinen Keramik lag der Fokus auf der Entwicklung von Verfahren zur Synthese und Verarbeitung sowie der detaillierten strukturellen Charakterisierung nanokristalliner Keramik. Das von uns weiterentwickelte Verfahren der Chemischen Gasphasen-Synthese (CVS, „Chemical Vapor Synthesis“) ist ein modifiziertes Chemisches Dampf-Abscheidungsverfahren (CVD, „Chemical Vapor Deposition“), bei dem die Prozessparameter so gewählt werden, dass keine Schichten sondern nanokristalline Partikel entstehen. Beim CVS-Verfahren entstehen Nanopartikel durch die Umwandlung chemischer Ausgangsstoffe (Edukte) in ein „Aero-

sol“, d.h. Partikel, die in einem Gas suspendiert sind (Abb. 1). Die Nanopartikel wachsen durch Koagulation und Sinterprozesse. CVS ermöglicht die Herstellung ultrafeiner Pulver höchster Qualität mit extrem kleinen Korngrößen (von 3-10 nm), schmaler Teilchengrößenverteilung, einem niedrigen Grad an (harter) Agglomeration und hoher Kristallinität. Das Pulver verhält sich in Mikrostruktur und Dichte ganz ähnlich wie ein „Aerogel“. Bei der Synthese von nanokristallinem Zirkondioxid entstehen typischerweise Pulver mit spezifischen Oberflächen von etwa 250 m²/g. Dies entspricht Partikeldurchmessern von etwa 5 · 10⁻⁹ m. Ein Fußball mit einem Durchmesser von 0,22 m besitzt dagegen nur eine spezifische Oberfläche von etwa 3,5 · 10⁻⁴ m²/g (Abb. 2). Die Fläche eines Fußballfeldes (7245 m²) könnte man auf 30 g nanokristallinem Zirkondi-

oxid unterbringen, den Strafraum (670 m²) auf etwa 3 g. Die entsprechende Pulvermenge würde ein Volumen von etwa 1000 cm³ einnehmen, da die Schüttdichte sehr klein ist. Die große spezifische Oberfläche ist von Vorteil für Anwendungen, bei denen es auf eine Wechselwirkung von Molekülen mit der Partikeloberfläche ankommt, z.B. heterogene Katalyse oder chemische Sensorik. Ein modifiziertes Verfahren, bei dem mikrometergroße Partikel mit nanokristallinen Körnern erzeugt werden, geht von einem Aerosol aus. Die in den Aerosoltröpfchen gelösten Precursormoleküle werden ebenfalls bei hohen Temperaturen zersetzt, wobei die nanokristallinen Körner entstehen. Die entstehende Struktur, in Abb. 3 gezeigt, ermöglicht die Herstellung von nanoporösen Keramiken mit hoher spezifischer Oberfläche mit guter thermischer Stabilität, z.B. für

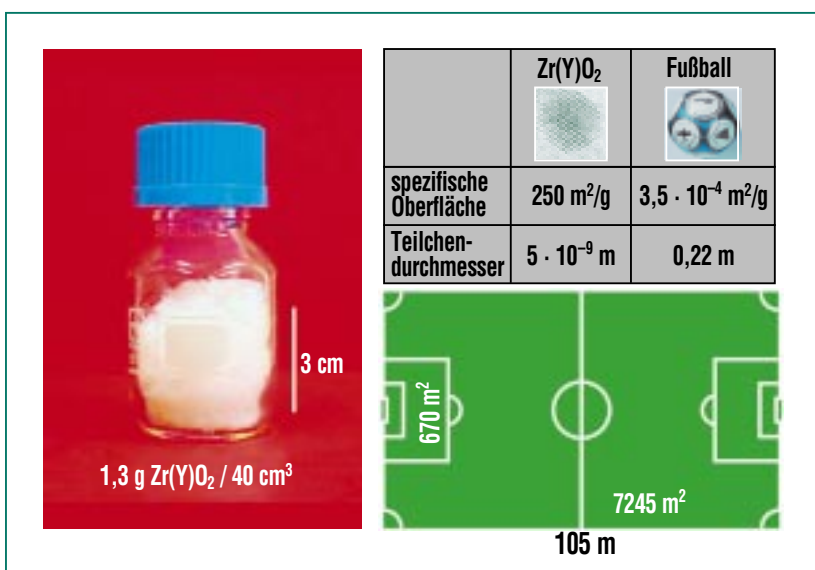


Abb. 2: Links: Yttrium-dotiertes Zirkondioxid als typisches Produkt des CVS-Prozesses. Rechts: Vergleich von Durchmesser und spezifischer Oberfläche für nanokristallines Zirkonoxid und makroskopische Fußbälle.

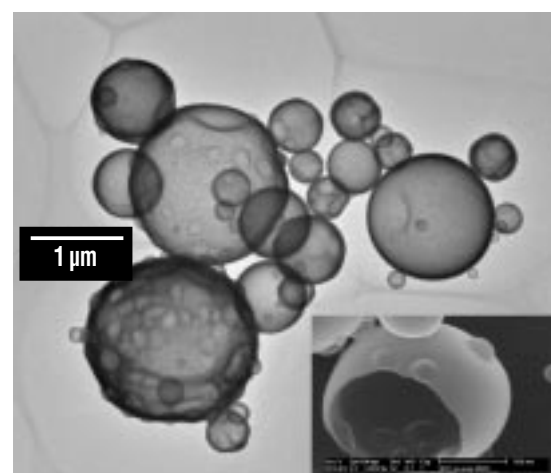


Abb. 3: Transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Hohlkugel-Strukturen, die durch Aerosol-Zersetzung erzeugt werden. Die dünnen Wände der Hohlkugeln bestehen aus nanokristallinen Samariumoxid-Magnesiumoxid-Partikeln.

Anwendungen als Katalysatorträger. Nanokristallines CVS-Zirkondioxidpulver wurde mit Kristallitgrößen von 5 nm, nahezu monodisperser Partikelgrößenverteilung, geringer Agglomeration und hoher Kristallinität her-

gestellt. Dieses Pulver konnte bei einer Temperatur von nur 950 °C zu einer dichten Keramik mit einer Korngröße von 60 nm gesintert werden. Sowohl Grünkörper als auch gesinterte Keramik sind transluzent (Abb. 4). Die mikro-

strukturellen Einheiten (Körner, Poren, Grenzflächen) der Keramik sind also kleiner als etwa 100 nm, da Licht mit etwa 1/4 der kürzesten Wellenlänge gestreut wird. In Zusammenarbeit mit der Degussa AG wurde das CVS-Ver-

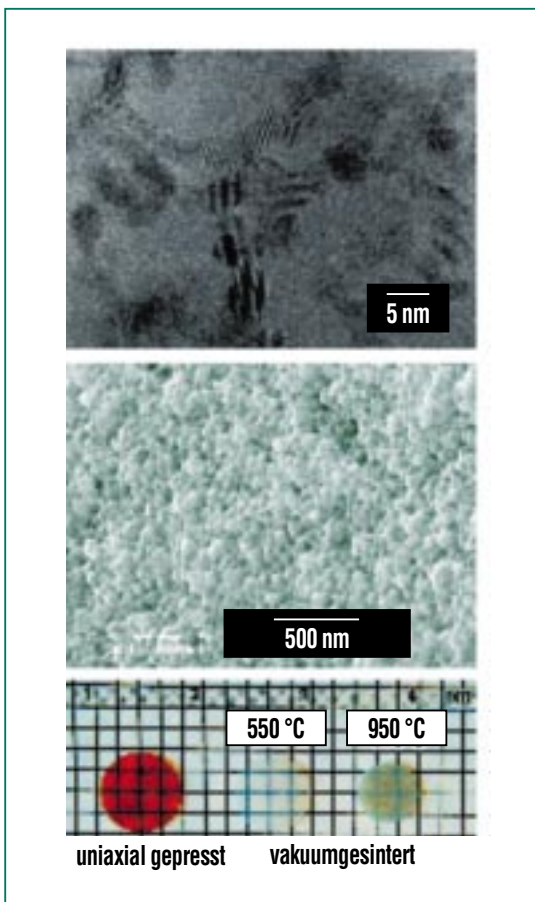


Abb. 4: Nanokristallines Zirkondioxid aus dem CVS-Prozess und nach der Verarbeitung zum keramischen Festkörper. Oben: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme des Zirkondioxid-Pulvers. Mitte: Hochauflösende Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der dicht gesinterten Zirkondioxidkeramik (bei 950 °C). Unten: Transluzente Zirkondioxid-Keramik nach uniaxialem Pressen und drucklosem Sintern in Vakuum bei 550 und 950 °C. Das verbleibende Streulicht wird vor allem durch Oberflächenrauigkeiten verursacht.

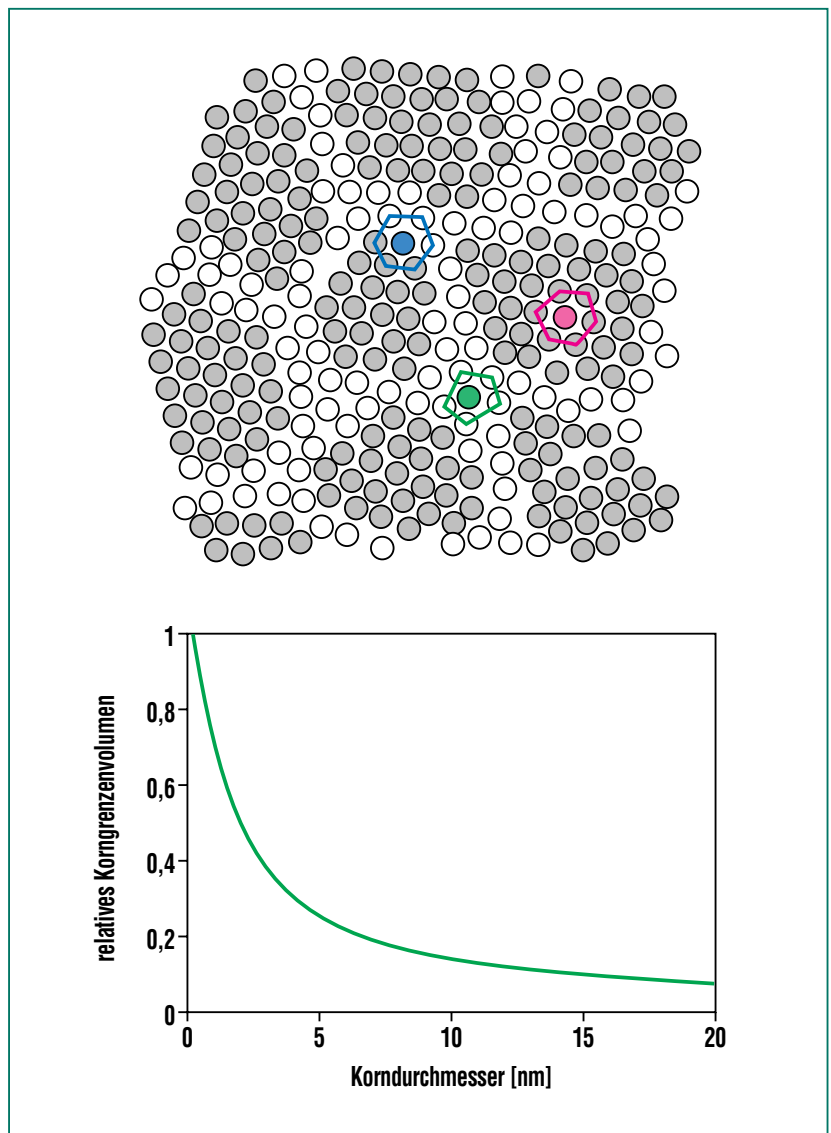


Abb. 5: Oben Schematische Nanostruktur: Körner, Grenzflächen und andere Defekte besitzen ähnliche Dimensionen. Das Material ist heterogen ungeordnet. Ein erheblicher Anteil der Atome befindet sich in Grenzflächen. Atome, die sich im Innern der Körner befinden, besitzen eine andere lokale Umgebung als Atome in Grenzflächen. Unten: relatives Volumenanteil von Atomen in Korngrenzen (0.5 nm dick) als Funktion der Korndurchmesser.

fahren im Rahmen eines DFG Schwerpunktprogrammes in den Technikumsmaßstab (bis zu 200 g SiO₂ pro Stunde) überführt. Großtechnisch (etwa 100.000 t/a) werden nur wenige Verbindungen als keramische Nanopartikel aus der Flamme hergestellt (z.B. SiO₂ und TiO₂). Sie werden vor allem im Bereich Rheologie und als Pigmente eingesetzt.

Wodurch zeichnet sich nanokristalline Keramik strukturell aus?

Die Struktur nanokristalliner Keramik lässt sich hierarchisch beschreiben. Auf molekularer Ebene spricht man von *lokaler* Struktur oder Ordnung. Sie kann mit Hilfe spektroskopischer Methoden, z.B. EXAFS-(Extended X-ray Absorption Fine Structure)-Spektroskopie untersucht werden. Sind die Atome periodisch auf einem Gitter angeordnet, so spricht man von *Kristallstruktur* oder Fernordnung. Sie wird häufig durch Röntgenbeugung analysiert. Der Begriff *Mikrostruktur* beschreibt die topologische Anordnung der Kristalle (oder Körner), Poren, Grenzflächen und anderer Defekte. Sie kann z.B. mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie sichtbar gemacht werden. Nanokristalline Festkörper besitzen eine Mikrostruktur, bei der die Körner und Grenzflächen ähnliche Dimensionen besitzen (Abb. 5). Deshalb liegt ein erheblicher Anteil der Atome in Grenzflächen, das Material ist heterogen ungeordnet. Atome, die sich im Innern der Körner befinden, besitzen eine andere lokale Struktur als Atome in Grenzflächen. Abb. 6 zeigt, dass nanokristalline Keramiken

unterschiedlicher Mikrostrukturen entstehen, wenn reines, dotiertes oder beschichtetes Zirkondioxid gesintert wird. Die Korngröße in der dichten Keramik kann durch Dotierung mit 3 mol% Aluminiumoxid während des CVS-Prozesses von größer 100 nm im reinen Zirkondioxid auf etwa 40 nm in der dotierten Keramik gesenkt werden. Bei deutlich höheren Dotierungen oder bei einer Beschichtung der Nanopartikel entstehen nach dem Sintern nanoporöse Festkörper, die thermisch sehr stabil sind. Sie können also z.B. als Katalysatorträger eingesetzt werden (siehe auch Abb. 3). EXAFS-Spektren von Aluminium-dotier-

tem Zirkondioxid wurden mit Hilfe von RMC-(Reverse Monte Carlo)-Analyse untersucht. Die lokale Struktur wird dabei durch Paarverteilungsfunktionen, $g(r)$, dargestellt. Paarverteilungsfunktionen beschreiben die relative Wahrscheinlichkeit ein Atom im Abstand r eines anderen zu finden. So wurde gefunden, dass in CVS-Pulver, das mit 5 mol% Aluminiumoxid dotiert wurde, die Aluminiumatome auf Zirkon-Plätzen sitzen (Abb. 7). Dies ist ungewöhnlich, da Aluminiumoxid in Zirkonoxid nach dem Gleichgewichts-Phasendiagramm unlöslich ist. Unter CVS-Synthesebedingungen werden aber metastabile, feste Lösungen in Form von

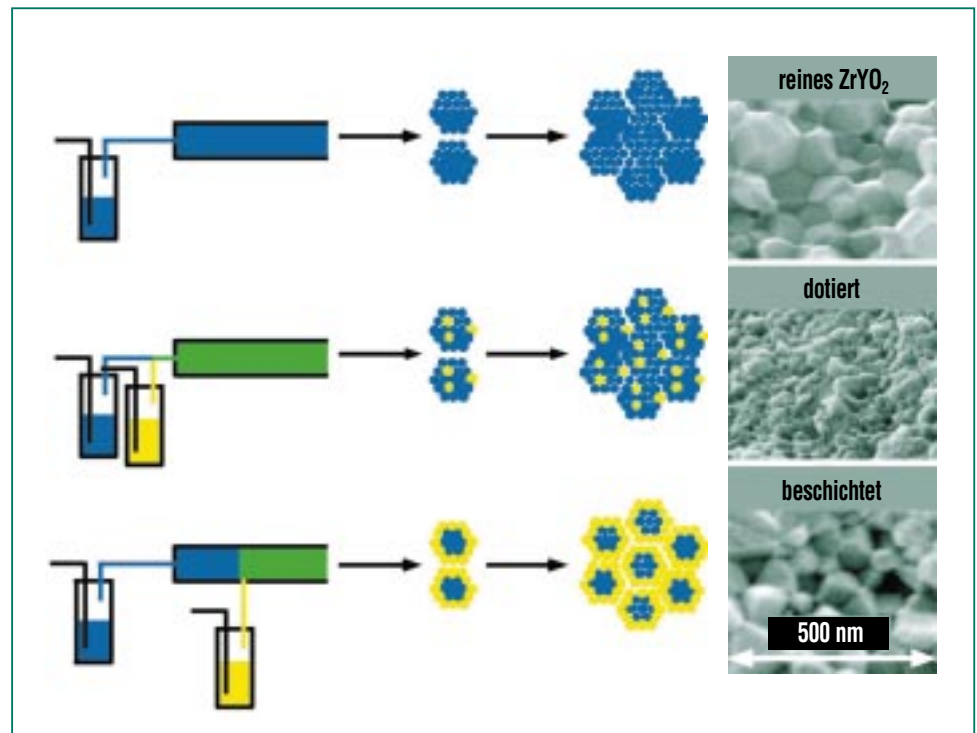


Abb. 6: Schon während der Partikelsynthese (links) wird die Mikrostruktur (rechts: hochauflösende Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen) des keramischen Festkörpers nach dem Sintern (1000 °C) festgelegt. Oben: reines Zirkondioxid. Mitte: Zirkondioxid mit 5 mol% während des CVS-Prozesses dotiert. Unten: Zirkondioxid mit 3 mol% Aluminiumoxid während des CVS-Prozesses beschichtet.

Nanopartikeln erzeugt. Beim Sintern diffundiert ein Teil der Aluminiumionen aus dem Zirkondioxid-Netzwerk an die Korngrenzen (Segregation), bildet dort eine Barriere für die weitere Diffusion und begrenzt so das Kornwachstum während des Sinterns. Nach dem Sintern befinden sich nur noch etwa 50% der Aluminiumatome auf Zirkonatemplätzen (Abb. 7). Am Beispiel der Aluminium-dotierten Zirkonoxide konnte so gezeigt werden, dass die Mikrostruktur in gesinterten nanokristallinen Keramiken auf molekularer Ebene schon während des Syntheseverfahrens kontrolliert wird. Ein weiteres Beispiel für die exzellente Temperaturstabilität von nanokristallinen Kompositen ist in Abb. 8 am Beispiel Samariumoxid-Magnesiumoxid gezeigt, das selbst nach einer Wärmebehandlung bei 1200 °C noch beachtliche spezifische Oberflächen aufweist.

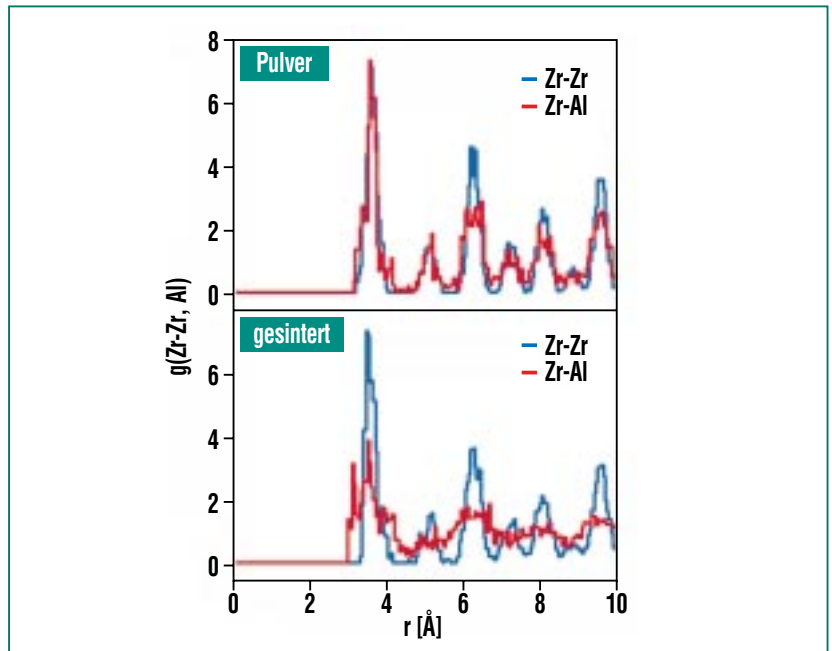


Abb. 7: Ergebnis von RMC-Analysen von EXAFS-Spektren. Partielle Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ geben die relative Wahrscheinlichkeit an, wieviele Zr- oder Al-Atome in einem bestimmten Abstand von Zr-Atomen gefunden werden können. Oben: $g(\text{Zr-Al})$ und $g(\text{Zr-Zr})$ in nanokristallinem Zirkondioxidpulver aus CVS; die Aluminiumatome sitzen auf Zr-Plätzen. Unten: $g(\text{Zr-Al})$ und $g(\text{Zr-Zr})$ nach dem Sintern des nanokristallinen Zirkondioxidpulvers; die Aluminiumatome sitzen nur noch zu 50% auf Zr-Plätzen.

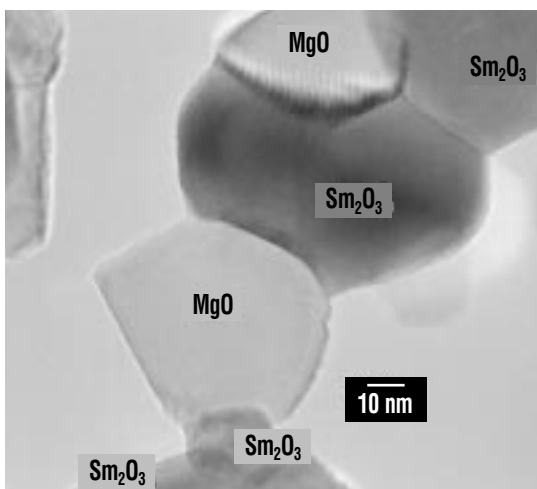


Abb. 8: Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer zweiphasigen nanoporösen Samariumoxid-Magnesiumoxid-Keramik nach Sintern bei 1200 °C.

Wozu werden nanokristalline Keramiken verwendet?

Wichtige Anwendungsgebiete nanokristalliner keramischer Partikel und Festkörper sind z.B. die Rheologie, Kosmetik, Pigmente, Katalyse, chemische Sensorik, Elektrokeramik oder Photonik. Die Natur zeigt uns an einer Fülle von Beispielen, wie Membranen funktionell eingesetzt werden. Biologische Membranen besitzen Dicken von einigen wenigen Nanometern. In der Niere werden z.B. toxische Substanzen durch Ultrafiltration über eine Membran aus dem Blut entfernt. Eine „keramische Niere“,

also eine keramische Membran zur Ultrafiltration wurde im Gemeinschaftslabor Nanomaterialien (Forschungszentrum Karlsruhe/TU Darmstadt) durch ein abgewandeltes CVS-Verfahren realisiert, bei dem die Prozesstemperatur kontinuierlich variiert wurde. So konnte ein Gradient in der Mikrostruktur über die Membrandicke erzeugt werden. Allerdings liegt die Trenngrenze dieser Membran mit etwa 40 nm (Abb. 9) noch deutlich oberhalb der menschlichen Niere (etwa 4 nm). Vorteil von keramischen Ultrafiltern ist ihre hohe thermische Beständigkeit, die z.B. für die Sterilisation bei hohen Temperaturen wichtig ist. In Brenn-

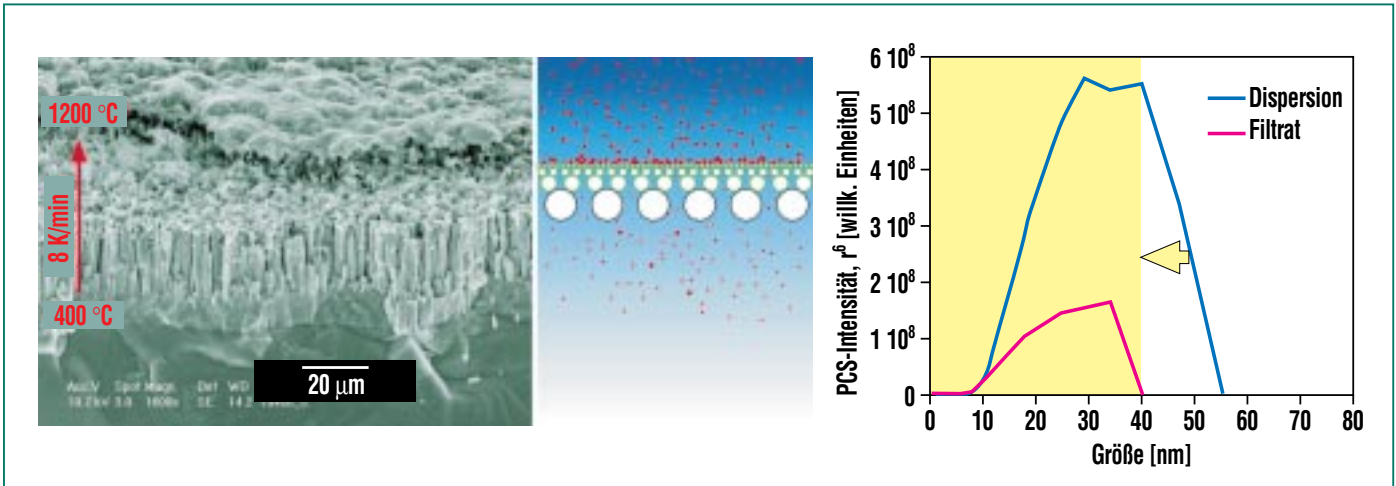


Abb. 9: Asymmetrische Membran für eine „keramische Niere“ aus nanokristallinem Titandioxid. Links: Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Mitte: schematischer Aufbau der nanokristallinen Ultrafiltrationsmembran auf einem makroporösen Substrat. Rechts: Detektion der Trenngrenzen durch Filtration einer Latexkugelsuspension und Messung der Partikelgrößenverteilung vor und nach der Filtration mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung.

stoffzellen wird chemische Energie in elektrischen Strom als Energieträger umgewandelt. Bei Hochtemperaturbrennstoffzellen wird über eine keramische Membran aus Yttrium-dotiertem Zirkonoxid (Abb. 10) die chemische Potentialdifferenz zwischen Brennstoff (z.B. Wasserstoff) und Oxidationsmittel (z.B. Luft) in eine elektrische Potentialdifferenz umgewandelt. Hier konnten durch Einsatz der CVS-Methode dichte, nanokristalline Elektrolytschichten auf porösen Anodensubstraten abgeschieden werden. Die Vorteile der Nanoprosesstechnik sind die geringe einstellbare Schichtdicke und die höhere Ionenleitfähigkeit in der Elektrolytschicht. Ein wichtiges Sinnesorgan ist unsere Nase, mit der wir z.B. vor giftigen Gasen gewarnt oder zu angenehmen Gerüchen gelockt werden. Das Signal für das Gehirn entsteht durch eine Änderung des Membranpotentials in den

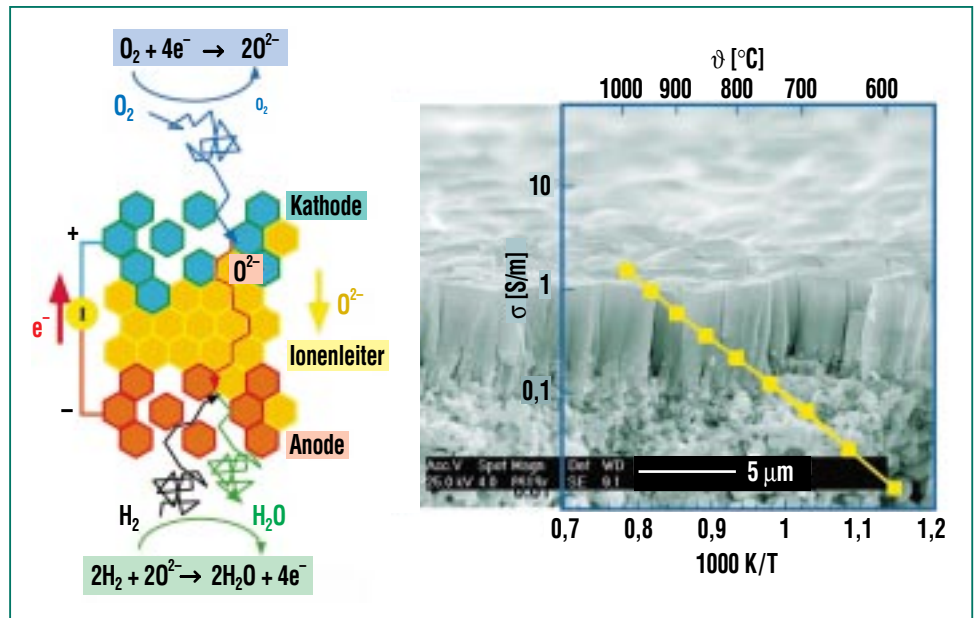


Abb. 10: Feststoffelektrolyt aus nanokristallinem Zirkondioxid für Hochtemperaturbrennstoffzellen. Links: Schematischer Aufbau einer Festkörperbrennstoffzellmembran und ihre Funktionsweise. Rechts: Membran aus nanokristallinem Zirkondioxid dotiert mit 8 mol% Yttriumoxid auf einem makroporösen Substrat und ihre Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur.

Neuronen der Nasenschleimhaut, wenn die Moleküle, die den Geruch erzeugen, mit der Mem-

bran wechselwirken. Bei „keramischen Nasen“ also chemischen Sensoren, die aus einer

porösen keramischen Membran bestehen, kann die Widerstandsänderung zur Messung von Gaspartialdrücken verwendet werden (Abb. 11). Dabei ist die hohe spezifische Oberfläche nanokristalliner Keramiken von großem Vorteil. Als Besonderheit der nanokristallinen Sensorstruktur wurde eine besonders schnelle Reaktions- und Erholungszeit der Sensoren gefunden.

Wie geht es weiter?

Zukünftige Entwicklungen sind im gezielten Einsatz von Nanopartikeln als Bausteine für neue Materialien und Strukturen analog zum Aufbau von Polymeren aus Monomeren. Voraussetzung hierfür ist, dass nicht nur die Bausteine (Nanopartikel) hergestellt, sondern auch gezielt und kontrolliert angeordnet werden. So werden die beiden zu Anfang genannten Forschungsrichtungen – *Nanostrukturen* und *Nanomaterialien* – zusammengeführt. Die aussichtsreichsten Anwendungsfelder sind in den Bereichen Nanobiotechnologie und Medizintechnik, künstliche Photosynthese, Photokatalyse und Photovoltaik, Membrantechnologie, aktive Fluide, funktionale Keramik, Batteriematerialien, Sensorik, Katalyse, Magneto-elektronik, Nanoelektronik und Photonik zu sehen.

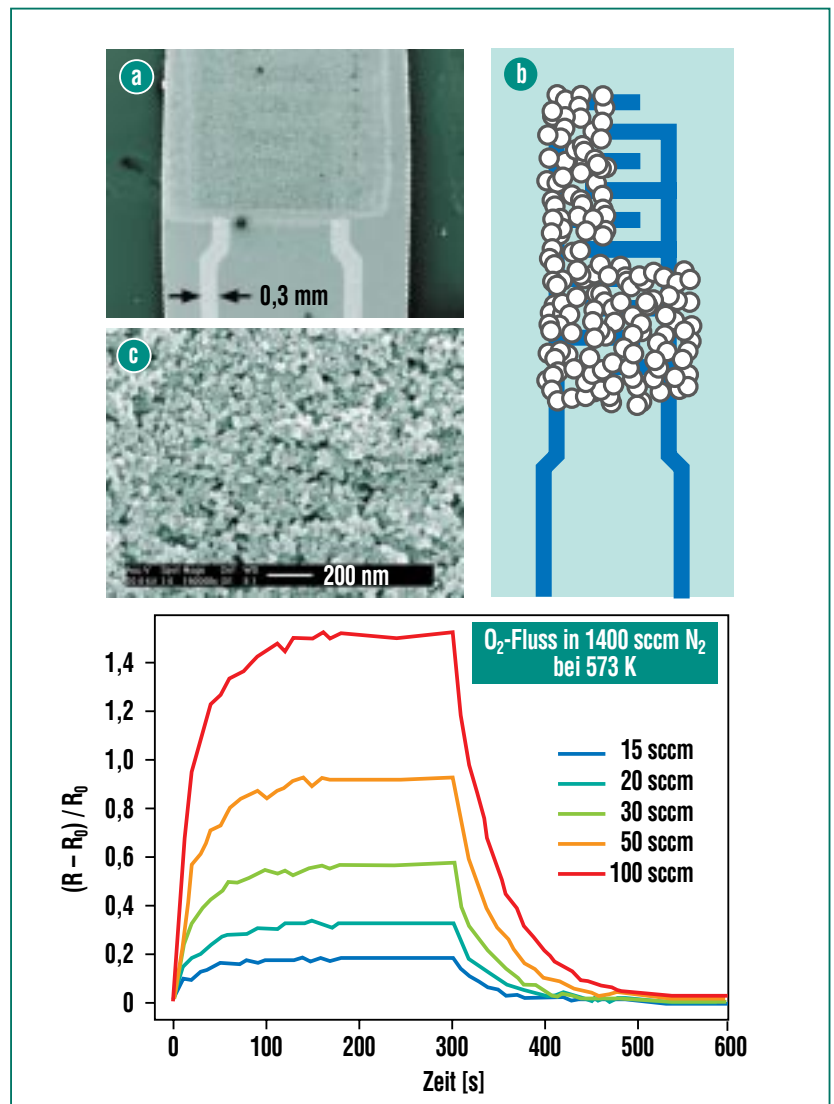


Abb. 11: „Keramische Nase“ aus nanokristallinem Titandioxid. **Oben:** Titandioxidschicht auf Aluminiumoxidsubstrat mit Platin-Elektroden; **a):** rasterelektronenmikroskopische Aufnahme; **b)** schematischer Aufbau; **c):** hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur. **Unten:** Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom Sauerstoffpartialdruck.

Weiterführende Informationen

Literatur:

Markus Winterer,
„*Nanocrystalline Ceramics –
Synthesis and Structure*“,
Springer 2002

Markus Winterer, Horst Hahn,
„*Nanoceramics by Chemical
Vapor Synthesis*“,
Zeitschrift für Metallkunde
2003

www:

<http://www.nanomat.de>
<http://www.vjnano.org/nano/>
<http://nanotechweb.org>
<http://www.sciam.com/nanotech/>